

RELAZIONE DI LABORATORIO

(V ESPERIENZA)

Conducibilità di elettroliti in soluzione: costante di celle e K_a dell'acido acetico

L'obiettivo dell'esperienza di laboratorio è quello di determinare la costante di cella di una cella conduttimetrica e la K_a dell'acido acetico attraverso misure di conducibilità.

Per conoscere la costante della cella di conducibilità in uso si utilizzano soluzioni di KCl termostate a 25°C.

In particolare, si diluisce una soluzione madre di KCl 0.01 M in matracci tarati da 100 ml portando a volume con acqua bidistillata.

In Tabella sono stati riportati i mL di KCl (0.01M) da prelevare e diluire in acqua bidistillata.

ml KCl 0.01 M
20
40
60
80
100

I volumi di KCl verranno prelevati con una pipetta (in vetro) a svuotamento posta sulla postazione di lavoro.

Versare le soluzioni ottenute in beker che saranno posti a termostatare nel termostato a 25°C per 30 minuti.

Anche la soluzione madre 0.01M deve essere posta all'interno del termostato.

Durante l'attesa, procedere con la preparazione delle soluzioni di acido acetico per il calcolo della K_a .

In una buretta a riempimento automatico avrete a disposizione una soluzione madre 0.01 M di acido acetico in acqua bidistillata.

Si preparano 5 soluzioni in matracci da 200 mL prelevando con la buretta 5, 10, 15, 30, 50 mL della soluzione madre e portando a volume con acqua bidistillata.

Versare metà del contenuto di ogni matraccio nei beker e porre a termostatare a 25°C (come nel caso del KCl) per 30 minuti.

A questo punto si può procedere con le letture di resistenza delle soluzioni di KCl e di conducibilità delle soluzioni di acido acetico.

Per le soluzioni di KCl:

Porre la sonda conduttimetrica all'interno di ogni soluzione. I beker DEVONO RESTARE NEL TERMOSTATO per tutto il tempo.

Misurare la resistenza di ogni soluzione (partire dalla soluzione più diluita).

Per le soluzioni di Acido Acetico:

Porre la sonda conduttimetrica all'interno di ogni soluzione. I beker DEVONO RESTARE NEL TERMOSTATO per tutto il tempo.

Misurare la conducibilità di ogni soluzione (partire dalla soluzione più diluita).

Elaborazione dati

Per la determinazione della costante di cella (utilizzare i dati relativi alle soluzioni di KCl):

1) Determinare la conducibilità di ogni soluzione di KCl mediante la relazione:

$$\Lambda (\text{molare}) = 149.93 - 94.65\sqrt{C} + 58.74C \log C + 194.4C.$$

Per determinare la conducibilità è sufficiente sostituire il valore di C presente nella formula con le concentrazioni di KCl calcolate (ottenute diluendo la soluzione madre)

2) Noti i valori sperimentali di R e quelli della conducibilità (da punto 1) di ogni soluzione di KCl, calcolare la costante di cella K ottenuta secondo la seguente formula:

$$K = \Lambda \cdot R \cdot C / 1000$$

Quindi, calcolare il valore di K per ogni soluzione. Tali valori verranno mediati (utilizzando la formula per il calcolo della media) associando l'errore in termini di deviazione standard (utilizzare la formula per il calcolo della deviazione standard).

- COSTANTE DI CELLA

$$C_{\text{SOLUZIONE MADRE}} = 0,01 \text{ M} \quad V_{\text{MATRACCIO}} = 100 \text{ ml}$$

$$C_{\text{KCl}} = V_{\text{KCl}} \cdot \frac{C_{\text{SOLUZIONE M.}}}{V_{\text{MATRACCIO}}}$$

$$\Lambda_m = 149,93 - 94,65\sqrt{C_{\text{KCl}}} + 58,74 \cdot C_{\text{KCl}} \cdot \log C_{\text{KCl}} + 194,4 \cdot C_{\text{KCl}}$$

$$K = \frac{\Lambda \cdot R \cdot C_{\text{KCl}}}{1000} \quad \bar{K} = \frac{\sum_{i=1}^n K_i}{n} \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (K_i - \bar{K})^2}{n}}$$

KCl(ml)	R(kΩ)	CKCl(M)	Λ(molare)	K	K(medio)	σ
20	2000	0,002	145,769	0,583	0,51	0,07
40	1000	0,004	144,158	0,577		
60	600	0,006	142,982	0,515		
80	400	0,008	142,034	0,454		
100	300	0,01	141,234	0,424		

Per la determinazione della K_a di un acido debole (utilizzare i dati relativi alle soluzioni di CH_3COOH):

- 1) Calcolare la Λ_m di ogni soluzione preparata.
- 2) Riportare in grafico $\Lambda_m \cdot C$ in funzione di $1/\Lambda_m$ ed interpolare i dati sperimentali con il metodo dei minimi quadrati
- 3) Riportare il valore della K_a con l'errore associato.

- K_A DELL'ACIDO ACETICO

$C_{\text{SOLUZIONE MADRE}} = 0,01 \text{ M}$ $V_{\text{MATRACCIO}} = 200 \text{ ml}$

$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = V_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \frac{C_{\text{SOLUZIONE MADRE}}}{V_{\text{MATRACCIO}}}$ $\Lambda_m = \frac{\Lambda}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$

$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^0} + \frac{C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot \Lambda}{K_A \cdot (\Lambda^0)^2}$ $Y = \frac{1}{\Lambda}$ $X = \Lambda \cdot C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$

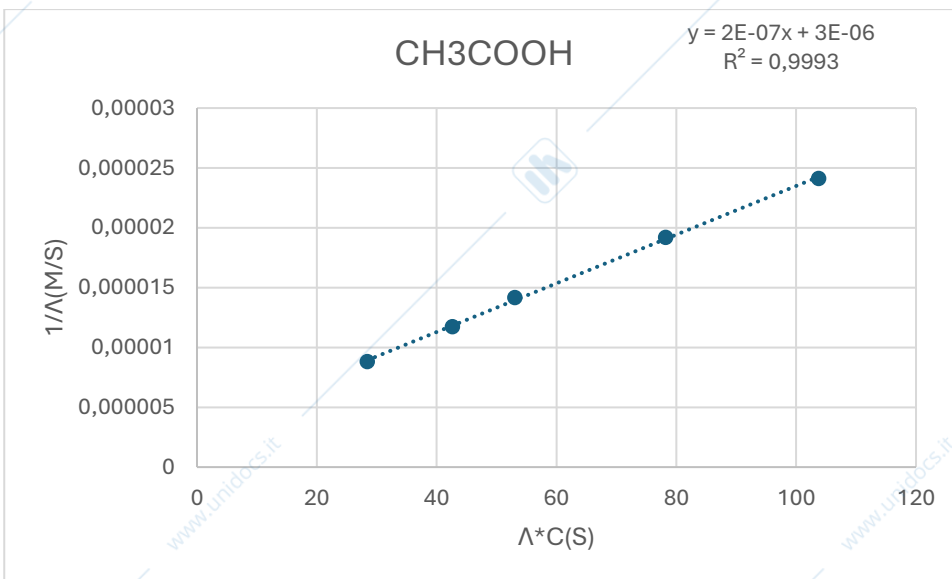
$Y = 2 \cdot 10^{-7} X + 3 \cdot 10^{-6}$ $m = \frac{1}{K_A \cdot (\Lambda^0)^2}$ $q = \frac{1}{\Lambda^0}$

$\Lambda^0 = \frac{1}{q} = \frac{1}{3 \cdot 10^{-6}} = 3,3 \cdot 10^5$ $\delta m = 3 \cdot 10^{-9}$ $\delta q = 2 \cdot 10^{-7}$

$K_A = \frac{1}{m \cdot (\Lambda^0)^2} = 4,5914 \cdot 10^{-5}$ $K_A = \frac{1}{m} \cdot q^2$

$\delta K_A = \sqrt{\left(\frac{\delta K_A}{\delta m} \delta m\right)^2 + \left(\frac{\delta K_A}{\delta q} \delta q\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{-(2 \cdot 10^{-7})^2 \cdot 3 \cdot 10^{-9}}{(2 \cdot 10^{-7})^2}\right)^2 + \left(\frac{2 \cdot 3 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot 10^{-7}} \cdot 2 \cdot 10^{-7}\right)^2} = 6 \cdot 10^{-6}$

CH3COOH(ml)	Λ (S)	C(M)	Λ_m (S/M)	$1/\Lambda_m$ (M/S)	m	q
5	28,4	0,00025	113600	8,8E-06	2E-07	3E-6
10	42,6	0,0005	85200	1,17E-05	δm	δq
15	53	0,00075	70666,67	1,42E-05	3E-09	2E-07
30	78,2	0,0015	52133,33	1,92E-05		
50	103,7	0,0025	41480	2,41E-05		



Titolazione conduttimetrica acido forte – base forte (HCl con NaOH)

Attrezzatura

Conduttimetro
Buretta in vetro
Pipetta in vetro
Propipetta
Beaker a forma alta da 500 mL
Cilindro graduato da 50-100 ml
Agitatore magnetico + ancoretta
Reagenti
HCl a concentrazione incognita
NaOH 0.1 N standard ($\pm 0.1 \%$)
Acqua deionizzata

Principio

La titolazione di HCl con NaOH può essere seguita per via conduttimetrica riportando la conduttività della soluzione in funzione del volume di titolante aggiunto. La curva di titolazione a segmenti è a forma di V. Poiché in questo caso nel corso della titolazione è presente una consistente diluizione è necessario procedere alla correzione dei valori della conduttività misurata per l'effetto della diluizione, moltiplicandoli per il fattore $(V_0+V)/V_0$ dove V_0 è il volume della soluzione iniziale e V è il volume di titolante di volta in volta aggiunto.

Procedura

- prelevare con pipetta una pipetta in vetro 30 mL di soluzione di HCl a concentrazione incognita e versare nel beaker a forma alta da 500 mL
- aggiungere mediante cilindro volumetrico 120 mL di acqua deionizzata, in modo che il volume iniziale sia $V_0 = 150$ mL
- misurare la conduttività della soluzione iniziale, k (in $mS\ cm^{-1}$, scala scelta automaticamente dallo strumento), avendo cura di attendere la stabilità del dato
- fare aggiunte da 4 ml della soluzione di NaOH 0.1 N fino a 50 mL e ad ogni aggiunta leggere la conduttività, k .

Analisi dei dati

-per ogni misura calcolare il fattore di correzione per la diluizione

$(V_0 + V)/V_0$ con V = volume di titolante aggiunto in mL

-per ogni misura calcolare la conduttività corretta per l'effetto di diluizione, $k_{corr} = k \cdot (V_0 + V)/V_0$

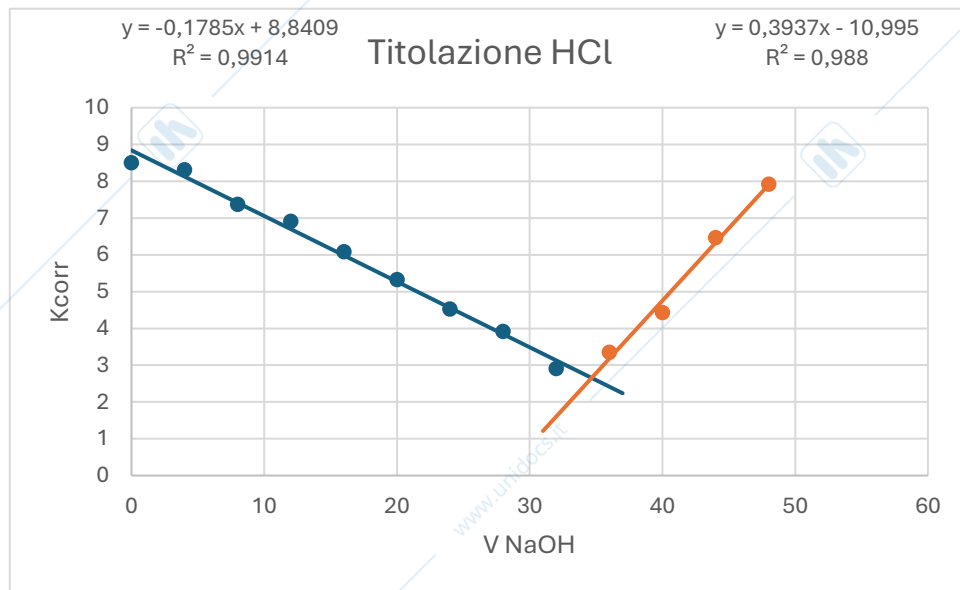
-tracciare le curve di titolazione, conduttività (K_{corr} , mS cm⁻¹) in funzione del volume di titolante aggiunto (mL)

-usando i dati k_{corr} tracciare le due rette passanti per i punti della curva di titolazione a segmenti, rispettivamente, prima del punto di equivalenza e dopo il punto di equivalenza

- trovare il punto di incrocio delle due rette (punto di equivalenza) e determinare il volume equivalente

- calcolare la concentrazione di HCl (espressa come Normalità) e l'errore associato.

VNaOH	Conducibilità	Kcorr			
0	8,5	8,5			
4	8,1	8,316			
8	7	7,373333			
12	6,4	6,912			
16	5,5	6,086667			
20	4,7	5,326667			
24	3,9	4,524			
28	3,3	3,916			
32	2,4	2,912			
36	2,7	3,348			
40	3,5	4,433333			
44	5	6,466667			
48	6	7,92			
m	q	m'	q'	Veq	δVeq
-0,17848	8,840919	0,393733	-10,9948	34,6647	2,961656
δm	δq	δm'	δq'	C HCl	δC HCl
0,00629	0,119789	0,030679	1,295815	0,115549	0,009872



Determinazione dei cloruri in acqua di rete mediante titolazione conduttimetrica per precipitazione

Attrezzatura

Conduttimetro
Buretta di vetro
Pipetta in vetro
Propipetta
Beaker a forma alta da 500 mL
Cilindro graduato da 50-100 ml
Agitatore magnetico + ancoretta

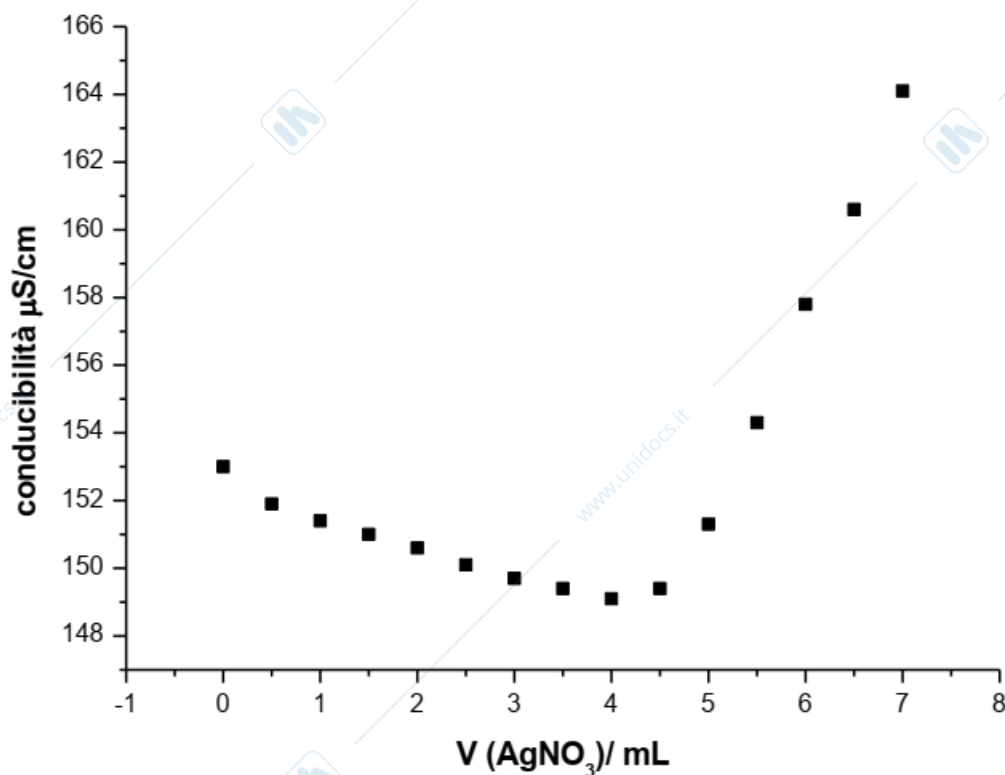
Reagenti

Campione di acqua di rete
AgNO₃ 0.01 N (\pm 0.0003 N)
Acqua deionizzata

Principio

La titolazione di precipitazione fra Cl⁻ (presente nell'acqua) e Ag⁺ (aggiunto come AgNO₃) può essere seguita per via conduttimetrica misurando la conduttività dopo ogni aggiunta di titolante. Si ottiene una curva di titolazione a segmenti a forma di V.

Nel caso dell'esercitazione qui riportata le condizioni operative sono tali per cui l'effetto della diluizione è trascurabile. Non è quindi necessario procedere alla correzione per la diluizione. Esempi di dati ottenuti per un campione di acqua di rubinetto sono riportati in figura.



Procedura

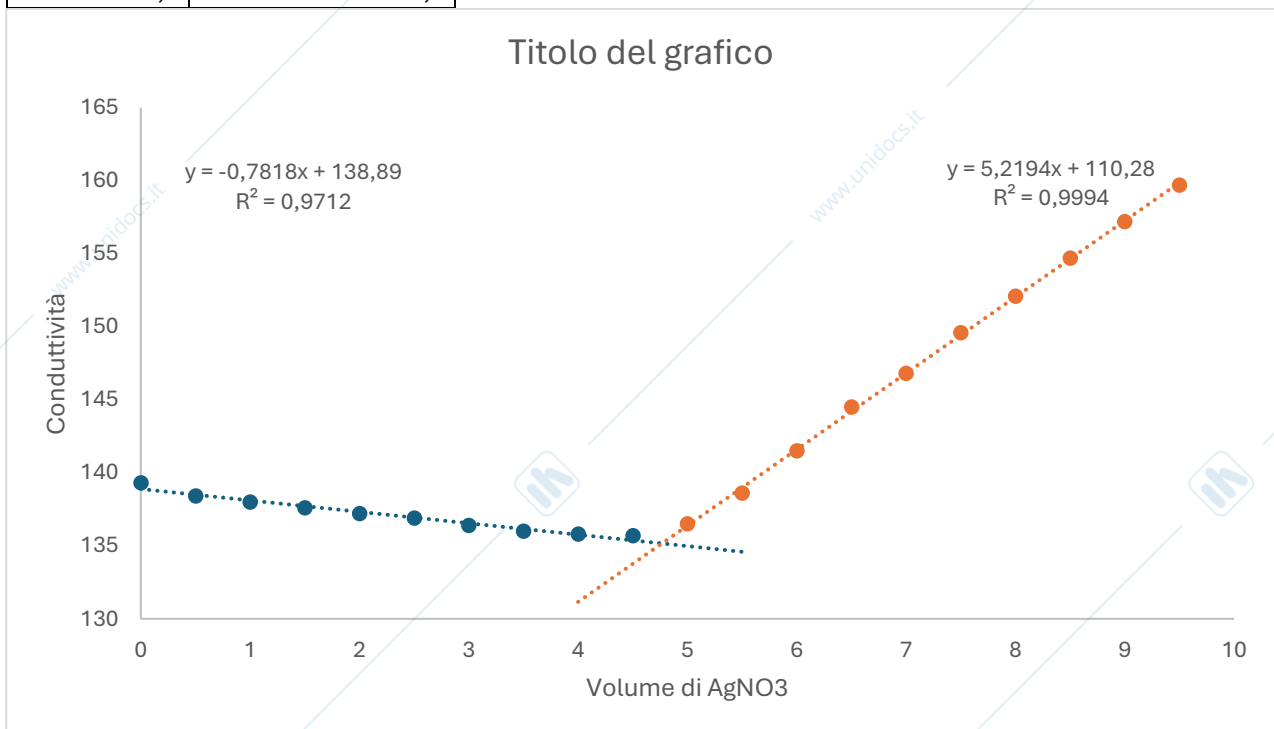
- prelevare (con pipetta in vetro) 50 mL di acqua e versare il contenuto nel becher in dotazione
- portare a ~200 mL con acqua deionizzata utilizzando un cilindro graduato
- misurare la conduttività k della soluzione (in $\mu\text{S cm}^{-1}$)
- titolare con soluzione di AgNO_3 0.01 N; eseguire aggiunte da 0.5 mL (almeno 10 punti prima e dopo il punto equivalente)
- dopo ogni aggiunta misurare la conduttività della soluzione

Analisi dei dati

- tracciare il grafico della conduttività k vs. il volume di soluzione aggiunta
- determinare il punto di equivalenza dall'incrocio delle due semirette

tracciate attraverso i punti prima e dopo il punto equivalente
 -calcolare la concentrazione dei cloruri in mg/L ($\text{PMCl} = 35.453 \text{ g/mol}$)
 e l'errore associato.

V(AgNO ₃)(ml)	conducibilità(μS/cm)
0	139,3
0,5	138,4
1	138
1,5	137,6
2	137,2
2,5	136,9
3	136,4
3,5	136
4	135,8
4,5	135,7
5	136,5
5,5	138,6
6	141,5
6,5	144,5
7	146,8
7,5	149,6
8	152,1
8,5	154,7
9	157,2
9,5	159,7



ELABORAZIONE DATI: TITOLAZIONE CONDUTTOMETRICA

FUNZIONI DELLE DUE SEMIRETTE

$$\begin{cases} Y = 5,2194x + 110,28 \\ Y = -0,7818x + 138,89 \end{cases} \Rightarrow x = 4,77 \Rightarrow V_{eq} = 4,77 \text{ ml}$$

$$C_{AgNO_3} = 0,01 \text{ N} \quad V_{ACQUA} = 50 \text{ ml} \quad PM_{Cl} = 35,453 \text{ g/mol}$$

$$n_{AgNO_3} = n_{Cl^-} = V_{eq} \cdot C_{AgNO_3} = 4,77 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot 0,01 \text{ mol/L} = 4,77 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

$$m_{Cl^-} = n_{Cl^-} \cdot PM_{Cl} = 4,77 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot 35,453 \text{ g/mol} = 1,69 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

$$C_{Cl} = m_{Cl^-} / V_{ACQUA} = 1,69 \text{ mg} / 0,05 \text{ L} = 33,8 \text{ mg/L}$$

$$\delta C_{AgNO_3} = 0,0003 \text{ N} \quad C_{Cl} = \frac{C_{AgNO_3} \cdot V_{eq} \cdot PM_{Cl}}{V_{ACQUA}}$$

$$\delta C_{Cl} = \delta C_{AgNO_3} \cdot \frac{V_{eq} \cdot PM_{Cl}}{V_{ACQUA}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mg/L}$$

Osservazioni

Il tratto iniziale della titolazione della titolazione con $AgNO_3$ ha una pendenza molto minore rispetto al tratto iniziale della titolazione base forte-acido forte poiché nella seconda noi sostituiamo un catione con un elevata conducibilità ovvero H^+ con un catione a con minore conducibilità ovvero Na^+ mentre nella prima titolazione la sostituzione avviene tra due anioni con conducibilità simile ovvero Cl^- e NO_3^- .

Perciò nella titolazione $NaOH-HCl$ la conducibilità prima del punto equivalente diminuisce più velocemente che non nella titolazione $AgNO_3-KCl$.

N.B Il valore dell'errore sui coefficienti delle rette di regressione lineare possono essere calcolati inserendo in excel la funzione

REGR.LIN(valori di y noti;valori di x noti;;VERO)

che ci restituirà una tabella con i valori del coefficiente angolare e del termine noto della retta nella prima riga e nella seconda riga l'errore sul coefficiente angolare e sul termine noto in questo modo

m	q
δm	δq

Le altre righe che la funzione restituisce sono inutili ai fini dell'esperienza