

**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 экспериментального тура

Контактные данные
сайт: <https://malun.kpfu.ru/mendeleev>
telegram: <https://t.me/potomkimendeleeva>
email: ammoniy.olimpiada@mail.ru
тел.: +7(843)233-72-12

9 класс

Решения

Экспериментальная часть

Наиболее вероятно, что жидкость H_2_2 является раствором перекиси водорода H_2O_2 . Разумно предположить, что общий для 5 из 6 соединений элемент – кислород, а соли Na_2_3 , Na_2_3 , $Na_2_2_3$ – кислородсодержащие. H_2_4 , в свою очередь, может быть кислотой. Наконец, бинарное соединение натрия стехиометрии $Na_$ – вероятнее всего, галогенид.

Рассмотрим превращения, наблюдаемые при попарном сливании растворов, а также при действии на них смеси H_2O_2 и H_2_4 , которая обладает более выраженной окислительной способностью. Для этого предварительно несколько капель каждого неизвестного раствора перенесём в чистые пробирки.

При взаимодействии между собой растворов солей натрия визуальных изменений не наблюдалось. Эффекты, протекающие при действии на растворы кислоты, H_2O_2 и их смеси обобщены в Таблице. В качестве примера рассмотрим тот случай, когда нумерация пробирок совпадает с последовательностью веществ в задании.

	$Na_$ (№1)	Na_2_3 (№2)	Na_2_3 (№3)	$Na_2_2_3$ (№4)	Na_3 (№5)	H_2O_2 (№6)	H_2_4 (№7)
H_2O_2 (№5)	Образование желтоватого раствора и слабоинтенсивное выделение газа	Реакция протекает без видимых эффектов	–	Реакция протекает без видимых эффектов	Слабоинтенсивное выделение газа	–	–
H_2_4 (№6)	–	Выделение газа с запахом	Интенсивное выделение газа	Помутнение раствора и выделение газа	–	–	–
$H_2O_2 + H_2_4$ (№5+№6)	Образование бурого раствора	Реакция протекает без видимых эффектов	Интенсивное выделение газа	Реакция протекает без видимых эффектов	Слабоинтенсивное выделение газа	–	–

Окрашивание раствора №1 при взаимодействии с подкисленной перекисью водорода, а также образование желтоватого раствора и слабоинтенсивное выделение газа в нейтральной среде позволяет утверждать, что в пробирке №1 – NaI .

Характерный запах выделяющегося газа, выделяемого при действии кислоты на раствор №2, и его исчезновение при добавлении H_2O_2 указывают, что в пробирке №2 – Na_2SO_3 .

Выделение газа из раствора №3 под действием кислоты позволяет предположить, что в пробирке №3 – Na_2CO_3 .

Одновременное помутнение раствора и выделение газа при взаимодействии $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и H_2S указывает на то, что в пробирке №4 – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Действительно, растворы №2 или №4 обесцвечивают смесь растворов №1, №6 и №7, окраска которой обусловлена иодом.

Взаимодействие растворов №1, 5 и 7 приводит к окрашиванию раствора, который также обесцвечивается взаимодействием с растворами №2 или №4. Учитывая, что взаимодействие растворов №2, 5 и 7 приводит к образованию окрашенного раствора, который вновь обесцвечивается взаимодействием с раствором №4, раствор №5 содержит иод. Исходя из условий, шесть соединений из семи содержат одинаковый элемент – это кислород. Следовательно, №5 – NaIO_3 .

Известно, что шесть соединений из семи содержат одинаковый элемент – это кислород. Другой элемент содержится в трёх из семи соединений – это сера. Следовательно, в пробирке №7 – H_2SO_4 .

Принимаются любые пути идентификации содержимого неизвестных пробирок.

За каждое идентифицированное вещество по 2 балла (всего $7 \cdot 2 = 14$ баллов).

Теоретическая часть

1. Уравнения реакций, протекающих с видимыми эффектами:

- 1) $3\text{NaI} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{NaI}_3 + 2\text{NaOH}$ (0.5 балла). Образование желтоватого раствора (0.5 балла) или:
 $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (0.5 балла) катализируемое NaI . Выделение газа (0.5 балла).
Принимаются также уравнения с образованием иода.
- 2) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (0.5 балла). Выделение газа (0.5 балла).
- 3) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ (0.5 балла). Удушливый кислый запах (0.5 балла).
- 4) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{S} + \text{SO}_2$ (0.5 балла). Удушливый кислый запах и образование мутной суспензии (0.5 балла).
- 5) $3\text{NaI} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaI}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (0.5 балла). Образование красно-бурого раствора (0.5 балла).
- 6) $\text{NaIO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{NaI} + 3\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (0.5 балла). Слабоинтенсивное выделение газа (0.5 балла). Принимается также реакция с образованием I_2 или NaI_3 .

В сумме за первое задание – 6 баллов.

2. $\text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (0.5 балла)

За реакцию $\text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, подразумевающую предварительное получение раствора взаимодействием растворов NaI и H_2O_2 , также засчитывается 1 балл.

$\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ (0.5 балла)

Итого 1 балл.

3. Получение NaI :

- 1) $2\text{Na} + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{NaI}$



Получение Na_2SO_3 :

- 1) $2\text{NaOH} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaHSO}_3 + \text{CO}_2$
 $2\text{NaHSO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Получение Na_2CO_3 :

- 1) $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$
 $2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

Получение $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:

- 1) $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
- 2) $6\text{NaOH} + 4\text{S} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

Получение NaIO_3 :

- 1) $3\text{I}_2 + 6\text{NaOH} \rightarrow \text{NaIO}_3 + 5\text{NaI} + 3\text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{NaI} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaIO}_3 + 3\text{H}_2$ (электролиз без диафрагмы)

Получение H_2O_2 :

- 1) $\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$
- 2) $2\text{H}_2\text{SO}_4 - 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}^+$
 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$
- 3) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH} + \text{O}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_2$
- 4) Алкилантрагидрохинон + $\text{O}_2 \rightarrow$ Алкилантрахинон + H_2O_2

Получение H_2SO_4 :

- 1) $3\text{SO}_2 + 2\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}$
- 2) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4$

0.5 балла за каждую реакцию, итого 3.5 балла

4. Смесь из H_2O_2 и H_2SO_4 – «Пирания» (**0.5 балла**).

Итого 11 баллов за теоретическую часть.

Общая сумма баллов – 25.

10 класс

Решения

Экспериментальная часть

Выполнение работы:

2 балла – полностью соблюдена техника безопасности

3 балла – эксперимент проведен в соответствии с методикой

Качество продукта:

5 баллов – цвет продукта желтый или золотисто-желтый, допускается легкий зеленоватый оттенок

3 балла – цвет продукта от салатного до зеленого

1 балл – цвет продукта от темно-зеленого до черного

Количество продукта:

Оценивается самый большой выход среди всех участников и принимается за 100%.

100 – 80% от максимального выхода – **5 баллов**

79 – 60% от максимального выхода – **4 баллов**

59 – 40% от максимального выхода – **3 баллов**

39 – 20% от максимального выхода – **2 баллов**

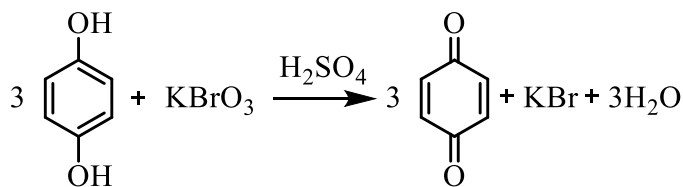
19-10% от максимального выхода – **1 баллов**

Менее 10% от максимального выхода – **0 баллов**

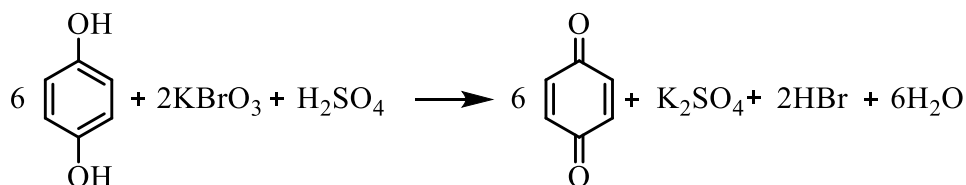
Итого: 15 баллов за эксперимент

Теоретическая часть

1)



Либо



Оба варианта реакции приемлемы, но в случае первого варианта необходимо наличие серной кислот в качестве среды.

Правильно написаны все компоненты реакции (реагенты и продукты) и коэффициенты перед ними – **2 балла**

Правильно написаны все компоненты реакции (реагенты и продукты), но коэффициенты неверны либо отсутствуют – **1 балл**

2) Нет, нельзя. Использование более сильных окислителей приведет к образованию продуктов дальнейшего окисления хинона. Зачет по смыслу.

Даны правильный ответ и обоснование – **1 балла**

3) Подставим значения активностей хинона, гидрохинона, а также ионов водорода в уравнение Нернста.

$$E = E^\circ + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{a_Q \cdot (a_{H^+})^2}{a_{QH_2}}$$

Учитывая, что $a_Q \approx a_{QH_2}$, $E = E^\circ + \frac{2,3RT}{F} \lg a_{H^+}$, $E = E^\circ - \frac{2,3RT}{F} pH$

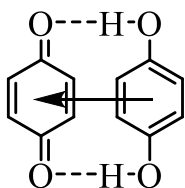
Правильно записана зависимость потенциала хингидронного электрода от pH – **2 балла**

Если в уравнении Нернста коэффициент перед логарифмом указан не в общем виде, однако с указанием на условия – **1 балл**

Если в уравнении Нернста коэффициент перед логарифмом указан не в общем виде без указания условий – **0 баллов**

Если записана зависимость потенциала хингидронного электрода от концентрации или от активности ионов H^+ , но не записана от pH – **0 баллов**

4) Хингидрон имеет структуру сэндвичего типа и представляет из себя комплекс хинона и гидрохинона (в соотношении 1:1), с переносом заряда. Комплексы с переносом заряда часто интенсивно окрашены.



Любое упоминание комплекса с переносом заряда – **1 балл**

5) При $pH > 8$ отношение a_Q/a_{QH_2} не является постоянной величиной как вследствие окисления хинона растворенным O_2 , так и в результате образования анионной формы гидрохинона. При нестехиометрическом соотношении хинона и гидрохинона потенциал не проявляет воспроизводимой зависимости от показателя кислотности, что делает электрод не применимым.

Использование сильных окислителей и восстановителей также приводит к изменению соотношения a_Q/a_{QH_2} .

Дано правильное обоснование неприменимости электрода как при рН больше 8, так и при использовании сильных окислителей и восстановителей – **2 балла**

Дано правильное обоснование неприменимости электрода при рН больше 8, но неверно объяснено влияние окислителей и восстановителей – **1 балл**

Дано неправильное обоснование неприменимости электрода при рН больше 8, но верно объяснено влияние окислителей и восстановителей – **1 балл**

Даны неправильные обоснования неприменимости как при рН больше 8, так и при использовании сильных окислителей и восстановителей – **0 баллов.**

$$6) E = E_{x_2} - E_{x_1} = E^{\circ}_{x_2} + 0,0591\lg[H^+] - (E^{\circ}_{x_1} + 0,0591\lg([Cl^-]^{-1})) = E^{\circ}_{x_2} - E^{\circ}_{x_1} + \lg([H^+]\cdot[Cl^-])$$

Учитывая, что соляная кислота является сильной и диссоциирует полностью, то:

$$E = E_{x_2} - E_{x_1} = E^{\circ}_{x_2} + 0,0591\lg[H^+] - (E^{\circ}_{x_1} + 0,0591\lg([Cl^-]^{-1})) = E^{\circ}_{x_2} - E^{\circ}_{x_1} + 0,0591\lg(C_{HCl})^2$$

$$0,322 = 0,699 - 0,222 + 0,0591\lg(C_{HCl}^2)$$

$$\text{Откуда } C_{HCl} = 0,0485 \text{ М, рН} = 1,31$$

Правильно вычислена ЭДС ячейки, все уравнения записаны верно – **2 балла**

Уравнение для расчета ЭДС ячейки записано верно, но присутствует арифметическая ошибка – **1 балл**

Найдена концентрация HCl, но рН посчитан неверно – **1 балл**

Ответ получен верно, но без обоснования – **0 баллов**

Ответ получен неверно – **0 баллов**

Итого: 10 баллов за теоретическую часть

11 класс

Решения

Экспериментальная часть

Согласно экспериментально полученным данным, предэкспоненциальный множитель A в уравнении Аррениуса для реакции омыления этилацетата щелочью равен $A = 6.0 \cdot 10^8$ л/(моль·мин), а энергия активации реакции – $E_a = 45.4$ кДж/моль. Из этих данных можно получить температурную зависимость константы скорости реакции:

$T, ^\circ\text{C}$	$k, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$	$T, ^\circ\text{C}$	$k, \text{л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$
15	3.53	23	5.89
16	3.77	24	6.27
17	4.02	25	6.67
18	4.29	26	7.09
19	4.58	27	7.53
20	4.88	28	8.00
21	5.20	29	8.50
22	5.54	30	9.02

Перед началом экспериментального тура измеряется температура в помещении. Для каждой из рассчитанных констант (при 15, 30, 45, 60 минутах и средней) определяется величина отклонения от значения в таблице при соответствующей температуре:

$$\delta = \frac{|k_{\text{лит}} - k_{\text{эксп}}|}{k_{\text{лит}}} \cdot 100\%$$

Для того, чтобы учесть вариации температуры в ходе выполнения эксперимента и погрешности измерений, вводится следующая шкала баллов, в зависимости от отклонения каждой константы от литературных значений:

0-30 % – **3 балла**

30-40 % – **2 балла**

40-50 % – **1 балл**

Больше 50 % – **0 баллов**

Теоретическая часть

1. Для расчета энергии активации реакции омыления этилацетата необходимо преобразовать уравнение Аррениуса следующим образом:

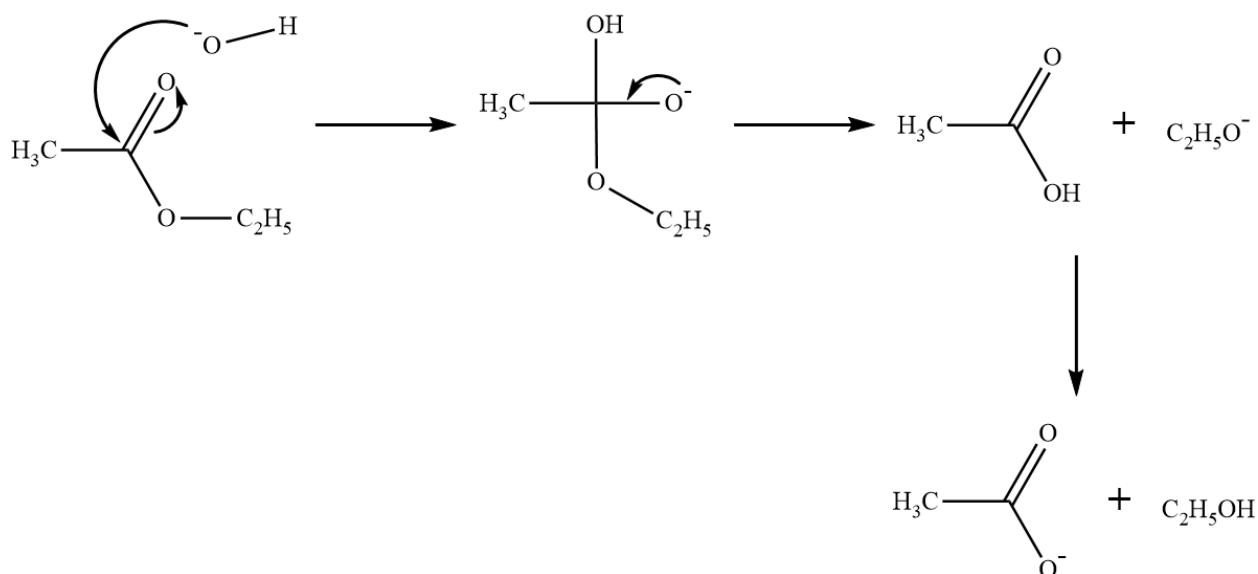
$$E_a = \frac{\ln(k_1 / k_2) RT_1 T_2}{T_1 - T_2}$$

2. Псевдопервый порядок реакции можно наблюдать при избытке одного из реагентов реакции – этилацетата или щелочи:

$$v = -\frac{dC}{dt} = k(C_{\text{щел}}^0 - x)(C_{\text{эфир}}^0 - x) \approx kC_{\text{щел}}^0 (C_{\text{эфир}}^0 - x) = k'(C_{\text{эфир}}^0 - x)$$

3. Аликвота реакционной смеси разбавляется дистиллированной водой для уменьшения концентраций реагентов и замедления скорости реакции. Это необходимо для того, чтобы реакция практически остановилась перед титрованием реакционной смеси, иначе определение концентрации будет неверным.

4. Для раствора этилацетата используется стеклянная пробка вместо резиновой по причине возможного его взаимодействия с резиной. Молекулы этилацетата способны проникать внутрь полимерных соединений, вызывая их расширение с последующим разрушением структуры. Это может привести к загрязнению раствора продуктами разложения резины и ухудшению герметичности сосуда. Стекло же с этилацетатом не взаимодействует.



5.

Критерии оценивания	Баллы
По 3 балла за каждое экспериментальное и за усредненное значение константы скорости	15
По 2 балла за каждый вопрос	10