BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

Hướng dẫn chấm gồm 17 trang

KỲ THI CHỌN ĐỘI TUYỂN OLYMPIC NĂM 2019
HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC
Môn: HOÁ HỌC
Ngày thi thứ nhất: **29/3/2019**

Cho: H = 1,0; C = 12,0; N = 14,0; O = 16,0; Na = 23,0; P = 31,0; Cl = 35,5; K = 39,0; Ca = 40,0; Mn = 55,0; $\pi = 3{,}1416$; $h = 6{,}626.10^{-34}$ J.s; $e_o = 1{,}602.10^{-19}$ C; $m_e = 9{,}1.10^{-31}$ kg; $R = 8{,}3145$ J.mol^{-1}.K^{-1}; $N_A = 6{,}022.10^{23}$ mol^{-1}; $F = 96490$ C.mol^{-1}; $c = 2{,}9979.10^{8}$ m.s^{-1}; 1 bar = 10^5 Pa; 1 Å = 10^{-10} m; $T(\text{K}) = t^o(\text{C}) + 273$.

Câu I *(3,0 điểm)*

Gốc allyl CH_2=CH–$CH_2^\bullet$ (viết gọn $C_3H_5^\bullet$) là một gốc tự do hoạt động hóa học, có thể được tạo thành từ phản ứng quang phân hủy allyl bromide CH_2=CH–CH_2–Br ở bước sóng $\lambda = 193$ nm.

1. Khi được tạo thành trong bầu khí quyển, $C_3H_5^\bullet$ thường phản ứng ngay với chất khác, chẳng hạn như NO (một tác nhân gây mưa axit). Phản ứng này được nghiên cứu nhiều trong hóa học khí quyển.

Sử dụng công thức Lewis và thuyết liên kết hóa trị (VB) để viết công thức cấu tạo sản phẩm cộng giữa $C_3H_5^\bullet$ và NO. Giải thích.

2. Theo phương pháp orbital phân tử lai hóa (HMO) xét cho liên kết **A–B**, cặp orbital nguyên tử (AO thuần khiết hoặc lai hóa) của **A** và **B** sẽ tương tác với nhau tạo thành cặp HMO liên kết $\sigma_{\mathbf{A-B}}$ và phản liên kết $\sigma^*_{\mathbf{A-B}}$.

a) Giải thích cơ sở của phản ứng quang phân hủy CH_2=CH–CH_2–Br theo thuyết HMO.

b) Biết năng lượng liên kết C–Br là E_b = 285,0 kJ.mol^{-1}. Giải thích vì sao lại cần photon có năng lượng $\varepsilon_{193\text{nm}}$ (lớn hơn E_b) cho sự phân cắt liên kết C–Br. Tìm biểu thức liên hệ giữa $\varepsilon_{193\text{nm}}$ với E_b và biến thiên năng lượng của phản ứng quang phân hủy ΔE. Bỏ qua các dạng năng lượng khác (năng lượng dao động, năng lượng quay,...) có thể xuất hiện trong quá trình này.

3. Các kết quả của mô hình hạt chuyển động tự do trong hộp thế một chiều được sử dụng cho các nghiên cứu về cấu trúc electron của phân tử:

$$E_n = n^2 \frac{h^2}{8m_e L^2} \quad \text{với } n = 1,2,3,... \qquad \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad \text{với } 0 \le x \le L.$$

$\psi_n(x)$ là các hàm orbital phân tử (MO, theo mô hình hạt trong hộp thế một chiều) có mức năng lượng tương ứng E_n.

Biết rằng: Bình phương hàm MO, $D_n(x) = \psi_n^2(x)$, được gọi là hàm mật độ xác suất cho biết sự phân bố của electron trong khoảng $0 \le x \le L$; Xác suất có mặt của electron tại một điểm tỉ lệ với giá trị của hàm mật độ xác suất tại điểm đó.

a) Nếu electron chuyển động tự do trên mạch carbon thì có thể tính độ rộng hộp thế $L = (N+1)d_{C-C}$, với N là tổng số liên kết C–C trong mạch và $d_{C-C} = 1{,}4$ Å là độ dài trung bình liên kết C–C.

Tính tổng năng lượng electron π của một gốc $C_3H_5^\bullet$ (theo đơn vị J). Năng lượng này có bao gồm thế năng tương tác đẩy giữa các electron π với nhau hay không? Giải thích.

b) Sử dụng hàm mật độ xác suất, xác định các vị trí trên gốc $C_3H_5^\bullet$ (trên nguyên tử nào, giữa 2 nguyên tử nào) mà xác suất có mặt của các electron π thuộc ψ_1 và ψ_2 là lớn nhất. Từ đó hãy giải thích sự giải tỏa electron π trong gốc $C_3H_5^\bullet$.

Hướng dẫn chấm

1. Công thức Lewis của NO cho thấy có một electron độc thân trên nguyên tử N:

$$\ddot{\text{O}} = \dot{\text{N}}:$$

(1/4 điểm)

Theo thuyết VB, liên kết được hình thành bởi sự ghép đôi hai electron độc thân của NO và $C_3H_5^\bullet$. Từ đó dự đoán sản phẩm phản ứng cộng O=N–CH_2–CH=CH_2.

(1/4 điểm)

2. a) Khi hấp thụ photon, một electron liên kết trong HMO σ_{C-Br} sẽ chuyển lên HMO σ^*_{C-Br} nên bậc liên kết $N_{C-Br} = \frac{1}{2}(1-1) = 0$, dẫn tới sự cắt đứt liên kết C–Br.

(2/4 điểm)

b) Sau khi nhận năng lượng của photon $\varepsilon_{193nm} = hc/\lambda = 619{,}8$ kJ.mol^{-1}, có thể coi hệ lúc này gồm CH_2=CH–$CH_2^\bullet$ và $Br^\bullet$ với khoảng cách rất gần (như trong CH_2=CH–CH_2–Br ban đầu) nên tương tác đẩy giữa hai gốc tự do này là rất lớn, sau đó hai gốc này tách xa nhau ra (tương tác đẩy giữa chúng bằng 0) nên sẽ giải phóng năng lượng một năng lượng ΔE.

Theo định luật bảo toàn năng lượng: $\varepsilon_{193nm} = E_b + |\Delta E|$.

(2/4 điểm)

3. a)

$$L = (2+1)1{,}4 = 4{,}2\text{Å};\ E_0 = \frac{h^2}{8m_eL^2} = \frac{(6{,}626.10^{-34})^2}{8.9{,}1.10^{-31}.(4{,}2.10^{-10})^2} = 3{,}42.10^{-19}\,(\text{J}).$$

– Hệ có ba electron π:

+ 2e ở ψ_1 với năng lượng một electron tương ứng $E_1 = 1^2E_0 = 3{,}42.10^{-19}$ (J).

+ 1e ở ψ_2 với năng lượng một electron tương ứng $E_2 = 2^2E_0 = 13{,}68.10^{-19}$ (J).

Vậy tổng năng lượng ba electron π là: $2E_1 + E_2 = 20{,}52.10^{-19}$ (J).

(2/4 điểm)

Năng lượng này ***không*** bao gồm thế năng tương tác đẩy giữa các electron vì áp dụng mô hình hạt chuyển động tự do, nghĩa là không có bất kì thế năng tương tác nào.

(1/4 điểm)

b) Các vị trí mà xác suất có mặt của các electron π là lớn nhất:

+ Hai electron π đầu tiên thuộc MO $\psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{\pi}{L}x\right)$, hàm mật độ xác suất tương ứng là $D_1(x) = \frac{2}{L}\sin^2\left(\frac{\pi}{L}x\right)$. Cực đại hàm này (khi hàm số sin lớn nhất bằng 1) tương ứng với xác suất có mặt electron π lớn nhất tại $x = \frac{L}{2}$, chính là vị trí của nguyên tử C ở giữa.

(1/4 điểm)

+ Electron π thứ ba thuộc MO $\psi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{2\pi}{L}x\right)$, hàm mật độ xác suất tương ứng là $D_1(x) = \frac{2}{L}\sin^2\left(\frac{2\pi}{L}x\right)$. Cực đại hàm này (khi hàm số sin lớn nhất bằng 1) tương ứng với xác suất có mặt electron π lớn nhất tại $x = \frac{L}{4}$ và $x = \frac{3L}{4}$ là hai vị trí nằm trên hai liên kết C–C.

(1/4 điểm)

Kết quả MO này giải thích được sự giải tỏa electron π (hệ $C_3H_5^\bullet$ là hệ liên hợp) do ba electron π được phân bố trên cả mạch carbon.

(1/4 điểm)

Câu II *(2,5 điểm)*

1. Trong dung dịch nước, este ethyl 2-aminoacetate có thể tồn tại đồng thời ở hai dạng: Dạng trung hòa $NH_2CH_2COOCH_2CH_3$ (E) và dạng proton hóa $NH_3^+CH_2COOCH_2CH_3$ (HE^+) nằm cân bằng với nhau theo phương trình: $E + H_2O \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} HE^+ + OH^-$ $\quad pK = 6{,}3 \quad (1)$

Trong môi trường kiềm, hai dạng này đều bị thủy phân theo 2 phản ứng sơ cấp sau:

$$\mathbf{E} + OH^- \xrightarrow{k_2} \text{sản phẩm} \qquad (2)$$

$$\mathbf{HE}^+ + OH^- \xrightarrow{k_3} \text{sản phẩm} \qquad (3)$$

Thực nghiệm cho biết phản ứng thủy phân ethyl 2-aminoacetate trong môi trường kiềm ở pH không đổi có bậc 1 với este và bậc 1 với OH^-.

a) Hãy thiết lập biểu thức tính hằng số tốc độ k toàn phần của phản ứng thủy phân este trong dung dịch kiềm. Từ biểu thức nhận được, đề xuất phương pháp thực nghiệm để xác định k_2 và k_3.

b) Khi có mặt của một ion kim loại chuyển tiếp M^{2+} (đóng vai trò chất xúc tác) sẽ xuất hiện thêm một phản ứng thủy phân (4), đây cũng là phản ứng sơ cấp:

$$\mathbf{E} + OH^- + \mathbf{M}^{2+} \xrightarrow{k_4} \mathbf{M}^{2+} + \text{sản phẩm} \qquad (4)$$

Thiết lập biểu thức tính hằng số tốc độ k toàn phần của phản ứng thủy phân este trong trường hợp này và đề xuất phương pháp thực nghiệm để xác định k_4.

2. Hằng số tốc độ tính theo thuyết va chạm có biểu thức: $k = p.Z.f$. Trong đó: p gọi là hệ số cấu trúc tĩnh, kể đến hướng giữa các phân tử mà va chạm giữa chúng là hiệu quả (xảy ra phản ứng); Z gọi là tần số va chạm (số va chạm trong một đơn vị thời gian, tại một đơn vị nồng độ các chất phản ứng ở một nhiệt độ xác định); $f = e^{-E_a/RT}$, gọi là hệ số năng lượng, kể tới mức độ đóng góp của những va chạm mà năng lượng (động năng) của những phân tử này lớn hơn hoặc bằng năng lượng hoạt hóa E_a.

a) Những đại lượng nào (trong số p, Z, f) thay đổi khi nhiệt độ thay đổi? Chiều hướng thay đổi (tăng hay giảm) theo nhiệt độ như thế nào? Giải thích.

b) Cho phản ứng $CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO$

Để làm tăng tốc độ phản ứng, ngoài việc thay đổi yếu tố nhiệt độ, còn có thể thay đổi những yếu tố nào khác? Giải thích.

c) Năng lượng dao động của phân tử với tần số dao động $\nu\,(s^{-1})$ được tính theo biểu thức $E_n = (n+\frac{1}{2})h\nu$

với $n = 0, 1, 2, \ldots$ gọi là số lượng tử dao động. Phân tử CO có số sóng dao động $\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = 2213\ cm^{-1}$.

i) Khi một phân tử ở trạng thái cơ bản hấp thụ một photon có số sóng thích hợp, số lượng tử dao động sẽ chuyển từ $n = 0$ lên trạng thái có số lượng tử n lớn hơn. Xác định số sóng của photon cho bước chuyển trạng thái dao động từ $n = 0$ lên $n = 1$ của phân tử CO.

ii) Phản ứng $CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO$ trong pha khí có năng lượng hoạt hóa $E_a = 134\ kJ.mol^{-1}$. Năng lượng cung cấp để phản ứng xảy ra từ đèn hồng ngoại (loại đèn phát ra các photon có tần số thấp trong một khoảng rộng). Hãy xác định theo lí thuyết một bước sóng hồng ngoại (theo nm) để phản ứng chắc chắn xảy ra.

Hướng dẫn chấm

1. a) Từ thực nghiệm: $-\frac{d[E]_T}{dT} = k[E]_T[OH^-]$ trong đó $[E]_T$ - nồng độ este tại thời điểm t.

$[E]_T = [E] + [HE^+]$, với $[E]$ và $[HE^+]$ là nồng độ E và HE^+ tại thời điểm t.

Giả thiết (1) là quá trình nhanh và (2), (3) là các quá trình chậm:

$$-\frac{d[E]_T}{dt} = k_2[E][OH^-] + k_3[HE^+][OH^-] = \left\{k_2\frac{[E]}{[E]_T} + k_3\frac{[HE^+]}{[E]_T}\right\}[E]_T[OH^-]$$

Theo (1): $[HE^+] = \frac{K[E]}{[OH^-]}$ do đó $-\frac{d[E]_T}{dt} = \left\{k_2\frac{[E]}{[E]_T} + k_3\frac{K[E]}{[E]_T[OH^-]}\right\}[E]_T[OH^-]$

Vì $K = k_1/k_{-1} = 5{,}01.10^{-7}$ rất nhỏ nên có thể coi $[E] \approx [E]_T$ và $[HE^+] = \frac{K[E]_T}{[OH^-]}$

Từ đó: $-\frac{d[E]_T}{dt} = \left\{k_2\frac{[E]_T}{[E]_T} + k_3\frac{K[E]_T}{[E]_T[OH^-]}\right\}[E]_T[OH^-] = \left\{k_2 + k_3\frac{K}{[OH^-]}\right\}[E]_T[OH^-]$

Vì phản ứng được thực hiện ở pH = const (nên $[OH^-]$ cũng là hằng số), nên cơ chế đề xuất trên phù hợp với thực nghiệm và do đó: $k = k_2 + k_3 \frac{K}{[OH^-]}$

(2/4 điểm)

Ghi chú: *Nếu học sinh tính cả cân bằng (1):*

$$-\frac{d[E]}{dt} = k_1[E] - k_{-1}[HE^+][OH^-] + k_2[E][OH^-] + k_3[HE^+][OH^-]$$

*và không tính đến lượng este tồn tại ở dạng HE^+ và ra được kết quả **k** đúng thì cho ½ số điểm.*

Thực nghiệm xác định k ở các pH khác nhau, vẽ sự phụ thuộc của k vào $1/[OH^-]$. Điểm cắt trục tung tại hoành độ bằng 0 chính là k_2 và hệ số góc là $K.k_3$. Biết K nên xác định được k_3. *(Có thể giải bằng phương pháp đại số, lập hệ phương trình 2 ẩn).*

b) $$-\frac{d[E]_T}{dt} = k_2[E][OH^-] + k_3[HE^+][OH^-] + k_4[E][OH^-][M^{2+}]$$

$$-\frac{d[E]_T}{dt} = \left\{k_2\frac{[E]}{[E]_T} + k_3\frac{[HE^+]}{[E]_T} + k_4[M^{2+}]\frac{[E]}{[E]_T}\right\}[E]_T[OH^-]$$

$$-\frac{d[E]_T}{dt} = \left\{k_2 + k_3\frac{K}{[OH^-]} + k_4[M^{2+}]\right\}[E]_T[OH^-]$$

$$\Rightarrow \qquad k = k_2 + k_3\frac{K}{[OH^-]} + k_4[M^{2+}] \qquad (*)$$

Do đã biết K, trong khi k_2 và k_3 đã xác định được ở trên nên tiến hành thực nghiệm (ở một pH cố định) để xác định k tại các nồng độ M^{2+} khác nhau. Vẽ sự phụ thuộc của k vào $[M^{2+}]$ thu được một đường thẳng với hệ số góc là k_4. Hoặc cũng có thể giải phương trình (*) tìm k_4 ở mỗi cặp điểm (k, $[M^{2+}]$), sau đó lấy trung bình cộng các giá trị k_4 tìm được.

(2/4 điểm)

2. a) – Các đại lượng Z, f bị ảnh hưởng bởi nhiệt độ. Đại lượng p chỉ phụ thuộc vào hướng không gian giữa các phân tử ở trạng thái tĩnh nên không ảnh hưởng bởi nhiệt độ.

– Với Z: Tần số va chạm tăng lên khi nhiệt độ tăng do chuyển động Brown; $f = e^{-E_a/RT}$ là hàm của nhiệt độ, giá trị của nó tăng theo nhiệt độ.

(1/4 điểm)

b) – Tăng nồng độ chất phản ứng CO, NO_2 → tăng tần số va chạm Z.

– Làm giảm E_a bởi việc sử dụng thêm chất xúc tác thích hợp.

(1/4 điểm)

c) i)

$$E_0 = \left(0 + \frac{1}{2}\right)h\nu = \frac{1}{2}h\nu$$

$$E_1 = \left(1 + \frac{1}{2}\right)h\nu = \frac{3}{2}h\nu$$

Vậy năng lượng của photon cần cung cấp là $\Delta E = \frac{3}{2}h\nu - \frac{1}{2}h\nu = h\nu$. Năng lượng của photon ánh sáng $\varepsilon = hf$ (với f là tần số ánh sáng). Như vậy khi tần số dao động phân tử bằng tần số ánh sáng thì xảy ra sự hấp thụ ánh sáng. Vậy số sóng của photon thích hợp là 2213 cm^{-1}.

(2/4 điểm)

ii) Để phản ứng chắc chắn xảy ra, năng lượng cần cung cấp ít nhất là 134 kJ/mol. Khi phân tử hấp thụ photon hồng ngoại, năng lượng của phân tử sẽ tăng lên là ΔE do sự chuyển trạng thái dao động lên mức cao hơn. Do không có thông tin về tần số của NO_2 nên năng lượng cần cung cấp sẽ được giả thiết tính thông qua CO.

- $E(n = 0 \rightarrow n = 1) = h\nu = h\bar{\nu}c = (6{,}626.10^{-34}\,J.s).(2213\,cm^{-1}).(3.10^{10}\,cm.s^{-1})$

$= 4{,}4.10^{-20}$ J/phân tử = 26,49 kJ/mol. Chưa đủ năng lượng vượt qua hàng rào năng lượng.

– $\Delta E(n = 0 \rightarrow n = x) = x(h\nu) \geq E_a$. Từ đó có $x \geq \frac{134}{26{,}49} = 5{,}06$. Vậy bước chuyển dao động từ $n = 0 \rightarrow n = 6$ trong phân tử CO sẽ cung cấp đủ năng lượng vượt qua rào năng lượng.

$\Delta E(n = 0 \rightarrow n = 6) = 6.(4{,}4.10^{-20}) = hc/\lambda \rightarrow \lambda = 753$ nm.

(2/4 điểm)

Ghi chú:

– Học sinh có thể tính năng lượng cần cung cấp $\geq 2E_a$ vẫn cho đủ điểm.

– Trong thực tế, xác suất các bước chuyển khác ($n = 0 \rightarrow n = 1$) sẽ nhỏ, tuy nhiên vẫn có thể xảy ra.

Câu III *(2,5 điểm)*

Khí gas dân dụng có thành phần chính là butan và propan, được dùng làm nhiên liệu cho thiết bị lò sưởi. Khí gas **X** chỉ gồm C_3H_8 và C_4H_{10} với tỉ lệ số mol 1:1.

1. Tính nhiệt lượng tỏa ra khi đốt cháy hoàn toàn 1,0 kg khí gas **X** ở 25°C và 1,0 bar. Giả thiết nước sinh ra ở thể khí.

2. Một buồng đốt được nạp 2,0 mol **X** và 100,0 mol không khí. Đốt cháy hoàn toàn **X** ở 25°C và 1,0 bar. Toàn bộ hỗn hợp thu được sau phản ứng gọi là hỗn hợp **Y**, áp suất của **Y** luôn được duy trì ở 1,0 bar.

a) Tính nhiệt độ của hỗn hợp **Y**. Biết rằng toàn bộ lượng nhiệt của phản ứng cháy tỏa ra chỉ để làm nóng hỗn hợp **Y**.

b) Toàn bộ hỗn hợp **Y** được dẫn qua thiết bị trao đổi nhiệt chứa nước lỏng ở 10°C. Ở đó, nước lỏng nhận nhiệt từ **Y** nên được làm nóng từ 10°C lên 40°C.

i) Tính khối lượng nước lỏng được làm nóng. Biết rằng sau khi đi qua thiết bị trao đổi nhiệt, nhiệt độ của hỗn hợp **Y** là 110°C.

ii) Khi nhiệt độ của hỗn hợp **Y** giảm xuống tới một nhiệt độ nào đó thì một phần hơi nước trong hỗn hợp **Y** sẽ bị ngưng tụ. Tính nhiệt độ mà tại đó hơi nước trong hỗn hợp **Y** bắt đầu ngưng tụ.

iii) Trong trường hợp nhiệt độ của hỗn hợp **Y** còn lại sau khi đi qua thiết bị trao đổi nhiệt là 40°C, áp suất vẫn là 1 bar; Tính khối lượng nước trong hỗn hợp **Y** bị ngưng tụ và khối lượng nước lỏng trong thiết bị trao đổi nhiệt được làm nóng.

Giả thiết:

- Sự thất thoát nhiệt không đáng kể;
- Hỗn hợp **Y** chỉ trao đổi nhiệt với nước lỏng trong thiết bị trao đổi nhiệt;
- Nước lỏng được làm nóng bay hơi không đáng kể;
- Oxi chiếm 20% thể tích không khí, còn lại là nitơ;
- Các chất khí là khí lí tưởng;
- Giá trị nhiệt dung đẳng áp không phụ thuộc vào nhiệt độ.

Cho biết:

- Áp suất hơi bão hòa của H_2O: $P^{sat}_{H_2O}(\text{Pa}) = e^{\left(23{,}1964 - \frac{3816{,}44}{t(^\circ\text{C}) + 227{,}02}\right)}$;

- Nhiệt hóa hơi của nước ở 40°C là: $(\Delta_v H^\circ_{313})_{H_2O_{(l)}} = 43{,}3\ \text{kJ.mol}^{-1}$;

- Điều kiện chuẩn: 25°C và 1,0 bar.

Chất	Nhiệt tạo thành chuẩn $\Delta_f H^\circ_{298}$ (kJ.mol^{-1})	Nhiệt dung đẳng áp C_P(J.K^{-1}.mol^{-1})
$C_3H_8(k)$	-104,7	-
$C_4H_{10}(k)$	-125,6	-
$O_2(k)$	0	29,4
$N_2(k)$	0	29,1
$CO_2(k)$	-393,5	37,1
$H_2O(k)$	-241,8	37,5
$H_2O(l)$	-285,8	75,2

Hướng dẫn chấm

1. Xét các phản ứng:

$$C_3H_{8(k)} + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O \quad (1)$$
$$C_4H_{10(k)} + 6{,}5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 5H_2O \quad (2)$$

Ta có:

$$(\Delta H^o_{298})_{(1)} = 3.(\Delta_f H^o_{298})_{CO_{2(k)}} + 4.(\Delta_f H^o_{298})_{H_2O_{(k)}} - (\Delta_f H^o_{298})_{C_3H_{8(k)}}$$
$$= 3.(-393{,}5) + 4.(-241{,}8) - (-104{,}7) = -2043{,}0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}.$$
$$(\Delta H^o_{298})_{(2)} = 4.(\Delta_f H^o_{298})_{CO_{2(k)}} + 5.(\Delta_f H^o_{298})_{H_2O_{(k)}} - (\Delta_f H^o_{298})_{C_4H_{10(k)}}$$
$$= 4.(-393{,}5) + 5.(-241{,}8) - (-125{,}6) = -2657{,}4 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}.$$

Trong 1 kg **X** có:

$$n_{C_3H_8} = n_{C_4H_{10}} = \frac{1000}{102} \text{ (mol)}.$$

Do vậy, nhiệt lượng tỏa ra khi đốt cháy 1 kg **X** trong điều kiện chuẩn là:

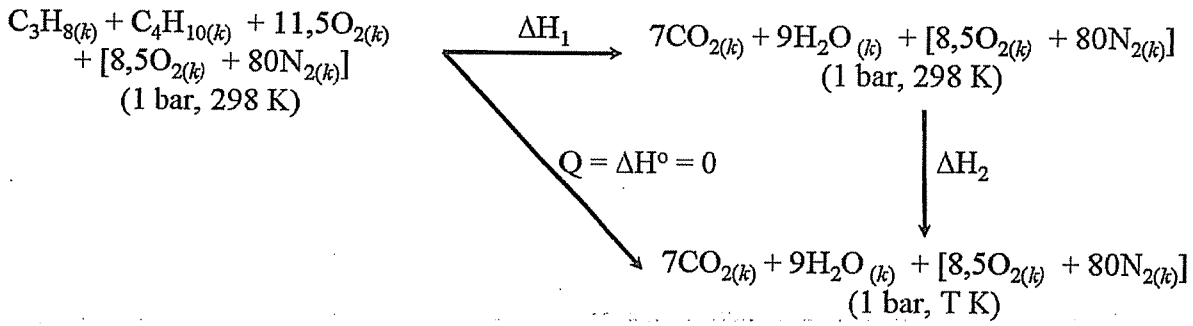
$$Q = \frac{1000}{102}(2043{,}0 + 2657{,}4) = 46082{,}4 \text{ (kJ)}.$$

(2/4 điểm)

2. a) Giả sử nhiệt độ của hỗn hợp thu được sau phản ứng > 100°C, khi đó H_2O ở thể khí.

$n(O_2) = 20$ mol, $n(N_2) = 80$ mol.

Vì trong **X**, tỉ lệ mol $C_3H_8 : C_4H_{10} = 1:1$ nên ta có sơ đồ sau:



$$\Rightarrow \Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$$
$$\Leftrightarrow (\Delta H^o_{298})_{(1)} + (\Delta H^o_{298})_{(2)} + (T-298)[7(C_p)_{CO_2(k)} + 9(C_p)_{H_2O(k)} + 8{,}5(C_p)_{O_2(k)} + 80(C_p)_{N_2(k)}] = 0$$
$$\Leftrightarrow T = 298 - \frac{(\Delta H^o_{298})_{(1)} + (\Delta H^o_{298})_{(2)}}{(T-298)[7(C_p)_{CO_2(k)} + 9(C_p)_{H_2O(k)} + 8{,}5(C_p)_{O_2(k)} + 80(C_p)_{N_2(k)}]}$$
$$\Rightarrow T = 298 - \frac{(-2043{,}0-2657{,}4).1000}{7.37{,}1 + 9.37{,}5 + 8{,}5.29{,}4 + 80.29{,}1} = 1778{,}4 \text{ (K)} = 1505{,}4(^\circ\text{C}).$$

$\Rightarrow t > 100^\circ$C. Giả sử là đúng.

(2/4 điểm)

b) i) Gọi m là lượng nước lỏng trong thiết bị trao đổi nhiệt được làm nóng. Vì chỉ có nước lỏng nhận nhiệt từ hỗn hợp Y nên : $Q_{hhY} + Q_{H_2O(l)} = 0$.

Ta có:

$$(1778{,}4-383)[7(C_p)_{CO_2(k)} + 9(C_p)_{H_2O(k)} + 8{,}5(C_p)_{O_2(k)} + 80(C_p)_{N_2(k)}] = (313-283)\frac{m}{18}(C_p)_{H_2O(l)}$$
$$\Leftrightarrow (1778{,}4-383)[7.37{,}1 + 9.37{,}5 + 8{,}5.29{,}4 + 80.29{,}1] = (313-283)\frac{m}{18}75{,}2$$
$$\Rightarrow m = 35{,}350.10^3 \text{ (gam)} = 35{,}350 \text{ (kg)}.$$

(2/4 điểm)

ii) Áp suất riêng phần của hơi nước trong hỗn hợp Y là :

$$P_{H_2O(k)} = \frac{n_{H_2O(k)}}{n_{hhY}}.P = \frac{9}{104,5}.10^5 = 8612,4 \text{ (Pa).}$$

Hơi nước bắt đầu ngưng tụ khi $P_{H_2O(k)} = P^{sat}_{H_2O(k)}$

$$\exp(23,1964 - \frac{3816,44}{t(^oC) + 227,02}) = 8612,4$$

$$\Rightarrow t = \frac{3816,44}{23,1964 - \ln(8612,4)} - 227,02 = 42,97 \text{ (°C).}$$

Vậy hơi nước bắt đầu ngưng tụ ở 42,97°C.

(2/4 điểm)

iii) Tại 40°C, áp suất hơi bão hòa của hơi nước là:

$$P^{sat}_{H_2O} = \exp(23,1964 - \frac{3816,44}{40 + 227,02}) = 7359,06 \text{ (Pa).}$$

Mặt khác:

$$P_{H_2O(k)} = \frac{n_{H_2O(k)}}{n_{CO_2(k)} + n_{O_2(k)} + n_{N_2(k)} + n_{H_2O(k)}}.P$$

$$\Rightarrow n_{H_2O(k)} = \frac{P_{H_2O(k)}(n_{CO_2(k)} + n_{O_2(k)} + n_{N_2(k)})}{P - P_{H_2O(k)}} = \frac{7359,06.(7 + 8,5 + 80)}{10^5 - 7359,06} = 7,586 \text{ (mol).}$$

Vậy lượng hơi nước đã bị ngưng tụ là (9,000 – 7,586) = 1,414 (mol).

→ Khối lượng nước bị ngưng tụ là: 1,414.18 = 25,452 (gam).

Gọi m' là khối lượng nước lỏng được làm nóng từ 10°C lên đến 40°C. Ta có:

$$(1778,4 - 313)[7(C_p)_{CO_2(k)} + 9(C_p)_{H_2O(k)} + 8,5(C_p)_{O_2(k)} + 80(C_p)_{N_2(k)}] + 1,414.(\Delta_v H^o_{313})_{H_2O_{(l)}}$$

$$= (313 - 283)\frac{m'}{18}(C_p)_{H_2O(l)}$$

$$\Rightarrow m' = 18.\frac{(1778,4 - 313)[7(C_p)_{CO_2(k)} + 9(C_p)_{H_2O(k)} + 8,5(C_p)_{O_2(k)} + 80(C_p)_{N_2(k)}] + 1,414.(\Delta_v H^o_{313})_{H_2O_{(l)}}}{(313 - 283).(C_p)_{H_2O(l)}}$$

$$= 18.\frac{(1778,4 - 313)(7.37,1 + 9.37,5 + 8,5.29,4 + 80.29,1) + 1,414.43,3.10^3}{(313 - 283).75,2}$$

$$= 37,612.10^3 \text{ (gam)} = 37,612 \text{ (kg).}$$

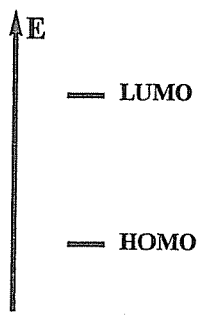
(2/4 điểm)

Chú ý: Nếu học sinh coi toàn bộ 1,414 (mol) hơi nước trong Y bị ngưng tụ ở 42,97°C nhưng sử dụng giá trị nhiệt hóa hơi của nước ở 40°C thì cho ½ số điểm.

Câu IV *(2,5 điểm)*

Khi có mặt chất xúc tác quang thích hợp (thường là chất bán dẫn hoặc cụm nguyên tử (cluster) kim loại) và được chiếu ánh sáng có bước sóng thích hợp thì nước bị phân hủy theo phản ứng sau:

$$H_2O \xrightarrow{hf} H_2 + \frac{1}{2}O_2$$



1. Đề xuất cơ chế cho phản ứng quang phân hủy nước có sử dụng HOMO (orbital phân tử bị chiếm có mức năng lượng cao nhất) và LUMO (orbital phân tử không bị chiếm có mức năng lượng thấp nhất) của chất xúc tác quang. Biết rằng ban đầu một electron của HOMO hấp thụ photon chuyển lên LUMO.

2. Hình bên là giản đồ năng lượng có sẵn mức năng lượng HOMO và LUMO của một chất xúc tác quang phân hủy nước.

Ở điều kiện chuẩn, mức năng của electron trong các bán phản ứng (1) và (2)

tương ứng là E_1 và E_2.

$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2 \quad (1)$$

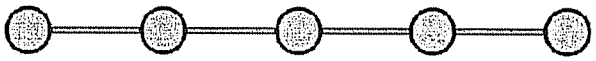
$$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e \quad (2)$$

Hãy biểu diễn vị trí tương đối của E_1 và E_2 trên giản đồ năng lượng. Giải thích.

3. Khoảng cách năng lượng giữa HOMO và LUMO được kí hiệu là E_g. Cho biết vật liệu xúc tác quang phải có E_g tối thiểu là bao nhiêu (theo eV) để có thể xúc tác cho quá trình quang phân hủy nước ở điều kiện chuẩn?

Cho biết: $E^o_{2H^+/H_2} = 0,00$ V; $E^o_{O_2,H^+/H_2O} = +1,23$ V.

4. Vật liệu nano kim loại có thể ở dạng cluster hoặc nanowire (dây nano). Hình dưới đây mô tả dây nano niken có 5 nguyên tử Ni kí hiệu là Ni_5.



Dây nano Ni_5

Trong thực tế, cluster niken đã được sử dụng làm xúc tác cho phản ứng quang phân hủy nước nhưng hiệu suất còn thấp. Các tính toán lí thuyết được thực hiện để tìm hiểu xem vật liệu dây nano niken có khả năng làm xúc tác với hiệu suất cao hơn hay không. Kết quả tính mức năng lượng HOMO và LUMO của một số dây nano niken được đưa ra trong bảng sau:

	Ni_1	Ni_2	Ni_3	Ni_4	Ni_5
HOMO (eV)	-4,88	-3,35	-4,33	-5,44	-4,70
LUMO (eV)	-3,24	-2,26	-3,34	-4,32	-3,77

Hãy cho biết các vật liệu dây nano niken đưa ra trong bảng trên có thể dùng làm vật liệu xúc tác cho phản ứng quang phân hủy nước được hay không? Giải thích. Từ đó đưa ra dự đoán khả năng sử dụng vật liệu dây nano niken với kích thước dài hơn (số nguyên tử Ni lớn hơn) cho phản ứng quang phân hủy nước ở điều kiện chuẩn.

Hướng dẫn chấm

1. Khi được chiếu sáng với năng lượng thích hợp, electron ở HOMO (H) từ mức năng lượng thấp (E_H eV) được chuyển lên LUMO (L) với mức năng lượng cao hơn (E_L eV).

$$e^H + h\nu \longrightarrow e^L$$

Kí hiệu h^+ và l^- tương ứng là HOMO và LUMO sau quá trình dịch chuyển electron.

Ở l^- xảy ra các quá trình:

$$2 \times \quad e^L \longrightarrow e^o \quad (1)$$

$$2H^+ + 2e^o \longrightarrow H_2 \quad (2)$$

$$2H^+ + 2e^L \longrightarrow H_2 \quad (3)$$

Ở h^+ xảy ra các quá trình:

$$4 \times \quad H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad (4)$$

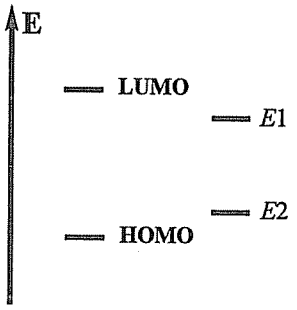
$$4OH^- \longrightarrow O_2 + 2H_2O + 4e \quad (5)$$

$$4 \times \quad e^o \longrightarrow e^H \quad (6)$$

$$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^H \quad (7)$$

(2/4 điểm)

2. Vị trí tương đối của E_1 và E_2 trên giản đồ năng lượng:



(1/4 điểm)

Giải thích: Sau khi nhận photon, electron chuyển từ HOMO lên LUMO nên lúc này có $HOMO^+$, $LUMO^-$ (lưu ý các mức năng lượng của MO là không đổi trong quá trình dịch chuyển electron).
- Bán phản ứng (1) xảy ra khi electron từ $LUMO^-$ chuyển vào H^+: Quá trình này chỉ diễn ra thuận lợi khi mức năng lượng của electron trong $LUMO^-$ cao hơn mức năng lượng của electron trong (1).
- Bán phản ứng (2) xảy ra khi electron từ OH^- chuyển vào $HOMO^+$: Quá trình này chỉ diễn ra thuận lợi khi mức năng lượng của electron trong (2) cao hơn mức năng lượng của electron trong $HOMO^+$.

(1/4 điểm)

3. Ta có $E_g = E_L - E_H$.
Ở điều kiện chuẩn :

$$H_2O \longrightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2 \quad \Delta G^o = -2.F.\Delta E^o = -2.F.(E^o_{2H^+/H_2} - E^o_{O_2,H^+/H_2O})\ (kJ.mol^{-1}).$$

Giá trị ΔG^o trên là năng lượng cần thiết cung cấp để phân hủy 1 mol H_2O, ứng với trao đổi 2 mol e. Năng lượng tính cho quá trình trao đổi 1 e là :

$$\Delta G^o = \frac{-2.F.(E^o_{2H^+/H_2} - E^o_{O_2,H^+/H_2O})}{2.N_A} = \frac{-2.e_o.N_A(E^o_{2H^+/H_2} - E^o_{O_2,H^+/H_2O})}{2.N_A} = 1,23\ (eV).$$

Để xảy ra phản ứng quang phân nước thì:
$E_g = E_L - E_H > 1,23$ eV.

(2/4 điểm)

4. Khoảng cách năng lượng HOMO–LUMO tương ứng của Ni:

	Ni	Ni_2	Ni_3	Ni_4	Ni_5
HOMO (eV)	–4,88	–3,35	–4,33	–5,44	–4,70
LUMO (eV)	–3,24	–2,26	–3,34	–4,32	–3,77
E_g (eV)	1,64	1,29	0,99	1,12	0,93

Trường hợp Ni_3, Ni_4 và Ni_5 đều có $E_g < 1,230$ eV nên không xúc tác được cho phản ứng quang phân hủy nước.
Với trường hợp Ni và Ni_2 thì $E_g > 1,230$ eV thỏa mãn điều kiện về khoảng cách năng lượng nhưng vì $E_L < 0 = E^o_{2H^+/H_2}$ nên cũng không dùng được cho phản ứng quang phân hủy nước.

Từ giá trị E_g tính được trong bảng trên, ta thấy E_g có xu hướng giảm dần (xét riêng hai dãy dây niken với số lẻ và số chẵn nguyên tử niken) khi độ dài của dây nano Ni tăng. Do vậy không thể sử dụng vật liệu Ni nano wire với kích thước dài hơn cho phản ứng quang phân hủy nước.

(2/4 điểm)

Câu V *(3,5 điểm)*
Xenon (Xe) thuộc nhóm khí trơ, tuy nhiên nhiều hợp chất của nó đã được tổng hợp. Các xenon florua được tổng hợp đầu tiên và là chất đầu để tổng hợp ra hầu hết các hợp chất khác của Xe.
a) Cho biết và giải thích tính oxi hóa – khử của Xe khi tham gia phản ứng hoá học.
b) XeF_4 được điều chế từ phản ứng của Xe với F_2 thường bị lẫn XeF_2 và XeF_6. Để tinh chế XeF_4 người ta cho hỗn hợp gồm XeF_2, XeF_4 và XeF_6 tác dụng với lượng dư AsF_5 trong BrF_5 lỏng. Sau đó, cho XeF_4 thăng hoa dưới áp suất thấp để tách khỏi hỗn hợp. Viết các phương trình phản ứng xảy ra.
c) Viết phương trình phản ứng thuỷ phân hoàn toàn XeF_4 và XeF_6. Biết rằng cả hai phản ứng đều sinh ra XeO_3; Phản ứng của XeF_4 sinh ra thêm một sản phẩm khí không màu.
d) Giải thích tại sao nhiệt độ nóng chảy của XeF_4 (117,1°C) cao hơn nhiều so với XeF_6 (49,5°C).
2. MnI_2 phản ứng với Mg trong dung môi THF và khí quyển CO ở áp suất cao, thu được chất lỏng không màu **A1**. Cho **A1** phản ứng với Na thu được chất rắn màu vàng **A2**. Cho **A2** phản ứng với nước, thu được chất lỏng **A3** không màu và dung dịch **A4** có tính kiềm mạnh; biết rằng phản ứng này không sinh ra chất khí. Mặt khác, sục khí NO vào dung dịch **A1** trong benzene, dung dịch chuyển sang màu đỏ. Làm bay hơi benzene, thu được hai hợp chất **A5** và **A6**.
a) Xác định công thức các chất **A1**, **A2**, **A3**, **A4**, **A5**, **A6** và viết các phương trình phản ứng. Biết rằng **A5**, **A6** là phức chất đơn nhân; **A6** có khối lượng phân tử nhỏ hơn **A5**.

b) Cho **A6** phản ứng với dung dịch KCN đặc, thu được phức chất khan **A7** nghịch từ. Hàm lượng nguyên tố K, Mn, C, N trong **A7** lần lượt là 31,84%, 22,45%, 9,80%, 22,86% theo khối lượng. Xác định công thức của **A7** và vẽ một cấu trúc của nó.

3. Hợp chất **X** màu đỏ và **Y** màu xanh là hai phức chất bát diện, được phân lập từ hỗn hợp phản ứng của $KMnO_4$ với dung dịch đậm đặc gồm $H_2C_2O_4$ và $K_2C_2O_4$. Qui trình sau dùng để phân tích thành phần hóa học của **X** (cũng như của **Y**): Cân 1,00 gam phức chất, làm khô cẩn thận trên P_2O_5, thu được m gam chất rắn khan. Hòa tan toàn bộ lượng chất rắn khan vào dung dịch H_2SO_4 20% (dư), thu được V_1 (mL) khí không màu **Z** (điều kiện tiêu chuẩn). Chia dung dịch sau phản ứng thành hai phần bằng nhau. Phần 1 đem chuẩn độ bằng $KMnO_4$ 0,05 M thì dùng vừa đủ V_2 (mL). Chuẩn độ phần 2 (trong điều kiện thích hợp) bằng dung dịch EDTA 0,05 M thì dùng hết V_3 (mL). Các kết quả thí nghiệm tương ứng với **X** và **Y** được đưa ra trong bảng sau:

	m (gam)	V_1 (mL)	V_2 (mL)	V_3 (mL)
X	0,890	45,70	20,41	20,40
Y	0,900	124,10	11,08	27,70

Xác định công thức các chất **X**, **Y** và vẽ cấu trúc của chúng. Viết các phương trình phản ứng xảy ra. Biết rằng giản đồ phân tích nhiệt của **X** và **Y** cho biết chúng không chứa nước phối trí (cầu nội phức không có nước).

Hướng dẫn chấm

1. a) Khi tham gia phản ứng hoá học, Xe chỉ thể hiện tính khử do cấu hình electron lớp ngoài cùng của nó đã bão hòa e, chỉ có thể nhường chứ không nhận e.

(1/4 điểm)

b) Các phương trình phản ứng:

$$XeF_2 + AsF_5 \rightarrow [XeF]^+[AsF_6]^-$$

(hoặc $[Xe_2F_3]^+[AsF_6]^-$ hoặc $[XeF]^+[As_2F_{11}]^-$)

$$XeF_6 + AsF_5 \rightarrow [XeF_5]^+[AsF_6]^-$$

(1/4 điểm)

c) Các phương trình thuỷ phân hoàn hoàn:

$$6XeF_4 + 12H_2O \rightarrow 4XeO_3 + 2Xe + 24HF$$

$$XeF_6 + 3H_2O \rightarrow XeO_3 + 6HF$$

(1/4 điểm)

d) Do trong XeF_6, các anion F^- tạo thành một lớp điện tích âm bao quanh nguyên tử Xe trung tâm, dẫn đến các phân tử XeF_6 đẩy nhau và làm yếu liên kết liên phân tử và dẫn tới giảm nhiệt độ nóng chảy.

(1/4 điểm)

2. a) Các hợp chất **A1 – A6** đều là các phức chất cacbonyl nên sử dụng qui tắc 18e để biện luận công thức của chúng. Phức chất **A1, A3, A5, A6** là phức chất trung hòa. Học sinh không cần biện luận mà viết luôn công thức của các chất vẫn cho đủ điểm.

Viết phương trình hóa học của các phản ứng xảy ra:

1- $2MnI_2 + 2Mg + 10CO \rightarrow [Mn_2CO_{10}]$ (**A1**) $+ MgI_2$

2- $[Mn_2CO_{10}] + 2Na \rightarrow 2Na[MnCO_5]$ (**A2**)

3- $Na[MnCO_5] + H_2O \rightarrow [Mn(CO)_5H]$ (**A3**) $+$ NaOH (**A4**)

4- $[Mn_2CO_{10}] + 2NO \rightarrow 2[Mn(CO)_4(NO)]$ (**A5**) $+ 2CO$

5- $[Mn_2CO_{10}] + 3NO \rightarrow 2[Mn(CO)(NO)_3]$ (**A6**) $+ 8CO$

(3/4 điểm)

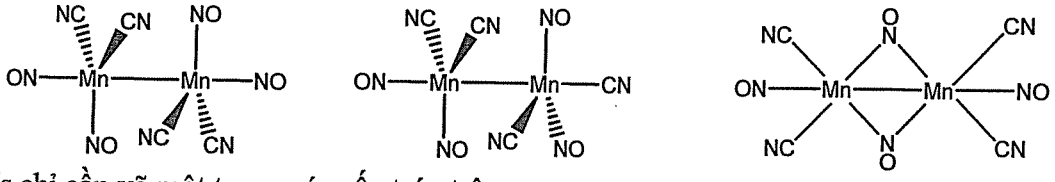
b) Do A7 không chứa nước, nên phối tử trong cầu nội dự đoán là CO, CN hoặc NO. Dự đoán nguyên tố còn lại là O, chiếm 13,05%. Từ hàm lượng các nguyên tố ta có:

$$K : Mn : C : N : O = \frac{31,84}{39} : \frac{22,45}{55} : \frac{9,80}{12} : \frac{22,86}{14} : \frac{13,05}{16} = 2:1:2:4:2.$$

Kết quả này ứng với công thức $K_2[Mn(CN)_2(NO)_2]$, nếu coi NO là phối tử trung hòa thì số oxi hóa của Mn = 0, tổng số electron là: 7 + 2.2 + 2.3 = 17(electron) (thiếu 1 electron và thuận từ). Do vậy, phân tử cần tạo thêm liên kết Mn-Mn để có đủ 18 e và thỏa mãn tính chất nghịch từ. Vậy chất **A7** là: $K_4[(NO)_2(CN)_2Mn\text{-}Mn(CN)_2(NO)_2]$.

(3/8 điểm)

Do $[(NO)_2(CN)_2Mn\text{-}Mn(CN)_2(NO)_2]^{4-}$ đẳng điện tử với $[Co_2CO_8]$, cấu trúc của nó có thể là:



Lưu ý: H/s chỉ cần vẽ một trong các cấu trúc trên.

(1/8 điểm)

3. Từ dữ kiện đề bài dự đoán **X**, **Y** là phức chất oxalat của Mn có số oxi hóa lớn hơn +2, khí **Z** là CO_2. Từ bảng số liệu tính ra mol của các chất/ion (có trong 100 gam chất) tương ứng là:

	n_{H_2O} (mmol)	n_{CO2} (mmol)	n_{KMnO4} (mmol)	n_{Mn} (mmol)	$\sum n_{oxalat}$
X	6,11	2,04	2,04	2,04	6,12
Y	5,55	5,54	1,108	2,77	5,54

(*) Tổng số mol oxalat có trong 1,00 gam mỗi chất = $n_{CO2}/2 + n_{KMnO4}.5/2$
Số mol nước kết tinh = $(1 - m)/18$

Từ phản ứng khử Mn^{+x} bởi oxalat tạo Mn^{2+} và CO_2, ta có:
Số mol e Mn^{+x} nhận = $n_{Mn}.(x\text{-}2)$
Số mol e oxalat nhường = $n_{oxalat} . 2 = n_{CO2}$
Đối với chất **X**: $2,04(x\text{-}2) = 2,04 \rightarrow x = 3 \rightarrow$ **X** là phức chất của Mn^{+3}.
Đối với chất **Y**: $2,77(x\text{-}2) = 5,54 \rightarrow x = 4 \rightarrow$ **Y** là phức chất của Mn^{+4}.

(1/4 điểm)

Trong chất **X**, tỉ lệ Mn^{3+}: $C_2O_4^{2-}$ = 1 : 3 phù hợp với công thức phức chất bát diện $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$
Tỉ lệ Mn^{3+}: H_2O = 1 : 3 → H có 3 phân tử H_2O kết tinh.

Giả thiết **X** là phức chất đơn nhân là: $M_X = \dfrac{1,00}{2,04.10^{-3}} = 490\ (đvC)$.

Trừ phần $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$ và khối lượng nước kết tinh, khối lượng còn lại là :
$490 - 55 - 88.3 - 18.3 = 117$ (đvC) ứng với $3K^+$

Vậy **X** là $K_3[Mn(C_2O_4)_3].3H_2O$

(1/4 điểm)

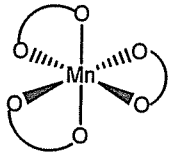
Trong chất **Y**, tỉ lệ Mn^{4+}: $C_2O_4^{2-}$: H_2O= 1 : 2 : 2

Giả thiết **Y** là phức chất đơn nhân, $M_Y = \dfrac{1,00}{2,77.10^{-3}} = 361\ (đvC)$.

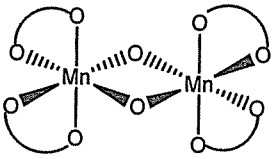
Trừ phần $Mn(C_2O_4)_2$ và nước kết tinh, khối lượng còn lại là:
$361 - 55 - 88.2 - 2.18 = 94$ (đvC), ứng với $2K^+$ và 1 O^{2-}
Công thức thỏa mãn điều kiện trung hòa điện tích là $K_2[Mn(C_2O_4)_2(O^{2-})].2H_2O$ Tuy nhiên công thức này chưa thỏa mãn cấu trúc bát diện. Do vậy, O^{2-} phải là phối tử cầu nối.
Vậy **Y** phải là phức chất hai nhân, công thức của **Y** là: $K_4[Mn_2(C_2O_4)_4(O^{2-})_2]\cdot 4H_2O$

(1/4 điểm)

Cấu trúc của **X** và **Y**:



H



I

Chú ý: H/s không cần phải vẽ các đồng phân quang học của **X** và **Y**.

(1/4 điểm)

Các phương trình phản ứng là:

- $KMnO_4 + 4H_2C_2O_4 + K_2C_2O_4 \rightarrow K_3[Mn(C_2O_4)_3].3H_2O$ (**X**) $+ 4CO_2 + H_2O$
- $2KMnO_4 + 6H_2C_2O_4 + K_2C_2O_4 \rightarrow K_4[Mn_2(C_2O_4)_4(O)_2].4H_2O$ (**Y**) $+ 6CO_2 + 2H_2O$
- $2K_3[Mn(C_2O_4)_3] + 5H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 5H_2C_2O_4 + 2CO_2$ (**Z**)
- $K_4[Mn_2(C_2O_4)_4(O)_2] + 4H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 2H_2C_2O_4 + 4CO_2$ (**Z**)$+ 2H_2O$

Phản ứng chuẩn độ:

- $2MnO_4^- + 16H^+ + 5C_2O_4^{2-} \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$
- Mn^{2+} + EDTA $\rightarrow Mn(Y)^{2-}$ (H/s viết dạng nào cũng được)

(1/4 điểm)

Câu VI *(2,5 điểm)*

Fulleren C_{60} có cấu trúc khối cầu, kết tinh kiểu lập phương tâm diện. C_{60} tạo với kim loại kiềm hợp chất có bản chất ion hoặc hợp chất vừa có tính ion, vừa có tính xâm nhập. Tinh thể các hợp chất này đều có khung cấu trúc giống như tinh thể C_{60}, trong đó ion hoặc nguyên tử kim loại kiềm chiếm các vị trí hốc trống bát diện và tứ diện tạo bởi các anion fullerenua.

1. Khi C_{60} phản ứng với Na tạo thành hợp chất ion **A1**. Tinh thể **A1** có khối lượng riêng là 1,788 $g.cm^{-3}$. Giản đồ nhiễu xạ tia X cho biết tinh thể **A1** có thông số mạng a = 14,17 Å.

a) Xác định công thức của **A1**.

b) Dựa vào giá trị r_{Na^+}, dự đoán vị trí bền nhất của Na^+ trong **A1**. Biết r_{Na^+} = 1,06 Å.

c) Tính độ đặc khít của **A1** với giả thiết ion fullerenua có cấu trúc khối cầu.

2. Khi C_{60} phản ứng với với lượng dư Na tạo nên hợp chất vừa có tính ion vừa có tính xâm nhập **A2** có công thức Na_6C_{60}. Trong tinh thể **A2**, điện tích thực của fullerenua chỉ là -2, tất cả Na chỉ chuyển một phần electron sang C_{60} nhưng với mức độ khác nhau. Như vậy, Na trong **A2** vừa có tính chất ion, vừa có tính chất kim loại và được kí hiệu là Na^{T+}, Na^{O+} (T, O có giá trị khác nhau tùy theo vị trí trong tinh thể và đều nhỏ hơn 1). Trong tinh thể **A2**, mỗi hốc tứ diện có 1 ion Na^{T+}; mỗi hốc bát diện có 4 ion Na^{O+} tiếp xúc với nhau và nằm trên 4 đỉnh của một tứ diện đều. Giả thiết ion C_{60}^{2-} có cấu trúc khối cầu, kích thước giống với fullerenua ở **A1**, tiếp xúc với các ion Na^{T+}, Na^{O+}.

a) Xác định thông số mạng a (theo Å) của **A2**. Biết rằng **A2** có khối lượng riêng D = 1,917 $g.cm^{-3}$.

b) Tính bán kính của Na^{T+} và Na^{O+} trong **A2.**

c) Dựa vào giá trị bán kính của Na^{T+} và Na^{O+}, hãy so sánh điện tích của chúng.

d) Giải thích tại sao nếu tinh thể **A2** chỉ có tính ion (toàn bộ Na là Na^+) thì không bền.

Hướng dẫn chấm

1. a) Gọi công thức của A1 là Na_xC_{60}. Trong một ô mạng cơ sở **A1** có 4 phân tử Na_xC_{60}, khối lượng riêng của nó là:

$$D = \frac{M_{cell}}{V_{cell}.N_A} = \frac{4.x.23 + 4.12.60}{(14,17.10^{-8})^3.6,0221.10^{23}} = 1,788\ g.cm^{-3}$$

Giải phương trình trên ta có x = 2, vậy công thức của **A1** là Na_2C_{60}.

(1/4 điểm)

b) Để biết sự phân bố của Na^+ cần so sánh kích thước của nó với các hốc bát diện và tứ diện.

Ta có $2r_{C_{60}^{2-}} = \frac{a\sqrt{2}}{2} \Rightarrow r_{C_{60}^{2-}} = 5,010$ Å

(Nếu học sinh tính $r_{C_{60}^{2-}} = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r_{Na^+}$ *thì không được điểm).*

+ Với hốc bát diện, ta có : $2r_O + 2r_{C_{60}^{2-}} = a \Rightarrow r_O = a/2 - r_{C_{60}^{2-}} = 2,075\,Å$

+ Với hốc tứ diện, ta có : $2r_T + 2r_{C_{60}^{2-}} = \frac{a\sqrt{3}}{2} \Rightarrow r_T = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r_{C_{60}^{2-}} = 1,126\,Å$

(1/4 điểm)

Do $r_{Na^+} = 1,06\,Å$ nhỏ hơn nhiều kích thước của hốc bát diện và xấp xỉ với kích thước của hốc tứ diện nên Na^+ sẽ chiếm vị trí hốc tứ diện. Trong ô mạng cơ sở có tất cả 8 hốc tứ diện phù hợp với 8 ion Na^+ nên chúng sẽ chiếm tất cả các vị trí hốc tứ diện.

(1/4 điểm)

c) Độ đặc khít của Na_2C_{60} là:

$$\frac{4V_{C_{60}^{-2}} + 8V_{Na^+}}{V_{cell}} = \frac{4\left(\frac{4}{3}\pi r_{C_{60}^{-2}}^3\right) + 8\left(\frac{4}{3}\pi r_{Na^+}^3\right)}{V_{cell}} = \frac{4\left(\frac{4}{3}\pi.5,010^3\right) + 8\left(\frac{4}{3}\pi.1,06^3\right)}{14,17^3} = 0,755 \text{ hay } 75,5\%.$$

(1/4 điểm)

6.2. a) Thể tích ô mạng cơ sở là:

$$V_{cell} = a^3 = \frac{M_{cell}}{\mathrm{d}.N_A} = \frac{4(6.23 + 60.12)}{1,917.6,0221.10^{23}} = 2,973.10^{-21}\,cm^3$$

$$\Rightarrow a = 1,438.10^{-7}\,(\text{cm}) = 14,38\ \text{Å}.$$

(1/4 điểm)

b)

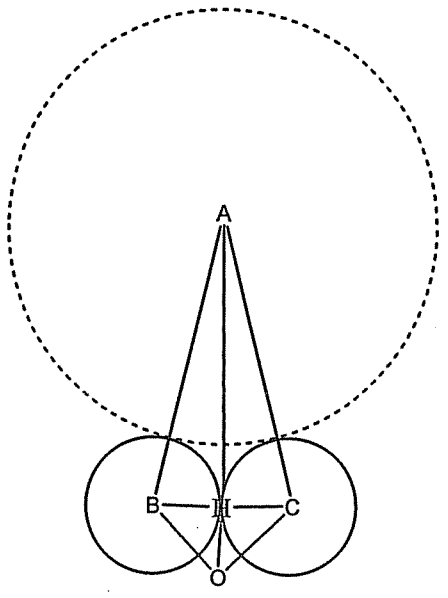
+ Tại hốc tứ diện ta có:

$$2r_{Na^{T+}} + 2r_{C_{60}^{2-}} = \frac{a\sqrt{3}}{2} \Rightarrow r_{Na^{T+}} = \frac{a\sqrt{3}}{4} - r_{C_{60}^{2-}} = \frac{14,38.\sqrt{3}}{4} - 5,010 = 1,217\ \text{Å}.$$

(1/4 điểm)

+ Tại hốc bát diện, do tứ diện $(Na^{O+})_4$ nằm tiếp xúc với bát diện C_{60}^{2-}. Bốn Na^{x+} nằm trên bốn đỉnh chéo nhau của một hình lập phương có cạnh là b, sáu ion C_{60}^{2-} sẽ tiếp xúc với $(Na^{x+})_4$ theo hướng vuông góc với sáu mặt của hình lập phương. Tâm của hình lập phương cạnh b sẽ trùng với trung điểm của cạnh ô mạng cơ sở.

Hình dưới mô tả mặt cắt vuông góc với một mặt của hình lập phương cạnh b và đi qua đường chéo mặt của nó. Trong đó, đường tròn to là ion C_{60}^{2-}, đường tròn nhỏ là ion Na^{O+}, A và O là đỉnh và trung điểm của cạnh ô mạng cơ sở.



$$AB = r_{Na^{x+}} + r_{C_{60}^{2-}}$$

$$BH = r_{Na^{x+}} = \frac{b\sqrt{2}}{2}$$

$$OH = \frac{b}{2}$$

$$AO = \frac{a}{2}$$

(1/4 điểm)

Ta có các mối liên hệ sau:

$$\begin{cases} 2r_{Na^{O+}} = b\sqrt{2} \\ \sqrt{\left(r_{Na^{O+}} + r_{C_{60}^{2-}}\right)^2 - \left(r_{Na^{O+}}\right)^2} + \dfrac{b}{2} = \dfrac{a}{2} \end{cases}$$

Hay

$$\sqrt{\left(r_{Na^{O+}} + r_{C_{60}^{2-}}\right)^2 - \left(r_{Na^{O+}}\right)^2} + \frac{r_{Na^{O+}}}{\sqrt{2}} = \frac{a}{2}$$

$$\sqrt{\left(r_{Na^{O+}} + 5{,}010\right)^2 - \left(r_{Na^{O+}}\right)^2} + \frac{r_{Na^{O+}}}{\sqrt{2}} = \frac{14{,}38}{2}$$

Giải phương trình ta có: $r_{Na^{O+}} = 1{,}363$ Å.

(1/4 điểm)

c) Từ các giá trị tính toán ta thấy: $r_{Na^{T+}} < r_{Na^{O+}}$ nên có thể kết luận Na ở vị trí hốc tứ diện bị ion hóa nhiều hơn, hay có điện tích lớn hơn hơn so với Na ở vị trí hốc bát diện.

(1/4 điểm)

d) Tinh thể **A2** không bền do các ion Na^+ ở hốc bát diện sẽ đẩy nhau.

(1/4 điểm)

Câu VII *(3,5 điểm)*

Phân lân là nguồn cung cấp photpho (nguyên tố dinh dưỡng cần thiết) chủ yếu cho cây trồng dưới dạng photphat như superphotphat đơn, superphotphat kép, amophot,... Tuy nhiên, việc bón quá nhiều phân lân sẽ dẫn đến dư thừa photpho trong đất và nước, gây nên một số hậu quả không mong muốn.

1. Hàm lượng photphat trong mẫu có thể được xác định theo phương pháp chuẩn độ gián tiếp. Nguyên tắc như sau: đầu tiên cho một lượng dư, chính xác dung dịch Mg^{2+} vào dung dịch mẫu cần phân tích (đã được thêm dung dịch đệm amoni/amoniac) để kết tủa hoàn toàn ion photphat dưới dạng $MgNH_4PO_4$. Lọc tách kết tủa rồi chuẩn độ lượng dư Mg^{2+} bằng phương pháp chuẩn độ tạo phức.

Để xác định hàm lượng photpho trong một mẫu phân lân điamophot ($(NH_4)_2HPO_4$ có lẫn tạp chất trơ), tiến hành thí nghiệm theo qui trình gồm các bước sau:

(*1*) Cân chính xác 1,280 gam mẫu phân lân dạng bột rồi hòa tan hoàn toàn vào nước, thu được 100,0 mL dung dịch **X**.

(*2*) Chuẩn bị dung dịch đệm **Y** bằng cách cho 12,787 gam NH_4Cl vào bình định mức 100 mL; thêm tiếp 25,80 mL dung dịch NH_3 nồng độ 25,0% (khối lượng riêng $D = 0{,}910$ g.mL^{-1}) rồi thêm nước cất đến vạch mức.

(*3*) Lấy chính xác 10,00 mL dung dịch **X** cho vào cốc thủy tinh, thêm 5,00 mL dung dịch đệm **Y**, thêm tiếp 10,00 mL dung dịch $Mg(NO_3)_2$ 0,125 M, lắc để phản ứng xảy ra hoàn toàn, lọc tách kết tủa.

(*4*) Toàn bộ phần nước lọc thu được ở bước (*3*) được chuyển vào bình tam giác, thêm một lượng nhỏ chỉ thị eriocrom đen T (H_3In), điều chỉnh pH của dung dịch đến 9,0 rồi chuẩn độ bằng dung dịch EDTA (Na_2H_2Y) 0,0250 M đến khi đổi màu chỉ thị thì hết 12,50 mL.

a) Tính pH của dung dịch **Y**.

b) Viết các phương trình phản ứng trong qui trình phân tích trên. Cho biết tại điểm kết thúc chuẩn độ trong thí nghiệm ở bước (*4*), màu của dung dịch thay đổi như thế nào?

c) Chứng minh rằng toàn bộ photphat đã được kết tủa ở bước (*3*). Biết rằng lượng photphat được coi là kết tủa hoàn toàn nếu 99,9% lượng photphat đã đi vào kết tủa. Tính hàm lượng phần trăm photpho qui về P_2O_5 trong mẫu phân lân nói trên.

2. Để xử lí lượng photpho dư thừa (ở dạng photphat) trong nước thải nông nghiệp, có thể dùng vôi sống (CaO) để kết tủa photphat. Mẫu nước thải nông nghiệp **Z** có tổng nồng độ các dạng photphat là $1{,}50.10^{-3}$ M và có pH là 7,50. Để xử lí mẫu nước thải **Z**, cho 128,8 g CaO vào 1,00 m^3 nước thải **Z**, khuấy đều. Sau khi các phản ứng xảy ra hoàn toàn, thu được hỗn hợp **T**.

a) Kết tủa nào được tạo thành từ hỗn hợp T? Giải thích. Giả thiết không có sự đồng kết tủa (cộng kết); chỉ xảy ra các phản ứng giữa CaO với nước và các dạng của photphat; pH = 7,50 của dung dịch **Z** chỉ gây ra bởi các dạng của photphat.

b) Tính hàm lượng phần trăm photpho đã được xử lí trong điều kiện nói trên.

c) Trước khi xả nước thải (sau giai đoạn xử lí ở trên) ra môi trường thì cần điều chỉnh để giảm pH. Để không quá 1% lượng photphat tan trở lại dung dịch thì giá trị pH thấp nhất sau khi điều chỉnh là bao nhiêu?

Cho biết: $pK_{ai}(H_3PO_4)$ = 2,15; 7,21; 12,32; $pK_a(NH_4^+)$ = 9,24; $pK_{ai}(H_4Y)$ = 2,00; 2,67; 6,16; 10,26; $^*\beta(Mg(OH)^+) = 10^{-12,80}$; $^*\beta(Ca(OH)^+) = 10^{-12,60}$; $pK_S(MgNH_4PO_4)$ = 12,60; $pK_S(CaHPO_4)$ = 6,58; $pK_S(Ca_3(PO_4)_2)$ = 28,92; $pK_S(Mg(OH)_2)$ = 10,90; $\beta(MgY^{2-}) = 10^{8,69}$; $\beta(MgIn^-) = 10^{7,00}$.

H_3In có pK_{a2} = 6,30; pK_{a3} = 11,60. Màu của các dạng chỉ thị: H_2In^- đỏ; HIn^{2-} xanh; In^{3-} da cam. Phức $MgIn^-$ có màu đỏ vang.

Hướng dẫn chấm

1. a) Dung dịch đệm **Y** có:

$$C(NH_4^+) = \frac{12,787}{53,5\times 0,10} = 2,390 \text{ (M)}.$$

$$C(NH_3) = \frac{25,80,91\times 25}{17\times 100\times 0,10} = 3,453 \text{ (M)}.$$

$$pH = pK_a + \lg\frac{C_b}{C_a} = 9,24 + \lg\frac{3,453}{2,390} = 9,40.$$ (thỏa mãn điều kiện C_a, $C_b >> [OH^-]$).

(1/4 điểm)

b) Phản ứng trong thí nghiệm:

Bước (3):

$Mg^{2+} + NH_3 + HPO_4^{2-} \rightarrow MgNH_4PO_4$

Hoặc: $Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-} \rightarrow MgNH_4PO_4$

Bước (4): $Mg^{2+} + HIn^{2-} + NH_3 \rightarrow MgIn^- + NH_4^+$

$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} + 2NH_3 \rightarrow MgY^{2-} + 2NH_4^+$

$MgIn^- + H_2Y^{2-} + NH_3 \rightarrow MgY^{2-} + HIn^{2-} + NH_4^+$

(3/8 điểm)

Chú ý: Nếu thí sinh viết được dạng chính của EDTA (Y^{4-}) và của chỉ thị (In^{3-}) thì vẫn cho đủ số điểm.

Tại điểm kết thúc chuẩn độ trong bước (*4*) thì dung dịch chuyển từ màu đỏ vang (của phức $MgIn^-$) sang màu xanh (của chỉ thị ở dạng HIn^{2-}).

(1/8 điểm)

Chú ý: Nếu thí sinh viết được dạng chính của EDTA (Y^{4-}) và của chỉ thị (In^{3-}) thì vẫn cho đủ số điểm.

c) Giả sử photphat được kết tủa hoàn toàn ở bước (*3*).

Tính với 10,00 mL dung dịch **X**:

$$n(Mg^{2+}) = n(PO_4^{3-}) + n(EDTA)$$

$$\Rightarrow n(PO_4^{3-}) = n(Mg^{2+}) - n(EDTA) = 10.10^{-3}.0,125 - 12,5.10^{-3}.0,025 = 9,375.10^{-4} \text{ (mol)}.$$

Sau khi cho thêm 10,00 mL dung dịch $Mg(NO_3)_2$ 0,1250 M:

$$C(Mg^{2+}) = \frac{10\times 0,125}{10+5+10} = 0,05 \text{ (M)}.$$

$$C(HPO_4^{2-}) = \frac{10\times 9,375.10^{-2}}{10+5+10} = 3,750.10^{-2} \text{ (M)}.$$

$$C(NH_3) = \frac{5\times 3,453}{10+5+10} = 0,6906 \text{ (M)}.$$

$$C(NH_4^+) = \frac{5\times 2,390+10\times 2\times 9,375.10^{-2}}{10+5+10} = 0,5530 \text{ (M)}.$$

(1/4 điểm)

	Mg^{2+}	+ NH_3	+ HPO_4^{2-} →	$MgNH_4PO_4$
C	$3,750.10^{-2}$	$3,750.10^{-2}$	$3,750.10^{-2}$	

Sau phản ứng, dung dịch thu được gồm:
NH_3: 0,6531 (M); NH_4^+: 0,5530 M; Mg^{2+}: 0,0125 (M).
→ pH = 9,31.
Kiểm tra không có kết tủa $Mg(OH)_2$: $[Mg^{2+}].[OH^-]^2 = 0,0125.10^{-11,28} < K_S(Mg(OH)_2) = 10^{-10,90}$.
Do vậy không có kết tủa $Mg(OH)_2$.

(1/4 điểm)

Xét tại pH = 9,31, ta có:

	$MgNH_4PO_4 \rightleftharpoons$	Mg^{2+}	+ NH_4^+	+ PO_4^{3-}	$K_S = 10^{-12,60}$
[ ]		$(x+0,0125).\alpha_1$	$(1,2061+x)\alpha_2$	$x.\alpha_3$	

$$\alpha_1 = \frac{h}{*\beta(MgOH^+) + h} = 1;$$

$$\alpha_2 = \frac{h}{K_a(NH_4^+) + h} = 0,4598;$$

$$\alpha_3 = \frac{K_{a2}K_{a3}}{K_{a2}K_{a3} + hK_{a2} + h^2} = 9,686.10^{-4};$$

Giải phương trình:
$x.(x+0,0125).(1,2061+x).\alpha_1.\alpha_2.\alpha_3 = 10^{-12,60} \rightarrow x = 3,74.10^{-8}$ M.

Phần trăm các dạng photphat còn lại trong dung dịch là: $\frac{3,74.10^{-8}}{3,750.10^{-2}}.100\% = 9,97.10^{-5}(\%)$.

Như vậy, lượng photphat đi vào kết tủa > 99,9%, nên photphat đã kết tủa hoàn toàn.

(1/4 điểm)

Chú ý: Nếu học sinh không kể đến lượng amoni trong $(NH_4)_2HPO_4$ ban đầu thì cho ½ số điểm.

* Hàm lượng photpho qui đổi về P_2O_5 là:

$$\frac{9,375.10^{-4} \times 10}{2 \times 1,280} \times 142 \times 100\% = 52,00(\%).$$

(1/4 điểm)

2. a) Mẫu nước có tổng nồng độ photphat là $1,500.10^{-3}$ M và pH = 7,50.
- Tính được: $C\left(H_2PO_4^{2-}\right) = 5,085.10^{-4}$ (M); $C\left(HPO_4^{2-}\right) = 9,915.10^{-4}$ (M).

Khi hòa tan CaO:

$CaO + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$

$C(Ca(OH)_2) = 2,30.10^{-3}$ (M).

$H_2PO_4^- + OH^- \rightarrow HPO_4^{2-} + H_2O$

$HPO_4^{2-} + OH^- \rightarrow PO_4^{3-} + H_2O$

Thành phần giới hạn của dung dịch: Ca^{2+}: $2,30.10^{-3}$ M; OH^-: $2,592.10^{-3}$ M; PO_4^{3-}: $1,50.10^{-3}$ M.

(1/4 điểm)

Cân bằng quyết định pH là:

	PO_4^{3-} +	$H_2O \rightleftharpoons$	HPO_4^{2-} +	OH^-	$K_b = 10^{-1,68}$ (1)
[ ]	$(1,50.10^{-3} - x)$		x	$(2,592.10^{-3} + x)$	

Tính được $x = 1,266.10^{-3}$ M.
→ $[HPO_4^{2-}] = 1,266.10^{-3}$ M; $[PO_4^{3-}] = 2,34.10^{-4}$ M; $[OH^-] = 3,86.10^{-3}$ M.
→ $[H^+] = 2,59.10^{-12}$ (M) → $[Ca^{2+}] = 2,30.10^{-3}.\alpha(Ca^{2+}) = 2,097.10^{-3}$ (M).

Kiểm tra điều kiện xuất hiện kết tủa:

Nồng độ Ca^{2+} để bắt đầu xuất hiện hết tủa $Ca_3(PO_4)_2$ là:

$$[Ca^{2+}]_1 = \sqrt[3]{\frac{K_S}{[PO_4^{3-}]^2}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-28,92}}{(2,34.10^{-4})^2}} = 6,033.10^{-8}\ (M) < 2,097.10^{-3}\ (M).$$

Nồng độ Ca^{2+} để bắt đầu xuất hiện hết tủa $CaHPO_4$ là:

$$[Ca^{2+}]_2 = \frac{K_S}{[HPO_4^{2-}]} = \frac{10^{-6,58}}{1,266.10^{-3}} = 2,078.10^{-4}\ (M) < 2,097.10^{-3}\ (M).$$

(1/4 điểm)

Như vậy có khả năng xuất hiện cả 2 kết tủa, nhưng do $[Ca^{2+}]_1 < [Ca^{2+}]_2$ nên $Ca_3(PO_4)_2$ kết tủa trước.

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

PO_4^{3-} đi vào kết tủa với Ca^{2+}, nồng độ ion PO_4^{3-} giảm thì cân bằng (1) dịch chuyển theo chiều ngược lại, do vậy chỉ tạo ra kết tủa $Ca_3(PO_4)_2$.

(1/4 điểm)

b) Thành phần giới hạn của dung dịch: Ca^{2+}: 5.10^{-5} M; OH^-: $2,592.10^{-3}$ M; (chứa kết tủa $Ca_3(PO_4)_2$).

Xét cân bằng phân li của kết tủa:

$$Ca_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-} \qquad K_S(Ca_3(PO_4)_2) = 10^{-28,92}$$

[ ] $(5.10^{-5} + 3x).\alpha_4$ $2x.\alpha_5$

Giả sử phân li của $Ca_3(PO_4)_2$ không làm thay đổi pH của dung dịch.

Tính được $\alpha_4 = 0,939$; $\alpha_5 = 0,1104$.

Giải phương trình: $\{(5.10^{-5} + 3x).\alpha_4\}^3.\{2x.\alpha_5\}^2 = 10^{-28,92} \rightarrow 2x = 9,763.10^{-8}$ M.

Hàm lượng photphat dư trong dung dịch là: $\frac{9,763.10^{-8}}{1,5.10^{-3}}.100(\%) = 6,51.10^{-3}(\%)$.

Vậy phần trăm photpho đã bị xử lí là ≈ 100%.

(2/4 điểm)

c) Xét cân bằng hòa tan kết tủa photphat tại pH sau khi điều chỉnh:

$$Ca_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-} \qquad K_S(Ca_3(PO_4)_2) = 10^{-28,92}$$

[ ] $(5.10^{-5} + 3y).\alpha_6$ $2y.\alpha_7$

Với $2y$ là tổng nồng độ các dạng tồn tại của photphat. Xét giá trị pH của dung dịch để photpho tan ngược lại vào là 1%, thì $2y = 1,500.10^{-5}$ (M).

(1/4 điểm)

Ta có:

$$K_S = [Ca^{2+}]^3.[PO_4^{3-}] = (5.10^{-5} + 3y)^3.(\frac{h}{{}^*\beta + h})^3.(2y)^2(\frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{h^3 + K_{a1}h^2 + K_{a1}K_{a2}h + K_{a1}K_{a2}K_{a3}})^2 = 10^{-28,92}$$

Giả sử $h >> {}^*\beta$; $h << K_{a1}$ và $h >> K_{a3}$.

$$K_S = (5.10^{-5} + 2,25.10^{-5})^3.(1,50.10^{-5})^2(\frac{K_{a2}K_{a3}}{h^2 + K_{a2}h})^2 = 10^{-28,92}.$$

$\rightarrow h = 1,25.10^{-9}$ (M).

Thỏa mãn điều kiện giả sử. Vậy pH = 8,90.

(1/4 điểm)