Verifica di fine parte I

Scienze naturali 4 · Parte I · L'energia, la velocità e l'equilibrio delle reazioni · versione 1.0
Verifica: Verifica di fine parte I · pagine 101–106 del volume completo · estratto per lo studio

L'energia, la velocità e l'equilibrio delle reazioni (parte I: capitoli 1–3). Tempo: 100 minuti. Punteggio totale: 100 punti. Puoi usare la calcolatrice e le tabelle dell'appendice (costanti, masse atomiche, dati termodinamici, prodotti di solubilità). Nei calcoli scrivi i passaggi, usa la temperatura in kelvin nelle formule della termodinamica e della cinetica, indica sempre le unità di misura e dai i risultati con il numero corretto di cifre significative.

Punteggio. Scelta multipla: 2 punti per ogni risposta corretta (24 punti). Vero o falso: 2 punti ciascuno; 1 punto se la risposta è giusta ma la correzione dell'affermazione falsa manca o è sbagliata (12 punti). Applicare: 5 punti ciascuno, di cui 3 per l'impostazione e i passaggi e 2 per il risultato corretto con le unità (40 punti). Indagare e argomentare: 6 punti ciascuno, 2 per i concetti scientifici corretti, 2 per la completezza del ragionamento, 2 per la chiarezza e l'uso del lessico specifico (24 punti).

Comprendere e ricordare (12 × 2 punti)

1. ● Fra queste sostanze, quale ha entalpia standard di formazione uguale a zero a 25 °C?
   - **A.** $H_2O(l)$
   - **B.** C(s, diamante)
   - **C.** C(s, grafite)
   - **D.** CO(g)

2. ●● Per quale di queste reazioni ci si aspetta $\Delta S^\circ < 0$?
   - **A.** $2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$
   - **B.** $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$
   - **C.** $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$
   - **D.** $2H_2O_2(l) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$

3. ●● Una reazione ha $\Delta H^\circ = -120$ kJ e $\Delta S^\circ = -150$ J/K (dati di esempio, che supponiamo indipendenti dalla temperatura). In condizioni standard la reazione è spontanea:
   - **A.** a ogni temperatura
   - **B.** solo al di sotto di 800 K
   - **C.** solo al di sopra di 800 K
   - **D.** a nessuna temperatura

4. ●●● Per $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$ i dati dell'appendice danno $\Delta H° = -91{,}8$ kJ e $\Delta S° = -198{,}1$ J/K. Supponendo che non varino con la temperatura, $\Delta G°$ a 600 K vale:

   A. −210,7 kJ

   B. −27,0 kJ

   C. $+1{,}2 \times 10^5$ kJ

   D. +27,1 kJ

5. ● Nel profilo energetico di una reazione, il complesso attivato corrisponde:

   A. al minimo di energia fra reagenti e prodotti

   B. al massimo di energia lungo il cammino di reazione

   C. all'energia dei prodotti

   D. a un intermedio stabile, che si può isolare

6. ● Una reazione del primo ordine ha tempo di dimezzamento 20 min. Dopo 1 h la frazione di reagente ancora presente è:

   A. 12,5 %

   B. 25 %

   C. 33 %

   D. 0 %: in 1 h la reazione è finita

7. ●● Per la reazione A + B → prodotti si osserva, a temperatura costante, che raddoppiando [A] con [B] costante la velocità iniziale raddoppia, mentre raddoppiando [B] con [A] costante la velocità iniziale quadruplica. La legge cinetica è:

   A. $v = k[A][B]$

   B. $v = k[A]^2[B]$

   C. $v = k[A][B]^2$

   D. $v = k[A]^2[B]^2$

8. ●●● Per la reazione $2NO_2(g) + F_2(g) \rightarrow 2NO_2F(g)$ è stato proposto un meccanismo a due stadi: (1, lento) $NO_2 + F_2 \rightarrow NO_2F + F$; (2, veloce) $NO_2 + F \rightarrow NO_2F$. La legge cinetica prevista dal meccanismo e l'intermedio di reazione sono:

   A. $v = k[NO_2]^2[F_2]$; intermedio F

   B. $v = k[NO_2][F_2]$; intermedio F

   C. $v = k[NO_2][F_2]$; intermedio NO_2F

   D. $v = k[NO_2]^2[F_2]$; intermedio NO_2F

9. ● Per l'equilibrio $3Fe(s) + 4H_2O(g) \rightleftarrows Fe_3O_4(s) + 4H_2(g)$ l'espressione di K_c è:

   A. $[Fe_3O_4][H_2]^4/([Fe]^3[H_2O]^4)$

   B. $[H_2]/[H_2O]$

   C. $[H_2O]^4/[H_2]^4$

   D. $[H_2]^4/[H_2O]^4$

10. ●● In quale di questi sistemi all'equilibrio una diminuzione del volume del recipiente, a temperatura costante, fa aumentare la quantità di prodotti?

A. $H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2HI(g)$
B. $PCl_5(g) \rightleftarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$
C. $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2SO_3(g)$
D. $CaCO_3(s) \rightleftarrows CaO(s) + CO_2(g)$

11. ● Per l'equilibrio $N_2O_4(g) \rightleftarrows 2NO_2(g)$, quale di queste modifiche cambia il valore della costante di equilibrio?

A. l'aggiunta di NO_2
B. la diminuzione del volume
C. l'aggiunta di un catalizzatore
D. l'aumento della temperatura

12. ●● In una soluzione satura di un idrossido poco solubile $M(OH)_2$, a 25 °C, la concentrazione degli ioni OH^- provenienti dal sale è $2{,}0 \times 10^{-4}$ mol/L (dato di esempio). Il K_{ps} dell'idrossido vale:

A. $4{,}0 \times 10^{-12}$
B. $2{,}0 \times 10^{-8}$
C. $8{,}0 \times 10^{-12}$
D. $1{,}6 \times 10^{-11}$

Vero o falso (6 × 2 punti; correggi le affermazioni false)

13. ●●● Vero o falso? L'entalpia è una funzione di stato; quindi il calore che un sistema scambia con l'ambiente non dipende dal modo in cui avviene la trasformazione.

14. ● Vero o falso? Il $\Delta H°$ di una reazione stimato con le energie di legame medie coincide con quello calcolato dalle entalpie standard di formazione.

15. ●● Vero o falso? Quando la temperatura aumenta, la costante di velocità di una reazione cresce perché si abbassa la sua energia di attivazione.

16. ● Vero o falso? Per una reazione esotermica, l'energia di attivazione della reazione inversa è maggiore di quella della reazione diretta.

17. ● Vero o falso? Se a una soluzione satura di cloruro d'argento si aggiunge cloruro di sodio, la solubilità di AgCl diminuisce, mentre il suo K_{ps} resta lo stesso.

18. ●●● Vero o falso? Per la sintesi esotermica $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$ un aumento di temperatura fa crescere la velocità della reazione diretta, e quindi anche la quantità di ammoniaca presente all'equilibrio.

Applicare (8 × 5 punti)

19. ●● In un calorimetro a tazza si versano 100,0 mL di acido cloridrico 1,00 mol/L a 20,5 °C e si aggiungono 0,243 g di nastro di magnesio, che reagisce completamente: Mg(s) + 2HCl(aq) → $MgCl_2$(aq) + H_2(g). La temperatura massima raggiunta è 31,4 °C (dati di esempio). Considera la soluzione come acqua (densità 1,00 g/mL, c = 4,18 J/(g·°C)) e trascura il calore assorbito dal calorimetro. a) Verifica che il reagente limitante è il magnesio. b) Calcola il calore scambiato. c) Calcola ΔH della reazione per mole di magnesio, con il segno corretto.

20. ●● L'etanolo si produce industrialmente per idratazione dell'etene: C_2H_4(g) + H_2O(l) → C_2H_5OH(l). a) Con i dati dell'appendice calcola il $\Delta H°$ di combustione (con acqua liquida fra i prodotti) dell'etene e dell'etanolo. b) Con la legge di Hess ricava dalle due combustioni il $\Delta H°$ dell'idratazione. c) Verifica il risultato calcolandolo direttamente dalle entalpie standard di formazione.

21. ●●● Facendo passare vapore acqueo su carbone rovente si ottiene il «gas d'acqua», una miscela combustibile: C(s, grafite) + H_2O(g) → CO(g) + H_2(g). a) Prevedi il segno di $\Delta S°$ e poi calcola $\Delta H°$ e $\Delta S°$ con i dati dell'appendice. b) Calcola $\Delta G°$ a 298 K: la reazione è spontanea a 25 °C? c) Supponendo $\Delta H°$ e $\Delta S°$ indipendenti dalla temperatura, al di sopra di quale temperatura (in K e in °C) la reazione diventa spontanea in condizioni standard?

22. ●● La reazione in soluzione acquosa $2ClO_2$(aq) + $2OH^-$(aq) → ClO_3^-(aq) + ClO_2^-(aq) + H_2O(l) è stata studiata a 25 °C con il metodo delle velocità iniziali (dati di esempio). Esp. 1: $[ClO_2]_0$ = 0,0150 mol/L, $[OH^-]_0$ = 0,0250 mol/L, $v_0 = 1{,}29 \times 10^{-3}$ mol/(L·s). Esp. 2: 0,0300 mol/L; 0,0250 mol/L; $5{,}18 \times 10^{-3}$ mol/(L·s). Esp. 3: 0,0150 mol/L; 0,0500 mol/L; $2{,}59 \times 10^{-3}$ mol/(L·s). a) Determina l'ordine rispetto a ciascun reagente e l'ordine complessivo. b) Scrivi la legge cinetica e calcola k con le sue unità. c) Calcola la velocità iniziale quando $[ClO_2]_0$ = 0,0200 mol/L e $[OH^-]_0$ = 0,0400 mol/L.

23. ●●● Una reazione del primo ordine ha tempo di dimezzamento 45 min a 25 °C e 15 min a 40 °C. a) Calcola la costante di velocità alle due temperature. b) Con l'equazione di Arrhenius calcola l'energia di attivazione. c) Quale percentuale del reagente iniziale rimane dopo 1,0 h a 40 °C?

24. ●● Si mescolano 20,0 mL di cloruro di calcio, $CaCl_2$, 0,020 mol/L e 30,0 mL di solfato di sodio, Na_2SO_4, 0,050 mol/L. a) Calcola le concentrazioni di Ca^{2+} e di SO_4^{2-} subito dopo il mescolamento e stabilisci se si forma un precipitato di solfato di calcio (K_{ps} nella Tabella F.1 dell'appendice). b) Calcola la solubilità molare di $CaSO_4$ in acqua pura a 25 °C e la sua solubilità in g/L.

25. ● A 500 K, per l'equilibrio $2NOCl(g) \rightleftarrows 2NO(g) + Cl_2(g)$ una miscela all'equilibrio contiene [NOCl] = 0,0400 mol/L, [NO] = 0,0100 mol/L e $[Cl_2]$ = 0,00500 mol/L (dati di esempio). a) Calcola K_c e K_p (pressioni in bar). b) Una seconda miscela, alla stessa temperatura, contiene [NOCl] = 0,0200 mol/L, [NO] = 0,0100 mol/L e $[Cl_2]$ = 0,0100 mol/L: calcola il quoziente di reazione e indica in quale verso procederà la reazione.

26. ●●● A 100 °C l'equilibrio $N_2O_4(g) \rightleftarrows 2NO_2(g)$ ha $K_c = 0{,}36$. In un pallone da 2,00 L si introducono 0,0800 mol di N_2O_4 puro. a) Con una tabella «iniziale – variazione – equilibrio» calcola le concentrazioni all'equilibrio. b) Calcola la percentuale di N_2O_4 che si è dissociata e confrontala con il 60 % che si dissocia, alla stessa temperatura, partendo da 0,100 mol/L: il confronto è in accordo con il principio di Le Châtelier? c) Senza calcoli, prevedi che cosa accade alla miscela se il volume del pallone viene dimezzato a temperatura costante.

Indagare e argomentare (4 × 6 punti)

27. ●● Nelle borse del ghiaccio istantaneo il nitrato d'ammonio, NH_4NO_3, si scioglie in acqua e la busta diventa fredda. a) Spiega perché questa dissoluzione avviene spontaneamente pur assorbendo calore, indicando i segni di ΔH, ΔS e ΔG. b) Progetta un esperimento con un calorimetro a tazza per misurare ΔH di dissoluzione del nitrato d'ammonio per mole: le misure da fare, il calcolo, almeno due fonti di errore e le norme di sicurezza.

28. ●●● Una lucertola, al mattino, è lenta nei movimenti; dopo essersi scaldata al sole per mezz'ora diventa agile e veloce. Spiega il fenomeno con la teoria degli urti, la distribuzione delle energie delle molecole e l'equazione di Arrhenius, ricordando che il metabolismo è fatto di reazioni catalizzate da enzimi. Spiega poi perché la regola «+10 °C, velocità doppia» è soltanto una guida approssimata e perché, oltre una certa temperatura, la velocità delle reazioni enzimatiche diminuisce invece di aumentare.

29. ●●● Nell'industria l'acido solforico si prepara a partire dal triossido di zolfo, ottenuto con la reazione $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2SO_3(g)$, in presenza di un catalizzatore di pentossido di divanadio, V_2O_5. a) Con i dati dell'appendice stabilisci se la reazione è esotermica o endotermica. b) Usando il principio di Le Châtelier e ciò che sai sulla velocità delle reazioni, discuti quale temperatura e quale pressione converrebbe scegliere e perché, in pratica, si deve trovare un compromesso. c) Spiega a che cosa serve il catalizzatore, visto che non cambia la composizione della miscela all'equilibrio, e perché si usa aria in eccesso.

30. ●● Una bottiglia di acqua frizzante aperta perde le bollicine, e le perde più in fretta se è a temperatura ambiente che se è appena uscita dal frigorifero. a) Spiega i due fatti con l'equilibrio $CO_2(g) \rightleftarrows CO_2(aq)$ e il principio di Le Châtelier. b) Progetta un esperimento per confrontare quanto CO_2 perde nel tempo la stessa acqua frizzante a due temperature diverse, misurando la perdita di massa con una bilancia: le variabili da controllare, le misure, come rappresenteresti i dati e quale risultato ti aspetti.

Tabella V1.1 Griglia di valutazione della verifica di fine parte I.

Sezione	Esercizi	Criteri	Punti
Comprendere e ricordare	1–12	12 domande a scelta multipla, 2 punti per risposta corretta, 0 se errata o non data	24
Vero o falso	13–18	2 punti ciascuno; 1 punto se manca la correzione dell'affermazione falsa	12
Applicare	19–26	8 problemi, 5 punti ciascuno: impostazione e passaggi 3, risultato con unità 2	40
Indagare e argomentare	27–30	4 domande aperte, 6 punti ciascuna: concetti 2, completezza 2, lessico 2	24
Totale			**100**

Soluzioni

1. C. Per un elemento nel suo stato di riferimento $\Delta H°_f = 0$, e lo stato di riferimento del carbonio è la grafite; il diamante ha $\Delta H°_f = +1{,}9$ kJ/mol. $H_2O(l)$ (−285,8 kJ/mol) e CO(g) (−110,5 kJ/mol) sono composti. (2 punti)

2. A. Le moli di gas passano da 3 a 2: $\Delta S° = 2 \cdot 213{,}8 - 2 \cdot 197{,}7 - 205{,}2 = -173{,}0$ J/K. Nelle altre tre reazioni si forma un gas da un solido o da un liquido, quindi $\Delta S° > 0$. (2 punti)

3. B. $\Delta H < 0$ e $\Delta S < 0$: $\Delta G < 0$ solo se $T < \Delta H/\Delta S = (-120\,000\text{ J})/(-150\text{ J/K}) = 800$ K. (2 punti)

4. D. $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° = -91{,}8\text{ kJ} - 600\text{ K} \cdot (-0{,}1981\text{ kJ/K}) = -91{,}8\text{ kJ} + 118{,}9\text{ kJ} = +27{,}1$ kJ: a 600 K la sintesi non è spontanea in condizioni standard. A sbaglia il segno di $\Delta S°$, B usa la temperatura in gradi Celsius (327), C non converte i J in kJ. (2 punti)

5. B. È la disposizione degli atomi, instabile e di vita brevissima, che corrisponde alla cima della barriera di energia; non si può isolare, a differenza di un intermedio, che sta in un minimo fra due barriere. (2 punti)

6. A. 60 min sono 3 tempi di dimezzamento: $(1/2)^3 = 1/8 = 12{,}5$ %. Nel primo ordine il tempo di dimezzamento non dipende dalla concentrazione, e il reagente non si esaurisce mai del tutto in un tempo finito. (2 punti)

7. C. Velocità proporzionale a [A] (ordine 1) e a $[B]^2$ (ordine 2, perché $2^2 = 4$); ordine complessivo 3. (2 punti)

8. B. La legge cinetica è quella dello stadio lento, che è uno stadio elementare: $v = k[NO_2][F_2]$. L'atomo F si forma nel primo stadio e si consuma nel secondo: è l'intermedio. NO_2F è il prodotto. (2 punti)

9. D. I solidi puri (Fe e Fe_3O_4) non compaiono nell'espressione della costante; i coefficienti diventano esponenti. (2 punti)

10. C. Diminuendo il volume l'equilibrio si sposta dalla parte con meno moli di gas: per la sintesi di SO_3 da 3 a 2 moli, quindi verso i prodotti. A ha lo stesso numero di moli di gas dalle due parti (nessuno spostamento); in B e in D l'equilibrio si sposta verso i reagenti. (2 punti)

11. D. La costante di equilibrio dipende solo dalla temperatura. L'aggiunta di NO_2 e la compressione spostano l'equilibrio senza cambiare K; il catalizzatore accelera allo stesso modo le due reazioni e non sposta l'equilibrio. (2 punti)

12. A. $M(OH)_2(s) \rightleftarrows M^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$: $[M^{2+}] = 2{,}0 \times 10^{-4}/2 = 1{,}0 \times 10^{-4}$ mol/L; $K_{ps} = [M^{2+}][OH^-]^2 = 1{,}0 \times 10^{-4} \cdot (2{,}0 \times 10^{-4})^2 = 4{,}0 \times 10^{-12}$. B dimentica il quadrato, C pone $[M^{2+}] = [OH^-]$, D raddoppia una seconda volta $[OH^-]$. (2 punti)

13. F. Il calore è una grandezza di percorso: la stessa variazione di stato può avvenire scambiando quantità diverse di calore e di lavoro. Solo a pressione costante (e con il solo lavoro di espansione) il calore scambiato è uguale a ΔH, $q_p = \Delta H$, e quindi non dipende dal percorso. (2 punti; 1 punto se manca la correzione dell'affermazione falsa)

14. F. Le energie di legame della tabella sono valori medi su molti composti e valgono per sostanze gassose: danno solo una stima, che può differire di qualche kJ (o decine di kJ) dal valore calcolato con le $\Delta H°_f$, che è quello corretto. (2 punti; 1 punto se manca la correzione dell'affermazione falsa)

15. F. Nella trattazione di Arrhenius l'energia di attivazione non cambia con la temperatura. A temperatura più alta cresce la frazione di molecole che urtano con energia almeno uguale a E_a, e quindi cresce $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$. (2 punti; 1 punto se manca la correzione dell'affermazione falsa)

16. V. I prodotti stanno più in basso dei reagenti, quindi la barriera vista dai prodotti è più alta: E_a(inversa) = E_a(diretta) + $|\Delta H|$. (2 punti)

17. V. È l'effetto dello ione comune: gli ioni Cl^- aggiunti spostano l'equilibrio $AgCl(s) \rightleftarrows Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$ verso il solido, e si scioglie meno sale; K_{ps} dipende solo dalla temperatura. (2 punti)

18. F. Un aumento di temperatura accelera sia la reazione diretta sia quella inversa, e il nuovo equilibrio si raggiunge prima; ma la reazione è esotermica, quindi K diminuisce al crescere di T e all'equilibrio c'è meno ammoniaca. (2 punti; 1 punto se manca la correzione dell'affermazione falsa)

19. a) $n(Mg) = 0{,}243\ g / 24{,}31\ g/mol = 0{,}0100\ mol$; $n(HCl) = 1{,}000\ L \cdot 1{,}00\ mol/L = 0{,}100\ mol$, mentre per 0,0100 mol di Mg ne servono 0,0200 mol: l'acido è in eccesso e il limitante è il magnesio. b) $q = m \cdot c \cdot \Delta T = 100{,}0\ g \cdot 4{,}18\ J/(g\cdot°C) \cdot 10{,}9\ °C = 4{,}56 \times 10^3\ J = 4{,}56\ kJ$, ceduti dalla reazione alla soluzione. c) $\Delta H = -4{,}56\ kJ / 0{,}0100\ mol = -456\ kJ/mol$; il segno è negativo perché la reazione è esotermica (la temperatura sale). (Procedimento 3 punti; risultato con unità e segno 2 punti.)

20. a) Etene: $C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O(l)$, $\Delta H° = 2(-393{,}5) + 2(-285{,}8) - 52{,}4 = -1411{,}0\ kJ$. Etanolo: $C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O(l)$, $\Delta H° = 2(-393{,}5) + 3(-285{,}8) - (-277{,}6) = -1366{,}8\ kJ$. b) Si somma la combustione dell'etene alla combustione dell'etanolo scritta al contrario ($\Delta H° = +1366{,}8\ kJ$); CO_2, O_2 e due molecole d'acqua si semplificano e resta l'idratazione: $\Delta H° = -1411{,}0 + 1366{,}8 = -44{,}2\ kJ$. c) $\Delta H° = -277{,}6 - (52{,}4 - 285{,}8) = -44{,}2\ kJ$: i due metodi coincidono, come richiede la legge di Hess. (Procedimento 3 punti; risultato con unità 2 punti.)

21. a) Da una mole di gas e un solido si passa a due moli di gas: $\Delta S° > 0$. $\Delta H° = -110{,}5 - (-241{,}8) = +131{,}3\ kJ$; $\Delta S° = 197{,}7 + 130{,}7 - 5{,}7 - 188{,}8 = +133{,}9\ J/K$. b) $\Delta G° = 131{,}3\ kJ - 298\ K \cdot 0{,}1339\ kJ/K = +91{,}4\ kJ$: a 25 °C la reazione non è spontanea. c) Endotermica con $\Delta S > 0$: spontanea al di sopra di $T = \Delta H°/\Delta S° = 131\,300\ J / 133{,}9\ J/K \approx 981\ K$, cioè circa 707 °C (per questo il carbone deve essere rovente). (Procedimento 3 punti; risultato con unità 2 punti.)

22. a) Esp. 1 → 2: $[ClO_2]$ raddoppia e la velocità quadruplica (5,18/1,29 = 4,0): ordine 2 rispetto a ClO_2. Esp. 1 → 3: $[OH^-]$ raddoppia e la velocità raddoppia (2,59/1,29 = 2,0): ordine 1 rispetto a OH^-. Ordine complessivo 3; l'ordine rispetto a OH^- (1) non coincide con il suo coefficiente stechiometrico (2): gli ordini si ricavano dagli esperimenti. b) $v = k[ClO_2]^2[OH^-]$; dall'esp. 1 $k = 1{,}29 \times 10^{-3} / (0{,}0150^2 \cdot 0{,}0250) = 2{,}3 \times 10^2\ L^2/(mol^2\cdot s)$ (gli altri esperimenti danno lo stesso valore). c) $v = 230 \cdot 0{,}0200^2 \cdot 0{,}0400 = 3{,}7 \times 10^{-3}\ mol/(L\cdot s)$. (Procedimento 3 punti; risultato con unità 2 punti.)

23. a) $k = \ln 2 / t_{½}$: a 25 °C $k_1 = 0{,}693/45\ min = 1{,}5 \times 10^{-2}\ min^{-1}$; a 40 °C $k_2 = 0{,}693/15\ min = 4{,}6 \times 10^{-2}\ min^{-1}$. b) $k_2/k_1 = 3{,}0$; $\ln 3{,}0 = (E_a/R)(1/298{,}15\ K - 1/313{,}15\ K) = (E_a/R) \cdot 1{,}607 \times 10^{-4}\ K^{-1}$, da cui $E_a = 8{,}314 \cdot 1{,}099 / 1{,}607 \times 10^{-4}\ J/mol = 5{,}7 \times 10^4\ J/mol = 57\ kJ/mol$. c) 60 min sono 4 tempi di dimezzamento: $(1/2)^4 = 1/16 = 6{,}3\ \%$ (oppure $e^{-0{,}0462 \cdot 60} = 0{,}063$). (Procedimento 3 punti; risultato con unità 2 punti.)

24. a) Volume totale 50,0 mL: $[Ca^{2+}] = 0{,}020 \cdot 20{,}0/50{,}0 = 8{,}0 \times 10^{-3}\ mol/L$; $[SO_4^{2-}] = 0{,}050 \cdot 30{,}0/50{,}0 = 3{,}0 \times 10^{-2}\ mol/L$. $Q = 8{,}0 \times 10^{-3} \cdot 3{,}0 \times 10^{-2} = 2{,}4 \times 10^{-4} > K_{ps} = 4{,}93 \times 10^{-5}$: si forma un precipitato di $CaSO_4$. b) $s = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{(4{,}93 \times 10^{-5})} = 7{,}02 \times 10^{-3}\ mol/L$; massa molare 136,14 g/mol; $7{,}02 \times 10^{-3}\ mol/L \cdot 136{,}14\ g/mol = 0{,}956\ g/L$. (Procedimento 3 punti; risultato con unità 2 punti.)

25. a) $K_c = [NO]^2[Cl_2]/[NOCl]^2 = (0{,}0100^2 \cdot 0{,}00500)/0{,}0400^2 = 3{,}13 \times 10^{-4}$. $\Delta n = 3 - 2 = +1$: $K_p = K_c(RT) = 3{,}13 \times 10^{-4} \cdot 0{,}083\ 14 \cdot 500 = 1{,}30 \times 10^{-2}$. b) $Q = (0{,}0100^2 \cdot 0{,}0100)/0{,}0200^2 = 2{,}50 \times 10^{-3} > K_c$: ci sono troppi prodotti, e la reazione procede verso sinistra, formando NOCl, finché $Q = K_c$. (Procedimento 3 punti; risultato 2 punti.)

26. a) $[N_2O_4]_0 = 0{,}0800\ mol/2{,}00\ L = 0{,}0400\ mol/L$. Iniziale: 0,0400 e 0; variazione: $-x$ e $+2x$; equilibrio: $0{,}0400 - x$ e $2x$. $(2x)^2/(0{,}0400 - x) = 0{,}36$, cioè $4x^2 + 0{,}36x - 0{,}0144 = 0$, da cui $x = (-0{,}36 + \sqrt{(0{,}1296 + 0{,}2304)})/8 = 0{,}0300$ (l'altra radice è negativa). $[NO_2] = 0{,}0600\ mol/L$, $[N_2O_4] = 0{,}0100\ mol/L$; verifica: $0{,}0600^2/0{,}0100 = 0{,}36$. b) $0{,}0300/0{,}0400 = 75\ \%$, più del 60 %: a concentrazione minore (come se il gas avesse a disposizione un volume maggiore) l'equilibrio è più spostato dalla parte con più moli di gas, come prevede Le Châtelier. c) Dimezzando il volume tutte le concentrazioni raddoppiano (il colore bruno si intensifica subito); poi l'equilibrio si sposta

verso N_2O_4, che ha meno moli di gas, e la percentuale di dissociazione diminuisce; K_c non cambia. (Procedimento 3 punti; risultati 2 punti.)

27. Traccia (6 punti). a) La dissoluzione è endotermica ($\Delta H > 0$: la busta si raffredda perché il sistema assorbe calore), ma gli ioni che passano dal reticolo cristallino alla soluzione si disperdono, con energia e materia distribuite in molti più modi: $\Delta S > 0$. A temperatura ambiente il termine $-T\Delta S$ prevale su ΔH e $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$: il processo è spontaneo e guidato dall'entropia. b) Si pesano il sale (per esempio 5 g) e l'acqua (per esempio 100 g) nel calorimetro a due bicchieri di polistirene con coperchio, termometro e agitatore; si registra la temperatura iniziale e poi la minima. $q = m \cdot c \cdot \Delta T$ (massa della soluzione, $c \approx 4{,}18$ J/(g·°C)), calore assorbito dalla dissoluzione $= -q$ della soluzione; $\Delta H = q/n$, con $n =$ massa/80,05 g/mol, positivo. Errori: calore scambiato con l'aria e assorbito dal calorimetro, sale non tutto sciolto, c della soluzione diverso da quello dell'acqua, lettura della temperatura minima. Sicurezza: occhiali, guanti, non portare il sale alla bocca, raccogliere la soluzione negli appositi contenitori; il nitrato d'ammonio è un ossidante e va tenuto lontano da fiamme e sostanze combustibili.

28. Traccia (6 punti). La lucertola non regola la propria temperatura corporea: al mattino il suo corpo è freddo. Le reazioni del metabolismo avvengono solo con urti fra molecole sufficientemente energetici e orientati in modo corretto; la distribuzione di Maxwell–Boltzmann mostra che a temperatura più alta cresce molto la frazione di molecole con energia almeno pari all'energia di attivazione, e quindi, secondo l'equazione di Arrhenius $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$, cresce la costante di velocità (molto più di quanto crescano gli urti totali). Scaldata, la lucertola produce più in fretta ATP e la contrazione muscolare è più veloce. La regola dei 10 °C è solo empirica: l'aumento di k dipende da E_a (circa ×2 per $E_a \approx 50$ kJ/mol vicino a 25 °C, di più per energie di attivazione maggiori, di meno per quelle minori). Gli enzimi sono proteine: oltre una certa temperatura la loro struttura tridimensionale si altera (denaturazione), il sito attivo perde la sua forma e la velocità cala bruscamente.

29. Traccia (6 punti). a) $\Delta H° = 2(-395{,}7) - 2(-296{,}8) = -197{,}8$ kJ: la reazione è esotermica. b) Le Châtelier: una temperatura bassa sposta l'equilibrio verso SO_3 (K diminuisce al crescere di T), e così una pressione alta, perché le moli di gas passano da 3 a 2. Ma a bassa temperatura la reazione è troppo lenta: si sceglie una temperatura intermedia (in pratica circa 400–450 °C), compromesso fra resa all'equilibrio e velocità. Poiché la conversione è già alta, non conviene spendere per impianti ad alta pressione e si lavora poco sopra la pressione atmosferica. c) Il catalizzatore offre un cammino con energia di attivazione minore: accelera allo stesso modo la reazione diretta e quella inversa, quindi l'equilibrio si raggiunge in fretta anche a temperature non troppo alte, ma la sua composizione non cambia. L'ossigeno in eccesso (aria) aumenta la concentrazione di un reagente e sposta l'equilibrio verso SO_3, consumando più SO_2.

30. Traccia (6 punti). a) Nella bottiglia chiusa il CO_2 sopra il liquido ha una pressione di alcuni bar; aprendo, la pressione del CO_2 cala e l'equilibrio $CO_2(g) \rightleftarrows CO_2(aq)$ si sposta verso il gas: il CO_2 in eccesso esce in bollicine. La dissoluzione dei gas in acqua è esotermica, quindi a temperatura più alta l'equilibrio è spostato verso sinistra (meno CO_2 disciolto); inoltre a temperatura più alta il processo è più veloce. b) Due bottiglie uguali, dello stesso lotto, una a circa 5 °C e una a circa 25 °C; si aprono insieme, si versa la stessa quantità in due bicchieri uguali su due bilance e si registra la massa, per esempio ogni 2 minuti per 30 minuti. Variabili controllate: volume, forma del recipiente, agitazione, tempo; la perdita di acqua per evaporazione si stima con un bicchiere di acqua naturale alla stessa temperatura. Si rappresenta la perdita di massa in funzione del tempo per le due temperature: la pendenza iniziale indica la velocità di perdita. Ci si aspetta che la bevanda calda perda massa più in fretta e che alla fine trattenga meno CO_2. Sicurezza: nessun rischio particolare, non bere dai recipienti di laboratorio.