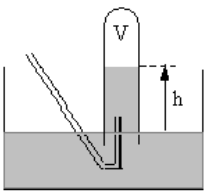
BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO **KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT NĂM 2014**

HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC
Môn: **HOÁ HỌC**
Ngày thi thứ nhất: **03/01/2014**

Câu I (3,0 *điểm*)



Nhiệt phân hoàn toàn x gam $KClO_3$ (có MnO_2 xúc tác), khí thoát ra được thu qua chậu đựng dung dịch H_2SO_4 loãng (D = 1,15 g/mL) vào ống nghiệm úp ngược (như hình vẽ).

Các dữ kiện thí nghiệm: Nhiệt độ 17^oC; áp suất khí quyển 752 mm Hg; thể tích khí thu được trong ống nghiệm V = 238 cm^3; khoảng cách giữa 2 mặt thoáng h = 27 cm; khối lượng riêng của Hg là 13,6 g/cm^3; áp suất hơi nước trong ống nghiệm là 13,068 mm Hg.

1. Tính x.

2. Nung nóng một thời gian hỗn hợp A gồm 10x gam $KClO_3$ (giá trị x thu được ở trên) và y gam $KMnO_4$, thu được chất rắn B và 3,584 lít khí O_2 (đktc). Cho B tác dụng hết với dung dịch HCl đặc, nóng, dư, thu được 6,272 lít khí Cl_2 (đktc). Viết tất cả các phương trình phản ứng có thể xảy ra và tính y.

Hướng dẫn chấm

1. Vì P(khí quyển) = $P(O_2)$ + P(cột dung dịch) + P(hơi nước)
$\rightarrow P(O_2) = 752 - (27.10.1,15/13,6) - 13,068 = 716,102$ mm Hg
$\rightarrow n(O_2) = PV/RT = (716,102/760)0,238/0,082.290 = 9,43.10^{-3}$ mol.
Theo phương trình phản ứng $2KClO_3 \xrightarrow[MnO_2]{t^o} 2KCl+3O_2$,
ta dễ dàng tính được x = $(2/3).9,43.10^{-3}.122,5$ = **0,77 g $KClO_3$.**

2. Các phương trình phản ứng có thể xảy ra:
- Phản ứng nhiệt phân hỗn hợp A:

$$2KClO_3 \xrightarrow[MnO_2]{t^o} 2KCl+3O_2 \quad (1)$$

$$2KMnO_4 \xrightarrow{t^o} K_2MnO_4+MnO_2+O_2 \quad (2)$$

- Rắn B phản ứng với HCl đặc:

$$KClO_3 + 6HCl \rightarrow KCl + 3Cl_2 + 3H_2O \quad (3)$$
$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 8H_2O \quad (4)$$
$$K_2MnO_4 + 8HCl \rightarrow 2KCl + MnCl_2 + 2Cl_2 + 4H_2O \quad (5)$$
$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O \quad (6)$$

Gọi a là số mol $KMnO_4$, $n(O_2) = 3,584/22,4 = 0,16$ mol, $n(Cl_2) = 6,272/22,4 = 0,28$ mol, $n(KClO_3) = 7,7/122,5 = 0,063$ mol. Thực tế không có phản ứng (3) vì $KClO_3$ rất dễ bị nhiệt phân với xúc tác là MnO_2 và số mol O_2 thu được (0,16 mol) $\gg$ số mol O_2 sinh ra từ $KClO_3$ ($9,43.10^{-3}$ mol). Do đó, theo bảo toàn electron ta có:

0,063.6	+	5a	=	0,16.4	+	0,28.2
(từ $KClO_3$)		(từ $KMnO_4$)		O^{2-} cho		Cl^- cho

$\rightarrow$ a = 0,164 mol, y = 0,164.158 = **25,912 g $KMnO_4$.**

Câu II (4,0 *điểm*)

1. Cho các ion sau đây: He^+, Li^{2+}, Be^{3+}.

a) Áp dụng biểu thức tính năng lượng: $E_n = -13,6(Z^2/n^2)$ (có đơn vị là eV); n là số lượng tử chính, Z là số điện tích hạt nhân, hãy tính năng lượng E_2 theo đơn vị kJ/mol cho mỗi ion trên (trong đáp số có 4 chữ số thập phân).

b) Có thể dùng trị số nào trong các trị số năng lượng tính được ở trên để tính năng lượng ion hóa của hệ tương ứng? Tại sao?

c) Ở trạng thái cơ bản, trong số các ion trên, ion nào bền nhất, ion nào kém bền nhất? Tại sao?

2. Thực nghiệm cho biết đồng tinh thể có khối lượng riêng D = 8,93 g/cm^3; bán kính nguyên tử đồng là 128 pm. Đồng kết tinh theo mạng tinh thể lập phương đơn giản hay lập phương tâm diện? Tại sao?

3. Đồng vị $^{131}_{53}I$ dùng trong y học thường được điều chế bằng cách bắn phá bia chứa $^{130}_{52}Te$ bằng nơtron trong lò phản ứng hạt nhân. Trong phương pháp này, trước tiên $^{130}_{52}Te$ nhận 1 nơtron chuyển hóa thành $^{131}_{52}Te$, rồi đồng vị này phân rã β^- tạo thành $^{131}_{53}I$.

a) Viết phương trình các phản ứng hạt nhân xảy ra khi điều chế $^{131}_{53}I$.

b) Trong thời gian 3 giờ, 1 mL dung dịch $^{131}_{53}I$ ban đầu phát ra $1,08.10^{14}$ hạt β^-.

- Tính nồng độ ban đầu của $^{131}_{53}I$ trong dung dịch theo đơn vị μmol/L.
- Sau bao nhiêu ngày, hoạt độ phóng xạ riêng của dung dịch $^{131}_{53}I$ chỉ còn 10^3 Bq/mL?

Biết chu kì bán rã của $^{131}_{53}I$ là 8,02 ngày.

Hướng dẫn chấm

1.

a). Áp dụng biểu thức $E_n = -13,6(Z^2/n^2) \rightarrow E_2 = -3,4Z^2$ (eV) = $-328,0063Z^2$ kJ/mol.

- Đối với He^+: $Z = 2 \rightarrow E_2 = -1312, 0252$ kJ/mol.
- Đối với Li^{2+}: $Z = 3 \rightarrow E_2 = -2952, 0567$ kJ/mol.
- Đối với Be^{3+}: $Z = 4 \rightarrow E_2 = -5248, 1008$ kJ/mol.

b). Theo định nghĩa, năng lượng ion hóa là năng lượng ít nhất để tách 1 electron khỏi hệ ở trạng thái cơ bản. Với cả 3 ion trên, trạng thái cơ bản ứng với n = 1. Các trị số năng lượng tính được ở trên ứng với trạng thái kích thích n = 2, ***do vậy không thể dùng bất cứ trị số E_2 nào để tính năng lượng ion hóa.***

c). Mỗi ion đều có 1 electron, cùng ở trạng thái cơ bản, ion có số điện tích hạt nhân Z càng lớn thì lực hút của hạt nhân tác dụng vào electron càng mạnh, ion càng bền và ngược lại. Như vậy ion Be^{3+} có Z = 4 (lớn nhất) bền nhất và ion He^+ có Z = 2 (bé nhất) kém bền nhất trong số 3 ion đã cho.

2. Số nguyên tử n trong một ô mạng cơ sở/tế bào:

$$n = (D.N_A.a^3)/M \qquad (1)$$

Theo đề bài: $r_{Cu} = 1,28.10^{-8}$ cm; D = 8,93 g/cm^3; $N_A = 6,022.10^{23}$; M = 63,54; a là độ dài cạnh tế bào (lập phương).

- Nếu Cu kết tinh theo mạng lập phương đơn giản thì:

$$a = 2r_{Cu} \rightarrow a^3 = 8(1,28.10^{-8}cm)^3 \qquad (2)$$

Đưa (2) và các dữ kiện của đề bài vào (1), tìm được n = 1,4 nguyên tử $\rightarrow$ giả thiết sai.

- Nếu Cu kết tinh theo mạng lập phương tâm diện thì:

$$a = \sqrt{8}\, r_{Cu} \rightarrow a^3 = (\sqrt{8}.1,28.10^{-8}cm)^3 \qquad (3)$$

Đưa (3) và các dữ kiện của đề bài vào (1) tìm được n = 4 nguyên tử → phù hợp với kết quả thực nghiệm mạng lập phương tâm diện.

Vậy đồng tinh thể kết tinh dưới dạng lập phương tâm diện.

3.

a) $^{130}_{52}Te + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{131}_{52}Te$; $^{131}_{52}Te \rightarrow {}^{131}_{53}I + \beta^-$

b) Gọi N_0 là số nguyên tử $^{131}_{53}I$ có trong 1 mL dung dịch ban đầu. Số nguyên tử $^{131}_{53}I$ có trong 1 mL dung dịch sau thời gian t là $N = N_0.e^{-\lambda t}$. Với $\lambda = 0,693/(8,02.24.60) = 6,0.10^{-5}$ phút^{-1}.

- Số hạt β^- phát ra trong thời gian t = 3.60 = 180 phút là $N_0 - N = N_0(1 - e^{-\lambda t}) = 1,08.10^{14} \rightarrow N_0 = 1.10^{16}$ nguyên tử → Nồng độ ban đầu của $^{131}_{53}I = (1.10^{16}/6,022.10^{23})/0,001 = 16,6$ μmol/L.

- Hoạt độ phóng xạ riêng (tính cho 1 mL dung dịch) ban đầu:

$A_{so} = \lambda N_0 = (6,0.10^{-5}.1.10^{16})/60 = 1.10^{10}$ Bq/mL.

$A_s/A_{so} = (1/2)^{t/t_{1/2}} = 10^3/10^{10} = 10^{-7} \rightarrow (t/t_{1/2})\lg(1/2) = -7 \rightarrow t = 186,49$ ngày.

Câu III (4,5 *điểm*)

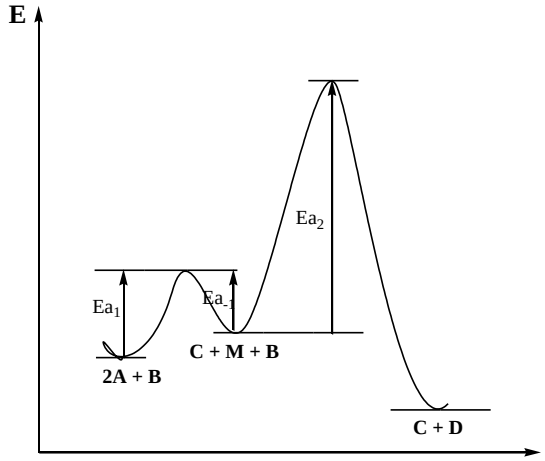
1. Cho phản ứng:

$$2A + B \rightarrow C + D$$

Thực nghiệm cho biết phương trình động học tốc độ của phản ứng có dạng như sau:

$$v = k\frac{[A]^2[B]}{[C]}$$

Giản đồ năng lượng của phản ứng có dạng như hình vẽ. Thực nghiệm cho biết phản ứng xảy ra qua 2 giai đoạn, một trong 2 giai đoạn đó là thuận nghịch.



a) Đề xuất cơ chế của phản ứng sao cho phù hợp với phương trình động học và giản đồ năng lượng đã cho.

b) Trên cơ sở cơ chế phản ứng, hãy tìm hệ thức liên hệ giữa hằng số tốc độ chung của phản ứng với các hằng số tốc độ của các giai đoạn.

c) Tìm hệ thức liên hệ giữa năng lượng hoạt hóa chung (Ea) của phản ứng với các giá trị Ea_1, Ea_{-1} và Ea_2. Biết rằng, năng lượng hoạt hóa E phụ thuộc vào hằng số tốc độ phản ứng k theo phương trình:

$$E = RT^2\frac{d\ln k}{dT}$$

2. Đối với phản ứng đề hiđro hóa etan:

$$C_2H_6\,(k) \rightleftharpoons C_2H_4\,(k) + H_2\,(k) \qquad (1)$$

có các số liệu sau: $\Delta G^o_{900K} = 22,39$ kJ.mol^{-1} và các giá trị entropy được ghi ở bảng dưới đây:

Chất	H_2	C_2H_6	C_2H_4
S^o_{900K} [J.mol^{-1}.K^{-1}]	163,0	319,7	291,7

a) Tính K_p của phản ứng (1) tại 900K.

b) Tính ΔH^o_{900K} của phản ứng $C_2H_4\,(k) + H_2\,(k) \rightarrow C_2H_6\,(k)$

c) Tính K_p tại 600K của phản ứng (1), giả thiết trong khoảng nhiệt độ từ 600K đến 900K thì ΔH^o và ΔS^o không thay đổi.

3. Ở 1396K và áp suất $1{,}0133.10^5$ $N.m^{-2}$, độ phân li của hơi nước thành hiđro và oxi là $0{,}567.10^{-4}$; độ phân li của cacbon đioxit thành cacbon oxit và oxi là $1{,}551.10^{-4}$. Hãy xác định thành phần hỗn hợp khí (ở trạng thái cân bằng) được tạo thành theo phản ứng:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$$

từ hai thể tích như nhau của cacbon oxit và hơi nước ở điều kiện trên.

Hướng dẫn chấm

1.

a) Cơ chế đề nghị:

$$A+A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C+M \qquad (a)$$

$$M+B \xrightarrow{k2} D \qquad (b)$$

b) Từ giản đồ năng lượng cho thấy cân bằng (a) xảy ra nhanh (Ea_{-1} và Ea_1 nhỏ) và M chuyển hóa chậm thành sản phẩm cuối (Ea_2 lớn). Do đó tốc độ phản ứng quyết định bởi giai đoạn 2:

$$v=k_2[M][B] \qquad (1)$$

Mặt khác vì giai đoạn 1 xảy ra nhanh:

$$k_1[A]^2=k_{-1}[C][M] \rightarrow [M]=\frac{k_1[A]^2}{k_{-1}[C]}$$, thế vào (1) có:

$$v=\frac{k_1k_2}{k_{-1}}\frac{[A]^2[B]}{[C]}=k\frac{[A]^2[B]}{[C]} \text{ với } k=\frac{k_1k_2}{k_{-1}} \qquad (2)$$

c) Từ biểu thức (2) ta có:

$\ln k=\ln k_1+\ln k_2-\ln k_{-1}$

$$E_a=RT^2\frac{d\ln k}{dT}=RT^2\left(\frac{d\ln k_1}{dT}+\frac{d\ln k_2}{dT}-\frac{d\ln k_{-1}}{dT}\right)=E_{a1}+E_{a2}-E_{a-1}$$

2.

a) Áp dụng công thức $\Delta G^o=-RT\ln K_p \rightarrow \ln K_p=-\frac{\Delta G^0}{RT}=-\frac{22390 J/mol}{8{,}314(J/mol.K)900K}=-2{,}99$

$\rightarrow$ **$K_p = 5{,}03.10^{-2}$ atm.**

b) Áp dụng $\Delta G^0_{900K}=\Delta H^0_{900K}-T\Delta S^0_{900K}$,

Đối với phản ứng:

$$C_2H_4\,(k) + H_2\,(k) \rightarrow C_2H_6\,(k) \qquad (2)$$

$\Delta G^0_{900K}=-22{,}39 kJ/mol$

$\Delta S^0_{900K}=S^0_{C_2H_6}-(S^0_{C_2H_4}+S^0_{H_2}) = -135$ J/mol.K

Ta có: $\Delta H^0_{900K}=\Delta G^0_{900K}+T\Delta S^0_{900K}=-143{,}890$ kJ/mol cho phản ứng (2).

c) K_p tại 600K,

Áp dụng

$$\ln\frac{K_{900K}}{K_{600K}}=-\frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{900}-\frac{1}{600}\right)$$, thay $K_{900K} = 5{,}03.10^{-2}$ và $\Delta H^0 = 143890$ J/mol.

tìm được K_{600K} **$= 3{,}35.10^{-6}$ atm.**

3.

Theo phương trình phản ứng: $CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$, ta có hằng số cân bằng:

$$K_p=\frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{P_{CO}\,P_{H_2O}} \qquad (a)$$

Giá trị hằng số cân bằng của phản ứng này có thể tính từ hằng số phân li của hơi nước và hằng số phân li của cacbon đioxit:

$$2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2 \qquad K_{p,H_2O} = \frac{P_{O_2} P_{H_2}^2}{P_{H_2O}^2} \qquad (b)$$

$$2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2 \qquad K_{p,CO_2} = \frac{P_{O_2} P_{CO}^2}{P_{CO_2}^2} \qquad (c)$$

Chia vế (b) cho (c), dễ dàng suy ra

$$K_p = \sqrt{\frac{K_{p,H_2O}}{K_{p,CO_2}}} \qquad (d)$$

* Xác định các hằng số cân bằng:

(i). K_{p,H_2O}

Gọi độ phân li của hơi nước là $\alpha_1 = 0{,}567.10^{-4}$;

	$2H_2O$	$\rightleftharpoons$	$2H_2$	+	O_2	
Ban đầu	2		0		0	(mol)
Phân li	$2\alpha_1$		$2\alpha_1$		α_1	
Cân bằng	$2(1 - \alpha_1)$		$2\alpha_1$		α_1	

Tổng số mol hỗn hợp ở trạng thái cân bằng: $2 + \alpha_1$

$$\rightarrow P_{H_2O} = P\frac{2(1-\alpha_1)}{2+\alpha_1}, P_{H_2} = P\frac{2\alpha_1}{2+\alpha_1}, P_{O_2} = P\frac{\alpha_1}{2+\alpha_1} \qquad (e)$$

Thay (e) vào (a) với lưu ý $\alpha_1 \ll 1$, sau vài phép biến đổi đơn giản, cuối cùng nhận được:

$$K_{p,H_2O} = \frac{P\alpha_1^3}{2} = \frac{1{,}0133.10^5(0{,}567.10^{-4})^3}{2} = 0{,}923.10^{-8}.$$

(ii) K_{p,CO_2}

Với cách tính hoàn toàn tương tự nhận được:

$$K_{p,CO_2} = \frac{P\alpha_2^3}{2} = \frac{1{,}0133.10^5(1{,}551.10^{-4})^3}{2} = 18{,}90.10^{-8}.$$

Thay các giá trị của K_{p,H_2O} và K_{p,CO_2} vừa tính được vào (d), có $K_p = 0{,}221$.

* Xác định thành phần hỗn hợp khí theo K_p

Vì phản ứng tạo hỗn hợp khí xảy ra ở điều kiện thể tích không đổi nên nồng độ của các chất phản ứng có thể biểu diễn bằng bất kì đơn vị nào. Trong trường hợp này, thuận tiện nhất là biểu diễn nồng độ bằng phần trăm thể tích. Phần trăm thể tích ban đầu của CO và của H_2O đều bằng 50%. Gọi x % là phần trăm thể tích của H_2 và CO_2 sinh ra ở trạng thái cân bằng, theo phản ứng: $CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$ ta có:

$$\frac{x^2}{(50-x)^2} = 0{,}221 \rightarrow \mathbf{x = 15{,}99\%.}$$

Câu IV (4,5 *điểm*)

1. Chất **A** là hợp chất có thành phần chỉ gồm nitơ và hiđro. Chất **A** được sử dụng làm nhiên liệu cho tên lửa. Ở cùng điều kiện về nhiệt độ và áp suất, một thể tích hơi của **A** có khối lượng bằng khối lượng của cùng một thể tích khí oxi.

a) Xác định công thức phân tử, công thức cấu tạo của **A** và cho biết trạng thái lai hóa của nitơ trong **A**.

b) Dựa vào đặc điểm cấu tạo, hãy so sánh tính bazơ và tính khử của **A** với NH_3. Giải thích.

c) Người ta thực hiện thí nghiệm sau: cho 25,00 mL dung dịch **A** nồng độ 0,025M vào dung dịch $Fe_2(SO_4)_3$ dư, đun nóng, thu được dung dịch B và một chất khí **X**. Chuẩn độ 1/2 dung dịch B trong môi trường axit, cần vừa đủ 12,40 mL dung dịch $KMnO_4$. Biết rằng chuẩn độ 10,00 mL dung dịch $H_2C_2O_4$ 0,05M (trong môi trường axit H_2SO_4) cần vừa đủ 9,95 mL dung dịch $KMnO_4$ ở trên. Xác định chất **X**.

2. Năm 1965, các nhà khoa học đã tìm ra phương pháp cố định nitơ ở nhiệt độ phòng bằng cách dẫn khí nitơ đi qua dung dịch pentaaminoaquơruteni(II) (**A_1**). Khi đó, nitơ sẽ thay thế nước trong cầu nội của **A_1** tạo phức chất mới **A_2.** Phức chất **A_2** có tính thuận từ.

a) Viết phương trình phản ứng xảy ra.

b) Áp dụng thuyết liên kết hóa trị (VB), hãy mô tả liên kết trong phức **A_2** và dự đoán cấu trúc hình học của nó. Xác định hóa trị và số oxi hóa của ruteni trong phức chất **A_2.**

3. Trong dung dịch OH^- 1,0M của $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ tồn tại cân bằng:

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + OH^- \rightleftharpoons [Co(NH_3)_4(NH_2)Cl]^+ + H_2O.$$

Ở 25^{o}C, tại thời điểm cân bằng xác định được rằng ít nhất 95% phức chất tồn tại ở dạng axit $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$. Chứng minh $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ là một axit rất yếu có $K_a \leq 5{,}26.10^{-16}$.

4. NH_3 có khả năng phản ứng với nhiều ion kim loại chuyển tiếp. Alfred Werner (được giải Nobel hóa học năm 1913) đã phân lập thành công một số phức chất giữa $CoCl_3$ và NH_3, trong đó có phức chất bát diện với công thức phân tử là $CoCl_34NH_3$. Tùy thuộc vào điều kiện tổng hợp, phức chất này có màu tím hoặc màu xanh. Khi cho lượng dư dung dịch $AgNO_3$ tác dụng với dung dịch chứa 1 mol phức chất này đều thu được 1 mol AgCl kết tủa. Hãy xác định các công thức có thể có của phức chất nêu trên.

Hướng dẫn chấm

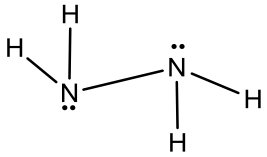
1.

a) Gọi công thức của chất **A** là N_xH_y.

Ở cùng điều kiện về nhiệt độ và áp suất, một thể tích khí **A** có khối lượng bằng khối lượng của cùng một thể tích khí oxi $\rightarrow$ $M_A = M_{O_2} = 32$

$$14x + y.1 = 32 \rightarrow x = 2,\ y = 4 \rightarrow \textbf{chất A là } \mathbf{N_2H_4} \textbf{ (hiđrazin)}$$

Công thức cấu tạo của N_2H_4:



Trong N_2H_4, cả hai nguyên tử N đều ở trạng thái lai hóa sp^3, phân tử N_2H_4 có thể coi là sản phẩm thế một nguyên tử H trong NH_3 bằng nhóm NH_2

b) Dựa vào đặc điểm cấu tạo, so sánh tính bazơ, tính khử của N_2H_4 và NH_3:

- Tính bazơ của NH_3 lớn hơn N_2H_4 do phân tử N_2H_4 có thể coi là sản phẩm thế một nguyên tử H trong NH_3 bằng nhóm NH_2, nguyên tử N có độ âm điện lớn, nhóm NH_2 hút electron làm giảm mật độ electron trên nguyên tử nitơ của N_2H_4 hơn so với của NH_3 $\rightarrow$ tính bazơ của N_2H_4 yếu hơn NH_3.

- Tính khử của N_2H_4 mạnh hơn NH_3 vì do trong phân tử N_2H_4 có liên kết N-N kém bền (do lực đẩy giữa 2 cặp electron chưa liên kết trên 2 nguyên tử N) $\rightarrow$ phân tử N_2H_4 kém bền nên thể hiện tính khử mạnh hơn NH_3.

Do N_2H_4 có tính khử mạnh, phản ứng đốt cháy N_2H_4 tỏa ra một nhiệt lượng lớn nên hiđrazin được sử dụng làm nhiên liệu cho tên lửa.

c) Tính nồng độ của dung dịch $KMnO_4$:

- phản ứng chuẩn độ: $5\,C_2O_4^{2-} + 2\,MnO_4^- + 16\,H^+ \rightarrow 10\,CO_2 + 2\,Mn^{2+} + 8\,H_2O$

$$C_{M(dd\ KMnO_4)} = \frac{10\,.\,0,05\,.\,2}{5\,.\,9,95} = 0,0201\ (M)$$

$$N_2H_4 + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow \text{ dung dịch B + chất khí } \mathbf{X}$$

Do N_2H_4 có tính khử, Fe^{3+} bị khử về Fe^{2+} → dung dịch B có chứa Fe^{2+}, chất khí **X** là một hợp chất chứa N với số oxi hóa là x.

Phản ứng của dung dịch B với $KMnO_4$:

$$5\,Fe^{2+} + MnO_4^- + 8\,H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

- Số mol Fe^{2+} trong dung dịch B là:

$$n_{Fe^{2+}} = 12,40.10^{-3}\,.\,0,0201\,.\,5.\,2 = 2,492.10^{-3}\ (mol)$$

Số mol $N_2H_4 = 25.10^{-3}.\ 0,025 = 0,625.10^{-3}$ (mol)

Trong phản ứng $N_2H_4 + Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow$ dung dịch B + chất khí **X**

Quá trình nhận electron	Quá trình nhường electron
$Fe^{3+} + 1e \rightarrow Fe^{2+}$	$2N^{-2} \rightarrow 2N^x + 2.(2+x)\,e$
$2,492.10^{-3}$ mol → $2,492.10^{-3}$ mol	$2.0,625.10^{-3}$mol → $2.0,625.10^{-3}.(2+x)$ mol

Áp dụng bảo toàn electron: trong phản ứng oxi hóa khử số mol e nhận = số mol e nhường

$2,492.10^{-3} = 2.0,625.10^{-3}.(2+x) \rightarrow 2+x \approx 2 \rightarrow x = 0$

$N^{-2} \rightarrow N^0 + 2e$ vậy chất khí **X** là N_2.

2)

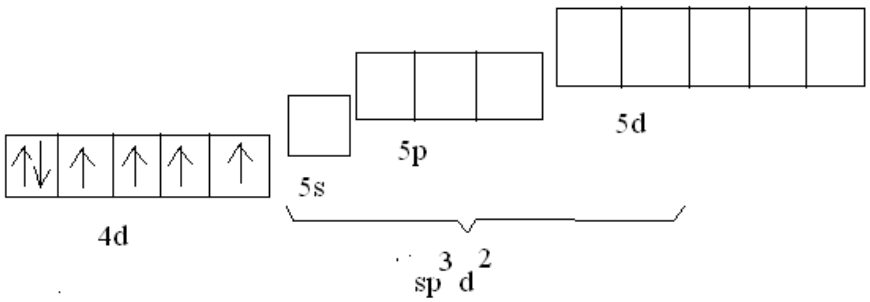
a) Pentaaminoaquơruteni(II) - $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{2+}$ phản ứng với nitơ:

$$[Ru(NH_3)_5H_2O]^{2+} + N_2 = [Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+} + H_2O.$$

b) Ru: $[Kr]4d^75s^1$

$$Ru - 2e \rightarrow Ru^{2+}$$
$$4d^75s^1 \qquad 4d^6$$

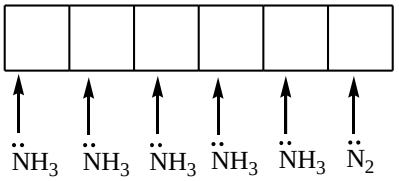
Vì phức chất thuận từ, nên sự phân bố e trong AO 4d của Ru là:



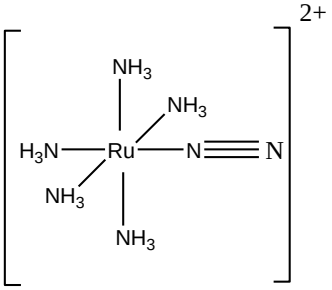
AO 5s, các AO 5p và 2 AO 5d của Ru^{2+} tham gia lai hóa sp^3d^2.

Trên mỗi nguyên tử N trong năm phân tử NH_3 và phân tử N_2 đều có cặp e tự do, tham gia hình thành liên kết cho nhận với Ru^{2+}.

Các AO sp^3d^2:



Cấu trúc hình học của $\mathbf{A_2}$:



Phức chất $\mathbf{A_2}$ có dạng bát diện.
Ruteni có hóa trị 6 và số oxi hóa là +2.

3.
$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ (kí hiệu **A**) và $[Co(NH_3)_4(NH_2)Cl]^{+}$ (kí hiệu **B**) là axit và bazơ liên hợp:

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons [Co(NH_3)_4(NH_2)Cl]^{+} + H_3O^{+}.$$

$$K_a = \frac{[B][H_3O^+]}{[A]} \quad (1) \quad \rightarrow \quad \frac{[B]}{[A]} = \frac{K_a}{[H_3O^+]} \qquad (2)$$

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + OH^- \rightleftharpoons [Co(NH_3)_4(NH_2)Cl]^{+} + H_2O \qquad (*)$$

$$K = \frac{[B]}{[A][OH^-]} \qquad (3)$$

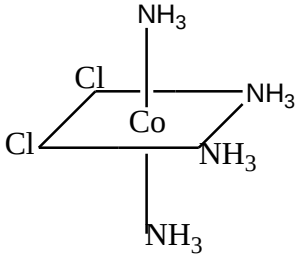
Thế (2) vào (3) nhận được:

$$K = \frac{[B]}{[A][OH^-]} = \frac{K_a}{K_W} \qquad (4)$$

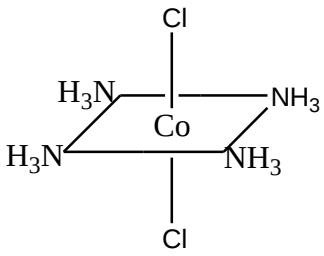
Theo giả thiết, với cân bằng (*) ở $[OH^-] = 1{,}0M$ có ít nhất 95% phức tồn tại dạng axit, do vậy có:

$$K = \frac{[B]}{[A][OH^-]} = \frac{K_a}{K_W} \le \frac{0,05}{0,95.1,0} \rightarrow K_a \le 5{,}26.10^{-16}.$$

4. Vì 1 mol phức $CoCl_3.4NH_3$ tác dụng dung dịch $AgNO_3$ (dư) tạo 1 mol AgCl → chỉ có 1 Cl^- ở cầu ngoại trong phân tử phức: $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$.
Do phức $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ có cấu trúc bát diện nên có 2 đồng phân:



Dạng cis



Dạng trans

Hai đồng phân này có màu sắc khác nhau (xanh và tím).

Câu V (4,0 *điểm*)

1. Tính hằng số cân bằng của phản ứng:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$

2. Trộn 10,00 mL dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,80M với 10,00 mL dung dịch A gồm $BaCl_2$ 0,08M và $SrCl_2$ 0,08M thu được hỗn hợp B. Hãy cho biết hiện tượng xảy ra và thành phần hỗn hợp B.

3. Tính khối lượng CH_3COONa cần cho vào hỗn hợp B, khi có mặt C_6H_5COOH 0,02M để bắt đầu có kết tủa $SrCrO_4$ tách ra (bỏ qua sự tăng thể tích do thêm CH_3COONa).

4. Tính khoảng pH cần thiết lập để có thể tách hoàn toàn ion Ba^{2+} ra khỏi ion Sr^{2+} bằng $K_2Cr_2O_7$ khi trộn 10,00 mL dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,80 M với 10,00 mL dung dịch A (coi Ba^{2+} được tách hoàn toàn khi nồng độ còn lại của Ba^{2+} trong dung dịch nhỏ hơn hoặc bằng $1{,}0.10^{-6}$M).

Cho: $CrO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCrO_4^- + OH^-$ $\quad K_b = 10^{-7,5}$

$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2HCrO_4^-$ $\quad K = 10^{-1,64}$

$pK_a(CH_3COOH) = 4,76$; $pK_a(C_6H_5COOH) = 4,20$; $pK_w(H_2O) = 14,0$; $pK_s(BaCrO_4) = 9,93$; $pK_s(SrCrO_4) = 4,65$.

Hướng dẫn chấm

1.

$$\begin{array}{|ll} Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2HCrO_4^- & K_1 = 10^{-1,64} \\ 2HCrO_4^- + OH^- \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + H_2O & K_b^{-1} = 10^{7,5} \\ 2H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- & K_w = 10^{-14} \end{array}$$

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+ \quad K_2 = 10^{-14,64}$$

2.

$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2HCrO_4^-$ $\quad K_1 = 10^{-1,64}$ (1)

$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+$ $\quad K_2 = 10^{-14,64}$ (2)

Sau khi trộn: $C(Cr_2O_7^{2-}) = 0,4M$; $C(Sr^{2+}) = 0,04M$; $C(Ba^{2+}) = 0,04M$.

Trong dung dịch, crom tồn tại dưới 3 dạng là $Cr_2O_7^{2-}$, $HCrO_4^-$ và CrO_4^{2-}.

Từ (1) và (2) ta thấy: $K_1 \gg K_2 \rightarrow$ tính $C'_{HCrO_4^-}$ theo (1):

$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2HCrO_4^-$ $\quad K_1 = 10^{-1,64}$

$0,4 - x \qquad 2x \qquad \rightarrow x = 0,045 \rightarrow C'_{HCrO_4^-} = 0,09$ M.

Thay vào cân bằng: $HCrO_4^- \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + H^+$ $\quad K_a = \dfrac{K_w}{K_b} = 10^{-6,5}$ (3)

$0,09 - y \qquad y \qquad y$

$\rightarrow C'_{CrO_4^{2-}} = y = 1{,}685.10^{-4}$ M $\approx 1{,}7.10^{-4}$ M.

$\rightarrow C'_{CrO_4^{2-}} . C'_{Ba^{2+}} = 1{,}7.10^{-4}.0{,}04 = 6{,}8.10^{-6} \gg K_{S(BaCrO_4)} = 10^{-9,93}$

$\rightarrow$ **có kết tủa $BaCrO_4$ vàng** theo phản ứng ($K = 10^{5,22}$):

$$Cr_2O_7^{2-} + 2\,Ba^{2+} + H_2O \longrightarrow 2\,BaCrO_4\downarrow + 2H^+ \qquad (4)$$

$0,4 \qquad 0,04$

$0,38 \qquad - \qquad\qquad 0,04$

Vì sau phản ứng (4), $C''_{CrO_4^{2-}} < 1,7.10^{-4}$ M, do đó:

$C''_{CrO_4^{2-}}.C'_{Sr^{2+}} < 1.7.10^{-4}.0,04 = 6,8.10^{-6} < K_{S(SrCrO_4)} = 10^{-4,65}$ → **không có kết tủa $SrCrO_4$ tách ra.**

Vậy hỗn hợp B thu được gồm kết tủa $BaCrO_4$; $Cr_2O_7^{2-}$dư; Sr^{2+}; H^+ tạo thành (K^+; Cl^-)

3. Đặt a là số gam CH_3COONa cần lấy. Để bắt đầu có kết tủa $SrCrO_4$ tách ra trong hỗn hợp B:

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{K_{s(SrCrO_4)}}{C'_{Sr^{2+}}} = \frac{10^{-4,65}}{0,04} = 5,6.10^{-4}$$. Đặt h = $[H^+]$

Theo định luật bảo toàn nồng độ: $C_{Cr_2O_7^{2-}} = [Cr_2O_7^{2-}] + 0,5.[HCrO_4^-] + 0,5.[CrO_4^{2-}]$

Kết hợp với (2) và (3) ta có: $C_{Cr_2O_7^{2-}} = \frac{[CrO_4^{2-}]^2.h^2}{K_2} + 0,5.\frac{[CrO_4^{2-}].h}{K_a} + 0,5.[CrO_4^{2-}]$ (5)

Thay $[CrO_4^{2-}] = 5,6.10^{-4}$M vào (5):

$$0,38 = (5,6.10^{-4})^2.10^{14,64}.h^2 + 0,5.5,6.10^{-4}.10^{6,5}.h + 0,5.5,6.10^{-4}$$

→ $[H^+] = h = 4,955.10^{-5} = 10^{-4,3}$ → pH = 4,3

Khi cho CH_3COO^- ($C = \frac{1000.a}{82.20} = \frac{25.a}{41}$) vào hỗn hợp B, sẽ có phản ứng trung hòa với H^+ sinh ra từ (4):

Tại pH = 4,3: $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COO^-]+[CH_3COOH]} = \frac{10^{-4,76}}{10^{-4,76}+10^{-4,3}} \approx 0,257 = 25,7\%$

→ sau khi trung hòa, dư CH_3COO^-:

CH_3COO^-	+	H^+	→	CH_3COOH
$\frac{25.a}{41}$ - 0,04		-		0,04

Cũng tại pH = 4,3:

$$\frac{[C_6H_5COO^-]}{[C_6H_5COO^-]+[C_6H_5COOH]} = \frac{10^{-4,2}}{10^{-4,2}+10^{-4,3}} \approx 0,557 = 55,7\%$$

→ chứng tỏ lượng dư CH_3COO^- đã có phản ứng với C_6H_5COOH, tạo thành $C_6H_5COO^-$ theo phản ứng sau, với $[C_6H_5COO^-] = 0,02.\frac{10^{-4,2}}{10^{-4,2}+10^{-4,3}} \approx 0,011$ M:

	CH_3COO^-	+	C_6H_5COOH	⇌	CH_3COOH	+	$C_6H_5COO^-$	$K = 10^{0,56}$
C	$\frac{25.a}{41}$ - 0,04				0,04			
[ ]	$\frac{25.a}{41}$ - 0,04 – 0,011		0,02 – 0,011		0,04 + 0,011		0,011	

→ **a = 0,1118 (gam)**

4. Để $BaCrO_4$ kết tủa hoàn toàn:

$$[Ba^{2+}] \le 10^{-6}\text{ M} \rightarrow [CrO_4^{2-}] \ge \frac{K_{s(BaCrO_4)}}{10^{-6}} = \frac{10^{-9,93}}{10^{-6}} = 10^{-3,93} = 1,175.10^{-4}\text{ M}$$

Và không có kết tủa $SrCrO_4$ tách ra:

$$[CrO_4^{2-}] \le \frac{K_{s(SrCrO_4)}}{C'_{Sr^{2+}}} = \frac{10^{-4,65}}{0,04} = 5,6.10^{-4}\text{ M}$$

Vậy điều kiện để có thể tách hoàn toàn ion Ba^{2+} ra khỏi ion Sr^{2+} bằng $K_2Cr_2O_7$ 0,4 M là:

$$1{,}175.10^{-4}\ M \le [CrO_4^{2-}] < 5{,}6.10^{-4}\ M$$

Thay $[CrO_4^{2-}]_1 \ge 1{,}175.10^{-4}$ M vào (5) chúng ta tính được $[H^+]_1 = h_1 \le 10^{-3,61}$.

Tương tự thay $[CrO_4^{2-}]_2 < 5{,}6.10^{-4}$ M vào (5) $\rightarrow [H^+]_2 = h_2 > 10^{-4,3}$

Vậy cần phải khống chế khu vực 3,61 ≤ pH < 4,3 để có thể tách hoàn toàn ion Ba^{2+} ra khỏi ion Sr^{2+} bằng $K_2Cr_2O_7$

(Có thể tính $C'_{CrO_4^{2-}}$ *trong ý* **2.** *và tính* $[H^+]$, pH *trong ý* **3.** *và ý* **4.** *theo định luật tác dụng khối lượng áp dụng cho cân bằng(2))*

---------- HẾT ----------

(*Nếu thí sinh làm theo cách khác mà đúng, vẫn cho đủ điểm theo biểu điểm*)