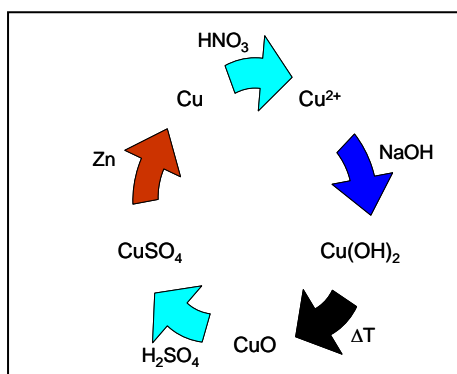


## PROTOCOLLO DELL'ESPERIENZA N° 2

### REATTIVITÀ CHIMICA: UN CICLO DI REAZIONI DEL RAME CON RESA ELEVATA. ver 30.10.19



**Scopo dell'esperienza:** imparare a lavorare in sicurezza con tecniche e reattivi chimici anche potenzialmente pericolosi, a risolvere problemi pratici propri di un laboratorio e quindi ad affinare la propria manualità, a osservare e porsi dei quesiti scientifici e a trovare delle soluzioni.

In pratica, l'esperienza consiste nell'eseguire un ciclo di reazioni successive nelle quali il metallo Cu (**insolubile**) viene prima ossidato a  $\text{Cu}^{2+}$  da  $\text{HNO}_3$  e sciolto come nitrato (**solubile**), in seguito viene trasformato in idrossido (**insolubile**), ossido (**insolubile**) e solfato (**solubile**). Alla fine lo ione  $\text{Cu}^{2+}$  viene ridotto nuovamente a Cu metallico (**insolubile**)

dallo Zn metallico, chiudendo il ciclo.

Si osserva la formazione di vari composti che presentano caratteristiche tra loro molto diverse per quanto riguarda la solubilità, la consistenza dei precipitati e il colore. La resa finale del ciclo è molto elevata.

Perché un'esperienza di laboratorio abbia valore didattico, non ci si deve limitare a eseguire le operazioni solo perché sono suggerite e senza pensare. Prima di eseguire ogni operazione chiedersi "Perché viene fatta e proprio in quel modo? Cosa si vuole ottenere? Come ci si accorge che la reazione è avvenuta? Qual è il pH prima e dopo l'operazione?.....?" "Quale rischio comportano le varie operazioni condotte e come fare per ridurlo al minimo?"

**Reagenti necessari:** filo o polvere di Cu metallico puro (detto Cu elettrolitico perché si ottiene per elettrolisi da soluzioni di  $\text{Cu}^{2+}$  non puro), Zn metallico granulare o in trucioli, NaOH puro in pastiglie,  $\text{HNO}_3$  concentrato,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  soluzione 6.0 M, HCl soluzione 6.0 M; etanolo o acetone, acqua distillata.

**Attrezzature:** bilancia tecnica, vari becker, cilindro graduato con portata 100 mL e sensibilità 1 mL, buretta con portata 50.0 mL e sensibilità 0.1 mL, bacchetta in vetro, piastra o mantello riscaldante, forno, forno a microonde, spruzzetta, vetro da orologio, cartina indicatrice universale di pH, pipette di Pasteur in vetro o plastica.

#### Metodologia

1) Adoperando la bilancia tecnica con sensibilità 0.01 g, pesare circa 0.50 g di fili di Cu in un becker con volume 250 mL. Prendere nota del peso sul quaderno.

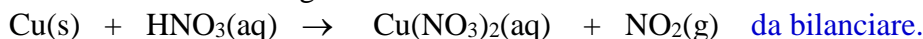
(- *Quante moli di Cu sono state pesate? Attenzione alle cifre significative!*)



2) **Operando rigorosamente sotto cappa e muniti di occhiali di protezione e di guanti**, usando una buretta, aggiungere nel becker contenente il Cu 4.0 ml di  $\text{HNO}_3$  (mm 63,018 g/mol) concentrato di purezza 69% w/w e densità = 1.41 g/ml.

*Attenzione,  $\text{HNO}_3$ : acido concentrato, estremamente corrosivo, tossico, vapori tossici, irritanti e puzzolenti, pericoloso per gli occhi e la pelle. Distrugge i tessuti. Colora la pelle di giallo. Se si è toccato inavvertitamente l'acido, lavarsi immediatamente con abbondante acqua e sapone e successivamente con soluzione diluita di  $\text{NaHCO}_3$ .*

Avviene la reazione seguente



**Attenzione:** nella reazione si sviluppa  $\text{NO}_2$ , gas molto tossico, irritante e corrosivo, di color mattone.

**Controllare i guanti:** se si ritiene di averli contaminati con acido non esitare a buttarli nell'apposito recipiente per la raccolta (bidone blu con etichetta rossa).

Aspettare una decina di minuti e poi mescolare la soluzione con una bacchetta di vetro finché il Cu si sia completamente disciolto (verificare che in soluzione non ci deve essere più il Cu).

*(- Quante moli di  $\text{HNO}_3$  si sono aggiunte? Descrivere cosa si osserva. Qual è il gas che si sviluppa? Scrivere l'equazione redox bilanciata. Che cosa si trova in soluzione quando la reazione è completa? Fare i calcoli per determinare quale reattivo sia limitante e quale in eccesso. Il pH è presumibilmente neutro, acido, o basico?)*

3) A dissoluzione completata, **operando sotto cappa**, aggiungere acqua distillata, diluendo la soluzione fino circa a metà volume del becker.

Agitare successivamente con la bacchetta di vetro per qualche secondo finché il gas si è disperso. Questa operazione serve per diluire l'acido e rendere la soluzione meno pericolosa.

*(- Perché non è possibile conoscere la concentrazione della soluzione ottenuta? Quante mol di  $\text{Cu(NO}_3)_2$  sono presenti?)*

Lasciare il becker sotto cappa e andare al proprio banco a preparare una soluzione di NaOH.

#### **Le operazioni 4 - 7 vanno fatte sul banco**

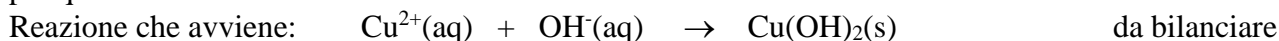
4) Preparare una soluzione con  $V = 30 \text{ mL}$  e concentrazione circa  $3.0 \text{ M}$  di NaOH ( $p_f = 40.00$ ) nel modo seguente: dopo aver fatto i calcoli per sapere quanto NaOH pesare, mettere sul piatto della bilancia tecnica un becker pulito con  $V$  almeno  $100 \text{ mL}$  e pesarvi velocemente le pastiglie di NaOH (attenzione NaOH è igroscopico e quindi all'aria tende ad aumentare il suo peso perché assorbe l'umidità): in questa fase non è necessario essere particolarmente accurati e precisi. Con un cilindro graduato aggiungere  $30 \text{ mL}$  di  $\text{H}_2\text{O}$  nel becker e mescolare con una bacchetta di vetro fino a totale dissoluzione.

Attenzione, la solubilizzazione di NaOH (soda caustica) in acqua è esotermica.

**Nota:** come già detto, non è questo il modo corretto di preparare una soluzione con concentrazione espressa in molarità: si dovrebbe infatti adoperare il matraccio tarato. Tuttavia, poiché in questa fase non occorrono tanta accuratezza e precisione, si preferisce scegliere un metodo più veloce di preparazione nel quale si approssima il volume del solvente a quello della soluzione, il che comporta un piccolo ma tollerabile errore nella concentrazione.

5) Portare il becker che era sotto la cappa sul tavolo e misurare il pH della soluzione usando la cartina indicatrice universale.

Aggiungere lentamente i  $30 \text{ ml}$  di NaOH  $3.0 \text{ M}$  mescolando continuamente con una bacchetta di vetro per qualche minuto.



Misurare il pH della soluzione ottenuta usando la cartina indicatrice universale.

Si forma il precipitato  $\text{Cu(OH)}_2$  che è poco solubile.

**Un precipitato è una sostanza solida che si forma all'interno di una soluzione (e non necessariamente sul fondo, può anche galleggiare nella soluzione) separandosi da una soluzione nella quale era**

disciolta, in seguito a una reazione o a una riduzione di solubilità per abbassamento della temperatura o allontanamento del solvente.

In genere, se i cristalli che si formano sono molto piccoli restano in sospensione, se sono grandi allora tendono ad andare sul fondo.

*- Descrivere cosa si osserva: la soluzione di che colore è? E' trasparente o si osserva un precipitato? Il precipitato è in sospensione o si raccoglie sul fondo? Eseguire i calcoli e determinare qual è il reattivo in eccesso. Erano da aspettarsi, almeno molto approssimativamente, i valori di pH misurati? Calcolare se NaOH aggiunto è in eccesso rispetto sia al HNO<sub>3</sub> restante che al Cu<sup>2+</sup>*

6) Mettere il becker su una piastra o mantello riscaldante il cui regolatore di temperatura viene disposto a circa 3/4 del suo massimo. Scaldare il becker gradualmente fino al punto di ebollizione mescolando delicatamente la miscela con una bacchetta di vetro per evitare il fenomeno del "bumping" (un fenomeno causato dalla formazione di grosse bolle di vapore in zone localmente surriscaldate) che può far schizzare la soluzione fuori dal contenitore.

Reazione che avviene:  $\text{Cu(OH)}_2(\text{s}) \rightarrow \text{CuO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$

Il precipitato inizia a cambiare colore quanto la T è circa 60 – 70 °C: dopo un paio di minuti di ebollizione, quando la trasformazione è completa, staccare la presa di corrente del riscaldatore, mettere il becker sul tavolo: attenzione che scotta: usare uno straccio o un guanto da forno o una pinza di carta) e continuare a mescolare alcuni minuti.

Misurare il pH della soluzione usando la cartina indicatrice universale.

*(- Descrivere cosa si osserva. C'e' un cambio di colore o di consistenza del precipitato? Si forma il precipitato ..... di colore ..... perché il composto è poco solubile. Che differenze di aspetto ci sono tra i precipitati Cu(OH)<sub>2</sub> e CuO?)*

Nel frattempo mettere 200 mL di acqua distillata in un becker (prelevata con un cilindro graduato) e scaldarla fino a ebollizione sulla piastra o mantello riscaldante o nel forno a microonde.

Verrà adoperata nel punto successivo.

7) E' necessario a questo punto lavare il precipitato con H<sub>2</sub>O bollente per diluire e togliere gran parte della base in eccesso.

Come prima cosa decantare il liquido dal precipitato di CuO anche aiutandosi con una pipetta di Pasteur. Raccogliere in un becker pulito il liquido che successivamente verrà smaltito nell'apposito contenitore.

Aggiungere al solido rimanente circa 1/3 dei 200 ml di acqua distillata bollente, mescolare con la bacchetta di vetro per una decina di secondi, quindi decantare.

Aggiungere al solido circa metà della restante aliquota di acqua bollente e mescolare come sopra e decantare nuovamente il liquido.

Infine aggiungere al solido la restante acqua bollente, mescolare e decantare.

Misurare il pH della soluzione restante usando la cartina indicatrice universale.

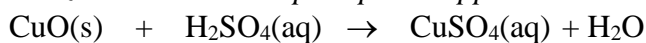
*(- Perché si lava e decanta tre volte? Cosa viene rimosso in questo processo? Come dovrebbe essere il valore del pH rispetto a quello rilevato prima dei lavaggi?)*

8) **Sotto cappa e muniti di occhiali di protezione e di guanti**, aggiungere al precipitato 15.0 mL di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6.0 M adoperando una buretta: eseguire l'operazione lentamente e agitando con la bacchetta in vetro.

**Attenzione, l'acido è solo parzialmente diluito, pertanto è molto tossico e corrosivo. Se si è toccato inavvertitamente l'acido, lavarsi immediatamente con abbondante acqua e sapone e successivamente**

con soluzione diluita di  $\text{NaHCO}_3$ . Controllare i guanti: se si ritiene di averli contaminati con acido non esitare a buttarli nell'apposito recipiente per la raccolta (bidone blu con etichetta rossa).

(- Descrivere cosa si osserva. Cosa si trova ora in soluzione? Quale reattivo è in eccesso? La soluzione contiene un precipitato oppure il soluto è tutto in soluzione?)



Misurare il pH della soluzione usando la cartina indicatrice universale.

Lasciare il becker sotto la cappa.

9) Pesare 2.00 g di granelli di Zn metallico su un vetro da orologio.

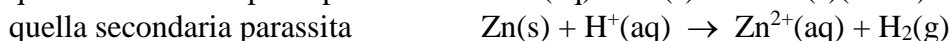
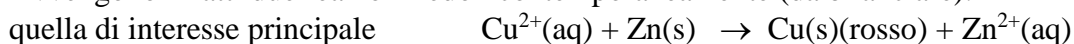
**Operando sotto cappa**, aggiungere i granelli di Zn alla soluzione del punto 8), agitando con la bacchetta finché il liquido supernatante diventa incolore. (Ci vogliono circa una decina di minuti)

1) Zn subisce una ossidazione e va in soluzione come  $\text{Zn}^{2+}$ ,

2) si forma un solido rosso-scuro che è Cu metallico,

3) si osserva la formazione di bollicine di  $\text{H}_2$ .

Avvengono infatti due reazioni redox contemporaneamente (da bilanciare):



Si è chiuso il ciclo e si è ottenuto nuovamente **Cu metallico**.

(- Quante moli di Zn si sono pesate? Cosa succede? Perché la soluzione si decolora? Qual è il gas prodotto? Scrivere le reazioni redox bilanciate.)

10) Questo punto va eseguito solo se ci sono ancora dei granelli di Zn non reagito quando non si osserva più sviluppo di gas, altrimenti passare al punto 11).

Aggiungere 10 ml di HCl 6.0 M con buretta o pipetta e riscaldare la soluzione, ma senza portarla all'ebollizione. Quando non si osserva più sviluppo di gas e non c'è più Zn solido, decantare.

(l – Perché HCl scioglie Zn ma non scioglie Cu?)

11) Decantare e lavare, agitando con una bacchetta di vetro, il Cu solido ottenuto con abbondante acqua distillata usando la spruzzetta per 4/5 volte. Misurare alla fine del lavaggio il pH della soluzione usando la cartina indicatrice universale. Se il pH è ancora acido, lavare ancora almeno 2 volte e riprovare il pH della soluzione usando la cartina indicatrice universale. Ripetere l'operazione finché le acque di lavaggio sono neutre.

(- Che cosa si allontana con il lavaggio?)

12) Lavare il Cu con circa 5 ml di etanolo o acetone 5 volte decantando bene.

(- Perché questa operazione?)

13) Asciugare il Cu in forno a 110 °C per 20 min, estrarre dal forno e lasciare raffreddare 5 min.

14) Pesare il Cu recuperato alla fine del processo su un vetrino d'orologio e sulla stessa bilancia sulla quale si è eseguita la pesata iniziale. Mettere il vetrino d'orologio pulito e asciutto sul piatto della bilancia, azzerare la tara e infine, senza toccare il vetrino, versare tutta la polvere ottenuta.

Calcolare la resa %:  $(\text{g Cu ottenuto} / \text{g Cu originalmente pesato}) \times 100$ .

**Cosa si è visto e/o imparato da questa esperienza?**

1) Il Cu metallico può essere ossidato e quindi sciolto da una soluzione concentrata di  $\text{HNO}_3$  (attenzione, acido molto tossico, corrosivo, libera fumi tossici e irritanti). Altri acidi, anche forti,

come HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o HClO<sub>4</sub> non hanno in potere ossidante sufficiente a ossidare Cu e quindi a scioglierlo. Data la pericolosità di HNO<sub>3</sub>, lo si deve usare con molta attenzione, in piccole quantità, sotto la cappa e muniti dei DPI appositi.

Alcuni composti di Cu<sup>2+</sup> che si sono ottenuti con reazioni successive sono solubili mentre altri sono insolubili in acqua e mostrano colori diversi.

La trasformazione da un composto a un altro è stata ottenuta aggiungendo in eccesso soluzioni di una base o di un acido.

Nel caso della trasformazione da Cu(OH)<sub>2</sub> → CuO invece è stato sufficiente scaldare la soluzione.

2) Quando un precipitato ha granulometria grossa e quindi si deposita sul fondo del recipiente (caso del CuO) lo si può facilmente separare dal liquido supernatante (che sta sopra) per decantazione. Non si sarebbe, per esempio, potuto usare la decantazione per separare il Cu(OH)<sub>2</sub> perché è un precipitato a grana sottile che resta in sospensione invece che precipitare sul fondo. Per separare Cu(OH)<sub>2</sub> dalla soluzione si sarebbe potuto filtrare la soluzione per depressione su imbuto di Büchner (interessa tenere il solido). Oppure in alternativa si sarebbe potuto centrifugare la soluzione, ottenere quindi la precipitazione forzata del soluto sul fondo del recipiente e solo successivamente si sarebbe potuto decantare il liquido.

3) Volendo lavare un soluto con un certo volume di solvente (caso del CuO), meglio suddividere il solvente in più aliquote e lavare più volte con poco solvente che una sola volta con tutto il solvente.

4) Si sono viste una ossidazione e due riduzioni avvenire contemporaneamente:

riduzioni Cu<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup> → Cu e 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> → H<sub>2</sub>; ossidazione Zn → Zn<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup>

5) Per asciugare velocemente un solido che non si decompone a caldo, conviene lavarlo più volte con un solvente idrosolubile e volatile, come l'acetone, e successivamente porlo in stufa a 110 °C per qualche minuto.

#### - Esperienza condotta dal docente

### ESEMPIO DI REAZIONE REDOX DI COMPORPORAZIONE

**Scopo:** effettuare una reazione di comproporzione in cui si forma I<sub>2</sub>.

È una reazione in cui due specie, contenenti lo stesso elemento ma con diverso [stato di ossidazione](#), formano un prodotto nel quale l'elemento è in uno stato di ossidazione intermedio rispetto a quelli iniziali.

È una reazione caratteristica per es. per i sali degli alogeni in ambiente acido.

Es.  $I^- + IO_3^- + H^+ \rightarrow I_2 + H_2O$

Si divide la reazione nelle 2 semi-reazioni che si bilanciano separatamente:

$2 I^- \rightarrow I_2 + 2e^- \quad / 5 \quad \text{ossidazione}$

$2 IO_3^- + 10 e^- + 12 H^+ \rightarrow I_2 + 6 H_2O \quad / 1 \quad \text{riduzione}$

---

$10 I^- + 2 IO_3^- + 12 H^+ \rightarrow 6 I_2 + 6 H_2O$

È obbligatorio semplificare /2

$5 I^- + IO_3^- + 6 H^+ \rightarrow 3 I_2 + 3 H_2O$

### Esempio di reazione redox di disproporzione

È il contrario della comproporzione: è una reazione in cui una specie, contenente un elemento in un certo stato di ossidazione, subisce sia ossidazione che riduzione, formando due specie con stati di ossidazione uno maggiore e l'altro minore rispetto al numero di ossidazione del reattivo.

È una reazione caratteristica per es. per gli alogeni in ambiente basico.

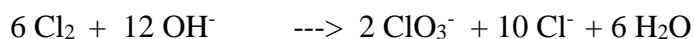
Es.  $Cl_2 + OH^- \rightarrow Cl^- + ClO_3^- + H_2O$

Come sopra, si divide la reazione nelle 2 semi-reazioni che si bilanciano separatamente:

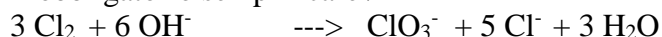
$Cl_2 + 12 OH^- \rightarrow 2 ClO_3^- + 10 e^- + 6 H_2O \quad / 1 \quad \text{ossidazione}$

$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2 Cl^- \quad / 5 \quad \text{riduzione}$

---



È obbligatorio semplificare /2



Nell'esperienza condotta dal docente, vengono mescolati assieme KI + KIO<sub>3</sub> in un becher. La soluzione appare incolore. Appena si aggiunge una piccola aliquota di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, si osserva un precipitato nero dovuto alla formazione di I<sub>2</sub> che anche parzialmente si solubilizza.

### **ESTRAZIONE SELETTIVA DI UN COMPOSTO DA UNA MISCELA CONTENENTE VARI COMPOSTI TRAMITE IMBUTO SEPARATORE DI SQUIBB (riferimento alle dispense 11)**

Nell'esperienza precedente si è formato dello I<sub>2</sub> che è presente sia come precipitato che parzialmente sciolto in acqua.

Per separarlo dagli altri componenti presenti si è eseguita un'estrazione: si è messa la soluzione (che contiene oltre a I<sub>2</sub> anche KI, KIO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>O) in un imbuto separatore di Squibb, assieme a

CHCl<sub>3</sub> (cloroformio) che è immiscibile con l'acqua e che scioglie solo lo I<sub>2</sub>. Dopo aver scosso vigorosamente la soluzione si è ottenuta l'estrazione del solo I<sub>2</sub> nel CHCl<sub>3</sub> (B) mentre gli altri composti sono rimasti nella soluzione acquosa (A).

La soluzione di I<sub>2</sub> è stata raccolta in un beaker: lo I<sub>2</sub> potrebbe essere separato dal CHCl<sub>3</sub> per distillazione.

