BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO **KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT NĂM 2018**

HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC
Môn: **HOÁ HỌC**
Ngày thi thứ nhất: **11/01/2018**

I. Hướng dẫn chung

1. Cán bộ chấm thi chấm đúng như Hướng dẫn chấm, đáp án, thang điểm của Bộ Giáo dục và Đào tạo.
2. Đối với câu, ý mà thí sinh có cách trả lời khác so với đáp án nhưng đúng thì vẫn cho điểm tối đa của câu, ý đó theo thang điểm.
3. Cán bộ chấm thi không quy tròn điểm thành phần, điểm từng câu, điểm của bài thi và tổng điểm hai bài thi của thí sinh.

II. Hướng dẫn cụ thể

Câu I *(3,0 điểm)*

HNC (hiđro isoxianua) là một đồng phân của HCN. Chất này được tìm thấy phổ biến trong môi trường giữa các vì sao.

1. Viết công thức cấu tạo của HCN và HNC. Lập luận để cho biết các điện tích thực $-0{,}47e_0$ và $-0{,}24e_0$ lần lượt thuộc về nguyên tử N trong phân tử nào?

2. Công trình nghiên cứu thực nghiệm của nhóm tác giả Chin Fong Pau và Warren J. Hehre (năm 1982) cho biết biến thiên nội năng của phản ứng chuyển HCN thành HNC là 46,9 $kJ \cdot mol^{-1}$ tại nhiệt độ 100 K. Dựa vào dữ kiện này cùng các giả thiết gần đúng hợp lí, tính hằng số cân bằng K (tại 100 K) cho cân bằng:

$$HCN \rightleftharpoons HNC$$

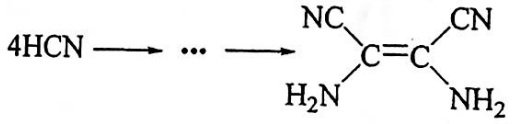
3. Trong không gian giữa các vì sao, người ta phát hiện ra hai phản ứng quan trọng liên quan đến sự hình thành HNC như sau:

$$[HNCH]^+ + e \longrightarrow HNC + H$$

$$[H_2NC]^+ + e \longrightarrow HNC + H$$

Đề xuất công thức cấu tạo của $[HNCH]^+$ và $[H_2NC]^+$, từ đó giải thích vì sao nguyên tử H bị tách ra khi hai ion này nhận thêm electron. Cho rằng không có phản ứng trung gian nào khác.

4. Phân tử 2,3-điaminomaleonitrin có thể được tạo thành từ HCN. Bằng các lập luận hợp lí dựa theo cấu trúc các chất trung gian thích hợp ở ý **2** và **3** cùng các kiến thức về cấu tạo phân tử, liên kết hóa học, đề xuất cơ chế tạo thành hợp chất trên chỉ từ HCN.



2,3-điaminomaleonitrin

Hướng dẫn chấm:

1. Công thức cấu tạo:

$$H{-}C{\equiv}N: \qquad H{-}N{\equiv}C:$$

Giá trị $-0{,}47e_0$ thuộc về nguyên tử N trong HNC vì N ở giữa 2 nguyên tử H và C có độ âm điện nhỏ hơn nên cả 3 cặp electron góp chung lệch nhiều về phía N hơn (so với 3 cặp electron góp chung trong HCN).

2. Phản ứng $HCN \rightleftharpoons HNC$ không có sự biến đổi về số mol. Từ đó, biến thiên entropy là không đáng kể, do vậy ở nhiệt độ rất thấp thì có thể coi $T\Delta S = 0$. Như vậy, từ biểu thức $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ cùng giả thiết vừa đặt ra, suy ra $\Delta G = \Delta H$.

Mặt khác lại có biểu thức $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$, với $\Delta n = 0$ do biến thiên số mol khí $\Delta n = 0$, vì thế $\Delta H = \Delta U$. Như vậy, phản ứng HCN $\rightleftharpoons$ HNC có $\Delta G = 46{,}9$ kJ·mol^{-1}.

Giả sử $\Delta G = \Delta G^0 = 46{,}9$ kJ·mol^{-1}, khi ấy có $\Delta G^0 = -RT\ln K$. Suy ra:

$$K = e^{\frac{46,9.10^3}{8,314.100}} = 3,17.10^{-25}$$

3. Công thức cấu tạo các chất:



Electron sẽ tương tác với H^+ nên không còn obitan trống, từ đó phá vỡ liên kết cho nhận nên nguyên tử H được tách ra.

4. Sản phẩm cuối cùng có tính đối xứng cao, không có phản ứng bậc 4 trong thực tế, nên đề xuất cơ chế như sau:

Phương trình tổng quát:

$$2HCN \longrightarrow C_2N_2H_2$$

$$2C_2N_2H_2 \longrightarrow \ldots \longrightarrow \mathbf{A}$$

Cơ chế tổng quát:

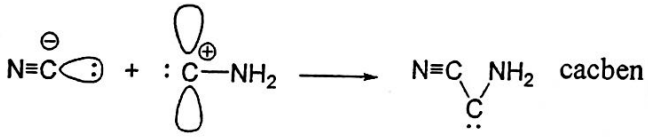
$$HCN \rightleftharpoons CN^- + H^+ \qquad (1)$$

$$HCN \rightleftharpoons HNC \qquad (2)$$

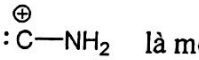
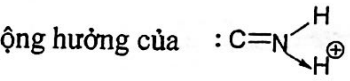
$$HNC + H^+ \longrightarrow [H_2NC]^+ \qquad (3)$$

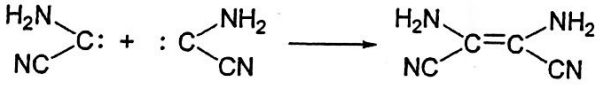
$$CN^- + [H_2NC]^+ \longrightarrow H_2N-\ddot{C}-C\equiv N \qquad (4)$$

Cơ chế chi tiết:



cacben

Chú ý:  là một dạng cộng hưởng của 



(5)

Câu II *(3,0 điểm)*

Butan ($M_{C_4H_{10}} = 58{,}13$ g·mol^{-1}), sử dụng làm khí đốt để cung cấp nhiệt cho các mục đích dân dụng, được nén ở áp suất cao trong các bình thép, mỗi bình như vậy chứa 13 kg butan. Giả thiết đốt cháy hoàn toàn 13 kg khí butan trong điều kiện đẳng áp bằng V (L) không khí vừa đủ, ở nhiệt độ 300 K để đun một bình nước lớn. Lượng nhiệt sinh ra từ phản ứng (ở 300 K) một phần làm nóng các sản phẩm của phản ứng (giả thiết chỉ gồm CO_2(k) và H_2O(l)) và lượng N_2 có trong V (L) không khí lên 450 K; một phần làm nóng bình đun và nước trong bình; phần còn lại hao phí do bức xạ nhiệt ra môi trường xung quanh. Biết lượng nhiệt bức xạ ra môi trường xung quanh bằng 1/9 lượng nhiệt được nhận bởi bình đun và nước trong bình.

1. Tính nhiệt đốt cháy chuẩn, $\Delta_c H^0$ (kJ·mol^{-1}), của khí butan ở 300 K.

2. Tính lượng nhiệt (theo kJ) mà bình đun và nước trong bình nhận được khi đốt cháy toàn bộ lượng butan có trong bình thép trong điều kiện đã cho.

3. Tính khối lượng nước trong bình có thể đun nóng được (trong một lần đun) từ 27°C đến 75°C khi đốt cháy hết 13 kg khí butan nói trên. Giả thiết, nước trong bình bay hơi không đáng kể trong điều kiện đã cho.

Cho rằng:

+ Nhiệt hình thành của các chất:

$\Delta_f H^\circ_{300}(H_2O,l) = -285,83\ kJ\cdot mol^{-1}$; $\Delta_f H^\circ_{300}(CO_2,k) = -393,51\ kJ\cdot mol^{-1}$; $\Delta_f H^\circ_{300}(C_4H_{10},k) = -126,14\ kJ\cdot mol^{-1}$.

+ Nhiệt hóa hơi của nước lỏng: $\Delta_v H^\circ_{373}(H_2O,l) = 40,5\ kJ\cdot mol^{-1}$.

+ Nhiệt dung:

$C^\circ_P(H_2O,l) = 75,3\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$; $C^\circ_P(H_2O,k) = 33,86\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$;

$C^\circ_P(N_2,k) = 28,74\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$; $C^\circ_P(CO_2,k) = 41,63\ J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$;

C°_P(bình đun) $= 6750\ J\cdot K^{-1}$.

Coi các giá trị nhiệt dung không thay đổi theo nhiệt độ.

+ Không khí gồm N_2 và O_2 theo tỉ lệ thể tích tương ứng là 4 : 1.

Hướng dẫn chấm:

1.

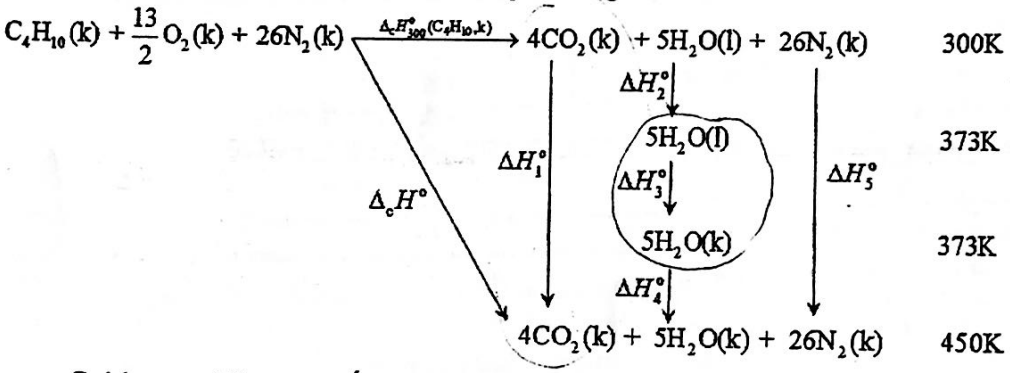
$$C_4H_{10} + \frac{13}{2}O_2 \longrightarrow 4CO_{2(k)} + 5H_2O_{(l)}$$

$\Delta_c H^\circ_{300}(C_4H_{10},k) = \Delta H^\circ_{300}(pu) = 4\Delta_f H^\circ_{300}(CO_2,k) + 5\Delta_f H^\circ_{300}(H_2O,l) - \Delta_f H^\circ_{300}(C_4H_{10},k)$

$\Delta_c H^\circ_{300}(C_4H_{10},k) = 4(-393,50) + 5(-285,83) - (-126,14) = -2877,01\ (kJ\cdot mol^{-1})$.

2. Lượng butan có trong bình: $n = \frac{13\cdot 10^3}{58,13} = 223,64$ (mol).

Vì đốt cháy bằng không khí nên ta có sơ đồ phản ứng:



Gọi lượng nhiệt cung cấp được cho bình đun nước và bức xạ nhiệt khi đốt cháy 1 mol butan là ΔH°. Từ sơ đồ, theo định luật Hess:

$$\Rightarrow \Delta H^\circ = -\Delta_c H^\circ_{300}(C_4H_{10},k) - \Delta H^\circ_1 - \Delta H^\circ_2 - \Delta H^\circ_3 - \Delta H^\circ_4 - \Delta H^\circ_5$$

$$= -\Delta_c H^\circ_{300}(C_4H_{10},k) - 4C^\circ_P(CO_2,k).(450-300) - 5C^\circ_P(H_2O,l).(373-300)$$

$$- 5\Delta_v H^\circ_{373}(H_2O,l) - 5C^\circ_P(H_2O,k).(450-373) - 26C^\circ_P(N_2,k).(450-300)$$

$$= 2877,01 - 4.41,63.10^{-3}.150 - 5.75,3.10^{-3}.73 - 5.40,5$$

$$- 5.33,86.10^{-3}.77 - 26.28,74.10^{-3}.150 = 2496,9254\ (kJ).$$

Nhiệt lượng cung cấp khi đốt cháy n mol butan:

$Q = n\Delta H^\circ = 2496,9254n$ (kJ).

Do bình đun chỉ nhận được 90% lượng nhiệt cung cấp này $\Rightarrow$ lượng nhiệt mà bình đun nước nhận được khi đốt cháy toàn bộ lượng butan trong bình là:

$Q_{thu} = 0,9Q_{tỏa} = 0,9.2496,9254n = 0,9.2496,9254.223,64 = 502563,688$ (kJ). 1/4

3. Gọi khối lượng nước đun nóng được là m:

$$Q_{thu} = [C_P^\circ(\text{bình đun}) + \frac{m}{18} C_P^\circ(H_2O,l)].(348-300)$$

$$\Rightarrow m = \frac{18}{C_P^\circ(H_2O,l)}\left(\frac{Q_{thu}}{48} - C_P^\circ(\text{bình đun})\right) = \frac{18}{75,3}\left(\frac{502563,688.10^3}{48} - 6750\right)$$

$$= 2,501.10^6 \text{ (gam)} = 2,501 \text{ (tấn)}$$

Câu III *(3,0 điểm)*

Pin nhiên liệu đang được đặc biệt quan tâm nghiên cứu vì tiềm năng sử dụng trong tương lai do có nhiều ưu điểm so với pin Galvani hiện nay. Dòng điện tạo ra trong pin do phản ứng oxi hóa nhiên liệu (H_2, CH_3OH, CH_4,...) bằng O_2 của không khí. Ưu điểm của pin là sản sinh dòng điện với hiệu suất cao, các sản phẩm oxi hóa là H_2O, CO_2 thân thiện với môi trường.

Trong pin hiđro – oxi, các quá trình oxi hóa – khử xảy ra như sau:

Quá trình khử xảy ra ở catot:

$$O_2(k) + 2H_2O(l) + 4e \rightarrow 4OH^-(dd)$$

Quá trình oxi hóa xảy ra ở anot (trong dung dịch KOH):

$$H_2(k) + 2OH^-(dd) \rightarrow 2H_2O(l) + 2e$$

1. Viết phản ứng tổng cộng xảy ra khi pin hiđro – oxi hoạt động. Tính sức điện động chuẩn của pin ở 25°C.

2. Một hạn chế của pin hiđro – oxi là sức điện động chuẩn giảm khi nhiệt độ tăng.

a) Giải thích (bằng lập luận hoặc tính toán) lí do sức điện động chuẩn của pin giảm khi nhiệt độ tăng.

b) Ở nhiệt độ nào thì giá trị sức điện động chuẩn của pin giảm đi 10% so với ở 25°C?

3. Tính khối lượng (g) hiđro ($M_{H_2} = 2,00\,g\cdot mol^{-1}$) cần sử dụng trong pin nhiên liệu để có thể cung cấp một điện lượng là 10500 mAh, giả thiết hiệu suất các quá trình đều bằng 100%.

Cho biết:

Cấu tử	$\Delta_f H_{298}^\circ$ (kJ·mol^{-1})	S_{298}° (J·K^{-1}·mol^{-1})
$O_2(k)$	0,00	205,14
$H_2O(l)$	−285,83	69,91
$OH^-(dd)$	−210,41	−10,75
$H_2(k)$	0,00	130,68

Giả thiết trong khoảng nhiệt độ nghiên cứu, $\Delta_f H^\circ$ và S° của các cấu tử là không đổi.

Hướng dẫn chấm:

1. Phản ứng xảy ra trong pin:

$$O_2(k) + 2H_2(k) \rightarrow 2H_2O(l)$$

Tính sức điện động chuẩn của pin ở 25°C.

$$O_2(k) + 2H_2(k) \rightarrow 2H_2O(l)$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = 2\Delta_f H_{298}^\circ(H_2O,l) - \Delta_f H_{298}^\circ(O_2,k) - 2\Delta_f H_{298}^\circ(H_2,k)$$

$$= 2(-285,83) - 0 - 2.0 = -571,66\ (kJ\cdot mol^{-1}).$$

$$\Delta_r S_{298}^\circ = 2S_{298}^\circ(H_2O,l) - S_{298}^\circ(O_2,k) - 2S_{298}^\circ(H_2,k)$$

$$= 2.69,91 - 205,14 - 2.130,68 = -326,68\ (J\cdot mol^{-1}).$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T.\Delta_r S = -571,66.10^3 - (-326,68).T = -474,31.10^3\ (J\cdot mol^{-1}).$$

Mặt khác: $\Delta_r G^\circ = -nF\Delta E_{pin}^\circ$

$$\Rightarrow E^{\circ}_{pin} = -\frac{-474,31.10^3}{4.96485} = 1,229\,(V).$$

2. a)

$$\Delta_r G^{\circ} = \Delta_r H^{\circ}_{298} - T.\Delta_r S = -571,66.10^3 - (-326,68).T = -nFE^{\circ}_{pin}.$$

$$\Rightarrow E^{\circ}_{pin} = -\frac{-571,66.10^3 - (-326,68)T}{nF} = \frac{571,66.10^3 - 326,68T}{nF}$$

$\Rightarrow$ Khi nhiệt độ tăng thì sức điện động của pin giảm.

Ghi chú: Học sinh có thể giải thích theo cách sau đây "Phản ứng thuận tỏa nhiệt nên phản ứng này càng không thuận lợi về nhiệt động khi nhiệt độ càng cao".

b) Ở nhiệt độ nào thì sức điện động của pin giảm đi 10% so với ở 25°C?

Tại nhiệt độ T, E_{pin} giảm 10%.

$$\Rightarrow E^{\circ'}_{pin} = \frac{571,66.10^3 - 326,68T}{nF} = 0,9.1,229 \Rightarrow T = 443,16\ K.$$

Hay t = 170,16°C.

3. Tính khối lượng hiđro cần sử dụng:

10500 mAh = 10,5 Ah = 37800 As.

Từ định luật Faraday, suy ra số mol e = 0,3918 (mol).

Khối lượng của hiđro: 0,1959.2,00 = 0,3917 (g).

Câu IV *(3,0 điểm)*

Dược chất Reumicin (**R**) được dùng để điều trị ung bướu. **R** tác dụng với chất kiềm **B**, tạo thành chất trung gian **D** và sản phẩm cuối **C** theo cơ chế sau:

$$\mathbf{R} + \mathbf{B} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathbf{D}$$

$$\mathbf{B} + \mathbf{D} \xrightarrow{k_2} \mathbf{C}$$

Tiến hành một thí nghiệm trong điều kiện đồng thời: [**B**] rất lớn và [**B**] >> [**R**], kết quả cho thấy đồ thị của ln[**R**] phụ thuộc tuyến tính (đồ thị có dạng đường thẳng) vào thời gian t.

1. Viết phương trình phản ứng tổng cộng dựa vào cơ chế trên. Bậc riêng phần của **R** trong phản ứng tổng cộng ở điều kiện nêu trên là bao nhiêu?

2. Sử dụng sự gần đúng nồng độ dừng, viết biểu thức định luật tốc độ của phản ứng tổng cộng theo k_1, k_{-1}, k_2, [**B**] và [**R**] trong trường hợp tổng quát với mọi nồng độ của **B** và **R**. Từ đó, viết biểu thức định luật tốc độ của phản ứng cho trường hợp [**B**] rất lớn, đồng thời [**B**] >> [**R**] và rút ra biểu thức của $k_{tổng\ cộng}$.

3. Có thể xác định được giá trị gần đúng của k_1 bằng cách đo $k_{tổng\ cộng}$ ở [**B**] rất lớn, đồng thời [**B**] >> [**R**].

a) Đưa ra biểu thức tính k_1 trong trường hợp này.

b) Dựa vào giá trị thực nghiệm của $k_{tổng\ cộng}$ cũng có thể tính được tỉ số k_2/k_{-1}. Rút ra biểu thức tính tỉ số k_2/k_{-1}.

Hướng dẫn chấm:

1. Viết phương trình phản ứng tổng cộng dựa vào cơ chế đã cho:

$$\mathbf{R} + 2\mathbf{B} \rightarrow \mathbf{C} \qquad (*)$$

Khi [**B**] >> [**R**], sự phụ thuộc thời gian của nồng độ **R** tuân theo phương trình động học dạng tích phân của phản ứng bậc 1: $\ln[\mathbf{R}] = \ln[\mathbf{R}]_0 - k_{tổng\ cộng}\,t$. Vậy, bậc phản ứng của **R** bằng 1.

2. Biểu thức định luật tốc độ của phản ứng (*) có dạng: $v = k_{tổng\ cộng}\,[\mathbf{R}]$

Định nghĩa tốc độ phản ứng (*) qua biến thiên nồng độ sản phẩm cuối cùng **C**:

$$v = \frac{d[C]}{dt} = k_2[D][B] \qquad (1)$$

Áp dụng điều kiện nồng độ dừng cho nồng độ của sản phẩm trung gian **D**:

$$\frac{d[D]}{dt} = k_1[R][B] - k_{-1}[D] - k_2[B][D] = 0 \qquad (2)$$

$$\rightarrow \qquad [D] = \frac{k_1[R][B]}{k_{-1} + k_2[B]} \qquad (3)$$

Thay (3) vào (1) ta có:

$$v = \frac{k_1 k_2 [B]^2 [R]}{k_{-1} + k_2[B]} \qquad (4)$$

Khi [B] >> [R] (nồng độ B có thể coi là không đổi), lúc đó $v = k_{\text{tổng cộng}}[R]$
Với

$$k_{\text{tổng cộng}} = \frac{k_1 k_2 [B]^2}{k_{-1} + k_2[B]} \qquad (5)$$

Với giá trị đủ lớn của [B] có thể lấy gần đúng:

$$k_{-1} + k_2[B] \approx k_2[B] \qquad (6)$$

rút ra:

$$k_{\text{tổng cộng}} = k_1[B] \qquad (7)$$

3. a) Biểu thức tính k_1:

$$k_1 = k_{\text{tổng cộng}} / [B] \qquad (8)$$

b) Biểu thức (5) có thể được viết dưới dạng:

$$k_{\text{tổng cộng}} = \frac{k_1 \frac{k_2}{k_{-1}}[B]^2}{1 + \frac{k_2}{k_{-1}}[B]} \rightarrow k_{\text{tổng cộng}} + k_{\text{tổng cộng}} \frac{k_2}{k_{-1}}[B] = k_1 \frac{k_2}{k_{-1}}[B]^2$$

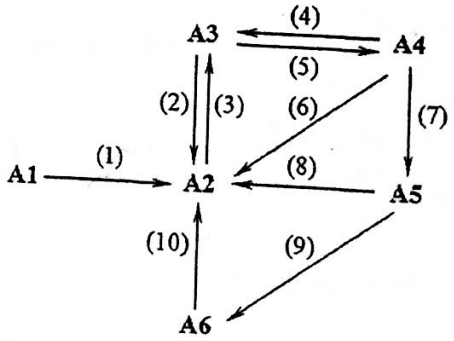
$$\rightarrow k_2 : k_{-1} = k_{\text{tổng cộng}} : (k_1[B]^2 - k_{\text{tổng cộng}}[B])$$

Biết k_1 tính từ (8), có giá trị thực nghiệm của $k_{\text{tổng cộng}}$, có thể tính được tỉ số k_2/k_{-1}.

Câu V *(4,0 điểm)*

Cho sơ đồ chuyển hóa như hình bên.

Các hợp chất **A1**, **A2**, **A3**, **A4**, **A5** và **A6** đều chứa nguyên tố kim loại **A** và nguyên tố oxi; số oxi hóa của **A** tăng dần từ +2 đến +7 trong các hợp chất từ **A1**, **A2**, **A3** đến **A4**. Hợp chất **A2** chỉ gồm 2 nguyên tố, phần trăm khối lượng của oxi trong **A2** là 36,78%.



1. Xác định công thức phân tử của các chất từ **A1** đến **A6**. Viết phương trình hóa học của các phản ứng xảy ra trong sơ đồ trên.

2. Trong phòng thí nghiệm, dung dịch của **A4** thường được sử dụng trong các phép chuẩn độ oxi – hóa khử. Giải thích (bằng các phương trình hóa học) tại sao:

a) Khi thực hiện phép chuẩn độ này, người ta cho dung dịch của **A4** vào buret, chất khử vào bình tam giác mà không làm ngược lại.

b) Dung dịch của **A4** được bảo quản trong các bình tối màu.

3. Cho dung dịch của **A4** tác dụng với $AgNO_3$, thu được kết tủa màu đỏ **X1**. Cho $BaCl_2$ (vừa đủ) vào dung dịch bão hòa của **X1**, thu được kết tủa trắng **X2** và dung dịch của **X3**. Khi cho H_2SO_4 (loãng) vào dung dịch của **X3**, thu được kết tủa trắng **X4** và dung dịch của **X5**. Đun nóng dung dịch của **X5** thì thu được kết tủa **A2**. Còn nếu cho **A4** tác dụng với H_2SO_4 đậm đặc thì thu được oxit **X6** là một chất oxi hóa rất mạnh. Xác định công thức phân tử các chất từ **X1** đến **X6** và viết phương trình hóa học của các phản ứng xảy ra trong các thí nghiệm trên. Biết các hợp chất **X1**, **X3**, **X5** và **X6** đều chứa nguyên tố kim loại **A**.

Hướng dẫn chấm:

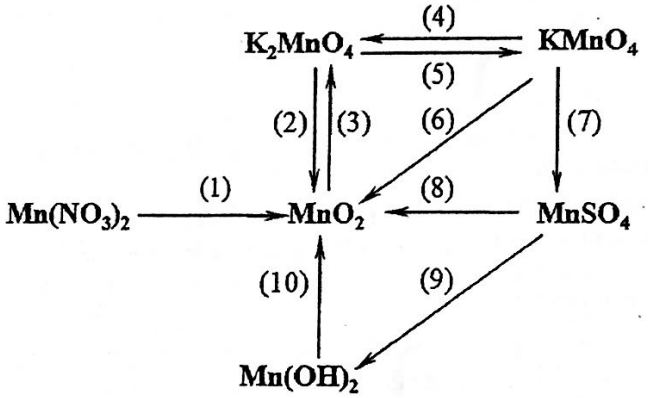
1. Hợp chất **A2** có 2 nguyên tố gồm nguyên tố kim loại **A** và nguyên tố oxi, vì thế, gọi công thức của **A2** là A_2O_n. Phần trăm khối lượng của oxi trong **A2** là 36,78% nên phần trăm khối lượng của **A** là 100% – 36,78% = 63,22%.

Từ đó, tỉ lệ khối lượng của oxi và **A**:

$$\frac{16n}{2M_A} = \frac{36,78}{63,22} \longrightarrow M_A = 13,75n$$

Với $n = 4$, $M_A = 55$ ($g \cdot mol^{-1}$), kim loại A là Mn.

Sơ đồ phản ứng:



Các phương trình hóa học:

(1) $Mn(NO_3)_2 \xrightarrow{t^o} MnO_2 + 2NO_2$

(2) $K_2MnO_4 + 2Fe(OH)_2 + 2H_2O \longrightarrow MnO_2 + 2Fe(OH)_3 + 2KOH$

(3) $3MnO_2 + KClO_3 + 6KOH \xrightarrow{t^o} 2K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O$

(4) $2K_2MnO_4 + Cl_2 \longrightarrow 2KMnO_4 + 2KCl$

(5) $2KMnO_4 \xrightarrow{t^o} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$

Hoặc:

$2KMnO_4 + K_2SO_3 + 2KOH \longrightarrow 2K_2MnO_4 + K_2SO_4 + H_2O$

(6) $2KMnO_4 + 3K_2SO_3 + H_2O \longrightarrow 2MnO_2 + 3K_2SO_4 + 2KOH$

(7) $2KMnO_4 + 5K_2SO_3 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 3H_2O$

(8) $3MnSO_4 + 2KMnO_4 + H_2O \longrightarrow 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$

(9) $MnSO_4 + 2NaOH \longrightarrow Mn(OH)_2 + Na_2SO_4$

(10) $Mn(OH)_2 + H_2O_2 \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$

2. Giải thích:

a) Nếu để $KMnO_4$ trong bình tam giác, khi chuẩn độ oxi hóa khử sẽ tạo thành Mn^{2+}, Mn^{2+} phản ứng với lượng dư MnO_4^- tạo thành kết tủa khó tan MnO_2, gây sai số chuẩn độ. Phương trình hóa học của phản ứng:

$$2\,MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2\downarrow + 4H^+$$

b) Dung dịch $KMnO_4$ để lâu trong các bình sáng màu sẽ bị phân hủy nhanh hơn dưới tác dụng của ánh sáng:

$$\begin{array}{l|l} 3\ x & 2KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2 \\ & 3K_2MnO_4 + 2H_2O \rightarrow 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH \\ \hline & 4KMnO_4 + 2H_2O \rightarrow 4MnO_2 + 3O_2 + 4KOH \end{array}$$

3. Xác định các chất và viết phương trình hóa học:

(1) $KMnO_4 + AgNO_3 \longrightarrow AgMnO_4\downarrow + KNO_3$
(**A4**) (**X1**)

(2) $AgMnO_4 + BaCl_2 \longrightarrow Ba(MnO_4)_2 + AgCl\downarrow$
(K_s của $AgMnO_4$ là $1,6.10^{-3}$) (**X3**) (**X2**)
(K_s của AgCl là $1,7.10^{-10}$)

(3) $Ba(MnO_4)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2HMnO_4 + BaSO_4\downarrow$
(**X5**) (**X4**)

(4) $4HMnO_4 \longrightarrow 4MnO_2 + 3O_2 + 2H_2O$
(**A2**)

(5) $2KMnO_4 + H_2SO_4$ đặc $\longrightarrow K_2SO_4 + Mn_2O_7 + H_2O$
(tách nước của axit $HMnO_4$) (**X6**)

Câu VI *(4,0 điểm)*

Giả thiết có dung dịch **A** gồm H_3PO_4 nồng độ *a* M và C_6H_5COOH 0,030 M. Dung dịch **A** có pH bằng 1,56.

1. Tính *a* (ghi kết quả với 3 chữ số sau dấu phảy).

2. Tính độ điện li của C_6H_5COOH trong dung dịch **A**.

3. Có kết tủa tách ra không khi trộn 1,00 mL dung dịch **A** với 2,00 mL dung dịch $CaCl_2$ 0,066 M? Giải thích bằng tính toán.

4. Trộn 2,00 mL dung dịch **A** với 3,00 mL dung dịch NaOH 0,290 M, thu được dung dịch **B**. Thêm từ từ từng giọt $CaCl_2$ 0,066 M vào 1,00 mL dung dịch **B** cho tới dư. Bằng tính toán cho biết: Có kết tủa tách ra không? Nếu có, cho biết kết tủa gồm những chất gì? Giả sử không có sự đồng kết tủa (cộng kết).

Cho biết: $pK_{a_i}(H_3PO_4) = 2,15; 7,21; 12,32$; $pK_a(C_6H_5COOH) = 4,20$; $pK_w(H_2O) = 14,00$.
$pK_s(Ca_3(PO_4)_2) = 28,92$; $pK_s(CaHPO_4) = 6,58$.

Hướng dẫn chấm:

1. Các cân bằng trong dung dịch **A**:

$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$ K_{a1} (1)

$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$ K_{a2} (2)

$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$ K_{a3} (3)

$C_6H_5COOH \rightleftharpoons H^+ + C_6H_5COO^-$ K_a (4)

$$pH_A = 1,56 \rightarrow \frac{[C_6H_5COOH]}{[C_6H_5COO^-]} = \frac{[H^+]}{K_a} = \frac{10^{-1,56}}{10^{-4,2}} >> 1 \rightarrow [C_6H_5COOH] >> [C_6H_5COO^-]$$

Và vì $K_{a1} >> K_{a2} >> K_{a3}$ nên cân bằng (1) quyết định pH_A, do đó nồng độ *a* được tính theo (1):

$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$ K_{a1} (1)

[ ] $a - 10^{-1,56}$ $10^{-1,56}$ $10^{-1,56}$

$\rightarrow a = 0,135$ M

2. Xét cân bằng:

$$C_6H_5COOH \rightleftharpoons H^+ + C_6H_5COO^- \quad K_a \quad (4)$$

Độ điện li của C_6H_5COOH là: $\alpha_{C_6H_5COOH} = \frac{[C_6H_5COO^-]}{C_{C_6H_5COOH}} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} = 2,29.10^{-3}$.

(hay $\alpha\% = 0,229\%$)

3. Hệ thu được sau khi trộn: H_3PO_4 0,045 M; C_6H_5COOH 0,01 M; Ca^{2+} 0,044 M.

Vì (1) quyết định pH của hệ nên $[H^+]$ được tính theo (1):

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \quad K_{a1} \quad (1)$$

[ ] 0,045 - x x x

$\rightarrow [H^+] = [H_2PO_4^-] = x = 0,0147$ (M).

Sau đó $C'_{HPO_4^{2-}}$ và $C'_{PO_4^{3-}}$ được tính lần lượt theo (2) và (3):

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} \quad K_{a2} \quad (2)$$

$$C'_{HPO_4^{2-}} = [HPO_4^{2-}] = K_{a2}.\frac{[H_2PO_4^-]}{[H^+]} = K_{a2} = 10^{-7,21}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-} \quad K_{a3} \quad (3)$$

$$C'_{PO_4^{3-}} = [PO_4^{3-}] = K_{a3}.\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H^+]} = 2.10^{-18}\text{M}.$$

Kiểm tra điều kiện xuất hiện kết tủa:

$(C'_{Ca^{2+}})^3.(C'_{PO_4^{3-}})^2 = (0,044)^3.(2.10^{-18})^2 < K_{S(Ca_3(PO_4)_2)}$ $\rightarrow$ không có kết tủa $Ca_3(PO_4)_2$ tách ra.

Tương tự: $C'_{Ca^{2+}}.C'_{HPO_4^{2-}} = 0,044.\ 10^{-7,21} < K_{S(CaHPO_4)}$ $\rightarrow$ không có kết tủa $CaHPO_4$ tách ra.

4. Sau khi trộn: H_3PO_4 0,054 M; C_6H_5COOH 0,012 M; OH^- 0,174 M.

$3OH^- + H_3PO_4 \rightarrow 3\,H_2O + PO_4^{3-}$

0,174 0,054

0,012 – 0,054

$OH^- + C_6H_5COOH \rightarrow H_2O + C_6H_5COO^-$

0,012 0,012

– – 0,012

Vậy thành phần dung dịch B gồm: $C_6H_5COO^-$ 0,012 M; PO_4^{3-} 0,054 M.

Đối với PO_4^{3-}, vì $K_{b1} >> K_{b2} >> K_{b3}$ và vì $K_{b1}.C_{PO_4^{3-}} >> K_b.\ C_{C_6H_5COO^-}$ do đó

$C'_{HPO_4^{2-}}$ và $C'_{PO_4^{3-}}$ được tính theo cân bằng:

$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^- \quad K_b$$

0,054 – x x x

$\rightarrow C'_{HPO_4^{2-}} = [HPO_4^{2-}] = x = 0{,}0247$ M và $C'_{PO_4^{3-}} = [PO_4^{3-}] = 0{,}0293$ M.

Xét thứ tự kết tủa:

- Để có $Ca_3(PO_4)_2$ kết tủa:

$$\rightarrow C'_{Ca^{2+}(1)} \geq \sqrt[3]{\frac{K_{s(Ca_3(PO_4)_2)}}{(C'_{PO_4^{3-}})^2}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-28,92}}{(0,0293)^2}} = 2,41.10^{-9}(M).$$

- Để có kết tủa $CaHPO_4$ tách ra :

$$\rightarrow C'_{Ca^{2+}(2)} \geq \frac{K_{s(CaHPO_4)}}{C'_{HPO_4^{2-}}} = \frac{10^{-6,58}}{0,0247} = 1,65.10^{-5}(M) > C'_{Ca^{2+}(1)}.$$

Vậy $Ca_3(PO_4)_2$ sẽ kết tủa trước. Vì thêm dần từng giọt $CaCl_2$ 0,066 M vào 1,00 mL dung dịch **B** cho tới dư, do đó:

$$3\,Ca^{2+} + 2\,PO_4^{3-} \rightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow$$

PO_4^{3-} sẽ kết tủa hết, do đó chỉ có $Ca_3(PO_4)_2$ kết tủa mà $CaHPO_4$ không tách ra.

——————— HẾT ———————