# Константы

| | |
|---|---|
| Число Авогадро, $N_A$ | $6.022 \times 10^{23}$ моль$^{-1}$ |
| Элементарный заряд, $e$ | $1.602 \times 10^{-19}$ Кл |
| Универсальная газовая постоянная, $R$ | $8.314$ Дж моль$^{-1}$ К$^{-1}$ |
| Постоянная Фарадея, $F$ | $96\,485$ Кл моль$^{-1}$ |
| Постоянная Планка, $h$ | $6.626 \times 10^{-34}$ Дж с |
| Температура в Кельвинах (К) | $T_{\text{К}} = T_{\circ\text{C}} + 273.15$ |
| Ангстрем, Å | $1 \times 10^{-10}$ м |
| пико, п | $1$ пм $= 1 \times 10^{-12}$ м |
| нано, н | $1$ нм $= 1 \times 10^{-9}$ м |
| микро, мк | $1$ мкм $= 1 \times 10^{-6}$ м |

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

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

## Регламент олимпиады:

Перед вами находится комплект задач республиканской олимпиады 2025-2026 года по химии. **Внимательно** ознакомьтесь со всеми нижеперечисленными инструкциями и правилами. У вас есть **5 астрономических часов (300 минут)** на выполнение заданий олимпиады. Ваш результат – сумма баллов за каждую задачу, с учетом весов каждой из задач.

Вы можете решать задачи в черновике, однако, не забудьте перенести все решения на листы ответов. Проверяться будет **только то, что вы напишете внутри специально обозначенных квадратиков**. Черновики проверяться **не будут**. Учтите, что вам **не будет выделено** дополнительное время на перенос решений на бланки ответов.

Вам **разрешается** использовать графический или инженерный калькулятор.

Вам **запрещается** пользоваться любыми справочными материалами, учебниками или конспектами.

Вам **запрещается** пользоваться любыми устройствами связи, смартфонами, смарт-часами или любыми другими гаджетами, способными предоставлять информацию в текстовом, графическом и/или аудио формате, из внутренней памяти или загруженную с интернета.

Вам **запрещается** пользоваться любыми материалами, не входящими в данный комплект задач, в том числе периодической таблицей и таблицей растворимости. На **титульной странице** предоставляем единую версию периодической таблицы.

Вам **запрещается** общаться с другими участниками олимпиады до конца тура. Не передавайте никакие материалы, в том числе канцелярские товары. Не используйте язык жестов для передачи какой-либо информации.

За нарушение любого из данных правил ваша работа будет **автоматически** оценена в **0 баллов**, а прокторы получат право вывести вас из аудитории.

На листах ответов пишите **четко** и **разборчиво**. Рекомендуется обвести финальные ответы карандашом. **Не забудьте указать единицы** измерения **(ответ без единиц измерения будет не засчитан)**. Соблюдайте правила использования числовых данных в арифметических операциях. Иными словами, помните про существование значащих цифр.

Если вы укажете только конечный результат решения без приведения соответствующих вычислений, то Вы получите **0** баллов, даже если ответ правильный.

# Задача №1. Геометрия Олеума

Автор: Ахметов Н.

| 1.1 | 1.2 | 1.3 | 1.4 | Всего | Вес(%) |
|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 6 | 1 | 2 | 12 | 10 |

**1.1** (3 балл)

Запишем реакцию

$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$

Масса первой порции воды равна X г, значит оксида серы пошла на реакцию 80x/18 примерно 4,444x

раз каждый раз массовая доля уменьшается в 2 раза значит массовая доля после 1-го добавления воды стала 0,1 и можно составить уравнение

$$\frac{(1000 * 0,2 - 4,444x)}{1000 + x} = 0,1$$

откуда получаем x = 22 г

За уравнение 1 балл

За ответ 1 балл

За реакцию с Коефицентами 1 балл

Всего 3 балла

**1.2** (6 балл)

Массовая долю после n - го этапа можно записать как $\omega_n=\omega_0 (0.5)^n$

пишем еще одно выражение для массовой доли оксида после n-го этапа

$$\omega_n = \frac{m_0\omega_0 - kW_n}{m_0 + W_n}$$

где k это стеохеметрический коефицент k = Mr(SO3) / Mr(H2O)

$W_n$ - масса добавленной воды

$$\omega_n m_0 + \omega_n W_n = m_0\omega_0 - kW_n \Rightarrow W_n(k + \omega_n) = m_0(\omega_0 - \omega_n)$$

Подставляем $\omega_n$ и получаем итоговое выражение

$$W_n = \frac{m_0\omega_0 \left(1 - 0,5^n\right)}{k + \omega_0 0,5^n}$$

за выражения $\omega_n$ по 1 баллу в общем 2 балла

за правильно выраженную формулу 4 балла

**1.3** (1 балл)

$$W_{14} = \frac{1000 \cdot 0,2 \cdot \left(1 - \frac{1}{16384}\right)}{4,444 + \frac{0,2}{16384}} \approx \frac{200}{4,444} \approx 45,00 \text{ г}$$

За правильный ответ 1 балл

**1.4** (2 балл)

Модель перестанет работать, когда расчетное количество вещества $SO_3$ станет меньше массы одной молекулы. На практике реакция прекращается в момент исчерпания последней молекулы реагента, так как вещество дискретно. Модель непрерывной функции неприменима на микроуровне

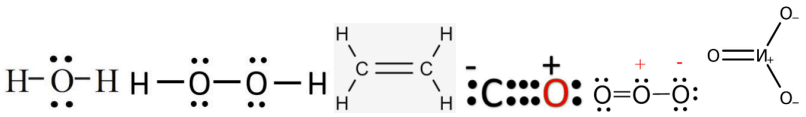
## Задача №2. Правило октета

Автор: Бегдаир С.

| 2.1 | 2.2 | Всего | Вес(%) |
|---|---|---|---|
| 12 | 9 | 21 | 12 |

**2.1** (12 балл)

Снизу представлены структуры Льюиса:



За полные структуры Льюиса - 2 балла за каждое вещество. За полную структуру Льюиса, но отсутсвие формальных зарядов - 1 балл (действует только на $CO$,$O_3$,$NO_3^-$)

**2.2** (9 балл)

Отклонения от правила октета означает что у определенного атома или нескольких атомов в молекуле имеют отличительное количество электронов от восьми.

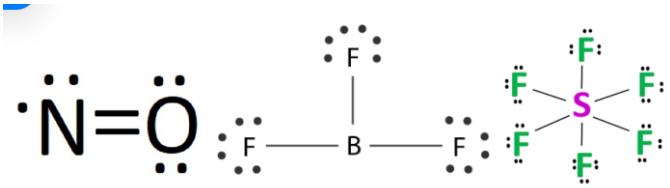
1 вещество - Есть несколько газов имеющих молярную чуть выше 29 г/моль (молярная масса воздуха) - NO, $C_2H_6$. Среди них, лишь монооксид азота имеет отклонение от правила октета - нечетное количество электронов или недостаточное количество электронов.

2 вещество - находим молярную массу газа: $M(2) = 3.03 \cdot 22.4 = 67.87$ г моль$^{-1}$

К данной молярной массе не сразу приходят определенные вещества. В молекуле вещества должно быть либо меньше, либо больше восьми электронов у некого атома. Если подбирать по дефициту электронов, можно подумать что это соединение бора, а точнее его фторид - $BF_3$. В данном веществе у центрального атома бора нехватка электронов до октета - всего шесть.

3 вещество - находим молярную массу газа: $M(2) = 6.51 \cdot 22.4 = 145.82$ г моль$^{-1}$

В прошлых двух случаях, было недостаток электронов до правила октета, тогда в 3 веществе должно быть избыток. Значит, в молекуле должно быть больше 4 связей, или комбинация электронных пар и связей, чтобы количество электронов превышало 8. Сера и фосфор могут образовывать столько связей. Вещество является неполярной молекулой, что означает симметричности молекулы. При подборе для серы - единственный подходящий вариант - $SF_6$. В данном веществе превышение количество электронов от октета.



За определение вещества и его структуры Льюиса - 2 балла за каждое вещество. За объяснение отклонения - 1 балл за каждое вещество. При одинаковом объяснении отклонения в первом и втором примере снимается 1 балл.

## Задача №3. АБВГДейка

Автор: Бегдаир С.

| 3.1 | 3.2 | 3.3 | 3.4 | Всего | Вес(%) |
|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 10 | 3 | 14 | 31 | 16 |

**3.1** (4 балл)

Предположим что в веществе **А** имеется один атом натрия. Тогда молярная масса вещества:

$$M = \frac{M(Na)}{w(Na)} = \frac{22.99}{0.608} = 37.8 \text{ г моль}^{-1}$$

Вещество **А** является восстановителем, используемый в органических реакциях. В этом веществе скорее всего содержится гидрид ион. Из всех возможных вариантов, по описанию и молярной массе подходит борогидрид натрия - $NaBH_4$.

Определяем формулу аниона $X_1$ - массовая доля серы в нем равен 50.0 %, что означает что в веществе соотношение серы к кислороду равен 1 к 2. Анион $SO_2^-$ не существует, но есть дитионит анион - $S_2O_4^{2-}$.

Проходящая химическая реакция:

$$NaBH_4 + 8\,NaHSO_3 = NaBO_2 + 4\,Na_2S_2O_4 + 6\,H_2O$$

Находим нужную массу борогидрида натрия: $m(NaHSO_3) = 100 \cdot 0.156 = 15.6$ г

$n(NaHSO_3) = \frac{15.6}{104} = 0.15$ моль

$n(NaBH_4) = \frac{n(NaHSO_3)}{8} = \frac{0.15}{8} = 0.018\,75$ моль

$m(NaBH_4) = n(NaBH_4) \cdot M(NaBH_4) = 0.01875 \cdot 37.8 = 0.71$ г

За проведенные правильные расчеты, ведущие к ответу - 2 балла. За определение массы вещества - 2 балла. (В данном пункте не даются баллы за реакцию и формулу вещества)

**3.2** (10 балл)

Вещество **А** и анион **X1** были определены в прошлом пункте. Если у раствору 1 добавить кислоту, то образуются два осадка - борная кислота и сера. Вещество **Б** растворяется в воде, тогда как второе вещество - нет. Тогда **Б** - $H_3BO_3$, **В** - S. При добавлении кислоты в раствор, содержащий дитионит анион, оно будет диспропорционировать до элементарной серы и сульфит иона (точнее гидросульфит). Если добавить избыток кислоты в раствор, содержащий сульфит ион, то оно будет образовывать сернистый газ. Тогда, **Г** - $SO_2$.

За определение каждого вещества - 2 балла (общ. 8 баллов). За определение аниона - 2 балла.

**3.3** (3 балл)

Обычные кислоты образуют водород ионы путем диссоциации самой молекулы кислоты. Борная кислота образует водород ионы путем отщепления гидроксид иона от воды: $H_3BO_3 + H_2O = B(OH)_4^- + H^+$ За написанную реакцию или словесное объяснение процесса образование водород ионов - 3 балла.

**3.4** (14 балл)

$$NaBH_4 + 8\,NaHSO_3 = NaBO_2 + 4\,Na_2S_2O_4 + 6\,H_2O\ (1)$$

$$2\,Na_2S_2O_4 + HCl + H_2O = 3\,NaHSO_3 + S + NaCl\ \ (2 \text{ или } 3)$$

$$NaBO_2 + H_2SO_4 + H_2O = NaHSO_4 + H_3BO_3\ \ (3 \text{ или } 2)$$

$$NaHSO_3 + HCl = NaCl + SO_2 + H_2O\ \ (4)$$

$$3\,Na_2S_2O_4 + 6\,NaOH = Na_2S + 5\,Na_2SO_3 + 3\,H_2O\ \ (5)$$

$$Na_2S + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2S\ \ (6 \text{ или } 7)$$

$$Na_2SO_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + SO_2 + H_2O\ \ (7 \text{ или } 6)$$

За каждую реакция - 2 балла (общ. 14 баллов). Есл реакция не уравнена - 1.5 балла. (Реакции 2 и 3, 6 и 7 могут меняться и оба варианта считаются верными.) (Гидросульфит может быть заменен сульфитом, также дается полные баллы если реакция уравнена правильно).

## Задача №4. Метод стандартых добавок

Автор: Ахметов Н.

| 4.1 | 4.2 | 4.3 | 4.4 | 4.5 | Всего | Вес(%) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 2 | 2 | 3 | 4 | 16 | 14 |

**4.1** (5 балл)

Составим систему уравнений из 2 уравнений которые даны в задаче

$$\begin{cases} A_1 = k * C \\ A_2 = k * (C_x + \Delta C) \end{cases}$$

Решая его получаем запись

$$A_2 = \frac{A_1 * (C_x + \Delta C)}{C_x}$$

Где

$$\Delta C = \frac{C_0 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

Подставляем все и выражаем $C_x$

$$C_x = \frac{A_1 \cdot C_0 \cdot V_2}{(A_2 - A_1) * (V_1 + V_2)}$$

За составление уравнения 1 балл

За выражение $\Delta C$ 2 балла

За правильно выведенную формулу 2 балла

**4.2** (2 балл)

$\Delta C = \frac{0,5*2}{100+2} = 0,009804$моль/л

$C_x = \frac{0,24*0,009804}{0,52-0,24} = 8,4 * 10^{-3}$моль/л

за правильные расчеты 2 балла в общем, если нет едениц измерения то 1 балл

**4.3** (2 балл)

Чтобы посчитать погрешность, нужно произвести упрощенные расчеты, то что объем в итоге остался неизменным

$\Delta C_2 = \frac{C_0 * V_2}{V_1}$

$C_{x2} = \frac{0,24*0,01}{0,52-0,24} = 8,571 * 10^{-3}$

$\varepsilon = |C_{2x} - C_x|/C_x = 2$

Также погрешность можно было посчитать через объемы, за формулу 1 балл, за ответ 1 балл

**4.4** (3 балл)

Напишем реакцию

$Cu^{+2} + H_2S = CuS + 2H^+$

$n(CuS) = n(Cu^{+2}) = V_1 * C_x = 8,4 * 10^{-4} mol$

m(CuS) = n(CuS)*Mr(CuS) = 0,0803 g

за Уравненную реакцию 1 балл, если нет 0, за правильный ответ 2 балла

**4.5** (4 балл)

график зависимости сигнала прибора ($A$) от концентрации добавленного стандартного раствора ($C$) представляет собой прямую линию (линейную функцию), идущую вверх

Поскольку даже при нулевой добавке в воде уже есть медь, прямая не выходит из начала координат, а пересекает ось $Y$ в точке $A_1$ (сигнал исходной пробы). Далее, с увеличением концентрации добавки, сигнал пропорционально растет. Точка пересечения с осью X (C) будет соответствовать значению $-C_x$

За график линейной функции 2 балл, за разъяснение нахождения Cx - 2 балла За решение с построенным графиком объяснения не требуются, главное точки и правильно построенный график, если ответ дат в виде текста, то требуется объяснения, без них итоговый балл 0

## Задача №5. Кто кислее?

Автор: Каиров Н.

| 5.1 | 5.2 | 5.3 | 5.4 | 5.5 | 5.6 | Всего | Вес(%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6 | 4 | 3 | 3 | 4 | 3 | 23 | 18 |

**5.1** (23 балл)

## Дано

Во всех трёх стаканах концентрация кислоты

$$c = 0{,}01 \text{ моль/л}.$$

- HCl — сильная кислота (диссоциация полная).
- $H_2SO_4$ — первая ступень диссоциации полная, вторая: $K_{a2} = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$.
- $H_3PO_4$ — учитывается только первая ступень: $K_{a1} = 7{,}1 \cdot 10^{-3}$ (2-й и 3-й ступенями пренебречь).

## 1. Расчёт pH растворов в каждом стакане

### (a) HCl

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-, \qquad [H^+] = c = 0{,}01.$$
$$pH = -\log(0{,}01) = 2{,}00.$$

### (b) $H_2SO_4$

Первая ступень полная:

$$[H^+]_0 = c, \qquad [HSO_4^-]_0 = c.$$

Вторая ступень:

$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}.$$

Пусть на второй ступени дополнительно диссоциировало $x$ моль/л. Тогда:

$$[H^+] = c + x, \quad [SO_4^{2-}] = x, \quad [HSO_4^-] = c - x.$$

$$K_{a2} = \frac{(c + x)\,x}{c - x}.$$

Подставляя $c = 0{,}01$ и $K_{a2} = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$, получаем (решение квадратного уравнения):

$$x = \frac{-(c + K_{a2}) + \sqrt{(c + K_{a2})^2 + 4K_{a2}c}}{2} \approx 0{,}00452.$$

$$[H^+] = 0{,}01 + 0{,}00452 = 0{,}01452, \qquad pH = -\log(0{,}01452) \approx 1{,}84.$$

### (c) $H_3PO_4$

Учитываем только первую ступень:

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-.$$

Пусть $x = [H^+]$ в равновесии. Тогда:

$$[H^+] = x, \quad [H_2PO_4^-] = x, \quad [H_3PO_4] = c - x.$$

$$K_{a1} = \frac{x^2}{c - x}.$$

Отсюда:

$$x^2 + K_{a1}x - K_{a1}c = 0, = \frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4K_{a1}c}}{2}.$$

Подставляя $K_{a1} = 7{,}1 \cdot 10^{-3}$ и $c = 0{,}01$:

$$x \approx 5{,}59 \cdot 10^{-3}, \qquad pH = -\log(5{,}59 \cdot 10^{-3}) \approx 2{,}25.$$

### Ответ к пункту 1

$$\mathrm{pH(H_2SO_4)} \approx 1{,}84, \quad \mathrm{pH(HCl)} = 2{,}00, \quad \mathrm{pH(H_3PO_4)} \approx 2{,}25.$$

Порядок возрастания pH:

$$\mathrm{H_2SO_4} < \mathrm{HCl} < \mathrm{H_3PO_4}.$$

### Критерии (6 баллов)

HCl — 2 б; $\mathrm{H_2SO_4}$ — 2 б; $\mathrm{H_3PO_4}$ — 2 б. (За верную модель при ошибке в вычислениях — до 1 балла за соответствующую кислоту.)

## 2. Разбавление до pH = 3,5

Требуемая концентрация ионов водорода:

$$[\mathrm{H^+}]_{\text{тр}} = 10^{-3{,}5} = 3{,}16 \cdot 10^{-4}\ \text{М}.$$

При разбавлении раствора в $n$ раз (то есть $V_{\text{итог}} = nV$) концентрации всех растворённых частиц, включая $\mathrm{H^+}$, уменьшаются пропорционально:

$$[\mathrm{H^+}]_{\text{после}} = [\mathrm{H^+}]_{\text{исх}} \cdot \frac{1}{n}.$$

Отсюда:

$$n = \frac{[\mathrm{H^+}]_{\text{исх}}}{[\mathrm{H^+}]_{\text{тр}}}.$$

Тогда объёмное отношение «взять $V$ исходного раствора и добавить воду»:

$$V : V_{\text{воды}} = 1 : (n - 1).$$

### (a) HCl

$$[\mathrm{H^+}]_{\text{исх}} = 0{,}01, \quad n = \frac{0{,}01}{3{,}16 \cdot 10^{-4}} \approx 31{,}62.$$

$$V : V_{\text{воды}} = 1 : 30{,}62.$$

### (b) $\mathrm{H_2SO_4}$

Для серной кислоты при заданном $[\mathrm{H^+}] = H$ удобно выразить требуемую аналитическую концентрацию $C$. Из равновесия второй ступени при полной первой ступени:

$$K_{a2} = \frac{(C + x)x}{C - x}, \qquad H = C + x, \qquad x = H - C.$$

Подстановка $x = H - C$ даёт:

$$K_{a2} = \frac{H(H - C)}{2C - H} \quad \Rightarrow \quad C = \frac{H(H + K_{a2})}{H + 2K_{a2}}.$$

Берём $H = 3{,}16 \cdot 10^{-4}$:

$$C \approx \frac{(3{,}16 \cdot 10^{-4})(3{,}16 \cdot 10^{-4} + 1{,}2 \cdot 10^{-2})}{3{,}16 \cdot 10^{-4} + 2{,}4 \cdot 10^{-2}} \approx 1{,}60 \cdot 10^{-4}\ \text{М}.$$

Требуемый коэффициент разбавления:

$$n = \frac{0{,}01}{1{,}60 \cdot 10^{-4}} \approx 62{,}43, \qquad V : V_{\text{воды}} = 1 : 61{,}43.$$

### (c) $H_3PO_4$

Для слабой кислоты (только 1-я ступень):

$$K_{a1} = \frac{H^2}{C - H} \quad \Rightarrow \quad C = H + \frac{H^2}{K_{a1}}.$$

При $H = 3{,}16 \cdot 10^{-4}$:

$$C \approx 3{,}16 \cdot 10^{-4} + \frac{(3{,}16 \cdot 10^{-4})^2}{7{,}1 \cdot 10^{-3}} \approx 3{,}30 \cdot 10^{-4}\ \text{М}.$$

$$n = \frac{0{,}01}{3{,}30 \cdot 10^{-4}} \approx 30{,}27, \qquad V : V_{\text{воды}} = 1 : 29{,}27.$$

### Ответ к пункту 2

$$\text{HCl: } 1 : 30{,}62; \qquad H_2SO_4\text{: } 1 : 61{,}43; \qquad H_3PO_4\text{: } 1 : 29{,}27.$$

### Критерии (4 балла)

- Верно найдено $[H^+]_{\text{тр}}$ из pH — 1 б.
- Верная идея разбавления/отношения объёмов — 1 б.
- HCl (численно) — 1 б.
- Корректный расчёт хотя бы для одной из слабых кислот ($H_2SO_4$ или $H_3PO_4$) — 1 б.

## 3. Разбавление всех растворов в 10 раз

После разбавления: $c' = 0{,}001$ М.

### (a) HCl

$$[H^+] = 0{,}001, \qquad \text{pH} = 3{,}00.$$

### (b) $H_2SO_4$

Повторяем расчёт второй ступени при $c' = 0{,}001$:

$$K_{a2} = \frac{(c' + x)x}{c' - x} \Rightarrow x^2 + x(c' + K_{a2}) - K_{a2}c' = 0.$$

$$x = \frac{-(c' + K_{a2}) + \sqrt{(c' + K_{a2})^2 + 4K_{a2}c'}}{2} \approx 8{,}65 \cdot 10^{-4}.$$

$$[H^+] = c' + x \approx 0{,}001865, \qquad \text{pH} \approx 2{,}73.$$

### (c) $H_3PO_4$

$$K_{a1} = \frac{x^2}{c' - x} \Rightarrow x^2 + K_{a1}x - K_{a1}c' = 0.$$

$$x = \frac{-K_{a1} + \sqrt{K_{a1}^2 + 4K_{a1}c'}}{2} \approx 8{,}89 \cdot 10^{-4}.$$

$$\text{pH} \approx 3{,}05.$$

### Ответ к пункту 3

$$\text{pH(HCl)} = 3{,}00; \quad \text{pH}(H_2SO_4) \approx 2{,}73; \quad \text{pH}(H_3PO_4) \approx 3{,}05.$$

Изменение pH наибольшее для HCl (при 10-кратном разбавлении сильной кислоты pH увеличивается ровно на 1).

### Критерии (3 балла)

HCl — 1 б; $H_2SO_4$ — 1 б; $H_3PO_4$ — 1 б.

## 4. Добавление $NaH_2PO_4$ к раствору $H_3PO_4$

Рассматриваем равновесие первой ступени:

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-, \qquad K_{a1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}.$$

Добавление $NaH_2PO_4$ увеличивает $[H_2PO_4^-]$ (общий ион), поэтому равновесие смещается влево и $[H^+]$ уменьшается, то есть pH возрастает. Раствор приобретает буферные свойства (пара $H_3PO_4/H_2PO_4^-$), поэтому изменение pH невелико.

### Ответ к пункту 4

pH немного увеличится (эффект общего иона, буферный эффект).

### Критерии (3 балла)

Направление изменения pH — 1 б; объяснение через общий ион — 1 б; упоминание буферности/малости изменения — 1 б.

## 5. Добавление избытка $CaCl_2$ (осадки, $K_{sp}$)

### Стакан с HCl

В растворе присутствуют в основном $Cl^-$; соли кальция с хлорид-ионом хорошо растворимы. Осадок не образуется.

### Стакан с $H_2SO_4$

В растворе присутствуют ионы $SO_4^{2-}$ (из второй ступени диссоциации). Возможен осадок:

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons CaSO_4(s), \qquad K_{sp}(CaSO_4) = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}].$$

Из пункта 1 для $c = 0{,}01$ получено $[SO_4^{2-}] \approx x \approx 4{,}52 \cdot 10^{-3}$. При добавлении избытка $CaCl_2$ концентрация $Ca^{2+}$ становится достаточно большой, ионное произведение

$$Q = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$$

легко превосходит $K_{sp} = 2{,}4 \cdot 10^{-5}$, следовательно осадок $CaSO_4$ образуется.

### Стакан с $H_3PO_4$

В условиях задачи учитывается только первая ступень диссоциации, поэтому в растворе преобладает $H_2PO_4^-$, а концентрация свободного $PO_4^{3-}$ в кислой среде пренебрежимо мала. Следовательно, условие образования осадка $Ca_3(PO_4)_2$:

$$Q = [Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2 > K_{sp}$$

не выполняется (в рамках принятой модели), и осадок $Ca_3(PO_4)_2$ не ожидается.

### Ответ к пункту 5

Осадок образуется во втором стакане ($H_2SO_4$): $CaSO_4\downarrow$. В первом (HCl) и третьем ($H_3PO_4$ при принятом приближении) осадок не образуется.

### Критерии (4 балла)

Стаканы с осадком/без осадка — 1 б; уравнение для $CaSO_4$ — 1 б; использование $Q$ и $K_{sp}$ для $CaSO_4$ — 1 б; комментарий про подавление $PO_4^{3-}$ в кислой среде (почему фосфат не выпадает в принятой модели) — 1 б.

## 6. Смесь HCl и $HNO_2$ (по 0,20 М)

HCl — сильная кислота:

$$[H^+]_{HCl} = 0{,}20.$$

Для $HNO_2$:

$$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-, \qquad K_a = \frac{[H^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}.$$

Из-за большого $[H^+]$ диссоциация слабой кислоты подавляется (эффект общего иона). Пусть $x = [NO_2^-]$, тогда при $[H^+] \approx 0{,}20$ и $[HNO_2] \approx 0{,}20$:

$$K_a \approx \frac{(0{,}20)\,x}{0{,}20} = x \Rightarrow x \approx 4{,}0 \cdot 10^{-4}.$$

Поскольку $x \ll 0{,}20$, вклад $HNO_2$ в суммарную кислотность мал, и

$$[H^+]_{общ} \approx 0{,}20, \qquad pH = -\log(0{,}20) \approx 0{,}70.$$

### Ответ к пункту 6

$$pH \approx 0{,}70,$$

вклад $HNO_2$ мал из-за подавления диссоциации общим ионом $H^+$.

**Критерии (2 балла)**

pH из HCl — 1 б; объяснение эффекта общего иона/оценка *x* — 1 б.