

## Le soluzioni titolate

### Materiali occorrenti:

Acido cloridrico sol. 37 % - Acido solforico sol. 96 % - Acido acetico glaciale - Acido nitrico sol. 65 % - Idrossido di sodio sol. 32 % - Idrossido di ammonio sol. 25 % - Acido ossalico cristallino - Permanganato di potassio cristallino - Vetreteria tarata.

### Richiami teorici:

Nell'attività di laboratorio chimico sono molto spesso usate soluzioni concentrazioni ben definite.

La **concentrazione** o **titolo** definisce la quantità di *soluta* in un certo *solvente*. Il solvente usato è, quasi sempre, l'acqua.

Esistono molti modi per definire le concentrazioni delle soluzioni; e più usati sono:

**Molarità ( M )**: indica il numero di moli di soluto presenti in 1 litro ( 1 L ) di soluzione.

$$M = n_{\text{moli}} / V_L \quad n_{\text{moli}} = M \cdot V_L \quad \text{e, quindi,} \quad n_{\text{moli}} = m / PM$$

**Molalità ( m )**: indica il numero di moli di soluto presenti in 1 kilogrammo ( 1 Kg ) di solvente.

**Normalità ( N )**: indica il numero di equivalenti di soluto in 1 litro ( 1 L ) di soluzione.

$$N = n_{\text{eq}} / V_L \quad n_{\text{eq}} = N \cdot V \quad \text{e, quindi,} \quad n_{\text{eq}} = g / PE$$

Il **peso equivalente ( PE )** si calcola in modo diverso a seconda del composto e del tipo di reazione nel quale esso è impegnato; si rimanda ai testi di chimica teorica per una più approfondita trattazione.

**Percento in massa ( %<sub>m</sub> )**: indica il numero di grammi di soluto presenti in 100 g di soluzione.

**Percento in volume ( %<sub>v</sub> )**: indica il numero di grammi di soluto presenti in 100 mL di soluzione.

**Grammi per litro ( g/L )**: indica il numero di grammi di soluto presenti in 1 litro ( 1 L ) di soluzione. E' uguale ad 1/10 di quella in percento in volume.

In pratica le concentrazioni più usate sono quelle in *molarità* e in *percento in massa*.

E' possibile passare da un sistema ad un altro utilizzando delle formule di trasformazione; le più importanti sono:

$$\%_v = \%_m \cdot d ; \quad \%_m = \%_v / d ; \quad g/L = 10 \cdot \%_v ; \quad \%_v = g/L / 10 ; \quad M = g/L / PM ; \quad g/L = M \cdot PM .$$

Utilizzando vari passaggi è possibile trasformare un sistema in un altro; si voglia, ad esempio, calcolare la molarità di una soluzione 32 %<sub>m</sub> di *NaOH* ( d = 1.35, PM = 40 ).

- 1)- Si trasforma il valore in %<sub>v</sub> ( %<sub>v</sub> = %<sub>m</sub> · d ): 32 · 1.35 = 43.2 %V
- 2)- Si passa alla concentrazione g/L ( g/L = 10 · %<sub>v</sub> ): 10 · 43.2 = 432 g/L
- 3)- Si ricava la molarità ( M = g/L / PM ): 432 / 40 = 10.8 M

Le soluzioni commerciali, se non titolate in molarità o normalità sono sempre in percento in massa ( *rif. catalogo reagenti Merck o Carlo Erba* ).

## Esecuzione dell'esperienza:

### **Parte prima: preparazione di soluzioni diluite da soluzioni concentrate:**

Disponendo di soluzioni concentrate il procedimento pratico può essere così descritto:

si riempie a metà un pallone tarato da 1 litro, si preparano 1 pipetta tarata da 50 mL, una da 10 mL, una pipetta graduata da 10 mL ed una da 2 mL ( 1/100) ben pulite ed asciutte; si preleva con queste ,utilizzando un aspirapipette e con successive operazioni ( ad es. 50 + 10 + x mL ), la quantità richiesta e la si versa, con cura, nel pallone. Completata questa fase si riempie fino quasi alla tacca di riferimento, si chiude con il tappo e si agita con cautela. Si pone, poi, il pallone su un piano lasciando riposare la soluzione; dopo alcuni minuti , utilizzando una spruzzetta, si porta il livello della soluzione a coincidere perfettamente con la tacca. Nel versare la soluzione concentrata nell'acqua si osservi la massima cautela, in quanto l'operazione, con acidi e basi forti, provoca un forte sviluppo di calore.

#### **1.1 - Preparazione di una soluzione 1 M di acido cloridrico:**

Si dispone di *acido cloridrico* ( *HCl* ) in sol. 37 %<sub>m</sub> ( d = 1.19, PM = 36.46 ):

1 litro = 1190 g (  $m = V \cdot d$  ); in 1190 g ( e in 1 L ) è presente il 37 % di HCl, ovvero (  $1190 \cdot 37 / 100$  ) **440.3 g**.

Il  $n_{\text{moli}}$  è (  $m / PM$  ):  $440.3 / 36.46 = 12.07$ . La soluzione è, perciò, **12.07 M**.

Si ricava la quantità di HCl 12.07 M che contiene 1 mole:

$12.07 : 1000 = 1 : x$      $x = 82.85$  . Il valore può essere arrotondato a **82.8**.

Si devono prelevare, quindi, **82.8 mL** di HCl concentrato e portare ad 1 litro.

#### **1.2 - Preparazione di una soluzione 0.5 M di idrossido di sodio:**

Si dispone di *idrossido di sodio* ( *NaOH* ) in sol. 32 %<sub>m</sub> ( d = 1.35, PM = 40 ):

1 litro = 1350 g (  $m = V \cdot d$  ); in 1350 g ( e in 1 L ) è presente il 32 % di NaOH, ovvero (  $1350 \cdot 32 / 100$  ) **432 g**.

Il  $n_{\text{moli}}$  è (  $m / PM$  ):  $432 / 40 = 10.8$ . La soluzione è, perciò, **10.8 M**.

Si ricava la quantità di NaOH 10.8 M che contiene 0.5 moli:

$10.8 : 1000 = 0.5 : x$      $x = 46.29$ . Il valore può essere arrotondato a **46.3**.

Si devono prelevare, quindi, **46.3 mL** di NaOH concentrato e portare ad 1 litro.

#### **1.3 - Preparazione di una soluzione 0.2 M di acido solforico:**

Si dispone di *acido solforico* ( *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>* ) in sol. 96 %<sub>m</sub> ( d = 1.84, PM = 98.08 ):

1 litro = 1840 g (  $m = V \cdot d$  ); in 1840 g ( e in 1 L ) è presente il 96 % di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ovvero (  $1840 \cdot 96 / 100$  ) **1766.4 g**.

Il  $n_{\text{moli}}$  è (  $m / PM$  ):  $1766.4 / 98.08 = 18$ . La soluzione è, perciò, **18 M**.

Si ricava la quantità di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 18 M che contiene 0.2 moli:

$18 : 1000 = 0.2 : x$      $x = 11.11$ . Il valore può essere arrotondato a **11.1**.

Si devono prelevare, quindi, **11.1 mL** di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrato e portare ad 1 litro.

**1.4 - Preparazione di una soluzione 0.1 M di acido nitrico:**

Si dispone di *acido nitrico* ( $\text{HNO}_3$ ) in sol. 65 %<sub>m</sub> ( $d = 1.40$ ,  $\text{PM} = 63.01$ ):

1 litro = 1400 g ( $m = V \cdot d$ ); in 1400 g. (e in 1 L) è presente il 65 % di  $\text{HNO}_3$ , ovvero ( $1400 \cdot 65 / 100$ ) **910 g**.

Il  $n_{\text{moli}}$  è ( $m / \text{PM}$ ):  $910 / 63.01 = 14.44$ . La soluzione è, perciò, **14.44 M**.

Si ricava la quantità di  $\text{HNO}_3$  14.44 M che contiene 0.1 moli:

$14.44 : 1000 = 0.1 : x$      $x = 6.92$ . Il valore può essere arrotondato a **6.9**.

Si devono prelevare, quindi, **6.9 mL** di  $\text{HNO}_3$  concentrato e portare a 1 litro.

**Parte seconda: preparazioni di soluzioni molar da soluti solidi:**

Disponendo di soluti solidi e puri è possibile ottenere facilmente soluzioni in varie molarità; si pesa la quantità necessaria del soluto, ricavandola dal PM, sciogliendola completamente in circa 500/600 mL di acqua posta nel pallone tarato. Si riempie con altra acqua fino quasi alla tacca di riferimento, si agita per mescolare completamente, si lascia riposare ed, infine, si porta il livello fino alla perfetta corrispondenza della tacca.

E' necessario che il soluto sia perfettamente puro e che la pesata sia molto accurata. Nel caso di sostanze igroscopiche si deve provvedere a disidratazione in stufa. Nel caso di composti idratati è necessario tenere conto, nella formulazione del PM del numero di molecole d'acqua.

**2.1 - Preparazione di una soluzione 0.1 M di permanganato di potassio:**

Si dispone di *permanganato di potassio* ( $\text{KMnO}_4$ ) cristallino anidro ( $\text{PM} = 158.04$ ).

1 litro di soluzione 1 M deve contenere una mole, ovvero 158.04 g di sale; una soluzione 0.1 M deve contenere 0.1 M, ovvero **15.804 g**.

Si pesano su bilancia analitica, utilizzando un becker, 15.804 g di  $\text{KMnO}_4$ ; si aggiunge acqua fino a completa solubilizzazione e si versa il tutto nel pallone tarato, lavando il becker con una spruzzetta in modo da far defluire completamente la soluzione. Si aggiunge acqua fino quasi alla tacca, si agita e si lascia riposare; dopo alcuni minuti si perfeziona il riempimento.

**2.2 - Preparazione di una soluzione 0.5 M di acido ossalico:**

Si dispone di *acido ossalico diidrato* cristallino [ $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] ( $\text{PM} = 126.07$ ).

1 litro di soluzione 1 M deve contenere una mole, ovvero 126.07 g di acido; una soluzione 0.5 M deve contenere 0.5 M, ovvero **63.05 g**.

Si pesano su bilancia analitica 63.05 g di  $(\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e si procede nel modo descritto.

**Legenda dei simboli:**

**M** = molarità;    **V<sub>L</sub>** = volume in litri;    **n<sub>moli</sub>** = numero di moli;    **m** = massa in grammi;  
**PM** = peso molecolare ( massa formula );    **n<sub>eq</sub>** = numero equivalenti;    **%<sub>m</sub>** = per cento in massa;  
**%<sub>v</sub>** = per cento in volume;    **g/L** = grammi/litro;    **d** = densità.

**Molarità delle principali soluzioni commerciali espresse in %m**

$\text{HCl}$  37 %<sub>m</sub> = 12.07 M;     $\text{HCl}$  32 %<sub>m</sub> = 10.44 M;     $\text{HCl}$  25 %<sub>m</sub> = 8.15 M;

$\text{H}_2\text{SO}_4$  96 %<sub>m</sub> = 18 M;     $\text{H}_2\text{SO}_4$  30 %<sub>m</sub> = 5.62 M;     $\text{HNO}_3$  65 %<sub>m</sub> = 14.44 M;

$\text{H}_3\text{PO}_4$  85 %<sub>m</sub> = 14.83 M;     $\text{HF}$  40 %<sub>m</sub> = 22.58 M;     $\text{CH}_3\text{COOH}$  100 %<sub>m</sub> = 17.48 M;

$\text{NaOH}$  32 %<sub>m</sub> = 10.8 M;     $\text{NH}_4\text{OH}$  25 %<sub>m</sub> = 13.35 M.

## Determinazione dell'entalpia in una reazione

### Materiali occorrenti:

Iodossido di sodio in gocce e sol. 1 M - Acido cloridrico sol. 1 M - Calorimetro - Termometro digitale 0 -100 °C,  $d = 0.1$  °C - Vetreria.

### Richiami teorici:

Dal punto di vista termodinamico le reazioni chimiche possono essere classificate in **esoergoniche** quando viene liberata energia ed **endoergoniche** quando ne assorbono.

L'**energia** è l'attitudine a compiere un lavoro o a fornire calore. L'energia può essere compresa in un sistema in due forme: **energia cinetica** ( $E_c$ ) ed **energia potenziale** ( $E_p$ ).

L'**energia cinetica** ( $E_c$ ) è legata alla *velocità* ed alla *massa* secondo l'equazione  $E_c = 1/2 mv^2$ . Unità SI dell'energia è il **joule** (**J**);  $1J = N \cdot m$  e, essendo  $1N = 1m \cdot Kg \cdot s^{-2}$ ,  $1J = 1Kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$ . Una unità non-SI molto usata è la **caloria** (**cal**) che corrisponde alla quantità di energia necessaria ad aumentare di 1 °C 1 g di acqua;  $1 cal = 4.184 J$ .

In un sistema costituito da particelle l' $E_c$  è data dalle somme delle energie dei moti di traslazione, vibrazione e rotazione delle molecole ed è legata alla *temperatura assoluta* del sistema ed il suo valor medio è anche detto **energia termica**.

L'**energia potenziale** ( $E_p$ ) è l'energia che può essere contenuta in un sistema. In una molecola è dovuta alle interazioni esistenti tra il nucleo e gli elettroni e tra elettrone ed elettrone; in un sistema costituito da più particelle oltre che dalla precedente è data dalle interazioni esistenti tra le molecole (es. forze di Van Der Waals) ed è anche detta **energia chimica**.

Per **energia interna** si intende la somma di tutte le energie:  $E = \Sigma(E_p + E_c)$ .

Se in un sistema i parametri *temperatura*, *composizione chimica*, *volume* e *pressione* restano costanti, il sistema è in equilibrio; la modifica di uno dei parametri perturba questo equilibrio.

In una reazione chimica la differenza tra le energie di legame dei prodotti di reazione e di quelle dei reagenti è detta  $\Delta E$ :  $\Delta E = E_{prodotti} - E_{reagenti}$ .

Per **sistema termodinamico** si intende l'insieme dei corpi coinvolti nello scambio di calore di una reazione. Un *vaso di Dewar* (*calorimetro*) può essere considerato un sistema chiuso in quanto non permette, se non in quantità trascurabile, scambi di calore con l'ambiente. Questi scambi avvengono quindi tra i reagenti, l'acqua (se c'è !!), e le pareti del calorimetro.

In una reazione chimica può essere prodotta od assorbita una quantità di **calore di reazione** (**Q**). Il segno del calore è positivo (**+Q**) se la reazione è esotermica, cioè se rilascia calore all'ambiente o negativo (**-Q**) se la reazione è endotermica, ovvero se riceve calore dall'esterno.

Per **calore specifico** (**c**) di una sostanza si intende la quantità di calore necessaria a far aumentare di 1 K la temperatura di 1 Kg della sostanza stessa. Nel SI viene espresso in **J/(Kg · K)**. Comunemente vengono utilizzate altre due unità non-SI, la **Kcal/Kg °C** e il **KJ/Kg °C**. Da queste deriva che la quantità di calore necessaria ad aumentare di 1 °C 1 g di sostanza è espressa in **cal/g °C** o in **J/g °C**.

Per **capacità termica** di un corpo (**C**) si intende la quantità di calore necessaria ad aumentare la temperatura di quel corpo di 1 °C, ovvero  $C = c \cdot m$  ( $m = massa$ ).

Se la trasformazione avviene a *pressione costante* si può usare la funzione **entalpia** (**H**) che esprime il *contenuto termico totale* del sistema, ovvero il *valore totale dell'energia*, ovvero il calore di reazione.

L'espressione dell'entalpia è  $H = E + PV$  e la sua variazione è  $\Delta H = \Delta E + \Delta PV$ ; se la trasformazione avviene a pressione costante si ha  $\Delta H = \Delta E + P\Delta V$ .

La prima legge della termodinamica o della conservazione dell'energia dice:

$Q = \Delta E + L$  ove  $Q = \text{energia termica (calore)}$ ,  $\Delta E = E_{\text{finale}} - E_{\text{iniziale}}$  e  $L = \text{lavoro compiuto}$ ;  
 se nel sistema è coinvolto un gas si ha  $L = PV$ , per cui  $Q = \Delta E + PV$  e, a pressione costante,  
 $Q = \Delta E + P\Delta V$ . Da questo deriva  $\Delta H = Q$ ; perciò il calore  $Q$  scambiato in una reazione a pressione costante esprime la variazione di energia  $\Delta H$  tra le entalpie dei prodotti e quelle dei reagenti:

$$\Delta H = H_{\text{prodotti}} - H_{\text{reagenti}} = Q.$$

L'entalpia dei reagenti o quella dei prodotti non è misurabile né calcolabile: infatti l'entalpia totale dipende sia da  $E_c$  che da  $E_p$ , valori che non possono essere definiti. Si può però dire che

in una reazione esotermica:  $H_{\text{prodotti}} < H_{\text{reagenti}}$   $\Delta H < 0$   
 in una reazione endotermica:  $H_{\text{prodotti}} > H_{\text{reagenti}}$   $\Delta H > 0$

Il  $\Delta H$  è proporzionale alla quantità di sostanza che entra nella reazione e resta invariato sia che la reazione avvenga in un unico stadio sia che avvenga in più stadi ( **legge di Hess** ).

Lo scopo dell'esperienza è quello di misurare la **variazione dell'entalpia** (  $\Delta H$  ) in un sistema aperto a pressione costante e senza apprezzabili variazioni di volume, la misurazione avviene in modo indiretto misurando il **calore di reazione** (  $Q$  ) che, come detto, è uguale a  $\Delta H$ .

La formula applicabile è  $Q = m \cdot c \cdot (T_2 - T_1)$  ove  $m = \text{massa in g dei reagenti}$ ,  $c = \text{calore specifico}$ ,  
 $T_1$  e  $T_2 = \text{temperature iniziale e finale dei reagenti}$ .

Si divide l'esperienza in tre fasi: nella prima si misura il calore di soluzione dell'*idrossido di sodio* in *acqua*, poi il calore di neutralizzazione della reazione tra *idrossido di sodio* ed *acido cloridrico*. Per ultimo si verifica la legge di Hess facendo sciogliere l'*idrossido di sodio* direttamente nell'*acido cloridrico* ( *reazione in unico stadio* ) e si verifica se esistono differenze tra il risultato ottenuto e la somma delle energie misurate nelle prime due fasi ( *reazione in due stadi* ).

Il calore di reazione viene calcolato in **KJ/mol o in Kcal/mol**; la capacità termica del calorimetro trascurata.

### Esecuzione dell'esperienza:

#### **Parte prima: Calore di soluzione di NaOH in acqua:**

Si misurano con un cilindro o con un palloncino 100 mL esatti di *acqua* distillata e li si versano con cura nel calorimetro. Si inserisce nel calorimetro la sonda termometrica; quando il valore indicato dal display si è stabilizzato se ne prende nota, indicandolo come  $T_1$ .

Si pesano alla bilancia analitica 4 g esatti di *idrossido di sodio* in gocce e si trasferiscono nel calorimetro; si mescola utilizzando o la sonda termometrica o una bacchetta di vetro fino all'equilibrio termico. Si rileva tale valore e lo si indica con  $T_2$ .

Trattandosi di una soluzione viene considerato solo il calore specifico (  $c$  ) dell'acqua, ovvero 4.18 J (K · g).

Ad esempio siano  $T_1 = 19.5 \text{ }^\circ\text{C}$  ( 292.6 K ) e  $T_2 = 29.6 \text{ }^\circ\text{C}$  ( 302.7 K ), applicando la formula  $Q = m \cdot c \cdot (T_2 - T_1)$  si ha  $Q = 102 \cdot 10.1 \cdot 4.18 = 4306.2 \text{ J}$ , ovvero **4.306 KJ**.

Poiché 4 g di *idrossido di sodio* corrispondono a 0.1 mol, si registra una variazione di entalpia pari a **4.306 / 0.1 = 43.1 KJ/mol**.

#### **Parte seconda: calore di neutralizzazione della reazione NaOH + HCl:**

Si misurano con un cilindro od un pallone 50 mL esatti di *idrossido di sodio* sol. 1 M e si versano nel calorimetro; si immerge la sonda termometrica, si muove la soluzione e si attende lo stabilizzarsi della temperatura. Si rileva il valore e lo si annota come  $T_1$ . Si risciacqua il cilindro e si misurano esattamente 50 mL di *acido cloridrico* sol. 1 M; si versa l'acido nel calorimetro agitando la soluzione risultante con la sonda termometrica o con una bacchetta in vetro.

Si attende lo stabilizzarsi della temperatura e si annota il valore ottenuto, indicandolo come  $T_2$ .

Siano, ad esempio  $T_1 = 19.5 \text{ }^\circ\text{C}$  (  $292.6 \text{ K}$  ) e  $T_2 = 26.1 \text{ }^\circ\text{C}$  (  $299.2 \text{ K}$  ), applicando la formula  $Q = m \cdot c \cdot (T_2 - T_1)$  si ha  $Q = 100 \cdot 7.5 \cdot 4.18 = 3135 \text{ J}$ , ovvero **3.13 KJ**.

Poiché 50 mL di *acido cloridrico* 0.1 M e 50 mL di *idrossido di sodio* 0.1 M corrispondono a 0.05 mol ciascuno, si ha una variazione di entalpia di  $3.13 / 0.05 = 62.6 \text{ KJ/mol}$ .

### **Parte terza: calore di soluzione e calore di neutralizzazione ( stadio unico ):**

Si tratta di una reazione in stadio unico che è somma delle reazioni delle parti precedenti.

Si misurano, nel modo consueto, 100 mL di *acido cloridrico* sol. 1 M e si versano nel calorimetro; si immerge la sonda termometrica e si rileva la temperatura stabile  $T_1$ . Si pesano, come già descritto, 4 g di *idrossido di sodio* in gocce e li si pongono nella soluzione acida agitando con la sonda termometrica o con una bacchetta in vetro. All'equilibrio termico si rileva il valore  $T_2$ .

Siano, ad esempio  $T_1 = 19.5 \text{ }^\circ\text{C}$  (  $292.6 \text{ K}$  ) e  $T_2 = 44.2 \text{ }^\circ\text{C}$  (  $317.3 \text{ K}$  ), applicando la formula  $Q = m \cdot c \cdot (T_2 - T_1)$  si ha  $Q = 102 \cdot 24.7 \cdot 4.18 = 10531 \text{ J}$ , ovvero **10.53 KJ**.

Poiché 4 g di idrossido di sodio e 100 mL di acido cloridrico 1 M corrispondono ciascuno a 0.1 mol si ha una variazione di entalpia pari a  $10.53 / 0.1 = 105.3 \text{ KJ/mol}$ .

Come si vede il valore della variazione dell'entalpia della reazione ad uno stadio (  $\Delta H = 105.3 \text{ KJ/mol}$  ) è, nei limiti dell'errore sperimentale, uguale alla somma delle variazioni delle entalpie delle reazioni considerate come singoli stadi (  $\Delta H = 43.1 + 62.6 = 105.7 \text{ KJ/mol}$  ).

Per trasformare i valori espressi in J in calorie è sufficiente moltiplicare per 4.18 (  $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$  ).

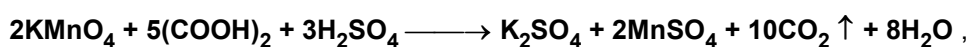
## Studio della velocità di reazione

### Materiali occorrenti:

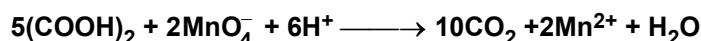
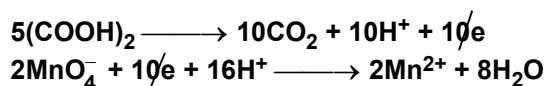
Permanganato di potassio sol.0.02 M - Acido ossalico sol.0.1 M - Acido solforico 95 % - Cloruro di manganese cristallino - Carbonato di calcio in polvere - Marmo - Acido cloridrico sol.1:3 - Aggitatore magnetico - Vetreria.

### Esecuzione delle esperienze:

In quattro beakers da 100 mL si pongono, utilizzando una pipetta, 10 mL di sol.0.02 M di *permanganato di potassio* ( $KMnO_4$ ); in altri quattro beakers si versano, utilizzando altra pipetta, 10 mL di *acido ossalico* [ $(COOH)_2$ ] sol.0.1 M. Nei beakers della seconda serie si aggiungono, con cautela, 2 mL di *acido solforico* 95 % . La reazione che avviene è:



ovvero, in termini di ossidoriduzione:



Il *carbonio* si ossida passando da n.o. +3 a +4, mentre il *manganese* si riduce passando da n.o. +7 a +2.

**Nota operativa:** Al fine di avere una omogenea agitazione nel corso delle varie fasi, se disponibile, si raccomanda l'uso di un *aggitatore magnetico*. Pertanto si immergono nei 4 beakers contenenti la soluzione di *permanganato di potassio* 4 ancorette magnetiche in modo da averle pronte al momento della reazione; contemporaneamente si predispongono l'aggitatore magnetico sul tavolo di esercitazione. Qualora l'apparecchiatura non fosse disponibile è possibile procedere manualmente con l'uso di una bacchetta in vetro, anche se ciò risulterà abbastanza noioso.

### **Parte prima: influenza della concentrazione:**

Si prende uno dei beakers contenente *acido ossalico* ed *acido solforico* e lo si versa in uno di quelli contenenti il *permanganato di potassio* e l'ancoretta magnetica e si pone il tutto sull'aggitatore, facendo partire un cronometro. Alla completa decolorazione si annota il tempo di reazione impiegato, indicandolo con " $T_1$ ".

Si prendono altri due beakers delle due serie e ad essi si aggiungono, a ciascuno, 10 mL di *acqua* distillata. Le due soluzioni divengono, così, più diluite, esattamente a titolo 0.01 M il *permanganato di potassio* e a titolo 0.05 M l'*acido ossalico*. Si procede come nel primo esperimento versando l'*acido ossalico* e l'*acido solforico* nel becker con il *permanganato di potassio* e l'ancoretta magnetica, ponendo il sistema sull'aggitatore e facendo partire il cronometro fino al compimento della reazione. Il tempo impiegato si indica con " $T_2$ ".

Si confrontano i tempi delle due reazioni e si osserva che  $T_1 < T_2$ ; questo indica una influenza delle concentrazioni dei reagenti sulla velocità di reazione.

Infatti le reazioni avvengono quando le particelle vengono a collisione; più grande è il numero di urti nell'unità di tempo, più alto sarà il numero di particelle che si trasformano; di conseguenza, la velocità di reazione sarà più elevata. In altre parole, si può dire che in una soluzione più concentrata maggiore è il numero delle particelle per unità di volume per cui maggiori sono anche le collisioni tra le stesse nell'unità di tempo e maggiore la velocità.

**Guldberg e Waage** stabilirono che la velocità di reazione è proporzionale al prodotto delle concentrazioni, espresso in moli, delle sostanze che reagiscono.

$$V = k [A] [B] \quad \text{ove } V = \text{velocità, } k = \text{costante di velocità, } A \text{ e } B \text{ i reagenti .}$$

La *costante di velocità* tiene conto dei fattori che possono influire, quali la natura dei legami, la temperatura, la presenza di catalizzatori; essa ha un valore caratteristico ed uguale per una certa reazione che si svolge in identiche condizioni.

#### **Parte seconda: influenza della temperatura:**

Si sottopongono a riscaldamento un becker della prima serie ed uno della seconda, fino ad una temperatura di circa 50 °C; si procede, quindi, nel modo consueto annotando il tempo di reazione, che sarà quasi istantaneo, tanto da non dover neppure porre il becker sull'agitatore. Il tempo rilevato si indica con "  $T_3$  "; confrontandolo con "  $T_1$  " (uguali concentrazioni dei reagenti) si osserva che  $T_3 < T_1$ , ovvero una notevole influenza della temperatura sulla velocità di reazione.

Ad ulteriore conferma di ciò può essere effettuata una prova con le soluzioni portate a temperatura di circa 5/10 °C; si osserva, in questo caso, un aumento del tempo di reazione, per cui risulta  $T_3 > T_1$ .

#### **Parte terza: presenza di un catalizzatore:**

Si prende una coppia di becker e in quello contenente l'*acido ossalico* si scioglie una punta di spatola di *cloruro di manganese* ( $MnCl_2$ ); si versa poi il contenuto nel becker con il *permanganato* nel quale è immersa l'ancoretta magnetica, lo si pone sull'agitatore e si e si rileva il tempo di reazione; questo viene indicato con "  $T_4$  ". Rapportando questo valore con quello del primo esperimento (uguali concentrazioni dei reagenti ed uguale temperatura) si osserva che  $T_4 < T_1$  a dimostrare l'attività di un *catalizzatore positivo* che ha favorito la reazione.

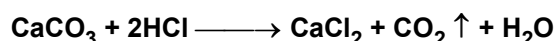
I **catalizzatori** sono sostanze capaci di influire sulla velocità di reazione senza partecipare alla direttamente alla stessa. Possono essere classificati in:

**Catalizzatori omogenei:** quando si trovano nello stesso stato fisico dei reagenti.

**Catalizzatori eterogenei:** quando si trovano in uno stato fisico diverso da quello dei reagenti (es. spugne di platino in reazioni in soluzione)

#### **Parte quarta: area della superficie dei reagenti:**

Si prende un pezzo di *marmo* e sulla sua superficie ruvida si gocciola della soluzione 1:3 di *acido cloridrico*; si osserva una effervescenza dovuta allo sviluppo di **biossido di carbonio**, secondo la reazione:



Si pone poi una spatolata di *carbonato di calcio* in polvere fine su un vetro da orologio aggiungendo alcune gocce di *acido cloridrico*; si nota lo sviluppo di **biossido di carbonio** ma la reazione appare decisamente più veloce.

Questo significa che una maggiore area della superficie di reazione favorisce la velocità della stessa.

Nella generalità sono lente le reazioni in cui i reagenti devono rompere legami covalenti e formarne degli altri. Sono veloci le reazioni tra ioni di cariche opposte, quando non vi sia luogo a redox. Sono medie le reazioni tra composti polari.

**Nota operativa:** disponendo di soluzione 1 N di *permanganato di potassio*, corrispondente a 0.2 M, si può diluire in rapporto 1:9 per ottenere la soluzione richiesta. Disponendo di soluzione 1 N, corrispondente a 0.5 M, di *acido ossalico* si può diluire in rapporto 2:8 al fine di ottenere la soluzione indicata.



## Modifiche dell'equilibrio chimico

### Materiali occorrenti:

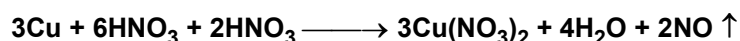
Rame trucioli - Cromato di Potassio - Bicromato di Potassio - Acido cloridrico sol. 0.1 M - Idrossido di sodio sol. 0.1 M - Acido nitrico sol. 65 % - Metilarancio sol. 0.1 % - Cloruro di bario sol. 5 % - Vetreria.

### Esecuzione dell'esperienza:

#### Parte prima: spostamenti d'equilibrio al variare della temperatura:

Si pongono dei trucioli di *rame* in una provetta e si fanno reagire con 1 o 2 mL di *acido nitrico* sol. 65 % ; si chiude velocemente la provetta con un tappo munito di tubo di sviluppo e si raccoglie il gas prodotto, di colore bruno, in un palloncino, chiudendolo immediatamente con un tappo in gomma.

Il gas che si è formato è il **biossido di azoto** (  $\text{NO}_2$  ) derivante dalla reazione:



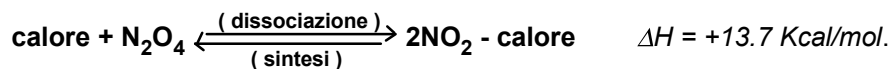
cui segue la:



Si pone quindi il palloncino in un freezer e lo si lascia raffreddare per almeno 15 minuti. Dopo il raffreddamento lo si estrae e si osservano la scomparsa del gas di colore bruno e la formazione di cristalli azzurri di **tetraossido di diazoto** (  $\text{N}_2\text{O}_4$  ). Con il ritorno alla temperatura ambiente - è sufficiente tenere il palloncino tra le mani - detti cristalli evaporeranno dissociandosi nel gas **biossido di azoto** (  $\text{NO}_2$  ).

Quanto osservato dimostra che si è stabilito un *equilibrio dinamico* ed una reattività del sistema tendente a neutralizzare lo stimolo esterno.

L'*equilibrio dissociazione-sintesi* può essere così descritto:



#### Parte seconda: spostamenti d'equilibrio al variare delle concentrazioni:

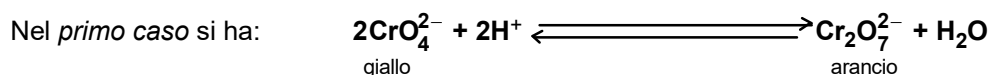
Si sciolgono in due provette contenenti 4 o 5 mL di acqua distillata alcuni cristallini di *cromato di potassio* (  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  ); in altre due provette si sciolgono alcuni cristallini di *bicromato di potassio* (  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ). La soluzione di *ioni cromato* assume colore **giallo**, mentre quella di *ioni bicromato* risulta di colore **arancio**.

Si prende una delle provette contenente *ioni cromato* e ad essa si aggiungono poche gocce di *acido cloridrico* sol. 0.1 M osservando il viraggio del giallo all'arancio. Si aggiungono, quindi, alcune gocce di *idrossido di sodio* sol. 0.1 M verificando che il sistema regredisce al colore giallo di partenza.

Si prende, a questo punto, una delle provette contenente *ioni bicromato* e ad essa si aggiungono alcune gocce di *idrossido di sodio* sol. 0.1 M osservando il viraggio dell'arancio al giallo paglierino. Aggiungendo alcune gocce di *acido cloridrico* sol. 0.1 M il sistema regredisce al colore arancio originario.

Le altre due provette servono come confronto dei colori originali.

Quanto accaduto dimostra che si sono stabiliti due equilibri analoghi dovuti uno all'attività degli ioni  $\text{H}^+$  e l'altro a quella degli ioni  $\text{OH}^-$ .

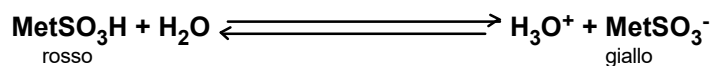


Ulteriore conferma di quanto avvenuto la si può avere trattando le due soluzioni con alcune gocce di *cloruro di bario* sol. 5% ; si osserva la formazione di un precipitato giallo di **cromato di bario** ( **BaCrO<sub>4</sub>** ) solo nella provetta contenente ioni cromato; nessun precipitato si forma nella provetta contenente gli ioni bicromato.

Si può dedurre che, aumentando la concentrazione di uno dei fattori di equilibrio (  $H^+$  e  $OH^-$  ), il sistema opera per farla diminuire; al contrario, diminuendo la concentrazione di uno dei fattori predetti, il sistema agisce per ripristinarla ai valori originari.

Analoga esperienza si può effettuare utilizzando l'indicatore *metilarancio*.

Questo in condizioni di  $pH < 3$  è **rosso** mentre a  $pH > 3$  diviene **giallo**, secondo la reazione di equilibrio:



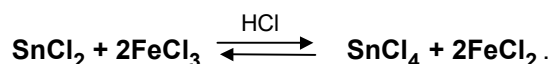
## Verifica dell'equilibrio chimico in una reazione

### Materiali occorrenti:

Cloruro di stagno II - Cloruro di ferro III - Acido cloridrico sol. 1:3 e sol. 37 % - Idrossido di sodio sol. 1 M - Idrossido di ammonio sol. 25 % - Tiocianato di potassio - Ferricianuro di potassio - Solfuro di ferro - Vetreria.

### Esecuzione dell'esperienza:

L'esperienza deve verificare la presenza, in una soluzione di tutte le specie chimiche coinvolte nella reazione ossidoriduttiva di equilibrio:

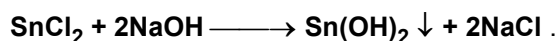


In due beakers da 200 mL si pongono 50 mL di *acqua* distillata ed 2-3 mL di *acido cloridrico* sol. 1:3; in uno dei due becker si scioglie una punta di spatola di *cloruro di stagno II* (  $\text{SnCl}_2$  ), nell'altro altrettanto *cloruro di ferro III* (  $\text{FeCl}_3$  ); si versa quindi il contenuto di un becker nell'altro, agitando la soluzione risultante.

Si prendono, infine, quattro provette ed in ciascuna si versano 5 o 10 ml della soluzione procedendo all'analisi qualitativa:

#### **Parte prima: ricerca dello ione $\text{Sn}^{2+}$ :**

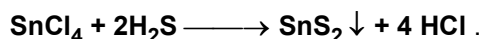
Si prende una delle provette ed alla soluzione si aggiungono alcune gocce di *idrossido di sodio* sol. 1 M. Si osserva il formarsi di un precipitato bianco gelatinoso di **idrossido di stagno II** (  $\text{Sn(OH)}_2$  ), secondo la reazione:



Aggiungendo alcune gocce di *idrossido di ammonio* sol. 25 % si nota che il precipitato non si scioglie.

#### **Parte seconda: ricerca dello ione $\text{Sn}^{4+}$ :**

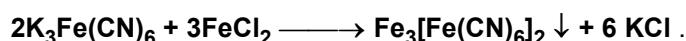
Si prepara dell'*acido solfidrico* (  $\text{H}_2\text{S}$  ): si pongono in una beuta 2 pezzetti di *solfuro di ferro* (  $\text{FeS}$  ), si aggiungono 10 o 20 mL di *acqua* distillata e 20 / 30 mL di *acido cloridrico* sol. 37 %; si chiude con un tappino munito di tubo di sviluppo e si fa gorgogliare il gas così prodotto nella seconda provetta. In pochi secondi si osserva il formarsi di un precipitato giallo chiaro di **solfuro di stagno** (  $\text{SnS}_2$  ), secondo la reazione:



**Nota operativa:** Poiché l'ambiente è acido per HCl non può formarsi un precipitato bruno di solfuro stannoso (  $\text{SnS}$  ); qualora ciò dovesse avvenire, aggiungere ancora qualche goccia di *acido cloridrico* sol. 1:3.

#### **Parte terza: ricerca dello ione $\text{Fe}^{2+}$ :**

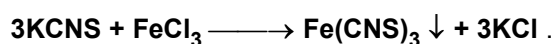
Si prende la terza provetta contenente la soluzione in esame e ad essa si aggiunge una punta di spatolina di *ferricianuro di potassio* (  $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$  ); si agita ed in breve si osserva la formazione di un precipitato blu-azzurro di **ferricianuro di ferro II** (  $\text{Fe}_3[\text{Fe(CN)}_6]_2$  , detto *azzurro di Turnbull* ), secondo la reazione:



Aggiungendo alcune gocce di *acido cloridrico* sol. 1:3 si osserva che il precipitato non è solubile.

#### **Parte quarta: ricerca dello ione $\text{Fe}^{3+}$ :**

Si prende l'ultima provetta e alla soluzione si aggiunge una punta di spatolina di *tiocianato di potassio* (  $\text{KCNS}$  ); si agita e si osserva il formarsi di un precipitato color rosso-sangue di **tiocianato di ferro III** (  $\text{Fe(CNS)}_3$  ), secondo la reazione:



La contemporanea presenza degli ioni ricercati dimostra che la reazione è una *reazione in equilibrio*.

## Idrolisi salina

### Materiali occorrenti:

Ammonio cloruro - Ammonio acetato - Sodio cloruro - Sodio acetato - Rame solfato - Sodio carbonato - Potassio nitrato - Cartine all'indicatore universale - Vetreria.

### Richiami teorici:

Per **idrolisi salina** si intende una riassociazione completa o parziale di ioni di un sale in molecole che avviene quando detto sale deriva da una base e da un acido di differente forza o da una base e da un acido entrambi deboli.

### Esecuzione dell'esperienza:

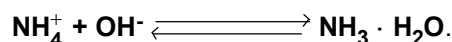
In tutte le quattro fasi si scioglie una spatolata del *sale* in 20/30 mL di *acqua* distillata posti in un becker; si immerge una cartina all'indicatore universale e si misura il pH.

#### **Parte prima: sale da acido forte e base debole: soluzione di $\text{NH}_4\text{Cl}$ :**

Nella soluzione sono presenti: molecole di  $\text{H}_2\text{O}$  indissociate e gli ioni:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ .

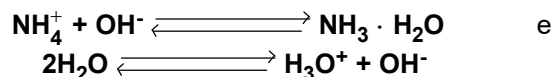
Gli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{Cl}^-$  non sono in grado di riassociarsi per dare una molecola di  $\text{HCl}$  in quanto trattasi di acido forte e, quindi, completamente dissociato ( $K_a = 1 \cdot 10^7 \text{ mol/L}$ ).

Tra gli ioni  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{OH}^-$  è possibile la reazione, in quanto  $\text{NH}_4\text{OH}$  è una base debole e, quindi poco dissociata ( $K_b = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$ ); per questo si ha l'equilibrio:



Questa reazione consuma  $\text{OH}^-$  e poiché  $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$ , delle molecole di  $\text{H}_2\text{O}$  si dissociano in  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  fino a portare la  $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$ .

Gli equilibri sono due:

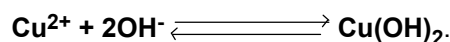


Si ha **pH < 7** per eccesso di ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  rispetto agli ioni  $\text{OH}^-$ .

In alternativa o a complemento possibile effettuare un'idrolisi di questo tipo utilizzando del *solfato di rame II*.

In questo caso, nella soluzione sono presenti: molecole di  $\text{H}_2\text{O}$  indissociate e gli ioni:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{OH}^-$ . Tra gli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$  non c'è possibilità di riassociazione in quanto  $\text{H}_2\text{SO}_4$  è un acido forte ( $K_a = 1 \cdot 10^3 \text{ mol/L}$ ) e, quindi, completamente dissociato.

Tra gli ioni  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{OH}^-$  è possibile la reazione, in quanto  $\text{Cu(OH)}_2$  è una base debole per cui si ha l'equilibrio:



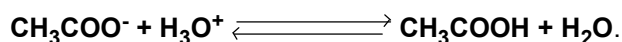
Anche qui molecole di  $\text{H}_2\text{O}$  si dissociano per portare la  $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$ ; esse non sono, tuttavia, sufficienti a ripristinare del tutto la neutralità, per cui si ha un **pH < 7**.

**Parte seconda: sale da acido debole e base forte: soluzione di CH<sub>3</sub>COONa:**

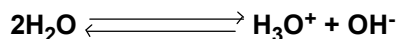
Nella soluzione sono presenti: molecole di H<sub>2</sub>O indissociate e gli ioni: Na<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>.

Tra gli ioni Na<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> non c'è possibilità di riassociazione in quanto NaOH è una base forte (K<sub>b</sub> = 5 mol/L) e quindi completamente dissociata.

Tra CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> e H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> si ha l'equilibrio:



Questa reazione fa diminuire il numero di H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> in soluzione, per cui si ha:



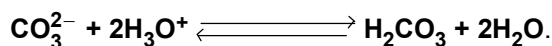
Il pH è >7 per eccesso di OH<sup>-</sup> rispetto H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

In alternativa o a complemento possibile effettuare un'idrolisi di questo tipo utilizzando *carbonato di sodio*.

Nella soluzione sono presenti molecole di H<sub>2</sub>O indissociate e gli ioni: Na<sup>+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>.

Tra gli ioni Na<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> non è possibile una riassociazione in quanto NaOH una base forte (K<sub>b</sub> = 5 mol/L) e quindi completamente dissociata.

Tra CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> si ha l'equilibrio:



Anche questa reazione fa diminuire il numero di H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> in soluzione, per cui si dissociano molecole di acqua per cercare di riportare la K<sub>w</sub> = 1·10<sup>-14</sup>; questo non è, tuttavia, sufficiente, per cui si ha un pH <7.

**Parte terza: sale da acido forte e base forte: soluzione di NaCl:**

Nella soluzione sono presenti: molecole di H<sub>2</sub>O indissociate e gli ioni: Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>.

Non è possibile alcuna riassociazione in quanto NaOH e HCl sono rispettivamente base ed acido forti e, quindi, completamente dissociati.

Il pH resta quindi neutro (=7).

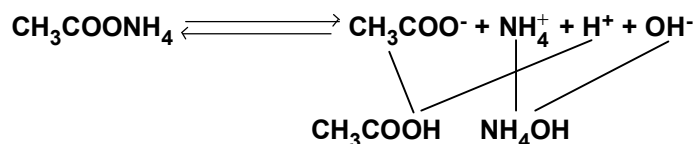
In alternativa o a complemento è possibile effettuare un'idrolisi di questo tipo utilizzando *nitrato di potassio*.

**Parte quarta: sale da acido debole e base debole: Soluzione di CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>:**

Nella soluzione sono presenti: molecole di H<sub>2</sub>O indissociate e gli ioni: CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup>.

L'acetato di ammonio in soluzione reagisce con H<sub>2</sub>O e per retrocessione ionica dà un po' di CH<sub>3</sub>COOH e un po' di NH<sub>4</sub>OH indissociati. Questi sono elettroliti deboli.

La reazione è:



In generale si può dire che un sale proveniente da una *base debole* e da un *acido debole* in soluzione acquosa si idrolizza e la soluzione reagisce acida, neutra o basica a seconda che l'acido sia meno debole, ugualmente debole o più debole della base.

## Titolazione acido-base

### Materiali occorrenti:

Buretta da 25 mL - Pipetta tarata da 10 mL - Idrossido di sodio sol. 0.1 M ( titolo esatto ) - Acido cloridrico sol. circa 0.05 M ( oppure ad altro titolo ) - Fenolftaleina sol. alcoolica 1 % .

### Richiami teorici:

Una titolazione acido-base ha lo scopo di determinare il **titolo**, ovvero la **concentrazione** di una soluzione di un acido (o di una base) misurando la quantità in volume di una base (o di un acido) a titolo noto che reagisce in modo completo con un volume noto della soluzione da titolare. In altre parole tale quantità di titolante si dice *stechiometricamente equivalente*. Il raggiungimento dell'equivalenza stechiometrica si evidenzia con il viraggio di un opportuno indicatore.

Prendiamo ad esempio un **acido** ed una **base** entrambi **monoprotici**, considerando  $V_1$  il *volume* della soluzione di *molarità* nota  $M$  impiegato per titolare un *volume*  $V_2$  di soluzione a *molarità* incognita  $M_x$ , si ha:

$$V_1 \cdot M = V_2 \cdot M_x \quad \text{da cui} \quad M_x = V_1 \cdot M / V_2 .$$

Quanto sopra è ovviamente valido anche nel caso di **acido** e **base** entrambi **diprotici** o **triprotici**. In caso di discordanza tra acido e base è necessario operare la necessaria correzione.

E' anche possibile riferirsi solo alle quantità di soluzioni utilizzate e, quindi, al numero di moli in esse presenti per mezzo della formula:

$$n_{\text{moli}} = M \cdot V_L \quad ( V_L = \text{volume in litri} ).$$

Tale valore è, come detto, uguale in entrambe le quantità di soluzioni per cui si può risalire alla molarità del titolato con una semplice proporzione.

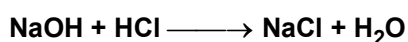
### Esecuzione dell'esperienza:

Per motivi didattici e per facilitare i calcoli, si ritiene opportuno operare con soluzioni aventi titoli non troppo diversi. Nell'esempio descritto, appunto, si utilizza un acido avente concentrazione circa la metà della base titolante. Questa deve essere, ovviamente, a titolo preciso e non deteriorata.

Si prelevano 10 mL di *acido cloridrico* utilizzando la pipetta tarata versandoli in una beuta da 250 mL. Alla soluzione si aggiungono circa 100 mL di *acqua distillata* e 3 o 4 gocce di soluzione di *fenolftaleina*. La soluzione appare del tutto incolore.

Si riempie con cura la buretta con la soluzione di *idrossido di sodio* 0.1 M e si inizia a farla defluire, goccia a goccia, nella beuta. Si agita quest'ultima per favorire un corretto mescolamento; al viraggio dell'indicatore al rosa si arresta il deflusso, rilevando la quantità di soluzione utilizzata.

La reazione è una neutralizzazione:



Al punto finale di titolazione il numero di *moli* deve essere numericamente uguale in entrambe le soluzioni, ovviamente in riferimento ai *volumi*.

Se, ad es. sono stati consumati 5 mL di *NaOH* sol. 0.1 M per neutralizzare i 10 mL di *HCl*, il titolo di quest'ultimo è dato dalla uguaglianza:

$$V_1 \cdot M = V_2 \cdot M_x ;$$

nel caso in esame si ha, quindi:

$$5 \cdot 0.1 = 10 \cdot x \quad \text{da cui} \quad x = 5 \cdot 0.1 / 10$$

$$M_x = 0.05$$

La soluzione di *acido cloridrico* ha, pertanto, titolo **0.05 M**.

Per una migliore comprensione del numero di moli che è entrato in equilibrio, è possibile riferirsi alle quantità di soluzioni utilizzate, per mezzo della già citata formula:

$$n_{\text{moli}} = M \cdot V_L$$

Con questa si ha:

$$n_{\text{moli}} = 0.1 \cdot 0.005$$

$$n_{\text{moli}} = 0.0005$$

Questo valore corrisponde al *numero di moli* presenti nella quantità di soluzione di *NaOH* usata, uguale al numero di *moli* presente nei 10 mL di *HCl*.

Perciò è possibile risalire alla sua concentrazione molare attraverso la proporzione:

$$0.0005 : 10 = x : 1000 \quad x = 1000 \cdot 0.0005 / 10$$

$$x = 0.05$$

La concentrazione dell'*acido cloridrico* è quindi confermata come **0.05 M**.

## Determinazione della curva di titolazione della reazione NaOH + HCl

### Materiali occorrenti:

pHmetro digitale - Buretta da 25 mL - Acido cloridrico sol. 0.1 M - Idrossido di sodio sol. 0.1 M - Vetreria.

### Richiami teorici:

L'esperienza riguarda una reazione di neutralizzazione di un acido forte con una base forte ed ha lo scopo di determinare la curva di titolazione, ovvero il grafico che rappresenta la variazione del pH della soluzione acida all'aggiunta di ioni OH<sup>-</sup>.

Intorno al **punto di equivalenza** ( **p.e.** ) si verifica una notevole variazione del pH ( **salto di pH** ) in quanto, vicino alla neutralità, ove si ha [OH<sup>-</sup>] [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] 10<sup>-7</sup> M, anche un piccolo eccesso di base o di acido provoca notevoli variazioni della concentrazione degli stessi ioni e, di conseguenza, del pH. L'eccesso di base o di acido ha, ovviamente, effetti tanto meno evidenti sul pH quanto maggiore è il valore di [OH<sup>-</sup>] o di [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] che si trovano in soluzione.

### Esecuzione dell'esperienza:

Si predispongono il *pHmetro*, opportunamente tarato con le soluzioni tampone, con le sonde lavate con acqua distillata. Si prelevano, con pipetta tarata, 10 mL di *acido cloridrico* sol. 0.1 M, facendoli sgocciolare accuratamente in un becker da 250 mL; ad essi si aggiungono 90 mL di *acqua* distillata. Nei 100 mL di soluzione così preparata si trovano **0.001 moli di HCl**.

Si riempie con cura, fino alla tacca zero, una buretta da 25 mL con la soluzione di *idrossido di sodio* 0.1 M e la si pone sul suo sostegno. Si mette il becker con l'acido sotto la buretta, si immergono le sonde del pHmetro, si attende un minuto circa al fine di compensare la temperatura e si rileva il valore del pH. Poiché la soluzione preparata è una soluzione 0.01 M di acido cloridrico, il valore di pH dovrà essere, nei limiti degli errori sperimentali, = 2 .

Si registra sul foglio di lavoro il valore reale di pH e si procede quindi allo sgocciolamento della soluzione basica, un mL alla volta, registrando ogni volta il valore di pH raggiunto. Per una ottimale misurazione, ad ogni intervallo, si agita per alcuni secondi la soluzione nel becker con un bacchetta ed attendere almeno 30 secondi per stabilizzare la lettura. Ovviamente le letture della buretta devono essere molto precise.

Da 9 ad 11 mL di NaOH sgocciolati è consigliabile effettuare letture ogni 0.2 / 0.3 mL al fine di poter cogliere precisamente il *punto di equivalenza* ( **pH = 7** ). Dopo si continua l'operazione, di mL in mL, fino alla quantità di 20 mL

Se le soluzioni sono a titolo preciso il p.e. si ritrova, ovviamente, molto vicino al valore di *10 mL*

Al termine dell'operazione si risciacquano ed asciugano le sonde del pHmetro e si ripone l'apparecchio.

Con i dati registrati è possibile ricavare il grafico dell'andamento della titolazione; in un foglio di carta millimetrata si disegnano i due assi cartesiani, ponendo nelle *ascisse* i mL di NaOH sol. 0.1 M sgocciolati e nelle *ordinate* i valori di pH rilevati. Si collegano i punti con la miglior retta possibile e, se tutto è andato correttamente, si può osservare un grafico simile a quello di seguito rappresentato.

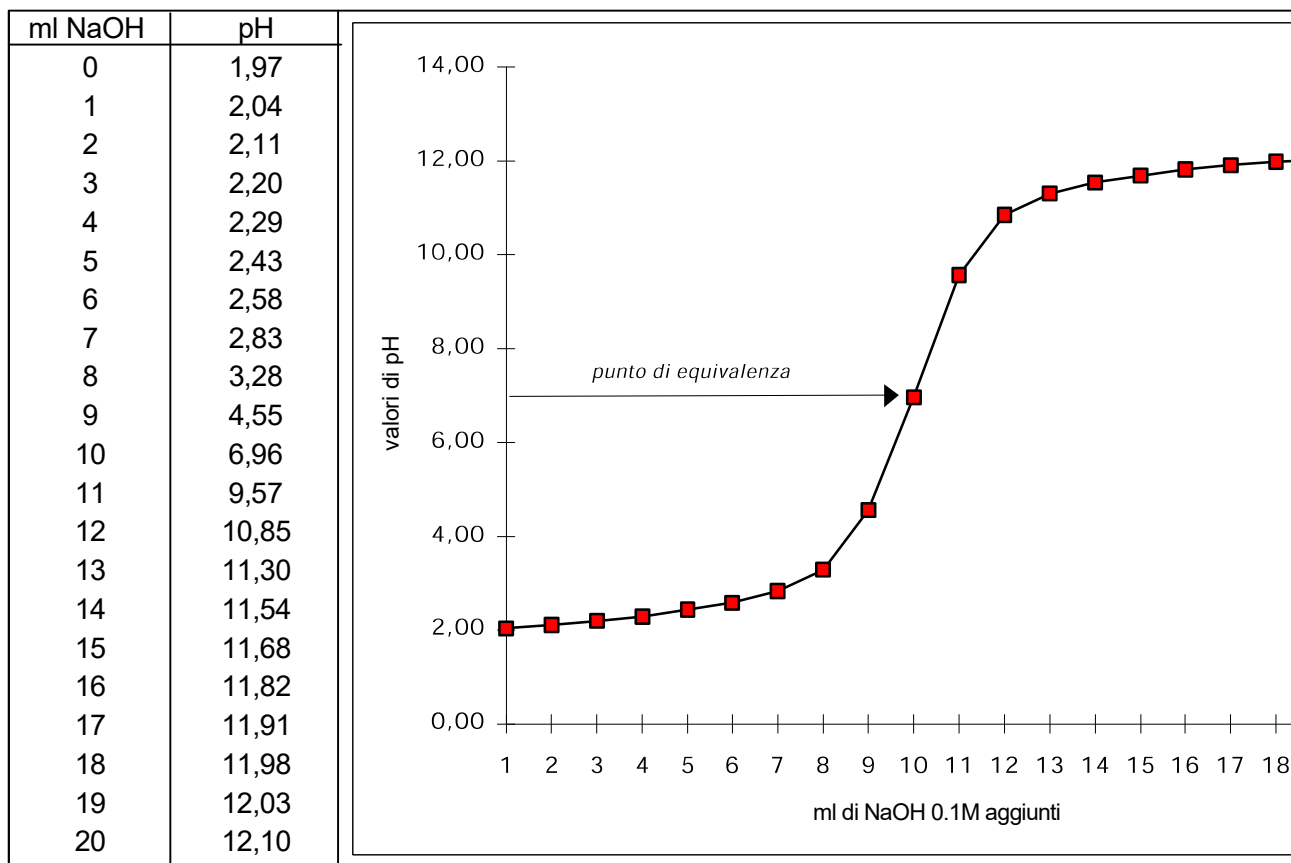
Disponendo di un computer, è possibile elaborare i dati attraverso l'uso di un foglio elettronico ( spreadsheet ), quale Lotus 123, Microsoft Excel 5.

Nella *colonna A* si dispongono le quantità di idrossido di sodio in mL, da 0 a 20, e *nella colonna B* i corrispondenti valori di pH; si stampa il foglio su carta. Con gli opportuni comandi si sceglie il grafico di tipo XY e si dichiarano i valori della colonna A come valori di X e quelli della colonna B come valori di Y; si aggiungono eventuali legende, si visualizza e si stampa il grafico ottenuto.

**Nota operativa:** la titolazione può essere, ovviamente effettuata, all'inverso, titolando l'idrossido di sodio 0.1 M con l'acido cloridrico 0.1 M. Qualora le soluzioni non fossero precise è necessario inserire i relativi fattori di correzione.



### Grafico della curva di titolazione della reazione NaOH + HCl



## Titolazione di una soluzione di aceto

### Materiali occorrenti:

Buretta da 50 mL - Aceto commerciale - Idrossido di sodio sol. 0.1 M - Fenolftaleina sol. 1 % - Vetreria.

### Esecuzione dell'esperienza:

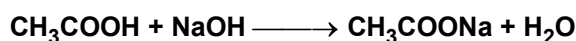
Si preleva, mediante pipetta tarata, un campione di 3 mL di *aceto* da titolare, versandolo nella beuta e diluendolo con ca. 100 mL di *acqua* distillata.

Si aggiungono 3 o 4 gocce di *fenolftaleina* sol. 1 % quale indicatore; la soluzione resta, come è noto, incolore.

Si riempie la buretta con la soluzione 0.1 M di *idrossido di sodio*; si procede alla titolazione, facendo defluire la soluzione goccia a goccia, agitando la beuta con cura.

Al punto di viraggio dell'indicatore si chiude il rubinetto della buretta e si annota la quantità di soluzione titolante consumata.

Tutto l'*acido acetico* presente nell'aceto di vino è stato, a quel punto, neutralizzato dall'*idrossido di sodio* secondo la reazione:



Secondo tale reazione *una mole di CH<sub>3</sub>COOH* viene neutralizzata da *una mole di NaOH* : al punto di equivalenza, segnalato dal viraggio dell'indicatore, il numero di moli presenti nella quantità di idrossido di sodio gocciolato è uguale al numero di moli di acido acetico presente nei 3 mL di aceto commerciale.

Supponiamo di aver impiegato **30 mL** di *NaOH* sol. 0.1 M per titolare il campione di **3 mL** di soluzione di *acido acetico* ( aceto commerciale ). Calcoliamo le moli presenti:

Con la formula  $n_{\text{moli}} = M \cdot V_L$  , ove  $V_L = \text{volume in litri}$  , si ha:

$$n_{\text{moli}} = 0.1 \cdot 0.030 \quad n_{\text{moli}} = 0.003$$

Ovvero, con la proporzione  $V_1 : M_1 = V_2 : M_x$  si ha:

$$1000 : 0.1 = 30 : x \quad x = 30 \cdot 0.1 / 1000 \quad x = 0.003 \text{ moli}$$

Tale valore corrisponde al numero di moli di *NaOH* nei 30 mL di soluzione 0.1 M ed al numero di moli di *CH<sub>3</sub>COOH* presenti nei 3 mL di aceto in analisi.

Da questo valore si può risalire al *titolo molare* dell'*acido acetico*, con la proporzione:

$$3 : 0.003 = 1000 : x \quad x = 1000 \cdot 0.003 / 3 \quad x = 1 \text{ M}$$

La soluzione di *acido acetico* ha titolo **1 M**.

E' possibile, poi, trasformare il valore molare in *concentrazione in g/L* moltiplicando il numero delle moli per la massa molecolare relativa dell'acido acetico ( ca. 60):

$$1 \cdot 60 = 60 \text{ g/l}$$

Nel caso specifico, essendo la *densità* di *CH<sub>3</sub>COOH* ca. = 1, la *concentrazione in volume* è del **60 ‰**, ovvero del **6 %** .

## Determinazione dell'acidità del succo di limone

### Materiali occorrenti:

Limone - Idrossido di sodio sol. 0.1 M - Fenolftaleina sol. 1% - Buretta da 50 mL - Filtri in carta - Vetreria.

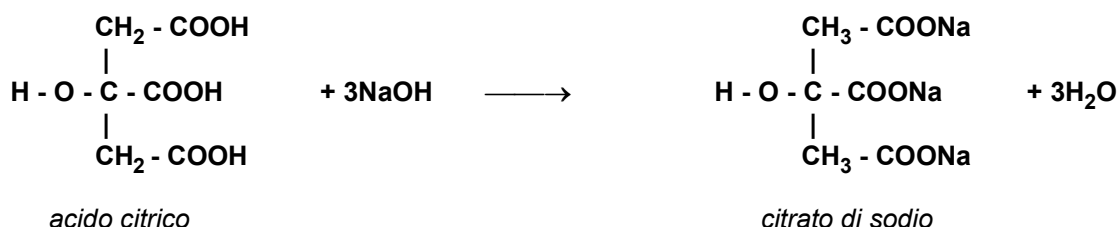
### Esecuzione dell'esperienza:

Si sprema completamente un *limone* in un becker da 100 mL. Si filtra il succo utilizzando un filtro rapido in carta ( ad es. *filtro a banda nera* o *filtro Wathman 113 o 91* ), se ne prelevano, con pipetta tarata o graduata, 2 mL versandoli in una beuta da 250 mL; si aggiungono 100 mL circa di *acqua* distillata e 3 o 4 gocce di *fenolftaleina* sol. 1% quale indicatore; la soluzione rimane, ovviamente, incolore.

Si riempie la buretta con 50 mL di *idrossido di sodio* sol. 0.1 M, si pone la beuta sotto il rubinetto e si procede alla titolazione, gocciolando lentamente il titolante ed agitando la beuta.

Al punto di viraggio al rosa-violetto dell'indicatore si chiude il rubinetto della buretta e si annota la quantità di *idrossido di sodio* sol. 0.1 M consumata.

A questo punto tutto l'*acido citrico* presente nel succo di limone è stato neutralizzato dall' *idrossido di sodio* con la reazione:



Come si vede per neutralizzare una mole di *acido citrico*, idrossiacido alifatico tricarbossilico, sono necessarie 3 moli di *idrossido di sodio*, per cui il numero di moli presenti nella quantità di *idrossido di sodio* gocciolata è 3 volte il numero di moli di *acido citrico* presenti nei 2 mL di succo di limone.

Si sono utilizzati 20 mL di *NaOH* sol. 0.1 M per titolare 2 mL di *succo di limone*; calcoliamo le moli presenti:

Con la formula:  $n_{\text{moli}} = M \cdot V_L$  si ha  $n_{\text{moli}} = 0.1 \cdot 0.02$  per cui,  $n_{\text{moli}} = 0.002$

ovvero, con la proporzione  $V_1 : M_1 = V_2 : M_x$  si ha:

$$1000 : 0.1 = 20 : x \quad x = 20 \cdot 0.1 / 1000 \quad x = 0.002$$

Il valore ricavato corrisponde al numero di moli presenti nei 20 mL di *idrossido di sodio* sol. 0.1 M, per cui il numero di moli di *acido citrico* presenti in 2 mL di *succo di limone* è 1/3 di tale valore, cioè  $n_{\text{moli}} = 0.00066$ .

Da questo valore si può risalire al titolo molare dell'acido citrico del succo di limone con la proporzione:

$$0.00066 : 2 = x : 1000 \quad x = 1000 \cdot 0.00066 / 2 \quad x = 0.33 \text{ M}$$

Il *succo di limone* è, quindi, una soluzione **0.33 M** di *acido citrico*.

E' possibile, poi, trasformare il valore molare in *concentrazione g/L* moltiplicando il numero di moli per la massa molecolare relativa dell'acido citrico (= 192.13):

$$0.33 \cdot 192.13 = 63.40 \text{ g/L} \quad \text{ovvero circa il } 6 \text{ \%}.$$

Infatti il *succo di limone* contiene circa il **6 %** di *acido citrico* e presenta una concentrazione idrogenionica circa  $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  che determina un  $\text{pH} = 2.8$ .

## Le Reazioni chimiche

### Materiali occorrenti:

Gli elementi ed i sali previsti nelle reazioni - Acido cloridrico sol. 1:3 - Acido solforico sol. 1:5 - Idrossido di sodio sol. 1 M e 8 M - Idrossido di ammonio sol. 25 % - Provetta con tubo di sviluppo (o microgeneratore di gas sec. Scarano) - Cartine indicatrici - Vetreria.

### Esecuzione dell' esperienza:

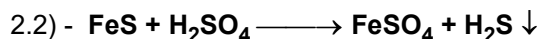
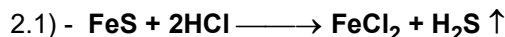
Tutte le soluzioni dei sali possono essere preparate al momento sciogliendo una punta di spatola in 2 o 3 mL di acqua distillata posta in una provetta.

Si fanno reagire alcuni mL delle soluzioni dei sali specificati nelle reazioni con i reagenti indicati e si osserva ciò che avviene.

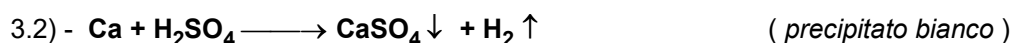
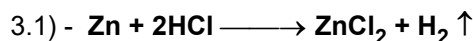
### Parte prima: reazioni di doppio scambio ( metatesi ) con precipitazione:

- 1.1) -  $\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} \longrightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{NaNO}_3$  ( precipitato bianco )
- 1.2) -  $\text{AgNO}_3 + \text{KI} \longrightarrow \text{AgI} \downarrow + \text{KNO}_3$  ( precipitato bianco )
- 1.3) -  $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{NaCl}$  ( precipitato bianco cristallino )
- 1.4) -  $\text{FeCl}_3 + 3\text{NH}_4\text{OH} \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NH}_4\text{Cl}$  ( precipitato rosso mattone )
- 1.5) -  $\text{FeSO}_4 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$  ( precipitato verde )
- 1.6) -  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NaOH} \longrightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( precipitato rosso mattone )
- 1.7) -  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NH}_4\text{OH} \longrightarrow 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$  ( precipitato bianco gelatinoso )
- 1.8) -  $3\text{CaCl}_2 + 2\text{Na}_3\text{PO}_4 \longrightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow + 6\text{NaCl}$  ( precipitato bianco )
- 1.9) -  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KI} \longrightarrow \text{PbI}_2 \downarrow + 2\text{KNO}_3$  ( precipitato giallo )
- 1.10) -  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \longrightarrow \text{PbCr}_2\text{O}_7 \downarrow + 2\text{KNO}_3$  ( precipitato arancio )
- 1.11) -  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \longrightarrow \text{PbCrO}_4 \downarrow + \text{KNO}_3$  ( precipitato giallo )
- 1.12) -  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{S} \longrightarrow \text{CuS} \downarrow + 2\text{NaNO}_3$  ( precipitato nero )
- 1.13) -  $\text{CdSO}_4 + \text{Na}_2\text{S} \longrightarrow \text{CdS} \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$  ( precipitato giallo )
- 1.14) -  $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{S} \longrightarrow \text{CuS} \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$  ( precipitato nero )
- 1.15) -  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2 \longrightarrow 2\text{NaCl} + \text{CaCO}_3 \downarrow$  ( precipitato bianco )
- 1.16) -  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{PbS} \downarrow$  ( precipitato nero )

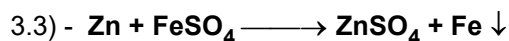
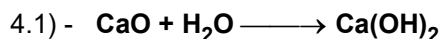
**Nota operativa:** in luogo del solfuro di sodio per precipitare i solfuri insolubili è possibile utilizzare l'acido solfidrico (  $\text{H}_2\text{S}$  ) prodotto, con la reazione 2.1 che segue, in una provetta o in un microgeneratore di gas di Scarano e fatto gorgogliare tramite un tubo di sviluppo nella soluzione che deve reagire.

**Parte seconda: reazioni di doppio scambio ( metatesi ) con sviluppo di gas:**

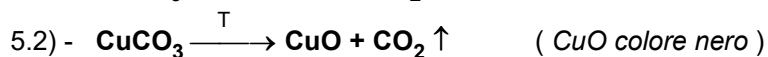
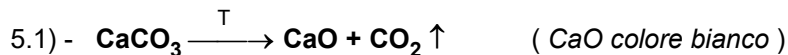
L'**acido solfidrico** (  $\text{H}_2\text{S}$  ) si riconosce dal caratteristico odore d'uovo marcio ed in quanto annerisce la cartina all'*acetato di piombo* [  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$  ], secondo la reazione 1.16.

**Parte terza: reazione di scambio semplice ( di spostamento ):**

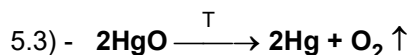
L' **idrogeno** si riconosce per combustione, infiammandolo con un fiammifero.

**Parte quarta: reazione di sintesi:**

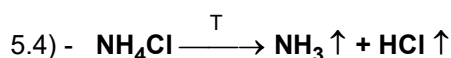
La formazione dell' idrossido di calcio si verifica osservando il suo comportamento basico con un qualsiasi indicatore (es. fenolftaleina, cartine, etc.)

**Parte quinta: reazioni di decomposizione:**

Le reazioni avvengono a temperatura elevata, circa 900 °C.



Operare con minima quantità di ossido in un tubicino da saggio; il **mercurio** condensa sulle pareti dello stesso.



Porre una spatolata di *cloruro di ammonio* (  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ) in una provetta, inumidire due pezzetti di cartina all'indicatore universale e farli aderire alla parete della provetta uno in basso e l'altro più in alto ed in posizione opposta. Riscaldare la provetta al bunsen tenedola orizzontale; si osserverà la cartina posta in alto e verso il fondo divenire rossa per lo sviluppo di **acido cloridrico** (  $\text{HCl}$  ) e quella posta in basso e verso l'imbocco azzurra per lo sviluppo di **ammoniaca** (  $\text{NH}_3$  ).

## Le Reazioni di complessazione

### Materiali occorrenti:

Rame solfato II - Alluminio solfato - Argento nitrato sol. 0.1 M - Sodio cloruro - Ammoniaca sol. 1:3 - Idrossido di sodio sol. 4 M - Vetreria.

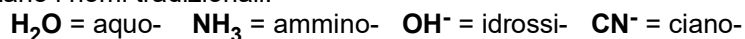
### Richiami teorici:

Per **composti di coordinazione** si intendono molecole (o ioni) in cui ad un atomo coordinatore sono legati dei gruppi atomici detti *ligandi*, in numero superiore al numero di ossidazione dell'atomo coordinatore. Tra l'atomo *coordinatore* e i *ligandi* si stabiliscono legami di tipo dativo detti **legami di coordinazione**.

I **coordinatori** sono acidi di Lewis in quanto accettano "*lone pairs*" essendo, ad es. per i metalli di transizione, incompleti negli orbitali *d* e poiché tendono a raggiungere la configurazione più stabile. I più importanti sono, appunto, i *metalli di transizione*, ma anche elementi dei *gruppi A* (es. B, Al, Pb)

I **ligandi** sono donatori dei "*lone pairs*" e quindi sono basi di Lewis; possono essere ioni o molecole in grado di donare uno o più doppietti: H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO, Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>.

Per i più noti si utilizzano i nomi tradizionali:



Per **ioni complessi** si intendono ioni nei quali un catione coordina ligandi neutri (es. H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>) od anionici (es. Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>).

Particolare è la nomenclatura dei complessi. In caso di complessi con ligandi neutri, ad ogni ligando si attribuisce un prefisso indicante il numero:

Es. **Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>** : tetra-ammino-rame      **Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>2+</sup>** : esa-aquo-nichelio.

In caso di complessi con ligandi anionici si attribuisce al coordinatore il suffisso **-ato** se poliatomico od **-uro** se monoatomico, e lo si fa precedere dal nome e dal numero dei ligandi:

Es. **[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl** di-ammino-argento cloruro    **K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]** potassio esa-ciano-ferrato III  
**Na[Al(OH)<sub>4</sub>]** sodio tetra-idrossi-alluminato.

### Esecuzione dell'esperienza:

1)-  $\text{Cu}^{2+} \text{SO}_4^{2-} + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$  ione cuprotetrammino  
azzurro blu  
 Usare una soluzione diluita di CuSO<sub>4</sub> ed una soluzione 1:3 di NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O.

2)-  $\text{Ag}^+ \text{Cl}^- + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$  ione diamminoargento  
insolubile solubile  
 La soluzione di NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O deve essere concentrata 1:3.

3)-  $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \longrightarrow [\text{Al}(\text{OH})_4]^- + \text{Na}^+$  ione tetraidrossialuminato  
insolubile solubile  
 L'idrossido di sodio deve essere in soluzione 4 o 8 M, il solfato di alluminio in soluzione diluita e l'ammoniaca in soluzione 1:3.

**Nota operativa:** il *cloruro di argento* ( *AgCl* ) se non disponibile può essere preparato con la reazione:  
 $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 \longrightarrow \text{NaNO}_3 + \text{AgCl} \downarrow$

l'*idrossido di alluminio* [ *Al(OH)<sub>3</sub>* ] se non disponibile può essere preparato con la reazione:  
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

## Reazioni di Ossidoriduzione in beckers

### Materiali occorrenti:

N.16 beckers da 100 mL - 1 lastrina di argento - 4 lastre di rame, 4 di piombo, 4 di zinco - Nitrati di argento, rame II, piombo, zinco - Acido cloridrico sol. 37 % - Vetreria.

### Esecuzione dell'esperienza:

#### Parte prima: redox in beckers:

Disporre i beckers in quattro file. Porre nei quattro beckers della prima fila alcuni mL di soluzione di *nitrato d'argento* sol. 0.1M ( oppure alcuni cristalli del sale ) e diluire con 40/50 mL di *acqua* distillata.

Preparare, nel modo descritto, soluzioni degli altri sali, ponendo nella seconda fila il *nitrato di rame II*, nella terza il *nitrato di piombo*, e nella quarta fila il *nitrato di zinco* ( vedere fig. 1 ).

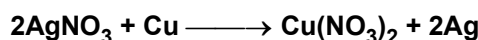
#### 1.1 - Beckers con nitrato d'argento:

Si prende una laminetta di ciascun metallo e la si immerge nei beckers contenenti la soluzione di  $AgNO_3$  e si osserva ciò che accade.

La lamina di *argento* non dà segni di alcuna reazione.

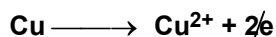
La lamina di *rame*, immersa nel secondo becker, si ricopre subito di una polvere nerastra, mentre lentamente si consuma. La soluzione, nel contempo, diviene azzurrina.

Questo indica chiaramente che il *rame* si è ossidato a  $Cu^{2+}$  mentre  $Ag^+$  si è ridotto ad **argento** metallico, secondo la reazione:

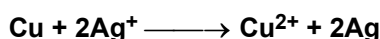
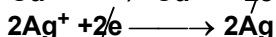


In forma ionica:

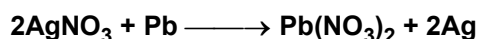
ossidazione



riduzione

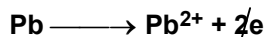


La lamina di *piombo*, immersa nel terzo becker si ricopre anch'essa di polvere nerastra, consumandosi lentamente. Il *piombo* si è ossidato a  $Pb^{2+}$  mentre l' $Ag^+$  si è ridotto ad **argento** secondo la reazione:

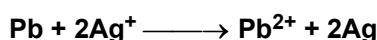
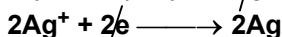


In forma ionica:

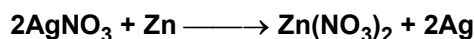
ossidazione



riduzione

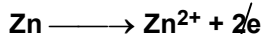


Nel quarto becker si immerge la lamina di *zinco* che ha un identico comportamento. Infatti lo *zinco* si è ossidato a  $Zn^{2+}$  mentre lo ione  $Ag^+$  si è ridotto ad **argento** elementare, secondo la reazione

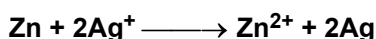
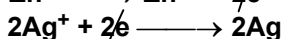


In forma ionica:

ossidazione



riduzione

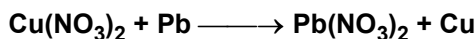


### 1.2 - Beckers con nitrato di rame:

Si prende una laminetta per ciascun metallo e la si immerge nei beakers della seconda fila.

Si nota subito che le lamine di *argento* e di *rame* non danno luogo ad alcuna reazione ossidoriduttiva.

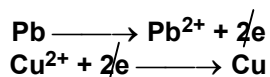
La lamina di *piombo*, immersa nel terzo becker si ricopre di una polvere scura, mentre la soluzione azzurra, lentamente, si scolora: il *piombo* si è ossidato a  $\text{Pb}^{2+}$  mentre  $\text{Cu}^{2+}$  si è ridotto a **rame**, secondo la reazione:



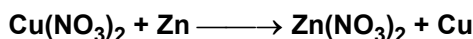
In forma ionica:

ossidazione

riduzione



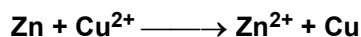
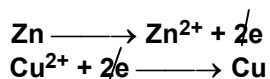
La lamina di *zinco* immersa nel quarto becker, si ricopre velocemente di polvere scura, mentre la soluzione azzurra, lentamente, si scolora: lo *zinco* si è ossidato a  $\text{Zn}^{2+}$  mentre  $\text{Cu}^{2+}$  si è ridotto a **rame** metallico, secondo la reazione:



In forma ionica:

ossidazione

riduzione

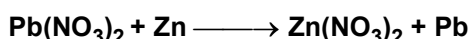


### 1.3 - Beckers con nitrato di piombo:

Si prende una laminetta per ciascun metallo immergendola nei beakers della terza fila:

Si può subito notare che le lamine di *argento*, *rame* e *piombo* non subiscono alcun processo ossidoriduttivo.

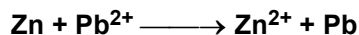
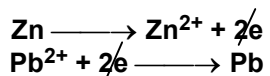
La lamina di *zinco*, invece, si ricopre di una polvere nerastra, mentre lentamente si consuma: lo *zinco* si è ossidato a  $\text{Zn}^{2+}$  mentre  $\text{Pb}^{2+}$  si è ridotto a **piombo** metallico, secondo la reazione:



In forma ionica:

ossidazione

riduzione

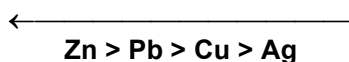


### 1.4 - Beckers con nitrato di zinco:

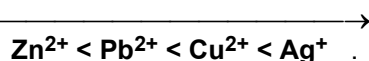
Si prende una laminetta per ciascun metallo e la si immerge nei beakers della quarta fila:

Si nota che tutte le lamine non mostrano alcuna reattività con la soluzione, a significare che alcun processo ossidoriduttivo è in atto.

Dalle esperienze è possibile costruire una scala della tendenza di un elemento ad ossidarsi:



e, ovviamente, una scala della tendenza di un elemento a ridursi:





**Parte seconda: reattività dell'idrogeno:**

E' possibile determinare il livello di reattività dell' *idrogeno* nei confronti dei metalli precedenti.

A tale scopo si prendono 4 lastre dei metalli e le si immergono, in successione, in una soluzione di *acido cloridrico* 37 %, osservando ciò che avviene ( *figura n.2* ).

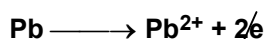
Le lastre di *argento* e di *rame* restano inalterate, a significare che nessun processo ossidoriduttivo è avvenuto.

La lastra di *piombo*, opportunamente pulita con cartavetro, reagisce lentamente consumandosi e sviluppando sulla superficie bollicine di gas; il *piombo* si ossida a  $\text{Pb}^{2+}$  mentre  $\text{H}^+$  si è ridotto ad **idrogeno** elementare, con formazione immediata di una molecola di  $\text{H}_2$ , con la reazione:

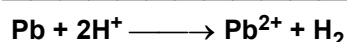
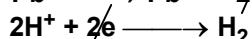


In forma ionica:

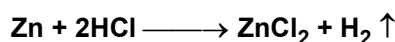
*ossidazione*



*riduzione*

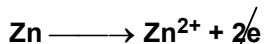


La lastra di zinco subisce un processo analogo, ma più veloce, con evidente sviluppo di gas e rapido consumarsi del metallo; in questo caso lo *zinco* si è ossidato a  $\text{Zn}^{2+}$  mentre  $\text{H}^+$  si è ridotto ad **idrogeno** elementare, con formazione subitanea di una molecola di  $\text{H}_2$ , secondo la reazione:

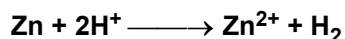
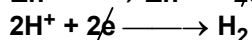


In forma ionica:

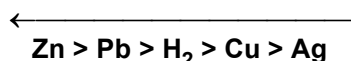
*ossidazione*



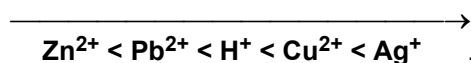
*riduzione*



Dai dati sperimentali ottenuti è possibile inserire l'idrogeno nella scala della tendenza ad ossidarsi:



















ed in quella della tendenza a ridursi:



Per conferma è possibile far gorgogliare dell' *idrogeno* prodotto dalla reazione dello *zinco* con *HCl* in una provetta con tubo di sviluppo, nei beakers contenenti le quattro soluzioni degli ioni *argento*, *rame*, *piombo* e *zinco* ( *figura n.3* ); si osserva che  $\text{Ag}^+$  e  $\text{Cu}^{2+}$  si riducono precipitando sotto forma di polvere metallica di **argento** e **rame**, con contemporanea ossidazione di  $\text{H}^+$  ad **idrogeno** elementare, secondo la reazione già vista, mentre *Zn* e *Pb* non si riducono affatto.

Figura 1

## Metalli in lamine

	Ag	Cu	Pb	Zn
Ag <sup>+</sup>				
Cu <sup>2+</sup>				
Pb <sup>2+</sup>				
Zn <sup>2+</sup>				

Cationi in soluzione



Figura 2

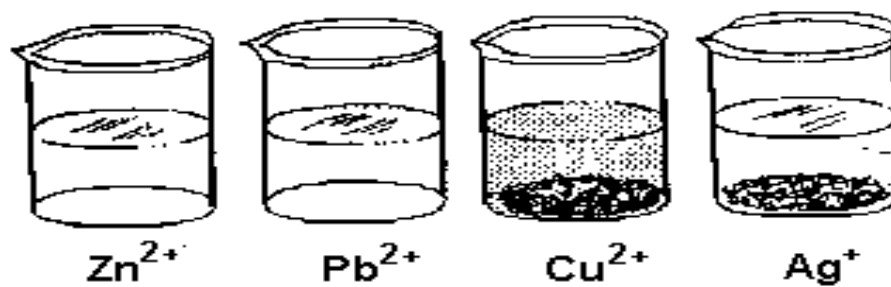


Figura 3

## Le reazioni di ossidoriduzione

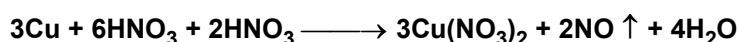
### Materiali occorrenti:

Elementi e composti previsti dalle esperienze - Acido nitrico sol. 65 % e 1:3 - Acido cloridrico sol. 1:3 - Idrossido di sodio sol. 4 M - Acqua ossigenata sol. 20/30 % - Saldia d'amido - Fenolfaleina sol. 1 % - Vetreria.

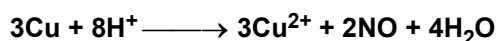
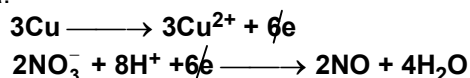
### Esecuzione dell'esperienza:

Le soluzioni dei sali utilizzati sono, quando indicato, a titolo indicativo e possono anche essere preparate al momento, sciogliendo una punta di spatola di sale in una provetta con acqua distillata.

#### 1) - Reazione tra l'acido nitrico diluito ed il rame:

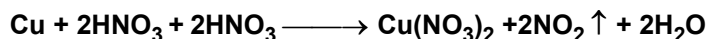


ovvero, in forma ionica:

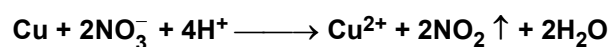
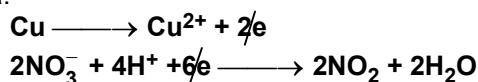


Si tratta una piccola quantità di *rame* ( *Cu* ) con alcuni mL di *acido nitrico* ( *HNO<sub>3</sub>* ) sol. 1:3. Si osserva lo sviluppo di un gas di colore bruno, il **biossido di azoto** ( **NO<sub>2</sub>** ), dovuto alla immediata reazione dell'*ossido di azoto* ( *NO* ) con l'*O<sub>2</sub>* dell'aria (  $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2 \uparrow$  ); contemporaneamente si forma una soluzione azzurra di **nitrato di rame II** [ **Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** ].

#### 2) - Reazione tra l'acido nitrico concentrato ed il rame:



ovvero, in forma ionica:

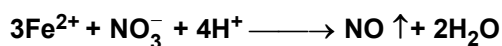
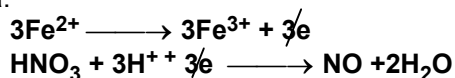


Si opera come nell'esperienza precedente, utilizzando *acido nitrico* ( *HNO<sub>3</sub>* ) sol. 65 %. Si ha sviluppo di **biossido di azoto** ( **NO<sub>2</sub>** ) e formazione di una soluzione azzurra di **nitrato di rame II** [ **Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>** ].

#### 3) - Ossidazione del Ferro II a Ferro III da parte dell'acido nitrico:



ovvero, in forma ionica:



Si preparano due provette contenenti ciascuna una punta di spatola di *solfo di ferro II* ( $FeSO_4$ ) e 2 o 3 mL di *acqua* distillata; si prepara anche una provetta contenente una punta di spatola di *solfo di ferro III* [ $Fe_2(SO_4)_3$ ] e 2 o 3 mL di *acqua* distillata.

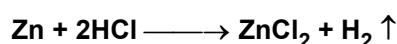
Una delle provette con la soluzione di ioni  $Fe^{2+}$  e quella con gli ioni  $Fe^{3+}$  servono da "bianco" e si riconoscono precipitando i rispettivi idrossidi con  $NaOH$  sol. 4 M; l'*idrossido di ferro II* [ $Fe(OH)_2$ ] presenta il caratteristico color verde mela mentre l'*idrossido di ferro III* [ $Fe(OH)_3$ ] un color rosso mattone.

Si procede alla reazione di ossidoriduzione ponendo nella restante provetta con la soluzione di *solfo di ferro II* 1 o 2 mL di *acido nitrico* sol. 1:2 e si riscalda con attenzione.

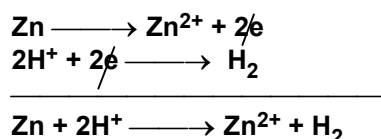
A reazione avvenuta si evidenzia l'avvenuta ossidazione di  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$  precipitando con  $NaOH$  4 M l'*idrossido di ferro III* che presenta, come visto nel "bianco" un colore rosso mattone.

Per le reazioni di precipitazione descritte vedere la scheda "Le reazioni chimiche".

#### 4) - Ossidazione dello zinco ad opera dell'acido cloridrico:

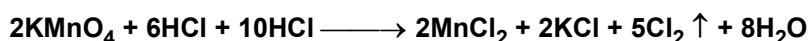


ovvero, in forma ionica:



Si pone poco *zinco* ( $Zn$ ) in una provetta e lo si fa reagire con alcuni mL di *acido cloridrico* ( $HCl$ ) sol. 1:2. Si evidenzia un imponente sviluppo di **idrogeno** ( $H_2$ ), che è possibile riconoscere per la sua elevata infiammabilità, avvicinando, con cautela, un fiammifero alla bocca della provetta. Al termine della reazione resterà una soluzione acquosa di **cloruro di zinco** ( $ZnCl_2$ ).

#### 5) - Riduzione del manganese VII a manganese II ad opera dell'acido cloridrico:

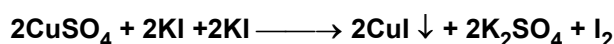


ovvero, in forma ionica:

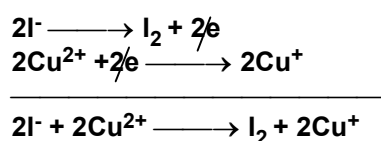


Si pongono 2 o 3 mL di soluzione diluita, ad es. 0.01 M, di *permanganato di potassio* ( $KMnO_4$ ) in una provetta; a questi si aggiunge 1 mL circa di *acido cloridrico* ( $HCl$ ) sol. 1:2 e si agita con cautela. Dopo pochi secondi la soluzione viola, caratteristica del *manganese VII* scolorirà fino a divenire quasi incolore o debolmente rosa, indicando la riduzione a **manganese II**. La contemporanea ossidazione di  $Cl^-$  a **cloro** ( $Cl_2$ ) elementare sarà, per contro, difficilmente evidenziabile se non per l'odore tipico del gas.

#### 6) - Reazione tra il solfato di rame e lo ioduro di potassio:

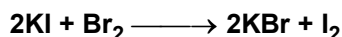


ovvero, in forma ionica:

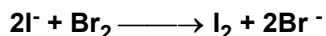
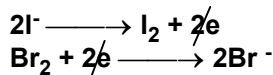


Si fanno reagire alcuni mL delle due soluzioni, ad esempio a titolo 0.1 M, in una provetta. Si nota subito il formarsi di un precipitato bruno di **CuI**, **ioduro di rame II** per riduzione del  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$ . Lo **iodio** elementare che si forma nella contemporanea ossidazione da  $\text{I}^-$  resta in soluzione. La presenza dello stesso sarà facilmente evidenziabile aggiungendo alcune gocce di *salda d'amido* ed agitando energicamente la provetta: in breve apparirà la tipica colorazione bluastra, indicante la presenza di iodio.

### 7) - Reazione tra ioduro di potassio e bromo in soluzione:

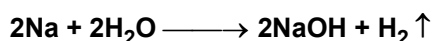


ovvero, in forma ionica:

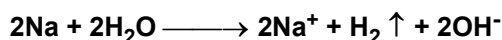
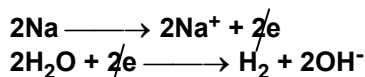


Si fanno reagire, in una provetta, 1 o 2 mL di *ioduro di potassio* ( $\text{KI}$ ), ad es. a titolo 0.1 M, con altrettanta soluzione acquosa satura di *bromo* ( $\text{Br}$ , *acqua di bromo*) che presenta un caratteristico colore bruno. Il cambiamento di colore dell'acqua di bromo indicherà l'avvenuta riduzione a  $\text{Br}^-$ . L'ossidazione di  $\text{I}^-$  ad **iodio** ( $\text{I}_2$ ) elementare sarà evidenziabile aggiungendo alcune gocce di *salda d'amido*.

### 8) - Ossidazione del sodio ad opera dell' acqua:

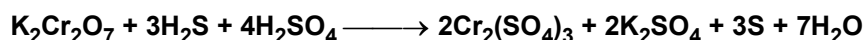


ovvero, in forma ionica:

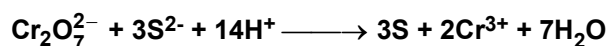
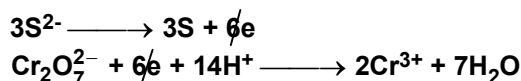


Si riempie un becker da 250 mL di *acqua* e si pone nello stesso un pezzettino di *sodio*, coprendo con una reticella amiantata. La reazione sarà molto veloce e, a causa del calore che si sviluppa, non è da escludersi che l'**idrogeno** ( $\text{H}_2$ ) possa incendiarsi. La formazione di **idrossido di sodio** ( $\text{NaOH}$ ) in soluzione può essere messa in risalto con un indicatore, ad esempio, con alcune gocce di *fenolftaleina*, che virerà al colore viola.

### 9) - Riduzione del cromo VI a cromo III ad opera dell'acido solfidrico:

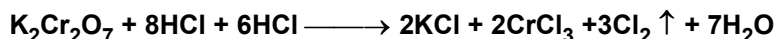


ovvero, in forma ionica:

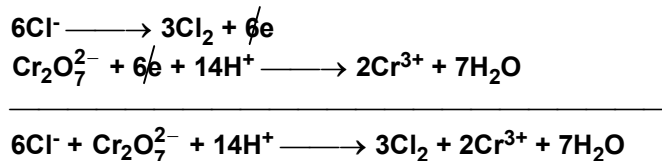


Si pongono alcuni cristalli di *bicromato di potassio* ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) in una provetta con 3 o 4 mL di acqua distillata; si aggiunge 1 mL circa di acido solforico sol. 95%. Si prepara, come di consueto, l'*acido solfidrico* ( $\text{H}_2\text{S}$ ) trattando, in una provetta con tubo di sviluppo o in un microgeneratore di gas, *solfuro di ferro* con *acido cloridrico* in sol. 1:2. Si immerge il tubo di sviluppo nella soluzione di *bicromato* facendo gorgogliare il gas; dopo alcuni secondi, si osserva il cambiamento del colore della soluzione dall'arancio, colore dato dallo ione  $\text{Cr}^{6+}$  al verde chiaro, colore tipico dello ione  $\text{Cr}^{3+}$ . La soluzione risulta intorbidita per la formazione dello **zolfo** ( $\text{S}$ ) elementare ottenuto dall'ossidazione dello ione  $\text{S}^{2-}$ .

10) - Riduzione del cromo VI a cromo III ad opera dell'acido cloridrico:

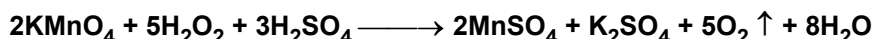


ovvero, in forma ionica:

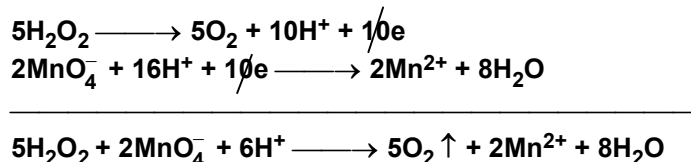


Si pongono alcuni cristalli di *bicromato di potassio* ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) in una provetta con 3 o 4 mL di acqua distillata; si aggiunge 1 mL circa di *acido cloridrico* ( $\text{HCl}$ ) sol. 1:3. Si agita con cura e dopo alcuni secondi si osserva il cambiamento del colore della soluzione dall'arancio, colore dato dallo ione  $\text{Cr}^{6+}$  al verde chiaro, colore tipico dello ione  $\text{Cr}^{3+}$ . La contemporanea ossidazione di  $\text{Cl}^-$  a **cloro** ( $\text{Cl}_2$ ) elementare sarà, per contro, difficilmente evidenziabile se non per l'odore tipico del gas.

11) - Riduzione del manganese VII a manganese II ad opera dell'acqua ossigenata:

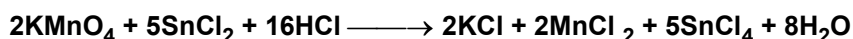


ovvero, in forma ionica:

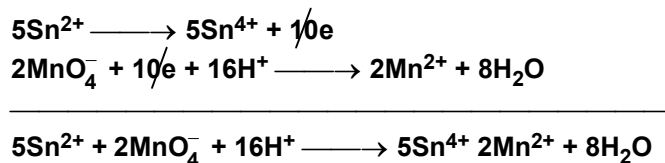


Si pongono in una provetta 3 o 4 mL di *permanganato di potassio* ( $\text{KMnO}_4$ ) sol. 0.01 M; si aggiunge 1 mL circa di *acido solforico* ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) sol. 95 % . Si lascia raffreddare per alcuni secondi e si aggiunge 1 mL circa di *acqua ossigenata* ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) sol. 20/30 % . Si agita ed in breve si osserva il viraggio del colore della soluzione dal viola, dato dal  $\text{Mn}^{7+}$  al bruno molto chiaro, quasi incolore, tipico dello ione  $\text{Mn}^{2+}$ . Nel contempo si osserva lo sviluppo di **ossigeno** ( $\text{O}_2$ ) dovuto all'ossidazione di  $\text{H}_2\text{O}_2$  .

12) - Riduzione del manganese VII a manganese II ad opera del cloruro di stagno II:



ovvero, in forma ionica:



Si pongono in una provetta 3 o 4 mL di *permanganato di potassio* ( $\text{KMnO}_4$ ) sol. 0.01 M; si aggiunge 1 mL circa di *acido cloridrico* ( $\text{HCl}$ ) sol. 1:3 . Si lascia raffreddare per alcuni secondi e si aggiunge una punta di spatola di *cloruro di stagno II* ( $\text{SnCl}_2$ ) . Si agita ed in breve si osserva il viraggio del colore della soluzione dal viola, dato dal  $\text{Mn}^{7+}$  al bruno molto chiaro, quasi incolore, tipico dello ione  $\text{Mn}^{2+}$ . L'ossidazione dello ione  $\text{Sn}^{2+}$  a  $\text{Sn}^{4+}$  può essere evidenziata con l'analisi proposta nell' esperienza " *Verifica dell'equilibrio chimico in una reazione* " .

## Ossidazione e riduzione dell'oro

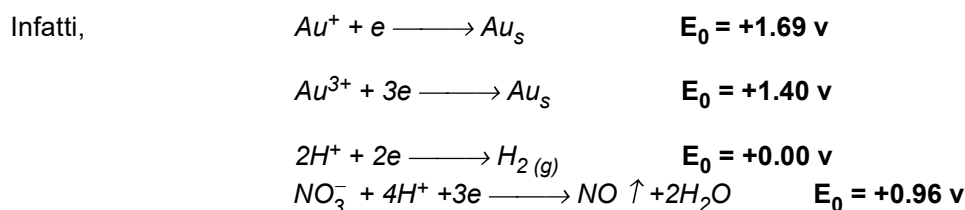
### Materiali occorrenti:

Oro - Acido nitrico sol. 65 % - Acido cloridrico sol. 37 % - Cloruro di stagno II cristallino - Vetreria.

### Richiami teorici:

L'oro è un metallo prezioso estremamente stabile; esso infatti non può essere ossidato dai normali acidi, quali l'*acido cloridrico* o l'*acido nitrico*, a causa del suo elevato potenziale elettrochimico.

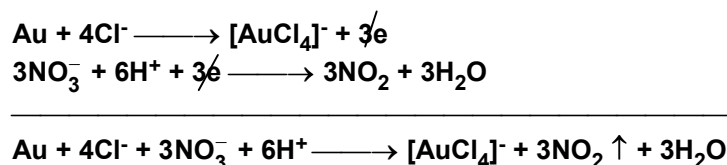
Per l'oro sono possibili due stati di ossidazione  $\text{Au}^{3+}$ , il più comune ed  $\text{Au}^+$ ; in entrambi i casi i potenziali sono superiori a quelli propri dell'acido nitrico e dell'acido cloridrico:



L'**ossidazione** dell'oro può, però, avvenire per azione di una miscela, in proporzioni di 1:3 tra gli stessi *acido nitrico* ed *acido cloridrico* concentrati; la miscela è detta **acqua regia**.

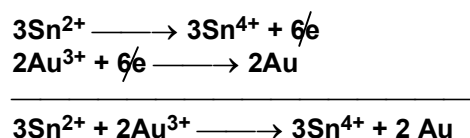
In questa miscela l'*acido nitrico* funge da ossidante mentre gli ioni  $\text{Cl}^-$  dell'*acido cloridrico* formano con gli ioni  $\text{Au}^{3+}$  dei **complessi cloroaurici**  $[\text{AuCl}_4]^-$ . Il complesso toglie gli ioni  $\text{Au}^{3+}$  dalla soluzione e contemporaneamente l'*acido nitrico* ne ossida degli altri dal metallo; questo, nonostante la  $K_{\text{eq}}$  della reazione sia sfavorevole, porta tuttavia alla completa solubilizzazione dell'oro.

La reazione ionica che avviene è:



La **riduzione** dello ione  $\text{Au}^{3+}$  è possibile ad opera del *cloruro di stagno II*. Infatti alcune gocce di soluzione di  $\text{SnCl}_2$  in una soluzione di *cloruro aurico* danno un precipitato di **oro colloidale** dicroico, bruno al riflesso ed azzurro-verdognolo per trasparenza, detto **porpora di Cassius**.

La reazione ossidoriduttiva è:



### **Esecuzione dell'esperienza:**

#### **Parte prima: ossidazione dell'oro con acqua regia:**

Si prepara una quantità minima di *acqua regia* versando in un becker da 100 mL 30 mL di *acido cloridrico* sol. 37 %; a questi si aggiungono, utilizzando una pipetta, lentamente e con attenzione, 10 mL di *acido nitrico* sol. 65 %. Si mescola con una bacchetta in vetro e si lascia riposare per alcuni minuti.

Si pone in una provetta il campione di *oro*, eventualmente anche oro commerciale 750 ‰, ed in essa si versa una quantità sufficiente di *acqua regia*; si attende fino a completa solubilizzazione dell'oro.

La soluzione risultante, di colore debolmente giallo, è una soluzione fortemente acida di  $[\text{AuCl}_4]^-$ ; questa soluzione potrà essere utilizzata per la fase successiva.

#### **Parte seconda: riduzione di $\text{Au}^{3+}$ ad Au per opera del cloruro di stagno II:**

Si prepara una provetta contenente 4 o 5 mL di *acqua* distillata; in essa si versano con una pipetta 1 mL circa della soluzione acida di  $[\text{AuCl}_4]^-$  ed una punta di spatolina di *cloruro di stagno II* ( $\text{SnCl}_2$ ); si agita ed in breve si osserva il formarsi dell' **oro colloidale** ( **porpora di Cassius** ) dall'aspetto dicroico, bruno al riflesso ed azzurro-verdognolo per trasparenza.

Nel caso si sia esagerato con la quantità di ione cloroaurico si osserverà una colorazione nerastra, per cui sarà necessario ripetere l'esperienza con una quantità minore di reagente.

**Nota operativa:** l' *acqua regia* è abbastanza instabile, per cui è necessario prepararla al momento dell'esperienza in piccole quantità.

La quantità di *oro* necessaria è assai modesta; l'autore ha utilizzato una maglia rotta di catenina, per di più non massiccia, per produrre 10 mL circa di soluzione cloroaurica.



## Il processo alluminotermico

### Materiali occorrenti:

Ossido di ferro III - Alluminio in polvere fine - Magnesio in nastrino - Refrattario o mattone - Calamita - Vetreria.

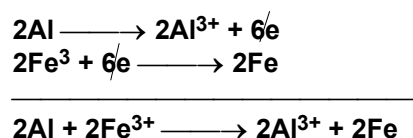
### Richiami teorici:

Si tratta di una semplice reazione redox che, innescata dal calore, risulta, a compimento, fortemente esotermica. In essa si ha lo spostamento del *ferro* dal suo ossido ( *riduzione* ), con formazione di goccioline di metallo fuso, ed ossidazione dell'*alluminio* ad  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , che ha l'aspetto di solido biancastro.

La reazione che avviene è la seguente:



ovvero, in forma ionica:



Questa reazione è alla base di una importante applicazione pratica, il **processo alluminotermico**; questo veniva, un tempo, utilizzato per la saldatura delle rotaie ferroviarie. La miscela, chiamata **termite**, era anche alla base di alcuni tipi di bombe incendiarie.

### Esecuzione dell'esperienza:

In una capsula di porcellana si mescolano con cura 1 g. di *alluminio* in polvere e 3 g. di *ossido di ferro III*. Quando la miscela è omogenea la si dispone su un mattone o su un refrattario, formando un piccolo mucchio nel quale si inserisce il nastrino di *magnesio*, che ha la funzione di innesco.

Si incendia il nastrino di magnesio e, a distanza di sicurezza, si osserva la reazione che velocemente procede con un bagliore e con forte sviluppo di calore.

Dopo aver lasciato raffreddare per alcuni secondi, si osservano i prodotti di reazione; questi, se tutto è proceduto correttamente, appaiono come masserelle grigiastre di **ossido di alluminio** e palline scure di **ferro**.

Disponendo di una piccola calamita è possibile riconoscere il ferro in quanto verrà da questa attratto.

**Nota operativa:** per un buon esito dell'esperienza è necessario utilizzare quantità stechiometriche dei reagenti, ricordando che il PM di Al è di 26.98 e quello di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  è di 159.69. Il rapporto deve essere sempre di 1:3.

## La pila Daniell

### Materiali occorrenti:

Lamine di rame, zinco, magnesio - Soluzioni 0.1 M di solfato di rame II, solfato di zinco, solfato di magnesio - Soluzione concentrata di cloruro di ammonio - Voltmetro - Tester - Cavi di collegamento - Vetreteria.

### Richiami teorici:

Le *ossidazioni* consistono in un flusso di elettroni dall'elemento meno elettronegativo a quello più elettronegativo; tale flusso altro non è che *energia elettrica*. Se teniamo separate le due semireazioni in modo tale che il flusso compia un percorso esterno al sistema di reazione, è possibile trasformare l'energia in *lavoro*.

Il lavoro svolto dal flusso di elettroni si chiama **f.e.m.** ( **forza elettromotrice** ) o **potenziale elettrico**.

I sistemi che trasformano una redox in un potenziale si dicono **celle elettrochimiche** o **pile elettrochimiche**.

Una pila è formata da due elementi galvanici ( **semicelle** ) formati ognuno da una lamina metallica immersa in una soluzione salina dello stesso metallo.

I due elementi sono collegati da un *ponte salino* ( tubo ad U contenente una soluzione concentrata, ad es., di  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KNO}_3$  ) che permette la migrazione degli ioni al fine di mantenere elettricamente neutre le soluzioni senza il completo mescolamento delle stesse; tale evenienza farebbe, infatti, sì che gli ioni possano scambiarsi direttamente per contatto gli elettroni senza generare alcuna f.e.m.. Il ponte salino può essere sostituito da un *setto poroso* con la stessa funzione.

Le due *lamine metalliche* sono collegate con fili elettrici ad un circuito esterno comprendente un utilizzatore, in genere un *voltmetro* o un *multimetro*. Nel circuito passeranno gli elettroni partendo dall'elettrodo che ne possiede di più, ovvero quello della semicella ove si ha l'ossidazione ( **anodo** o **polo negativo** ), per giungere all'elettrodo della semicella ove si ha la riduzione ( **catodo** o **polo positivo** ). Attraverso il voltmetro o il multimetro è possibile misurare la *f.e.m.* generata.

Quando il sistema raggiunge l'equilibrio, il processo ha termine.

**Potenziale standard (  $E^0$  )**: si intende il potenziale di una redox che si svolge a 25 °C e a 1 atm. tra un elettrodo di un qualsiasi metallo in una soluzione 1 M di un suo sale ed un **elettrodo ad idrogeno**.

### Esecuzione dell'esperienza:

#### **Parte prima: cella Zn // Cu :**

Si pongono in un becker ca. 100 mL di soluzione 0.1 M di *solfato di rame* immergendo la lamina di *rame*. In un secondo becker si pone una identica quantità di *solfato di zinco* sol. 0.1 M immergendo la laminetta di *zinco*. Si collegano con due fili di diverso colore la lamina di rame all'ingresso positivo del voltmetro e la lamina di zinco all'ingresso negativo.

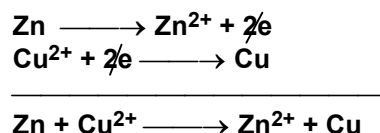
Si riempie completamente il tubo ad U di soluzione concentrata di *cloruro di ammonio*, tappando le due estremità con due batuffoli di cotone; il tubo serve, come detto, da *ponte salino*.

Si rovescia il ponte salino, controllando che vi sia continuità e si immergono i tubi nei due becker. Se tutto è stato fatto correttamente, sul voltmetro si può osservare una **f.e.m.** di **1.1 volts** circa.

Detta f.e.m. è data dalla differenza tra i potenziali dei due elettrodi:

$$E = E^0 (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^0 (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0.34 - (-0.76) = 1.1 \text{ volts}$$

La reazione di ossidoriduzione che si è verificata è la seguente:



Lo *zinco* funziona da **anodo** ( **polo negativo** ) e, quindi si ossida consumandosi, mentre il *rame* funziona da **catodo** ( **polo positivo** ) riducendosi e, quindi, aumentando di volume.

Se si dispone di un amperometro o di un multimetro, collegandolo al posto del voltmetro, è possibile misurare l'intensità della corrente.

#### Parte seconda: Cella Mg // Cu:

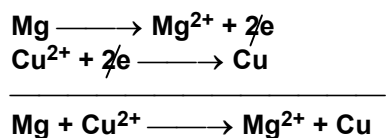
Si opera come nella fase seguente, sostituendo il becker della semipila Zn con un becker contenente 100 mL circa di soluzione 0.1 M di *solfato di magnesio* ed immergendo una lamina di *magnesio*.

Si osserverà una **f.e.m.** di circa **2.71 volts**.

Detta f.e.m. è data dalla differenza tra i potenziali dei due elettrodi:

$$E = E^0 (\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) - E^0 (\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}) = 0.34 - (- 2.37) = 2.71 \text{ volts}$$

La reazione di ossidoriduzione che si verifica è la seguente:



Il *magnesio* funziona da **anodo** ( **polo negativo** ) e, quindi si ossida consumandosi, mentre il *rame* funziona da **catodo** ( **polo positivo** ) riducendosi e, quindi, aumentando di volume.

Anche in questo caso è possibile misurare l'intensità della corrente con l'ausilio di un amperometro.

## La pila di Leclanché

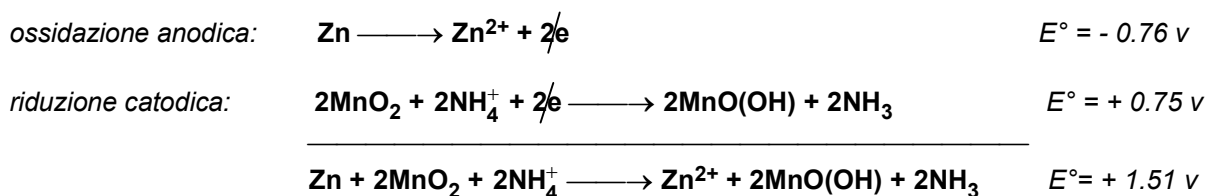
### Materiali occorrenti:

Pila Leclanché (modello didattico) - Cloruro di ammonio sol. 10 % - Voltmetro - Amperometro - Lampadina 1.5 V, 0.3 A - Cavi.

### Richiami teorici:

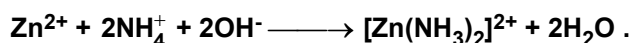
Nella pila a secco di Leclanché le soluzioni ove sono immersi gli elettrodi sono sostituite da poltiglie gelatinose. Il rivestimento esterno è in *zinco* ed agisce da **anodo** ( - ). Una barretta di *grafite*, immersa nella poltiglia ha l'esclusiva funzione di conduttore per la stessa, costituita da  $MnO_2$ ,  $NH_4Cl$ ,  $ZnCl_2$ , *nerofumo*, *amido* ed  $H_2O$ , che svolge le funzioni di **catodo** ( + ).

Durante il funzionamento lo *zinco* si ossida mentre il *biossido di manganese* si riduce. Le semireazioni sono tuttora discusse, anche se le più probabili sembrano le seguenti:



La **f.e.m.** espressa dalla pila Leclanché è, quindi, di circa **1.5 volts**.

La pila di Leclanché si scarica quando le reazioni raggiungono l'equilibrio. Gli ioni  $Zn^{2+}$  prodotti dall'ossidazione anodica reagiscono con gli ioni  $NH_4^+$  della poltiglia con la reazione:



Questo permette di mantenere bassa la concentrazione di  $Zn^{2+}$  e, di conseguenza, costante la f.e.m.. Nella pila lasciata a riposo l'ossidazione di questo ione complesso genera un potenziale maggiore di quello dello zinco, per cui la pila può recuperare parte della carica.

L'*ammoniaca* che si libera al catodo isola la barretta di grafite, interrompendo il flusso di elettroni. La f.e.m. decresce, quindi, progressivamente.

### Esecuzione dell'esperienza:

Si pone l' **anodo** cilindrico in *zinco* nel contenitore in plastica. All'interno del tutto si pone il complesso formato dal cilindro in *grafite* e dalla *poltiglia*. Si versa nello spazio rimasto la soluzione di *cloruro di ammonio* fino a coprire il tutto. Quest'insieme costituisce il **catodo**.

Si collegano, utilizzando due fili di diverso colore, l'anodo ed il catodo con un voltmetro, rispettando la polarità, e si misura la **f.e.m.** Questa risulta pari a circa **1.5 volts**.

Dopo si collega la pila all' amperometro e ad un utilizzatore, ad esempio una lampadina da 1.5 v e 0.3 A, costituendo un idoneo circuito elettrico; si determina, così, l'**intensità della corrente** prodotta. Nel caso della pila didattica tale intensità è pari a circa **0.5 A**; essa, quindi, è in grado di accendere la lampadina.

Al termine dell'esperienza si lavano con cura gli elementi con acqua corrente e si fanno asciugare all'aria.

## L'accumulatore al piombo

### Materiali occorrenti:

Cella elettrolitica - Lamine di piombo - Acido solforico sol. 10 % ca. - Alimentatore in c.c. da 6/12 volts - Voltmetro - Amperometro - Lampadina 1.5 V, 0.5 A - Cavi.

### Richiami teorici:

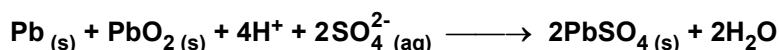
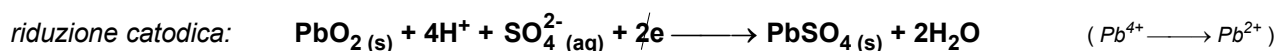
Gli accumulatori al piombo sono delle *pila reversibili*; possono, infatti, accumulare corrente ( **processo di carica** ) oppure generare corrente ( **processo di scarica** ), in quanto la reazione di ossidoriduzione che avviene può procedere nei due sensi.

Gli accumulatori sono costituiti da un **anodo** (-) costituito da piastre in piombo e da un **catodo** (+) costituito da piastre in *piombo* rivestite da *biossido di piombo* (  $PbO_2$  ); gli elettrodi sono immersi in un elettrolita, costituito da una soluzione circa al 20 - 30 % di *acido solforico*.

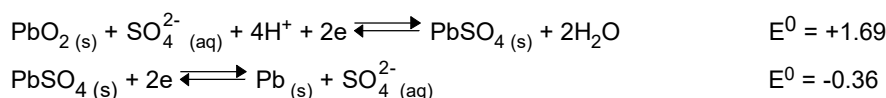
L'accumulatore può essere così schematizzato:



Nel processo di scarica l'accumulatore funziona da cella galvanica e fornisce energia elettrica trasformando l'energia chimica: all' **anodo** (-) avviene una reazione reversibile di *ossidazione*, mentre al **catodo** (+) si ha una reazione reversibile di *riduzione*.



La *f.e.m. teorica* di un elemento di accumulatore al piombo può essere facilmente calcolata osservando i potenziali standard di riduzione delle due semireazioni:



per cui, **f.e.m. = +1.69 - (-0.36) = 2.04 v**

Questo valore è riferito ad una situazione standard ( 25 °C e concentrazione 1 M ); in pratica, un elemento al piombo in cui la concentrazione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sia 4÷5 M ( 20÷30 % ), la f.e.m. è di circa 2.2 v e tende a scendere, durante l'utilizzo, a circa 2 v.

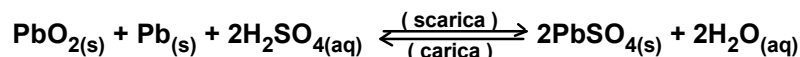
Nel **processo di carica** le reazioni che si verificano ai due poli sono uguali ma opposte a quelle descritte, in quanto sono provocate dall'energia elettrica fornita da un generatore; con essa si trasforma  $\text{PbSO}_4$  in  $\text{Pb}$  e  $\text{PbO}_2$ . La tensione da fornire deve essere di circa 2.2 v, e non deve essere superata; infatti quando la tensione applicata raggiunge i 2.4 v si ha elettrolisi dell'acqua con sviluppo di  $\text{H}_2$  ed  $\text{O}_2$ . Ciò porta ad un inutile consumo di energia elettrica e a deterioramento delle placche dell'accumulatore, per azione dei gas.

Nel processo di scarica è opportuno non far diminuire mai la f.e.m. sotto 1.8 v per elemento. Questa evenienza porterebbe al **processo di solfatazione** dell'elemento. Il  $PbSO_4$  che si forma normalmente è un sale poco solubile ed aderisce alle piastre sotto forma di granuli molto piccoli.

Se la f.e.m. scende sotto 1.8 v si formano dei granuli molto grossi che non riescono più a ritrasformarsi nel processo di carica.

In pratica la fine della vita di una batteria di accumulatori al piombo è dovuta al *processo di solfatazione*.

La *reazione complessiva* dell'accumulatore al piombo è, in definitiva, la seguente:



### Esecuzione dell'esperienza:

Il modello didattico di accumulatore al piombo è formato da una cella elettrolitica in vetro, da due lamine in piombo e da un sostegno isolato per dette.

Nella cella si pone la soluzione di *acido solforico*, fino a ca. 4 cm. dal bordo.

Si immergono le lamine di piombo, montate sul supporto isolato, e, tramite due cavi, le si collegano ad un generatore di corrente continua da 6 v. . In breve sull'anodo si nota un annerimento per formazione di  $PbO_2$  dovuto all'elettrolisi.

Trascorsi alcuni minuti per la carica, si disconnettono i cavi e si misura la f.e.m. espressa dall'accumulatore collegando il voltmetro alle lamine, nel rispetto della polarità.

Tale f.e.m. espressa è di circa 2 v.. Il tipo di corrente è, ovviamente, *continua*.

Dopo questa fase si collega l'accumulatore all'amperometro e ad un utilizzatore, quale, ad esempio, una lampadina da 1.5 V, 0.3 A, costituendo un idoneo circuito. Si determina l'intensità della corrente restituita. Nel caso dell'accumulatore didattico descritto essa è pari a circa 0.5 A.

Se si lascia attivo il sistema, si nota che l'intensità e, quindi, la luce emessa dalla lampadina tendono rapidamente a decrescere, ovviamente in proporzione al tempo di carica.

In base alle risultanze dell'esperienza è facile comprendere perchè gli accumulatori per veicoli hanno tensioni multiple della f.e.m. espressa da una singola cella, ad esempio, 6 o 12 volts: sono costituiti, infatti, da 3 o 6 *celle elementari* collegate in serie.

Disponendo di almeno due celle elettrolitiche didattiche è possibile verificare quanto sopra; inoltre è possibile verificare che il collegamento in parallelo di due o più celle elementari non porta ad aumento della tensione ma, bensì, a quello dell'intensità.

Al termine dell'esperienza si svuota la cella elettrolitica, si lava il tutto con acqua corrente, lasciando asciugare all'aria.

## L' elettrolisi dell' acqua

### Materiali occorrenti:

Voltmetro di Hoffmann con elettrodi in platino - Generatore c.c. 6/12 volts 0.5 A - Acido solforico sol. 5 % ca. - Solfato di sodio sol. 5 % ca. - Idrossido di sodio sol. 5 % ca. - Sostegno - Cavi.

### Richiami teorici:

L'elettrolisi dell'acqua avviene quando nel solvente sia presente un elettrolita. L'elettrolita può essere, come noto, un acido, una base, un sale dissociati. Si possono verificare quindi le tre situazioni di cui alle esperienze.

Da ricordare che l'acqua è formata in massima parte da molecole indissociate di  $\text{H}_2\text{O}$  e solo 1 molecola su 550 milioni è dissociata in  $\text{H}_3\text{O}^+$  ed  $\text{OH}^-$ .

Gli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  ed  $\text{OH}^-$  hanno, come noto, concentrazione molare eguale ed il prodotto ( $K_w$ ) di tali concentrazioni, a 25 °C, è  $= 1.00 \cdot 10^{-14}$ , da cui deriva che  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$  e  $[\text{OH}^-] = 1.00 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$ , mentre  $[\text{H}_2\text{O}] = 1000 \text{ g} / 18.016 \text{ g/mol} = 55.5 \text{ mol/L}$ .

Per questi motivi gli ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  ed  $\text{OH}^-$  provenienti dall'autoionizzazione dell'acqua possono essere trascurati ai fini delle reazioni elettrolitiche.

### Esecuzione dell'esperienza:

Si monta il *voltmetro* sul suo sostegno inserendo gli elettrodi, montati su tappi in gomma, nei fori dei due tubi laterali. Si riempie l'apparecchio versando la soluzione scelta dal foro superiore, lasciando i rubinetti laterali aperti; non appena il liquido giunge al loro livello, si chiudono accuratamente.

Si collegano gli elettrodi, tramite due cavi, al generatore di c.c., indicando sul voltmetro quale sia il **catodo** (-) e quale sia l'**anodo** (+). Si accende il generatore, si nota uno sviluppo di gas ai due elettrodi.

### **Parte prima: elettrolisi di una soluzione acquosa diluita di $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :**

Si utilizza una soluzione di *solfato di sodio* 5 % ca.; prima dell'elettrolisi sono presenti nella soluzione molecole di  $\text{H}_2\text{O}$  dipolari, ioni  $\text{Na}^+$  ed  $\text{SO}_4^{2-}$  provenienti dalla dissociazione del sale. Innescando l'elettrolisi si ottiene una migrazione di ioni e molecole, e cioè:

al **catodo** (-) migrano gli ioni a *carica positiva*  $\text{Na}^+$  e le molecole di  $\text{H}_2\text{O}$ .

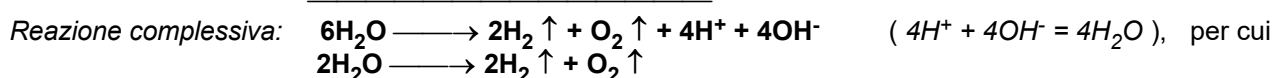
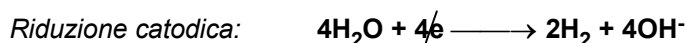
all'**anodo** (+) migrano gli ioni a carica negativa,  $\text{SO}_4^{2-}$ , e le molecole di  $\text{H}_2\text{O}$ .

Avvengono le seguenti reazioni ossidoriduttive

Al **catodo** si ha la riduzione di molecole di  $\text{H}_2\text{O}$  in quanto il loro potenziale redox ( $E_{(\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2)}^0 = -0.83 \text{ v}$ ) è maggiore di quello di  $\text{Na}^+$  ( $E_{(\text{Na}^+ / \text{Na})}^0 = -2.71$ ).

All'**anodo** si ha ossidazione di molecole di  $\text{H}_2\text{O}$  in virtù del loro potenziale ( $E_{(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O})}^0 = +1.23 \text{ v}$ ) minore di quello di  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $E_{(\text{SO}_4^{2-} / \text{S}_2\text{O}_8^{2-})}^0 = +2.05 \text{ v}$ ).

Le reazioni sono:



### **Parte seconda: elettrolisi di una soluzione diluita di NaOH:**

In questa fase si utilizza una soluzione ca. 5 % di *idrossido di sodio*. Prima dell'innesco dell'elettrolisi sono presenti in soluzione molecole dipolari di  $\text{H}_2\text{O}$  e gli ioni  $\text{OH}^-$  e  $\text{Na}^+$  provenienti dalla dissociazione della base. Attivando la reazione elettrolitica si ottiene una migrazione di ioni e molecole, e cioè:

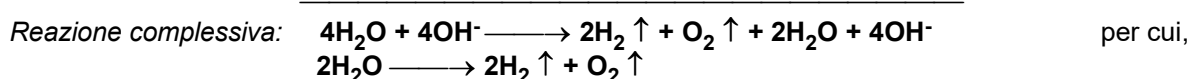
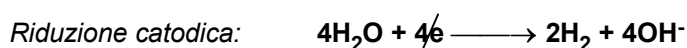
al **catodo** ( - ) migrano gli ioni a *carica positiva*  $\text{Na}^+$  e le molecole di  $\text{H}_2\text{O}$ .  
all'**anodo** ( + ) migrano gli ioni a carica negativa ,  $\text{OH}^-$ , e le molecole di  $\text{H}_2\text{O}$ .

Avvengono le seguenti reazioni ossidoriduttive

Al **catodo** si ha la riduzione di molecole di  $\text{H}_2\text{O}$  in quanto il loro potenziale redox (  $E^0_{(\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2)} = - 0.83 \text{ v}$  ) è maggiore di quello di  $\text{Na}^+$  (  $E^0_{(\text{Na}^+ / \text{Na})} = -2.71$  ).

All'**anodo** si ha ossidazione di  $\text{OH}^-$  in quanto il loro potenziale (  $E^0_{(\text{O}_2 / \text{OH}^-)} = +0.40 \text{ v}$  ) è minore di quello di  $\text{H}_2\text{O}$  (  $E^0_{(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O})} = +1.23 \text{ v}$  ) .

Le reazioni sono:



### Parte terza: elettrolisi di una soluzione diluita di $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

Si utilizza una soluzione di *acido solforico* 5 % ca.; prima dell'elettrolisi sono presenti nella soluzione molecole dipolari di  $\text{H}_2\text{O}$ , ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  ed  $\text{SO}_4^{2-}$  provenienti dalla dissociazione dell'acido. Innescando la reazione elettrolitica si ottiene una migrazione di ioni e molecole, e cioè:

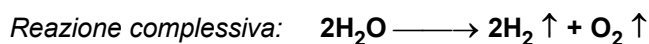
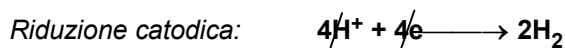
al **catodo** ( - ) migrano gli ioni a *carica positiva*,  $\text{H}_3\text{O}^+$  e le molecole di  $\text{H}_2\text{O}$ .  
all'**anodo** ( + ) migrano gli ioni a carica negativa  $\text{SO}_4^{2-}$  e le molecole di  $\text{H}_2\text{O}$ .

Avvengono le seguenti reazioni ossidoriduttive

Al **catodo** si ha la riduzione di ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$  in quanto il loro potenziale redox (  $E^0_{(\text{H}^+ / \text{H}_2)} = 0.00 \text{ v}$  ) è maggiore di quello di  $\text{H}_2\text{O}$  (  $E^0_{(\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2)} = - 0.83 \text{ v}$  ) .

All'**anodo** si ha ossidazione di molecole di  $\text{H}_2\text{O}$  in virtù del loro potenziale (  $E^0_{(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O})} = +1.23 \text{ v}$  ) minore di quello di  $\text{SO}_4^{2-}$  (  $E^0_{(\text{SO}_4^{2-} / \text{S}_2\text{O}_8^{2-})} = +2.05 \text{ v}$  ).

Le reazioni sono:



Le reazioni elettrolitiche possono continuare fino a che nel voltmetro sia presente acqua o fino a che le concentrazioni degli ioni dissociati dal sale, dall'acido o dalla base non aumentino troppo.

Al termine di ciascuna fase si disinserisce l'alimentatore e si osserva che i gas nei due tubi sono in rapporto volumetrico *idrogeno / ossigeno*  $\approx 2:1$ , in conformità alla **legge di Avogadro** che dice " ... volumi eguali di gas diversi, nelle stesse condizioni di pressione e temperatura, contengono lo stesso numero di moli ... ".



## L'elettrolisi di una soluzione di ioduro di potassio

### Materiali occorrenti:

Tubo ad U con tubicini laterali - Sostegno - Ioduro di potassio sol. 0.1 M - Fenolftaleina sol. 1 % - Salda d'amido - Generatore c.c. 6 volts - Elettrodi in grafite o in Ni-Cr montati su tappi in gomma - Cavi.

### Esecuzione dell'esperienza:

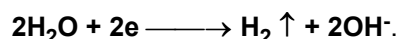
Si versa la soluzione di **ioduro di potassio** nel tubo ad U fino ad un livello sufficiente per l'immersione degli elettrodi. Si inseriscono gli stessi nei due fori del tubo collegandoli al generatore di c.c., indicando l'**anodo (+)** e il **catodo (-)**.

Nella soluzione, prima dell'elettrolisi, sono presenti molecole di **H<sub>2</sub>O** e gli ioni: **K<sup>+</sup>** e **I<sup>-</sup>** provenienti dalla dissociazione del sale. Si trascura la presenza di ioni **H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>** ed **OH<sup>-</sup>** provenienti dall'autoionizzazione di H<sub>2</sub>O.

Chiudendo il circuito l'**anodo** richiama a sè gli anioni **I<sup>-</sup>** e molecole di **H<sub>2</sub>O**, mentre il **catodo** richiama a sè i cationi **K<sup>+</sup>** e molecole di **H<sub>2</sub>O**. Le molecole di acqua sono, come noto, *dipoli* per cui possono migrare ad entrambi gli elettrodi.

Avvengono le seguenti reazioni di ossidoriduzione:

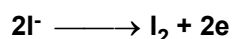
**Catodo:** si sviluppano bollicine di gas **idrogeno** formatosi dalla reazione di riduzione dell'acqua:



Non si ha la contemporanea riduzione di **K<sup>+</sup>** a potassio elementare in quanto il potenziale standard di questo è:  $E^0_{(\text{K}^+/\text{K})} = -2.91 \text{ v}$ , valore che indica una tendenza ad acquistare elettroni, ovvero a ridursi, minore di quella dell' **acqua** ( $E^0_{(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2)} = -0.83 \text{ v}$ ).

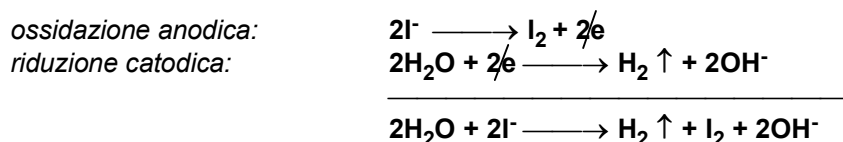
Si preleva una parte della soluzione catodica attraverso il tubicino ponendola in una provetta; aggiungendo alcune gocce di *fenolftaleina* si noterà un pH basico dovuto all'aumento della concentrazione di OH<sup>-</sup> prodotti nella reazione di riduzione.

**Anodo:** si osserva un lento depositarsi di **iodio** per la reazione di ossidazione :



Solo lo ione **I<sup>-</sup>** subisce l'ossidazione; il suo potenziale standard ( $E^0_{(2\text{I}^-/\text{I}_2)} = +0.536 \text{ v}$ ) è, infatti, minore di quello di **H<sub>2</sub>O** ( $E^0_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})} = +1.23 \text{ v}$ ); questo significa che **I<sup>-</sup>** ha una maggiore tendenza a cedere elettroni, ovvero ad ossidarsi, di quella di **H<sub>2</sub>O**.

La reazione complessiva è:



La presenza dello iodio può essere rilevata con alcune gocce di *tetracloruro di carbonio* o *benzene* che si coloreranno in violetto o con alcune gocce di *salda d'amido* che darà una colorazione blu.

## L'elettrolisi di un sale fuso

### Materiali occorrenti:

Bromuro di potassio - Generatore in c.c. da 6 volts - Lampadina da 6 volts - Cavi - Elettrodi in grafite - Capsula in porcellana - Bunsen.

### Esecuzione dell'esperienza:

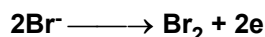
Si prepara un circuito elettrico tra il generatore in c.c. e la lampadina; il circuito risulta aperto in un punto ed i cavi connessi a due elettrodi in grafite. Connettendo direttamente gli elettrodi o interponendo tra gli stessi un conduttore la lampadina si accende.

Si pongono nella capsula di porcellana 2 o 3 grammi di *bromuro di piombo* e si immergono nel sale le punte degli elettrodi montati su un supporto isolato e protetto da una lamina di mica o amianto. Come visto nell'esperienza " *La conducibilità elettrica* ", la lampadina non si accende, trattandosi di una *sostanza ionica cristallina*.

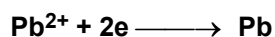
Si posiziona la capsula con il sale e gli elettrodi su un treppiede con reticella amiantata; sotto a questo si accende il bunsen.

Quando il sale raggiunge il suo punto di fusione ( 373 °C ) la lampadina si accende ad indicare la chiusura del circuito e l'inizio del processo elettrolitico.

All'**anodo** ( + ) si osserva, dopo pochi secondi, lo sviluppo di vapori rossastri di **bromo** elementare, dato dalla reazione di ossidazione :

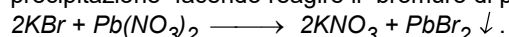


Al **catodo** ( - ) si ha la riduzione del  $\text{Pb}^{2+}$  a **piombo** elementare, secondo la reazione:



Questo sarà evidente, chiudendo il bunsen e lasciando raffreddare il sistema, sotto forma di una pallina metallica che si deposita sull'elettrodo.

**Nota operativa:** Il bromuro di piombo non si trova facilmente in commercio. Per questo può essere prodotto per precipitazione facendo reagire il bromuro di potassio con il nitrato di piombo, secondo la reazione:



Il precipitato così ottenuto deve essere filtrato, lavato ed essiccato accuratamente.

Il sale utilizzato può anche essere sostituito dallo **ioduro di piombo**, eventualmente preparato nel modo descritto.

## La galvanostegia

### Materiali occorrenti:

Solfato di rame sol. 10/20 % - Rame in lamina - Oggetto in lega di ferro ( es. moneta da 50 o 100 lire ) - Idrossido di sodio sol. 4 M - Acido cloridrico sol. 1:3 - Acetone - Generatore c.c. 6 volts - Cavi - Vetreria.

### Richiami teorici:

La galvanostegia è un processo elettrochimico con il quale è possibile ricoprire stabilmente un oggetto metallico con un metallo più pregiato ( es. *oro*, *argento*, *rame*, *nickel*, etc. ). Si effettua in un bagno galvanico sfruttando il passaggio di una corrente continua a basso voltaggio. L'oggetto funge da **catodo** e su di esso si ha la riduzione del metallo pregiato, mentre per **anodo** si utilizza una lamina di quest'ultimo che, ovviamente, si ossida. Il *bagno galvanico* è una soluzione di un sale del metallo pregiato.

Il processo, che fa parte della *galvanotecnica*, ha numerosissime applicazioni industriali. In alcuni casi è definita *placcatura*.

### Esecuzione dell'esperienza:

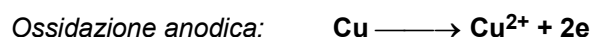
Preliminarmente si effettua il cosiddetto **decapaggio**, ovvero una sgrassatura e pulizia dell'oggetto da ricoprire. Questo deve essere strofinato con un batuffolo intriso di *acetone* e quindi immerso, di seguito, in una soluzione di *acido cloridrico* sol. 1:3 ed in una di *idrossido di sodio* 4 M. In ultimo si lava con acqua distillata e si asciuga.

Si connette, quindi, la lamina di *rame* al terminale a coccodrillo del cavo proveniente dal **polo positivo** del generatore e l'oggetto in lega di *ferro* al terminale del cavo collegato al **polo negativo**.

Si immergono **anodo** e **catodo** nella soluzione galvanica posta in un becker e si accende il generatore. In breve si osserva l'apposizione di **rame** elementare sull'oggetto ferroso, fenomeno che diventa più evidente e completo dopo pochi minuti.

Al termine si scollega il generatore, si preleva l'oggetto e si nota che la ricopertura si è intimamente legata al metallo, tanto da non poter essere rimossa per strofinio.

Le reazioni ossidoriduttive che sono avvenute sono le seguenti:



**Nota operativa:** evitare di tenere l'anodo ed il catodo a distanza troppo ravvicinate; questo porterebbe ad una ricopertura troppo veloce e massiva che potrebbe assumere un colore nerastro. L'oggetto da ricoprire deve essere ruotato più volte in modo che l'apposizione elettrolitica di rame sia il più possibile uniforme.

## La conducibilità elettrica

### Materiali occorrenti:

Rame - Zinco - Grafite - Zolfo - Solfato di rame - Ioduro di potassio - Benzene - Alcool etilico - Paraffina - Acido acetico glaciale e sol. 0.5 M - Acido cloridrico sol. 0.5 e 0.01 M - Solfato di rame - Idrossido di sodio cristallino - Elettrodi in grafite - Alimentatore in c.c. da 6 v - Cavi - Multimetro - Lampadina da 6 v, 0.5 A - Vetreria.

### Esecuzione dell'esperienza:

Lo scopo dell'esercitazione è quello di effettuare prove comparative di conducibilità elettrica tra varie sostanze: **metalli, nonmetalli, liquidi, sostanze ioniche cristalline**, in soluzione e allo stato fuso.

Preliminarmente si appronta un *circuito elettrico* formato da un alimentatore in c.c. da 6 volts connesso ad una lampadina adeguata. Il circuito è aperto in un punto con terminali dei cavi a coccodrillo. Si verifica la continuità dello stesso connettendo i due terminali ed osservando l'accensione della lampadina. Si deduce che interponendo nel circuito un conduttore si osserverà la stessa cosa, mentre, nel caso di un isolante la lampadina resterà spenta.

### **Parte prima: prove di conducibilità di alcuni metalli e non metalli:**

Si eseguono, nel modo indicato, prove di conducibilità delle seguenti sostanze: *zinco, rame, zolfo, paraffina e grafite*.

Nel caso di **zinco** e **rame** si osserva l'accensione della lampadina; i due elementi sono, infatti, dei *metalli*. Questi, come è noto, conducono corrente elettrica in quanto nei loro atomi gli elettroni sono " *delocalizzati* " e, per questo, in grado di spostarsi da un atomo all'altro.

Con lo **zolfo** non si osserva l'accensione della lampadina. Questo elemento è infatti un *nonmetallo* ovvero un *solido molecolare* (  $S_8$  ) i cui atomi sono legati da legami covalenti ; gli elettroni possono, tutt'al più, essere condivisi tra gli atomi e non possono muoversi liberamente. I solidi molecolari covalenti sono, perciò, in massima parte, degli isolanti.

Identica situazione si ha ponendo tra i due terminali un pezzetto di **paraffina** ( formula generica:  $CH_3-(CH_2)_n-CH_3$  con **n** compreso tra **15** e **25** ); anche questa sostanza ha struttura *covalente*, per cui si comporta da isolante.

L'esperienza con il **carbonio grafite** rileva che questo solido è un ottimo conduttore, pur essendo anch'esso un *solido covalente*. In un atomo dei quattro elettroni di valenza, tre sono legati covalentemente con tre atomi vicini su un piano, formando una struttura stabile, mentre il quarto elettrone forma doppi legami **-C=C-C=C-** coniugati; esso è delocalizzato e quindi in grado di spostarsi da un atomo all'altro. Questa struttura determina l'ottima conducibilità di questa sostanza.

### **Parte seconda: prove di conducibilità di alcuni liquidi:**

In tre beakers si versano, rispettivamente, *acqua, alcool etilico e benzene*. Si connettono ai terminali due elettrodi in grafite e si immergono successivamente nei liquidi.

In nessun caso si ha accensione della lampadina; infatti le sostanze liquide pure, ad eccezione del *mercurio* che è un metallo, si comportano da isolanti. Le tre sostanze presentano anch'esse legami di tipo *covalente* e perciò agiscono da isolanti.

### **Parte terza: prove di conducibilità di sostanze allo stato puro e sciolte in acqua:**

Si prendono quattro beakers e si pone, nel primo una spatolata di *ioduro di potassio*, nel secondo una di *saccarosio*, nel terzo 5 o 6 mL di *acido acetico* glaciale e nel quarto una di *idrossido di sodio* cristallino. Si immergono, in successione, gli elettrodi in grafite e si osserva che in nessun caso si ha l'accensione della lampadina.

Terminata questa fase si aggiungono 20 o 30 mL di *acqua* distillata nei beakers di cui sopra; in un quarto becker si versano 20 mL di *acido acetico* in sol. 0.5 M e si ripete l'esperienza. Si osserva che la soluzione di *ioduro di potassio* conduce corrente, permettendo l'accensione della lampadina; allo stesso modo si

comporta la soluzione di *idrossido di sodio* e, in modo molto meno evidente, quella di *acido acetico* 0.5 M.; al contrario quella di *saccarosio* agisce da isolante.

Tutte queste sostanze allo stato puro si comportano, quindi, da isolanti ma la loro struttura è però diversa e, per questo, diverso è il loro comportamento in soluzione acquosa.

Lo **ioduro di potassio** è un sale e quindi un composto tipicamente *ionico*; gli ioni sono, però, impacchettati nel reticolo cristallino e quindi non sono in grado di muoversi liberamente. L'*acqua*, per la sua caratteristica fortemente dipolare è in grado di interagire con gli ioni impacchettati nel reticolo cristallino, strappandoli lentamente a questo. Gli ioni  $K^+$  e  $I^-$  vengono immediatamente circondati da molecole di  $H_2O$  ( **solvatazione** ) e sono, perciò, in grado di chiudere il circuito dirigendosi verso gli elettrodi di segno opposto. Il processo è detto di **dissociazione ionica**. Lo stesso comportamento si manifesta, ovviamente, con soluzioni di altri sali, quali ad esempio:  $NaCl$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $KNO_3$ , etc.

L'**acido acetico** non è formato da ioni, ma è un composto di tipo *covalente*; il legame è di tipo *polare* per cui la condivisione di elettroni non è equilibrata; l'**acqua** per la sua caratteristica dipolare fa sì che gli elettroni passino del tutto su uno dei due atomi. L'acido si dissocia negli ioni  $CH_3COO^-$  e  $H^+$  anch'essi *solvatati*; essi possono, migrando agli elettrodi di segno opposto, chiudere il circuito.

L'**idrossido di sodio** è un composto *ionico poliatomico*, nel quale gli ioni  $Na^+$  e  $OH^-$  sono imprigionati nel reticolo cristallino. Come avviene per lo *ioduro di potassio*, l'acqua è in grado di liberare gli ioni che possono, così, migrare ai poli di segno opposto, chiudendo il circuito elettrico.

E' evidente che nei casi precedenti ha avuto luogo una **elettrolisi**. Acidi, basi e sali sono *elettroliti*.

Il **saccarosio** disciolto in acqua non è in grado di formare ioni, anzi si disperde in molecole neutre. Per questo motivo anche in soluzione acquosa agisce da isolante.

#### Parte quarta: conducibilità di sostanze allo stato fuso:

Si dispongono su treppiedi con reticella amiantata due capsule in porcellana; in una si pongono due spatolate di *ioduro di potassio*, nell'altra altrettanta *paraffina*.

Si accende il bunsen sotto la capsula con lo *ioduro di potassio* e si immergono nel sale gli elettrodi in grafite, protetti da una lastrina di amianto. Dopo alcuni secondi si ha la fusione del composto e contemporaneamente si osserva l'accensione della lampadina. L'energia termica fornita è, infatti, in grado di rompere il reticolo cristallino e liberare gli ioni  $K^+$  e  $I^-$  che possono quindi migrare ai poli di segno opposto in un processo elettrolitico.

Si puliscono o si sostituiscono gli elettrodi e li si immergono nella *paraffina*, accendendo il bunsen sotto la capsula; in pochi secondi l'alcano fonde ma non si osserva l'accensione della lampadina. In questo caso l'energia termica fornita produce una fusione: le molecole sono libere di muoversi, pur rimanendo a contatto le une alle altre ma, non formandosi ioni, il comportamento è quello di un isolante.

#### Parte quinta: influenza della concentrazione nella conducibilità di una soluzione:

##### 5.1 - Soluzione di un sale ( solfato di rame ) :

In un becker da 250 mL si pone una spatolata di *solfato di rame* ( o di un qualsiasi altro sale ) aggiungendo 50 mL di *acqua* distillata; si agita fino a completa soluzione e si immergono gli elettrodi in grafite osservando l'accensione della lampadina. Valgono per questo le considerazioni fatte per lo *ioduro di potassio* nella parte terza. Si aggiungono, quindi, 150 mL di *acqua*, osservando che la luce emessa dalla lampadina diviene più fioca. La conducibilità della soluzione salina diminuisce, infatti, con il diminuire della concentrazione, in quanto gli ioni  $Cu^{2+}$  e  $SO_4^{2-}$  che possono migrare agli elettrodi di segno opposto sono di meno nell'unità di volume.

##### 5.2 - Soluzione di un acido forte ( acido cloridrico ) :

In un becker si versano 20 mL di *acido cloridrico* sol. 0.5 M e in un secondo becker altrettanti di soluzione 0.01 M. Si immergono gli elettrodi in grafite nel primo becker e si osserva l'accensione della lampadina, secondo quanto già considerato nella parte terza. Si applica, di seguito, il circuito al secondo becker e si nota l'affievolimento della luce emessa dalla lampadina. Questo avviene in quanto *HCl* è un **acido forte** e completamente dissociato e, pertanto, la conducibilità è dipendente dalla quantità di ioni  $H^+$  e  $Cl^-$  presenti nell'unità di volume.

### 5.3 -Comparazione tra soluzioni 0.5 M di acido cloridrico ed acido acetico :

Si preparano due beakers contenenti uno 20 mL di *acido cloridrico* sol. 0.5 M ed il secondo altrettanti di soluzione equimolare di *acido acetico*. Si applica il circuito al becker contenente *HCl* e si osserva l'accensione della lampadina con luce viva. Si puliscono gli elettrodi e si passa al secondo becker contenente *CH<sub>3</sub>COOH*: in questo caso si osserva una luminosità della lampadina ben più fioca, tale da rendere il filamento appena incandescente. Si deduce che, a parità di concentrazione, è maggiore la conducibilità di una soluzione di un acido forte, più dissociato, rispetto ad un acido debole meno dissociato.

Disponendo di un *multimetro* ( *tester* ), collegandolo in serie al circuito, è possibile effettuare una verifica più precisa di quanto sopra descritto, misurando la *resistenza* che, come è noto, è l'inverso della conducibilità. Le soluzioni più conduttrici avranno, di conseguenza, resistenza minore. In alternativa o a complemento è anche possibile misurare l'intensità della corrente: ad una minore conducibilità corrisponde, infatti, un minor flusso di corrente e, di conseguenza, una minore intensità.

**Nota operativa:** la distanza tra gli elettrodi in grafite deve rimanere costante durante tutte le esperienze.

## Preparazione dell'ossigeno

### Materiali occorrenti:

Nitrato di potassio - Permanganato di potassio - Biossido di manganese - Acqua ossigenata sol. 20-30 % - Acido solforico sol. 95 % - Vetreria.

### Esecuzione dell'esperienza:

#### **Parte prima: decomposizione di composti ossigenati:**

Si prendono 2 provette; in una si versa una punta di spatola di *nitrato di potassio* cristallino (  $KNO_3$  ), nell'altra una di *permanganato di potassio* cristallino (  $KMnO_4$  ).

Si portano le provette al bunsen, regolato su fiamma sibilante, prima una e poi l'altra, osservando la decomposizione dei sali e lo sviluppo del gas. Questo può essere riconosciuto come **ossigeno** avvicinando alla bocca delle provette un fiammifero ignescente o un filo al Ni-Cr rovente: il fiammifero si riaccende e il filo al Ni-Cr si ravviva.

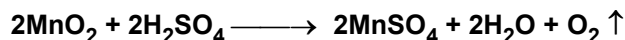
Le reazioni che avvengono sono:



#### **Parte seconda: reazione del biossido di manganese con l'acido solforico:**

In una provetta si versa una punta di spatola di *biossido di manganese* (  $MnO_2$  ); si fa poi gocciolare, con cautela, 1 mL circa di *acido solforico* sol. 95 % . Si nota subito uno sviluppo di gas, che può essere riconosciuto come **ossigeno** nel modo già descritto.

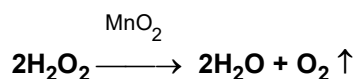
La reazione che avviene è:



#### **Parte terza: decomposizione dell'acqua ossigenata per mezzo del biossido di manganese:**

In una provetta si pone una punta di spatola di *biossido di manganese* (  $MnO_2$  ); sopra questi si fanno gocciolare 1 o 2 mL di *acqua ossigenata* (  $H_2O_2$  ) al 20-30 % . Si nota un forte sviluppo di **ossigeno** che può essere riconosciuto con il metodo del fuscello.

La reazione è la seguente:



Il *biossido di manganese*, come evidente, funge da catalizzatore.

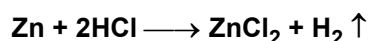
## Preparazione dell'Idrogeno

### Materiali occorrenti:

Zinco in granuli o barrette - Acido cloridrico sol. 37% - Apparecchio di Kipp - Microgeneratore di gas sec. Scarano - Vetreria.

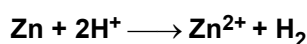
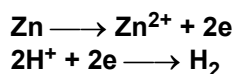
### Esecuzione dell'esperienza:

Si basa sulla semplice reazione:



ovvero, in forma ionica:

*ossidazione*  
*riduzione*



utilizzando l'**apparecchio di Kipp**.

L'**apparecchio di Kipp** è formato da una boccia superiore terminante in un tubo che pesca nella boccia inferiore. L'attacco tra le due bocce è smerigliato e nella strozzatura è, di solito, presente un disco ceramico forato, atto ad impedire la caduta del metallo nella parte inferiore dell'apparecchio.

La boccia inferiore presenta un foro con tappo smerigliato per lo svuotamento dell'acido consumato ed un foro al quale è collegato un rubinetto, montato su tappo in gomma, per il deflusso del gas. La boccia superiore è chiusa da una valvola di sicurezza.

Si versa nella boccia inferiore **HCl** concentrato in soluzione 1:1, fino a che il livello non superi la strozzatura.

Dal foro laterale, togliendo provvisoriamente il rubinetto di deflusso del gas, si fanno cadere dei granuli o cilindretti di **zinco** e si reinserisce il rubinetto chiuso.

A contatto con l'acido si sviluppa **idrogeno** ed il gas spinge la soluzione nella boccia inferiore, facendola risalire nel tubo centrale. Di conseguenza lo sviluppo di gas cessa rapidamente.

Per prelevare l'idrogeno è sufficiente aprire il rubinetto di deflusso, raccogliendolo in un contenitore adeguato. Con questa operazione, diminuendo la pressione interna, ricomincia la reazione ed altro idrogeno si forma.

Con estrema cautela, una piccola quantità di idrogeno può essere utilizzata per un riconoscimento, incendiandola con un fuscello.

Ovviamente si sconsiglia di provare ad incendiare direttamente il gas che fuoriesce dal rubinetto di deflusso.

In mancanza dell'apparecchio di Kipp è possibile utilizzare un microgeneratore di gas sec. Scarano, oppure, più semplicemente, un provettone con un tappo, nel quale sia inserito un tubicino per la fuoriuscita del gas.



## Preparazione di Idrogeno da alluminio in ambiente acido e basico

### Materiali occorrenti:

Alluminio in polvere - Idrossido di sodio sol. 4 o 8 M - Acido cloridrico sol. 37 % - Vetreria.

### Richiami teorici:

L'alluminio, elemento del III gruppo A, manifesta sia *proprietà metalliche*, dando composti ionici, che *proprietà non metalliche*, dando composti covalenti.

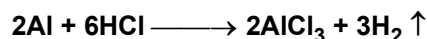
Un elettrolita si considera **anfotero** quando si comporta da base debole in presenza di acidi e da acido debole in presenza di basi.

L'alluminio, nel caso preso in esame, si comporta da *base debole* in presenza dell'*acido cloridrico* (  $HCl$  ), dando il corrispondente **cloruro** (  $AlCl_3$  ), e da *acido debole* in presenza dell'*idrossido di sodio* (  $NaOH$  ), dando il corrispondente **alluminato** (  $Na_3AlO_3$  ).

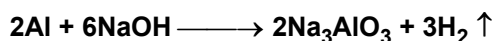
In entrambe le reazioni si ha forte sviluppo di **idrogeno** (  $H_2$  ).

### Esecuzione dell'esperienza:

Si prendono 2 provette e in ognuna si versa una punta di spatola di *alluminio* in polvere . In una delle provette si versano 2 mL di *acido cloridrico* sol. 37 %, agitando per favorire la reazione. In breve si osserva uno sviluppo di gas che può essere riconosciuto come **idrogeno** per combustione, portando, con cautela, un fiammifero alla bocca della provetta. La reazione che avviene è:



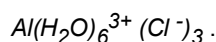
Nella seconda provetta si versano 2 mL di *idrossido di sodio* sol. 4 o 8 M e, con l'aiuto di una pinza, si porta la stessa al bunsen per innescare la reazione. La reazione è molto esotermica e, una volta iniziata, procede velocemente dando un forte sviluppo di gas. Questo può essere riconosciuto come **idrogeno** nel modo già descritto. La reazione è:



**Nota:** da ricordare che  $AlCl_3$  è un composto nel quale la percentuale di legame covalente è tanto alta che lo stesso sale fuso non conduce corrente elettrica.

In soluzione acquosa, a causa dell'alto valore di energia di idratazione dello ione  $Al^{3+}$ , si ha ionizzazione della molecola di  $AlCl_3$  con formazione di ioni  $Al^{3+}$  idratati e di ioni  $Cl^-$ .

Se si fa cristallizzare la soluzione non si ottiene più  $AlCl_3$ , ma un sale formato da ioni alluminio idratati e da ioni cloro :



Lo ione  $Al(H_2O)_6^{3+}$  è tanto stabile che, riscaldando il sale, esso si decompone ma non elimina molecole di  $H_2O$ . Questo comportamento di  $AlCl_3$  è generale per tutti i sali di alluminio: essi sono covalenti se anidri e ionici se idratati.

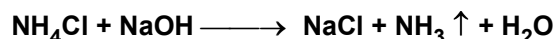
## Preparazione dell'ammoniaca

### Materiali occorrenti:

Cloruro di ammonio sol. 2 M e cristallino - Idrossido di sodio sol. 2 M - Idrossido di calcio cristallino - Fenolftaleina sol.1 % - Vetreria.

### Esecuzione dell'esperienza:

Si basa sulla semplice reazione di doppio scambio tra il cloruro di ammonio e l'idrossido di sodio :



In una beuta da 200 mL si versano 50 mL circa di *cloruro di ammonio* sol. 2 M ed altrettanto *idrossido di sodio* sol. 2 M.

In un becker si versano 100 mL circa di *acqua* distillata ed alcune gocce di *fenolftaleina*; non si osserva ovviamente, alcun cambiamento di colore.

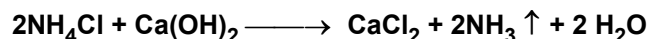
Si chiude la beuta con un tappo portante un tubicino da sviluppo e la si dispone su un treppiede con reticella amiantata posto sopra un bunsen, procedendo ad un lento riscaldamento.

Non appena inizia l'ebollizione si immerge il tubicino di sviluppo nell'acqua del becker, facendo gorgogliare il gas prodotto dalla reazione.

In pochi secondi si nota il viraggio al viola dell'acqua del becker, ad indicare uno stato di basicità dovuto al disciogliersi dell' **ammoniaca**.

Facendo fuoriuscire il gas nell'aria, si avverte il tipico odore pungente.

Una esperienza analoga, ma certamente più sbrigativa, può essere effettuata mescolando nel palmo della mano una spatolata di *cloruro di ammonio* ed una di *idrossido di calcio* e frizionando con un dito. In breve si avvertirà il tipico odore dell' **ammoniaca** che si è formata dalla reazione:



**Nota operativa:** le soluzioni di cui alla prima parte possono essere anche a titolo diverso pur, tuttavia, abbastanza concentrate od essere preparate al momento, sciogliendo in acqua una spatolata di entrambi i reagenti.

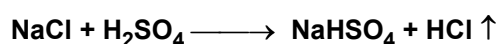
## Preparazione dell'acido cloridrico

### Materiali occorrenti:

Cloruro di sodio crist. - Acido solforico sol. 95 % - Metilarancio sol. 0.02 % - Carbonato di calcio polvere - Vetreria.

### Esecuzione dell'esperienza:

Si tratta di uno dei metodi classici di preparazione dell' **acido cloridrico** in laboratorio per reazione dell'*acido solforico* con il *cloruro di sodio*, secondo la reazione:



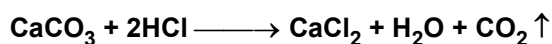
In un becker da 100 mL si versa dell'*acqua* distillata ed alcune gocce di soluzione di *metilarancio*; la colorazione, data la neutralità, risulta gialla-arancio.

In una beuta da 200 mL si pongono 6 g. circa di *cloruro di sodio* sui quali si fanno gocciolare, utilizzando una pipetta, 5 mL circa di *acido solforico* sol. 95 %, chiudendo rapidamente la beuta con un tappo munito di tubo di sviluppo.

Immediatamente si ha la reazione con forte sviluppo di un gas che, fatto gorgogliare nell'*acqua* del becker, fa virare il metilarancio al colore rosso, rivelandosi, quindi, un acido, l'**acido cloridrico** ( **HCl** ).

Qualora lo si desidera, è possibile, utilizzando una maggior quantità di reagenti, preparare una soluzione più concentrata di acido cloridrico, il quale, come è noto, è molto solubile in acqua. Questa soluzione può essere saggiata, oltre che per il suo pH, anche per la sua capacità di reagire velocemente con un carbonato, ad es. con il *carbonato di calcio*, liberando anidride carbonica.

Si prendono 5/10 mL della soluzione, preparata per gorgogliamento, di *acido cloridrico* versandoli in una provetta; ad essi si aggiunge una punta di spatola di *carbonato di calcio* in polvere fine. Si nota subito sviluppo di **anidride carbonica**, secondo la reazione:



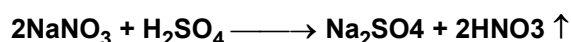
## Preparazione dell'acido nitrico

### Materiali occorrenti:

Nitrato di sodio crist. - Acido solforico sol. 95 % - Metilarancio sol. 0.02 % - Rame in lamina - Carbonato di calcio - Vetreria.

### Esecuzione dell'esperienza:

Si tratta di uno dei metodi classici di preparazione in laboratorio per reazione dell'*acido solforico* con il *nitrato di sodio* :



In un becker da 100 mL si versano dell'*acqua* distillata ed alcune gocce di soluzione di *metilarancio*; la colorazione, data la neutralità, appare gialla-arancio.

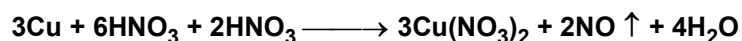
In una beuta da 200 mL si pongono 5 g circa di *nitrato di sodio* sui quali si fanno gocciolare, utilizzando una pipetta, 10 mL circa di *acido solforico* sol. 95 %; si chiude rapidamente con un tappo munito di tubo di sviluppo.

Si porta la beuta su un treppiede con reticella amiantata posto su un bunsen e si inizia a scaldare, con molta cautela, fino ad ebollizione.

Dopo pochi secondi si ha la reazione con sviluppo di un gas che, gorgogliando nell'*acqua* del becker, fa virare il metilarancio al colore rosso, rivelandosi, quindi, un acido, l'*acido nitrico* ( $\text{HNO}_3$ ).

Qualora lo si desidera, è possibile, utilizzando una maggior quantità di reagenti, preparare una soluzione più concentrata di acido nitrico, il quale è molto solubile in acqua. La soluzione così preparata può essere saggiata, oltre che per il suo pH, anche per la sua capacità di reagire con il rame.

Si prendono 5/10 mL della soluzione, preparata per gorgogliamento, di *acido nitrico* versandoli in una provetta; ad essi si aggiunge un pezzetto di lamina di *rame*, che reagisce secondo la nota reazione:



L'*ossido di azoto* reagisce con l'*ossigeno* presente nell'aria sviluppando il **biossido di azoto**, gas dal colore bruno e dall'odore pungente ( $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2 \uparrow$ ). La soluzione assume colore azzurro per la presenza di ioni  $\text{Cu}^{2+}$ .

## Preparazione del carbonato di potassio dalla cenere di legno

### Materiali occorrenti:

Cenere di legno - Filtri in carta - Cartine all'indicatore universale - Acido cloridrico sol. 1/3 - Filo al nickel-cromo - Vetro al cobalto - Vetreria.

### Esecuzione dell'esperienza:

In un becker contenente 200 mL circa di *acqua* distillata si versano 2 o 3 g circa di *cenere di legno*, mescolando con cura fino a completa dispersione. Si aggiungono 4 o 5 palline in vetro per favorire una ebollizione uniforme.

Si porta il contenitore su un bunsen con treppiede e reticella amiantata iniziando il riscaldamento; si agita con una bacchetta in vetro fino all'ebollizione, che deve essere mantenuta per circa 2 ore.

Ogni tanto si controlla il sistema, aggiungendo acqua distillata calda per compensare l'evaporazione e mantenere il livello inalterato.

Al termine si lascia riposare per circa 15 minuti; quindi si fanno decantare le particelle di cenere, si filtra con cura il soprannatante con un filtro in carta su imbutino, facendo gocciolare in un becker pulito.

Terminata la filtrazione si prende il secondo becker, lo si porta sul bunsen facendo bollire il liquido fino a portarne il volume a circa 1/10 dell'iniziale (ca. 10 mL).

Esaurita questa fase, si lascia evaporare il rimanente per almeno 24 ore, trascorse le quali si possono raccogliere dal fondo del becker dei cristalli di sale.

Questi cristalli, che sono di **carbonato di potassio** (  $K_2CO_3$  ), possono essere sottoposti a *saggio alla fiamma*, alla quale impartiscono la *colorazione violetta* caratteristica degli ioni  $K^+$ . La presenza di ioni  $Na^+$  può mascherare la colorazione viola, per cui è necessario procedere all'osservazione tramite un vetro al cobalto ( vedere esercitazione: " *Saggi alla fiamma* " ).

Successivamente si può procedere ad un saggio con una cartina all'indicatore universale che rileva un carattere spiccatamente *basico* del sale. Si evidenzia, infine, la presenza di carbonato trattando alcuni cristalli con *acido cloridrico* sol. 1/3, notando la classica effervescenza dovuta allo sviluppo di anidride carbonica.

**Nota:** constatato che dalle ceneri di legno è stato ottenuto un composto potassico fortemente basico, si può capire perché per secoli la *liscivia*, prodotta dall'ebollizione delle ceneri di legno, è stata il migliore detergente da bucato.

Più in generale si può comprendere perché la cenere di legno è stata sempre considerata un ottimo fertilizzante potassico. Il **potassio**, infatti, è uno dei 3 elementi necessari in relativamente forte quantità ( *megaelementi* ) a garantire la germinazione, la crescita e la fruttificazione delle piante.

Gli altri megaelementi sono il **fosforo** e l'**azoto** ai quali si aggiunge, per certi terreni, il **calcio**.

Gli *oligoelementi* ( **rame**, **cobalto**, **boro**, **ferro**, etc. ) sono invece essenziali ai vegetali in piccole quantità per costituire enzimi.

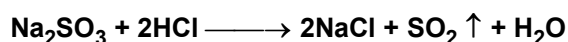
## Preparazione dell'anidride solforosa e dell'acido solforoso

### Materiali occorrenti:

Solfito di sodio cristallino - Acido cloridrico sol. 37 % - Metilarancio sol. 0.2 % - Vetreria.

### Esecuzione dell'esperienza:

Questo metodo didattico di preparazione dell'anidride solforosa (diossido di zolfo) si basa sulla semplice reazione:

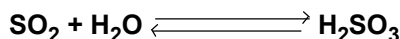


Per prima cosa si prepara un becker contenente circa 100 mL di *acqua* distillata e 4 o 5 gocce di soluzione di *metilarancio*; la colorazione impartita dall'indicatore, essendo l'ambiente neutro, sarà gialla-arancio.

In una beuta si pongono, quindi, due spatolate di *solfito di sodio* sulle quali si fanno gocciolare 5 mL circa di *acido cloridrico* sol. 37 %, chiudendo rapidamente con un tappo dotato di tubo di sviluppo.

Si nota subito uno sviluppo di gas **anidride solforosa** ( $\text{SO}_2$ ) che, gorgogliato nell'acqua del becker, in pochi secondi fa virare l'indicatore al rosso; ciò indica una situazione di acidità.

L'*anidride solforosa* infatti reagisce con l'acqua sintetizzando l'**acido solforoso** ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ), con la reazione:



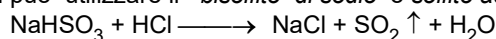
L'*acido solforoso* è estremamente instabile, per cui riscaldando la soluzione acquosa del becker si ottiene la sua dissociazione con viraggio del metilarancio al colore giallo-arancio, per ripristino della situazione di neutralità.

L'*anidride solforosa* riveste una grande importanza nell'inquinamento atmosferico essendo una delle sostanze responsabile delle piogge acide. L'anidride solforosa è emessa dalle centrali termoelettriche, dagli impianti di riscaldamento, dalle industrie e dalle combustioni dei motori a scoppio.

Le altre sostanze maggiormente coinvolte nell'acidità delle piogge sono gli *ossidi di azoto* ( $\text{N}_x\text{O}_y$ ).

**Nota operativa:** la reazione di formazione dell'anidride solforosa è esotermica, per cui è opportuno operare con vetreria resistente al calore.

In alternativa al solfito di sodio si può utilizzare il *bisolfito di sodio* o *solfito acido di sodio* ( $\text{NaHSO}_3$ ), con reazione:



## Preparazione dell'anidride solforica

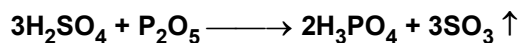
### Materiali occorrenti:

Anidride fosforica cristallina - Acido solforico sol. 1:2 - Pallone codato - Vetreria - Ghiaccio.

### Esecuzione dell'esperienza:

Si monta il pallone codato su un bunsen con treppiede e reticella amiantata. Alla codatura si collega, tramite un tappo forato, un tubicino in vetro lungo circa 50 cm; si pone l'estremità opposta del tubicino all'interno di una beuta posta in un contenitore con ghiaccio tritato od acqua molto fredda.

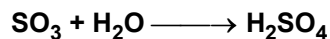
Nel pallone codato si versano 2 o 3 spatolate di *anidride fosforica* e 50/60 mL di *acido solforico* sol. 1:2, chiudendo con un tappo. Si accende il bunsen e si procede ad un cauto riscaldamento. La reazione che avviene è la seguente:



L'**anidride solforica** (  $\text{SO}_3$  ) è un gas biancastro e, finendo nella beuta circondata dal ghiaccio, solidifica in cristalli aghiformi biancastri. Il suo punto di fusione è di +16.8 °C ed il punto di ebollizione di 44.9 °C, per cui è necessario conservarla in frigorifero.

L'anidride solforica ha anche un forte potere disidratante per cui, al fine di evitare che assorba l'umidità atmosferica, è necessario che il contenitore sia ben chiuso.

Con l' *acqua* reagisce con reazione fortemente esotermica dando *acido solforico* :



Questa reazione non ha, per le sue caratteristiche, alcuna utilizzazione né industriale né di laboratorio.

## Preparazione del cloro

### Materiali occorrenti:

Permanganato di potassio - Bicromato di potassio - Acido cloridrico sol. 37 % - Vetreria.

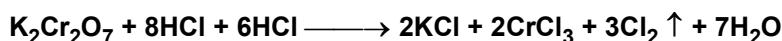
### Esecuzione dell'esperienza:

Si basa su due reazioni di ossidoriduzione molto simili, nelle quali si ha ossidazione dello ione  $Cl^-$  ad opera di due energici ossidanti quali il *permanganato di potassio* ed il *bicromato di potassio* in soluzione acida.

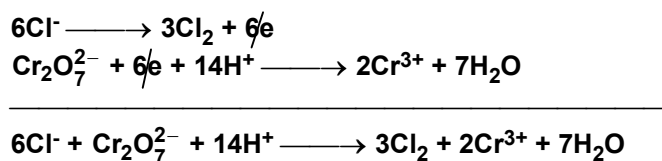
Si preparano due provette con 5 o 6 mL di *acqua* distillata; in una si aggiunge una punta di spatola di *bicromato di potassio*; nell'altra altrettanto *permanganato di potassio*.

Nella prima provetta si fanno gocciolare con una pipetta 5 mL circa di *acido cloridrico* sol. 37 % . Si osserva il cambiamento del colore arancio, tipico delle soluzioni di  $Cr^{6+}$  al colore giallo-verde delle soluzioni di  $Cr^{3+}$ ; contemporaneamente si ha sviluppo di **cloro**, un gas dall'odore pungente che, a causa della densità circa 2.5 volte maggiore di quella dell'aria, non tende a fuoriuscire dalla provetta.

La reazione redox che avviene è la seguente:

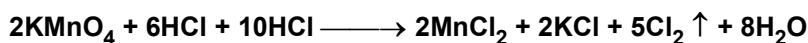


ovvero, in forma ionica:

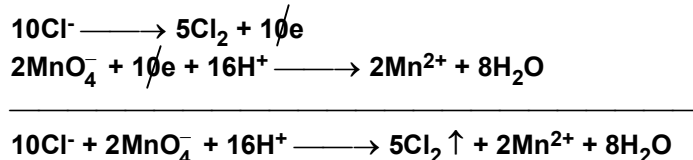


Allo stesso modo si fanno gocciolare 5 mL circa di *acido cloridrico* sol. 37 % nella seconda provetta; si osserva il cambiamento del colore viola intenso, tipico delle soluzioni dello ione  $Mn^{7+}$  al quasi incolore delle soluzioni di  $Mn^{2+}$ . Analogamente alla reazione precedente si ha sviluppo di **cloro**, nei modi e con le caratteristiche già descritte.

La reazione è la seguente:



ovvero, in forma ionica:



**Nota operativa:** per un buon risultato dell'esperienza è necessario che le soluzioni preparate non siano troppo concentrate. E' sufficiente, quindi, sciogliere pochissimo sale in acqua.

Lo sviluppo di cloro non è, di norma, massivo.



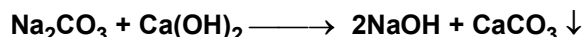
## Preparazione dell'idrossido di sodio per " caustificazione del carbonato "

### Materiali occorrenti:

Carbonato di sodio cristallino - Ossido di calcio - Cartine all'indicatore universale - Filo al nickel-cromo - Essiccatore - Vetreria.

### Esecuzione dell'esperienza:

Si basa su una reazione di doppio scambio, detta " *caustificazione del carbonato* ":



Si versano 10 g di *ossido di calcio* in polvere in una capsula di porcellana aggiungendo *acqua* distillata sufficiente a formare un " *latte di calce* " abbastanza denso (  $\text{Ca(OH)}_2$  ).

La reazione è:



**Nota operativa:** da notare che questa reazione è esotermica e sviluppa, quindi, calore che potrebbe rompere un contenitore inadeguato; per questo l'operazione si compie in una capsula di porcellana.

Si prende un becker da 250 mL, vi si versano circa 100 mL di *acqua* distillata, lo si porta al bunsen, su apposito sostegno amiantato, riscaldando fino quasi all'ebollizione.

Si versano nell'acqua calda 20 g di *carbonato di sodio* cristallino mescolando e scaldando fino a completa soluzione.

Si versa allora il " *latte di calce* " nel becker continuando a scaldare ed agitare con una bacchetta in vetro, almeno per 10 minuti.

Trascorso questo tempo si spegne il bunsen e si lascia raffreddare il becker con il suo contenuto. Il **carbonato di calcio** (  $\text{CaCO}_3$  ) insolubile, formatosi con la reazione precipiterà, mentre il surnatante risulterà essere una soluzione di *idrossido di sodio* (  $\text{NaOH}$  ).

Si raccoglie tale frazione per decantazione o per filtrazione con imbuto filtrante o con lana di vetro ( non con filtri in carta !!! ) e, inumidendo una bacchetta in vetro, si tocca una cartina all' *indicatore universale* per constatare la situazione di elevata basicità.

La soluzione può essere fatta evaporare, riscaldando ulteriormente e ponendola in un essiccatore per raccogliere l' idrossido di sodio cristallino che, in una ulteriore fase, potrà essere sottoposto a saggio alla fiamma al fine di evidenziare la presenza dello ione  $\text{Na}^+$  ( colorazione gialla ).

## Saggi alla perla

### Materiali occorrenti:

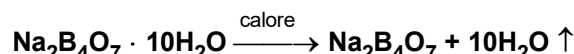
Tetraborato di sodio decaidrato - Fosfato sodico-ammonico tetraidrato - Sali di cobalto, cromo, rame, manganese, nichelio, ferro - Acido cloridrico sol. 37 % - Filo al nickel-cromo - Bunsen - Vetreria.

### Richiami teorici:

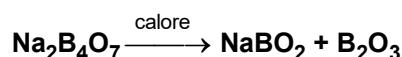
Si tratta di un tipo di analisi per via secca alternativo o complementare ai *saggi alla fiamma*. Si basa sulla capacità che hanno alcuni sali, tra i quali il *tetraborato di sodio decaidrato* ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), detto comunemente **borace**, ed il *fosfato sodico-ammonico* ( $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), detto **sal di fosforo**, di fondere e formare una massa vetrosa incolore detta **perla**.

### **Perla al borace:**

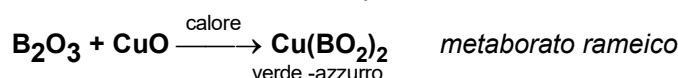
Il borace portato a fusione sulla fiamma del bunsen dapprima si rigonfia ed elimina l'acqua di cristallizzazione:



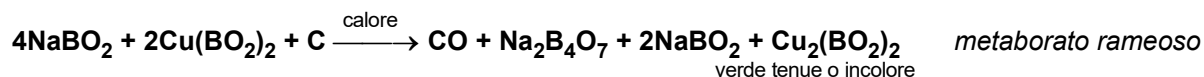
quindi, sempre per riscaldamento, il tetraborato di sodio anidro libera *anidride borica* ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) e *metaborato di sodio* ( $\text{NaBO}_2$ ) con la reazione:



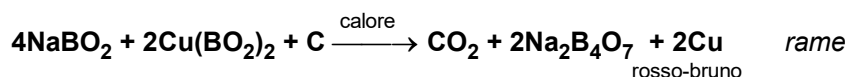
Operando con *fiamma ossidante*, l'anidride borica è in grado di sciogliere degli ossidi metallici, eventualmente provenienti dalla trasformazione, per azione del calore, di altri composti, trasformandoli in **metaborati** che hanno colori caratteristici a seconda del metallo presente. La reazione è del tipo:



Operando con *fiamma riducente*, meglio in presenza di poca polvere di *carbone*, il metaborato può ridursi dando una fiamma di diverso colore:

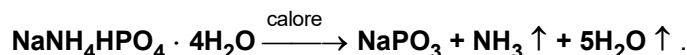


Continuando il riscaldamento in *fiamma riducente* si può avere una ulteriore riduzione a rame metallico che rende la perla rosso-bruna ed opaca:

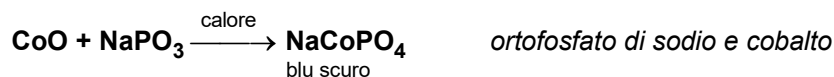


### **Perle al sal di fosforo:**

Il sal di fosforo portato in fusione al bunsen perde *acqua* ed *ammoniaca* trasformandosi in una perla di *metafosfato sodico* :



Se il metafosfato sodico viene a contatto, alla fiamma ossidante, con ossidi metallici reagisce formando i corrispondenti ortofosfati doppi che impartiscono alla perla colori caratteristici per ogni metallo. La reazione è del tipo:



Anche nel caso del sal di fosforo la fusione alla fiamma riducente porta, in alcuni ossidi metallici, ad ulteriore riduzione, con colorazioni della perla differenti (*vedere tabella n.1*) .

Per alcuni metalli la perla può cambiare colore dopo il raffreddamento, per cui nella tabella sono riportati le colorazioni di alcuni metalli a fiamma ossidante e riducente e a caldo e a freddo.

**Esecuzione dell'esperienza:****Parte prima: saggio alla perla al borace:**

Si dispone il borace su un vetro da orologio ed piccoli campioni dei sali o degli ossidi di cui si dispone su una lastra di vetro.

Si preparano i fili al nickel-cromo, lunghi 3 o 4 cm, montandoli su bacchette in vetro o trattenendoli con pinzette; si piegano le estremità distali dei fili formando delle piccole anse, le si immergono in *acido cloridrico* concentrato e le si portano alla fiamma del bunsen per pulirle.

Si immerge il filo pulito e rovente nel borace e lo si porta immediatamente alla fiamma ossidante ( mantello esterno ); si ripete più volte l'operazione fino ad avere una perla vetrosa e trasparente di 4 0 5 mm di diametro.

A questo punto si prelevano con la perla pochi cristalli del primo ossido o del primo sale in esame e riportando alla fiamma; dopo pochi secondi di riscaldamento, avvenuta la fusione e la reazione tra l'anidride borica ed il composto, si ritira la perla e se ne osserva il colore a caldo. Si attende qualche secondo e si verifica se tale colore cambia con il raffreddamento.

Si procede allo stesso modo per tutti i campioni in esame.

Eventualmente si procede ad identica analisi ponendo la perla ed il campione alla fiamma riducente per osservare eventuali variazioni al colore.

Nota operativa: è necessario cambiare il filo al nickel-cromo e produrre una perla nuova per ogni campione da analizzare, al fine di evitare contaminazioni. E' importante prelevare pochi cristalli del campione in quanto un eccesso porterebbe ad avere una perla molto scura e, quindi, non riconoscibile.

**Parte seconda: saggio alla perla al sal di fosforo:**

Si opera come nella fase precedente, semplicemente sostituendo al borace il sal di fosforo.

Tab.1 Colorazioni delle perle

<b>Colorazioni impartite alla perla al borace</b>				
<b>Metallo</b>	<b>fiamma ossidante</b>		<b>fiamma riducente</b>	
	<i>a caldo</i>	<i>a freddo</i>	<i>a caldo</i>	<i>a freddo</i>
Cobalto	azzurra	azzurra	azzurra	azzurra
Cromo	gialla-verdastra	gialla-verdastra	verde	verde smeraldo
Ferro	gialla-rossastra	gialla	verde	verde
Manganese	violetta	violetta	incolore	rosa
Nichelio	rossa-violetta	rossa-violetta	grigia	grigia
Rame	verde	azzurra	verde-incolore	rossa-opaca

<b>Colorazioni impartite alla perla al sal di fosforo</b>				
<b>Metallo</b>	<b>fiamma ossidante</b>		<b>fiamma riducente</b>	
	<i>a caldo</i>	<i>a freddo</i>	<i>a caldo</i>	<i>a freddo</i>
Cobalto	blu	blu	blu	blu
Cromo	verde	verde	verde	verde
Ferro	rossastra	gialla	verdastra	verdastra
Manganese	violetta	violetta	incolore	incolore
Nichelio	marrone	marrone	grigia	grigia
Rame	verde	blu	incolore	rossa

## Gli alcani

### Materiali occorrenti:

Metano - Esano - Benzina - Paraffina - Permanganato di potassio sol. 0.001 M - Idrossido di sodio in perle e sol. 4 M - Acetato di sodio - Acido solforico sol. 1:5 - Acqua di bromo satura - Benzene - Cloroformio - Tetracloruro di carbonio - Iodio - Saccarosio - Cloruro di sodio - Idrossido di bario sol. 1 % - Etanolo - Vetreria.

### Richiami teorici:

Gli alcani sono composti nei quali il **carbonio** è *ibridato*  $sp^3$ , per cui formano *legami*  $\sigma$  forti. Le molecole di un alcano hanno disposizione tetraedrica con angoli di  $109.5^\circ$ .

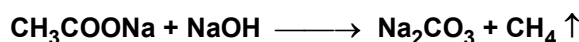
La formula generale è  $C_nH_{2n+2}$ .

Gli alcani sono *gassosi* da  $C_1$  a  $C_4$ , *liquidi* da  $C_5$  a  $C_{16}$  e *solidi* quelli da  $C_{17}$  in poi.

### Esecuzione dell'esperienza:

#### Parte prima: preparazione del metano da acetato di sodio e idrossido di sodio:

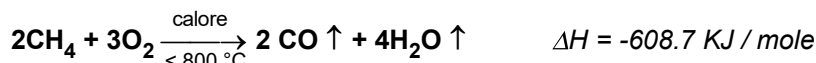
In un piccolo mortaio si mescolano 1 g di *acetato di sodio* e 1 g di *idrossido di sodio* polverizzandoli accuratamente. Si raccoglie il miscuglio in una provetta e si riscalda al bunsen. A compimento della reazione si verifica la fuoriuscita del *metano* dalla provetta. Il gas può essere riconosciuto per combustione. La reazione è la seguente:



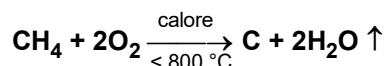
#### Parte seconda: reazioni di combustione:

##### 2.1 - Combustione del metano:

Si accende un bunsen, alimentato a metano, a fiamma non sibilante e si pone sopra quest'ultima un becker da 250 ml. rovesciato, perfettamente pulito ed asciutto. In breve si osservano la condensazione sulle pareti di vetro del vapor acqueo ed il depositarsi di particelle di carbonio (*nerofumo*). In difetto di ossigeno possono, infatti, avvenire due reazioni. Nella prima:

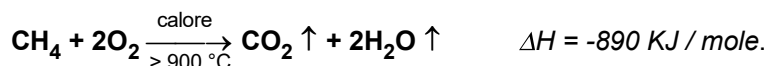


si ha solo l'ossidazione del carbonio dell'idrocarburo a *monossido di carbonio*. Nella seconda,



lo stesso è ossidato solo a *carbonio* elementare.

Aperto i fori d'ingresso dell'aria del bunsen si ottiene una fiamma sibilante. Ponendo un altro becker asciutto sopra la fiamma si osserva solo la condensazione del vapor d'acqua. In questo caso è avvenuta la completa ossidazione del carbonio a *biossido di carbonio*, con la reazione:



La formazione di biossido di carbonio è, con molta difficoltà, evidenziabile ponendo sopra la fiamma del bunsen una bacchetta di vetro bagnata di una soluzione di *idrossido di bario*. Questo si intorbida lievemente per formazione del carbonato di bario insolubile. La formazione del nerofumo può essere maggiormente evidenziata utilizzando, al posto del becker, una capsula di porcellana bianca

#### Parte terza: verifica della scarsa reattività:

##### 3.1) - Reattività del metano:

In un becker si versano 10 mL circa di *acqua di bromo* e si diluisce con 50 mL di acqua distillata. Per mezzo di una cannula in vetro si fa gorgogliare lentamente del *metano* nella soluzione. Poiché non si osserva alcun cambiamento del colore della soluzione, si deduce che il bromo non ha subito alcuna riduzione e il metano, di conseguenza, non si è ossidato.

### 3.2)- Reattività dell'esano:

In tre provette si pongono 1 o 2 mL di *permanganato di potassio* sol. 0.001 M. In una provetta si aggiungono alcune gocce di *idrossido di sodio* sol. 4 M; in un'altra alcune gocce di *acido solforico* sol. 1:5.

A tutte e tre le provette si aggiunge 1 mL circa di *esano*, si agita e si osserva che in nessun caso si verifica la decolorazione del permanganato di potassio; ciò indica che non è avvenuta, né in condizioni di neutralità né di basicità né di acidità, riduzione del  $Mn^{7+}$  con conseguente ossidazione dell'alcano.

#### Parte quarta: prove comparative di miscibilità e solubilità:

Disponendo di più alcani o di loro derivati ( es. *tetracloruro di carbonio*, *cloroformio* ) è possibile effettuare prove per verificare la miscibilità di tali composti. Tali prove si possono eseguire anche con altri solventi apolari ( es. *benzene* ) o polari ( es. *acqua*, *etanolo* ).

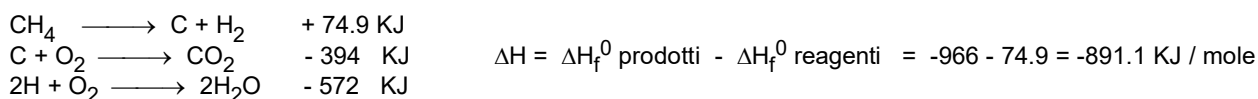
Prove di solubilità si possono effettuare sciogliendo un alcano solido ( *paraffina* ) in uno liquido e provando a sciogliere nello stesso sostanze di tipo molecolare ( es. *iodio*, *saccarosio* ) o ionico ( es. *cloruro di sodio* ).

I risultati delle prove di cui sopra possono essere raccolti in una tavola sinottica appositamente preparata.

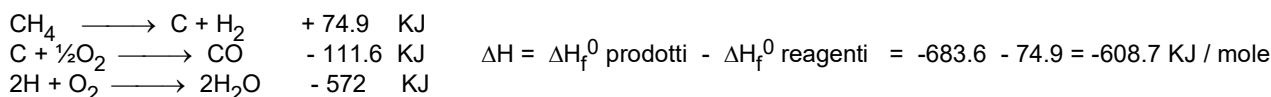
**Nota:** In mancanza di esano le esperienze di cui sopra possono essere effettuate con della *benzina* che, come è noto, è una miscela di idrocarburi a 6-7-8 atomi di carbonio.

La **quantità di calore** o **tonalità termica** ( **Q** ) prodotta dalle reazioni di combustione può essere calcolata con la semplice formula  $Q = - \Delta H$  . Le variazioni di entalpia delle reazioni (  $\Delta H$  ) sono state calcolate in modo teorico, secondo la legge di Hess ; l'entalpia di reazione è data dalla differenza della somma algebrica delle entalpie di formazione (  $\Delta H_f^0$  ) dei prodotti di reazione con la somma algebrica delle entalpie di formazione dei reagenti , a condizioni standard, secondo la formula  $\Delta H = \Delta H_f^0 \text{ prodotti} - \Delta H_f^0 \text{ reagenti}$  .

In dettaglio, per la reazione di combustione completa del metano si ha:



Per la combustione incompleta del metano si ha invece:



## Gli alcheni

### Materiali occorrenti:

1-ottene - Esano - Tetracloruro di carbonio - Permanganato di potassio sol. 0.001 M - Idrossido di sodio sol. 1 M - Acqua di bromo satura - Paraffina - Cloruro di sodio - Etanolo - Iodio bisublimato - Vetreria.

### Richiami teorici:

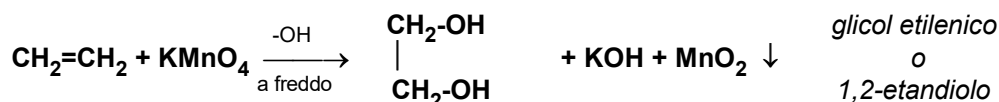
Gli alcheni ( oleofine ) sono composti nei quali il **carbonio** è *ibridato*  $sp^2$ . Ogni orbitale forma con quelli vicini angoli di  $120^\circ$ . Tra due atomi di carbonio è presente un doppio legame formato da un *legame di tipo*  $\sigma$  e da una nube elettronica ad esso perpendicolare che corrisponde al *legame*  $\pi$ ; questo è, perciò, formato dall'orbitale  $p$  non ibridato che si sovrappone ad un altro orbitale  $p$  non ibridato dell'atomo di carbonio vicino. La formula generale è  $C_nH_{2n}$ . Hanno comportamento apolare. Gli alcheni da  $C_2$  a  $C_4$  sono *gassosi*; quelli da  $C_5$  a  $C_{16}$  *liquidi* e *solidi* i termini superiori.

Le reazioni degli alcheni comportano, in genere, la *rottura del legame*, *addizionando ioni o radicali*. Sono possibili reazioni di ossidazione con ossidanti forti.

In queste note sono trattate, in generale, le reazioni facilmente eseguibili in laboratorio, ovvero le reazioni di ossidazione a glicoli e di addizione di alogeni.

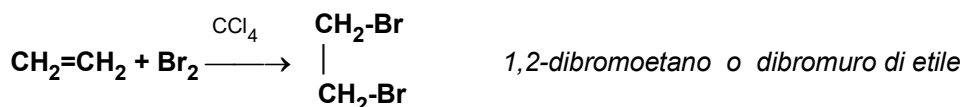
### **Ossidazione a glicoli:**

alcuni ossidanti energici, ad es. *permanganato di potassio*, in ambiente alcalino e a freddo, trasformano gli alcheni in **glicoli** ( o **dioli** ), alcoli con due gruppi  $-OH$ . La reazione, riferita all'**etilene** è la seguente:



### **Addizione di alogeni:**

gli alcheni reagiscono con facilità con *bromo* e *cloro* venendo trasformati in composti saturi contenenti 2 atomi di alogeno legati ad atomi adiacenti di carbonio. Questi composti sono detti **alogenuri alchilici**. La reazione avviene miscelando alchene e alogeno in soluzione di tetracloruro di carbonio. La reazione, riferita all'etilene è la seguente:

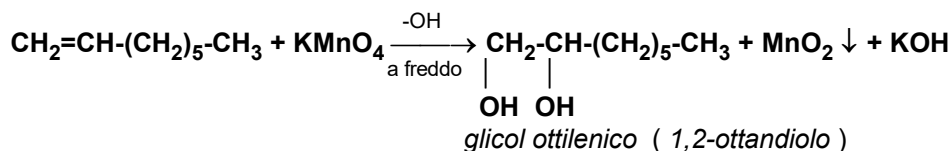


### Esecuzione dell'esperienza:

#### **Parte prima: ossidazione a glicol dell' 1-ottene:**

In una provetta porre 3 o 4 mL di *permanganato di potassio* sol. 0.001 M ed alcalinizzare con 2 o 3 gocce di *idrossido di sodio* sol, 1 M; si aggiunge, infine, 1 mL di *1-ottene* ed agitare.

In breve si osserva la scomparsa della colorazione viola, con comparsa di un colore bruno tenue; ciò indica l'avvenuta riduzione del  $Mn^{7+}$  a  $Mn^{4+}$  con contemporanea ossidazione dell'1-ottene a **glicol ottilenico** ( **1,2-ottandiolo** ) con la reazione:

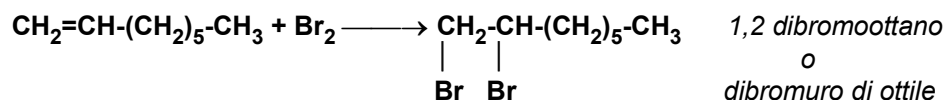


**Nota:** la comparsa di una colorazione verdastria indica che non è avvenuta una completa riduzione del  $Mn^{7+}$  a  $Mn^{4+}$  ma, bensì, una parziale riduzione a  $Mn^{6+}$ . Questo può essere dovuto o ad una concentrazione molare di  $KMnO_4$  troppo elevata o ad una basicità troppo accentuata. Quest'ultima situazione provoca, infatti, uno stabilizzarsi del  $Mn^{6+}$ .

Per ovviare a quanto sopra conviene ripetere l'esperienza con soluzione di permanganato più diluita ed alcalinizzando meno. Al limite, può favorire la reazione un blando riscaldamento al bunsen.

**Parte seconda: addizione di bromo all'1-ottene:**

Si pongono in una provetta 4 o 5 mL di *acqua di bromo* satura e si aggiunge 1 mL circa di *1-ottene*, agitando la miscela. In breve si osserva lo scolorimento dell'*acqua di bromo* ad indicare che il bromo stesso si è legato all'alchene, rompendo il doppio legame e formando un **alogenuro alchilico**:

**Parte terza: prove comparative di miscibilità e solubilità:**

Gli alcheni hanno comportamento apolare. E' possibile verificare tale comportamento con prove di miscibilità da effettuarsi con altri idrocarburi o derivati ( es. *esano*, *benzene*, *tetracloruro di carbonio*, *cloroformio* ) e con solventi polari (es. *acqua* o *etanolo* ).

Prove di solubilità nell'alchene possono essere effettuate, ad esempio, con un alcano solido ( *paraffina* ) e con sostanze di tipo molecolare ( es. *iodio*, *saccarosio* ) o ionico ( es. *cloruro di sodio* ).

I risultati delle prove di cui sopra possono essere raccolti in una tavola sinottica appositamente preparata.

## Gli alchini

### Materiali occorrenti:

Carburo di calcio - Acqua di bromo sol. satura - Fenolftaleina sol. 1 % - Vetreria.

### Richiami teorici:

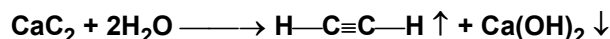
Gli alchini sono idrocarburi nei quali il **carbonio** è *ibridato sp*. Tra due atomi di carbonio è presente un doppio legame formato da un *legame di tipo  $\sigma$*  e da due *legami  $\pi$*  dovuti alla sovrapposizione degli orbitali p non ibridati dei due atomi di carbonio che intervengono nel legame.

Gli alchini hanno formula generale  $C_nH_{2n-2}$ .

### Esecuzione dell'esperienza:

#### **Parte prima: preparazione dell'acetilene ( etino ) dal carburo di calcio:**

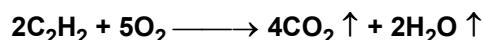
Riempire di acqua una capsula in porcellana ( o altro simile recipiente ) fino a 2 cm dal bordo e far cadere in essa un pezzetto, circa 2 o 3 g di *carburo di calcio*. Immediatamente si osserva un forte sviluppo di **acetilene ( etino )** secondo la reazione:



Il formarsi di un leggero precipitato biancastro nell'acqua della capsula ed il comportamento basico, verificabile con la *fenolftaleina*, della stessa, riconoscono, con certezza, la formazione dell' **idrossido di calcio**.

Avvicinando una fiamma all'acetilene in formazione si ha l'immediata accensione dello stesso, con fiamma poco luminosa e che lascia residui fuliginosi.

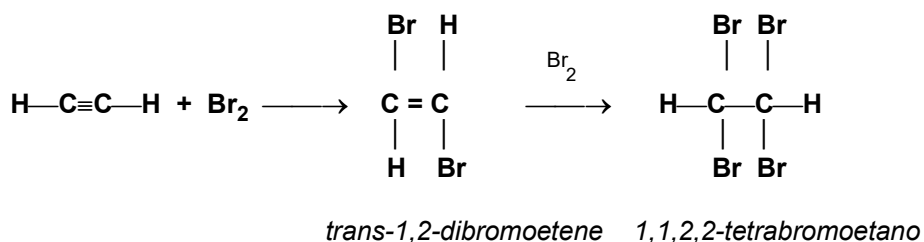
La reazione di combustione è quella tipica degli idrocarburi:



#### **Parte seconda: addizione di bromo all'acetilene (etino):**

Disporre in un sostegno due provette. In una mettere 2 o 3 mL di *acqua di bromo* satura e 10 mL circa di acqua distillata; nell'altra, al fine di sviluppare acetilene, si versano 10 mL circa di acqua e si lascia cadere 1 g circa di *carburo di calcio* e si chiude velocemente con il tappo del tubo di sviluppo. Lo stesso tubo di sviluppo si inserisce nella prima provetta, al fine di far gorgogliare il gas. In breve si nota una completa decolorazione dell'acqua di bromo ad indicare l'avvenuta reazione di alogenazione.

Questa reazione procede in due stadi:





## Gli idrocarburi aromatici

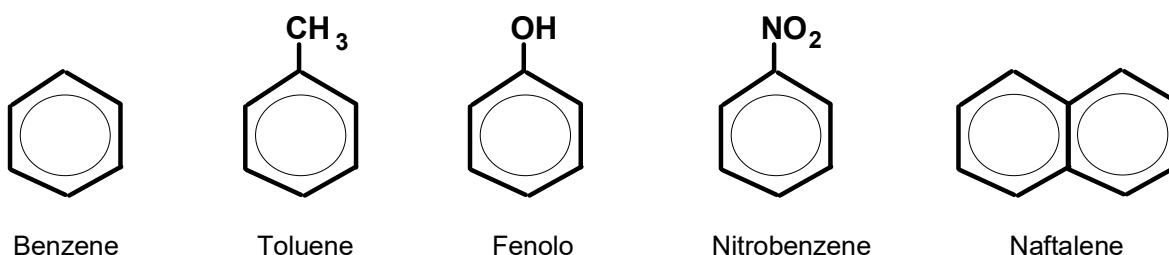
### Materiali occorrenti:

Benzene - Toluene - Fenolo - Naftalene - Esano - Etanolo - Iodio - Cloruro di sodio - Paraffina - Acido nitrico sol. 65 % - Acido solforico sol 95 % - Idrossido di sodio sol. 4 M - Vetreteria.

### Richiami teorici:

Gli idrocarburi aromatici ( areni ) sono caratterizzati dall'*anello esagonale* del **benzene**. Questo ha formula bruta  $C_6H_6$  ; gli atomi di carbonio che lo compongono sono *ibridati  $sp^2$*  e si trovano ai vertici di un esagono regolare. La molecola è planare, ha angoli di legame di  $120^\circ$  e possiede *3 doppi legami ( legami  $\pi$  )* dovuti alla sovrapposizione degli orbitali p non ibridati. Gli elettroni sono delocalizzati, ovvero, distribuiti in modo uguale tra tutti gli atomi di carbonio.

Alcuni areni sono policiclici presentando anelli aromatici fusi. Ad es.:

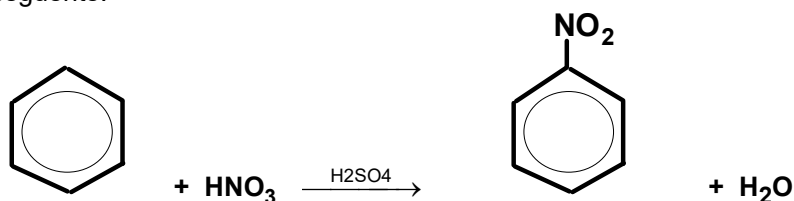


### Esecuzione dell'esperienza:

#### **Parte prima: reazione di nitrurazione del benzene:**

In un pallone da 250 mL versare, utilizzando una pipetta tarata, 2 mL di *acido nitrico* sol. 65 % e a questi aggiungere, goccia a goccia e refrigerando, 3 mL di *acido solforico* sol. 95 % che agirà da catalizzatore. Alla soluzione acida, così preparata, si aggiungono 3 mL di *benzene*, agitando il pallone, con cautela, al fine di favorire la reazione. Dopo 1 minuto circa si notano un forte aumento della temperatura, tale da portare la soluzione acida all'ebollizione, lo sviluppo di un caratteristico odore di mandorle amare e la formazione, in superficie, di un composto denso dal colore paglierino: il **nitrobenzene**.

La reazione è la seguente:



Con un imbuto separatore si può separare la fase acquosa dal **nitrobenzene**; lo si tratta con una soluzione alcalina ( es. *idrossido di sodio* sol. 4 M ) e poi con acqua, in modo da eliminare ogni traccia di acido, e quindi lo si fa essiccare.

#### **Parte seconda: prove comparative di miscibilità e solubilità di areni e altre sostanze:**

Disponendo di diversi areni liquidi, di *esano* ( o altro alcano liquido ), di *alcool etilico* e di *acqua* è possibile effettuare prove crociate di miscibilità.

Analoghe prove crociate di solubilità possono essere effettuate tra areni solidi ( es. *naftalene* o *fenolo* ) e i solventi già citati.

Prove di solubilità in areni liquidi possono essere eseguite con varie sostanze solide quali un alcano solido ( es. *paraffina* ), sostanze molecolari ( es. *iodio* ) o ionico ( es. *cloruro di sodio* ).

I risultati che emergono possono essere raccolti in una tavola sinottica appositamente preparata.

## Gli alcoli

### Materiali occorrenti:

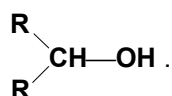
Metanolo - Etanolo - 1-Butanolo - 2-Butanolo - t-Butanolo - 1,2,3-Propantriolo - Bicromato di potassio - Cromato di potassio - Cloruro di zinco - Acido cloridrico sol. 37 % - Sodio - Rame - Piridina - Acido solforico sol. 95 % - Vetreteria.

### Richiami teorici:

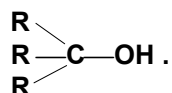
Gli alcoli sono derivati degli idrocarburi per sostituzione di uno o più atomi di idrogeno con **gruppi ossidrilici (-OH)**.

Quando l'ossidrile è legato ad un atomo di carbonio primario si ha un **alcol primario**, caratterizzato dalla formula:  $R-CH_2-OH$ .

Quando l'ossidrile è legato ad un atomo di carbonio secondario si ha un **alcol secondario**, caratterizzato dalla formula:



Quando l'ossidrile è legato ad un atomo di carbonio terziario si ha un **alcol terziario**, caratterizzato dalla formula:



—R indica, come è noto, un **radicale alchilico**.

Il gruppo caratteristico **-OH** è idrofilo mentre il radicale **-R** è idrofobo. L'effetto idrofilo e la conseguente miscibilità in acqua prevale negli alcoli a pochi atomi di carbonio. Al contrario, con l'aumentare degli stessi atomi di carbonio rispetto i gruppi ossidrilici, prevale il carattere idrofobo ed una decrescente miscibilità con acqua.

### Esecuzione dell'esperienza:

#### **Parte prima: prove di miscibilità con acqua:**

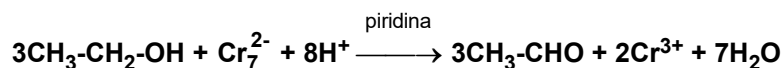
Si prelevano campioni di 2 mL circa di ciascun *alcol* disponibile e si pone, ognuno, in un una provetta. Ad ogni provetta aggiungere 2 mL di *acqua distillata*, agitare ed osservare se si ha completa, parziale o mancata miscibilità.

I risultati sono riportati nella tabella n. 1.

#### **Parte seconda: ossidazione di un alcol ad opera del bicromato di potassio:**

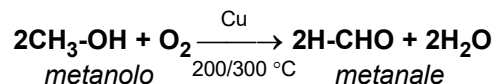
In una provetta si introducono 3 mL di *etanolo* sol. 95 % e 1 mL circa di *acqua distillata*; a questi si aggiungono una punta di spatola di *bicromato di potassio* agitando fino a completa solubilizzazione del sale. La soluzione appare di colore arancio intenso.

Si aggiungono, con cautela, 1 mL di *piridina*, al fine di evitare l'ulteriore ossidazione ad acido carbossilico e 2 o 3 gocce di *acido solforico* sol. 95 %. Si porta la provetta sul bunsen e si scalda lentamente; subito si nota il viraggio del colore arancio (colore del  $Cr^{6+}$ ) ad un colore verde tenue (colore del  $Cr^{3+}$ ) ad indicare la riduzione del cromo con contemporanea ossidazione dell'alcol etilico ad **aldeide acetica (etanale)**, secondo la reazione:



**Parte terza: ossidazione di un alcool in presenza di rame ad alta temperatura:**

In un piccolo becker si pongono 10-20 mL di *metanolo*. A parte si riscalda una lastrina di *rame* tenuta da pinze; quando la lastrina è arroventata con le dovute cautele, la si immerge rapidamente nel metanolo. Si osserva immediatamente l'ossidazione del metanolo ad **aldeide formica ( metanale )** riconoscibile dal caratteristico odore. La reazione è :



**Parte quarta: riconoscimento di un alcool con reattivo di Lucas:**

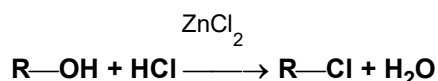
Il *reattivo di Lucas* si prepara al momento essendo molto deperibile: si sciolgono 13.6 g di *cloruro di zinco* in 10 mL di *acido cloridrico* sol. 37 % . Si tratta 1 mL di *alcool* con 3 mL di reattivo di Lucas, in una provetta, agitando per favorire la reazione:

*Alcool terziario* ( es. *alcool t-butilico* ): la soluzione intorbida e si forma uno strato oleoso che subito viene a galla. Il composto formatosi è l'**alogenuro alchilico**.

*Alcool secondario* ( es. *alcool sec-butilico* ): la formazione dell'**alogenuro alchilico** avviene dopo circa 5 minuti.

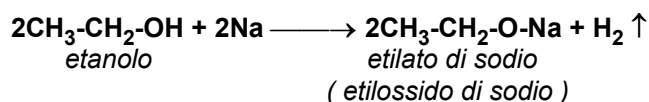
*Alcool primario* ( es. *alcool n-butilico, etilico* ): non si verifica la stratificazione.

Dalle osservazioni precedenti si deduce che gli alcoli terziari reagiscono molto velocemente con gli acidi alogenidrici, gli alcoli secondari sono più lenti e quelli primari reagiscono solo molto lentamente. La reazione generica è:



**Parte quinta: formazione di un alcossido ( alcolato ):**

Gli alcoli sono acidi deboli, per cui possono reagire con metalli reattivi ( es. metalli del I° gruppo ) per dare **alcossidi ( alcolati )**. Ad es. l'*etanolo* può reagire con il *sodio*:



In una capsula di porcellana si pongono 10 mL circa di *etanolo* sol. 95° e ad essi si aggiungono piccoli pezzi di *sodio* ( in tutto 4 o 5 g ), facendo molta attenzione ad evitare che il calore di reazione possa incendiare l'idrogeno o l'etanolo.

Alla fine si lascia evaporare l'alcool in eccesso; nella capsula si deposita una polvere biancastra, l'**alcossido**, che può essere raccolta ed analizzata.

Tab.1 Miscibilità di alcuni alcoli in acqua

Alcool		Miscibilità in acqua
<b>metanolo</b> ( alcool metilico )	CH <sub>3</sub> -OH	completa
<b>1-butanolo</b> ( alcool <i>n</i> -butilico )	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	scarsa
<b>2-metil-2-propanolo</b> ( alcool <i>ter</i> -butilico )	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	molto scarsa
<b>etanolo</b> ( alcool etilico )	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	completa
<b>glicerolo</b> ( glicerina )	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\   \\ \text{CH}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	completa
<b>2-butanolo</b> ( alcool <i>sec</i> -butilico )	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	scarsa

## Gli acidi carbossilici

### Materiali occorrenti:

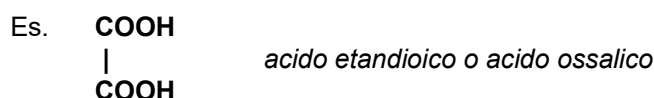
Acido acetico glaciale. - Acido ossalico - Acido oleico - Etanolo - Acido solforico sol. 95% - Bicromato di potassio cristallino - Idrossido di sodio sol. 0.1 M - Magnesio - Idrossido di bario sol. 1 % - Fenolftaleina sol. 1 % Cartine indicatrici - Vetreria .

### Richiami teorici:

Gli acidi carbossilici sono composti organici caratterizzati dal gruppo carbossile  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$  ( -COOH ).

Il carbossile può essere legato ad un *radicale alifatico* -R ( **acidi carbossilici alifatici** ) o ad un *anello benzenico* ( **acidi carbossilici aromatici** ).

Nel caso che la molecola presenti *due gruppi* -COOH l'acido è genericamente detto **dicarbossilico** o **alcandioico**.



Gli a.c. hanno carattere polare, formano legami ad idrogeno tra le loro molecole e con molecole di H<sub>2</sub>O. Aumentando di dimensione la catena alifatica diminuisce la funzione carbossilica e con essa la solubilità in acqua.

Gli a.c. a catena semplice sono *liquidi*, quelli ad elevato P.M. sono *solidi*.

### Esecuzione dell'esperienza:

#### **Parte prima: esame delle caratteristiche fisiche di alcuni acidi carbossilici:**

Disponendo di più a.c. è possibile effettuare un esame delle caratteristiche, quali lo stato fisico (liquido o solido), la densità, l'odore, la miscibilità con acqua o con eventuali solventi apolari, il pH, la conducibilità elettrica di soluzioni a diverse concentrazioni.

I dati raccolti sperimentalmente possono essere riportati in una tabella appositamente preparata.

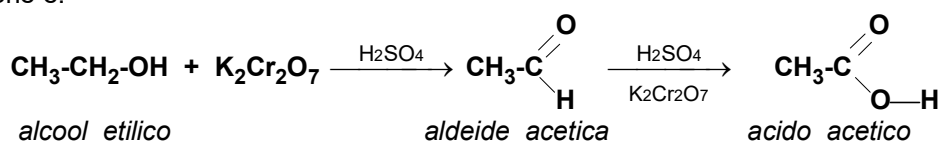
#### **Parte seconda: preparazione di acido acetico per ossidazione di etanolo con bicromato di potassio:**

Si basa sulla reazione generica:



In un pallone codato da 100 mL si pongono 20 mL di *alcool etilico* 95° e 20 mL di *acqua* distillata. Si agita per mescolare perfettamente e si aggiunge una punta di spatola di *bicromato potassico*; la soluzione assume il colore caratteristico arancio del Cr<sup>6+</sup>. Goccia a goccia, si versano 2 mL ca. di *acido solforico* sol. 95 % , si tappa e si porta sul bunsen con reticella amiantata per un cauto riscaldamento. In poco tempo si osserva il cambiamento del colore al verde ad indicare la riduzione del Cr<sup>6+</sup> a Cr<sup>3+</sup>; contemporaneamente si ha l'ossidazione dell'alcool etilico ad **acido acetico**, che distilla dalla tubolatura del palloncino e che è riconoscibile per il caratteristico odore, ben diverso da quello dell'alcool e per il pH acido, verificabile con una cartina all'indicatore universale.

La reazione è:



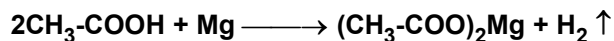
**Parte terza: reazioni di salificazione:**

Gli a.c. possono dare reazioni di salificazione sia con *idrossidi* sia con *metalli*.

Ad esempio una reazione di salificazione acido-base è quella tra l'*acido acetico* dell'aceto di vino e una soluzione di *idrossido di sodio*, già vista nella relativa esercitazione, alla quale si rimanda per le modalità di esecuzione.

Una semplice reazione acido-metallo può essere quella tra il magnesio e l'acido acetico.

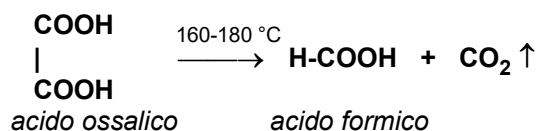
In una provetta si versano 5 mL di *acido acetico* glaciale e 5 mL di *acqua* distillata e si immerge una lastrina di *magnesio*. Si nota lo sviluppo di gas **idrogeno** ed il formarsi, in soluzione, di **acetato di magnesio**, con la reazione:



La descritta reazione può essere effettuata anche con altri metalli reattivi, quali il *sodio* o il *calcio*.

**Parte quarta: reazione di decarbossilazione dell'acido ossalico:**

In una provetta si versa una spatolata di *acido ossalico* cristallino; si chiude la provetta con un tappo con tubo di sviluppo che sarà immerso in una soluzione di *idrossido di bario* contenuta in una seconda provetta. Si porta la provetta con l'acido ossalico al bunsen e si riscalda fino a 160-180 °C e si nota lo sviluppo di gas, **anidride carbonica**, che intorbida, come noto, l'idrossido di bario. La reazione è:



## Le aldeidi e i chetoni

### Materiali occorrenti:

Aldeide acetica - Aldeide formica - 1-butanolo - 2-propanolo - Acetone - Bicromato di potassio cristallino - Acido solforico sol. 95 % - Nitrato di argento sol. 0.1 M - Idrossido di ammonio sol. 2 % - Idrossido di sodio sol. 1 M - Reattivi di Fehling - Piridina - Vetreria.

### Richiami teorici:

Le aldeidi ed i chetoni sono caratterizzati dal gruppo funzionale **carbonile** **C=O**. Il legame **C=O** è composto da un legame di *tipo*  $\sigma$  e da uno di *tipo*  $\pi$ ; il carbonio è *ibridato*  $sp^2$  e la molecola è planare. Nelle **aldeidi** un gruppo carbonilico è legato a uno o a due atomi di idrogeno e a non più di

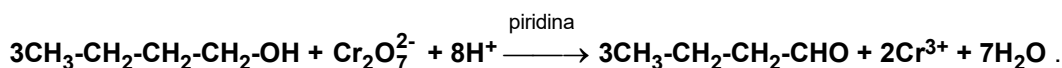
un radicale alchilico, secondo la formula generale  $\text{R}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{matrix}$ . Nei **chetoni** il gruppo carbonile è legato direttamente a due radicali alchilici, secondo la formula  $\text{O}=\text{C}\begin{matrix} \text{R} \\ / \\ \text{R} \end{matrix}$

In laboratorio è possibile preparare aldeidi per ossidazione di *alcooli primari* e chetoni per ossidazione di *alcooli secondari*.

### Esecuzione dell'esperienza:

#### **Parte prima: preparazione dell'aldeide n-butirrica per ossidazione dell' 1-butanolo con bicromato di potassio:**

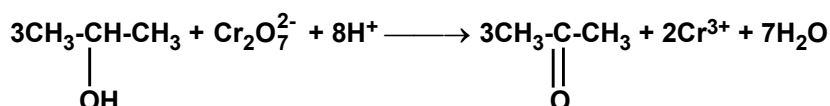
In una provetta si introducono 3 mL di *1-butanolo* e 1 mL circa di *acqua distillata*; a questa soluzione si aggiungono una punta di spatola di *bicromato di potassio* agitando fino a completa solubilizzazione del sale. La soluzione appare di colore arancio intenso. Si aggiungono, con cautela, 1 mL di *piridina*, al fine di evitare l'ulteriore ossidazione ad acido carbossilico e 2 o 3 gocce di *acido solforico* sol. 95 %. Si porta la provetta sul bunsen e si scalda lentamente; subito si nota il viraggio del colore arancio ( colore del  $\text{Cr}^{6+}$  ) ad un colore verde tenue ( colore del  $\text{Cr}^{3+}$  ) ad indicare la riduzione del cromo con contemporanea ossidazione dell' *alcool n-butilico* ad **aldeide butirrica** ( **butanale** ), secondo la reazione:



L'**aldeide n-butirrica** è riconoscibile dal caratteristico odore.

#### **Parte seconda: preparazione dell'acetone per ossidazione del 2-propanolo con bicromato di potassio:**

In una provetta si introducono 3 mL di *2-propanolo* e 1 mL circa di *acqua distillata*; a questa soluzione si aggiungono una punta di spatola di *bicromato di potassio* agitando fino a completa solubilizzazione del sale. La soluzione appare di colore arancio intenso. Si aggiungono, con cautela, 2 o 3 gocce di *acido solforico* sol. 95 %. Si porta la provetta sul bunsen e si scalda lentamente; subito si nota il viraggio del colore arancio ( colore del  $\text{Cr}^{6+}$  ) ad un colore verde tenue ( colore del  $\text{Cr}^{3+}$  ) ad indicare la riduzione del cromo con contemporanea ossidazione del *2-propanolo* ad **acetone** ( **propanone** ), secondo la reazione:



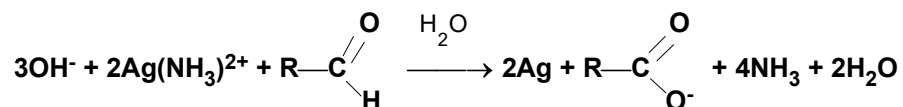
Il *chetone* è molto più stabile dell'*aldeide*, per cui non può aver luogo una ulteriore ossidazione ad acido carbossilico. L'**acetone** è riconoscibile dal caratteristico odore.

**Parte terza: reazione di Tollens e formazione dello specchio d'argento:**

Con questa reazione è possibile verificare il potere riducente delle aldeidi.

Il *reattivo di Tollens* è deperibile e si prepara al momento versando in una provetta 2 mL di *nitrate di argento* sol. 0.1 M, 1-2 gocce di *idrossido di sodio* sol. 1 M ed alcune gocce di *idrossido di ammonio* sol. 2 % , fino a completa soluzione.

In una seconda provetta si versano 1-2 mL di *aldeide* ( *formica* o *acetica* ), si aggiungono 5 o 6 gocce del *reattivo di Tollens* e si porta al bunsen per un cauto riscaldamento. Dopo pochi secondi si nota sul fondo della provetta la comparsa dello specchio d'argento dovuto alla riduzione di  $Ag^+$  a **argento** elementare. La reazione generica che avviene è:



Come si vede, l'*aldeide* si ossida al corrispondente **acido carbossilico**.

**Nota operativa:** operare con guanti in gomma monouso al fine di evitare macchie di argento metallico sulle mani.

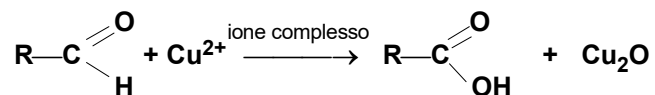
**Parte quarta: esame del differente potere riducente di aldeidi e chetoni con reattivo di Fehling:**

Questa esercitazione evidenzia il differente potere riducente di aldeidi e chetoni.

Il *reattivo di Fehling* è costituito da due soluzioni, la *soluzione A di solfato di rame II* e la *soluzione B alcalina di tartrato di sodio e potassio* .

Al momento dell'analisi si mescolano in una provetta 5 mL per ciascuna delle due soluzioni.

In una provetta si versano 2 mL di *aldeide* ( *formica* o *acetica* ) e in una seconda provetta 2 mL di *acetone*. Si pongono le provette in un bagnomaria caldo ( o in un becker con acqua calda ) e si versano, in ciascuna, 3 o 4 mL di *reattivo di Fehling* completo. Nella provetta contenente l'*aldeide* si osserva il formarsi di un precipitato bruno di **ossido di rame I** ( riduzione del  $Cu^{2+}$  del solfato a  $Cu^+$  nell'ossido ) e contemporanea ossidazione dell'*aldeide* ad **acido carbossilico**, con la reazione:



Nella provetta contenente il *chetone* non si ha alcuna reazione redox: questi composti carbonilici, infatti, reagiscono solo con energici ossidanti ( es. *permanganato di potassio* a caldo ).



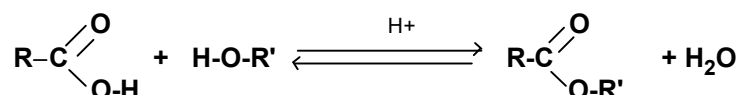
## Gli esteri

### Materiali occorrenti:

Acido acetico glac. - Etanolo 95 % - Olio di oliva ( o di semi ) - Idrossido di sodio sol. 8 M - Cloruro di sodio crist. - Acido solforico sol. 95 % - Sapone di Marsiglia - Vetreria .

### Richiami teorici:

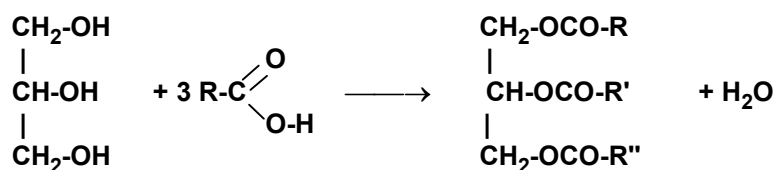
Gli esteri sono composti derivati dalla reazione di un *acido carbossilico* ed un *alcool* con eliminazione di *acqua*, secondo la reazione generica:



Nel gruppo caratteristico, detto **alcossilico**, **O-R'** il radicale può essere di tipo *alifatico* o *aromatico*.

Gli esteri a basso P.M. sono molto volatili ed hanno odori caratteristici, spesso simili a quelli di vari frutti. Sono composti molecolari pochissimo solubili in acqua e solubili nei composti apolari.

Se la reazione di formazione avviene tra un *acido carbossilico* con numero di atomo di carbonio da 12 a 22 e il *glicerolo* ( *1,2,3-propatriolo* ) si ottiene un **trigliceride** :



Se a reagire è un **acido carbossilico saturo** ( es. *laurico*, *palmitico*, *stearico* ) il trigliceride è solido e si dice **grasso**.

Se a reagire è un **acido carbossilico insaturo** ( es. *linoleico*, *linolenico*, *oleico* ) il trigliceride è liquido e si dice **olio**.

Di norma grassi e olii contengono diversi acidi carbossilici.

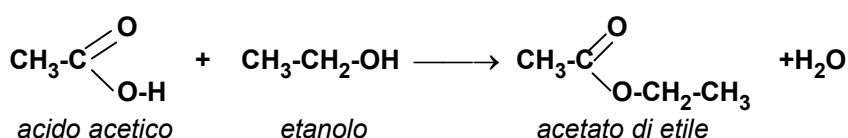
### Esecuzione dell'esperienza:

#### **Parte prima: sintesi dell'acetato di etile ( etanoato di etile ):**

La reazione di sintesi di un estere è abbastanza lenta e richiede alte temperature. E' perciò necessario utilizzare un sistema di riscaldamento formato da un pallone e da un " *refrigerante a ricadere* " al fine di evitare l'evaporazione dei reagenti.

In un pallone in vetro pyrex da 250 ml. si versano 20 mL di *acido acetico glaciale* e 20 mL di *alcool etilico* 95°; si mescola e si aggiungono, goccia a goccia, 10 mL di *acido solforico* sol. 95 % . Si monta il refrigerante e si riscalda lentamente per circa 10 minuti.

A reazione avvenuta si lascia raffreddare e dopo 10 minuti si aggiungono 100 mL circa di *acqua* distillata. L'estere formatosi, l'**etanoato di etile**, avendo densità minore ed essendo insolubile, galleggerà sull' acqua. L'eccesso di acido può essere eliminato con agitazione in una soluzione al 10 % di *carbonato di sodio* e l'estere essere separato attraverso un imbuto separatore. La reazione avvenuta è:

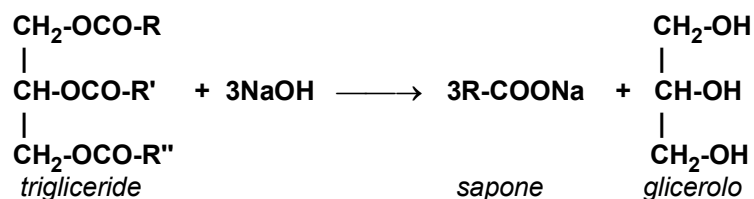


#### **Parte seconda: reazione di idrolisi di un trigliceride ( reazione di saponificazione ):**

La reazione di un *trigliceride* con una soluzione di *idrossido di sodio* ( o di *potassio* ) porta alla formazione di un **sale sodico** ( o **potassico** ) di un **acido grasso**. Tale prodotto è un **sapone**. I saponi sono duri quando si tratta di sali sodici e molli quando si tratta di sali potassici.

In un becker da 100/200 ml. si versano 10 mL di *olio di oliva* ( o di *semi* ) e 5 mL di *idrossido di sodio* sol. 8 M. Si aggiungono 10 mL di *acqua* distillata e si porta il becker su una reticella amiantata posta su un bunsen, procedendo ad un lento e cauto riscaldamento. Si agita frequentemente, aggiungendo acqua se questa evapora, fino a che la saponificazione non si è completata. Quando si osserva la comparsa di schiuma e la completa assenza di gocce di olio, si aggiunge una spatolata di *cloruro di sodio* crist. al fine di favorire l'aggregarsi del sapone in micelle. Si lascia raffreddare e si recupera il sapone formatosi. Da notare che il prodotto è notevolmente alcalino.

La reazione avvenuta è:



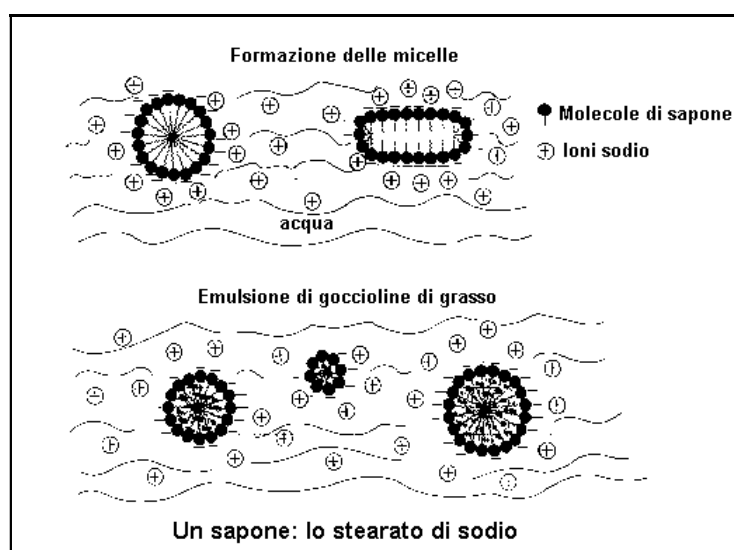
### Parte terza: esame del potere detergente dei saponi:

L'azione detergente del sapone è determinata dalla struttura molecolare dello stesso in cui esiste una *parte lipofila apolare* ( **codà** ) ed una *parte idrofila polare* ( **testa** ).

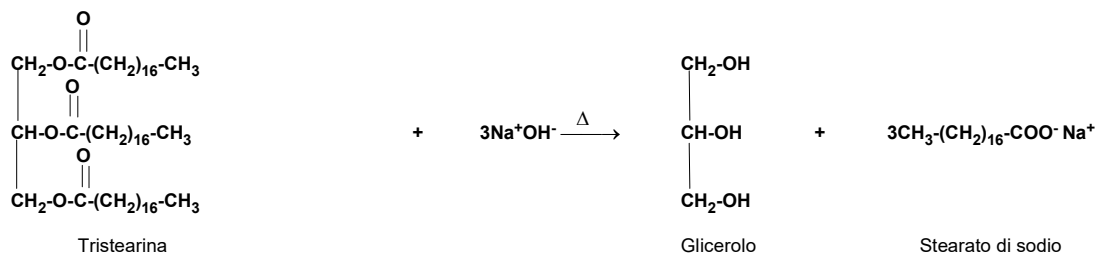
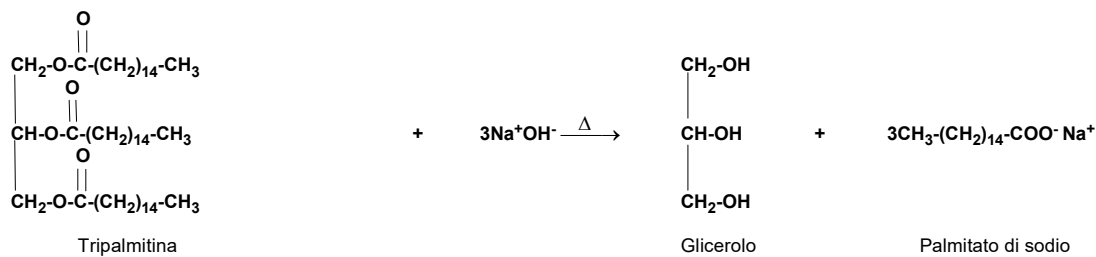
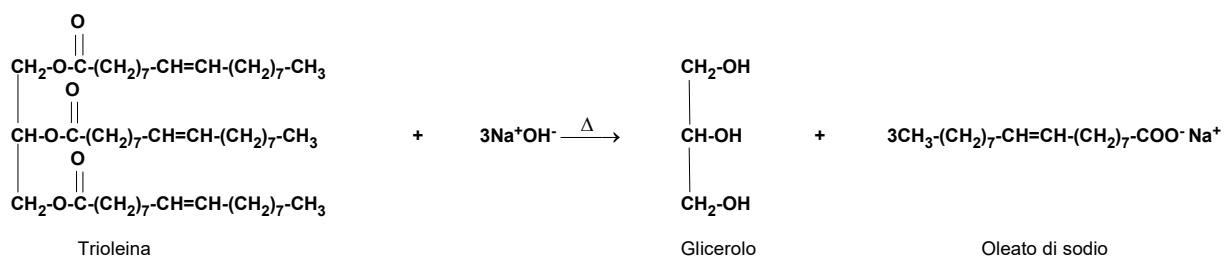
Lo sporco grasso viene aggredito dalle code lipofile e ridotto in particelle ove le stesse code affondano; le particelle sono disperse nell'acqua per mezzo delle teste idrofile. L'azione meccanica porta al completo distacco dello sporco.

Per verificare l'azione detergente del sapone, si preparano due provette contenenti ciascuna 5 mL di *acqua* distillata e 5/10 gocce di *olio*. In una delle due provette si aggiunge una piccola quantità di *sapone di Marsiglia* ( o del sapone precedentemente preparato ). Si agitano entrambe le provette e si nota che nella prima provetta, quella senza il sapone, si ha stratificazione dell'olio sull'acqua, mentre nella seconda provetta, quella contenente il sapone, si ha una omogenea dispersione delle particelle del grasso nell'acqua.

Le proprietà detergenti dipendono, quindi, dalla capacità del sapone di formare emulsioni in cui le molecole del sapone stesso " racchiudono " le particelle di sporco in un involucro solubile in acqua che ne permette la dispersione.



### Reazioni di idrolisi di esteri o di saponificazione



## Determinazione dell'acidità dell'olio d'oliva

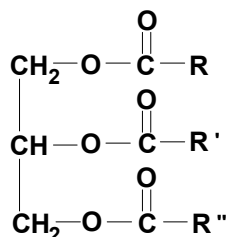
### Materiali occorrenti:

Olio extravergine d'oliva - Idrossido di potassio sol. 0.1 M - Etere etilico - Alcool etilico assoluto - Fenolftaleina sol. 0.1 % - Buretta da 25 mL - Vetreria.

### Richiami teorici:

I *grassi* e gli *oli* sono comuni sostanze alimentari. I grassi sono per lo più di origine animale ( burro, lardo ) mentre gli oli hanno origine vegetale ( olio d'oliva, olio di semi di mais, olio di semi di soia, etc. ).

La struttura di base di *grassi* ed *oli* è la stessa; sono, infatti, triesteri del glicerolo ( triacil-gliceroli ), ovvero **trigliceridi**. La struttura base dei trigliceridi è la seguente



ove **R**, **R'** e **R''** sono degli **acidi grassi** superiori. Gli acidi grassi possono essere **saturo** quando presentano legami semplici: *acido laurico*  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$ , *acido palmitico*  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ , *acido stearico*  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ , od **insaturi** quando presentano uno o più doppi legami: *acido oleico*  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ , *acido linoleico*  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ , *acido linolenico*  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ .

In genere un grasso od un olio contiene più di un AG, anche se uno è, normalmente, in quantità preponderante. Ad esempio nell'idrolisi dell'*olio d'oliva* si ricava circa l' 83 % di *acido oleico*; dal burro è possibile ricavare per idrolisi anche più di 15 tipi di AG.

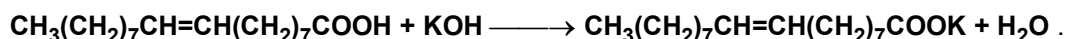
Secondo la legislazione italiana ( DM 31 -10 -1987, n.509 ) l'olio d'oliva è classificato in base all'acidità espressa in acido oleico. Nell'olio extravergine d'oliva tale acidità in acido oleico deve essere £ 1 g x 100 g di olio.

La determinazione dell'acidità di un olio si effettua con una titolazione con idrossido di potassio sol. 0.1 M; da questa si ricavano sia il numero di acidità, ovvero i mg di KOH necessari a neutralizzare gli acidi liberi presenti in 1 g di olio, sia l'acidità espressa in %<sub>M</sub> di acido oleico. Le formule da applicare sono:

$$\text{numero di acidità} = \frac{v \cdot M \cdot 56.1}{P} \quad \text{e} \quad \% \text{ acido oleico} = \frac{v \cdot M \cdot 28.2}{P}$$

ove  $v$  = mL di soluzione di KOH usati,  $M$  = molarità della soluzione di KOH e  $P$  = massa in g dell'olio.

La reazione di neutralizzazione che avviene, riferita all'acido oleico può essere così schematizzata:



### Esecuzione dell'esperienza:

Si pesano accuratamente su bilancia analitica, in una beuta da 250 mL, 10 grammi di *olio* in esame. In un cilindro graduato si prepara una miscela 1:3 di *alcool etilico* ed *etere etilico* e la si travasa in una seconda beuta da 250 mL.

Si prepara la buretta sul suo sostegno versando in essa la soluzione di *idrossido di potassio* 0.1 M, fino alla tacca di zero.

Si prende la beuta contenente la miscela alcool - etere e ad essa si aggiungono 1-2 mL di *fenolftaleina* sol. 1 %; poiché la miscela risulta debolmente acida è necessaria neutralizzarla con alcune gocce di soluzione di KOH, fatte defluire dalla buretta, fino a evidente colorazione violetta.

Si aggiunge alla buretta soluzione di *idrossido di potassio* 0.1 M fino a ripristino del livello allo zero, si travasa la miscela prima preparata nella beuta contenente *l'olio d'oliva*, si agita per agita per alcuni secondi al fine di rendere omogeneo il tutto, che, per la presenza degli acidi grassi, ritorna incolore.

Si dà inizio alla titolazione gocciolando lentamente il titolante; al viraggio della soluzione si chiude il rubinetto annotando la quantità utilizzata.

Siano stati utilizzati 2 mL di idrossido di potassio sol. 0.1 M, applicando le formule citate si ha:

$$\text{numero di acidità} = \frac{v \cdot M \cdot 56.1}{P} = \frac{2 \cdot 0.1 \cdot 56.1}{10} = 1.122$$

$$\%_{\text{M}} \text{ acido oleico} = \frac{v \cdot M \cdot 28.2}{P} = \frac{2 \cdot 0.1 \cdot 28.2}{10} = 0.564 \%$$

Dai valori ricavati, si evince che l'olio in esame rientra nei parametri di acidità stabiliti dalla legge.

**Nota operativa:** la miscela alcool etilico - etere etilico deve essere preparata, se possibile, sotto cappa a causa della volatilità dell'etere. Accertarsi che non siano presenti nelle vicinanze fiamme libere o riscaldatori elettrici in funzione. Al posto dell'olio d'oliva può essere utilizzato anche un altro tipo di olio vegetale od un grasso solido, ad esempio il burro. In quest'ultimo caso il grasso deve essere preventivamente fuso in modo da permettere una completa soluzione nella miscela.

## I carboidrati

### Materiali occorrenti:

Saccarosio - Glucosio - Fruttosio - Amido - Reattivo di Fehling - Acido solforico sol. 95 % - Acido cloridrico sol. 37 % - Iodio sol. 0.01 M - Vetreteria.

### Richiami teorici:

I carboidrati o glucidi sono composti organici, in generale, con formula elementare  $C_n(H_2O)_n$ . Presentano dei gruppi **-OH**, per cui possono essere considerati *alcooli polivalenti* e un *gruppo aldeidico* ( **aldosi** ) o un *gruppo chetonico* ( **chetosi** ).

I carboidrati più semplici sono i **monosaccaridi**. Ad es. *ribosio*, *galattosio* e *glucosio* sono **monosaccaridi aldosi**; il fruttosio è un **monosaccaride chetoso**.

Più unità di monosaccaridi (da 2 a migliaia) possono legarsi con un **legame glicosidico** che si stabilisce tra un gruppo **-OH** di un monosaccaride ed uno in posizione 1 di un altro monosaccaride, con perdita di una molecola di  $H_2O$ .

Se i monosaccaridi sono due si hanno i **disaccaridi**, tra i quali: *saccarosio* ( glucosio + fruttosio ), *lattosio* ( glucosio + galattosio ) e *maltosio* ( glucosio + glucosio ).

Se i monosaccaridi sono in numero superiore si hanno i **polisaccaridi**, tra i quali:

**glicogeno** : catena ramificata di  $\alpha$ -D-glucosio con legami  $\alpha$ -1,4-diglicosidici.

**cellulosa** : catena lineare di  $\beta$ -D-glucosio con legami  $\beta$ -1,4-diglicosidici.

**amilosio** : catena lineare di  $\alpha$ -D-glucosio con legami  $\alpha$ -1,4-diglicosidici.

**amilopectina** : catena ramificata di  $\alpha$ -D-glucosio con legami  $\alpha$ -1,4-diglicosidici.

**amido** : costituito da amilosio e amilopectina.

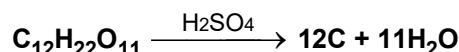
I carboidrati a basso peso molecolare sono anche detti **zuccheri**.

### Esecuzione dell'esperienza:

#### **Parte prima: disidratazione del saccarosio:**

Il **saccarosio**,  $C_{12}H_{22}O_{11}$  può essere disidratato a **carbonio** con perdita di 11 molecole di  $H_2O$  per azione dell'acido solforico concentrato.

In un vetro da orologio si pongono 10 g circa di *saccarosio* commerciale e su questi si versano 2 o 3 mL di *acido solforico* 95 % . In pochi secondi si forma una massa scura. La reazione che è avvenuta è la seguente:



#### **Parte seconda: esame del potere riducente di alcuni zuccheri:**

Come noto gli zuccheri possono presentare un *gruppo aldeidico* o un *gruppo chetonico*. Il primo conferisce un potere riducente maggiore del secondo.

Il **saccarosio**, disaccaride, è formato da una molecola di glucosio e da una di fruttosio legate con legame  $\alpha$ -1,2-diglicosidico; per questo non vi sono più gruppi carbonilici liberi con capacità riducenti.

La verifica sperimentale di quanto sopra si effettua con il reattivo di Fehling, già utilizzato per le aldeidi. In questo reattivo è presente del  $Cu^{2+}$ , ione dal tipico colore blu, che può essere ridotto a  $Cu^+$ , precipitando sotto forma di  $Cu_2O$  dal colore mattone, per azione di un agente riducente.

Si preparano 10 mL di *reattivo di Fehling* completo ( 5 mL sol. A + 5 mL sol. B ) e tre provette contenenti 5 mL circa di *acqua* distillata. In una provetta si versa una piccola spatolata di *glucosio*, nella seconda una di *fruttosio* e nella terza una di *saccarosio*; si agitano le provette e a ciascuna si aggiungono 3 mL di *reattivo di Fehling*. Si porta la provetta con il *glucosio* al bunsen e si scalda; in pochi secondi si nota la formazione del precipitato color mattone di  $Cu_2O$ . Il  $Cu^{2+}$  si è ridotto a  $Cu^+$  e il *gruppo aldeidico* del glucosio in posizione 1 si è ossidato a *gruppo carbossilico*, dando l'**acido gluconico**.

Si pone sul bunsen la provetta con il *fruttosio* e si nota che il precipitato si forma un po' più lentamente ed appare lievemente meno intenso, ad indicare una minore reattività riduttiva del gruppo chetonico. Nel fruttosio è il *gruppo chetonico* in posizione 2 che si ossida a *gruppo carbossilico*.

Riscaldando al bunsen la provetta contenente la soluzione di *saccarosio* non si forma alcun precipitato, in quanto il disaccaride non presenta siti carbonilici disponibili per la reazione ossidoriduttiva.

#### Parte terza: inversione del saccarosio:

Trattando il saccarosio con un acido forte si ottiene la rottura della molecola dei due esosi componenti, il fruttosio e il glucosio. Tale processo è detto *inversione* e, ovviamente, rende disponibili i siti carbonilici per una reazione ossidoriduttiva.

Il saccarosio invertito può, quindi, ridurre il reattivo di Fehling.

In due provette con 5 mL di *acqua* distillata ciascuna si sciolgono due piccole spatolate di *saccarosio* commerciale. Una provetta serve da "*bianco*", mentre alla seconda si aggiungono 2 o 3 gocce di *acido cloridrico* 37 % ; si scaldano entrambe al bunsen ed ad esse si aggiungono, ciascuna, 3 mL di *reattivo di Fehling* completo. Solo la provetta ove ha avuto luogo l'inversione presenta il precipitato di **Cu<sub>2</sub>O**.

#### Parte quarta: idrolisi dell'amido:

L'amido è, come noto, un polisaccaride formato da una catena di monomeri di *α-D-glucosio* legati da legami *α-1,4-diglicosidici*.

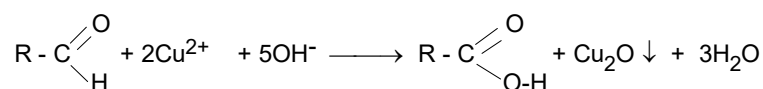
Lo iodio in soluzione se posto in una soluzione acquosa di amido dà una colorazione blu.

L'azione di un acido forte, ad esempio acido cloridrico, a caldo porta all'idrolisi del legame glicosidico e quindi al rilascio dei monomeri; di conseguenza scompare la colorazione blu.

In una provetta si scioglie una punta di spatola di *amido* solubile in 5 o 6 mL di *acqua* distillata; alla soluzione si aggiungono alcune gocce di soluzione 0.01 M di *iodio* che impartiscono il colore blu.

A questo punto, si aggiungono 3 o 4 gocce di *acido cloridrico* sol. 37 % e si porta la provetta al bunsen per il riscaldamento; in pochi secondi il colore blu scompare, indicando la demolizione della molecola del polisaccaride.

**Nota:** La reazione di Fehling, riferita ad un monosaccaride generico è:



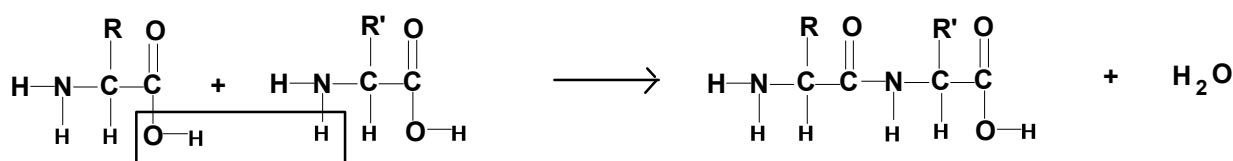
## Le proteine

### Materiali occorrenti:

Reattivo di Fehling sol. A - Idrossido di sodio sol. 2 M - Campioni di: carne, uova, formaggio, olio di oliva - Vetreria.

### Richiami teorici:

Le proteine o protidi sono composti con molecola formata da sequenze lineari dei 20 **aminoacidi**, legati uno all'altro attraverso i *gruppi amminico*  $-NH_2$  e *carbossilico*  $-COOH$ , con perdita di una molecola di acqua:



### Esecuzione dell'esperienza:

Le sostanze contenenti proteine reagiscono, in soluzione od emulsione fortemente basica ed a caldo, con il *reattivo A di Fehling* ( *soluzione di ioni  $Cu^{2+}$*  ) dando una colorazione che va dal rosso al viola. Come è noto la colorazione iniziale del reattivo di Fehling è azzurra.

In una provetta si introduce una piccola quantità di *albume di uovo* fresco amalgamandola con cura con 5 mL circa di *acqua* distillata; si aggiungono poi 2 mL circa di *idrossido di sodio* sol. 2 M ed altrettanti di *reattivo di Fehling sol. A*, agitando e portando la provetta al bunsen per un cauto riscaldamento.

In pochi secondi, se si è agito correttamente, si osserva il cambiamento del colore verso il rosso-viola; questo indica la formazione di **complessi  $Cu^{2+}$  - organici** dovuti alla presenza di legami peptidici.

In una seconda provetta si pone un pezzetto di *carne* e in una terza uno di *formaggio*, aggiungendo 5 mL circa di *acqua* distillata, cercando di frantumare e disperdere il più possibile il materiale in analisi. Compiuta questa operazione si procede nel modo già descritto; anche in questi due casi si nota il cambiamento del colore, dall'azzurro al rosso-viola, ad indicare la presenza di proteine.

Da notare che il colore diviene più cupo con l'aumentare del numero dei legami peptidici.

Per confronto si effettua una prova " *in bianco* " prima solo con *acqua* distillata, *idrossido di sodio* e *reattivo di Fehling sol. A* e poi con un campione di *olio di oliva*, seguendo la procedura citata.

In entrambi i casi non si verifica alcun cambiamento di colore del reattivo, indicando l'assenza di materiale proteico.

Detta prova " *in bianco* " può essere effettuata anche con frutta fresca o con suoi derivati ( es. succo di frutta ).



## **Addenda**

Come già affermato nell'introduzione, queste schede nascono come materiale personale di lavoro; esse non hanno alcuna finalità commerciale, ma sono a disposizione di quanti le vorranno utilizzare.

Tuttavia, al fine di garantire ogni futuro diritto, l'autore dichiara esplicitamente il copyright sull'intera opera e su ogni sua parte, con il divieto di riprodurla senza il suo consenso.

Coloro che fossero interessati ad una o più copie del lavoro possono farne richiesta all'autore che le fornirà al solo costo della riproduzione fotostatica.

Chi fosse, invece, interessato a riprodurne parti a scopo didattico, è invitato a dare comunicazione, ricordando di citare su tali estratti la fonte ( autore e titolo dell'opera ).

Copie prive, nel riquadro posto in calce a questa pagina, della sigla dell'autore e del numero di riferimento sono da considerarsi contraffatte.

L'autore declina ogni responsabilità per quanto possa accadere nello svolgimento delle esperienze, pur ribadendo che esse sono state ripetutamente provate senza alcun problema. La responsabilità della loro esecuzione appartiene al docente esercitatore.

### **Bibliografia:**

Smooth, Price, Smith, Cacciatore: Corso di chimica moderna, ed. Le Monnier.  
 Atkins: Fondamenti di chimica, ed. Zanichelli.  
 Brady, Holum: Chimica, ed. Zanichelli.  
 Camilli, Valeri: Chimica attiva, ed. Paravia.  
 Bagatti, Corradi, Desco, Ropa: Chimica, ed. Zanichelli.  
 Valitutti et al.: Fondamenti di chimica, ed. Masson  
 Silvestroni: Fondamenti di chimica, ed. Veschi.  
 Allinger et al.: Chimica organica, ed. Zanichelli.  
 Post Baracchi, Tagliabue: Chimica, ed. Lattes  
 AA.VV., La fisica di Berkeley, laboratorio, ed. Zanichelli.  
 FPCT: Tecnologia di laboratorio chimico ( 5 voll. ), ed. Vallecchi ( fuori commercio ).  
 Resnick, Halliday: Fisica, ed. CEA.  
 Caforio, Ferrilli: Corso di fisica sperimentale, ed. Le Monnier.  
 Tutte le risorse del Web.

### **Strumenti:**

Queste schede sono state realizzate, dalla quinta revisione, con alcuni personal computer, utilizzando il seguente software:

Sistemi operativi: Windows 98 e Windows NT4  
 Wordprocessor: Microsoft Word per Windows 2000.  
 Spreadsheet: Microsoft Excel 2000.  
 Elaborazioni grafiche: Paint Shop Pro 6..  
 Data Base: Microsoft Access 2000.  
 Impaginazione PDF: Adobe Acrobat 3.

Genova, gennaio 2000