BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO **KỲ THI CHỌN ĐỘI TUYỂN OLYMPIC NĂM 2022**

HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC

Môn: **HÓA HỌC**

Ngày thi thứ nhất: **26/4/2022**

(Hướng dẫn chấm thi có 28 trang)

I. HƯỚNG DẪN CHUNG

1. Giám khảo chấm đúng như đáp án, biểu điểm của Bộ Giáo dục và Đào tạo.

2. Nếu thí sinh có cách trả lời khác đáp án nhưng đúng thì giám khảo vẫn chấm điểm theo biểu điểm của Hướng dẫn chấm thi.

3. Giám khảo không quy tròn điểm thành phần của từng câu, điểm của bài thi.

II. ĐÁP ÁN – THANG ĐIỂM

Các hằng số và phương trình

Cho: H = 1,0; C = 12,0; N = 14,0; O = 16,0; Na = 23,0; Mg = 24,0; P = 31,0; S = 32,0; Cl = 35,5; K = 39,0; Cr = 52,0; Fe = 55,9; Co = 58,9; Nb = 92,9; Cs = 132,9; W = 183,8; Pt = 195,1; $Z_C = 6$; $Z_N = 7$; $Z_{Mg} = 12$; $Z_{Mn} = 25$; $Z_{Fe} = 26$; $Z_{Co} = 27$; $Z_{Nb} = 41$; $Z_W = 74$.

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:	$N_A = 6{,}022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}$
Hằng số khí lí tưởng:	$R = 8{,}314\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$
Số pi:	$\pi = 3{,}1416$
Gia tốc trọng trường:	$g = 9{,}81\ \text{m s}^{-2}$
Áp suất khí quyển:	$P_{atm} = 1\ \text{atm} = 1{,}013\ \text{bar} = 1{,}013\times10^5\ \text{Pa}$
Không độ theo thang Celsius tương ứng:	273,15 K
Hằng số Faraday:	$F = 96485\ \text{C mol}^{-1}$
Hằng số Planck:	$h = 6{,}626\times10^{-34}\ \text{J s}$
Tốc độ ánh sáng trong chân không:	$c = 2{,}998\times10^8\ \text{m s}^{-1}$
Điện tích nguyên tố:	$e = 1{,}602\times10^{-19}\ \text{C}$
Electron–volt:	$1\ \text{eV} = 1{,}602\times10^{-19}\ \text{J}$
Liên hệ Planck–Einstein:	$E = h\nu = hc/\lambda$
Phương trình khí lí tưởng:	$pV = nRT$
Năng lượng tự do Gibbs:	$G = H - TS;\ \Delta_r G^\circ = -RT\ln K;\ \Delta_r G^\circ = -nFE^\circ_{pin}$ $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT\ln Q$
Chỉ số phản ứng Q cho một phản ứng $a\,A + b\,B = c\,C + d\,D$:	$Q = \dfrac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$
Phương trình Henderson–Hasselbalch:	$pH = pK_a + \lg\dfrac{[A^-]}{[HA]}$
Phương trình Nernst–Peterson:	$E = E^\circ - \dfrac{RT}{nF}\ln Q$; ở $T = 298\ \text{K}$, $\dfrac{RT}{F}\ln 10 = 0{,}0592\ \text{V}$
Kí hiệu thể của chất:	thể rắn: *s*; thể lỏng: *l*; thể khí: *g*.

Scanned with CamScanner

Câu 1 (3,0 điểm)	Ý	1.1.a	1.1.b	1.2.a	1.2.b	Tổng
	Thang điểm	6/8	5/8	9/8	4/8	3,0
	Điểm chấm					

Xúc tác quang là một thế hệ xúc tác mới với nhiều ưu điểm. Các xúc tác quang có thể được tạo ra từ một chất bán dẫn hay nhiều chất bán dẫn kết hợp với nhau. Khi hấp thụ photon có bước sóng thích hợp, ở mỗi chất bán dẫn xảy ra quá trình kích thích electron từ vùng hóa trị (VB) lên vùng dẫn (CB), tạo ra các lỗ trống mang điện tích dương h^+ ở VB và các electron có năng lượng cao e^- ở CB. Các h^+ và e^- sinh ra càng nhiều và tồn tại càng lâu thì hoạt tính của xúc tác quang càng mạnh.

1.1. Hai chất bán dẫn phổ biến là g–C_3N_4 (graphitic carbon nitride) và TiO_2 (titanium dioxide) có khoảng cách năng lượng (còn gọi là bandgap, kí hiệu E_g) giữa vùng VB và vùng CB tương ứng là 2,75 eV và 3,20 eV. Khi sử dụng một xúc tác quang kết hợp hai chất bán dẫn này sẽ có nhiều ưu điểm hơn so với việc sử dụng riêng rẽ từng chất.

a) Năng lượng bức xạ Mặt Trời được phân bố như sau: 7% thuộc vùng tia tử ngoại ($\lambda < 400$ nm), 48% thuộc vùng khả kiến ($\lambda = 400 \div 760$ nm), 45% thuộc vùng hồng ngoại và sóng vô tuyến ($\lambda > 760$ nm). Bằng cách tính toán, hãy chỉ ra một ưu điểm của hệ kết hợp g–C_3N_4/TiO_2 so với việc sử dụng riêng TiO_2.

Các tính toán:

Sử dụng biểu thức $E = \frac{hc}{\lambda}$

– Với TiO_2, do $E_g = 3,2$ eV nên chất này chỉ thể hiện hoạt tính quang xúc tác với photon có bước sóng $\lambda < 387$ nm.

– Với g–C_3N_4, do $E_g = 2,75$ eV nên chất này chỉ thể hiện hoạt tính quang xúc tác với photon có bước sóng $\lambda < 451$ nm.

Ưu điểm: Như vậy, việc có mặt g–C_3N_4 cho phép sử dụng được thêm năng lượng ánh sáng vùng khả kiến, mở rộng vùng hấp thụ quang so với chỉ sử dụng TiO_2.

b) Cho biết mức năng lượng cao nhất của VB trong g–C_3N_4 và TiO_2 tương ứng là −1,65 eV và −2,70 eV; mức năng lượng thấp nhất của CB trong g–C_3N_4 và TiO_2 tương ứng là 1,10 eV và 0,50 eV. Trong hệ kết hợp g–C_3N_4/TiO_2 xuất hiện "dị liên kết" giữa hai chất bán dẫn, cho phép h^+ và e^- dịch chuyển qua.

Hãy vẽ giản đồ năng lượng các mức VB, CB và đề xuất chiều dịch chuyển h^+ và e^- giữa hai chất bán dẫn trong hệ kết hợp khi hấp thụ photon có bước sóng thích hợp.

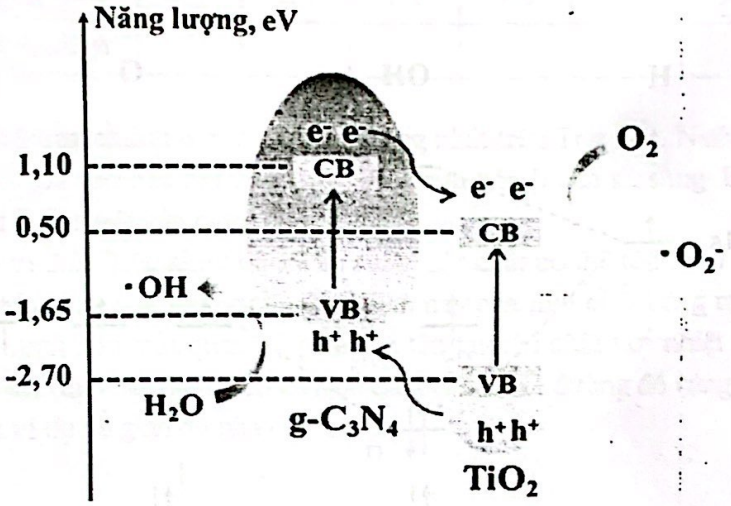
Biết rằng:

– Ở vùng CB của TiO_2 trong hệ kết hợp g–C_3N_4/TiO_2, phản ứng $O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\bullet -}$ (superoxide anion) xảy ra với tốc độ nhanh hơn so với khi dùng TiO_2 riêng rẽ.

– Ở vùng VB của g–C_3N_4 trong hệ kết hợp g–C_3N_4/TiO_2, phản ứng $H_2O + h^+ \rightarrow H^+ + OH^{\bullet}$ (gốc tự do hydroxyl) xảy ra với tốc độ nhanh hơn so với khi dùng g–C_3N_4 riêng rẽ.

Scanned with CamScanner

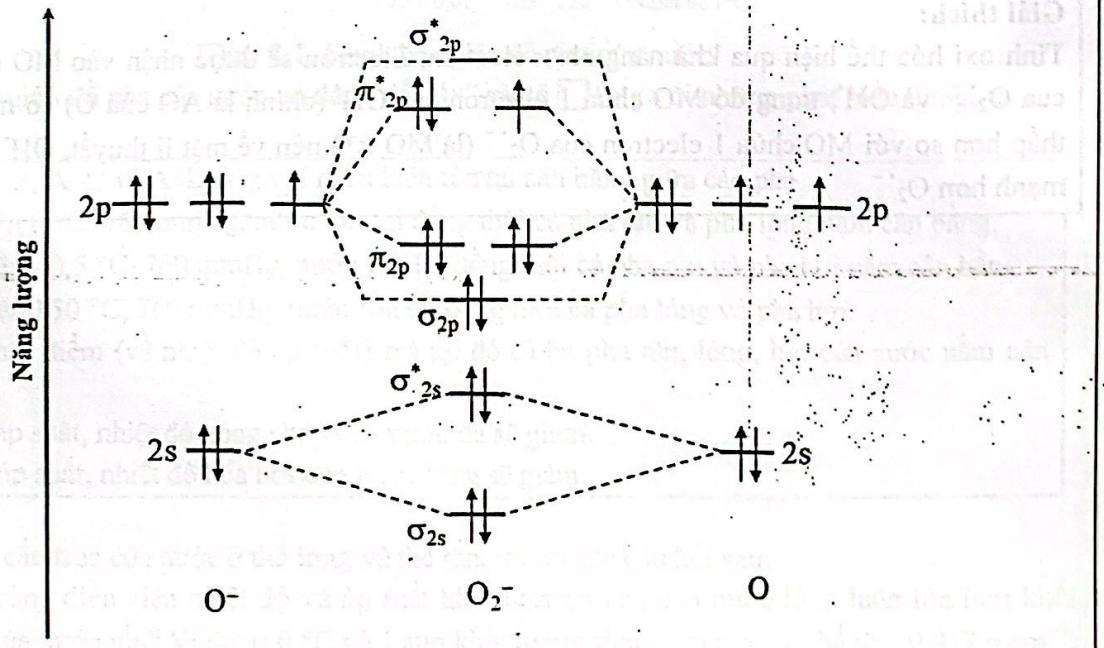
Giản đồ và chiều dịch chuyển:



1.2. Hai tiểu phân tạo ra khi sử dụng xúc tác quang g–C_3N_4/TiO_2 là $O_2^{\bullet -}$ và $OH^{\bullet}$ đều là các chất oxi hóa mạnh.

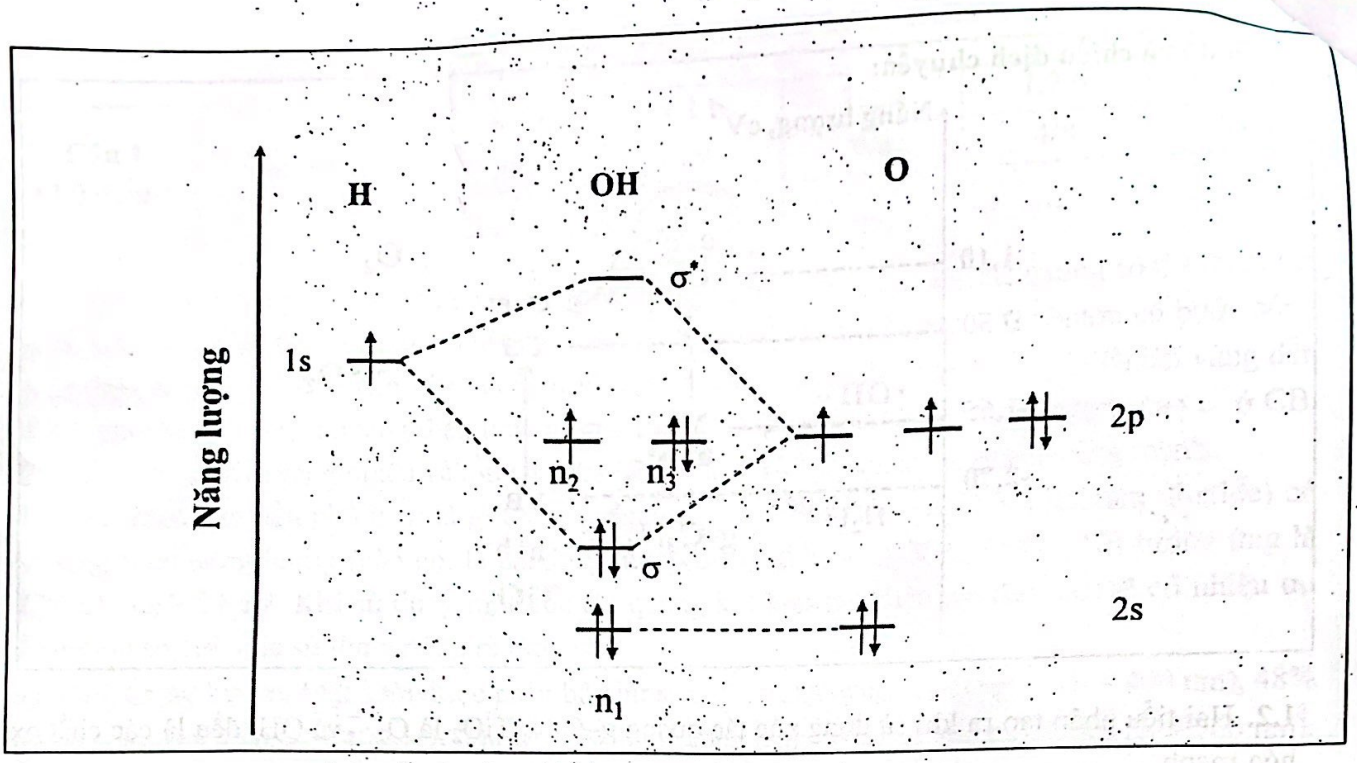
a) Vẽ giản đồ MO của hai tiểu phân này bằng cách sử dụng các AO hóa trị. Cho rằng trong $OH^{\bullet}$ chỉ xảy ra sự tổ hợp giữa AO $2p_z$ của nguyên tử O với AO 1s của nguyên tử H, hãy biện luận vị trí (cao hơn hoặc thấp hơn) của hai AO này trong giản đồ MO.

Giản đồ MO:



Biện luận: Vì trong OH•, AO 1s của H chỉ tổ hợp với AO 2pz của O, nên AO 1s của H phải ở vị trí cao hơn AO 2pz của O. Nếu AO 1s ở vị trí thấp hơn AO 2pz và cả AO 2s của O thì sẽ tổ hợp với AO 2s của O do thuận lợi hơn về năng lượng. Nếu AO 1s nằm ở giữa hai AO 2s và 2pz của O thì hoàn toàn có khả năng tổ hợp với cả AO 2s và 2pz của O do năng lượng của các AO trong cùng 1 lớp (lớp thứ hai của O) xấp xỉ nhau.

Scanned with CamScanner



b) Dựa vào giản đồ MO, cho biết về mặt lí thuyết $O_2^{\bullet -}$ hay $OH^{\bullet}$ có tính oxi hóa mạnh hơn? Đánh dấu "×" vào ô ☐ lựa chọn. Giải thích.

Tiểu phân có tính oxi hóa mạnh hơn: ☐ $O_2^{\bullet -}$ ☑ $OH^{\bullet}$.

Giải thích:

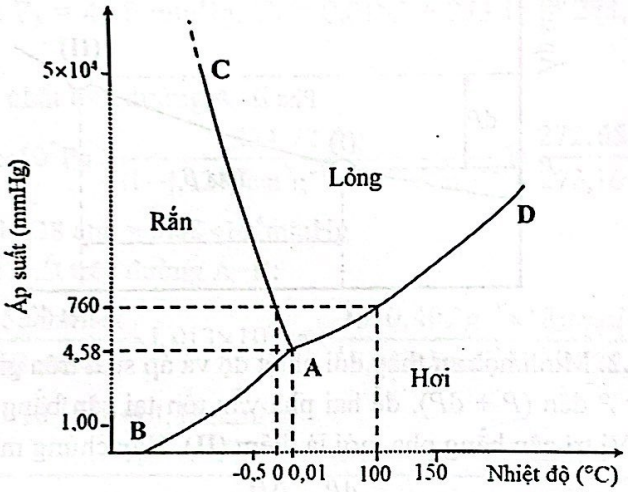
Tính oxi hóa thể hiện qua khả năng nhận electron. Electron sẽ được nhận vào MO chứa 1 electron của $O_2^{\bullet -}$ và $OH^{\bullet}$, trong đó MO chứa 1 electron của $OH^{\bullet}$ (chính là AO của O) có mức năng lượng thấp hơn so với MO chứa 1 electron của $O_2^{\bullet -}$ (là MO π^*) nên về mặt lí thuyết, $OH^{\bullet}$ có tính oxi hóa mạnh hơn $O_2^{\bullet -}$.

Scanned with CamScanner

Câu 2 (3,0 điểm)	Ý	2.1	2.2.a	2.2.b	2.3.a	2.3.b	2.4.a	2.4.b	Tổng
	Thang điểm	2/8	2/8	2/8	3/8	6/8	3/8	6/8	3,0
	Điểm chấm								

Nước là một trong những hợp chất quan trọng nhất trên Trái Đất. Nước được coi là dấu hiệu của sự sống do tham gia vào hầu hết tất cả các quá trình hóa lí của sự sống. Điều này là do cấu tạo và các tính chất hóa lí đặc biệt của nước.

Tùy thuộc vào điều kiện nhiệt độ và áp suất, một chất có thể tồn tại ở thể khí, lỏng hoặc rắn hoặc đồng thời các thể này. Có thể tóm tắt đặc điểm này của một chất bằng một giản đồ gọi là giản đồ pha, là giản đồ minh hoạ mối quan hệ giữa thể tồn tại của chất với nhiệt độ và áp suất. Đường phân cách giữa các pha (thể) xác định điều kiện để các pha liền kề đường đó cùng tồn tại cân bằng. **Hình 2.1** dưới đây là một ví dụ về giản đồ pha của nước.



Hình 2.1. Minh họa giản đồ pha của nước.

2.1. Quan sát giản đồ pha của nước và đánh dấu "×" vào ô ☐ ứng với những phát biểu đúng.

☑ Đường A–B, A–C và A–D ứng với điều kiện tồn tại cân bằng giữa các pha.
☑ Ở điều kiện 0 °C, 760 mmHg, nước tồn tại đồng thời cả pha rắn và pha lỏng nằm cân bằng.
☐ Ở điều kiện –0,5 °C, 760 mmHg, nước tồn tại đồng thời cả pha rắn và pha hơi nằm cân bằng.
☐ Ở điều kiện 150 °C, 760 mmHg, nước tồn tại đồng thời cả pha lỏng và pha hơi.
☑ Tồn tại một điểm (về nhiệt độ áp suất) mà tại đó cả ba pha rắn, lỏng, hơi của nước nằm cân bằng.
☑ Khi tăng áp suất, nhiệt độ nóng chảy của nước đá sẽ giảm.
☐ Khi tăng áp suất, nhiệt độ hóa hơi của nước lỏng sẽ giảm.

2.2. Dựa vào cấu trúc của nước ở thể lỏng và thể rắn, trả lời các câu hỏi sau:

a) Vì sao ở cùng điều kiện nhiệt độ và áp suất khối lượng riêng của nước lỏng luôn lớn hơn khối lượng riêng của nước rắn? Ví dụ: ở 0 °C và 1 atm khối lượng riêng của nước ở thể rắn: 0,917 g cm^{-3}; khối lượng riêng của nước ở thể lỏng: 0,989 g cm^{-3}.

Giải thích:
Nước đá có cấu trúc *tinh thể* tứ diện. Một phân tử nước ở tâm của tứ diện tạo liên kết hydrogen với 4 phân tử nước ở các đỉnh của tứ diện. Quá trình chuyển từ thể rắn sang thể lỏng là quá trình *thu nhiệt*. Điều này sẽ *phá vỡ liên kết hydrogen* trong tinh thể nước đá dẫn đến sự *sập khung tinh*

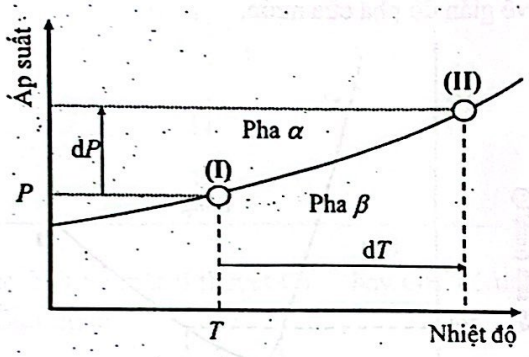
Scanned with CamScanner

thể nên các phân tử nước sẽ gần nhau hơn, khối lượng riêng tăng lên.

b) Vì sao nước là một dung môi tốt cho rất nhiều chất? Vì sao tính chất này lại quan trọng đối với sự sống?

Giải thích:
Phân tử nước có cực và có thể tạo liên kết hydrogen với nhiều chất, nên có khả năng hòa tan nhiều chất. Các quá trình hóa lí của sự sống hầu như xảy ra trong dung dịch nên sự hòa tan các chất có ý nghĩa quan trọng đối với sự sống.

2.3. a) Xét tồn tại cân bằng giữa hai pha α và β ở T và P xác định (điểm **I**) trên giản đồ pha trong **Hình 2.2** dưới đây.



Hình 2.2. Minh họa sự thay đổi nhiệt độ và áp suất trên giản đồ pha.

Khi áp suất thay đổi từ P đến $(P + dP)$, để hai pha vẫn tồn tại cân bằng thì nhiệt độ phải thay đổi theo từ T đến $(T + dT)$. Vị trí cân bằng pha mới là điểm **(II)**. Hãy chứng minh biểu thức:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{cp}}{T\Delta V}$$

trong đó ΔH_{cp} là nhiệt chuyển pha, ΔV là biến thiên thể tích mol khi chuyển pha.
Biết rằng thế đẳng nhiệt đẳng áp có biểu thức $dG = -SdT + VdP$.

Chứng minh biểu thức:
T, P tại điểm **(I)**: pha α và β nằm cân bằng, với 1 mol chất $G^{\alpha} = G^{\beta}$
Khi P thay đổi đến $P+ dP$ và nhiệt độ thay đổi từ T đến $T+dT$: tại điểm **(II)** : $G^{\alpha} + dG^{\alpha} = G^{\beta} + dG^{\beta}$

$$\rightarrow dG^{\alpha} = dG^{\beta} \quad \rightarrow -S^{\alpha}dT + V^{\alpha}dP = -S^{\beta}dT + V^{\beta}dP$$

$$\rightarrow (S^{\beta} - S^{\alpha})dT = (V^{\beta} - V^{\alpha})dP \Rightarrow \frac{(S^{\beta} - S^{\alpha})}{(V^{\beta} - V^{\alpha})} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{dP}{dT}$$

Vì quá trình chuyển pha, T và P là hằng số : $T\Delta S = \Delta H_{cp} \Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{cp}}{T\Delta V}$

b) Trong một bình kín chịu áp suất chứa một lượng nước ở nhiệt độ –0,5 °C và áp suất 5×10^4 mmHg, người ta thực hiện quá trình giảm từ từ áp suất từ 5×10^4 mmHg đến 1 mmHg trong khi giữ cố định nhiệt độ.

b1) Nêu sự thay đổi thể của nước trong quá trình trên.

Sự thay đổi thể của nước dựa theo giản đồ pha khi áp suất giảm dần:
Điểm xuất phát: nước lỏng, theo giản đồ pha, khi P giảm dần: gặp đường A–C (đường cân bằng $L \rightleftharpoons R$) nước lỏng chuyển cân bằng nhiệt động sang nước đá ở $T = -0,5^0C$ và P_1 không đổi, đến khi toàn bộ nước lỏng hóa rắn.

Scanned with CamScanner

– Áp suất tiếp tục giảm đến P_2 gặp đường A–B, nước đá chuyển cân bằng nhiệt động sang thể hơi ở $T = -0,5^0C$ và P_2 không đổi.
– Khi nước đã chuyển hết thành hơi thì P mới tiếp tục giảm đến 1 mmHg.

b2) Tính áp suất tại các điểm tồn tại cân bằng chuyển pha trong ý **2.3.b1)** nêu trên.
Biết rằng: Tại điểm **A** trong **Hình 2.1**, khối lượng riêng của nước ở thể rắn: 0,892 g cm^{-3}; khối lượng riêng của nước ở thể lỏng: 1,000 g cm^{-3}, giả thiết các giá trị này không thay đổi trong khoảng áp suất nghiên cứu; nhiệt nóng chảy: 334,72 J g^{-1}; nhiệt hóa hơi: 2510,40 J g^{-1}. Trong câu này, sử dụng biểu thức liên hệ giữa thang Kelvin và thang Celcius như sau: T (K) = 273,15 + t (°C).

Các tính toán:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{cp}}{T\Delta V} \Rightarrow P_J = P_I + \frac{\Delta H_{cp}}{\Delta V} \times \ln\frac{T_J}{T_I}$$

Lấy thông tin ở điểm A: P_3 = 4,58 mmHg, $T_3 = 0,01^0C + 273,15 = 273,16$ K, nhiệt nóng chảy $\Delta H_{cp} = 334,4 J\,g^{-1}$.

Tại điểm chuyển pha thứ nhất trên đường **A–C**:

$$P_1 = \frac{4,58\ mmHg}{760\ mmHg} \times 1,013\times10^5 Pa + \frac{334,72\ J\,g^{-1}}{(1-1,121)\ cm^3 g^{-1} \times 10^{-6} m^3 cm^{-3}} \ln\frac{272,65}{273,16}$$

$$= 51,702\times10^5\ Pa = 51,038\ atm = 3,88\times10^4 mmHg$$

Tại điểm chuyển pha thứ nhất trên đường **A–B**:

$$P_2 = P_3 + \frac{\Delta H_{cp}}{V_h} \ln\frac{T_2}{T_3} = \frac{4,58\ mmHg}{760\ mmHg} \times 1,013\times10^5 Pa + \frac{2510,40 J g^{-1} \times 18 g mol^{-1} \times P_2}{8,314 J mol^{-1} K^{-1} \times 272,65 K} \ln\frac{272,65}{273,16}$$

$$P_2 = 5,885\times10^2 Pa = 5,81\times10^{-3} atm = 4,42\ mmHg$$

2.4. Trong môn trượt băng nghệ thuật sở dĩ vận động viên có thể trượt trên mặt băng và không bị ngã là do có một lớp nước mỏng dưới lưỡi dao của giầy trượt băng. Trong một sân băng, mặt băng luôn được giữ ở nhiệt độ –0,5 °C tại áp suất khí quyển, một vận động viên trượt băng nghệ thuật nặng 61,5 kg trượt trên một chiếc giầy trượt băng, trong đó, lưỡi dao của giầy tiếp xúc với mặt băng dài 6,0 cm và rộng 1,0 mm. Tại phần tiếp xúc này, mặt băng chịu thêm một áp lực gây ra bởi trọng lượng của vận động viên.
a) Lập luận kèm theo tính toán để giải thích lý do vận động viên này có thể trượt trên mặt băng và không bị ngã.

Lập luận và tính toán:
Tại điểm giày trượt tiếp xúc với sân băng, mặt sân chịu thêm một áp lực gây bởi trọng lượng của vận động viên

$$F = 61,5\ kg \times 9,81\ m\,s^{-2} = 6,033\times10^2 kg\ m\,s^{-2}$$

Diện tích tiếp xúc của giày trượt với sân băng : $A = 6,0\times10^{-2} m \times 10^{-3} m = 6,0\times10^{-3} m^2$
Áp suất tác dụng thêm lên sân băng do trọng lực của người trượt:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{6,033\times10^2 kg\ m\,s^{-2}}{6,0\times10^{-5} m^2} = 1,0\times10^7 Pa$$

Dưới áp suất 10^7 Pa = 7,5 x 10^4 mmHg ở −0,5 ^{0}C, từ giản đồ pha sẽ thấy nước ở thể lỏng. Như vậy vận động viên sẽ trượt trên một lớp nước lỏng mỏng.
– Nước bị chảy dưới lưỡi dao tạo thành một rãnh nhỏ, tránh cho vận động viên bị ngã.

Scanned with CamScanner

b) Hãy tính sự thay đổi năng lượng tự do Gibbs ($J\ mol^{-1}$) cho 1 mol nước lỏng; cho 1 mol băng (nước đá) do áp lực gây ra dưới lưỡi dao của giầy trượt. Kết quả ở có phù hợp với kết quả của ý **2.4.a)** hay không? Giải thích.

Cho rằng khối lượng riêng của nước lỏng và nước đá trong các điều kiện này lần lượt là 0,999 $g\ cm^{-3}$ và 0,917 $g\ cm^{-3}$.

Các tính toán:

$dG = -SdT + VdP \Rightarrow dG_T = VdP$

Áp suất tác dụng thêm lên sân băng do trọng lực của người trượt: $P = 1,0\times10^7\ Pa$.

$$V_{mol}(s) = \frac{18,0\ g\ mol^{-1}}{0,917\ g\ cm^{-3}} = 19,629\ cm^3\ mol^{-1} = 1,963\times10^{-5}\ m^3\ mol^{-1}$$

$$dG_{mol} = V_{mol}dP \Rightarrow \Delta G_{mol}(s) = 1,963\times10^{-5}\ m^3\ mol^{-1}\times1,0\times10^7\ kg\ m^{-1}\ s^{-2}$$

$$\Delta G_{mol}(s) = 196,3\ kg\ m^2\ s^{-2}\ mol^{-1} = 196,3\ J\ mol^{-1}.$$

$$V_{mol}(l) = \frac{18,0\ g\ mol^{-1}}{0,999\ g\ cm^{-3}} = 18,018\ cm^3\ mol^{-1} = 1,802\times10^{-5}\ m^3\ mol^{-1}.$$

$$dG_{mol} = V_{mol}dP \Rightarrow \Delta G_{mol}(l) = 1,802\times10^{-5}\ m^3\ mol^{-1}\times1,0\times10^7\ kg\ m^{-1}\ s^{-2}.$$

$$\Delta G_{mol}(l) = 180,2\ kg\ m^2\ s^{-2}\ mol^{-1} = 180,2\ J\ mol^{-1}.$$

$\Delta G_{mol}(s)$ = 196,3 J mol^{-1}.

$\Delta G_{mol}(l)$ = 180,2 J mol^{-1}.

Lập luận về sự phù hợp /không phù hợp? Giải thích.

+ Có phù hợp.

+ Khi chịu thêm trọng lực của vận động viên, ΔG giảm từ 196,3J (thể rắn) xuống 180,2 J (thể lỏng) nên xảy ra quá trình chuyển pha của nước từ thể rắn sang thể lỏng. Khi trượt qua, vì nhiệt độ sân băng luôn được giữ không đổi ở –0,5 °C nên nước lỏng lại chuyển thành nước đá.

Scanned with CamScanner

Câu 3 (2,0 điểm)	Ý	3.1.a	3.1.b	3.2.a	3.2.b	3.2.c	3.3.a	3.3.b	Tổng
	Thang điểm	2/8	2/8	2/8	2/8	1/8	5/8	2/8	2,0
	Điểm chấm								

Pin nhiên liệu là thiết bị tạo ra dòng điện từ phản ứng oxi hóa khử giữa các chất phản ứng được đưa liên tục từ nguồn bên ngoài.

3.1. Một trong những loại pin nhiên liệu có hiệu suất cao nhất hiện nay là pin hydrogen với chất oxi hóa là oxygen trong môi trường kiềm. Phương trình tổng mô tả phản ứng xảy ra trong pin như sau:

$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l)$$

Loại pin này được sử dụng trong ngành hàng không vũ trụ vì ngoài điện năng còn thu được nước, dùng để uống và sinh hoạt trên tàu.

a) Hãy viết sơ đồ của pin và phản ứng xảy ra trên các điện cực.

Sơ đồ của pin:

$$(-)\ (Pt)\ H_2\ (g)\ |\ OH^-(aq)\ |\ \text{màng khuếch tán ion}\ |\ OH^-(aq)\ |\ O_2(g)\ (Pt)\ (+)$$

Phản ứng xảy ra trên các điện cực:

Anode: $2H_2(g) + 4OH^-(aq) \rightarrow 4H_2O(l) + 4e^-$

Cathode: $O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq)$

b) Một pin nhiên liệu hydrogen–oxygen (hoạt động ở điều kiện chuẩn) được sử dụng để cung cấp điện cho một thiết bị.

Xác định số mol hydrogen cần dùng để đáp ứng yêu cầu sử dụng $1{,}2\times10^3$ kWh trong một tháng cho thiết bị trên. Giả sử hiệu suất của pin là 100%.

Cho biết: Ở 298 K: $E°(H_2O/H_2,OH^-) = -0{,}83$ V; $E°(O_2/OH^-) = 0{,}40$ V.

$E°_{ox} = E°_{anode} = -0{,}83$ V; $E°_{red} = E°_{cathode} = 0{,}40$ V,

$E°_{cell} = 0{,}40\ \text{V} - (-0{,}83\ \text{V}) = 1{,}23\ \text{J.C}^{-1}$ và $n = 4$

$$1{,}2\times10^3\ \text{kWh}\times\frac{3{,}60\times10^6\ \text{J}}{1\ \text{kWh}}\times\frac{1\ \text{C}}{1{,}23\ \text{J}}\times\frac{1\ \text{mole}}{96485\ \text{C}}\times\frac{2\ \text{mol}\ H_2}{4\ \text{mole}} = 1{,}82\times10^4\ (\text{mol}).$$

$n = 1{,}82\times10^4$ mol.

Số mol hydrogen: $1{,}82\times10^4$ mol.

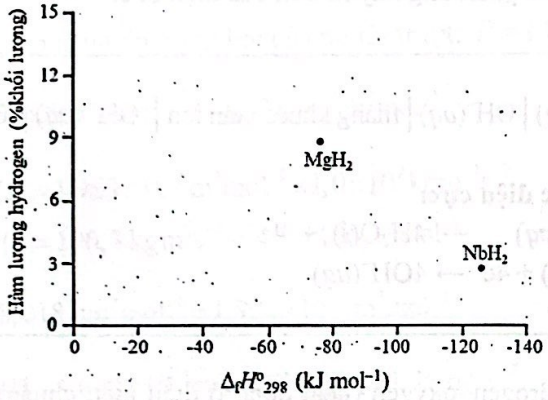
3.2. Một thách thức trong việc sử dụng pin hydrogen–oxygen là việc lưu trữ khí hydrogen để sử dụng cho pin. Nghiên cứu hiện nay tập trung vào việc tìm ra các vật liệu rắn có khả năng lưu trữ thuận nghịch hydrogen. Một số kim loại có khả năng hấp thu khí hydrogen tạo hydride kim loại, nhờ đó một lượng lớn hydrogen có thể được lưu trữ trong một thể tích nhỏ. Một nhóm nghiên cứu đã tổng hợp được magnesium–niobium có khả năng hấp thu hydrogen tạo hydride $Mg_{0,75}Nb_{0.25}H_2$. Quá trình đo sự hấp thu hydrogen của magnesium–niobium tìm được enthalpy tạo thành hydride $Mg_{0.75}Nb_{0.25}H_2$ từ $Mg_{0.75}Nb_{0.25}$ và H_2 là –53,0 kJ cho 1,0 mol H_2.

a) Xác định phần trăm về khối lượng của hydrogen được lưu trữ trong $Mg_{0,75}Nb_{0.25}H_2$.

Scanned with CamScanner

Mg : 24,0 amu × 0,75 = 18,00 amu
Nb: 92,9 amu × 0,25 = 23,23 amu
H : 1,00 amu × 2 = 2,00 amu
Tổng = 43,23 amu ;
%H (về khối lượng) = (2,00 amu/43,23 amu) ×100% = 4,63 %.
Phần trăm khối lượng của H trong $Mg_{0,75}Nb_{0,25}H_2$: 4,63%.

b) Từ giản đồ sau và các hiểu biết về tính chất của các hydride, hãy đề xuất lý do sử dụng magnesium–niobium để lưu trữ hydrogen mà không sử dụng riêng rẽ từng kim loại.



(Ghi chú: $\Delta_f H^\circ_{298}$ là enthalpy tạo thành hydride ứng với 1,0 mol H_2)

Giải thích:
- NbH_2 lưu giữ được ít H_2 hơn, nhưng lại cần nhiều nhiệt hơn để giải phóng H_2.
- MgH_2 dễ bị phá hủy bởi hơi nước nên bị hạn chế.

Do enthalpy hình thành của $Mg_{0,75}Nb_{0,25}H_2$ ít âm hơn so với MgH_2 và NbH_2 nên $Mg_{0,75}Nb_{0,25}H_2$ dễ bị phân hủy hơn (nhiệt lượng cần để phân hủy giải phóng hydrogen thấp hơn).

c) Đề xuất một cách thức thuận tiện, có hiệu quả kinh tế để thu hydrogen lưu trữ từ $Mg_{0,75}Nb_{0,25}H_2$ trong thực tiễn? Giải thích.

Đề xuất và giải thích:
Cần phải **đốt nóng** (cung cấp nhiệt) để giải phóng hydrogen vì việc tạo hydride là phản ứng tỏa nhiệt.

3.3. Do khó khăn trong việc lưu trữ hydrogen các nhà khoa học đã nghiên cứu phát triển những pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp alcohol (ví dụ như ethanol) thay thế cho hydrogen.
a) Một trong những ứng dụng của loại pin này là sử dụng để đo nồng độ ethanol trong hơi thở (fuel–cell breathalyzer). Điện lượng sinh ra tỉ lệ với lượng alcohol trong hơi thở của người được kiểm tra.
a1) Hãy viết phản ứng xảy ra tại các điện cực khi pin làm việc. Tính sức điện động chuẩn của pin ở 298 K. Biết rằng sản phẩm của phản ứng là acetic acid và nước.
Cho biết: Giá trị nhiệt tạo thành và entropy của một số chất

Chất	$\Delta_f H^\circ_{298}$ (kJ mol^{-1})	S°_{298} (J mol^{-1} K^{-1})
$CH_3COOH(l)$	–484,50	159,80
$O_2(g)$	0	205,14
$H_2O(l)$	–285,83	69,91
$C_2H_5OH(g)$	–235,10	282,70

Scanned with CamScanner

Phản ứng xảy ra trên các điện cực:

Anode: $CH_3CH_2OH(g) + H_2O(l) \rightarrow CH_3COOH(l) + 4H^+(aq) + 4e^-$

Cathode: $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$

Phản ứng tổng: $CH_3CH_2OH(g) + O_2(g) \rightarrow CH_3COOH(l) + H_2O(l)$

+ Sức điện động chuẩn của pin ở 298 K.

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_f H^\circ_{298}(CH_3CO_2H) + \Delta_f H^\circ_{298}(H_2O) - \Delta_f H^\circ_{298}(C_2H_5OH) - \Delta_f H^\circ_{298}(O_2)$$
$$= (-484,50) + (-285,83) - (-235,10) - 1\times 0,00 = -535,23\ (\text{kJ mol}^{-1}).$$

$$\Delta_r S^\circ_{298} = S^\circ_{298}(CH_3CO_2H) + S^\circ_{298}(H_2O) - S^\circ_{298}(C_2H_5OH) - S^\circ_{298}(O_2)$$
$$= 159,80 + 1\times 69,91 - 282,70 - 1\times 205,14 = -258,13\ (\text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}).$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - T\Delta_r S^\circ_{298}$$
$$= -535,23 - (-258,13)\times 298\times 10^{-3} = -458,31\ (\text{kJ mol}^{-1}).$$

Mặt khác: $\Delta_r G^\circ_{298} = -nFE^\circ_{pin} \Rightarrow E^\circ_{pin} = -\dfrac{-458,31\times 10^3\ Jmol^{-1}}{4\times 96485\ Cmol^{-1}} = 1,186 \approx 1,19\ \text{V}.$

Sức điện động chuẩn của pin E° = 1,19 V.

a2) Trong một lần kiểm tra, 188 mL hơi thở của người lái xe được đưa vào fuel–cell breathalyzer, pin sinh ra dòng điện trong 10 s có cường độ không đổi 324 mA. Xác định nồng độ ethanol (theo mg L^{-1}) trong hơi thở của người lái xe đó.

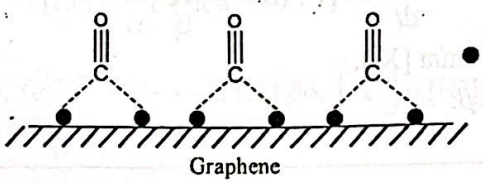
Số mol C_2H_5OH cần để tạo dòng điện 324 mA trong 10s

$$n(\text{ethanol}) = \frac{324\times 10^{-3}\,\text{A}\times 10\,\text{s}}{4\times 96485\,\text{Cmol}^{-1}} = 8,40\times 10^{-6}\ (\text{mol}).$$

$$\frac{8,40\times 10^{-6}\times 46}{0,188}\times 10^3 = 2,06\,\text{mg L}^{-1}.$$

Nồng độ ethanol trong hơi thở của người lái xe: 2,06 mg L^{-1}.

b) Để tăng hiệu suất của pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp alcohol, một nhóm các nhà nghiên cứu tại Viện Hóa Công nghiệp – Việt Nam đã phát triển hệ xúc tác điện hóa trên cơ sở Pt mang trên graphene (Pt/graphene). Để xác định độ phân tán của Pt trên bề mặt graphene người ta cho CO hấp phụ hóa học bão hòa trên 1,00 g vật liệu Pt/graphene, trong đó Pt chiếm 0,5% về khối lượng thì cần 113,5 µL CO ở điều kiện 273 K, 1,0 bar. Tương tác giữa CO với Pt bề mặt được chỉ ra như hình dưới đây.



Hãy xác định phần trăm số mol Pt bề mặt so với tổng số mol Pt có trong 1,00 g vật liệu trên.

$$r(\%) = \frac{\dfrac{113,5\times 2\times 10^{-9}\,\text{m}^3\times 10^5\,\text{Pa}}{8,314\,\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}\times 273\,\text{K}}}{\dfrac{0,5\,\text{g}\times 1,0\,\text{g}}{100\,\text{g}\times 195,1\,\text{gmol}^{-1}}} = 39,02\,\%$$

Phần trăm số mol Pt bề mặt: 39,02%.

Scanned with CamScanner

Câu 4 (3,0 điểm)	Ý	4.1.a	4.1.b	4.2.a	4.2.b	4.2.c	4.3.a	4.3.b	Tổng
	Thang điểm	3/8	4/8	3/8	3/8	3/8	3/8	5/8	3,0
	Điểm chấm								

4.1. Cơ chế tạo thành nước từ hydrogen và oxygen mặc dù được nghiên cứu rất nhiều nhưng vẫn chưa có một sự thống nhất. Một cơ chế đơn giản cho phản ứng này được đề xuất như sau:

Tia lửa điện	+	H_2	→	$2H^{\bullet}$				$v_0 = I_0 = const$	
$H^{\bullet}$	+	O_2	→	$OH^{\bullet}$	+	$O^{\bullet}$	(k_1)		(1)
$O^{\bullet}$	+	H_2	→	$OH^{\bullet}$	+	$H^{\bullet}$	(k_2)		(2)
H_2	+	$OH^{\bullet}$	→	H_2O	+	$H^{\bullet}$	(k_3)		(3)
$H^{\bullet}$ + O_2	+	M	→	$HO_2^{\bullet}$	+	M	(k_4)		(4)

Trong đó, M là một tác nhân ngắt mạch.

Một phản ứng mà phân tử chất phản ứng tham gia vào các bước phát triển mạch (để tạo gốc tự do) nhiều hơn là các bước tạo sản phẩm phản ứng được gọi là phản ứng dây chuyền phân nhánh.

a) Cho năng lượng phân li liên kết của H_2, O_2 và $OH^{\bullet}$ như sau:

	H_2	O_2	$OH^{\bullet}$
E (kJ mol^{-1})	432,0	493,0	424,0

Chỉ ra gốc có nồng độ lớn nhất trong ba gốc $H^{\bullet}$, $O^{\bullet}$ và $OH^{\bullet}$ bằng cách đánh dấu "×" vào ô ☐ lựa chọn. Giải thích dựa vào năng lượng phân li và các bước trong cơ chế đề nghị.

Gốc có nồng độ lớn nhất là: ☒$H^{\bullet}$ ☐$O^{\bullet}$ ☐$OH^{\bullet}$.

Giải thích:

Bước 1: $\Delta E(1) = -E(OH^{\bullet}) + E(O_2) = 69,0$ kJ mol^{-1}.

Bước 2: $\Delta E(2) = -E(OH^{\bullet}) + E(H_2) = 8,0$ kJ mol^{-1}.

Bước 3: $\Delta E(3) = -2E(OH^{\bullet}) + E(H_2) + E(OH^{\bullet}) = -E(OH^{\bullet}) + E(H_2) = 8,0$ kJ mol^{-1}.

Bước 2 và bước 3 có năng lượng thấp hơn, $O^{\bullet}$ và $OH^{\bullet}$ tham gia các bước tạo $H^{\bullet}$

$\Rightarrow [H^{\bullet}] >> [OH^{\bullet}]$ và $[O^{\bullet}]$.

b) Kí hiệu $X^{\bullet}$ là gốc có nồng độ lớn nhất trong 3 gốc $H^{\bullet}$, $O^{\bullet}$ và $OH^{\bullet}$. Áp dụng nguyên lí nồng độ dừng cho hai gốc còn lại, chứng minh tốc độ tích lũy gốc $X^{\bullet}$ có thể đưa về dạng:

$$\frac{d[X^{\bullet}]}{dt} = A + (\alpha - \beta)[X^{\bullet}] \qquad (*)$$

với A là hằng số, α và β không chứa $[X^{\bullet}]$.

Xác định biểu thức của A, α và β.

Chứng minh:

$$\frac{d[H^{\bullet}]}{dt} = I_0 - k_1[H^{\bullet}][O_2] + k_2[O^{\bullet}][H_2] + k_3[OH^{\bullet}][H_2] - k_4[H^{\bullet}][O_2][M] \qquad (1)$$

$$\frac{d[OH^{\bullet}]}{dt} = k_1[H^{\bullet}][O_2] + k_2[O^{\bullet}][H_2] - k_3[OH^{\bullet}][H_2] \qquad (2)$$

$$\frac{d[O^{\bullet}]}{dt} = k_1[H^{\bullet}][O_2] - k_2[O^{\bullet}][H_2] \qquad (3)$$

Scanned with CamScanner

– Sử dụng nguyên lí trạng thái dừng cho cho các gốc $O^{\cdot}$ và $OH^{\cdot}$, thu được:

$$k_1[H^{\cdot}][O_2]-k_2[O^{\cdot}][H_2]=0 \Rightarrow [O^{\cdot}]=\frac{k_1[H^{\cdot}][O_2]}{k_2[H_2]}$$

Và $k_1[H^{\cdot}][O_2]+k_2[O^{\cdot}][H_2]-k_3[OH^{\cdot}][H_2]=0$

$$\Rightarrow [OH^{\cdot}]=\frac{k_1[H^{\cdot}][O_2]+k_2[O^{\cdot}][H_2]}{k_3[H_2]}=\frac{2k_1[H^{\cdot}][O_2]}{k_3[H_2]}$$

Thay giá trị $[OH^{\cdot}]$ vào (1):

$$\frac{d[H^{\cdot}]}{dt}=I_0-k_1[H^{\cdot}][O_2]+\frac{k_1k_2[H^{\cdot}][H_2][O_2]}{k_2[H_2]}+\frac{2k_1k_3[H^{\cdot}][H_2][O_2]}{k_3[H_2]}-k_4[H^{\cdot}][O_2][M]$$

$$\Rightarrow = I_0-k_1[H^{\cdot}][O_2]+k_1[H^{\cdot}][O_2]+2k_1[H^{\cdot}][O_2]-k_4[H^{\cdot}][O_2][M]$$

$$= I_0+2k_1[H^{\cdot}][O_2]-k_4[H^{\cdot}][O_2][M]$$

$$= I_0+[H^{\cdot}](2k_1[O_2]-k_4[O_2][M])$$

$$\frac{d[H^{\cdot}]}{dt}=I_0+(2k_1[O_2]-k_4[O_2][M])[H^{\cdot}]\ ;$$

$$A=I_0\ ;\quad \alpha=2k_1[O_2]\ ;\quad \beta=k_4[O_2][M]\ .$$

4.2. Trong phản ứng dây chuyền phân nhánh, nếu tốc độ tạo các gốc hoạt động không được kiểm soát sẽ gây đến sự nổ (gọi là nổ dây chuyền). Tốc độ tích lũy gốc $X^{\cdot}$ sẽ phụ thuộc vào tương quan giữa α và β. Từ biểu thức $\frac{d[X^{\cdot}]}{dt}$, hãy rút ra biểu thức tính nồng độ của $X^{\cdot}$ và $[X^{\cdot}]$ khi $t \to \infty$ trong hai trường hợp sau với giả thiết α và β không phụ thuộc vào t:

a) $\beta > \alpha$. **b)** $\alpha > \beta$.

a) Trường hợp $\beta > \alpha$

Biểu thức nồng độ:

$$\frac{d[H^{\cdot}]}{dt}=I_0+(\alpha-\beta)[H^{\cdot}] \Rightarrow \frac{d[H^{\cdot}]}{I_0+(\alpha-\beta)[H^{\cdot}]}=dt \Rightarrow \frac{d[I_0+(\alpha-\beta)[H^{\cdot}]]}{I_0+(\alpha-\beta)[H^{\cdot}]}=(\alpha-\beta)dt$$

$$\Rightarrow \ln[I_0+(\alpha-\beta)[H^{\cdot}]]\Big|_0^t=(\alpha-\beta)t\Big|_0^t \Rightarrow \ln[I_0+(\alpha-\beta)[H^{\cdot}]]-\ln I_0=(\alpha-\beta)t$$

$$\Rightarrow 1+\frac{(\alpha-\beta)[H^{\cdot}]}{I_0}=e^{(\alpha-\beta)t} \Rightarrow [H^{\cdot}]=\frac{I_0}{\alpha-\beta}(e^{(\alpha-\beta)t}-1)$$

$t \to \infty$: Do $\beta > \alpha$, nên $t \to \infty$, $(e^{(\alpha-\beta)t}-1) \to -1$. Khi đó, $[X^{\cdot}]=[H^{\cdot}]=\frac{I_0}{\beta-\alpha}=\text{const.}$

b) Trường hợp $\alpha > \beta$

Biểu thức nồng độ:

Tương tự như trên có: $[H^{\cdot}]=\frac{I_0}{\alpha-\beta}(e^{(\alpha-\beta)t}-1)$

$t \to \infty$: khi $t \to \infty$ thì $[X^{\cdot}]=[H^{\cdot}] \to \infty$.

Scanned with CamScanner

c) Trong hai trường hợp **4.2.a)** và **4.2.b)**, đánh dấu "×" vào ô ☐ lựa chọn tương ứng với trường hợp dẫn đến nổ dây chuyền. Giải thích. Chỉ ra điều kiện để không xảy ra sự nổ dây chuyền.

Trường hợp dẫn đến nổ dây chuyền: ☐ **4.2.a)** ☒ **4.2.b)**

Giải thích:

Trong **4.2.b**, khi $t \to \infty$, $[H^\bullet] \to \infty$.

Điều kiện để không xảy ra sự nổ dây chuyền: $k_4[M] > 2k_1$

Giải thích:

$\alpha = 2k_1[O_2] \Rightarrow v_1 = 2k_1[O_2][H^\bullet]$

$\beta = k_4[O_2][M] \Rightarrow v_4 = k_4[O_2][H^\bullet][M]$

Muốn khống chế sự nổ, $\beta > \alpha$; $v_4 > v_1$

$\Rightarrow k_4[O_2][H^\bullet][M] > 2k_1[O_2][H^\bullet] \Rightarrow k_4[M] > 2k_1$.

Xảy ra sự nổ khi $v_4 < v_1 \Rightarrow k_4[O_2][H^\bullet][M] < 2k_1[O_2][H^\bullet] \Rightarrow k_4[M] < 2k_1$.

4.3.

a) Hãy bắt đầu từ một gốc $H^\bullet$ và hỗn hợp H_2, O_2. Tính số gốc $X^\bullet$ trong hệ sau n chu kì phát triển mạch (phản ứng 1, 2, 3), bỏ qua sự tạo gốc ở bước khơi mào và gốc mất đi ở bước ngắt mạch.

Số gốc $X^\bullet$ sau n chu kì phát triển mạch: 2^n

Giải thích: Số gốc $H^\bullet$ tạo ra ở chu kì 1 (phản ứng 1,2) là 2; pử chu kì tiếp theo, cứ mất đi 1 $H^\bullet$ sẽ sinh ra thêm 3 $H^\bullet$. Vậy số gốc $H^\bullet$ trong hệ sau n chu kì là 2^n gốc.

b) Trong một bình phản ứng có dung tích 1,0 L chứa 2×10^{-2} mol H_2 và 1×10^{-2} mol O_2, đánh tia lửa điện cho phản ứng xảy ra. Xét tốc độ tích lũy $X^\bullet$ theo biểu thức (*), nếu bỏ qua A và cho rằng $(\alpha - \beta) = 2k_1[O_2]$. Tính thời gian diễn ra 30 chu kì đầu tiên. Cho $k_1 = 6\times10^6$ mol^{-1} dm^3 s^{-1}.

Các tính toán:

Từ biểu thức (*) $\dfrac{d[X^\bullet]}{dt} = A + (\alpha - \beta)[X^\bullet]$

$\Rightarrow \dfrac{d[X^\bullet]}{dt} = 2k_1[O_2][X^\bullet] = k'[X^\bullet]$

Từ một gốc $X^\bullet$ ban đầu, sau n chu kì, số gốc $X^\bullet$ là 2^n.

Gọi nồng độ ban đầu của $X^\bullet$ là C_0, nồng độ $X^\bullet$ sau n chu kì là 2^nC_0.

$$\frac{d[X^\bullet]}{dt} = k'[X^\bullet] \Leftrightarrow \frac{d[X^\bullet]}{[X^\bullet]} = k'dt \Leftrightarrow d\ln[X^\bullet] = k'dt$$

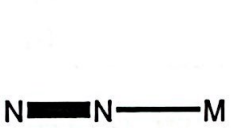
$$\Leftrightarrow \ln\frac{[X^\bullet]}{[X^\bullet]_0} = k't \Leftrightarrow \ln\frac{C_0\times2^{30}}{C_0} = 2\times(6\times10^6)\times1\times10^{-2}t \Rightarrow t = 1{,}73\times10^{-4}\ (s).$$

Thời gian diễn ra 30 chu kì đầu tiên: $1{,}73\times10^{-4}$ s.

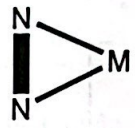
Scanned with CamScanner

Câu 5 (2,5 điểm)	Ý	5.1.a	5.1.b	5.1.c	5.2.a	5.2.b	5.2.c	5.2.d	5.2.đ	Tổng
	Thang điểm	4/8	2/8	2/8	2/8	2/8	3/8	4/8	1/8	2,5
	Điểm chấm									

5.1. Dinitrogen (N_2) tạo thành nhiều phức chất với kim loại họ *d*. Trong phức chất đơn nhân, N_2 phối trí với nguyên tử kim loại M qua một nguyên tử N (1) hoặc qua cả hai nguyên tử N (2) như hình minh họa dưới đây. Trong cả hai dạng này, liên kết phối trí giữa M và N_2 gồm một thành phần σ và một thành phần π.



(1)



(2)

Chú ý: kí hiệu trong hình vẽ trên không thể hiện bản chất liên kết giữa các nguyên tử.

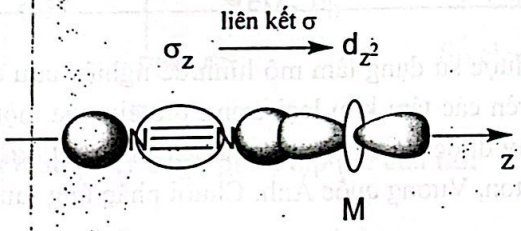
a) Dựa trên giản đồ MO của phân tử N_2, mô tả (bằng lời hoặc bằng hình vẽ) sự tạo thành liên kết giữa M và N_2 trong từng dạng (1) và (2).

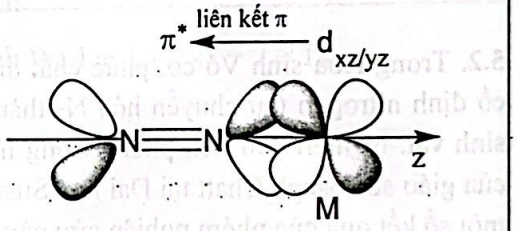
Sự tạo thành liên kết giữa M và N_2 trong dạng (1)

Liên kết $\sigma(N_2 \rightarrow M)$: MO σ_z của N_2 cho cặp electron vào AO d trống (d_{z^2}) của M

Liên kết $\pi(N_2 \leftarrow M)$: AO d có cặp electron (d_{xz} hoặc d_{yz}) của M cho vào MO π^* trống của N_2

Hoặc mô tả bằng hình vẽ:



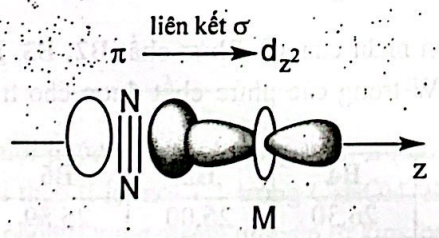


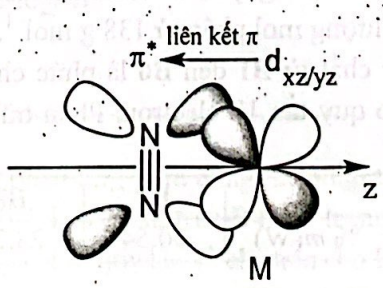
Sự tạo thành liên kết giữa M và N_2 trong dạng (2)

Liên kết $\sigma(N_2 \rightarrow M)$: MO π của N_2 cho cặp electron vào AO d trống (d_{z^2}) của M

Liên kết $\pi(N_2 \leftarrow M)$: AO d có cặp electron (d_{xz} hoặc d_{yz}) của M cho vào MO π^* trống của N_2

Hoặc mô tả bằng hình vẽ:





b) Với các phức chất dinitrogen cùng thành phần phân tử, dạng (1) hay dạng (2) có liên kết giữa kim loại M và N_2 bền hơn? Đánh dấu "×" vào ô ☐ tương ứng. Giải thích.

Dạng có liên kết giữa kim loại M và N_2 bền hơn: ☒ Dạng (1) ☐ Dạng (2).

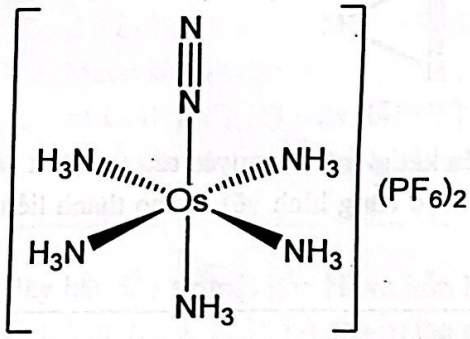
Giải thích:

Scanned with CamScanner

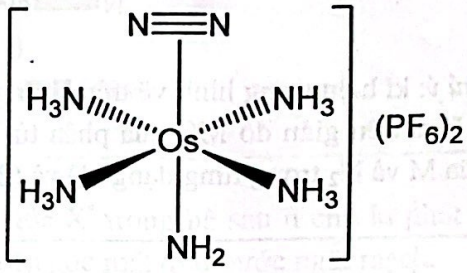
N_2 lần lượt sử dụng MO σ_z và MO π để tạo liên kết σ trong dạng (1) và (2). MO π có mức năng lượng thấp hơn MO σ_z nên khả năng cho electron vào orbital của kim loại M của MO π thấp hơn MO σ_z. Vì vậy, liên kết kim loại M và N_2 trong dạng (2) sẽ yếu hơn trong dạng (1).

c) Phức chất **A1** và **A2** có cùng thành phần $[Os(NH_3)_5(N_2)](PF_6)_2$. Khi chiếu tia UV, **A1** chuyển thành **A2**. Độ dài liên kết giữa Os và N của N_2 trong **A1** và **A2** lần lượt là 1,848 Å và 2,111 Å. Vẽ cấu trúc **A1, A2.**

Cấu trúc A1, A2:



A1



A2

Độ dài liên kết giữa Os và N của N_2 trong **A1** và **A2** lần lượt là 1,848 Å và 2,111 Å nên liên kết Os–N_2 trong **A1** bền hơn trong **A2**. Do đó, theo ý **V.1.b**, trong **A1**, N_2 là phối tử 1 càng còn trong **A2**, N_2 là phối tử 2 càng. (*Học sinh không cần giải thích*).

5.2. Trong Hóa sinh Vô cơ, phức chất dinitrogen được sử dụng làm mô hình để nghiên cứu cơ chế cố định nitrogen (sự chuyển hóa N_2 thành NH_3) trên các tâm kim loại trong protein của một số vi sinh vật. Nghiên cứu tiên phong trong lĩnh vực này được thực hiện từ những năm 1970 bởi nhóm của giáo sư Joseph Chatt tại Đại học Sussex, Brighton, Vương quốc Anh. Chuỗi phản ứng sau mô tả một số kết quả của nhóm nghiên cứu này.

$$WCl_6 \xrightarrow[CH_2Cl_2]{Zn(Hg),\ PMe_2Ph} \mathbf{B1} \xrightarrow[N_2,\ THF]{Mg,\ PMe_2Ph} \mathbf{B2} \xrightarrow[CH_3OH]{HCl\ (1:1)} \mathbf{B3} \xrightarrow[CH_3OH]{HCl\ (1:1)} \mathbf{B4} \xrightarrow[CH_3OH]{HCl\ (1:1)} \mathbf{B5} \xrightarrow[CH_3OH]{H_2SO_4} \mathbf{B6}$$

trong đó: W là nguyên tố vonfram. THF là tetrahydrofuran. PMe_2Ph là dimethylphenylphosphine với khối lượng mol phân tử 138 g mol^{-1}.

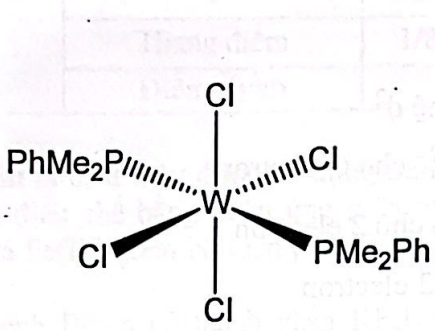
Biết: các chất từ **B1** đến **B6** là phức chất bát diện, đơn nhân của W. Phức chất **B2, B3, B4** và **B5** tuân theo quy tắc 18 electron. Phần trăm khối lượng W trong các phức chất được cho trong bảng sau:

	B1	B2	B3	B4	B5	B6
% *m*(W)	30,54	23,21	22,97	26,30	25,00	25,59

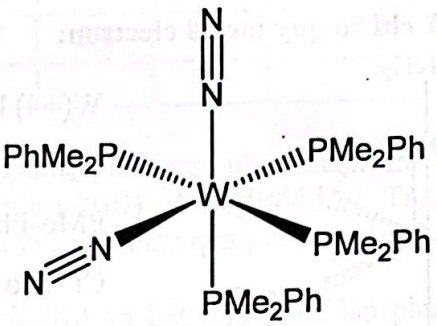
a) Phân tử **B1** không phân cực. Phân tử **B2** không có tâm đối xứng. Vẽ cấu trúc **B1, B2.**

Scanned with CamScanner

Cấu trúc B1, B2:



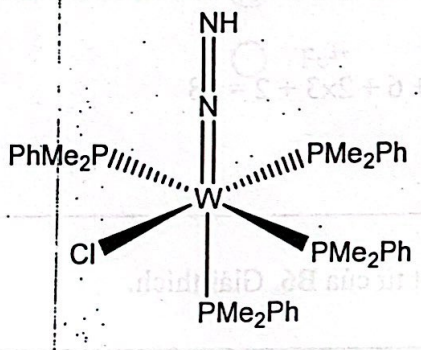
B1



B2

b) Cầu nội phức trong **B3** trung hòa. Dữ kiện phổ cho biết phân tử **B3** có 3 loại nguyên tử phosphorus. Vẽ cấu trúc **B3** và (các) đồng phân lập thể của nó, trong đó vẽ rõ liên kết phối trí xung quanh nguyên tử kim loại trung tâm. Hãy chỉ rõ quy tắc 18 electron cho **B3**.

Cấu trúc B3 và chỉ rõ quy tắc 18 electron:



B3

W(+2) hệ d^4

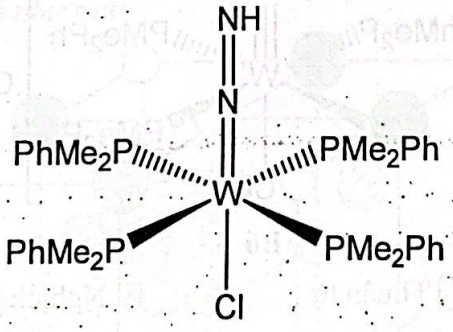
$HN{=}N^-$ cho 4 electron

PMe_2Ph cho 2 electron

Cl^- cho 2 electron

Số electron quanh W: $4 + 4 + 2\times3 + 2 = 18$

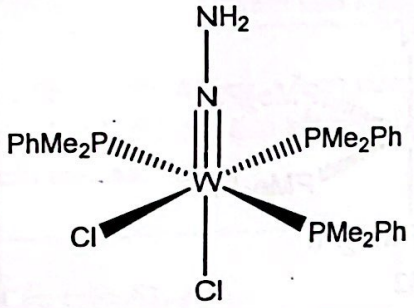
Cấu trúc (các) đồng phân lập thể của B3:



c) Cầu nội phức trong **B4** trung hòa. **B4** cũng tạo thành từ phản ứng giữa đồng phân lập thể của **B3** với HCl theo tỉ lệ mol 1:1 trong CH_3OH. **B5** là chất điện li 1:1. Vẽ cấu trúc **B4**, **B5** trong đó, vẽ rõ liên kết phối trí xung quanh nguyên tử kim loại trung tâm. Hãy chỉ rõ quy tắc 18 electron cho **B4** và **B5**.

Scanned with CamScanner

Cấu trúc B4 và chỉ rõ quy tắc 18 electron:



B4

W(+4) hệ d^2

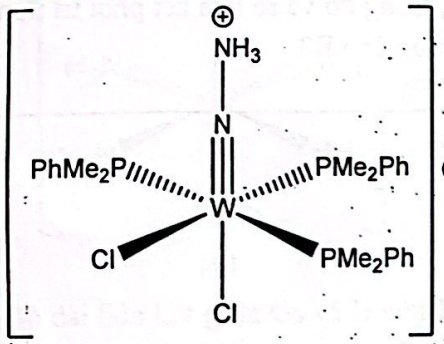
$H_2N–N^{2–}$ cho 6 electron

PMe_2Ph cho 2 electron

$Cl^–$ cho 2 electron

Số electron quanh W: 2 + 6 + 2×3 + 2 = 18

Cấu trúc B5 và chỉ rõ quy tắc 18 electron:



B5

W(+4) hệ d^2

$H_3N^+–N^{2–}$ cho 6 electron

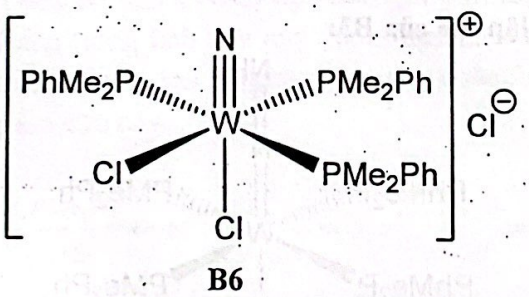
PMe_2Ph cho 2 electron

$Cl^–$ cho 2 electron

Số electron quanh W: 2 + 6 + 2×3 + 2 = 18

d) Vẽ cấu trúc **B6**. Đánh dấu "×" vào ô ☐ tương ứng với tính chất từ của **B6**. Giải thích.

Cấu trúc B6:



B6

Tính chất từ của B6: ☐ Thuận từ ☒ Nghịch từ.

Giải thích:

B6 chứa W(+6) hệ d^0 nên **B6** nghịch từ.

đ) Viết phương trình hóa học cho phản ứng thủy phân **B6** trong môi trường acid biết sản phẩm duy nhất chứa vonfram của quá trình này là WO_3.

Phương trình hóa học:

$$[W(N)Cl_2(PMe_2Ph)_3]Cl + 3H_2O \rightarrow WO_3 + 2HCl + NH_4Cl + 3PMe_2Ph$$

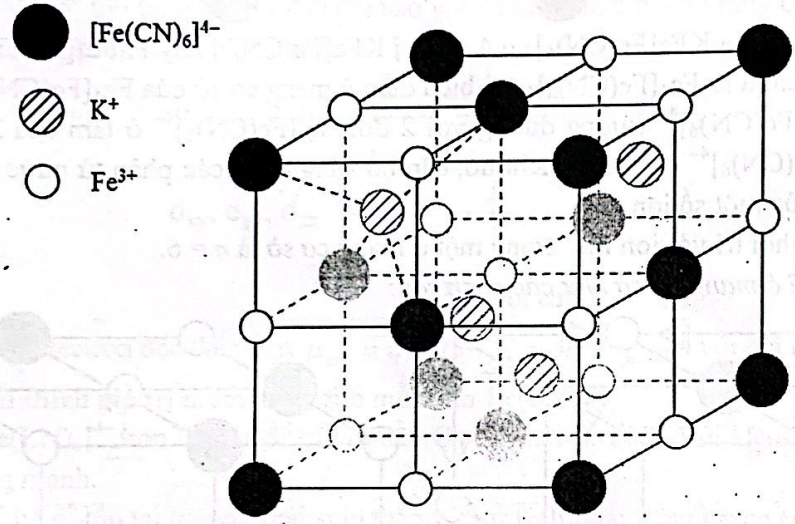
Scanned with CamScanner

Câu 6 (3,5 điểm)	Ý	6.1.a	6.1.b	6.1.c	6.2.a	6.2.b	Tổng
	Thang điểm	1/8	5/8	6/8	9/8	7/8	3,5
	Điểm chấm						

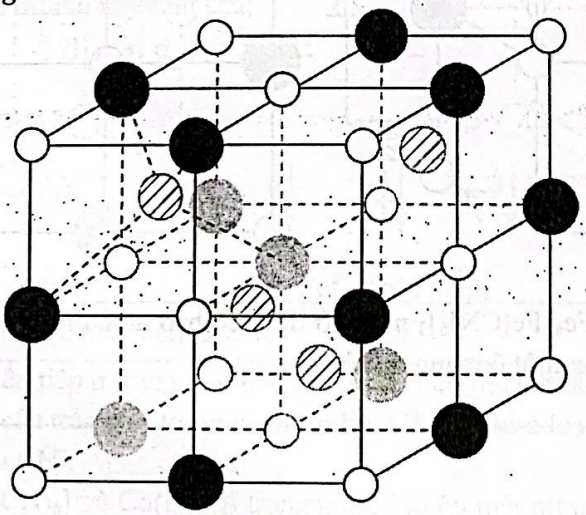
6.1. Xanh Berlin là chất màu được sử dụng trong nhiều lĩnh vực như nhuộm màu, in ấn, hội họa. Chất này được điều chế bằng phản ứng giữa muối sắt(III) và $K_4[Fe(CN)_6]$. Trong tinh thể xanh Berlin, Fe(II) và Fe(III) phân bố luân phiên và kết nối với nhau qua phối tử CN^- theo thứ tự Fe(II)–C≡N–Fe(III).

a) Một dạng xanh Berlin có thành phần $KFe[Fe(CN)_6]$ và kết tinh ở hệ lập phương với các ion $[Fe(CN)_6]^{4-}$ chiếm tất cả các đỉnh và tâm tất cả các mặt. Ion Fe^{3+} chiếm tất cả các hốc bát diện trong khi ion K^+ chiếm một nửa số hốc tứ diện. Hoàn thành ô mạng cơ sở của $KFe[Fe(CN)_6]$ bằng cách điền các kí hiệu qui ước vào hình cho dưới đây.

Hình vẽ ô mạng cơ sở của $KFe[Fe(CN)_6]$



Học sinh có thể vẽ ô mạng cơ sở như sau:



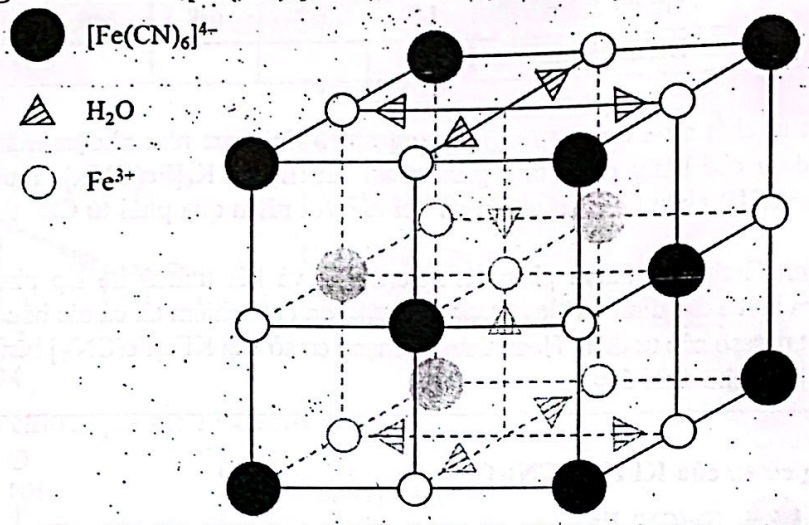
b) Dạng ít tan của xanh Berlin có thành phần $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ ($x = 10 \div 15$). Dạng hợp chất này cũng kết tinh ở hệ tinh thể lập phương với khung cấu trúc tương tự $KFe[Fe(CN)_6]$.

b1) Biết tất cả ion kim loại phối trí bát diện. Trong x phân tử nước, chỉ n phân tử nước phối trí với ion kim loại. Xác định n và hoàn thành ô mạng cơ sở của $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot nH_2O$ bằng cách điền các kí hiệu qui ước vào hình cho dưới đây.

Scanned with CamScanner

Số phân tử nước phối trí với ion kim loại: $n = 6$.

Hình vẽ ô mạng cơ sở của $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot nH_2O$

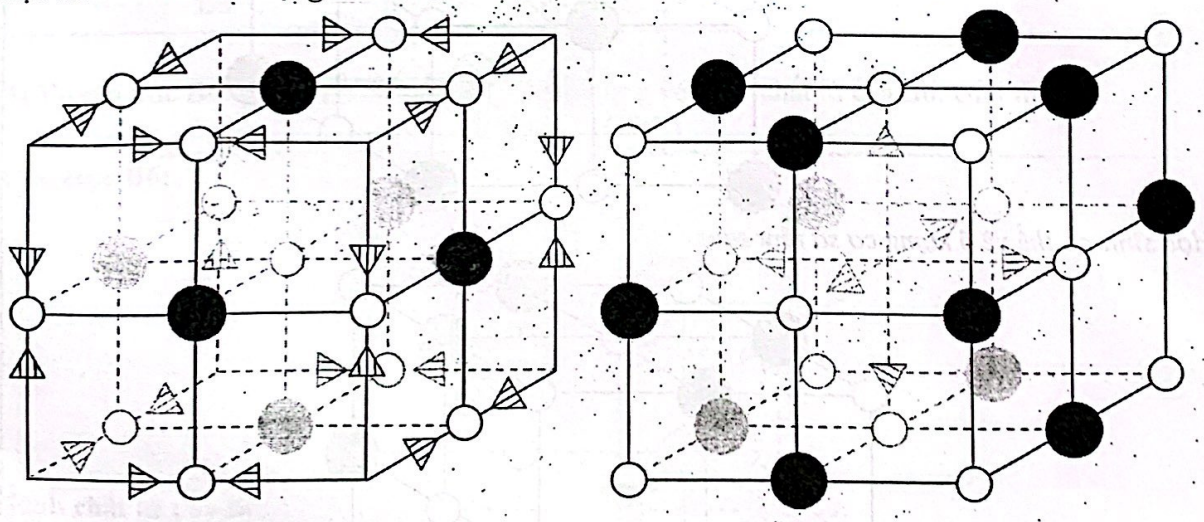


Trong ô mạng cơ sở của $KFe[Fe(CN)_6]$ có 4 đơn vị $KFe[Fe(CN)_6]$ hay $K_4Fe_4[Fe(CN)_6]_4$.

Từ ô mạng cơ sở chứa $K_4Fe_4[Fe(CN)_6]_4$, để biểu diễn ô mạng cơ sở của $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ sẽ loại bỏ 4 ion K^+ và 1 ion $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (tương đương với 2 đơn vị $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ở tâm của 2 mặt đối diện, hoặc 8 đơn vị $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ở 8 đỉnh). Khi đó, cần bổ sung thêm các phân tử nước để bão hòa cấu phối trí bát diện của một số ion Fe^{3+}.

Số phân tử nước phối trí với ion Fe^{3+} trong một ô mạng cơ sở là $n = 6$.

Học sinh có thể vẽ ô mạng cơ sở như các cách sau:



b2) Trong mạng tinh thể $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot nH_2O$ ở trên, có bao nhiêu loại ion Fe^{3+}? Xác định số lượng của từng loại ion Fe^{3+} trong một ô mạng cơ sở.

Số loại ion Fe^{3+}: 02

Số lượng mỗi loại:

Loại 1: có 01 ion Fe^{3+} phối trí với 6 nguyên tử N của CN^-

Loại 2: có 03 ion Fe^{3+} phối trí với 4 nguyên tử N của CN^- và 2 nguyên tử O của H_2O.

b3) Xác định khối lượng riêng của tinh thể $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 12H_2O$ biết hằng số mạng $a = 10{,}1$ Å.

Trong một ô mạng cơ sở có 1 đơn vị $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 12H_2O$.

Khối lượng riêng:

Scanned with CamScanner

$$\rho = \frac{M_{Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 12H_2O}}{N_A \times a^3} = \frac{1075,3}{6,022\times10^{23}\times(10,1\times10^{-8})^3} = 1,73 \text{ g cm}^{-3}$$

Khối lượng riêng: $\rho = 1,73$ g cm^{-3}.

c) Kết quả nghiên cứu từ tính của $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$ ($x = 10 \div 15$) cho biết giá trị momen từ cho mỗi tâm Fe(III) là ~ 5,9 μ_B.

c1) Sử dụng thuyết trường tinh thể, giải thích giá trị momen từ cho mỗi tâm Fe(III).

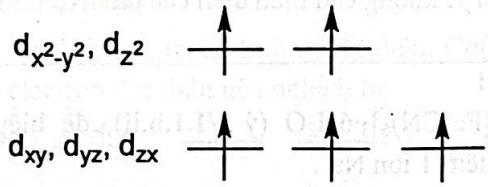
c2) Dự đoán giá trị momen từ cho mỗi tâm Fe(II). Giải thích.

Lưu ý: vẽ sơ đồ tách mức năng lượng các orbital d.

Giải thích giá trị momen từ cho mỗi tâm Fe(III):

Trong mạng tinh thể, ion Fe^{3+} phối trí với H_2O qua đầu O và/hoặc CN^- qua đầu N (ý **VI.1.b.ii**). Trong cả hai kiểu liên kết này, các phối tử tạo trường trung bình.

Khi đó, ion Fe^{3+} hệ d^5 tồn tại ở trạng thái spin cao với sự tách mức năng lượng các orbital *d* và sự phân bố electron trên các orbital này như sau:



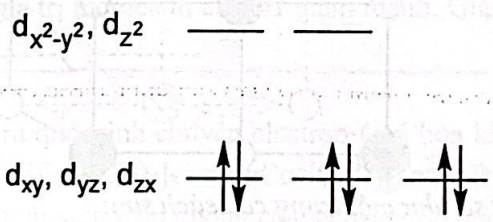
Fe^{3+}, spin cao

Mỗi ion Fe^{3+} có 5 electron độc thân nên $\mu_{spin} = \sqrt{5\times(5+2)} = 5,92\mu_B$ gần với giá trị thực nghiệm.

Dự đoán và giải thích giá trị momen từ cho mỗi tâm Fe(II):

Trong anion $[Fe(CN)_6]^{4-}$, ion Fe^{2+} phối trí với đầu C của phối tử CN^-. Với kiểu liên kết này, CN^- là phối tử trường mạnh.

Khi đó, ion Fe^{2+} hệ d^6 tồn tại ở trạng thái spin thấp với sự tách mức năng lượng các orbital *d* và sự phân bố electron trên các orbital này như sau:



Fe^{2+}, spin thấp

Ion Fe^{2+} không có electron độc thân nên $\mu = 0$.

6.2. Nhiều kim loại chuyển tiếp ở trạng thái hóa trị III và II có thể kết nối với nhau qua phối tử CN^- và hình thành mạng lưới cấu trúc như trong xanh Berlin. Các ion kim loại chuyển tiếp có thể trao đổi electron với nhau qua cầu CN^-.

a) Phản ứng giữa $K_3[Fe(CN)_6]$ và $Co(NO_3)_2$ trong nước khi có mặt nitrate kim loại kiềm MNO_3 tạo ra hợp chất **D1** (khi M = Na) và hợp chất **D2** (khi M = Cs). Kết quả phân tích phần trăm khối lượng nguyên tố được cho trong bảng sau:

	% *m*(M)	% *m*(Co)	% *m*(Fe)	% *m*(C)	% *m*(N)	% *m*(H)	% *m*(O)
D1 (M = Na)	2,006	20,553	14,630	18,843	21;984	2,443	19,541
D2 (M = Cs)	29,036	12,869	12.213	15,731	18,353	1,311	10,487

Scanned with CamScanner

a1) Từ các dữ kiện trên, viết công thức thực nghiệm của **D1** và **D2**.

Công thức thực nghiệm của D1:

$$Na:Co:Fe:C:N:H:O = \frac{2,006}{23,0}:\frac{20,553}{58,9}:\frac{14,630}{55,9}:\frac{18,843}{12,0}:\frac{21,984}{14,0}:\frac{2,443}{1,0}:\frac{19,541}{16,0} = 1:4:3:18:18:14$$

D1 là $NaCo_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 14H_2O$.

Công thức thực nghiệm của D2:

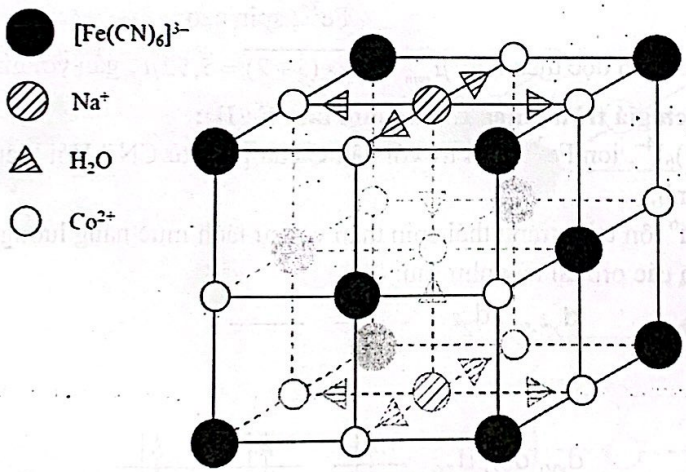
$$Cs:Co:Fe:C:N:H:O = \frac{29,036}{132,9}:\frac{12,213}{58,9}:\frac{12,235}{55,9}:\frac{15,731}{12,0}:\frac{18,353}{14,0}:\frac{1,311}{1,0}:\frac{10,487}{16,0} = 1:1:1:6:6:3$$

D2 là $CsCo[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$.

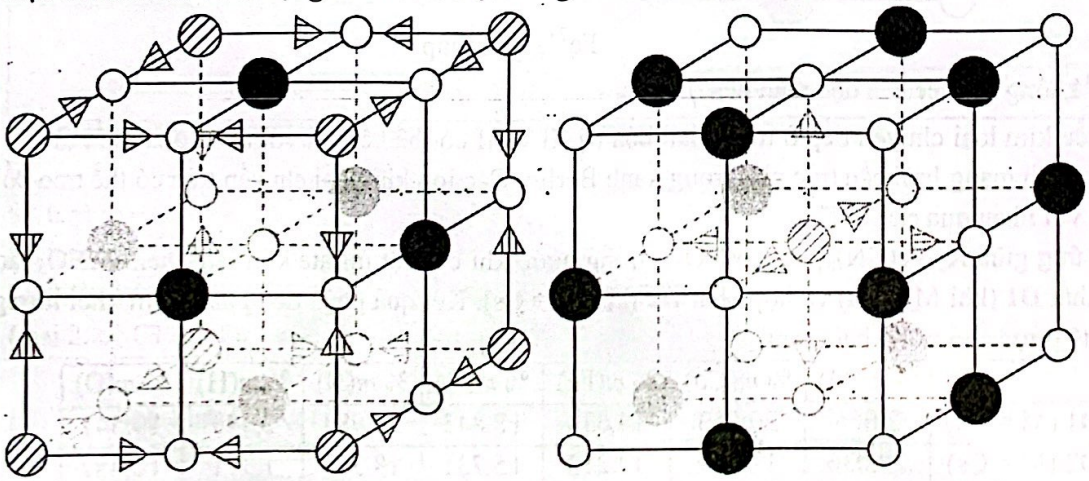
a2) Kết quả nghiên cứu cho thấy **D1** chứa Co(II) và Fe(III). **D1** kết tinh ở hệ tinh thể lập phương với khung cấu trúc tương tự xanh Berlin. Hoàn thành ô mạng cơ sở của **D1** bằng cách điền các kí hiệu qui ước vào hình cho dưới đây. *Lưu ý*: không cần biểu diễn các phân tử nước phối trí với ion Na^+.

Hình vẽ ô mạng cơ sở của D1

Từ ô mạng cơ sở của $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 6H_2O$ (ý **VI.1.b.ii**), để biểu diễn ô mạng cơ sở của $NaCo_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 6H_2O$ cần thêm 1 ion Na^+.



Học sinh có thể vẽ ô mạng cơ sở như một trong các cách sau:



Scanned with CamScanner

a3) Biết **D2** nghịch từ. Sử dụng thuyết trường tinh thể vẽ sơ đồ tách mức năng lượng các orbital d, và biện luận số oxi hóa của các nguyên tử sắt và cobalt trong **D2**.

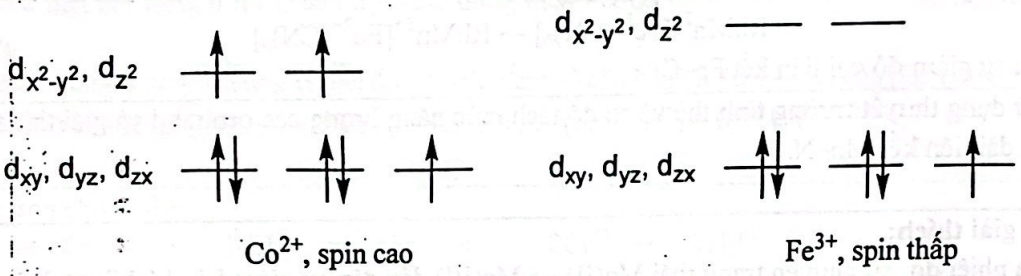
Vẽ và biện luận:

Với thành phần $CsCo[Fe(CN)_6]$, có 2 trường hợp:

(i) Co(II) hệ d^7 & Fe(III) hệ d^5 hoặc (ii) Co(III) hệ d^6 & Fe(II) hệ d^6

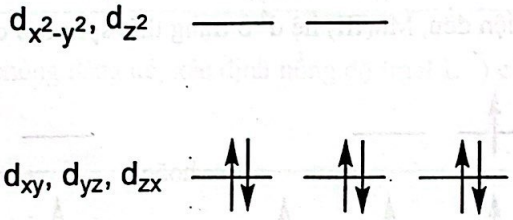
Trường hợp Co(II) hệ d^7 & Fe(III) hệ d^5, các hệ lẻ electron không có khả năng nghịch từ.

Giải thích cụ thể (*học sinh không cần nêu rõ*): trong trường bát diện, Co(II) hệ d^7 spin cao với 3 electron độc thân và Fe(III) hệ d^5 spin thấp với 1 electron độc thân.



Co^{2+}, spin cao Fe^{3+}, spin thấp

Trường hợp Co(III) hệ d^6 & Fe(II) hệ d^6, trong trường bát diện, Co(III) hệ d^6 spin thấp và Fe(II) hệ d^6 spin thấp đều không có electron độc thân nên nghịch từ.



Co^{3+}/Fe^{2+}, spin thấp

a4) Khi làm lạnh tới 260 K, giá trị momen từ của **D1** giảm mạnh. Giải thích sự thay đổi này.

Giải thích:

Khi làm lạnh tới 260 K xảy ra quá trình chuyển electron (oxi hóa khử nội phân tử) giữa các ion kim loại qua cầu CN^-: $NaCo^{2+}{}_4[Fe^{3+}(CN)_6]_3 \rightarrow NaCo^{2+}Co^{3+}{}_3[Fe^{2+}(CN)_6]_3$.

Các ion Co^{3+} và Fe^{2+} ở trạng thái spin thấp không có electron độc thân (ý **VI.2.a.iii**). Số lượng ion Co^{2+} (có electron độc thân) giảm mạnh nên giá trị momen từ của **D1** giảm mạnh.

b) Hợp chất $RbMn[Fe(CN)_6]$ (**D3**) tạo thành từ phản ứng giữa $K_3[Fe(CN)_6]$, $MnCl_2$ và RbCl trong nước. Ở 300 K, **D3** kết tinh ở hệ lập phương giống với $KFe[Fe(CN)_6]$. Khi hạ nhiệt độ xuống 30 K, tính chất từ của **D3** thay đổi rõ rệt và mạng tinh thể chuyển sang hệ tứ phương (ô mạng cơ sở hình hộp chữ nhật với hai cạnh bằng nhau và một cạnh dài hơn). Độ dài một số loại liên kết trong **D3** ở 300 K và 30 K được cho trong bảng sau:

Nhiệt độ	300 K	30 K
Độ dài liên kết Fe–C (Å)	1,914	1,897
Độ dài liên kết Mn–N (Å)	2,212	1,965; 2,211

Scanned with CamScanner

b1) Giải thích sự thay đổi độ dài liên kết Fe–C.

Giải thích:

Tương tự với ý **VI.2.a.iii**, sự giảm nhiệt độ dẫn tới sự chuyển electron giữa các ion kim loại chuyển tiếp qua cầu CN^-:

$RbMn^{2+}[Fe^{3+}(CN)_6] \rightarrow RbMn^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6]$ hoặc $RbMn^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6] \rightarrow RbMn^{2+}[Fe^{3+}(CN)_6]$

Liên kết $Fe–CN^-$ gồm 2 thành phần $\sigma(Fe \leftarrow CN^-)$ và $\pi(Fe \rightarrow CN^-)$. Do Fe^{3+} có mật độ điện tích dương lớn hơn Fe^{2+} nên liên kết $\pi(Fe \rightarrow CN^-)$ trong phức chất của Fe(III) kém bền hơn trong phức chất của Fe(II). Do vậy, liên kết Fe–C trong $[Fe^{3+}(CN)_6]^{3-}$ dài hơn trong $[Fe^{2+}(CN)_6]^{4-}$.

Như vậy, quá trình xảy ra khi hạ nhiệt độ đến 30 K là:

$$RbMn^{2+}[Fe^{3+}(CN)_6] \rightarrow RbMn^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6]$$

dẫn tới sự giảm độ dài liên kết Fe–C.

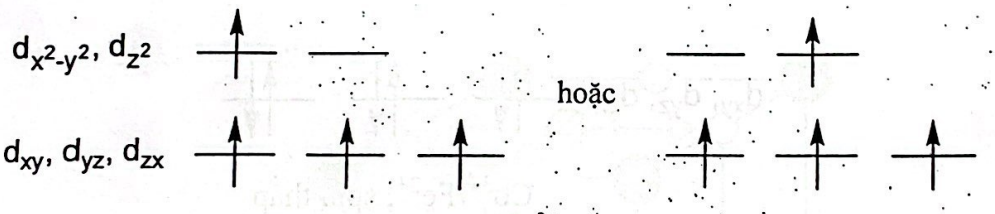
b2) Sử dụng thuyết trường tinh thể vẽ sơ đồ tách mức năng lượng các orbital d và giải thích sự thay đổi độ dài liên kết Mn–N.

Vẽ và giải thích:

Khi hạ nhiệt độ, sự chuyển trạng thái Mn(II) → Mn(III) dẫn đến sự giảm bán kính ion và do đó sự giảm độ dài liên kết Mn–N. (1/8)

(*Chú ý*: liên kết $Mn–NC^-$ là liên kết $\sigma(Mn \leftarrow NC^-)$)

Ở 30 K, trong trường bát diện đều, Mn(III) hệ d^4 ở trạng thái spin cao có 2 sự phân bố electron có thể.



Mn^{3+}, spin cao

Với 2 sự phân bố electron trên, Mn^{3+} chịu ảnh hưởng lớn của hiệu ứng Jan Teller.

Do đó, môi trường phối trí quanh Mn^{3+} sẽ biến dạng kéo dài theo một trục và sẽ có 2 kiểu độ dài liên kết Mn–N. Sự biến dạng này cũng dẫn tới sự chuyển pha từ mạng tinh thể lập phương sang tứ phương.

Scanned with CamScanner

Câu 7 (3,0 điểm)	Ý	7.1.a	7.1.b	7.1.c	7.1.d	7.1.đ	7.2.a	7.2.b	Tổng
	Thang điểm	2/8	2/8	2/8	4/8	4/8	6/8	4/8	3,0
	Điểm chấm								

Trong nước thải của các nhà máy mạ chromium thường chứa hàm lượng lớn chromium, tồn tại chủ yếu ở dạng Cr^{3+} và $Cr_2O_7^{2-}$. Tổng hàm lượng chromium trong mẫu nước thải (gọi là mẫu nước A) của một nhà máy mạ chromium đo được là 436,8 mg Cr L^{-1}, pH của nước thải là 2,10 (do ô nhiễm acid mạnh gây nên).

7.1. Để xác định nồng độ của $Cr_2O_7^{2-}$ trong mẫu nước A nói trên. Hút chính xác 10,00 mL mẫu nước A, acid hóa đến pH bằng 0 rồi chuẩn độ bằng dung dịch $FeSO_4$ 0,0100 M thì hết 14,40 mL dung dịch $FeSO_4$.

a) Viết phương trình phản ứng chuẩn độ và tính hằng số cân bằng K (ở 298 K) của phản ứng chuẩn độ.

Cho biết: ở 298 K: $E^\circ(Cr_2O_7^{2-}, H^+/Cr^{3+}) = 1,330$ V; $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,771$ V.

Phản ứng chuẩn độ:

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightleftarrows 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Hằng số cân bằng:

$$K = 10^{\frac{6[E^\circ(Cr_2O_7^{2-}, H^+/Cr^{3+}) - E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+})]}{0,0592}} = 10^{\frac{6(1,330-0,771)}{0,0592}} = 10^{56,655}$$

b) Coi sai số chuẩn độ là không đáng kể, xác định nồng độ (mol L^{-1}) của Cr^{3+} và $Cr_2O_7^{2-}$ trong mẫu nước A.

Nồng độ các chất:

Tổng nồng độ Cr là $8,40\times10^{-3}$ M.

Từ phản ứng chuẩn độ, tính được: $n(Cr_2O_7^{2-}) = \frac{1}{6}n(Fe^{2+}) = 2,40\times10^{-5}$ (mol).

$\Rightarrow C(Cr_2O_7^{2-}) = 2,40\times10^{-3}$ M.

$\Rightarrow C(Cr^{3+}) = 8,4\times10^{-3} - 2\times2,40\times10^{-3} = 3,60\times10^{-3}$ M.

$C(Cr^{3+}) = 3,60\times10^{-3}$ mol L^{-1}; $C(Cr_2O_7^{2-}) = 2,40\times10^{-3}$ mol L^{-1}.

c) Sử dụng chỉ thị *p*-nitrodiphenylamine (kí hiệu là In) cho phép chuẩn độ trên thì màu của chỉ thị tại điểm kết thúc chuẩn độ thay đổi như thế nào? Giải thích. Biết rằng dạng oxi hóa của chỉ thị *p*-nitrodiphenylamine có màu tím còn dạng khử không màu.

Sự đổi màu của chỉ thị tại điểm kết thúc chuẩn độ:

Chỉ thị đổi từ màu tím (dạng oxi hóa) sang không màu (dạng khử).

Giải thích:

Quá trình chuẩn độ chất oxi hóa bằng chất khử nên chỉ thị sẽ chuyển từ dạng oxi hóa sang dạng khử.

d) Tính thế của điện cực Pt nhúng trong dung dịch chuẩn độ tại điểm tương đương (E_{TD}) ở 298 K.

Cho rằng: việc điều chỉnh pH và thêm chỉ thị không làm thay đổi thể tích mẫu nước A; các thành phần khác của mẫu nước A không ảnh hưởng đến kết quả tính toán; pH của dung dịch chuẩn độ được duy trì bằng 0 trong suốt quá trình chuẩn độ; nồng độ chỉ thị là không đáng kể.

Cho biết:

Scanned with CamScanner

$Cr^{3+} + H_2O \rightleftharpoons CrOH^{2+} + H^+$ $\quad *\beta(CrOH^{2+}) = 10^{-3,80}$

$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H^+$ $\quad *\beta(FeOH^{2+}) = 10^{-2,17}$

$Fe^{2+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{+} + H^+$ $\quad *\beta(FeOH^{+}) = 10^{-5,92}$.

Các tính toán:

Coi điểm kết thúc chuẩn độ rất gần điểm tương đương, tại thời điểm tương đương:

$$C(Fe^{3+}) = \frac{14,4\times0,010}{14,4+10,0} = 5,902\times10^{-3}\ (M).$$

$$C(Cr^{3+}) = \frac{10,0\times2\times2,40\times10^{-3}+10,0\times3,60\times10^{-3}}{14,4+10,0} = 3,443\times10^{-3}\ (M).$$

Xét cân bằng:

$$6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O \rightleftharpoons 6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \quad K^{-1} = 10^{-56,66} \qquad (1)$$

Ở pH = 0, bỏ qua phức hidroxo của các Fe^{3+}; Fe^{2+}; Cr^{3+}.

Do $K^{-1} = 10^{-56,66} << 1$ nên coi như cân bằng (1) không đáng kể.

$\Rightarrow [Fe^{3+}] = C(Fe^{3+}) = 5,902.10^{-3}$ M; $[Cr^{3+}] = C(Cr^{3+}) = 3,443.10^{-3}$ M; $[H^+] = 1,0$ M.

Theo (1): $[Fe^{2+}] = 6[Cr_2O_7^{2-}]$.

Thế cân bằng tính theo cặp Fe^{3+}/Fe^{2+}:

$$E_{td} = E^o(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,0592\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}.$$

Thế cân bằng tính theo cặp $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$:

$$E_{td} = E^o(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) + \frac{0,0592}{6}\lg\frac{[Cr_2O_7^{2-}].[H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}.$$

Kết hợp 2 biểu thức trên, tính được:

$$E_{td} = \frac{6\times E^o(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) + E^o(Fe^{3+}/Fe^{2+})}{7} + \frac{0,0592}{7}\lg\frac{[Fe^{3+}]\times[H^+]^{14}}{6\times[Cr^{3+}]^2}$$

$$= \frac{6\times1,330+0,771}{7} + \frac{0,0592}{7}\lg\frac{5,902\times10^{-3}\times1,0^{14}}{6\times(3,443\times10^{-3})^2} = 1,266\ (V).$$

Thế của điện cực Pt nhúng trong dung dịch tại điểm tương đương: E_{TD} = 1,266 V.

đ) Cho rằng có thể quan sát được sự đổi màu để dừng chuẩn độ khi một trong hai dạng của chỉ thị có nồng độ lớn gấp 10 lần nồng độ của dạng còn lại.

Tính sai số (q) do chỉ thị *p*–nitrodiphenylamine gây nên của phép chuẩn độ trên. Từ đó cho biết việc bỏ qua sai số chuẩn độ do chỉ thị có hợp lí hay không? Biết rằng trong chuẩn độ thể tích thì sai số cho phép do chỉ thị trong khoảng ±1,00%.

Cho biết: Ở 298 K:

$In_{ox} + 2e \rightleftharpoons In_{red}$ $\quad E^o = 1,060$ V.

Các tính toán:

+ Tại thời điểm kết thúc chuẩn độ, nồng độ của dạng khử gấp 10 lần nồng độ của dạng oxi hóa. Do vậy thế chuyển màu của chỉ thị *p*–nitrodiphenylamin là: $E_{đổi\ màu} = E^o - 0,0592/2 = 1,030$ V.

Phép chuẩn độ chất oxi hóa bằng chất khử nên thế của hệ giảm dần. Do chỉ thị có $E_{đm} < E_{td}$ nên phép chuẩn độ dừng sau tương đương $\Rightarrow Fe^{2+}$ dư $\Rightarrow$ Thế của hệ được tính theo cặp Fe^{3+}/Fe^{2+}.

Scanned with CamScanner

$$E = E^{\circ}(Fe^{3+}/Fe^{2+}) + 0,0592\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0,771 + 0,0592\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 1,030 \text{ (V)}.$$

$$\Rightarrow \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 10^{4,375}.$$

Mặt khác, tại thời điểm kết thúc chuẩn độ, sai số chuẩn độ mắc phải là:

$$q = \frac{(C.V)_{Fe^{2+}} - 6(C_o.V_o)_{Cr_2O_7^{2-}}}{6(C_o.V_o)}.$$

Do $K^{-1} = 10^{-56,66} << 1$ nên coi như cân bằng (1) không đáng kể.

Do vậy: $q = \frac{(C.V)_{Fe^{2+}} - 6(C_o.V_o)_{Cr_2O_7^{2-}}}{6(C_o.V_o)_{Cr_2O_7^{2-}}} = \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = 10^{-4,375}$.

Sai số $q = 4,21.10^{-3}$%.

Do sai số chuẩn độ rất nhỏ nên việc bỏ qua sai số chuẩn độ là hợp lí.

Kết luận về việc bỏ qua sai số chuẩn độ:

☒ **Hợp lí** ☐ **Không hợp lí.**

7.2. Trước khi thải ra môi trường, nước cần được xử lí để làm giảm lượng chromium theo nguyên tắc như sau: đầu tiên khử Cr(VI) về Cr(III) bằng chất khử thích hợp, sau đó điều chỉnh tăng pH của dung dịch để loại bỏ Cr(III) ra khỏi nước dưới dạng kết tủa $Cr(OH)_3$.

Để xử lí 1,00 m^3 mẫu nước A nói trên, thêm 500,0 mL dung dịch H_2SO_4 đặc (nồng độ 98%, khối lượng riêng D = 1,84 g mL^{-1}) vào để acid hóa mẫu rồi thêm tiếp 750,0 g $NaHSO_3$ để khử Cr(VI) về Cr(III).

a) Bằng tính toán hãy cho biết, với qui trình trên có thể khử được hoàn toàn Cr(VI) hay không? Biết rằng Cr(VI) được coi là khử được hoàn toàn nếu nồng độ còn lại của nó trong nước không vượt quá 0,10 mg Cr L^{-1}. Bỏ qua ảnh hưởng của oxi không khí đến kết quả xử lí.

Cho biết: Ở 298 K: $E^{\circ}(SO_4^{2-}/SO_3^{2-},OH^-)$ = –0,93 V; $pK_a(HSO_4^-)$ = 1,99; $pK_{a1}(H_2SO_3)$ = 1,76; $pK_{a2}(H_2SO_3)$ = 7,21; pK_w = 14,00; Độ tan của SO_2 trong nước > 1 M.

Các tính toán:

pH = 2,10; $[CrOH^{2+}] = 7,04.10^{-5}$ (M) << $10^{-2,10}$ (M). Do đó sự đóng góp H^+ do cân bằng tạo phức hidroxo của Cr^{3+} là không đáng kể $\Rightarrow C(H^+) = 10^{-2,10}$ (M).

Do $V(H_2SO_4)$ = 0,5 L << 1000 L nên coi như thể tích của mẫu A không thay đổi.

$$n(H_2SO_4) = \frac{500\times1,84\times98}{100\times98} = 9,20 \text{ (mol)}.$$

$$\Rightarrow C(H_2SO_4) = \frac{9,20}{1000} = 9,20\times10^{-3} \text{ (M)}.$$

$$+\ C(NaHSO_3) = \frac{750,0}{104\times1000} = 7,212\times10^{-3} \text{ (M)}.$$

Thành phần ban đầu của dung dịch gồm:

$C(Cr_2O_7^{2-}) = 2,40\times10^{-3}$ M; $C(Cr^{3+}) = 3,60\times10^{-3}$ M; $C(H^+) = 1,714\times10^{-2}$ M; $C(HSO_4^-) = 9,2\times10^{-3}$ M; $C(HSO_3^-) = 7,212\times10^{-3}$ M.

Phản ứng xảy ra khi cho $NaHSO_3$ vào:

$$3HSO_3^- + Cr_2O_7^{2-} + 5H^+ \rightarrow 3SO_4^{2-} + 2Cr^{3+} + 4H_2O \ (K = 10^{129,5} >> 1)$$

Scanned with CamScanner

Sau p.ư: $1{,}2\times10^{-5}$ – $5{,}14\times10^{-3}$ $7{,}20\times10^{-3}$ $8{,}40\times10^{-3}$

TPGH:

$C(Cr^{3+}) = 8{,}40\times10^{-3}$ M.

$C(SO_4^{2-}) = 7{,}20\times10^{-3}$ (M);

$C(HSO_4^-) = 9{,}20\times10^{-3}$ (M);

$C(H^+) = 5{,}14\times10^{-3}$ (M);

$C(HSO_3^-) = 1{,}2\times10^{-5}$ (M).

(Nếu học sinh kể đến phản ứng giữa H^+ và SO_4^{2-} thì TPGH là: $C(Cr^{3+}) = 8{,}40\times10^{-3}$ M; $C(SO_4^{2-}) = 2{,}06\times10^{-3}$ (M); $C(HSO_4^-) = 1{,}434\times10^{-2}$ (M); $C(HSO_3^-) = 1{,}2\times10^{-5}$ (M)).

Xét cân bằng:

$3SO_4^{2-} + 2Cr^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons 3HSO_3^- + Cr_2O_7^{2-} + 5H^+ \quad K^{-1} = 10^{-129,52}$ (2)

Do $K^{-1} = 10^{-129,52} << 1$ nên cân bằng (2) không đáng kể, pH quyết định bởi thành phần giới hạn.

Cân bằng:

$Cr^{3+} + H_2O \rightleftharpoons CrOH^{2+} + H^+ \quad {}^*\beta(CrOH^{2+}) = 10^{-3,80}$

$HSO_4^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H^+ \quad K_a(HSO_4^-) = 10^{-1,99}$

$HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H^+ \quad K_{a2} = 10^{-7,21}$

$HSO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2SO_3 \quad K_{a1}^{-1} = 10^{1,76}$

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

Bỏ qua cân bằng phân li của H_2O, cân bằng phân li acid của HSO_3^-.

Từ biểu thức ĐKP, tính được: $[H^+] = 7{,}55\times10^{-3}$ M.

$\Rightarrow [Cr^{3+}] = 8{,}23\times10^{-3}$ (M); $[SO_4^{2-}] = 9{,}44\times10^{-3}$ (M); $[HSO_3^-] = 8{,}37\times10^{-6}$ (M).

Từ cân bằng (2), tính được: $[Cr_2O_7^{2-}] = 10^{-113,9}$ M.

Hàm lượng của Cr(VI) trong nước là 0,10 mg Cr/L, tương ứng với nồng độ $Cr_2O_7^{2-}$ là $9{,}62\times10^{-7}$ (M).

$[Cr_2O_7^{2-}] = 10^{-113,9}$ M $<< 9{,}62\times10^{-7}$ (M). Vậy phương pháp trên có thể loại bỏ được Cr(VI).

Kết luận về việc khử Cr(VI):

☒ **Khử được hoàn toàn** ☐ **Không khử được hoàn toàn.**

Chú ý: Trong bài này không cho $K_a(HCrO_4^-)$ nên không tính đến dạng $HCrO_4^-$. Nếu HS nào tính đến dạng tồn tại của $HCrO_4^-$ theo cân bằng:

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

Thì tính được $[HCrO_4^-] = 10^{-55,77}$ M thì tổng nồng độ các dạng Cr(VI) còn lại trong dung dịch là $10^{-55,77}$ M $<< 1{,}92\times10^{-6}$ M thì vẫn cho đủ điểm.

b) Sau khi khử Cr(VI) về Cr(III), trước khi thải ra môi trường, sử dụng NaOH để chỉnh pH tăng lên nhằm kết tủa Cr(III) dưới dạng kết tủa $Cr(OH)_3$.

Tính khối lượng tối thiểu (theo kg) của NaOH cần cho vào 1,00 m^3 mẫu nước **A** (sau khi đã khử Cr(VI) về Cr(III) như trình bày ở trên) để hàm lượng Cr(III) còn lại trong nước không vượt quá 0,50 mg Cr L^{-1}.

Cho biết: $Cr(OH)_3\downarrow + OH^- \rightleftharpoons Cr(OH)_4^- \quad K = 1$

$pK_S(Cr(OH)_3) = 29{,}8$.

Các tính toán:

Nồng độ Cr^{3+} cho phép trong nước thải tối đa là $= 9{,}62\times10^{-6}$ (M).

Scanned with CamScanner

Để loại bỏ hoàn toàn Cr^{3+} dưới dạng kết tủa $Cr(OH)_3$, để đảm bảo nồng độ Cr(III) đưa về đến tiêu chuẩn cho phép $\Rightarrow [Cr^{3+}] + [CrOH^{2+}] + [Cr(OH)_4^-] \le 9{,}62\times10^{-6}$.

$$\Leftrightarrow \frac{K_S}{[HO^-]^3} + \frac{K_S}{[HO^-]^3}\cdot\frac{*\beta}{h} + [OH^-] \le 9{,}62\times10^{-6}$$

Thay số và giải phương trình, ta được: $6{,}71 \le pH \le 8{,}98$.

Vậy để kết tủa hoàn toàn Cr(III) thì cần điều chỉnh pH lên đến giá trị thấp nhất là 6,71.

Tại pH = 6,71:

$$\frac{[SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} >> 1; \frac{[SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} \cong 1.$$

Cr(III) còn dư trong dung dịch không đáng kể. Do vậy NaOH cho vào kết tủa hoàn toàn Cr(III); trung hòa hoàn toàn H^+, HSO_4^- và trung hòa 1 phần HSO_3^-.

Phản ứng:

$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

$HSO_4^- + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$

$Cr^{3+} + 3OH^- \rightarrow Cr(OH)_3$

$HSO_3^- + OH^- \rightarrow SO_3^{2-} + H_2O$

$$C(OH^-) = 5{,}14\times10^{-3} + 9{,}20\times10^{-3} + 3\times8{,}40\times10^{-3} + 1{,}2\times10^{-5}\times\frac{10^{-7{,}21}}{10^{-7{,}21}+10^{-6{,}71}} = 3{,}954\times10^{-2}\ (M).$$

(Nếu ở ý a) học sinh kể đến phản ứng giữa H^+ và SO_4^{2-} thì không viết phản ứng H^+ và OH^-, biểu thức tính C(OH−) có dạng:

$$C(OH^-) = 1{,}434\times10^{-2} + 3\times8{,}40\times10^{-3} + 1{,}2\times10^{-5}\times\frac{10^{-7{,}21}}{10^{-7.21}+10^{-6.71}} = 3{,}954\times10^{-2}\ (M)).$$

Khối lượng NaOH cần dùng để kết tủa hoàn toàn Cr(III) ra khỏi 1,00 m^3 nước là:

$m(NaOH) = 3{,}954.10^{-2}\times40\times1000 = 1582(g)$.

Khối lượng NaOH cần dùng là: 1,582 kg.

HẾT

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

Scanned with CamScanner