

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT
NĂM 2016
HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC
Môn: HOÁ HỌC

Ngày thi thứ nhất: 06/01/2016

(Hướng dẫn chấm gồm 11 trang)

I. Hướng dẫn chung

1. Cán bộ chấm thi chấm đúng như Hướng dẫn chấm, đáp án, thang điểm của Bộ Giáo dục và Đào tạo.
2. Đối với câu, ý mà thí sinh có cách trả lời khác so với đáp án nhưng đúng thì vẫn cho điểm tối đa của câu, ý đó theo thang điểm.
3. Cán bộ chấm thi không quy tròn điểm thành phần, điểm từng câu, điểm của bài thi và tổng điểm hai bài thi của thí sinh.

II. Hướng dẫn cụ thể

Cho: H = 1; C = 12; O = 16; Na = 23; Cl = 35,5; K = 39; Cr = 52; Mn = 55; Fe = 56; Ni = 58; Co = 59;
T(K) = t(°C) + 273; R = 8,314 J·K⁻¹·mol⁻¹ = 0,082 atm·L·K⁻¹·mol⁻¹; F = 96500 C/mol; N_A = 6,022.10²³ mol⁻¹

ở 298 K: $\frac{RT}{nF} \ln = \frac{0,0592}{n} \lg$;

Câu I (3,0 điểm)

1. Ở điều kiện chuẩn, tại 298 K, entanpi của các phản ứng và entropi của các chất như sau:

Số TT Phản ứng	Phản ứng	$\Delta_f H^0_{298} \text{ (kJ)}$
1	$2\text{NH}_3 + 3\text{N}_2\text{O} \rightarrow 4\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	-1011
2	$\text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-317,0
3	$2\text{NH}_3 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-143
4	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	-286

Chất	N ₂ H ₄	H ₂ O	N ₂	O ₂
$S^0_{298} \text{ (J/K.mol)}$	240	66,6	191	205

- a) Tính entanpi tạo thành $\Delta_f H^0_{298}$ của N₂H₄, N₂O, NH₃.
- b) Viết phương trình của phản ứng oxi hóa hoàn toàn (đốt cháy) hidrazin tạo thành N₂ và H₂O. Tính nhiệt đẳng áp (Q_p) ở 298 K, ΔG^0_{298} và hằng số cân bằng K của phản ứng oxi hóa hidrazin.
- c) Nếu hỗn hợp ban đầu gồm 2 mol NH₃ và 0,5 mol O₂ thì nhiệt đẳng tích (Q_v) của phản ứng (3) là bao nhiêu?

2. Urani tự nhiên chứa khoảng 99,3% $^{238}_{92}\text{U}$; 0,7% $^{235}_{92}\text{U}$ (về khối lượng) cùng với lượng nhỏ các đồng vị phóng xạ là sản phẩm phân rã của các đồng vị trên, như $^{226}_{88}\text{Ra}$, $^{210}_{84}\text{Po}$... Một mẫu quặng urani có khối lượng 10 kg lấy từ mỏ Nông Sơn (Quảng Nam) có hoạt độ phóng xạ của $^{226}_{88}\text{Ra}$ bằng $7,51.10^4$ Bq.

- a) Hoạt độ phóng xạ của $^{238}_{92}\text{U}$, $^{210}_{84}\text{Po}$ và $^{235}_{92}\text{U}$ trong mẫu quặng nói trên bằng bao nhiêu? Cho rằng có cân bằng thế kỉ giữa các đồng vị phóng xạ khởi đầu các họ phóng xạ tự nhiên và các con cháu của chúng. Cho chu kì bán rã của $^{238}_{92}\text{U}$ bằng $4,47.10^9$ năm, của $^{226}_{88}\text{Ra}$ bằng 1620 năm, của $^{235}_{92}\text{U}$ bằng $7,038.10^8$ năm (1 năm có 365 ngày).

- b) Những ước tính trung bình cho rằng sự phân hạch 1 kg $^{235}_{92}\text{U}$ sinh ra $6,55.10^{10}$ kJ. Tính xem trong bao nhiêu kg quặng urani nói trên có chứa một lượng $^{235}_{92}\text{U}$ mà sự phân hạch tỏa ra năng lượng bằng $1,82.10^8$ kWh.

Hướng dẫn giải:

1. a) Nhân phản ứng (2) với 3 rồi cộng với phản ứng (3) trừ đi các phản ứng (1) và (4):

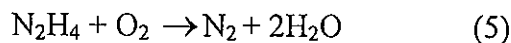
Số TT phản ứng	Phản ứng	$\Delta_f H^0_{298}, \text{ kJ}$
-(1)	$-2\text{NH}_3 - 3\text{N}_2\text{O} \rightarrow -4\text{N}_2 - 3\text{H}_2\text{O}$	+1011
3x(2)	$3\text{N}_2\text{O} + 9\text{H}_2 \rightarrow 3\text{N}_2\text{H}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-951,0
(3)	$2\text{NH}_3 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-143

(4)	$-H_2 - 1/2O_2 \rightarrow -H_2O$	+286
-----	-----------------------------------	------

ta có phản ứng: $4N_2 + 8H_2 \rightarrow 4N_2H_4$ $\Delta H_{298}^0 = 203 \text{ kJ}$
 Suy ra phản ứng: $N_2 + 2H_2 \rightarrow N_2H_4$ $\Delta H_{298}^0 = 203/4 = 50,75 \text{ kJ/mol}$
 Áp dụng: $\Delta H_{pu} = \Delta H_{sn,sp} - \Delta H_{sn,cd}$ và từ phản ứng (2), (4), ta có:
 $-317 = \Delta H_{N_2H_4}^0 + \Delta H_{H_2O}^0 - \Delta H_{N_2O}^0 - 3\Delta H_{H_2}^0 = 50,75 + (-286) - \Delta H_{N_2O}^0 - 0$
 $\Delta H_{N_2O}^0 = 81,75 \text{ kJ/mol}.$

Từ phản ứng (3), ta có: $\Delta H_{pu} = \Delta H_{N_2H_4}^0 + \Delta H_{H_2O}^0 - 2\Delta H_{NH_3}^0 - 1/2\Delta H_{O_2}^0$
 $-143 = 50,75 + (-286) - 2\Delta H_{NH_3}^0$
 $\Delta H_{NH_3}^0 = -46,125 \text{ kJ/mol}$

b) Phản ứng oxi hóa N_2H_4 :



$$Q_p = \Delta H_{298}^0 = 2\Delta H_{298}^0(H_2O) - \Delta H_{298}^0(N_2H_4) = -(2.286) - 50,75 = -622,8 \text{ kJ}$$

$$\Delta S_{298}^0 = \sum S_{sp}^0 - \sum S_{cd}^0 = 191 + 2.66,6 - (240 + 205) = -120,8 \text{ J/K}$$

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 = -622,8 - 298.(-120,8.10^{-3}) = -586,80 \text{ kJ}$$

$$\ln K = -\Delta G_{298}^0 / RT \Rightarrow K = e^{-\Delta G^0/RT} = e^{-(-586800/8,314 \times 298)} = e^{236,85} = 7,2887.10^{102}$$

c) Từ phản ứng (3): $2NH_3 + 1/2O_2 \rightarrow N_2H_4 + H_2O$

$$\text{ta có: } \Delta H_{pu}^0 = \Delta H_{N_2H_4}^0 + \Delta H_{H_2O}^0 - 2\Delta H_{NH_3}^0 - 1/2\Delta H_{O_2}^0$$

$$= 50,75 + (-286) - 2(-46,125) = -143000 \text{ J} = -143 \text{ kJ}$$

$$Q_v = \Delta U \text{ và } \Delta H_{298}^0 = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + \Delta nRT, \text{ với } \Delta n = 1-2,5 = -1,5$$

$$Q_v = \Delta U_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta nRT = -143000 - (-1,5.8,314.298) = -139284 \text{ J} = -139,3 \text{ kJ}$$

2. a) $^{238}_{92}\text{U}$, $^{226}_{88}\text{Ra}$ và $^{210}_{84}\text{Po}$ có số khối khác nhau một số nguyên lần của 4, chúng cùng họ phóng xạ (họ Urani-radi) và nằm trong trạng thái cân bằng thế kỉ. Hoạt độ phóng xạ (A) của 3 đồng vị này bằng nhau:

$$A(^{238}_{92}\text{U}) = A(^{226}_{88}\text{Ra}) = A(^{210}_{84}\text{Po}) = 7,51.10^4 \text{ Bq}$$

Khối lượng $^{238}_{92}\text{U}$ trong mẫu là:

$$m(^{238}_{92}\text{U}) = [A(^{238}_{92}\text{U})/\lambda(^{238}_{92}\text{U})][M(^{238}_{92}\text{U})/6,022.10^{23}] =$$

$$= \frac{7,51.10^4.238.4,47.10^9.365.24.3600}{0,693.6,022.10^{23}} = 6,04 \text{ g}$$

Khối lượng $^{235}_{92}\text{U}$ trong mẫu là: $6,04.(0,7/99,3) = 4,26.10^{-2} \text{ (g)}.$

Hoạt độ phóng xạ của $^{235}_{92}\text{U}$ là:

$$A(^{235}_{92}\text{U}) = \lambda(^{235}_{92}\text{U})N(^{235}_{92}\text{U}) = \frac{0,693.4,62.10^{-2}.6,022.10^{23}}{7,038.10^8.365.24.3600.235} = 3,7.10^3 \text{ Bq}$$

b) Khối lượng ^{235}U cần dùng là: $1,82.10^8 \text{ (kJ.s}^{-1}).3600\text{s}/6,55.10^{10} \text{ kJ} = 10 \text{ kg}.$ Khối lượng quặng tương ứng là: $(10.10)/4,26.10^{-5} = 2,35.10^6 \text{ (kg)}.$

Câu II (3,0 điểm)

1. Năm 1976, J.L. Clark người Mỹ phát minh ra dạng pin ướt có sức điện động E_T khá ổn định cỡ 1,434 V, ngày nay được sử dụng trong các thiết bị điện tử. Dựa trên nguyên tắc chung, thiết lập một pin gồm một cực hỗn hống (amalgam) Zn 10% nhúng trong dung dịch bão hòa của $\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$; điện cực còn lại tạo lập bởi Hg_2SO_4 và Hg(l) . Từ các dữ kiện đã cho hãy:

a) Thiết lập sơ đồ pin Clark, chỉ rõ catot và anot. Viết các phương trình phản ứng xảy ra trên các điện cực và phản ứng tổng cộng xảy ra trong pin.

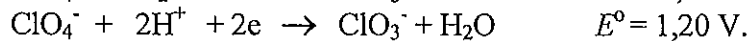
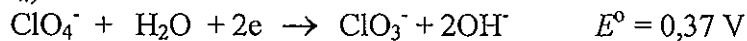
b) Tính nhiệt phản ứng theo kJ ở 25°C .

c) Dựa vào các số liệu tính toán thu được, nhận xét về hướng của phản ứng xảy ra trong pin.

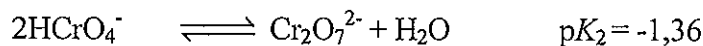
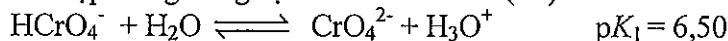
Cho biết, sức điện động E_T được tính theo biểu thức sau:

$$E_T \text{ (V)} = 1,4328 - 0,00119(T - 288) - 0,000007(T - 288)^2$$

2. a) Sử dụng các bán phản ứng và thế điện cực chuẩn dưới đây đối với nguyên tố clo để tính tích số ion của nước (K_w):

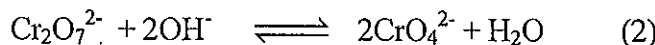
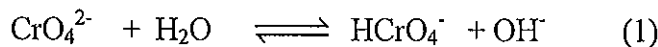


b) Kali dicromat là một trong những tác nhân tạo kết tủa, được sử dụng rộng rãi. Những cân bằng dưới đây được thiết lập trong dung dịch nước của crom(VI):



Bỏ qua các cân bằng khác liên quan đến crom. Giả sử tất cả hệ số hoạt độ đều bằng 1 (nghĩa là có thể sử dụng nồng độ để tính hằng số cân bằng).

Dùng kết quả tích số ion của nước (K_w) tính được ở ý a), tính hằng số cân bằng của các phản ứng dưới đây:



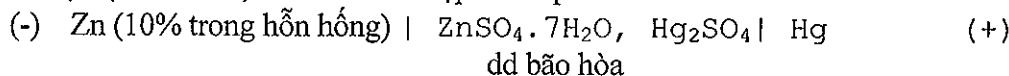
Trong trường hợp không tính được K_w của nước ở ý a), lấy $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ để tính.

c) Tích số tan của BaCrO_4 là $K_s = 1,2 \cdot 10^{-10}$. BaCr_2O_7 tan dễ dàng trong nước. Cân bằng của phản ứng (2) sẽ chuyển dời theo chiều nào khi thêm các tác nhân sau vào dung dịch tương đối đậm đặc của $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?

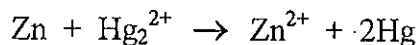
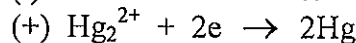
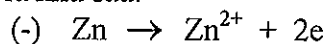
i) KOH; ii) HCl; iii) BaCl_2 ; iv) H_2O .

Hướng dẫn giải:

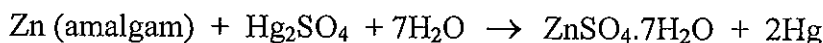
1.a) Dựa vào các dữ liệu ở đề bài, ta có thể thiết lập sơ đồ pin như sau:



Khi pin bắt đầu hoạt động thì trên anot, amal kẽm sẽ tan ra, còn trên catot, thủy ngân sẽ đọng lại. Các phản ứng hóa học xảy ra như sau:



Hoặc:



b) Để xác định ΔH_{pin} ở 25°C , ta xuất phát từ phương trình Gibbs - Helmholtz:

$$\Delta G = \Delta H + T \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p \quad (1)$$

Chúng ta lại biết, quan hệ giữa ΔG và E_T có dạng:

$$\Delta G = -nFE_T \quad (2)$$

$$\text{Hay:} \quad \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p = -nF \left[\frac{\partial E_T}{\partial T} \right]_p \quad (3)$$

Ở đây, F là hằng số Faraday; E_T là sức điện động của pin; n là số electron trao đổi trong phản ứng oxi - hóa khử xảy ra trong pin; T là nhiệt độ tuyệt đối (K).

Từ (1), (2) và (3), ta có:

$$-nFE_T = \Delta H - TnF \left[\frac{\partial E_T}{\partial T} \right]_p \quad (4)$$

Mặt khác, theo đề bài:

$$E_T (\text{V}) = 1,4328 - 0,00119 (T - 288) - 0,000007 (T - 288)^2$$

Ở 25°C hay 298 K , $E_T (\text{V}) = 1,4328 - 0,00119 (298 - 288) - 0,000007 (298 - 288)^2 = 1,4202 (\text{V})$

$$\left[\frac{\partial E_T}{\partial T} \right]_p = -0,00119 - 2 \cdot (0,000007) (T - 288) =$$

$$= -0,00119 - 2 \cdot (0,000007) (298 - 288) = -0,00133 (\text{V} \cdot \text{K}^{-1})$$

Từ (4), ta dễ dàng tính được $\Delta H_{\text{pư}}$ ở 25°C:

$$\Delta H_{\text{pư}} = -nF \left(E_T - T \left[\frac{\partial E_T}{\partial T} \right]_p \right) = -2.96500(1,4202 - 298 \cdot (-0,00133)) = -350592 \text{ (J)}$$

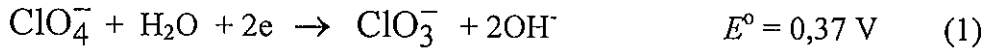
$$= -350,6 \text{ (kJ)}$$

c) Vì $E_T = 1,402 \text{ V} > 0$, nên $\Delta G = -nFE_T < 0$. Điều đó chứng tỏ phản ứng hóa học xảy ra trong pin hoạt động bình thường theo chiều thuận, tạo ra sản phẩm (theo đúng qui luật của nó).

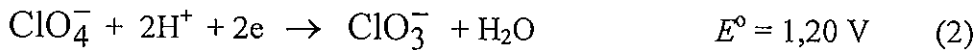
2.

a) Tích số ion của nước (K_w):

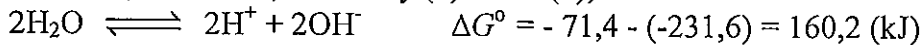
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -n \cdot 96500 \cdot E^\circ \text{ (J)}$$



$$\rightarrow \Delta G^\circ = -2.96500 \cdot 0,37 = -71,41 \text{ kJ}$$



$$\rightarrow \Delta G^\circ = -2.96500 \cdot 1,20 = -231,60 \text{ kJ. Lấy (1) trừ đi (2), ta có:}$$



$$\text{Vậy: } \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad \Delta G^\circ = 80,1 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{Áp dụng: } \Delta G^\circ = -RT \ln K \rightarrow 80,1 \cdot 10^3 = -8,314 \cdot 298 \cdot \ln K_w \rightarrow K_w = e^{-32,33} = 9,1 \cdot 10^{-15}$$

Chú ý:

+) Trường hợp dựa vào $E^\circ_{\text{pư}}$ để tính trực tiếp ra K theo phương trình:

$$\log K = \frac{nE^\circ_{\text{pư}}}{0,0592}$$

sẽ tính ra $K_w = 9,5 \cdot 10^{-15}$.

$$\text{b) } K = \frac{[\text{HCrO}_4^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}^+] \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] / [\text{HCrO}_4^-]} = \frac{K_w}{K_1} = \frac{9,1 \cdot 10^{-15}}{3,16 \cdot 10^{-7}} = 2,88 \cdot 10^{-8}$$

Trường hợp sử dụng $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ để tính sẽ thu được $K = 3,16 \cdot 10^{-8}$.

$$K = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{OH}^-]^2} = \left(\frac{[\text{CrO}_4^{2-}] [\text{H}^+]}{[\text{HCrO}_4^-]} \right)^2 / \left(\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{HCrO}_4^-]^2} ([\text{H}^+] [\text{OH}^-])^2 \right) =$$

$$K_1^2 / K_2 \cdot K_w^2 = 10^{-2,6,50} / [10^{1,36} \cdot (9,1 \cdot 10^{-15})^2] = 5,27 \cdot 10^{13}$$

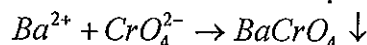
Trường hợp sử dụng $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ để tính sẽ thu được $K = 4,36 \cdot 10^{13}$.

c) Đánh dấu vào ô trả lời đúng:

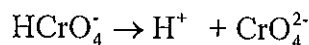
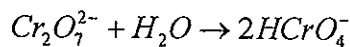
Cân bằng sẽ	Chuyển dời qua trái	Chuyển dời qua phải	Không chuyển dời
a)		+	
b)	+		
c)		+	
d)		+	

i) Chuyển dời qua phải; ii) Do xảy ra phản ứng trung hòa: $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$.

iii) BaCl_2 chuyển dời qua phải do ion cromat liên kết tạo thành chất khó tan:



iv) Cách giải này có thể do nước là một trong các chất ở vế phải của phương trình. Trong các dung dịch loãng với dung môi là nước thì nồng độ của nước được coi là không đổi và khi cho thêm nước không ảnh hưởng đến chuyển dời cân bằng. Dù vậy, khi thêm nước vào dung dịch đicromat làm loãng dung dịch dẫn đến việc chuyển dời cân bằng phân li của ion đicromat sang bên phải. Trong dung dịch nước của $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ trị số $\text{pH} < 7$ là do:

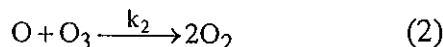
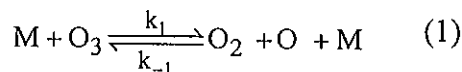


Với sự pha loãng của dung dịch nước bất kỳ, pH sẽ thay đổi dần đến 7 nên trong trường hợp này có nghĩa là có sự tăng pH nên cân bằng chuyển dời sang bên phải.

Câu III (3,5 điểm)

1. Cho phản ứng phân hủy ozon ở pha khí: $2O_3 \xrightarrow{k} 3O_2$ (*)

Phản ứng này được xem như tuân theo cơ chế sau:



Ở đây M là phân tử khí trơ nào đó có khả năng trao đổi năng lượng với ozon khi va chạm, trong khi bản thân nó không đổi. Biết rằng tốc độ phản ứng (2) lớn hơn rất nhiều so với tốc độ phản ứng thuận và tốc độ phản ứng nghịch trong cân bằng (1) ($v_2 \gg v_{-1}$ và $v_2 \gg v_1$).

a) Có thể áp dụng nguyên lý nồng độ ổn định đối với nguyên tử O được không? Tại sao?

b) Xác định biểu thức vận tốc phản ứng (*) và biểu diễn hằng số tốc độ phản ứng tổng quát (k) theo các hằng số tốc độ thành phần.

2) Dung dịch X gồm $FeSO_4 \cdot 2.10^{-2} M$, $MnSO_4 \cdot 4.10^{-2} M$, $H_2SO_4 \cdot 1 M$. Cho 1 mL dung dịch $Br_2 \cdot 2.10^{-2} M$ vào 1 mL dung dịch X, thu được dung dịch Y. Thêm dần 2 mL dung dịch $AgNO_3 \cdot 0,2 M$ vào dung dịch Y thu được dung dịch Z.

a) Viết các phương trình phản ứng xảy ra và mô tả các hiện tượng kèm theo.

b) Tính nồng độ cân bằng của các ion trong dung dịch Z.

Cho: $E_{Br_2/2Br}^0 = 1,085 V$; $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,771 V$; $E_{MnO_2, H^+/Mn^{2+}}^0 = 1,23 V$;

$K_{s, AgBr} = 10^{-12,3}$. Coi H_2SO_4 phân li hoàn toàn.

Hướng dẫn giải:

1. a) Vì $v_2 \gg v_{-1}$ và $v_2 \gg v_1$ nên nồng độ của O luôn luôn rất nhỏ và không đổi theo thời gian cho dù cân bằng (1) có chuyển dịch theo chiều thuận hay theo chiều nghịch, vì vậy có thể áp dụng nguyên lý nồng độ ổn định đối với O.

b) Biểu thức tốc độ cho O_3 và O:

$$d[O_3]/dt = -k_1[O_3][M] + k_{-1}[O_2][O][M] - k_2[O][O_3]$$

$$d[O]/dt = +k_1[O_3][M] - k_{-1}[O][O_2][M] - k_2[O][O_3]$$

Do $v_2 \gg v_{-1}$ và $v_2 \gg v_1$ nên có thể áp dụng nguyên lý nồng độ ổn định đối với O, nghĩa là: $d[O]/dt = 0$, từ đây nhận được biểu thức tính [O]:

$$[O] = \frac{k_1[O_3][M]}{k_{-1}[O_2][M] + k_2[O_3]}$$

Thế biểu thức [O] vào biểu thức $d[O_3]/dt$, ta có:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -\frac{2k_1k_2[O_3]^2[M]}{k_{-1}[O_2][M] + k_2[O_3]}$$

Do $v_2 \gg v_{-1}$, nghĩa là $k_2[O_3] \gg k_{-1}[O_2][M]$ nên:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -2k_1[O_3][M]$$

Tốc độ của phản ứng (*):

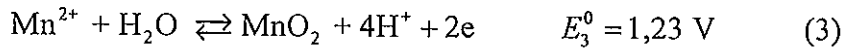
$$v_* = -\frac{1}{2} \frac{d[O_3]}{dt} = k_1[O_3][M]$$

Vậy, $k = k_1$.

2)

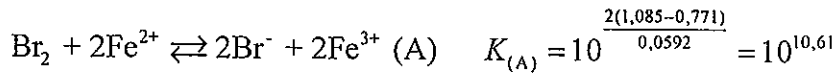
a) Khi cho dung dịch Br_2 vào dung dịch X.

Thành phần ban đầu của hệ : $\text{Br}_2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $\text{Fe}^{2+} \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $\text{Mn}^{2+} \cdot 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 0,5 \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$; $\text{pH} = 0$:



Ở $\text{pH} = 0$ thế điện cực tiêu chuẩn điều kiện $E_3^0 = E_3^0 = 1,23 \text{ V}$

Do đó Br_2 chỉ oxi hóa được $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$:

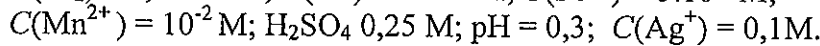
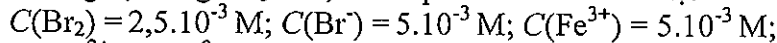


Vì hằng số $K_{(A)} = 10^{10,61}$ là khá lớn nên có thể coi phản ứng xảy ra hoàn toàn.

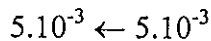
Từ (A) ta thấy nồng độ Br_2 giảm một nửa nên màu đỏ của dung dịch Br_2 bị nhạt đi. Hầu hết $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ theo phản ứng oxi hóa.

Thành phần giới hạn: $C(\text{Br}_2) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $C(\text{Br}^-) = 10^{-2} \text{ M}$; $C(\text{Fe}^{3+}) = 10^{-2} \text{ M}$

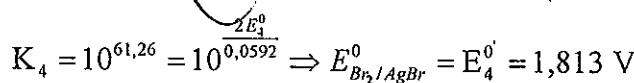
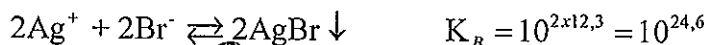
Khi thêm dung dịch AgNO_3 vào, thành phần ban đầu của hệ:



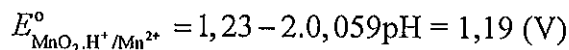
Phản ứng tạo kết tủa: $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AgBr} \downarrow (B)$



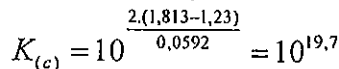
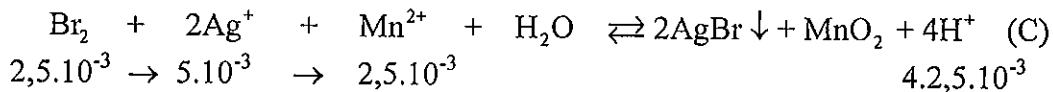
Trong hệ hình thành cặp oxi hóa khử mới là Br_2/AgBr . Tổ hợp từ các phản ứng



Ở $\text{pH} = 0,3$ thế tiêu chuẩn điều kiện của cặp $\text{MnO}_2, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}$:

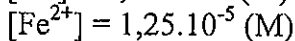
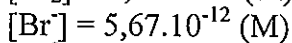
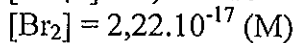
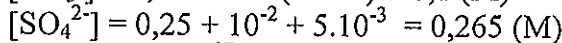
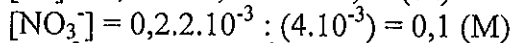
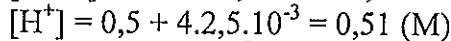
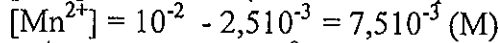
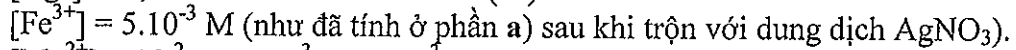
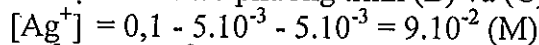


Trong điều kiện này Br_2 oxi hóa $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_2$



Hằng số cân bằng của phản ứng (C) rất lớn nên có thể coi phản ứng xảy ra hoàn toàn. Trong dung dịch ngoài kết tủa AgBr màu vàng nhạt còn có kết tủa MnO_2 màu đen.

b) Nồng độ các chất được tính theo phương trình (B) và (C)



Ghi chú: nếu học sinh không tính nồng độ của Br_2 , Br^- và Fe^{2+} vẫn cho đủ điểm.

Câu IV (4,0 điểm)

1. Đối với nguyên tử H và những ion chỉ có 1 electron thì năng lượng của electron được xác định theo biểu thức: $E_n = E_H \frac{Z^2}{n^2}$, với $E_H = -2,178 \cdot 10^{-18} \text{ J}$ và Z là số hiệu nguyên tử, n là số lượng tử chính.

Xác định năng lượng ion hóa theo kJ/mol của nguyên tử H và những ion một electron sau:

- a) H; b) He^+ ; c) Li^{2+} ; d) C^{5+} ; e) Fe^{25+}

Giải thích sự biến thiên của các giá trị năng lượng ion hóa khi đi từ nguyên tử H đến ion Fe^{25+} .

2. Một nguyên tử ở trạng thái cơ bản có phân lớp electron ngoài cùng là $2p^2$. Cách biểu diễn nào dưới đây của hai electron này là đúng?

$m = -1 \quad 0 \quad +1$ $m = -1 \quad 0 \quad +1$ $m = -1 \quad 0 \quad +1$ $m = -1 \quad 0 \quad +1$ $m = -1 \quad 0 \quad +1$
 a)

↑	↑	
---	---	--

 b)

↑		↑
---	--	---

 c)

↑		↓
---	--	---

 d)

↓	↓	
---	---	--

 e)

↓		↓
---	--	---

3. Electron cuối cùng trong nguyên tố A có các số lượng tử $n = 2$; $m = -1$; $m_s = +1/2$. Số electron độc thân của nguyên tố X ở trạng thái cơ bản thuộc phân lớp 4d hoặc 5s cũng bằng số electron độc thân của A. Có bao nhiêu nguyên tố X thỏa mãn đủ kiện trên, đó là những nguyên tố nào (có thể sử dụng bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học để trả lời)?

Electron của ion He^+ ở trạng thái kích thích có giá trị số lượng tử chính bằng số lượng tử phụ của phân lớp chứa electron độc thân của nguyên tố X. Năng lượng của electron này ở He^+ bằng năng lượng của electron ở trạng thái cơ bản của nguyên tử H. Xác định chính xác nguyên tố X.

4. Ion C_2^{2-} tồn tại trong một số hợp chất, ví dụ CaC_2 .

a) Viết cấu hình electron của phân tử C_2 và ion C_2^{2-} theo lí thuyết MO.

b) So sánh độ bền liên kết, độ dài liên kết của C_2 và ion C_2^{2-} . Giải thích.

c) So sánh năng lượng ion hóa thứ nhất (I_1) của C_2 , C_2^{2-} và nguyên tử C. Giải thích.

Hướng dẫn giải:

1. Năng lượng cần thiết để chuyển một electron từ $n = 1 \rightarrow n = \infty$ ($E_\infty = 0$, được gọi là năng lượng ion hóa (Ký hiệu là I).

Vì, $E_\infty = 0$ nên I chính bằng năng lượng của electron ở trạng thái $n = 1$.

$$\left(\Delta E = E_\infty - E_1 = -E_1 = -E_H \frac{Z^2}{n^2} = -E_H \frac{Z^2}{1^2} = -E_H Z^2 \right)$$

$$I = \Delta E = -(-2,178 \times 10^{-18}) Z^2 = 2,178 \times 10^{-18} \cdot Z^2 \text{ (J / nguyên tử) (vì } n = 1)$$

Khi chuyển về đơn vị kJ/mol ta có:

$$2,178 \cdot 10^{-18} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-3} = 1311,6 \text{ (kJ/mol)}$$

Như vậy, giá trị I của các nguyên tử có 1 electron được tính như sau (Ở trạng thái cơ bản với $n = 1$ cho tất cả các trường hợp):

$$I = 1311,6 \cdot Z^2 \text{ kJ/mol}$$

Ta có a) H: $Z = 1 \rightarrow I_H = 1311,6 \cdot 1^2 = 1311,6 \text{ (kJ/mol)}$

$$\text{b) } \text{He}^+ : Z = 2 \Rightarrow I_{\text{He}^+} = 1311,6 \cdot 2^2 = 5246,4 \text{ (kJ/mol)}$$

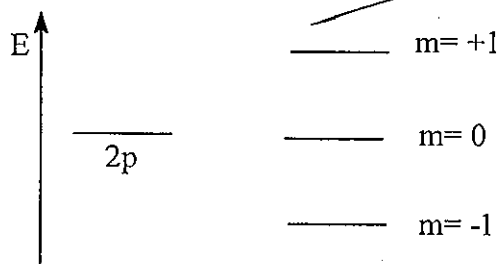
$$\text{c) } \text{Li}^{2+} : Z = 3 \Rightarrow I_{\text{Li}^{2+}} = 1311,6 \cdot 3^2 = 1,1804 \cdot 10^4 \text{ (kJ/mol)}$$

$$\text{d) } \text{C}^{5+} : Z = 6 \Rightarrow I_{\text{C}^{5+}} = 1311,6 \cdot 6^2 = 4,7217 \cdot 10^4 \text{ (kJ/mol)}$$

$$\text{e) } \text{Fe}^{25+} : Z = 26 \Rightarrow I_{\text{Fe}^{25+}} = 1311,6 \cdot (26)^2 = 8,8664 \cdot 10^5 \text{ (kJ/mol)}$$

Theo chiều $\text{H} - \text{He}^+ - \text{Li}^{2+} - \text{C}^{5+} - \text{Fe}^{25+}$ năng lượng ion hóa tăng, vì Z tăng và không có tác dụng chắn của các e, nên tương tác giữa hạt nhân và e tăng.

2. Vì sự tách mức năng lượng p trong từ trường:



Theo nguyên lý vững bền và quy tắc Hund, ta chọn a)

3. Electron cuối cùng trong nguyên tử A có các số lượng tử $n = 2$; $m = -1$; $m_s = +1/2$ phải là electron 2p, có năng lượng thấp nhất (Xem phần a). Do đó A có một electron độc thân, 5 nguyên tử thỏa mãn điều kiện trên gồm:

Rb ($Z=37$)[Kr]5s¹; Y ($Z=39$)[Kr]4d¹5s²; Ag ($Z=47$)[Kr]4d¹⁰5s¹; In ($Z=49$)[Kr]4d¹⁰5s²5p¹; I ($Z=53$)[Kr]4d¹⁰5s²5p⁵.

Theo đề bài, năng lượng của electron trong nguyên tử H ở trạng thái cơ bản bằng năng lượng của electron trong He⁺ ở trạng thái kích thích, ta có:

$$-2,178.10^{-18} = -2,178.10^{-18} \frac{2^2}{n^2} \Rightarrow n = 2$$

Theo đề bài, phân mức của nguyên tử X có electron độc thân có số lượng tử phụ (l) bằng $n = 2$, nghĩa là electron độc thân của X ở phân lớp d. Trong số 5 nguyên tử nêu trên, chỉ có Ytri là thỏa mãn. Vậy X là Y ($Z=39$)[Kr]4d¹5s².

4. a) $C_2 : \sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2$; $C_2^{2-} : \sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2$

b) Số liên kết $C_2 : N = \frac{6-2}{2} = 2$; $C_2^{2-} : N = \frac{8-2}{2} = 3 \rightarrow$ liên kết trong C_2^{2-} bền hơn trong

C_2 và do đó, độ dài liên kết trong C_2^{2-} ngắn hơn trong C_2

c) Năng lượng ion hóa thứ nhất tăng theo thứ tự: $I_1(C_2) > I_1(C_2^{2-}) > I_1(C)$ vì năng lượng của electron ở $\pi_x^2 \pi_y^2$ thấp hơn ở σ_z^2 và ở σ_z^2 thấp hơn 2p.

Câu V (3,0 điểm)

1. a) Thực nghiệm đã xác nhận tính dẫn điện tốt của bạc (Ag), đồng (Cu) và vàng (Au). Dựa vào cấu tạo nguyên tử, giải thích kết quả đó.

b) Thực tế, có thể dùng các kim loại nhóm IA vào việc dẫn điện được không? Tại sao?

2. Một hợp kim gồm Cr, Fe, Co và Ni. Người ta phân tích hàm lượng các kim loại trong mẫu hợp kim theo quy trình sau. Cân 1,40 gam hợp kim, hòa tan hết vào dung dịch HNO₃ đặc, nóng, rồi thêm NaOH dư vào thu được dung dịch A và kết tủa B. Lọc tách kết tủa, rồi thêm dung dịch H₂O₂ dư vào dung dịch nước lọc, cô cạn. Lấy chất rắn thu được hòa tan hoàn toàn trong dung dịch H₂SO₄ loãng. Thêm một lượng dư KI vào dung dịch vừa thu được. Sau khi phản ứng xảy ra hoàn toàn, chuẩn độ lượng I₂ sinh ra bằng dung dịch Na₂S₂O₃ 0,2 M thấy tốn hết 30,0 mL. Kết tủa B được khuấy đều trong dung dịch NH₃ dư tới phản ứng hoàn toàn, thu được kết tủa C và dung dịch D. Nung kết tủa C trong không khí ở 400°C đến khối lượng không đổi thì thu được 0,96 g chất rắn E. Thêm lượng dư KOH và K₂S₂O₈ vào dung dịch D, đun nóng tới phản ứng hoàn toàn thì thu được một oxit màu đen F có khối lượng 0,81 gam và dung dịch G. Hòa tan hết 0,81 gam chất F trong dung dịch HNO₃, thu được dung dịch H và 100,8 mL khí không màu I (điều kiện tiêu chuẩn).

Viết các phương trình phản ứng xảy ra và xác định % về khối lượng các nguyên tố trong mẫu hợp kim trên.

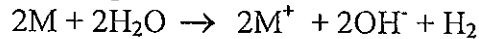
Hướng dẫn giải:

1. Ba nguyên tố Ag, Cu, Au ở nhóm IB trong bảng tuần hoàn, tiếp xúc với không khí ở điều kiện thường đều tro, vẫn tồn tại ở dạng nguyên chất. Cấu hình electron của mỗi nguyên tố như sau:

Ag ($Z=47$)[Kr]4d¹⁰5s¹; Cu ($Z=29$)[Ar]3d¹⁰4s¹; Au ($Z=79$)[Xe]5d¹⁰6s¹;

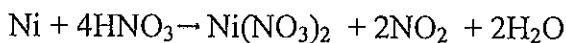
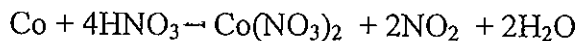
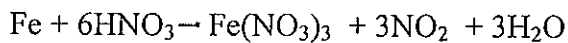
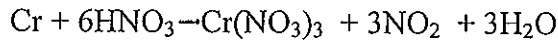
Nguyên tử của mỗi nguyên tố đều có 1 electron ở vỏ hóa trị ns^1 dễ dàng mất khi có điều kiện thích hợp tạo ra ion có phân lớp bão hòa nd^{10} bền vững (trừ Cu có thể ở Cu^+ : $3d^{10}$ hoặc Cu^{2+} : $3d^9$) nên chúng đều có tính dẫn điện tốt như thực nghiệm xác nhận.

Kim loại nhóm IA gồm Li, Na, K, Rb, Cs (trừ Fr là nguyên tố phóng xạ). Cấu hình electron vỏ hóa trị nguyên tử mỗi nguyên tố cũng là ns^1 như nhóm IB nêu trên, không những thế, năng lượng ion hóa của các nguyên tố nhóm IA còn thấp hơn nhiều so với nhóm IB nên thực tế chúng tác dụng ngay với O_2 của không khí và cả với nước ở điều kiện thường.

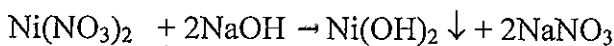
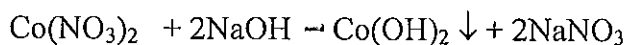
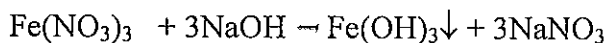
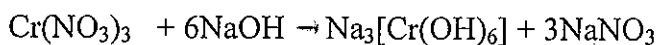


Nghĩa là các kim loại nhóm IA không thể tồn tại ở dạng nguyên chất ở điều kiện thường nên không thể dùng vào mục đích dẫn điện được.

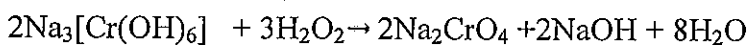
2. Hòa tan hợp kim Cr, Fe, Co, Ni trong HNO_3 :



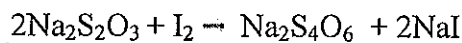
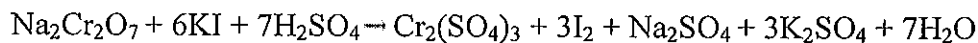
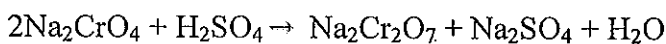
Thêm NaOH dư:



Oxi hóa dung dịch nước lọc bằng H_2O_2 :



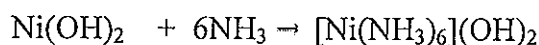
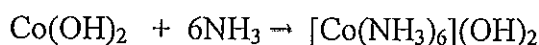
Hòa tan chất rắn thu được trong H_2SO_4 loãng rồi chuẩn độ Iot:



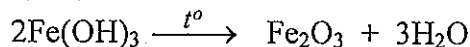
Số mol Cr = $1/3$ số mol $Na_2S_2O_3 = 0,2 \cdot 30 \cdot 10^{-3} / 3 = 0,002$ mol, khối lượng Cr:

$$0,002 \cdot 52 = 0,104 \text{ gam}$$

Hòa tan kết tủa B:



Vậy kết tủa C là $Fe(OH)_3$



chất rắn sau khi nung là Fe_2O_3 nặng 0,96 gam = 0,006 mol, vậy khối lượng Fe = 0,672 gam

Oxi hóa dung dịch D



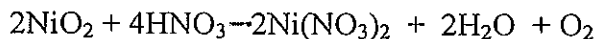
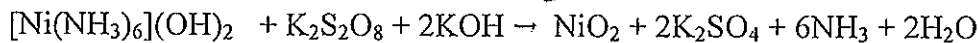
Kết tủa màu đen F là hợp chất Ni có số oxi hóa cao (III hoặc IV), do nó là sản phẩm tạo thành khi đun $[Ni(NH_3)_6](OH)_2$ với $K_2S_2O_8$. Các hợp chất này đều có tính oxi hóa rất mạnh, khi tan trong dung dịch HNO_3 sẽ đóng vai trò là chất oxi hóa, nó sẽ oxi hóa nước (chất khử duy nhất có trong hệ) và bị khử về Ni(II). Do đó, khí không màu I sẽ là O_2 .

Xác định số oxi hóa của Ni trong hợp chất F: Gọi số oxi hóa của Ni trong F là n, và số mol chất F (giả sử đơn nhân) là x thì số mol $O_2 = (n-2) \cdot x / 4 = 0,0045$ mol, hay $x = 0,018 / (n-2)$.

Do đó Phân tử lượng chất F = $0,81(n-2) / 0,018 = 45 \cdot (n-2)$.

Với $n = 3$, $M_F = 45 < M_{Ni}$ loại, $n = 4$, $M_F = 90$ phù hợp với công thức NiO_2 , $n = 5$ không tồn tại với Ni. Vậy công thức chất F là NiO_2 với số mol là $0,81 : 90 = 0,009$ mol. Do vậy $m_{Ni} = 0,009 \cdot 58 = 0,522$ g.

Các phương trình phản ứng là:



Vậy khối lượng Co = 1,40 - 0,104 - 0,672 - 0,522 = 0,102 gam

Vậy, % khối lượng của Cr = 7,43 %; Fe = 48,0 %; Ni = 37,29 %; C₀ = 7,29 %.

Câu VI (3,5 điểm)

Nồng độ đường trong máu có thể được xác định bằng phương pháp Hagedorn - Jensen. Phương pháp này dựa vào phản ứng của Na₃[Fe(CN)₆] oxi hóa glucozo thành axit gluconic. Qui trình phân tích như sau: Lấy 0,20 mL mẫu máu cho vào bình tam giác, thêm 5,00 mL dung dịch Na₃[Fe(CN)₆] (natri hexaxiano ferat (III)) 4,012 mmol/L rồi đun cách thủy, thu được dung dịch A. Thêm lần lượt các dung dịch KI dư, ZnCl₂ dư và CH₃COOH vào dung dịch A. Sau khi các phản ứng xảy ra hoàn toàn, lượng I₂ sinh ra được chuẩn độ bằng dung dịch Na₂S₂O₃ 4,00 mmol/L. Giả thiết rằng các thành phần khác trong máu không ảnh hưởng đến kết quả thí nghiệm.

a) Viết các phương trình phản ứng xảy ra theo qui trình trên.

b) Tại sao không thể dùng các muối sắt(III) khác như FeCl₃, Fe(NO₃)₃,... để thay cho muối phức Na₃[Fe(CN)₆] trong thí nghiệm trên. Cho biết pH của máu là 7,4.

c) Tính hằng số cân bằng của phản ứng: $2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 3\text{I}^- \rightleftharpoons 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{I}_3^-$, từ đó cho biết vai trò của ZnCl₂ trong quy trình trên.

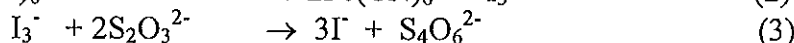
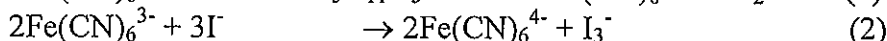
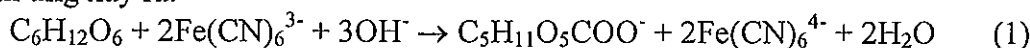
d) Tính nồng độ (mg/mL) của glucozo có trong mẫu máu, biết rằng phép chuẩn độ cần 3,28 mL dung dịch Na₂S₂O₃ để đạt tới điểm tương đương.

Cho biết: $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{I}_3^-/3\text{I}^-} = 0,5355 \text{ V}$

Các phức $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ và $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ có hằng số bền tổng cộng lần lượt là 10^{42} và 10^{35} .

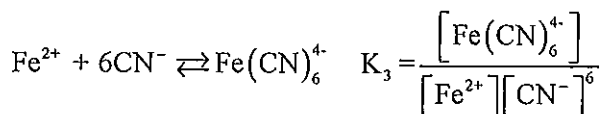
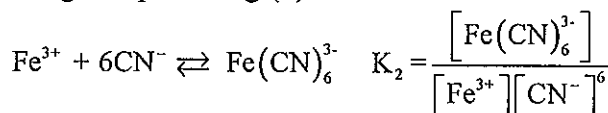
Hướng dẫn giải:

a) Các phản ứng xảy ra:



b) Do pH của máu là 7,4 nên Fe³⁺ sẽ kết tủa ở dạng Fe(OH)₃ và không có khả năng oxi hóa glucozo.

c) Tính hằng số cân bằng của phản ứng (2):



$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,0592 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,0592 \lg \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}][\text{CN}^-]^6 K_3}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}][\text{CN}^-]^6 K_2}$$

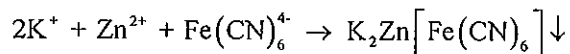
$$= E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,0592 \lg \frac{K_3}{K_2} + 0,0592 \lg \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}$$

$$= E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,0592 \lg \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]}$$

$$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771 + 0,0592 \lg \frac{10^{35}}{10^{42}} = 0,357 \text{ V}.$$

$$\text{Đối với phản ứng (2): } n = 2, K = 10^{n\Delta E^\circ/0,0592} = 10^{2(0,357-0,5355)/0,0592} = 10^{-6,03} = 9,33 \times 10^{-7}.$$

Vai trò của ZnCl_2 : Zn^{2+} tạo kết tủa với $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ làm cho phản ứng (2) xảy ra hoàn toàn theo chiều thuận.



d/ Tính nồng độ của glucozo:

Ta có: $n_{\text{s}_2\text{O}_3^{2-}} = 3,28 \times 10^{-3} \times 4,00 = 13,13 \text{ mmol}$.

$$n_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}} = 5,00 \times 10^{-3} \times 4,012 = 20,06 \times 10^{-3} \text{ mmol}.$$

$$(3) \rightarrow n_{\text{I}_2} = \frac{1}{2} n_{\text{s}_2\text{O}_3^{2-}} = \frac{1}{2} \times 13,12 \times 10^{-3} = 6,56 \times 10^{-3} \text{ mmol}.$$

số mol $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ dư sau phản ứng (1) là $2,6,56.10^{-3} \text{ mmol} = 13,12 \text{ mmol}$.

$$= \frac{1}{2} n_{\text{s}_2\text{O}_3^{2-}} = \frac{1}{2} \times 13,12 \times 10^{-3} = 6,56 \times 10^{-3} \text{ mmol}$$

$$(1) \rightarrow n_{\text{glu}} = \frac{1}{2} (20,06 \times 10^{-3} - 13,13 \times 10^{-3}) = 3,47 \times 10^{-3} \text{ mmol}.$$

$$C_{\text{glu}} = \frac{3,47 \times 10^{-3} \text{ mmol} \times 180 (\text{mg} \cdot \text{mmol}^{-1})}{0,2} = 3,123 \text{ mg/ml}.$$

----- HẾT -----