

## I. OLYMPIC HÓA HỌC VIỆT NAM

### OLYMPIC HÓA HỌC SINH VIÊN VIỆT NAM 2005 (Bảng A):

Ion  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  có màu đỏ ở nồng độ bằng hoặc lớn hơn  $10^{-5}\text{M}$ . Hằng số điện li của nó là  $10^{-2}$ .

- Một dung dịch chứa vết  $\text{Fe}^{3+}$ . Thêm vào dung dịch này một dung dịch  $\text{KSCN } 10^{-2}\text{M}$  (coi thể tích không đổi). Xác định nồng độ tối thiểu của  $\text{Fe}^{3+}$  để dung dịch xuất hiện màu đỏ.
- Một dung dịch chứa  $\text{Ag}^+ 10^{-2}\text{M}$  và  $\text{Fe}^{3+} 10^{-4}\text{M}$ . Thêm dung dịch  $\text{SCN}^-$  vào tạo kết tủa  $\text{AgCN}$  (coi thể tích không đổi). Xác định nồng độ  $\text{Ag}^+$  còn lại trong dung dịch khi xuất hiện màu đỏ. Biết  $T_{\text{AgSCN}} = 10^{-12}$
- Thêm  $20\text{cm}^3$  dung dịch  $\text{AgNO}_3 5 \cdot 10^{-2}\text{M}$  vào  $10\text{cm}^3$  dung dịch  $\text{NaCl}$  không biết nồng độ. Lượng dư  $\text{Ag}^+$  được chuẩn độ bằng dung dịch  $\text{KSCN}$  với sự có mặt của  $\text{Fe}^{3+}$ . Điểm tương đương (khi bắt đầu xuất hiện màu đỏ) được quan sát thấy khi thêm  $6\text{cm}^3$  dung dịch  $\text{KSCN } 10^{-1}\text{M}$ . Tính nồng độ của dung dịch  $\text{NaCl}$ .

### BÀI GIẢI:

- $$\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$$

Nồng độ cân bằng:  $C_0 - x \qquad 10^{-2} - x \qquad x = 10^{-5}$

Ta có:  $\frac{10^{-5}}{[\text{Fe}^{3+}](10^{-2} - 10^{-5})} = 10^{-2}$

$\Rightarrow [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-5}\text{M} \Rightarrow C_0 = 2 \cdot 10^{-5}\text{M}$
- Khi xuất hiện màu đỏ thì  $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] = 10^{-5}\text{M}$ . Vậy nồng độ  $\text{Fe}^{3+}$  còn lại là:  $9 \cdot 10^{-5}\text{M}$   
Ta có:  
$$\frac{10^{-5}}{[\text{SCN}^-]9 \cdot 10^{-5}} = 10^{-2}$$

$\Rightarrow [\text{SCN}^-] = 1,1 \cdot 10^{-3}\text{M} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = 9,1 \cdot 10^{-10}\text{M}$
- $n(\text{Ag}^+) = n(\text{AgCl}) + n(\text{AgSCN})$   
 $20 \cdot 10^{-3} \cdot 5 \cdot 10^{-2} = 10 \cdot 10^{-3} C + 6 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-1} \Rightarrow C = 4 \cdot 10^{-2}\text{M}$

### KỶ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA NĂM 2002 (Bảng A)

Dung dịch X gồm  $\text{Na}_2\text{S } 0,010\text{M}$ ,  $\text{KI } 0,060\text{M}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 0,050\text{M}$ .

(a) Tính pH của dung dịch X.

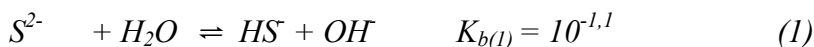
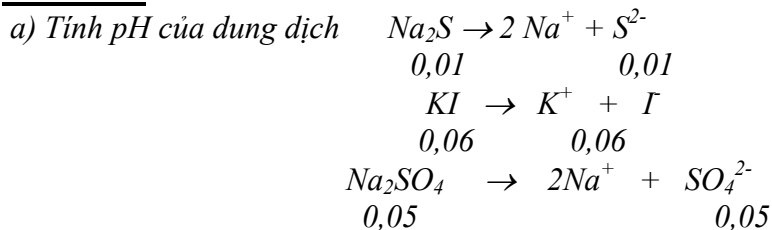
(b) Thêm dần  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  vào dung dịch X cho đến nồng độ  $0,090\text{M}$  thì thu được kết tủa A và dung dịch B.

i Cho biết thành phần hoá học của kết tủa A và dung dịch B.

ii Tính nồng độ các ion trong dung dịch B (không kể sự thủy phân của các ion, coi thể tích dung dịch không thay đổi khi thêm  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ).

iii Nhận biết các chất có trong kết tủa A bằng phương pháp hoá học, viết các phương trình phản ứng (nếu có).

### BÀI GIẢI:





**KỶ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA NĂM 2003 (BẢNG A)**

1. Trong phòng thí nghiệm có các dung dịch bị mất nhãn:  $AlCl_3$ ,  $NaCl$ ,  $KOH$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Zn(NO_3)_2$ ,  $AgNO_3$ . Dùng thêm một thuốc thử, hãy nhận biết mỗi dung dịch. Viết các phương trình phản ứng (nếu có).

2. Dung dịch bão hòa  $H_2S$  có nồng độ 0,100 M. Hằng số axit của  $H_2S$ :  $K_1 = 1,0 \times 10^{-7}$  và  $K_2 = 1,3 \times 10^{-13}$ .

a) Tính nồng độ ion sunfua trong dung dịch  $H_2S$  0,100 M khi điều chỉnh  $pH = 2,0$ .

b) Một dung dịch A chứa các cation  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ , và  $Ag^+$  với nồng độ ban đầu của mỗi ion đều bằng 0,010 M. Hoà tan  $H_2S$  vào A đến bão hoà và điều chỉnh  $pH = 2,0$  thì ion nào tạo kết tủa.

Cho:  $T_{MnS} = 2,5 \times 10^{-10}$ ;  $T_{CoS} = 4,0 \times 10^{-21}$ ;  $T_{Ag_2S} = 6,3 \times 10^{-50}$

**BÀI GIẢI:**

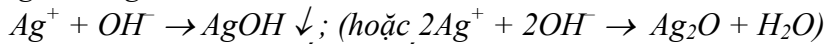
1. Có thể dùng thêm phenolphthalein nhận biết các dung dịch  $AlCl_3$ ,  $NaCl$ ,  $KOH$ ,  $Mg(NO_3)_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Zn(NO_3)_2$ ,  $AgNO_3$ .

\* Lần lượt nhỏ vài giọt phenolphthalein vào trong dung dịch.

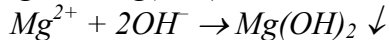
- Nhận ra dung dịch  $KOH$  do xuất hiện màu đỏ tím.

\* Lần lượt cho dung dịch  $KOH$  vào mỗi dung dịch còn lại:

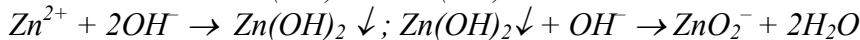
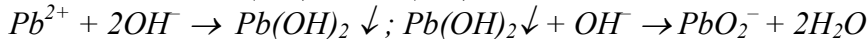
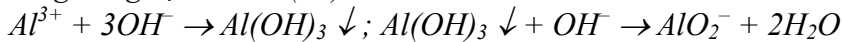
- Dung dịch  $AgNO_3$  có kết tủa màu nâu



- Dung dịch  $Mg(NO_3)_2$  có kết tủa trắng, keo

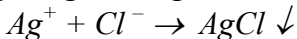


- Các dung dịch  $AlCl_3$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Zn(NO_3)_2$  đều có chung hiện tượng tạo ra kết tủa trắng, tan trong dung dịch  $KOH$  (dư).

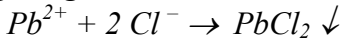


- Dung dịch  $NaCl$  không có hiện tượng gì.

- Dùng dung dịch  $AgNO_3$  nhận ra dung dịch  $AlCl_3$  do tạo ra kết tủa trắng



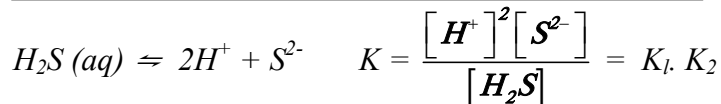
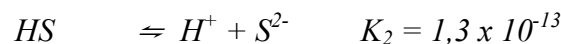
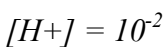
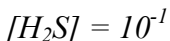
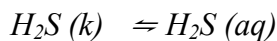
- Dùng dung dịch  $NaCl$  nhận ra dung dịch  $Pb(NO_3)_2$  do tạo ra kết tủa trắng



- còn lại là dung dịch  $Zn(NO_3)_2$ .

2.

a) Tính nồng độ ion  $S^{2-}$  trong dung dịch  $H_2S$  0,100 M;  $pH = 2,0$ .



$$[S^{2-}] = 1,3 \times 10^{-20} \times \frac{[H_2S]}{[H^+]^2} = 1,3 \times 10^{-20} \times \frac{10^{-1}}{(10^{-2})^2} = 1,3 \times 10^{-17} \text{ (M)}$$

b)

$[Mn^{2+}] [S^{2-}] = 10^{-2} \times 1,3 \times 10^{-17} = 1,3 \times 10^{-19} < T_{MnS} = 2,5 \times 10^{-10}$  không có kết tủa

$$[Co^{2+}][S^{2-}] = 10^{-2} \times 1,3 \times 10^{-17} = 1,3 \times 10^{-19} > T_{CoS} = 4,0 \times 10^{-21} \quad \text{tạo kết tủa CoS}$$

$$[Ag^+]^2[S^{2-}] = (10^{-2})^2 \times 1,3 \times 10^{-17} = 1,3 \times 10^{-21} > T_{Ag_2S} = 6,3 \times 10^{-50} \quad \text{tạo kết tủa Ag}_2\text{S}$$

**KỶ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA NĂM 2004 (BẢNG B)**

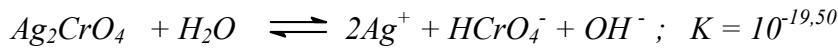
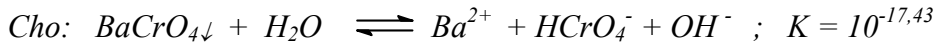
1. Dung dịch A gồm  $Ba(NO_3)_2$  0,060 M và  $AgNO_3$  0,012 M.

a) Thêm từng giọt  $K_2CrO_4$  vào dung dịch A cho đến dư. Có hiện tượng gì xảy ra?

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.

2. Trình bày sơ đồ nhận biết và phương trình ion của các phản ứng đã xảy ra khi nhận biết các cation trong dung dịch X gồm  $Ba^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $NO_3^-$ .



$pK_a$  của  $HCrO_4^-$  bằng 6,50.

**BÀI GIẢI:**

1.

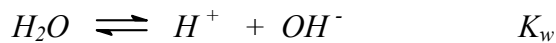
a) Hiện tượng: Có kết tủa  $BaCrO_4$  và  $Ag_2CrO_4$ .

Xét thứ tự xuất hiện các kết tủa:

$$\text{Để bắt đầu có } BaCrO_4 \downarrow : C_{CrO_4^{2-}} > \frac{K_{s(BaCrO_4)}}{C_{Ba^{2+}}} \quad (1)$$

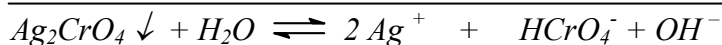
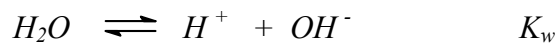
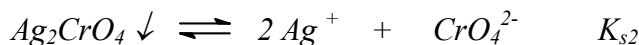
$$\text{Để bắt đầu có } Ag_2CrO_4 \downarrow : C_{CrO_4^{2-}} > \frac{K_{s(Ag_2CrO_4)}}{C_{Ag^+}^2} \quad (2)$$

Để tính tích số tan  $K_s$  cần tổ hợp cân bằng :



Có  $K = K_{s1} \cdot K_w \cdot K_a^{-1}$

$$\text{Suy ra } K_{s1} = \frac{K \cdot K_a}{K_w} = \frac{10^{-17,43} \cdot 10^{-6,50}}{10^{-14}} = 10^{-9,93}$$



Có  $K = 10^{-19,50}$

$$K_{s2} = \frac{10^{-19,50} \cdot 10^{-6,50}}{10^{-14}} = 10^{-12}$$

$$\text{Từ (1)} \quad C_{\text{CrO}_4^{2-}} > \frac{10^{-9,93}}{0,060} = 1,96 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

$$\text{Từ (2)} \quad C_{\text{CrO}_4^{2-}} > \frac{10^{-12}}{(0,012)^2} = 6,94 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

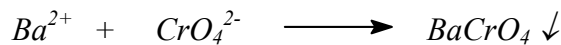
$C_{\text{CrO}_4^{2-}(\text{BaCrO}_4)} < C_{\text{CrO}_4^{2-}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}$  nhưng không nhiều, vì vậy sẽ có hiện tượng kết tủa vàng của  $\text{BaCrO}_4$  xuất hiện trước một ít, sau đó đến kết tủa vàng nâu của  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  (đỏ gạch) và  $\text{BaCrO}_4$  vàng cùng xuất hiện.

b) Sau khi thêm  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ :

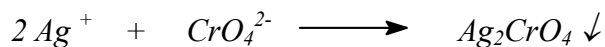
$$C_{\text{CrO}_4^{2-}} = \frac{0,270 \times 50,00}{150,000} = 0,090 \text{ M} \quad ; \quad C_{\text{Ba}^{2+}} = \frac{0,060 \times 100,00}{150,000} = 0,040 \text{ M}$$

$$C_{\text{Ag}^+} = \frac{0,0120 \times 100,00}{150,000} = 0,0080 \text{ M}$$

Các phản ứng:

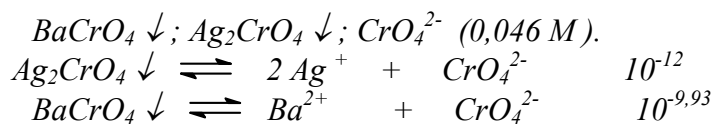


$$\begin{array}{r} 0,046 \\ - \end{array} \quad \begin{array}{r} 0,090 \\ - 0,050 \end{array}$$



$$\begin{array}{r} 0,0080 \\ - \end{array} \quad \begin{array}{r} 0,050 \\ - 0,046 \end{array}$$

Thành phần sau phản ứng :



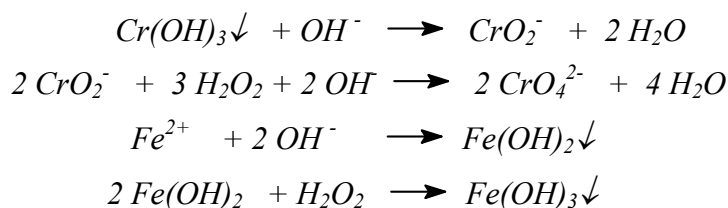
Nồng độ  $\text{CrO}_4^{2-}$  dư khá lớn, có thể coi nồng độ  $\text{CrO}_4^{2-}$  do 2 kết tủa tan ra là không đáng kể.



$$C \quad 0,046$$

$$[ ] \quad (0,046 - x) \quad \quad \quad x \quad \quad x$$





**KỶ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA NĂM 2005 (BẢNG A)**

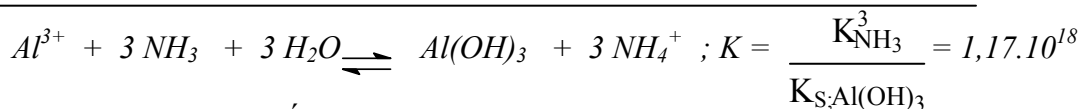
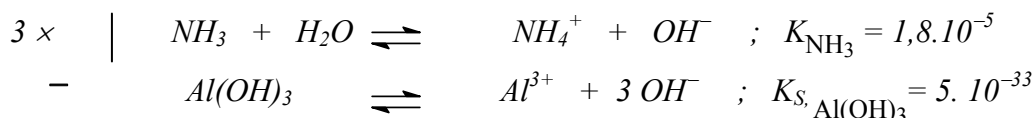
Bằng dung dịch  $\text{NH}_3$ , người ta có thể làm kết tủa hoàn toàn ion  $\text{Al}^{3+}$  trong dung dịch nước ở dạng hydroxit, nhưng chỉ làm kết tủa được một phần ion  $\text{Mg}^{2+}$  trong dung dịch nước ở dạng hydroxit.

Hãy làm sáng tỏ điều nói trên bằng các phép tính cụ thể.

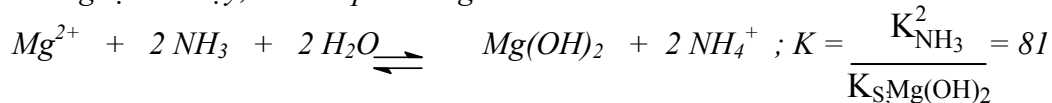
Cho biết: Tích số tan của  $\text{Al(OH)}_3$  là  $5.10^{-33}$ ; tích số tan của  $\text{Mg(OH)}_2$  là  $4.10^{-12}$ ; hằng số phân ly bazơ của  $\text{NH}_3$  là  $1,8.10^{-5}$ .

**BÀI GIẢI:**

Tính hằng số cân bằng K của phản ứng kết tủa hydroxit:



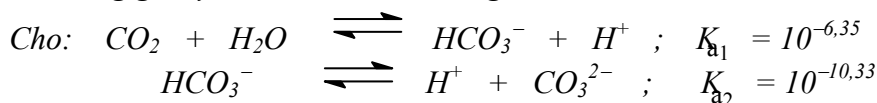
Tương tự như vậy, đối với phản ứng:



Phản ứng thuận nghịch,  $\text{Mg}^{2+}$  không kết tủa hoàn toàn dưới dạng magie hydroxit như  $\text{Al}^{3+}$ .

**KỶ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA NĂM 2005 (BẢNG B)**

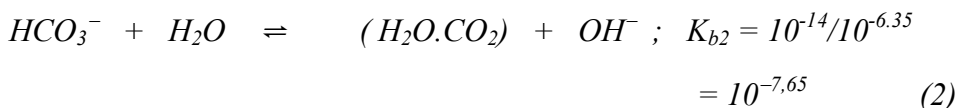
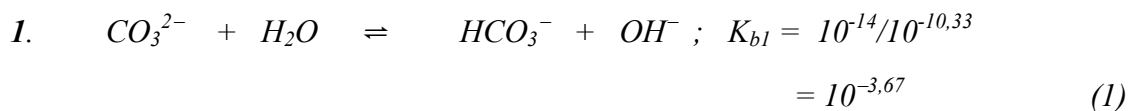
1. Tính độ điện li của ion  $\text{CO}_3^{2-}$  trong dung dịch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  có  $\text{pH} = 11,60$  (dung dịch A).
2. Thêm 10,00 ml HCl 0,160 M vào 10,00 ml dung dịch A. Tính pH của hỗn hợp thu được.
3. Có hiện tượng gì xảy ra khi thêm 1 ml dung dịch bão hòa  $\text{CaSO}_4$  vào 1 ml dung dịch A.



Độ tan của  $\text{CO}_2$  trong nước bằng  $3,0.10^{-2}$  M.

Tích số tan của  $\text{CaSO}_4$  bằng  $10^{-5,04}$ ; của  $\text{CaCO}_3$  bằng  $10^{-8,35}$

**BÀI GIẢI:**



$K_{b1} \gg K_{b2}$ , cân bằng (1) là chủ yếu.



C C

$$[ ] \quad C - 10^{-2,4} \qquad 10^{-2,4} \qquad 10^{-2,4}$$

$$\frac{(10^{-2,4})^2}{C - 10^{-2,4}} = 10^{-3,67} \quad C = 10^{-2,4} + (10^{-4,8}/10^{-3,67}) = 0,0781 \text{ M}$$

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{10^{-2,4} \times 10^2}{0,0781} = 5,1 \%$$

2.

$$C_{\text{HCl}} = 0,16/2 = 0,08 \text{ M} ; \quad C_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0,0781}{2} = 0,03905 \text{ M}$$

$$\text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

$$[ ] \quad \begin{array}{ccc} 0,03905 & 0,08 & \\ & 1,9 \cdot 10^{-3} & 0,03905 \end{array}$$

$$C_{\text{CO}_2} > L_{\text{CO}_2}$$



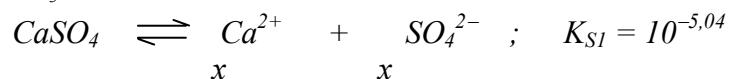
$$C \quad \begin{array}{ccc} 3,0 \times 10^{-2} & 1,9 \cdot 10^{-3} & \\ 3,0 \times 10^{-2} - x & 1,9 \cdot 10^{-3} + x & x \end{array}$$

$$\frac{x(1,9 \cdot 10^{-3} + x)}{3,0 \times 10^{-2} - x} = 10^{-6,35} \longrightarrow x = 7,05 \cdot 10^{-6} \ll 1,9 \cdot 10^{-3} \longrightarrow [\text{H}^+] = 1,9 \cdot 10^{-3}$$

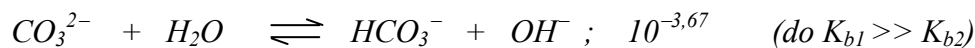
$$\text{Vậy } pH = -\lg 1,9 \cdot 10^{-3} = 2,72$$

3.

$$C_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,0781/2 = 0,03905 \cong 0,0391$$



$$x = (K_{SI})^{0,5} = 10^{-2,52} \longrightarrow C_{\text{Ca}^{2+}} = (10^{-2,52}/2) = 10^{-2,82}$$



$$C \quad 0,0391$$

$$[ ] \quad \begin{array}{ccc} 0,0391 - x & x & x \end{array}$$

$$\frac{x^2}{0,0391 - x} = 10^{-3,67} \longrightarrow x = 2,89 \cdot 10^{-3}$$

$$C_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,0391 - 2,89 \cdot 10^{-3} = 0,0362 \text{ M}$$

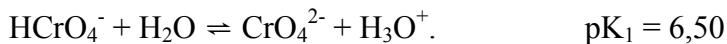
$$C_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,0362 \times 10^{-2,82} = 5,47 \cdot 10^{-5} > 10^{-8,35}$$

Kết luận: có kết tủa  $\text{CaCO}_3$



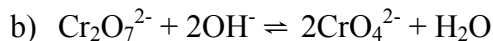
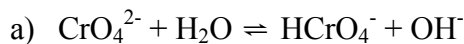
**II. OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ:**  
**OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 28:**

Kali dicromat là một trong những tác nhân tạo kết tủa được sử dụng rộng rãi nhất. Những cân bằng sau được thiết lập trong dung dịch nước của Cr(VI)



1. Tích số ion của nước  $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$

Tính hằng số cân bằng của các phản ứng sau:



2. Tích số tan của  $\text{BaCrO}_4$  là  $T = 1,2 \cdot 10^{-10}$ .  $\text{Ba}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  tan dần dần trong nước. Cân bằng của phản ứng (1b) sẽ dời chuyển theo chiều nào khi thêm các tác nhân sau vào dung dịch tương đối đậm đặc của kali dicromat?

a) KOH

b) HCl

c)  $\text{BaCl}_2$

d)  $\text{H}_2\text{O}$  (xét tất cả các cân bằng trên).

3. Hằng số phân ly của axit axetic là  $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ . Hãy tính trị số pH của các dung dịch sau:

a)  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  0,010M

b)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,010M

c)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,010M +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,100M

4. Hãy tính nồng độ tại cân bằng của các ion sau trong dung dịch  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,010M +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,100M.

a)  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

b)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

**BÀI GIẢI:**

1) a) Hằng số cân bằng:

$$K = \frac{[\text{HCrO}_4^-][\text{OH}^-]}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{([\text{H}^+][\text{CrO}_4^{2-}]/[\text{HCrO}_4^-])} = K_w/K_1 = 3,2 \cdot 10^{-8}$$

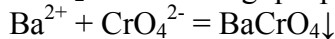
b) Hằng số cân bằng:

$$K = \frac{([\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+]/[\text{HCrO}_4^-])^2}{([\text{HCrO}_4^-]^2/[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}])} / ([\text{H}^+][\text{OH}^-])^2 = 4,4 \cdot 10^{13}$$

2) a) phải

b) Trái

c)  $\text{BaCl}_2$  dời cân bằng qua phải do ion cromat liên kết tạo thành hợp chất khó tan:



d)  $\text{H}_2\text{O}$  dời cân bằng qua phải do khi thêm nước vào dung dịch dicromat dẫn đến việc làm loãng dung dịch và làm cho cân bằng phân ly của ion dicromat qua bên phải. Theo đề bài thì pH của dung dịch phải bé hơn 7. Với sự pha loãng này thì pH của dung dịch sẽ tăng lên nên cân bằng phải chuyển dịch về bên phải.

3) a)  $\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCrO}_4^- + \text{OH}^- \quad K = 3,16 \cdot 10^{-8}$ .

$$C_{\text{Cr}} = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \approx [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$[\text{HCrO}_4^-] \approx [\text{OH}^-]$$

$$\text{Như vậy } [\text{OH}^-]^2/C_{\text{Cr}} = K \Rightarrow [\text{OH}^-] = 1,78 \cdot 10^{-5} \text{M nên } [\text{H}^+] = 5,65 \cdot 10^{-10}$$

$$\text{Vậy pH} = 9,25$$

b)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCrO}_4^- \quad K = 1/K_2 = 4,37 \cdot 10^{-2}$

$$\text{HCrO}_4^- = \text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \quad K = K_1 = 3,16 \cdot 10^{-7}$$

$$C_{\text{Cr}} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{M} = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \approx [\text{HCrO}_4^-] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$$

$$[\text{H}^+] \approx [\text{CrO}_4^{2-}] = x = (K_1[\text{HCrO}_4^-])^{1/2}$$

$$K_2 = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]/[\text{HCrO}_4^-] = (C_{\text{Cr}} - x)/2x^2$$

Điều này dẫn đến phương trình:  $2K_2x^2 + x - C_{\text{Cr}} = 0$

Giải phương trình trên ta thu được:  $x = 1,27 \cdot 10^{-2} \text{M} \Rightarrow [\text{H}^+] = 6,33 \cdot 10^{-5} \text{M}$

Vậy pH = 4,20

- c) Trong  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,10M thì  $[\text{H}^+] = (K_a C)^{1/2} = 1,34 \cdot 10^{-3} \Rightarrow \text{pH} = 2,87$   
 Đây là trị số cần thiết. So sánh trị số này với pH của dung dịch dicromat 0,1M cho trên (b) cho thấy ảnh hưởng của  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  trên pH có thể an tâm bỏ qua được.

4) Có thể tính bằng hai cách:

Cách 1:

- a)  $[\text{HCrO}_4^-] = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{M}$  (3b)  $\Rightarrow [\text{CrO}_4^{2-}] = K_1[\text{HCrO}_4^-]/[\text{H}^+] = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{M}$   
 b)  $C_{\text{Cr}} = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \Rightarrow [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{M}$   
 hoặc  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = K_2[\text{HCrO}_4^-] = 3,9 \cdot 10^{-3} \text{M}$

Cách 2:

- a)  $[\text{CrO}_4^{2-}] = x; [\text{HCrO}_4^-] = x[\text{H}^+]/K_1$   
 $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = K_2[\text{HCrO}_4^-] = x^2 K_2 / K_1^2$   
 $C_{\text{Cr}} = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 2K_2[\text{H}^+]^2 / K_1^2 x^2 + (1 + [\text{H}^+]/K_1)x$   
 $K_1 = 3,16 \cdot 10^{-7}; K_2 = 22,9; [\text{H}^+] = 1,34 \cdot 10^{-3}$   
 $8,24 \cdot 10^8 x^2 + 4,24 \cdot 10^3 x - 2,0 \cdot 10^{-2} = 0$   
 $x = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{M}$
- b)  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = K_2[\text{HCrO}_4^-] = K_2[\text{H}^+]^2 / K_1^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{M}$

### **OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 28:**

Các phương pháp đo hiệu thế và quang phổ được sử dụng rộng rãi để xác định các nồng độ cân bằng và hằng số cân bằng trong dung dịch. Cả hai phương pháp thường xuyên được dùng kết hợp để xác định đồng thời nhiều tiểu phân.

Dung dịch nước đã axit hóa I chứa một hỗn hợp  $\text{FeSO}_4$  và  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , và dung dịch nước II chứa một hỗn hợp  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  và  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Nồng độ của các tiểu phân có chứa sắt thỏa mãn các quan hệ  $[\text{Fe}^{2+}]_I = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_{II}$  và  $[\text{Fe}^{3+}]_I = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]_{II}$ . Thế của điện cực platin nhúng trong dung dịch I là 0,652V (so với điện cực hydro tiêu chuẩn), trong khi thế của điện cực platin nhúng trong dung dịch II là 0,242V (so với điện cực hydro tiêu chuẩn). Phần trăm độ truyền xạ của dung dịch II đo được so với dung dịch I tại 420nm bằng 10,7% (chiều dài đường truyền quang  $l = 5,02\text{mm}$ ). Giả thiết rằng phức  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] \text{Fe}^{3+}(\text{aq}); \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  không hấp thụ ánh sáng tại 420nm. Độ hấp thụ mol  $\epsilon(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}) = 1100\text{L/mol.cm}$  tại bước sóng này. Thế khử chuẩn của  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  là 0,771V. Yếu tố ghi trước logarit thập phân của phương trình Nernst bằng 0,0590 (và ghi trước logarit tự nhiên là 0,0256). Giả thiết rằng tất cả các hệ số hoạt độ đều bằng 1.

- Viết phương trình Nernst của hệ thống oxy hóa - khử của:
  - Dung dịch 1.
  - Dung dịch 2 (ngoại trừ phức xiano, bỏ qua mọi dạng khác có trong dung dịch)
- Đơn vị của yếu tố ghi trước logarit trong phương trình Nernst có đơn vị là gì?
- Tính tỉ số các hằng số bền vững  $\beta(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})/\beta(\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})$
- Khoảng biến thiên tuyệt đối trong độ lớn (biên độ) của các tham số vật lý sau là bao nhiêu.
  - Độ truyền xạ (T)%
  - Mật độ quang (A) %.
- Tính nồng độ của

- a)  $\text{Fe}^{3+}$  trong dung dịch I  
 b)  $\text{Fe}^{2+}$  trong dung dịch I

**BÀI GIẢI:**

1) Phương trình Nernst:

a)  $E_I = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,0590\lg([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])$

b)  $E_{II} = E^0(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) + 0,0590\lg([\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}])$

2) Volt (V)

3)  $E_{II} = E^0(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}) + 0,0590\lg([\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}])$

$= E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,0590\lg(\beta_1/\beta_2) + 0,0590\lg([\text{CN}^-]^6/[\text{CN}^-]^6) + 0,0590\lg([\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}])$   
 $= 0,242$

Trong đó  $\beta_1$  và  $\beta_2$  lần lượt là các hằng số bền vững của  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]$  và  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]$ .

$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  nên  $\Delta E = E_{II} - E_I = 0,059\lg(\beta_1/\beta_2) = 8,90.10^6$ .

4) a) Từ 0 đến 100%

b) Từ 0 đến  $\infty$

5) a) Dùng định luật Bouger – Lambert – Beer

$A = \epsilon.l.C = \epsilon.l.[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] = 0,971$

$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] = [\text{Fe}^{3+}] = 1,76.10^{-3}\text{M}$

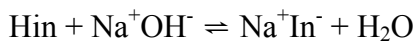
b) Dùng phương trình Nernst:

$E_I = E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0,0590\lg([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]) = 0,652\text{V}$

Từ đó:  $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 9,62.10^{-3}\text{M} \Rightarrow [\text{Fe}^{2+}] = 0,183\text{M}$

**OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 29:**

HIn là một chất chỉ thị có tính axit yếu:



Ở nhiệt độ thường, hằng số phân li axit của chất chỉ thị này là  $2,93.10^{-5}$ .

Trị số bước sóng dài hấp thụ (cuvet 1,00cm) cho các dung dịch  $5,00.10^{-4}\text{M}$  ( $\text{mol.dm}^{-3}$ ) của chất chỉ thị này tổng các dung dịch axit mạnh và kiềm mạnh được cho trong bảng sau:

Trị số bước sóng dài hấp thụ		
$\lambda$ (nm)	pH = 1,00	pH = 13,00
400	0,401	0,067
470	0,447	0,050
485	0,453	0,052
490	0,452	0,054
505	0,443	0,073
535	0,390	0,170
555	0,342	0,342
570	0,303	0,515
585	0,263	0,648
615	0,195	0,816
625	0,176	0,823
635	0,170	0,816
650	0,137	0,763
680	0,097	0,588

1) Dự đoán màu của:

a) Dạng axit.

- b) Dạng bazơ của chất chỉ thị.
- Kính lọc có màu nào là thích hợp nhất để phân tích bằng quang kế chất chỉ thị này trong môi trường axit mạnh?. Biết kính lọc được đặt ở giữa nguồn sáng và mẫu chất chỉ thị.
  - Khoảng nào của bước sóng là thích hợp nhất để phân tích bằng quang kế chất chỉ thị này trong môi trường bazơ mạnh?
  - Các dung dịch của chất chỉ thị này được pha chế trong dung dịch HCl 0,1M và trong dung dịch NaOH 0,1M. Đã xác định được các biểu thức hoàn toàn tuyến tính giữa bước sóng dài hấp thụ và nồng độ tại 490nm và 625nm cho từng môi trường tương ứng trên. Độ lớn của hằng số phân li axit cho thấy rằng chất chỉ thị này hoàn toàn không phân li trong HCl 0,1M mà lại phân li hoàn toàn trong NaOH 0,1M

	$\lambda_{490\text{nm}}$	$\lambda_{625\text{nm}}$
HIn ( $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	$9,04 \cdot 10^2$	$3,52 \cdot 10^2$
In <sup>-</sup> (NaOH)	$1,08 \cdot 10^2$	$1,65 \cdot 10^3$

Hãy tính bước sóng dài hấp thụ (cuvet 1,00cm) ở hai bước sóng trên của một dung dịch không chứa chất đệm của chất chỉ thị này có nồng độ  $1,80 \cdot 10^{-3}\text{M}$

### **BÀI GIẢI:**

- Màu quan sát được là màu kết hợp với màu của sự hấp thụ tối đa
  - Điều kiện axit (pH = 1): Mẫu hấp thụ ở  $490 \pm 25$  (xanh lam - lục) và như vậy sẽ truyền màu kết hợp và có màu vàng cam ( $625 \pm 25$  nm)
  - Điều kiện bazơ (pH = 13): Mẫu hấp thụ ở  $625 \pm 25$  (vàng cam) và như vậy sẽ truyền màu kết hợp và có màu xanh lam - lục ( $490 \pm 25$ nm).
- Kính lọc cần truyền màu mà mẫu sẽ hấp thụ hiệu quả nhất. Mẫu axit hấp thụ mạnh nhất trong khoảng xanh ( $490 \pm 25$ nm) và như vậy một kính lọc màu tương tự sẽ thích hợp nhất cho sự phân tích bằng quang kế của mẫu thử.
- Khoảng bước sóng được dùng với độ nhạy cao nhất sẽ tương ứng với bước sóng mà mẫu thử hấp thụ mạnh nhất. Độ hấp thụ tối đa trong dạng bazơ của chất chỉ thị trong dung dịch xảy ra ở  $625 \pm 25$  nm và đây là bước sóng thích hợp nhất cho sự phân tích.
- Hằng số điện li của chất chỉ thị là:

$$K_a = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]} \quad (1)$$

Ta lại có:

$$[H^+] = [In^-] \quad (2)$$

$$[HIn] + [In^-] = 1,80 \cdot 10^{-3}\text{M} \quad (3)$$

Thay (3) và (2) vào (1) ta được  $[In^-] = 2,15 \cdot 10^{-4}\text{M} \Rightarrow [HIn] = 1,58 \cdot 10^{-3}\text{M}$

Khi ấy ta có thể tính được mật độ quang ở hai bước sóng là:

$$A_{490} = 1,45$$

$$A_{625} = 0,911$$

### **OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 31:**

#### **PHẦN A:**

Một axit hai chứa  $\text{H}_2\text{A}$  tham gia vào các phản ứng phân li sau:



Một mẫu 20,00mL dung dịch chứa hỗn hợp  $\text{Na}_2\text{A}$  và  $\text{NaHA}$  được chuẩn độ với axit clohydric 0,300M. Quá trình chuẩn độ được thực hiện với một pH - kế điện cực thủy tinh. Hai điểm tương đương trên đường cong chuẩn độ như sau:

Số mL HCl thêm vào	pH
1,00	10,33
10,00	8,34

- 1) Khi thêm 1,00mL HCl, tiểu phân nào phản ứng trước hết và tạo sản phẩm gì?
- 2) Lượng sản phẩm tạo thành (mmol) ở câu 1 là bao nhiêu?
- 3) Viết cân bằng chính của sản phẩm ở câu 1 tác dụng với dung môi
- 4) Lượng (mmol) Na<sub>2</sub>A và NaHA có mặt lúc đầu?
- 5) Tính tổng thể tích của HCl cần thiết để đạt đến điểm tương đương thứ hai.

#### PHẦN B:

Các dung dịch I, II và III có chứa chất chỉ thị pH HIn ( $K_{In} = 4,19 \cdot 10^{-4}$ ) và các tác nhân khác ghi trong bảng. Các giá trị độ hấp thụ tại 400nm của các dung dịch được đo trong cùng một cuvet cũng được cho trong bảng.  $K_a$  của CH<sub>3</sub>COOH là  $1,75 \cdot 10^{-5}$ .

	Dung dịch I	Dung dịch II	Dung dịch III
Nồng độ toàn phần của HIn	$1,00 \cdot 10^{-5} M$	$1,00 \cdot 10^{-5} M$	$1,00 \cdot 10^{-5} M$
Các tác nhân khác	1,00M HCl	0,100M NaOH	1,00M CH <sub>3</sub> COOH
Độ hấp thụ tại 400nm	0,000	0,300	?

- 6) Hãy tính độ hấp thụ tại 400nm của dung dịch III.
- 7) Ngoài H<sub>2</sub>O, H<sup>+</sup> và OH<sup>-</sup> còn có tất cả những tiểu phân nào có mặt trong dung dịch thu được từ sự trộn lẫn dung dịch II và dung dịch III theo tỉ lệ thể tích 1:1
- 8) Độ hấp thụ tại 400nm của dung dịch ở câu 7 là bao nhiêu?
- 9) Độ truyền xạ tại 400nm của dung dịch ở câu 7 là bao nhiêu?

#### BÀI GIẢI:

##### PHẦN A:

- 1) Tiểu phân phản ứng trước hết là: A<sup>2-</sup>  
Sản phẩm là HA<sup>-</sup>
- 2) Số mmol sản phẩm =  $1,00 \cdot 0,300 = 0,300 \text{ mmol}$ .
- 3)  $HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^-$
- 4) Tại pH = 8,34 =  $(pK_{a1} + pK_{a2})/2$  tất cả A<sup>2-</sup> đều bị proton hóa thành HA<sup>-</sup>.  
Do đó số mmol A<sup>2-</sup> có mặt trong dung dịch lúc đầu = 3,00mmol  
Tại pH = 10,33 hệ là một dung dịch đệm với tỉ lệ  $[A^{2-}]/[HA^-] = 1$ . Như vậy:  
 $[HA^-]_{\text{lúc đầu}} + [HA^-]_{\text{tạo thành}} = [A^{2-}]_{\text{lúc đầu}} - [HA^-]_{\text{tạo thành}}$   
Như vậy số mmol HA lúc đầu =  $3,00 - 0,300 - 0,300 = 2,40 \text{ mmol}$ .
- 5)  $V_{HCl} = [(2 \cdot 3,00) + 2,40]/0,300 = 28,00 \text{ mL}$

##### PHẦN B:

- 6) Dung dịch III là dung dịch chỉ thị tại  $10^{-5} M$  trong dung dịch có chứa CH<sub>3</sub>COOH 1,0M.  
Để có được độ hấp thụ hay mật độ quang của dung dịch, cần thiết phải tính nồng độ dạng cân bằng của chất chỉ thị tùy thuộc vào  $[H^+]$  của dung dịch

$$[H^+]_{III} = (K_a \cdot C)^{1/2} = 4,18 \cdot 10^{-3} M$$

$$\text{Từ HIn} \rightleftharpoons H^+ + In^- \text{ ta có: } K_a = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]}$$

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{K_{In}}{[H^+]} = 0,100 \quad (1)$$

$$\text{Ta lại có: } [HIn] + [In^-] = 10^{-5} \quad (2)$$

$$\text{Từ (1) và (2) ta tính được } [In^-] = 0,091 \cdot 10^{-5} M$$

$$\text{Độ hấp thụ của dung dịch III} = \frac{0,091 \cdot 10^{-5}}{1,00 \cdot 10^{-5}} \cdot 0,300 = 0,027$$

7)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ;  $\text{Na}^+$ ;  $\text{HIn}$ ;  $\text{In}^-$ .

8) Khi các dung dịch II và III được trộn lẫn theo tỉ lệ thể tích 1:1 thu được một dung dịch đậm gồm  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  0,05M/ $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,45M

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 15,75 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{Vì vậy: } \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_{\text{In}}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-3,38}}{15,75 \cdot 10^{-5}} = 2,65 \quad (3)$$

$$\text{Ta lại có: } [\text{HIn}] + [\text{In}^-] = 10^{-5} \quad (2)$$

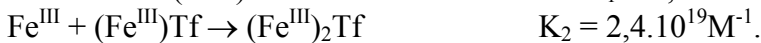
$$\text{Từ (2) và (3) ta tính được } [\text{In}^-] = 0,726 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

$$\text{Độ hấp thụ của dung dịch} = \frac{0,726 \cdot 10^{-5}}{1,0 \cdot 10^{-5}} \cdot 0,300 = 0,218$$

9) Độ truyền xạ của dung dịch =  $10^{-(\text{độ hấp thụ})} = 0,605$

### **OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 32:**

Transferrin (Tf) - một loại huyết thanh - là một đơn protein có chức năng chính là tham gia quá trình vận chuyển sắt (III) trong cơ thể người. Mỗi phân tử transferrin có thể vận chuyển hai ion  $\text{Fe}^{3+}$  theo phản ứng:



Ở phân tử  $(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}$  2 ion  $\text{Fe}^{3+}$  liên kết tương tự nhau nhưng không ở cùng một phía và 2 phân tử sắt monotransferrin  $(\text{Fe}^{\text{III}})\text{Tf}$  có thể được biểu thị bằng  $\{\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Tf}\}$  và  $\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}$ . Biết  $K = \frac{[\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}][\{\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Tf}\}]}{[\{\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Tf}\}][\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}]} = 5,9$ .

1. Tính giá trị của  $K_1' = \frac{[(\text{Fe}^{\text{III}})\text{Tf}]}{[\text{Fe}^{\text{III}}][\text{Tf}]}$  và  $K_1'' = \frac{[\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}][\text{Fe}^{\text{III}}]}{[\{\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Tf}\}][\text{Tf}]}$ .

2. Tính giá trị của  $K_2' = \frac{[(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}]}{[(\text{Fe}^{\text{III}})\text{Tf}][\text{Fe}^{\text{III}}]}$  và  $K_2'' = \frac{[(\text{Fe}^{\text{III}})_2\text{Tf}][\text{Fe}^{\text{III}}]}{[(\text{Fe}^{\text{III}})\text{Tf}][\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}]}$ .

Liên kết giữa sắt (III) ở mỗi phía của liên kết được bao quanh bởi 6 nguyên tử nhận từ các ligand khác nhau. Theo cách này, 2 nguyên tử oxy của anion  $\text{CO}_3^{2-}$  phối trí với kim loại và mỗi aminoaxit ở cấu trúc bậc 1 của protein là: 1 Aspartic, 1 Histidin, 2 Tyrosin cùng phối trí với sắt (III).

3. Có bao nhiêu nguyên tử oxy xung quanh một ion sắt (III) trong transferrin.

### **BÀI GIẢI:**

1. Nồng độ của phức monoferric transferrin:

$$[(\text{Fe}^{\text{III}})\text{Tf}] = [\{\text{Fe}^{\text{III}} \cdot \text{Tf}\}] + [\{\text{Tf} \cdot \text{Fe}^{\text{III}}\}]$$

$$K_1 + K_1' = K_1; \quad K_1 \cdot K = K_1'$$

$$K_1' = \frac{K_1}{1 + K} = \frac{4,7 \cdot 10^{20}}{1 + 5,9} = 6,8 \cdot 10^{19} \text{M}^{-1}$$

$$K_1'' = K_1 - K_1' = (4,7 - 0,68) \cdot 10^{20} = 4,0 \cdot 10^{20} \text{M}^{-1}$$

2. Ta có:

$$K_1' K_2' = K_1'' K_2'' = K_1 K_2 \Rightarrow K_2' = \frac{K_1 K_2}{K_1'} = 1,7 \cdot 10^{20} \text{M}^{-1}$$

$$K_1' K_2'' = K_1 K_2 \Rightarrow K_2'' = \frac{K_1 K_2}{K_1''} = 2,8 \cdot 10^{19} \text{M}^{-1}$$

3. Số nguyên tử oxy =  $2(\text{CO}_3^{2-}) + 1(\text{Asp}(\text{O}^-)) + 2(2\text{xTyr}(\text{O}^-)) = 5$

### **OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 33:**

Axit Photphoric là một loại phân bón quan trọng. Bên cạnh đó axit photphoric và muối của nó có nhiều ứng dụng trong xử lý kim loại, thực phẩm, chất tẩy rửa và công nghiệp chế tạo thuốc đánh răng.

1. Giá trị pK của ba nấc phân ly của  $H_3PO_4$  ở  $25^\circ C$  là:  $pK_{a1} = 2,12$ ;  $pK_{a2} = 7,21$ ;  $pK_{a3} = 12,32$ . Viết công thức bazơ liên hợp của  $H_2PO_4^-$  và tính giá trị  $K_b$  của nó.

Một lượng nhỏ  $H_3PO_4$  được sử dụng rộng rãi để tạo vị chua hay vị chát cho nhiều thức uống như cola và bia. Cola có tỉ khối  $1,00 \text{ gmL}^{-1}$  chứa 0,05%  $H_3PO_4$  về khối lượng.

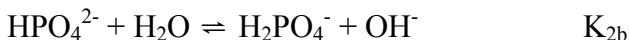
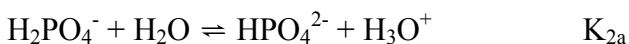
2. Tính pH của cola (bỏ qua nấc phân li thứ 2 và 3). Giả sử rằng nguyên nhân gây ra tính axit của cola là do  $H_3PO_4$ .

3.  $H_3PO_4$  được sử dụng làm phân bón trong nông nghiệp ;  $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$   $H_3PO_4$  được thêm vào dung dịch huyền phù cát và pH của dung dịch thu được là 7,00. Tính nồng độ phân mol của các loại photphat khác nhau trong đất biết rằng trong đất không có chất nào phản ứng với photphat.

4. Kẽm là nguyên tố vi lượng quan trọng cần cho sự phát triển cây trồng. Cây trồng có thể hấp thụ được kẽm ở dạng dung dịch nước. Ở trong dung dịch nước ngâm có pH = 7,0 người ta tìm thấy được  $Zn_3(PO_4)_2$ . Tính  $[Zn^{2+}]$  và  $[PO_4^{3-}]$  trong dung dịch bão hòa. Biết T của kẽm photphat là  $9,1 \cdot 10^{-35}$ .

### **BÀI GIẢI:**

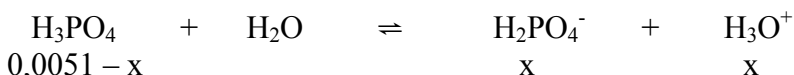
1. Bazơ liên hợp của dihydro photphat ( $H_2PO_4^-$ ) là monohydrophotphat ( $HPO_4^{2-}$ )



$$pK_{2a} + pK_{2b} = pK_w = 14$$

$$pK_{2b} = 6,79$$

2.  $C(H_3PO_4) = 0,0051 \text{ M}$



$$pK_{a1} = 2,12. \text{ Vậy } K_a = 7,59 \cdot 10^{-3}.$$

Ta có:

$$\frac{[H_2PO_4^-][H_3O^+]}{[H_3PO_4]} = \frac{x^2}{0,0051 - x} = 7,59 \cdot 10^{-3}$$

$$x = [H_3O^+] = 3,49 \cdot 10^{-3}$$

$$\Rightarrow pH = 2,46$$

3. Đặt:

$$f_0 = \frac{[H_3X]}{C}$$

$$f_1 = \frac{[H_2X^-]}{C}$$

$$f_2 = \frac{[HX^{2-}]}{C}$$

$$f_3 = \frac{[X^{3-}]}{C}$$

để kí hiệu các phân số nồng độ của các loại photphat khác nhau; C là tổng nồng độ ban đầu của  $H_3X$  ( $X = PO_4$ ):

$$f_o + f_1 + f_2 + f_3 = 1$$

$$K_{a1} = \frac{[H_2X^-][H_3O^+]}{[H_3X]} = \frac{f_1}{f_o} [H_3O^+]$$

$$K_{a2} = \frac{[HX^{2-}][H_3O^+]}{[H_2X^-]} = \frac{f_2}{f_1} [H_3O^+]$$

$$K_{a3} = \frac{[X^{3-}][H_3O^+]}{[HX^{2-}]} = \frac{f_3}{f_2} [H_3O^+]$$

Các phương trình trên đây dẫn đến:

$$f_p = \frac{[H_3O^+]^3}{D}$$

$$f_1 = \frac{K_{a1}[H_3O^+]^2}{D}$$

$$f_2 = \frac{K_{a2} \cdot K_{a1} [H_3O^+]}{D}$$

$$f_3 = \frac{K_{a1} K_{a2} K_{a3}}{D}$$

Với  $D = K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} + K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot [H_3O^+] + K_{a1} [H_3O^+]^2 + [H_3O^+]^3$ .

Từ các giá trị  $K_{a1}$ ;  $K_{a2}$ ;  $K_{a3}$  và pH ta có được các kết quả sau:

$$K_{a1} = 7,59 \cdot 10^{-3}; \quad K_{a2} = 6,17 \cdot 10^{-8}; \quad K_{a3} = 4,79 \cdot 10^{-13} \text{ và } [H_3O^+] = 10^{-7}.$$

Và các phân số nồng độ của các loại photphat khác nhau sẽ là:

$$H_3PO_4 (f_o) = 8,10 \cdot 10^{-6}.$$

$$H_2PO_4^- (f_1) = 0,618$$

$$HPO_4^{2-} (f_2) = 0,382$$

$$PO_4^{3-} (f_3) = 1,83 \cdot 10^{-6}.$$

4. Đặt S(M) là độ tan của kẽm photphat trong nước ngầm:

$$[Zn^{2+}] = 3S$$

Tổng nồng độ của các dạng khác nhau của photphat = 2S

$$[PO_4^{3-}] = f_3 \cdot 2S$$

$f_3$  có thể được xác định từ các quan hệ ở câu 3

Đối với pH = 7 thì  $f_3 = 1,83 \cdot 10^{-6}$ .

$$T = [Zn^{2+}]^3 [PO_4^{3-}]^2 = (3S)^3 \cdot (f_3 \cdot 2S)^2 = 9,1 \cdot 10^{-33}$$



$$S = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 9 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

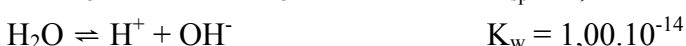
$$[\text{PO}_4^{3-}] = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{M}$$

### **OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 37:**

Khả năng nhận ion  $\text{H}^+$  của nước được gọi là tính kiềm. Tính kiềm rất quan trọng đối với việc xử lý nước, tính chất hoá học và sinh học của nước. Nói chung, các thành phần chủ yếu ảnh hưởng đến tính kiềm của nước là  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  và  $\text{OH}^-$ . Ở giá trị pH dưới 7 thì  $\text{H}^+$  trong nước làm giảm tính kiềm của nước. Chính vì vậy, phương trình nêu độ kiềm của nước khi có mặt các ion  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  và  $\text{OH}^-$  có thể được biểu diễn bởi:

$$\text{độ kiềm} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+].$$

Các cân bằng và hằng số cân bằng (ở 298K) được cho sau đây:



1. Nước tự nhiên (nước sông hay hồ) luôn chứa  $\text{CO}_2$  hoà tan. Tỷ lệ  $[\text{H}_2\text{CO}_3] : [\text{HCO}_3^-] : [\text{CO}_3^{2-}] = a : 1,00 : b$ . Xác định a, b trong nước có nồng độ  $[\text{H}^+] = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{M}$ .

2. Khí  $\text{CO}_2$  trong khí quyển có thể liên quan tới tính kiềm của nước do nó nằm cân bằng với hàm lượng  $\text{CO}_2$  tan trong nước. Tính nồng độ của  $\text{CO}_2$  (mol/L) trong nước tinh khiết nằm cân bằng với không khí không bị ô nhiễm ở áp suất  $1,01 \cdot 10^5 \text{Pa}$  và 298K chứa 0,0360% (về số mol)  $\text{CO}_2$ . Giá sử áp suất tiêu chuẩn là  $1,01 \cdot 10^5 \text{Pa}$ .

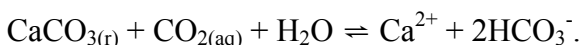
Nếu bạn không làm được câu này thì có thể giả sử rằng nồng độ  $\text{CO}_{2(\text{aq})} = 1,11 \cdot 10^{-5} \text{M}$ .

Độ tan của  $\text{CO}_2$  trong nước có thể được định nghĩa bằng biểu thức  $S = [\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$ . Độ tan của khí  $\text{CO}_2$  trong nước nằm cân bằng với không khí không bị ô nhiễm ở 298K và  $1,01 \cdot 10^5 \text{Pa}$  luôn khác với độ kiềm

3. Tính độ tan của  $\text{CO}_{2(\text{k})}$  trong nước tinh khiết (mol/L). Bỏ qua sự phân li của nước.

4. Khi trong nước có  $1,00 \cdot 10^{-3} \text{M}$  NaOH thì độ tan của  $\text{CO}_{2(\text{k})}$  lúc này sẽ là bao nhiêu?

Ở 298K,  $1,01 \cdot 10^5 \text{Pa}$  thì khí không ô nhiễm sẽ nằm cân bằng với nước thiên nhiên chứa  $\text{CaCO}_3$  hoà tan. Cân bằng sau đây có thể tồn tại:



5. Tính hằng số cân bằng của phản ứng trên.

Nếu không tính được thì ta có thể giả sử  $K = 5,00 \cdot 10^{-5}$  để tính toán cho câu tiếp theo.

6. Tính nồng độ  $\text{Ca}^{2+}$  (mg/L) trong  $\text{CaCO}_3$  hoà tan trong nước nằm cân bằng với  $\text{CO}_2$  trong khí quyển.

Nếu không tính được thì ta có thể giả sử rằng nồng độ của  $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$  là 40,1mg/L để tính toán.

7. Tính độ kiềm của dung dịch trên.

8. Ở một hồ nước ngầm chứa  $\text{CaCO}_3$  hoà tan thì nước có lượng  $\text{CO}_2$  rất cao. Nồng độ của  $\text{Ca}^{2+}$  trong hồ cao đến 100mg/L. Giả thiết rằng hồ nước và không khí bên trên là một hệ kín, tính hoạt áp của  $\text{CO}_2$  (Pa) trong không khí nằm cân bằng với  $\text{Ca}^{2+}$  trên.

### **BÀI GIẢI:**

$$\frac{1}{[\text{H}^+]} = 1,00 \cdot 10^{-7} \text{M}$$

$$K_{a1} = [\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]/[\text{H}_2\text{CO}_3] = 2,23 \cdot 10^{-4} \Rightarrow [\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3] = 2,23 \cdot 10^3$$

$$K_{a2} = [\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]/[\text{HCO}_3^-] = 4,69 \cdot 10^{-11} \Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-] = 4,69 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] : [\text{HCO}_3^-] : [\text{CO}_3^{2-}] = 4,48 \cdot 10^{-4} : 1,00 : 4,69 \cdot 10^{-4}$$

(a) (b)

2.

$$P(\text{CO}_2) = 1,01 \cdot 10^5 \cdot 3,60 \cdot 10^{-4} = 36,36 \text{ Pa}$$

$$[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = K(\text{CO}_2) \cdot P(\text{CO}_2) = 1,24 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Nếu không làm được câu 6 – 2 thì có thể giả sử  $[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = 1,11 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  để tính các câu tiếp theo.

3.

a) Độ tan =  $[\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$   
 $= [\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{HCO}_3^-]$

$$([\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_{2(\text{aq})}] \cdot K(\text{H}_2\text{CO}_3) = 2,48 \cdot 10^{-8} \text{ M và}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_{a2}/([\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] = K_{a2} = 4,69 \cdot 10^{-11} \text{ M đều quá nhỏ nên ta bỏ qua).$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = K_{a1} \cdot K(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,46 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{Từ câu 6 – 2 } [\text{CO}_{2(\text{aq})}] = 1,24 \cdot 10^{-5} \text{ M ta tính được } [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] = 2,35 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Vậy độ tan của  $\text{CO}_2$  sẽ bằng  $1,48 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .

b) Sử dụng  $[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = 1,11 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  để tính toán:

$$\text{Độ tan} = [\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$= [\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{HCO}_3^-]$$

$$([\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_{2(\text{aq})}] \cdot K(\text{H}_2\text{CO}_3) = 2,48 \cdot 10^{-8} \text{ M và}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_{a2}/([\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] = K_{a2} = 4,69 \cdot 10^{-11} \text{ M đều quá nhỏ nên ta bỏ qua).$$

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]/[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = K_{a1} \cdot K(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,46 \cdot 10^{-7}$$

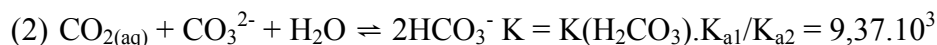
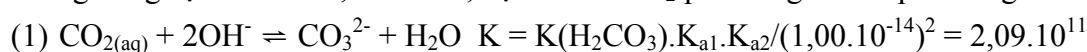
$$\text{Từ câu 6 – 2 } [\text{CO}_{2(\text{aq})}] = 1,11 \cdot 10^{-5} \text{ M ta tính được } [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] = 2,225 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Vậy độ tan của  $\text{CO}_2$  sẽ bằng  $1,34 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .

4.

a) Sử dụng  $[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = 1,24 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  để tính toán:

Trong dung dịch  $\text{NaOH}$   $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , độ tan của  $\text{CO}_2$  phải tăng lên do phản ứng sau:



Do  $K$  rất lớn nên toàn bộ lượng  $\text{OH}^-$  đều đã chuyển hết về  $\text{HCO}_3^-$ .

$$[\text{HCO}_3^-] = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 1,82 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+] = 5,49 \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

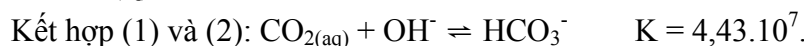
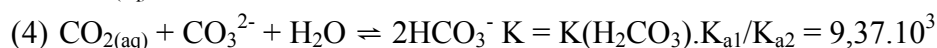
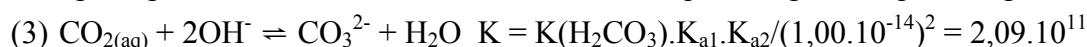
$$[\text{CO}_3^{2-}] = 8,54 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{Độ tan} = [\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

$$\approx [\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

b) Sử dụng  $[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = 1,11 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  để tính toán:

Trong dung dịch  $\text{NaOH}$   $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , độ tan của  $\text{CO}_2$  phải tăng lên do phản ứng sau:



Do  $K$  rất lớn nên toàn bộ lượng  $\text{OH}^-$  đều đã chuyển hết về  $\text{HCO}_3^-$ .

$$[\text{HCO}_3^-] = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\begin{aligned}
[\text{OH}^-] &= 1,82 \cdot 10^{-6} \text{M} \\
[\text{H}^+] &= 5,49 \cdot 10^{-9} \text{M} \\
[\text{CO}_3^{2-}] &= 8,54 \cdot 10^{-6} \text{M} \\
\text{Độ tan} &= [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \\
&\approx [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 1,02 \cdot 10^{-3} \text{M}
\end{aligned}$$

5.

$$K_{\text{eq}} = K_{\text{sp}} \cdot K(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot K_{\text{a1}}/K_{\text{a2}} = 4,28 \cdot 10^{-5}$$

Nếu không tính được câu 6 – 5 thì ta có thể giả sử rằng  $K_{\text{eq}} = 5,00 \cdot 10^{-5}$  để tính toán.

6.

a) Sử dụng  $K_{\text{eq}} = 4,28 \cdot 10^{-5}$  và  $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1,24 \cdot 10^{-5} \text{M}$  để tính toán:

$$\text{Cân bằng khối lượng: } [\text{HCO}_3^-] = 2[\text{Ca}^{2+}]$$

$$\begin{aligned}
\text{Từ câu 6 – 5: } K &= 4,28 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} \\
&= \frac{[\text{Ca}^{2+}](2[\text{Ca}^{2+}])^2}{[\text{CO}_2(\text{aq})]}
\end{aligned}$$

$$\text{Từ câu 6 – 2: } [\text{CO}_2(\text{aq})] = 1,24 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

$$\Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = 0,510 \cdot 10^{-3} \text{M} = 20,5 \text{mg/L}$$

b) Sử dụng  $K_{\text{eq}} = 5,00 \cdot 10^{-5}$  và  $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1,11 \cdot 10^{-5} \text{M}$  để tính toán:

$$\text{Cân bằng khối lượng: } [\text{HCO}_3^-] = 2[\text{Ca}^{2+}]$$

$$\begin{aligned}
\text{Từ câu 6 – 5: } K &= 5,00 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} \\
&= \frac{[\text{Ca}^{2+}](2[\text{Ca}^{2+}])^2}{[\text{CO}_2(\text{aq})]}
\end{aligned}$$

$$\text{Từ câu 6 – 2: } [\text{CO}_2(\text{aq})] = 1,11 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

$$\Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = 0,5177 \cdot 10^{-3} \text{M} = 20,75 \text{mg/L}$$

c) Sử dụng  $K_{\text{eq}} = 5,00 \cdot 10^{-5}$  và  $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1,24 \cdot 10^{-5} \text{M}$  để tính toán:

$$\text{Cân bằng khối lượng: } [\text{HCO}_3^-] = 2[\text{Ca}^{2+}]$$

$$\begin{aligned}
\text{Từ câu 6 – 5: } K &= 5,00 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} \\
&= \frac{[\text{Ca}^{2+}](2[\text{Ca}^{2+}])^2}{[\text{CO}_2(\text{aq})]}
\end{aligned}$$

$$\text{Từ câu 6 – 2: } [\text{CO}_2(\text{aq})] = 1,24 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

$$\Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = 0,5372 \cdot 10^{-3} \text{M} = 21,53 \text{mg/L}$$

d) Sử dụng  $K_{\text{eq}} = 4,28 \cdot 10^{-5}$  và  $[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1,11 \cdot 10^{-5} \text{M}$  để tính toán:

$$\text{Cân bằng khối lượng: } [\text{HCO}_3^-] = 2[\text{Ca}^{2+}]$$

$$\begin{aligned}
\text{Từ câu 6 – 5: } K &= 4,28 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2(\text{aq})]} \\
&= \frac{[\text{Ca}^{2+}](2[\text{Ca}^{2+}])^2}{[\text{CO}_2(\text{aq})]}
\end{aligned}$$

$$\text{Từ câu 6 – 2: } [\text{CO}_2(\text{aq})] = 1,11 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

$$\Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = 0,4916 \cdot 10^{-3} \text{M} = 19,70 \text{mg/L}$$

7.

$\text{HCO}_3^-$  là thành phần chủ yếu trong dung dịch:

pH của dung dịch này có thể được tính bằng công thức:

$$\text{pH} = (\text{p}K_{\text{a1}} + \text{p}K_{\text{a2}})/2 = 6,99 \approx 7,00$$

Với  $K_{\text{a1}}$  và  $K_{\text{a2}}$  là hằng số axit của  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

Tại pH = 7,00 thì  $[\text{OH}^-]$  và  $[\text{H}^+]$  ta có thể bỏ qua.

Bên cạnh đó theo câu 6 – 1 thì:  $[\text{CO}_3^{2-}] \ll [\text{HCO}_3^-]$

$$\text{Độ kiềm} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \approx [\text{HCO}_3^-]$$

Từ câu 6 – 6: ta có thể có 5 kết quả sau:

- $1,02 \cdot 10^{-3} \text{M}$
- $1,035 \cdot 10^{-3} \text{M}$
- $1,0744 \cdot 10^{-3} \text{M}$
- $0,9831 \cdot 10^{-3} \text{M}$

e)  $2,00 \cdot 10^{-3} \text{M}$  (giả sử  $[\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}] = 40,1 \text{mg/L}$ )

8.

a) Sử dụng  $K_{\text{eq}} = 4,28 \cdot 10^{-5}$  để tính toán

Cân bằng khối lượng:  $[\text{HCO}_3^-] = 2[\text{Ca}^{2+}]$

$[\text{Ca}^{2+}] = 100 \text{mg/L} = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{M}$

Thay vào biểu thức  $K_{\text{eq}} = 4,28 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2(\text{aq})]}$   
 $= \frac{4[\text{Ca}^{2+}]^3}{[\text{CO}_2(\text{aq})]}$

$[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1,46 \cdot 10^{-3} \text{M}$

$P(\text{CO}_2) = \{[\text{CO}_2(\text{aq})]/K(\text{CO}_2)\} \cdot 1,01 \cdot 10^5 = 4,28 \cdot 10^3 \text{Pa}$

b) Sử dụng  $K_{\text{eq}} = 5,00 \cdot 10^{-5}$  để tính toán:

Cân bằng khối lượng:  $[\text{HCO}_3^-] = 2[\text{Ca}^{2+}]$

$[\text{Ca}^{2+}] = 100 \text{mg/L} = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{M}$

Thay vào biểu thức  $K_{\text{eq}} = 5,00 \cdot 10^{-5} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2(\text{aq})]}$   
 $= \frac{4[\text{Ca}^{2+}]^3}{[\text{CO}_2(\text{aq})]}$

$[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{M}$

$P(\text{CO}_2) = \{[\text{CO}_2(\text{aq})]/K(\text{CO}_2)\} \cdot 1,01 \cdot 10^5 = 3,67 \cdot 10^3 \text{Pa}$

### **III. BÀI TẬP CHUẨN BỊ CHO OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ:**

#### **OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 30:**

Tính axit của một mẫu nước tùy thuộc sự hấp thụ khí. Nói chung, khí quan trọng nhất gây nên tính axit là cacbon dioxit.

a) Viết ba phương trình phản ứng minh họa ảnh hưởng của  $\text{CO}_2$  trong không khí lên tính axit của nước.

b) Xếp các hỗn hợp khí sau theo thứ tự tăng dần khả năng hòa tan của  $\text{CO}_2(\text{k})$  trong dung dịch nước (tính theo % số mol)

i) 90% Ar; 10%  $\text{CO}_2$ .

ii) 80% Ar; 10%  $\text{CO}_2$ ; 10%  $\text{NH}_3$ .

iii) 80% Ar; 10%  $\text{CO}_2$ ; 10%  $\text{Cl}_2$ .

Viết các phương trình của bất kỳ phản ứng hoá học nào xảy ra trong dung dịch nước khi phơi khô các hỗn hợp khí trên.

c) Xếp các hệ sau (trong nước) theo thứ tự khả năng hoà tan của  $\text{CO}_2$ . Giả thiết rằng trước khi phơi dưới hỗn hợp 10%  $\text{CO}_2$  trong Ar, chúng đã đạt cân bằng với không khí.

i) Nước cất.

ii) Dung dịch HCl 1M

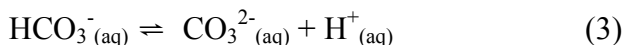
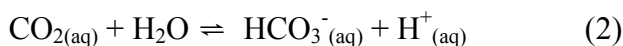
iii) Dung dịch  $\text{CH}_3\text{COONa}$  1M

d) Giả thiết rằng không khí có chứa 350ppm  $\text{CO}_2$  (theo thể tích), và đã đạt cân bằng giữa  $\text{CO}_2$  khí và tan (trong nước), hãy tính độ pH của một giọt nước mưa ở áp suất không khí. Các hằng số thích hợp tại  $25^\circ\text{C}$  là:  $K_{\text{H}}(\text{CO}_2) = 3,39 \cdot 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ ;  $K_{\text{b}}(\text{HCO}_3^-) = 2,24 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_{\text{b}}(\text{CO}_3^{2-}) = 2,14 \cdot 10^{-4}$ .

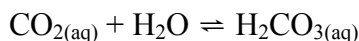
e) Tính độ pH của một chai nước có ga ( $P(\text{CO}_2(\text{k})) = 1 \text{atm}$ )

#### **BÀI GIẢI:**

a) Các phản ứng:



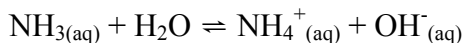
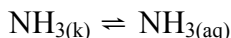
Đề ý là ta có thêm cân bằng:



Có thể được giới thiệu để giải thích sự tồn tại riêng biệt của CO<sub>2</sub> dạng hoà tan và của axit cacbonic phân tử trong dung dịch nước nhưng không bắt buộc phải dùng cân bằng này để giải thích phản ứng hoá học phản ứng của cacbonat trong nước.

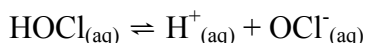
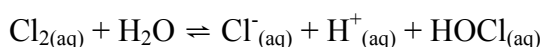
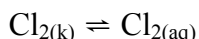
Do cân bằng được thiết lập với sự có mặt đồng thời của các chất ở hai vế của mỗi phản ứng và do ta bắt đầu từ CO<sub>2(k)</sub> và H<sub>2</sub>O nên dung dịch thu được rõ ràng phải có tính axit.

b) NH<sub>3</sub> là một khí có tính bazơ:



Nên sẽ xảy ra phản ứng axit – bazơ, kéo cân bằng (2) và (3) theo chiều thuận. Điều này làm tăng khả năng hoà tan của CO<sub>2</sub> có trong khí quyển.

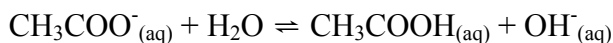
Cl<sub>2</sub> là một khí có tính axit:



Sự gia tăng [H<sup>+</sup>] sinh ra từ các phản ứng này sẽ dời các cân bằng (2) và (3) theo chiều nghịch. Điều này làm giảm khả năng hoà tan của CO<sub>2</sub> trong khí quyển.

Như vậy chiều hướng để CO<sub>2</sub> hoà tan là: ii>i>iii.

c) Axetat CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> là bazơ liên hợp của một axit yếu:



Dung dịch natri axetat có tính kiềm và sẽ dời mọi cân bằng của CO<sub>2</sub> theo chiều thuận.

Dung dịch HCl sẽ dời cân bằng của CO<sub>2</sub> theo chiều nghịch.

Như vậy chiều hướng để CO<sub>2</sub> hoà tan là: iii>i>ii

d) Nồng độ của CO<sub>2</sub> trong dung dịch nước được tính bởi định luật Henry:

$$[\text{CO}_{2(aq)}] = k_H \cdot P(\text{CO}_2) = 1,187 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

$$K_a = K_w / K_b$$

$$K_a(\text{CO}_{2(aq)}) = 4,46 \cdot 10^{-7}$$

$$K_a(\text{HCO}_3^-{}_{(aq)}) = 4,67 \cdot 10^{-11}$$

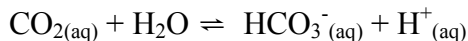
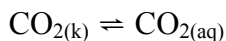
Do  $K_a(\text{CO}_{2(aq)}) \gg K_a(\text{HCO}_3^-{}_{(aq)})$  ta giả sử rằng trong dung dịch axit chỉ có cân bằng của quá trình tách loại proton H<sup>+</sup> thứ nhất là đáng kể (có thể kiểm tra lại điều này một khi tìm được [H<sup>+</sup>]). Do đó:

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] = 2,30 \cdot 10^{-6} \text{M}$$

$$\text{Vậy pH} = 5,64$$

Nay, với [H<sup>+</sup>] = [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 2,30.10<sup>-6</sup>M ta có thể thấy [CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] = 4,67.10<sup>-11</sup>M. Do đó mức độ phân ly của HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> thành H<sup>+</sup> và CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> rất nhỏ và giả thiết nêu trên là đúng.

e) Thấy ngay là 1atm CO<sub>2(k)</sub> sẽ tạo dung dịch axit hơn là 350ppm CO<sub>2(k)</sub>: Vậy với các lý do như đã trình bày ở câu d ta chỉ cần xét cân bằng:



để giải quyết câu hỏi

$$[\text{CO}_{2(aq)}] = k_H \cdot P(\text{CO}_2) = 3,39 \cdot 10^{-2} \text{M}$$

$$\text{và } [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] = (K_a[\text{CO}_{2(aq)}])^{0,5} = 1,23 \cdot 10^{-4} \text{M}$$

$$\text{Vậy pH} = 3,91$$

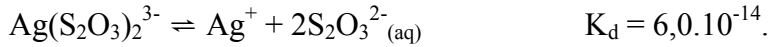
### **OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 31:**

a) Axit photphoric, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> là một axit ba chức. Nếu chuẩn độ một dung dịch H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,1000M với NaOH 0,1000M. Hãy ước lượng pH tại các thời điểm sau:

- i) Giữ điểm bắt đầu và điểm tương đương thứ nhất.  
 ii) Tại điểm tương đương thứ hai.  
 iii) Tại sao rất khó xác định đường cong chuẩn độ sau điểm tương đương thứ hai?

$$K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3} \quad K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8} \quad K_3 = 4,4 \cdot 10^{-13}.$$

- b) Một dung dịch chứa 530mmol  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  và một lượng chưa xác định KI. Khi dung dịch này được chuẩn độ với  $\text{AgNO}_3$  thì đã dùng được 20,0mmol  $\text{AgNO}_3$  trước khi bắt đầu vẩn đục vì AgI kết tủa. Có bao nhiêu mmol KI?. Biết thể tích sau cùng là 200mL.



### **BÀI GIẢI:**

- a) (i) Có dung dịch đệm  $\text{H}_3\text{PO}_4$  và  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$

$$[\text{H}^+] = K_1 \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 7,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 2,15$$

- (ii) Tại điểm tương đương thứ hai, có  $\text{HPO}_4^{2-}$  nên:

$$[\text{H}^+] = (\text{K}_2\text{K}_3)^{0,5} = 1,7 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 9,77$$

(iii)  $\text{HPO}_4^{2-}$  ( $\text{K}_3 = 4,4 \cdot 10^{-13}$ ) có tính axit không mạnh hơn  $\text{H}_2\text{O}$  bao nhiêu ( $\text{K}_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$ ). Thêm bazơ mạnh vào dung dịch  $\text{HPO}_4^{2-}$  tương tự như thêm bazơ mạnh vào nước.

- b) Do hằng số tạo phức của  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ ,  $\text{K}_f = (\text{K}_d)^{-1} = 1,667 \cdot 10^{13}$  là rất lớn nên hầu hết  $\text{Ag}^+$  thêm vào sẽ tạo phức với  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  và:

$$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] = 0,100 \text{ M}$$

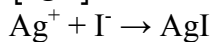
$$\text{số mmol } \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{ tự do} = 530 - (2 \cdot 20) = 490 \text{ mmol.}$$

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 2,450 \text{ M}$$

Nồng độ ion  $\text{Ag}^+$  tự do được tính từ  $\text{K}_d$

$$K_d = \frac{[\text{Ag}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]} = 6,0 \cdot 10^{-14}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1,0 \cdot 10^{-15}$$



$$T = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 8,5 \cdot 10^{-17}$$

$$\Rightarrow [\text{I}^-] = 8,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{mmol KI} = 17,0 \text{ mmol.}$$

### **OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 31:**

Các dung dịch X, Y tuân theo định luật Beer trên một khoảng nồng độ khá rộng. Số liệu phổ của các tiêu phân này trong cuvet 1,00cm như sau:

$\lambda$ (nm)	Mật độ quang A	
	X ( $8,00 \cdot 10^{-5}M$ )	Y ( $2,00 \cdot 10^{-4}M$ )
400	0,077	0,555
440	0,096	0,600
480	0,106	0,564
520	0,113	0,433
560	0,126	0,254
600	0,264	0,100
660	0,373	0,030
700	0,346	0,063

- Hãy tính độ hấp thụ mol của X và Y tại 440 và 660nm
- Hãy tính mật độ quang của một dung dịch  $3,00 \cdot 10^{-5}M$  theo X và  $5,00 \cdot 10^{-4}M$  theo Y tại 520 và 600nm.
- Một dung dịch chứa X và Y có mật độ quang 0,400 và 0,500 theo thứ tự tại 440 và 660nm. Hãy tính nồng độ của X và Y trong dung dịch. Giả sử không xảy ra phản ứng giữa X và Y.

### **BÀI GIẢI:**

- Từ định luật Beer  $A = \epsilon \cdot l \cdot C$

Thay số từ bảng số liệu ta có bảng sau:

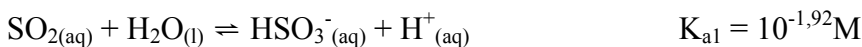
	$\epsilon_X$ ( $\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$ )	$\epsilon_Y$ ( $\text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$ )
440nm	$1,2 \cdot 10^3$	$3,00 \cdot 10^3$
660nm	$4,67 \cdot 10^3$	$1,50 \cdot 10^2$

- Tại 520nm  
 $A = A_X + A_Y = 1,125$   
Tại 600nm  
 $A = A_X + A_Y = 0,349$
- Tại 440nm ta có:  $0,400 = 1,2 \cdot 10^3 C_X + 3,0 \cdot 10^3 C_Y$   
Tại 660nm ta có:  $0,500 = 4,67 \cdot 10^3 C_X + 1,5 \cdot 10^2 C_Y$   
Giải hệ phương trình trên ta được:  
 $C_X = 1,04 \cdot 10^{-4}M$  và  $C_Y = 9,17 \cdot 10^{-5}M$

### **OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 32:**

Trị số pH của nước nguyên chất là 7,0; trong khi đó nước mưa tự nhiên có tính axit yếu do sự hoà tan của cacbon dioxit trong khí quyển. Tuy nhiên trong nhiều khu vực nước mưa có tính axit mạnh hơn. Điều này do một số nguyên nhân trong đó có những nguyên nhân tự nhiên và những nguyên nhân xuất phát từ các hoạt động của con người. Trong khí quyển  $\text{SO}_2$  và  $\text{NO}$  bị oxy hóa theo thứ tự thành  $\text{SO}_3$  và  $\text{NO}_2$ , chúng phản ứng với nước để chuyển thành axit sunfuric và axit nitric. Hậu quả là tạo thành “mưa axit” với pH trung bình khoảng 4,5. Tuy nhiên cũng đã đo được các trị số thấp đến mức 1,7.

Lưu huỳnh dioxit  $\text{SO}_2$  là một axit hai chức trong dung dịch nước. Tại  $25^\circ\text{C}$  các hằng số axit bằng:



Tất cả các câu hỏi sau đều xét ở  $25^\circ\text{C}$ :

- Tính tan của  $\text{SO}_2$  là 33,9L tổng 1L  $\text{H}_2\text{O}$  tại áp suất riêng phần của lưu huỳnh dioxit bằng 1 bar.

- i) Hãy tính nồng độ toàn phần của  $\text{SO}_2$  trong nước bão hoà khí  $\text{SO}_2$  (bỏ qua sự thay đổi thể tích xảy ra do sự hoà tan  $\text{SO}_2$ )
- ii) Hãy tính thành phần phần trăm của ion hydrosunfit.
- iii) Tính pH của dung dịch.
- b) Hãy tính  $[\text{H}^+]$  trong dung dịch nước của  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  0,0100M
- c) Cân bằng chính trong dung dịch nước của  $\text{NaHSO}_3$ .
- $$2\text{HSO}_3^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{SO}_2(\text{aq}) + \text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}).$$
- i) Hãy tính hằng số cân bằng của cân bằng trên.
- ii) Hãy tính nồng độ của lưu huỳnh dioxit trong dung dịch nước của natri hydrosunfit 0,0100M nếu chỉ xét cân bằng ghi trên.
- d) Tính tan của bari sunfit trong nước bằng 0,016g/100mL
- i) Hãy tính nồng độ ion  $\text{Ba}^{2+}$  trong nước bão hoà.
- ii) Hãy tính nồng độ của ion sunfit trong nước bão hoà.
- iii) Tính T của bari hydrosunfit.
- e) Tích số tan của bạc sunfit bằng  $10^{-13,82}\text{M}^3$ . Hãy tính nồng độ ion bạc trong dung dịch nước của bạc sunfit bão hoà (bỏ qua tính bazơ của ion sunfit).
- f) Tích số tan của canxi sunfit bằng  $10^{-7,17}\text{M}^2$ . Hãy tính hằng số cân bằng của phản ứng:
- $$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{Ag}_2\text{SO}_3(\text{r}) \rightleftharpoons \text{CaSO}_3(\text{r}) + 2\text{Ag}^+(\text{aq})$$
- g) Nhỏ từng giọt brom đến dư vào dung dịch lưu huỳnh dioxit 0,0100M. Toàn bộ lưu huỳnh dioxit bị oxy hóa thành sunfat (VI). Brom dư được tách ra bằng cách sục với khí nito. Viết một phương trình phản ứng của quá trình và tính nồng độ ion hydro tổng dung dịch thu được. Giả sử các quá trình hoá học cũng như các thao tác thí nghiệm đều không làm thay đổi thể tích dung dịch. Trị số  $\text{pK}_a$  của ion hydrosunfat bằng 1,99.
- h) Sau mỗi đợt phun trào núi lửa, trị số pH của nước mưa đo được bằng 3,2. Hãy tính nồng độ toàn phần của axit sunfuric trong nước mưa, giả thiết rằng sự axit hoá chỉ so axit sunfuric. Proton thứ nhất trong axit sunfuric có thể được xem như phân li hoàn toàn.

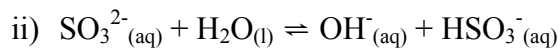
### **BÀI GIẢI:**

- a) i)  $pV = nRT \Rightarrow n = 1,368 \text{ mol} \Rightarrow C(\text{SO}_2) = 1,368\text{M}$
- ii)  $\text{SO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$
- với  $[\text{H}^+] = [\text{HSO}_3^-] = x$  thì  $\frac{x^2}{1,368 - x} = 10^{-1,99} \Rightarrow x = 0,1224\text{M}$
- Vậy  $\% \text{HSO}_3^- = 8,95\%$
- iii)  $\text{pH} = 0,91$
- b)  $\text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{OH}^-(\text{aq}) + \text{HSO}_3^-(\text{aq})$
- Với  $[\text{OH}^-] = [\text{HSO}_3^-] = x$  thì:
- $$\frac{x^2}{0,01 - x} = \frac{10^{-14}}{10^{-7,18}} = 10^{-6,82} \Rightarrow x = 3,89 \cdot 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow [\text{H}^+] = 2,57 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$
- c) Ta có:
- i)  $K = \frac{[\text{SO}_2][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} = \frac{[\text{SO}_2][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = 10^{-5,26}$
- ii)  $[\text{SO}_2] + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] = 0,01\text{M}$  và  $[\text{SO}_2] = [\text{SO}_3^{2-}]$
- Vậy ta có:  $\frac{[\text{SO}_2]^2}{(0,01 - 2[\text{SO}_2])} = 10^{-5,26} \Rightarrow [\text{SO}_2] = 2,33 \cdot 10^{-5} \text{ M}$



d)  $M(\text{BaSO}_3) = 217,39 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

i)  $[\text{Ba}^{2+}] = 7,36 \cdot 10^{-4} \text{M}$



$$[\text{OH}^-] = [\text{HSO}_3^-] = x$$

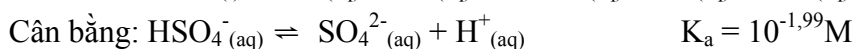
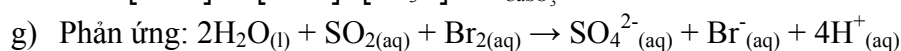
$$[\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] = [\text{Ba}^{2+}]$$

$$\frac{x^2}{(7,36 \cdot 10^{-4} - x)} = 10^{-6,82}$$

$$\Rightarrow x = 1,0479 \cdot 10^{-5} \text{M} \Rightarrow [\text{SO}_3^{2-}] = 7,26 \cdot 10^{-4} \text{M}$$

e)  $[\text{Ag}^+] = 3,927 \cdot 10^{-5} \text{M}$

f)  $K = \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{[\text{Ag}^+]^2}{[\text{Ca}^{2+}]} \cdot \frac{[\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_3^{2-}]} = \frac{T_{\text{Ag}_2\text{SO}_3}}{T_{\text{CaSO}_3}} = 10^{-6,65}$



$$[\text{SO}_4^{2-}] = [\text{HSO}_4^-] = 0,01 \text{M} \text{ và } [\text{H}^+] + [\text{HSO}_4^-] = 0,04 \text{M}$$

$$[\text{HSO}_4^-] = 0,04 - [\text{H}^+] \text{ và } [\text{SO}_4^{2-}] = [\text{H}^+] - 0,03 \text{M} \Rightarrow [\text{H}^+] = 0,0324 \text{M}$$

h)  $[\text{H}^+] = 10^{-3,2} \text{M}$ ;  $K_a = 10^{-1,99} \text{M}$ ;  $[\text{HSO}_4^-] = 10^{-1,28} [\text{SO}_4^{2-}]$

$$[\text{H}^+] = 10^{-3,2} = 10^{-1,28} [\text{SO}_4^{2-}] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + 10^{-10,8}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 3,074 \cdot 10^{-4} \text{M} \text{ và } [\text{HSO}_4^-] = 1,613 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] = 3,24 \cdot 10^{-4} \text{M}$$

### **OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 32:**

Hoà tan 1,00 mol  $\text{NH}_4\text{Cl}$  và 1,00 g  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  vào 80 mL nước. Pha loãng dung dịch thu được bằng nước đến 100 mL tại 25°C.

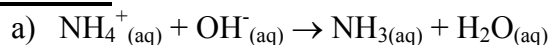
a) Tính pH của dung dịch ( $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+) = 9,24$ )

b) Hãy tính nồng độ của tất cả các ion trong dung dịch.

c) Hãy tính pH sau khi thêm 10,0 mL dung dịch HCl 1,00 M vào dung dịch trên.

d) Hãy tính  $[\text{NH}_3]$  của dung dịch mới.

### **BÀI GIẢI:**



18,7 mmol  $\text{NH}_4\text{Cl}$  và 3,17 mmol  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (6,34 mmol  $\text{OH}^-$ ) tạo ra 6,34 mmol  $\text{NH}_3$  và 12,4 mmol  $\text{NH}_4^+$  còn lại không đổi.

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 1,13 \cdot 10^{-9} \text{M} \Rightarrow \text{pH} = 8,95$$

b)  $[\text{NH}_4^+] = 0,124 \text{M}$ ;  $[\text{Ba}^{2+}] = 0,0317 \text{M}$ ;  $[\text{H}^+] = 1,13 \cdot 10^{-9} \text{M}$ ;  $[\text{Cl}^-] = 0,187 \text{M}$ ;  $[\text{OH}^-] = 8,85 \cdot 10^{-6} \text{M}$

c) Thêm 10,0 mmol HCl, trong đó có 6,34 mmol được  $\text{NH}_3$  trung hoà. Giả thiết rằng thể tích bằng 110 mL, và bỏ qua axit yếu  $\text{NH}_4^+$  ta có:  $[\text{H}^+] = 0,0333 \text{M} \Rightarrow \text{pH} = 1,48$

d) Trong dung dịch axit mạnh  $[\text{NH}_3]$  sẽ rất nhỏ:  $[\text{NH}_4^+] = 0,170 \text{M}$

$$[\text{NH}_3] = K_a \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{H}^+]} = 2,9 \cdot 10^{-9} \text{M}$$

### **OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 32:**

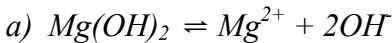
Một học sinh điều chế dung dịch bão hòa magie hydroxit trong nước tinh khiết tại 25°C. Trị số pH của dung dịch bão hòa đó được tính bằng 10,5.

- Dùng kết quả này để tính độ tan của magie hydroxit trong nước. Phải tính độ tan theo mol.L<sup>-1</sup> cũng như g/100mL.
- Hãy tính tích số tan của magie hydroxit.
- Hãy tính độ tan của magie hydroxit trong dung dịch NaOH 0,010M tại 25°C.

Khuấy trộn một hỗn hợp gồm 10g Mg(OH)<sub>2</sub> và 100mL dung dịch HCl 0,100M bằng máy khuấy từ tính trong một thời gian tại 25°C.

- Hãy tính pH của pha lỏng khi hệ thống đạt cân bằng.

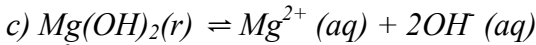
### **BÀI GIẢI:**



$$pOH = 14,0 - 10,5 = 3,5 \Rightarrow [OH^-] = 10^{-3,5} = 3,2 \cdot 10^{-4} M$$

Tương ứng với  $[Mg^{2+}] = [Mg(OH)_2 \text{ điện ly}] = \text{Độ tan của } Mg(OH)_2 = 1,6 \cdot 10^{-4} M \text{ hay } 9,2 \cdot 10^{-4} g/100mL.$

b)  $K_{sp} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 1,6 \cdot 10^{-11} M^3$

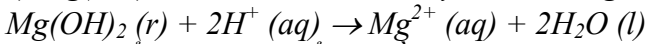


$$[Mg^{2+}] = x; [OH^-] = 0,010 + 2x \approx 0,010 M$$

$$K_{sp} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = x[OH^-]^2 = 1,6 \cdot 10^{-11} \Rightarrow x = \frac{1,6 \cdot 10^{-11}}{(0,010)^2} = 1,6 \cdot 10^{-7} M$$

Độ tan bằng  $1,6 \cdot 10^{-7} M$  hay  $9 \cdot 10^{-7} g/100mL$

d) Mg(OH)<sub>2</sub> có rất dư và axit clohydric bị trung hòa hoàn toàn theo phản ứng:



Giả sử thể tích không đổi và bằng 100mL, phản ứng này tạo ra Mg<sup>2+</sup> có nồng độ 0,050M.

Rồi Mg(OH)<sub>2</sub> hòa tan trong dung dịch  $[Mg^{2+}] = 0,010 + x \approx 0,050 M$

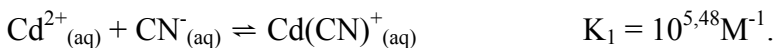
$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{[Mg^{2+}]}} = 1,8 \cdot 10^{-5} M \Rightarrow pH = 14 - pOH = 14 + \lg(1,8 \cdot 10^{-5}) = 9,3$$

### **OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 32:**

Cadimi là một trong những kim loại rất độc được tìm thấy với nồng độ cao trong chất thải từ sự luyện kẽm, mạ điện và xử lý nước thải. Hít phải cadimi dạng hạt nhỏ sẽ nhanh chóng ảnh hưởng đến hệ hô hấp rồi sau đó là thận. Cadimi cho thấy sự cạnh tranh với kẽm tại các vùng hoạt động của enzym.

Cadimi tạo thành hydroxit hơi khó tan là Cd(OH)<sub>2</sub>.

- Hãy tính độ tan của Cd(OH)<sub>2</sub> trong nước nguyên chất (bỏ qua cân bằng tự proton phân)
- Hãy tính độ tan của Cd(OH)<sub>2</sub> trong dung dịch NaOH<sub>(aq)</sub> 0,010M  
Ion Cd<sup>2+</sup> có ái lực mạnh với ion CN<sup>-</sup>:



- Hãy tính độ tan của Cd(OH)<sub>2</sub> trong nước có chứa ion CN<sup>-</sup>. Nồng độ cân bằng là  $[CN^-] = 1,00 \cdot 10^{-3} M$
- Giả thiết rằng chỉ tạo thành phức Cd(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup>, hãy tính phần trăm sai lệch độ tan so với độ tan tìm được ở câu c.  
Biết  $T(Cd(OH)_2) = 5,9 \cdot 10^{-15} M^3$ .

**BÀI GIẢI:**

a)  $S = 1,14 \cdot 10^{-5} M$

b)  $S = 5,9 \cdot 10^{-11} M$

c)  $S = 0,5[OH^-] = C(Cd)$

$$C(Cd) = [Cd^{2+}] + [Cd(CN)^+] + [Cd(CN)_2] + [Cd(CN)_3^-] + [Cd(CN)_4^{2-}]$$

$$0,5[OH^-] = [Cd^{2+}](1 + K_1[CN^-] + K_1K_2[CN^-]^2 + K_1K_2K_3[CN^-]^3 + K_1K_2K_3K_4[CN^-]^4)$$

$$[OH^-] = [2 \cdot T(1 + K_1[CN^-] + K_1K_2[CN^-]^2 + K_1K_2K_3[CN^-]^3 + K_1K_2K_3K_4[CN^-]^4)]^{3/2}$$

$$= 4,79 \cdot 10^{-3} M$$

$$S = 2,4 \cdot 10^{-3} M$$

d)  $[OH^-] = [2 \cdot T(1 + K_1K_2K_3K_4[CN^-]^4)]^{3/2} = 4,47 \cdot 10^{-3} M$

$$S = 2,24 \cdot 10^{-3} M$$

$$\text{Phần trăm sai lệch} = 6,7\%$$

**OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 33:**

Hai yếu tố quan trọng nhất ảnh hưởng lên độ tan của các muối khó tan là pH và sự có mặt của tác nhân tạo phức. Bạc oxalat là một ví dụ điển hình: Tích số tan của nó trong nước là  $T = 2,06 \cdot 10^{-4}$  tại  $pH=7$ . Độ tan của nó bị ảnh hưởng bởi pH khi anion oxalat phản ứng với ion hydroni và bằng tác nhân tạo phức chẳng hạn như amoniac để tạo phức với cation bạc.

a) Tính độ tan của bạc oxalat trong dung dịch axit có  $pH = 5,0$ . Hai hằng số phân li của axit oxalic lần lượt là:  $K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$  và  $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-6}$ .

b) Với sự có mặt của amoniac thì ion bạc tạo thành hai dạng phức  $Ag(NH_3)^+$  và  $Ag(NH_3)_2^+$ . Các hằng số tạo phức từng nấc tương ứng sẽ là  $\beta_1 = 1,59 \cdot 10^3$  và  $\beta_2 = 6,76 \cdot 10^3$ . Tính độ tan của bạc oxalat trong dung dịch chứa  $0,02M NH_3$  và có  $pH = 10,8$ .

**BÀI GIẢI:**

a)  $T = [Ag^+]^2[C_2O_4^{2-}]$

Ta có:  $[Ag^+] = 2S$

$$C(C_2O_4^{2-}) = S = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4]$$



$$\text{Ta có kết quả sau: } S = [C_2O_4^{2-}] \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_1K_2} \right)$$

$$\Rightarrow [C_2O_4^{2-}] = \frac{K_1K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \cdot S = \alpha \cdot S$$

Tại  $pH = 7$  thì  $[H^+] = 10^{-7} \Rightarrow \alpha \approx 1$

$$T = 3,5 \cdot 10^{-11}$$

Tại  $pH = 5$  thì  $[H^+] = 10^{-5} \Rightarrow \alpha \approx 0,861$

$$S = 2,17 \cdot 10^{-4}$$

b)  $[NH_3] = 0,02M$

Tại  $pH = 10,8$  thì  $[H^+] = 1,585 \cdot 10^{-11} \Rightarrow \alpha \approx 1$

Tổng nồng độ  $[Ag^+]$  trong dung dịch được xác định bởi phương trình

$$C_{Ag} = 2S = [Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+]$$

Các phản ứng tạo phức:



Từ các phương trình trên ta dễ dàng suy ra được biểu thức sau:

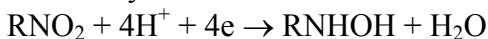
$$C_{Ag} = 2S = [Ag^+](1 + \beta_1[NH_3] + \beta_1\beta_2[NH_3]^2)$$

$$\Rightarrow [Ag^+] = \frac{1}{1 + \beta_1[NH_3] + \beta_1\beta_2[NH_3]^2} \cdot S = \gamma S$$

Thay vào biểu thức của T ta tính được  $S = 5,47 \cdot 10^{-2}$ .

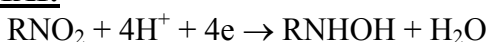
### **OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 33:**

Một hợp chất nitro hữu cơ ( $RNO_2$ ) được khử bằng phương pháp điện hóa trong dung dịch đệm axetat có tổng nồng độ axetat ( $HOAc + OAc^-$ ) là 0,500M và có pH = 5. 300mL dung dịch đệm chứa 0,01M  $RNO_2$  đem khử điện hóa hoàn toàn. Axit axetic có  $K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$  ở 25°C. Phản ứng khử điện hóa hợp chất nitro xảy ra như sau:



Tính pH của dung dịch sau khi kết thúc phản ứng.

### **BÀI GIẢI:**



Ta có:

$$pK_a = pH + \log \frac{[HOAc]}{[OAc^-]}$$

$$\frac{[HOAc]}{[OAc^-]} = 0,5715$$

Mặt khác ta có:  $[HOAc] + [OAc^-] = 0,500$

$$[HOAc] = 0,1818$$

$$[OAc^-] = 0,3182$$

Như vậy số mmol các chất lúc ban đầu là:

$$n(OAc^-) = 95,45$$

$$n(HOAc) = 54,55$$

Số mmol  $RNO_2$  bị khử sẽ là:  $300 \cdot 0,0100 = 3\text{mmol}$

Từ phương trình bán phản ứng ta thấy rằng để khử hóa hoàn toàn 3mmol hợp chất nitro cần 12mmol  $H^+$ . Số mmol  $H^+$  này nhận được từ sự phân ly của HOAc.

Khi phản ứng xảy ra hoàn toàn thì:

$$n(HOAc) = 54,55 - 12,00 = 42,55\text{mmol}$$

$$n(OAc^-) = 95,45 - 12,00 = 83,45\text{mmol}$$

$$\text{Vậy } pH = pK_a + \log \frac{[HOAc]}{[OAc^-]} = 5,16$$

### **OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 34:**

Độ tan là một thông số quan trọng để xác định được sự ô nhiễm môi trường do các muối gây ra. Độ tan của một chất được định nghĩa là lượng chất cần thiết để có thể tan vào một lượng dung môi tạo ra được dung dịch bão hòa. Độ tan của các chất khác nhau tùy thuộc vào bản chất của dung môi và chất tan cũng như của các điều kiện thí nghiệm, ví dụ như nhiệt độ và áp suất. Độ pH và khả năng tạo phức cũng ảnh hưởng đến độ tan.

Một dung dịch chứa  $BaCl_2$  và  $SrCl_2$  đều ở nồng độ 0,01M. Khi ta thêm một dung dịch bão hòa natri sunfat vào dung dịch thì 99,9%  $BaCl_2$  sẽ kết tủa dưới dạng  $BaSO_4$  và  $SrSO_4$  chỉ có thể kết tủa nếu trong dung dịch còn dưới 0,1%  $BaSO_4$ . Tích số tan của các chất được cho sau đây:  $T(BaSO_4) = 10^{-10}$  và  $T(SrSO_4) = 3 \cdot 10^{-7}$ .

1) Viết các phương trình phản ứng tạo kết tủa.

Tính nồng độ  $Ba^{2+}$  còn lại trong dung dịch khi  $SrSO_4$  bắt đầu kết tủa.

Tính % $Ba^{2+}$  và  $Sr^{2+}$  sau khi tách ra.

Sự tạo phức gây nên một ảnh hưởng đáng kể đến độ tan. Phức là một tiểu phân tích điện chứa một ion kim loại ở trung tâm liên kết với một hay nhiều phối tử. Ví dụ  $Ag(NH_3)_2^+$  là một phức chứa ion  $Ag^+$  là ion trung tâm và hai phân tử  $NH_3$  là phối tử.

Độ tan của  $AgCl$  trong nước cất là  $1,3 \cdot 10^{-5}M$

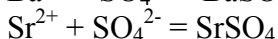
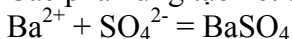
Tích số tan của  $AgCl$  là  $1,7 \cdot 10^{-10}M$

Hằng số cân bằng của phản ứng tạo phức có giá trị bằng  $1,5 \cdot 10^7$ .

- 2) Sử dụng tính toán để cho thấy rằng độ tan của  $AgCl$  trong dung dịch  $NH_3$  1,0M thì cao hơn trong nước cất.

### **BÀI GIẢI:**

- 1) Các phản ứng tạo kết tủa:



Kết tủa  $BaSO_4$  sẽ xảy ra khi  $[SO_4^{2-}] = T(BaSO_4)/[Ba^{2+}] = 10^{-8}M$

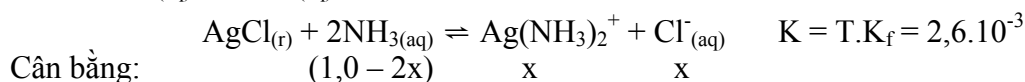
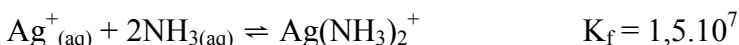
Kết tủa  $SrSO_4$  sẽ xảy ra khi  $[SO_4^{2-}] = 3 \cdot 10^{-5}M$

Nếu không xảy ra các điều kiện về động học (chẳng hạn như sự hình thành kết tủa  $BaSO_4$  là vô cùng chậm) thì  $BaSO_4$  sẽ được tạo thành trước, kết quả là sẽ có sự giảm nồng độ  $Ba^{2+}$ . Khi nồng độ  $SO_4^{2-}$  thỏa mãn yêu cầu kết tủa  $SrSO_4$  thì lúc này nồng độ còn lại của ion  $Ba^{2+}$  trong dung dịch có thể được tính từ công thức:

$$T(BaSO_4) = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = [Ba^{2+}] \cdot 3 \cdot 10^{-5} \Rightarrow [Ba^{2+}] = 0,333 \cdot 10^{-5}M$$

$$\%Ba^{2+} \text{ còn lại trong dung dịch} = \frac{0,333 \cdot 10^{-5}}{10^{-2}} = 0,033\%$$

- 2) Cân bằng tạo phức giữa  $AgCl$  và  $NH_3$  có thể được xem như là tổ hợp của hai cân bằng:



Do K rất bé nên hầu hết  $Ag^+$  đều tồn tại ở dạng phức:

Nếu vắng mặt  $NH_3$  thì ở cân bằng:  $[Ag^+] = [Cl^-]$

Sự hình thành phức dẫn đến:  $[Ag(NH_3)_2^+] = [Cl^-]$

Như vậy:

$$K = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][Cl^-]}{[NH_3]^2} = \frac{x^2}{1,0 - 2x} = 2,6 \cdot 10^{-3} \Rightarrow x = 0,046M$$

Kết quả này có nghĩa là  $4,6 \cdot 10^{-2}M$   $AgCl$  tan trong dung dịch  $NH_3$  1,0M, nhiều hơn trong nước cất là  $1,3 \cdot 10^{-5}M$ . Như vậy sự tạo thành phức  $Ag(NH_3)_2^+$  dẫn đến việc làm tăng độ tan của  $AgCl$ .

### **OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 35:**

*Các axit yếu được chuẩn độ với dung dịch bazơ mạnh đã biết trước nồng độ (dung dịch chuẩn). Dung dịch axit yếu (chất phân tích) được chuyển vào bình nón 250cm<sup>3</sup> và dung dịch bazơ mạnh (chất chuẩn) được cho vào buret. Điểm tương đương của phép chuẩn độ đạt được khi lượng chất chuẩn cân bằng với lượng chất phân tích. Giảm đồ biểu thị sự thay đổi của pH như là một hàm của thể tích chất chuẩn được thêm vào được gọi là đường cong chuẩn độ.*

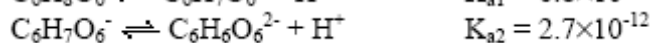
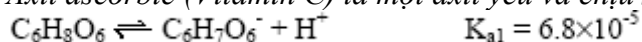
*Điểm tương đương của phép chuẩn độ chỉ có thể được xác định bằng lý thuyết, nó không thể được xác định bằng thực nghiệm. Nó chỉ có thể ước lượng được bằng cách xác định sự thay đổi của một*

vài tính chất vật lý trong quá trình chuẩn độ. Trong phương pháp chuẩn độ axit – bazơ, điểm cuối của phép chuẩn độ được xác định bằng cách sử dụng chất chỉ thị axit – bazơ.

1) Xây dựng đường cong chuẩn độ bằng cách tính một vài điểm đặc trưng và chọn chất chỉ thị thích hợp trong việc chuẩn độ  $50,00\text{cm}^3$   $\text{CH}_3\text{COOH}$   $0,1000\text{M}$  ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) bằng dung dịch  $\text{NaOH}$   $0,1000\text{M}$ . Về chất chỉ thị có thể tham khảo bảng 1:

Tên chỉ thị	Khoảng chuyển màu	Màu dạng axit – bazơ
Metyl da cam	3,2 – 4,4	đỏ - da cam
Matyl đỏ	4,2 – 6,2	đỏ - vàng
Bromthymol xanh	6,0 – 7,6	Vàng - xanh
Phenol đỏ	6,8 – 8,2	Vàng - đỏ
Phenolphthalein	8,0 - 9,8	Không màu - đỏ
Thymophtalein	9,3 – 10,5	Không màu – xanh

2) Axit ascorbic (Vitamin C) là một axit yếu và chịu sự phân ly theo phương trình:



Chính vì vậy axit ascorbic có thể chuẩn độ được nấc 1 bằng  $\text{NaOH}$

$50,00\text{cm}^3$  dung dịch  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$   $0,1000\text{M}$  được chuẩn độ bằng  $0,2000\text{M}$ :

(i) pH của dung dịch lúc đầu là:

a) 7,00;      b) 2,58      c) 4,17      d) 1,00

(ii) Thể tích của chất chuẩn cần để đạt đến điểm tương đương là:

a)  $50,00\text{cm}^3$     b)  $35,00\text{cm}^3$     c)  $25,00\text{cm}^3$     d)  $20,00\text{cm}^3$

(iii) Sau khi thêm  $12,5\text{cm}^3$  dung dịch chuẩn thì pH của dung dịch sẽ là:

a) 4,17      b) 2,58      c) 7,00      d) 4,58

(iv) pH ở điểm tương đương sẽ là:

a) 7,00      b) 8,50      c) 8,43      d) 8,58

(v) Chất chỉ thị được sử dụng trong phản ứng này sẽ là (xem bảng 1)

a) bromthymol xanh    b) phenol đỏ    c) phenolphthalein    d) thymolphthalein

(vi) pH của dung dịch sau khi thêm  $26,00\text{cm}^3$  chất chuẩn là:

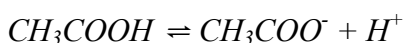
a) 13,30      b) 11,30      c) 11,00      d) 11,42

### **BÀI GIẢI:**

Phản ứng chuẩn độ:  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

a) pH trước khi tiến hành chuẩn độ

Do trước khi chuẩn độ thì trong bình nón chỉ có  $\text{CH}_3\text{COOH}$  nên pH của dung dịch sẽ được tính từ phương trình phân ly  $\text{CH}_3\text{COOH}$



Từ phương trình phân ly:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

thì nồng độ  $\text{H}^+$  có thể được tính theo biểu thức:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{1,8 \times 10^{-5} \times 0,1000} = 1,34 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 2,87$$

b) pH sau khi thêm  $10,00\text{cm}^3$  chất chuẩn:

Trong dung dịch lúc này chứa muối natri axetat và axit axetic còn dư nên nó là dung dịch đệm:

Nồng độ của mỗi chất trong dung dịch được tính như sau:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{(50.00 \text{ cm}^3 \times 0.1000 \text{ M}) - (10.00 \text{ cm}^3 \times 0.1000 \text{ M})}{60.00 \text{ cm}^3} = 0.0667 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{10.00 \text{ cm}^3 \times 0.1000 \text{ M}}{60.00 \text{ cm}^3} = 0.01667 \text{ M}$$

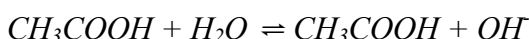
Nồng độ  $\text{H}^+$  lúc này có thể tính được bằng cách áp dụng phương trình Henderson – Hasselbatch:

$$[\text{H}^+] = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.0667}{0.01667} = 7.20 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 4,14$$

c) pH ở điểm tương đương

Lúc này thì toàn bộ lượng axit axetic phản ứng hết với lượng NaOH thêm vào nên trong dung dịch lúc này chỉ còn lại anion axetat. Lúc này pH được quyết định bởi sự phân ly của anion này:



Thể tích chất chuẩn cần để đạt đến điểm tương đương ( $V_{ep}$ ) được tính như sau:

$$V_{ep} = \frac{50.00 \text{ cm}^3 \times 0.1000 \text{ M}}{0.1000 \text{ M}} = 50.00 \text{ cm}^3$$

Vào lúc này thì tổng thể tích dung dịch là  $100 \text{ cm}^3$ . Vào thời điểm này của việc chuẩn độ thì  $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{OH}^-]$  và:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{50.00 \text{ cm}^3 \times 0.1000 \text{ M}}{100.0 \text{ cm}^3} - [\text{OH}^-] \approx 0.0500 \text{ M}$$

$$\frac{[\text{OH}^-]^2}{0.0500 \text{ M}} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.56 \times 10^{-10}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{0.0500 \times 5.56 \times 10^{-10}} = 5.27 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{pOH} = 5,28 \Rightarrow \text{pH} = 8,72$$

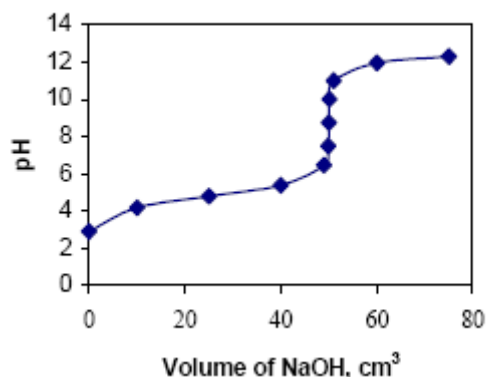
d) pH sau khi thêm  $50,10 \text{ cm}^3$  chất chuẩn

Vào thời điểm này thì toàn bộ axit axetic đã chuyển hết thành natri axetat nên pH của dung dịch lúc này sẽ được quyết định bởi lượng dư dung dịch natri hydroxit thêm vào. Như vậy:

$$[\text{OH}^-] = \frac{(50.10 \text{ cm}^3 \times 0.1000 \text{ M}) - (50.00 \text{ cm}^3 \times 0.1000 \text{ M})}{100.1 \text{ cm}^3} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{pOH} = 4,00 \Rightarrow \text{pH} = 10,00$$

Lúc này đường định phân sẽ có dạng



Do pH ở điểm tương đương là 8,72 nên chỉ thị phù hợp lúc này là phenolphthalein

2) (i) b, (ii) c, (iii) a, (iv) b, (v) c, (vi) d

### **OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 35:**

Dung dịch đệm là dung dịch có khả năng chống lại sự thay đổi pH. Thông thường dung dịch đệm gồm một axit yếu và bazơ liên hợp của nó (ví dụ:  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) hay một bazơ yếu và axit liên hợp của nó (ví dụ  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ). Dung dịch đệm được tạo thành khi trung hoà một phần axit yếu bởi bazơ mạnh hay bazơ yếu và axit mạnh. Chính vì vậy ta có thể chuẩn bị dung dịch đệm bằng cách trộn một lượng axit (hay bazơ) yếu đã tính trước với phần liên hợp của nó.

pH của dung dịch đệm được tạo thành bởi axit yếu HA và bazơ liên hợp  $\text{A}^-$  được tính theo phương trình Henderson – Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \frac{[\text{HOAc}]}{[\text{OAc}^-]}$$

- 3) Tính pH của dung dịch đệm chứa 0,200M axit fomic ( $K_a = 2,1 \cdot 10^{-4}$ ) và 0,150M natri fomiat.
- 4) Tính pH của dung dịch khi thêm 0,01000M dung dịch NaOH vào dung dịch đệm ở câu 1
- 5) Tính thể tích của dung dịch NaOH 0,200M cần để thêm vào 100,0 $\text{cm}^3$  dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,150M ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) để thu được dung dịch đệm có pH = 5,00
- 6) pH của dung dịch đệm chứa 0,0100M axit benzoic ( $K_a = 6,6 \cdot 10^{-5}$ ) và  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$  0,0100M sẽ là:
  - a) 5,00
  - b) 4,18
  - c) 9,82
  - d) 9,0
- 7) Khi trộn cùng một thể tích 0,100  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ) và 0,0500M NaOH thì:
  - i) Dung dịch sau cùng sẽ là:
    - a) Dư axit yếu.
    - b) Dư bazơ mạnh
    - c) Dung dịch đệm
    - d) Cả ba đều sai.
  - ii) pH của dung dịch cuối sẽ là:
    - a) 3,02
    - b) 4,44
    - c) 3,17
    - d) 7,00
- 6) Khi trộn cùng một thể tích dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,100M và NaOH 0,150M thì:
  - i) Dung dịch cuối cùng sẽ là:
    - a) Dư axit yếu.
    - b) Dư bazơ mạnh
    - c) Dung dịch đệm
    - d) Cả ba đều sai.
  - ii) pH của dung dịch cuối sẽ là:
    - a) 12,00
    - b) 12,70
    - c) 13,18
    - d) 12,40
- 7) Khi trộn cùng một thể tích dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,150M và NaOH 0,100M thì:
  - i) Dung dịch cuối cùng sẽ là:
    - a) Dư axit yếu.
    - b) Dư bazơ mạnh
    - c) Dung dịch đệm



- d) Cả ba đều sai.
- ii) pH của dung dịch cuối sẽ là:
- 3,17
  - 3,02
  - 2,78
  - 3,22
- 8) Khi trộn cùng một thể tích dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,100M và  $\text{NaOH}$  0,100M thì:
- Dung dịch cuối cùng sẽ là:
    - Dư axit yếu.
    - Dư bazơ mạnh
    - Dung dịch đệm
    - Cả ba đều sai.
  - pH của dung dịch cuối sẽ là:
    - 7,00
    - 13,00
    - 2,87
    - 3,02

**BÀI GIẢI:**

- $\text{pH} = 3,55$
- Natri hydroxit sẽ phản ứng với  $\text{HCOOH}$ :  
 $\text{HCOOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$   
 Phản ứng này xảy ra hoàn toàn nên:  
 $[\text{HCOOH}] = 0,140\text{M}$   
 $[\text{HCOO}^-] = 0,160\text{M}$   
 Vậy  $\text{pH} = 3,60$   
 Lưu ý rằng ta thêm một bazơ mạnh như  $\text{NaOH}$  mà pH chỉ thay đổi 0,05 đơn vị
- Gọi V là thể tích của dung dịch  $\text{NaOH}$ . Như vậy thể tích cuối của dung dịch sẽ là  $(100,0 + V)$  và số mmol  $\text{CH}_3\text{COOH}$  và  $\text{OH}^-$  là  $100,0 \cdot 0,150 = 15,00\text{mmol}$  và  $V \cdot 0,200 = 0,200V$  mmol tương ứng. Từ phản ứng:  
 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$   
 Như vậy lượng  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  sinh ra sẽ là  $0,200V$  mmol và lượng  $\text{CH}_3\text{COOH}$  chưa phản ứng sẽ là  $(15,00 - 0,200V)\text{mmol}$ . Như vậy nồng độ của các tiểu phân trong dung dịch đệm sẽ là:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{15,00 - 0,200V}{100,0 + V} \text{M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{0,200V}{100,0 + V} \text{M}$$

Từ biểu thức hằng số phân li của axit axetic ta có thể nhận được:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]}$$

$$\frac{0,200V}{100,0 + V} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{15,00 - 0,200V} \Rightarrow V = 48,21\text{cm}^3$$

**OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 37:**



b) Bằng cách nào ta có thể loại được ion  $\text{SO}_4^{2-}$  trong nước máy bằng loại nhựa trao đổi ion  $\text{R}^+\text{OH}^-$  trên. Viết các phương trình phản ứng xảy ra.

Dung lượng (S) của nhựa trao đổi cation  $\text{R}^+\text{H}^+$  đối với một ion bị hấp thụ có thể được xác định bằng số mol của ion hấp thụ/gam của một nhựa trao đổi ion tổng 1,0mL dung dịch nước và có thể được tính bằng cách sử dụng phương trình sau:

$$S = ([\text{RM}] + [\text{RH}]) \cdot 10^{-3} \quad (6)$$

Dung lượng (S) của một nhựa trao đổi cation  $\text{R}^+\text{H}^+$  đối với ion  $\text{M}^+$  trong một dung dịch nước có thể được xác định từ hằng số cân bằng  $K_C$ , hằng số phân bố  $K_D$  và nồng độ của các ion  $\text{M}^+$  và  $\text{H}^+$  trong dung dịch.

3) Hãy chứng minh phương trình sau:

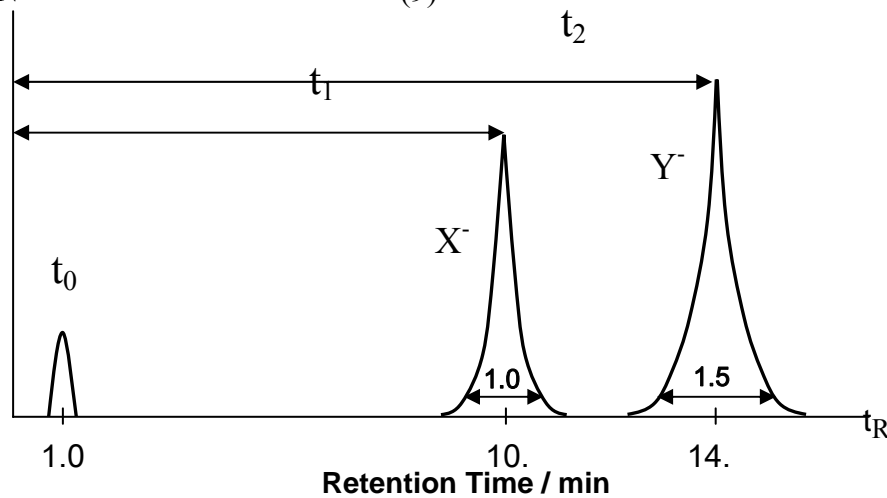
$$1/K_d = [\text{M}^+]/1000S + [\text{H}^+]/K_C \cdot S \cdot 1000 \quad (7)$$

4) Nhựa trao đổi ion có thể được sử dụng để làm pha tĩnh trong phép sắc ký lỏng để hấp thụ và phân lập các loại ion khác nhau. Ví dụ: nhựa trao đổi anion  $\text{R}^+\text{OH}^-$  có thể được sử dụng để phân lập các ion  $\text{X}^-$  và  $\text{Y}^-$  có thể được rửa giải bằng NaOH. Phép sắc ký lỏng trong việc phân tích các anion  $\text{X}^-$  và  $\text{Y}^-$  đã sử dụng 30cm cột nhựa trao đổi ion như ở hình 1.

Với  $t_1$ ,  $t_2$  và  $t_0$  là thời gian duy trì (Retention time)( $t_R$ ) đối với  $\text{X}^-$  và  $\text{Y}^-$  và dung môi rửa giải tinh khiết NaOH có thể đi qua cột,  $\omega_1$  và  $\omega_2$  là chiều rộng pic của  $\text{X}^-$  và  $\text{Y}^-$ . Số đĩa lý thuyết N và chiều cao đĩa H (chiều cao của tổng số đĩa lý thuyết) của cột có thể được tính bởi các biểu thức sau:

$$N = 16(t_R/\omega)^2. \quad (8)$$

$$\text{và } H = L/N \quad (9)$$



Hình 1: Sắc ký phổ đồ của ion  $\text{X}^-$  và  $\text{Y}^-$

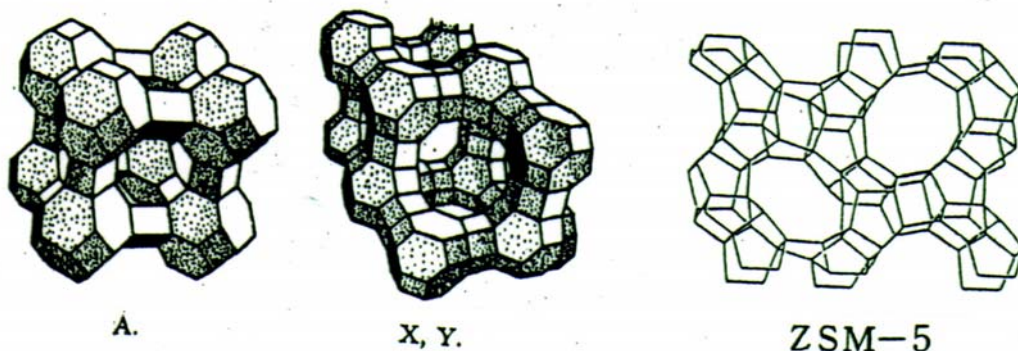
với L là chiều dài cột. Độ phân giải (R) của cột và hệ số phân ly  $\alpha$  đối với  $\text{X}^-$  và  $\text{Y}^-$  có thể được xác định bởi các hệ thức:

$$R = 2(t_2 - t_1) / (\omega_1 + \omega_2) \quad (10)$$

$$\text{và } \alpha = (t_2 - t_0) / (t_1 - t_0) \quad (11)$$

- Tính số đĩa lý thuyết của cột
- Tính chiều cao đĩa.
- Tính độ phân giải (R) của cột đối với hai anion  $\text{X}^-$  và  $\text{Y}^-$ .
- Tính hệ số phân ly  $\alpha$  đối với  $\text{X}^-$  và  $\text{Y}^-$

- 5) Một số loại nhựa trao đổi ion có thể nhận được từ những vật liệu vô cơ. Zeolit  $[(M^{2+})(Al_2O_3)_m/(SiO_2)_n]$  ( $M^{2+} = Na^+; K^+$  hay  $Ca^{2+}; Mg^{2+}$ ) là những ví dụ điển hình về những nhựa trao đổi ion vô cơ. Một số ví dụ về zeolit được cho trong hình 2.

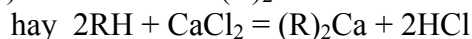
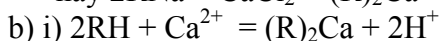
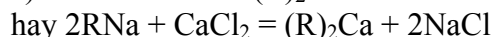
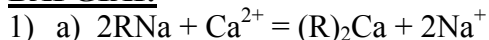


Hình 2: Một số loại zeolit

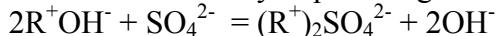
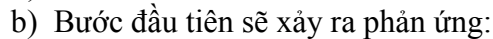
Một loại  $Na^+$  - zeolit (kí hiệu là Z- $Na^*$ ) với kích thước lỗ hổng là  $13\text{Å}$  là một loại nhựa trao đổi ion quan trọng để loại các ion  $Ca^{2+}$  và  $Mg^{2+}$  ra khỏi nước máy. Các loại zeolit với kích thước lỗ hổng xác định thì có độ chọn lọc hấp thụ rất cao đối với các phân tử khác nhau. Ví dụ  $H_2O$  và iso-butan. Như vậy, zeolit đóng vai trò như là một cái rây phân tử. Zeolit cũng có thể được sử dụng như là một chất xúc tác trong công nghệ hóa dầu. Ví dụ: trong hóa dầu iso-butan là kết quả của sự tăng tốc độ crackinh các tác nhân hấp phụ chọn lọc.

- Viết phương trình phản ứng loại  $Ca^{2+}$  ra khỏi nước máy với zeolit Z- $Na^*$ .
- Viết phương trình phản ứng của việc hấp thụ  $K^+$  với zeolit Z- $Na^*$ .

### **BÀI GIẢI:**



- ii) Sử dụng RNa thì khả thi hơn so với việc sử dụng RH bởi vì sản phẩm của sự hấp thụ  $Ca^{2+}$  bằng RNa là NaCl là sản phẩm ít có hại hơn là HCl (làm giảm pH)



Sau đó thì thêm HCl vào để trung hoà lượng  $OH^-$  sinh ra ở bước 1:



- 3 Thay phương trình (1), (2) vào (6) và sử dụng một số biến đổi toán học đơn giản ta nhận được:

$$1/K_d = [M^+]/1000S + [H^+]/K_C.S.1000$$

4 a)  $N_1 = 16(t_1/\omega_1)^2 = 1600$

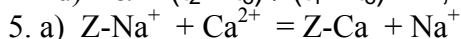
$$N_2 = 16(t_2/\omega_2)^2 = 1394$$

$$N = (N_1 + N_2)/2 = 1497$$

b)  $H = L/N = 0,021\text{cm}$

c)  $R = R = 2(t_2 - t_1) / (\omega_1 + \omega_2) = 3,2$

d)  $\alpha = (t_2 - t_0) / (t_1 - t_0) = 1,44$



### **OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 37:**

Lượng canxi trong mẫu có thể được xác định bởi cách sau:

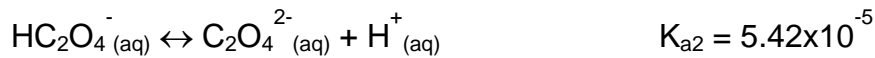
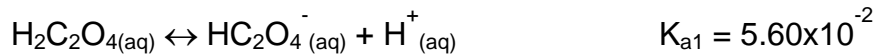
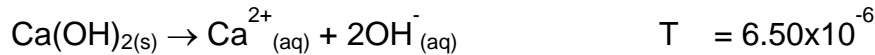
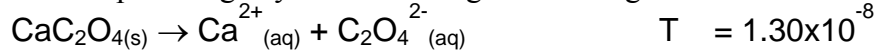
Bước 1: Thêm một vài giọt chỉ thị metyl đỏ vào dung dịch mẫu đã được axit hóa và sau đó là trộn với dung dịch  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

Bước 2: Thêm ure  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  và đun sôi dung dịch đến khi chỉ thị chuyển sang màu vàng (việc này mất 15 phút). Kết tủa  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  xuất hiện.

Bước 3: Dung dịch nóng được lọc và kết tủa  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  được rửa bằng nước lạnh để loại bỏ lượng dư ion  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ .

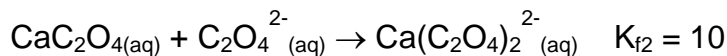
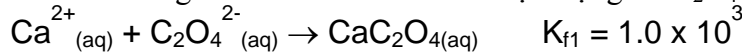
Bước 4: Chất rắn không tan  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  được hoà tan vào dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1M để sinh ra ion  $\text{Ca}^{2+}$  và  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Dung dịch  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  được chuẩn độ với dung dịch chuẩn  $\text{KMnO}_4$  đến khi dung dịch có màu hồng thì ngừng.

Các phản ứng xảy ra và các hằng số cân bằng:



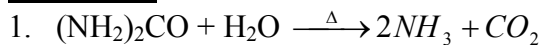
- Viết và cân bằng các phương trình phản ứng xảy ra ở bước 2.
- 25,00mL dung dịch mẫu canxi được xác định bằng phương pháp trên và đã sử dụng hết 27,41mL dung dịch  $\text{KMnO}_4$   $2,50.10^{-3}\text{M}$  ở bước cuối cùng. Xác định nồng độ  $\text{Ca}^{2+}$  trong mẫu.
- Tính T của  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  trong một dung dịch đệm có pH = 4. (Bỏ qua hệ số hoạt độ)

Trong phép phân tích trên thì ta đã bỏ qua một nguyên nhân quan trọng gây nên sai số. Sự kết tủa  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  ở bước 1 sẽ không hoàn toàn nếu ta thêm một lượng dư  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  do các phản ứng sau:



- Tính nồng độ cân bằng của  $\text{Ca}^{2+}$  và  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  trong dung dịch sau khi tạo thành lượng kết tủa tối đa của  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ .
- Tính nồng độ ion  $\text{H}^+$  và  $\text{Ca}^{2+}$  trong dung dịch bão hoà  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  (Bỏ qua hệ số hoạt độ).

### **BÀI GIẢI:**



$$2. [\text{Ca}^{2+}] = 6,85.10^{-3}\text{M}$$

$$3. [\text{Ca}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] \\ = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}](1 + [\text{H}^+]/K_1 + [\text{H}^+]^2/K_1K_2)$$

$$\text{Vậy } [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = [\text{Ca}^{2+}]/(1 + [\text{H}^+]/K_1 + [\text{H}^+]^2/K_1K_2) \quad (1)$$

$$\text{Thay (1) vào biểu thức tích số tan: } T = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \text{ ta tính được } [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1,92.10^{-4}\text{M}$$

- Ta có:

$$C_{Ca} = [Ca^{2+}] + [CaC_2O_4(aq)] + [Ca(C_2O_4)_2^{2-}]$$

$$= T \left( \frac{1}{[C_2O_4^{2-}]} + K_{f1} + K_{f1}K_{f2}[C_2O_4^{2-}] \right)$$

$$\frac{dC_{Ca}}{d[C_2O_4^{2-}]} = -T \frac{1}{[C_2O_4^{2-}]^2} + TK_{f1}K_{f2} = 0$$

$$[C_2O_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-2} M \Rightarrow Ca^{2+} = 1,3 \cdot 10^{-6} M$$

5. Cân bằng điện tích:  $2[Ca^{2+}] + [H^+] = 2[C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [OH^-]$  (1)

Cân bằng khối lượng:  $[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4]$  (2)

Vì  $K_{b2}$  rất nhỏ nên nồng độ của  $H_2C_2O_4$  có thể bỏ qua.

Kết hợp (1) và (2) ta có:  $[HC_2O_4^-] = K_w/[H^+] - [H^+]$  (3)

$[C_2O_4^{2-}] = (K_2K_w)/[H^+]^2 - K_2$  (4)

$[Ca^{2+}] = T/[C_2O_4^{2-}] = T[H^+]^2/(K_2K_w - K_2[H^+]^2)$  (5)

Thay (3), (4), (5) vào (2) và giải phương trình sinh ra ta được:  $[H^+] = 5,5 \cdot 10^{-8} M$

$[Ca^{2+}] = 1,04 \cdot 10^{-4} M$

**OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 37:**

Một học sinh đã nghiên cứu phản ứng hóa học giữa các cation  $A^{2+}$ ,  $B^{2+}$ ,  $C^{2+}$ ,  $D^{2+}$ ,  $E^{2+}$  trong dung dịch nitrat và các anion  $X^-$ ,  $Y^-$ ,  $Z^-$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$  trong dung dịch chứa cation natri đồng thời có một phối tử hữu cơ L. Học sinh này đã xác định được một số hợp chất kết tủa và một số phức chất màu như trong Bảng 1 dưới đây:

**Bảng 1**

	$X^-$	$Y^-$	$Z^-$	$Cl^-$	$OH^-$	L
$A^{2+}$	***	***	***	***	kết tủa trắng	***
$B^{2+}$	kết tủa vàng	kết tủa trắng	***	***	***	Phức $BL_n^{2+}$
$C^{2+}$	kết tủa trắng	kết tủa nâu	kết tủa nâu	kết tủa trắng	kết tủa đen	Các phức $CL^{2+}$ , $CL_2^{2+}$
$D^{2+}$	***	kết tủa đỏ	***	***	***	***
$E^{2+}$	***	kết tủa đỏ	kết tủa trắng	***	***	***

\*\*\* = không phản ứng,

- Lập sơ đồ tách các cation  $A^{2+}$ ,  $B^{2+}$ ,  $C^{2+}$ ,  $D^{2+}$ ,  $E^{2+}$  trong dung dịch nitrat bằng cách sử dụng các dung dịch thuốc thử khác nhau chứa các anion  $X^-$ ,  $Y^-$ ,  $Z^-$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ . Ghi rõ sản phẩm các sản phẩm hình thành trong mỗi bước.
- Lập sơ đồ tách các anion  $X^-$ ,  $Y^-$ ,  $Z^-$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$  trong dung dịch chứa cation natri bằng cách sử dụng các dung dịch thuốc thử khác nhau chứa các cation  $A^{2+}$ ,  $B^{2+}$ ,  $C^{2+}$ ,  $D^{2+}$ ,  $E^{2+}$ . Ghi rõ sản phẩm các sản phẩm hình thành trong mỗi bước.

- 3 Kết tủa trắng  $BY_2$  và kết tủa nâu  $CY_2$  tan ít trong nước với tích số tan tương ứng tại  $25^\circ C$  lần lượt là  $3.20 \times 10^{-8}$  và  $2.56 \times 10^{-13}$ .
- a) Tính độ tan của  $BY_2$ .
- b) Tính độ tan của  $CY_2$ .
- 4 Chuẩn bị trong các bình định mức 50 mL một nhóm các dung dịch chứa  $B^{2+}$  và  $L$  bằng cách thêm vào mỗi bình 2 mL dung dịch  $B^{2+}$   $8,2 \times 10^{-3}$  M. Thêm vào mỗi bình các lượng khác nhau của dung dịch chứa phối tử  $L$  nồng độ  $1,0 \times 10^{-2}$  M. Pha loãng dung dịch trong mỗi bình bằng nước đến vạch mức (50 mL). Đo hệ số hấp thụ của phức  $BL_n$  tại 540 nm cho mỗi dung dịch trong một ống dài 1,0 cm. Các dữ liệu thu được trong Bảng 2. (Cả  $B^{2+}$  và phối tử  $L$  không hấp thụ ( $A = 0$ ) tại 540 nm.) [Phương pháp tỉ lệ mol]
- a) Tính giá trị  $n$  (số phối tử) trong phức  $BL_n^{2+}$ .
- b) Tính hằng số tạo thành ( $K_f$ ) của phức  $BL_n^{2+}$ .

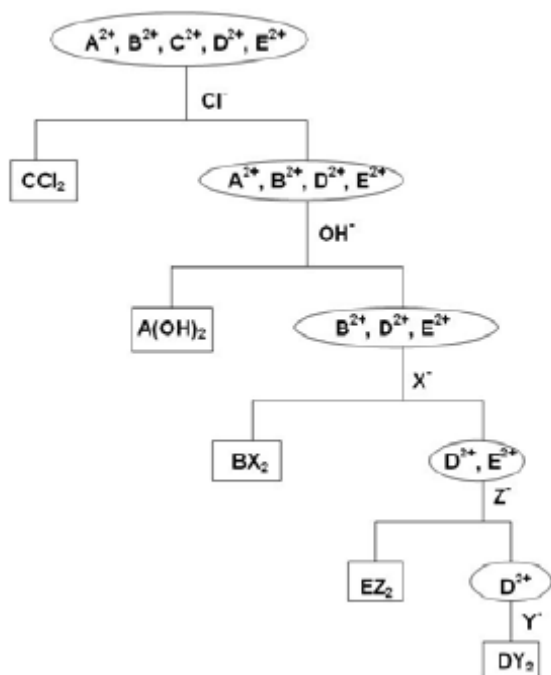
**Bảng 2**

$L$ thêm vào $V_L$ (mL)	Hệ số hấp thụ ( $A$ )	$L$ thêm vào $V_L$ (mL)	Hệ số hấp thụ ( $A$ )
1.00	0.14	2.00	0.26
3.00	0.40	4.00	0.48
5.00	0.55	6.00	0.60
7.00	0.64	8.00	0.66
9.00	0.66	10.00	0.66

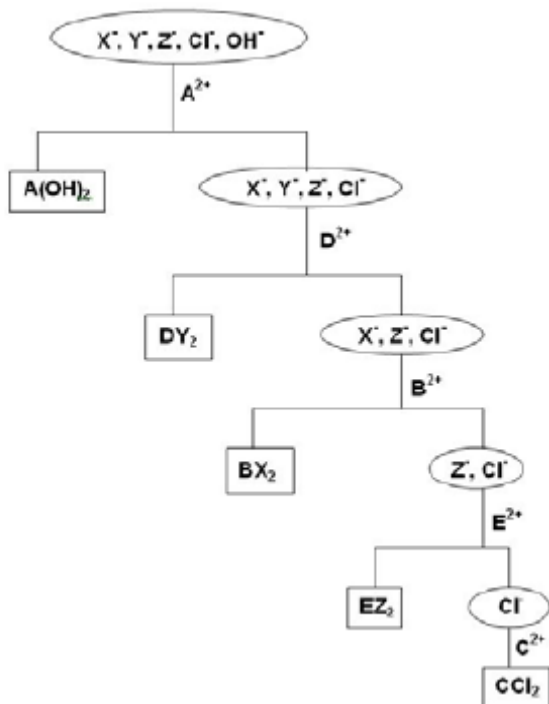
- 5 Thêm rất chậm chất rắn  $NaY$  (tan) vào một dung dịch chứa  $B^{2+}$  0,10M và  $C^{2+}$  0,05 M được pha từ các dung dịch muối nitrat tương ứng của chúng.
- a) Cation nào kết tủa trước ( $B^{2+}$  hay  $C^{2+}$ )? Nồng độ  $[Y^-]$  bằng bao nhiêu khi ion này kết tủa? (Cho  $K_{sp}(BY_2) = 3.20 \times 10^{-8}$  và  $K_{sp}(CY_2) = 2.56 \times 10^{-13}$  tại  $25^\circ C$ .) [Tách bằng kết tủa]
- b) Nồng độ của ion  $Y^-$  và cation còn lại bằng bao nhiêu khi cation đầu tiên đã kết tủa hoàn toàn (giả thiết rằng sau khi kết tủa hoàn toàn nồng độ cation đầu tiên trong dung dịch  $\leq 10^{-6}$  M)? Sử dụng tác nhân  $Y^-$  có thể tách  $B^{2+}$  và  $C^{2+}$  bằng phương pháp kết tủa hay không?

**BÀI GIẢI:**

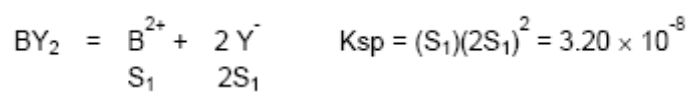
1. cách tách:



2. Cách tách:



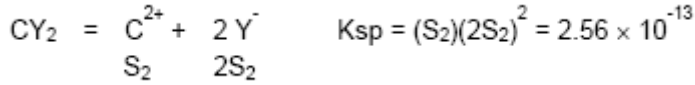
3. a)



$$4S_1^3 = 3.2 \cdot 10^{-8} \Rightarrow S_1 = 2.0 \cdot 10^{-3}$$

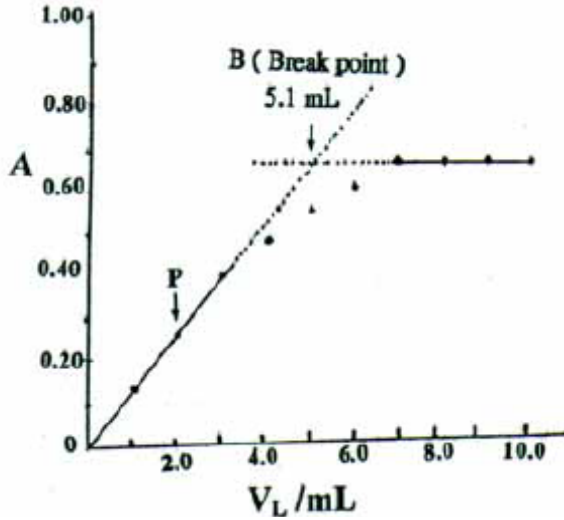
b)





$$4S_2^3 = 2,56 \cdot 10^{-13} \Rightarrow S_2 = 4,0 \cdot 10^{-5}$$

4) a) Đồ thị phụ thuộc giữa hệ số hấp thụ A và thể tích  $V_L$  của chất L có dạng như sau:



Từ thể tích L ở điểm gãy B (tất cả các ion  $B^{2+}$  đều đã tạo phức với L) trên đồ thị thì ta có thể tính n như sau:

$$n = \text{số mol L} / \text{số mol } B^{2+} = 5,1 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} / 2 \cdot 10^{-3} \cdot 8,2 \cdot 10^{-3} = 3$$

Điều đó có nghĩa là phức giữa  $B^{2+}$  với L có dạng  $BL_3^{2+}$

b) \* Tính hệ số tất mol  $\epsilon$ :

$$\text{Ở điểm gãy } A = 0,66 = \epsilon \cdot l \cdot [BL_3^{2+}] \Rightarrow \epsilon = 2,01 \cdot 10^3$$

\* Chọn một điểm bất kỳ trên đồ thị, ví dụ:

Tại điểm P: là điểm mà 2,0mL L được thêm vào;  $A = 0,26$

$$\bullet A = 0,26 = \epsilon \times 1 \times [BL_3^{2+}]$$

$$\bullet [BL_3^{2+}] = 0,26 / \epsilon = 0,26 / (2,01 \times 10^3) = 1,29 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\bullet [B^{2+}] = (2,0 \text{ mL} \times 8,2 \times 10^{-3} - 50 \text{ mL} \times 1,29 \times 10^{-4} \text{ M}) / 50 \text{ mL}$$

$$\bullet [B^{2+}] = 1,99 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\bullet [L] = (2,0 \text{ mL} \times 1,0 \times 10^{-2} - 3 \times 50 \text{ mL} \times 1,29 \times 10^{-4} \text{ M}) / 50 \text{ mL}$$

$$\bullet [L] = 1,3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Như vậy:

$$K_f = [BL_3^{2+}] / ([B^{2+}][L]^3) = (1,29 \times 10^{-4}) / ((1,99 \times 10^{-4})(1,3 \times 10^{-5})^3)$$

$$K_f = 8,74 \times 10^{11}$$

5) a) Khi bắt đầu hình thành kết tủa  $CY_2$  thì:

$$K_{sp} = [C^{2+}][Y]^2 = 2,56 \cdot 10^{-13}$$

$$\bullet [Y] = ((2,56 \times 10^{-13}) / 0,05)^{1/2} = 2,26 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Tính tương tự cho khi hình thành kết tủa  $BY_2$  ta được:  $[Y] = 5,06 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Vậy chất  $CY_2$  kết tủa trước

b. Chất  $C^{2+}$  sẽ kết tủa hoàn toàn dưới dạng  $CY_2$  khi  $[C^{2+}] = 10^{-6} \text{ M}$

Như vậy  $[C^{2+}][Y]^2 = 2,56 \cdot 10^{-3} \Rightarrow [Y]$  lúc này sẽ bằng  $5,06 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Điều này có nghĩa là  $C^{2+}$  sẽ bị kết tủa hoàn toàn dưới dạng  $CY_2$  khi  $[Y] = 5,06 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

Lúc này thì đối với kết tủa  $BY_2$  thì

$$[B^{2+}][Y]^2 = 2,56 \cdot 10^{-8} < K_{sp}(BY_2) = 3,2 \cdot 10^{-8}$$

Như vậy lúc  $[Y] = 5,06 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  và  $[B^{2+}] = 0,1 \text{ M}$  thì chất  $BY_2$  vẫn chưa được kết tủa

Điều này có nghĩa là ta hoàn toàn có thể tách các ion  $B^{2+}$  và  $C^{2+}$  ra khỏi dung dịch bằng phương pháp kết tủa phân đoạn với  $Y$  là tác nhân.

#### IV. OLYMPIC HÓA HỌC CÁC NƯỚC TRÊN THẾ GIỚI:

##### OLYMPIC HÓA HỌC ÁO 1999:

Lượng oxi trong mẫu được xác định bằng phép phân tích iot như sau (phương pháp Winkler):

Bước 1: Oxi trong dung dịch oxi hoá  $Mn^{2+}$  thành  $Mn(IV)$  trong môi trường kiềm tạo thành  $MnO(OH)_2$ .

Bước 2: Thêm axit vào hợp chất của mangan nói trên phản ứng với lượng dư  $Mn^{2+}$  tạo thành ion  $Mn^{3+}$ .

Bước 3: Ion  $Mn^{3+}$  này oxi hóa thuốc thử iodua tạo thành iot và  $Mn^{3+}$  bị khử thành  $Mn^{2+}$ .

Bước 4: Lượng iot sinh ra trong bước 3 được chuẩn độ bằng dung dịch thiosunfat.

2) Viết phương trình ion của 4 phản ứng trên.

2) Phân tích những mẫu nước sông "Schwechat" cho kết quả sau:

Chuẩn hoá dung dịch natri thiosunfat  $Na_2S_2O_3$ : dùng  $KIO_3$  trong môi trường axit, khi đó ion iodat bị khử thành ion iodua. Với 25,00mL dung dịch  $KIO_3$  ( $\beta(KIO_3) = 174,8 \text{ mg/L}$ ) đã phải dùng hết 12,45mL dung dịch  $Na_2S_2O_3$ .

Ngay sau khi lấy mẫu nước, lượng oxy của nó được xác định theo phương pháp Winkler. Đã phải dùng 11,80mL dung dịch  $Na_2S_2O_3$  trên cho 103,50mL mẫu nước ở  $20,0^\circ\text{C}$ . Nồng độ oxy bão hoà trong nước ở  $20,0^\circ\text{C}$  là  $9,08 \text{ mg/L}$ .

Mẫu thứ hai ( $V = 202,20 \text{ mL}$ ,  $T = 20,0^\circ\text{C}$ ) được ủ trong 5 ngày ở nhiệt độ  $20,0^\circ\text{C}$ , ứng với  $6,75 \text{ mL}$  dung dịch  $Na_2S_2O_3$ .

iii) Viết phương trình ion của phản ứng chuẩn hoá dung dịch thiosunfat.

iv) Tính nồng độ mol/L của dung dịch thiosunfat

v) Tính hàm lượng oxy (mg/L) của mẫu nước ngay sau khi lấy mẫu.

vi) Tính chỉ số bão hoà oxy của mẫu nước này.

vii) Tính hàm lượng oxy của mẫu nước này sau khi ủ 5 ngày.

viii) Từ các kết quả trên có thể xác định được các thông số đặc trưng nào? Giá trị của nó là bao nhiêu?

##### BÀI GIẢI:

i. Bước 1:  $2Mn^{2+} + O_2 + 4OH^- = 2MnO(OH)_2$ .

Bước 2:  $2MnO(OH)_2 + 2Mn^{2+} + 8H^+ = 4Mn^{3+} + 6H_2O$

Bước 3:  $4Mn^{3+} + 4I^- = 2I_2 + 4Mn^{2+}$ .

Bước 4:  $2I_2 + 4S_2O_3^{2-} = 2S_4O_6^{2-} + 4I^-$ .

ii. a)  $IO_3^- + 6S_2O_3^{2-} + 6H^+ = I^- + 3H_2O + 9S + 3SO_4^{2-}$

b)  $C(S_2O_3^{2-}) = 9,841 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

c)  $n(O_2) = 2,903 \cdot 10^{-2} \text{ mmol} \Rightarrow \beta(O_2) = 8,976 \text{ mg/L}$ .

- d) SSI = 98,9%  
 e)  $n(\text{O}_2) = 0,0166\text{mmol} \Rightarrow \beta(\text{O}_2) = 5,20\text{mg/L}$   
 f)  $\text{BSB}_5 = 3.78\text{mg/L}$

### **OLYMPIC HÓA HỌC ÁO 2005:**

Ở 25.0°C và áp suất riêng phần của CO<sub>2</sub> là:  $p(\text{CO}_2) = 1.00 \text{ bar}$ . 0.8304 lít khí CO<sub>2</sub> hoà tan trong 1.00 lít nước.

- Tính nồng độ mol của CO<sub>2</sub> hoà tan
- Tính hằng số Henry của CO<sub>2</sub> ở 25.0°C.
- Tính nồng độ mol của CO<sub>2</sub> hoà tan trong nước mưa, nếu phần thể tích của CO<sub>2</sub> trong khí quyển có hàm lượng 380 ppm mỗi ngày và áp suất của CO<sub>2</sub> có giá trị là 1.00 bar.  
 Một phần CO<sub>2</sub> hoà tan sẽ phản ứng với nước để tạo thành axit cacbonic. Hằng số cân bằng của phản ứng này là  $K=1.67 \cdot 10^{-3}$  với nồng độ của nước được đưa vào  $K_a$
- Tính nồng độ của axit cacbonic hoà tan trong nước mưa? Biết nồng độ của CO<sub>2</sub> là không đổi.  
 Đối với hằng số phân li thứ nhất thì  $[\text{H}_2\text{CO}_3]^*$  được sử dụng thay thế cho nồng độ của axit cacbonic.  $[\text{H}_2\text{CO}_3]^*$  là tổng nồng độ của axit cacbonic và lượng khí CO<sub>2</sub> hoà tan trong nước.  
 Các giá trị là:  $K_{A1} = 4.45 \cdot 10^{-7}$  and  $K_{A2} = 4.84 \cdot 10^{-11}$ .
- Tính pH của nước mưa. Bỏ qua cân bằng tự proton phân của nước và hằng số phân li  $K_{A2}$  của axit cacbonic. Biết rằng nồng độ của  $[\text{H}_2\text{CO}_3]^*$  là không đổi trong suốt quá trình.  
 Vào năm 1960 thì phần thể tích của CO<sub>2</sub> trong khí quyển là 320ppm
- Tính pH của nước mưa vào thời điểm này (tất cả các điều kiện khác đều như câu 3.5.).  
 Đá vôi (CaCO<sub>3</sub>) có tích số tan  $T = 4.70 \cdot 10^{-9}$ .
- Tính độ tan của đá vôi trong nước tinh khiết. Giả thiết rằng cả muối hydrocacbonat và muối cacbonat đều không phản ứng sinh ra axit cacbonic.  
 Tính độ tan của CaCO<sub>3</sub> trong nước mưa vào thời điểm này. Như đã nói trên  $[\text{H}_2\text{CO}_3]^*$  luôn là hằng số. Để trả lời câu hỏi này phải làm những việc sau:
- Hãy xác định những ion chưa biết nồng độ.
- Viết các phương trình cần thiết để tính nồng độ các ion này.
- Xác định phương trình cuối cùng với  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  là ẩn số.  
 Với những phương trình bậc cao thì ta khó lòng giải được chính xác. Ta có thể giả thiết gần đúng rằng pH = 8.26 để tiện tính toán
- Sử dụng tất cả những thông tin trên tính độ tan của đá vôi.

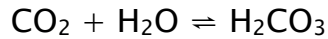
### **BÀI GIẢI:**

- Nồng độ của CO<sub>2</sub> hoà tan:  
 $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$   

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1.00 \cdot 0.8304}{0.08314 \cdot 298.15 \text{ K}} = 0.0335 \text{ mol}$$
  

$$c = \frac{0.0335}{1} = 0.0335 \text{ mol/L}$$
- Hằng số Henry:  $c_i = p_i \cdot K_H$   

$$K_H = \frac{0.0335}{1} = 0.0335 \text{ mol/bar} \cdot \text{L}$$
- $C(\text{CO}_2)$  trong nước mưa:  
 $c_{\text{CO}_2} = 3.8 \cdot 10^{-4} \cdot 0.0335 = 1.27 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$
- Nồng độ của axit cacbonic hoà tan trong nước mưa:



$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2]} = 1.67 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 1.67 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{CO}_2] = 2.13 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

5. pH của nước mưa vào thời điểm này:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]^* = [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = 1.28 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HCO}_3^-] = x \quad \frac{x^2}{1.275 \cdot 10^{-5}} = K_{S1}$$

$$x = 2.382 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log x = 5,62$$

6. Giá trị pH của nước mưa vào năm 1960:

$$[\text{CO}_2] = 3.2 \cdot 10^{-4} \text{ bar} \cdot 0.0335 \text{ mol/bar} \cdot \text{L} = 1.07 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 1.67 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{CO}_2] = 1.79 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]^* = [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = 1.07 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{[\text{H}_2\text{CO}_3]^* \cdot K_{S1}} = 2.19 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 5,66$$

7. Độ tan của đá vôi trong nước cất:

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = K_L = 4.7 \cdot 10^{-9}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{4.7 \cdot 10^{-9}} = 6.856 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$S (\text{CaCO}_3) = 6.86 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$

8. Các ion chưa xác định được nồng độ:

$$[\text{Ca}^{2+}], [\text{H}_3\text{O}^+], [\text{OH}^-], [\text{CO}_3^{2-}], [\text{HCO}_3^-]$$

9. Các phương trình cần thiết:

$$(I) \quad [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = K_L$$

$$(II) \quad [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$$

$$(III) \quad \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]^*} = K_{S1}$$

$$(IV) \quad \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_{S2}$$

$$a. \quad 2 \cdot [\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$$

10. Nhận được từ phương trình của  $\text{H}_3\text{O}^+$ :

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_{S1} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3]^*}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{S2} \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{S2} \cdot K_{S1} \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3]^*}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_L}{[CO_3^{2-}]} = \frac{K_L \cdot [H_3O^+]^2}{K_{S2} \cdot K_{S1} \cdot [H_2CO_3]^*}$$

$$[OH^-] = \frac{K_W}{[H_3O^+]}$$

Thay vào (V):

$$2 \cdot \frac{K_L \cdot [H_3O^+]^2}{K_{S2} \cdot K_{S1} \cdot [H_2CO_3]^*} + [H_3O^+] = \frac{K_W}{[H_3O^+]} + \frac{K_{S1} \cdot [H_2CO_3]^*}{[H_3O^+]} + 2 \cdot \frac{K_{S2} \cdot K_{S1} \cdot [H_2CO_3]^*}{[H_3O^+]^2}$$

Chuyển vế:

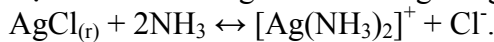
$$\frac{2 \cdot K_L \cdot [H_3O^+]^4}{K_{S2} \cdot K_{S1} \cdot [H_2CO_3]^*} + [H_3O^+]^3 - (K_W + K_{S1} \cdot [H_2CO_3]^*) \cdot [H_3O^+] - 2 \cdot K_{S1} \cdot K_{S2} \cdot [H_2CO_3]^* = 0$$

11. Độ tan của đá vôi:

$$S(CaCO_3) = [Ca^{2+}] = \frac{K_L \cdot [H_3O^+]^2}{K_{S2} \cdot K_{S1} \cdot [H_2CO_3]^*} = 5.17 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

### OLYMPIC HÓA HỌC BUNGARI 1998:

Bạc clorua dễ dàng hoà tan trong dung dịch amoniac trong nước vì tạo ion phức:



a) Một lít dung dịch amoniac 1M hoà tan được bao nhiêu gam AgCl? Biết:



b) Xác định tích số tan T của AgBr. Biết rằng 0,54g AgBr có thể tan được trong dung dịch amoniac 1M.

### BÀI GIẢI:

a) Ta có:

$$K = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = 1,7 \cdot 10^{-7}$$

$$T = [Ag^+][Cl^-] = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

Vi  $[Ag^+] \ll [Cl^-]$ ;  $[Ag(NH_3)_2]^+ = [Cl^-]$ ;  $[NH_3] = 1 - 2[Cl^-]$

$[Ag^+] = T/[Cl^-]$  nên thay tất cả các đẳng thức trên vào phương trình của K ta tính được

$$[Cl^-] = 0,0305M. \Rightarrow m_{AgCl} = 4,38g$$

b)  $[Br^-] = 0,33/188 = 1,75 \cdot 10^{-3}M$

$$\frac{T_{AgBr} \cdot (1 - 2[Br^-])^2}{[Br^-]} = 1,7 \cdot 10^{-7}$$

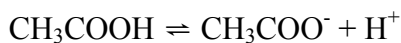
$$\Rightarrow T_{AgBr} = 5,3 \cdot 10^{-13}$$

### OLYMPIC HÓA HỌC BUNGARI 1998:

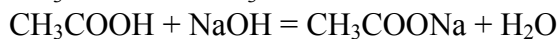
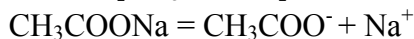
a) Xác định nồng độ ion hydro và giá trị pH của dung dịch tạo thành khi cho 0,82g CH<sub>3</sub>COONa vào 1L dung dịch CH<sub>3</sub>COOH 0,1M

b) Phải thêm vào bao nhiêu gam NaOH rắn vào dung dịch này để làm pH tăng một đơn vị.

c) So với nồng độ của phân tử CH<sub>3</sub>COOH trong dung dịch CH<sub>3</sub>COOH 0,1M thì nồng độ phân tử CH<sub>3</sub>COOH trong các dung dịch thứ nhất và thứ hai đã thay đổi theo những tỉ số nào? (Có thể tính gần đúng). Biết  $K_a(CH_3COOH) = 1,8 \cdot 10^{-5}$

**BÀI GIẢI:**

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$



Đối với dung dịch axit axetic (tinh khiết) ban đầu:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+]; \quad [\text{CH}_3\text{COOH}]_1 = C_{\text{axit}} \approx 0,1\text{M}$$

$$[\text{H}^+] = (0,1K_a)^{1/2} = 1,34 \cdot 10^{-3}\text{M}$$

- a) Hỗn hợp axit yếu và muối của nó là dung dịch đệm nên:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \frac{[\text{HOAc}]}{[\text{OAc}^-]} = 3,74$$

- b) Khi thêm bazơ mạnh nồng độ  $C_b$  thì  $C'_{\text{muối}} = C_{\text{muối}} + C_b$ ;  $C'_{\text{axit}} = C_{\text{axit}} - C_b$

pH tăng một đơn vị tương ứng với  $[\text{H}^+]$  giảm 10 lần:

$$\frac{[\text{H}^+]_2}{[\text{H}^+]_3} = \frac{[C_{\text{axit}} \cdot (C_{\text{muối}} + C_b)]}{[C_{\text{muối}} \cdot (C_{\text{axit}} - C_b)]}$$

$$[\text{H}^+]_3 = 1,8 \cdot 10^{-5}\text{M}; \quad C_b = 0,045\text{M}$$

$$m_{\text{NaOH}} = 1,8\text{g}$$

- c)  $[\text{CH}_3\text{COOH}]_1 = ([\text{H}^+]_1)^2 / K_a \approx 0,1\text{M}$   
 $[\text{CH}_3\text{COOH}]_2 = [\text{H}^+] \cdot C_{\text{muối}} / K_a \approx 0,1\text{M}$  hoặc chính xác hơn  
 $[\text{CH}_3\text{COOH}]_2 = C_{\text{axit}} - [\text{H}^+]_2 = 0,0986\text{M}$   
 $[\text{CH}_3\text{COOH}]_3 = [\text{H}^+] \cdot (C_{\text{muối}} + C_b) / K_a = 0,055\text{M}$   
 $[\text{CH}_3\text{COOH}]_2 / [\text{CH}_3\text{COOH}]_1 \approx 1$   
 $[\text{CH}_3\text{COOH}]_3 / [\text{CH}_3\text{COOH}]_1 \approx 0,55$

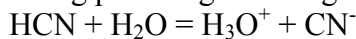
**OLYMPIC HÓA HỌC ITALY 1999:**

Phải điều chế một dung dịch đệm ( $\text{pH} = \text{p}K_a$ ) từ một dung dịch axit đơn chức. Phải thêm vào dung dịch này một lượng chất theo số mol là:

- Bằng (số mol của bazơ liên hợp)
- Gấp đôi (số mol của bazơ liên hợp)
- Không (số mol của bazơ liên hợp).
- Bằng (số mol của bazơ mạnh)

**BÀI GIẢI:** Câu a.**OLYMPIC HÓA HỌC ITALY 1999:**

Trong phản ứng cân bằng:



Những phần tử nào là axit theo định nghĩa của Bronsted và Lowry:

- HCN;  $\text{CN}^-$
- $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_3\text{O}^+$
- HCN;  $\text{H}_2\text{O}$
- HCN;  $\text{H}_3\text{O}^+$

**BÀI GIẢI:** Câu d**OLYMPIC HÓA HỌC ITALY 1999:**

Để điều chế dung dịch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,12M bằng cách pha loãng  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đặc (95%.  $d = 1,84\text{g/mL}$ ), có thể pha loãng với nước.

- 5,00mL axit thành 500mL.
- 11,00mL axit thành 1000mL.

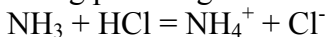
c) 15,00mL axit thành 2000mL.

d) 7,00mL axit thành 1000mL.

**BÀI GIẢI:** Câu d

**OLYMPIC HÓA HỌC ITALY 1999:**

Trong phản ứng:



thì  $\text{NH}_3$  là:

- a) Axit Arrhenius.
- b) Bazơ Bronsted.
- c) Bazơ Arrhenius.
- d) Chất trung tính.

**BÀI GIẢI:** Câu d

**OLYMPIC HÓA HỌC ITALY 1999:**

Nồng độ ion  $\text{Na}^+$  trong dung dịch do 19,0g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  tan trong nước tạo thành 870mL dung dịch là:

- a) 0,206M
- b) 0,312M
- c) 0,412M
- d) 0,103M

**BÀI GIẢI:** Câu c

**OLYMPIC HÓA HỌC ITALY 1999:**

Bazơ liên hợp của  $\text{NH}_3$  khi phản ứng với axit là:

- a)  $\text{NH}_3^-$ .
- b)  $\text{NH}_2^-$ .
- c)  $\text{NH}_4^+$ .
- d)  $\text{NH}_3^+$ .

**BÀI GIẢI:** Câu b

**OLYMPIC HÓA HỌC ITALY 1999:**

Trong số các axit sau đây, chất nào tạo được bazơ liên hợp mạnh nhất khi nó phản ứng như một axit?

- a)  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- b)  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .
- c)  $\text{H}_2\text{O}$
- d)  $\text{CH}_3\text{COOH}$

**BÀI GIẢI:** Câu c

**OLYMPIC HÓA HỌC ITALY 1999:**

Nếu trộn hai dung dịch (trong nước) mà một chứa  $\text{NH}_3$  (20mL; 0,5M) còn dung dịch kia chứa  $\text{HCl}$  (20mL; 0,5M) thì pH của dung dịch tạo thành sẽ là:

- a) 7
- b) 1
- c) 10
- d) 5

**BÀI GIẢI:** Câu d

**OLYMPIC HÓA HỌC ITALY 1999:**

Chất điện ly lưỡng tính là những chất mà trong dung dịch:

- a) Có thể phản ứng như chất oxy hoá hoặc chất khử.

- b) Có thể phản ứng như axit hoặc bazơ.
- c) Có thể phản ứng theo kiểu đồng ly và dị ly.
- d) Thể hiện là một phân tử có một phần ưa nước và một phần kỵ nước.

**BÀI GIẢI:** Câu b

**OLYMPIC HÓA HỌC ITALY 1999:**

Trong các dung dịch HCl sau đây dung dịch nào đặc hơn?

- a) HCl 10<sup>-2</sup>M.
- b) HCl 3,6%
- c) HCl 10<sup>-2</sup>m
- d) HCl 3,7% m/V

**BÀI GIẢI:** Câu b

**OLYMPIC HÓA HỌC ITALY 1999:**

Lượng H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> trong một dung dịch nước (2000mL; 27,27%; d = 1,20g.cm<sup>-3</sup>) là:

- a) 6,00 mol
- b) 4,82 mol
- c) 6,79 mol
- d) 5,20 mol

**BÀI GIẢI:** Câu c

**OLYMPIC HÓA HỌC ITALY 1999:**

Đề chuẩn độ CH<sub>3</sub>COOH bằng NaOH thì trong các chất chỉ thị sau đây thì chất nào tốt nhất?

- a) Metyl da cam pKa = 3,7
- b) Metyl đỏ pKa = 5,1
- c) Bromthymol xanh pKa = 7,0
- d) Phenolphthalein pKa = 9,4

**BÀI GIẢI:** Câu d

**OLYMPIC HÓA HỌC ITALY 1999:**

Trong số các muối sau đây thì muối nào là axit Bronsted?

- a) NaHSO<sub>4</sub>.
- b) Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.
- c) NaCN.
- d) Na<sub>2</sub>S.

**BÀI GIẢI:** Câu a

**OLYMPIC HÓA HỌC ITALY 1999:**

Chất phải thêm vào dung dịch nước để làm thay đổi pH từ 12 thành 10 là:

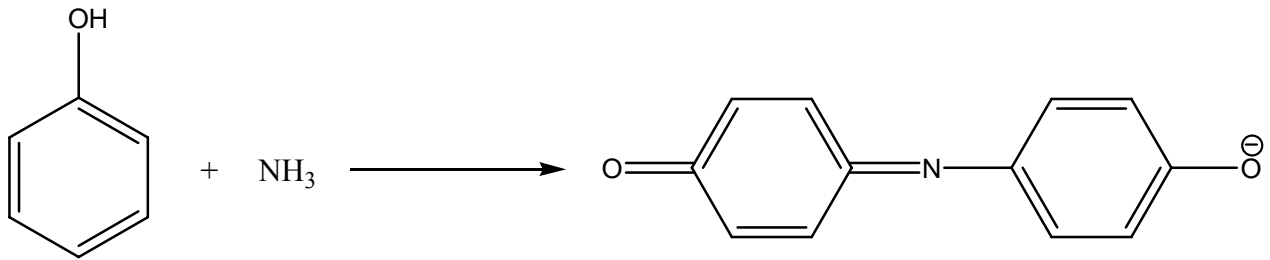
- a) Nước cất.
- b) Natri hydroxit.
- c) Hidro clorua.
- d) Natri axetat.

**BÀI GIẢI:** Câu c

**OLYMPIC HÓA HỌC ĐỨC 1999 (Vòng 3):**

Người ta có thể xác định amoniac bằng phương pháp quang kế từ phản ứng với phenol với sự có mặt của hipoclorit.





Xanh lam:  $\lambda_{\max} = 625\text{nm}$

Trong 7,56mg một mẫu thử mioglobin của bò đực, người ta chuyển hóa nitơ có ở trong đó thành amoniac, sau đó mẫu thử được pha loãng thành 10,0mL. Sau đó người ta cho 10,0mL dung dịch vào một bình định mức 500mL, cho thêm vào 5mL dung dịch phenol và 2mL dung dịch hipoclorit, rồi pha thành 50,0mL dung dịch được để đứng yên 30 phút. Sau đó người ta đo độ tắt tại 625nm trong cuvet 1,00cm.

Bên cạnh đó, người ta pha chế một dung dịch chuẩn gồm 0,0154g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  trong 1L nước. Người ta cho 5,00mL dung dịch đó vào một bình định mức 50,0mL và sau đó việc phân tích được tiến hành như mô tả ở trên.

Ngoài ra người ta còn đo một mẫu không (mẫu mù) với nước nguyên chất ở trong ống cuvet:

Mẫu	Độ tắt tại 625nm
Không	0,132
Đối chứng	0,278
Chưa biết	0,711

- Hãy tính hệ số độ tắt mol (mật độ quang mol của sản phẩm màu xanh).
- Hãy tính phần khối lượng (bằng phần trăm) của nitơ trong mioglobin.

### **BÀI GIẢI:**

- Đối với mẫu thử đối chứng thì trong tổng số độ tắt có 0,132 được quy định cho nước nguyên chất, phần còn lại  $0,278 - 0,132 = 0,146$  là do hợp chất của nitơ gây ra.

Ta biết  $A = \epsilon \cdot l \cdot C$  với  $l = 1,00\text{cm}$

Tính C trong mẫu đối chứng:

$$n(\text{NH}_4\text{Cl}) \text{ trong } 5,0\text{mL} = (0,0154/53,50) \cdot 0,005 = 1,439 \cdot 10^{-6}\text{M}$$

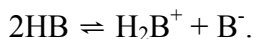
Khi pha lên 50mL ta được dung dịch có nồng độ  $C = 2,88 \cdot 10^{-5}\text{M}$ .

$$0,146 = \epsilon \cdot 1,00 \cdot 2,88 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \epsilon = 5072\text{L/cm}$$

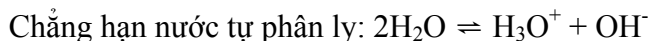
- Với  $\epsilon$  người ta có thể tính được nồng độ trong dung dịch chưa biết. Cả ở đây cũng phải chú ý đến mẫu không.

### **OLYMPIC HÓA HỌC ĐỨC 1999 (Vòng 3):**

Có một số thuyết và định nghĩa khác nhau về axit và bazơ. Một trong số các định nghĩa đó có liên quan đến sự tự phân li của dung môi:



Theo lý thuyết này thì chất nào làm tăng phân cation của dung môi ( $\text{H}_2\text{B}$ ) là một axit và chất nào làm giảm phân đó (hoặc tăng phân anion) là một bazơ.



Axit là những chất nào làm tăng  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  và bazơ là những chất nào làm tăng  $[\text{OH}^-]$



Axit là những chất nào làm tăng nồng độ  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+]$  và bazơ là những chất nào làm tăng  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$

Khi đó phản ứng trung hoà là phản ứng trong đó một axit phản ứng với một bazơ tạo thành một muối và một dung môi.

Theo lý thuyết này thì  $\text{pH} = -\lg[\text{H}_2\text{B}^+]$  (Lý thuyết này cũng có thể áp dụng được cho các dung môi phi proton).

- Hãy đơn cử một ví dụ về một axit và một bazơ trong dung môi amoniac lỏng.
- Tích số ion của amoniac là  $1,0 \cdot 10^{-29} (\text{mol/L})^2$ . Hỏi amoniac lỏng nguyên chất có độ pH nào?
- Nước là một axit hay là bazơ trong amoniac lỏng?. Giải thích.
- Hãy lý giải tại sao  $\text{CH}_3\text{COOH}$  là một axit tổng amoniac lỏng. Nó mạnh hơn hay yếu hơn tổng dung dịch nước.
- Một hợp chất là một axit mạnh trong nước có thể là một bazơ yếu trong amoniac lỏng hay không? Nếu có thì hãy cho ví dụ còn nếu không thì hãy giải thích.
- Hãy chỉ ra rằng  $\text{NaOH}$  là một muối trong  $\text{NH}_3$  lỏng. Hãy cho ví dụ về một phản ứng mà ở đó nó được tạo ra trong môi trường amoniac lỏng.
- Có hợp chất nào là một bazơ trong nước mà lại là một axit trong  $\text{NH}_3$  lỏng không? Nếu có thì hãy cho ví dụ còn nếu không thì hãy giải thích.
- Hãy từ bộ  $\text{NH}_3$ . Liệu có một dung môi nào đó mà nước là một bazơ không?. Nếu có thì hãy cho ví dụ còn nếu không thì hãy giải thích.
- Trong  $\text{CCl}_4$  có axit hay bazơ không? Nếu có thì hãy cho ví dụ còn nếu không thì hãy giải thích.

Lưu ý: Tất cả các khái niệm dùng trong bài tập đều liên hệ với lý thuyết về các hệ dung môi đã được giải thích ở trên.

### **BÀI GIẢI:**

- Trong amoniac lỏng diễn ra quá trình tự phân ly như sau:



Như vậy axit là các chất làm tăng nồng độ  $\text{NH}_4^+$  còn bazơ là các chất làm tăng nồng độ  $\text{NH}_2^-$ .

Ví dụ về một axit:  $\text{NH}_4\text{Cl}$

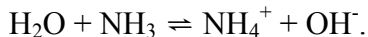
Ví dụ về một bazơ:  $\text{KNH}_2$ .

- Theo định nghĩa ở đầu bài thì  $\text{pH} = -\lg[\text{NH}_4^+]$

Ta đã biết:  $K_{\text{amoniac}} = [\text{NH}_4^+][\text{NH}_2^-] = 1,0 \cdot 10^{-29}$

$$\Rightarrow [\text{NH}_4^+] = 1,0 \cdot 10^{-14,5} \Rightarrow \text{pH} = 14,5$$

- Nước phản ứng như là một axit vì nó làm tăng nồng độ  $\text{NH}_4^+$ :



- $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$

Axit axetic làm tăng nồng độ  $\text{NH}_4^+$  nên nó là một axit

Vì rằng  $\text{NH}_3$  là chất cho cặp điện tử mạnh hơn nước cho nên sự hoà tan axit axetic tổng amoniac thì lớn hơn trong nước và như vậy thì tính axit mạnh hơn.

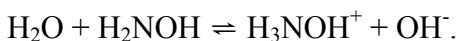
- $\text{NH}_3$  là phần tử cho cặp điện tử mạnh hơn  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NH}_4^+$  hình thành dễ hơn  $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Như vậy thì sự hoà tan mọi axit trong amoniac đều mạnh hơn nước. Vì vậy một axit trong hệ nước không thể là một bazơ trong hệ amoniac.

- Chỉ cần chứng minh rằng  $\text{NaOH}$  được hình thành trong một phản ứng trung hoà là đủ:

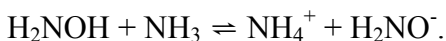


(axit + bazơ = dung môi + muối)

- Một hợp chất như vậy cần phải tạo thành  $\text{OH}^-$  ở trong nước và  $\text{NH}_4^+$  ở trong amoniac. Có thể đó là một hợp chất có hai chức năng, với một chức năng bazơ yếu hơn amoniac ở trong nước và một nhóm axit liên hợp với chức năng bazơ trong dung dịch nước. Một ví dụ ở đây là hydroxilamin  $\text{NH}_2\text{OH}$  ở trong nước sẽ hình thành cân bằng:

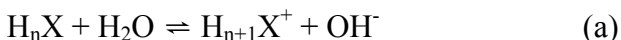


Ở trong amoniac thì cân bằng chiếm ưu thế là:



(Giải thích bổ sung nhưng trong phần bài tập không yêu cầu: Chất chưa biết cần chứa ít nhất là một H có khả năng tách ra thành proton, tức là nên viết tắt  $\text{H}_n\text{X}$ )

Ở trong nước thì  $\text{H}_n\text{X}$  tác dụng như là một bazơ:



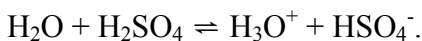
Và ở trong amoniac như là một axit:



Để cho (b) xảy ra thì nhóm tác động như là bazơ ở trong nước phải là tác nhân nhận proton kém hơn  $\text{NH}_3$ . Điều đó có nghĩa là nhóm đó phải là một bazơ yếu hơn  $\text{NH}_3$ . Quả thực  $\text{pK}_b(\text{NH}_3) = 4,75$  và  $\text{pK}_b(\text{H}_2\text{NOH}) = 8,2$ .

Để cho (a) xảy ra thì nhóm tác động như là axit ở trong  $\text{NH}_3$  phải có tác dụng cho proton yếu hơn axit  $\text{H}_{n+1}\text{X}^+$ ,  $\text{H}_{n+1}\text{X}^+$  là axit liên hợp của nhóm  $\text{H}_n\text{X}$ , nhóm này tác dụng như là một bazơ. Quả thực  $\text{pK}_a(\text{NH}_3^+\text{OH}) = 5,4$  và  $\text{pK}_a(\text{NH}_2\text{OH}) = 13,2$ .

h) Có. Ví dụ như axit sunfuric:



i) Không, do  $\text{CCl}_4$  không phân li.

#### **OLYMPIC HÓA HỌC ĐỨC 1999 (Vòng 4):**

Một dung dịch ceri (IV) sunfat cần được chuẩn hóa, Cho các dung dịch và các chất sau đây:

Natri oxalat rắn, dung dịch kali pemanganat và dung dịch sắt (II) sunfat, cả hai đều không biết nồng độ.

Người ta tiến hành ba lần chuẩn độ trong dung dịch axit (mỗi lần đều đối với một lượng dư axit sunfuric) và thu được những kết quả sau đây:

+ 0,2228g natri oxalat dùng hết 28,74cm<sup>3</sup> dung dịch kali pemanganat.

+ 25,00cm<sup>3</sup> dung dịch sắt (II) sunfat dùng hết 24,03cm<sup>3</sup> dung dịch kali pemanganat.

+ 25,00cm<sup>3</sup> dung dịch sắt (II) sunfat dùng hết 22,17cm<sup>3</sup> dung dịch ceri (IV) sunfat.

1. Viết các phương trình phản ứng của ba lần chuẩn độ.

2. Hãy tính nồng độ của dung dịch ceri (IV) sunfat.

Người ta áp dụng các thế điện cực tiêu chuẩn sau đây:



3. Hãy tính  $K_C$  của phản ứng:  $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$ .

(Đối với phần còn lại của bài tập cần giả thiết các điều kiện là tiêu chuẩn)

4. Hãy tính tỉ số:  $\left[ \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right]$  tại điểm tương đương.

5. Hãy tính thế của dung dịch tại điểm tương đương.

Nếu như người ta sử dụng một chất chỉ thị oxi hóa - khử (In) với  $E^0 =$  thế của dung dịch tại điểm tương đương để nhận biết điểm kết thúc của việc chuẩn độ đó thì sẽ không có vấn đề gì về độ chính xác của việc nhận biết điểm kết thúc.

Nhưng đối với chất chỉ thị sau đây thì:

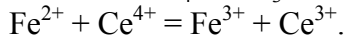
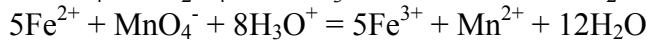
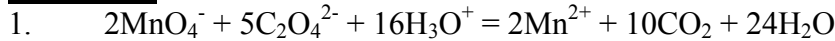


Sự chuyển màu sẽ thể hiện rõ khi:  $\frac{[In_{Ox}]}{[In_{kh}]} = \frac{10}{1}$

6. Hãy tính  $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$  tại điểm chuyển màu của chất chỉ thị này và cho biết sai số phần trăm trong

lần chuẩn độ đã tiến hành.

**BÀI GIẢI:**



2. Chuẩn độ 1:  $0,2228g Na_2C_2O_4$  tương đương  $1,66 \cdot 10^{-3} mol C_2O_4^{2-}$ .

$(2/5) \cdot 1,66 \cdot 10^{-3} = [MnO_4^-] \cdot V(MnO_4^-)$

$[MnO_4^-] = 0,0023M$

Chuẩn độ 2:  $[MnO_4^-] \cdot V(MnO_4^-) = (1/5)[Fe^{2+}]V(Fe^{2+})$

$[Fe^{2+}] = 0,111M$

Chuẩn độ 3:  $[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}] \cdot V(Fe^{2+}) / V(Ce^{4+}) = 0,125M$

3. Ta có:

$lg K = \frac{(E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^o - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o) \cdot F}{RT} \Rightarrow K = 1,61 \cdot 10^{-14}$

4. Tại điểm tương đương thì lượng chất đã cho vào  $n(Ce^{4+}) = n_o(Fe^{2+})$ . Với mỗi ion  $Ce^{3+}$  mới hình thành thì cũng hình thành một ion  $Fe^{3+}$ , tức là  $[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}]$  và cả  $[Ce^{4+}] = [Fe^{3+}]$

Ta có:

$K_C = \frac{[Ce^{3+}][Fe^{3+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{2+}]}; K_C = \frac{[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]^2} \Rightarrow \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 1,27 \cdot 10^7$

5. Đưa giá trị mới tìm được vào phương trình Nernst đối với thế của sắt người ta thu được:  $E = 1,19V$

(Cũng tương tự như vậy người ta có thể đưa giá trị  $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}] = (1,27 \cdot 10^{-7})^{-1}$  vào phương trình Nernst đối với thế của ceri).

6. Thế của dung dịch tại điểm chuyển màu là:

$E = 0,80 + RT/2F(\ln 10) = 0,83V$

Đưa giá trị này vào phương trình Nernst đối với sắt:

$0,83 = 0,77 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \Rightarrow \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \frac{10,2}{1}$

Như vậy sai số sẽ là:  $(11,2)^{-1} \cdot 100\% = 8,95\%$

**OLYMPIC HÓA HỌC ÚC 2000:**

HCN là một axit yếu ( $K_a = 6,2 \cdot 10^{-10}$ ).  $NH_3$  là một bazơ yếu ( $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ). Một dung dịch  $NH_4CN$  1,0M sẽ có tính chất:

- a) Axit mạnh.
- b) Axit yếu.
- c) Trung tính.
- d) Bazơ yếu.
- e) Bazơ mạnh.

**BÀI GIẢI:** Câu d

**OLYMPIC HÓA HỌC ÚC 2000:**

20,00mL mẫu dung dịch Ba(OH)<sub>2</sub> được chuẩn độ bằng 0,245M. Nếu sử dụng 27,15mL HCl thì nồng độ mol của Ba(OH)<sub>2</sub> lúc này sẽ là bao nhiêu?

- a) 0,166M
- b) 0,180M
- c) 0,333M
- d) 0,666M
- e) 1,136M

**BÀI GIẢI:** Câu a

**OLYMPIC HÓA HỌC ÚC 2000:**

Tích số ion của nước ở 45°C là  $4,0 \cdot 10^{-14}$ . Vậy pH của nước tinh khiết ở thời điểm này là bao nhiêu?

- a) 6,7
- b) 7,0
- c) 7,3
- d) 8,5
- e) 13,4

**BÀI GIẢI:** Câu a

**OLYMPIC HÓA HỌC ÚC 2000:**

Tích số tan của một số muối sunfat được cho ở bảng sau:

	Muối	T
1	CaSO <sub>4</sub>	$9 \cdot 10^{-6}$
2	SrSO <sub>4</sub>	$3 \cdot 10^{-7}$
3	PbSO <sub>4</sub>	$2 \cdot 10^{-8}$
4	BaSO <sub>4</sub>	$1 \cdot 10^{-10}$

Khi cho dung dịch Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,0001M vào dung dịch các muối tan của các cation trên thì muối nào sẽ kết tủa.

- a) 1, 2 và 3.
- b) 1 và 2
- c) 1 và 3
- d) 2 và 4
- e) chỉ 4

**BÀI GIẢI:** Câu e

**OLYMPIC HÓA HỌC ÚC 2000:**

Khi trộn dung dịch NaOH 0,5M với một lượng bằng nhau của dung dịch nào sau đây thì sẽ xảy ra sự giảm pH.

- 1) H<sub>2</sub>O.
  - 2) 0,25M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.
  - 3) 0,5M HCl.
  - 4) 0,6M KOH
- a) 1, 2 và 3.
  - b) 1 và 2
  - c) 1 và 3
  - d) 2 và 4
  - e) chỉ 4

**BÀI GIẢI:** Câu e

**OLYMPIC HÓA HỌC ÚC 2001:**

Dung dịch KOH 0,025M có pH bằng bao nhiêu?

- a) 1,60
- b) 3,69
- c) 7,00
- d) 10,31
- e) 12,40

**BÀI GIẢI:** Câu e

**OLYMPIC HÓA HỌC ÚC 2001:**

Chất nào là axit liên hợp của  $\text{HPO}_4^{2-}$ ?

- a)  $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$ .
- b)  $\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{aq})$ .
- c)  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ .
- d)  $\text{H}^+(\text{aq})$ .
- e)  $\text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$ .

**BÀI GIẢI:** Câu b

**OLYMPIC HÓA HỌC ÚC 2001:**

Dung dịch axit yếu HA 0,075M có  $[\text{H}^+]$  bằng bao nhiêu nếu  $K_a(\text{HA}) = 4,8 \cdot 10^{-8}$

- a)  $6,1 \cdot 10^{-4}\text{M}$
- b)  $2,2 \cdot 10^{-4}\text{M}$
- c)  $6,0 \cdot 10^{-5}\text{M}$
- d)  $4,8 \cdot 10^{-8}\text{M}$
- e)  $3,1 \cdot 10^{-9}\text{M}$

**BÀI GIẢI:** Câu c

**OLYMPIC HÓA HỌC ÚC 2001:**

Nếu trộn cùng một lượng thể tích của  $\text{BaCl}_2$  và NaF thì ở nồng độ nào của mỗi chất thì kết tủa được hình thành?. Biết  $T(\text{BaF}_2) = 1,7 \cdot 10^{-7}$ .

- a) 0,020M  $\text{BaCl}_2$  và 0,0020M NaF.
- b) 0,015M  $\text{BaCl}_2$  và 0,010M NaF.
- c) 0,010M  $\text{BaCl}_2$  và 0,015M NaF.
- d) 0,0040M  $\text{BaCl}_2$  và 0,020M NaF.
- e) Tất cả đều không thể tạo kết tủa.

**BÀI GIẢI:** Câu a

**OLYMPIC HÓA HỌC ÚC 2002:**

Nếu trộn cùng một lượng thể tích của các chất sau thì hỗn hợp nào sẽ hình thành dung dịch đệm?

- 1) 0,1M HCl và 0,1M  $\text{NH}_3$ .
  - 2) 0,1M  $\text{HNO}_2$  và 0,05M NaOH.
  - 3) 0,05M  $\text{HNO}_2$  và 0,05M  $\text{NH}_3$ .
- a) 1
  - b) 2
  - c) 3
  - d) 1 và 3
  - e) 2 và 3

**BÀI GIẢI:** Câu e

**OLYMPIC HÓA HỌC ÚC 2002:**

Số mol KOH trong 500mL dung dịch được xác định bằng cách chuẩn độ 10,00mL dung dịch KOH này với dung dịch HCl 0,115M . Nếu sự chuẩn độ trên cần 18,72mL HCl thì số mol KOH trong 500mL dung dịch đầu sẽ là bao nhiêu?

- a) 0,00215 mol.
- b) 0,00430 mol.
- c) 0,108 mol
- d) 0,215 mol
- e) 0,115 mol

**BÀI GIẢI:** Câu c

**OLYMPIC HÓA HỌC ÚC 2002:**

Độ tan của bạc sunfat là  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^3 \cdot \text{L}^{-3}$ . Trong một dung dịch mà nồng độ ion  $\text{SO}_4^{2-}$  là  $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  thì nồng độ  $\text{Ag}^+$  cực đại sẽ là:

- a) 0,025M
- b)  $6,25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- c)  $3,125 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- d)  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- e)  $6,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

**BÀI GIẢI:** Câu a

**OLYMPIC HÓA HỌC ÚC 2003:**

Tích số tan của  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{r})$  ở  $25^\circ\text{C}$  là  $2,6 \cdot 10^{-12}$ . Vậy độ tan của  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  trong 1L nước là bao nhiêu?

- a)  $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$
- b)  $2,6 \cdot 10^{-12} \text{ M}$
- c)  $2,1 \cdot 10^{-8} \text{ M}$
- d)  $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
- e)  $8,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

**BÀI GIẢI:** Câu e

**OLYMPIC HÓA HỌC ÚC 2003:**

Một axit mạnh hai nấc  $\text{H}_2\text{A}$  hoà tan trong nước ở  $25^\circ\text{C}$  để cho một dung dịch có  $\text{pH} = 1,85$ . Nồng độ của axit trong dung dịch (giả sử nó phân li hoàn toàn thành  $\text{A}^{2-}$ ) lúc ban đầu sẽ nằm trong khoảng:

- a) 0,05 và 0,1
- b) 0,01 và 0,05
- c) 0,1 và 0,5
- d) 0,001 và 0,005
- e) 0,005 và 0,01

**BÀI GIẢI:** Câu e

**OLYMPIC HÓA HỌC ÚC 2003:**

Một dung dịch axit axetic 0,100M được chuẩn độ bằng dung dịch NaOH 0,05M. Khi 60% axit được trung hoà thì pH của dung dịch lúc này là bao nhiêu?

- a) 2,38
- b) 4,56
- c) 4,74
- d) 4,92
- e) 7,00

**BÀI GIẢI:** Câu d

**OLYMPIC HÓA HỌC ÚC 2003:**

a) Tính pH cuối của các hệ sau đây khi hoà tan:

i) 2,00M HCl

ii) 0,500M NaOH

vào 500,0mL nước ở 25°C (pH của nước ở điều kiện này là 7,00)

b) Một lĩnh vực quan trọng trong hoá học phân tích là dung dịch đệm. Nó bao gồm một hỗn hợp của một axit yếu (HA) và bazơ liên hợp của nó (A<sup>-</sup>). Nó được gọi là dung dịch đệm vì nó chống lại sự thay đổi pH khi thêm vào hệ một axit mạnh hay bazơ mạnh.

Sử dụng các phương trình hóa học (và chỉ ra trạng thái của mỗi hợp phần), hãy cho biết chuyện gì sẽ xảy ra khi thêm vào dung dịch đệm

i) Khí HCl.

ii) NaOH viên

pH của dung dịch đệm được xác định bởi tỉ lệ mol của axit yếu và bazơ liên hợp của nó. Nếu hằng số phân ly axit  $K_a$  được biết thì pH của dung dịch đệm sẽ được tính theo phương trình Henderson-HasselBatch:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$

c) Hãy chứng minh phương trình Henderson – HasselBatch từ biểu thức của  $K_a$ .

d) 1,00L của một dung dịch đệm chứa 0,500mol của axit yếu và bazơ liên hợp của nó. pH của dung dịch đo được là 7,00. Xác định  $\text{p}K_a$  của cặp axit – bazơ liên hợp.

e) Tính pH của dung dịch sinh ra khi thêm vào 500,0mL dung dịch đệm ở câu d:

i) 2,00M HCl

ii) 0,500M NaOH

f)  $K_a$  của axit axetic là  $1,75 \cdot 10^{-5} \text{M}$

1,00L dung dịch đệm chứa axit axetic và ion axetat có pH được xác định là 5,30. Tổng nồng độ của axit axetic và ion axetat là 1,00M.

i) Tính tỉ lệ  $[A^-]/[HA]$

ii) Tính nồng độ của từng tiểu phân trong dung dịch đệm.

Ngoài việc trộn một axit yếu và bazơ liên hợp của nó để tạo thành dung dịch đệm thì ta còn có thể sử dụng một phương pháp khác là: chuẩn bị sẵn một trong hai chất trên rồi thêm vào dung dịch đã chuẩn bị sẵn đó một lượng axit hoặc bazơ mạnh.

g) Giải thích?

h) Nhà hóa học tập sự Bob định chuẩn bị một dung dịch đệm có pH bằng 4,00 bằng cách sử dụng dung dịch  $\text{CH}_3\text{COONa}$  0,500M và dung dịch HCl 2,00M. Giả sử thể tích của HCl thêm vào là V lít. Trả lời các câu hỏi sau:

i) Thể tích dung dịch  $\text{CH}_3\text{COONa}$  0,500M cần thêm vào là bao nhiêu để hình thành dung dịch đệm?

ii) Có bao nhiêu mol axit axetic sinh ra?

iii) Có bao nhiêu mol ion axetat phản ứng với HCl?

iv) Với pH đã xác định thì tỉ lệ  $[A^-]/[HA]$  sẽ là bao nhiêu?

v) Tính V

i) pH đệm lý tưởng là pH mà tại đó dung dịch đệm có khả năng chống lại sự thay đổi pH tốt nhất khi thêm vào đó một lượng dung dịch axit mạnh hay bazơ mạnh. Đối với dung dịch đệm axetat thì pH đệm lý tưởng là bao nhiêu?

j) Không thành công với thí nghiệm trên của mình. Bob tiếp tục tiến hành một thí nghiệm khác. Bắt đầu với 250mL của dung dịch đệm axetat ở pH đệm lý tưởng. Nhưng do sự bất cân khi làm thí nghiệm thì anh ta đã cho vào dung dịch đệm một vài giọt dung dịch NaOH 0,340M. Anh ấy

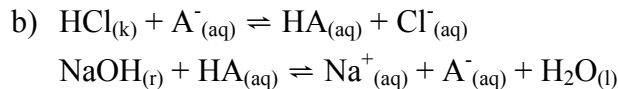


nhanh chóng khắc phục sự cố và đo lại pH của dung dịch thì thấy pH tăng lên 1 đơn vị so với lúc đầu. Biết tổng nồng độ các tiểu phân trong dung dịch đậm ban đầu là 0,500M

- Tính tỉ lệ  $[A^-]/[HA]$  trong dung dịch mới
- Tính số mol axit axetic và ion axetat trong dung dịch ban đầu
- Sau khi thêm NaOH vào thì số mol của axit axetic và anion axetat sẽ là bao nhiêu?
- Sau khi xảy ra sự cố thì số mol ion axetat sẽ tăng lên bao nhiêu?
- Thể tích NaOH mà Bob đã thêm vào dung dịch đậm sẽ là bao nhiêu?

### **BÀI GIẢI:**

- (i) pH = 1,70  
(ii) pH = 11,69



c) Ta có:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$K_a \left( \frac{[HA]}{[A^-]} \right) = [H^+]$$

$$-\lg \left\{ K_a \left( \frac{[HA]}{[A^-]} \right) \right\} = -\lg [H^+]$$

$$pH = pK_a + \lg \left( \frac{[A^-]}{[HA]} \right)$$

d) pH = 7,00

- (i)  $n(\text{H}^+ \text{ thêm vào}) = 0,01 \text{ mol}$   
 $[A^-] = 0,499 \text{ M}$   
 $[HA] = 0,501 \text{ M}$   
pH = 6,98

(ii) Tương tự như (i) ta tính được pH = 7,0043

- (i)  $\frac{[A^-]}{[HA]} = 3,492 \quad (1)$

- (ii)  $[A^-] + [HA] = 1 \quad (2)$

Giải hệ phương trình (1) và (2) ta thu được kết quả:  $[HA] = 0,223 \text{ M}$  và  $[A^-] = 0,777 \text{ M}$

g) Axit mạnh/ bazơ mạnh sẽ phản ứng với bazơ yếu hay axit yếu để tạo ra hợp phần còn lại của dung dịch đậm. Như vậy thì dung dịch thu được sẽ chứa axit yếu và bazơ liên hợp của nó.

h) (i). Gọi thể tích HCl là V mL

Vậy thể tích của dung dịch natri axetat sẽ là  $1 - V(\text{mL})$

(ii) Số mol axit axetic là  $2,00 \cdot V$  (mol)

(iii) Số mol bazơ sinh ra =  $0,500 - 2 \cdot 500V$  (mol)

- (iv)  $\frac{[A^-]}{[HA]} = 0,175$

(v)  $V = 175 \text{ mL}$

Như vậy cần phải trộn 825mL dung dịch natri axetat 0,500M với 175mL dung dịch HCl 2,00M

i) pH =  $pK_a = 4,76$

j) (i) Ta có:  $\text{pH} = 4,76 + 1 = 5,76$

$$5,76 = 4,76 + \lg \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = 10$$

(ii) Trong dung dịch đệm lý tưởng  $[HA] = [A^-] = 0,0625 \text{ mol}$

(iii) Tổng số mol axit axetic và axetat được bảo toàn  $= 0,0625 \cdot 2 = 0,125 \text{ mol}$

Ta có:  $[A^-] = 10[HA]$

$$[A^-] = 0,114 \text{ mol}$$

$$[HA] = 0,0114 \text{ mol}$$

(iv)  $n(\text{NaOH})$  thêm vào  $= 0,0515 \text{ mol}$

(v)  $V(\text{NaOH})$  thêm vào  $= 0,152 \text{ L} = 152 \text{ mL}$

### **OLYMPIC HÓA HỌC ÚC 2004:**

Chỉ thị đỏ quinadin là một chất chỉ thị axit – bazơ rất hữu ích. Nó có màu đỏ trong dung dịch có pH lớn hơn 3,5 nhưng không có màu ở pH nhỏ hơn 1,5. Dung dịch nào sau đây sẽ làm chất chỉ thị hóa đỏ nếu ta nhỏ một vài giọt đỏ quinadin vào các dung dịch:

- 1) HCl 0,1M
- 2)  $\text{NH}_3$  0,05M
- 3)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,0005M
  - a) 1 và 2
  - b) 1 và 3
  - c) 2 và 3
  - d) chỉ 2
  - e) chỉ 3

**BÀI GIẢI:** Câu c

### **OLYMPIC HÓA HỌC ÚC 2004:**

Bob hoà tan 4,021g NaOH trong nước và pha loãng bằng nước đến thể tích 1L. Sau đó anh ta sử dụng pipet để lấy 10,00mL dung dịch thu được cho vào bình nón và cho dung dịch HCl 0,050M vào buret, ở điểm cuối người ta xác định được thể tích HCl cần dùng là 20,32mL. Thầy giáo của Bob đã nhận xét:

- a) Phép phân tích trên không chính xác.
- b) NaOH đã hấp thụ hơi nước ngoài không khí cho nên khối lượng của nó được đo không chính xác.
- c) Buret được tráng bằng nước thay cho HCl.
- d) Bình nón được tráng bằng HCl thay cho nước.
- e) Pipet được tráng bằng nước thay cho NaOH

**BÀI GIẢI:** Câu c