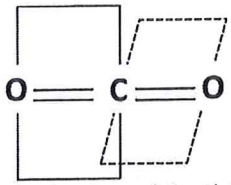
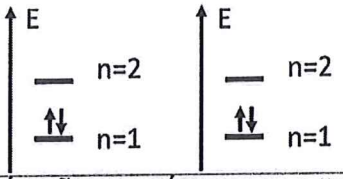
BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

ĐÁP ÁN
Đề thi chính thức

KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA
TRUNG HỌC PHỔ THÔNG
NĂM HỌC 2024 – 2025

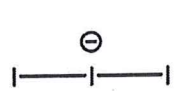
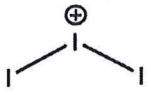
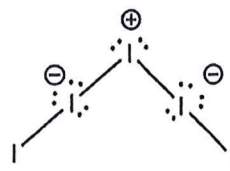
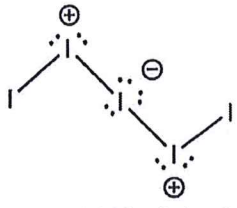
Môn: **Hóa học**
Ngày thi: 25/12/2024
Đáp án gồm 08 trang

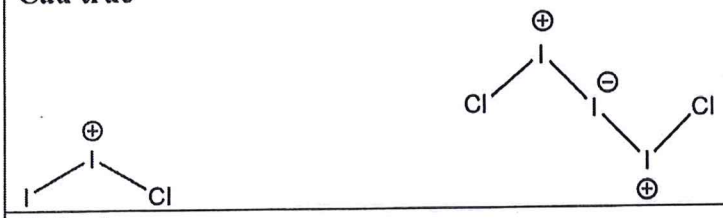
Câu	Ý	Nội dung	Điểm
I *(3,0 điểm)*	*1*		*1,25*
		a) Phân tử CO_2 có 2 liên kết đôi C=O chứa hai liên kết π nằm trong hai mặt phẳng vuông góc với nhau:  Áp dụng mô hình hạt chuyển động tự do trong hộp thế một chiều cho 4 electron π (tham gia vào hình thành 2 liên kết đôi) của CO_2: 4 electron chuyển động trên hai hộp thế một chiều vuông góc với nhau, mỗi hộp thế có 2 electron. Giản đồ năng lượng và sơ đồ điền electron: 	
		b) Chiều rộng của một hộp thế (mỗi hộp thế chỉ chứa 1 liên kết đôi): $L = 1 \times d_{CO}$ Tổng năng lượng của 4 electron π của phân tử CO_2 ở trạng thái cơ bản: $E_{e-\pi} = 2\times2\times E_1 = 4\times E_1$, với E_1 là năng lượng ứng với n = 1: $E_1 = \dfrac{1^2\times\left(6,626\times10^{-34}\right)^2}{8\times9,10\times10^{-31}\times\left(1,162\times10^{-10}\right)^2} = 4,465\times10^{-18}\ \text{J} \Rightarrow E_{e-\pi} = 1,786\times10^{-17}\ \text{J}$	
	2		*1,25*
		a) Cấu hình electron của CO_2 và CO_2^- theo giản đồ MO đã cho ở hình 1.1: CO_2: $(2s_a2s_b)^4\ (\sigma_s)^2(\sigma_z)^2(\pi_x\pi_y)^4(\pi_x^n\pi_y^n)^4$ CO_2^-: $(2s_a2s_b)^4\ (\sigma_s)^2(\sigma_z)^2(\pi_x\pi_y)^4(\pi_x^n\pi_y^n)^4(\pi_x^*\pi_y^*)^1$ Khi CO_2 nhận thêm 1 electron để tạo thành CO_2^-, electron được điền vào MO phản liên kết ⇒ bậc liên kết C–O giảm ⇒ độ dài liên kết tăng ⇒ d_{CO} trong CO_2^- > d_{CO} trong CO_2	
		b) Từ giản đồ MO đã cho của CO_2, nhận thấy: HOMO là các MO không liên kết π_x^n và π_y^n, có năng lượng bằng với năng lượng các AO 2p của các nguyên tử O_a và O_b ⇒ các MO này tạo ra từ (các) AO 2p của 2 nguyên tử O, nhưng các AO không tương tác để tạo MO liên kết hay phản liên kết ⇒ HOMO là **MO-3**. LUMO của CO_2 là các MO π_x^* và π_y^* tạo ra từ sự tổ hợp AO 2p của C và 2 nguyên tử O. Vì là MO phản liên kết nên phải là tổ hợp trái dấu của các AO ⇒ LUMO là **MO-4**. *MO-1 là MO π_x hoặc π_y do có sự tổ hợp cùng dấu của các AO 2p của C, O_a và O_b; các MO: MO-2; MO-5, MO-6 không phải là MO π mà là các MO σ, do các thùy của chúng nằm trên trục liên kết.*	
	3		*0,50*
		- Đốt cháy 1 tấn CH_4: $n(CH_4) = 1000/16 = 62,5$ kmol	

		$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ Số mol CO_2 tạo thành: $n(CO_2) = n(CH_4) = 62,5$ kmol $\Rightarrow$ khối lượng $CO_2 = 62,5 \times 44 = 2750$ kg = 2,75 tấn. - Ảnh hưởng của việc thải trực tiếp 1,0 tấn CH_4 so với đốt hoàn toàn tạo ra 2,75 tấn CO_2: $\frac{m(CH_4)\times GWP(CH_4)}{m(CO_2)\times GWP(CO_2)} = \frac{1,0\times 25,0}{2,75\times 1} = 9,09$	
Tổng điểm câu I			**3,0**
II (*3,5 điểm*)	*1*		***2,5***
		a) *i*) Ở 450 K: $\Delta_r G^o = \Delta_r H^o - T\Delta_r S^o = -RT\ln K_P = -8,314\times 450\times \ln 2,24 = -3,017$ kJ mol^{-1} < 0 Biến thiên số mol khí của phản ứng: $\Delta n = 2-(3+1) = -2 < 0 \Rightarrow \Delta_r S^o < 0$ Để $\Delta_r G^o < 0$ thì $\Delta_r H^o < 0$, tức là phản ứng tỏa nhiệt $\Rightarrow$ khi tăng nhiệt độ, cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch $\Rightarrow$ lượng NH_3 giảm. *ii*) Khi thêm 1 mol khí Ar vào hệ, áp suất ngoài không đổi, áp suất trong hệ tăng, đẩy piston dịch chuyển đến cân bằng với áp suất ngoài $\Rightarrow$ thể tích của hệ (V) tăng lên. Các khí lí tưởng: $P = \frac{nRT}{V} \Rightarrow K_P = \frac{(n(NH_3))^2}{n(N_2)(n(H_2))^3}\left(\frac{V}{RT}\right)^2 = K_n\left(\frac{V}{RT}\right)^2$ Vì K_P không đổi (do T không đổi), khi V tăng thì K_n giảm $\Rightarrow$ lượng NH_3 giảm.	
		b) Khi trộn N_2, H_2 theo tỉ lệ số mol 1 : 3 (theo hệ số tỉ lượng), ở trạng thái cân bằng: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ x (atm) $\quad 3x$ (atm) $\quad 50$ (atm) $K_P = \frac{(P_{NH_3}/P^o)^2}{(P_{N_2}/P^o)\times(P_{H_2}/P^o)^3} = \frac{(50)^2}{x(3x)^3} = 1,0\times 10^{-4} \Rightarrow x = 31,02$ atm (*để đơn giản, trong các biểu thức K_P biểu diễn dưới đây, không ghi P^o*) Áp suất tổng của hệ: $P_1 = 31,02 + 31,02\times 3 + 50 = 174,08$ atm Nếu khi hệ đạt cân bằng, tỉ lệ N_2, H_2 là 1 : 6 và áp suất NH_3 vẫn là 50 atm: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ y (atm) $\quad 6y$ (atm) $\quad 50$ (atm) $K_P = \frac{(50)^2}{y(6y)^3} = 1,0\times 10^{-4} \Rightarrow y = 18,44$ atm. Áp suất tổng của hệ: $P_2 = 18,44 + 18,44\times 6 + 50 = 179,08$ atm $> P_1 \Rightarrow$ nhận định của học sinh là sai.	
		c) Áp suất của N_2 là 1 atm, của H_2 là 3 atm. $N_2(g) \rightleftharpoons 2N(g)$ $\quad K_P = 7,94\times 10^{-44}$ $(1-x) \quad 2x$ $K_P = \frac{(2x)^2}{(1-x)} = 7,94\times 10^{-44} \Rightarrow 2x = P_N = 2,82\times 10^{-22}$ atm Nồng độ N(g) (tiểu phân L^{-1}): $C_N = \frac{n}{V}\times N_A = \frac{P}{RT}\times N_A = \frac{2,82\times 10^{-22}}{0,082\times 1000}\times 6,022\times 10^{23} = 2,07$ Tương tự, tính được nồng độ H(g) (tiểu phân L^{-1}): $H_2(g) \rightleftharpoons 2H(g)$ $\quad K_P = 5,01\times 10^{-18}$ $(3-y) \quad 2y$	

		$K_p = \frac{(2y)^2}{(3-y)} = 5,01\times10^{-18} \Rightarrow 2y = P_H = 3,88\times10^{-9}$ atm $C_H = \frac{n}{V}\times N_A = \frac{P}{RT}\times N_A = \frac{3,88\times10^{-9}}{0,082\times1000}\times6,02\times10^{23} = 2,85\times10^{13}$ (nguyên tử L^{-1}) Vì nồng độ N(*g*), chỉ có 2,07 (nguyên tử L^{-1}) nên khả năng va chạm giữa các nguyên tử H với các phân tử N_2 sẽ cao hơn rất nhiều so với va chạm giữa N với H_2 $\Rightarrow$ bước (2.4b) sẽ ưu tiên hơn về phương diện động học.	
	2		***1,0***
		a) $2NH_3(g) + H_2SO_4(aq) \rightarrow (NH_4)_2SO_4(aq)$ Lượng nhiệt tỏa ra khi tạo thành 1 mol $(NH_4)_2SO_4$ trong dung dịch ở 25 °C bao gồm lượng nhiệt tỏa ra của quá trình làm nguội $NH_3(g)$ và nhiệt tỏa ra của phản ứng xảy ra trong dung dịch: Để tạo ra 1 mol $(NH_4)_2SO_4$ (*aq*) ở 25 °C cần 2 mol $NH_3(g)$ ở 25 °C. Lượng nhiệt tỏa ra khi 2 mol $NH_3(g)$ làm nguội từ 75 °C xuống 25 °C là: $\Delta H^o = \int_{348}^{298} nC_p dT = 2\times35,1\times(298-348) = -3,51$ kJ Lượng nhiệt tỏa ra khi tạo thành 1 mol $(NH_4)_2SO_4$ từ sự hấp thụ NH_3 (g) của H_2SO_4 (aq): $\Delta_r H^o_{298} = \Delta_f H^o_{298}((NH_4)_2SO_4, aq) - \Delta_f H^o_{298}(H_2SO_4, aq) - 2\Delta_f H^o_{298}(NH_3, g)$ $= -1174,3 - (-909,3) - 2(-45,9) = -173,20$ kJ mol^{-1} Lượng nhiệt tỏa ra khi tạo thành 1 mol $(NH_4)_2SO_4(aq) = -173,20 - 3,51 = -176,71$ kJ	
		b) Tháp phản ứng không trao đổi nhiệt $\Rightarrow$ toàn bộ lượng nhiệt tỏa ra khi tạo thành $(NH_4)_2SO_4$ dùng để làm nóng dung dịch. Vì nồng độ dung dịch $(NH_4)_2SO_4$ là 1% về số mol, nên nếu một dung dịch sản phẩm chứa 1,0 mol $(NH_4)_2SO_4$ và 99,0 mol H_2O sẽ nhận lượng nhiệt tỏa ra khi tạo thành 1,0 mol $(NH_4)_2SO_4$ là 176,71 kJ (dung dịch chứa *x* mol $(NH_4)_2SO_4$ sẽ nhận lượng nhiệt là 176,71*x* kJ) $n(NH_4)_2SO_4) = 1,0$ mol; $n(H_2O) = 99,0$ mol Khối lượng dung dịch: $m = 1,0\times132,0 + 99,0\times18,0 = 1914,0$ gam Lượng nhiệt tỏa ra trong quá trình tạo thành 1 mol $(NH_4)_2SO_4$ là 176,71 kJ sẽ làm nóng dung dịch từ nhiệt độ 298 K (25 °C) lên nhiệt độ T_2: $176,71\times10^3 = 4,184\times1914\times(T_2 - 298) \Rightarrow T_2 = 320,1$ °C.	
	Tổng điểm câu II		**3,50**
III (*2,5 điểm*)	**1**		***0,5***
		Các bán phản ứng và phản ứng của quá trình ăn mòn điện hóa Fe: **a)** Trong môi trường ẩm (không có oxygen): Cathode: $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ Anode: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ *Phản ứng tổng quát*: $Fe + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2$ **b)** Trong môi trường không khí ẩm: Cathode: $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ Anode: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ *Phản ứng tổng quát*: $2Fe + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_2$ Nếu dư oxygen, $Fe(OH)_2$ tiếp tục bị oxi hóa thành $Fe_2O_3\cdot nH_2O$ (gỉ sắt): $4Fe + 3O_2 + 2nH_2O \rightarrow 2Fe_2O_3\cdot nH_2O$	
	2		***1,0***
		a) Các phát biểu **ĐÚNG** là *iii)* và *iv)*	
		b) Cathode: $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ Anode: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ *Phản ứng tổng quát*: $2Zn + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Zn(OH)_2$ *i)* Khối lượng tăng lên do Zn bị oxi hóa thành $Zn(OH)_2$. Khối lượng tăng lên bằng khối lượng của $m(Zn(OH)_2) - m(Zn) = 34x$, với *x* là số mol Zn bị oxi hóa.	

		$34x = 28,0 - 25,0 = 3,0$ gam $\Rightarrow x = 0,0882$ mol % Zn bị oxi hóa là: $\frac{0,0882 \times 65,38}{25,0} \times 100\% = 23,08\%$ *ii*) Khối kẽm làm việc cho tới khi toàn bộ lượng Zn bị oxi hóa hết: n(electron) = 2×n(Zn) = 2×25,0/65,38 = 0,765 mol Điện lượng sinh ra: Q = n(electron)×F = I × t ⇒ thời gian làm việc tối đa: $t = \frac{n \times F}{I} = \frac{0,765 \times 96485}{25 \times 10^{-3}} = 2951514\text{s} = 819,9$ giờ	
	3		***1,0***
		a) Tổng điện lượng sinh ra trong một năm: $Q = I \times t = (2,5 \times 10^{-3} \times 1000) \times (365 \times 24 \times 3600) = 78,84 \times 10^6$ Coulomb Tổng số mol electron tương ứng là: *n*(electron) = Q/F = $78,84 \times 10^6/96485 = 817,12$ mol m(Zn) = n(Zn) × M(Zn) = (817,12 /2)× 65,38 = 26,71 kg Vì lượng Zn thất thoát là 10% nên lượng Zn tham gia bảo vệ chống ăn mòn là 90% ⇒ m(Zn) cần dùng là: 26,71/0,90 = 29,68 kg **b)** Điện năng $W = U \times I \times t = U \times Q = 5 \times 78,84 \times 10^6 = 394,2 \times 10^6$ Ws = 109,5 kWh **c)** - Ưu, nhược điểm của hai phương pháp: + Phương pháp bảo vệ cathode: tiêu tốn vật liệu (kim loại hi sinh), nhưng không tiêu hao năng lượng ngoài. + Phương pháp sử dụng dòng điện cưỡng bức: không tiêu tốn vật liệu nhưng tiêu tốn năng lượng. - Phạm vi ứng dụng: - Phương pháp bảo vệ cathode phù hợp/ưu tiên hơn khi bảo vệ các thiết bị di động như tàu, thuyền trên biển (trong môi trường ẩm). - Phương pháp sử dụng dòng điện cưỡng bức phù hợp /ưu tiên hơn khi dùng để bảo vệ những thiết bị cố định; trong môi trường khắc nghiệt, khô.	
		Tổng điểm câu III	**2,50**
IV (*3,0 điểm*)	*1*		***2,0***
		a) Biểu thức dạng vi phân biểu diễn tốc độ phản ứng $\frac{dC_s^t}{dt} = -k_1 C_s^t + k_{-1} C_{trans}^t = -k_1 C_s^t + k_{-1}(C_s^o - C_s^t) = -(k_1 + k_{-1}) C_s^t + k_{-1} C_s^o$	
		b) Thiết lập biểu thức tính tỉ lệ nồng độ *cis*-but-2-ene tại thời điểm *t* (C_s^t) so với C_s^o theo *t*, *K*, k_1 và k_{-1} $\frac{dC_s^t}{dt} = -(k_1 + k_{-1}) C_s^t + k_{-1} C_s^o = -(1+K) k_{-1} C_s^t + k_{-1} C_s^o = -k_{-1}\left[(1+K) C_s^t - C_s^o\right]$ $\frac{dC_s^t}{(1+K) C_s^t - C_s^o} = -k_{-1} dt \Rightarrow \int_{C_s^o}^{C_s^t} \frac{dC_s^t}{(1+K) C_s^t - C_s^o} = \int_0^t -k_{-1} dt$ $\Rightarrow \frac{1}{1+K}\left[\ln\left((1+K) C_s^t - C_s^o\right) - \ln\left((1+K) C_s^0 - C_s^o\right)\right] = -k_{-1} t$ $\Rightarrow \frac{1}{1+K}\left[\ln\left((1+K) C_s^t - C_s^o\right) - \ln K C_s^0\right] = -k_{-1} t$ $\Rightarrow \ln \frac{(1+K) C_s^t - C_s^o}{K C_s^0} = -k_{-1} t (K+1) \Rightarrow \ln\left(\frac{1+K}{K} \frac{C_s^t}{C_s^o} - \frac{1}{K}\right) = -k_{-1} t (K+1)$ $\Rightarrow \left(\frac{1+K}{K}\right) \frac{C_s^t}{C_s^o} = \frac{1}{K} + \exp\left[-k_{-1} t (K+1)\right] \Rightarrow \frac{C_s^t}{C_s^o} = \frac{1}{K+1} + \frac{K}{K+1} \exp\left[-k_{-1} t (K+1)\right]$	
		c) Với $K = 1$:	

		$\ln\frac{(1+K)C_s^t - C_s^o}{KC_s^0} = -k_{-1}t(K+1) \Rightarrow \ln\frac{2C_s^t - C_s^o}{C_s^0} = -2k_{-1}t \Rightarrow \ln\frac{C_s^t - 0,5C_s^o}{0,5C_s^0} = -2k_{-1}t$ $\Rightarrow \ln\left(C_s^t - 0,5C_s^o\right) = \ln 0,5C_s^0 - 2k_{-1}t$ Vậy đồ thị đúng là **H-1**	
	2		***1,0***
		a) Đặt [*cis*] là nồng độ cân bằng của *cis*-but-2-ene. Nồng độ cân bằng của *trans*-but-2-ene = C_s^o - [*cis*] $K = \frac{[trans]}{[cis]} = \frac{C_s^o - [cis]}{[cis]} \Rightarrow [cis] = \frac{C_s^o}{K+1}$ Lượng *cis*-but-2-ene chuyển hóa lớn nhất = C_s^o - [*cis*] = $C_s^o - \frac{C_s^o}{K+1} = \frac{KC_s^o}{K+1}$ Nếu lượng *cis*-but-2-ene chuyển hóa bằng 30% so với lượng chuyển hóa lớn nhất thì lượng *cis*-but-2-ene tại thời điểm *t* là $C_s^t = C_s^o - \frac{0,3KC_s^o}{K+1} = \frac{C_s^o + 0,7KC_s^o}{K+1}$ $\frac{C_s^t}{C_s^o} = \frac{1}{K+1} + \frac{0,7K}{K+1} = \frac{1}{K+1} + \frac{K}{K+1}\exp\left[-k_{-1}t(K+1)\right] \Rightarrow 0,7 = \exp\left[-k_{-1}t(K+1)\right]$ $K = 1,14$; $k_1 = 1,6 \times 10^{-6}\ s^{-1}$: $k_{-1} = \frac{k_1}{K} = \frac{1,60\times10^{-6}}{1,14} = 1,404\times10^{-6}s^{-1}$ thay vào có t = 32,98 giờ	
		b) Sau khi phản ứng xảy ra được 10 giờ: $\frac{C_s^t}{C_s^o} = \frac{1}{K+1} + \frac{K}{K+1}\exp\left[-k_{-1}t(K+1)\right]$ $= \frac{1}{1,14+1} + \frac{1,14}{1,14+1}\exp\left[-1,404\times10^{-6}\times36000\times(1,14+1)\right] = 0,9454$ $C_s^t = 0,9454C^o \Rightarrow C_{trans}^t = 0,0546C^o \Rightarrow$ tỉ lệ % đồng phân *trans* trong hỗn hợp là 5,46%.	
		Tổng điểm câu IV	**3,0**
V (*4,0 điểm*)	*1*		***2,0***
		a) Cấu trúc ion I_3^-, I_3^+:   Liên kết trong I_3^- dài hơn trong I_3^+. *Giải thích*: Trong I_3^-, I^- cho electron vào MO σ_z^* của I_2 làm tăng mật độ electron trên MO phản liên kết ⇒ tăng độ dài liên kết I–I; trong I_3^+, I_2 cho electron ở MO $\pi_x^*\pi_y^*$ vào orbital trống của I^+ nên làm giảm mật độ electron trên MO phản liên kết ⇒ giảm độ dài liên kết I–I. *Nếu thí sinh giải thích theo cách khác hợp lý vẫn cho đủ điểm.*	
		b) Cấu trúc ion I_5^- và I_5^+:   Góc liên kết: 1 góc < 109° và 2 góc ~ 180° 2 góc < 109° và 1 góc ~ 180°	

		c) Từ giá trị hàm lượng Al và Cl xác định được CTPT của **X1, X2** **X1** : $AlCl_5I_2$ ứng với CTCT: $[I_2Cl]^+[AlCl_4]^-$ **X2** : $AlCl_6I_3$ ứng với CTCT: $[I_3Cl_2]^+[AlCl_4]^-$ *Nếu thí sinh chỉ xác định CTPT và vẽ cấu trúc cation vẫn cho đủ điểm* **Cấu trúc** 	
		Phản ứng $10[I_3Cl_2]^+[AlCl_4]^- + 18H_2O \longrightarrow 10Al^{3+} + 60Cl^- + 12I_2 + 6IO_3^- + 36H^+$ $[I_3Cl_2]^+[AlCl_4]^- + 10OH^- \longrightarrow [Al(OH)_4]^- + 6Cl^- + 2I^- + IO_3^- + 3H_2O$ *Nếu thí sinh xác định đúng sản phẩm nhưng không cân bằng thì được nửa tổng số điểm.*	
	2		***2,0***
		a) $a = 2[r(Ni^{2+}) + r(O^{2-})] = 418\ pm = 4{,}18\times10^{-8}\ cm$ $d_{NiO} = \dfrac{4\times(58{,}7+16)}{6{,}022\times10^{23}\times(4{,}18\times10^{-8})^3} = 6{,}79\ g\ cm^{-3}$	
		b) *i)* $Li_xNi_yO + 2H^+ + (2-x-2y)I^- \longrightarrow xLi^+ + yNi^{2+} + \dfrac{(2-x-2y)}{2}I_2 + H_2O$ $Li_xNi_yO + (x+2y)H^+ \longrightarrow xLi^+ + yNi^{2+} + \dfrac{(2-x-2y)}{4}O_2 + \dfrac{(x+2y)}{2}H_2O$ $Ni^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Ni(OH)_2$ $Ni(OH)_2 \xrightarrow{400^oC} NiO + H_2O$ $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$ Khi thay thế Ni^{2+} bằng Li^+ và khuyết Ni^{2+}, để cân bằng điện, một phần Ni^{+2} đã bị oxi hóa lên Ni^{+3}. Trong 0,6790 gam **Y1** có: $n_{Ni^{+3}} = 2n_{I_2} = n_{S_2O_3^{2-}} = 0{,}014\times0{,}1 = 1{,}4\times10^{-3}\ mol$ $\sum n_{Ni} = n_{NiO} = \dfrac{0{,}6499}{(58{,}7+16)} = 8{,}7\times10^{-3}\ mol$ $\Rightarrow n_{Ni^{+2}} = 8{,}7\times10^{-3} - 1{,}4\times10^{-3} = 7{,}3\times10^{-3}\ mol$ Gọi x là số mol Li^+, y là số mol O^{2-} ta có: $\begin{cases} 2y - x = 1{,}4\times10^{-3}\times3 + 7{,}3\times10^{-3}\times2 = 0{,}0188 \\ 16y + 6{,}9x = 0{,}6790 - 8{,}7\times10^{-3}\times58{,}7 = 0{,}16831 \end{cases}$ $y = 0{,}01;\ x = 1{,}2\times10^{-3} \Rightarrow$ Như vậy công thức hóa học của **Y1**: $Li_{0,12}Ni_{0,87}O$ *ii)* Trong tinh thể NiO, số vị trí $Ni^{2+} = O^{2-}$ $\Rightarrow$ số vị trí khuyết = 1 – 0,12 – 0,87 = 0,01 $\Leftrightarrow$ 1,0%	
		Tổng điểm câu V	**4,0**
VI (*4,0 điểm*)	*1*		***1,0***
		a) Sai **b) Đúng** **c) Đúng** **d) Sai**	
	2		***1,5***
		a) Sau khi trộn, xét hệ gồm: Ag^+ $C^o_1 = 0{,}05$ M; H_3PO_4: $C^o_2 = 0{,}20$ M Sau khi điều chỉnh pH, hệ đã xuất hiện kết tủa Ag_3PO_4 nên: $[Ag^+]^3\times[PO_4^{3-}] \geq K_s$ Khi bắt đầu xuất hiện kết tủa thì $[Ag^+] \approx 0{,}05$ M (bỏ qua sự thủy phân của Ag^+) Khi đó: $[PO_4^{3-}] \geq \dfrac{K_s}{[Ag^+]^3} = 7{,}13\times10^{-13}$ M	

$\Rightarrow \quad \alpha_{PO_4^{3-}} = \dfrac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{h^3 + h^2K_{a1} + hK_{a1}K_{a2} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} = \dfrac{[PO_4^{3-}]}{C^o_2} \geq 3{,}57\times10^{-12}$

với $h = [H^+] \rightarrow h \leq 9{,}04\times10^{-5}$ M hay pH ≥ 4,05. Vậy $pH_{min} = 4{,}05$.

b) Xét dung dịch sau khi trộn Ag^+ với $H_2PO_4^-$: Ag^+: $C^o_1 = 0{,}05$ M; $H_2PO_4^-$: $C^o_2 = 0{,}20$ M

Vì $C^o_2\times K_{a2} = 1{,}23\times10^{-8} >> K_w = 10^{-14}$ và $K_{a2} >> K_{a3}$ nên $H_2PO_4^-$ quyết định lực acid, bỏ qua dạng PO_4^{3-}:

(1) $H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$ $\quad K_{a2} = 10^{-7,21}$

Mặt khác, $C^o_2\times K_b = 0{,}02\times10^{-11,85} = 2{,}83\times10^{-13} > K_w$ nên $H_2PO_4^-$ quyết định lực base:

(2) $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + OH^-$ $\quad K_b = 10^{-11,85}$

Khi đó: $pH \approx \dfrac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) = 4{,}68$

Vì dung dịch có tổng nồng độ phosphorous ban đầu tương tự như thí nghiệm phần (a) và pH = 4,68 > pH_{min} = 4,05 nên dung dịch sau khi trộn Ag^+ với dung dịch $H_2PO_4^-$ có xuất hiện kết tủa vàng Ag_3PO_4.

- Xét dd khi trộn Ag^+ với dung dịch chứa hỗn hợp H_3PO_4 và $H_2PO_4^-$:

Ag^+: $C^o_1 = 0{,}05$ M; H_3PO_4: $C^o_2 = 0{,}1$ M; $H_2PO_4^-$: $C^o_3 = 0{,}1$ M

Vì $C^o_2\times K_{a1} = 7{,}08\times10^{-4} >> K_w = 10^{-14}$ và $K_{a1} >> K_{a2} >> K_{a3}$ nên pH do sự phân li nấc 1 của H_3PO_4 quyết định. Xét cân bằng:

	H_3PO_4	$\rightleftharpoons$	H^+	+	$H_2PO_4^-$	$K_{a1} = 10^{-2,15}$
[ ]	$(0{,}10 - x)$		x		$(0{,}10 + x)$	

$K_{a1} = \dfrac{x\times(0{,}10+x)}{(0{,}10-x)} = 10^{-2,15} \rightarrow x = [H^+] = 6{,}25\times10^{-3}$ M $\rightarrow$ pH = 2,20

Vì dung dịch có tổng nồng độ phosphorous ban đầu tương tự như phần (a) và pH = 2,20 < pH_{min} = 4,05 nên dung dịch sau khi trộn Ag^+ với dung dịch chứa hỗn hợp H_3PO_4 và $H_2PO_4^-$ **không** xuất hiện kết tủa vàng Ag_3PO_4.

Kết luận: Phân biệt được hai dung dịch.

3 *1,5*

a) Xét hỗn hợp thu được khi đưa Ag^+ vào dung dịch **Z**. Giả sử chưa xét đến sự tạo kết tủa trong hệ. Vì PO_4^{3-} có $K_{b1} = 10^{-1,68} >> K_{b2} = 10^{-6,79} >> K_{b3} = 10^{-11,85}$ và $C^o_2\times K_{b1} = 8{,}36\times10^{-4} >> K_w$ nên pH do cân bằng thủy phân nấc 1 của PO_4^{3-} quyết định.

Xét cân bằng: $PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^-$ $\quad K_{b1} = 10^{-1,68}$

[ ] $\quad (0{,}04 - x) \qquad x \qquad x$

$K_{b1} = \dfrac{x^2}{0{,}04-x} = 10^{-1,68} \rightarrow x = [OH^-] = 2{,}03\times10^{-2}$ M $\rightarrow [PO_4^{3-}] = 1{,}97\times10^{-2}$ M. Khi đó:

- Để kết tủa AgBr xuất hiện thì $[Ag^+]_{(1)} = \dfrac{K_{s1}}{[Br^-]} = \dfrac{10^{-12,27}}{2\times10^{-4}} = 2{,}69\times10^{-9}$ M

- Để kết tủa Ag_3PO_4 xuất hiện thì $[Ag^+]_{(2)} = \sqrt[3]{\dfrac{K_{s2}}{[PO_4^{3-}]}} = \sqrt[3]{\dfrac{10^{-16,05}}{1{,}97\times10^{-2}}} = 1{,}65\times10^{-5}$ M

Vì $[Ag^+]_{(1)} < [Ag^+]_{(2)}$ nên khi thêm Ag^+ vào dung dịch **Z** thì kết tủa AgBr sẽ xuất hiện trước Ag_3PO_4.

b) Xét hệ sau khi trộn gồm:

Ag^+: $C^o_1 = 5{,}00\times10^{-3}$ M; Br^-: $C^o_2 = 1{,}00\times10^{-4}$ M; PO_4^{3-}: $C^o_3 = 0{,}02$ M; NH_3: $C_o/2$ M

Khi Br^- tạo kết tủa hết 99% số mol, tức là có phản ứng:

(1) $\quad Ag^+ + Br^- \rightarrow AgBr$

Tại thời điểm này: $[Br^-] = 10^{-4}\times1\% = 10^{-6}$ M $\rightarrow [Ag^+] = \dfrac{K_{s1}}{[Br^-]} = \dfrac{10^{-12,27}}{10^{-6}} = 10^{-6,27}$ M

TPGH gồm: AgBr ↓; Ag^+: $C_1 \approx 4{,}90\times10^{-3}$ M; PO_4^{3-}: $C_2 = 0{,}02$ M; NH_3: $C_3 = C_o/2$ M

Giả sử $C_3\times K_b = C_3\times10^{-4,76} << C_2\times K_{b1} = 0{,}02\times10^{-1,68} = 4{,}18\times10^{-4}$ (*) $\rightarrow$ môi trường do PO_4^{3-} quyết định.

		Vì PO_4^{3-} có $K_{b1} = 10^{-1,68} >> K_{b2} = 10^{-6,79} >> K_{b3} = 10^{-11,85}$ và $C^o_2 \times K_{b1} = 4,18\times10^{-4} >> K_w$ nên pH do cân bằng thủy phân nấc 1 của PO_4^{3-} quyết định. Xét cân bằng: (2) $PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^-$ $K_{b1} = 10^{-1,68}$ [ ] $(0,02 - x)$ x x $K_{b1} = \frac{x^2}{0,02-x} = 10^{-1,68} \rightarrow x = [OH^-] = 1,25\times10^{-2}$ M $\rightarrow [PO_4^{3-}] = 7,49\times10^{-3}$ M Khi đó: $[Ag^+]^3\times[PO_4^{3-}] = (10^{-6,27})^3\times(7,49\times10^{-3}) = 1,16\times10^{-21} < K_{s2}$ nên không có kết tủa Ag_3PO_4. Ta lại có: Vì $[Ag^+] = 10^{-6,27}$ M $<< C_1 = 4,90\times10^{-3}$ M và $\beta_2 = 10^{7,24} >> \beta_1 = 10^{3,32}$ nên lượng Ag^+ dư chủ yếu tạo phức bậc 2, $Ag(NH_3)_2^+$. Nghĩa là: (3) $Ag^+ + 2NH_3 \rightarrow Ag(NH_3)_2^+$ $\beta_2 = 10^{7,24} >> 10^2$ $\rightarrow [Ag(NH_3)_2^+] = 4,90\times10^{-3}$ M. Từ $[Ag^+] = 10^{-6,27}$ M $\rightarrow [NH_3] = \sqrt{\frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{\beta_2\times[Ag^+]}} = \sqrt{\frac{4,90\times10^{-3}}{10^{7,24}\times10^{-6,27}}} = 2,29\times10^{-2}$ M Với $[NH_3] = 2,29\times10^{-2}$ M thì giả sử (*) đúng. Khi đó: $[NH_4^+] = \frac{K_b\times[NH_3]}{[OH^-]} = \frac{10^{-4,76}\times2,29\times10^{-2}}{1,25\times10^{-2}} = 3,18\times10^{-5}$ M $<< [NH_3]$ Bảo toàn nồng độ đầu cho NH_3, ta được: $C_o/2 = [NH_3] + 2\times[Ag(NH_3)_2^+] = 2,29\times10^{-2} + 2\times4,90\times10^{-3} = 3,27\times10^{-2}$ M $\rightarrow C_o = 6,54\times10^{-2}$ M.	
Tổng điểm câu VI			**4,0**
Tổng điểm toàn bài (I + II + III + IV + V + VI)			**20,00**

----------HẾT----------