



**Комплект решений  
Beyond Olympiad #3  
по Химии**

I тур

Младшая лига

7-9 классы

3 декабря 2022

## Регламент олимпиады

На выполнение олимпиады Вам дается 3 часа. Начало олимпиады: 11:00 по времени г. Алматы (GMT +6), конец олимпиады – 14:00. По завершении ваши решения необходимо отправить на почту [chemistry@bc-pf.org](mailto:chemistry@bc-pf.org) (Инструкции по отправке см. ниже)

### Инструкция по выполнению и оформлению:

Выполнять задания Вы можете в любом порядке, при этом **необходимо**

- Оформлять каждую задачу **на отдельном листе**
- Вверху листа писать номер задачи, но при этом **запрещается** писать ваше имя, фамилию, инициалы или какие-либо другие личные идентификаторы
- Если решение задачи требует больше одного листа, то в конце страницы следует написать (Продолжение задачи номер \_\_ на следующей странице). При этом вверху следующей страницы необходимо пометить, что это является продолжением определенной задачи
- **Рекомендуется** придерживаться понятного и разборчивого почерка, избегать излишних зачеркиваний

### Инструкции по отправке решений:

Необходимо завершить выполнение заданий не позднее 14:00 по времени Алматы. По окончании работы, вам необходимо объединить сканы ваших решений в один pdf-файл. Отметим, что в Google Play и AppStore есть множество приложений (PDF scanner, scanner app, scanbot и другие), предназначенных для этих целей. PDF-файл необходимо отправить на почту [chemistry@bc-pf.org](mailto:chemistry@bc-pf.org), используя ту же почту, которую указали при регистрации. Решения первого тура Олимпиады по химии принимаются в течение **20 минут** после окончания олимпиады.

### Памятка участнику:

- Из канцелярских принадлежностей **разрешаются**: карандаши, ручки, ластик, линейка.
- **Разрешается** пользоваться калькулятором (простым, инженерным или графическим), периодической таблицей (на пятой странице) и таблицей растворимости.
- Ответы **следует** округлять до четырех значащих цифр.
- **Строго запрещается** пользоваться помощью посторонних людей и дополнительной литературой, включая интернет-источники и учебные пособия.

- Попытки списывания и нарушения академической честности повлекут к **дисквалификации** участника, а также к **запрету на участие** во всех последующих Beyond Olympiad.

Результаты будут оглашены в течении 21 дня после окончания Олимпиады.

При наличии вопросов по проведению олимпиады следует также писать на почту [chemistry@bc-pf.org](mailto:chemistry@bc-pf.org) или в официальные аккаунты соц. сетей Beyond Curriculum.

***Организаторы, составители задач и жюри олимпиады:***

- Альмуханов Амир, ученик НИШ ХБН г. Караганда
- Бисенали Санжар, ученик НИШ ФМН г. Астана
- Илюсизов Ринат, ученик №8 лицея для одаренных детей г. Павлодар
- Касымалы Мадияр, студент NU
- Қоршыбек Диас, ученик БИЛ г. Тараз
- Молдагулов Галымжан, аспирант the Pennsylvania State University
- Нурланова Альмира, ученица НИШ ХБН г. Актау
- Нұрғалиев Санжар, студент NU
- Рахимбаева Тамила, ученица НИШ ХБН г. Павлодар

**Желаем успехов!**

## Данный комплект состоит из 5 задач:

|                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------|----|
| Задача 1. Щёлочи и их растворы(Альмуханов А.) .....         | 6  |
| Задача 2. Необычные соединения элемента X(Илюсизов Р.)..... | 9  |
| Задача 3. Прелести титрования(Рахимбаева Т.).....           | 12 |
| Задача 4. Растворение цинка(Бисенали С.) .....              | 15 |
| Задача 5. Хром(Коршыбек Д.) .....                           | 17 |

| Номер задачи | Максимальный балл за задачу | Вес задачи |
|--------------|-----------------------------|------------|
| 1            | 10                          | 10         |
| 2            | 21                          | 14         |
| 3            | 14                          | 15         |
| 4            | 16                          | 13         |
| 5            | 24.5                        | 18         |

## Что означает эта таблица?

Исходя из этой таблицы, Вы можете видеть, что каждая задача имеет свой удельный вес. То есть, один балл одной задачи не эквивалентен одному баллу другой задачи. Внутри каждой задачи подсчитывается ваш балл, согласно разбалловке составителя, затем по пропорции находится ваш окончательный балл за задачу.

Удельный вес каждой задачи согласован каждым членом жюри.

# Периодическая таблица

|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1<br>H<br>1.008   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   | 2<br>He<br>4.003  |
| 3<br>Li<br>6.94   | 4<br>Be<br>9.01   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   | 5<br>B<br>10.81   | 6<br>C<br>12.01   | 7<br>N<br>14.01   | 8<br>O<br>16.00   | 9<br>F<br>19.00   | 10<br>Ne<br>20.18 |
| 11<br>Na<br>22.99 | 12<br>Mg<br>24.31 | 3                 | 4                 | 5                 | 6                 | 7                 | 8                 | 9                 | 10                | 11                | 12                | 13<br>Al<br>26.98 | 14<br>Si<br>28.09 | 15<br>P<br>30.97  | 16<br>S<br>32.06  | 17<br>Cl<br>35.45 | 18<br>Ar<br>39.95 |
| 19<br>K<br>39.10  | 20<br>Ca<br>40.08 | 21<br>Sc<br>44.96 | 22<br>Ti<br>47.87 | 23<br>V<br>50.94  | 24<br>Cr<br>52.00 | 25<br>Mn<br>54.94 | 26<br>Fe<br>55.85 | 27<br>Co<br>58.93 | 28<br>Ni<br>58.69 | 29<br>Cu<br>63.55 | 30<br>Zn<br>65.38 | 31<br>Ga<br>69.72 | 32<br>Ge<br>72.63 | 33<br>As<br>74.92 | 34<br>Se<br>78.97 | 35<br>Br<br>79.90 | 36<br>Kr<br>83.80 |
| 37<br>Rb<br>85.47 | 38<br>Sr<br>87.62 | 39<br>Y<br>88.91  | 40<br>Zr<br>91.22 | 41<br>Nb<br>92.91 | 42<br>Mo<br>95.95 | 43<br>Tc<br>-     | 44<br>Ru<br>101.1 | 45<br>Rh<br>102.9 | 46<br>Pd<br>106.4 | 47<br>Ag<br>107.9 | 48<br>Cd<br>112.4 | 49<br>In<br>114.8 | 50<br>Sn<br>118.7 | 51<br>Sb<br>121.8 | 52<br>Te<br>127.6 | 53<br>I<br>126.9  | 54<br>Xe<br>131.3 |
| 55<br>Cs<br>132.9 | 56<br>Ba<br>137.3 | 57-71             | 72<br>Hf<br>178.5 | 73<br>Ta<br>180.9 | 74<br>W<br>183.8  | 75<br>Re<br>186.2 | 76<br>Os<br>190.2 | 77<br>Ir<br>192.2 | 78<br>Pt<br>195.1 | 79<br>Au<br>197.0 | 80<br>Hg<br>200.6 | 81<br>Tl<br>204.4 | 82<br>Pb<br>207.2 | 83<br>Bi<br>209.0 | 84<br>Po<br>-     | 85<br>At<br>-     | 86<br>Rn<br>-     |
| 87<br>Fr<br>-     | 88<br>Ra<br>-     | 89-103            | 104<br>Rf<br>-    | 105<br>Db<br>-    | 106<br>Sg<br>-    | 107<br>Bh<br>-    | 108<br>Hs<br>-    | 109<br>Mt<br>-    | 110<br>Ds<br>-    | 111<br>Rg<br>-    | 112<br>Cn<br>-    | 113<br>Nh<br>-    | 114<br>Fl<br>-    | 115<br>Mc<br>-    | 116<br>Lv<br>-    | 117<br>Ts<br>-    | 118<br>Og<br>-    |

|                   |                   |                   |                   |               |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 57<br>La<br>138.9 | 58<br>Ce<br>140.1 | 59<br>Pr<br>140.9 | 60<br>Nd<br>144.2 | 61<br>Pm<br>- | 62<br>Sm<br>150.4 | 63<br>Eu<br>152.0 | 64<br>Gd<br>157.3 | 65<br>Tb<br>158.9 | 66<br>Dy<br>162.5 | 67<br>Ho<br>164.9 | 68<br>Er<br>167.3 | 69<br>Tm<br>168.9 | 70<br>Yb<br>173.0 | 71<br>Lu<br>175.0 |
| 89<br>Ac<br>-     | 90<br>Th<br>232.0 | 91<br>Pa<br>231.0 | 92<br>U<br>238.0  | 93<br>Np<br>- | 94<br>Pu<br>-     | 95<br>Am<br>-     | 96<br>Cm<br>-     | 97<br>Bk<br>-     | 98<br>Cf<br>-     | 99<br>Es<br>-     | 100<br>Fm<br>-    | 101<br>Md<br>-    | 102<br>No<br>-    | 103<br>Lr<br>-    |



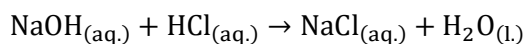
## Задача 1. Щёлочи и их растворы (Альмуханов А.)

| 1.1 | 1.2 | 1.3 | 1.4 | Всего | % от общего |
|-----|-----|-----|-----|-------|-------------|
| 2   | 2   | 3   | 3   | 10    | 10          |

Химик Али решил провести органический синтез в своей лаборатории. Для этого ему потребовался 1.00М раствор гидроксида натрия. Допустив ошибку в расчётах, он приготовил на 20.0мл больше раствора NaOH, чем требуется. Чтобы нейтрализовать лишний раствор щёлочи, Али решил добавить к нему раствор соляной кислоты.

1. Запишите реакцию полной нейтрализации NaOH соляной кислотой. Напишите тривиальное название продукта нейтрализации.

Реакция нейтрализации:



*(1 балл, 0.5 балла если нет обозначений агрегатных состояний)*

Тривиальное название NaCl – поваренная соль. *(1 балл)*

2. Рассчитайте объём раствора соляной кислоты, который потребуется Али для полной нейтрализации, если её концентрация – 0.500М. Какова концентрация соли в г/мл в полученном растворе? Приведите соответствующие расчёты.

Рассчитаем кол-во моль NaOH:

$$n(\text{NaOH}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}_{(\text{aq.})})$$

$$n(\text{NaOH}) = 0.02\text{л} \cdot 1.00\text{М} = 0.0200\text{моль}$$

В соответствии с реакцией нейтрализации, кол-во моль HCl равно кол-ву NaOH. Исходя из кол-ва кислоты и концентрации, рассчитаем объём раствора HCl.

$$V(\text{HCl}_{(\text{aq.})}) = \frac{n(\text{HCl})}{C(\text{HCl})} = \frac{n(\text{NaOH})}{C(\text{HCl})}$$

$$V(\text{HCl}_{(\text{aq.})}) = \frac{0.0200\text{моль}}{0.500\text{моль л}^{-1}} = 0.0400\text{л} = 40.0\text{мл}$$

*(1 балл)*

Суммируя объёмы растворов NaOH и HCl, мы получаем объём полученного раствора.

$$V_{\text{общ.}} = V(\text{NaOH}_{(\text{aq.})}) + V(\text{HCl}_{(\text{aq.})})$$

$$V_{\text{общ.}} = 20.0\text{мл} + 40.0\text{мл} = 60.0\text{мл}$$

Кол-во моль NaCl равно кол-ву моль NaOH. Рассчитаем концентрацию NaCl:

$$C(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{V_{\text{общ.}}} = \frac{n(\text{NaCl}) \cdot M_r(\text{NaCl})}{V_{\text{общ.}}} = \frac{n(\text{NaOH}) \cdot M_r(\text{NaCl})}{V_{\text{общ.}}}$$

$$C(\text{NaCl}) = \frac{0.0200 \text{ моль} \cdot 58.5 \text{ г/моль}}{60.0 \text{ мл}} = 0.0195 \text{ г/мл}$$

*(1 балл)*

Щёлочи можно получить путём реакции некоторых металлов с водой. Используя этот способ, Али решил приготовить раствор щёлочи металла X. Добавив 0.500г металла X в 200мл дистиллированной воды, Али наблюдал образование мутного раствора и выделение 0.280л (н. у.) неизвестного газа.

3. Определите металл X. Запишите реакцию образования щёлочи. Ответы подтвердите расчётами. Почему раствор был мутный?

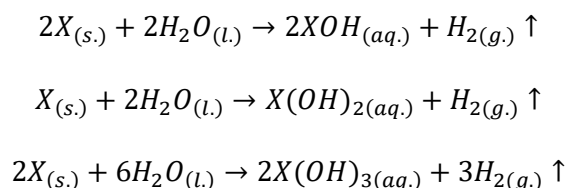
Исходя из описания реакции, неизвестный газ – водород.

Рассчитаем кол-во моль водорода:

$$n(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{V_m}$$

$$n(\text{H}_2) = \frac{0.28 \text{ л}}{22.4 \text{ л/моль}} = 0.0125 \text{ моль}$$

В зависимости от заряда иона металла X, возможны несколько реакций:



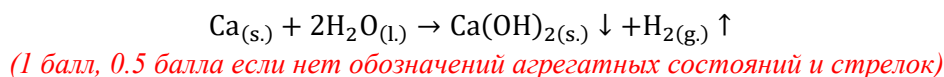
Только во второй реакции атомная масса X и основность щёлочи X соответствует реальному металлу, что можно подтвердить расчётами:

$$X_{(s)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow X(OH)_{2(aq)} + H_{2(g)} \uparrow$$

$$Ar(X) = \frac{m(X)}{n(X)} = \frac{m(X)}{n(H_2)}$$

$$Ar(X) = \frac{0.500 \text{ г}}{0.0125 \text{ моль}} = 40 \text{ г/моль} \approx Ar(\text{Ca})$$

Металл X – Ca. *(1 балл)*



Мутный вид раствору придаёт осадок гидроксида кальция, вследствие его низкой растворимости в воде. *(1 балл)*

4. Отфильтровав раствор, Али получил чистый раствор щёлочи и 0.475г осадка. Приведите один пример использования такого раствора в лаборатории. Определите массу отфильтрованного раствора, если плотность дистиллированной воды  $\rho = 1 \text{ г/мл}$ . Какова массовая доля щёлочи в отфильтрованном растворе? Ответы подтвердите расчётами.

Отфильтрованный раствор гидроксида кальция можно использовать для определения  $\text{CO}_2$  в газообразных продуктах реакций. (1 балл)

Массу отфильтрованного раствора можно рассчитать сложив массы кальция и воды и отняв от них массы водорода и осадка  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

$$m_{\text{общ.}} = m(\text{Ca}) + m(\text{H}_2\text{O}) - m(\text{H}_2) - m(\text{осадок})$$

$$m_{\text{общ.}} = m(\text{Ca}) + V(\text{H}_2\text{O}) \cdot \rho - n(\text{H}_2) \cdot M_r(\text{H}_2) - m(\text{осадок})$$

$$m_{\text{общ.}} = 0.500\text{г} + 200\text{мл} \cdot 1\text{г/мл} - 0.0125\text{моль} \cdot 2\text{г/моль} - 0.475\text{г} = 200\text{г}$$

(1 балл)

Отняв от общей массы щёлочи массу осадка, мы получим массу щёлочи в отфильтрованном растворе:

$$m(\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq.})}) = m(\text{Ca}(\text{OH})_2) - m(\text{осадок})$$

$$m(\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq.})}) = n(\text{Ca}(\text{OH})_2) \cdot M_r(\text{Ca}(\text{OH})_2) - m(\text{осадок})$$

$$m(\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq.})}) = n(\text{H}_2) \cdot M_r(\text{Ca}(\text{OH})_2) - m(\text{осадок})$$

$$m(\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq.})}) = 0.0125\text{моль} \cdot 74\text{г/моль} - 0.475\text{г} = 0.450\text{г}$$

Рассчитаем массовую долю гидроксида кальция:

$$\omega(\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq.})}) = \frac{m(\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq.})})}{m_{\text{общ.}}} \cdot 100\%$$

$$\omega(\text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{aq.})}) = \frac{0.450\text{г}}{200\text{г}} \cdot 100\% = 0.225\%$$

(1 балл)

## Задача 2. Необычные соединения элемента X (Илюсизов Р.)

| 2.1 | 2.2 | 2.3 | 2.4 | Всего | % от общего |
|-----|-----|-----|-----|-------|-------------|
| 1   | 15  | 3   | 2   | 21    | 14          |

Элемент **X**, впервые полученный в 19 веке, известен своими необычными соединениями с элементом **A**, который является самым распространенным элементом во Вселенной. Эти необычные соединения содержат меньше электронов, чем мы могли бы ожидать исходя из количества химических связей, соответственно называются электронодефицитными. Наиболее простым из этих соединений является **B**, содержащее 6 атомов **A**.

1. Какие свойства, по теории Льюиса, будут проявлять соединения **X** с **A**: основные или кислотные? Объясните свой ответ.

Вспомним определения кислоты и основания Льюиса.

Кислота Льюиса – соединение, способное принимать электронную пару.

Основание Льюиса – соединение, способное стать донором электронной пары.

Очевидно, что электронодефицитность делает эти соединения кислотами Льюиса. (1 балл)

Элемент **X** химически инертен при комнатной температуре, и взаимодействует лишь с галогеном **M**, при этом из 1г **X** получается 6,28г его галогенида **B**. При гидролизе **B** получаются две кислоты: **C** и **D**. Массовая доля **X** в **C** составляет 17.48%. Также известно, что соединение **C** не содержит **M**. Соединение **D**, наоборот, содержит **M**, чья массовая доля равна 86.56% **M**. Соединение **C** также может быть получено взаимодействием **B** с водой, а соединение **D** может быть получено взаимодействием **C** с водородным соединением **M**.

2. Определите **A**, **B**, **V**, **M**, **C**, **D** и элемент **X**. Покажите ваши рассуждения и расчеты. Напишите уравнения упомянутых реакций.

Очевидно, что самый самым распространенным элементом во Вселенной является водород.

**A** – H

Элемент **X** может взаимодействовать лишь с одним галогеном при комнатной температуре, соответственно, вероятнее всего этот галоген является самым активным из 17 группы.

**M** –  $F_2$

О природе **X** можно догадаться по подсказкам, упомянутые в 1 пункте, но если их было недостаточно, то можно также убедиться расчетами:

$$X + \frac{n}{2} F_2 = XF_n$$

$$m(X) = 1\text{г}, m(XF_n) = 6.28\text{ г}$$

$$n(X) = n(XF_n) = \frac{1}{Ar(X)} = \frac{6.28}{Ar(X) + n * Ar(F)}$$

Возьмем  $Ar(X) = M$

$$\frac{1}{M} = \frac{6.28}{M + 19n}$$

$$M + 19n = 6.28M$$

$$5.28M = 19n$$

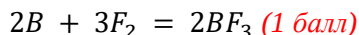
$$M = 3.598n$$

Построим таблицу:

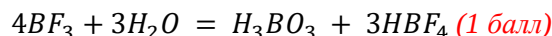
| п | Атомная масса | Подходит ли? |
|---|---------------|--------------|
| 1 | 3.598         | Нет          |
| 2 | 7.197         | Нет          |
| 3 | 10.800        | Да, Бор      |
| 4 | 14.393        | Нет          |

Значит, **X** – В

Реакция элемента **X** с галогеном **M**:



**B** –  $BF_3$



Две кислоты –  $H_3BO_3$ ,  $HBF_4$ . Кислота **C** не содержит **M**, соответственно это  $H_3BO_3$ , а **D**  $HBF_4$ .

Проверим массовые доли:

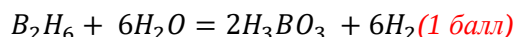
$$w(B)_C = \frac{10.81}{10.81 + 3 + 48} = 17.48\%$$

$$w(F)_D = \frac{19 * 4}{19 * 4 + 10.81 + 1} = 86.56\%$$

Все данные совпадают.

**B** – соединение, состоящее из элементов **A**(H) и **X**(B). В составе **B** есть 6 атомов **A**, то есть **B** –  $B_2H_6$

**C** можно получить реакцией **B** с водой:



**D** можно получить реакцией **C** с водородным соединением **M**:



**A** – H (1 балл) (если написано **A** –  $H_2$ , то дается 0.5 балла. **A** – элемент, а не соединение)

**B** –  $B_2H_6$  (2 балла)

**B** –  $BF_3$  (2 балла)

**C** –  $H_3BO_3$  (2 балла)

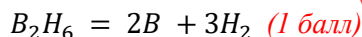
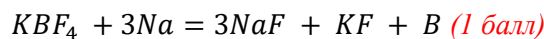
**D** –  $HBF_4$  (2 балла)

**X** – B (1 балл)

**M** –  $F_2$  (1 балл)

Существует много способов получения **X**. Один из них происходит благодаря взаимодействию калиевой соли кислоты **D** с натрием, однако наилучшим способом получения чистого **X** является пиролиз **B**.

3. Напишите уравнения реакций. Для чего может использоваться чистый **X**?



Чистый бор используется для создания полупроводниковых материалов. Любой другой правильный ответ также принимается (1 балл)

Соединения, содержащие **X**, находят широкое применение в органическом синтезе. Одно из самых известных – реагент **E**, ионного строения, состоящий из трех элементов, в котором массовая

доля А – 10,58%.

4. Определите формулу реагента Е. Каким будет продукт его взаимодействия с ацетоном?

Очевидно, что Е -  $\text{NaBH}_4$ . (1 балл)

Проверим массовые доли:

$$w(H)_E = \frac{4}{10.80 + 4 + 23} = 10.58\%$$

$\text{NaBH}_4$  известен своими восстановительными свойствами. Этот реагент восстановит ацетон (кетон) до пропанол-2 (спирт). (1 балл)

### Задача 3. Прелести титрования (Рахимбаева Т.)

| 3.1 | 3.2 | 3.3 | 3.4 | Всего | % от общего |
|-----|-----|-----|-----|-------|-------------|
| 4   | 1   | 2   | 7   | 14    | 15          |

Существует несколько видов титрования. В этой задаче вы сможете познакомиться с кислотно-основное титрованием. Как подсказывает нам название, в качестве аналитов (реагент с неизвестной концентрацией) и титрантов (реагент с известной концентрацией) выступают кислоты и основания, как и сильные, так и слабые. Титрование сильной щелочи сильной кислотой или наоборот не включает в себя почти ничего сложного. В этой задаче мы рассмотрим более интересный случай титрования: слабое основание - аналит, сильная кислота - титрант.

Есть несколько условных фаз титрования:

Первая – раствор аналита до начала титрования.

Вторая – раствор сразу после начала титрования; до точки эквивалентности.

Третья – точка эквивалентности

Четвертая – раствор после точки эквивалентности.

Доля ионов в растворе в течение всего процесса титрования будет безусловно меняться, соответственно будет меняться и рН раствора.

1. Определите главные ионы в составе раствора во всех четырех «фазах» титрования. Аргументируйте свой ответ для каждой фазы.

Первая фаза –  $OH^-$ . В растворе присутствует только основание, которое слабо диссоциирует на эти ионы.

Вторая фаза –  $OH^-$ . Раствор сразу после начала титрования, до точки эквивалентности – значит кислоты было добавлено недостаточно чтобы нейтрализовать весь  $OH^-$ , соответственно гидроксид анион должен присутствовать в растворе.

Третья фаза –  $H^+$ . Точка эквивалентности, значит кислота полностью нейтрализовала основание. Однако основание, которое мы использовали является слабым, а кислота сильной, поэтому концентрация  $H^+$  должна превышать концентрацию  $OH^-$ .

Четвертая фаза –  $H^+$  Добавляем больше кислоты, соответственно качественный состав не различается от третьей фазы.

*1 балл за каждый правильный ответ. Ответ без объяснения или соответствующих реакции оценивается в 0.25б.*

Предположим, что концентрация кислоты равна  $2.5 \cdot 10^{-3}M$ , а объем анализируемого раствора основания – 50 мл. Для изменения окраски индикатора в растворе аналита потребовалось 20 мл титранта.

2. Определите концентрацию раствора аналита.

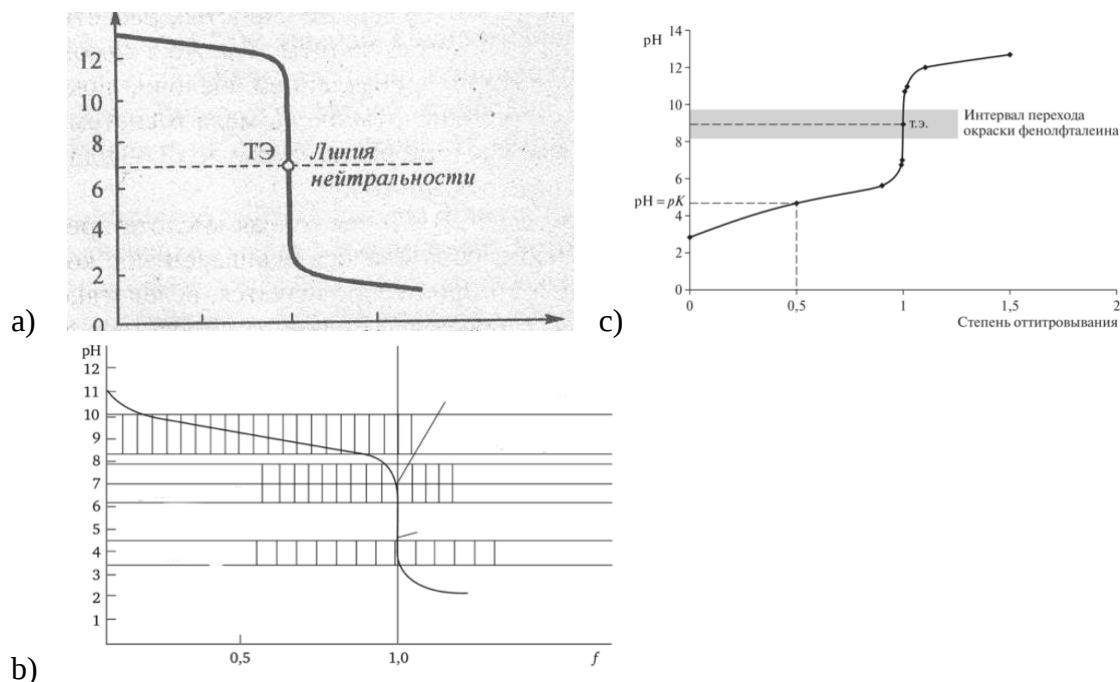
Обычно в титровании используют одноосновные основания и кислоты.

$$\begin{aligned}n_{\text{кислота}} &= n_{\text{основание}} \\v_1 \cdot c_1 &= v_2 \cdot c_2 \\2.5 \cdot 10^{-3} \cdot 0.02 &= 0.05 \cdot c_2 \\c_2 &= 1.0 \cdot 10^{-3}\end{aligned}$$

*(1 балл)*

Ниже представлены несколько графиков зависимости рН раствора от объема титранта.

3. Определите какой из графиков соответствует титрованию слабого основания сильной кислотой и аргументируйте свой выбор.



Ответ – график б.

Изначально в растворе присутствовало основание, поэтому график С сразу отпадает. Основание является слабым, а по тому начальный рН должен быть ниже, чем рН сильных оснований. Также, нужно заметить, что из-за слабой диссоциации основания, переход с начальной фазы на точку эквивалентности должен быть плавным, и затем резким за счет сильной кислоты. В графике А переход с начала титрования на точку эквивалентности резкий, что показывает, что график А предназначен для сильного основания, титруемый сильной кислотой.

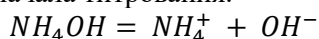
*За правильный ответ и правильное объяснение – 2 балла. Ответ без объяснения не оценивается.*

4. Основываясь на данных, представленные в таблице ниже, определите рН раствора в разные моменты титрования. Используйте значение, вычисленное в 2 пункте как концентрацию слабого основания. Концентрация кислоты равна  $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ . Объем изначального раствора равен 1 л. Примите  $K_b$  за  $1.00 \cdot 10^{-6.15}$ .

| V добавленной кислоты (мл) | рН раствора |
|----------------------------|-------------|
| 0.0                        |             |
| 15.0                       |             |
| 30.0                       |             |
| 45.0                       |             |
| 400.0                      |             |
| 420.0                      |             |

V добавленной кислоты (мл) = 0 мл:

Это соответствует первой фазе, до начала титрования.



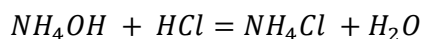
$$K_A = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = \frac{x^2}{1.0 \cdot 10^{-3} - x} = 1 \cdot 10^{-6.15}$$

$$[OH^-] = 2.63 \cdot 10^{-5}$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{2.63 \cdot 10^{-5}} = 3.80 \cdot 10^{-10}$$

$$pH = 9.42$$

После добавления кислоты:



$$n_{\text{добавленной кислоты}} = 2.5 \cdot 10^{-3} \cdot V$$

$$n(NH_4OH) = 10^{-3} - 2.5 \cdot 10^{-3} \cdot V$$

Так как в растворе присутствует слабое основание и соль этого основания, у нас получается буферная система, которую можно решить уравнением Гендерсона-Гассельбаха. Считать концентрацию для нового объема не нужно, так как  $\log \frac{[NH_4^+]}{[NH_4OH]} = \log \frac{n(NH_4^+) \cdot V}{n(NH_4OH) \cdot V}$ . Объемы сокращаются, соответственно можно брать соотношение количества веществ.

$$K_B = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = 1 \cdot 10^{-6.15}$$

$$pK_B = pOH + \log \frac{[NH_4^+]}{[NH_4OH]}$$

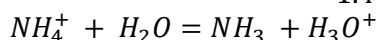
Если мы добавим 400 мл, то

$$n_{\text{добавленной кислоты}} = n(NH_4OH)$$

Весь  $NH_4OH$  перешел в  $NH_4Cl$ , что в свою очередь диссоциировалось в  $NH_4^+$  и  $Cl^-$ .

$NH_4^+$  может вступать в такую реакцию:

$$c(NH_4Cl) = c(NH_4^+) = \frac{10^{-3}}{1.4}$$



$$K = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{[NH_3][H_3O^+][OH^-]}{[NH_4^+][OH^-]} = \frac{[NH_3]}{[NH_4^+][OH^-]} \cdot [H_3O^+][OH^-]$$

$$K = \frac{K_w}{K_B} = 10^{-7.85} = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{x^2}{7.143 \cdot 10^{-4} - x}$$

$$x = 3.17 \cdot 10^{-6}$$

$$pH = 5.50$$

Если мы добавим 420 мл, то

$$n_{\text{добавленной кислоты}} > n(NH_4OH)$$

Сильная кислота в избытке, поэтому можем пренебречь  $H^+$  выделяемый  $NH_4^+$ .

$$n_{\text{кислоты}} = 1.05 \cdot 10^{-3} - 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-5}$$

$$V = 1.420 \text{ л}$$

$$c = \frac{n_{\text{кислоты}}}{V} = 3.52 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = 4.45$$

| V<br>добавленной<br>кислоты (мл) | pH<br>раствора |
|----------------------------------|----------------|
| 0.0                              | 9.42           |
| 15.0                             | 9.26           |
| 30.0                             | 8.94           |

|       |      |
|-------|------|
| 45.0  | 8.75 |
| 400.0 | 5.50 |
| 420.0 | 4.45 |

*За таблицу 7 баллов.*

*pH при  $V = 0.00\text{мл}$  – 1 балл*

*pH при  $V = 15.0\text{мл}$  – 1 балл*

*pH при  $V = 30.0\text{мл}$  – 1 балл*

*pH при  $V = 45.0\text{мл}$  – 1 балл*

*pH при  $V = 400.0\text{мл}$  – 1.5 балл*

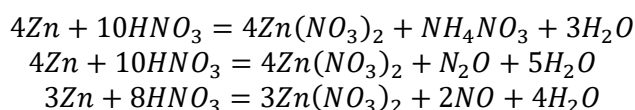
*pH при  $V = 420.0\text{мл}$  – 1.5 балл*

## Задача 4. Растворение цинка (Бисенали С.)

| 4.1 | 4.2 | 4.3 | 4.4 | Всего | % от общего |
|-----|-----|-----|-----|-------|-------------|
| 3   | 3   | 2   | 8   | 16    | 13          |

На уроках химии мы всегда предполагали, что реакции проходят количественно и без побочных процессов. В реальности, конечно, все не так просто.

1. Металлический цинк может растворяться в разбавленной азотной кислоте с образованием различных продуктов. Напишите реакции, где азотная кислота восстанавливается до  $NH_4NO_3$ ,  $N_2O$ ,  $NO$ .



*За каждую реакцию по одному баллу, всего 3 балла*

2. Рассчитайте энтальпии каждой реакции.

Справочные данные:

| Вещество          | $H_2O$  | $HNO_3$ | $Zn(NO_3)_2$ | $NH_4NO_3$ | $N_2O$ | $NO$  |
|-------------------|---------|---------|--------------|------------|--------|-------|
| $\Delta H_f (kJ)$ | -285.83 | -207    | -568.6       | -365.56    | 82.05  | 90.25 |

Энтальпия реакции является суммой таковых для продукта минус сумма энтальпий реагентов:

$$\Delta H_{reaction} = \sum \Delta H_{products} - \sum \Delta H_{reagents}$$

$$\Delta H_{NH_4NO_3} = 4 * (-568.6) + (-365.56) + 3(-285.83) - (10 * (-207)) = -1427.45 \frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta H_{N_2O} = 4 * (-568.6) + 82.05 + 5(-285.83) - (10 * (-207)) = -1551.5 \frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta H_{NO} = 3 * (-568.6) + 2 * 90.25 + 4(-285.83) - (8 * (-207)) = -1012.62 \frac{kJ}{mol}$$

*За каждый правильный расчет по одному баллу, всего 3 балла*

Как-то раз юный химик решил сам провести данную реакцию. Он взвесил 65.4 г цинка и растворил их полностью. Собрав выделившийся газ, он нашел, что объем его равен 4.48 литрам. Вдобавок к этому, он проводил реакцию в калориметре и рассчитал, что всего выделилось 366.3 кДж теплоты. Результат эксперимента сильно озадачил химика.

3. Как думаете что именно поставило в тупик юного химика?

Юного химика смутило то, что экспериментальные данные об энергии не сходятся ни с одним с вышеперечисленных значений энтальпий:

На 1 моль цинка 366.3 кДж, значит на 3 и на 4 моля 1099 кДж и 1465 кДж, соответственно.

*Идея о несхождении экспериментальных данных с практическими – 1 балл, обоснование – 1 балл.*

4. Помогите юному химику найти продукты, образовавшиеся в ходе реакции.

Предположим, что протекали все три реакции одновременно.  $x$ ,  $y$ ,  $z$  – количество вещества цинка в каждой из них. Тогда можно составить следующую систему из уравнений.

$$\begin{aligned} (1) \quad & x + y + z = 1 \\ (2) \quad & x * \frac{1427.45}{4} + y * \frac{1551.5}{4} + z * \frac{1012.62}{3} = 366.3 \\ (3) \quad & \frac{1}{4}y + \frac{2}{3}z = 0.2 \end{aligned}$$

Во втором уравнении мы делим на 4 и на 3 из-за того, что считаем на 1 моль реакции.

*1 балл за составление первого уравнения, по 2 балла за второе и третье уравнения. Если участник забыл про коэффициенты, то по 0,5 за каждое уравнение.*

Решая, мы найдем, что  $x = 0.451$ ,  $y = 0.398$ ,  $z = 0.151$

*2 балла за правильное решение системы*

Это значит, что протекали все три реакции одновременно, хотя первые два в значительно большем количестве.

*1 балл за вывод о том, что протекали все три реакции*

### Задача 5. Хром (Қоршыбек Д.)

| 1.1  | 1.2 | Всего | % от общего |
|------|-----|-------|-------------|
| 17.5 | 7   | 24.5  | 18          |

Хром со степенью окисления +3 может образовать устойчивые комплексы с лигандом L.

1. Рассчитайте равновесные концентрации всех частиц в растворе, содержащий 0.03М нитрат хрома(III) и 1М L.

Справочные данные:  $\beta_1 = 103, \beta_2 = 209, \beta_3 = 1.01 \cdot 10^3, \beta_4 = 7.08 \cdot 10^3, \beta_5 = 3.06 \cdot 10^5, \beta_6 = 8.9 \cdot 10^6$

Напишем выражения для мольной доли  $Cr^{3+}$ :

$$\alpha_{Cr^{3+}} = \frac{Cr^{3+}}{Cr^{3+} + CrL^{3+} + CrL_2^{3+} + CrL_3^{3+} + CrL_4^{3+} + CrL_5^{3+} + CrL_6^{3+}}$$

Теперь, надо выразить концентрации комплексов, используя концентрацию  $Cr^{3+}, \beta_n$  и L.



$$\beta_n = \frac{[CrL_n^{3+}]}{[Cr^{3+}] * [L]^n}$$

Соответственно,

$$\alpha_{Cr^{3+}} = \frac{[Cr^{3+}]}{[Cr^{3+}] + \beta_1[Cr^{3+}][L] + \beta_2[Cr^{3+}][L]^2 + \beta_3[Cr^{3+}][L]^3 + \beta_4[Cr^{3+}][L]^4 + \beta_5[Cr^{3+}][L]^5 + \beta_6[Cr^{3+}][L]^6}$$

Выводим  $[Cr^{3+}]$  за скобки:

$$\alpha_{Cr^{3+}} = \frac{[Cr^{3+}]}{[Cr^{3+}](1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4 + \beta_5[L]^5 + \beta_6[L]^6)}$$

Сокращаем  $[Cr^{3+}]$  и подставляем значения  $\beta_n$  и L:

$$\alpha_{Cr^{3+}} = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4 + \beta_5[L]^5 + \beta_6[L]^6} = 1.085 \cdot 10^{-7}$$

$$c_{Cr^{3+}} = c_{total} * \alpha_{Cr^{3+}} = 1.085 \cdot 10^{-7} \cdot 0.03 = 3.255 \cdot 10^{-9}M;$$

Также считаем для остальных ионов и получаем такие значения:

$$\alpha_{CrL^{3+}} = \frac{\beta_1[L]}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4 + \beta_5[L]^5 + \beta_6[L]^6} = 1.118 \cdot 10^{-5}$$

$$c_{CrL^{3+}} = 1.1178 \cdot 10^{-5} \cdot 0.03 = 3.534 \cdot 10^{-7}M;$$

$$c_{CrL_2^{3+}} = 2.268 \cdot 10^{-5} \cdot 0.03 = 6.804 \cdot 10^{-7}M;$$

$$c_{CrL_3^{3+}} = 1.096 \cdot 10^{-4} \cdot 0.03 = 3.288 \cdot 10^{-6}M;$$

$$c_{CrL_4^{3+}} = 7.6836 \cdot 10^{-4} \cdot 0.03 = 2.305 \cdot 10^{-5}M;$$

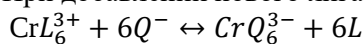
$$c_{CrL_5^{3+}} = 0.0332 \cdot 0.03 = 9.960 \cdot 10^{-4}M;$$

$$c_{CrL_6^{3+}} = 0.96588 \cdot 0.03 = 0.02898M$$

*За нахождение мольной доли каждого вещества по 1.5 балла, за нахождение равновесной концентрации каждого вещества по 1 баллу (17.5 баллов за пункт)*

2. В 1.5М растворе лиганда L с содержанием 0.1М  $CrL_6^{3+}$ , добавили ионы  $Q^-$ . После установления равновесия оказалось, что концентрация  $Q^-$  равна  $4.7 \cdot 10^{-2}M$ . Найдите изменение концентрации  $CrL_6^{3+}$ . ( $\beta_{CrQ_6^{3-}} = 1.29 \cdot 10^7$ )

При добавлении нового лиганда протекает реакция:



Соответствующая константа равновесия реакции:

$$K = \frac{[CrQ_6^{3-}][L]^6}{[CrL_6^{3+}][Q^-]^6}$$

По данным константы устойчивости для каждого комплекса:

$$\beta_{CrL_6^{3+}} = 8.9 \cdot 10^6 = \frac{[CrL_6^{3+}]}{[Cr^{3+}][L]^6}$$

$$\beta_{CrQ_6^{3-}} = 1.29 \cdot 10^7 = \frac{[CrQ_6^{3-}]}{[Cr^{3+}][Q^-]^6}$$

Не трудно видеть, что:

$$K = \frac{\beta_{CrQ_6^{3-}}}{\beta_{CrL_6^{3+}}} = \frac{1.29 \cdot 10^7}{8.9 \cdot 10^6} = 1.45$$

Концентрации всех веществ в растворе после установления равновесия:

$$[L] = 1.5M, [CrL_6^{3+}] = 0.1 - x, [CrQ_6^{3-}] = x, [Q] = 4.7 \cdot 10^{-2}M$$

Теперь можем найти x:

$$1.45 = \frac{x \cdot 1.5^6}{(0.1 - x) \cdot (4.7 \cdot 10^{-2})^6}$$

$$x = 1.372 \cdot 10^{-10} M$$

X – маленькое число, поэтому можно понять, что концентрация исходного комплекса практически не изменилась.

(7 баллов за пункт)