



1

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
Всероссийский конкурс научных работ школьников «Юниор»,

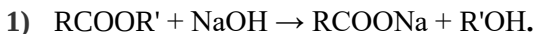
Секция «Химия», 10 класс

1. Сколько времени потребуется на щелочной гидролиз сложного эфира RCOOR' со степенью превращения 30% если в первом случае концентрации реагентов были одинаковыми, а во втором случае разными. Расчеты проведите для следующих данных:

- 1) Начальные концентрации обоих реагентов равны 0,02 моль/л. Константа скорости этой реакции равна 3,25 (л/моль·мин).
- 2) Начальная концентрация эфира RCOOR' равна 0,02 моль/л, начальная концентрация NaOH 2 моль/л. Константа скорости этой реакции равна 1,25 (1/ мин).

Запишите уравнение реакции щелочного гидролиза и кинетические уравнения зависимости концентрации реагентов от времени.

2) Определите время щелочного гидролиза для первого и второго случаев t_1 и t_2
Решение:



Реакцию проводят в водном растворе в присутствии щелочи. Если начальные концентрации щелочи и эфира в момент начала реакции одинаковы, то кинетическое уравнение принимает вид, характерный для реакции второго порядка: $1/C_t - 1/C_0 = k_1 t_1$;

Расчет времени щелочного гидролиза t_1

$$1/0,7 \cdot 0,02 - 1/0,02 = k t_1$$

$$t_1 = 21,43 / 3,25 = 6,59 \text{ мин.}$$

- 2) Реакцию проводят в водном растворе при большом избытке щелочи, концентрация щелочи на два порядка больше концентрации эфира, в

этом случае скорость реакции будет определять в основном только концентрация эфира и кинетическое уравнение принимает вид, характерный для реакции первого порядка:

$$\ln C_0 / C_t = k_2 t_2$$

Расчет времени щелочного гидролиза t_2

$$\ln 0,02 / 0,7 \cdot 0,02 = k_2 t_2$$

$$0,357 = k_2 t_2.$$

$$t_2 = 0,357 / 1,25 = 0,29.$$

Ответ: $t_1 = 6,59$ мин; $t_2 = 0,29$ мин.

2. В реакционном сосуде при некоторой температуре T протекает равновесная реакция $\text{SO}_{2(r)} + \text{NO}_{2(r)} \rightleftharpoons \text{NO}_{(r)} + \text{SO}_{3(r)}$.

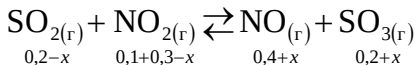
Равновесная смесь газов содержит 0,2 моль/л SO_3 ; 0,4 моль/л NO ; 0,1 моль/л NO_2 и 0,2 моль/л SO_2 . В эту систему вводится дополнительно 0,3 моль/л NO_2 . Определите K_C и новые равновесные концентрации реагентов, степень превращения NO_2 в NO до и после введения дополнительного количества NO_2 .

Рассчитаем константу равновесия по известным равновесным концентрациям:

$$K_C = \frac{\bar{C}_{1\text{NO}} \cdot \bar{C}_{1\text{SO}_3}}{\bar{C}_{1\text{SO}_2} \cdot \bar{C}_{1\text{NO}_2}} = \frac{0,4 \cdot 0,2}{0,2 \cdot 0,1} = 4;$$

Поскольку константа равновесия при фиксированной температуре остается постоянной, очевидно, что при введении дополнительного количества NO_2 , концентрации NO и SO_3 должны повыситься, а концентрации NO_2 и SO_2 – понизиться. Обозначим через x дополнительное количество NO , которое образовалось в системе в результате смещения равновесия. Выразим новые равновесные концентрации через x и старые равновесные концентрации и подставим в выражение для константы равновесия:

Новые равновесные
концентрации



$$\begin{matrix} 0,2-x & 0,1+0,3-x & 0,4+x & 0,2+x \end{matrix}$$

$$K = \frac{(0,4+x)(0,2+x)}{(0,2-x)(0,4-x)}.$$

Решение данного уравнения дает $x = 0,088$. Таким образом, новые равновесные концентрации оказываются следующими:

$$\vec{C}_{2\text{NO}} = 0,488 \text{ моль/л} \quad \vec{C}_{2\text{SO}_3} = 0,288 \text{ моль/л}$$

$$\vec{C}_{2\text{SO}_2} = 0,112 \text{ моль/л} \quad \vec{C}_{2\text{NO}_2} = 0,312 \text{ моль/л}$$

Ответ: Новые равновесные концентрации:

$$\vec{C}_{2\text{NO}} = 0,488 \text{ моль/л} \quad \vec{C}_{2\text{SO}_3} = 0,288 \text{ моль/л}$$

$$\vec{C}_{2\text{SO}_2} = 0,112 \text{ моль/л} \quad \vec{C}_{2\text{NO}_2} = 0,312 \text{ моль/л}$$

Определим степень превращения NO_2 в NO до введения 0,3 молей в равновесную систему

$$a = C_{\text{прореагир}}/C_o = 0,4/0,5 = 0,8.$$

Определим степень превращения NO_2 в NO посвведения 0,3 молей в равновесную систему

$$a = C'_{\text{прореагир}}/C'_{\text{o}} = 0,488/0,8 = 0,61$$

После введения дополнительного количества NO_2 степень превращения NO_2 в NO уменьшилась.

3. Металл М, изотоп которого образуется в результате α -распада изотопа ${}^{230}_{90}\text{Th}$ или β^- -распада ${}^{226}_{87}\text{Fr}$, при взаимодействии с водой образует гидроксид ионы и ионы M^{Z+} и выделяется теплота, $\Delta_f H^\circ = -410,6 \text{ кДж/моль}$. Соединения данного металла А, В и С при растворении в воде образуют те же ионы, причем в одном случае выделяется тот же газ, что и при взаимодействии металла М с водой, а в двух других газы не образуются. Стандартные энтальпии процессов растворения веществ А, В и С равны $-230,0$; $-173,0$ и $-55,2 \text{ кДж/моль}$

- 1) Запишите процессы радиоактивного распада и определите, что это за металл М;
- 2) Запишите реакцию взаимодействия металла М с водой и рассчитайте стандартную энтальпию образования иона M^{Z+} в водном растворе.
- 3) Определите вещества А, В и С.

Примечание: В решении используйте следующие справочные данные:

Веще- ства/ионы	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	Вещества/ ионы	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль
H_2O	- 285,8	А(тв)	-180,0
OH^-	- 230,0	В(тв)	- 523,0
M^{Z+}	Используйте найденное значение (п.2)	С(тв)	-926,8

Решение:

- 1) ${}^{230}_{90}\text{Th} \rightarrow {}^{226}_{88}\text{Ra} + {}^4_2\text{He}$, ${}^{226}_{87}\text{Fr} \rightarrow {}^{226}_{88}\text{Ra} + \beta^-$
Металл М – это Ra

- 2) $\text{Ra} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ra}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\uparrow$, $\Delta_f H^\circ = -410,4 \text{ кДж/моль}$
 $\Delta_f H^\circ(\text{Ra}^{2+}) = \Delta_f H^\circ - 2\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-) + 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -521,8 \text{ кДж/моль}$
- 3) Так как при растворении веществ А, В и С образуются ионы Ra^{2+} и OH^- , т. е. реакции сопровождаются образованием гидроксида радия, который является сильным хорошо растворимым основанием, то можно предположить, что А, В и С –это вещества, которые реагируют с водой или хорошо растворимы в воде. Предположим, что А – это гидрид радия, RaH_2
 $\text{RaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ra}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\uparrow$,
 Рассчитаем $\Delta_f H^\circ(\text{A}) = \Delta_f H^\circ(\text{Ra}^{2+}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-) - 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{A}) = -229,8 \text{ кДж/моль}$.
 Вещество А –это гидрид радия, RaH_2 . Рассчитанное значение $\Delta_f H^\circ(\text{A})$ совпало с значением приведенным в условии задачи.
- 4) Предположим, что вещество В –это оксид радия, RaO
 $\text{RaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ra}^{2+} + 2\text{OH}^-$,
 Рассчитаем $\Delta_f H^\circ(\text{B}) = \Delta_f H^\circ(\text{Ra}^{2+}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{B}) = -55,0 \text{ кДж/моль}$
 Вещество В –это оксид радия, RaO . Рассчитанное значение $\Delta_f H^\circ(\text{B})$ совпало с значением приведенным в условии задачи.
- 5) Предположим, что вещество С –это гидроксид радия, $\text{Ra}(\text{OH})_2$
 $\text{Ra}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ra}^{2+} + 2\text{OH}^-$,
 Рассчитаем $\Delta_f H^\circ(\text{C}) = \Delta_f H^\circ(\text{Ra}^{2+}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H^\circ(\text{C}) = -173,0 \text{ кДж/моль}$
 Вещество С –это гидроксид радия, $\text{Ra}(\text{OH})_2$. Рассчитанное значение $\Delta_f H^\circ(\text{C})$ совпало с значением приведенным в условии задачи.

Ответ: М- Ra , $\Delta_f H^\circ(\text{Ra}^{2+}) = -521,8 \text{ кДж/моль}$, А- RaH_2 , В- RaO , С- $\text{Ra}(\text{OH})_2$