

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

**Олимпиада школьников по химии и химической
технологии
«Потомки Менделеева»
2025/2026 учебный год**

Комплект решений экспериментального тура

Контактные данные

сайт: <https://malun.kpfu.ru/mendeleev>

telegram: <https://t.me/potomkimendeleva>

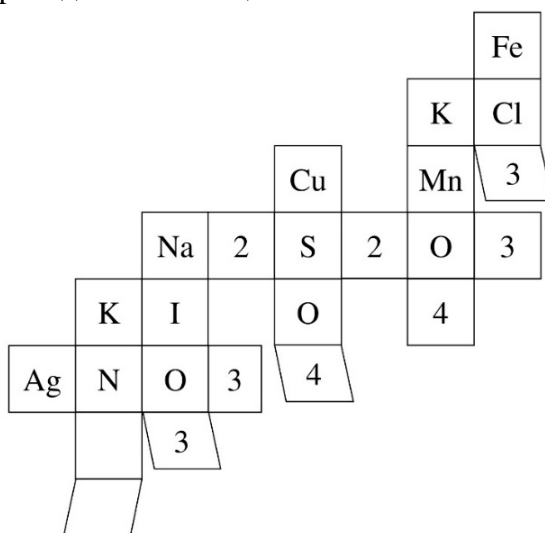
email: ammoniy.olimpiada@mail.ru

тел.: +7(843)206-54-04

Из уже заполненных в кроссворде клеток следует, что среди приведенных растворов присутствует также раствор KCl, идентифицировать который пока не представляется возможным.

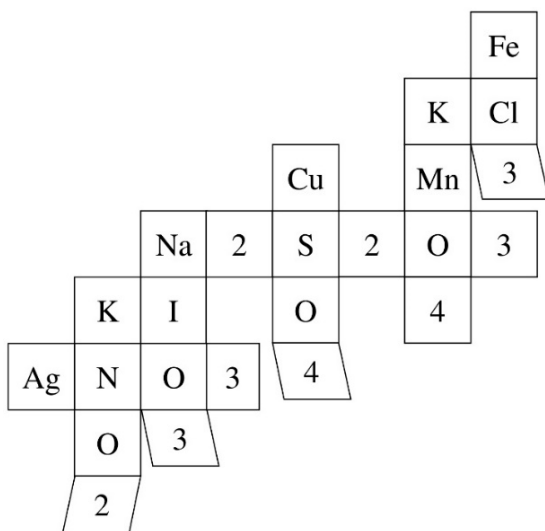
При добавлении KI к бесцветным растворам можно наблюдать выпадение характерного желтого осадка, что наталкивает на мысль о содержании в этой пробирке растворимой соли серебра (вероятнее всего, AgNO_3). Подтвердить это предположение можно добавлением потенциального раствора AgNO_3 к оставшимся бесцветным растворам, один из которых гарантированно содержит KCl. Выпадение белого творожистого осадка позволяет одновременно определить номер раствора KCl и убедиться в наличии AgNO_3 .

Среди цветных растворов выше было предположено наличие KMnO_4 , а по реакции с иодидом калия – доказано наличие CuSO_4 . Поля в кроссворде допускают наличие единственного варианта размещения этих соединений; после их заполнения однозначным становится также позиция AgNO_3 . Элементный состав одной из двух оставшихся солей и индексы у натрия, серы и кислорода позволяют предположить наличие в одной из пробирок бесцветного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Подтвердить его присутствие можно реакцией с ранее полученным иодом, который должен обесцветиться.



Далее, исходя из того, что последний раствор обесцвечивает раствор KMnO_4 , образует осадок при смешении с раствором AgNO_3 и содержит вещество с формулой, начинающийся на KN, можно предположить, что это KNO_2 .

Заполненный кроссворд выглядит следующим образом:



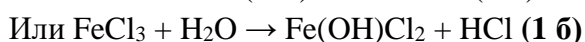
Возможные реакции для идентификации **веществ**:

- 1) $2\text{FeCl}_3 + 3\text{KI} \rightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{KI}_3 + 2\text{KCl}$
- 2) $4\text{KI} + 5\text{NaIO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{KI}_3 + 5\text{NaOH} + \text{KOH}$
- 3) $\text{KCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl} + \text{KNO}_3$
- 4) $\text{AgNO}_3 + \text{KI} \rightarrow \text{AgI} + \text{KNO}_3$
- 5) $2\text{CuSO}_4 + 5\text{KI} \rightarrow 2\text{CuI} + \text{KI}_3 + 2\text{K}_2\text{SO}_4$
- 6) $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{KI}_3 \rightarrow 2\text{NaI} + \text{KI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$
- 7) $2\text{KMnO}_4 + 3\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnO}_2 + 3\text{KNO}_3 + 2\text{KOH}$
- 8) $6\text{KNO}_2 + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_4[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$
- 9) $\text{NaIO}_3 + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgIO}_3 + \text{NaNO}_3$

За каждое идентифицированное вещество и реакцию с его участием по 2 балла (всего $9 \cdot 2 = 18$ баллов).

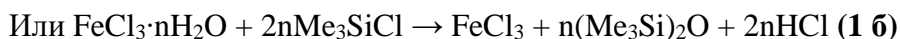
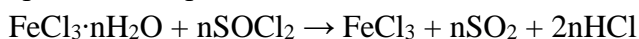
Теоретическая часть

1. Характерную желто-коричневую окраску имеет раствор FeCl_3 (1 б). В кристаллическом состоянии это вещество при хранении на воздухе превращается в гидрат $\text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. При попытке осушить такой кристаллогидрат термическими методами неизбежно происходит гидролиз (1 б).



Принимаются также реакции, ведущие к образованию $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$. Образование $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – 0 баллов.

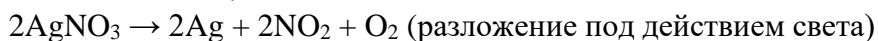
Осушить такой кристаллогидрат можно при использовании тионилхлорида или триметилхлорсилана:



Всего 4 б. Уравнения реакций с участием воды, а не кристаллогидрата в явном виде оцениваются половиной от максимально возможного балла.

2. KMnO_4 , AgNO_3 (по 0.5 б, всего 1 б)

$4\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{KOH} + 4\text{MnO}_2 + 3\text{O}_2$ (медленное взаимодействие с водой под действием света)



По 1 б за уравнение реакции, всего 2 б.

В сумме 7 баллов за теоретическую часть.

Общая сумма баллов – 25.

10 класс

Теоретическая часть

1. Для определения концентрации раствора можем воспользоваться формулой перевода массовой доли в концентрацию:

$$C = \frac{\omega \cdot \rho \cdot 10}{M}$$

Согласно условию задачи, плотности растворов принимаются равными 1 г/мл, значит, концентрации равны:

1 банка – $C = 0.0355$ моль/л

2 банка – $C = 0.1304$ моль/л

3 банка – $C = 0.0775$ моль/л

Из соотношений между значениями pH и концентрациями кислот следует, что их степени диссоциации в растворах незначительны ($\alpha \ll 1$). Тогда константы кислотности можно рассчитать согласно следующему уравнению:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_0}$$

Получим значения K_a и pK_a для каждой кислоты.

1 банка – $K_a = 2.95 \cdot 10^{-5}$, $pK_a = 4.53$

2 банка – $K_a = 9.65 \cdot 10^{-4}$, $pK_a = 3.02$

3 банка – $K_a = 8.53 \cdot 10^{-5}$, $pK_a = 4.07$

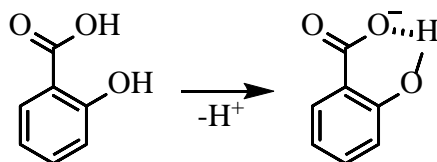
2. 1 банка – *n*-гидроксibenзойная кислота

2 банка – *o*-гидроксibenзойная кислота

3 банка – *m*-гидроксibenзойная кислота

Кислотные свойства этих соединений, по которым можно было идентифицировать содержимое банок, будут обсуждаться ниже.

3. Наибольшей константой кислотности обладает *орто*-гидроксibenзойная (салициловая) кислота.



На первый взгляд может показаться, что *орто*- и *пара*-изомеры гидроксibenзойной кислоты должны обладать меньшей кислотностью по сравнению с *мета*-изомером за счёт дестабилизации образующегося при депротонировании аниона. Однако в случае *орто*-изомера происходит стабилизация аниона за счет внутримолекулярной водородной связи, что делает салициловую кислоту даже более сильной, чем *мета*-гидроксibenзойная кислота.

4. Как обсуждалось выше, мезомерный эффект гидроксильной группы в *орто*- и *пара*-положениях приводит к дестабилизации образующегося при депротонировании аниона.

Следовательно, бензойная кислота будет обладать большей кислотностью, чем *para*-изомер, но меньшей – по сравнению с *meta*-изомером. Ряд будет выглядеть следующим образом:

n-гидроксibenзойная кислота < бензойная кислота < *m*-гидроксibenзойная кислота < < *o*-гидроксibenзойная кислота

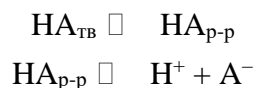
5. Энтальпия растворения твёрдого вещества включает в себя изменение энтальпии при разрушении кристаллической решетки ($\Delta H_{\text{крст}} > 0$) и изменение энтальпии в процессе сольватации ($\Delta H_{\text{сольв}} < 0$). Сумма этих вкладов определяет знак и величину энтальпии растворения ($\Delta_{\text{кр}}^{\text{p-p}} H$). Количественно температурная зависимость растворимости кристаллического вещества выражается с помощью изотермы Вант-Гоффа.

$$\ln \frac{s_2}{s_1} = \frac{\Delta_{\text{кр}}^{\text{p-p}} H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Рост растворимости при повышении температуры будет наблюдаться при $\Delta_{\text{кр}}^{\text{p-p}} H > 0$, что, в свою очередь, справедливо, если затраты на разрушение кристаллической решётки не компенсируются выигрышем энергии при сольватации.

В случае растворения газов величина энтальпии растворения определяется только энтальпией сольватации, которая имеет отрицательное значение. Это означает, что процесс растворения газов экзотермичен и их растворимость с ростом температуры будет снижаться.

6. Растворение вещества, способного к кислотной диссоциации, можно описать последовательностью двух реакций:



Защелачивание смещает равновесие второй реакции вправо, что влияет и на положение равновесия первой реакции. Как результат, растворимость кислоты увеличивается, что позволяет избавиться от нерастворимых примесей фильтрованием.

Система оценивания

Экспериментальная часть

1. На протяжении всей лабораторной работы соблюдалась техника безопасности и верная последовательность действий – **4 балла**

За любое из следующих нарушений вычитается **1 балл** из оценки за соблюдение техники безопасности:

- бой посуды
- замена образца
- работа без перчаток
- нарушение техники нагревания колбы
- работа с концентрированными растворами кислот или щелочей без очков
- работа с вакуумом без очков
- включение водоструйного насоса в отсутствие лаборанта
- создание помех другим участникам экспериментального тура

2. Бензойная кислота имеет белый цвет и не содержит окрашенных примесей – **3 балла**
3. Рассчитывается самый большой выход среди всех участников и принимается за 100%.

100-95% от максимального выхода – **7 баллов**

95-90% от максимального выхода – **6 баллов**

90-80% от максимального выхода – **5 баллов**

80-70% от максимального выхода – **4 баллов**

70-50% от максимального выхода – **3 балла**

50-30% от максимального выхода – **2 балла**

Менее 30% от максимального выхода – **0 баллов**

В сумме 14 баллов за экспериментальную часть.

Теоретическая часть

1. Верно рассчитана концентрация во всех 3 банках – **1 балл**
Верно рассчитаны константы кислотности во всех 3 банках – **1 балл**
2. Верное соотнесение изомеров – **2 балла**
3. Объяснение верного выбора исчерпывающее и содержит упоминание стабилизации аниона за счет образования внутримолекулярной водородной связи – **2 балла**
4. Объяснение верного выбора исчерпывающее и содержит упоминание дестабилизации аниона за счет мезомерного эффекта гидроксильной группы – **1 балл**
5. Верное объяснение характера температурной зависимости растворимости кристаллических соединений – **1 балл**
Верное объяснение характера температурной зависимости растворимости газов – **1 балл**
6. Ответ содержит упоминание перевода в бензойную кислоту в более растворимую анионную форму – **2 балла**

В сумме 11 баллов за теоретическую часть.

Общая сумма баллов – 25.

11 класс

Теоретическая часть

1. Расчёт по формуле, приведённой в задании, с использованием значения предельной адсорбции, равного 0.98 ммоль/г, приводит к следующему результату:

$$S_{\text{уд}} = A_{\infty} \cdot N_A \cdot S_0 = 177 \text{ м}^2 / \text{г}$$

2. Согласно условию задачи, для цилиндрических пор в адсорбенте высота (h) намного больше радиуса основания (r). Поэтому в дальнейших вычислениях можно пренебречь площадью поверхности основания цилиндра. Выразим его объём и площадь боковой поверхности через высоту и радиус основания:

$$V = \pi r^2 h$$

$$S_{\text{бок}} = 2\pi r h$$

Разделим V на $S_{\text{бок}}$:

$$\frac{V}{S_{\text{бок}}} = \frac{\pi r^2 h}{2\pi r h} = \frac{r}{2}$$

Отсюда найдём средний радиус и диаметр пор активированного древесного угля:

$$r = \frac{2V}{S_{\text{бок}}}$$
$$D = 2r = \frac{4V}{S_{\text{бок}}} = \frac{4V_{\text{общ}}}{S_{\text{уд}}} = 33.9 \text{ нм}$$

3. Для оценки распределения пор по размерам можно применить «эффект исключения» – явление, при котором пористый адсорбент поглощает только те молекулы, эффективный диаметр которых меньше диаметра пор самого адсорбента. Использование молекул разного размера позволяет построить кривую распределения пор, показывающую зависимость объёма пор от их радиуса. На практике для этих целей чаще всего применяют методы, основанные на зависимости адсорбции азота или ртути от величины прикладываемого внешнего давления (азотная и ртутная порометрии).

4. Примем значение равновесной концентрации щавелевой кислоты в растворе №1 за $C = 0.127 \text{ М}$.

Константы равновесия по первой и второй ступеням отличаются на три порядка, поэтому в расчётах концентраций ионов вкладом диссоциации щавелевой кислоты по второй ступени можно пренебречь: $[A^{2-}] \approx 0 \text{ М}$.

Тогда константа диссоциации по первой ступени выражается следующим образом:

$$K_{a1} = \frac{[HA^-]^2}{C - [HA^-]} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha}$$

где α – степень диссоциации (мольная доля $[HA^-]$).

Преобразуем это выражение к стандартной форме квадратного уравнения:

$$\alpha^2 \cdot C + \alpha \cdot K_{a1} - K_{a1} = 0$$

В результате решения квадратного уравнения получаем: $\alpha = 0.48$.

Для раствора №1 примем $A = 0.79$ ммоль/г. Тогда поверхностная плотность заряда на частицах адсорбента будет равна:

$$\sigma = \frac{A \cdot \alpha \cdot F}{S_{\text{уд}}} = 0.21 \text{ Кл/м}^2$$

Система оценивания

Экспериментальная часть

1. Корректно построены графики изотермы адсорбции в обычных ($A - C$), логарифмических (уравнение Фрейндлиха-Бедеккера, $\ln A - \ln C$) и обратных (уравнение Ленгмюра, $1/A - 1/C$) координатах – по **2 балла**

2. Правильным образом определены значения k (по пересечению прямой с осью ординат) и n (по углу наклона) по изотерме адсорбции в логарифмических координатах – по **1 баллу**

3. Правильным образом определено значение предельной адсорбции (A_{∞}) по графику в обратных координатах – **1 балл**

4. Величины адсорбции A отклоняются от значений, рассчитанных по уравнению Фрейндлиха-Бедеккера:

- не более чем на 10% – по **2 балла**
- не более чем на 20% – по **1 баллу**
- не более чем на 30% – по **0.5 балла**

В сумме 17 баллов за экспериментальную часть.

Теоретическая часть

1. Верный расчёт удельной поверхности адсорбента – **1 балл**

2. Верный расчёт среднего диаметра пор адсорбента – **2 балл**

3. Ответ содержит упоминание возможности использования адсорбтивов с молекулами разных размеров – **2 балл**

4. Верный расчёт концентрации ионов $[HA^-]$ или степени диссоциации кислоты – **1 балл**

Верный расчёт поверхностной плотности заряда на частицах адсорбента – **2 балла**

В сумме 8 баллов за теоретическую часть.

Общая сумма баллов – 25.