

POLITECNICO DI MILANO

Esame scritto di “Chimica e Materiali” del 19/07/2017: SOLUZIONI

Docente: S.V. Meille

Corso di Laurea Ingegneria Fisica

1] Cosa s'intende per “base di Lewis”? Fare almeno un esempio con una opportuna reazione. E' più corretto dire che tutte le basi di Lewis sono anche basi di Brønsted, o invece che tutte le basi di Brønsted sono anche basi di Lewis ? (10 punti)

R: Una base di Lewis è una specie in grado di mettere a comune, donandolo, un doppietto elettronico andando a formare un legame dativo. Un esempio tipico è NH_3 che appunto ha un doppietto che può donare. In acqua si ha la reazione: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{NH}_4^+$: NH_3 dona un lone pair a un idrogeno di H_2O formando NH_4^+ , e si comporta da base di Lewis. D'altra parte accetta un protone da H_2O e si comporta da base di Brønsted. Molte specie sono basi di Lewis: ad esempio tutti gli anioni mono atomici degli alogeni (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) ma non per questo sono apprezzabili basi di Brønsted. Invece le basi di Brønsted, in quanto accettrici di H^+ , devono avere dei doppietti che possono essere messi a comune e quindi sono un sottoinsieme delle basi Lewis.

2] Dite, motivando opportunamente, che tipo di composti sono e da che tipo di legami sono caratterizzati, in prima approssimazione, gli ossidi dei metalli. Spiegate conseguentemente in quale stato di aggregazione si trovano normalmente a pressione e temperatura ambiente e descrivete anche le caratteristiche acido/base di questi composti. Commentate infine l'effetto del numero di ossidazione del metallo su queste ultime proprietà, ove il metallo possa formare vari ossidi in cui presenta differenti numeri di ossidazione. (12 punti)

Svolgimento: L'ossigeno è l'elemento più elettronegativo dopo F mentre una caratteristica dei metalli, soprattutto dei primi gruppi, è di avere bassi valori di elettronegatività. Conseguentemente il legame tra metalli e ossigeno che caratterizza appunto gli ossidi di metalli può essere visto in prima approssimazione come ionico. Conseguentemente gli ossidi metallici formano reticoli essenzialmente di tipo ionico e sono dei solidi in condizioni ambiente, proprio per le forze elettrostatiche che caratterizzano i reticoli ionici. Nella misura in cui il legame metallo-ossigeno può essere descritto come ionico, è ragionevole che gli ossidi metallici in soluzione acquosa liberino ioni O^{2-} che reagendo con H_2O portano alla formazione di OH^- , e quindi siano delle basi. All'aumentare del nr di ossidazione di un metallo tende di fatto ad aumentare la sua elettronegatività, e quindi il legame metallo ossigeno non può più essere descritto come ionico ma è covalente polare: questa situazione riguarda principalmente i metalli di transizione e del blocco p in alti stati di ossidazione. In queste situazioni diminuisce la basicità degli ossidi che per elevati stati di ossidazione dei metalli possono risultare anfoteri o anche acidi.

3] In un recipiente chiuso vengono posti 560.0 g di ossido di carbonio e ossido di ferro sicuramente in eccesso; si scalda alla temperatura per la quale per l'equilibrio $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{Fe}(\text{s}) + 3 \text{CO}_2(\text{g})$ è $K = 5.64$. Scrivere l'espressione di K, e determinare quanti grammi di ferro si formano. (10 punti)

Svolgimento:

Si ha: $K = [\text{CO}_2]_{\text{eq}}^3 / [\text{CO}]_{\text{eq}}^3 = n^3(\text{CO}_2)_{\text{eq}} / n^3(\text{CO})_{\text{eq}} = 5.64$ per cui $n(\text{CO}_2)_{\text{eq}} / n(\text{CO})_{\text{eq}} = 1.88$

$\text{MM}/\text{CO}) = 28.0 \text{ g mol}^{-1}$ $560.0 \text{ g (CO)} = (560.0/28.0) \text{ mol} = 20.0 \text{ mol iniziali}$

Se reagiscono x moli di CO si formano x moli di CO_2 .

All'equilibrio avremo: $n(\text{CO})_{\text{eq}} = 20.0 - x$ e $n(\text{CO}_2)_{\text{eq}} = x$ per cui $x / (20.0 - x) = 1.88$ da cui $x = 13.06 \text{ moli}$

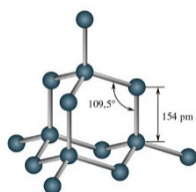
Avremo poi: $n(\text{Fe}) = n(\text{CO}_2) \cdot 2/3 = 13.06 \cdot 2/3 = 8.707 \text{ mol}$ $\text{g(Fe)} = 8.707 \text{ mol} \cdot 55.85 \text{ g mol}^{-1} = 486.3 \text{ g}$

4] Descrivete aiutandovi con opportuni disegni, i legami nelle due principali forme allotropiche del carbonio: il diamante e la grafite. Indicate anche l'ibridazione degli atomi nelle due forme e, facendo riferimento alle strutture spiegate perché entrambi sono buoni conduttori termici, anche se il diamante è nettamente migliore. Spiegate infine perché la grafite ha buone proprietà di conduzione elettrica, mentre il diamante è un isolante. (10 punti)

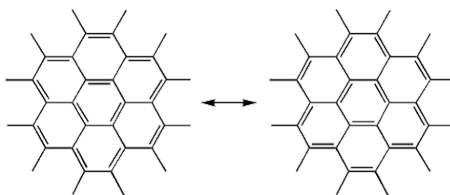
Svolgimento: c) Tanto C(grafite) che C(diamante) sono solidi covalenti. Il C(diamante) è un solido che ha una struttura in cui tutti i C sono ibridizzati sp^3 e formano 4 legami C-C σ singoli. Gli elettroni di valenza di dei C sono quindi tutti localizzati nei legami σ e quindi hanno una mobilità molto contenuta e vincolata. Si ha quindi un reticolo tridimensionale molto rigido in cui è possibile riconoscere dei cicli a 6 atomi. Questo reticolo trasmette invece le vibrazioni termiche degli atomi in modo molto efficiente ed è quindi un ottimo conduttore di calore. C(grafite) è costituito da strati planari di carboni ibridizzati sp^2 legati tra loro a formare esagoni regolari con uno scheletro di legami σ mentre il quarto elettrone di valenza di ciascun carbonio entra in orbitali di legame π delocalizzati, estesi di fatto ad un intero piano costituente. Per questa ragione almeno alcuni degli elettroni di valenza dei C hanno una mobilità molto più elevata e la grafite conduce abbastanza bene almeno in alcune direzioni. La mobilità di questi elettroni la rende anche un buon conduttore termico. Gli strati monoatomici di carboni sp^2 si combinano impilandosi l'uno sull'altro con interazioni relativamente deboli tramite forze dispersive.

Docente: S.V. Meille

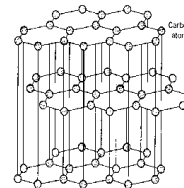
Corso di Laurea Ingegneria Fisica



Reticolo del diamante



Strati singoli di C nella grafite



Strati di C impilati

5] Il prodotto di solubilità di $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ha un valore di $1.58 \cdot 10^{-19}$. Quale sarà il pH di una soluzione satura di questo idrossido in acqua pura e quale sarà la concentrazione dello ione rame? Come cambierà in una soluzione acquosa a $\text{pH} = 13.0$ per la presenza di KOH ? Che valore avrà la concentrazione dello ione rame in soluzione a $\text{pH} = 13.0$? **(10 punti)**

Svolgimento: Abbiamo: $K_{PS} = [\text{Cu}^{2+}]_{eq} [\text{OH}^-]_{eq}^2 = 1.58 \cdot 10^{-19}$

In acqua pura: $[\text{OH}^-]_{eq} = 2 [\text{Cu}^{2+}]_{eq}$ e, ponendo $[\text{Cu}^{2+}]_{eq} = x$ si ha $x \cdot 4x^2 = 4x^3 = 1.58 \cdot 10^{-19}$ Da cui $x = (39.5 \cdot 10^{-21})^{1/3} = [\text{Cu}^{2+}]_{eq} = 3.4 \cdot 10^{-7}$ $[\text{OH}^-]_{eq} = 2x = 6.4 \cdot 10^{-7}$ Quindi $\text{pOH} = -0.8 + 7.0 = 6.2$ e $\text{pH} = 7.8$

Abbiamo trascurato gli OH^- provenienti dall'autoprotolisi dell'acqua: $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ tuttavia questo equilibrio è spostato a sinistra dalla presenza di OH^- provenienti da $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e l'approssimazione è abbastanza giustificata.

Se il invece $\text{Cu}(\text{OH})_2$ viene sciolto in una soluzione a $\text{pH} = 13.0$ avrà $\text{pOH} = 1.0$ e $[\text{OH}^-]_{eq} = 0.10 \text{ M}$

Poiché la $[\text{OH}^-]$ è molto più elevata ne consegue che la $[\text{Cu}^{2+}]_{eq}$ e cioè la solubilità sarà molto minore.

Sostituendo $[\text{OH}^-]_{eq} = 0.10 \text{ M}$ valore in $K_{PS} = [\text{Cu}^{2+}]_{eq} [\text{OH}^-]_{eq}^2 = 1.58 \cdot 10^{-19}$ abbiamo:

$K_{PS} = [\text{Cu}^{2+}]_{eq} \cdot 0.10^2 = 1.58 \cdot 10^{-19}$ E quindi $[\text{Cu}^{2+}]_{eq} = 1.58 \cdot 10^{-19} / 0.10^2 = 1.58 \cdot 10^{-17}$

6] Discutete il funzionamento di una cella galvanica costituita da un elettrodo basato sulla coppia $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ($\text{pO}_2 = 1.0$ atm, $\text{pH} = 5.0$) e un elettrodo di Cu immerso di una soluzione 2.0 M di CuSO_4 . Scrivete esplicitamente le semireazioni, la reazione complessiva e fate un disegno schematico della cella funzionante, indicando polarità, catodo e anodo, circolazione di elettroni, etc. Determinate ΔE° a $\text{pH} = 0$ e calcolate la costante di equilibrio per la reazione. Valutate infine qualitativamente e quantitativamente se ΔE iniziale è maggiore o minore di ΔE° a $\text{pH} = 0$. **(14 punti).**

Svolgimento: La soluzione del problema richiede innanzitutto di considerare le semireazioni di riduzione delle specie coinvolte: $1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ $E^\circ(\text{pH} = 0) = 1.23 \text{ V}$ $\text{Cu}^{++} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$ $E^\circ = +0.34 \text{ V}$;

I potenziali standard sono molto diversi e conseguentemente possiamo dire facilmente la reazione complessiva sarà:

$1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + \text{Cu} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}^{++}$ con $\Delta E^\circ(\text{pH} = 0) = 0.89 \text{ V}$. La costante di equilibrio si determina dall'equazione:

$-nF\Delta E^\circ = \Delta G^\circ = -RT \ln K_c$ da cui $\ln K_c = 2 \cdot 96500 \Delta E^\circ / (8.315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \cdot 298 \text{ K}$

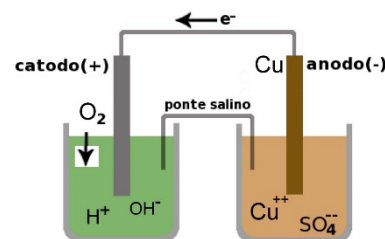
$K_c = [\text{Cu}^{++}] / [\text{H}^+]^2 = 10^{(2 \cdot \Delta E^\circ / 0.0592)} = 10^{(2 \cdot 0.89 / 0.0592)} = 1.17 \cdot 10^{30}$.

Poiché, rispetto alle condizioni standard abbiamo che la concentrazione di un reagente (H^+) è minore di 1.0 , mentre quella di un prodotto (Cu^{++}) è maggiore di 1.0 , ci aspettiamo che la tendenza a reagire, per il principio di Le Chatelier, sia minore rispetto a quella in condizioni standard, quindi che ΔE sia minore di ΔE° . Per determinare quantitativamente ΔE è necessario applicare ad entrambe le semireazioni l'equazione di Nernst:

$E(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E^\circ - 0.0592/2 \cdot \log 1/[\text{H}^+]^2 = 1.23 - 0.0592 \cdot \text{pH} = 0.93 \text{ V}$;

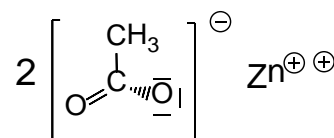
$E(\text{Cu}^{++}/\text{Cu}) = E^\circ - 0.0592/2 \cdot \log 1/[\text{Cu}^{++}] = 0.34 - 0.0592/2 \cdot \log 0.5 = 0.35 \text{ V}$;

L'ossigeno si ridurrà al catodo e il rame si ossiderà all'anodo. $\Delta E = 0.93 - (0.35) \text{ V} = 0.58 \text{ V}$ come previsto minore di ΔE°



7] Per le delle seguenti sostanze dite motivando in quale stato di aggregazione si trovano a temperatura ambiente dopo avere individuato il tipo di legami che li caratterizzano, identificando eventuali isomeri, e averne tracciata la formula di struttura, indicando anche l'ibridazione eventuale per gli atomi (ove la cosa abbia rilevanza): a) $\text{Zn}(\text{OCOCH}_3)_2$; b) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$; c) C_4H_{10} . Precisate infine se sono solubili in acqua, motivando la risposta. **(10 punti)**

R: a) Composto ionico costituito da ioni Zn^{2+} e ioni acetato CH_3COO^- . Nello ione acetato il C del metile è ibridizzato sp^3 , il C del gruppo carbossilato sp^2 . Per quanto riguarda gli ossigeni possiamo rappresentarli con due forme di risonanza in cui uno è sp^2 e l'altro sp^3 , oppure con un'unica forma in cui la carica negativa è delocalizzata su entrambi gli O. L'acetato di Zn è plausibilmente abbastanza solubile in H_2O in quanto è un composto ionico e lo ione acetato accetta legami H dall'acqua e quindi è facilmente solvatato.



POLITECNICO DI MILANO

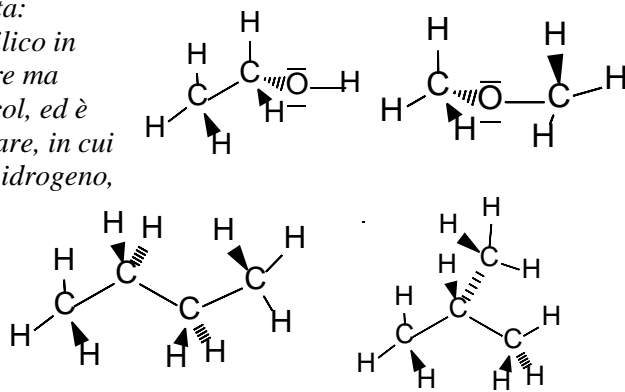
Esame scritto di "Chimica e Materiali" del 19/07/2017: SOLUZIONI

Docente: S.V. Meille

Corso di Laurea Ingegneria Fisica

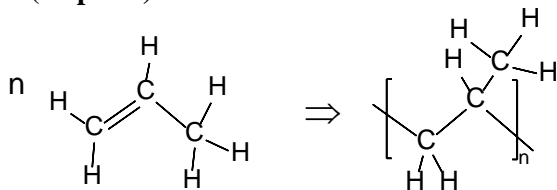
b) Possiamo considerare due composti diversi con questa formula bruta: entrambi hanno i carboni e l'ossigeno ibridizzati sp^3 . Uno è l'alcol etilico in cui l'ossigeno è parte di un gruppo OH, e quindi può agire da accettore ma anche da donatore in legami ad idrogeno con molecole di H_2O e di alcol, ed è quindi molto solubile in H_2O . L'altro è l'etere dimetilico, poco polare, in cui l'ossigeno è legato a due C e può agire solo da accettore in legami ad idrogeno, solo con molecole di H_2O , ed è quindi poco solubile in H_2O .

c) Si tratta del butano, un alcano caratterizzato da legami covalenti. Tutti i C sono ibridizzati sp^3 e ne esistono due isomeri: il n-butano, lineare, e l'isobutano, ramificato. Entrambi sono essenzialmente apolari (forze intermolecolari dispersive), gassosi a T ambiente e praticamente insolubili in H_2O .

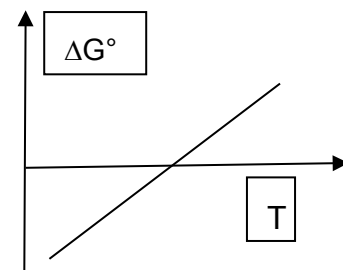


8] Considerate la reazione $n CH_2CHCH_3 \rightarrow (CH_2CHCH_3)_n$ con cui viene sintetizzato il polipropilene, un polimero avente appunto formula $(CH_2CHCH_3)_n$ con $n \gg 10000$. Disegnate le formule di struttura del reagente e del prodotto ragionando sui loro stati di aggregazione ed indicate di che tipo di polimerizzazione si tratta. Valutate poi, motivando e aiutandovi con un diagramma, se per la termodinamica della reazione sarà meglio operare ad alta o a bassa temperatura. Per ottenere buone velocità di reazione, conservando buone rese di polipropilene cosa converrà fare? (14 punti)

R:



La reazione è una poliaddizione di un alchene (addizione ad un doppio legame) e implica la rottura del legame C-C π e la formazione di un legame σ per monomero: essendo questi ultimi più stabili dei legami π si avrà che la reazione è esotermica ($\Delta H^\circ_{\text{reaz}} < 0$) e quindi termodinamicamente favorita ($d(\ln K)/dT = \Delta H^\circ_{\text{reaz}}/RT^2 < 0$) a basse temperature. D'altra parte il reagente (propene) è una piccola molecola poco polare e quindi è in fase gas mentre il polipropilene, benché poco polare, dà luogo ad interazioni dispersive molto importanti per le grandi dimensioni molecolari e quindi è un solido a T ambiente. Abbiamo quindi che il $\Delta S^\circ_{\text{reaz}} < 0$ e $\Delta G^\circ_{\text{reaz}}$ cresce al crescere di T, rendendo la reazione meno spontanea. Per aumentare la velocità di reazione non è quindi conveniente alzare la temperatura, che porta sì ad un aumento della costante cinetica ($k = A e^{-E_a/RT}$) ma sposta l'equilibrio a sinistra. E' meglio utilizzare un opportuno catalizzatore che abbassando l'energia di attivazione consente di rendere più veloce la reazione anche a basse T.



9] Disegnate il diagramma di stato dell'acqua in con particolare attenzione alla zona prossima al punto triplo e a pressioni da 0 ad alcune decine di atmosfere. Definite il punto triplo ed indicate se si trova ad una temperatura minore o maggiore di $0^\circ C$. Indicate infine cosa succede comprimendo il ghiaccio, a temperature leggermente inferiori a $0^\circ C$, a pressioni nettamente superiori a 1 atm spiegando il comportamento osservato. (10 punti)

R: Il punto di fusione del ghiaccio (e quindi il punto di equilibrio solido/liquido sulla corrispondente linea del diagramma di stato) si ha alla temperatura di $0^\circ C$. Poiché la linea liquido-solido nel diagramma di stato di H_2O ha pendenza negativa, la temperatura del punto triplo, che deve corrispondere ad una pressione \ll di 1 atm sarà a T un po' superiore a $0^\circ C$. Comprimendo il ghiaccio (quindi alzando la pressione) a temperature leggermente inferiori a $0^\circ C$, si ha la fusione del ghiaccio.

Il volume specifico del ghiaccio è $>$ di quello dell'acqua liquida (quindi per la curva di equilibrio solido-liquido: $dP/dT = \Delta S_{S \rightarrow L} / \Delta V_{S \rightarrow L} < 0$) in quanto nel ghiaccio i legami a idrogeno sono ottimizzati creando di fatto delle zone non occupate da molecole, mentre nell'acqua liquida ciò avviene in misura molto minore.

