

Ngày thi: 16/09/2023 (Buổi thi thứ nhất)

(HD chấm có 12 trang)

Câu	Đáp án	Điểm
1.3 (1,5 đ)	<p>a) $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$</p> <p>Ban đầu 0,1 0,1 (M)</p> <p>Cân bằng (0,1- x) (0,1+ x) x (M)</p> <p>$K_a = \frac{x.(0,1+x)}{(0,1-x)} = 1,78.10^{-5}$</p> <p>vì $x \ll 0,1$ nên ta có $x = 1,78.10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = -\lg [1,78.10^{-5}] = \mathbf{4,75}$.</p> <p>b) Cho HCl vào dung dịch X sẽ có phản ứng</p> <p>$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$</p> <p>Sau phản ứng 0,09 0,01 0,01 (M)</p> <p>$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$</p> <p>Ban đầu 0,11 0,09 (M)</p> <p>Cân bằng (0,11-x) (0,09 + x) x</p> <p>$K_a = \frac{x.(0,09+x)}{(0,11-x)} = 1,78.10^{-5}$</p> <p>$\Rightarrow x = 2,1746.10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \mathbf{\text{pH}=4,66}$</p>	<p>0,5</p> <p>0,5</p> <p>0,25</p> <p>0,25</p>

1.4.(1,0 đ)

a) Lưu huỳnh đioxit (SO_2) là chất gây ô nhiễm chính do các nhà máy nhiệt điện sử dụng nhiên liệu than thải ra. Khi SO_2 được giải phóng bởi một nhà máy nhiệt điện, nó có thể bị giữ lại do phản ứng với MgO trong ống khói để tạo thành MgSO_4 . Nếu 140 tấn SO_2 do một nhà máy nhiệt điện thải ra mỗi ngày, thì cần phải cung cấp bao nhiêu tấn MgO để loại bỏ hết lượng SO_2 này và bao nhiêu tấn MgSO_4 được tạo ra?

b) Nung nóng 49,15 gam hỗn hợp gồm Fe_3O_4 , CuO và Al trong môi trường không có không khí đến khi phản ứng xảy ra hoàn toàn thu được hỗn hợp rắn X. Chia X làm 2 phần không bằng nhau. Phần 1 tác dụng vừa đủ với dung dịch chứa 0,09 mol NaOH , thu được 0,015 mol khí H_2 và m gam các chất rắn. Hoà tan hoàn toàn phần 2 trong dung dịch HNO_3 loãng, dư thì thu được 197,45 gam sản phẩm, trong đó có 0,3 mol khí NO (không còn khí nào khác) và 167,12 gam hỗn hợp muối khan. Tính giá trị của m.

Câu	Đáp án	Điểm
1.4 (1,0 đ)	<p>a) $2\text{MgO} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MgSO}_4$ (mol)</p> <p>$2,1875.10^6 \quad 2,1875.10^6 \quad 2,1875.10^6$</p> <p>$n_{\text{SO}_2} = \frac{140.10^6}{64} = 2,1875.10^6 \text{ mol}$</p> <p>Khối lượng MgO cần cung cấp là: $2,1875.10^6 \cdot 40 = 87,5.10^6 \text{ gam} = 87,5 \text{ tấn}$.</p> <p>Khối lượng MgSO_4 được tạo ra là: $2,1875.10^6 \cdot 120 = 262,5.10^6 \text{ gam} = 262,5 \text{ tấn}$.</p> <p>b)</p> <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>hh $\left\{ \begin{array}{l} \text{Fe}_3\text{O}_4 \\ \text{CuO} \\ \text{Al} \end{array} \right\}$</p> <p>49,15 gam</p> </div> <div style="margin: 0 20px;"> <p>$\xrightarrow{t^\circ}$</p> <p>Rắn X $\left\{ \begin{array}{l} \text{Fe, Cu} \\ \text{Al}_2\text{O}_3 \\ \text{Al}_{\text{dư}} \end{array} \right\}$</p> <p>49,15 gam</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>Phản 1 (m_1 gam) + NaOH dư</p> <p>0,09 mol</p> <p>$\rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{Rắn : Fe, Cu : m(g) = ?} \\ \text{H}_2 : 0,015 \text{ mol} \end{array} \right.$</p> <p>Phản 2 ($m_2 = km_1$ gam) + HNO_3 dư</p> <p>với $k = \frac{m_2}{m_1}$</p> <p>$\rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{khí NO : 0,3 mol} \\ \text{muối } \left\{ \begin{array}{l} \text{Fe}^{3+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Al}^{3+} \\ \text{NH}_4^+ \\ \text{NO}_3^- \end{array} \right. \\ \text{H}_2\text{O : 1,185 mol} \end{array} \right.$</p> <p>167,12 g</p> <p>197,45 gam</p> </div> </div>	<p>0,25</p> <p>0,25</p> <p>0,25</p>

$P_1 \left\{ \begin{array}{l} \xrightarrow{BTe} n_{Al_{dư}} = 0,01 \text{ mol} \xrightarrow{BT(Al)} n_{Al_2O_3} = \frac{0,09 - 0,01}{2} = 0,04 \text{ mol} \Rightarrow n_{O(P_1)} = 0,12 \text{ mol} \Rightarrow n_{O(P_2)} = 0,12 \text{ k} \\ \\ \xrightarrow{BIKL} m_{H_2O} = 21,33 \text{ g} \Rightarrow n_{H_2O} = 1,185 \text{ mol} \xrightarrow{BT(H)} n_{HNO_3(pur)} = 2n_{H_2O} + 4n_{NH_4^+} = 2n_O + 4n_{NO} + 10n_{NH_4^+} \\ \Rightarrow 2,1,185 + 4n_{NH_4^+} = 2,0,12k + 4,0,3 + 10n_{NH_4^+} \Rightarrow n_{NH_4^+} = 0,195 - 0,04k \text{ (mol)} \\ \\ P_2 \xrightarrow{BIKL} km_1 + 63(2,1,185 + 4n_{NH_4^+}) = 197,45 \\ \Rightarrow km_1 = 48,14 - 252(0,195 - 0,04k) = -1 + 10,08k \Rightarrow k = \frac{1}{10,08 - m_1} \end{array} \right.$ <p>Mặt khác:</p> $m_1 + km_1 = 49,15 \longrightarrow m_1 + \frac{m_1}{10,08 - m_1} = 49,15 \longrightarrow \begin{cases} m_1 = 50,4 > m_{bd}(L) \\ m_1 = 9,83(N) \end{cases}$ $\Rightarrow m_1 = m_{Fe,Cu} + m_{Al(dư)} + m_{Al_2O_3} \Rightarrow m_{Fe,Cu} = 5,48(g)$	0,25
---	-------------

Câu 2 (4,0 điểm)

2.1.(1,0 đ) Theo tính toán hiện nay, mặt trời có đường kính $1,392 \times 10^6$ km và có khối lượng riêng khoảng $1,408 \text{ g/cm}^3$ bao gồm 73,46% (theo khối lượng) là hiđrô. Năng lượng của mặt trời hoàn toàn sinh ra từ sự kết hợp của hiđrô tạo heli theo phản ứng:



Năng lượng này có cường độ rất mạnh là $3,846 \times 10^{26} \text{ J/s}$ cho toàn bộ mặt trời. Biết:

Nguyên tử/ Hạt	${}^1_1\text{H}$	${}^4_2\text{He}$	${}^0_{+1}\text{e}$	${}^0_{-1}\text{e}$
Khối lượng (theo u)	1,00783	4,002604	0,00054858	0,00054858

a) Tính khối lượng hiđrô đã tham gia vào phản ứng (*) trong 1 giây.

b) Với lượng hiđrô trên mặt trời hiện tại, sau bao lâu thì mặt trời sẽ ngừng chiếu sáng?

Biết: $1\text{eV} = 1,602.10^{-19}\text{J}$; $1\text{u}.c^2 = 931,5 \text{ MeV}$; một năm có 365 ngày.

Câu	Đáp án	Điểm
2.1 (1 đ)	<p>a) Năng lượng phát ra của phản ứng trên là</p> $\Delta E = \Delta m \cdot c^2 = (m_{\text{hạt nhân He}} + 2m_e - 4m_{\text{hạt nhân H}}) \cdot c^2 \quad \text{Hay:}$ $\Delta E = [m_{He} - 2m_e + 2m_e - 4(m_H - m_e)] \times 931,5 \text{ MeV}$ $\Delta E = [m_{He} - 4m_H + 4m_e] \times 931,5 \text{ MeV}$ $= -24,705 \text{ MeV} = -24,705 \times 1,602.10^{-13} = -39,577.10^{-13} \text{ J}$ <p>Dấu (-) thể hiện năng lượng tỏa ra.</p> <p>Trong một giây số nguyên tử Heli sinh ra là:</p> $N = \frac{3,846.10^{26}}{39,577.10^{-13}} = 9,72.10^{37}$ <p>Số mol Heli sinh ra trong một giây :</p> $n_{He} = \frac{N}{N_A} = \frac{9,72 \times 10^{37}}{6,022 \times 10^{23}} = 1,614 \times 10^{14} \text{ mol}$ <p>Khối lượng hiđrô mất đi trong một giây là:</p> <p>$4 \times 1,614.10^{14} \times 1,00783 = 6,5066.10^{14} \text{ gam.}$</p>	0,25
	<p>b)</p> <p>Khối lượng mặt trời:</p> $m = V \times d = \frac{4}{3} \pi r^3 \times d = \frac{4}{3} \pi \times \left(\frac{1,392 \times 10^6}{2} \times 10^5 \right)^3 \times 1,408 = 1,9875 \times 10^{33} \text{ g}$ <p>Khối lượng hiđrô trên mặt trời là :</p>	0,25

	$m = 1,98746 \times 10^{33} \text{ g} \times 73,46 / 100 = 1,46.10^{33} \text{ gam.}$	
	Thời gian lượng hiđro tham gia phản ứng (*) hết: $= \frac{1,46.10^{33}}{6,5066.10^{14}} = 2,244.10^{18} \text{ s} \approx 7,12.10^{10} \text{ năm}$ Vậy sau $7,12 \times 10^{10}$ năm thì mặt trời mới ngừng chiếu sáng.	0,25

2.2.(1,0 đ)

a) Năng lượng E của hạt trong hộp thế 2 chiều được tính theo công thức sau:

$$E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right)$$

với h là hằng số Plank; n_x và n_y là các số lượng tử chính (1, 2, 3, ...); m là khối lượng của hạt; L_x, L_y là chiều dài hộp thế.

Hãy xây dựng và vẽ giản đồ năng lượng biểu diễn thứ tự tương đối của 10 obitan có mức năng lượng thấp nhất. Biết chiều dài hộp thế $L_x = L_y = L$.

b) Tương tự, năng lượng E của hạt trong hộp thế 3 chiều được tính theo công thức sau:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

với h là hằng số Plank; n_x, n_y, n_z là các số lượng tử chính (1, 2, 3, ...); m là khối lượng của hạt; L_x, L_y, L_z là chiều dài hộp thế.

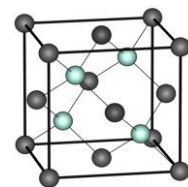
Xem xét một hạt trong hộp thế dạng lập phương, tính bậc suy biến (số trạng thái) của mức năng lượng có năng lượng gấp $\frac{21}{3}$ lần năng lượng thấp nhất của hệ.

Câu	Đáp án	Điểm
2.2 (1 đ)	<p>a) Chiều dài hộp thế $L_x = L_y = L$ suy ra ta có:</p> $E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2). \quad \text{Đặt } E_0 = \frac{h^2}{8m_e L^2}$ <p>Giản đồ năng lượng biểu diễn thứ tự tương đối của 10 obitan có mức năng lượng thấp nhất:</p> $E_{1,1} = 2E_0 < E_{1,2} = E_{2,1} = 5E_0 < E_{2,2} = 8E_0 < E_{1,3} = E_{3,1} = 10E_0 < E_{2,3} = E_{3,2} = 13E_0 < E_{1,4} = E_{4,1} = 17E_0$ <div style="text-align: center;"> </div>	0,25
	<p>b) Vì hộp thế là hình lập phương nên chiều dài hộp thế $L_x = L_y = L_z = L$. Ta có:</p> $E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2).h^2}{8.m.L^2}. \quad \text{Đặt } E_o = \frac{h^2}{8.m.L^2}$ <p>Suy ra:</p> $E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2).h^2}{8.m.L^2} = E_o.(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)$ <p>Giá trị nhỏ nhất của các số lượng tử là $n_1 = n_2 = n_3 = 1$ Nên mức năng lượng thấp nhất là $E_{1,1,1} = 3E_o$ mà theo đề bài, E_x có mức năng lượng gấp $21/3$ lần mức năng lượng thấp nhất $E_{1,1,1}$</p>	0,25

hay $E_X = \frac{21}{3} \cdot E_{1,1,1} \Rightarrow E_X = 21 \cdot E_0 = > n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 21 = 4^2 + 2^2 + 1^2$ Vậy có 6 trạng thái có mức năng lượng phù hợp: $(n_1, n_2, n_3) = (1, 2, 4); (1, 4, 2); (2, 1, 4); (2, 4, 1); (4, 1, 2); (4, 2, 1)$	0,25
--	-------------

2.3.(1 đ) Khoáng chất tự nhiên cứng nhất là kim cương. Tính cứng này có được là bởi cấu trúc tinh thể trong đó mỗi nguyên tử cacbon tạo bốn liên kết cộng hóa trị với bốn nguyên tử cacbon xung quanh. Nhờ độ cứng và chỉ số khúc xạ cao mà kim cương là loại đá quý được đánh giá rất cao.

Một trong những viên kim cương lớn nhất trên thế giới có tên là Koh-i-Noor (nghĩa là “Đồi Ánh sáng”), sau khi được chế tác nó nặng khoảng 105,6 carats (carat là đơn vị đo khối lượng trong ngành đá quý, 1 carat = 200 mg). Viên Koh-i-Noor này là một trong những đồ trang sức của Hoàng gia Anh quốc từ năm 1850 và ban đầu nó được gắn trong một chiếc trâm cài của Nữ hoàng Victoria. Năm 2002 khi Thái hậu Elizabeth I qua đời, viên Koh-i-Noor đã được đính trên chiếc vương miện đặt ở quan tài của bà.



Hình 1. Ô mạng đơn vị cơ sở của kim cương.

Hãy tính thể tích của viên Koh-i-Noor, biết độ dài cạnh của ô mạng đơn vị cơ sở của kim cương (Hình 1) là 356 pm.

Câu	Đáp án	Điểm
2.3 (1 đ)	Số nguyên tử cacbon (N) có trong một ô đơn vị cơ sở: Từ hình ta có: $N = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} + 4 = 8$ nguyên tử	0,25
	Khối lượng riêng ρ của kim cương là: $\rho = \frac{m}{V} = \frac{8 \times 12 \times 1,6605 \cdot 10^{-24}}{(356 \cdot 10^{-10})^3} = 3,53 \text{ g/cm}^3$	0,25
	$m(\text{Koh-i-Noor}) = 105,6 \times 200 \times 10^{-3} = 21,12 \text{ g}$	0,25
	Vậy $V(\text{Koh-i-Noor}) = \frac{21,12}{3,53} = 5,983 \text{ cm}^3$	0,25

2.4.(1,0 đ) Cacbon tự nhiên chứa 2 đồng vị bền là ^{12}C (chiếm 98,9% khối lượng) và ^{13}C (chiếm 1,1% khối lượng) cùng lượng vết đồng vị phóng xạ ^{14}C (phân rã β^- , chu kỳ bán rã $t_{1/2} = 5730$ năm). Hoạt độ phóng xạ riêng của cacbon trong cơ thể sống là 230 Bq.kg^{-1} . Năm 1983, các nhà khảo cổ học tìm thấy một con thuyền cổ chìm ngoài khơi Đại Tây Dương. Cacbon trong gỗ của con thuyền này có hoạt độ phóng xạ riêng là 180 Bq.kg^{-1} .

a) Tỷ lệ số nguyên tử giữa các đồng vị $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ trong cơ thể sống là bao nhiêu?

b) Cây để dùng làm gỗ đóng thuyền trên được đốn hạ vào năm nào?

Câu	Đáp án	Điểm
2.4 (1 đ)	a) Tỷ lệ $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$: Trong 1 kg Cacbon, hoạt độ phóng xạ riêng của cacbon là 230 Bq . Suy ra, trong 1 gam Cacbon, hoạt độ phóng xạ riêng của cacbon là $230 \cdot 10^{-3} \text{ Bq}$ Từ công thức: $A = \lambda \cdot N \rightarrow N = \frac{A}{\lambda}$ Mà $\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{5730 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600} = 3,836 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$	0,25
	Số nguyên tử ^{14}C trong 1 gam Cacbon tự nhiên là: $\frac{230 \cdot 10^{-3}}{3,836 \cdot 10^{-12}} = 6 \cdot 10^{10}$ nguyên tử Số nguyên tử ^{12}C trong 1 gam C tự nhiên là: $\frac{0,989}{12} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 4,96 \cdot 10^{22}$ nguyên tử Vậy tỷ lệ $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$: $\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}} = \frac{6 \cdot 10^{10}}{4,96 \cdot 10^{22}} = 1,21 \cdot 10^{-12}$	0,25
	b) Tuổi của miếng gỗ: $t = \frac{5730}{\ln 2} \cdot \ln \frac{230}{180} = 2026$	0,25
	Vậy cây bị đốn hạ vào năm: $1983 - 2026 = -43$ (tức là năm 43 trước Công nguyên)	0,25

Câu 3 (4 điểm)

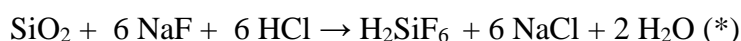
3.1.(1,5 đ) Vì nguy cơ biến đổi các thành phần bên trong, vắc-xin luôn cần phải được làm lạnh khi bảo quản. Điều này gây tăng giá thành và khiến việc phân bố, vận chuyển vắc-xin trở nên khó khăn. Một quy trình được phát triển gần đây có tên gọi là bọc silica hóa đã cải tiến mạnh mẽ độ ổn định thành phần của vắc-xin. Cụ thể, bọc silica hóa có thể giúp lưu trữ vắc xin ở nhiệt độ phòng và không bị suy biến khi gia tăng nhiệt độ lên đến 100°C.



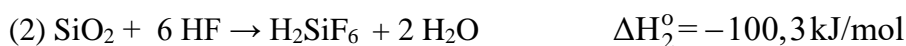
Quá trình bọc silica hóa bắt đầu bằng phản ứng thủy giải etyl orthosilicat $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ để tạo thành axit orthosilicic $\text{Si}(\text{OH})_4$ và etanol (quá trình 1). Sau đó, một dung dịch protein được thêm vào làm xúc tác để hợp chất $\text{Si}(\text{OH})_4$ này bị phân hủy thành SiO_2 và nước (quá trình 2).

a) Viết phương trình hóa học của quá trình 1 và quá trình 2.

b) Ở cuối quá trình 2, hỗn hợp huyền phù của các hạt nano SiO_2 mang protein được hình thành. Protein có thể được gỡ ra khi dùng dung dịch NaF và HCl để phá vỡ hạt nano SiO_2 (quá trình 3) theo phương trình sau:



Hãy tính biến thiên entanpy chuẩn của phản ứng (*) dựa vào dữ kiện sau đây:



c) Quá trình 2 thuận lợi về mặt nhiệt động học nhưng diễn ra chậm vì vậy cần có chất xúc tác. Hằng số cân bằng cho phản ứng này là $k = \frac{1}{[\text{Si}(\text{OH})_4]}$, cho biết $\ln[\text{Si}(\text{OH})_4] = -\frac{1680}{T} - 0,605$

với $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ là nồng độ cân bằng (mol.dm^{-3}), T là nhiệt độ (K).

Hãy tính biến thiên entanpy ΔH° theo kJ/mol và biến thiên entropy ΔS° theo J/mol của quá trình 2.

Câu	Đáp án	Điểm
3.1 (1,5 đ)	a) Quá trình 1: $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4 + 4 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	0,25
	Quá trình 2: $\text{Si}(\text{OH})_4 \rightleftharpoons \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	0,25
	b) $\Delta H_*^\circ = -100,3 - 6 \times (-61,5) + 6 \times (-56,7) = -71,5 \text{ kJ/mol}$	0,5
	c) Quá trình 2: $\text{Si}(\text{OH})_4 \rightleftharpoons \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ Ta có: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT\ln K$ mà $\ln K = \ln \frac{1}{[\text{Si}(\text{OH})_4]} = -\ln[\text{Si}(\text{OH})_4] = \frac{1680}{T} + 0,605$ suy ra: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT(\frac{1680}{T} + 0,605)$	0,25
	Hay $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -R \cdot 1680 - 0,605 \cdot RT$ Vậy $\Delta H^\circ = -R \cdot 1680 = -8,314 \cdot 1680 = -13967,52 \text{ J/mol} = -13,96752 \text{ kJ/mol}$ $-T\Delta S^\circ = -0,605 \cdot RT$ Suy ra: $\Delta S^\circ = 0,605 \cdot R = 0,605 \cdot 8,314 = 5,03 \text{ J/mol}$	0,25

3.2.(1,0 đ) Cho 150 gam khí CO_2 ở 273,15 K và $1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Hãy xác định các giá trị nhiệt và công (theo kJ) trong các quá trình sau đây được tiến hành thuận nghịch nhiệt động:

a) Giãn nở đẳng nhiệt đến thể tích 300 lít.

b) Giãn nở đẳng áp đến thể tích 200 lít.

Chấp nhận rằng CO_2 là khí lí tưởng và nhiệt dung đẳng áp của nó không đổi trong điều kiện khảo sát và bằng $37,1 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; Biết $1 \text{ atm} = 1,0132 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $1 \text{ L.atm} = 101,32500 \text{ J}$.

Câu	Đáp án	Điểm
3.2 (1 đ)	a. Giãn nở đẳng nhiệt: $150 \text{ gam CO}_2 \left\{ \begin{array}{l} T_1 = 273,15 \text{ K} \\ P_1 = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ atm} \\ V_1 = \frac{nRT_1}{P_1} = 76,36 \text{ lít} \\ C_p = 37,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} T_2 = 273,15 \text{ K} \\ P_2 \\ V_2 = 300 \text{ lít} \\ C_p = 37,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{array} \right.$ $Q = -W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRTdV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{150}{44} \cdot 8,314 \cdot 273,15 \ln \frac{300}{76,36} = 10,593 \text{ kJ}$	0,25 0,25
	b. Giãn nở đẳng áp: $150 \text{ gam CO}_2 \left\{ \begin{array}{l} T_1 = 273,15 \text{ K} \\ P_1 = 1 \text{ atm} \\ V_1 = 76,36 \text{ lít} \\ C_p = 37,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} T_2 \\ P_2 = 1 \text{ atm} \\ V_2 = 200 \text{ lít} \\ C_p = 37,1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{array} \right.$ $Q_p = \Delta H = nC_p(T_2 - T_1) = nC_p\left(\frac{V_2}{V_1} - 1\right)T_1 = \frac{150}{44} \cdot 37,1 \left(\frac{200}{76,36} - 1\right) \cdot 273,15 = 55,938 \text{ kJ}$ $W = -P(V_2 - V_1) = -1,01325 \cdot (200 - 76,36) = -12528 \text{ J} = -12,528 \text{ kJ}$	0,25 0,25

3.3. (1,5 đ) Axit photphoric được dùng trong công nghiệp dược phẩm, sản xuất phân bón, nhuộm vải và sản xuất men sữ. Đây là một axit ba nấc và có độ mạnh trung bình.

a) Hãy tính ΔG^0 của phản ứng trung hoà từng nấc H_3PO_4 bằng OH^- ở 25°C .

b) Hãy tính hằng số phân ly axit nấc thứ nhất của H_3PO_4 ở 25°C .

c) Ở 25°C , trộn lẫn dung dịch H_3PO_4 0,1 M và NaOH 0,1 M, thu được 25 mL dung dịch hỗn hợp hai muối NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 và nhiệt lượng toả ra là 90 J. Hãy tính thể tích mỗi dung dịch đã đem trộn.

Cho các đại lượng nhiệt động sau ở 25°C :

	$\text{H}_3\text{PO}_4(\text{dd})$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{dd})$	$\text{HPO}_4^{2-}(\text{dd})$	$\text{PO}_4^{3-}(\text{dd})$	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	H^+
$\Delta H^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1288	-1296	-1292	-1277	-56	0
$\Delta S^0 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	158	90	-33	-220	81	0

Câu	Đáp án	Điểm
3.3 (1,5 đ)	a) Xét phản ứng: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ $\Delta H^0 = \Delta H^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^0(\text{H}^+) - \Delta H^0(\text{OH}^-)$ $\Rightarrow \Delta H^0 = \Delta H^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^0(\text{OH}^-) = -56 (\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ $\Delta S^0 = S^0(\text{H}_2\text{O}) - S^0(\text{H}^+) - S^0(\text{OH}^-)$ $\Rightarrow \Delta S^0 = S^0(\text{H}_2\text{O}) - S^0(\text{OH}^-) = 81 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ * Trung hòa nấc 1: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ (1) $\Delta H_1^0 = \Delta H^0(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + [\Delta H^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H^0(\text{OH}^-)] - \Delta H^0(\text{H}_3\text{PO}_4)$ $= -1296 - 56 + 1288 = -64 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ $\Delta S_1^0 = S^0(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + [S^0(\text{H}_2\text{O}) - S^0(\text{OH}^-)] - S^0(\text{H}_3\text{PO}_4)$ $= 90 + 81 - 158 = 13 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ $\Delta G_1^0 = \Delta H_1^0 - T \cdot \Delta S_1^0 = -64 - 298,0,013 = -67,874 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0,25
	* Trung hòa nấc 2: $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ (2) Tương tự, ta tính được: $\Delta H_2^0 = -1292 - 56 + 1296 = -52 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ $\Delta S_2^0 = -33 + 81 - 90 = -42 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$ $\Delta G_2^0 = \Delta H_2^0 - T \cdot \Delta S_2^0 = -52 + 298,0,042 = -39,484 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0,25
	* Trung hòa nấc 3: $\text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O}$ (3) $\Delta H_3^0 = -1277 - 56 + 1292 = -41 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ $\Delta S_3^0 = -220 + 81 + 33 = -106 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ $\Delta G_3^0 = \Delta H_3^0 - T \cdot \Delta S_3^0 = -41 + 298,0,106 = -9,412 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0,25

<p>b) $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- \quad K_{a1}$ $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} \quad K_w^{-1}$ $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \quad K = K_{a1} \cdot K_w^{-1}$ Ta có: $\Delta G_1^0 = -RT \ln K \Rightarrow -67,874 \cdot 10^3 = -8,314 \cdot 298 \cdot \ln K \Rightarrow K = 7,9 \cdot 10^{11}$ $K_{a1} = K \cdot K_w = 7,9 \cdot 10^{11} \cdot 10^{-14} \Rightarrow \mathbf{K_{a1} = 7,9 \cdot 10^{-3}}$</p>	0,25
<p>c) Gọi x, y lần lượt là số mol NaH_2PO_4 và Na_2HPO_4 sinh ra. $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \quad \Delta H_1^0 = -64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \quad \Delta H^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 = -116 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ Ta có: $\begin{cases} -64x - 116y = -0,09 \\ \frac{x+y}{0,1} + \frac{x+2y}{0,1} = 0,025 \end{cases} \Rightarrow x = y = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ Vậy: $\mathbf{V(\text{dung dịch H}_3\text{PO}_4) = \frac{x+y}{0,1} = 0,01 \text{ (L)} = 10 \text{ (mL)}}$ $\mathbf{V(\text{dung dịch NaOH}) = \frac{x+2y}{0,1} = 0,015 \text{ (L)} = 15 \text{ (mL)}}$</p>	0,25 0,25

Câu 4 (3 điểm)

4.1. (1,0 đ) Nghiên cứu phản ứng phân hủy clo dioxit trong môi trường kiềm:



Các số liệu thực nghiệm thu được ở bảng sau:

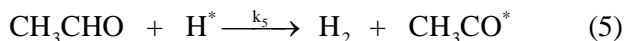
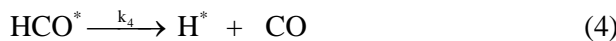
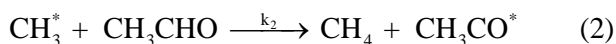
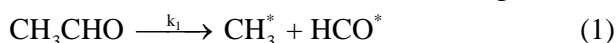
Thí nghiệm	$[\text{ClO}_2]_0, \text{ mol/L}$	$[\text{OH}^-]_0, \text{ mol/L}$	Tốc độ đầu, $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$
1	0,005	0,010	$5,75 \times 10^{-5}$
2	0,010	0,010	$2,30 \times 10^{-4}$
3	0,010	0,005	$1,15 \times 10^{-4}$

a) Xác định bậc riêng phần của ClO_2 , OH^- . Viết biểu thức tốc độ phản ứng.

b) Xác định hằng số tốc độ của phản ứng (1) và cho biết đơn vị của hằng số tốc độ phản ứng.

Câu	Đáp án	Điểm
4.1 (1,0 đ)	<p>a) Tại thời điểm $t = 0 \quad v = k [\text{ClO}_2]^a [\text{OH}^-]^b$ Từ TN1 và TN2: $\frac{v_1}{v_2} = \frac{k \cdot (0,005)^a \cdot (0,01)^b}{k \cdot (0,01)^a \cdot (0,01)^b} = \frac{5,75 \cdot 10^{-5}}{2,30 \cdot 10^{-4}} \rightarrow a=2$ Từ TN2 và TN3: $\frac{v_2}{v_3} = \frac{k \cdot (0,01)^a \cdot (0,01)^b}{k \cdot (0,01)^a \cdot (0,005)^b} = \frac{2,3 \cdot 10^{-4}}{1,15 \cdot 10^{-4}} \rightarrow b=1$ $\mathbf{v = k \cdot [ClO_2]^2 [OH^-]}$</p>	0,25 0,25
	<p>$k = \frac{v}{[\text{ClO}_2]^2 [\text{OH}^-]}$ b) $\rightarrow k_1 = k_2 = k_3 = k = 230 \text{ (M}^{-2} \text{ s}^{-1}\text{)}$</p>	0,25 0,25

4.2. (1,5 đ) Sự nhiệt phân etanal tiến hành theo cơ chế đã được đơn giản hóa như sau:



Dùng phương pháp gần đúng các trạng thái nồng độ ổn định của hợp chất trung gian để tìm công thức tính nồng độ của các dạng HCO^* , H^* , CH_3^* và CH_3CO^* theo nồng độ etanal.

Câu	Đáp án	Điểm
4.2 (1,5 đ)	<p>Theo (1) và (4):</p> $\frac{d[HCO^*]}{dt} = k_1[CH_3CHO] - k_4[HCO^*] = 0 \Rightarrow [HCO^*] = \frac{k_1}{k_4}[CH_3CHO]$ <p>Theo (4) và (5):</p> $\frac{d[H^*]}{dt} = k_4[HCO^*] - k_5[H^*][CH_3CHO] = 0 \Rightarrow [H^*] = \frac{k_4[HCO^*]}{k_5[CH_3CHO]} = \frac{k_1}{k_5}$ <p>Theo (1), (2), (3) và (6):</p> $\frac{d[CH_3^*]}{dt} = k_1[CH_3CHO] - k_2[CH_3CHO][CH_3^*] + k_3[CH_3CO^*] - 2k_6[CH_3^*]^2 = 0 \quad (*)$ <p>Theo (2), (3) và (5):</p> $\frac{d[CH_3CO^*]}{dt} = k_2[CH_3^*][CH_3CHO] - k_3[CH_3CO^*] + k_5[H^*][CH_3CHO] = 0 \quad (**)$ <p>Cộng hai biểu thức (*); (**) trên, rồi thế giá trị nồng độ của H^* và HCO^* vào ta được</p> $2k_1[CH_3CHO] - 2k_6[CH_3^*]^2 = 0 \Rightarrow [CH_3^*] = \sqrt{\frac{k_1}{k_6}}[CH_3CHO]^{1/2}$ $\Rightarrow [CH_3CO^*] = \frac{k_2[CH_3^*] + k_5[H^*]}{k_3}[CH_3CHO] = \frac{k_2}{k_3}\sqrt{\frac{k_1}{k_6}}[CH_3CHO]^{3/2} + \frac{k_1}{k_3}[CH_3CHO]$	<p>0,25</p> <p>0,25</p> <p>0,5</p> <p>0,5</p>

4.3. (0,5 đ) Vi khuẩn *Mycobacterium avium* – thường là nguyên nhân gây ra các bệnh về đường hô hấp và chống lại được hầu hết các tác nhân kháng khuẩn – có thể được phát hiện trong nước bể bơi. Do đó, phương pháp xử lý nước bằng ClO_2 thường được sử dụng để loại bỏ vi khuẩn này. Các nhà nghiên cứu đã xác định được ở nhiệt độ $5^\circ C$ hằng số tốc độ vô hoạt mầm bệnh là $0,267 \text{ L.mg}^{-1}.\text{ph}^{-1}$ và ở nhiệt độ $30^\circ C$ là $3,45 \text{ L.mg}^{-1}.\text{ph}^{-1}$. Hãy tính năng lượng hoạt hóa E_a của quá trình này. Biết E_a không đổi trong suốt quá trình.

Câu	Đáp án	Điểm
4.3 (0,5 đ)	<p>c)</p> $\ln \frac{k_{303}}{k_{278}} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{278} - \frac{1}{303} \right) \Leftrightarrow \ln \frac{3,45}{0,267} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{278} - \frac{1}{303} \right)$ $\Rightarrow E_a = 71,682 (\text{kJ} / \text{mol})$	<p>0,25</p> <p>0,25</p>

Câu 5 (4 điểm)

5.1. (1,5 đ) Dung dịch A gồm $Ba(NO_3)_2$ 0,060 M và $AgNO_3$ 0,012 M.

a) Thêm từng giọt K_2CrO_4 vào dung dịch A cho đến dư. Cho biết hiện tượng xảy ra và bằng tính toán hãy giải thích điều đó.

b) Thêm 50,0 mL K_2CrO_4 0,270 M vào 100,0 mL dung dịch A. Tính nồng độ các ion trong hỗn hợp thu được.

Cho: $BaCrO_4 \downarrow + H_2O \rightleftharpoons Ba^{2+} + HCrO_4^- + OH^-$; $K = 10^{-17,43}$

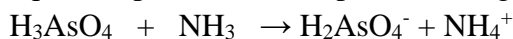
$Ag_2CrO_4 + H_2O \rightleftharpoons 2Ag^+ + HCrO_4^- + OH^-$; $K = 10^{-19,50}$; pK_a của $HCrO_4^-$ bằng 6,50.

Câu	Đáp án	Điểm
5.1 (1,5 đ)	<p>a)</p> <p>Hiện tượng: Có kết tủa $BaCrO_4$ và Ag_2CrO_4 xuất hiện.</p> <p>Xét thứ tự xuất hiện các kết tủa:</p> <p>Để bắt đầu có $BaCrO_4 \downarrow$: $C_{CrO_4^{2-}} > \frac{K_{s(BaCrO_4)}}{C_{Ba^{2+}}}$ (1)</p> <p>Để bắt đầu có $Ag_2CrO_4 \downarrow$: $C_{CrO_4^{2-}} > \frac{K_{s(Ag_2CrO_4)}}{C_{Ag^+}^2}$ (2)</p> <p>Để tính tích số tan K_s cần tổ hợp cân bằng :</p>	

	$\begin{array}{l} \text{BaCrO}_4 \downarrow \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \quad K_{s1} \\ \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad K_w \\ \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^- \quad K_a^{-1} \end{array}$ <hr/> $\text{BaCrO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{HCrO}_4^- + \text{OH}^- \quad \text{Có } K = K_{s1} \cdot K_w \cdot K_a^{-1}$ <p>Suy ra $K_{s1} = \frac{K \cdot K_a}{K_w} = \frac{10^{-17,43} \cdot 10^{-6,50}}{10^{-14}} = 10^{-9,93}$</p> $\begin{array}{l} \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \quad K_{s2} \\ \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad K_w \\ \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^- \quad K_a^{-1} \end{array}$ <hr/> $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+ + \text{HCrO}_4^- + \text{OH}^- \quad \text{Có } K = 10^{-19,50}$ $K_{s2} = \frac{10^{-19,50} \cdot 10^{-6,50}}{10^{-14}} = 10^{-12}$ <p>Từ (1) $C_{\text{CrO}_4^{2-}} > \frac{10^{-9,93}}{0,060} = 1,96 \cdot 10^{-9} \text{ M}$; Từ (2) $C_{\text{CrO}_4^{2-}} > \frac{10^{-12}}{(0,012)^2} = 6,94 \cdot 10^{-9} \text{ M}$</p> <p>$C_{\text{CrO}_4^{2-}(\text{BaCrO}_4)} < C_{\text{CrO}_4^{2-}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}$ nhưng không nhiều, vì vậy sẽ có hiện tượng kết tủa vàng của BaCrO_4 xuất hiện trước một ít, sau đó đến kết tủa vàng nâu do Ag_2CrO_4 (đỏ gạch) và BaCrO_4 (vàng) cùng xuất hiện.</p>	<p>0,25</p> <p>0,25</p> <p>0,25</p>
	<p>b) Sau khi thêm K_2CrO_4:</p> $C_{\text{CrO}_4^{2-}} = \frac{0,270 \times 50,00}{150,000} = 0,090 \text{ M}; \quad C_{\text{Ba}^{2+}} = \frac{0,060 \times 100,00}{150,000} = 0,040 \text{ M}; \quad C_{\text{Ag}^+} = \frac{0,0120 \times 100,00}{150,000} = 0,0080 \text{ M}$ <p>Các phản ứng:</p> $\begin{array}{l} \text{Ba}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaCrO}_4 \downarrow \\ 0,040 \quad 0,090 \\ - \quad 0,050 \\ 2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow \\ 0,0080 \quad 0,050 \\ - \quad 0,046 \end{array}$ <p>Thành phần sau phản ứng: $\text{BaCrO}_4 \downarrow$; $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$; CrO_4^{2-} (0,046 M).</p> $\begin{array}{l} \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow \rightleftharpoons 2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \quad K_{s2} = 10^{-12} \\ \text{BaCrO}_4 \downarrow \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \quad K_{s1} = 10^{-9,93} \end{array}$ <p>Nồng độ CrO_4^{2-} dư khá lớn, có thể coi nồng độ CrO_4^{2-} do 2 kết tủa tan ra là không đáng kể.</p> $\begin{array}{l} \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^- + \text{OH}^- \quad K_b = 10^{-7,5} \\ \text{C} \quad 0,046 \\ [] \quad (0,046 - x) \quad \quad \quad x \quad \quad x \end{array}$ $\frac{x^2}{0,046 - x} = 10^{-7,5} \longrightarrow x = 3,8 \cdot 10^{-5} \ll 0,046; \quad [\text{CrO}_4^{2-}] = 0,046 \text{ M}$ $[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{10^{-12,0}}{0,046}} = 4,66 \cdot 10^{-6} \text{ M};$ $[\text{Ba}^{2+}] = \frac{10^{-9,93}}{0,046} = 2,55 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ <p>$[\text{Ba}^{2+}]$ và $[\text{Ag}^+]$ đều $\ll [\text{CrO}_4^{2-}]$, chứng tỏ nồng độ CrO_4^{2-} do 2 kết tủa tan ra là không đáng kể. Vậy trong dung dịch có:</p> $\begin{array}{l} [\text{Ba}^{2+}] = 2,55 \cdot 10^{-9} \text{ M} \quad ; \quad [\text{Ag}^+] = 4,66 \cdot 10^{-6} \text{ M} \quad ; \\ [\text{CrO}_4^{2-}] = 0,046 \text{ M} \quad ; \quad [\text{OH}^-] = [\text{HCrO}_4^-] = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad ; \\ [\text{H}^+] = 2,63 \cdot 10^{-10} \text{ M}; \quad [\text{K}^+] = C_{\text{K}^+} = 0,18 \text{ M} \quad ; \quad C_{\text{NO}_3^-} = 0,088 \text{ M}. \end{array}$	<p>0,25</p> <p>0,25</p> <p>0,25</p>

5.2.(2,0 đ)

a) Hãy trình bày cách thiết lập sơ đồ pin sao cho khi pin hoạt động thì xảy ra phản ứng:



b) Tính sức điện động của pin ở điều kiện tiêu chuẩn (E_{pin}°).

c) Biết $C_{\text{H}_3\text{AsO}_4} = 0,025 \text{ M}$; $C_{\text{NH}_3} = 0,010 \text{ M}$.

i) Tính sức điện động của pin.

ii) Tính thế của từng điện cực khi hệ đạt trạng thái cân bằng.

Cho: $\text{pK}_{\text{a}_1}(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 2,13$; $\text{pK}_{\text{a}_2}(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 6,94$; $\text{pK}_{\text{a}_3}(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 11,50$; $\text{pK}_{\text{a}(\text{NH}_4^+)} = 9,24$ ($\text{pK}_{\text{a}} = -\lg K_{\text{a}}$,

với K_{a} là hằng số phân li axit); $\text{pH}_2 = 1 \text{ atm}$; ở 25°C thì $2,303 \cdot \frac{RT}{F} = 0,0592$.

Câu	Đáp án	Điểm
5.2 (2,0 đ)	<p>a) Phản ứng xảy ra trong pin được tổ hợp từ các cân bằng sau:</p> $\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_4^-$ $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$ <hr/> $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{NH}_4^+ \quad K \quad (*)$ <p>Như vậy các cân bằng trên đều liên quan đến quá trình cho - nhận H^+, do đó có thể chọn điện cực hiđro để thiết lập pin. Vì giá trị thế của điện cực hiđro ($E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$) phụ thuộc vào $[\text{H}^+]$:</p> $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{\text{pH}_2}$ <p>nên điện cực platin nhúng trong dung dịch H_3AsO_4 (có $[\text{H}^+]$ lớn hơn) có thể dương hơn, sẽ là catot. Ngược lại điện cực platin nhúng trong dung dịch NH_3 sẽ là anot. Vậy ta có sơ đồ pin:</p> $\begin{array}{ccc} (-) & \text{Pt}(\text{H}_2) \mid \text{NH}_3(\text{aq}) \parallel \text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq}) \mid \text{Pt}(\text{H}_2) & (+) \\ & \text{pH}_2 = 1 \text{ atm} & \text{pH}_2 = 1 \text{ atm} \end{array}$	<p>0,25</p> <p>0,25</p>
	<p>b) Quá trình oxi hóa xảy ra trên anot:</p> $\begin{array}{l} \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e} \quad K = 1 \\ 2 \mid \text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ \quad (K_{\text{a}}^{-1})^2 = (10^{9,24})^2 \\ \hline 2 \text{NH}_3 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_4^+ + 2\text{e} \quad K_1 = 10^{-2 \cdot E_{\text{a}}^0 / 0,0592} \end{array} \quad (1)$ $\rightarrow E_{\text{a}}^0 = \frac{9,24 \cdot 2 \cdot 0,0592}{-2} = -0,547 \text{ (V)}$ <p>Quá trình khử xảy ra trên catot:</p> $\begin{array}{l} 2 \mid \text{H}_3\text{AsO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_4^- \quad (K_{\text{a}_1})^2 = (10^{-2,13})^2 \\ \mid 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2 \quad K = 1 \\ \hline 2 \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{AsO}_4^- \quad K_2 = 10^{2 \cdot E_{\text{c}}^0 / 0,0592} \end{array} \quad (2)$ $\rightarrow E_{\text{c}}^0 = \frac{-2,13 \cdot 2 \cdot 0,0592}{2} = -0,126 \text{ (V)}$ <p>Vậy $E_{\text{pin}}^0 = E_{\text{c}}^0 - E_{\text{a}}^0 = 0,421 \text{ (V)}$.</p> <p>(Hoặc từ (*) ta có: $K = K_{\text{a}_1} \cdot (K_{\text{a}})^{-1} = 10^{E_{\text{pin}}^0 / 0,0592} \rightarrow E_{\text{pin}}^0 = E = 0,421 \text{ (V)}$)</p>	<p>0,25</p> <p>0,25</p>
	<p>c) Do sự phân li của nước trong dung dịch NH_3 0,010 M và trong dung dịch H_3AsO_4 0,025 M không đáng kể, nên:</p> <p>i) Tại dung dịch của nửa pin trái:</p> $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \quad K_{\text{b}} = 10^{-4,76}$ $\begin{array}{ccc} [] & 0,010-x & x \quad x \\ \rightarrow [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = x = 4,08 \cdot 10^{-4} \text{ (M)}; [\text{NH}_3] = 9,59 \cdot 10^{-3} \text{ (M)}; [\text{H}^+] = 2,45 \cdot 10^{-11} \text{ (M)} \end{array}$	0,25

	<p>Từ (1), ta có: $E_a = E_a^0 + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[NH_4^+]^2}{[NH_3]^2 \cdot p_{H_2}}$</p> <p>Vì $p_{H_2} = 1 \text{ atm}$ nên: $E_a = -0,547 + \frac{0,0592}{2} \lg \left(\frac{4,08 \cdot 10^{-4}}{9,59 \cdot 10^{-3}} \right)^2 = -0,63 \text{ (V)}$</p> <p>(Hoặc $E_a = 0,0592 \cdot \lg[H^+]$)</p> <p>Đối với H_3AsO_4, vì $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$ nên tại dung dịch của nửa pin phải:</p> $H_3AsO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2AsO_4^- \quad K_{a1} = 10^{-2,13}$ $[] \quad 0,025 - x \quad x \quad x$ <p>$\rightarrow [H_2AsO_4^-] = [H^+] = x = 0,0104 \text{ (M)}; [H_3AsO_4] = 0,0146 \text{ (M)}$</p> <p>Từ (2), ta có: $E_c = E_c^0 + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[H_3AsO_4]^2}{[H_2AsO_4^-]^2 \cdot p_{H_2}}$</p> <p>$\rightarrow E_c = -0,126 + \frac{0,0592}{2} \lg \left(\frac{0,0146}{0,0104} \right)^2 \approx -0,12 \text{ (V)}$</p> <p>(Hoặc $E_c = 0,0592 \cdot \lg[H^+]$)</p> <p>$E_{pin} = -0,12 + 0,63 = 0,51 \text{ (V)}$</p>	0,25
	<p>ii) Khi hệ đạt trạng thái cân bằng thì thế của 2 điện cực bằng nhau: $E_c = E_a$</p> $H_3AsO_4 + NH_3 \rightleftharpoons H_2AsO_4^- + NH_4^+ \quad K = 10^{7,11}$ $\begin{array}{ccccccc} 0,025 & 0,010 & & & & & \\ 0,015 & - & & 0,010 & 0,010 & & \end{array}$ <p>Hệ thu được gồm: $NH_4^+ 0,010 \text{ M}; H_2AsO_4^- 0,010 \text{ M}; H_3AsO_4 0,015 \text{ M}$. Do sự phân li của NH_4^+ và của nước không đáng kể, do đó pH của hệ được tính theo cân bằng:</p> $H_3AsO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2AsO_4^- \quad K_{a1} = 10^{-2,13}$ $[] \quad 0,015 - x \quad x \quad 0,010 + x$ <p>$\rightarrow [H^+] = x = 4,97 \cdot 10^{-3} \text{ (M)}; [H_3AsO_4] \approx 0,010 \text{ (M)}; [H_2AsO_4^-] \approx 0,015 \text{ (M)}$</p> <p>$\rightarrow E_a = E_c = E_c^0 + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[H_3AsO_4]^2}{[H_2AsO_4^-]^2 \cdot p_{H_2}} = -0,126 + \frac{0,0592}{2} \lg \left(\frac{0,01}{0,015} \right)^2 \approx -0,136 \text{ V}$</p> <p>(Hoặc $E_a = E_c = 0,0592 \cdot \lg[H^+]$)</p>	0,25

5.3. (0,5 đ) Phương án thực hành

a) Trong một phép chuẩn độ, để xác định nồng độ của một dung dịch NaOH (đựng trong buret) bằng phép chuẩn độ với dung dịch kali hiđro o-phthalat (potassium hydrogen o-phthalate) đã biết nồng độ chính xác (đựng trong bình tam giác) và sử dụng chỉ thị là dung dịch phenolphthalein. Tại thời điểm dung dịch trong bình tam giác đổi màu, thể tích đọc được trên buret là 8,54 mL và có một giọt dung dịch còn treo ở đầu dưới của buret. Một học sinh cho rằng cần lấy giọt dung dịch này vào bình tam giác. Một học sinh khác lại cho rằng nên bỏ giọt dung dịch này. So sánh ảnh hưởng của hai cách làm này đến nồng độ NaOH được tính từ kết quả phép chuẩn độ trên.

b) Cho các dụng cụ được sử dụng trong thí nghiệm chuẩn độ như : buret, erlen, ống đong và bình định mức. Trong các dụng cụ trên thì dụng cụ nào cần phải tráng lại bằng chính dung dịch mà nó chứa bên trong khi thực hành chuẩn độ?

Câu	Đáp án	Điểm
5.3 (0,5 đ)	a) Hai cách làm đều không ảnh hưởng đến kết quả tính nồng độ NaOH được tính từ kết quả chuẩn độ, vì giá trị 8,54 là đã bao gồm cả giọt dung dịch còn treo ở đầu buret.	0,25
	b) Buret và ống đong.	0,25

Lưu ý dành cho các giám khảo:

Học sinh làm theo cách khác đúng vẫn cho trọn điểm.

-----HẾT-----