

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**Олимпиада школьников по химии и химической
технологии
«Потомки Менделеева»
2024/2025 учебный год**

Комплект решений теоретического тура

9-й класс

Контактные данные

сайт: <https://malun.kpfu.ru/mendeleev>
telegram: <https://t.me/potomkimendeleeva>
email: ammoniy.olimpiada@mail.ru
тел.: +7(843)206-54-04 доб. 5403

Задача 9-1 (Хасаншина Л.И.)

1. Судя по тому, что вещество **A** получается из двух простых веществ, оно бинарное.

Скорее всего **Y** – фтор, тогда $v(F_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{101.325 \cdot 3.42}{8.314 \cdot 298} = 0.14$ моль, значит $v(F) = 0.28$ моль.

Представим формулу **A** как XF_n , тогда $M(XF_n) = \frac{7.28n}{0.28} = 26n$. Значит молярная масса

элемента $M(X) = M(XF_n) - nM(F) = 26n - 19n = 7n$, где n – количество фтора.

Составим таблицу:

n	1	2	3	4	5	6	7	8
$M(X)$	7 (Li)	14 (N)	21	28 (Si)	35	42	49	56 (Fe)

Из подходящих молярных масс фторида железа (VIII) не существует, LiF не является газом, N_2F_4 нельзя получить синтезом из простых веществ. Тогда

X – Si, Y – F₂, A – SiF₄. Распространенное в земной коре соединение **B – SiO₂, C – SiC**.

Реакции:

- 1) $SiF_4 + 4K \rightarrow Si + 4KF$
- 2) $SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$
- 3) $SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO$
- 4) $Si + C \rightarrow SiC$ или $SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO$

2. При обработке кремния хлором образуется **D – SiCl₄**

$\omega(Cl) = \frac{35.45 \cdot 4}{35.45 \cdot 4 + 28.09} \cdot 100\% = 83.74\%$. Тогда в **E** $\omega(Cl) = 83.47 - 4.97 = 78.50\%$. Формулу **E**

можно представить как SiH_xCl_y , тогда **E – SiHCl₃**.

Реакции:

- 5) $Si + 2Cl_2 \rightarrow SiCl_4$
- 6) $Si + 3HCl \rightarrow SiHCl_3 + H_2$
- 7) $SiCl_4 + 2Zn \rightarrow Si + 2ZnCl_2$
- 8) $SiHCl_3 + H_2 \rightarrow Si + 3HCl$

3. Сименс-процесс (процесс Сименса)

4. Концентрация примесей находится по уравнению:

$$C_T = 1 \cdot (1 + (0.07 - 1)e^{-0.07 \cdot \frac{400}{25}}) = 0.697 \text{ ppm}$$

5. Аналогично рассчитаем C_T при условии, что $C_T < 0,01$ (n – номер очистки):

n	1	2	3	4	5	6	7
C_T	0.697	0.485	0.338	0.235	0.164	0.114	0.080
n	8	9	10	11	12	13	
C_T	0.0554	0.0386	0.0269	0.0187	0.0131	0.00909	

6. Эффективность очистки **увеличится**.

Система оценивания:

1.	Расчет – 1 балл Вещества X, Y – по 0.5 балла, Вещества A-C – по 1 баллу Уравнения <i>реакций</i> 1-4 – по 0.5 балла	7 баллов
2.	Вещества D, E по – 1 баллу Уравнения <i>реакций</i> 4-8 – по 0,5 балла	4 балла
3.	Название процесса – 0.5 балла	0,5 баллов
4.	Концентрация примесей – 0.5 балла	0,5 баллов
5.	Число стадий очистки – 1 балл Концентрация примесей после очистки – 1 балл	2 балла
6.	Увеличение степеней очистки – 1 балл	1 балл
		Итого: 15 баллов

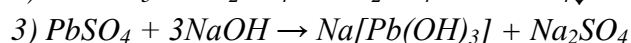
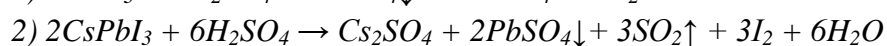
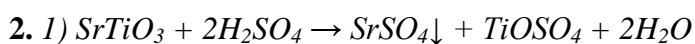
Задача 9-2 (Миронов В. А.)

1. Исходя из элементарной ячейки, можно установить общую формулу перовскитов: отношение различных атомов в ячейке – 1:1:3. Таким образом, формула перовскитов – $MM'A_3$. Данных в таблице хватает, чтобы определить молярную массу вещества **X**:

$$\rho = \frac{MZ}{V_{э.я}} \cdot N_A, M = 5.09 \cdot (3.91 \cdot 10^{-8})^3 \cdot N_A = 183.23 \text{ г/моль}$$

Зная, что **X** – смешанный оксид, стоит искать формулу вещества в виде $MM'O_3$, где суммарная масса двух катионов составляет 135 г/моль, а суммарный заряд +6. С учетом нерастворимости сульфата (осадок **O₁** после обработки серной кислотой) подходит только один вариант – **SrTiO₃**.

При взаимодействии **Y** с концентрированной серной кислотой выделяются фиолетовые пары **П** – **I₂**. Следовательно, формула этого вещества – $MM'I_3$. Суммарный заряд катионов равняется +3, при этом один из них образует нерастворимый сульфат, изоструктурный $SrSO_4$ и растворимый в избытке концентрированной щелочи. Можно понять, что один из катионов – Pb^{2+} (нерастворимый в воде $PbSO_4$ (**O₂**), образующий $[Pb(OH)_3]^-$). Тогда оставшийся катион – однозарядный, скорее всего щелочного металла. Для его определения воспользуемся данными из таблицы – найдем объём элементарной ячейки, зная кратчайшее расстояние между ионами Г. Иодид-ионы располагаются в центре каждой грани куба, значит $l_{нем-нем}$ – длина диагонали октанта (1/8 части куба; маленького куба со сторонами $a/2$). Следовательно, $l_{нем-нем} = a \cdot \frac{\sqrt{2}}{2}$, где a – параметр ячейки. Отсюда, $a = 6,28 \text{ \AA}$. Далее можно найти молярную массу из плотности, $M = 721.9 \text{ г/моль}$, при вычитании массы трех атомов иода и одного свинца остается масса $\approx 133 \text{ г/моль}$, значит **Y** – **CsPbI₃**



3. Расчет для параметра ячейки **Y** приведен в п.1). Аналогично можно найти $l_{\text{нем-нем}}$ для вещества **X**: $l_{\text{нем-нем}} = a \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 2.76 \text{ \AA}$. Расстояние между различными катионами – это половина объёмной диагонали куба, $l_{\text{кат-кат}} = a \cdot \frac{\sqrt{3}}{2}$. Итого, заполненная таблица имеет вид:

Вещество	Параметр ячейки a , \AA	Плотность ρ , $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	$l_{\text{нем-нем}}^*$, \AA	$l_{\text{кат-кат}}^{**}$, \AA
X	3.91	5.09	2.76	3.39
Y	6.28	4.84	4.44	5.44

4. Определим формулу вещества **Z**₁. При прокаливании образуются **Г** – Cl₂ (желто-зеленый газ) и **Б** – Au (в виде массивного образца – желтое инертное вещество), а также некоторое вещество **А**. Зная, что вещества **Z**₁ и **Z**₂ имеют схожую с перовскитом структуру, можем для начала предположить, что состав **Z**₁ – “MAuCl₃”, формально содержащий золото (II) и какой-то однозарядный катион.

Проверим это предположение: в реакции MAuCl₃ → MCl + Au + Cl₂ массы веществ равны:

$m(\text{MAuCl}_3) = 1 \text{ г}$, $m(\text{Au}) = 0.452$, $m(\text{MCl}) = 0.838 - 0.452 = 0.386 \text{ г}$, $m(\text{Cl}_2) = 1 - 0.838 = 0.162 \text{ г}$.

Действительно, отношение количеств Au и Cl₂ равняется единице. Тогда масса MCl в этом приближении 168.35 г/моль, что соответствует хлориду цезия. Однако стоит обратить внимание на описание элементарной ячейки, содержащей два по-разному искаженных типа октаэдров – она удвоена по каждому из направлений. Из этого можно сделать вывод, что истинная формула – Cs₂Au₂Cl₆, **Z**₁ – Cs₂Au[AuCl₆]. Это вещество относится к классу так называемых двойных перовскитов и содержит одновременно Au^I и Au^{III} (одновалентное золото предпочитает линейную геометрию с КЧ 2, поэтому в этой структуре находится в октаэдрах с двумя короткими связями, а трехвалентное – квадратную, поэтому находится в октаэдре с четырьмя короткими связями).

Теперь определим вещество **Z**₂. Оно изоструктурно **Z**₁, разлагается на CsCl, Cl₂ и **В**, поэтому его формула – Cs₂M₂Cl₆, где M – катион металла, образующего устойчивый одновалентный хлорид (т.к. **В** изоструктурен **А**). Запишем уравнение разложения **Z**₂: Cs₂M₂Cl₆ → 2CsCl + 2MCl + Cl₂. Зная, что потеря массы, обусловленная выделением газообразного хлора, равняется 7.99%, находим молярную массу Cs₂M₂Cl₆:

$$M(\mathbf{Z}_2) = \frac{35.45 \cdot 2}{0.0799} = 888.61 \text{ г/моль}, \text{ тогда } M - \text{Tl}, \text{ а } \mathbf{Z}_2 - \text{Cs}_2\text{Tl}[\text{TlCl}_6].$$

Осталось определить вещество **Д**. Вещество **Z**₂ получается из TlCl и **Д**, причем все вещества находятся в соотношении 1:1. Тогда формула вещества **Д** – Cs₂TlCl₅, что можно подтвердить расчетом масс.

5. 4) $\text{Cs}_2\text{Au}[\text{AuCl}_6] \rightarrow 2\text{CsCl} + 2\text{Au} + 2\text{Cl}_2$
- 5) $\text{Cs}_2\text{Tl}[\text{TlCl}_6] \rightarrow 2\text{CsCl} + 2\text{TlCl} + 2\text{Cl}_2$
- 6) $\text{TlCl} + \text{Cs}_2\text{TlCl}_5 \rightarrow \text{Cs}_2\text{Tl}[\text{TlCl}_6]$

Система оценивания:

1.	Вещества X и Y – по 1,5 балла (без расчета – 0 баллов) Вещества O₁ , O₂ и П – по 0,5 балла	4.5 балла
2.	Реакции 1-3, каждая по 0.5 балла	1.5 балла
3.	4 пропуска, каждый по 0.5 балла	2 баллов
4.	Вещества Z₁ и Z₂ – по 1.5 балла (без расчета – 0 баллов) Вещества A – Д – по 0.5 балла	5.5 баллов
5.	Реакции 4-6, каждая по 0.5 балла	1.5 балла
		Итого: 15 баллов

Задача 9-3 (Хисамиев М. Б.)

1. Определить элемент **X** можно исходя из его примерной массовой доли в минерале ($\omega(\mathbf{X}) = 60\%$) исходя из того, что обжиг применяют чаще всего для сульфидных руд.

Перебрав различные **n** для $\mathbf{X}_2\mathbf{S}_n$ получаем единственное разумное значение молярной массы **X** при $n = 4$:

$$\omega(\mathbf{X}) = \frac{2M(\mathbf{X})}{2M(\mathbf{X}) + 32n}, \text{ откуда } M(\mathbf{X}) = 24n$$

При $n = 4$ $M(\mathbf{X}) = 96$ г/моль, **X** = Мо, что подходит по описанию свойств.

Тогда:

X	X₁	X₂	X₃	X₄	X₅
Мо	MoS ₂	MoO ₃	MoO ₂	MoCl ₄	MoCl ₅

По цепочке можно предположить, что в соединениях **X₆-X₁₀** атомы кислорода последовательно заменяются на серу. Тогда соединение **X₆** содержит не менее четырех атомов кислорода, а соединение **X₇** – не менее трех. Предположив, что соединение содержит три атома кислорода, получим исходя из массовой доли атомную массу $M(\mathbf{X}_7) = 222$ г/моль, на три кислорода, серу и минимум один атом молибдена приходится 176 г/моль, остается 46 г/моль, что соответствует двум атомам натрия.

Тогда:

X₆	X₇	X₈	X₉	X₁₀	X₁₁
Na ₂ MoO ₄	Na ₂ MoO ₃ S	Na ₂ MoO ₂ S ₂	Na ₂ MoOS ₃	Na ₂ MoS ₄	MoS ₃

2. Используя зарядовый баланс и знание степени окисления молибдена можно определить **A₁⁶⁻** и **A₂⁴⁻**:

$$7 \cdot 6 - 2 \cdot n = -6; 8 \cdot 6 - 2 \cdot m = -4$$

$$n = 24 \text{ и } m = 26$$



Для определения A_4^{3-} и A_5^{6-} следует составить соответствующие системы уравнений из знания массовой доли и зарядового баланса. Разумно при этом предположить, что в искомым соединениях не более одного атома фосфора и никеля:

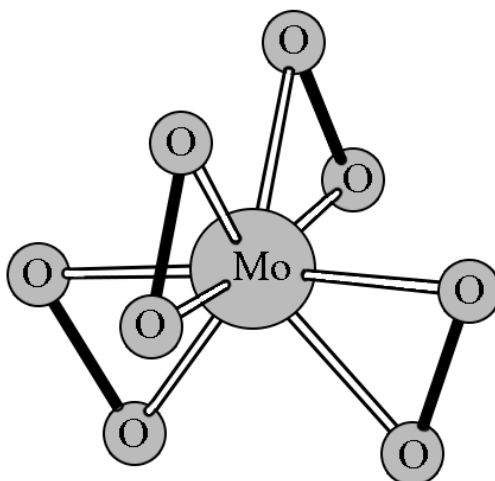
$$\begin{cases} 95.95x + 16y + 30.97 = 1821.76 \\ 5 + 6x - 2y = -3 \end{cases}, x = 12; y = 40, A_4 = [PMo_{12}O_{40}]^{3-}$$

$$\begin{cases} 95.95x + 16y + 58.69 = 1821.76 \\ 4 + 6x - 2y = -6 \end{cases}, x = 9; y = 32, A_5 = [NiMo_9O_{32}]^{6-}$$

По массовой доле кислорода в A_6^{2-} видно, что наличие только одного атома молибдена соответствует восьми атомам кислорода. Логично предположить, что кислород в данном соединении находится в форме пероксида, что обеспечивает соответствие заряда условию. Таким образом:

A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6
$Mo_7O_{24}^{6-}$	$Mo_8O_{26}^{4-}$	H_2MoO_4	$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$	$[NiMo_9O_{32}]^{6-}$	$[Mo(O_2)_4]^{2-}$

3. Структура A_6 :



Система оценивания:

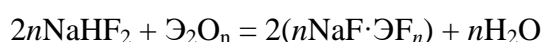
1.	Вещества X, X ₁ -X ₁₁ – по 0.5 балла (без обоснования – 0 баллов)	6 баллов
2.	Анионы A ₁ -A ₃ по 1 баллу Анионы A ₄ -A ₆ по 1.5 балла	7.5 балла
3.	Структура 1.5 балла	1.5 балла
		Итого: 15 баллов

Задача 9-4 (Алёшин Р.П.)

1. Разумнее всего начать определение веществ с кислой соли Ж, содержащей фтор и водород. Формулу Ж можно представить как продукт присоединения (аддукт) $aMF_b \cdot cHF$. На n атомов фтора приходится $19n \left(\frac{1}{0.613} - 1 \right) = 12n$ г/моль остатка. При $n = 2$ массовой доле

фтора соответствует кислая соль NaHF_2 . Вторым подходящим веществом при $n = 8$ мог бы стать NbH_3F_8 , если бы это не была комплексная кислота с реальной формулой $\text{H}[\text{NbF}_6]$ или $\text{H}_2[\text{NbF}_7]$. Таким образом, **Ж** – NaHF_2 .

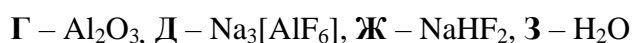
Взаимодействие NaHF_2 с оксидом **Г** ведёт к комплексной соли **Д** и продукту **З**. По элементному составу реагентов можно предположить, что **З** – вода, а **Д** – комплексный фторид – аддукт фторида элемента и фторида натрия. Тогда в простейшем случае, в котором **Э** образует стандартный оксид вида $\text{Э}_2\text{O}_n$ и не изменяет степень окисления, уравнение реакции можно записать как:



Из условия известно, что масса воды равна массе элемента, который можно извлечь из оксида **Г**. Масса кислорода в оксиде меньше массы получаемой в реакции воды, значит, речь идёт о простом веществе **Э**. Тогда уместно выражение:

$$2A_r(\text{Э}) = nM_r(\text{H}_2\text{O}) = 18n, \text{ откуда } A_r(\text{Э}) = 9n.$$

В качестве искомого оксида подходят два варианта – Be_2O и Al_2O_3 , однако в первом случае вещество однозначно обладает высокой восстановительной активностью, что привело бы к выделению вместе с водой ещё и водорода. Поэтому уместным вариантом является только Al_2O_3 . Тогда комплексной солью будет являться криолит – $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$.



2. Реакции 1-3 связаны с электролизом расплава оксида алюминия и криолита на графитовых электродах, что является промышленным методом получения алюминия. Этот процесс в действительности сопровождается выделением не кислорода, как зачастую принимается для упрощения, а различных углеродсодержащих газов. Графит вовлекается в процесс не только как электрод, но и как реагент – донор электронов (для протекания тока через расплав) и акцептор ионов (O^{2-} , а также F^-). Тогда в качестве возможных газообразных продуктов можно представить оксиды и фториды углерода.

Как известно, процессы окисления в ходе электролиза происходят на анодах. В данном случае окисление (**выделение газов**) также протекает на анодах. При этом катоды также подвергаются деградации, однако в гораздо меньшей степени, чем аноды. Это связано с образованием на катодах жидкого в условиях электролиза алюминия, способного со временем реагировать с графитом, например, до Al_4C_3 . При этом сам графит не способен выделять алюминий при реакции с Al_2O_3 в связи с очень высоким сродством алюминия к кислороду.

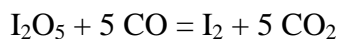
3. Для анализа газовой смеси из трёх компонентов задействованы только две реакции. Можно предположить, что это связано с инертностью третьего газа. Тогда каждая из реакций должна быть характерной для единичного компонента.

Оксид иода (**V**) – окислитель белого цвета. При протекании реакции восстановления он образует молекулярный иод, за счёт чего темнеет. Подобная реакция известна как метод количественного определения монооксида углерода (CO), в ходе неё образуются иод и эквивалентное количество углекислого газа (CO_2). Следовательно, в газовой смеси отныне

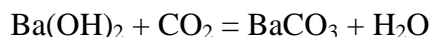
точно содержится углекислый газ. Впрочем, он мог содержаться в смеси и до реакции CO с I₂O₅.

Для проверки этого суждения разберём следующую реакцию. Пропускание CO₂ через раствор Ba(OH)₂ приведёт к осаждению BaCO₃. Из формулировки вопроса этого пункта следует, что **Е** – индивидуальное вещество, а не смесь осадков, поэтому с Ba(OH)₂ реагирует только CO₂ (если считать, что третий газ – инертный).

Вычислим количества CO и CO₂, вовлечённые в две реакции.



$\Delta m(I_2O_5) = m(I_2) - m(I_2O_5) = -v(I_2O_5) \cdot 5A_r(O) = -v(CO) \cdot A_r(O)$, откуда $v(CO) = 0.01644$ моль.



$m(BaCO_3) = v(BaCO_3) \cdot M_r(BaCO_3) = v(CO_2) \cdot M_r(BaCO_3)$, откуда $v(CO_2) = 39.45/197.3 = 0.2$ моль.

$v(CO) < v(CO_2)$, следовательно, в исходной смеси содержался углекислый газ:

$$v_0(CO_2) = v(CO_2) - v(CO) = 0.1835 \text{ моль.}$$

С помощью данных о плотностях газовых смесей по воздуху можно установить содержание CO и CO₂ в исходных смесях:

$$M_1 = M_r(CO) \cdot \varphi(CO) + M_r(CO_2) \cdot \varphi(CO_2) + M_r(\text{газ 3}) \cdot \varphi(\text{газ 3}),$$

$$M_2 = M_r(CO_2) \cdot (\varphi(CO) + \varphi(CO_2)) + M_r(\text{газ 3}) \cdot \varphi(\text{газ 3}),$$

где φ – объёмная (мольная) доля газа. Вычитая из нижнего уравнения верхнее, получим:

$$M_2 - M_1 = (M_r(CO_2) - M_r(CO)) \cdot \varphi(CO) = A_r(O) \cdot \varphi(CO), \text{ откуда}$$

$$\varphi(CO) = \frac{29(1.563 - 1.519)}{16} = 0.08 \text{ (около 8\%).}$$

$$\varphi(CO_2) = \frac{\varphi(CO) \cdot v_0(CO_2)}{v(CO)} = \frac{0.08 \cdot 0.1835}{0.01644} = 0.893 \text{ (около 89\%).}$$

Итак, исходная смесь газов состояла на 8% из CO и на 89% из CO₂. Следовательно, для газа 3 $\varphi \approx 0,03$, откуда можно рассчитать его молярную массу:

$$29 \cdot 1.563 = 44 \cdot 0.97 + M_r(\text{газ 3}) \cdot 0.03, \text{ откуда}$$

$$M_r(\text{газ 3}) = (45.327 - 42.68) / 0.03 \approx 88 \text{ г/моль.}$$

Известно, что этот газ является бинарным и также содержит углерод. Тогда среди оксидов могут получиться варианты C₂O₄ (существует 2 циклических изомера, оба из них реагировали бы с Ba(OH)₂) и C₆O (можно предположить, что это производное гипотетического октаэдра C₆, однако такая структура неизвестна). В случае фторидов подходит только CF₄, и это единственный адекватный вариант для газа 3. Действительно, несмотря на наличие связей углерод-галоген во фторидах углерода, эти соединения являются в исключительной степени инертными к воздействию восстановителей, кислот и щелочей из-за очень высокой энергии связей C-F. По возрастанию молекулярных масс расставляем CO, CO₂ и CF₄ как **А**, **Б** и **В** соответственно.

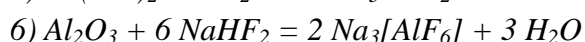
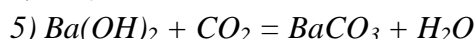
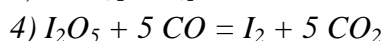
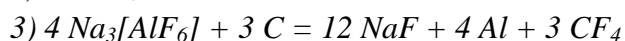
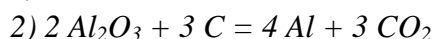
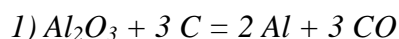
А – CO, $\varphi(CO) = 8\%$

Б – CO₂, $\varphi(CO_2) = 89\%$

В – CF₄, φ(CF₄) = 3%

Е – BaCO₃

4. Для реакций электролиза записаны объединённые уравнения реакций (с учётом и катодного (восстановление Al⁺³), и анодного (окисление C⁰) процессов). В *реакции 3* единственным источником F может служить только Na₃[AlF₆]. Участие NaF в такой реакции привело бы к образованию металлического натрия, чего в действительности не наблюдается. По этой причине в ходе электролиза Al₂O₃ обычно вносят добавки AlF₃, чтобы связывать избыточный NaF.



5. Исходя из количеств CO, CO₂ и CF₄, определим массу параллельно выделившегося алюминия, а также массы затраченных Al₂O₃, Na₃[AlF₆] и C:

$$v(CF_4) = \frac{\varphi(CO) \cdot v_0(CF_4)}{v(CO)} = \frac{0.01644 \cdot 0.03}{0.08} = 0.006165 \text{ моль}$$

$$m(Al) = A_r(Al) \left(\frac{2}{3} v(CO) + \frac{4}{3} v_0(CO_2) + \frac{4}{3} v(CF_4) \right) = 27 \left(\frac{2}{3} \times 0.01644 + \frac{4}{3} \times 0.1835 + \frac{4}{3} \times 0.006165 \right) = 7.1239 \text{ г}$$

$$m(Al_2O_3) = M_r(Al_2O_3) \left(\frac{1}{3} v(CO) + \frac{2}{3} v_0(CO_2) \right) = 102 \left(\frac{1}{3} \times 0.01644 + \frac{2}{3} \times 0.1835 \right) = 13.037 \text{ г}$$

$$m(Na_3[AlF_6]) = M_r(Na_3[AlF_6]) \frac{4}{3} v(CF_4) = 210 \left(\frac{4}{3} \cdot 0.006165 \right) = 1.7262 \text{ г}$$

$$m(C) = 12 \cdot (0.01644 + 0.1835 + 0.006165) = 2.4733 \text{ г}$$

Тогда на **1 кг Al** потребуется **1.83 кг Al₂O₃**, **0.24 кг Na₃[AlF₆]** и **0.35 кг C**.

Система оценивания

1	Формулы соединений Г, Д, Ж, З – по 1 баллу (без обоснования 0 баллов)	4 балла
2	Обоснованный выбор анодов – 0.5 балла (без обоснования 0 баллов)	0.5 балла
3	Формулы соединений А, Б, В, Е – по 1 баллу (без обоснования 0 баллов) Объёмные доли А, Б и В – по 0.5 балла	5.5 балла
4	Уравнения реакций 1-6 – по 0.5 балла	3 балла
5	Масса алюминия – 0.5 балла Расход Г, Д и графита – по 0.5 балла	2 балла
		ИТОГО: 15 баллов

Задача 9-5 (Хайбрахманова Д.Р.)

1. Определим молярную массу краун-эфира, воспользовавшись формулой из условия:

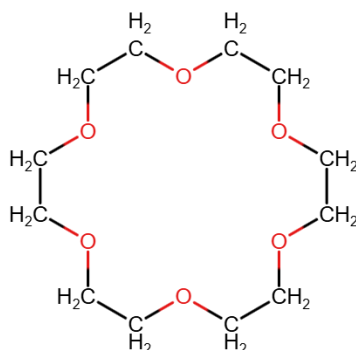
$$0.18 K = 1.86 K \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \frac{5.12 \text{ г} / M(X)}{0.2 \text{ кг}}$$

$M(X) = 264.5 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$. Найдем число атомов углерода:

$$n(C) = \frac{0.5455 \cdot 264.5}{12} = 12.$$

Так как атом углерода четырехвалентен, то каждый атом углерода связан с двумя атомами водорода. Тогда число атомов кислорода:

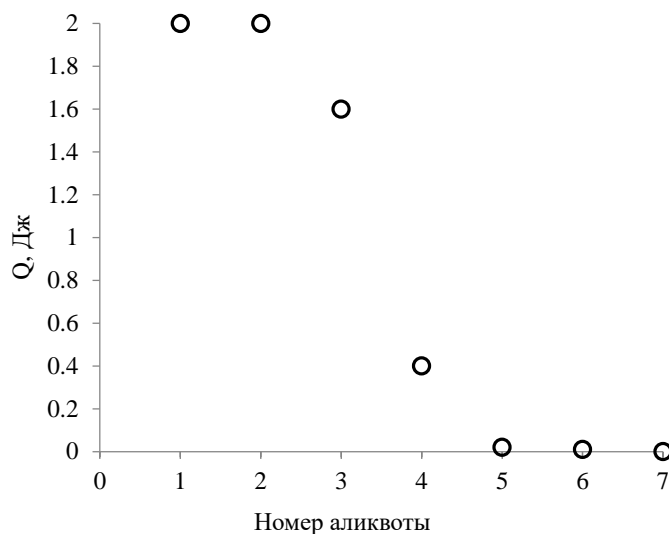
$$n(O) = \frac{264.5 - 12 \cdot 0.1 \cdot 12 - 24}{16} = 6. \text{ Отсюда формула краун-эфира } \mathbf{C_{12}H_{24}O_6}.$$



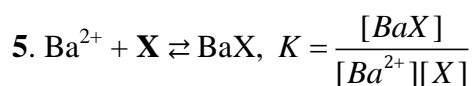
2. Учитывая условие про минимальное число атомов С и О в скелете, можно предположить, что x – суммарное количество атомов С и О, а y – число только атомов кислорода. Тогда название **18-краун-6**.

3. Эксперимент с дистиллированной водой нужен для того, чтобы учесть эффект разбавления титруемого раствора.

4. Найдём тепловой эффект комплексообразования в каждой точке и построим график:



По графику видно, что комплекс образуется в соотношении **1 к 1**.



6. Из данных видно, что первые два добавления приводят к одинаковому тепловому эффекту. Видимо, при этих концентрациях весь металл оказывается в виде комплекса. Тогда $v(\text{Ba}^{2+}) = v(\text{BaX}) = 65.6 \cdot 10^{-6}$ моль, тогда

$$\Delta H^\circ (\text{комплексобразования}) = \frac{-2}{65.6 \cdot 10^{-6}} \approx -30.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Можно прийти к ответу альтернативными путями, однако стоит учитывать, что приближение о том, что весь металл связан в комплекс, справедливо только в начальных точках.

7. Наилучшим выбором для расчета константы будет та точка, в которой количества иона бария, краун-эфира и их комплекса будут не слишком малы. Лучше всего взять точки, которые находятся на скачке калориметрической кривой. В нашем эксперименте этому условию соответствуют третья и четвертая точки. После третьей аликвоты:

$$v(\text{BaX}) = \frac{-Q_\Sigma}{\Delta H^\circ (\text{комплексобразования})} = \frac{2 + 2 + 1.6}{30.5} = 1.836 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$v(\text{Ba}^{2+}) = [\text{Ba}^{2+}]_0 - v(\text{BaX}) = 3 \cdot 65.6 \cdot 10^{-6} - 1.836 \cdot 10^{-4} = 1.29 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

$$v(\text{X}) = [\text{X}]_0 - v(\text{BaX}) = 0.01 \cdot 0.02 - 1.836 \cdot 10^{-4} = 1.64 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

$$K = \frac{1.836 \cdot 10^{-4}}{1.29 \cdot 10^{-5} \cdot 1.64 \cdot 10^{-5}} \cdot 0.01 = 8481$$

Для четвертой точки расчет аналогичен, но приводит к $K=9072$. Участники могли рассчитать и среднее значение, тогда $K=8777$. Энтропия же рассчитывается из уравнения:

$$\Delta S(\text{комплексобразования}) = \frac{-RT \ln K - \Delta H}{-T} = -26.6 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Система оценивания

1	Формула эфира – 0.5 балла Структурная формула – 1 балл	1.5 балла
2	Название – 1 балл	1 балл
3	Обоснование – 1 балл	1 балл
4	График – 1 балл (без учета разбавления 0.5 балла) Соотношение – 1 балл	2 балла
5	Верное выражение – 1.5 балла	1.5 балла
6	Значение энтальпии – 2 балла (с неверным знаком 1 балл)	2 балла
7	Значение константы – 4 балла Значение энтропии – 2 балла	6 баллов
		ИТОГО: 15 баллов