

I. OLYMPIC HÓA HỌC VIỆT NAM:

KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA NĂM 2003 (BẢNG A)

1. Nhôm clorua khi hoà tan vào một số dung môi hoặc khi bay hơi ở nhiệt độ không quá cao thì tồn tại ở dạng dimer (Al_2Cl_6). Ở nhiệt độ cao (700^0C) dimer bị phân li thành monome ($AlCl_3$). Viết công thức cấu tạo Lewis của phân tử dimer và monome; Cho biết kiểu lai hoá của nguyên tử nhôm, kiểu liên kết trong mỗi phân tử; Mô tả cấu trúc hình học của các phân tử đó.

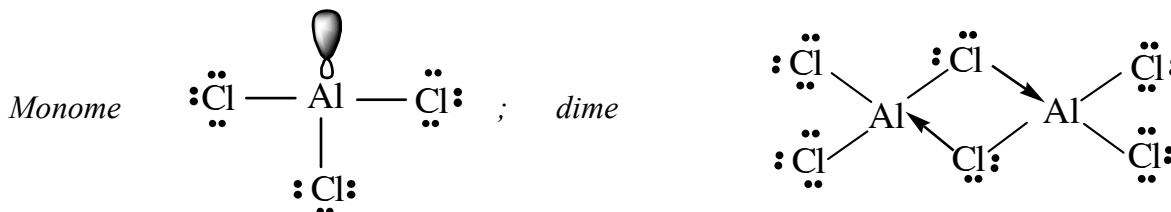
2. Phân tử HF và phân tử H_2O có momen lưỡng cực, phân tử khối gần bằng nhau (HF 1,91 Debye, H_2O 1,84 Debye, M_{HF} 20, M_{H_2O} 18); nhưng nhiệt độ nóng chảy của hidroflorua là -83^0C thấp hơn nhiều so với nhiệt độ nóng chảy của nước đá là 0^0C , hãy giải thích vì sao?

BÀI GIẢI:

1.

* Viết công thức cấu tạo Lewis của phân tử dimer và monome.

Nhôm có 2 số phối trí đặc trưng là 4 và 6. Phù hợp với quy tắc bát tử, cấu tạo Lewis của phân tử dimer và monome:



* Kiểu lai hoá của nguyên tử nhôm : Trong $AlCl_3$ là sp^2 vì Al có 3 cặp electron hoá trị;

Trong Al_2Cl_6 là sp^3 vì Al có 4 cặp electron hoá trị .

Liên kết trong mỗi phân tử:

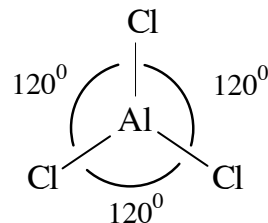
$AlCl_3$ có 3 liên kết cộng hoá trị có cực giữa nguyên tử Al với 3 nguyên tử Cl.

Al_2Cl_6 : Mỗi nguyên tử Al tạo 3 liên kết cộng hoá trị với 3 nguyên tử Cl và 1 liên kết cho nhận với 1 nguyên tử Cl (Al: nguyên tử nhận; Cl nguyên tử cho).

Trong 6 nguyên tử Cl có 2 nguyên tử Cl có 2 liên kết, 1 liên kết cộng hoá trị thông thường và liên kết cho nhận.

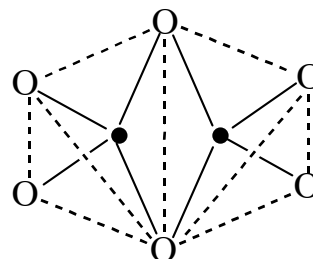
* Cấu trúc hình học:

Phân tử $AlCl_3$: nguyên tử Al lai hoá kiểu sp^2 (tam giác phẳng) nên phân tử có cấu trúc tam giác phẳng, đều, nguyên tử Al ở tâm còn 3 nguyên tử Cl ở 3 đỉnh của tam giác.



Phân tử Al_2Cl_6 : cấu trúc 2 tứ diện ghép với nhau. Mỗi nguyên tử Al là tâm của một tứ diện, mỗi nguyên tử Cl là đỉnh của tứ diện. Có 2 nguyên tử Cl là đỉnh chung của 2 tứ diện.

• Al
○ Cl



2.

* Phân tử $H-F$ $\begin{cases} M = 20 \\ \mu = 1,91 \text{ Debye} \end{cases}$

$H-O-H$ $\begin{cases} M = 18 \\ \mu = 1,84 \text{ Debye} \end{cases}$

có thể tạo liên kết hidro $-H^{\delta+}F^{\delta-}-$

có thể tạo liên kết hidro $-H^{\delta+}O^{\delta-}-$

* Nhiệt độ nóng chảy của các chất rắn với các mạng lưới phân tử (nút lưới là các phân tử) phụ thuộc vào các yếu tố:

- Khối lượng phân tử càng lớn thì nhiệt độ nóng chảy càng cao.

- Lực hút giữa các phân tử càng mạnh thì nhiệt độ nóng chảy càng cao. Lực hút giữa các phân tử gồm: lực liên kết hidro, lực liên kết Van der Waals (lực định hướng, lực khuếch tán).

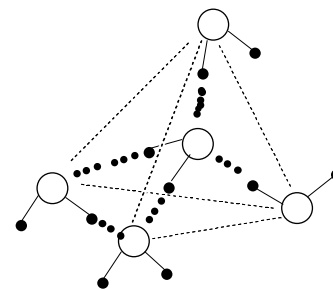
* Nhận xét: HF và H₂O có momen lưỡng cực xấp xỉ nhau, phân tử khối gần bằng nhau và đều có liên kết hidro khá bền, đáng lẽ hai chất rắn đó phải có nhiệt độ nóng chảy xấp xỉ nhau, HF có nhiệt độ nóng chảy phải cao hơn của nước (vì HF momen lưỡng cực lớn hơn, phân tử khối lớn hơn, liên kết hidro bền hơn).

Tuy nhiên, thực tế cho thấy $T_{nc}(H_2O) = 0^{\circ}C > T_{nc}(HF) = -83^{\circ}C$.

* Giải thích:

Mỗi phân tử H-F chỉ tạo được 2 liên kết hidro với 2 phân tử HF khác ở hai bên H-F...H-F...H-F. Trong HF rắn các phân tử H-F liên kết với nhau nhờ liên kết hidro tạo thành chuỗi một chiều, giữa các chuỗi đó liên kết với nhau bằng lực Van der Waals yếu. Vì vậy khi đun nóng đến nhiệt độ không cao lắm thì lực Van der Waals giữa các chuỗi đã bị phá vỡ, đồng thời mỗi phân tử liên kết hidro cũng bị phá vỡ nên xảy ra hiện tượng nóng chảy.

Mỗi phân tử H-O-H có thể tạo được 4 liên kết hidro với 4 phân tử H₂O khác nằm ở 4 đỉnh của tứ diện. Trong nước đá mỗi phân tử H₂O liên kết với 4 phân tử H₂O khác tạo thành mạng lưới không gian 3 chiều. Muốn làm nóng chảy nước đá cần phải phá vỡ mạng lưới không gian 3 chiều với số lượng liên kết hidro nhiều hơn so với ở HF rắn do đó đòi hỏi nhiệt độ cao hơn



KỶ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA NĂM 2003

(BẢNG A)

Kim loại **A** phản ứng với phi kim **B** tạo hợp chất **C** màu vàng cam. Cho 0,1 mol hợp chất **C** phản ứng với CO₂ (dư) tạo thành hợp chất **D** và 2,4 gam **B**. Hòa tan hoàn toàn **D** vào nước, dung dịch **D** phản ứng hết 100 ml dung dịch HCl 1 M giải phóng 1,12 l khí CO₂ (đktc). Hãy xác định **A**, **B**, **C**, **D** và viết các phương trình phản ứng xảy ra. Biết hợp chất **C** chứa 45,07 % **B** theo khối lượng; hợp chất **D** không bị phân tích khi nóng chảy.

BÀI GIẢI:

$$n_{HCl} = 0,1 \text{ mol} \quad ; \quad n_{CO_2} = 0,05 \text{ mol}$$

$$\text{Dung dịch D phản ứng hết 0,1 mol HCl giải phóng khí CO}_2 \rightarrow \frac{n_H}{n_{CO_2}} = \frac{0,1}{0,05} = \frac{2}{1}$$

suy ra hợp chất **D** là muối cacbonat kim loại. Hợp chất **D** không bị phân tích khi nóng chảy, vậy **D** là cacbonat kim loại kiềm. $2H^+ + CO_3^{2-} = H_2O + CO_2$

$C + CO_2 = D + B \rightarrow C$ là peroxit hay superoxit, **B** là oxi.

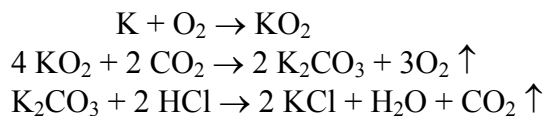
Đặt công thức hoá học của **C** là A_xO_y .

$$\text{Lượng oxi trong 0,1 mol C (A}_x\text{O}_y) \text{ là } 16 \times 0,05 + 2,4 = 3,2 \text{ (g); } m_C = \frac{3,2 \cdot 100}{45,07} = 7,1 \text{ gam}$$

$$M_C = 7,1 : 0,1 = 71 \text{ (g/mol). } m_A \text{ trong C} = 7,1 - 3,2 = 3,9 \text{ (g).}$$

$$x : y = \frac{3,9}{M_A} : \frac{3,2}{16} \rightarrow M_A = 39 \text{ (g)}. \text{ Vậy A là K; B là O}_2; C \text{ là KO}_2; D \text{ là K}_2\text{CO}_3$$

Các phương trình phản ứng:



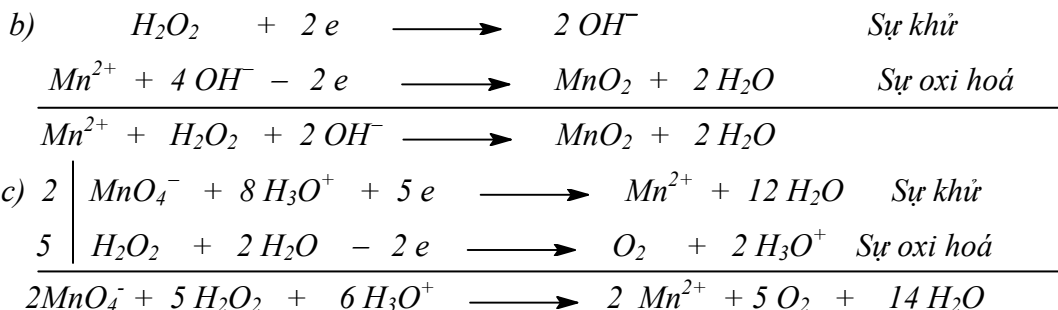
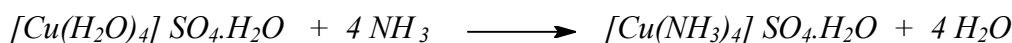
KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA NĂM 2004 (BẢNG A)

Viết phương trình hoá học cho mỗi trường hợp sau:

- Cho khí amoniac (dư) tác dụng với $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
- Trong môi trường bazơ, H_2O_2 oxi hoá Mn^{2+} thành MnO_2 .
Trong môi trường axit, H_2O_2 khử MnO_4^- thành Mn^{2+} .

BÀI GIẢI:

a) Có thể viết $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ở dạng $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4] \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Do đó khi phản ứng xảy ra, NH_3 sẽ thế các phân tử H_2O ở cầu nội:



KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA NĂM 2005 (BẢNG A)

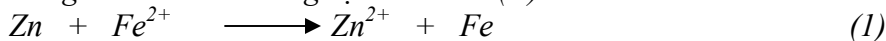
Nhúng hai tấm kẽm, mỗi tấm có khối lượng 10 gam vào hai dung dịch muối kim loại hoá trị hai. Sau một thời gian xác định, lấy hai tấm kẽm ra khỏi dung dịch, rửa sạch, làm khô rồi cân lại. Kết quả cho thấy một tấm có khối lượng 9,5235 gam, tấm kia có khối lượng 17,091 gam.

Cho biết: Một trong hai dung dịch muối kim loại hoá trị hai là muối sắt (II); lượng kẽm tham gia phản ứng ở hai dung dịch là như nhau.

- Giải thích hiện tượng xảy ra ở mỗi dung dịch.
- Cho biết kim loại nào tham gia vào thành phần dung dịch muối thứ hai.

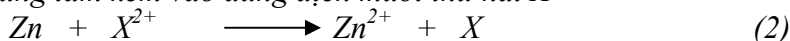
BÀI GIẢI:

1. Khi nhúng tấm kẽm vào dung dịch muối Fe(II) :



Vì: $M_{\text{Fe}} < M_{\text{Zn}}$ nên khối lượng tấm kẽm giảm đi.

Khi nhúng tấm kẽm vào dung dịch muối thứ hai X^{2+}



Vì: $M_{\text{Zn}} < M_{\text{X}}$ nên khối lượng tấm kẽm tăng lên.

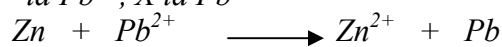
2. Gọi x là số mol Zn đã phản ứng, theo (1) ta có:

$$(10 - 65,38x) + 55,85x = 9,5235 \longrightarrow x = 0,05 \text{ (mol)}$$

Vì lượng Zn tham gia phản ứng ở 2 trường hợp là như nhau, theo (2) ta có:

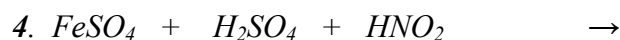
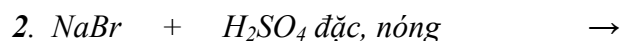
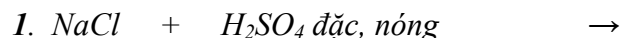
$$(10 - 65,38 \times 0,05) + M_{\text{X}} \times 0,05 = 17,091 \longrightarrow M_{\text{X}} = 207,2.$$

Vậy X^{2+} là Pb^{2+} , X là Pb

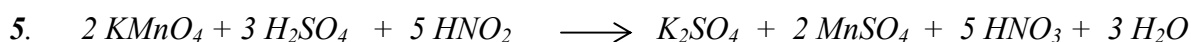
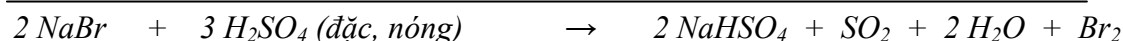
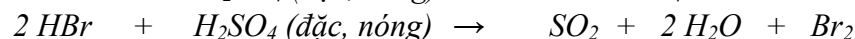
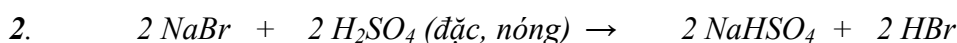
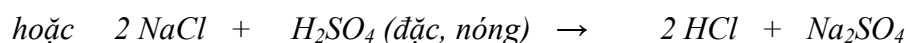
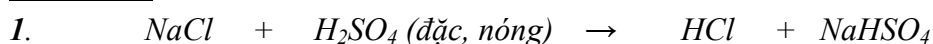


KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA NĂM 2005 (BẢNG A)

Hoàn thành các phương trình phản ứng sau đây:



BÀI GIẢI:



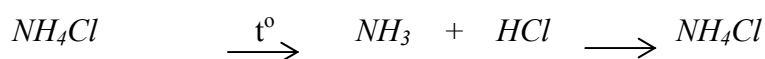
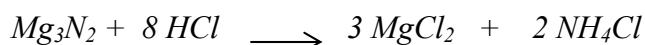
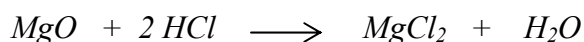
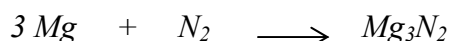
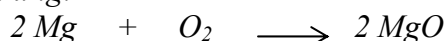
KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA NĂM 2005 (BẢNG A)

Đốt cháy kim loại magie trong không khí. Cho sản phẩm thu được tác dụng với một lượng dư dung dịch axit clohidric, đun nóng rồi cô dung dịch đến cạn khô. Nung nóng sản phẩm mới này và làm ngưng tụ những chất bay hơi sinh ra trong quá trình nung.

Hãy viết các phương trình phản ứng đã xảy ra trong thí nghiệm trên và cho biết có những chất gì trong sản phẩm đã ngưng tụ được.

BÀI GIẢI:

Các phản ứng:



Sản phẩm được ngưng tụ: NH_4Cl ; H_2O ; HCl .

II. OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ:

OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 28:

Sự polime hóa lập thể của hydrocacbon chưa no thường được coi là một trong những phản ứng quan trọng trong hóa học hữu cơ công nghiệp. Muối của các cation lớn không thẳng hàng mang điện tích đủ lớn để tấn công vào mật độ electron phân bố dọc theo các liên kết π của phân tử olefin thường được dùng để làm chất xúc tác trong các quá trình này. Anion cloroaluminat (AlCl_4^-) thường được dùng do có điện tích âm được bất định cao. Nhu cầu phát triển chất xúc tác mới thuộc loại này đã thúc đẩy các nhà hóa học khảo sát tương tác trong hệ thống A – B, trong đó A = Te (kết tinh) và B = $\text{TeCl}_4 + 4\text{AlCl}_3$. Hợp phần thứ hai – B - được coi như là một chất tương tự Te(IV) – cloroaluminat $\text{Te}[\text{AlCl}_4]_4$, nhưng lại không thể cô lập được hợp chất này dưới dạng hợp chất riêng biệt. Ngwofe ta thấy rằng tương tác của các hợp phần A và B có thể dẫn đến sự tạo thành ba hợp chất mới I, II và III trong các hệ thống lúc đầu có chứa theo thứ tự 77,8; 87,5 và +1,7% theo số mol của hợp phần A. Người ta cũng đã nhận thấy trong trường hợp các hợp chất II và III không có sự tạo thành sản phẩm phụ kèm theo, nhưng sự hình thành hợp chất I được kèm theo sự giải phóng 1 mol TeCl_4 dễ bay hơi ứng với 2 mol I.

Cả hai hợp chất đều có màu tím hồng và cả hai phân li thành 3 ion mà khảo sát tính dẫn điện trong NaAlCl_4 cho thấy: Từ phép đo nghiệm lạnh tổng NaAlCl_4 nóng chảy cho phép tính được khối lượng mol phân tử của I và II lần lượt bằng $1126 \pm 43 \text{ g/mol}$ và $867 \pm 48 \text{ g/mol}$. Phổ hồng ngoại IR của cả hai hợp chất chỉ quan sát được có một dải có thể được gán cho kiểu rung của liên kết Te-O bởi một nguyên tử Te. Dải này nằm tại 133 cm^{-1} và vì vậy có năng lượng thấp đến nỗi không nghi ngờ gì nữa liên kết này là một loại Te-Te. Số liệu phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{27}Al NMR của các phức I và II cho thấy chỉ có một loại nhôm phổ trí tứ diện trong mỗi hợp chất. Tuy nhiên độ dời hóa học quan sát được của nhôm với các hợp chất I và II khác nhau, như thể cho thấy các nguyên tử Al ở trong các môi trường khác nhau.

1. Hãy xác định tỉ lệ nguyên tử tối thiểu của Te:Al:Cl với các phức I, II và III.
2. Viết công thức phân tử của các hợp chất I và II.
3. Viết công thức các anion và cation trong hợp chất I và II.
4. Viết công thức hóa lập thể của các cation và anion trong cấu tạo của I và II. Giả thiết rằng các cation trong I và II là những ví dụ của hệ thống thơm vô cơ.
5. I hay II có độ bền nhiệt cao hơn. Biết rằng AlCl_3 là một chất cực kỳ dễ bay hơi.
6. Nếu một trong các hợp chất I và II có thể chuyển thành chất kia khi đun nóng thì hãy viết phương trình phản ứng tương ứng.

BÀI GIẢI:

1. Có thể dùng số liệu về hàm lượng Te(kết tinh) để xác định các tỉ lệ Te:Al:Cl, như vậy:
77,8% Te (kết tinh) tương ứng với:
 $7\text{Te (kết tinh)} + 2\text{TeCl}_4 + 8\text{AlCl}_3$ và tỉ lệ nguyên tử bé nhất cho thành phần mà không tách lượng dư TeCl_4 là Te:Al:Cl = 9:8:32, trong đó hàm lượng Al và Cl là chẵn và có thể chia hết cho 4. tổng lúc hàm lượng Te vượt quá bội số của 4 là 1. Trừ một mol TeCl_4 từ tỉ lệ thu được rồi chia cho 2 ta được $4\text{Te} + 4\text{Al} + 14\text{Cl}$ và tỉ lệ là Te:Al:Cl = 2:2:7, tỉ lệ này có thể được kiểm tra lại bằng cách so sánh với khối lượng phân tử đã cho.
87,5% Te(kết tinh) ứng với:
 $7\text{Te (kết tinh)} + \text{TeCl}_4 + 4\text{AlCl}_3 = 8\text{Te} + 4\text{Al} + 16\text{Cl}$ và tỉ lệ là: Te:Al:Cl = 2:1:4
91,7% Te(kết tinh) ứng với:
 $11\text{Te (kết tinh)} + \text{TeCl}_4 + 4\text{AlCl}_3 = 12\text{Te} + 4\text{Al} + 16\text{Cl}$ và tỉ lệ là Te:Al:Cl = 3:1:4
2. Công thức phân tử có thể được suy từ các khối lượng phân tử. Cả hai đều ứng với gấp đôi công thức đơn giản nhất:
Với chất I: $\text{Te}_4\text{Al}_4\text{Cl}_{14}$.
Với chất II: $\text{Te}_4\text{Al}_2\text{Cl}_8$.

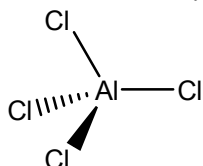
3. Thành phần của các ion có trong cấu tạo của I và II có thể được xác định bằng cách dựa trên đặc điểm là cả hai chất I và II đều là những chất điện ly tạo bởi 3 ion và tất cả những nguyên tử telu phải tương đương theo phổ IR và chỉ được liên kết với nhau, cũng như là các nguyên tử Al trong cả hai hợp chất là tương tự và có phối trí tứ diện. Ít nhất trong một trường hợp, có thể là anion AlCl_4^- phù hợp với chất II nên vì thế có công thức là $[\text{Te}_4]^{2+}[\text{AlCl}_4]_2^-$. Do màu tương tự nên các cation trong cả hai trường hợp là tương tự, cấu tạo I phải chứa cation $[\text{Te}_4]^{2+}$ và anion $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$, điều này phù hợp với các số liệu phổ NMR, gán cho các nguyên tử Al trong chất I có hình học tứ diện khác so với hình học tứ diện của chất II.

Hợp chất I: Cation $[\text{Te}_4]^{2+}$ Anion $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$

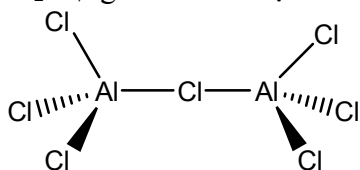
Hợp chất II: Cation $[\text{Te}_4]^{2+}$ Anion $[\text{AlCl}_4]^-$

4. Hình học của các anion:

AlCl_4^- có cấu tạo tứ diện đơn

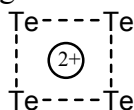


Al_2Cl_7^- gồm hai tứ diện có chung đỉnh một nguyên tử clo



Hình học của cation: $[\text{Te}_4]^{2+}$ có cấu trúc vuông phẳng do có tính thơm.

Cấu hình vuông phẳng là ưu đãi vì cation có tính thơm, có nghĩa là đồng phẳng và có bốn liên kết bằng nhau cho các cạnh của vòng thơm tương ứng:



5. Độ bền nhiệt của chất II phải cao hơn chất I; cả hai đều là các hợp chất ion với điểm nóng chảy cao, nhưng hợp chất I có thể chuyển thành II bằng phản ứng tách AlCl_3 , là một chất rắn dễ tách ra khi bay hơi và có thể tách ra một cách tương đối dễ dàng nhờ đun nóng.
6. $\text{Te}_4[\text{Al}_2\text{Cl}_7]_2 = \text{Te}_4[\text{AlCl}_4]_2 + \text{AlCl}_3$.

OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 28:

Giới hạn dò là một trong những tham số cơ bản tổng việc phân tích định lượng một lượng rất nhỏ (vết) của các nguyên tố. Giới hạn dò được mô tả là khối lượng nguyên tố bé nhất có thể được xác định bằng một phương pháp cho trước với một mức chính xác cho trước. Ví dụ, xét hai phương pháp được dùng để xác định vi lượng của bitmut. Năm 1927, Bergh, nhà hóa học người Đức, đề nghị rằng bitmut có thể được kết tủa dưới dạng muối không tan: 8-hydroxiqunonlin tetraiodobitmutat $[\text{C}_9\text{H}_6(\text{OH})\text{NH}][\text{BiI}_4]$ có $M = 862.7\text{g/mol}$.

- 1) a) Viết công thức cấu tạo cation và anion của muối này.
b) Mức oxy hóa của nguyên tử Bi trong hợp chất này là bao nhiêu?
- 2) Xác định khối lượng nguyên tử bé nhất của bitmut (theo mg) có thể được xác định một cách đáng tin cậy bằng phương pháp Bergh, nếu khối lượng bé nhất của chất kết tủa có thể đo được một cách đáng tin cậy là 50,0mg.

Một phương pháp khác do R. Belcher và cộng sự từ Birmingham phát triển để xác định hàm lượng vết của bitmut được gọi là phương pháp đa bội. Theo phương pháp này, người ta tiến hành một chuỗi các phản ứng rồi tiến hành chuẩn độ sản phẩm cuối được mô tả chi tiết dưới đây.

Bước 1: Thêm 50mg kali hexathioxianatocromat (III), $K_3[Cr(SCN)_6]$ vào một lượng nhỏ khoảng 2mL dung dịch lạnh đã được axit hoá có chứa một lượng vết Bi^{3+} dẫn đến kết tủa định lượng của bitmut.

3) Viết và cân bằng phương trình phản ứng dưới dạng ion thu gọn.

Bước 2: Lọc lấy kết tủa, rửa bằng nước lạnh và xử lý với 5mL dung dịch natri hydrocacbonat 10%. Việc xử lý này giúp chuyển kết tủa ban đầu thành một kết tủa khác – oxobitmut cacbonat – $(BiO)_2CO_3$ với sự giải phóng ion hexathioxianatocromat (III) vào dung dịch.

4) Viết và cân bằng phương trình phản ứng này dưới dạng ion thu gọn.

Bước 3: Nước lọc được axit hóa nhẹ và chuyển sang phễu tách, sau đó thêm 0,5mL dung dịch iot bão hoà trong clorofom và lắc mạnh hỗn hợp. Iot tiến hành phản ứng oxy hóa - khử với ligand của ion phức và tạo thành sản phẩm có cả xianogen iodua $[ICN]$ và ion sunfat.

5) Viết và cân bằng phương trình phản ứng này dưới dạng ion thu gọn.

Bước 4: Sau 5 phút, thêm 4mL dung dịch H_2SO_4 2M vào hỗn hợp. Sự axit hóa này dẫn đến phản ứng oxy hóa - khử với sự tạo thành iot phân tử.

6) Viết và cân bằng phương trình phản ứng này dưới dạng ion thu gọn.

Bước 5: Tách định lượng iot bằng 4 phần clorofom. Lớp dung dịch nước được chuyển vào một bình chứa, thêm vào đó 1mL nước brom và lắc hỗn hợp trong 5 phút. Brom lấy dư có thể phản ứng được với hydro xianua để tạo thành xianogen bromua $BrCN$ và với iot để tạo thành IO_3^- .

7) Viết và cân bằng phương trình phản ứng này dưới dạng ion thu gọn.

Bước 6: Để loại lượng dư brom phân tử, thêm 3mL dung dịch axit fomic 90% vào hỗn hợp.

8) Viết và cân bằng phương trình phản ứng này dưới dạng ion thu gọn.

Bước 7: Thêm lượng dư kali iodua (khoảng 1,5g) vào dung dịch hơi axit này. Iot có thể phản ứng với $BrCN$ theo cách tương tự như với ICN để tạo thành iot phân tử.

9) Viết và cân bằng phương trình phản ứng này dưới dạng ion thu gọn.

Bước 8: Chuẩn độ dung dịch thu được bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,00200M tiêu chuẩn. Như vậy kết quả thu được sẽ dùng để tính hàm lượng bitmut trong mẫu đem phân tích.

10) a) Với mỗi mol bitmut có bao nhiêu mol thiosunfat trong mẫu ban đầu?

b) Hàm lượng bé nhất của bitmut có thể xác định được bằng phương pháp Belcher là bao nhiêu?

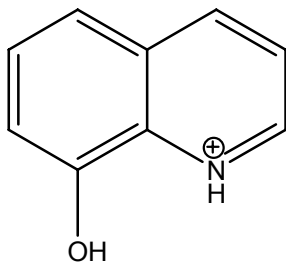
Giả thiết rằng sự xác định này là đáng tin cậy nếu đã dùng không dưới 1mL dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,00200M tiêu chuẩn.

11) Phương pháp phân tích đa bội này của Belcher nhạy hơn phương pháp phân tích trọng lượng của Bergh bao nhiêu lần?

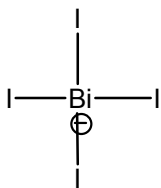
BÀI GIẢI:

1) a) Công thức cấu tạo của cation và anion:

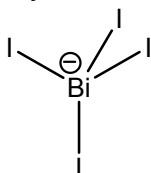
Cation:



Anion:



hay:



b) Mức oxy hóa của bitmut: +3

2) $m = 12,1 \text{ mg}$

3) $\text{Bi}^{3+} + [\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-} = \text{Bi}[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$

4) $2\text{Bi}[\text{Cr}(\text{SCN})_6] + 6\text{HCO}_3^- = (\text{BiO})_2\text{CO}_3 + 2[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-} + 3\text{H}_2\text{O} + 5\text{CO}_2$.

$2\text{Bi}[\text{Cr}(\text{SCN})_6] + 5\text{HCO}_3^- + 5\text{OH}^- = (\text{BiO})_2\text{CO}_3 + 2[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-} + 3\text{H}_2\text{O} \text{ v.v...}$

(Có thể còn có những dạng khác)

5) $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-} + 24\text{I}_2 + 24\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}^{3+} + 6\text{SO}_4^{2-} + 6\text{ICN} + 42\text{I}^- + 48\text{H}^+$

6) $\text{ICN} + \text{I}^- + \text{H}^+ = \text{I}_2 + \text{HCN}$

7) a) $3\text{Br}_2 + \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O} = \text{IO}_3^- + 6\text{Br}^- + 6\text{H}^+$.

b) $\text{Br}_2 + \text{HCN} = \text{BrCN} + \text{Br}^- + \text{H}^+$.

8) $\text{Br}_2 + \text{HCOOH} = 2\text{Br}^- + \text{CO}_2 + 2\text{H}^+$.

9) a) $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

b) $\text{BrCN} + 2\text{I}^- + \text{H}^+ = \text{I}_2 + \text{HCN} + \text{Br}^-$

10) a) Chuẩn độ iot bằng thiosunfat theo phản ứng:

$\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$

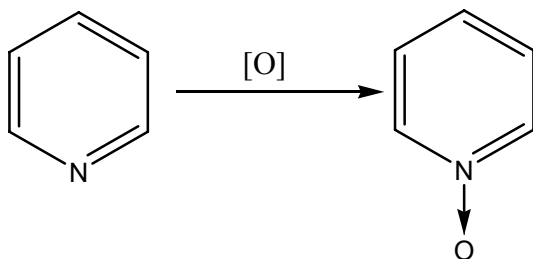
Giả thiết rằng dung dịch ban đầu chứa 1 mol Bi. Trong phản ứng (5) mỗi mol Bi dẫn đến sự hình thành 42 mol ion iodua (để thuận tiện, chia tất cả các hệ số của phản ứng cho 2), trong đó 6 mol ion I^- được tiêu thụ ở phản ứng (6). Như vậy 36 mol iodua phản ứng theo phương trình 7a để tạo 36 mol IO_3^- mà với phản ứng 9a cho 108 mol I_2 nên cần 216 mol thiosunfat để chuẩn độ. Mặt khác một mol Bi^{3+} tạo ra 6 mol HCN theo các phản ứng (5) và (6). Brom oxy hóa HCN trong phản ứng 7b cho 6 mol BrCN, mà theo phản ứng 9b tạo 6 mol iot nên cần thêm 12 mol thiosunfat nữa. Như vậy, tổng số mol thiosunfat cần thiết là 228 mol.

b) ta có thể tính được kết quả là: $1,83 \cdot 10^{-3} \text{ mg} = 1,83 \mu\text{g}$

11) 6600

OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 31:

Ligand (L) có thể tạo phức được với nhiều kim loại chuyển tiếp. L được tổng hợp do sự đun nóng hỗn hợp gồm bipyridin, axit axetic băng và hydro peoxit đến $70-80^\circ\text{C}$ trong 3 giờ. Sản phẩm cuối L kết tinh dưới dạng hình kim nhuyền và có khối lượng phân tử bằng 188. Một phản ứng tương tự với piridin là:



Phức của L với Fe và Cr có công thức là $\text{FeL}_m(\text{ClO}_4)_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (A) và $\text{CrL}_x\text{Cl}_y(\text{ClO}_4)_z \cdot \text{H}_2\text{O}$ (B). Thành phần phân tích nguyên tố và tính chất lý học của chúng được cho trong bảng 1 và 2. Quan hệ giữa màu và bước sóng cho trong bảng 3:

Bảng 1: Thành phần phân tích nguyên tố:

Phức	Phân tích nguyên tố (% khối lượng)
A	Fe: 5,740; C: 37,030; H: 3,090; Cl: 10,940; N: 8,640
B	Cr: 8,440; C: 38,930; H: 2,920; Cl: 17,250; N: 9,080

Dùng các số liệu sau:

Số hiệu nguyên tử: Cr = 24; Fe = 26

Khối lượng nguyên tử: H = 1; C = 12; O = 16; Cl = 35,45; Cr = 52; Fe = 55,8

Bảng 2: Tính chất vật lý:

Phức	Momen từ μ (B.M)	Màu
A	6,13	Vàng
B	Không đo	Tím

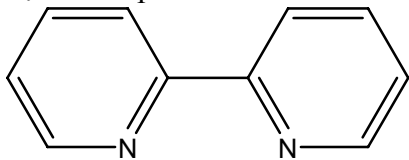
Bảng 3: Quan hệ giữa bước sóng và màu:

Bước sóng (nm) và màu hấp thụ	Màu bổ sung (màu bù)
400 (tím)	Lục vàng
450 (xanh)	Vàng
490 (lục xanh lam)	Vàng cam
500 (lục)	Đỏ
570 (lục vàng)	Tím
580 (vàng)	Xanh lam
600 (Vàng cam)	Lục xanh lam
650 (đỏ)	Lục

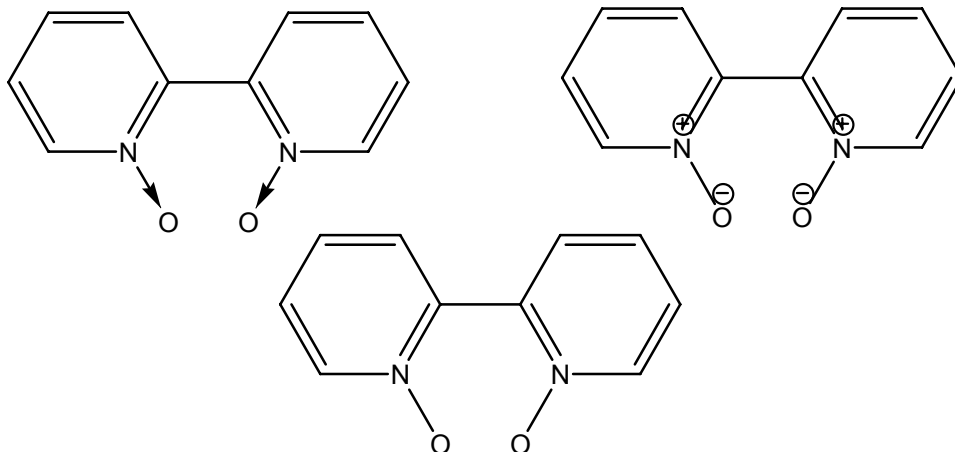
- Viết công thức phân tử của L.
- Nếu L là một ligand cằng của hai răng, viết cấu tạo của bipiridin đã dùng. Viết cấu tạo của L
- Ligand L có điện tích tổng cộng là bao nhiêu?
- Viết cấu tạo khi một phân tử L liên kết với một ion kim loại M
- Từ các số liệu ghi trong bảng 1 hãy xác định công thức thực nghiệm của A. Giá trị của m và n trong $\text{FeL}_m(\text{ClO}_4)_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ là bao nhiêu?. Viết tên đầy đủ của A theo quy tắc IUPAC. Khi A hoà tan trong nước thì tỉ lệ giữa cation và anion là bao nhiêu?
- Số oxy hóa của Fe trong A là bao nhiêu? Có bao nhiêu electron d có mặt trong ion Fe của phức? Viết cấu hình spin cao và spin thấp có thể tồn tại được đối với phức này. Cấu hình nào, cao hay thấp là cấu hình đúng? Có chứng cứ nào là tốt nhất để minh hoạ kết luận đã chọn?
- Từ bảng 3, ước lượng bước sóng (nm) của A.
- Phân tích chi tiết B cho thấy nó có chứa ion Cr^{3+} . Hãy tính momen từ chỉ với spin của hợp chất này.
- Hợp chất B là loại chất điện phân 1:1. Hãy xác định công thức thực nghiệm của B và các giá trị của x, y, z trong $\text{CrL}_x\text{Cl}_y(\text{ClO}_4)_z \cdot \text{H}_2\text{O}$.

BÀI GIẢI:

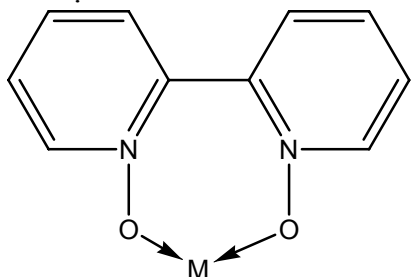
1. Biết L được tổng hợp từ bipyridin và trong phản ứng bipyridin bị oxy hóa đơn giản thành bipyridin oxit. Khối lượng phân tử của bipyridin là 156 (của $C_{10}H_8N_2$) trong khi khối lượng phân tử của L là 188. Khác biệt 32 do hai nguyên tử oxy. Vì vậy công thức phân tử của L là $C_{10}H_8N_2O_2$.
2. Cấu tạo của bipyridin:



Cấu tạo có thể có của L:



3. Điện tích tổng cộng của ligand L: không.
4. Cấu tạo:



5. Công thức thực nghiệm của A là: $FeC_{30}H_{30}Cl_3N_6O_{21}$
 $m = 3$; $n = 3$

Công thức của phức: $[FeL_3](ClO_4)_3 \cdot 3H_2O$

Tỉ lệ cation và anion là: 1:3

6. Số oxy hóa của Fe: +3
Số electron d trong ion Fe của phức: 5
Cấu hình spin cao: $(t_{2g})^3(e_g)^2$
Cấu hình spin thấp: $(t_{2g})^5(e_g)^0$

Cấu hình đúng: spin cao do có momen từ tính được dựa vào số e độc thân là 5,92B.M còn spin thấp là 1,73B.M. So sánh với giá trị momen từ đo được trong bảng 2 ta rút ra được kết luận trên.

7. 450nm
8. 3,87B.M
9. $CrC_{20}H_{18}N_4Cl_3O_9$
 $x = 2$

$$y = 2$$

$$z = 1$$

OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 32:

Phức vuông phẳng cis-diaminodicloroplatin (II) là một dược phẩm quan trọng để điều trị ung thư.

1. Viết các đồng phân cis và trans của phức.

Một số ion cũng có công thức nguyên $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$.

2. Viết tất cả công thức có thể có của ion trên nhưng phải thỏa mãn các điều kiện sau:

- Có công thức nguyên $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$.
- Anion và cation phải được viết rõ và tất cả phải có cấu trúc vuông phẳng.
- Anion và cation phải thể hiện được sự tồn tại của mỗi phức platin (II) riêng biệt của mỗi hợp chất.

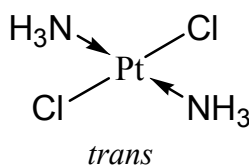
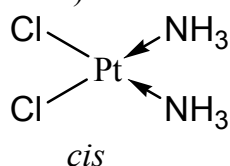
3. Lớp 5d của platin có bao nhiêu electron?

Sự tách mức năng lượng trong giản đồ năng lượng obitan d của phức vuông phẳng liên quan đến phức bát diện do liên kết kim loại – ligand: Nếu các ligand nằm trên trục z biến mất mà liên kết kim loại – ligand với các ligand nằm trên trục x và y trở nên mạnh hơn.

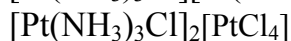
4. Trong số 5 obitan 5d của platin, trong phức Pt vuông phẳng thì obitan nào có mức năng lượng cao nhất?

BÀI GIẢI:

1. Công thức cấu tạo các dạng đồng phân của phân tử cis-diaminodicloroplatin (II): (1 điểm)



2. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$.



3. 8

4. $5d_{x^2-y^2}$. Trong phức tứ diện 4 ligand đều nằm trên đường phân giác của hai trục x và y.

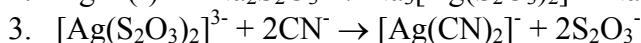
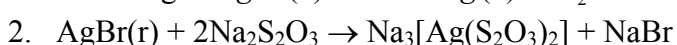
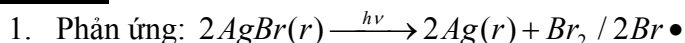
Nếu được đầy đủ electron thì mật độ electron sẽ cao hơn.

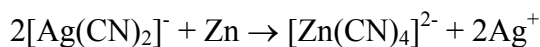
OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 33:

Phim đen trắng chứa lớp phủ bạc bromua trên nền là xenlulozơ axetat.

1. Viết phản ứng quang hóa xảy ra khi chiếu ánh sáng vào lớp AgBr phủ trên phim.
2. Trong quá trình này thì lượng AgBr không được chiếu sáng sẽ bị rửa bằng cách cho tạo phức bởi dung dịch natri thiosunfat. Viết phương trình phản ứng.
3. Ta có thể thu hồi bạc từ dung dịch nước thải bằng cách thêm ion xianua vào, tiếp theo là kẽm. Viết các phản ứng xảy ra.

BÀI GIẢI:





OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 36:

Trong quá khứ đã có một số công trình về việc điều chế các hợp chất của canxi hóa trị 1. Mặc dù bản chất của các hợp chất ấy vẫn chưa được biết nhưng chúng đã tạo ra được một sự quan tâm rất lớn đối với các nhà hóa tinh thể.

Có thể chuyển CaCl_2 thành CaCl bằng: canxi, hydro, cacbon.

- Viết các phản ứng xảy ra.

Cho CaCl_2 phản ứng với Ca theo tỉ lệ 1:1 ta chỉ nhận được một chất màu xám không đồng nhất. Nhìn dưới kính hiển vi ta thấy có một phần màu bạc và tinh thể không màu.

- Tinh thể không màu và phần có ánh kim là của chất nào?

Cho CaCl_2 phản ứng với hydro nguyên tử người ta thu được sản phẩm màu trắng chứa 52,36% Ca và 46,32% Cl về khối lượng.

- Xây dựng công thức thực nghiệm cho hợp chất trên.

Khi CaCl_2 tác dụng với cacbon nguyên tố ta thu được tinh thể màu đỏ. Tỉ lệ số lượng nguyên tử xác định được bằng phép phân tích nguyên tố là $n(\text{Ca}):n(\text{Cl}) = 1,5:1$. Thủy phân chất này thì thu được sản phẩm như thủy phân Mg_2C_3 .

- a) Viết hai đồng phân (mạch không vòng) của chất sinh ra khi thủy phân.

b) Viết phương trình phản ứng xảy ra (giả sử không sinh ra CaCl)

Không phản ứng nào trong các phản ứng trên cho phép ta xác định được cấu trúc của CaCl . Có thể giả thiết rằng CaCl có mạng tinh thể tương tự như cấu trúc tinh thể đơn giản.

Cho biết tỉ lệ bán kính cation của các hợp chất MX được cho ở bảng:

Số phối trí của M	Hình dạng của các nhóm X bao quanh	Tỉ lệ bán kính: r_M/r_X	Kiểu cấu trúc	Năng lượng mạng lưới của CaCl $\Delta_L H^\circ$
3	Tam giác	0,155-0,225	BN	-663,8 kJ.mol ⁻¹
4	Tứ diện	0,225-0,414	ZnS	-704,8 kJ.mol ⁻¹
6	Bát diện	0,414-0,732	NaCl	-751,9 kJ.mol ⁻¹
8	Lập phương	0,732-1,000	CsCl	-758,4 kJ.mol ⁻¹

- a) CaCl có kiểu cấu trúc tinh thể nào?. Biết $r(\text{Ca}^{2+}) \approx 120\text{pm}$; $r(\text{Cl}^-) \approx 167\text{pm}$

Muốn biết CaCl có bền nhiệt động hay không ta không chỉ sử dụng $\Delta_L H^\circ$ mà còn sử dụng ΔH_s .

- Tính ΔH_s của CaCl với các số liệu đã cho

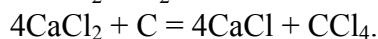
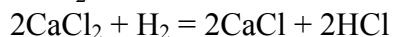
Để xác định CaCl có bền nhiệt động hay không ta phải tính ΔH° của quá trình



- Sử dụng tính toán cho biết phản ứng trên có xảy ra hay không?

BÀI GIẢI:

- $\text{CaCl}_2 + \text{Ca} = 2\text{CaCl}$.



- Tiểu phân có ánh kim màu bạc: Ca

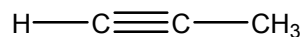
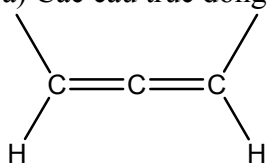
Tinh thể không màu: CaCl_2 .

- $n(\text{Ca}) : n(\text{Cl}) : n(\text{H}) = 1 : 1 : 1$

Công thức thực nghiệm: CaClH

Lưu ý rằng phản ứng giữa CaCl_2 và hydro không thể nào dẫn đến CaCl mà thay vào đó là hydrua CaClH . Cấu trúc của hợp chất này đã được xác định phép phân tích phổ tia X nhưng phương pháp này không phải là một phương pháp tốt để tìm thấy các nguyên tố nhẹ như hydro. Chính vì sự biến mất của hydro trên phổ tia X mà trong một thời gian dài CaClH bị tưởng lầm là CaCl .

4. a) Các cấu trúc đồng phân:

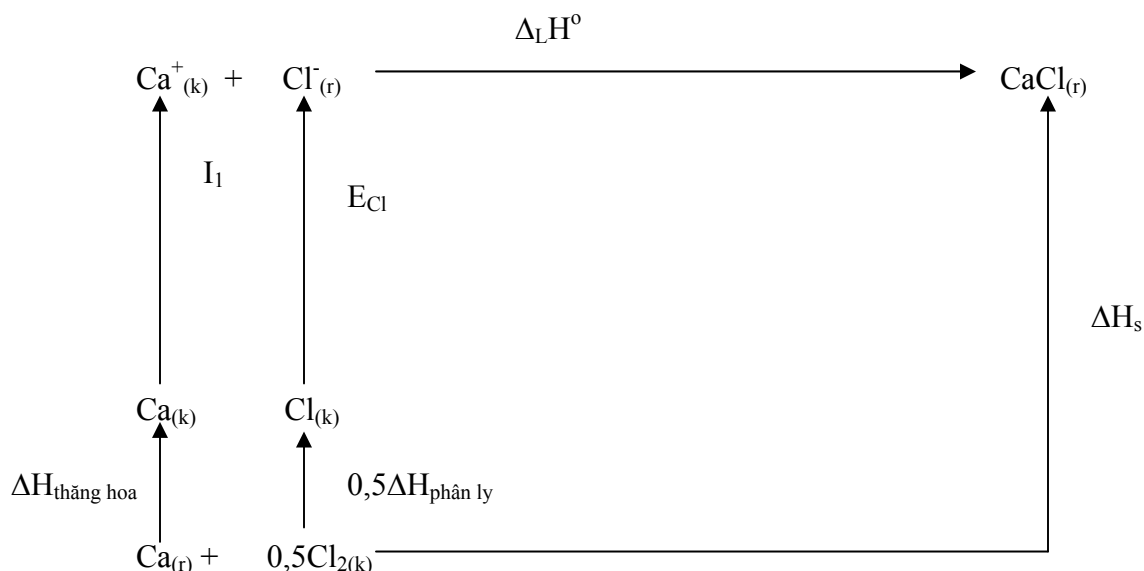


b) Công thức thực nghiệm: $\text{Ca}_3\text{C}_3\text{Cl}_2$.

Lưu ý rằng: Nếu tỉ lệ số nguyên tử $n(\text{Ca}):n(\text{Cl}) = 1,5:1$ (hay tốt hơn là $3:2$ vì có thể viết lại là $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{Ca}^{2+} = \text{Ca}_3\text{Cl}_4^{4+}$) và sản phẩm khử phải chứa anion C_3^{4-} nên phải cần hai cation Ca^{2+} để trung hoà điện nên chính vì vậy nên công thức $\text{Ca}_3\text{C}_3\text{Cl}_2$ được chấp nhận.

5. a) Tỉ lệ bán kính là $r(\text{Ca}^{2+})/r(\text{Cl}^-) = 0,719$. Vậy kiểu tinh thể sẽ là kiểu NaCl.

b) Tính nhiệt sinh của phản ứng hình thành CaCl dựa vào chu trình Born – Haber:



Thay số vào ta tính được: $\Delta H_s = -231,9 \text{ kJ/mol}$

6. $2\text{CaCl} \rightarrow \text{Ca} + \text{CaCl}_2$ có $\Delta H_s = -332,2 \text{ kJ/mol}$.

Vậy phản ứng trên không xảy ra.

OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 37:

Sự tổng hợp và xác định tính chất của vàng ở kích thước nano là một lĩnh vực đang rất phát triển. Phương pháp Bruff – Schiffrin để tổng hợp vàng ở kích thước nano (AuNP) dựa vào sự bền nhiệt động và bền không khí của AuNP ta có thể điều chế AuNP ở dạng đa phân tán có kích thước nằm trong khoảng từ 1,5 và 5,2nm. Phương pháp này có nội dung như sau: Dung dịch HAuCl_4 được trộn lẫn với toluen trong dung môi tetra – n – octylamon bromua. Dung dịch thu được đem trộn lẫn với dodecanthiol và được đun nóng với NaBH_4 . Những hạt AuNP màu tối được sinh ra và nằm ở pha hữu cơ. Sau 24 giờ thì dung môi toluen sẽ được cho bay hơi và khối rắn thu được được rửa với hỗn hợp dung môi etanol và hexan để tách thiol. Các hạt AuNP có thể được phân lập và hoà tan trở lại trong dung môi hữu cơ thông thường mà không bị phân hủy hay tổ hợp thuận nghịch (irreversible aggregation).

1. Phương pháp này cần sự tiếp cận từ trên xuống hay từ dưới lên?

a) Tiếp cận từ trên xuống để làm cho hạt nano có kích thước nhỏ nhất.

b) Tiếp cận từ dưới lên để có thể biến các phân tử và nguyên tử riêng lẻ thành cấu trúc nano.

2. Trimetyl – n – octylamin bromua còn có thể được sử dụng như là một chất chuyển pha. Nó có thể chuyển AuCl_4^- từ pha nước sang pha hữu cơ. Tính chất nào đã giúp cho nó có thể làm được điều này?

- a) Một phía của phân tử mang điện dương, đầu còn lại mang điện âm.
 - b) Một phía có tính ưa nước, một phía có tính kỵ nước.
 - c) Một phía mang tính axit, một phía mang tính bazơ.
3. Vai trò của NaBH_4 trong quá trình điều chế này là gì?
- a) Tác nhân khử hóa.
 - b) Tác nhân oxy hóa.
 - c) Tác nhân trung tính.
 - d) Tác nhân tạo phức.
4. Nếu đường kính trung bình của hạt vàng ở kích thước nano là 3nm thì số nguyên tử vàng sẽ là bao nhiêu trong mỗi phân nano? (bán kính nguyên tử của vàng là 0,144nm). Chỉ ra bằng tính toán
- a) 10^2
 - b) 10^3
 - c) 10^4
 - d) 10^5
5. Bằng tính toán hãy chỉ ra phần trăm số nguyên tử vàng trên bề mặt là bao nhiêu và cho biết câu trả lời nào đúng.
- a) 20 – 30%
 - b) 40 – 50%
 - c) 60 – 70%
 - d) 80 – 90%

BÀI GIẢI:

1: b)

2: b)

3: a)

4: b)

$$V_{\text{AuNP}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_{\text{AuNP}}^3$$

$$V_{\text{Au}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_{\text{Au}}^3$$

$$N = \frac{V_{\text{AuNP}}}{V_{\text{Au}}} = \left(\frac{r_{\text{AuNP}}^3}{r_{\text{Au}}^3} \right)^3 = 1000 = 10^3$$

5: b)

$$4/3 \cdot \pi \cdot r_{\text{AuNP}}^3 = 4/3 \cdot \pi \cdot r_{\text{Au}}^3 \cdot N_{\text{Au}}$$

Diện tích bề mặt của một tiểu phân nano của vàng: $S = 4 \cdot \pi \cdot r_{\text{AuNP}}^2$

$$S = 4 \cdot \pi \cdot r_{\text{Au}}^2 \cdot N_{\text{Au}}^{2/3}$$

$$N_S \approx S_{\text{AuNP}} / \pi \cdot r_{\text{Au}}^2 = 4 N_{\text{Au}}^{2/3}$$

$$P = N_S / N_{\text{Au}} = 4 N_{\text{Au}}^{1/3}$$

$$N_{\text{Au}} = 1000 \Rightarrow P = 40\%$$

III. BÀI TẬP CHUẨN BỊ CHO OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ:

OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 30:

Một cô nghiên cứu sinh nhận một lô hàng gồm các halogenua kim loại kiềm nhưng các bình đều mất nhãn trừ một bình chứa kali bromua. Phòng thí nghiệm nơi cô làm việc không hề có bất kỳ loại phổ kế nào vì vậy cô dùng cột trao đổi ion để nhận biết các mẫu halogenua kim loại kiềm đã mất nhãn. Loại nhựa cô chọn là loại nhựa polystyren mạng lưới kiểu axit mạnh, chứa các nhóm axit sunfonic ($-\text{SO}_3\text{H}$)

nên chỉ các proton có thể trao đổi. Cô phân tích cả sáu mẫu kim loại kiềm (và cả KBr để kiểm chứng phương pháp) theo cách sau:

Cô cân $5,00 \pm 0,01$ g mỗi mẫu, rồi hoà tan với nước cất trong ống đong 100mL. Cho 40mL mỗi dung dịch qua cột; dung dịch rửa được thu vào ống đong có thể tích 250mL, rửa cột hai lần với nước cất; dung dịch rửa này được thêm nước để được 250mL. Trước khi mẫu kế tiếp được cho vào cột, cô tái tạo proton cho nhựa trong cột bằng cách rửa với lượng cần thiết HCl 1M rồi với nước cất. Cô chuẩn độ các mẫu 50mL của mỗi dung dịch rửa, làm ba lần với dung dịch NaOH (nồng độ lý thuyết $3,26 \cdot 10^{-2}$ M) dùng chất chỉ thị là phenolphthalein thu được các kết quả sau:

Mẫu thí nghiệm	Thể tích chuẩn độ trung bình
A	$21,15 \pm 0,1$ mL
B	$29,30 \pm 0,1$ mL
C	$7,40 \pm 0,1$ mL
D	$21,20 \pm 0,1$ mL
E	$10,30 \pm 0,1$ mL
F	$29,15 \pm 0,1$ mL
KBr	$10,25 \pm 0,1$ mL

Để phân tích các kết quả này ta có thể giả thiết rằng:

- Mỗi mẫu thử đạt >99% tinh khiết.
 - Mỗi bình đều đầy chặt, không bị nhiễm nước và không khí
 - Không có trường hợp hai bình chứa cùng một kim loại kiềm halogenua; lô hóa chất chỉ gồm florua, clorua, bromua và iodua, không có hợp chất của atatin.
- a) Hãy cho biết lý do vì sao phải tiến hành các thủ tục đã nêu trên? Viết phương trình phản ứng hoá học của bất kỳ phản ứng nào đã xảy ra.
 - b) Mẫu thử nào có thể chắc chắn được nhận biết từ sự phân tích này? Mẫu thử nào có thể giới hạn kết quả chỉ còn hai hoặc ba khả năng?
 - c) Dùng các dụng cụ có trong phòng thí nghiệm: kính thủy tinh, giấy quỳ, dung dịch natri pesunfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) trong môi trường axit và một lọ chứa dung dịch hồ tinh bột – cô đã có thể nhận biết được cả sáu mẫu thử. Không cần biết kết quả thí nghiệm của cô với các hóa chất nêu trên, hãy giải thích làm thế nào với các vật liệu trên là đủ để nhận biết được tất cả các mẫu thử chưa nhận biết được ở câu b).
 - d) Tính chất nào của kim loại kiềm halogenua ngăn cản không thể nhận biết rõ ràng một số mẫu nhận biết bằng kỹ thuật trao đổi ion dùng ở đây? Liệu một hiệu ứng như thế có phải là trở ngại đáng kể trong một nỗ lực tương tự để nhận biết một số halogenua của kim loại kiềm thổ MX_2 chẳng hạn?

BÀI GIẢI:

- a) Hiển nhiên, cần xác định khối lượng mol phân tử của mỗi mẫu thử $M_r(\text{MX})$ bằng cách trao đổi M^+ với H^+ nhờ cột trao đổi ion và bằng cách chuẩn độ để xác định lượng H^+ .
Các phản ứng gồm:

$$\text{M}^+ + [\text{RSO}_3\text{H}] \rightarrow \text{H}^+ + [\text{RSO}_3^-\text{M}^+]$$

$$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$$
- b) Phân tích kết quả:
Số mol M^+ trong 5g = số mol OH^- $\cdot (250/50) \cdot (100/40) =$ thể tích chuẩn độ $\cdot 0,326 \cdot 5 \cdot 2,5$
 $M_r(\text{MX}) =$ khối lượng mẫu thử (5g)/số mol M^+ trong 5g
Thu được các kết quả sau:

Mẫu thí nghiệm	$M_r(\text{g/mol})$	Dự đoán chất MX có thể là:
A	58,01	NaCl(58,44); KF(58,10)
B	41,88	LiCl(42,39); NaF(41,99)
C	165,81	KI(166,00); RbBr(165,37); CsCl(168,36)
D	57,88	NaCl(58,44); KF(58,10)
E	119,13	KBr(119,00); RbCl(120,92)
F	42,09	LiCl(42,39); NaF(41,99)
KBr	119,71	KBr(119,00); RbCl(120,92)

Các kết quả trên cho thấy, kỹ thuật thí nghiệm hiện nhiên chưa chính xác để có thể xác định rõ ràng từng muối. Ví dụ: nếu mọi mẫu đều khác nhau, nếu biết được một mẫu chắc chắn là KBr thì khi ấy mẫu E chắc chắn phải là RbCl. Khối lượng phân tử của RbCl lớn hơn KBr vậy mà mẫu E lại có M_r hơi nhỏ hơn dựa trên kết quả chuẩn độ. Cần thấy rằng khối lượng mol phân tử quá gần nhau của hai (có khi ba halogenua) của kim loại kiềm loại trừ khả năng xác định A, B, C, D, F.

- c) Kính thủy tinh: Các muối liti hút ẩm mạnh, do đó để lại một lượng nhỏ B' và F' trên các kính thủy tinh kế cận sẽ cho phép xác định liti clorua: nó sẽ hút ẩm và chảy rữa (nhão) trong một thời gian ngắn (trừ khi không khí trong phòng thí nghiệm quá khô).

Giấy quỳ: Ion florua là một ion liên hợp của axit yếu HF nên dung dịch muối florua có tính kiềm. Do đó giấy quỳ sẽ xác định được dung dịch loãng nào của B' hoặc F' là NaF và dung dịch loãng nào của A' hoặc D' là KF.

Pesunfat axit hóa + hồ tinh bột: Pesunfat oxy hóa I^- thành I_2 , tạo phức màu xanh thẫm với hồ tinh bột. Như vậy, nếu C' là KI sẽ cho màu xanh thẫm của phức với tinh bột. Pesunfat cũng oxy hóa Cl^- hoặc Br^- nhưng không có chỉ thị đặc trưng với hồ tinh bột nên tác nhân này không giúp phân biệt RbBr và CsCl (Tuy nhiên, có thể xác định C' với các phương pháp đã nêu nên C' là KI)

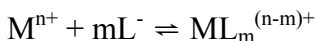
Không có phép thử để tìm NaCl: bằng phương pháp loại trừ, chất nào trong hai chất A' và D' không làm xanh quỳ tím là NaCl.

- d) Điều ngăn cản việc xác định rõ ràng các halogenua khác nhau của các kim loại kiềm MX bằng sự trao đổi ion chính là khối lượng mol phân tử gần trùng nhau của các halogenua ấy. Nguyên nhân là vì các hợp chất này có hai tiểu phân đều có hóa trị I, đồng thời các kim loại kiềm có số hiệu nguyên tử chỉ hơn các nguyên tử halogen đứng trước hai đơn vị: do vậy, bớt đi một lớp đầy của kim loại (chẳng hạn $K \rightarrow Na$) và thêm một lớp đầy vào halogen (như $F \rightarrow Cl$) sẽ cho hợp chất có khối lượng phân tử gần như giống hệt hợp chất ban đầu.

Các halogenua kim loại kiềm thổ nói chung không có trở ngại này, nếu cũng xét như trên: bớt đi một lớp đầy của M (như $Ca \rightarrow Mg$) và thêm một lớp đầy vào halogen (như $F \rightarrow Cl$) cho ra các chất có khối lượng phân tử hoàn toàn khác nhau (78,08 và 95,21 g.mol^{-1} theo thứ tự cho CaF_2 và $MgCl_2$).

OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 30:

Sự khảo sát các phản ứng tạo phức của các ion kim loại chuyển tiếp.



thường trở nên phức tạp do sự cạnh tranh đồng thời của các quá trình cân bằng khác: ví dụ như ligand L^- thường là bazơ liên hợp của một axit yếu nên nồng độ của nó trong dung dịch tùy thuộc nhiều vào độ pH. Trong trường hợp này, thường phải viết lại hằng số tạo phức của các kim loại chuyển tiếp β_m .

$$\beta_m = \frac{[ML_m^{(n-m)+}]}{[M^{n+}][L^-]^m}$$

bằng cách thay $[L^-]$ bằng $\alpha_L C_T(L)$, trong đó $C_T(L)$ là nồng độ tổng cộng của L ở tất cả các dạng trong dung dịch (như dạng HL hay L^- hoặc $ML_i^{(n-i)+}$) và α_L là tỉ lệ của dạng thích hợp L^- so với L "tổng"

cộng”. Phương pháp này thường được dùng, ví dụ như trong phân tích bằng phép đo chuẩn độ dùng EDTA, vì EDTA (H_4Y) là một axit bốn chức yếu chỉ có khả năng cho phản ứng tạo phức ở dạng hoàn toàn mất proton Y^{4-} . Khi ấy:

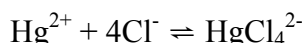
$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}}{[H^+]^4 + K_{a1}[H^+]^3 + K_{a1}K_{a2}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}[H^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}}$$

Với $K_{a,i}$ là hằng số ion hóa thứ i của EDTA (với trị số lần lượt bằng $1,02 \cdot 10^{-2}$; $2,14 \cdot 10^{-3}$; $6,92 \cdot 10^{-7}$ và $5,50 \cdot 10^{-11}$).

- a) Xác định các trị số của $\alpha(Y^{4-})$ ở pH lần lượt bằng 2, 6, 10. Tính nồng độ của anion Y^{4-} đã hoàn toàn mất proton trong 500mL dung dịch có chứa 3,252g EDTA ở trị số pH nêu trên.
- b) Hằng số tạo phức K_Y cho sự tạo phức của M^{n+} với Y^{4-} , có giá trị $6,3 \cdot 10^{21}$ (Hg^{2+}); $2,1 \cdot 10^{14}$ (Fe^{2+}) và $5,0 \cdot 10^{10}$ (Ca^{2+}). Ion kim loại nào sẽ tạo phức với EDTA có hiệu suất hơn 99,9% trong dung dịch có chứa $5,00 \cdot 10^{-3}$ M EDTA tổng cộng, được đệm với pH là:

- i) 2
ii) 6
iii) 10

- c) Ion thủy ngân (II) Hg^{2+} có ái lực mạnh với clorua:



Với hằng số tạo phức là $\beta_{Cl} = 3,98 \cdot 10^{15}$. Với dung dịch clorua 0,5M tổng cộng và $5,00 \cdot 10^{-3}$ M dung dịch EDTA tổng cộng, hãy xác định tỉ lệ thủy ngân tồn tại dưới dạng ion tự do, dưới dạng anion tetraclorua và dưới dạng phức EDTA tại pH bằng:

- i) 2
ii) 6
iii) 10

(Nên giả thiết rằng nồng độ kim loại tổng cộng rất nhỏ hơn 0,05M)

- e) Một loại hỗn hống chỉ chứa thủy ngân, natri và canxi. Cho 5,218g mẫu này tác dụng với một tác nhân oxy hóa thích hợp rồi pha thành 500mL. Lấy 25mL dung dịch này; đệm tại pH = 2,6; đệm chuẩn độ với dung dịch 0,0122M dung dịch MgY^{2-} ; trị số chuẩn độ trung bình là 44,19 mol.L⁻¹. Khi lấy 10mL mẫu dung dịch, đệm tới pH = 9,5 có trị số chuẩn độ 57,43 mol.L⁻¹. Hãy xác định phần trăm khối lượng của thủy ngân, canxi, natri trong hỗn hống.

BÀI GIẢI:

- a) Tính được các trị số sau:

pH	$\alpha(Y^{4-})$	$[Y^{4-}](M)$
2	$3,712 \cdot 10^{-14}$	$8,26 \cdot 10^{-16}$
6	$2,249 \cdot 10^{-6}$	$5,01 \cdot 10^{-8}$
10	0,3548	$7,90 \cdot 10^{-3}$

Các nồng độ của anion được xác định nhờ $C_T(EDTA) = 0,02226M$ $M_r(C_{10}H_{16}N_2O_8) = 292,25g \cdot mol^{-1}$

- b) Ta cần xác định tỉ lệ $[MY^{2-}]/[M^{2+}]$, tỉ lệ này (nhờ xác định hằng số tạo phức) có trị số $K_Y[Y^{4-}]$. Ta có thể xác định $[Y^{4-}]$ từ x đã biết ở câu a. Tính được các trị số sau:

pH	$[Y^{4-}]$	$[HgY^{2-}]/[Hg^{2+}]$	$[FeY^{2-}]/[Fe^{2+}]$	$[CaY^{2-}]/[Ca^{2+}]$
2	$1,856 \cdot 10^{-16}$	$1,17 \cdot 10^6$	0,039	$9,28 \cdot 10^{-6}$
6	$1,1245 \cdot 10^{-8}$	$7,08 \cdot 10^{13}$	$2,36 \cdot 10^6$	562
10	$1,774 \cdot 10^{-3}$	$1,12 \cdot 10^{19}$	$3,73 \cdot 10^{11}$	$8,87 \cdot 10^7$

Có thể thấy rằng, tại pH = 2, chỉ Hg^{2+} tạo phức với lượng đáng kể; tại pH = 6, cả Hg^{2+} và Fe^{2+} đều tạo phức, trong khi tại pH = 10, cả ba ion kim loại đều tạo phức với hiệu quả cao.

- c) Do HCl là axit mạnh, cân bằng giữa Hg^{2+} và Cl^- phải không phụ thuộc pH; ta có thể tính được tỉ số $[\text{HgCl}_4^{2-}]/[\text{Hg}^{2+}]$ bằng $2,488 \cdot 10^{14}$ với $[\text{Cl}^-] = 0,5\text{M}$. Dùng các trị số $[\text{HgY}^{2-}]/[\text{Hg}^{2+}]$ có được từ câu b) ta tính được:

pH	$[\text{HgY}^{2-}]/[\text{Hg}^{2+}]$	$\%(\text{Hg}^{2+})$	$\%(\text{HgY}^{2-})$	$\%(\text{HgCl}_4^{2-})$
2	$1,17 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$>99,9$
6	$7,08 \cdot 10^{13}$	$3 \cdot 10^{-13}$	22,2	78,8
10	$1,12 \cdot 10^{19}$	$9 \cdot 10^{-18}$	$>99,9$	$2,2 \cdot 10^{-3}$

- d) Các kết quả thu được từ câu b) chỉ ra rằng, tại pH = 2, sự tạo phức EDTA của Ca^{2+} là bỏ qua được: ta có thể giả thiết điều ấy vẫn đúng tại pH = 2,6; và như thế EDTA chỉ phản ứng với Hg^{2+} tại pH thấp như vậy. Tại pH = 10, sự tạo phức của cả Hg^{2+} cũng như Ca^{2+} là đáng kể, và tại pH = 9,5 sự chuẩn độ cho biết lượng tổng cộng của Hg^{2+} và Ca^{2+} . Ta phải giả thiết rằng EDTA không phản ứng đáng kể với Na^+ . Tại pH = 2,6, số mol $\text{Y}^{4-} = 5,391 \cdot 10^{-4}\text{M}$. Số mol này bằng số mol (Hg^{2+}) trong 25mL; nên số mol Hg^{2+} trong 500mL = $1,078 \cdot 10^{-4}\text{mol}$. Vì khối lượng nguyên tử của Hg là $200,59\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, cho phép xác định khối lượng thủy ngân trong mẫu thử là 2,163g.

Tại pH = 9,5; số mol $\text{Y}^{4-} = 5,391 \cdot 10^{-4}\text{mol}$.

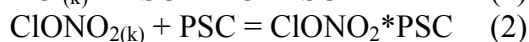
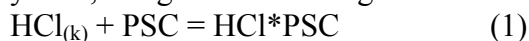
Số mol này bằng tổng số mol ($\text{Hg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$) trong 10mL, nên tổng số mol ($\text{Hg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$) trong 50mL = $3,503 \cdot 10^{-2}\text{mol}$, và vì vậy số mol Ca^{2+} trong 500mL = $2,425 \cdot 10^{-2}\text{mol}$ tương ứng với 0,972g canxi trong mẫu thử.

Suy ra khối lượng natri trong mẫu thử (giả sử không lẫn tạp chất khác) là 2,083g. Như vậy hàm lượng các chất trong mẫu thử là: Hg (41,45%); Na (39,32%), Ca (18,63%).

OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 30:

Sự bức xạ khí nhà kính (Greenhouse gas) là một mối quan tâm hàng đầu về môi trường. Sự gia tăng nồng độ khí nhà kính (CO_2) trong khí quyển được ghi nhận đã vài thập niên qua.

- Ta sẽ ước lượng sự phân bố các khí nhà kính trong khí quyển trái đất bằng cách giả thiết rằng những khí này (CO_2 , hơi H_2O ...) được khoan vùng trong tầng có độ cao 10 – 11km (Cách mô tả như thế không chính xác, nhưng có mục đích minh họa một số khái niệm). Ảnh hưởng của tầng khí - nhà kính như trên sẽ ra sao đối với nhiệt độ khí quyển tại độ cao 5km?
- Ảnh hưởng của tầng khí - nhà kính lên nhiệt độ khí quyển tại 15km. Giải thích một cách định tính ‘hiệu ứng phụ’ này của tầng nhà kính (greenhouse layer).
- Sự biến đổi nhiệt độ tại phần thấp hơn của khí quyển sẽ ảnh hưởng ra sao đến cân bằng của CO_2 và của H_2O giữa pha khí và pha hoà tan trong nước? Liệu sự dịch chuyển cân bằng của các tiểu phân này, tự nó, có ảnh hưởng gì đến nhiệt độ của phần thấp hơn của khí quyển?
- Nay xét đến tầng cao hơn tầng nhà kính là tầng ozon. Ozon được tạo thành cũng như bị phân hủy đều do các quá trình quang hóa (photochemical). Đề nghị một cơ chế giải thích sự tạo thành và phân hủy ozon trong một khí quyển chứa oxy tinh khiết.
- Entanpy tạo thành của O và O_3 là $\Delta H_f^\circ(\text{O}) = 249\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ và $\Delta H_f^\circ(\text{O}_3) = 143\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Xác định photon với độ dài sóng lớn nhất có khả năng quang phân oxy và ozon, theo thứ tự.
- Trong vùng cực, sự tan rã của ozon tại tầng bình lưu quan sát được trong mùa xuân. Người ta nghĩ rằng điều kiện dẫn đến sự tan rã tai hại này (được biết dưới tên “lỗ thủng ozon”) tùy một số yếu tố, trong đó có cân bằng sau:



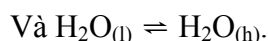
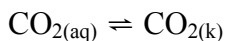
PSC (viết tắt của Polar Stratospheric Cloud) để chỉ mây bình lưu tại các vùng cực tạo thành từ sự ngưng tụ hơi nước và các chất bay hơi khác tại tầng rất cao này. Sự tạo thành PSC thường xảy ra

tại tầng bình lưu ở Nam Cực trong mùa đông và đầu mùa xuân, nhưng ít hơn tại cực Bắc vì nhiệt độ không quá thấp. Được biết rằng sự tan rã ozon càng nghiêm trọng khi các cân bằng trên dời theo chiều thuận. Cần nhớ rằng sự tạo thành liên kết thường là tỏa nhiệt, vậy nhiệt độ sẽ ảnh hưởng thế nào đến các cân bằng trên?

- g) Sự tạo thành ozon trong tầng bình lưu tại cực Bắc là một hiện tượng được ghi nhận gần đây: thoát đầu, người ta hy vọng cực Bắc được miễn nhiệm với sự tạo thành lỗ thủng ozon, nhưng thật ra không phải vậy. Căn cứ trên các thông tin có trên đây, đề nghị xem lý giải nào có thể đáng tin cậy được để giải thích cho sự phát triển lỗ thủng ozon tại cực Bắc.
- i) Mức độ CFC trong tầng bình lưu tại Bắc bán cầu gần đây đã tăng lên bằng mức độ CFC mà tầng bình lưu của Nam cực đã đạt trong thập niên trước.
 - ii) Sự tràn xuống liên tục của các khí nhà kính vào phần thấp hơn của khí quyển cũng làm giảm liên tục nhiệt độ tầng bình lưu tại cực Bắc.
 - iii) Sự gia tăng nồng độ hơi nước trong tầng bình lưu tại cực Bắc làm cho sự tạo thành PSC dễ dàng hơn trước đây.
 - iv) Sự gia tăng lượng phóng xạ hồng ngoại đến tầng bình lưu tại cực Bắc gây ra sự gia tăng quang phân của ozon tại cực Bắc.

BÀI GIẢI:

- a) Các khí nhà kính làm nóng hạ tầng khí quyển, vì một số photon hồng ngoại (IR) có nguồn gốc từ bề mặt trái đất lẽ ra đã thoát khỏi khí quyển lại bị hấp thụ và bắn trở lại; sự bắn trở lại về bề mặt trái đất tương tự như khi bắn đi, làm cho hạ tầng khí quyển nóng lên.
- b) Các khí nhà kính làm lạnh thượng tầng khí quyển: vì có ít photon hồng ngoại đến được độ cao này từ bề mặt, sự hấp thụ hồng ngoại này xảy ra từ độ cao 15km ít hơn lẽ ra phải có. Hấp thụ hồng ngoại ít dẫn đến nhiệt độ giảm.
- c) Cân bằng xảy ra là:



Cả hai cân bằng này đều dời theo chiều thuận khi nhiệt độ tăng: vậy nồng độ hơi nước và CO_2 sẽ tăng theo T. Do cả hai đều là khí nhà kính, nên dẫn đến hiệu ứng nhà kính dương.

- d) Trong khí quyển oxy tinh khiết, sự hình thành ozon bằng quá trình quang hóa dẫn đến sự quang phân oxy:



Sau đó:



Sự quang phân cũng phá hủy ozon:



(Một quá trình phân hủy ozon khác có thể là:



- e) Từ entanpy tạo thành đã cho sẵn ($\Delta H_f^\circ(\text{O}_2) = 0 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), tính được entanpy của phản ứng (i) và (iii):

$$\Delta H_i^\circ = 498 \text{kJ/mol} = 8,27 \cdot 10^{-19} \text{J/phân tử}$$

$$\Delta H_{\text{iii}}^\circ = 106 \text{kJ/mol} = 1,76 \cdot 10^{-19} \text{J/phân tử}$$

Với $E = h\nu = hc/\lambda$ ta có:

$$\lambda_1 = 2,40 \cdot 10^{-7} \text{m} = 240 \text{nm}$$

$$\lambda_2 = 1,129 \cdot 10^{-6} \text{m} = 1129 \text{nm}$$

Đây là các photon có độ dài sóng dài nhất có năng lượng đủ để quang phân O_2 và O_3 theo thứ tự (thực tế, sự quang phân có hiệu quả ozon cần độ dài sóng ngắn hơn giá trị đề nghị, vì những lý do không xét đến trong phạm vi câu hỏi này).

- f) Cả ba cân bằng này khi xét theo chiều thuận đều có sự tạo thêm một liên kết, nên ở nhiệt độ cao, cân bằng sẽ dời qua trái và dời qua phải khi nhiệt độ hạ thấp.
- g) Ba giả thuyết có thể bị bác bỏ như sau:
- Khái niệm rằng mức độ CFC ở Bắc bán cầu ít hơn ở Nam Bán cầu là điều không tương: mức độ công nghiệp hóa mạnh nhất, và phóng thích CFC nhiều nhất là ở Bắc bán cầu (Thực vậy, nồng độ CFC ở hạ tầng khí quyển là tương tự nhau trên toàn địa cầu: chúng được trộn rất đều)
 - Trong khi sự gia tăng hơi nước làm tăng khả năng tạo PSC, không có chứng cứ gì về sự chuyển dịch hơi nước đến tầng Bình ở cực Bắc (có chăng chỉ là chuyển đến hạ tầng khí quyển).
 - Ảnh hưởng của sự gia tăng nồng độ các khí nhà kính (và chúng vẫn đang gia tăng!) là làm giảm lượng hồng ngoại đến được tầng bình lưu. Ngoài ra dù các photon gần - hồng - ngoại có năng lượng cao hơn độ mạnh liên kết $O_2 - O$, chúng thực sự không quang phân ozon.
- Giả thuyết ii) là câu trả lời có ý nghĩa nhất – các khí nhà kính sẽ làm nóng hạ tầng khí quyển và làm lạnh thượng tầng khí quyển (Tuy nhiên, điều đó không có nghĩa là cơ chế này là nguyên nhân đúng – thiên nhiên luôn phức tạp hơn ta mong đợi).

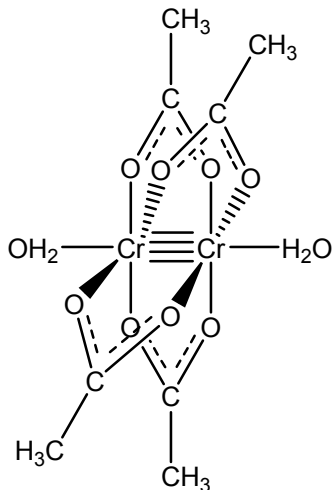
OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 31:

Tổng hợp một hợp chất của crom. Sự phân tích nguyên tố cho thấy rằng thành phần có Cr (27,1%); C (25,2%), H(4,25%) theo khối lượng, còn lại là oxy.

- Tim công thức thực nghiệm của hợp chất này.
- Nếu công thức thực nghiệm gồm một phân tử nước, ligand kia là gì? Mức oxy hóa của Cr là bao nhiêu?
- Khảo sát từ tính cho thấy hợp chất này là nghịch từ, phải giải thích từ tính của hợp chất này như thế nào? Vẽ thử cấu tạo phù hợp của chất này.

BÀI GIẢI:

- Công thức thực nghiệm $CrC_4H_8O_5$.
- Từ công thức thực nghiệm $CrC_4H_8O_5$, hợp chất là $[Cr(CH_3COO)_2(H_2O)]$. Như vậy, ligand là các nhóm axetat. Do nhóm (CH_3COO^-) có điện tích -1 nên mức oxy hóa của Cr là $+2$.
- Ion Cr^{2+} là hệ d^4 , nghĩa là hệ có 4e thuộc obitan d. Sự phân bố 4 electron phải thuộc loại spin năng lượng cao do ligand yếu. Chỉ yếu tố này đã cho thấy $[Cr(CH_3COO)_2(H_2O)]$ có tính thuận từ. Tuy nhiên từ các kết quả thực nghiệm, hợp chất này lại có tính nghịch từ đó là do hợp chất này ở dạng nhị hợp có cấu tạo như sau:



Trong cấu tạo này, hai nguyên tử Cr tạo liên kết bốn, bao gồm một sigma, hai pi và một delta, với bậc liên kết tổng cộng là 4. Sự hình thành liên kết bốn đòi hỏi tất cả các electron thuộc obitan d đều phải cặp đôi. Vì vậy dựa theo tính chất từ, hợp chất ở dạng nhị hợp là nghịch từ.

OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 32:

Clorat và peclorat được sử dụng trong sự chế tạo diêm quẹt, pháo và chất nổ. Bước thứ nhất trong việc sản xuất kali clorat là sự điện phân dung dịch nước của kali clorua.

- Viết các phương trình phản ứng xảy ra ở tại hai điện cực. Cl_2 được tạo thành ở anot và OH^- được tạo thành ở catot
- Clo tạo thành phản ứng với ion hydroxit để tạo thành clorat. Viết phương trình phản ứng.
- Hãy tính khối lượng kali clorua và điện lượng (theo Ah, ampe giờ) cần để thu được 100g KClO_3 .

BÀI GIẢI:

- Catot: $2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 2e = 2\text{OH}^-_{(aq)} + \text{H}_{2(k)}$
Anot: $2\text{Cl}^-_{(aq)} = \text{Cl}_{2(aq)} + 2e$
- Phản ứng: $3\text{Cl}_{2(k)} + 6\text{OH}^-_{(aq)} = \text{ClO}_3^-_{(aq)} + 5\text{Cl}^-_{(aq)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(l)}$
- $m_{\text{KCl}} = 60,83\text{g}$
 $Q = 131\text{Ah}$

OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 32:

Môi trường dễ nhiễm chì luôn là một điều đáng lo ngại. Trong cơ thể con người, mức độ độc hại của chì có thể được giảm bớt với “liệu pháp chelat” bằng cách sử dụng các ligand có tiềm năng hình thành các phức Pb^{2+} bền có thể được thận bài tiết. Ligand EDTA^{4-} được dùng cho mục đích này nhờ sự hình thành phức $[\text{Pb}(\text{EDTA})]^{2-}$ rất bền vững (hằng số bền vững, $K(\text{Pb}) = 10^{18}\text{M}^{-1}$). Ligand được cung cấp bằng cách tiêm truyền dung dịch $\text{Na}_2[\text{Ca}(\text{EDTA})]$, muối natri của phức canxi tương đối kém bền ($K(\text{Ca}) = 10^{10,7}\text{M}^{-1}$). Sự trao đổi của canxi với chì chủ yếu diễn ra trong mạch máu.

- Mức độ chì có trong máu của một bệnh nhân là $83\mu\text{g/dL}$. Hãy tính nồng độ mol của chì trong máu bệnh nhân này.
- Trong một thí nghiệm làm mẫu, người ta điều chế một dung dịch chứa $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Na}_2[\text{Ca}(\text{EDTA})]$ có nồng độ mỗi chất theo thứ tự bằng 2,5mM và 1,0mM. Thêm $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ rắn vào để đạt được nồng độ chì tương ứng với nồng độ chì trong máu bệnh nhân nêu trên. Hãy tính trị số gần đúng của tỉ lệ $[\text{Pb}(\text{EDTA})]^{2-}/\text{Pb}^{2+}$ trong dung dịch thu được tại cân bằng. Không xét tính chất axit bazơ của các tiểu phân có liên quan và sự thay đổi thể tích dung dịch coi như không đáng kể.

- c) Sự bài tiết của phức $[\text{Pb}(\text{EDTA})]^{2-}$ qua thận hiển nhiên là một quá trình bậc nhất theo nồng độ $[\text{Pb}(\text{EDTA})]^{2-}$ trong máu. Sau 2 giờ, nồng độ của phức $[\text{Pb}(\text{EDTA})]^{2-}$ trong máu của hầu hết các bệnh nhân thường giảm 60%. Hãy tính “chu kỳ bán hủy sinh học” của phức $[\text{Pb}(\text{EDTA})]^{2-}$

BÀI GIẢI:

a) $[\text{Pb}^{2+}] = 83 / (207,2 \cdot 10) = 4,00 \mu\text{M}$

- b) Xét phản ứng: $[\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-}_{(\text{aq})} + \text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons [\text{Pb}(\text{EDTA})]^{2-}_{(\text{aq})} + \text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$
 Với hằng số cân bằng $K = K(\text{Pb})/K(\text{Ca}) = 10^{7,3}$. Do khả năng tạo phức mạnh và ion Ca^{2+} có dư so với tổng lượng ligand EDTA^{4-} , hiển nhiên tất cả ligand sẽ nổi kết trong phức chì hoặc phức canxi. Vì $[\text{Pb}(\text{EDTA})^{2-}] \ll [\text{Ca}(\text{EDTA})^{2-}]$ nên nồng độ thực của các ion Ca^{2+} và $[\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-}$ sẽ phải rất gần với nồng độ hình thức và biểu thức tính K cho:

$$K = \frac{[\text{Pb}(\text{EDTA})^{2-}][\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Ca}(\text{EDTA})^{2-}][\text{Pb}^{2+}]}$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{Pb}(\text{EDTA})^{2-}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = K \frac{[\text{Ca}(\text{EDTA})^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}]} = 8,0 \cdot 10^6$$

- c) Nồng độ của phức $[\text{Pb}(\text{EDTA})]^{2-}$ là 40% lượng ban đầu sau 2 giờ. Như vậy $0,4 = e^{-2k}$ cho kết quả là $k = 0,458 \text{ giờ}^{-1}$. Như vậy ta có thể tính được $t_{1/2} = 1,5$ giờ.

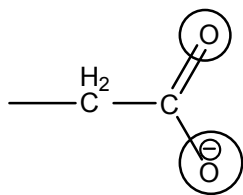
OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 32:

Ureaza là một enzym có chứa niken làm xúc tác cho phản ứng thủy phân ure (H_2NCONH_2) thành ion amoni và ion cacbamat (H_2NCOO^-). Ion cacbamat bị thủy phân tiếp sau đó trong một quá trình tự xảy ra không xúc tác bởi ureaza.

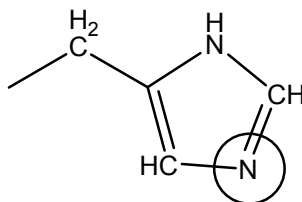
- Viết phương trình phản ứng thủy phân ion cacbamat.
- Mỗi đơn vị cấu trúc cấp ba của protein ureaza có chứa hai ion niken(II). Những ion kim loại này phối trí với các nguyên tử cho tương ứng ở nhánh của các aminoaxit trong cấu trúc cấp một của protein. Hãy viết công thức cấu tạo các nhánh của aspartat, histidin và khoanh tròn những nguyên tử đóng vai trò cho của mỗi nhánh.
- Hai tâm niken (II) của ureaza cũng được nối lại bằng các nhóm cacboxylat cầu nối và một phân tử nước cầu nối. Nhóm cacboxylat cầu nối thuộc nhánh của lysin đã được chuyển thành một dẫn xuất cacbamat. Hãy viết công thức cấu tạo dẫn xuất cacbamat của nhánh lysin.
- Viết cấu hình electron của ion niken (II).
- Đã biết được một số hình học phối trí của niken (II). Trong hợp chất phối trí bát diện, các obitan d được phân bố giữa hai mức năng lượng. Hãy cho biết obitan nào trong số 5 obitan d chiếm các mức năng lượng theo thứ tự cao hơn hoặc thấp hơn trong hình học bát diện. Giải thích định lượng kết quả tìm được bằng cách so sánh sự phân bố trong không gian của các obitan d.
- Một số phức của niken (II) lại có hình học vuông phẳng, là cơ cấu chủ yếu trong các phức của ion kim loại paladi (II) và platin (II). Hãy vẽ hai đồng phân của $[\text{Ni}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]$ vuông phẳng và ghi rõ đồng phân nào là cis hoặc trans.
- Vẽ tất cả đồng phân hình học của $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{pyridin})\text{ClBr}]$ vuông phẳng.

BÀI GIẢI:

- $\text{H}_2\text{NCOO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} = \text{NH}_3_{(\text{aq})} + \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$
- Cấu tạo của các nhánh:

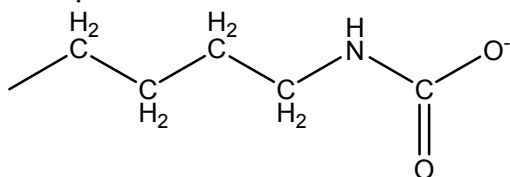


aspartat



histidin

c) Cấu tạo của dẫn xuất cacbamat:

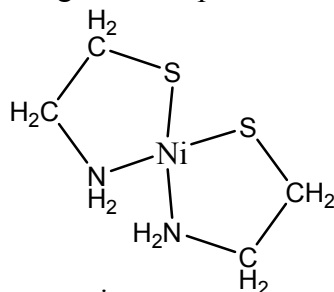


d) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$.

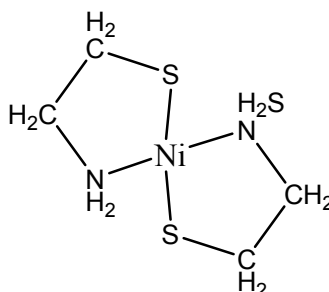
e) Mức năng lượng cao hơn $d(z^2)$ và $d(x^2 - y^2)$. Mức năng lượng thấp hơn d_{xy} , d_{xz} và d_{yz} .

Trong một trường ligand bát diện, các trục vuông x, y, z (gốc tại tâm kim loại) được hướng sao cho mỗi nguyên tử trong 6 nguyên tử liên kết thuộc ligand phải nằm trên các trục này. Như vậy các electron của các nguyên tử trong ligand hình thành cách sắp xếp các điện tích âm quanh nguyên tử kim loại. Cách sắp xếp này có ảnh hưởng khác nhau trên các obitan d khác nhau. Các obitan d_{xy} , d_{xz} và d_{yz} đều có mật độ electron tập trung chủ yếu trong vùng giữa điện tích các ligand. Trong khi đó, các obitan $d(z^2)$ và $d(x^2 - y^2)$ có mật độ electron tập trung trong vùng gần điện tích của các ligand hơn so với các obitan d_{xy} , d_{xz} và d_{yz} . Tương tác đẩy electron làm tăng năng lượng của các obitan $d(z^2)$ và $d(x^2 - y^2)$ so với năng lượng của các obitan d_{xy} , d_{xz} và d_{yz} .

f) Công thức của phức:

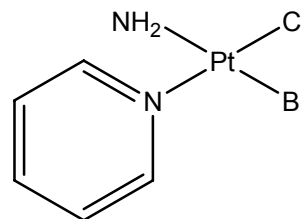
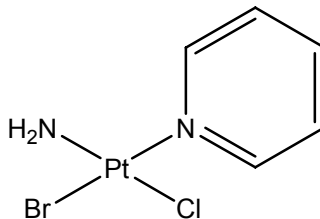
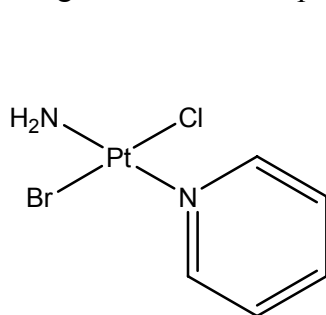


cis



trans

g) Công thức cấu tạo của phức:



OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 33:

Một vài tính chất của một hợp chất vô cơ chưa biết A được liệt kê dưới đây:

- A là một chất rắn màu trắng hơi vàng, dễ chảy rữa và thăng hoa khi đun nóng. A có khối lượng phân tử là 266.
 - A phản ứng mãnh liệt với nước để cho dung dịch B.
 - Khi một dung dịch hỗn hợp gồm NH_4OH và NH_4Cl được thêm vào dung dịch B thì nhận được kết tủa keo màu trắng.
 - Một mẫu dung dịch B phản ứng với dung dịch hỗn hợp nitric axit và bạc nitrat cho kết tủa vón cục màu trắng C. Kết tủa trắng này nhanh chóng tan đi khi thêm vào dung dịch NH_4OH mặc dù khi ta cho dư NH_4OH thì lại xuất hiện kết tủa trắng D.
 - Kết tủa D được lọc và hoà tan trong NaOH thu được dung dịch trong suốt E.
 - Khi cho khí CO_2 lội qua dung dịch E thì lại sinh ra kết tủa D.
 - Chất A hoà tan không điện ly trong ete không lẫn nước. Khi dung dịch này phản ứng với LiH thì sẽ tạo thành sản phẩm F. Nếu dùng dư LiH thì F sẽ chuyển thành G.
- a) Xác định chất A.
 - b) Xác định các chất từ B đến G và viết tất cả các phương trình phản ứng xảy ra.

BÀI GIẢI:

- a) Trong bước thứ ba của phép phân tích ta thu được kết tủa trắng keo, điều này chứng tỏ rằng dung dịch B có chứa Al^{3+} và dung dịch B cũng tạo kết tủa trắng với AgNO_3 , kết tủa này tan đi khi ta thêm NH_4OH vào chứng tỏ rằng dung dịch B có chứa Cl^- . Vậy chất A sẽ là Al_2Cl_6 ($M_A = 266$).
- b) Các phản ứng xảy ra:

$$\text{Al}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O} = 2[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + 6\text{Cl}^-$$

$$6\text{AgNO}_3 + 6\text{Cl}^- = 6\text{AgCl} + 6\text{NO}_3^-$$

$$\text{AgCl} + 2\text{NH}_4\text{OH} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Al}^{3+} + 3\text{NH}_4\text{OH} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4^+$$

$$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} = \text{Na}^+[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$$

$$[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + \text{CO}_2 = \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{HCO}_3^-$$

$$\text{Al}_2\text{Cl}_6 + \text{LiH} = (\text{AlH}_3)_n + \text{LiH}_{\text{dur}} = \text{LiAlH}_4$$

OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 33:

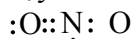
- a) Nitơ có rất nhiều oxit. Một trong số những oxit quan trọng của nitơ là NO_2 , một khí màu nâu đỏ rất hoạt động hóa học.
 - (i) Vẽ công thức Lewis của NO_2 và hãy xác định hình dạng của nó dựa trên thuyết VSEPR.
 - (ii) Sử dụng thuyết VSEPR hãy xác định hình dạng của hai ion NO_2^- và NO_2^+ . So sánh hình dạng của hai ion trên với NO_2 .
- b) Xem xét hai hợp chất khác của nitơ là trimetylamin (Me_3N) và trisilylamin (H_3Si)₃N. Góc liên kết đo được của hai hợp chất này lần lượt là 108° và 120° . Hãy giải thích sự khác nhau này.
- c) Bây giờ ta tiếp tục xét nitơ và bo triflorua. Năng lượng liên kết của BF_3 là 646kJ/mol và trong NF_3 là 280kJ/mol . Giải thích sự khác nhau này.
- d) Nhiệt độ sôi của NF_3 là -129°C trong khi đó với NH_3 là -33°C . Amoniac phản ứng như là một bazơ Lewis trong khi NF_3 thì không. Giá trị momen lưỡng cực của mỗi chất tương ứng là 0,24D và 1,48D mặc dù flo có độ âm điện lớn hơn nitơ. Giải thích tại sao:
 - (i) Có sự khác biệt quá lớn của nhiệt độ sôi.
 - (ii) Momen lưỡng cực của NF_3 quá nhỏ.
- e) Phản ứng của dung dịch natri nitrat với hỗn hống natri cũng như phản ứng giữa etyl nitrit với hydroxylamin dưới sự có mặt của natri etylat đều cho cùng một sản phẩm. Sản phẩm này là muối của một axit yếu không bền của nitơ. Xác định axit này và viết công thức cấu tạo của nó. Axit

này dễ dàng đồng phân hóa để tạo thành một hợp chất được sử dụng để làm nhiên liệu cho động cơ phản lực. Viết công thức cấu tạo của chất này.

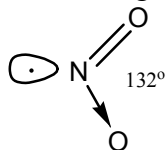
BÀI GIẢI:

- a) (i) Số electron xung quanh nguyên tử nitơ: 7

Vậy NO_2 có công thức cấu tạo:

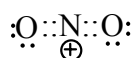


Nhưng theo thuyết VSEPR thì do phân tử có một electron độc thân nên do sức đẩy của electron này với hai cặp electron liên kết nên phân tử NO_2 không thể có cấu tạo thẳng như trên mà phải có cấu tạo góc (132°). Như vậy cấu tạo của NO_2 sẽ là:

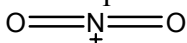


- (ii) Xét NO_2^+ : Số electron xung quanh nguyên tử N = $5 + 2 + 2 - 1 = 8$ (Mỗi nguyên tử oxy xung quanh góp 2e)

Cấu trúc Lewis sẽ là:

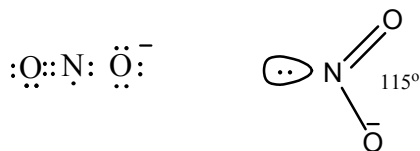


Như vậy sẽ không có sức đẩy của các electron không tham gia liên kết trên nguyên tử nitơ. Hai liên kết sigma sẽ được phân bố phù hợp nhất là 180° để làm giảm tối đa sức căng về góc còn các liên kết pi thì không làm ảnh hưởng đến hình dạng của phân tử. Vậy NO_2^+ sẽ có cấu tạo:



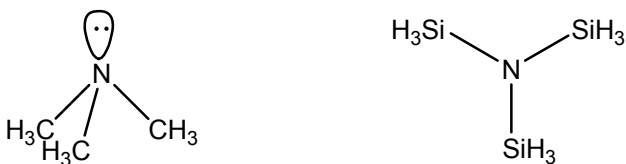
Xét NO_2^- : Số electron xung quanh nguyên tử N: $5 + 2 + 1 = 8$

Các cấu trúc Lewis của NO_2^- :

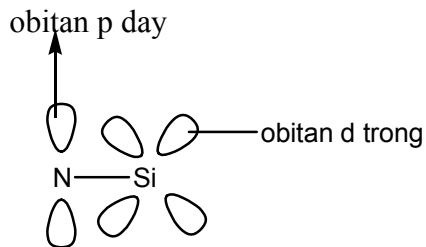


Đối với NO_2^- thì do còn một cặp electron chưa liên kết có sức đẩy mạnh hơn một electron nên góc liên kết sẽ giảm xuống so với phân tử NO_2 .

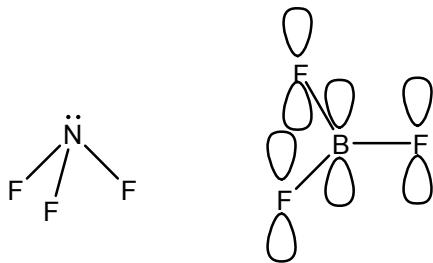
- b) Với trường hợp trimethylamin thì dạng hình học là tháp tam giác bởi vì trên nguyên tử nitơ có một cặp electron chưa liên kết làm góc liên kết giảm xuống từ $109,4^\circ$ còn 108° :



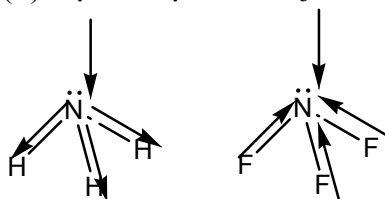
Tuy nhiên đối với $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ thì do có sự tham gia của obitan d vào liên kết, nó sẽ xen phủ cùng với obitan p của nguyên tử N tạo cho liên kết N-Si có tính chất gần như của một liên kết đôi nên cặp electron tự do trên nguyên tử nitơ sẽ trở nên định xứ và không ảnh hưởng đến dạng hình học của phân tử. Kết quả là phân tử sẽ có dạng tam giác phẳng với góc liên kết là 120° .



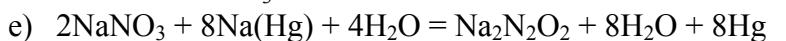
- c) Cả NF_3 và BF_3 đều là những hợp chất mang tính cộng hóa trị. NF_3 thì ở dạng tháp tam giác tuy nhiên BF_3 thì ở dạng tam giác phẳng do trong liên kết B – F có một phần liên kết đôi (bởi vì có sự xen phủ giữa obitan p của bo và flo). Như vậy năng lượng liên kết N-F phải lớn hơn B-F



- d) (i) Nhiệt độ sôi của các chất khác nhau tùy thuộc vào liên kết hydro. NH_3 có tạo thành liên kết hydro còn NF_3 thì không.
Khả năng hút electron về của F rất cao nên làm giảm tính bazơ của N trong NF_3 , chính vì vậy NF_3 không phản ứng như một bazơ.
(ii) Độ âm điện của NF_3 luôn bé hơn NH_3 do:



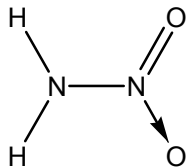
Chính vì tổng các momen lưỡng cực ngược hướng như vậy cho nên momen lưỡng cực của NF_3 luôn bé hơn NH_3 .



$\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ là muối của axit hyponitơ có cấu trúc như sau:



Đồng phân của nó là $\text{H}_2\text{N}-\text{NO}_2$ (Nitramit) có công thức cấu tạo:



OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 34:

Một số lớn các quá trình tạo thành các muối và các tinh thể có thể được hiểu ra bằng cách xác định năng lượng với các mô hình ion đơn giản trong đó ion có bán kính đơn giản và điện tích của ion đó phải là một số nguyên. Mô hình này được sử dụng để mô tả sự phân ly của các hợp chất ion trong pha khí. Thường các quá trình phân ly đều dẫn trực tiếp đến các nguyên tử trung hoà nhưng năng lượng phân ly có thể được tính bằng cách ta giả sử có một quá trình mà trong đó các hợp chất ion bị phân ly ra các ion tự do và tiếp theo là sự trung hoà điện tích. Đó chính là chu trình Born – Haber.

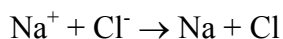
Năng lượng liên kết, ái lực electron và năng lượng ion hóa của các phân tử hai nguyên tử sau được cho sẵn dưới đây:

Năng lượng liên kết của KCl	= -464kJ.mol ⁻¹
Năng lượng liên kết của NaCl	= -423kJ.mol ⁻¹
Năng lượng liên kết của MgCl	= -406kJ.mol ⁻¹
Năng lượng liên kết của CaCl	= -429kJ.mol ⁻¹
Ái lực electron của Cl	= -360kJ.mol ⁻¹
Năng lượng ion hóa của Na	= +496kJ.mol ⁻¹
Năng lượng ion hóa thứ nhất của Ca	= +592kJ.mol ⁻¹
Năng lượng ion hóa thứ hai của Ca	= +1184kJ.mol ⁻¹

- Thiết lập chu trình Born – Haber cho sự phân ly của NaCl thành các nguyên tử và tính năng lượng phân ly của NaCl. Giả thiết rằng liên kết là 100% ion.
- Thiết lập một chu trình Born – Haber cho sự phân ly của CaCl₂ thành ba nguyên tử và tính năng lượng phân ly của CaCl₂, giả sử rằng độ dài liên kết trong phân tử ba nguyên tử thì ngắn hơn 9% so với các phân tử hai nguyên tử.

BÀI GIẢI:

- Chu trình Born – Haber cho sự phân ly thành các nguyên tử của NaCl:

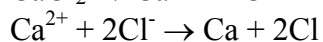


Năng lượng mất đi ở bước 1 là -464kJ.mol⁻¹.

Năng lượng thu vào ở bước 2 là -(năng lượng ion hóa của Na + ái lực electron của Cl) = -136kJ.mol⁻¹

Vậy năng lượng phân ly là -328kJ.mol⁻¹.

- Chu trình Born – Haber cho sự phân ly của CaCl₂.



Năng lượng liên kết của Ca²⁺Cl⁻ = -429.2/0,91 = -943kJ.mol⁻¹.

(Giá trị đo được đối với CaCl là -429 nhưng điện tích của Ca là +2 và độ dài liên kết giảm một lượng là 0,91 lần)

Năng lượng mất ở bước đầu = -(năng lượng liên kết của CaCl₂) = 2.942 – năng lượng cặp hóa của Cl-Cl

Năng lượng cặp hóa của Cl-Cl = (429/2).(1/0,91) = 236kJ.mol⁻¹.

Vậy năng lượng mất đi ở bước 1 sẽ bằng +1650kJ.mol⁻¹.

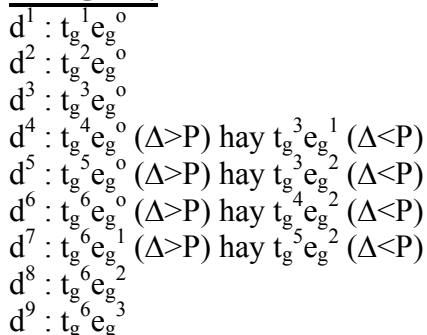
Năng lượng thu vào ở bước 2 sẽ bằng -(2 ái lực electron Cl + tổng năng lượng ion hóa của Ca) = -1020kJ.mol⁻¹.

Vậy năng lượng phân ly sẽ là: 630kJ.mol⁻¹

OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 35:

Các ion kim loại mang điện tích $2+$ trong dãy đầu tiên của kim loại chuyển tiếp với các cấu hình $d^1, d^2, \dots, d^9$ tạo ra chủ yếu là phức bát diện có công thức chung là ML_6 (L: phối tử một răng). Khảo sát tính chất từ của các phức này ta có thể chia ra làm hai loại. Một loại có số electron không tham gia liên kết bằng với số electron trong $M^{2+}_{(k)}$ thì phức này được gọi là phức “spin cao” và một loại có số electron không tham gia liên kết nhỏ hoặc bằng 0 thì gọi là phức “spin thấp”. Nếu sự chênh lệch giữa hai mức năng lượng t_{2g} và e_g là Δ và năng lượng cặp hóa là P . Hãy dự đoán cấu hình electron cơ bản của các phức trên. Biết rằng nguyên lý Aufbau và nguyên lý loại trừ Pauli đều được tuân theo.

BÀI GIẢI:

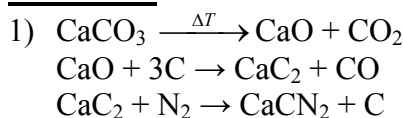


OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 36:

Canxi xianamit ($CaCN_2$) là một loại phân bón đa năng và có tác dụng tốt. Nó có thể được sản xuất rất dễ dàng từ các loại hóa chất thông thường như $CaCO_3$. Quá trình nhiệt phân của $CaCO_3$ cho ra một chất rắn màu trắng X_A và một khí không màu X_B không duy trì sự cháy. Một chất rắn màu xám X_C và khí X_D được hình thành bởi phản ứng khử X_A với cacbon. X_C và X_D còn có thể bị oxy hóa để tạo thành các sản phẩm có mức oxy hóa cao hơn. Phản ứng của X_C với nitơ cuối cùng cũng dẫn tới việc tạo thành $CaCN_2$.

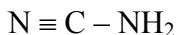
- Viết tất cả các phương trình phản ứng xảy ra.
- Khi thủy phân $CaCN_2$ thì thu được chất gì? Viết phương trình phản ứng
- Trong hóa học chất rắn thì ion CN_2^{2-} có thể có đồng phân. Axit của cả hai anion đều đã được biết (chỉ tồn tại trong pha khí). Viết công thức cấu tạo của cả hai axit và cho biết cân bằng chuyển hóa giữa hai axit trên dịch chuyển về phía nào?

BÀI GIẢI:



Quá trình trên được gọi là quá trình Frank – Caro. Quá trình này rất quan trọng trong kỹ thuật.

- $CaCN_2 + 3H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2NH_3$
- Công thức của hai đồng phân là:
 $HN = C = NH$



Hợp chất đầu tiên là axit của anion cacbonđiimide và hợp chất thứ hai là xianamit.

Cân bằng sẽ chuyển dịch về phía tạo thành hợp chất có tính đối xứng cao hơn.

OLYMPIC HÓA HỌC QUỐC TẾ LẦN THỨ 37:

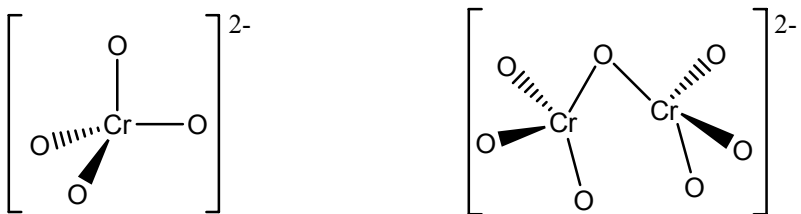
Các nguyên tố kim loại chuyển tiếp được phân bố rất rộng rãi trong vỏ trái đất. Rất nhiều trong số đó có rất nhiều ứng dụng trong đời sống hàng ngày, chúng ta dễ dàng bắt gặp chúng mọi lúc mọi nơi như: ống nước bằng sắt, dây đồng và các chi tiết tự động bằng crom...

Crom là một kim loại màu trắng bạc, có tên bắt nguồn từ tiếng Hy Lạp chroma có nghĩa là màu sắc do hợp chất của crom có rất nhiều màu khác nhau. Màu sáng của hợp chất crom(VI) dẫn đến những ứng dụng của nó làm chất màu trong màu vẽ và kính màu.

1. Trong dung dịch axit, thì ion cromat có màu vàng sẽ chuyển thành ion dicromat có màu cam. Viết phương trình phản ứng.
2. Số oxy hóa của crom trong hai hợp chất trên là bao nhiêu?
3. Đây có phải là phản ứng khử không? Hãy giải thích.
4. Động lực để làm dịch chuyển cân bằng của phản ứng trên là gì?
5. Viết công thức không gian của CrO_4^{2-} và $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

BÀI GIẢI:

1. $2\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$
2. +6
3. Không phải, bởi vì số oxy hóa của nguyên tử kim loại không thay đổi.
4. Nồng độ ion H^+ (hay pH của dung dịch)
5. Các công thức:



IV. OLYMPIC HÓA HỌC CÁC NƯỚC TRÊN THẾ GIỚI:

OLYMPIC HÓA HỌC ÁO 1999:

Nguyên tố X (có nhiều dạng thù hình) có một anion chứa oxy đóng vai trò quan trọng trong ô nhiễm nước. Độ âm điện của nó nhỏ hơn oxy. Nó chỉ tạo hợp chất phân tử với halogen. Ngoài hai oxit đơn phân tử còn có những oxit cao phân tử. X codn coa vai trò rất quan trọng trong sinh hóa. Các obitan p của nó chỉ có một electron.

1. Đó là nguyên tố nào?. Viết cấu hình của nó.

X có thể tạo được với hydro nhiều hợp chất cộng hóa trị có công thức chung là X_aH_b ; dãy hợp chất này tương tự như dãy đồng đẳng của ankan.

2. Viết công thức cấu tạo 4 chất đầu của dãy.

Một trong số 4 hợp chất trên có ba đồng phân lập thể (tương tự axit tactric)

3. Xác định hợp chất này.

Nguyên tố X tạo được những axit có chứa oxy (oxoaxit) có công thức chung là H_3XO_n với $n = 2, 3$ và 4 .

4. Viết công thức cấu tạo của 3 axit này. Đánh dấu (dấu sao hoặc mũi tên) các nguyên tử H và ghi số oxy hóa của X trong các hợp chất này.

Một hợp chất dị vòng của X, với cấu trúc phẳng do J. Liebig và F. Wohler tổng hợp từ năm 1834, được tạo thành từ NH_4Cl với một chất pentacolor của X; sản phẩm phụ của phản ứng này là một khí dễ tan trong nước và phản ứng như một axit mạnh

- 5) a) Viết phương trình phản ứng.

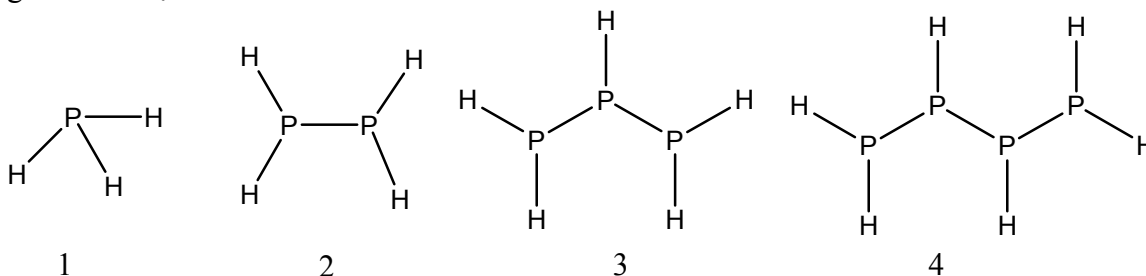
b) Viết công thức cấu tạo của hợp chất $(\text{NXCl}_2)_3$.

Hợp chất vô cơ vừa nêu ở trên có tính chất khác thường khi bị đun nóng: nó sôi ở 256°C khi bị đun nóng nhanh. Nếu đun nóng chậm nó bắt đầu nóng chảy ở 250°C ; làm nguội nhanh chất lỏng này thì ta được một chất tương tự cao su.

- 6) Giải thích tính chất đặc biệt này.

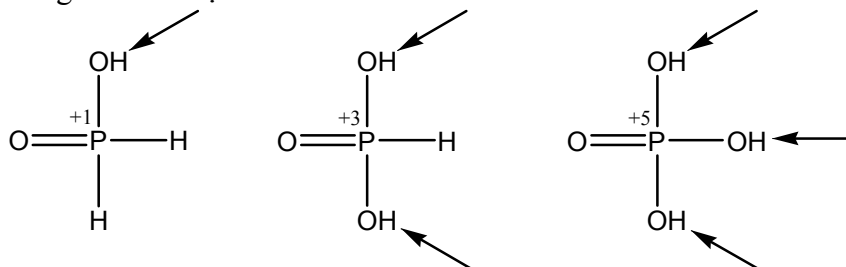
BÀI GIẢI:

- 1) Photpho. Cấu hình $[\text{Ne}]3s^23p^3$
2) Công thức cấu tạo của 4 chất đầu tiên:



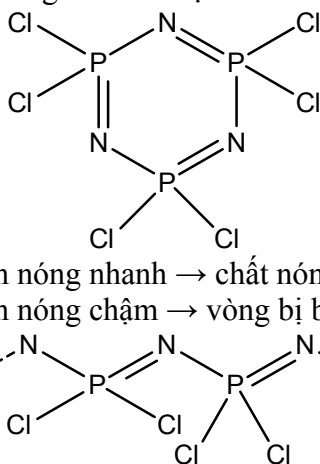
3) 4

- 4) Công thức cấu tạo của các chất:



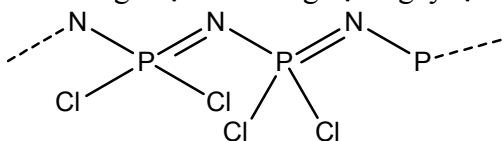
- 5) a) $3\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{PCl}_5 = (\text{NPCl}_2)_3 + 12\text{HCl}$

b) Công thức cấu tạo:



- 6) Đun nóng nhanh $\rightarrow$ chất nóng chảy không bị gãy vòng

Đun nóng chậm $\rightarrow$ vòng bị bẻ gãy tạo thành các phân tử polyme có hệ liên hợp pi:



OLYMPIC HÓA HỌC ÁO 2001:

A. Thuyết Pauling

Thêm dung dịch kali hydroxit vào dung dịch nước của Co^{2+} , một kết tủa màu xanh được hình thành. Trong dung dịch KOH đặc thì sẽ hình thành phức spin cao có số phối trí 6.

- a) Viết phương trình ion của các phản ứng
b) Cho biết tên của phức
c) Viết sơ đồ lai hóa cho phức và cho biết kiểu lai hóa

B. Thuyết trường phối tử

Ion phức bis(terpyridyl)coban(II) tồn tại một phần ở trạng thái spin cao, một phần ở trạng thái spin thấp phụ thuộc vào các ion liên kết trực tiếp với nguyên tử trung tâm $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-/\text{NCS}^-/\text{Br}^-$.

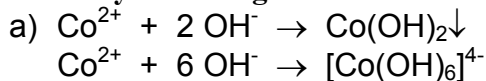
- Cho biết ba dạng hình học có thể có của phức
- Dựa vào thuyết trường phối tử hãy vẽ giản đồ obitan cho các trường hợp phức spin cao và thấp
- Tính momen từ (M.B) của các phức trên

Xét các phức sau: $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{CO}_3)_2(\text{NH}_3)_2]^-$, $[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$ and $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$. Màu của các ion phức này sẽ là: xanh, vàng, cam và da trời (không nhất thiết là phải ở cùng dạng với các phức trên)

- Hãy cho biết tên của từng phức và xác định màu của chúng:

BÀI GIẢI:

A. Thuyết Pauling



- hexahydroxocobaltat(II)

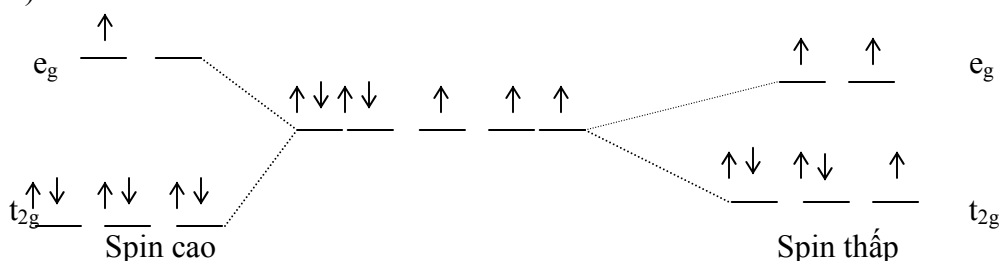


Kiểu lai hóa: d^2sp^3

B. Thuyết trường phối tử:

- Bất diện

- Ta có:



- Phức spin thấp: $\mu_{\text{mag}} = \mu_B \sqrt{3} = 1.73\mu_B$

spin cao: $\mu_{\text{mag}} = \mu_B \sqrt{15} = 3.87\mu_B$

- Ta có bảng:

Công thức	Tên gọi	Màu sắc
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	Hexaxianocobantat(III)	Vàng
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$	Hexa-N-nitritocobantat(III)	Cam
$[\text{Co}(\text{CO}_3)_3]^{3-}$	Tricacbonatocobantat(III)	Xanh
$[\text{Co}(\text{CO}_3)_2(\text{NH}_3)_2]^-$	Dicacbonatodiamincobantat(III)	Xanh da trời

OLYMPIC HÓA HỌC AO 2004:

Kim loại A được tìm thấy trong tự nhiên dưới dạng hợp chất, chủ yếu là khoáng vật orthosilicat với công thức chung là $\text{M}_x(\text{SiO}_4)_y$, ngoài ra nó cũng còn được tìm thấy dưới dạng oxit. Oxit của nó có nhiều dạng thù hình và nó thường được kết tinh ở dạng đơn ta biến dạng với số phối trí 7. Ở nhiệt độ trên 1100°C cấu trúc tinh thể của nó sẽ được chuyển sang dạng tứ phương. Trên 2000°C cấu trúc của oxit sẽ là lập phương biến dạng. Kiểu mạng lưới của dạng sau cùng giống như mạng kiểu florit – trong đó ion kim loại có cấu trúc lập phương tâm diện với hằng số mạng $a_0 = 5,07\text{pm}$. Anion O^{2-} chiếm các hốc tứ diện. Cấu trúc trên có thể được bền hóa ở nhiệt độ phòng bằng cách sử dụng CaO. Khối lượng riêng của oxit kim loại tinh khiết (cấu trúc lập phương) là $6,27\text{g/cm}^3$

1. Vẽ cấu trúc ô mạng cơ sở của oxit.
2. Công thức hợp thức của oxit.
3. Cho biết số oxy hóa của kim loại trong oxit
4. Trong orthosilicat thì kim loại cũng có số oxy hóa như trong oxit. Hãy cho biết công thức phân tử của orthosilicat.
5. Xác định A
6. Viết cấu hình electron của A.
7. Cho biết số phối trí của cation và anion trong oxit.
8. Tính ái lực electron của oxy trong quá trình: $O_{(k)} + 2e \rightarrow O^{2-}$

Cho biết:

$$\Delta H_s^{\circ}(A) = 609 \text{ kJ/mol}, I_n(A/A^{n+}) = 7482 \text{ kJ/mol}, \Delta H_{\text{phân ly}}^{\circ}(O_2 \rightarrow 2O) = 498 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta U(\text{oxit}) = -10945 \text{ kJ/mol}, \Delta H_{\text{sinh}}^{\circ}(\text{oxit}) = -11000 \text{ kJ/mol}$$

Có hai bước để điều chế kim loại này. Bước 1: cacbon và clo sẽ phản ứng với silicat ở nhiệt độ cao và sẽ sinh ra clorua của A (số oxy hóa của A trong clorua không đổi) cùng với oxit cacbon và silic tetraclorea. Bước 2: clorua của A sẽ phản ứng với Mg để sinh ra kim loại. Thủy phân clorua sẽ thu được oxit trên.

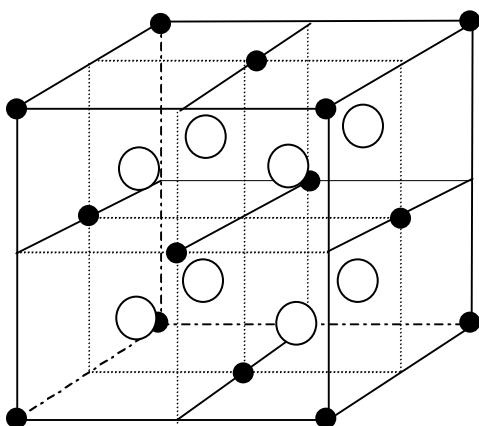
9. Viết các phương trình phản ứng đã xảy ra.
10. Viết phương trình phản ứng thủy phân clorua của A

A có thể tạo được các phức chất bền vững với các halogen với số phối trí 6, 7, 8 đã được biết. Chúng ta sẽ khảo sát phức $[ACl_2F_4]^{m+/-}$ với số oxy hóa của A không đổi so với oxit.

11. Cho biết công thức của phức và tên của nó.
12. Có bao nhiêu chất đồng phân của ion phức (đồng phân cấu tạo và đồng phân lập thể). Vẽ công thức cấu tạo của các chất đối ảnh.

BÀI GIẢI:

1. Mạng tinh thể oxit: M^{n+} ● ; O^{2-} ○



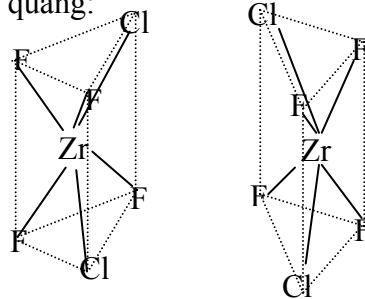
2. Công thức của oxit: MO_2
3. Số oxy hoá của kim loại: +4.
4. Công thức của orthosilicat: $MSiO_4$
5. Ta có:

$$d = m(\text{nguyên tử})/V(\text{ô mạng}) = \frac{4.M_M + 2.M_O}{N_A \cdot a_0^3}$$

$$M_M = \frac{d \cdot N_A \cdot a_0^3}{4} - 2M_O = 91,22 \text{ g/mol}$$

Vậy kim loại đó là zircon (Zr)

6. Cấu hình electron của Zircon [Kr]4d²5s².
7. Số phối trí của cation: 8
Số phối trí của anion: 4
8. Xây dựng chu trình Born – Haber để tính và thu được kết quả là A = 628 kJ/mol
9. Các phương trình phản ứng xảy ra là:
 $\text{ZrSiO}_4 + 4\text{C} + 4\text{Cl}_2 \rightarrow \text{ZrCl}_4 + \text{SiCl}_4 + 4\text{CO}$
 $\text{ZrCl}_4 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{Zr} + 2\text{MgCl}_2$
10. Phương trình phản ứng thủy phân: $\text{ZrCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrO}_2 + 4\text{HCl}$
11. Điện tích của ion phức: +2
Tên của ion phức: diclorotetrafluozirconat:
12. Số đồng phân: 6
Một cặp đồng phân đối quang:



OLYMPIC HÓA HỌC ÁO 2004:

Polysulfapolythionitrua (polythioazyl) là hợp chất có màu đồng, nó có tính dẫn điện rất tốt và trở thành vùng dẫn ở dưới 0,33K. Hợp chất này được điều chế bằng cách:

Bước 1: Điều chế disulfadichlorua bằng cách cho khí clo khô tác dụng với lưu huỳnh nóng chảy ở 240°C.

Bước 2: Disulfadichlorua phản ứng với clo và amoniac trong CCl₄ ở 20 – 25°C thu được tetrasulfatetranitrua (S₄N₄).

1. Viết các phương trình phản ứng xảy ra
2. Tetrasulfatetranitrua có cấu trúc dạng vòng. Viết công thức cấu tạo của nó.

Tetrasulfatetranitrua ở dạng tinh thể có màu cam, trên 130°C dễ phân hủy nổ khi va đập và giải phóng nguyên tử. Trong sản phẩm đó có hình thành lưu huỳnh nitrua SN, nó có thể đóng vai trò như một phối tử trong phức [RuCl₄(H₂O)NS]⁻.

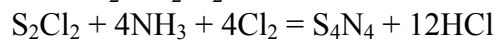
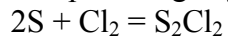
3. Vẽ giản đồ MO của SN
4. Tính độ bội liên kết và momen từ của SN
5. Cho biết tên của phức nếu tên của phối tử SN là thionitrosyl

Nếu tetrasulfatetranitrua được bọc bảo vệ và đem nung nóng đến 300°C trong chân không thì ta thu được disulfadinitrua. Hợp chất này tồn tại lâu dài ở nhiệt độ thấp và bị polyme hóa chậm ở nhiệt độ phòng để tạo ra polythioazyl (SN)_x.

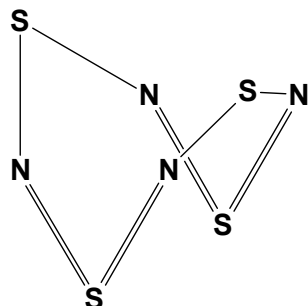
6. S₂N₂ có tính thơm. Vẽ hai công thức cộng hưởng của chất này.
7. Vẽ giản đồ Frost – Musulin cho hệ thơm và xác định bậc liên kết pi.

BÀI GIẢI:

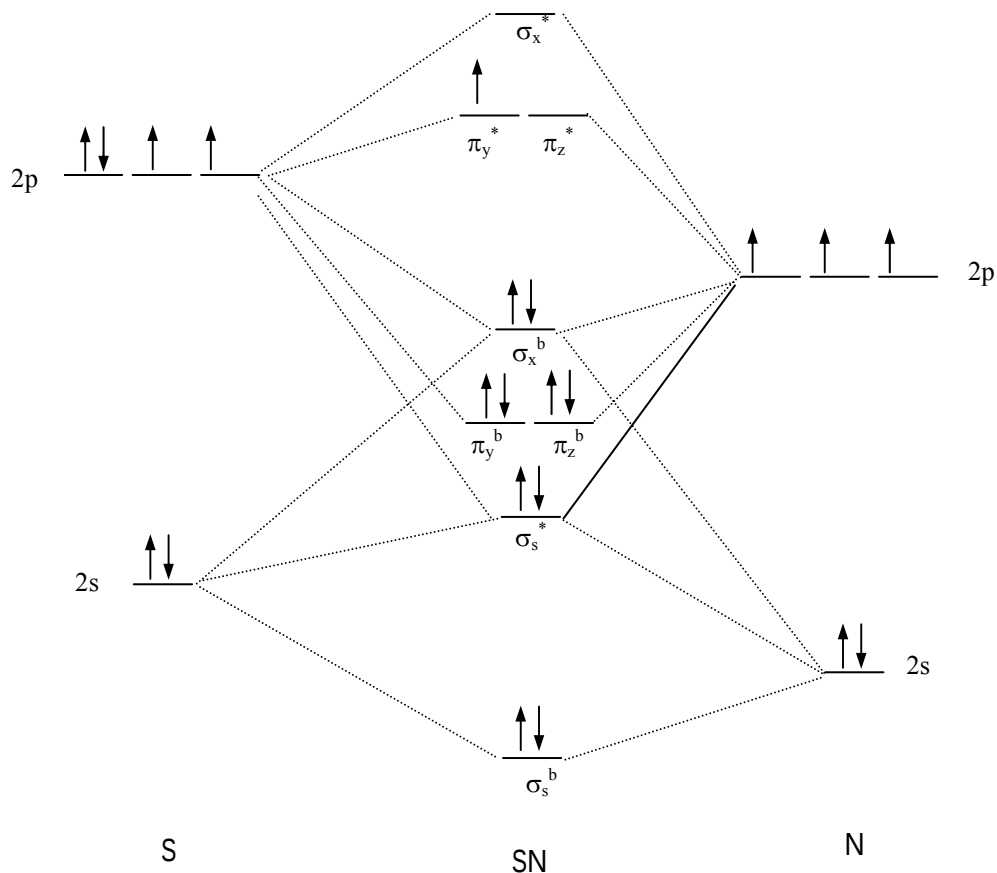
1. Các phản ứng xảy ra:



2. Cấu tạo của S_4N_4 :



3. Giản đồ MO của SN:

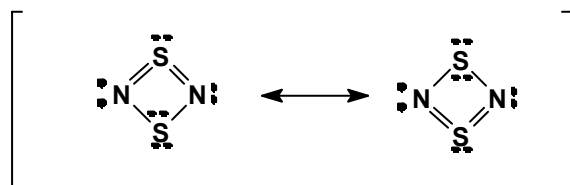


4. Độ bội liên kết $N = 2,5$

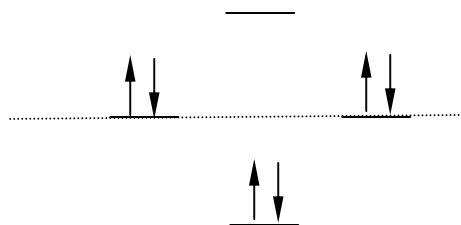
Momen từ: $\sqrt{3}\mu_B$

5. Tên của phức: aquatetracloruaithionitrosylrutenat (III)

6. Hai công thức cộng hưởng của SN:



7. Giảns đồ Frost – Musulin của S_2N_2 :



Độ bội liên kết pi = 0,25

OLYMPIC HÓA HỌC ÁO 2005:

Nguyên tố Me, có tên của nữ thần sắc đẹp do sự phong phú màu sắc của các hợp chất của nó nằm ở nhóm các nguyên tố d.

Trong kỹ thuật thì sự điều chế Me bắt đầu từ một trong số các oxit A của nó. Quặng tương ứng chứa oxit đó bị oxy hóa trong một quá trình nung chảy sau đó cho phản ứng với muối của kim loại kiềm và cuối cùng kim loại Me được phân lập bằng cách ngâm chiết

Oxit của A chứa 43,98% oxy về khối lượng. Trong hợp chất này nguyên tố Me cho số oxy hóa lẻ. Me được điều chế bằng cách cho oxit A phản ứng với Canxi kim loại ở 950°C .

1. Hãy sử dụng tính toán để xác định nguyên tố này là nguyên tố nào?
2. Viết cấu hình lớp vỏ ngoài cùng của nguyên tố ở trạng thái cơ bản.
3. Viết công thức và cho biết tên của A.
4. Viết phản ứng giữa A với canxi

Trong quá trình trên thì nguyên tố được hoà tan vào trong NaCl nóng chảy đóng vai trò như chất điện phân (phần lỏng chứa ion Me^{3+}). Sử dụng một hiệu điện thế là 60V, kim loại tinh khiết bị kết tủa ở điện cực làm bằng tantan. Trước khi điện phân khối lượng điện cực này là 500g. Sau khi điện phân 16 giờ thì quá trình điện phân xảy ra với cường độ dòng điện là 50,0A.

5. Kim loại nào ở catot và anot trong quá trình điện phân.
6. Tính khối lượng kim loại kết tủa. Nếu hiệu suất của quá trình điện phân là 90%
7. Tính độ tinh khiết (%) trong kim loại thô sử dụng để điện phân

Nguyên tố Me có kiểu mạng tinh thể lập phương tâm khối. Khi nghiên cứu cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X với bước sóng $\lambda = 71,1\text{pm}$ thì bị nhiễu xạ khi tiếp xúc với mặt phẳng tinh thể (111). Góc nhiễu xạ đo được có giá trị là $11,7^\circ$

8. Tính hằng số mạng a_0
9. Tính bán kính nguyên tử của nguyên tố Me.
10. Tính tỉ khối của nguyên tố Me

Đun nóng oxit lưỡng tính A với dung dịch NaOH đặc thì ta thu được muối B (đồng hình với muối ortho photphat) và kết tinh ở dạng decahydrat.

Thêm axit mạnh vào dung dịch muối B bão hòa, thì anion sẽ bị proton hóa để cho ra dạng axit liên hợp. Nếu tiếp tục thêm proton khác thì sẽ dẫn đến kết quả là sẽ có sự tách ra hai phân tử nước. nếu tiếp tục thêm proton thì một cation C có màu vàng sẽ được hình thành.

11. Viết công thức cấu tạo của muối B.
12. Cho biết công thức của cation C?

Cation C có thể bị khử dần từng bước. Nếu lần lượt mất đi một e thì một cation D màu xanh da trời được hình thành, sau đó sẽ là cation E và cuối cùng là cation F. Trong hai bước đầu tiên thì có sự tách ra nguyên tử oxy. Các giá trị thế khử chuẩn của các bước được đề cập ở trên, kể cả thế khử của sự khử tạo thành Me được cho ở dưới (trong môi trường axit):

$$E^\circ(\text{C/D}) = 1.00 \text{ V}$$

$$E^\circ(D/E) = 0.359 \text{ V}$$

$$E^\circ(E/F) = -0.256 \text{ V}$$

$$E^\circ(F/Me) = -1.186 \text{ V}$$

13. Viết công thức cấu tạo của các cation **D**, **E** và **F**.

14. Viết nửa phản ứng của cặp oxy hóa khử **C/D**.

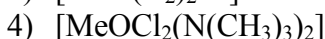
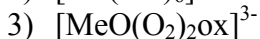
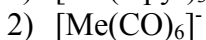
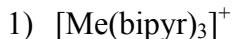
15. Vẽ giản đồ Frost của các tiểu phân của **Me** được đề cập ở trên.

16. Tiểu phân nào bền vững nhất?

17. Dưới điều kiện của phản ứng dị ly thì tiểu phân nào sẽ phản ứng?

Nguyên tố Me tạo ra các hợp chất phức có các số phối trí và số oxy hóa khác nhau.

Ví dụ:



18. Vẽ giản đồ MO cho phối tử peroxo có hai răng.

19. Xác định bậc liên kết và tính chất từ của anion này

20. Cho biết tên hệ thống của các phức số 2 và 3.

21. Xác định số oxy hóa của nguyên tử trung tâm của mỗi phức và đồng thời dựa vào thuyết VSEPR để xác định dạng hình học của phức và từ đó để xác định xem có phức nào bất đối xứng.

BÀI GIẢI:

1. oxit A: 56.02% Me, 43.98% O

Với công thức Me_2O_b ta có: $M(\text{Me}) = \frac{56.02 \cdot 16}{43.98} \cdot \frac{b}{2}$

$b = 1, \text{Me}_2\text{O} \Rightarrow M(\text{Me}) = 10.19 \text{ g/mol}$ (loại)

$b = 3, \text{Me}_2\text{O}_3 \Rightarrow M(\text{Me}) = 30.57 \text{ g/mol}$ (loại)

$b = 5, \text{Me}_2\text{O}_5 \Rightarrow M(\text{Me}) = 50.95 \text{ g/mol}$: **vanadi**

2. Electron hóa trị của lớp ngoài cùng: $3d^3 4s^2$

3. Công thức phân tử A: V_2O_5 : vanadi(V)-oxide

4. Phương trình phản ứng: $\text{V}_2\text{O}_5 + 5\text{Ca} \rightarrow 2\text{V} + 5\text{CaO}$

5. catot: tantalum anot: vanadi không tinh khiết

6. Khối lượng kim loại giải phóng:

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M \cdot \eta}{z \cdot F} = \frac{50 \cdot 57600 \cdot 50.95 \cdot 0.9}{3 \cdot 96485} = 456 \text{ g}$$

7. Độ tinh khiết: 91,2%

8. Hằng số mạng:

$$d = \frac{a_0}{3} \sqrt{3} = \frac{\lambda}{2 \sin \Theta} = \frac{71.1 \cdot 10^{-12}}{2 \sin 11.7^\circ} = 175 \cdot 10^{-12} \text{ m}$$

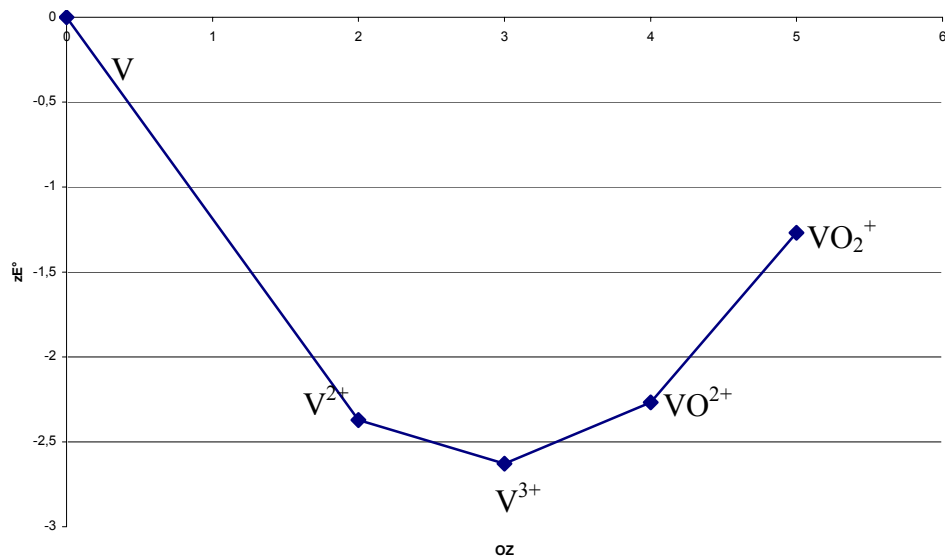
$$a_0 = \frac{3 \cdot 175 \cdot 10^{-12}}{\sqrt{3}} = 303 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 303 \text{ pm}$$

9. Bán kính nguyên tử $r = 3d/4 = 131 \text{ pm}$

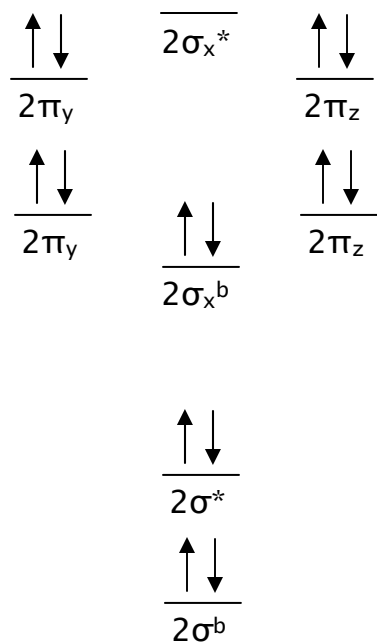
10. Khối lượng riêng:

$$\rho = \frac{2 \cdot m(\text{V})}{a_0^3} = \frac{2 \cdot \frac{50.95}{6.022 \cdot 10^{23}}}{(303 \cdot 10^{-10})^3} = 6.08 \text{ gcm}^{-3}$$

11. Công thức của B: $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
12. Công thức của C: VO_2^+
13. D: VO^{2+} ; E: V^{3+} ; F: V^{2+}
14. Nửa phản ứng: $\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
15. Giảm đồ Frost:



16. Tiểu phân bền vững nhất: V^{3+} .
17. Không.
18. Giảm đồ MO:



19. Bậc liên kết: 1.
Từ tính: nghịch từ
20. Tên hệ thông của 2: hexacacbonylvanadat(-I)

Tên hệ thống của 3: oxalatooxidiperoxovanadat(V).

21. Kết quả thu được cho ở bảng:

Phức	Số oxy hóa	Dạng hình học	Tính bất đối xứng
$[\text{Me}(\text{bipy})_3]^+$	+I	Bát diện	có
$[\text{Me}(\text{CO})_6]^-$	-I	Bát diện	Không
$[\text{MeO}(\text{O}_2)_2\text{ox}]^{3-}$	+V	Lưỡng tháp ngũ giác	có
$[\text{MeOCl}_2(\text{NMe}_3)_2]$	+IV	Lưỡng tháp tam giác	Có

OLYMPIC HÓA HỌC BUNGARI 1999:

Theo lý thuyết công thức của khoáng pyrit là FeS_2 . Trong thực tế, một phần ion disulfua (S_2^{2-}) bị thay thế bởi ion sunfua (S^{2-}) và công thức tổng của pyrit có thể được biểu diễn là FeS_{2-x} . Như vậy ta có thể coi pyrit như là một hỗn hợp của FeS_2 và FeS . Khi xử lý một mẫu khoáng với brom trong KOH dư thì xảy ra các phản ứng sau:



Sau khi lọc thì chất không tan được tách khỏi dung dịch và:

- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ trong phần rắn được kết tủa lại và nung nóng chuyển thành Fe_2O_3 có khối lượng là 0,2g

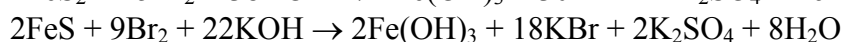
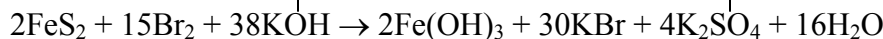
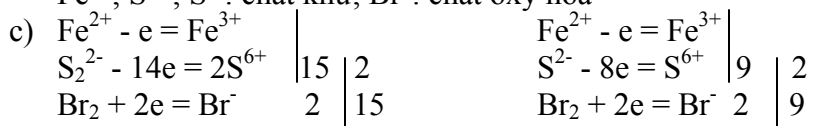
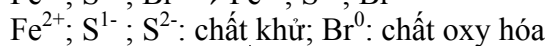
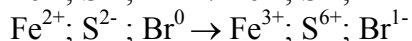
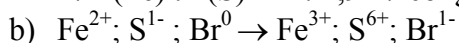
- Cho dư dung dịch BaCl_2 vào pha lỏng được 1,1087g kết tủa BaSO_4 .

- Xác định công thức tổng của pyrit
- Xác định số oxy hóa của các nguyên tố tham gia vào quá trình xác định chất khử và chất oxy hóa.
- Viết các phương trình của hai phản ứng trên, nêu rõ cân bằng electron.
- Tính lượng brom (theo gam) cần thiết để oxy hóa mẫu khoáng.

BÀI GIẢI:

a) $n(\text{S}) = 1,1087/233,4 = 4,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$; $n(\text{Fe}) = 0,2 \cdot 2/160 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$\Rightarrow n(\text{Fe}) : n(\text{S}) = 1 : 1,9 \Rightarrow$ công thức là $\text{FeS}_{1,9}$



d) $2 - x = 1,9 \Rightarrow x = 0,1$: 90% mol FeS và 10% mol FeS_2

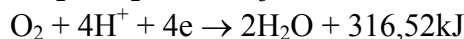
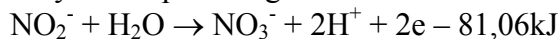
$m_1(\text{Br}_2) = 2,7\text{g}$

$m_2(\text{Br}_2) = 0,18\text{g}$

$$m(\text{Br}_2) = m_1 + m_2 = 2,88\text{g}$$

OLYMPIC HÓA HỌC BUNGARI 1999:

Ion nitrit là độc tố cho nhiều vi sinh vật vì vậy nó thường được dùng để làm tác nhân bảo quản trong công nghiệp thực phẩm. Nhưng có những vi khuẩn Nibacter có thể oxy hóa để tổng hợp ATP. Khi oxy hóa xảy ra các phản ứng sau:



- Tính lượng ATP tạo thành theo lý thuyết nếu khi chuyển 1mol ATP thành ADP (và photphat vô cơ) phát ra năng lượng là 30,6kJ.
- Giải thích con đường mà hydro và electron được chuyển từ cơ chất tới oxy ở những cơ thể eucariot hiếu khí.
- Gọi tên quá trình sinh tổng hợp tạo thành những chuỗi vi năng lượng. Lượng cực đại ATP thu được là bao nhiêu?
- Sự oxy hóa sinh học trong tế bào eucariot và liên hợp với sinh tổng hợp ATP được thực hiện ở đâu?
- ATP là loại hợp chất hóa học nào?. Viết công thức cấu tạo của ATP.

BÀI GIẢI:

- Phản ứng tổng hợp khi oxy hóa nitrit thành nitrat là:

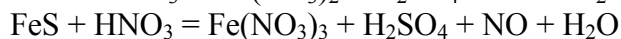
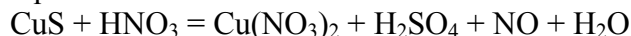
$$2\text{NO}_2^- + \text{O}_2 = 2\text{NO}_3^- + \text{Q}$$

$$\text{Q} = 158,26 - 81,06 = 77,2 \text{ kJ/mol}$$

 Lượng cực đại ATP là: $77,2/30,6 = 2,52\text{mol}$
- Do một dãy những chất mang trung gian trong chuỗi hô hấp.
- Oxy hóa – photphoryl hóa: Lượng cực đại ATP là 3 mol.
- Trong tinh thể (mitochondria)
- Nucleotit tạo lập từ nitơ, riboza và P: adenin – riboza – P – P – P:

OLYMPIC HÓA HỌC BUNGARI 1999:

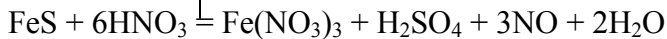
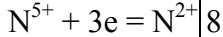
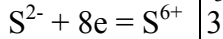
Trong công nghiệp, sản xuất đồng được tiến hành qua nhiều giai đoạn, trong số đó có giai đoạn gọi là “đá đồng”. Nó là hỗn hợp của CuS và FeS. Cho một mẫu 4,1865g đá đồng tác dụng với HNO_3 đặc, các quá trình là:



Khi thêm một lượng dư dung dịch BaCl_2 , sẽ tạo thành 10,5030 gam kết tủa.

- Cân bằng các phương trình phản ứng trên, nêu rõ sự trao đổi electron và cân bằng electron.
- Phần trăm mol của CuS trong đá đồng là bao nhiêu?
- Tính phần trăm của khối lượng đồng trong mẫu.

BÀI GIẢI:



- $n(\text{CuS}) + n(\text{FeS}) = n(\text{BaSO}_4) = 0,045\text{mol} \quad (1)$

$$m(\text{CuS}) + m(\text{FeS}) = 4,1865\text{g} \quad (2)$$

Từ (1) và (2) ta thu được kết quả: $n(\text{CuS}) = 0,03 \text{ mol}$

$$\% \text{CuS} = 66,67\%$$

$$3. \quad \% \text{Cu} = 45,54\%$$

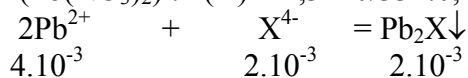
OLYMPIC HÓA HỌC UCRAINA 1999:

Hai chất A và B chứa anion phức bát diện có cùng thành phần nguyên tố nhưng chúng khác nhau về momen từ ($\mu = [n(n+2)]^{1/2}$ trong đó n là số electron không cặp đôi): $\mu_A = 0$, $\mu_B = 1,72\text{D}$. Khi cho 20mL dung dịch 0,1M của A tác dụng với 1,3240g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ thì tạo thành 1,2520g kết tủa trắng và trong dung dịch chỉ còn lại muối kali. Khi cho 1,2700g FeCl_3 vào một lượng dư dung dịch của A thì tạo thành 1,6200g kết tủa trắng C (51,85% khối lượng là sắt). Khi để ra ngoài không khí C trở thành xanh lơ và chuyển thành D. Dung dịch của B tác dụng với FeCl_2 tạo thành ngay một kết tủa xanh lơ E có thành phần giống hệt D.

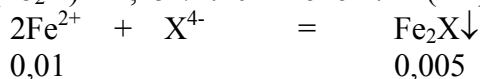
- Các chất A, B, C, D, E là những chất gì?. Tính giá trị của n đối với chất B.
- Viết các phương trình phản ứng.
- Sự khác nhau giữa D và E là gì?

BÀI GIẢI:

$$a) \quad n(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) : n(A) = 1,3240/331 : 0,1 \cdot 0,02 = 2:1 \Rightarrow \text{Anion trong A là } X^{4-}$$



$$M(\text{Pb}_2\text{X}) = 1,252/2 \cdot 10^{-3} = 626 \Rightarrow M(X^{4-}) = 212$$

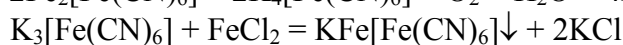
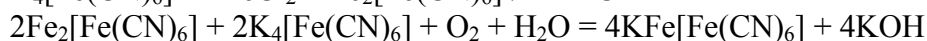
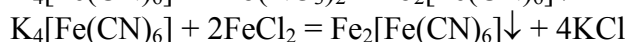
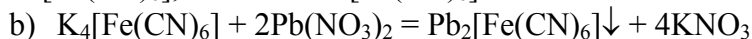


$$n(\text{FeCl}_2) = 0,01; \quad M(\text{FeX}_2) = 324$$

$$n(\text{Fe}) = 324 \cdot 0,5185/56 = 3; \quad \text{C là } \text{Fe}_2[\text{FeY}_6]$$

$$1,72 = [n(n+2)]^{1/2} \Rightarrow n \approx 1; \quad \mu = 0; \quad \text{Fe}^{3+}. \quad \text{Vậy Y là CN; A là } \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]; \text{ B: } \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6];$$

$$\text{C: } \text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]; \text{ D và E: } \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$$



$$c) \quad \text{KFe}^{2+}[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6] \text{ và } \text{KFe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}(\text{CN})_6] \text{ chỉ là cùng một hợp chất.}$$

OLYMPIC HÓA HỌC UCRAINA 1999:

83,3g một hỗn hợp hai nitrat $\text{A}(\text{NO}_3)_2$ và $\text{B}(\text{NO}_3)_2$ (A là kim loại kiềm thổ, B là kim loại d) được nung tới khi tạo thành những oxit, thể tích hỗn hợp khí thu được gồm NO_2 và O_2 là 26,88L (0°C và 1atm). Sau khi cho hỗn hợp khí này qua dung dịch NaOH dư thì thể tích của hỗn hợp khí giảm 6 lần.

- A và B là những kim loại nào?.
- Tính thành phần của hỗn hợp nitrat.
- Viết các phương trình phản ứng.
- Nếu nung ở nhiệt độ cao hơn nữa thì có thể thu được những muối gì?.

BÀI GIẢI:

$$a) \quad n(\text{NO}_2 + \text{O}_2) = 1,2\text{mol}$$

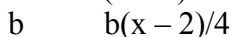
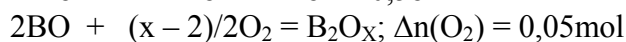
$$n(\text{O}_2) = 0,2\text{mol}$$

$$n(\text{NO}_2) = 1\text{mol}$$

$$\% \text{NO}_2 = 83,3\% \text{ và } \% \text{O}_2 = 16,7\% \Rightarrow n(\text{NO}_2) : n(\text{O}_2) = 5 : 1$$

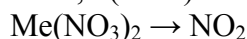
$$2\text{Me}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{MeO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2; \quad n(\text{NO}_2) : n(\text{O}_2) = 4 : 1$$

$$\text{O}_2 \text{ oxy hóa BO thành } \text{B}_2\text{O}_x$$



$$b(x-2)/4 = 0,05$$

$$b = 0,2/(x-2)$$



$$M(\text{trung bình}) = 167 \text{ g/mol}$$

Vậy $M(\text{trung bình})$ của cả hai kim loại = 43 g/mol

Vậy A là Canxi (Ca) ($M_A = 40 \text{ g/mol}$)

$$M(\text{trung bình}) = 40a + b.M_B/0,5$$

$$2a + 2b = 1$$

$$a = (1 - 2b)/2 = 0,5 - 0,2/(x-2) = (0,5x - 1,2)/(x-2)$$

$$43 = (40(0,5x - 1,2) + 0,2M_B)/((x-2) \cdot 0,5)$$

$$x = 4; M_B = 55 \text{ g/mol}$$

Vậy B là Mn.

b) $\%Ca(NO_3)_2 = 80\%; \%Mn(NO_3)_2 = 20\%$

c) Các phản ứng xảy ra:



d) $xCaO + MnO_2 = Ca_xO_{x-1}MnO_3$: manganat kiềm ($1 \leq x \leq 4$)

OLYMPIC HÓA HỌC UCRAINA 1999:

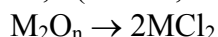
Cho 6,84g oxiclôrua A (tinh thể đỏ) tác dụng với nước nóng tạo thành tinh thể ngậm nước B. Nung B thu được 4,64g C có màu vàng. Ở 300°C, C phản ứng với CCl_4 cho 7,94g D màu tím. Đun nóng D trong HI khô thu được bột E là một chất nghịch từ, vô định hình màu nâu.

- Xác định các chất A, B, C, D, E biết rằng chỉ có 1/3 số nguyên tử iot trong E là tạo kết tủa với Ag^+ .
- Viết các phương trình phản ứng.
- Viết công thức cấu tạo của A và D. Nguyên tử trung tâm, có các liên kết cùng độ dài với clo là ở trạng thái lai hóa nào?
- Thử đề nghị cấu tạo của E ở trạng thái rắn và giải thích vì sao chỉ có 4 chứ không phải tám nguyên tử iot tham gia phản ứng trao đổi?

BÀI GIẢI:

a) $2MO_xCl_{n-2x} \rightarrow M_2O_n$

$$68,4/(A + 35,5n - 55x) = 4,64/(2A - 16n) \Rightarrow A = 50n - 116x$$

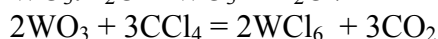
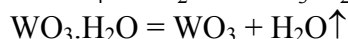


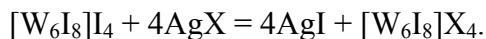
$$4,64 \cdot 2/(2A + 16n) = 7,94/(A + 35,5n) \Rightarrow A = 30,67n$$

$$50n - 116x = 30,67n \Rightarrow n = 6x \text{ và } A = 184 \text{ g/mol}$$

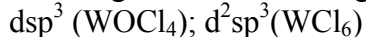
Vậy A là $WOCl_4$; B là $WO_3 \cdot H_2O$; C: WO_3 ; D là WCl_6 ; E là $[W_6I_8]I_4$

b) $WOCl_4 + 3H_2O = WO_3 \cdot H_2O \downarrow + 4HCl$





c) Ion trung tâm W ở các trạng thái lai hóa sau:



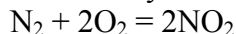
OLYMPIC HÓA HỌC ĐỨC 1999:

Những hợp chất hóa học nào có thể được tổng hợp chỉ từ không khí (được xem là hỗn hợp của oxi và nitơ) và nước?. Bạn hãy viết các phương trình phản ứng đã được cân bằng. Có thể kể đến quá trình nhiều bước, nghĩa là các sản phẩm có thể tổng hợp được từ không khí cũng có thể tiếp tục phản ứng với nhau. Năng lượng, các dụng cụ bất kỳ và các chất xúc tác thông dụng được xem như cho sẵn nhưng không phải là các chất khác (như đồng, halogen...)

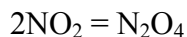
BÀI GIẢI:

Nước có thể được phân tích thành hydro và oxy nhờ điện phân:

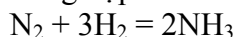
1. Nitơ và oxy tác dụng với nhau tạo thành nitơ dioxit:



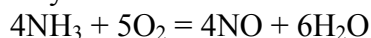
2. Nitơ dioxit cân bằng với Nitơ tetraoxit:



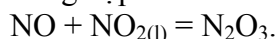
3. Tổng hợp amoniac:



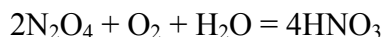
4. Oxy hóa amoniac thành nitơ monoxit:



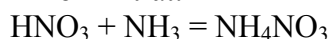
5. Tổng hợp dinitơ trioxit bằng cách làm bão hòa NO_2 lỏng (hay N_2O_4) với NO:



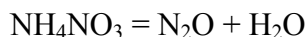
6. Axit nitric:



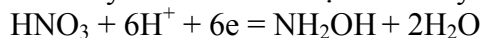
7. Amoni nitrat:



8. Điều chế dinitơ monooxit bằng cách đun nóng amoni nitrat:



9. Khử oxy của axit nitric tạo thành hydroxylamin:



10. Dẫn hỗn hợp đương lượng mol của NO và NO_2 vào dung dịch amoniac tạo thành amoni nitrit:



OLYMPIC HÓA HỌC ĐỨC 1999:

420,0g một hỗn hợp gồm $(NH_4)_2CO_3.H_2O$, $FeCO_3$ và NaCl được đun nóng. Chất khí hình thành được làm khô và sau đó chiếm một thể tích là $124,0dm^3$ (ở nhiệt độ $22^\circ C$ và áp suất 1021hPa).

Cũng khối lượng đó của hỗn hợp được xử lý bằng một lượng dư axit clohydric loãng. Một phần trăm của dung dịch hình thành được chuẩn độ bằng dung dịch kali dicromat 0,1M. Sau khi chuẩn độ xong tốn hết $27,2cm^3$.

Bạn hãy tính khối lượng của từng muối trong hỗn hợp.

BÀI GIẢI:

Sắt cacbonat phân ly dựa vào phương trình: $FeCO_3 = FeO + CO_2$

Amoni cacbonat hydrat phân ly theo phương trình: $(NH_4)_2CO_3.H_2O = 2NH_3 + CO_2 + H_2O$

Muối ăn không phân ly.

Dựa vào định luật khí ta có thể tính được toàn bộ lượng các chất khí hình thành NH_3 và CO_2 .

Phép chuẩn độ cho ta lượng Fe^{2+} và như vậy là cả lượng cacbon dioxit hình thành từ sắt cacbonat. Lấy tổng lượng các chất khí hình thành trừ đi lượng chất này ta sẽ được lượng các chất khí hình thành từ

amoni cacbonat hydrat (bao gồm 2/3 là NH_3 và 1/3 là CO_2). 1/3 lượng chất còn lại này là lượng chất amoni cacbonat hydrat. Bằng cách nhân với các khối lượng. Bằng cách nhân với các khối lượng mol tương ứng ta được khối lượng của các chất cần tìm.

Tổng lượng các chất khí được hình thành được tính theo $pV = nRT$

$\Rightarrow n = 5,16\text{mol}$

Chuẩn độ: $6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+_{(\text{nước})} = 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

Lượng chất dicromat trong một mẫu thử: $2,72 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Lượng chất sắt trong một mẫu thử: $6 \cdot 2,72 \cdot 10^{-3} = 1,632 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Tổng lượng chất sắt: $1,632\text{mol}$

Tổng khối lượng sắt cacbonat: $1,632 \cdot 115,86 = 189,1\text{g}$

Lượng chất khí hình thành từ amoni cacboant hydrat = $3,53\text{mol}$

Lượng chất amoni cacbonat hydrat = $3,53 : 3 = 1,18 \text{ mol}$

Tổng khối lượng amoni cacbonat hydrat = $134,2\text{g}$

Tổng khối lượng muối ăn = $96,7\text{g}$

OLYMPIC HÓA HỌC ÚC 2000:

Chì được sản xuất từ loại quặng hay gặp nhất trong thiên nhiên của nó: galen. Thành phần chính của galen là chì (II) sunfua nhưng trong quặng vẫn còn nhiều thành phần kim loại khác trong đó có chì nguyên tố. Điều này rất cần thiết để xác định độ tinh khiết của mẫu quặng, nó được tính bởi tỉ lệ của lượng chì có mặt ở dạng nguyên tố so với tổng lượng chì có mặt trong quặng.

Việc sản xuất chì từ quặng galen được bắt đầu từ việc nung chảy galen trong một lượng giới hạn không khí để tạo ra chì (II) oxit và giải phóng ra lưu huỳnh dioxit.

- Viết phương trình phản ứng.
- Tại sao việc phản ứng xảy ra với một lượng giới hạn không khí lại quan trọng?
- Với chì nguyên tố thì trong điều kiện đó chuyện gì sẽ xảy ra?. Hãy viết tất các phản ứng liên quan.
- Hãy viết phương trình biểu diễn sự phụ thuộc lượng chì có mặt trong galen (dạng PbS) so với lượng SO_2 thoát ra (đo ở 298K và $101,3\text{kPa}$)

Chì (II) oxit hình thành trong điều kiện trên lại tiếp tục được khử bằng galen ở nhiệt độ cao để sinh ra chì lỏng và lại tiếp tục giải phóng lưu huỳnh dioxit.

- Viết phương trình phản ứng xảy ra.
- Chỉ rõ chất oxy hóa.

Một mẫu gồm $10,45\text{g}$ quặng giàu galen được phân tích để xác định hàm lượng chì. 2/3 mẫu được nung chảy với một lượng giới hạn không khí để sinh ra PbO và giải phóng $66,2\text{mL SO}_2$ (đo ở 298K và $101,3\text{kPa}$).

- Tính số mol chì sunfua có trong mẫu galen ban đầu.
- Tính độ tinh khiết của galen.
- Tính khối lượng chì oxit sinh ra.

Lượng chì oxit này được nung chảy với 1/3 lượng galen còn lại. Chì lỏng sinh ra được làm lạnh và đem cân được $0,8663\text{g}$

- Tính % chì nguyên tố trong mẫu.

$100,0\text{mL}$ dung dịch chì nitrat được pha chế chính xác bằng số mol chì có trong mẫu galen được đề cập ở trên. Sau đó ta thêm dung dịch $\text{NaOH } 0,200\text{M}$. Sau khi thêm vào thì chì hydroxit được kết tủa và khi thêm lượng dư NaOH thì kết tủa bị hòa tan trở lại. Sau khi kết tủa bị hoà tan hoàn toàn ta thấy tốn hết $83,3\text{mL}$ dung dịch NaOH .

- Bằng những dữ kiện đã cho. Hãy sử dụng để xác định công thức cấu tạo của phức chì.

BÀI GIẢI:

- a) $2\text{PbS}_{(r)} + 3\text{SO}_{2(k)} = 2\text{PbO}_{(r)} + 2\text{SO}_{2(k)}$
- b) Để tránh bị oxy hóa xa hơn.
- c) $2\text{PbO}_{(r)} + \text{O}_{2(k)} = 2\text{PbO}_{2(r)}$
- d) $n(\text{PbS}) = 0,0409 \cdot V(\text{SO}_2)$
- e) $2\text{PbO}_{(r)} + \text{PbS}_{(r)} = 3\text{Pb}_{(r)} + \text{SO}_{2(k)}$
- f) Pb^{2+} là tác nhân oxy hóa.
- g) $4,06 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$
- h) 92,9% (93%)
- i) 0,605g
- j) 2,9%
- k) $[\text{Pb}(\text{OH})_4]^{2-} : n(\text{Pb}^{2+}) : n(\text{OH}^-) = 1 : 4$

OLYMPIC HÓA HỌC ÚC 2001:

Sự khử toàn phần là một phần rất quan trọng trong hóa vô cơ, các tiểu phân hữu cơ như etanol và andehit tương ứng của nó là etanal có thể tham gia vào phản ứng khử. Axit hóa dung dịch có chứa ion dicromat có thể oxy hóa cả hai chất trên thành axit etanoic trong khi đó anion dicromat chuyển về dạng Cr^{3+} . Dung dịch bạc nitrat trong amoniac chỉ có thể oxy hoá etanal để tạo ra axit etanoic và trong quá trình này ion Ag^+ bị khử hóa về Ag.

Một nhà hóa học trẻ chuẩn bị 500,0mL dung dịch hỗn hợp gồm etanol và etanal (chưa biết cụ thể lượng của mỗi chất). Để xác định hàm lượng của từng chất trong hỗn hợp thì anh ta trước tiên phải tiêu chuẩn hóa dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,05M sau đó axit hoá bằng cách chuẩn độ nó với dung dịch sắt (II) sunfat. Dung dịch sắt (II) sunfat này được chuẩn bị bằng cách hoà tan 7,43g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ vào lượng chính xác 100,0mL nước. 25,0mL dung dịch này phản ứng hết với 23,12mL dung dịch dicromat và 22,45mL dung dịch dicromat này sau khi được tiêu chuẩn hóa thì phản ứng hết với 50,0mL hỗn hợp etanol và etanal.

Cuối cùng, một lượng dư dung dịch bạc nitrat trong amoniac được thêm vào 50,0mL dung dịch hỗn hợp etanol/etanal khác và nhà hóa học này nhận thấy rằng kết tủa bạc kim loại thu được là 0,234g. Người này nhận thấy rằng bây giờ đã có đủ dữ kiện để xác định được hàm lượng etanol và etanal trong dung dịch hỗn hợp.

- a) Viết nửa phản ứng của các quá trình:
 - i. Sự khử $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.
 - ii. Sự oxy hóa etanol.
 - iii. Sự oxy hóa etanal.
 - iv. Sự khử Ag^+
 - v. Sự oxy hóa Fe^{2+} .
- b) Sử dụng các dữ kiện ở phần trên hãy cân bằng các phản ứng sau:
 - i. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ với etanol.
 - ii. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ với etanal.
 - iii. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ với Fe^{2+}
 - iv. Ag^+ với etanal.
- c) Tại sao ta buộc phải axit hóa dung dịch dicromat?
- d) Tính nồng độ của dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sử dụng trong phép phân tích trên.
- e) Tính số mol bạc nitrat cần tìm để oxy hóa etanal trong dung dịch hỗn hợp và từ đó tính số mol của etanal trong 50,0mL dung dịch hỗn hợp này.
- f) Sử dụng câu e hãy tính nồng độ của ion dicromat cần thiết để oxy hóa etanol trong 50,0mL dung dịch hỗn hợp.

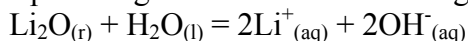
g) Tính hàm lượng của etanol và etanal trong 500,0mL dung dịch ban đầu.

BÀI GIẢI:

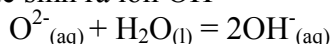
- a) i. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
ii. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{e} + 4\text{H}^+$
iii. $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{e} + 2\text{H}^+$
iv. $\text{Ag}^+ + \text{e} = \text{Ag}$
v. $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{e}$
b) i. $2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 16\text{H}^+ = 4\text{Cr}^{3+} + 3\text{CH}_3\text{COOH} + 11\text{H}_2\text{O}$
ii. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{CH}_3\text{CHO} + 8\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{H}_2\text{O}$
iii. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
iv. $\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{Ag}_{(\text{r})} + 2\text{H}^+$
c) Cân bằng của các phản ứng có sự tham gia của proton chuyển dịch về phía trái. Chính vì vậy, việc tăng thêm nồng độ proton làm chuyển dịch cân bằng về phía phải.
d) 0,0482M
e) 0,00108mol
f) 0,000720mol
g) $n_{\text{etanol}} = n_{\text{etanal}} = 0,0108\text{mol}$

OLYMPIC HÓA HỌC ÚC 2001:

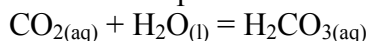
Oxit có thể được phân loại thành oxit axit, oxit bazơ hay oxit lưỡng tính. Các oxit ion đều là oxit bazơ, nó phản ứng với nước để cho ra dung dịch bazơ. Ví dụ như Li_2O :



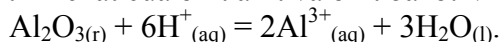
Điều này được giải thích là anion $\text{O}^{2-}_{(\text{aq})}$ có tính oxy hóa rất mạnh và nó dễ dàng phản ứng với nước để sinh ra ion OH^-



Oxit của các phi kim là các oxit axit. Ví dụ: CO_2 .



Oxit chứa các nguyên tố có trạng thái chuyển tiếp âm điện đều là những oxit lưỡng tính. Nó có đầy đủ tính chất của oxit axit và oxit bazơ. Ví dụ: Al_2O_3 .

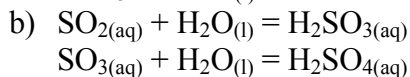
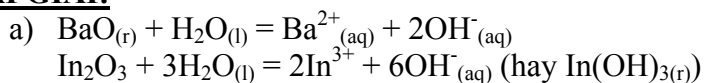


- a) Viết các phản ứng của bari oxit và indi oxit với nước (đây là các oxit bazơ).
b) Lưu huỳnh dioxit và trioxit đều là những oxit axit. Viết các phương trình phản ứng của các oxit này với nước.
c) Trong câu b thì axit nào sẽ có tính axit mạnh hơn. Hãy nêu ra quy luật.
d) Hãy sắp xếp các oxyaxit của clo theo chiều tăng dần tính axit.
e) Trong hai oxit của thiếc là SnO và SnO_2 thì oxit nào có tính bazơ mạnh hơn. Giải thích.
f) Beri oxit và asen(III)oxit đều là những oxit lưỡng tính. Hãy viết các cân bằng axit và bazơ cho mỗi chất.

Các peroxit(O_2^{2-}), supeoxit(O_2^-) và nitrua(N^{3-}) ion (của kim loại) thể hiện tính bazơ rất mạnh khi chúng phản ứng với nước vì trong mỗi trường hợp chúng đều sinh ra dung dịch kiềm. Hydro peoxit là sản phẩm sinh ra khi cho peoxit và supeoxit phản ứng với nước, sản phẩm phụ là oxy.

- g) Viết các phản ứng xảy ra khi cho bari peoxit và kali supeoxit phản ứng với nước.
h) Khi các nitrin phản ứng với nước thì ngoài dung dịch kiềm ra còn thu được chất nào?
i) Tương tự như vậy với trường hợp của photphin.
j) Trong hai sản phẩm ở hai câu h và i thì sản phẩm nào có tính bazơ mạnh hơn. Giải thích.

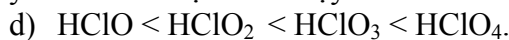
BÀI GIẢI:



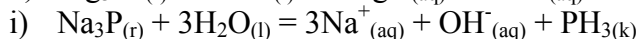
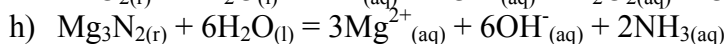
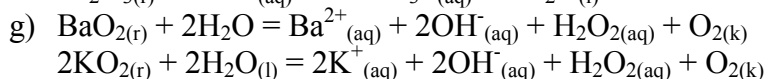
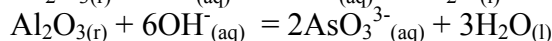
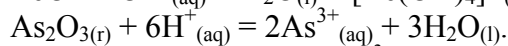
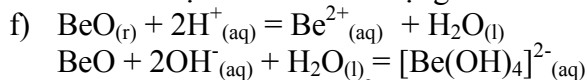
c) SO_3 có tính axit mạnh hơn, như vậy H_2SO_4 có tính axit mạnh hơn.

Đối với một dãy các axit thì axit mạnh hơn sẽ là axit có nhiều nguyên tử oxy gắn với nguyên tử trung tâm hơn. Zumdahl đã giả thiết rằng điều này xảy ra do nguyên tử oxy có tính âm điện cao thì có khả năng rút electron ra khỏi nguyên tử trung tâm và cả liên kết O – H. Kết quả là liên kết O – H trở nên phân cực hơn và yếu đi. Chính điều đó làm tăng tính axit của các axit có chứa nhiều nguyên tử oxy liên kết với nguyên tử trung tâm.

Cũng có thể giải thích như sau: S có số oxy hóa +6 trong SO_3 và H_2SO_4 còn trong SO_2 và H_2SO_3 thì lưu huỳnh có số oxy hóa +4. Ở trạng thái oxy hóa +6 thì lưu huỳnh có khả năng hút electron từ các nguyên tử O lân cận. Như vậy liên kết O – H sẽ bị yếu đi và tính axit sẽ tăng lên.



e) SnO có tính bazơ mạnh hơn. Do ở trạng thái oxy hóa +2 thì Sn ít có khả năng hút e ở các nguyên tử O lân cận hơn là khi ở trạng thái có số oxy hóa +4.



j) NH_3 là bazơ mạnh hơn, N có độ âm điện lớn hơn P nên nguyên tử N trong NH_3 sẽ kết hợp với proton dễ dàng hơn nguyên tử P trong PH_3 .