BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO **KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT NĂM 2015**

HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC

Môn: **HOÁ HỌC**

Ngày thi thứ nhất: **08/01/2015**

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

Câu I (*3,0 điểm*)

1. Cho chất $N{\equiv}SF_3$ lỏng tác dụng với $[XeF][AsF_6]$, thu được sản phẩm là $[F_3SN\text{-}XeF][AsF_6]$ (**1**). Ở trạng thái rắn, khi bị đun nóng, (**1**) chuyển thành $[F_4SN\text{-}Xe][AsF_6]$ (**2**). Phản ứng của (**2**) với HF, thu được sản phẩm $[F_5SN(H)\text{-}Xe][AsF_6]$ (**3**), $[F_4SNH_2][AsF_6]$ (**4**) và XeF_2.

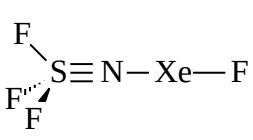
a) Sử dụng mô hình sự đẩy của các cặp electron hóa trị (VSEPR), đề xuất cấu trúc của anion $[AsF_6]^-$, cation trong các hợp chất (**1**), (**2**), (**3**), (**4**) và cho biết (có giải thích) cation nào có liên kết giữa S và N ngắn nhất, dài nhất.

b) Cho biết trạng thái lai hóa của nguyên tử lưu huỳnh trong các hợp chất (**1**), (**2**), (**3**) và (**4**).

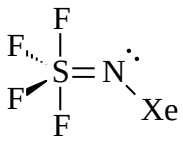
2. Sử dụng thuyết obitan phân tử (thuyết MO) để giải thích tại sao năng lượng ion hóa thứ nhất của phân tử nitơ (1501 $kJ{\cdot}mol^{-1}$) lớn hơn năng lượng ion hóa thứ nhất của nguyên tử nitơ (1402 $kJ{\cdot}mol^{-1}$).

Hướng dẫn chấm

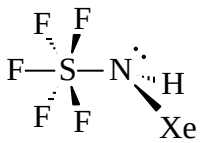
1. a) Cấu trúc của các cation và anion trong các hợp chất:



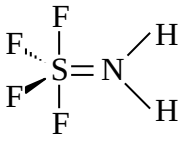
1



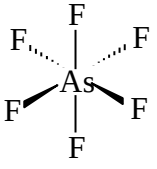
2



3



4

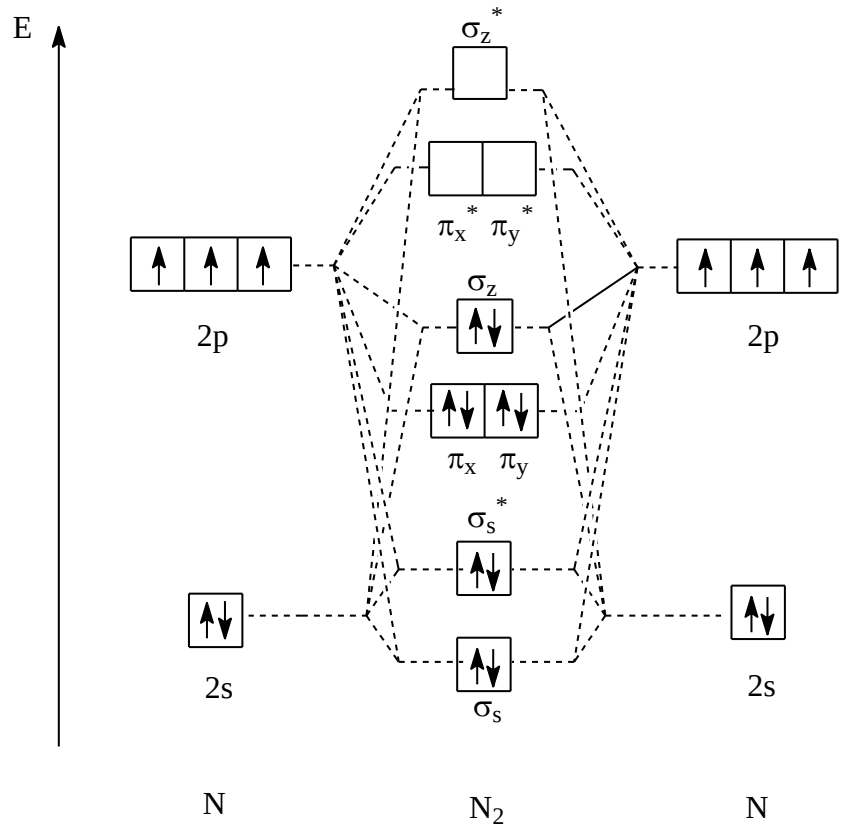


5

Ở hợp chất (**1**), liên kết giữa S và N là liên kết ba. Ở hợp chất (**2**) và (**4**), liên kết giữa S và N là liên kết đôi. Ở hợp chất **(3)**, liên kết giữa S và N là liên kết đơn. Vì vậy, liên kết giữa S và N trong (**1**) ngắn nhất; liên kết giữa S và N trong (**3**) dài nhất.

b) Trạng thái lai hóa của lưu huỳnh trong hợp chất **(1)**: sp^3; trong **(2)**, **(4)**: sp^3d; trong **(3)**: sp^3d^2.

2. Giản đồ MO của phân tử N_2 có dạng như sau:



Năng lượng ion hóa thứ nhất của phân tử nitơ tương ứng với quá trình: $N_2 \rightarrow N_2^+ + e$. Quá trình này tương ứng với quá trình tách 1 electron ở MO σ_z ra xa phân tử N_2 vô cùng.

Năng lượng ion hóa thứ nhất của nguyên tử nitơ tương ứng với quá trình: $N \rightarrow N^+ + e$. Quá trình này tương ứng với quá trình tách 1 electron ở một AO 2p ra xa nguyên tử N vô cùng.

Từ giản đồ MO dễ thấy, năng lượng của obitan σ_z (trong phân tử N_2) thấp hơn năng lượng của obitan 2p (trong nguyên tử N), nên electron ở obitan σ_z khó tách hơn electron ở obitan 2p. Do đó, năng lượng ion hóa phân tử N_2 (1501 $kJ \cdot mol^{-1}$) lớn hơn năng lượng ion hóa nguyên tử N (1402 $kJ \cdot mol^{-1}$).

Câu II (*4,0 điểm*)

Đốt cháy hoàn toàn 3,6 gam hợp chất hữu cơ **X** ở thể khí bằng một lượng dư oxi trong một bom nhiệt lượng kế. Ban đầu, nhiệt lượng kế chứa 600 gam nước, ở 25°C. Sau phản ứng, nhiệt độ của hệ là 28°C; có 11 gam CO_2(k) và 5,4 gam H_2O(l) được tạo thành. Giả thiết, lượng nhiệt bị hấp thụ bởi oxi dư và các sản phẩm phản ứng là không đáng kể.

1. Xác định công thức phân tử của **X.**

2. Xác định nhiệt dung của nhiệt lượng kế (không bao gồm 600 gam nước).

3. Xác định nhiệt sinh tiêu chuẩn $(\Delta H^0_{s,298})$ của **X.**

Cho biết:

$\Delta H^0_{s,298}$ của CO_2(k) và H_2O(l) lần lượt là -393,51 và -285,83 $kJ \cdot mol^{-1}$;

Nhiệt dung riêng của nước là 4,184 $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$;

Biến thiên nội năng của phản ứng đốt cháy 1 mol **X** ở 25°C, ΔU^0_{298} = -2070,00 $kJ \cdot mol^{-1}$.

Hướng dẫn chấm

1. $m_X = 3,6$ g; $n_{CO_2} = 0,25$ (mol); $n_{H_2O} = 0,3$ (mol)

$\Rightarrow m_H + m_C = m_X \Rightarrow$ **X** là hiđrocacbon $\Rightarrow n_C : n_H = 5 : 12$

Vậy công thức phân tử của hợp chất hữu cơ **X** là C_5H_{12}.

2. Nhiệt dung của nhiệt lượng kế:

$\Delta U^0 = Q_V \Rightarrow Q_{p/u}$ = -2070,00.3,6/72 = -103,5 (kJ) = -103500 (J)

$= -\int_{T_1}^{T_2} C_{hệ} dT$ = -$C_{hệ}$ (T_2 –T_1)

$\Rightarrow$ $C_{hệ} = \frac{103500}{3} = 34500\,(J \cdot K^{-1})$

= $C_{nước}$ + $C_{\text{nhiệt lượng kế}}$

$\Rightarrow$ $C_{\text{nhiệt lượng kế}}$ = 34500 – 4,184.600 = 31989,6 ($J \cdot K^{-1}$)

3. Nhiệt sinh tiêu chuẩn của A:

$C_5H_{12}(k) + 8O_2(k) \xrightarrow{t^0} 5CO_2(k) + 6H_2O(l)$

$\Delta H^0_{p/u298} = \Delta U^0_{298} + \Delta nRT$

= -2070.10^3 + (5-9).8,314.298

= -2079910,288 ($J \cdot mol^{-1}$)

= -2079,910 ($kJ \cdot mol^{-1}$)

$\Rightarrow \Delta H^0_{s,298}$ của A = 5. (-393,51) + 6.(-285,83) – (-2079,910) = -1602,62 ($kJ \cdot mol^{-1}$)

Câu III (*4,0 điểm*)

Trong môi trường axit, I^- bị oxi hóa bởi BrO_3^- theo phản ứng:

$$9I^- + BrO_3^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_3^- + Br^- + 3H_2O \qquad (I)$$

1. Thực nghiệm cho biết, ở một nhiệt độ xác định, biểu thức tốc độ của phản ứng có dạng:

$$v = -\frac{d[BrO_3^-]}{dt} = k[H^+]^2[BrO_3^-][I^-] \qquad (II)$$

với *k* là hằng số tốc độ của phản ứng.

a) Cho biết bậc của phản ứng (I). Bậc của phản ứng bằng bao nhiêu nếu phản ứng được thực hiện trong dung dịch đệm có pH = 3?

b) Nếu thực hiện phản ứng trong dung dịch đệm có pH < 7 thì năng lượng hoạt hóa của phản ứng có thay đổi không? Tại sao?

2. Cơ chế của phản ứng (I) được đề nghị như sau:

$BrO_3^- + 2H^+ \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} H_2BrO_3^+$ (1) (nhanh, cân bằng)

$H_2BrO_3^+ + I^- \xrightarrow{k_2} IBrO_2 + H_2O$ (2) (chậm)

$IBrO_2 + I^- \xrightarrow{k_3} I_2 + BrO_2^-$ (3) (nhanh)

$BrO_2^- + 2I^- + 2H^+ \xrightarrow{k_4} I_2 + BrO^- + H_2O$ (4) (nhanh)

$BrO^- + 2I^- + 2H^+ \xrightarrow{k_5} I_2 + Br^- + H_2O$ (5) (nhanh)

$I_2 + I^- \underset{k_{-6}}{\overset{k_6}{\rightleftarrows}} I_3^-$ (6) (cân bằng)

a) Có thể áp dụng nguyên lí nồng độ dừng cho các tiểu phân trung gian $H_2BrO_3^+$ và $IBrO_2$ được không? Tại sao?

b) Chứng minh rằng cơ chế này phù hợp với biểu thức tốc độ (II) ở trên, từ đó tìm biểu thức của *k*.

Hướng dẫn chấm

1. a) Từ biểu thức: $v = -\frac{d[BrO_3^-]}{dt} = k[H^+]^2[BrO_3^-][I^-]$

Suy ra bậc của phản ứng: n = 2 + 1 + 1 = 4.

Trong dung dịch đệm có pH = 3 $\rightarrow$ $[H^+] = 10^{-3}$ M

Khi đó $v = -\frac{d[BrO_3^-]}{dt} = k[H^+]^2[BrO_3^-][I^-] = k[10^{-3}]^2[BrO_3^-][I^-] = 10^{-6}k[BrO_3^-][I^-] = k'[BrO_3^-][I^-]$

Suy ra phản ứng có bậc n’ = 1 + 1 = 2.

b) Ta có: $k'_{T_1} = 10^{-6} k_{T_1} = A.\exp(\frac{-E_a}{RT_1})$

$k'_{T_2} = 10^{-6} k_{T_2} = A.\exp(\frac{-E_a}{RT_2})$

$\rightarrow \frac{k'_{T_2}}{k'_{T_1}} = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \exp\left(-\frac{E_a}{R}(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})\right)$

→ Việc thực hiện ở pH = 3 không ảnh hưởng đến năng lượng hoạt hóa, E_a, của phản ứng.

Hoặc học sinh có thể giải thích theo cách khác như sau:

Việc thực hiện phản ứng trong dung dịch đệm ở pH = 3, nghĩa là $[H^+]$ được giữ không đổi, hoàn toàn không ảnh hưởng đến bản chất của phản ứng, do đó, năng lượng hoạt hóa E_a của phản ứng không thay đổi.

2. a) $H_2BrO_3^+$ được tạo ra ở giai đoạn nhanh (1) và bị tiêu thụ ở giai đoạn chậm nên không thể áp dụng nguyên lí nồng độ dừng cho tiểu phân này được.

$IBrO_2$ được tạo ra ở giai đoạn chậm (2) và bị tiêu thụ ở giai đoạn nhanh (3) nên có thể áp dụng nguyên lí nồng độ dừng đối với tiểu phân này.

b) Phương trình phản ứng:

$$9I^- + BrO_3^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_3^- + Br^- + 3H_2O$$

$$v_{p.u} = -\frac{d[BrO_3^-]}{dt} = -\frac{1}{9}\frac{d[I^-]}{dt} = k[H^+]^2[BrO_3^-][I^-] \qquad \text{(a)}$$

Giai đoạn chậm quyết định tốc độ phản ứng:

$$H_2BrO_3^+ + I^- \xrightarrow{k_2} IBrO_2 + H_2O$$

$$v_2 = -\frac{d[H_2BrO_3^+]}{dt} = -\frac{d[I^-]}{dt} = k_2[H_2BrO_3^+][I^-] \qquad \text{(b)}$$

Giai đoạn (1) là nhanh và cân bằng nên: $k_1[BrO_3^-][H^+]^2 = k_{-1}[H_2BrO_3^+]$

$$\Rightarrow [H_2BrO_3^+] = \frac{k_1}{k_{-1}}[BrO_3^-][H^+]^2 \qquad (*)$$

Thay (*) vào (b), ta được:

$$v_2 = k_2[H_2BrO_3^+][I^-] = \frac{k_1k_2}{k_{-1}}[H^+]^2[BrO_3^-][I^-]$$

So sánh (a) và (b) dễ thấy

$$v_{p.u} = \frac{1}{9}v_2 = \frac{k_1k_2}{9k_{-1}}[H^+]^2[BrO_3^-][I^-]$$

Vậy:

$$k = \frac{k_1k_2}{9k_{-1}}$$

Vậy cơ chế được đề nghị phù hợp với quy luật động học thực nghiệm.

Câu IV (*5,0 điểm*)

1. Các kim loại nhóm IA như Li, Na, ... có hoạt tính hóa học cao. Một số hợp chất của chúng có ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực.

a) Viết các phương trình hóa học xảy ra khi đốt cháy từng kim loại Li, Na trong không khí.

b) Hiện nay, một số hợp chất chứa kim loại kiềm là các vật liệu tiềm năng cho pin nhiên liệu bởi khả năng lưu trữ hiđro cao, Li_3N là một trong những hợp chất như vậy. Một phân tử Li_3N có khả năng phản ứng với hai phân tử H_2 qua hai phản ứng theo sơ đồ sau:

$Li_3N + H_2 \rightarrow$ **A + B**

A + $H_2 \rightarrow$ **C + B**

Hoàn thành các phương trình hóa học và cho biết công thức phân tử các hợp chất **A** và **B.**

c) Một hợp chất khác với hàm lượng hiđro cao cũng thu hút nhiều sự quan tâm và nghiên cứu là NH_3BH_3. Tuy nhiên, một nhược điểm của hợp chất này là chỉ bắt đầu giải phóng hiđro ở nhiệt độ khá cao (khoảng 150^{o}C), không thích hợp cho các phản ứng trong pin nhiên liệu. Để khắc phục nhược điểm này, người ta cho NH_3BH_3 phản ứng với hợp chất **B** theo tỉ lệ mol 1 : 1, thu được một mol H_2 và một mol hợp chất mới **D.**

Viết phương trình hóa học tạo thành **D** trong phản ứng trên. Cho biết công thức cấu tạo của **D** và trạng thái lai hóa của các nguyên tử B, N trong hợp chất này.

d) Các tính toán lí thuyết và thực nghiệm đều chỉ ra rằng, hợp chất **D** có khả năng đề hiđro hóa ở nhiệt độ thấp hơn đáng kể so với NH_3BH_3 (khoảng 90^{o}C), nhờ có sự tham gia của Li trong hợp chất này.

Hãy đề xuất cơ chế hai bước cho sự giải phóng một phân tử H_2 từ một phân tử **D**.

2. Một loại quặng chỉ chứa MnO_2 và tạp chất trơ. Cân chính xác 0,5000 gam quặng trên rồi cho vào bình cầu có nhánh. Thêm từ từ vào bình này khoảng 50 mL dung dịch HCl đặc. Đun nóng đến khi mẫu quặng tan hết, chỉ còn lại tạp chất trơ. Hấp thụ hoàn toàn khí Cl_2 thoát ra bằng lượng dư dung dịch KI, thu được dung dịch **X**. Chuyển toàn bộ **X** vào bình định mức 250 mL, thêm nước cất đến vạch mức, lắc đều. Chuẩn độ 25,00 mL dung dịch này bằng dung dịch chuẩn $Na_2S_2O_3$ 0,05 M (chỉ thị hồ tinh bột) thì hết 22,50 mL.

a) Viết các phương trình hóa học xảy ra.

b) Tính hàm lượng % theo khối lượng của MnO_2 trong quặng trên.

Hướng dẫn chấm

1. a) Các phương trình phản ứng xảy ra khi đốt cháy Li và Na trong không khí:

- Phản ứng của Li và Na với O_2 :

$4Li + O_2 \xrightarrow{t^o} 2Li_2O$

$2Na + O_2 \xrightarrow{t^o} Na_2O_2$

$Na + O_2 \xrightarrow{t^o} NaO_2$

- Phản ứng của Li và Na với N_2:

$6Li + N_2 \xrightarrow{t^o} 2Li_3N$

$6Na + N_2 \xrightarrow{t^o} 2Na_3N$

Chú ý: học sinh chỉ cần viết phản ứng của Li và Na với O_2 và N_2 cũng cho tối đa điểm.

Bên cạnh các phản ứng chủ yếu trên, trên thực tế còn xảy ra một số phản ứng sau:

- Phản ứng của Li, Na, Li_2O, Na_2O_2, NaO_2 với H_2O.
- Phản ứng của LiOH, NaOH, Na_2O_2, NaO_2 với CO_2.

b) Hoàn thành các phản ứng trong sơ đồ:

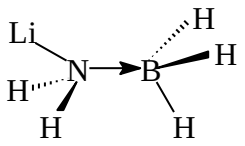
$$\underset{}{Li_3N} + H_2 \xrightarrow{t^o} \underset{\textbf{(A)}}{Li_2NH} + \underset{\textbf{(B)}}{LiH}$$

$$\underset{\textbf{(A)}}{Li_2NH} + H_2 \xrightarrow{t^o} \underset{\textbf{(C)}}{LiNH_2} + \underset{\textbf{(B)}}{LiH}$$

c) Phương trình phản ứng tạo thành **D**:

$$\underset{\textbf{(B)}}{LiH} + NH_3BH_3 \xrightarrow{t^o} \underset{\textbf{(D)}}{LiNH_2BH_3} + H_2$$

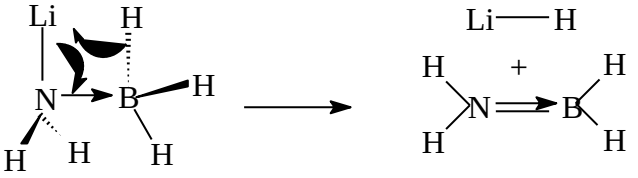
Công thức cấu tạo của hợp chất **D**:



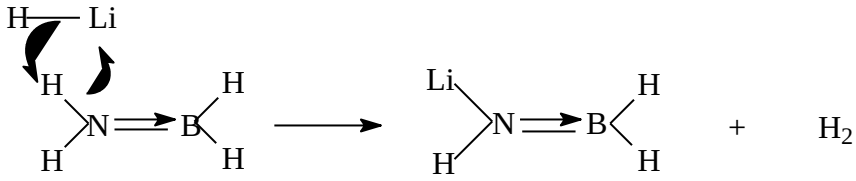
Các nguyên tử B và N đều ở trạng thái lai hóa sp^3.

d) Cơ chế hai bước cho sự giải phóng 1 phân tử H_2 từ 1 phân tử **D**:

Bước 1:



Bước 2:



2. a) Khử MnO_2 bằng lượng dư dung dịch HCl nóng:

$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

Toàn bộ lượng Cl_2 thoát ra được hấp thụ vào dung dịch KI dư :

$$Cl_2 + 3KI \rightarrow KI_3 + 2KCl$$

Chuẩn độ lượng KI_3 bằng dung dịch chuẩn $Na_2S_2O_3$:

$$KI_3 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI + KI$$

Chú ý : Nếu học sinh viết các phương trình ion đúng vẫn cho đủ điểm.

b) Hàm lượng phần trăm về khối lượng MnO_2 trong quặng

Từ các phản ứng trên ta có:

$$n_{MnO_2} = n_{Cl_2} = n_{I_2} = \frac{1}{2} n_{Na_2S_2O_3}$$

Số mol $Na_2S_2O_3$ tiêu tốn để chuẩn độ 25,00 mL dung dịch X:

$$n_{Na_2S_2O_3} = \frac{22,50.0,05}{1000} = 1,125.10^{-3}(mol)$$

Số mol I_2 (dạng I_3^-) có trong 250,0 mL dung dịch X:

$$n_{I_2} = \frac{1,125.10^{-3}.10}{2} = 5,625.10^{-3}(mol)$$

Số mol MnO_2 = Số mol I_2 (theo phương trình phản ứng) = $5,625.10^{-3}$ *(mol)*

% Khối lượng MnO_2:

$$\%m_{MnO_2} = \frac{5,625.10^{-3}.(55+16.2)}{0,5000} = 97,88\%$$

Câu V (*4,0 điểm*)

Một trong những thuốc thử đặc trưng để tìm ion Pb^{2+} (trong dung dịch) là Na_2CrO_4. Cho biết, kết tủa $PbCrO_4$ màu vàng, tan được trong dung dịch NaOH dư; trong khi đó, kết tủa PbS màu đen, không tan được trong dung dịch NaOH.

Thêm từ từ 0,05 mol $Pb(NO_3)_2$ vào 1,0 L dung dịch **X** gồm 0,02 mol Na_2S và 0,03 mol Na_2CrO_4, thu được hỗn hợp **Y** gồm phần kết tủa và phần dung dịch (coi thể tích không thay đổi khi thêm $Pb(NO_3)_2$ vào dung dịch **X**).

1. Tính pH của dung dịch **X**.

2. Bằng lập luận và đánh giá hợp lí, chứng tỏ rằng, pH phần dung dịch của **Y** xấp xỉ bằng 7,0.

3. Tính [$Cr_2O_7^{2-}$] và [Pb^{2+}] trong phần dung dịch của **Y**.

4. Trình bày cách thiết lập sơ đồ pin được ghép bởi điện cực chì (Pb) nhúng trong hỗn hợp **Y** và điện cực hiđro tiêu chuẩn.

Cho biết:

$pK_{a1(H_2S)} = 7,02$; $pK_{a2(H_2S)} = 12,90$; $pK_{a(HCrO_4^-)} = 6,50$; $E^0_{Pb^{2+}/Pb} = -0,126$ V

$pK_{s(PbS)} = 26,60$; $pK_{s(PbCrO_4)} = 13,70$; $pK_{s(Pb(OH)_2)} = 14,90$

$2\,CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$ $\qquad K = 3,13.10^{14}$

$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + H^+$ $\qquad \lg {}^*\beta_1 = \lg {}^*\beta_{Pb(OH)^+} = -7,80$

$Pb^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)_{2(dd)} + 2H^+$ $\qquad \lg {}^*\beta_2 = \lg {}^*\beta_{Pb(OH)_2} = -17,20$

$Pb^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)_3^- + 3H^+$ $\qquad \lg {}^*\beta_3 = \lg {}^*\beta_{Pb(OH)_3^-} = -28,00$

(với $pK_a = -\lg K_a$; $pK_s = -\lg K_s$; ở 25°C: $\frac{2,303RT}{F} = 0,0592$ V)

Hướng dẫn chấm

1. Các quá trình xảy ra trong dung dịch **X**:

$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$ $\qquad K_{b1} = 10^{-1,1}$ $\qquad (1)$

$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$ $\qquad K_{b2} = 10^{-6,89}$ $\qquad (2)$

$CrO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCrO_4^- + OH^-$ $\qquad K_b = 10^{-7,50}$ $\qquad (3)$

Chú ý: K_b của (3) tính được từ pK_a của $HCrO_4^-$ và $K_w(H_2O)$.

$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$ $\qquad K_w = 10^{-14}$ $\qquad (4)$

So sánh các cân bằng (1), (2), (3) và (4) ta có:

$K_{b1}.\ C_{S^{2-}} >> K_{b2}.C_{HS^-} > K_b.\ C_{CrO_4^{2-}} >> K_w$ nên pH**x** được tính theo (1):

$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$ $\qquad K_{b1} = 10^{-1,1}$ $\qquad (1)$

[ ] $\quad 0,02 - x \qquad x \qquad x$

$\rightarrow [OH^-] = x = 0,0166$ (M) $\rightarrow$ pH = 12,22.

2.

$Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow PbS\downarrow$

0,05 $\quad$ 0,02

0,03 $\quad$ -

$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4\downarrow$

0,03 $\quad$ 0,03

- $\quad$ -

Trong hỗn hợp **Y**, phần kết tủa gồm PbS và $PbCrO_4$; phần dung dịch gồm Na^+ và NO_3^-. Từ cân bằng, ta có:

$2\,CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$ $\qquad K_1 = 3,13.10^{14}$

$2H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + 2OH^-$ $\qquad (K_W)^2 = 10^{-28}$

$\rightarrow 2\,CrO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 2OH^-$ $\qquad K_2 = 3,13.10^{-14}$

Vì $K_{S(PbCrO_4)} >> K_{S(PbS)}$ và vì ${}^*\beta_1 >> {}^*\beta_2 >> {}^*\beta_3$ nên trong hỗn hợp **Y** chủ yếu xảy ra các cân bằng:

$$PbCrO_4 \rightleftharpoons Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \qquad K_S = K_{S(PbCrO_4)} = 10^{-13,70} \quad (5)$$
$$S \qquad S \qquad \text{(với S là độ tan của } PbCrO_4 \text{ trong } \mathbf{Y})$$

$$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + H^+ \qquad {}^*\beta_1 = 10^{-7,80} \quad (6)$$

$$CrO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCrO_4^- + OH^- \qquad K_b = 10^{-7,50} \quad (7a)$$

$$2\,CrO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \qquad K_2 = 3,13.10^{-14} \quad (7b)$$

$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+ \qquad K_w = 10^{-14} \quad (8)$$

Vì $K_2 = 3,13.10^{-14}$ nhỏ, nên chấp nhận bỏ qua quá trình (7b).

So sánh các cân bằng (6), (7a) và (8) ta thấy:

$${}^*\beta_1 . S^0 = {}^*\beta_1 \sqrt{K_s} = 10^{-14,65} \approx K_b . S^0 = K_b . \sqrt{K_s} = 10^{-14,35} \approx K_W = 10^{-14}$$

(với S_0 là độ tan của $PbCrO_4$ trong nước không kể các quá trình (6), (7a) và (7b)), do đó, có thể coi khả năng cho, nhận proton của các cấu tử trong hỗn hợp **Y** gần như tương đương nhau, vì vậy $pH_{\mathbf{Y}} \approx 7,0$.

Chú ý:

Việc kiểm tra cho thấy ở pH = 7,0:

$$\frac{[Pb(OH)_{2(dd)}]}{[Pb^{2+}]} = \frac{{}^*\beta_2}{[H^+]^2} = \frac{10^{-17,2}}{10^{-14}} \ll 1; \frac{[Pb(OH)_3^-]}{[Pb^{2+}]} = \frac{{}^*\beta_3}{[H^+]^3} = \frac{10^{-28}}{10^{-21}} \ll 1$$

nghĩa là việc tính toán bỏ qua sự tạo phức $Pb(OH)_{2(dd)}$ và $Pb(OH)_3^-$ là hợp lý.

3. Tính $[Cr_2O_7^{2-}]$ và $[Pb^{2+}]$ trong phần dung dịch của **Y**:

Tại pH = 7,0 thì:

$$[Cr_2O_7^{2-}] = 3,13.10^{14}.[CrO_4^{2-}]^2.[H^+]^2 = 3,13.[CrO_4^{2-}]^2$$

Mặt khác: $[CrO_4^{2-}] + [HCrO_4^-] + 2[Cr_2O_7^{2-}] = S$

Giả sử $[Cr_2O_7^{2-}] << [CrO_4^{2-}]$ thì:

$$[CrO_4^{2-}](1 + K_a^{-1}.[H^+]) = S$$

$$\rightarrow \quad [CrO_4^{2-}] = \frac{S}{1 + K_a^{-1}.[H^+]} \qquad (a)$$

Lại có: $[Pb^{2+}] + [PbOH^+] = S$

$$\rightarrow \quad [Pb^{2+}] = \frac{S}{1 + {}^*\beta_1.[H^+]^{-1}} \qquad (b)$$

Từ (a) và (b)

$\rightarrow S = \sqrt{K_s.(1 + {}^*\beta_1.[H^+]^{-1}).(1 + K_a^{-1}.[H^+])}$, thay các giá trị hằng số vào thu được

$S = 1{,}74.10^{-7}$ (M)

Thay giá trị S vào (a) ta có:

$[CrO_4^{2-}] = 1{,}32.10^{-7}$ (M) $\rightarrow [Cr_2O_7^{2-}] = 3{,}13.[CrO_4^{2-}]^2 = 3{,}13.(1{,}32.10^{-7})^2 = 5{,}45.10^{-14}$ (M)

$[Cr_2O_7^{2-}] << [CrO_4^{2-}]$ (thỏa mãn giả thiết đặt ra ban đầu!)

Từ (b), ta có:

$[Pb^{2+}] = 1{,}51.10^{-7}$ (M)

4. Vì trong hỗn hợp **Y** quá trình phân li của $PbCrO_4$ là chủ yếu, nên:

$$E_{Pb} = E_{PbCrO_4/Pb,\ CrO_4^{2-}} = E_{Pb^{2+}/Pb} = E^0_{Pb^{2+}/Pb} + \frac{0,0592}{2}\lg[Pb^{2+}] = -0{,}328\ (V) < E^0_{2H^+/H_2} = 0{,}00\ (V)$$

do đó điện cực Pb là anot, điện cực hiđro tiêu chuẩn là catot. Vậy sơ đồ pin:

(-) **Pb | PbS, $PbCrO_4$ | Na^+ 0,1 M, NO_3^- 0,1 M || H^+ 1,0 M | H_2 (p = 1 bar) | Pt** (+)

Chú thích: Nếu học sinh ghi H_2 (p = 1 atm) vẫn cho đủ điểm.

---------- HẾT ----------