

## ĐỀ THI CHÍNH THỨC

Môn: HÓA HỌC

Thời gian: 180 phút (không kể thời gian giao đề)

Ngày thi thứ nhất: 25/12/2024

Đề thi gồm 05 trang, 06 câu

**Cho:** H = 1,0; Li = 6,9; C = 12,0; N = 14,0; O = 16,0; Al = 27,0; P = 31,0; S = 32,0; Cl = 35,5; Ni = 58,7; Zn = 65,38; I = 126,9; F = 96485 C mol<sup>-1</sup>; h = 6,626 × 10<sup>-34</sup> J s; m<sub>e</sub> = 9,10 × 10<sup>-31</sup> kg; 0 °C = 273 K; N<sub>A</sub> = 6,022 × 10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>; R = 8,314 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> = 0,082 L atm K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>; 1 Å = 10<sup>-10</sup> m; 1 pm = 10<sup>-12</sup> m.

**Kí hiệu:** s: rắn; l: lỏng; g: khí; aq: dung dịch nước; MO: orbital phân tử; HOMO: orbital phân tử bị chiếm có năng lượng cao nhất; LUMO: orbital phân tử chưa bị chiếm có năng lượng thấp nhất.

**Câu I (3,0 điểm) Tìm hiểu về carbon dioxide và khí nhà kính**

Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) đóng vai trò quan trọng trong các quá trình tự nhiên và có ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực đời sống. CO<sub>2</sub> cũng được biết tới là tác nhân chính gây nên hiệu ứng nhà kính.

1. Xét phân tử CO<sub>2</sub> có cấu trúc thẳng, đối xứng, chứa hai liên kết đôi. Mô hình hạt chuyển động tự do trong hộp thể một chiều được sử dụng để tính gần đúng năng lượng các electron π (các electron tham gia hình thành liên kết π trong liên kết đôi) của phân tử CO<sub>2</sub>. Theo mô hình này, các mức năng lượng ( $E_n$ ) được tính theo công thức:

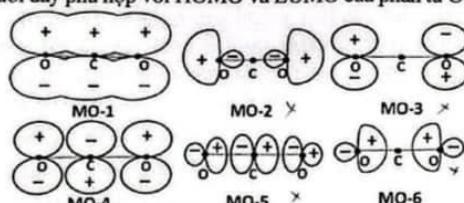
$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L}$$

trong đó: n là số lượng tử (n = 1, 2, 3, ...); h là hằng số Planck; m<sub>e</sub> là khối lượng của electron; L là chiều rộng của hộp thể, coi bằng độ dài liên kết C–O (d<sub>CO</sub>).

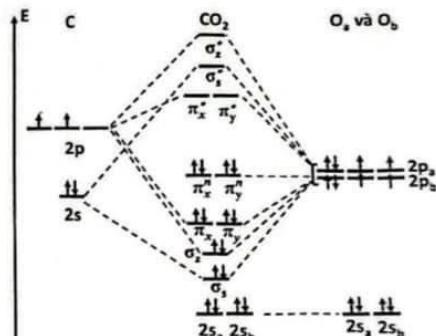
- a) Vẽ giản đồ năng lượng và sơ đồ diễn các electron π cho phân tử CO<sub>2</sub> theo mô hình trên.
  - b) Tính tổng năng lượng (theo J) các electron π ở trạng thái cơ bản của phân tử CO<sub>2</sub>. Cho biết: d<sub>CO</sub> = 1,162 Å.
2. Xét sự tạo thành các MO của CO<sub>2</sub> từ các orbital hóa trị của nguyên tử C và hai nguyên tử O (kí hiệu là O<sub>a</sub> và O<sub>b</sub>). Sử dụng giản đồ MO được cho ở *Hình 1.1* để trả lời các câu hỏi phần I.2.

a) So sánh (có giải thích) độ dài liên kết C–O trong phân tử CO<sub>2</sub> và trong ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

b) Lập luận để chỉ ra MO nào trong số các MO được kí hiệu từ MO-1 tới MO-6 (không theo thứ tự mức năng lượng) dưới đây phù hợp với HOMO và LUMO của phân tử CO<sub>2</sub>.



3. Ngoài CO<sub>2</sub>, một số khí khác cũng gây nên hiệu ứng nhà kính, trong đó có methane (CH<sub>4</sub>). Chỉ số GWP (Global Warming Potential) của một khí thường được sử dụng để đánh giá mức độ gây hiệu ứng nhà kính của 1 tấn khí đó so với ảnh hưởng của 1 tấn CO<sub>2</sub> trong cùng một khoảng thời gian (thường là 100 năm). Giá trị GWP càng lớn, mức độ gây hiệu ứng nhà kính của khí càng cao. GWP (trong 100 năm) của CO<sub>2</sub> và CH<sub>4</sub> tương ứng là 1,0 và 25,0. Hãy tính tỉ lệ giữa mức độ gây hiệu ứng nhà kính của việc thải trực tiếp CH<sub>4</sub> (từ sự phân giải kị khí của các chất hữu cơ) vào môi trường so với việc đốt cháy hoàn toàn chính lượng CH<sub>4</sub> đó. Bỏ qua ảnh hưởng của hơi nước.

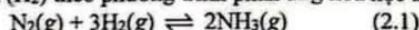


Hình 1.1: Giản đồ MO của CO<sub>2</sub>; các mức năng lượng tương ứng 2s, 2p của O<sub>a</sub> và O<sub>b</sub> là bằng nhau

## Câu II (3,5 điểm) Ammonia: sản xuất và ứng dụng

Coi áp suất chuẩn  $P^\circ = 1 \text{ atm}$ ; các khí, hơi là khí lý tưởng.

1. Ammonia ( $\text{NH}_3$ ) đóng vai trò quan trọng trong ngành công nghiệp hóa chất. Ammonia được tạo thành từ nitrogen ( $\text{N}_2$ ) và hydrogen ( $\text{H}_2$ ) theo phương trình phản ứng hóa học sau:



Hiểu biết các thông tin liên quan tới phản ứng này không những giúp tối ưu hóa quá trình sản xuất, tiết kiệm chi phí mà còn hạn chế những tác động tới môi trường.

a) Trong phòng thí nghiệm, phản ứng (2.1) được thực hiện ở nhiệt độ không đổi  $T = 450 \text{ K}$  trong một bình kín, có nắp là một piston có thể di chuyển không ma sát. Các khí  $\text{N}_2$  và  $\text{H}_2$  ban đầu được lấy theo đúng hệ số tỉ lượng. Hằng số cân bằng  $K_P$  của phản ứng bằng  $2,24$ . Khi cân bằng được thiết lập, tính toán để giải thích tác động nào dưới đây sẽ làm giảm lượng  $\text{NH}_3$ :

i) Tăng nhiệt độ phản ứng lên  $670 \text{ K}$ . Bỏ qua ảnh hưởng của nhiệt độ tới biến thiên enthalpy và entropy của phản ứng.

ii) Giữ nguyên nhiệt độ  $450 \text{ K}$  và áp suất ngoài, nhưng nạp thêm  $1,0 \text{ mol}$  khí tro argon ( $\text{Ar}$ ) vào bình.

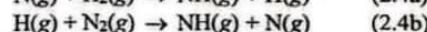
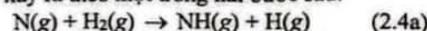
b) Một nhà máy thực hiện sản xuất ammonia từ  $\text{N}_2$  và  $\text{H}_2$  theo phương trình (2.1) ở nhiệt độ  $T = 700 \text{ K}$  với lượng  $\text{N}_2(g)$  và  $\text{H}_2(g)$  ban đầu được lấy theo tỉ lệ số mol là  $1:3$ . Hằng số cân bằng  $K_P$  của phản ứng ở  $700 \text{ K}$  bằng  $1,0 \times 10^{-4}$ . Khi hệ đạt cân bằng, áp suất riêng phần của  $\text{NH}_3$  bằng  $50 \text{ atm}$ .

Khi tham quan nhà máy, một học sinh đưa ra nhận định: "Nếu thay đổi lượng chất ban đầu sao cho khi hệ đạt cân bằng, tỉ lệ số mol  $\text{N}_2(g): \text{H}_2(g)$  là  $1:6$  thì áp suất tổng của hệ sẽ giảm nhưng vẫn tạo ra được lượng  $\text{NH}_3$  với áp suất riêng phần là  $50 \text{ atm}$  như khi trộn  $\text{N}_2, \text{H}_2$  theo tỉ lệ số mol  $1:3$ ". Bằng tính toán, hãy chỉ ra nhận định này là đúng hay sai?

c) Theo một cơ chế được đề xuất cho phản ứng tổng hợp ammonia trong pha khí ở  $1000 \text{ K}$ , ban đầu  $\text{N}_2$  và  $\text{H}_2$  bị phân li thành các nguyên tử:



Sau đó, phản ứng tiếp tục xảy ra theo một trong hai bước sau:



Áp suất ban đầu của  $\text{N}_2$  và  $\text{H}_2$  tương ứng là  $1 \text{ atm}$  và  $3 \text{ atm}$ . Dựa trên sự phân li của  $\text{N}_2$  và  $\text{H}_2$ , hãy tính toán để dự đoán xem theo cơ chế trên, bước nào trong số hai bước (2.4a) hoặc (2.4b) sẽ xảy ra ưu tiên hơn về mặt động học?

2. Một trong số những ứng dụng chính của ammonia là sản xuất phân đạm. Trong một nhà máy sản xuất đạm  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , người ta cho hấp thụ  $\text{NH}_3(g)$  bằng dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  loãng trong một tháp phản ứng.  $\text{NH}_3(g)$  và dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  loãng được đưa vào tháp phản ứng qua hai đường khác nhau theo đúng hệ số tỉ lượng. Nhiệt độ ban đầu của  $\text{NH}_3(g)$  và dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lần lượt là  $75^\circ\text{C}$  và  $25^\circ\text{C}$ . Coi hiệu suất phản ứng bằng  $100\%$ .

a) Tính lượng nhiệt cần dẫn ra khỏi tháp phản ứng (tính trên  $1,0 \text{ mol}$   $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(aq)$  tạo thành) để nhiệt độ sản phẩm thu được là  $25^\circ\text{C}$ .

b) Nếu tháp phản ứng không trao đổi nhiệt, tính nhiệt độ cuối của dung dịch sản phẩm biết nồng độ  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  trong dung dịch sản phẩm là  $1\%$  về số mol. Bỏ qua sự bay hơi của nước. Coi nhiệt dung riêng của dung dịch  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bằng nhiệt dung riêng của nước ( $4,184 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

Cho biết: Các giá trị nhiệt hình thành chuẩn ( $\Delta_f H_m^\circ$ ) và nhiệt dung mol chuẩn ( $C_p^\circ$ ) để trả lời các câu hỏi phần II.2 được cho trong bảng.

Chất	$\text{NH}_3(g)$	$\text{H}_2\text{SO}_4(aq)$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(aq)$
$\Delta_f H_m^\circ, \text{ kJ mol}^{-1}$	-45,9	-909,3	-1174,3
$C_p^\circ, \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	35,1	X	X

## Câu III (2,5 điểm) Ăn mòn và bảo vệ kim loại

Trong thực tiễn, sự ăn mòn kim loại gây ra tổn thất to lớn về tài nguyên và chi phí để sửa chữa, thay thế các chi tiết bị ăn mòn của máy móc, thiết bị. Sản phẩm của quá trình ăn mòn kim loại phụ thuộc vào nhiều yếu tố như: pH, độ ẩm, lượng oxygen,... Do đó, cần áp dụng các biện pháp phù hợp để chống ăn mòn kim loại.

1. Trong môi trường ẩm, không có mặt oxygen, thép (thành phần gồm sắt và carbon) bị ăn mòn rất chậm so với trong không khí ẩm. Viết các nửa phản ứng và phản ứng tổng quát xảy ra trong quá trình ăn mòn thép trong hai trường hợp:

a) Trong môi trường ẩm, không có mặt oxygen.

b) Trong môi trường không khí ẩm.

2. Một trong số các phương pháp bảo vệ chống ăn mòn kim loại được sử dụng rộng rãi là phương pháp bảo vệ cathode. Trong phương pháp này, người ta nối hoặc cho kim loại cần được bảo vệ tiếp xúc với kim loại hoạt động hóa học mạnh hơn (kim loại hi sinh).

a) Hãy chỉ ra tất cả các phát biểu đúng trong số các phát biểu sau đây:

- i) Sắt bị gỉ nhanh hơn khi tiếp xúc với kẽm và bị gỉ chậm hơn khi tiếp xúc với đồng.
- ii) Kim loại hi sinh luôn có thế điện cực chuẩn cao hơn kim loại cần được bảo vệ.
- iii) Các electron di chuyển từ kim loại hi sinh tới kim loại được bảo vệ.

iv) Nếu thanh kẽm không tiếp xúc hoặc không nối với thanh sắt thì thanh kẽm vẫn bị ăn mòn khi tiếp xúc với nước biển nhưng nó không bảo vệ được thanh sắt khỏi sự ăn mòn.

b) Trong một thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố tới khả năng sử dụng kẽm để bảo vệ chống ăn mòn thép, một khối kẽm có khối lượng 25,0 gam được gắn lên một thiết bị bằng thép đặt trong nước biển. Sau một thời gian, cân lại khối kẽm thấy khối lượng là 28,0 gam. Giả thiết rằng trong quá trình làm việc, toàn bộ sản phẩm oxi hóa kẽm là  $Zn(OH)_2$  bám lên khối kẽm.

i) Tính % Zn đã bị oxi hóa.

ii) Tính thời gian (theo giờ) tối đa mà khối kẽm có thể sử dụng để bảo vệ thiết bị, biết dòng điện trung bình sinh ra là 25 mA.

3. Một con tàu có phần vỏ thép diện tích  $1000\text{ m}^2$ . Để bảo vệ phần vỏ thép này khỏi sự ăn mòn, cần dòng điện có mật độ trung bình là  $2,5\text{ mA/m}^2$ .

a) Trong phương pháp bảo vệ cathode, người ta gắn các khối kẽm lên vỏ thép. Tính khối lượng kẽm cần sử dụng trong một năm (365 ngày) nếu lượng kẽm thất thoát bởi các quá trình khác là  $10\%$ .

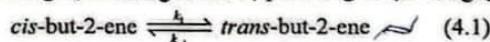
b) Trong phương pháp bảo vệ sử dụng dòng điện cường bức, điện áp được duy trì là  $5\text{ V}$ . Tính điện năng (theo  $\text{kWh}$ ) tiêu thụ trong một năm để bảo vệ phần vỏ tàu ở trên.

c) Đánh giá ưu và nhược điểm của phương pháp bảo vệ cathode và phương pháp sử dụng dòng điện cường bức, từ đó cho biết phạm vi ứng dụng phù hợp của từng phương pháp.

#### Câu IV (3,0 điểm) Độ ứng dụng thuận nghịch, đơn phân tử

Các phản ứng thuận nghịch, đơn phân tử đóng vai trò quan trọng trong hóa học hữu cơ. Việc hiểu và kiểm soát phản ứng không những giúp tối ưu hóa quá trình sản xuất mà còn tăng tính chọn lọc của phản ứng, tạo ra các sản phẩm với hiệu suất và tính chất mong muốn.

Phản ứng đồng phân hóa *cis*-but-2-ene và *trans*-but-2-ene trong pha khí là một phản ứng thuận nghịch, đơn phân tử, có hằng số cân bằng  $K$ , các hằng số tốc độ phản ứng thuận và nghịch tương ứng là  $k_1$  và  $k_{-1}$ :

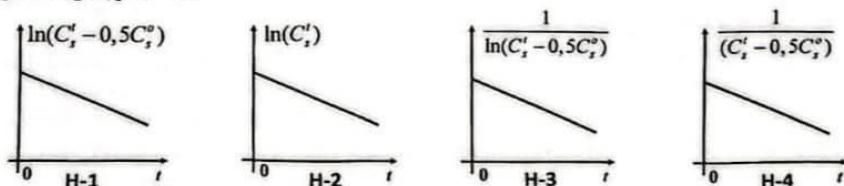


Ban đầu, trong hệ chỉ chứa *cis*-but-2-ene với nồng độ  $C_s^\circ$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

1. a) Viết biểu thức dạng vi phân biểu diễn tốc độ phản ứng.

b) Thiết lập biểu thức tính tỉ lệ nồng độ *cis*-but-2-ene tại thời điểm  $t$  ( $C'_s$ ) so với  $C_s^\circ$  theo  $t$ ,  $K$  và  $k_{-1}$ .

c) Bằng tính toán, hãy chỉ ra đồ thị nào trong số các đồ thị được kí hiệu từ H-1 tới H-4 ở Hình 4.1 là đúng trong trường hợp  $K = 1$ .



Hình 4.1.

2. Ở nhiệt độ  $T = 690\text{ K}$ , các giá trị  $K = 1,14$ ;  $k_1 = 1,6 \times 10^{-6}\text{ s}^{-1}$ .

a) Tính thời gian (theo giờ) để lượng *cis*-but-2-ene ban đầu chuyển hóa được 30% so với lượng *cis*-but-2-ene chuyển hóa lớn nhất.

b) Tính tỉ lệ % đồng phân *trans*-but-2-ene trong hỗn hợp sau khi phản ứng xảy ra được 10 giờ.

### Câu V (4,0 điểm) Từ các tiêu phân đơn giản tới mạng tinh thể phức tạp

Sự đa dạng và phong phú của các chất hóa học tạo ra một thế giới muôn màu đầy thú vị. Từ các nguyên tử, phân tử với cấu trúc và hình học đơn giản, tới những mạng tinh thể với thành phần phức tạp, việc hiểu rõ cấu trúc của chúng không những cung cấp thông tin cơ bản về liên kết hóa học, mà còn mở ra những triển vọng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau.

1. Iodine có kích thước nguyên tử lớn và độ âm điện nhỏ nhất trong số các halogen không phóng xạ. Phân tử  $I_2$  có thể liên kết với ion  $\text{Hal}^-$  hoặc  $\text{Hal}^+$  ( $\text{Hal}$  = halogen) để tạo ra nhiều loại ion polyhalogen hoặc interhalogen (chứa các halogen khác nhau). Hình học phân tử của các ion này có thể được dự đoán nhờ mô hình VSEPR.

a) Vẽ cấu trúc của ion  $I^-$  và  $I^+$ . So sánh (có giải thích) độ dài liên kết  $I-I$  trong  $I^-$  và  $I^+$ .

b) Viết công thức Lewis, vẽ cấu trúc và dự đoán giá trị các góc liên kết lí thuyết trong ion  $I^-$  và  $I^+$ .

Cho biết: Ion  $I^-$  và  $I^+$  đều có mạch không phân nhánh và chứa hai loại liên kết  $I-I$ .

c) Trong dung môi tro, aluminium chloride ( $\text{AlCl}_3$ ) có thể phản ứng với hỗn hợp  $\text{Cl}_2$  và  $I_2$  theo các tỉ lệ mol khác nhau, thu được hai hợp chất ion  $X_1$ ,  $X_2$ . Kết quả phân tích hàm lượng Al và Cl của  $X_1$ ,  $X_2$  cho trong bảng. Cho biết:  $X_1$ ,  $X_2$  đều chứa 1 nguyên tử Al và chứa cùng một loại anion.

	X1	X2
% khối lượng Al	5,89	4,35
% khối lượng Cl	38,71	34,30

i) Xác định công thức hóa học của  $X_1$ ,  $X_2$  và vẽ cấu trúc của cation có trong  $X_1$ ,  $X_2$ .

ii) Viết phương trình phản ứng khi cho  $X_2$  vào dung dịch  $\text{HCl}$  loãng và cho  $X_2$  vào dung dịch  $\text{KOH}$  đặc.

2. Tinh thể  $\text{NiO}$  là tinh thể ion, có cấu trúc kiểu  $\text{NaCl}$ . Pha tạp  $\text{NiO}$  bởi  $\text{Li}$  tạo nên chất bán dẫn loại  $p$ , có nhiều tính chất quang lí thú vị, có khả năng xúc tác quang hóa cho phản ứng phân tách nước, khử  $\text{CO}_2$ .

a) Tính chiều dài cạnh ô mạng cơ sở  $a$  (theo cm) và khối lượng riêng (theo  $\text{g cm}^{-3}$ ) của tinh thể  $\text{NiO}$ .

Cho biết: bán kính của các ion:  $r(\text{Ni}^{2+}) = 69 \text{ pm}$ ;  $r(\text{O}^{2-}) = 140 \text{ pm}$ .

b) Một tinh thể  $\text{NiO}$  pha tạp  $\text{Li}$  bị khuyết tật (kí hiệu là  $Y_1$ ) có cấu trúc giống với  $\text{NiO}$  tinh khiết nhưng một số vị trí  $\text{Ni}^{2+}$  bị thay thế bởi ion  $\text{Li}^+$  và một số vị trí  $\text{Ni}^{2+}$  bị khuyết (bị trống).  $Y_1$  có công thức hóa học là  $\text{Li}_{x_1}\text{Ni}_{y_1}\text{O}$ . Để xác định công thức hóa học của  $Y_1$ , người ta tiến hành như sau: hòa tan 0,6790 gam  $Y_1$  trong dung dịch  $\text{HCl}$  loãng có sẵn lượng dư  $\text{KI}$ , thu được dung dịch  $Y_2$ . Lượng  $\text{I}_2$  tạo thành trong  $Y_2$  phản ứng vừa đủ với 14,00 mL  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,100 M. Mặt khác, hòa tan 0,6790 gam  $Y_1$  trong dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  loãng thu được dung dịch  $Y_3$ . Thêm  $\text{NaOH}$  dư vào dung dịch  $Y_3$  thu được kết tủa màu xanh  $Y_4$ . Nung toàn bộ lượng  $Y_4$  ở 400 °C trong khí quyển tro tới khối lượng không đổi thu được 0,6499 gam chất rắn  $Y_5$ .

i) Viết các phương trình phản ứng xảy ra. Xác định công thức hóa học của  $Y_1$ .

ii) Tính phần trăm vị trí  $\text{Ni}^{2+}$  bị khuyết có trong tinh thể  $Y_1$ .

### Câu VI (4,0 điểm) Phosphoric acid và muối phosphate

1. Phosphoric acid là một acid ba nắc có các hằng số phân li:  $pK_{a1} = 2,15$ ;  $pK_{a2} = 7,21$ ;  $pK_{a3} = 12,32$ . Một nhóm học sinh thực hiện điều chế phosphoric acid trong phòng thí nghiệm theo các bước sau:

Bước 1: Cân 0,5258 gam phosphorus đỏ (đã sấy khô) cho vào chén sứ và thảm ướt bằng vài giọt nước cất.

Bước 2: Thêm từ từ từng lượng nhỏ dung dịch  $\text{HNO}_3$  đặc vào chén sứ, đun nhẹ và khuấy cho đến khi phosphorus đỏ tan hết. Tiếp tục đun nhẹ đến khi không còn khí màu nâu thoát ra.

Bước 3: Thêm nước cất vào chén sứ đã để nguội, chuyển toàn bộ dung dịch thu được vào bình định mức 100 mL. Thêm nước cất đến vạch định mức và lắc đều.

Bước 4: Chuẩn độ 5,00 mL dung dịch ở bước 3 bằng dung dịch  $\text{NaOH}$  0,108 M sử dụng chỉ thị methyl orange (pH đổi màu là 4,4). Lặp lại thí nghiệm 3 lần, thu được giá trị trung bình  $V_1$  là 7,65 mL.

Bước 5: Lặp lại bước 4 nhưng thay chỉ thị methyl orange bằng chỉ thị phenolphthalein (pH đổi màu là 9,8). Sau 3 lần chuẩn độ, giá trị  $V_2$  trung bình là 15,05 mL.

Hãy cho biết (không cần giải thích), mỗi phát biểu sau đây là ĐÚNG hay SAI và ghi kết quả vào bài làm:

a) Mục đích chính của việc thêm nước cất ở bước 1 là để pha loãng dung dịch  $\text{HNO}_3$ .

b) Hiệu suất (làm tròn đến hàng đơn vị) của quá trình điều chế  $\text{H}_3\text{PO}_4$  tính được trong thí nghiệm trên là 94%.

c) Nếu phosphorus đỏ bị ẩm thì hiệu suất phản ứng tính được từ các giá trị thực nghiệm ở trên sẽ nhỏ hơn hiệu suất thực.

d) Ở bước 2, nếu thay  $\text{HNO}_3$  đặc bằng  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đặc thì sẽ thu được  $\text{H}_3\text{PO}_4$  có độ tinh khiết cao hơn.

2. Trong dung dịch, tùy thuộc vào pH, ion phosphate tồn tại dưới những dạng khác nhau. Sự có mặt của ion phosphate có thể được kiểm tra nhanh bằng phản ứng hóa học đơn giản, sử dụng dung dịch  $\text{AgNO}_3$ .

a) Để nhận biết ion phosphate trong dung dịch  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,40 M, một học sinh tiến hành thêm 1 mL dung dịch  $\text{AgNO}_3$  0,10 M vào 1 mL dung dịch  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,40 M rồi điều chỉnh pH đến khi quan sát thấy có kết tủa màu vàng  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  xuất hiện. Tính giá trị pH để bắt đầu xuất hiện kết tủa. Bỏ qua sự thay đổi thể tích khi điều chỉnh pH.

b) Một học sinh khác thực hiện thí nghiệm phân biệt hai dung dịch: dung dịch  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,40 M và dung dịch chứa đồng thời  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,20 M và  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,20 M. Lấy lần lượt 1 mL mỗi dung dịch cho vào 2 ống nghiệm, rồi thêm vào mỗi ống nghiệm 1 mL dung dịch  $\text{AgNO}_3$  0,10 M, lắc đều. Bằng tính toán, hãy cho biết trong thí nghiệm này có phân biệt được hai dung dịch trên không?

3. Các dung dịch muối phosphate được sử dụng làm môi trường trong nhiều thí nghiệm sinh hóa. Sự có mặt của một số anion khác có thể ảnh hưởng tới các phản ứng này nên cần tách loại. Một nhóm học sinh tìm hiểu khả năng dùng dung dịch  $\text{AgNO}_3$  để tách ion bromide ra khỏi dung dịch Z chứa  $\text{K}_3\text{PO}_4$  0,04 M và có lẫn tạp chất  $\text{KBr}$   $2,0 \times 10^{-4}$  M.

a) Bằng tính toán, chứng minh rằng khi thêm từ từ dung dịch  $\text{AgNO}_3$  0,01 M vào 10 mL dung dịch Z thì  $\text{AgBr}$  sẽ tách ra trước  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Coi việc thêm  $\text{AgNO}_3$  không làm thay đổi đáng kể thể tích của Z.

b) Khi tiến hành thực nghiệm, nhóm học sinh nhận thấy rằng: "Ngoài việc sử dụng trực tiếp dung dịch  $\text{AgNO}_3$  0,01 M thì có thể sử dụng dung dịch T gồm  $\text{AgNO}_3$  0,01 M và  $\text{NH}_3$   $C^\circ$  M cũng có khả năng tách bromide ra khỏi Z". Nhóm học sinh đã duy trì giá trị  $C^\circ$  phù hợp và tiến hành trộn 10 mL T vào 10 mL Z thì tách được 99% số mol  $\text{Br}^-$  ra khỏi Z. Tính giá trị  $C^\circ$  mà nhóm học sinh đã sử dụng trong thí nghiệm.

Cho biết: ở 25 °C:  $\text{H}_3\text{PO}_4$  có  $pK_{ai}$  = 2,15; 7,21; 12,32 (với  $i = 1, 2, 3$ );  $pK_s(\text{Ag}_3\text{PO}_4)$  = 16,05;  $pK_w$  = 14;  $pK_s(\text{AgBr})$  = 12,27;  $pK_a(\text{NH}_4^+)$  = 9,24;  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_j^+$  có  $\lg\beta_j$  = 3,32; 7,24 (với  $j = 1, 2$ ). Bỏ qua sự thủy phân của  $\text{Ag}^+$ .

#### -----HẾT-----

\* Thí sinh KHÔNG được sử dụng tài liệu;

\* Giám thi KHÔNG giải thích gì thêm.