**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO**

**HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC**

*(Hướng dẫn gồm 23 trang)*

**KỲ THI CHỌN ĐỘI TUYỂN OLYMPIC NĂM 2021**

Môn: **HÓA HỌC**

Ngày thi thứ nhất: **01/4/2021**

## I. HƯỚNG DẪN CHUNG

1. Giám khảo chấm đúng như đáp án – thang điểm của Bộ Giáo dục và Đào tạo.
2. Nếu có câu nào, ý nào mà thí sinh có cách trả lời khác so với đáp án nhưng đúng thì vẫn cho điểm tối đa của câu đó, ý đó theo thang điểm.
3. Giám khảo không quy tròn điểm thành phần, điểm của từng câu và điểm của bài thi.

## II. ĐÁP ÁN – THANG ĐIỂM

**Các hằng số và phương trình**

Cho: H = 1; C = 12; N = 14; O = 16; S = 32; Cl = 35,5; K = 39; Ca = 40; V = 51; Co = 59; Sr = 88; I = 127; La = 139; $Z_B = 5$; $Z_C = 6$; $Z_N = 7$; $Z_O = 8$; $Z_P = 15$; $Z_V = 23$; $Z_{Co} = 27$; $Z_{Sr} = 38$; $Z_{La} = 57$.

Trong bài thi này, hoạt độ của các tiểu phân trong dung dịch nước được coi xấp xỉ bằng nồng độ tương ứng tính theo mol $L^{-1}$; chất khí, hơi được coi là khí lí tưởng.

| | |
|---|---|
| Hằng số Avogadro: | $N_A = 6{,}022\times10^{23}$ mol$^{-1}$ |
| Hằng số khí lí tưởng: | $R = 8{,}314$ J mol$^{-1}$ K$^{-1}$ |
| Số pi: | $\pi = 3{,}1416$ |
| Áp suất khí quyển: | $P_{atm} = 1$ atm $= 1{,}013$ bar $= 1{,}013\times10^5$ Pa |
| Không độ theo thang Celsius tương ứng: | 273 K |
| Hằng số Faraday: | $F = 96485$ C mol$^{-1}$ |
| Hằng số Planck: | $h = 6{,}626\times10^{-34}$ J s |
| Tốc độ ánh sáng trong chân không: | $c = 2{,}998\times10^8$ m s$^{-1}$ |
| Điện tích nguyên tố: | $e = 1{,}602\times10^{-19}$ C |
| Electron–volt: | 1 eV $= 1{,}602\times10^{-19}$ J |
| Liên hệ Planck–Einstein: | $E = h\nu = hc/\lambda$ |
| Phương trình khí lí tưởng: | $pV = nRT$ |
| Năng lượng tự do Gibbs: | $G = H - TS$<br>$\Delta_r G^\circ = -RT\ln K^\circ$<br>$\Delta_r G^\circ = -n\,F\,E_{pin}^\circ$<br>$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT\ln Q$ |
| Chỉ số phản ứng $Q$ cho một phản ứng $a$ A + $b$ B = $c$ C + $d$ D: | $Q = \dfrac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b}$ |
| Phương trình Henderson−Hasselbalch: | $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\dfrac{[\mathrm{A}^-]}{[\mathrm{HA}]}$ |
| Phương trình Nernst–Peterson: | $E = E^\circ - \dfrac{RT}{nF}\ln Q$<br>ở $T = 298$ K, $\dfrac{RT}{F}\ln 10 = 0{,}0592$ V |
| Kí hiệu thể của chất: | Thể rắn: *s*; thể lỏng: *l*; thể khí: *g*. |

Scanned with CamScanner

| Câu 1 (3,5 điểm) | Ý | 1.1.a | 1.1.b | 1.1.c | 1.2.a | 1.2.b | 1.2.c | Tổng |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Thang điểm | 2/4 | 2/4 | 3/4 | 1/4 | 3/4 | 3/4 | 3,5 |
| | Điểm chấm | | | | | | | |

**1.1.** Thí nghiệm giọt dầu Millikan để xác định điện tích của electron gồm các nội dung chính như sau: Giọt dầu rơi trong một thiết bị đặc biệt, đi ngang qua ống phóng electron gắn ở nửa trên hộp nên sẽ hấp thu electron, trở nên mang điện, điện tích tương đối của một số giọt dầu (theo hằng số $k$) được ghi lại cho trong bảng sau:

| | |
|---|---|
| Giọt (1) | $k$ |
| Giọt (2) | $(3/2)k$ |
| Giọt (3) | $(5/2)k$ |
| Giọt (4) | $3k$ |

**a)** Điện tích electron (theo $k$) là

**A.** $(1/2)k$. **B.** $k$. **C.** $(3/2)k$. **D.** $2k$.

Phương án chọn: **A.** ☐ **B.** ☐ **C.** ☐ **D.** ☐

Đáp án đúng là **A**.

**Giải thích:** Giả sử giọt dầu hấp thu $n$ electron ($n$ = 1, 2, 3,…), điện tích mỗi electron là $q$. Như vậy điện tích của giọt dầu là $nq$. Với giọt (1) và (2) có các phương trình:

$n_1q = k$; $n_2q = (3/2)k \Rightarrow \frac{n_2}{n_1} = \frac{3}{2}$.

Do $n_1$, $n_2$ phải là các số nguyên nhỏ nên $n_1 = 2$; $n_2 = 3$; do vậy điện tích của electron theo $k$ phải là $(1/2)k$ để tương ứng với giá trị điện tích giọt dầu 2e là $k$, giọt dầu 3e là $(3/2)k$. Kết quả này cùng phù hợp với giá trị điện tích của giọt dầu thứ (3) và thứ (4).

**b)** Giả sử các giọt dầu có khối lượng và kích thước như nhau. Dự đoán về mặt lí thuyết loại giọt dầu được bắt gặp nhiều nhất trong 4 loại giọt với điện tích đã cho.

Phương án chọn: Giọt (1) ☐ Giọt (2) ☐ Giọt (3) ☐ Giọt (4) ☐

Đáp án đúng là giọt (1).

**Giải thích**: Xác suất một giọt dầu hấp thu nhiều electron giảm khi số electron bị hấp thu tăng do giọt dầu đã hấp thu electron mang điện tích âm nên cản trở hấp thu electron tiếp theo.

**c)** Phát biểu nào sau đây là đúng?

**A**. Có thể áp dụng thí nghiệm giọt dầu để xác định điện tích của proton.

**B**. Không thể áp dụng thí nghiệm giọt dầu để xác định điện tích của proton.

**C**. Có thể áp dụng thí nghiệm giọt dầu để xác định điện tích của neutron.

**D**. Không thể áp dụng thí nghiệm giọt dầu để xác định điện tích của neutron.

Phương án chọn: **A.** ☐ **B.** ☐ **C.** ☐ **D.** ☐

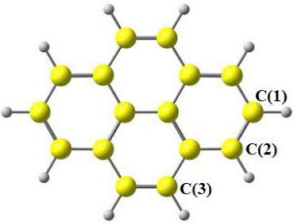
Phương án đúng là **B** và **D**.

Giải thích: Hạt p, n hoặc phá hủy giọt dầu hoặc không bị hấp thu bởi giọt dầu.



Scanned with CamScanner

**1.2**. Pyrene ($C_{16}H_{10}$) có cấu trúc như dưới đây:




**Hình 1.** Cấu trúc phân tử pyrene và đánh số nguyên tử carbon.

**a)** Chọn phương án đúng khi nói về tính thơm và số electron π liên hợp thơm của pyrene.

**A.** Là hydrocarbon thơm và 14 electron π.

**B.** Không phải là hydrocarbon thơm và 16 electron π.

**C.** Không phải là hydrocarbon thơm và 14 electron π.

**D.** Là hydrocarbon thơm và 16 electron π.

Phương án chọn: **A.** ☐ **B.** ☐ **C.** ☐ **D.** ☐

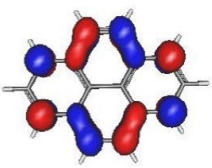
Phương án đúng là **A**.

Các electron π giải tỏa như mô tả ở vòng in đậm.

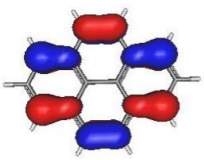



*Chú ý: học sinh chỉ cần chọn đúng, không cần vẽ, mô tả vị trí của các electron liên hợp thơm.*

**b**) Hai hình ảnh (A) và (B) trong **Hình 2** là HOMO (orbital bị chiếm có mức năng lượng cao nhất) và LUMO (orbital không bị chiếm có mức năng lượng thấp nhất) của pyrene. Hình ảnh nào là HOMO, hình ảnh nào là LUMO? Giải thích.



(A)



(B)

**Hình 2.** Hình ảnh của HOMO và LUMO.

Hình ảnh HOMO là ảnh **B**; Hình ảnh LUMO là ảnh **A**.

**Giải thích:** Hình ảnh MO (B) có số cặp AO xen phủ dương (làm giảm năng lượng) là 6 lớn hơn 4 ở MO hình (A), nên năng lượng MO (B) thấp hơn MO (A) ⇒ MO (B) là HOMO.



Scanned with CamScanner

**c)** Một phương pháp hóa học lượng tử được sử dụng để tính điện tích các nguyên tử trong pyrene trung hòa $C_{16}H_{10}$ và cation pyrene $C_{16}H_{10}^{+}$. Giá trị điện tích của một số nguyên tử carbon (được đánh số như **Hình 1**) và biến thiên điện tích $\Delta q = q^{+} - q^{0}$ (với $q^{+}$ và $q^{0}$ lần lượt là điện tích của cùng nguyên tử carbon nhưng ở cation và phân tử trung hòa) được cho trong bảng sau:

| Nguyên tử C | C(1) | C(2) | C(3) |
|---|---|---|---|
| Điện tích trong $C_{16}H_{10}$ | –0,142784 | –0,151711 | –0,149191 |
| Điện tích trong $C_{16}H_{10}^{+}$ | –0,180565 | –0,013391 | –0,080727 |
| $\Delta q$ | –0,037781 | +0,138320 | +0,068464 |

Sử dụng các dữ liệu trong bảng trên để so sánh khả năng phản ứng $S_E2(Ar)$ ở vị trí của ba nguyên tử carbon C(1), C(2) và C(3). Giá trị điện tích nguyên tử carbon ở phân tử trung hòa và $\Delta q$ có phù hợp với nhau khi sử dụng để giải thích phản ứng theo cơ chế $S_E2(Ar)$ hay không? Giải thích.

- So sánh khả năng phản ứng $S_E2(Ar)$ ở vị trí của ba nguyên tử carbon: C(2) > C(3) > C(1).

- Giải thích: Ban đầu $E^{+}$ sẽ ưu tiên tấn công vào vị trí giàu electron (Vị trí 2 > 3 > 1). Ở giai đoạn hình thành phức σ và sản phẩm cuối cùng, electron từ nguyên tử carbon chuyển sang $E^{+}$, kết quả $\Delta q$ cho thấy C(2) có khả năng cho nhiều electron nhất rồi đến C(3).

- Như vậy dự liệu về điện tích và biến thiên $\Delta q$ phù hợp với nhau.



Scanned with CamScanner

| Câu 2 (3,5 điểm) | Ý | 2.1.a | 2.1.b | 2.1.c | 2.2.a | 2.2.b | 2.2.c | Tổng |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Thang điểm | 2/4 | 3/4 | 2/4 | 2/4 | 3/4 | 2/4 | **3,5** |
| | Điểm chấm | | | | | | | |

**2.1.** Glucose và fructose là những đường đơn có công thức phân tử $C_6H_{12}O_6$. Sucrose là một đường đôi có công thức phân tử $C_{12}H_{22}O_{11}$. Khi đốt cháy hoàn toàn 0,3027 gam sucrose bởi một lượng vừa đủ không khí ở 298 K trong một nhiệt lượng kế có nhiệt dung $C$ = 641,0 J $K^{-1}$ thì nhiệt độ của cả hệ tăng thêm 7,893 K. Giả thiết bỏ qua lượng nhiệt bị hấp thụ bởi các khí và sản phẩm sau phản ứng.

**a)** Hãy xác định biến thiên năng lượng tự do Gibbs có thể thu được khi oxi hóa hoàn toàn 1,00 mol sucrose trong không khí ở điều kiện chuẩn.

*Cho biết:*

| | $CO_2(g)$ | $H_2O(l)$ | $O_2(g)$ | $C_{12}H_{22}O_{11}(s)$ | $CH_3CH(OH)COOH(l)$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $S^o_{298}$ (J $mol^{-1}$ $K^{-1}$) | 213,74 | 69,91 | 205,14 | 360,20 | 129,00 |
| $C_p$(J $mol^{-1}$ $K^{-1}$) | 37,11 | 75,00 | 29,30 | 425,00 | 106,30 |

$C_{12}H_{22}O_{11}(s) + 12O_2(g) \rightarrow 12CO_2(g) + 11H_2O(l)$

$Q_{v,chay} = C.\Delta T = C.\Delta T$

Nhiệt đẳng tích giải phóng ra khi đốt cháy hoàn toàn 1,00 mol sucrose là:

$$Q_{v,\text{chay}} = \frac{342\times641\times7,893}{0,3027} = 5716,28 \text{ kJ mol}^{-1} \Rightarrow \Delta U = -Q_{V,chay} = -5716,28 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Nhiệt đẳng áp khi 1 mol sucrose cháy:

$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$

Với $\Delta n = 0 \Rightarrow \Delta H = \Delta U = -5716,28$ kJ.$mol^{-1}$.

$\Delta G^o_{298} = \Delta H^o_{298} - T\Delta S^o_{298}$

$\Delta S^o_{298} = 11(S^o_{298})_{H_2O(l)} + 12(S^o_{298})_{CO_2(g)} - 12(S^o_{298})_{O_2(g)} - (S^o_{298})_{C_{12}H_{22}O_{11}(s)}$

$= 11\times69,91 + 12\times213,74 - 12\times205,14 - 360,20 = 512,01$ (J $K^{-1}$)

$\Rightarrow \quad \Delta G^o_{298} = -5716,28 - 298\times512,01\times10^{-3} = -5868,86$ (kJ $mol^{-1}$)

**b)** Từ phương trình Gibbs-Helmholtz $\frac{d}{dT}\left(\frac{G}{T}\right) = -\frac{H}{T^2}$, hãy rút ra biểu thức tính biến thiên năng lượng tự do Gibbs theo nhiệt độ. Từ biểu thức đó, hãy tính biến thiên năng lượng tự do Gibbs khi oxi hóa hoàn toàn 1,00 mol sucrose nhưng ở nhiệt độ 37 °C và áp suất 1 bar. Ý nghĩa nhiệt động của giá trị tính được này nếu quá trình oxi hóa đường xảy ra trong cơ thể người?

Học sinh có thể sử dụng thêm dữ liệu và kết quả ở ý **2.1.a**.

Từ biểu thức : $\Rightarrow \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)_P = -\frac{H}{T^2} \Rightarrow d(\frac{\Delta G}{T}) = -\Delta H\frac{dT}{T^2}$

$$\int_{\Delta G/T_1}^{\Delta G/T} d(\frac{\Delta G}{T}) = -\int_{T_1}^{T}\frac{\Delta H dT}{T^2} = -\int_{T_1}^{T}\frac{(\Delta H_{T1} + \int_{T_1}^{T}\Delta C_p dT)}{T^2}dT$$

Nếu $C_p$ không phụ thuộc nhiệt độ:



Scanned with CamScanner

$$\frac{\Delta G_T^o}{T}-\frac{\Delta G_{T_1}^o}{T_1}=\Delta H_{T_1}^o\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_1}\right)-\Delta C_P\int_{T_1}^{T}\frac{(T-T_1)dT}{T^2}\quad\Rightarrow\Delta G_T^o=\Delta H_{T_1}^o-T\Delta S_{T_1}^o-T\Delta C_P\int_{T_1}^{T}\frac{(T-T_1)dT}{T^2}$$

$$\Rightarrow\qquad\frac{\Delta G_T^o}{T}=\frac{\Delta G_{T_1}^o}{T_1}+\Delta H_{T_1}^o\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_1}\right)-\Delta C_P\left(\ln\frac{T}{T_1}-\left(1-\frac{T_1}{T}\right)\right)$$

$$\Rightarrow\qquad\Delta G_T^o=\frac{T}{T_1}\Delta G_{T_1}^o+\Delta H_{T_1}^o\left(1-\frac{T}{T_1}\right)-T\Delta C_P\left(\ln\frac{T}{T_1}-\left(1-\frac{T_1}{T}\right)\right)$$

$$\Delta C_P=(11\times75+12\times37{,}11-12\times29{,}3-425)=0{,}4937\ (\text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1})$$

$$\Delta G_{310}^o=\frac{310}{298}\times(-5868{,}86)+(-5716{,}28)\times\left(1-\frac{310}{298}\right)-310\times(0{,}4937)\left(\ln\frac{310}{298}-\left(1-\frac{298}{310}\right)\right)$$

$$=-5875{,}12\ (\text{kJ mol}^{-1}).$$

*Chú ý: Nếu học sinh sử dụng ngay phương trình* $\Delta G_T^o=\Delta H_T^o-T\Delta S_T^o$ *để tính thì không cho điểm.*

Biến thiên năng lượng tự do Gibbs này chính là lượng công không giãn nở tối đa có thể chuyển thành các dạng công khi cơ thể sống hoạt động.

**c)** Các tế bào sinh học (biological cells) trong cơ thể thường dư oxygen nên sucrose sẽ được oxi hóa hoàn toàn thành $CO_2$ và $H_2O$ (oxi hóa hiếu khí). Nhưng nếu thiếu oxygen (trường hợp hoạt động mạnh, cơ bắp tiêu tốn nhiều oxygen) thì một phân tử sucrose sẽ chuyển hóa thành 4 phân tử lactic acid ($CH_3CH(OH)COOH$) bởi quá trình phân cắt yếm khí trong nước.

Hãy so sánh biến thiên năng lượng Gibbs sản sinh từ quá oxi hóa đường hiếu khí so với quá trình chuyển hóa thành lactic acid trong cơ thể người. Giải thích bằng tính toán.

*Cho biết :*

| Chất | $CO_2(g)$ | $H_2O(l)$ | $O_2(g)$ | $CH_3CH(OH)COOH(l)$ |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta_f H_{298}^o$ (kJ mol$^{-1}$) | –393,51 | –285,83 | 0,00 | –675,00 |

(1) $C_{12}H_{22}O_{11}(s)\ +\ 12O_2(g)\ \rightarrow\ 12CO_2(g)\ +\ 11H_2O(l)\ \Delta H_{(1)}=-5716{,}28$ kJ mol$^{-1}$

Nhiệt hình thành của sucrose là:

$$(\Delta_f H_{298}^o)_{C_{12}H_{22}O_{11}}=12(\Delta_f H_{298}^o)_{CO_2(g)}+11(\Delta_f H_{298}^o)_{H_2O(l)}-12(\Delta_f H_{298}^o)_{O_2(g)}-\Delta H_{(1)}$$

$$=12\times(-393{,}51)+11\times(-285{,}83)-12\times(0{,}00)-(-5716{,}28)=-2149{,}97\ (\text{kJ mol}^{-1}).$$

(2) $C_{12}H_{22}O_{11}(s)\ +\ H_2O(l)\ \rightarrow\ 4CH_3CH(OH)COOH(l)$

$$\Delta H_{(2)}^o=4(\Delta_f H_{298}^o)_{4CH_3CH(OH)COOH(s)}-(\Delta_f H_{298}^o)_{C_{12}H_{22}O_{11}(s)}-(\Delta_f H_{298}^o)_{H_2O(l)}$$

$$=4\times(-675{,}00)-(-2149{,}97)\ -(-285{,}83)\ =-264{,}2\ (\text{kJ mol}^{-1})$$

$$\Delta S_{298}^o=4\times(S_{298}^o)_{CH_3CH(OH)COOH(l)}\ -(S_{298}^o)_{H_2O\ (l)}\ -(S_{298}^o)_{C_{12}H_{22}O_{11}(s)}$$

$$=4\times129{,}0-69{,}91-360{,}20=85{,}89\ (\text{J K}^{-1})$$

$$\Delta G_{298}^o=-264{,}2-298\times85{,}89\times10^{-3}=-289{,}79(\text{kJ mol}^{-1}).$$

$$\Delta C_P=(4\times106{,}3-1\times75{,}0-425)=-0{,}0748\ (\text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}).$$

Ở 310 K:

$$\Delta G_{310}^o=\frac{310}{298}\times(-289{,}79)+(-264{,}2)\times\left(1-\frac{310}{298}\right)-310\times(-0{,}0748)\times\left(\ln\frac{310}{298}-\left(1-\frac{298}{310}\right)\right)$$

$$\Rightarrow\qquad\Delta G_{310}^o=-290{,}80\ \text{kJ mol}^{-1}.$$



Scanned with CamScanner

Trong điều kiện thiếu oxygen (lao động quá mức) thì 1 mol đường sucrose chuyển thành lactic acid chỉ sinh ra một biến thiên năng lượng tự do Gibbs là -290,80 kJ. Năng lượng này thấp hơn rất nhiều so với năng lượng được sinh ra do quá trình chuyển hóa hoàn toàn thành $CO_2$ và $H_2O$.

**2.2.** Công thức Barometric biểu diễn sự phụ thuộc của áp suất khí quyển $P$ vào độ cao $h$ so với mực nước biển: $P(h) = P_o \times e^{\frac{-Mgh}{RT}}$.

$P_o$ là áp suất khí quyển ở độ cao ngang mực nước biển ($P_o$ = 1,013 bar); $T$ là nhiệt độ khí quyển ($T$ = 20 °C); $g$ là gia tốc trọng trường ($g$ = 9,81 m $s^{-2}$); $M$ là khối lượng mol trung bình của không khí ($M$ = 29 g $mol^{-1}$).

Phương trình Clausius-Clapeyron ở dạng gần đúng:

$$\ln\frac{P_{T_2}}{P_{T_1}} = -\frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Biểu diễn sự phụ thuộc của áp suất hơi bão hòa $P_T$ vào nhiệt độ $T$ ở trạng thái cân bằng giữa hai pha của một chất lỏng nguyên chất.

Trong đó $\Delta H_{vap}$ là nhiệt hóa hơi của chất lỏng và giả thiết là không phụ thuộc vào nhiệt độ.

**a)** Chất lỏng nguyên chất sôi khi áp suất hơi bão hòa của nó bằng với áp suất khí quyển. Hãy kết hợp công thức Barometric với phương trình Clausius-Clapeyron để đưa ra phương trình liên hệ giữa nhiệt độ sôi của một chất lỏng phụ thuộc vào độ cao. Từ đó xác định nhiệt độ sôi của nước ở độ cao 3200 m so với mực nước biển.

Cho rằng: Ở độ cao ngang bằng mực nước biển nước sôi ở nhiệt độ 100 °C; nhiệt hóa hơi của nước lỏng là $\Delta H_{vap} = 40{,}70\times10^3$ J $mol^{-1}$.

Vì chất lỏng sôi khi áp suất hơi bão hòa của nó bằng với áp suất bên ngoài, nên ở độ cao ngang mực nước biển nhiệt độ sôi $T^*_s$ tương ứng với $P^*$ = 1,013 bar. Ở áp suất $P_T$ nhiệt độ sôi là $T_s$. Mối liên hệ $P(T)$ theo phương trình Clausius-Claperon:

$$P_{T_s} = P^* \times e^{\frac{-\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_S^*}\right)}$$

Mặt khác theo Barometric, sự phụ thuộc của áp suất theo độ cao $h$: $P(h) = P_o \times e^{\frac{-Mgh}{RT}}$

Bởi thế, ở độ cao $h$, nếu một chất lỏng sôi ở nhiệt độ $T_h$ thì áp suất $P_{Ts}$ sẽ tương ứng bằng $P(h)$.

$\Rightarrow$ $P(T) = P(h)$ và $T_s = T_h$, vì $P_o = P^*$

$$\Rightarrow e^{\frac{-Mgh}{RT}} = e^{\frac{-\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_h} - \frac{1}{T_S^*}\right)}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T_h} - \frac{1}{T_S^*} = \frac{Mgh}{T\times\Delta H_{vap}} \Rightarrow \frac{1}{T_h} = \frac{1}{T_S^*} + \frac{Mgh}{T\times\Delta H_{vap}}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T_h} - \frac{1}{T_S^*} = \frac{Mgh}{T\Delta H_{vap}} \Rightarrow \frac{1}{T_h} = \frac{1}{T_S^*} + \frac{Mgh}{T\Delta H_{vap}}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T_h} = \frac{1}{373} + \frac{29\times10^{-3}(\text{kg mol}^{-1})\times9{,}81(\text{m s}^{-2})\times3200(\text{m})}{293(\text{K})\times40{,}7.10^3(\text{J mol}^{-1})}$$

$\Rightarrow$ $T_h$ = 362,6 K (89,6 °C)

**Vậy ở độ cao 3200 m thì nước sôi ở nhiệt độ <u>362,6 K hay 89,6°C</u>.**



Scanned with CamScanner

**b)** Thí nghiệm sau được thực hiện ở độ cao ngang bằng mực nước biển: Cho 1,50 mol nước lỏng vào trong một xy-lanh cách nhiệt chứa 0,10 mol không khí khô, ngăn cách với khí quyển bên ngoài bằng một pit-tông khối lượng không đáng kể và không truyền nhiệt. Cung cấp nhiệt cho xy-lanh cho tới khi nhiệt độ của toàn bộ hệ bên trong xy-lanh là 89,6 °C và pit-tông dịch chuyển không ma sát cho tới khi dừng lại. Nhiệt độ toàn bộ hệ bên trong xy-lanh luôn được giữ cố định ở 89,6 °C. Coi thể tích nước lỏng không đáng kể so với thể tích khí bên trong xy-lanh; các khí xử sự như khí lý tưởng; bỏ qua sự tan của không khí vào nước.
Hãy xác định lượng nước lỏng trong xy-lanh ở điều kiện này.

Giả sử số mol hơi nước < 1,50 mol, có cân bằng giữa 2 pha lỏng – hơi.
Ở 89,6°C, khi nước đạt cân bằng lỏng – hơi:

$$\ln\frac{p_{373}}{p_{362,6}} = \frac{\Delta H_{hh}}{R}\left(\frac{1}{362,6} - \frac{1}{373}\right)$$

$$\Rightarrow \quad p_{362,6} = \frac{P_{373}}{e^{\frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{362,6} - \frac{1}{373}\right)}} = \frac{1,013}{e^{\frac{40,70\times10^3}{8,314}\left(\frac{1}{362,6} - \frac{1}{373}\right)}} = 0,695 \text{ (bar)}.$$

**Áp suất hơi nước bão hòa ở ở 89,6 °C là: <u>0,695 bar.</u>**
⇒ Áp suất riêng phần của không khí trong bình là $P$(kk) = 1,013 – 0,695 = 0,318 (bar).
Ở điều kiện nhiệt độ và thể tích không đổi thì:

$$\frac{p_{H_2O}}{p_{kk}} = \frac{n_{H_2O(g)}}{n_{kk}} \Rightarrow n_{H_2O(g)} = n_{kk}.\frac{p_{H_2O}}{p_{kk}} = 0,10.\frac{0,695}{0,318} = 0,2185 \text{ (mol)} < 1,50 \text{ (mol)}. \text{ (Giả sử là hợp lí).}$$

**Số mol nước lỏng còn lại trong cốc bên trong bình là <u>1,281 (mol).</u>**

**c)** Sự sống chỉ tồn tại và phát triển ở những nơi có nước lỏng. Thực tế cho thấy, dưới những lớp băng dày hàng nghìn mét thì vẫn có nước lỏng, sinh vật biển vẫn tồn tại và phát triển. Bài toán sau đây sẽ giải thích điều đó.
Phương trình Clausius-Clapeyron cho cân bằng của nước ở thể rắn và nước ở thể lỏng:

$$H_2O(s) \rightleftarrows H_2O(l); \quad \frac{dP}{dT_{fus}} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}\Delta V}$$

Biết rằng ở áp suất khí quyển nước đá nóng chảy ở 0 °C.
*Cho biết*: $\Delta H_{fus} = 6,01$ kJ mol$^{-1}$ (là nhiệt nóng chảy của nước đá và giả thiết không phụ thuộc vào nhiệt độ).
Hãy tính nhiệt độ nóng chảy của nước ở ngay dưới một khối băng dày 5000 m. Nêu ý nghĩa của giá trị tính được. Giả sử rằng ở điều kiện này khối lượng riêng của nước ở thể lỏng và ở thể rắn lần lượt là 0,998 g cm$^{-3}$ và 0,915 g cm$^{-3}$.

Tính áp suất ở độ sâu 5000 m được tạo bởi khối băng:

$$P = \frac{F}{A} = h\rho g = 5000 \text{ (m)} \times 0,915\times10^3 (\text{kg m}^{-3}) \times 9,8 (\text{m s}^{-2}) = 448,35\times10^5 \text{ Pa} = 448,35 \text{ bar}.$$

$$\frac{dP}{dT_{fus}} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus}\Delta V} \Rightarrow \ln\frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta V\left(P_2 - P_1\right)}{\Delta H_{fus}} = \frac{M\left(P_2 - P_1\right)}{\Delta H_{fus}}\left(\frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s}\right)$$



Scanned with CamScanner

$$\ln\frac{T_2}{T_1}=\frac{M\times\Delta P}{\Delta H_{fus}}\times\left(\frac{1}{\rho(l)}-\frac{1}{\rho(s)}\right)=$$

$$=\frac{18\times10^{-3}\,\text{kg mol}^{-1}\left(448,35\times10^5\,\text{Pa}-1,013\times10^5\,\text{Pa}\right)}{6,01\times10^3\,\text{J mol}^{-1}}\times\left(\frac{1}{0,998\times10^3}-\frac{1}{0,915\times10^3}\right)\text{m}^3\,\text{kg}^{-1}=-0,01217$$

$$\frac{T_2}{T_1}=e^{-0,01217}=0,987\Rightarrow T_2=269,7\text{ K}.$$

$T_{fus}$ (5000 m) = -3,3 °C.

**Ý nghĩa:** ở sâu dưới những khối băng dày, do áp suất lớn, nước sẽ nóng chảy ở nhiệt độ âm hơn so với ở trên bề mặt, nơi mà áp suất chỉ 1,013 bar.

Chú ý: nếu thí sinh tính theo công thức

$$\frac{\Delta P}{\Delta T}=\frac{\Delta H_{fus}}{T\Delta V}$$

Mà không có lý luận đúng tại sao có thể dùng được công thức này thì không cho điểm.



Scanned with CamScanner

| Câu 3 (3,0 điểm) | Ý | 3.1.a | 3.1.b | 3.1.c | 3.2.a | 3.2.b | 3.2.c | Tổng |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Thang điểm | 1/4 | 2/4 | 3/4 | 2/4 | 2/4 | 2/4 | **3,0** |
| | Điểm chấm | | | | | | | |

**3.1.** Sự hấp phụ của một chất khí hoặc chất lỏng trên bề mặt một chất rắn là bước đầu tiên nhưng đặc biệt quan trọng trong nghiên cứu động học. Những vị trí trên bề mặt xảy ra sự hấp phụ được gọi là các tâm hấp phụ. Gọi $S_o$ là mật độ tâm hấp phụ, được tính bằng số mol tâm hấp phụ trên một đơn vị diện tích bề mặt chất rắn; $n_i$ là số mol chất i hấp phụ trên một đơn vị diện tích bề mặt chất rắn; $S$ là số mol tâm hấp phụ còn trống trên một đơn vị diện tích bề mặt (số tâm chưa bị chiếm đóng bởi chất i); $\theta_i = n_i/S_o$ là độ che phủ (phần bề mặt chất rắn bị chiếm bởi chất i). Cho rằng một tâm hấp phụ chỉ hấp phụ một phân tử (hoặc một nguyên tử) chất.

**a)** Chất khí **X** được cho tiếp xúc với bề mặt một chất rắn (ví dụ như bề mặt kim loại đồng) và bị hấp phụ bởi chất rắn đó theo phương trình: $X(g) + * = X^*$ (* là các tâm hấp phụ).

Tại cân bằng hấp phụ, người ta xác định được biểu thức $\theta_X$ phụ thuộc vào $P_X$ (áp suất khí **X**) và $K_X$ ($K = k_{ad}/k_{des}$ là hằng số cân bằng hấp phụ, $k_{ad}$ và $k_{des}$ lần lượt là các hằng số tốc độ hấp phụ và giải hấp phụ của khí).

Chọn biểu thức đúng của $\theta_X$ tại cân bằng hấp phụ

**A.** $\theta_X = \dfrac{K_X P_X}{1 + K_X P_X}$ **B.** $\theta_X = \dfrac{1}{1 + K_X P_X}$

Phương án chọn: **A.** ☐ **B.** ☐

Đáp án là **A**.

**Giải thích:** Vì nếu $P_X$ rất nhỏ, $\theta_X \sim K_X P_X$, còn nếu $P_X$ lớn $\theta_X = 1$, biểu thức **A** có nghĩa. Nhưng biểu thức **B** thì khi $P_X$ lớn $\theta_X = 0$, không có nghĩa.

Học sinh có thể giải cách 2: tốc độ hấp phụ: $v_{ad} = k_{ad} P_X (1 - \theta_X)$; tốc độ giải hấp phụ: $v_{des} = k_{des}(\theta_X)$. Khi đạt cân bằng hấp phụ: $v_{ad} = v_{des}$, từ đó tìm ra biểu thức **A**.

**b)** Ở 300 K một mẫu chất rắn hấp phụ tối đa 0,55 mg $N_2$ ở áp suất khí $P_{N_2} = 26$ kPa. Cũng ở nhiệt độ đó nhưng nếu áp suất $P_{N_2} = 3$ kPa thì chỉ có 0,22 mg $N_2$ bị hấp phụ. Hãy xác định phần bề mặt chất rắn bị chiếm ($\theta_{N_2}$) bởi $N_2$ trong hai trường hợp này.

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\theta_1}{\theta_2} = \frac{P_1}{P_2}\frac{\left(1 + K_{N_2} P_2\right)}{\left(1 + K_{N_2} P_1\right)} \Rightarrow K_{N_2} = \frac{\left(m_1 P_2 - m_2 P_1\right)}{P_1 P_2 (m_2 - m_1)} = \frac{\left(0,55 \times 3 - 0,22 \times 26\right)}{26 \times 3 \times (0,22 - 0,55)} = 0,158\,\text{kPa}^{-1}.$$

$$\theta_1 = \frac{0,158 kPa^{-1} \times 26 kPa}{1 + 0,158 kPa^{-1} \times 26 kPa} = 0,805;$$

$$\theta_2 = \frac{0,158 kPa^{-1} \times 3 kPa}{1 + 0,158 kPa^{-1} \times 3 kPa} = 0,322.$$

**c)** Nếu bề mặt chất rắn bị chiếm bởi hỗn hợp nhiều chất, ví dụ hỗn hợp hai khí **X** và $\mathbf{Y}_2$ theo phương trình sau: $\mathbf{X} + * = \mathbf{X}^*$ và $\mathbf{Y}_2 + 2* = 2\mathbf{Y}^*$



Scanned with CamScanner

Trường hợp này sẽ có thêm $\theta_{Y_2}, P_{Y_2}$ và $K_{Y_2} = \dfrac{k_{ad,Y_2}}{k_{des,Y_2}}$.

Giả thiết rằng các tâm hấp phụ trên bề mặt chất rắn có vai trò như nhau và các tiểu phân **X**, $\mathbf{Y}_2$ khi đã hấp phụ không tương tác với nhau.

i) Khi có cân bằng hấp phụ, hãy chứng minh hai biểu thức sau:

$$k_{ad,X} P_X (1-\theta_X-\theta_{Y_2}) = k_{des,X}\theta_X$$

$$k_{ad,Y_2} P_{Y_2} (1-\theta_X-\theta_{Y_2})^2 = k_{des,Y_2}\theta_{Y_2}^2$$

ii) Hãy thiết lập biểu thức tính $\theta_X$ và $\theta_{Y_2}$ theo $P_X$, $P_{Y_2}$ và các hằng số $K_X, K_{Y_2}$.

i)

$$\begin{array}{ccccccccc} X & + & * & \underset{k_{des}}{\rightleftharpoons} & X^* & ; & Y_2 & + & 2^* & \underset{k_{des}}{\rightleftharpoons} & 2Y^* \\ P_X & & (1-\theta_X-\theta_{Y_2}) & & \theta_X & ; & P_{Y_2} & & (1-\theta_X-\theta_{Y_2}) & & \theta_{Y_2} \end{array}$$

Khi có cân bằng hấp phụ sẽ có các biểu thức:

$k_{ad,X} P_X (1-\theta_X-\theta_{Y_2}) = k_{des,X}\theta_X$; $k_{ad,Y_2} P_{Y_2} (1-\theta_X-\theta_{Y_2})^2 = k_{des,Y_2}\theta_{Y_2}^2$.

ii) Từ đó tìm ra:

$$\theta_X = \frac{K_X.P_X}{1+K_X.P_X+(K_{Y_2}.P_{Y_2})^{1/2}}$$

và

$$\theta_{Y_2} = \frac{K_{Y_2}^{1/2}.P_{Y_2}^{1/2}}{1+K_X.P_X+(K_{Y_2}.P_{Y_2})^{1/2}}$$

**3.2.** $N_2O$ là một khí gây hiệu ứng nhà kính. Tốc độ phát thải của nó trong thập kỉ gần đây rất lớn khiến cho vấn đề xử lý $N_2O$ trở nên vô cùng cần thiết. Phân hủy trực tiếp $N_2O$ trên bề mặt xúc tác rắn là một trong những phương pháp hiệu quả nhất để xử lí $N_2O$. Trong một công trình nghiên cứu phân hủy $N_2O$ trên hệ xúc tác Cu/ZSM–5 ở các nhiệt độ khác nhau từ 623 K đến 673 K, dựa vào các kết quả thực nghiệm, tác giả đã đề xuất một cơ chế phản ứng như sau:

Bước 1: $N_2O$ hấp phụ trên tâm hấp phụ Cu: $N_2O + * \underset{}{\overset{K_{N_2O}}{\rightleftharpoons}} N_2O^*$

Bước 2: $N_2O^*$ phân ly thành $N_2$ thoát khỏi bề mặt xúc tác để lại một nguyên tử O hấp phụ:

$$N_2O^* \xrightarrow{k} N_2 + O^*$$

Bước 3: O* giải hấp trả lại tâm hấp phụ: $2O^* \underset{}{\overset{K'=1/K_{O_2}}{\rightleftharpoons}} O_2 + 2^*$

Trong đó $k$ là hằng số tốc độ của bước quyết định tốc độ của phản ứng.

**a)** Hãy thiết lập biểu thức luật tốc độ của phản ứng phân hủy $N_2O$ theo $P_{N_2O}, P_{O_2}, K_{N_2O}$ và $K_{O_2}$ trên cơ sở cơ chế nêu trên.

Nếu học sinh giải được câu **3.1c)** thì có thể điền ngay kết quả



Scanned with CamScanner

$$r_m = -\frac{dn_{N_2O}}{dt} = k'\theta_{N_2O} = k'\frac{K_{N_2O}.P_{N_2O}}{1 + K_{N_2O}.P_{N_2O} + (K_{O_2}.P_{O_2})^{1/2}}$$

Nếu không có thể giải như sau: $r = \frac{dn_{N_2}}{dt} = (-\frac{dn_{N_2O}}{dt}) = k.[N_2O^*]$

$$K_{N_2O} = \frac{[N_2O^*]}{P_{N_2O}.[*]} \Rightarrow [N_2O^*] = K_{N_2O}.P_{N_2O}.[*]$$

$$K_{O_2} = \frac{[O^*]^2}{P_{O_2}.[*]^2} \Rightarrow [O^*] = K_{O_2}^{1/2}.P_{O_2}^{1/2}.[*]$$

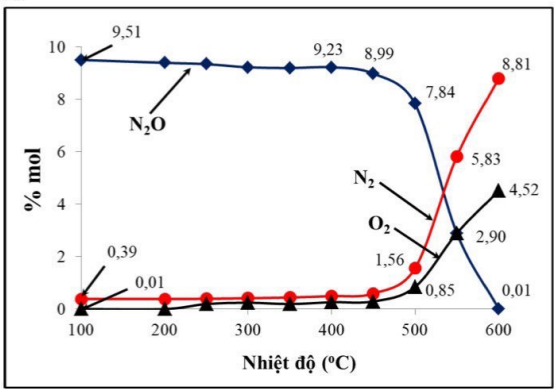
$$[L] = [*] + K_{N_2O}.P_{N_2O}.[*] + K_{O_2}^{1/2}.P_{O_2}^{1/2}.[*]$$

$$\text{Và } [*] = \frac{[L]}{1 + K_{N_2O}.P_{N_2O} + K_{O_2}^{1/2}.P_{O_2}^{1/2}}$$

$$r = k.K_{N_2O}.P_{N_2O}.[*] = [L]k.\frac{K_{N_2O}.P_{N_2O}}{1 + K_{N_2O}.P_{N_2O} + K_{O_2}^{1/2}.P_{O_2}^{1/2}}$$

[*] số tâm Cu còn trống. Có thể dùng So thay L như giới thiệu ở đầu câu hỏi.

**b)** Trong một nghiên cứu, kết quả thay đổi % mol của $N_2O$ và các sản phẩm theo nhiệt độ được biểu diễn ở đồ thị sau:




Dựa vào cơ chế đề xuất ở trên và đồ thị, giải thích tại sao tốc độ phản ứng tăng đột ngột từ nhiệt độ khoảng 450 °C trở lên?

$$K_{N_2O} = \frac{[N_2O^*]}{P_{N_2O} \times [*]} \text{ và } K_{O_2} = \frac{[O^*]^2}{P_{O_2} \times [*]^2}$$

Trên bề mặt xúc tác chỉ luôn có $N_2O^*$ và $O^*$.

Ở T thấp, quan sát đồ thị chưa thấy xuất hiện $O_2$ và $N_2$ cũng không đáng kể, nồng độ $O^*$ và $N_2O^*$ trên bề mặt xúc tác cao chiếm giữ các tâm Cu (KN2O và KO2 lớn) cản trở bước 2 là bước quyết định tốc độ phản ứng nên tốc độ phản ứng không cao.

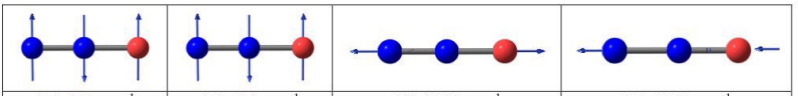


Scanned with CamScanner

Ở T cao, quan sát biểu đồ thấy $O_2$ và $N_2$ tăng mạnh. Theo cơ chế ở bước 3, khi $O_2$ tăng mạnh nghĩa là O* được giải hấp mạnh và $N_2O$* phản ứng nhanh hơn dẫn đến nhiều tâm hấp phụ còn trống tốc độ phản ứng tăng vọt. (đồng nghĩa với $K_{N_2O}$ giảm và $K' = 1/K_{O_2}$ tăng ).

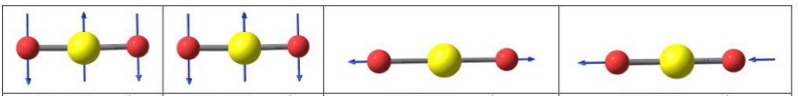
**c)** Hiện tượng nóng lên toàn cầu do hiệu ứng nhà kính gây bởi một số chất khí có khả năng hấp thụ photon vùng hồng ngoại.

Cả $N_2O$ và $CO_2$ đều có 4 dao động với các số sóng tương ứng ghi trong **Hình 3** và **Hình 4**, trong đó mũi tên cạnh mỗi nguyên tử mô tả phương chuyển động của nguyên tử trong mỗi dao động (hai dao động (A) và (B) của mỗi phân tử có số sóng bằng nhau nhưng dao động trong hai mặt phẳng vuông góc với nhau).



| (A) 619 $cm^{-1}$ | (B) 619 $cm^{-1}$ | (C) 1333 $cm^{-1}$ | (D) 2344 $cm^{-1}$ |
|---|---|---|---|

**Hình 3.** Các dao động trong phân tử $N_2O$



| (A) 679 $cm^{-1}$ | (B) 679 $cm^{-1}$ | (C) 1374 $cm^{-1}$ | (D) 2414 $cm^{-1}$ |
|---|---|---|---|

**Hình 4.** Các dao động trong phân tử $CO_2$

Cho rằng phân tử chỉ hấp thụ photon có tần số bằng tần số dao động của phân tử khi dao động đó phải làm thay đổi moment lưỡng cực của phân tử.

Trả lời các câu hỏi sau:

- Sự dao động của phân tử trên có hấp thụ photon vùng nhìn thấy hay không? Giải thích.
- Phân tử khí nào gây hiệu ứng nhà kính lớn hơn? Giải thích?

- Phân tử $N_2O$ hấp thụ ánh sáng trong vùng nhìn thấy: Có ☐ Không ☐
Đáp số là không hấp thụ.
**Giải thích:** Vùng ánh sáng nhìn thấy là vùng có bước sóng từ 380 nm đến 800 nm. Ánh sáng có bước sóng ngắn nhất mà $N_2O$ hấp thụ là 4266 nm.
- Phân tử $CO_2$ hấp thụ ánh sáng trong vùng nhìn thấy: Có ☐ Không ☐
Đáp số là không hấp thụ.
**Giải thích:** Ánh sáng có bước sóng ngắn nhất mà $CO_2$ hấp thụ là 4142 nm.
- Phân tử gây hiệu ứng nhà kính lớn hơn: $N_2O$ ☐ $CO_2$ ☐
Đáp số là $N_2O$.
**Giải thích:** Phân tử $N_2O$ gây hiệu ứng nhà kính lớn hơn phân tử $CO_2$ do cả 4 dao động đều có khả năng hấp thụ photon và làm thay đổi moment lưỡng cực của phân tử.



Scanned with CamScanner

| Câu 4 (3,5 điểm) | Ý | 4.1 | 4.2 | 4.3.a | 4.3.b | 4.4 | Tổng |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Thang điểm | 4/4 | 4/4 | 2/4 | 1/4 | 3/4 | **3,5** |
| | Điểm chấm | | | | | | |

**4.1.** Phản ứng của $I_2$ (iodine) với $HNO_3$ đặc tạo thành **A1** là đơn acid tương đối mạnh. **A1** bị mất nước hoàn toàn ở 240 °C biến thành anhidrit **A2** (chứa 23,952% khối lượng là oxygen). Đun nóng **A1** với oleum ở 195 °C thu được hợp chất **A3**, trong khi phản ứng giữa **A1** và iodine trong $H_2SO_4$ đặc tạo ra **A4**. Cho biết **A3** và **A4** đều tạo thành từ ba nguyên tố với phần trăm khối lượng của nguyên tố I và O trong **A3** lần lượt là 51,417%; 35,628% và trong **A4** lần lượt là 66,492%; 25,131%. Xác định công thức cấu tạo của hợp chất **A1, A2, A3** và **A4**. Viết phương trình hóa học cho các phản ứng xảy ra.

**Xác định A1, A2, A3** và **A4:**
Từ % khối lượng oxi xác định được **A2** là $I_2O_5$. Suy ra **A1** là $HIO_3$.
Từ dữ kiện **A3**, **A4** tạo thành từ 3 loại nguyên tố và % khối lượng iot, oxi xác định được **A3** là $I_2S_2O_{11}$ hay $(IO_2)_2(S_2O_7)$ và **A4** là $I_2SO_6$ hay $(IO)_2(SO_4)$
Số oxi hóa của S trong **A3**, A4 là +6 nên số oxi hóa của I trong **A3**, **A4** lần lượt là:+ 5 và +3.
**A3** là $(IO_2)_2(S_2O_7)$ và **A4** là $(IO)_2(SO_4)$

Vậy: **A1**: $HIO_3$ **A2**: $I_2O_5$ **A3**: $(IO_2)_2(S_2O_7)$ **A4**: $(IO)_2(SO_4)$
**Phản ứng:**
$I_2 + 10HNO_3(đ) \rightarrow \mathbf{2HIO_3} + 10NO_2 + 4H_2O$
$2HIO_3 \rightarrow \mathbf{I_2O_5} + H_2O$
$2HIO_3 + H_2SO_4{\cdot}SO_3 \rightarrow \mathbf{(IO_2)_2(S_2O_7)} + 2H_2O$
$6HIO_3 + 2I_2 + 5H_2SO_4 \rightarrow \mathbf{5(IO)_2SO_4} + 8H_2O$
***Chú ý:*** *Học sinh chỉ tìm được công thức phân tử thì không tính điểm.*

**4.2**. Cho sơ đồ sau:

$$I_2 \xrightarrow{Cl_2,\ KOH,\ t^o} \mathbf{B1} \xrightarrow{HNO_3\ loãng} \mathbf{B2} \xrightarrow{KOH\ đặc} \mathbf{B3} \xrightarrow{t^o} \mathbf{B4}$$

Trong đó **B1, B2, B3** và **B4** đều là muối kali ở dạng khan với số oxi hóa của iodine không đổi. Phần trăm khối lượng của iodine, oxygen và độ dài liên kết I–O trong **B1, B2, B3, B4** như trong bảng sau:

| Muối | B1 | B2 | B3 | B4 |
|---|---|---|---|---|
| % I | 41,776 | 55,217 | 44,406 | 45,848 |
| % O | 31,579 | 27,826 | 27,972 | 25,993 |
| I–O (Å) | 1,80; 1,95 | 1,78 | 1,81; 1,96; 2,00 | 1,78; 2,01 |

Vẽ cấu trúc các anion trong **B1, B2, B3, B4** và quy gán giá trị độ dài cho các loại liên kết I–O trong từng ion. Biết anion trong **B3** có tâm đối xứng.

**B1, B2, B3, B4**
Từ % khối lượng iot và oxi tính được tỉ lệ số nguyên tử giữa I và O như trong bảng sau:

| | B1 | B2 | B3 | B4 |
|---|---|---|---|---|
| I : O | 1 : 6 | 1 : 4 | 1 : 5 | 2 : 9 |

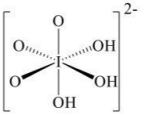


Scanned with CamScanner

Từ bảng trên xác định được **B2** là $KIO_4$ suy ra số oxi hóa của iot trong các hợp chất +7 (phù hợp với điều kiện phản ứng tạo ra **B1**).
Từ số oxi hóa +7 của iot và % khối lượng nguyên tố xác định được:
**B1** là $K_2H_3IO_6$; **B4** là $K_4I_2O_9$ và **B3** là $K_4H_2I_2O_{10}$.

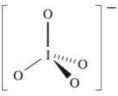
Cấu trúc **B1** – **B4** và quy gán độ dài liên kết

**B1**



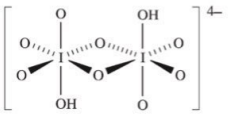
I–O = 1,80 Å ; I–OH = 1,95 Å

**B2**



I–O = 1,80 Å

B3

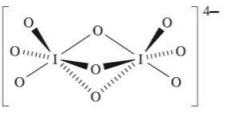


I–O (đầu mút) = 1,81 Å

I–O (cầu nối) = 2,00 Å

I–OH = 1,96 Å

**B4**



I–O (đầu mút) = 1,78 Å

I–O (cầu nối) = 2,01 Å

*Chú ý: Hs vẽ cấu trúc khác, nếu thỏa mãn điều kiện, cũng được đủ điểm.*

**4.3.** Hợp chất $V_2O_5$ là một oxit lưỡng tính, tan được trong dung dịch kiềm và dung dịch acid. Hòa tan $V_2O_5$ trong dung dịch KOH ở nồng độ và pH khác nhau có thể thu được các muối **C1**, **C2**. $V_2O_5$ tác dụng với dung dịch $HNO_3$ đặc tạo thành muối **C3**, $V_2O_5$ tác dụng với dung dịch $H_2SO_4$ đặc tạo thành muối **C4**. Cho biết các phản ứng tạo muối đều không có khí thoát ra, phân tử các muối không có nhóm O–H. Phần trăm khối lượng của nguyên tố V trong các muối được cho ở bảng sau:

| Muối | **C1** | **C2** | **C3** | **C4** |
|---|---|---|---|---|
| % V | 21,983 | 27,568 | 35,172 | 38,931 |

**a)** Xác định công thức cấu tạo các muối **C1**, **C2**, **C3** và **C4.**

**Xác định C1**, **C2**, **C3** và **C4**

- V trong C1– C4 có số oxi hóa +5.
- Các muối ở dạng khan, không có nhóm O–H

Công thức trong C1–C2 có dạng $(V_2O_5)_a(K_2O)_b$ ; trong C3 có dạng $(V_2O_5)_a(N_2O_5)_b$; trong C4 có dạng $(V_2O_5)_a(SO_3)_b$

| Muối | **C1** | **C2** | **C3** | **C4** |
|---|---|---|---|---|
| % $V_2O_5$ | 39.22 | 49,19 | 62,75 | 69,46 |



Scanned with CamScanner

Muối **C1** a/b = 0,3333 ⇒ $(V_2O_5)(K_2O)_3$ hay $K_3VO_4$

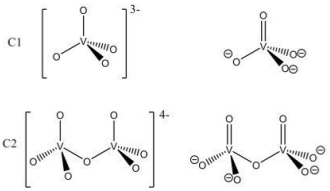
Muối **C2** a/b = 0,5 ⇒ $(V_2O_5)(K_2O)_2$ hay $K_4V_2O_7$

Muối **C3** a/1 = 1,0 ⇒ $(V_2O_5)(N_2O_5)$ hay $(VO_2)NO_3$

Muối **C4** a/1 = 1,0 ⇒ $(V_2O_5)(SO_3)$ hay $(VO_2)_2SO_4$

**b)** Vẽ cấu trúc của anion trong **C1** và **C2**.

**Cấu trúc của C1, C2**




*Chú ý: Học sinh chỉ cần vẽ một trong hai dạng công thức.*

**4.4.** Muối $K_3VO_4$ tác dụng với $H_2O_2$ đặc trong dung dịch KOH tạo thành phức chất màu xanh chàm **C5**. Phản ứng của $K_3VO_4$ với $H_2O_2$ đặc trong dung dịch $NH_3$ tạo phức chất màu vàng **C6**. Cho biết **C5** và **C6** là các phức chất đơn nhân, nghịch từ. Phần trăm khối lượng của nguyên tố V, O, H trong **C5**, **C6** được cho trong bảng sau:

| Phức chất | **C5** | **C6** |
|---|---|---|
| %V | 17,230 | 27,273 |
| %O | 43,243 | 42,781 |
| %H | 0 | 1,604 |

Xác định công thức cấu tạo của **C5**, **C6** và viết các phương trình phản ứng.

Tỉ lệ nguyên tố trong phân tử và khối lượng phân tử của **C5**, **C6**

| Phức chất | **C5** | **C6** |
|---|---|---|
| V : O : H | 1 : 8 : 0 | 1 : 5 : 3 |
| M | 296 | 187 |

**C5**: $K_3VO_8$ **C6**: $KNH_3VO5$

Do **C5**, **C6** nghịch từ nên số oxi hóa của V là +5.

Công thức của **C5** là: $K_3[V^V(O–O)_4]$ hoặc $K_3[V(O_2)_4]$

Công thức của **C6** là: $K[V^VO(O–O)_2(NH_3)]$ hoặc $K[VO(O_2)_2(NH_3)]$

**Phản ứng:**

$K_3VO_4 + 4H_2O_2 \rightarrow K_3[V(O_2)_4] + 4H_2O$

$K_3VO_4 + 2H_2O_2 + NH_3 \rightarrow K[VO(O_2)_2(NH_3)] + 2KOH + H_2O$

*Chú ý: Học sinh chỉ tìm được công thức phân tử thì không tính điểm*

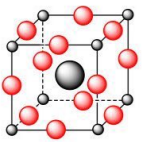


Scanned with CamScanner

| Câu 5 (3,0 điểm) | Ý | 5.1.a | 5.1.b | 5.2.a | 5.2.b | 5.2.c | 5.2.d | 5.3.a | 5.3.b | Tổng |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Thang điểm | 1/4 | 2/4 | 2/4 | 2/4 | 1/4 | 1/4 | 2/4 | 1/4 | **3,0** |
| | Điểm chấm | | | | | | | | | |

**5.1.** Tinh thể $SrCoO_3$ thuộc hệ lập phương, có cấu trúc kiểu perovskit, được tạo thành khi nung hỗn hợp $SrO_2$ và $Co_2O_3$ theo tỉ lệ hợp thức trong khí quyển oxygen ở áp suất cao. Có thể biểu diễn ô mạng cơ sở của $SrCoO_3$ theo hai cách khác nhau. Cách thứ nhất: cation $Sr^{2+}$ chiếm vị trí các đỉnh, cation $Co^{4+}$ chiếm vị trí tâm khối, còn anion $O^{2-}$ chiếm vị trí tâm tất cả các mặt của hình lập phương.
**a)** Hãy biểu diễn (bằng lời hoặc hình vẽ) ô mạng cơ sở của $SrCoO_3$ theo cách thứ hai. Cho biết theo cách thứ hai thì ion $Co^{4+}$ chiếm vị trí đỉnh hình lập phương.

**Hình vẽ ô mạng cơ sở của $SrCoO_3$ theo cách biểu diễn thứ hai**



*Học sinh có thể mô tả như sau:*
Trong ô mạng cơ sở của $SrCoO_3$: ion $Co^{4+}$ chiếm vị trí đỉnh hình lập phương; ion $Sr^{2+}$ chiếm vị trí tâm khối hình lập phương; còn anion $O^{2-}$ chiếm vị trí trung điểm của các cạnh của hình lập phương.

**b)** Tính độ dài cạnh a của ô mạng cơ sở $SrCoO_3$. Giả thiết $SrCoO_3$ là tinh thể ion và bán kính ion $r_{O^{2-}} = 0{,}126$ nm, $r_{Sr^{2+}} = 0{,}132$ nm, $r_{Co^{4+}} = 0{,}060$ nm.

Trường hợp 1: Nếu $Co^{4+}$ tiếp xúc với $O^{2-}$:

$$a = 2(r_{O^{2-}} + r_{Co^{4+}}) = 0{,}372 \text{ (nm)}.$$

- Kiểm tra vị trí của $Sr^{2+}$:

$$2(r_{O^{2-}} + r_{Sr^{2+}}) = 0{,}516 \text{ (nm)} < a\sqrt{2} = 0{,}526 \text{ (nm)} \Rightarrow \text{(hợp lí)}.$$

- Kiểm tra vị trí của $O^{2-}$:

$$2r_{O^{2-}} = 0{,}252 \text{ (nm)} < a/\sqrt{2} = 0{,}263 \text{ (nm)} \Rightarrow \text{(hợp lí)}$$

Trường hợp 2: Nếu $Sr^{2+}$ tiếp xúc với $O^{2-}$:

$$\sqrt{2}a = 2(r_{O^{2-}} + r_{Sr^{2+}}) = 0{,}516 \text{ (nm)} \Rightarrow a = 0{,}365 \text{ (nm)}$$

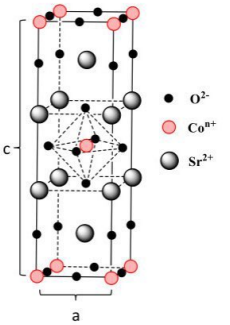
- Kiểm tra vị trí của $Co^{4+}$: $2(r_{O^{2-}} + r_{Co^{4+}}) = 0{,}372 \text{ (nm)} > 0{,}365 \text{ (nm)} \Rightarrow$ (không hợp lí).

**Giá trị a = <u>0,372 nm.</u>**



Scanned with CamScanner

**5.2.** Tại một tỉ lệ mol $SrO_2 : Co_2O_3$ xác định, có thể điều chế được tinh thể chất **A**, có cấu trúc kiểu Ruddlesden–Popper (là dẫn xuất của perovskit), thuộc hệ tứ phương với ô mạng cơ sở hình hộp chữ nhật có hai cạnh bằng nhau (kí hiệu cạnh a) và một cạnh dài hơn (kí hiệu cạnh c). Trong tinh thể **A** (hình vẽ bên), ion $Co^{n+}$ chiếm vị trí các đỉnh và tâm khối của ô mạng cơ sở. Mỗi ion $Co^{n+}$ được bao quanh bởi 6 ion $O^{2-}$ tạo nên những đơn vị bát diện đều, giống hệt nhau, định hướng song song với nhau. Ion $Sr^{2+}$chiếm vị trí hốc trống tạo bởi các ion $O^{2-}$.




**a)** Xác định công thức hóa học của chất **A** và số phối trí của ion $Sr^{2+}$.

**Công thức của A:**
– Có $8 \times 1/8 = 1$ $Co^{n+}$ ở đỉnh và 1 $Co^{n+}$ ở tâm nên có: 2 $Co^{n+}$
– Có $8 \times 1/4 = 2$ $Sr^{2+}$ ở cạnh và 2 $Sr^{2+}$ ở trong nên có: 4 $Sr^{2+}$
– Có $16 \times 1/4 = 4$ $O^{2-}$ ở cạnh, $4 \times 1/2 = 2$ $O^{2-}$ ở mặt và 2 $O^{2-}$ ở trong nên có: 8 $O^{2-}$

Công thức là **$Sr_4Co_2O_8$** hoặc **$Sr_2CoO_4$**

**Số phối trí của ion $Sr^{2+}$ là: 9**

**b)** Trong ô mạng cơ sở chất **A,** có bao nhiêu loại ion $O^{2-}$ ? Tính số lượng và xác định vị trí của mỗi loại $O^{2-}$ đó.

**Số loại ion $O^{2-}$ là : 2 loại.**
**Số lượng và kiểu phối trí của từng loại ion $O^{2-}$ :**

Loại 1 : có 4 $O^{2-}$ nằm ở cạnh c và bên trong ô mạng : có số phối trí 6, liên kết với 1 $Co^{4+}$ và 5 $Sr^{2+}$
Loại 2 : có 4 $O^{2-}$ nằm ở cạnh a và ở mặt : có số phối trí 6, liên kết với 2 $Co^{4+}$ và 4 $Sr^{2+}$

**c)** Tính độ dài cạnh c của ô mạng cơ sở tinh thể **A.** Cho rằng: các liên kết Sr–O trong **A** như nhau; ô mạng cơ sở của **A** và $SrCoO_3$ (ý **5.1.b**) có cạnh a bằng nhau.

**Tính toán:**

$d_{Co-O} = a/2$

$d_{Sr-O} = \sqrt{2}a/2$

$c = 4d_{Co-O} + 2\,d_{Sr-O}$

$= 2a + \sqrt{2}a$

$= 1{,}270$ nm

***c* = 1,270 nm.**

**d)** Giá trị c thu được từ thực nghiệm nhỏ hơn đáng kể so với giá trị tính toán ở trên. Hãy giải thích.

**Giải thích:** Do bán kính ion $Sr^{2+}$ nhỏ hơn hốc trống nên các liên kết Sr–O (dọc theo trục c) $< \sqrt{2}a/2$

$c_{\text{thực nghiệm}} = 4d_{Co-O} + 2\,d_{Sr-O} < 2a + \sqrt{2}a = c_{\text{tính toán}}$

*Chú ý: học sinh chỉ trả lời do $Sr^{2+}$ nhỏ hơn hốc trống mà không chỉ ra cụ thể liên kết nào có thể cho ngắn cũng cho đủ 1/4 điểm*



Scanned with CamScanner

**5.3.** Ion $Sr^{2+}$ trong mạng lưới tinh thể chất **A** có thể bị thay thế một phần bằng ion $La^{3+}$ ($r_{La^{3+}} = 0{,}117$ nm) tạo nên tinh thể **B** nhưng không thay đổi kiểu cấu trúc tinh thể và không tạo ra lỗ trống $O^{2-}$. Hòa tan hoàn toàn 0,3398 gam **B** trong dung dịch HCl có sẵn lượng dư KI. Toàn bộ lượng $I_2$ sinh ra được chuẩn độ bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,100 M thì hết 12,00 mL.

**a)** Viết các phương trình phản ứng xảy ra và xác định công thức của **B**.

**Phương trình phản ứng:**

Đặt công thức của **B** : $La_xSr_{2-x}CoO_4$

$La_xSr_{2-x}CoO_4 + (2-x)I^- + 8H^+ \longrightarrow x\ La^{3+} + (2-x)\ Sr^{2+} + Co^{2+} + (2-x)/2\ I_2 + 4H_2O$

$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$

Tính toán:

$n_B = 1/(2-x)\ n_{S_2O_3^{2-}} = 1{,}2.10^{-3}/(2-x)$ mol

$M_B = 139x + 88(2-x) + 59 + 4.16 = 299 + 51x$

$m_B = (299 + 51x) \times 1{,}2.10^{-3}/(2-x) = 0{,}3398$

$0{,}401x = 0{,}3208$

$x = 0{,}8$

**Công thức của B:** $La_{0,8}Sr_{1,2}CoO_4$

**b)** Theo kết quả nghiên cứu nhiễu xạ tia X, tinh thể **A** và **B** có độ dài cạnh a lần lượt là 0,375 nm và 0,380 nm. Giải thích tại sao cạnh a của tinh thể **B** dài hơn cạnh a của tinh thể **A**.

**Giải thích:**

Số oxi hóa của Co trong **A** là: +4,0

Số oxi hóa của Co trong **B** là: +3,2.

Bán kính (trung bình) $r_{Co^{3,2+}} > r_{Co^{4+}}$

Do đó: $a_B = 2(r_{O^{2-}} + r_{Co^{3,2+}}) > a_A = 2(r_{O^{2-}} + r_{Co^{4+}})$



Scanned with CamScanner

| Câu 6 3,5 điểm | Ý | 6.1 | 6.2 | 6.3 | 6.4.a | 6.4.b | 6.5 | 6.6 | Tổng |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Thang điểm | 2/4 | 2/4 | 2/4 | 2/4 | 1/4 | 1/4 | 4/4 | **3,5** |
| | Điểm chấm | | | | | | | | |

Để xác định nồng độ của $CaCl_2$ trong dung dịch mẫu (gọi là dung dịch **A**), tiến hành thí nghiệm theo qui trình sau:

*Bước 1*: Dùng pipet lấy chính xác 25,00 mL dung dịch **A** cho vào một bình tam giác.

*Bước 2*: Thêm chính xác 1,00 mL dung dịch $Mg^{2+}$ 0,0100 M.

*Bước 3*: Thêm tiếp 5,00 mL dung dịch đệm $NH_4^+/NH_3$ để điều chỉnh pH và một lượng nhỏ chỉ thị eriocrom đen T.

*Bước 4*: Chuẩn độ dung dịch thu được trong bình tam giác bằng dung dịch EDTA ($Na_2H_2Y$) 0,0100 M cho đến khi đổi màu chỉ thị thì hết 11,25 mL.

**6.1.** Cho rằng có thể quan sát được màu của một dạng chỉ thị nếu nồng độ của dạng đó lớn hơn ít nhất 10 lần nồng độ của dạng còn lại.

*Biết rằng:* Eriocrom đen T (kí hiệu là $H_3In$) có: $pK_{a2} = 6,30$; $pK_{a3} = 11,60$.

Màu của các dạng chỉ thị: $H_2In^-$ đỏ; $HIn^{2-}$ xanh dương; $In^{3-}$ vàng da cam.

Phức của các cation $Ca^{2+}$ và $Mg^{2+}$ với eriocrom đen T đều có màu đỏ.

Hãy cho biết giá trị pH thấp nhất của dung dịch sau khi thêm dung dịch đệm ở *Bước 3* để có thể quan sát được sự đổi màu của chỉ thị tại cuối điểm chuẩn độ.

Sự đổi màu tại cuối điểm chuẩn độ trong thí nghiệm này là từ màu của phức của ion kim loại với eriocrom đen T là **màu đỏ** sang màu của **chỉ thị tự do**. Do vậy cần điều chỉnh pH của dung dịch để màu của chỉ thị tự do không phải là màu đỏ (màu của $H_2Ind^-$).

Do vậy điều chỉnh pH để: $\dfrac{[HIn^{2-}]}{[H_2In^-]} \geq 10$.

$$\Rightarrow \text{pH} = pK_{a2} + \lg\frac{[HIn^{2-}]}{[H_2In^-]} \geq 6,30 + 1,00 = 7,30.$$

**Giá trị pH thấp nhất có thể điều chỉnh là: 7,30.**

**6.2.** Một dung dịch đệm $NH_4^+/NH_3$ có tổng nồng độ $C(NH_4^+) + C(NH_3) = 5,00$ M và pH = 10,00 (gọi là dung dịch đệm **B**) được sử dụng để điều chỉnh pH ở *bước 3*.

Tính khối lượng (theo gam) muối $NH_4Cl$ rắn và thể tích (theo mL) dung dịch $NH_3$ có nồng độ 25,0% và khối lượng riêng $D = 0,910$ g mL$^{-1}$ cần lấy để pha được 1,00 lít dung dịch đệm **B**.

*Cho biết*: $pK_a(NH_4^+) = 9,24$.

Theo công thức tính pH của hệ đệm:

$$\text{pH} = pK_a + \lg\frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4^+}} = 9,24 + \lg\frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4^+}} = 10,0 \Rightarrow \frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4^+}} = 5,754.$$

Mặt khác: $C_{NH_3} + C_{NH_4^+} = 5,0$

$$\Rightarrow C_{NH_3} = 4,26\text{M}; C_{NH_4^+} = 0,74\text{ M}.$$



Scanned with CamScanner

$\Rightarrow m_{NH_4Cl} = 0,74 \times 53,5 = 39,59$ (gam).

$\Rightarrow m_{NH_3} = 4,26 \times 17 = 72,42$ (gam) $\Rightarrow V_{NH_3} = \dfrac{72,42 \times 100}{25 \times 0,91} = 318,33$ (mL).

**Khối lượng $NH_4Cl$: <u>39,59 (gam).</u>**
**Thể tích dung dịch $NH_3$: <u>318,33 (mL).</u>**

**6.3.** Viết các phương trình của phản ứng xảy ra trong qui trình thí nghiệm trên và cho biết sự đổi màu của dung dịch tại cuối điểm chuẩn độ trong *Bước 4*. Biết rằng ở *Bước 3* sử dụng 5,00 mL dung dịch đệm **B**.

*Cho biết:* $H_4Y$ có: $pK_{a1} = 2,00$; $pK_{a2} = 2,67$; $pK_{a3} = 6,16$; $pK_{a4} = 10,26$; $\beta(MgY^{2-}) = 10^{8,69}$; $\beta(CaY^{2-}) = 10^{10,70}$; $\beta(MgIn^-) = 10^{7,00}$; $\beta(CaIn^-) = 10^{5,40}$.

Do dung dịch đệm **B** có nồng độ cao nên dung dịch chuẩn độ có pH được giữ cố định = 10,00 trong quá trình chuẩn độ.

Các phản ứng xảy ra:

$Mg^{2+} + HIn^{2-} + NH_3 \rightarrow MgIn^- + NH_4^+$ (1)

$Ca^{2+} + H_2Y^{2-} + 2NH_3 \rightarrow CaY^{2-} + 2NH_4^+$ (2)

$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} + 2NH_3 \rightarrow MgY^{2-} + 2NH_4^+$ (3)

$MgIn^- + H_2Y^{2-} + NH_3 \rightarrow MgY^{2-} + HIn^{2-} + NH_4^+$ (4)

*Chú ý:*

*– Nếu học sinh viết thêm hai phản ứng (5) và (6) thì cũng không bị trừ điểm)*

$Ca^{2+} + HIn^{2-} + NH_3 \rightarrow CaIn^- + NH_4^+$ *(5)*

$CaIn^- + H_2Y^{2-} + NH_3 \rightarrow CaY^{2-} + HIn^{2-} + NH_4^+$ *(6)*

*– Nếu thí sinh viết dạng chính của EDTA ($Y^{4-}$) và của chỉ thị ($In^{3-}$) thì cho một nửa số điểm.*

Tại điểm kết thúc chuẩn độ, dung dịch chuyển từ **<u>màu đỏ</u>** (của phức $MgIn^-$) sang màu **<u>xanh dương</u>** (của chỉ thị tự do ở dạng $HIn^{2-}$).

**6.4.**

**a)** Tại sao trong qui trình chuẩn độ trên lại cần thêm dung dịch $Mg^{2+}$ và cần thêm một lượng chính xác vào dung dịch mẫu trước khi chuẩn độ?

**Giải thích lí do cần cho thêm dung dịch $Mg^{2+}$**

– Trong phép chuẩn độ này, tại thời điểm kết thúc chuẩn độ, màu của dung dịch chuyển từ của phức kim loại – chỉ thị sang của chỉ thị tự do.

– Vì phức của $Ca^{2+}$ và chỉ thị eriocrom đen T có hằng số bền không đủ lớn, luôn lẫn màu của chỉ thị tự do và màu của dạng phức chất. Do vậy tại cuối điểm chuẩn độ khó quan sát được sự đổi màu của chỉ thị. Hơn nữa, tại thời điểm đổi màu chỉ thị thì $Ca^{2+}$ dư nhiều dẫn đến sai số lớn. Ion $Mg^{2+}$ tạo phức với chỉ thị eriocrom đen T tốt hơn, dễ quan sát sự đổi màu của chỉ thị.

*Chú ý: Nếu thí sinh không nhắc đến dư lượng $Ca^{2+}$ thì vẫn cho đủ điểm.*

**Giải thích lí do cần cho lượng chính xác dung dịch $Mg^{2+}$**

– Vì $Mg^{2+}$ thêm vào cũng tham gia phản ứng tạo phức với EDTA nên lượng $Mg^{2+}$ cho vào cần chính xác để tính toán kết quả.

**b)** Ở *Bước 2*, có thể dùng dung dịch $MgY^{2-}$ 0,0100 M thay cho dung dịch $Mg^{2+}$ 0,0100 M. Viết các phương trình của phản ứng xảy ra trong thí nghiệm trên nếu ở *Bước 2* dùng dung dịch $MgY^{2-}$ 0,0100 M.



Scanned with CamScanner

Khi cho thêm dung dịch $MgY^{2-}$ 0,010 M, do phức $CaY^{2-}$ bền hơn so với $MgY^{2-}$ nên có phản ứng sau xảy ra:

$$Ca^{2+} + MgY^{2-} \rightarrow CaY^{2-} + Mg^{2+} \quad (*)$$

Các quá trình tiếp theo như mô tả trong cân bằng (1), (2), (3) và (4).

$$Mg^{2+} + HIn^{2-} + NH_3 \rightarrow MgIn^- + NH_4^+ \quad (1)$$
$$Ca^{2+} + H_2Y^{2-} + 2NH_3 \rightarrow CaY^{2-} + 2NH_4^+ \quad (2)$$
$$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} + 2NH_3 \rightarrow MgY^{2-} + 2NH_4^+ \quad (3)$$
$$MgIn^- + H_2Y^{2-} + NH_3 \rightarrow MgY^{2-} + HIn^{2-} + NH_4^+ \quad (4)$$

*Chú ý:*

*- Học sinh không cần viết lại các cân bằng (1), (2), (3) và (4)).*

*- Học sinh cũng có thể tính hằng số bền điều kiện của các phức $CaY^{2-}$ và phức $MgY^{2-}$ rồi mới viết phản ứng (*).*

**6.5.** Nếu coi sai số chỉ thị của phép chuẩn độ là không đáng kể. Hãy tính nồng độ của $CaCl_2$ trong dung dịch **A**.

$n_{EDTA} = 11,25\times0,010 = n_{Mg^{2+}}$ (thêm vào) $+ n_{(Ca^{2+}+Mg^{2+})}$ (trong **A**) $= 0,01\times1,00 + 25C_{Ca^{2+}}$

$C_{Ca^{2+}} = 4,100\times10^{-3}$ (M).

Nồng độ của $CaCl_2$ trong dung dịch **A** là: $4,100.10^{-3}$ M.

**6.6.** Cho rằng: Tại thời điểm kết thúc chuẩn độ, có 90% chỉ thị ở dạng tự do; Nồng độ của phức tạo bởi ion kim loại với chỉ thị tại điểm kết thúc chuẩn độ là không đáng kể.

*Cho biết*: $\lg^*\beta(MgOH^+) = -12,8$; $\lg^*\beta(CaOH^+) = -12,6$; ở *Bước 3* sử dụng 5,00 mL dung dịch đệm **B**. Hãy tính sai số chỉ thị của phép chuẩn độ nói trên.

Gọi $C$ là nồng độ chính xác của $Ca^{2+}$ trong dung dịch **A**.

Tại điểm kết thúc chuẩn độ, tổng thể tích dung dịch là (25,00 + 1,00 + 5,00 + 11,25) = 42,25 (mL).

$$C(Ca^{2+}) = [Ca^{2+}]' + [CaY^{2-}] = \frac{25C}{42,25} \quad (I)$$

$$C(Mg^{2+}) = [Mg^{2+}]' + [MgY^{2-}] = \frac{1,00.0,0100}{42,25} = 2,367\times10^{-4}\ (M) \quad (II)$$

$$C(EDTA) = [Y^{4-}]' + [MgY^{2-}] + [CaY^{2-}] = \frac{11,25.0,0100}{42,25} = 2,6627\times10^{-3}\ (M) \quad (III)$$

*(Nồng độ của phức của kim loại với chỉ thị tại điểm kết thúc chuẩn độ là không đáng kể nên bỏ qua $[CaIn^-]$ trong biểu thức (I) và $[MgIn^-]$ trong (II)).*

Tại điểm kết thúc chuẩn độ, pH = 10,00. Có thể bỏ qua phức hydroxo của $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $\Rightarrow \alpha_{Ca^{2+}} = 1$; $\alpha_{Mg^{2+}} = 1$.

$$\beta'(MgIn^-) = \beta(MgIn^-)\times\alpha_{In^{3-}} = 10^{7,00}\frac{K_{a3}}{h + K_{a3}} = 2,445\times10^5.$$

$$\beta'(CaIn^-) = \beta(CaIn^-)\times\alpha_{In^{3-}} = 10^{5,40}\frac{K_{a3}}{h + K_{a3}} = 6,139\times10^3.$$

$$\beta'(MgY^{2-}) = \beta(MgY^{2-})\times\alpha_{Y^{4-}} = 10^{8,69}\frac{K_{a4}}{h + K_{a4}} = 1,733\times10^8.$$



Scanned with CamScanner

$\beta'(CaY^{2-}) = \beta(CaY^{2-}) \times \alpha_{Y^{4-}} = 10^{10,70} \dfrac{K_{a4}}{h + K_{a4}} = 1,774 \times 10^{10}.$

Giả sử tại điểm kết thúc chuẩn độ: $[CaIn^-]' << [MgIn^-]'$.

Do tại thời điểm kết thúc chuẩn độ, có 90% chỉ thị ở dạng tự do, nên: $\dfrac{[MgIn^-]'}{[Mg^{2+}]'} = \dfrac{1}{9}$.

Theo cân bằng tạo phức $MgIn^-$, ta có:

$$\beta'(MgIn^-) = \frac{[MgIn^-]'}{[Mg^{2+}]' \times [In^{3-}]'} = 2,445 \times 10^5$$

$$\Rightarrow [Mg^{2+}]' = \frac{[MgIn^-]'}{\beta'(MgIn^-) \times [In^{3-}]'} = \frac{1}{2,445 \times 10^5 \times 9} = 4,544 \times 10^{-7} \text{ (M)}.$$

Từ (II):

$\Rightarrow [MgY^{2-}]' = [MgY^{2-}]' = 2,367 \times 10^{-4} - 4,544 \times 10^{-7}$ (M) $= 2,362 \times 10^{-4}$ (M).

Mặt khác, theo cân bằng tạo phức $MgY^{2-}$.

$$\beta'(MgY^{2-}) = \frac{[MgY^{2-}]'}{[Mg^{2+}]' \times [Y^{4-}]'} = 1,733 \times 10^8.$$

$$\Rightarrow [Y^{4-}]' = \frac{[MgY^{2-}]'}{[Mg^{2+}]' \times \beta'(MgY^{2-})} = \frac{2,362 \times 10^{-4}}{4,544 \times 10^{-7} \times 1,733 \times 10^8} = 2,999 \times 10^{-6} \text{ (M)}.$$

Từ biểu thức (III), tính được:

$$[CaY^{2-}]' = [CaY^{2-}] = 2,6627 \times 10^{-3} - ([Y^{4-}]' + [MgY^{2-}]) = 2,4238 \times 10^{-3} \text{ (M)}.$$

Theo cân bằng tạo phức $CaY^{2-}$.

$$\beta'(CaY^{2-}) = \frac{[CaY^{2-}]'}{[Ca^{2+}]' \times [Y^{4-}]'} = 1,774.10^{10}$$

$$\Rightarrow [Ca^{2+}]' = \frac{[CaY^{2-}]'}{\beta'(CaY^{2-}) \times [Y^{4-}]'} = \frac{2,4238.10^{-3}}{1,774.10^{10} \times 2,999.10^{-6}} = 4,556 \times 10^{-8} \text{ (M)}.$$

Kiểm tra giả thiết: $[CaIn^-]' << [MgIn^-]'$

Ta có:

$$\frac{[CaIn^-]'}{[MgIn^-]'} = \frac{\beta'(CaIn^-) \times [Ca^{2+}]' \times [In^{3-}]'}{\beta'(MgIn^-) \times [Mg^{2+}]' \times [In^{3-}]'} = \frac{\beta'(CaIn^-) \times [Ca^{2+}]'}{\beta'(MgIn^-) \times [Mg^{2+}]'}$$

$$= \frac{6,139.10^3 \times 4,556.10^{-8}}{2,445.10^5 \times 4,544.10^{-7}} = 2,52.10^{-3} << 1.$$

Như vậy việc bỏ qua nồng độ của phức $CaIn^-$ so với nồng độ của phức $MgIn^-$ là hợp lí.

* Sai số của phép chuẩn độ:

$$q = \frac{(CV)_{EDTA} - (0,0100 \times 1 + 25C)}{(0,0100 \times 1 + 25C)} = \frac{\dfrac{(CV)_{EDTA} - (0,0100 \times 1 + 25C)}{42.25}}{\dfrac{(0,0100 \times 1 + 25C)}{42,25}}$$

$$q = \frac{[Y^{4-}]' - [Ca^{2+}]' - [Mg^{2+}]'}{\dfrac{(0,0100 \times 1 + 25C)}{42,25}} \approx ([Y^{4-}]' - [Ca^{2+}]' - [Mg^{2+}]') \cdot \frac{42,25}{0,0100 \times 11,25}$$

$$q = (2,999.10^{-6} - 4,556.10^{-8} - 4,544.10^{-7}) \frac{42,25}{0,0100 \times 11,25} = 9,38 \times 10^{-4} = 0,094\%.$$



Scanned with CamScanner

**Sai số: $q = 0{,}094\%$.**

*Chú ý: Đối với phần tính sai số chuẩn độ, học sinh có thể làm theo cách khác như sau:*
*Thay $[Ca^{2+}]'$ và $[CaY^{2-}]'$ vào (I), tính được $C = 4{,}096.10^{-3}$ (M). Từ đó tính được thể tích dung dịch EDTA cần dùng để chuẩn độ đến điểm tương đương là $V_{td} = 11{,}24$ (mL).*
*Sai số chuẩn độ:*

$$q = \frac{V_{tn} - V_{td}}{V_{td}} = \frac{11{,}25 - 11{,}24}{11{,}24} = 8{,}9 \times 10^{-4} \Rightarrow q = 0{,}089\%.$$

---------- **HẾT** ----------

*Thí sinh không được sử dụng tài liệu;*
*Giám thị không giải thích gì thêm.*



Scanned with CamScanner