

## Istruzioni per gli studenti

L'attività prevede lo svolgimento **OBBLIGATORIO** di 4 esperienze in laboratorio, descritte in seguito. Se possibile altre due esperienze (miscuglio Cu/Zn e titolazione acido base) saranno svolte in aula dal docente. Le esperienze si svolgeranno nei Laboratori Didattici del Dipartimento di Chimica al piano Terra dalle 14:30 alle 18:30 dei giorni designati secondo il seguente calendario:



	15/11 mar	16/11 mer	17/11 giovedì	22/11 mar	23/11 mer	24/11 giovedì	13/12 mar	14/12 mer	15/12 giovedì	17/01 mar	18/01 mer	19/01 giovedì
Es. 1	A	B	C									
Esp. 2				A	B	C						
Esp. 3							A	B	C			
Esp. 4										A	B	C

La composizione dei gruppi (altro file) **non può essere variata**, se non per motivi giustificati, previa approvazione del docente, e scambiandosi con uno studente di un altro gruppo

1. Prima di ogni esperienza gli studenti incontreranno il docente **in Aula 1 alle ore 14:25** per l'appello e per rivedere brevemente le istruzioni. Indosseranno quindi il camice, e seguiranno poi gli istruttori verso il laboratorio di competenza.
2. Nell'anti-laboratorio gli studenti lasceranno, in appositi armadietti, tutti gli oggetti personali (zaino, soprabiti, libri, quaderni, etc). E' permesso portare in laboratorio solo penna, calcolatrice, quaderno per appunti e dispense dell'esperienza.
3. Durante ogni esperienza è obbligatorio indossare il camice e usare i Dispositivi di Protezione Individuale (guanti e occhiali protettivi), secondo le disposizioni per la sicurezza e anti-COVID.
4. Il prelievo di sostanze pericolose ( $H_2SO_4$ ,  $H_2O_2$  e HCl concentrati) deve essere effettuato sotto cappa con l'assistenza di un istruttore.
5. In laboratorio non è consentito usare il cellulare per telefonare. Ne è consentito l'uso, senza responsabilità di danni per la struttura, come calcolatrice e come macchina fotografica (solo per appunti o per i sistemi sperimentali usati nelle esperienze).
6. Per ogni esperienza ogni studente deve produrre singolarmente una relazione, **da consegnare all'orale**, che sarà oggetto di valutazione.

**ESPERIENZA 1 (introduttiva al lavoro in laboratorio, 15-17 Nov 2022)****Parte prima. Preparazione di una soluzione standard di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $1 \times 10^{-1}$  M.**

- Calcolare la quantità di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  da pesare (PM 106 g/mol), considerando che il volume della soluzione da preparare è quello del matraccio a disposizione (50, 100 o 250 mL). Effettuare la pesata nella navicella di plastica (bilancia tecnica) e annotare correttamente la massa pesata.
- Trasferire la sostanza pesata nel matraccio (preventivamente riempito, per circa un terzo, di acqua) usando l'imbuto ed aiutandosi con la spruzzetta. Agitare il matraccio fino a completa dissoluzione; portare accuratamente a volume con il contagocce della spruzzetta (il menisco della soluzione sia tangente alla tacca volumetrica sul collo del matraccio).

**Lavaggio, riempimento ed azzeramento di una buretta.**

Seguire le istruzioni dei supervisori per lavare la buretta (50 mL o 25 mL), e per avvinarla con la soluzione standard di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , avendo cura che sotto al rubinetto e nel puntale non si formino bolle d'aria. Riempire la buretta con la soluzione aiutandosi con l'imbuto, superando la tacca dello zero; vuotare lentamente la buretta finché il menisco della soluzione non sia tangente allo zero (azzeramento); prelevare a piacimento volumi noti dalla buretta, trasferendoli nel beaker.

**Uso di pipette, pro-pipette e micro-pipette**

Seguire le istruzioni dei supervisori per apprendere la corretta manualità di uso di pipette graduate e tarate e pro-pipette; trasferire a piacimento volumi di acqua dal beaker alla beuta.

Seguire le istruzioni dei supervisori per apprendere la corretta manualità di uso delle micro-pipette (20, 200, 1000  $\mu\text{L}$ ) e trasferire a piacimento volumi di acqua dal beaker nella beuta.

**Preparazione di una soluzione 0.03 M di HCl a partire da una soluzione di acido concentrata.**

Sotto cappa troverete un contenitore di acido cloridrico concentrato, recuperare dalla sua etichetta le informazioni inerenti la concentrazione dell'acido e la sua densità. Calcolare la quantità di HCl concentrato da prelevare e portare a volume nel matraccio a disposizione per ottenere una soluzione 0.03 M di HCl. Utilizzare micropipetta da 1000  $\mu\text{L}$  per il prelievo dell'acido.

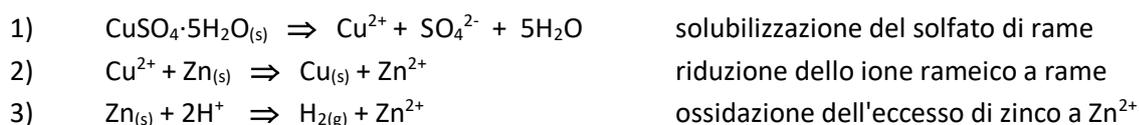
**Preparare 4 matracci, uno per ogni bancone, da 100 mL di HCl 5M.**

Uno studente per bancone prepara questa soluzione.

---

**Parte seconda. Recupero del rame da una miscela eterogenea con solubilizzazione selettiva e processi Red-Ox**

Un miscuglio di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  viene trattato con acqua per separare i due composti sfruttando la loro diversa solubilità: l'allumina, insolubile, si deposita come fase solida, il solfato di rame si solubilizza e forma una soluzione azzurra. Si filtra su carta da filtro per allontanare il solido, e si continua a lavorare con la soluzione di solfato di rame. Questa viene trattata con eccesso di zinco in polvere per ridurre lo ione rameico a rame metallico (rossastro), che precipita mentre la soluzione si decolora. Lo zinco in eccesso viene poi ossidato a zinco ione per aggiunta di HCl concentrato (si osserva l'evoluzione di bollicine di idrogeno). In soluzione avvengono i seguenti processi:



- Pesare in una navicella 2.2 – 2.4 g di un miscuglio di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (rapporto  $\approx 1:1$  in peso) con la bilancia tecnica ed annotare la massa pesata. Trasferire la polvere nel beaker da 100 mL, aggiungere acqua deionizzata dalla spruzzetta fino circa 10-15 mL, avendo cura di lavare la navicella. Agitare piano senza schizzare sulle pareti del beaker per sciogliere il solfato di rame.
- Ripiegare in due volte la carta per preparare il filtro e collocarlo nell'imbuto. Porre l'imbuto sul collo della beuta e bagnare il filtro con acqua per farlo aderire alle pareti. Versare il contenuto del beaker sul filtro per trattenere l'allumina. Attendere che tutta la soluzione passi nella beuta; lavare le pareti del beaker con poca acqua per recuperare e filtrare tutta l'allumina, e versare le acque di lavaggio nel filtro; lavare infine il filtro con acqua. Rimuovere l'imbuto con il filtro (\*).
- Calcolare i grammi di Zn ( $P_{\text{A}_{\text{Zn}}} = 65.37$  g/mol) necessari a ridurre tutto il rame in soluzione ( $\text{PM CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 249.54$  g/mol). Pesare una quantità in eccesso del 15-30% rispetto a quella calcolata. Lavare il beaker e trasferirvi la soluzione di  $\text{Cu}^{2+}$ . Aggiungere lo zinco pesato e mettere in agitazione. Si noti la precipitazione di rame metallico e la decolorazione della soluzione (processo 2). Si nota anche che la soluzione si riscalda.
- Eliminare il leggero eccesso di Zn aggiungendo nel beaker, sotto agitazione, circa 5-6 mL di HCl 5M, in aliquote da 1-2 mL circa, finché non si nota più sviluppo di idrogeno (processo 3, interrompere ogni tanto l'agitazione per verificare). Preparare un filtro di carta come in precedenza, e filtrare la soluzione per recuperare il rame metallico.\*).

(\*) A fine esercitazione lo studente recupera l'allumina nel boccione sotto cappa, accostando all'imbuto il filtro e lavandolo con poca acqua; in un altro boccione e con le stesse modalità recupera anche il rame precipitato. Il Laboratorio riutilizzerà l'allumina dopo lavaggi con acqua ed essiccamento. Il rame recuperato sarà alla base dell'esperienza 2.

## ESPERIENZA 2 (22-24 Nov 2022)

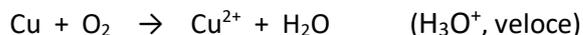
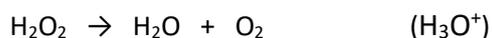
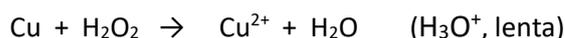
### Preparazione di $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ per ossidazione del rame con $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Pesare circa 2.0 g di rame in polvere, e trasferirli in un beaker alto.

Aggiungere circa 10 ml di acqua e circa 2 ml di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrato (5M, in leggero eccesso, prelevare sotto cappa con la propipetta). Mettere in agitazione a caldo su piastra con ancoretta magnetica. All'inizio, a freddo, non c'è reazione tra rame e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  finché non si aggiunge goccia a goccia  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentrata al 30%. Nel caso persistano in sospensione impurità già ossidate del rame, **si aggiunga ancora  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrato**, fino a completa dissoluzione del rame e delle impurità.

DATO CHE LA SOLUZIONE ANDRA' CONCENTRATA PER OSSERVARE ALLA FINE LA PRECIPITAZIONE DEL SALE IDRATO, SI RACCOMANDA DI NON SUPERARE MAI LA TACCA DEI 25 ml DEL BEKER CON LE AGGIUNTE DI  $\text{H}_2\text{O}_2$  E  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

All'inizio la reazione è lenta, poi viene (auto)accelerata dalla formazione dei primi ioni  $\text{Cu}^{2+}$ . Avvengono i seguenti processi (bilanciare):



Si noti lo sviluppo di  $\text{O}_2$ , e il colore azzurro della soluzione per lo ione idrato  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ . A fine reazione si filtra su carta Whatman 41, poi si lava il filtro con qualche goccia di acqua distillata.

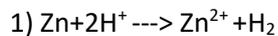
Si fa poi precipitare il solfato di rame per concentrazione e per raffreddamento. Se parte del solfato è già precipitata, si ridiscioglie con minime aggiunte di acqua prima di filtrare. La soluzione limpida (20 - 25 ml) si riscalda sotto agitazione per eliminare l'eccesso di  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e si concentra fino a circa 10 ml. Rimossa l'ancoretta, si raffredda ancora la soluzione fino alla cristallizzazione del  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Allontanata la soluzione madre, si lava con poca acqua fredda.

$M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 249.69 \text{ g/mol}$ ;  $M(\text{Cu}) = 63.54 \text{ g/mol}$ ;  $m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \text{ teorico}) \approx 8 \text{ g}$

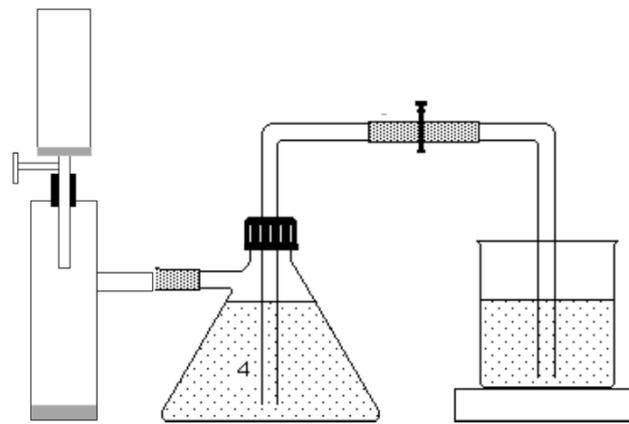
## ESPERIENZA A1 (in Aula)

### Analisi di un miscuglio di zinco/rame.

Lo zinco si ossida in soluzione acida per HCl generando idrogeno secondo la reazione 1):



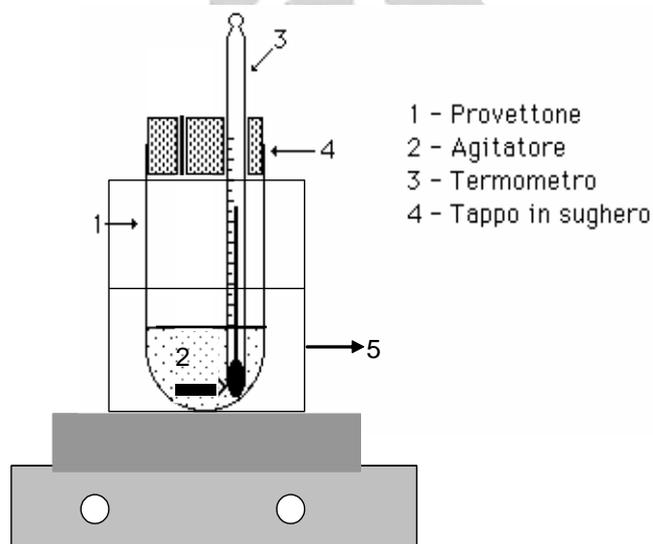
Il rame invece non si ossida in ambiente acido (controllare i potenziali Red/Ox). Misurando la quantità di  $\text{H}_2$  liberata da una quantità nota (circa 0.6 g) di miscuglio Zn/Cu per reazione con HCl, si determina quanto Zn è presente nel miscuglio. Si usa la vetreria montata secondo lo schema riportato di seguito.



Si calcola la quantità di HCl da usare ipotizzando che tutto il miscuglio sia zinco. Con un cilindro da 25 mL si trasferisce nell'imbuto gocciolatore un volume di HCl 5M (si preleva sotto cappa, si annota il volume) in eccesso, circa 5 volte maggiore di quello stechiometrico necessario alla reazione. Nel provettone codato si trasferisce il miscuglio Zn/Cu con circa 5 mL di acqua. Si inserisce l'imbuto gocciolatore nel provettone badando che il sistema sia a tenuta. Si riempie la beuta codata fino a circa 1 cm dal tubo laterale; si collega quindi la beuta al provettone, al sifone innescato, quindi al beaker contenente circa 60-80 mL di acqua. Si apre la pinza di Mohr e si equilibra il sistema per far coincidere i livelli nella beuta e nel beaker. Si chiude la pinza e si pesa il beaker con l'acqua. Poi si fa gocciolare HCl sul miscuglio nel provettone, si chiude il rubinetto, si fa partire l'agitazione e si riapre la pinza di Mohr per far passare l'acqua spostata da  $\text{H}_2$  prodotto.

A fine reazione, cessato lo sviluppo di  $\text{H}_2$ , con la pinza aperta si eguagliano i livelli nella beuta e nel beaker variando l'altezza dei due contenitori, per compensare la spinta idrostatica. Quindi si chiude la pinza e si ripesa il beaker per valutare la massa (volume) di acqua spostata, come differenza tra prima e dopo la reazione. Si può così risalire al volume di  $\text{H}_2$  (differenza tra il volume di acqua spostata e il volume di  $\text{H}_2\text{O}$  e HCl aggiunto) prodotto dalla reazione.

Note anche temperatura esterna, pressione di lavoro e tensione di vapore dell'acqua (es. 17 mmHg a  $19^\circ\text{C}$ ) si possono determinare le moli di  $\text{H}_2$  prodotte, quindi la quantità di Zn (PA 65.4 g/mol) e la corrispondente percentuale nel miscuglio.

**ESPERIENZA 3 (13-15 Dic 2022)****Misura della solubilità dei sali KCl e KNO<sub>3</sub> in funzione della temperatura****Sistema H<sub>2</sub>O/KCl (si alvora in diluizione)**

Preparare una soluzione con 5.0 g di KCl in 11.0 mL di acqua, riscaldando fino a completa dissoluzione. Lasciar raffreddare agitando continuamente. Si prenda nota della temperatura alla quale precipitano (si osservano) i primi cristalli di KCl. Ripetere quindi la procedura 4 volte diluendo ogni volta con 1.0 mL di acqua.

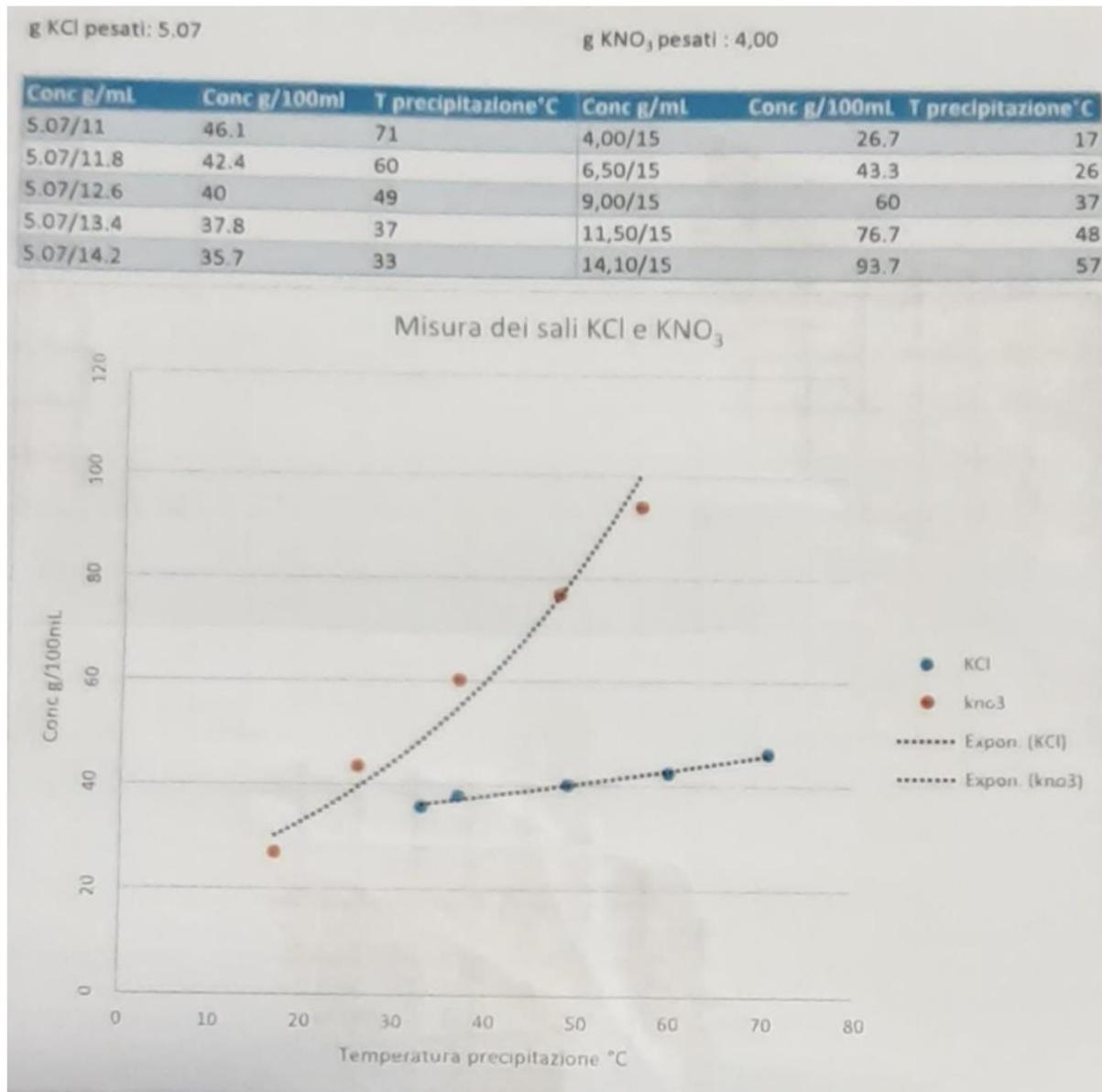
In questo modo si ottiene una serie di coppie di valori concentrazione in g/100 mL (solubilità) - temperatura, da riportare in grafico. **Il grafico  $s = f(T)$  deve contenere almeno quattro punti**

**Sistema H<sub>2</sub>O/KNO<sub>3</sub> (si lavora in concentrazione)**

Dopo aver sciolto 4.0 g di KNO<sub>3</sub> in 15.0 mL di acqua, si raffredda a bagnomaria in acqua e ghiaccio e si annota la temperatura di inizio cristallizzazione. Si eseguono altre misure aggiungendo ogni volta 3.0-4.0 g di KNO<sub>3</sub>, riscaldando fino a solubilizzazione e poi lasciando raffreddare.

Si ottiene un'altra serie di coppie di valori concentrazione (solubilità, g/100 mL) – temperatura. Il grafico  $s = f(T)$  deve contenere almeno cinque punti.

Le curve (esponenziali) devono INTERPOLARE i punti



## ESPERIENZA 4 (17-19 Gen 2023)

### Misura potenziometrica del pH di soluzioni $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$

- Preparazione di soluzioni a titolo noto
- Uso della micropipetta
- Uso del pHmetro

### pH di soluzioni tampone $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$

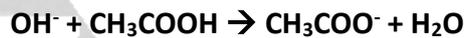
In questa esperienza si misura, col pHmetro, la variazione di pH ( $\Delta\text{pH}$ ) in un dato volume di varie miscele tampone formate dalla coppia  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$  all'aggiunta di 1 mL di acido forte (HCl). Il  $\Delta\text{pH}$  viene confrontato con quello misurato aggiungendo 1 mL di HCl allo stesso volume di acqua pura. L'efficacia del sistema tampone considerato viene evidenziata dall'istogramma dei valori  $\Delta\text{pH}$  in funzione del rapporto  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] / [\text{HPO}_4^{2-}]$  nelle diverse soluzioni tampone.

Per ogni 4 studenti si preparino 1 L di 2 soluzioni 0.1 mol/L dei sali  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  e  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (pesare le quantità opportune dei due sali nelle apposite navicelle, trasferire e solubilizzare nei matracci tarati), e 250 mL di HCl 0.2 mol/l (adoperare la micropipetta da 1000  $\mu\text{L}$  per prelevare, sotto cappa, la quantità calcolata di HCl 37% da trasferire nel matraccio da 250 mL). L'acido viene quindi trasferito in buretta. Le quantità delle due soluzioni sottoindicate si trasferiscono in un beaker da 100 mL, in modo da variare il rapporto acido/base  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] / [\text{HPO}_4^{2-}]$  nelle diverse soluzioni, secondo la tabella seguente:

soluzione	mL $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 0.1 mol/L	mL $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 0.1 mol/L	rapporto acido/base
acqua	-	-	-
1	40.0	-	$\infty$
2	30.0	10.0	3:1
3	27.0	13.0	circa 2:1
4	20.0	20.0	1
5	13.0	27.0	circa 1:2
6	10.0	30.0	1:3
7	-	40.0	0

Si immerge l'elettrodo del pHmetro nella soluzione 1, si agita con l'ancoretta magnetica e, quando si è stabilizzato, si legge il pH. Si aggiunge quindi 1 mL di HCl 0.2 mol/L e si misura nuovamente il pH per calcolare il  $\Delta\text{pH}$ . Si misura allo stesso modo il pH delle altre soluzioni, prima e dopo l'aggiunta di HCl. Si misura anche il pH dell'acqua distillata, prima e dopo l'aggiunta di HCl.

Per la relazione si ricavi una tabella con il pH prima e dopo l'aggiunta di acido e il  $\Delta\text{pH}$  per tutte le soluzioni e si riporti, in istogramma, i valori di  $\Delta\text{pH}$  in funzione del rapporto acido/base delle varie soluzioni. **Per l'esame si preveda di dover calcolare il pH teorico delle varie soluzioni, prima e dopo l'aggiunta di HCl, e di verificare i dati ottenuti in laboratorio con quelli teorici calcolati.**

**Esperienza A2 (in Aula)****Titolazione acido debole / base forte**

Si costruirà per via potenziometrica la curva di titolazione dell'acido acetico con base forte (NaOH), e si determinerà la concentrazione incognita dell'acido mediante titolazione con soda a titolo noto. Il punto di equivalenza è a pH basico, dovuto all'idrolisi dello ione acetato.

Preparare per tutto il laboratorio una soluzione di NaOH a concentrazione nota di circa 0.200 M (pesare la quantità calcolata e portare a volume in matraccio da 2L). Si lava la buretta da 50 mL con acqua distillata, le si avvinarla con la soluzione di NaOH a concentrazione nota fornita dagli istruttori, e si azzerare (assicurarsi che non ci siano bolle d'aria nel puntale). Si prelevano con pipetta e pro-pipetta 20 mL di CH<sub>3</sub>COOH a concentrazione incognita (circa 0.2 M, fornita dagli istruttori), e li si trasferisce in un beaker da 150 mL. Si lavano le pareti del beaker con acqua distillata, e si aggiunge il magnetino.

Si immergere l'elettrodo a vetro del pHmetro nel beaker (controllare che il setto poroso dell'elettrodo di riferimento sia immerso) e si aggiungono 40-45 mL di acqua. Si avvia lentamente l'agitazione, e si annota il pH iniziale. Quindi si titola aggiungendo, per ogni misura, all'inizio 3-2 ml di NaOH, poi 2-1 ml, poi meno, poi goccia a goccia in prossimità del punto equivalente (salto di pH). Dopo ogni aggiunta si registri il volume totale di NaOH aggiunto e il pH corrispondente, in modo da creare la tabella V<sub>OH-</sub> vs pH che servirà a disegnare il grafico della titolazione. Il punto di equivalenza, se si potesse usare la fenolftaleina come indicatore, sarebbe segnalato dal viraggio da incolore a rosa. (segnare il volume di NaOH equivalente V<sub>eq</sub>). Oltre il viraggio la soluzione diventerebbe rossa. Proseguire le aggiunte di NaOH sino a circa 30 mL prima goccia a goccia, poi con volumi sempre maggiori.

Per la relazione, calcolare la concentrazione della soluzione incognita di CH<sub>3</sub>COOH usando la relazione C<sub>1</sub>V<sub>1</sub> = C<sub>2</sub>V<sub>2</sub> e riportare il grafico della titolazione utilizzando i valori della tabella V<sub>OH-</sub> vs pH.

**All'esame si preveda di dover calcolare il pH teorico ai vari punti delle titolazioni e di verificare i dati ottenuti in laboratorio con quelli teorici calcolati.**