



МОИ, XLIX НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ
И ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА

Национален кръг, 18 – 19 март 2017 г.

Учебно съдържание X – XII клас
Експериментални задачи

Част I. Качествен анализ

На статива пред вас има шест номерирани епруветки с водни разтвори. В две от тях има разтвори на натриева основа и на амоняк, а в останалите четири епруветки има разтвори на индивидуални неорганични соли. Солите не са двойни, съставени са само от йони от приложената таблица за разтворимост, като катионите са прости и нито един от катионите в епруветките не се повтаря.

1. Определете кое е разтвореното вещество във всяка от 6-те епруветки, без да използвате допълнителни реактиви.
2. Изразете с изравнени химични уравнения възможните взаимодействия, които протичат между йоните на откритите вещества, при тези условия.

Реакции за йони, които не са открити, няма да се оценяват!

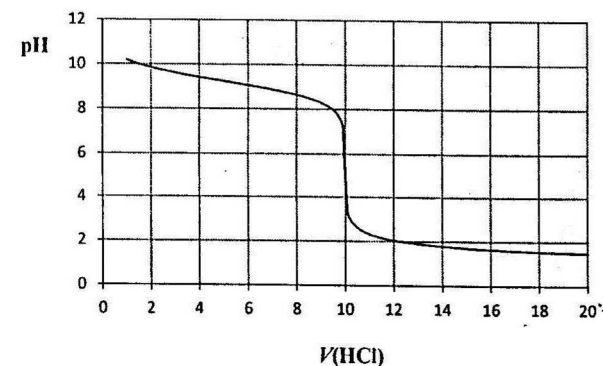
Част II. Киселинно-основни взаимодействия - неутрализация?

Графичното представяне на изменението на pH при постепенно добавяне на разтвор на киселина или основа към определен обем разтвор на слаб протолит (основа или киселина) може да бъде използвано както за определяне на количеството на едното от веществата, така и за определяне на константата на основност (или киселинност) на слабия протолит.

На Фиг. 1 е представена графичната зависимост, построена по данните в Таблица 1.

Таблица 1. Взаимодействие на 10,00 mL 0,100 M NH_3 с 0,100 M HCl.

V(HCl)	pH	V(HCl)	pH	V(HCl)	pH	V(HCl)	pH
1,00	10,20	6,00	9,07	11,00	2,32	16,00	1,64
2,00	9,85	7,00	8,88	12,00	2,04	17,00	1,59
3,00	9,62	8,00	8,65	13,00	1,88	18,00	1,54
4,00	9,43	9,00	8,30	14,00	1,78	19,00	1,51
5,00	9,25	10,00	5,27	15,00	1,70	20,00	1,48



Фигура 1. Изменение на pH при взаимодействието на 10,00 mL 0,100 M NH_3 с 0,100 M HCl.

3. Като използване данните, определете константата на основност (K_b) на амоняка и обосновете отговора си.
Ако не сте успели да определите K_b на амоняка, използвайте стойността $1,0 \times 10^{-4}$ за останалата част от задачата.

Разтворите на натриева основа и амоняк от Част I са разредени до pH=11,00.

4. Изчислете концентрацията на двата разтвора при тази киселинност, като изведете необходимите формули и направите обосновани приближения за опростяването им.
5. Изчислете стойността на pH, ако двата разтвора с pH=11,00 се разредят двукратно с вода.
6. Ако към 10,0 mL от всеки от двата разтвора на натриева основа и амоняк (с pH=11,00) добавите 10,0 mL:
а) $8,0 \times 10^{-3}$ mol/L HCl
б) $8,0 \times 10^{-2}$ mol/L HCl

може ли да различите разтворите на натриева основа и амоняк с виолетов лакмус? Обосновете отговора си, като изчислите pH на получените разтвори след добавянето на HCl. Напишете уравненията на протичащите химични реакции.

- в) Колко mL от разтвора на $8,0 \times 10^{-3}$ mol/L HCl ще са необходими за пълно взаимодействие на 10,0 mL от всеки от разтворите на натриева основа и амоняк (с pH=11,00)? Какъв ще бъде химичният характер на всеки от получените след пълната неутрализация разтвори (кисел, неутрален или основен)?

Отговорите на всички въпроси записвайте

НА УКАЗАНОТО МЯСТО в ПРОТОКОЛА.

Разтворимост на соли, хидроксиди и киселини във вода

анион катион	OH ⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	I ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	CO ₃ ²⁻
H ⁺							Г
NH ₄ ⁺	Г						
K ⁺							
Na ⁺							
Mg ²⁺	MP					MP	MP
Ca ²⁺	CP				CP	MP	MP
Ba ²⁺	(†)				MP	MP	MP
Al ³⁺	MP ¹					MP	BB
Pb ²⁺	MP ¹		CP	CP	MP	MP	MP
Ag ⁺	MP ²		MP ²	MP	CP	MP	MP
Cu ²⁺	MP ²			MP		MP	MP
Zn ²⁺	MP ³					MP	MP
Fe ²⁺	MP					MP	MP
Fe ³⁺	MP					MP	BB

Веществото е разтворимо: ¹ в алкална основа, ² в амоняк, ³ в алкална основа и в амоняк

(†) може да има помътняване от BaCO₃ (или Ba(OH)₂?)

– Разтворимо вещество

– Средно разтворимо вещество

– Взаимодействие с вода

– Газ

– Малко разтворимо вещество



МОИ, XLIX НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ
II ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА

Национален кръг, 18 – 19 март 2017 г.

Учебно съдържание X – XII клас
Експериментални задачи

Предложение за решение и оценка на задачите от експерименталния кръг

Част I. Качествен анализ

A. Примерно решение

Нека шестте разтвора са P1, P2, P3, P4, P5 и P6. При взаимното им смесване се наблюдават показаните в таблицата визуални промени:

	P1	P2	P3	P4	P5	P6
P1	X	ярко жълта ↓	бяла ↓	бяла ↓	бяла ↓	бяла ↓*
P2		X	-	-	-	-
P3			X	-	бяла ↓*	бяла ↓*
P4				X	бяла ↓	бяла ↓*
P5					X	-
P6						X

* - утайката е разтворима в излишък на един от разтворите (утаителя)

1) При смесване на разтворите P1 и P2 се получава ярко жълта утайка (PbI_2); не може да е AgI , Ag_2CO_3 и Ag_3PO_4 , поради характерния ярко жълт цвят на утайката и отсъствието на кафява утайка при реакцията на P1 с разтвор на NaOH (един от останалите разтвори) – виж таблицата)

о единият разтвор съдържа $Pb(NO_3)_2$ (оловната сол може да е само нитрат), а другият – I^-

2) При добавяне на разтвор P1 към останалите:

- с разтвор P3: след малко изчакване се получава бяла кристална утайка ($PbCl_2$), която не потъмнява
 - P3 съдържа Cl^-
- с разтвори P4 и P5: две бели, неразтворими в излишък от P4 и P5 утайки
 - един от тези разтвори е NH_3 , а другият съдържа: PO_4^{3-} , CO_3^{2-} или SO_4^{2-}

- с разтвор P6: бяла аморфна, разтворима в излишък от P6 утайка ($Pb(OH)_2$)
 - P1 е $Pb(NO_3)_2$
 - P6 е NaOH

3) При добавяне на разтвор P6 (NaOH):

- Към разтвори P3 и P4: бели аморфни, разтворими в излишък от NaOH утайки
 - P3 и P4 съдържат Al^{3+} и Zn^{2+} (катионите не се повтарят)
- Към разтвори P2 и P5 – няма реакция – P2 е калиев йодид (катионите са прости и не се повтарят)
 - P5 е NH_3
 - P2 е KI

4) При добавяне на разтвор P5 (NH_3):

- Към разтвор P3: получава се бяла утайка, разтворима в излишък от P5 (NH_3)
 - P3 е $ZnCl_2$
- Към разтвор P4: получава се бяла утайка, неразтворима в излишък от P5 (NH_3)
 - P4 е $Al_2(SO_4)_3$

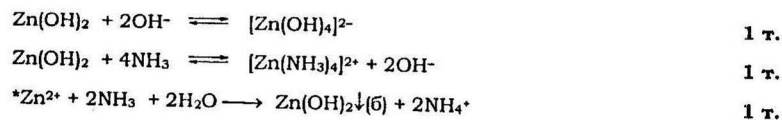
Б. Оценка – 23 точки

1. За веществата – 10 точки

NaOH	1 т.	$Al_2(SO_4)_3$	1+1 т.
NH_3	1 т.	$Pb(NO_3)_2$	1+1 т.
KI	1+1 т.	$ZnCl_2$	1+1 т.

2. За реакциите – 13 точки

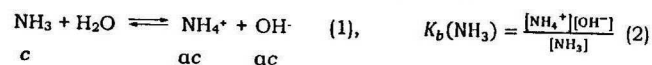
$Pb^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Pb(OH)_2 \downarrow (б)$	1 т.
$Pb(OH)_2 + 2OH^- \rightleftharpoons [Pb(OH)_4]^{2-}$	1 т.
$*Pb^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \longrightarrow Pb(OH)_2 \downarrow (б) + 2NH_4^+$	1 т.
$Pb^{2+} + 2Cl^- \longrightarrow PbCl_2 \downarrow (б)$	1 т.
$Pb^{2+} + 2I^- \longrightarrow PbI_2 \downarrow (ж)$	1 т.
$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4 \downarrow (б)$	1 т.
$Al^{3+} + 3OH^- \longrightarrow Al(OH)_3 \downarrow (б)$	1 т.
$Al(OH)_3 + 3OH^- \rightleftharpoons [Al(OH)_6]^{3-}$ (или $Al(OH)_3 + OH^- \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^- - 1 т.$)	1 т.
$*Al^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 \downarrow (б) + 3NH_4^+$	1 т.
$Zn^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Zn(OH)_2 \downarrow (б)$	1 т.



(вместо всяка реакция * се приема и
 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$,
ако е придружено с обяснение за утаяването на хидроксида - 1 т.)

Част II. Киселинно-основни взаимодействия (27 точки)

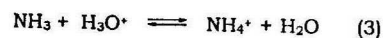
3. Амониакът е слаба основа и във воден разтвор:



Изразът за равновесната константа може да се преобразува:

$$(2^*) \quad [\text{OH}^-] = K_b(\text{NH}_3) \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad 1 \text{ т.}$$

При взаимодействие на амониак със солна киселина:



от ур. (3): за пълно взаимодействие на 10,0 mL 0,100 M NH_3 са необходими 10,00 mL от разтвора на 0,100 M HCl. ($n(\text{NH}_3) = n(\text{HCl}) = 1,00 \text{ mmol}$)

Когато са добавени 5,00 mL 0,100 M HCl, половината от NH_3 е превърнат в NH_4^+ . Тогава: $n(\text{NH}_3) = n(\text{HCl}) = 0,500 \text{ mmol}$ и

$$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+]$$

от ур. (2*) следва, че в този момент:

$$[\text{OH}^-] = K_b(\text{NH}_3), \quad \text{pOH} = \text{p}K_b(\text{NH}_3) \quad 2 \text{ т.}$$

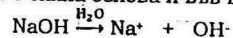
От данните в таблицата:

при $V(\text{HCl}) = 5,00 \text{ mL}$, $\text{pH} = 9,25$;

$$\text{p}K_b(\text{NH}_3) = \text{pOH} = 14,00 - 9,25 = 4,75 \quad K_b(\text{NH}_3) = 10^{-4,75} = 1,8 \times 10^{-5} \quad 2 \text{ т.}$$

4. При $\text{pH} = 11,00$:

NaOH е силна основа и във воден разтвор изцяло се дисоциира:



$$c(\text{NaOH}) = [\text{OH}^-] = 10^{-(14,00 - \text{pH})} = 10^{-(14,00 - 11,00)} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

1 т.

$$\text{от ур. (1) и (2): } K_b(\text{NH}_3) = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{a \times a c}{(1-a)c} \approx a^2 c$$

приближение: от стойността на $K_b(\text{NH}_3)$ следва, че a е много малко и следователно: $1-a \approx 1$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b(\text{NH}_3)}{c}} \quad [\text{OH}^-] = \alpha c = \sqrt{K_b(\text{NH}_3) \times c} \quad 2 \text{ т.}$$

$$c(\text{NH}_3) = \frac{([\text{OH}^-])^2}{K_b(\text{NH}_3)} = \frac{(10^{-3})^2}{1,8 \times 10^{-5}} = 5,6 \times 10^{-2} \text{ M} \quad (1,0 \times 10^{-2} \text{ M}) \quad 1 \text{ т.}$$

5. След двукратно разреждане на двата разтвора:

$$c(\text{NaOH}) = 5,0 \times 10^{-4} \text{ M} = [\text{OH}^-]$$

$$\text{pH} = 14,00 - \text{pOH} = 14,00 + \lg[\text{OH}^-] = 14,00 + \lg(5,0 \times 10^{-4}) = 10,7 \quad 1 \text{ т.}$$

$$c(\text{NH}_3) = 2,8 \times 10^{-2} \text{ M} \quad (5,0 \times 10^{-3} \text{ M})$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b(\text{NH}_3) \times c} = \sqrt{1,8 \times 10^{-5} \times 2,8 \times 10^{-2}} = 7,1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 14,00 - \text{pOH} = 14,00 + \lg[\text{OH}^-] = 14,00 + \lg(7,1 \times 10^{-4}) = 10,85 \sim 10,9 \quad (10,8) 1 \text{ т.}$$

6. В 10,0 mL от двата разтвора се съдържат:

$$n(\text{NaOH})_{\text{общо}} = (cV)_{\text{NaOH}} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 10,0 \text{ mL} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mmol}$$

$$n(\text{NH}_3)_{\text{общо}} = (cV)_{\text{NH}_3} = 5,6 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times 10,0 \text{ mL} = 5,6 \times 10^{-1} \text{ mmol}$$

а) В 10,0 mL HCl се съдържат:

$$n(\text{HCl}) = (cV)_{\text{HCl}} = 8,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 10,0 \text{ mL} = 8,0 \times 10^{-2} \text{ mmol}$$

за разтвор на NaOH:

$n(\text{HCl}) > n(\text{NaOH})_{\text{общо}} \rightarrow$ виолетовият лакмус ще се оцвети в червено 1 т.



солната киселина е в излишък и тя определя pH

$$n(\text{HCl})_{\text{изл.}} = n(\text{HCl}) - n(\text{NaOH})_{\text{общо}} = 8,0 \times 10^{-2} - 1,0 \times 10^{-2} = 7,0 \times 10^{-2} \text{ mmol}$$

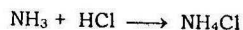
$$c(\text{HCl}) = n(\text{HCl})_{\text{изл.}} / V_{\text{р-ра}} = 7,0 \times 10^{-2} \text{ mmol} / 20,0 \text{ mL} = 3,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg c(\text{HCl}) = -\lg(3,5 \times 10^{-3}) = 2,5 \quad 1 \text{ т.}$$

за разтвор на NH_3 :

$n(\text{NH}_3)_{\text{общо}} > n(\text{HCl}) \rightarrow$ виолетовият лакмус ще се оцвети в синьо 1 т.

Двата разтвора могат да се различат с виолетов лакмус 1 т.



$$n(\text{NH}_3)_{\text{нереаг.}} = n(\text{NH}_3)_{\text{общо}} - n(\text{HCl}) = 5,6 \times 10^{-1} - 8,0 \times 10^{-2} = 4,8 \times 10^{-1} \text{ mmol}$$

$$n(\text{NH}_4^+) = n(\text{HCl}) = 8,0 \times 10^{-2} \text{ mmol}$$

$n(\text{NH}_4^+) \sim n(\text{NH}_3)$ - полученият разтвор е буферен

$$[\text{OH}^-] = K_b(\text{NH}_3) \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 1,8 \times 10^{-5} \frac{4,8 \times 10^{-1} / 20,0}{8,0 \times 10^{-2} / 20,0} = 1,1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 14,00 - \text{pOH} = 14,00 + \lg([\text{OH}^-]) = 14,00 + \lg(1,1 \times 10^{-4}) = 10,0 \quad (9,4) \quad 1 \text{ т.}$$

б) В 10,0 mL HCl се съдържат:

$$n(\text{HCl}) = (cV)_{\text{HCl}} = 8,0 \times 10^{-2} \text{ mol/L} \times 10,0 \text{ mL} = 8,0 \times 10^{-1} \text{ mmol}$$

за разтвор на NaOH:

$n(\text{HCl}) > n(\text{NaOH})_{\text{общо}} \rightarrow$ виолетовият лакмус ще се оцвети в **червено** 1 т.

$$n(\text{HCl})_{\text{изл.}} = n(\text{HCl}) - n(\text{NaOH})_{\text{общо}} = 8,0 \times 10^{-1} - 1,0 \times 10^{-2} = 7,9 \times 10^{-1} \text{ mmol}$$

$$c(\text{HCl}) = n(\text{HCl})_{\text{изл.}} / V_{\text{р-ра}} = 7,9 \times 10^{-1} \text{ mmol} / 20,0 \text{ mL} = 3,95 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg c(\text{HCl}) = -\lg(3,95 \times 10^{-2}) = 1,4 \quad 1 \text{ т.}$$

за разтвор на NH₃:

$n(\text{HCl}) > n(\text{NH}_3)_{\text{общо}} \rightarrow$ виолетовият лакмус ще се оцвети в **червено** 1 т.

Двата разтвора **не могат** да се различат с виолетов лакмус 1 т.

pH на разтвора ще се определя от силния протолит (HCl)

$$n(\text{HCl})_{\text{изл.}} = n(\text{HCl}) - n(\text{NH}_3)_{\text{общо}} = 8,0 \times 10^{-1} - 5,6 \times 10^{-1} = 2,4 \times 10^{-1} \text{ mmol}$$

$$c(\text{HCl}) = n(\text{HCl})_{\text{изл.}} / V_{\text{р-ра}} = 2,4 \times 10^{-1} \text{ mmol} / 20,0 \text{ mL} = 1,2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg c(\text{HCl}) = -\lg(1,2 \times 10^{-2}) = 1,9 \quad (1,45 - 1,5) \quad 1 \text{ т.}$$

$$\text{в) } n(\text{HCl})_{\text{NaOH}} = n(\text{NaOH}) = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mmol}$$

$$V(\text{HCl})_{\text{NaOH}} = n(\text{HCl})_{\text{NaOH}} / c(\text{HCl}) = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mmol} / 8,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = 1,25 \text{ mL} \quad 1 \text{ т.}$$

след пълно взаимодействие – неутрализация,

$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ – разтворът ще е неутрален 1 т.

$$n(\text{HCl})_{\text{NH}_3} = n(\text{NH}_3) = 5,6 \times 10^{-1} \text{ mmol}$$

$$V(\text{HCl})_{\text{NH}_3} = n(\text{HCl})_{\text{NH}_3} / c(\text{HCl}) = 5,6 \times 10^{-1} \text{ mmol} / 8,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = 70,0 \text{ mL} \quad (12,5)$$

1 т.

след пълно взаимодействие – получава се NH₄Cl (сол на слаба основа и

силна киселина; хидролиза по катион)

$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$ – разтворът ще е кисел 1 т.

Общо: 50 точки
(25%)