

ĐÁP ÁN GỢI Ý ĐỀ THI HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA MÔN HÓA NĂM HỌC 2022 – 2023

TRUNG TÂM STAR EDUCATION

Tiêu Uy Nghiêm – Đặng Ngọc Thiện

Ngày thi thứ nhất (24/02/2023)

Câu I. (3,0 điểm)

1. Năng lượng của electron (E_n) trong nguyên tử hydrogen được tính theo công thức:

$$E_n = -\frac{1,312 \times 10^3}{n^2} \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

trong đó, n là số lượng tử chính ($n = 1, 2, 3, \dots$). Biết rằng sự chuyển dịch electron giữa các trạng thái của nguyên tử hydrogen chỉ được phép khi chênh lệch số lượng tử orbital (Δl) giữa các trạng thái bằng ± 1 .

a) Một nguyên tử hydrogen ở trạng thái ban đầu ($n = n_c$) chuyển về trạng thái $n = 1$ thì phát ra một photon có bước sóng 102,57 nm. Xác định n_c và viết cấu hình electron của nguyên tử hydrogen ở trạng thái ban đầu.

b) Nguyên tử hydrogen ở ý **I.1.a** có thể chuyển về mức năng lượng thấp hơn khác. Lập luận và viết cấu hình electron của nguyên tử hydrogen ở mức năng lượng thấp hơn này.

c) Các nguyên tử hydrogen ở trạng thái ứng với n rất lớn được gọi là các nguyên tử kiểu Rydberg. Cho rằng, khi một nguyên tử hydrogen kiểu Rydberg ($n = 110$) va chạm nhiệt với một nguyên tử khác thì nhận được một năng lượng $\varepsilon = k_B T$ (J), trong đó k_B là hằng số Boltzmann, T (K) là nhiệt độ. Tính toán để chỉ ra xem năng lượng va chạm nhiệt ở 0°C có đủ để ion hoá nguyên tử Rydberg này không?

1.

a)

Năng lượng của bức xạ thoát ra:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}}{102,57 \text{ nm} \cdot \frac{10^{-9} \text{ m}}{1 \text{ nm}}} = 1,938 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

Biến đổi công thức đề bài cho về đơn vị J:

$$E_n = \frac{-1,312 \cdot 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{n^2} = \frac{-1,312 \cdot 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot \frac{10^3 \text{ J}}{1 \text{ kJ}}}{n^2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = \frac{-2,1794 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{n^2}$$

Theo công thức vừa biến đổi, ta tính được năng lượng khi $n = 1$:

$$E_1 = \frac{-2,1794 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{1^2} = -2,1794 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

Hệ di chuyển từ n_0 đến $n = 1$ thì phát ra photon có bước sóng 102,57 nm, vậy ta có:

$$E_1 - E_{n_0} = -2,1794 \cdot 10^{-18} \text{ J} - \frac{-2,1794 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{n_0^2} = -1,938 \cdot 10^{-18} \text{ J}$$

Vậy $n_0 = 3$.

Tại trạng thái $n = 1$, chúng ta chỉ có phân lớp 1s ($l = 0$). Khi electron di chuyển lên $n_0 = 3$, do phải chênh lệch một lượng $\Delta l = \pm 1$, nên $l = 1$. Do đó cấu hình electron của H tại $n_0 = 3$ là $3p^1$.

b) Khi chuyển về mức năng lượng thấp hơn, $n < n_0$. Ở câu a chúng ta đã có trường hợp $n = 1$, do đó trường hợp duy nhất còn lại là chuyển về mức năng lượng $n = 2$. Do vẫn phải chênh lệch $\Delta l = \pm 1$, mà lớp thứ 2 không có phân lớp 2d (tức $l = 2$), nên $l = 0$. Vậy cấu hình electron của H tại mức năng lượng này là $2s^1$.

c) Tại 0 °C, năng lượng va chạm là: $\varepsilon = k_B \cdot T = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 273 \text{ K} = 3,77 \cdot 10^{-21} \text{ J}$

Năng lượng của electron trong nguyên tử hydrogen khi $n = 110$ là:

$$E_{110} = \frac{-2,1794 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{n^2} = \frac{-2,1794 \cdot 10^{-18} \text{ J}}{110^2} = -1,8012 \cdot 10^{-22} \text{ J}$$

Để ion hóa được nguyên tử này thì $\varepsilon \geq |E_{110}|$. Từ số liệu tính được, ta thấy điều này đúng. Vậy năng lượng va chạm này đủ để ion hóa nguyên tử hydrogen kiểu Rydberg này.

2. Liên kết hydrogen là một loại tương tác quan trọng. Một kết quả tính toán năng lượng liên kết hydrogen (E_{lkH}) kiểu $X - H \cdots \text{OH}_2$ và điện tích của nguyên tử H (q_H) trong liên kết $X - H$ ($X = \text{C}, \text{O}, \text{N}$) trong pha khí (tương tác $\text{C} - \text{H} \cdots \text{OH}_2$ cũng được xem là một liên kết hydrogen rất yếu) như sau:

	C - H \cdots OH ₂ trong CH ₄ \cdots OH ₂	O - H \cdots OH ₂ trong H ₂ O \cdots OH ₂	N - H... \cdots OH ₂ trong NH ₄ ⁺ \cdots OH ₂
E_{lkH} (kJmol ⁻¹)	3,0	20,0	80,0
q_H (e)	0,066	0,165	0,352

a) Sử dụng ba cặp số liệu (E_{lkH} và q_H) ở bảng trên, xác định phương trình bậc một mô tả tốt nhất mối liên hệ giữa E_{lkH} (kJmol⁻¹) với q_H (e).

b) Liên kết hydrogen có trong cấu trúc của proton hydrate dạng $H(\text{H}_2\text{O})_m^+$ ($m = 1, 2, \dots, 20$). Trong proton hydrate H_5O_2^+ có hai liên kết hydrogen, mỗi liên kết có độ dài 1,22Å; bốn liên kết O - H, mỗi liên kết có độ dài khoảng 0,98Å và khoảng cách giữa hai nguyên tử O là 2,44 Å.

i) Vẽ công thức cấu tạo của H_5O_2^+ và quy gán (có giải thích) các độ dài liên kết.

ii) Giải thích tại sao năng lượng liên kết hydrogen trong H_5O_2^+ (138 kJ mol⁻¹) cao hơn so với các giá trị E_{lkH} trong bảng trên.

c) Nghiên cứu thực nghiệm xác định được khoảng cách giữa 2 nguyên tử oxygen cách nhau 2 liên kết trong proton hydrate H_7O_3^+ là 2,43Å và 2,73Å. Vẽ (có giải thích) công thức cấu tạo của H_7O_3^+ phù hợp với kết quả thực nghiệm.

2.

a) Theo đề bài, E_{lkH} liên hệ với q_H theo phương trình bậc một, tức có dạng $E_{\text{lkH}} = a \cdot q_H + b$

Áp dụng phương pháp hồi quy tuyến tính với 3 cặp số liệu đề bài cho, ta được kết quả:

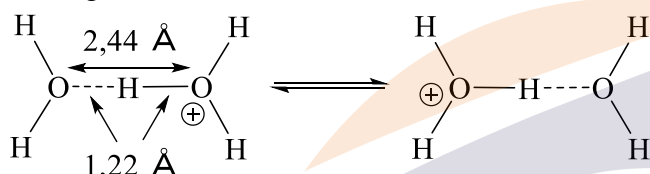
$$E_{\text{IKH}} = 275,943 \cdot q_{\text{H}} - 19,2916$$

với $R = 0,99075$ ($R^2 = 0,98$; chấp nhận được)

Cần lưu ý là bài này có thể làm theo phương pháp lập phương trình và lấy trung bình các giá trị của a và b. Hồi quy tuyến tính với 3 cặp số liệu cũng không phải là phương án tối ưu (vì có quá ít số liệu).

b)

i) Công thức cấu tạo dự đoán:



Việc chỉ có 1 độ dài (1 loại) liên kết hydrogen là do các liên kết hydrogen có thể trao đổi với nhau, và sau khi trao đổi chúng lại tạo thành một cấu trúc giống hoàn toàn với cấu trúc ban đầu.

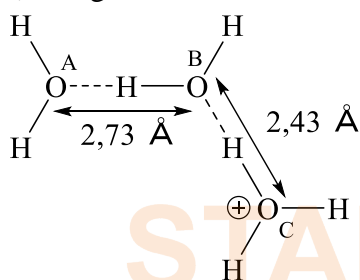
Các liên kết O-H có độ dài giống nhau là các liên kết O-H cộng hóa trị (0,98 Å, ngắn hơn liên kết hydrogen, tương ứng với liên kết bền hơn liên kết hydrogen). Liên kết hydrogen thể hiện trong hình có độ dài 1,22 Å.

Khoảng cách giữa 2 nguyên tử oxygen bằng 2 lần độ dài của liên kết hydrogen ($1,22 \text{ Å} + 1,22 \text{ Å} = 2,44 \text{ Å}$), tức H là trung điểm của liên kết $\text{O} \cdots \text{H} - \text{O}^+$, do đó góc liên kết của liên kết hydrogen này là 180° .

Các độ dài được gán như trên hình.

ii) Liên kết hydrogen trong H_5O_2^+ được liên kết giữa O và 1 nguyên tử H có sẵn liên kết với O^+ . Cation O^+ rút điện tử mạnh hơn nguyên tử O trung hòa, do đó q_{H} sẽ có giá trị lớn hơn, dẫn đến E_{IKH} cao hơn (phương trình liên hệ đã làm ở câu a) các loại liên kết hydrogen được trích dẫn. Ngoài ra, có thể hiểu là liên kết hydrogen này mang một phần tính chất giữa liên kết cộng hóa trị và liên kết hydrogen, nên bền hơn liên kết hydrogen thông thường.

c) Công thức cấu tạo dự đoán như sau:



Khoảng cách giữa $\text{O}^{\text{B}} - \text{O}^{\text{C}}$ là 2,43 Å, xấp xỉ khoảng cách O-O ở câu b, do đó là khoảng cách của liên kết $\text{O} \cdots \text{H} - \text{O}^+$, còn khoảng cách giữa $\text{O}^{\text{A}} - \text{O}^{\text{C}}$ là 2,73 Å, dự đoán là của liên kết $\text{O} \cdots \text{H} - \text{O}$.

Giải thích cho sự khác nhau về độ dài: Nguyên tử O trung hòa rút điện tử kém hơn O^+ , nên q_{H} của liên kết $\text{O} \cdots \text{H} - \text{O}$ nhỏ hơn q_{H} của liên kết $\text{O} \cdots \text{H} - \text{O}^+$. Từ phương trình liên hệ E_{IKH} và q_{H} , ta thấy E_{IKH} của $\text{O} \cdots \text{H} - \text{O}$ nhỏ hơn E_{IKH} của $\text{O} \cdots \text{H} - \text{O}^+$. Vì độ bền liên kết nghịch biến với độ dài liên kết, nên độ dài liên kết $\text{O}^{\text{A}} \cdots \text{H} - \text{O}^{\text{B}}$ lớn hơn độ dài liên kết $\text{O}^{\text{B}} \cdots \text{H} - (\text{O}^+)^{\text{C}}$.

Câu II. (4 điểm)

Các giá trị nhiệt hình thành chuẩn ($\Delta_f H_{298}^0$) và nhiệt dung C_p^0 (coi là không phụ thuộc nhiệt độ) của các chất được cho trong bảng sau:

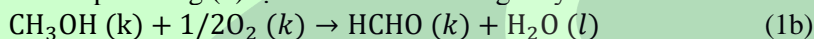
Chất	$O_2(k)$	$N_2(k)$	$H_2(k)$	$H_2O(k)$	$CH_3OH(k)$	$HCHO(k)$
$\Delta_f H^0$ (kJ mol ⁻¹)	0	0	0	-241,83	-201,00	-108,60
$C_{p,m}$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	29,40	29,10	28,84	33,60	44,10	35,40

Coi: Các khí, hỗn hợp khí xử sự như khí lý tưởng; không khí chỉ gồm O_2 và N_2 trong đó O_2 chiếm 20% thể tích. Áp suất chuẩn $p^0 = 1$ bar. C_p^0 (không khí) = 29,16 J K⁻¹ mol⁻¹. Nhiệt (nhiệt cháy) chuẩn của $CH_4(k)$ là -890,57 kJ mol⁻¹.

Formaldehyde (HCHO) được tổng hợp từ methanol (CH_3OH) và oxygen khi có mặt một chất xúc tác chọn lọc theo phương trình sau:



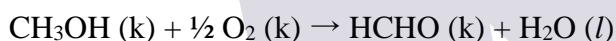
1. Nếu phản ứng (1) tạo ra nước ở thể lỏng thay vì nước ở thể hơi theo phương trình:



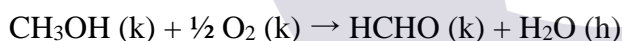
Không tính toán, chỉ ra (có giải thích) ở 298 K các giá trị $\Delta_r H^0$ (1b) và $\Delta_r S^0$ (1b) của phản ứng (1b) âm hơn hay dương hơn các giá trị tương ứng của phản ứng (1).

1.

Phản ứng (1b):



So với phản ứng (1):



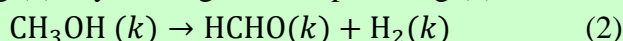
Ta thấy từ (1b) tạo thành (1) cần thêm quá trình bay hơi của nước. Do đó, cần cung cấp thêm năng lượng cho (1b) để có thể tạo thành (1). Vì vậy, $\Delta_r H^0$ (1b) < $\Delta_r H^0$ (1) (âm hơn).

Tương tự, quá trình tạo thành hơi nước là quá trình tăng entropy (do thể khí hỗn loạn hơn thể lỏng).

Vì vậy, $\Delta_r S^0$ (1b) < $\Delta_r S^0$ (1) (âm hơn).

2. Xét bài toán sau với các giả thiết: *i*) trong thiết bị phản ứng áp suất tổng được ổn định ở 1 bar; *ii*) thiết bị phản ứng và buồng cấp nhiệt được thiết kế sao cho cách nhiệt tuyệt đối và có hệ số hấp thụ nhiệt không đáng kể.

Thực tế, luôn có phản ứng (2) xảy ra đồng thời với phản ứng (1):



a) Cho biết hằng số cân bằng (K) ở nhiệt độ 298 K của phản ứng (1) và (2) lần lượt là $K_{298}(1) = 3,95 \cdot 10^{29}$; $K_{298}(2) = 3,37 \cdot 10^{-11}$.

i) Từ biểu thức: $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2}$, chứng minh rằng:

$$\ln K_T = \ln K_{T_1} + \frac{1}{R} \left[\Delta_r H_{T_1}^0 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) + \Delta C_P^0 \left(\ln \frac{T}{T_1} + \frac{T_1}{T} - 1 \right) \right]$$

trong đó K_{T_1} và K_T lần lượt là hằng số cân bằng ở nhiệt độ T_1 và nhiệt độ T ; $\Delta_r H_{T_1}^0$ là biến thiên enthalpy của phản ứng ở T_1 , ΔC_p^0 là biến thiên nhiệt dung đẳng áp của phản ứng. Bỏ qua ảnh hưởng của áp suất.

ii) Xác định hằng số cân bằng của phản ứng (1) và (2) ở 700 K.

b) Dẫn x mol methanol (298 K, $x > 1$) theo một đường dẫn, và không khí (298 K, chứa 0,5 mol O_2) theo một đường dẫn khác vào thiết bị phản ứng chứa xúc tác ở nhiệt độ 700 K được giữ không đổi. Xác định thành phần cân bằng (% mol) của hỗn hợp khí ở nhiệt độ 700 K. Biết rằng hỗn hợp khí cân bằng không chứa O_2 ; nhiệt toả ra từ phản ứng (1) chỉ dùng để nâng nhiệt độ hỗn hợp khí ban đầu lên 700 K và để xảy ra phản ứng (2).

c) Trong công nghiệp, toàn bộ hỗn hợp khí đi ra từ thiết bị phản ứng ở ý **II.2.b** được làm nguội đẳng áp đến 298 K. Cho rằng, toàn bộ lượng nhiệt toả ra (Q) từ sự làm nguội này được dùng để làm nóng không khí trong buồng cấp nhiệt lên nhiệt độ T_2 . Xác định nhiệt độ T_2 nếu buồng cấp nhiệt là hình trụ có bán kính 1,3 m, cao 2,0 m chứa sẵn một lượng không khí ở 1,013 bar và 298 K.

2. Từ các giả thiết, ta thấy hệ được thực hiện trong điều kiện đẳng áp, đẳng nhiệt.

a)

i) Ta có:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2} \Rightarrow d \ln K = \frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2} \cdot dT \quad (3)$$

Từ định luật Kirchoff, ta có:

$$\frac{d\Delta_r H_T^0}{dT} = \Delta C_p^0 \Rightarrow d\Delta_r H_T^0 = \Delta C_p^0 \cdot dT$$

Lấy tích phân 2 vế, ta có:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta C_p^0 \cdot T + C1 \quad (4)$$

$C1$ là hằng số. Giả sử lấy nhiệt độ T_1 (xác định) làm chuẩn, ta có:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{T_1}^0 &= \Delta C_p^0 \cdot T_1 + C1 \\ \Rightarrow C1 &= \Delta_r H_{T_1}^0 - \Delta C_p^0 \cdot T_1 \quad (5) \end{aligned}$$

Từ (3), (4), (5), ta có:

$$d \ln K = \frac{\Delta C_p^0 T + \Delta_r H_{T_1}^0 - \Delta C_p^0 \cdot T_1}{RT^2} \cdot dT = \left(\frac{\Delta C_p^0}{RT} + \frac{\Delta_r H_{T_1}^0 - \Delta C_p^0 T_1}{RT^2} \right) \cdot dT$$

Lấy tích phân 2 vế từ T_1 đến T , ta có:

$$\begin{aligned} \ln K \Big|_{T_1}^T &= \left(\frac{\Delta C_p^0}{R} \cdot \ln T - \frac{\Delta_r H_{T_1}^0}{RT} + \frac{\Delta C_p^0 T_1}{RT} \right) \Big|_{T_1}^T \\ \Rightarrow \ln K_T - \ln K_{T_1} &= \frac{\Delta C_p^0}{R} \cdot \ln \frac{T}{T_1} - \frac{\Delta_r H_{T_1}^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) + \frac{\Delta C_p^0 T_1}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \end{aligned}$$

Rút gọn biểu thức trên, ta được biểu thức cần chứng minh:

$$\ln K_T = \ln K_{T_1} + \frac{1}{R} \left[\Delta_r H_{T_1}^0 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) + \Delta C_p^0 \cdot \left(\ln \frac{T}{T_1} + \frac{T_1}{T} - 1 \right) \right] \quad (6)$$

ii) Xét phản ứng (1):

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 (1) &= \Delta_f H_{298}^0 (\text{H}_2\text{O}_{(h)}) \cdot 1 + \Delta_f H_{298}^0 (\text{HCHO}) \cdot 1 - \Delta_f H_{298}^0 (\text{CH}_3\text{OH}) \cdot 1 - \Delta_f H_{298}^0 (\text{O}_2) \cdot 0,5 \\ &\Rightarrow \Delta_r H_{298}^0 (1) = -241,83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot 1 + (-108,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \cdot 1 - (-201 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \cdot 1 \\ &\quad - 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot 0,5 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \Delta_r H_{298}^0 (1) = -149,43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -149,43 \text{ kJ} \cdot \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} \cdot \text{mol}^{-1} = -149430 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta C_p^0 (1) &= C_p^0 (\text{H}_2\text{O}_{(h)}) \cdot 1 + C_p^0 (\text{HCHO}) \cdot 1 - C_p^0 (\text{CH}_3\text{OH}) \cdot 1 - C_p^0 (\text{O}_2) \cdot 0,5 \\ &\Rightarrow \Delta C_p^0 (1) = 33,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot 1 + 35,40 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot 1 - 44,10 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot 1 \\ &\quad - 29,40 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot 0,5 \\ &\Rightarrow \Delta C_p^0 (1) = 10,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Áp dụng công thức (6), với $T_1 = 298 \text{ K}$; $T = 700 \text{ K}$:

$$\begin{aligned} \ln K_T &= \ln(3,95 \cdot 10^{29}) + \frac{1}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}} \left[-149430 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \left(\frac{1}{298 \text{ K}} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{1}{700 \text{ K}} \right) + 10,2 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \left(\ln \frac{700 \text{ K}}{298 \text{ K}} + \frac{298 \text{ K}}{700 \text{ K}} - 1 \right) \right] \\ &\Rightarrow \ln K_{700(1)} = 33,855 \Rightarrow K_{700(1)} = 5,0465 \cdot 10^{14} \end{aligned}$$

Xét phản ứng (2):

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 (2) &= \Delta_f H_{298}^0 (\text{H}_2) \cdot 1 + \Delta_f H_{298}^0 (\text{HCHO}) \cdot 1 - \Delta_f H_{298}^0 (\text{CH}_3\text{OH}) \cdot 1 \\ &\Rightarrow \Delta_r H_{298}^0 (2) = 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot 1 + (-108,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \cdot 1 - (-201 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \cdot 1 \\ &\Rightarrow \Delta_r H_{298}^0 (2) = 92,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 92,4 \text{ kJ} \cdot \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} \cdot \text{mol}^{-1} = 92400 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta C_p^0 (2) &= C_p^0 (\text{H}_2) \cdot 1 + C_p^0 (\text{HCHO}) \cdot 1 - C_p^0 (\text{CH}_3\text{OH}) \cdot 1 \\ &\Rightarrow \Delta C_p^0 (2) = 28,84 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot 1 + 35,40 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot 1 - 44,10 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot 1 \\ &\Rightarrow \Delta C_p^0 (2) = 20,14 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Áp dụng công thức (6), với $T_1 = 298 \text{ K}$; $T = 700 \text{ K}$:

$$\begin{aligned} \ln K_T &= \ln(3,37 \cdot 10^{-11}) + \frac{1}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}} \left[92400 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \left(\frac{1}{298 \text{ K}} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \frac{1}{700 \text{ K}} \right) + 20,14 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \left(\ln \frac{700 \text{ K}}{298 \text{ K}} + \frac{298 \text{ K}}{700 \text{ K}} - 1 \right) \right] \\ &\Rightarrow \ln K_{700(2)} = -2,0182 \Rightarrow K_{700(2)} = 0,1329 \end{aligned}$$

b) Do hỗn hợp tại cân bằng không chứa O_2 , và $K_{700(1)}$ rất lớn \Rightarrow phản ứng (1) xảy ra hoàn toàn, lượng O_2 rất nhỏ xem như không có. Hệ ban đầu có $0,5 \text{ mol O}_2 \Rightarrow n_{\text{N}_2} = 0,5 \text{ mol} \times 80/20 = 2 \text{ mol}$.

	CH_3OH	+	$\frac{1}{2} \text{O}_2$	\rightarrow	HCHO	+	H_2O
Ban đầu (mol)	x		0,5				
Phản ứng (mol)	1		0,5				
Sau phản ứng (mol)	x - 1		0		1		1

Nhiệt đẳng áp tiêu chuẩn của phản ứng (2) ở 700 K là:

$$\Delta_r H_{700\text{ K}}^0(2) = \Delta_r H_{298\text{ K}}^0(2) + \Delta C_p^0(2) \cdot (700 - 298)\text{ K} = 92400\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} + 20,14\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot (700 - 298)\text{ K}$$

$$\Rightarrow \Delta_r H_{700\text{ K}}^0(2) = 100496,28\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Ở đây có 2 cách hiểu đề:

- TH1: Phản ứng (1) xảy ra hoàn toàn ở 298 K, sau đó nhiệt lượng phản ứng này cung cấp cho các chất sau phản ứng lên để tăng nhiệt độ từ 298 K đến 700 K, và cung cấp nhiệt lượng đủ cho phản ứng (2) xảy ra. Sau đó, phản ứng (2) xảy ra ở 700 K. Lý luận của việc này là để dùng nhiệt của phản ứng (1) thì phản ứng đã phải xảy ra hoàn toàn rồi, cùng với việc tốc độ phản ứng cháy xảy ra rất nhanh. Như vậy “thành phần ban đầu” lúc này thực chất là thành phần trước khi xảy ra phản ứng (2).
- TH2: Phản ứng (1) và (2) cùng xảy ra ở 700 K. Nhiệt lượng sinh ra bởi phản ứng (1) bằng với nhiệt lượng cần cung cấp để đưa CH_3OH và không khí ban đầu từ 298 K lên 700 K, và cung cấp lượng nhiệt vừa đủ cho phản ứng (2) xảy ra ở 700 K. Lý luận của việc này là việc “nâng nhiệt độ hỗn hợp khí ban đầu lên 700 K” là thành phần ban đầu chỉ gồm CH_3OH và không khí.

(Không rõ nên hiểu đề theo ý nào, tuy nhiên cả 2 trường hợp này đều cho cùng kết quả. Do đó bài giải này chỉ giải theo TH1. TH2 có thể làm tương tự.)

Xét TH1:

Khi phản ứng (1) xảy ra hoàn toàn, nhiệt lượng tỏa ra tương ứng với khi 0,5 mol O_2 phản ứng (hay 1 mol CH_3OH), ta có:

$$Q_1 = \Delta_r H_{298\text{ K}}^0(1) \cdot 1\text{ mol} = -149430\text{ J}$$

Theo định luật bảo toàn năng lượng, bỏ qua nhiệt hao phí, nhiệt phản ứng (1) chỉ để cung cấp để nâng nhiệt độ các thành phần và để xảy ra phản ứng (2) nên ta có:

$$Q_1 + Q_{\text{CH}_3\text{OH}} + Q_{\text{O}_2} + Q_{\text{HCHO}} + Q_{\text{H}_2\text{O}} + Q_{\text{N}_2} + Q_2 = 0$$

Do xem như sau phản ứng không còn O_2 nên $Q_{\text{O}_2} = 0$. Các giá trị khác:

- $Q_{\text{CH}_3\text{OH}} = n_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot C_{\text{P(CH}_3\text{OH)}}^0 \cdot \Delta T = (x - 1)\text{ mol} \cdot 44,10\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot (700 - 298)\text{ K} = 17728,2 \cdot (x - 1)\text{ J}$
- $Q_{\text{HCHO}} = n_{\text{HCHO}} \cdot C_{\text{P(HCHO)}}^0 \cdot \Delta T = 1\text{ mol} \cdot 35,4\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot (700 - 298)\text{ K} = 14230,8\text{ J}$
- $Q_{\text{H}_2\text{O}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{P(H}_2\text{O)}}^0 \cdot \Delta T = 1\text{ mol} \cdot 33,6\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot (700 - 298)\text{ K} = 13507,2\text{ J}$
- $Q_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2} \cdot C_{\text{P(N}_2)}}^0 \cdot \Delta T = 2\text{ mol} \cdot 29,1\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot (700 - 298)\text{ K} = 23396,4\text{ J}$

Xét phản ứng (2):

	CH_3OH	\rightleftharpoons	HCHO	+	H_2
Ban đầu (mol)	x - 1		1		0
Phản ứng (mol)	y		y		y

Cân bằng (mol)	$x - y - 1$	$1 + y$	y
----------------	-------------	---------	-----

Nhiệt lượng tỏa ra từ phản ứng (2) là:

$$Q_2 = \Delta_r H_{700\text{ K}}^0(2) \cdot y \text{ mol} = 100496,28y \text{ (J)}$$

Vậy, ta có:

$$\begin{aligned} Q_1 + 17728,2 \cdot (x - 1) \text{ J} + 14230,8 \text{ J} + 13507,2 \text{ J} + 23396,4 \text{ J} + Q_2 &= 0 \\ \Rightarrow -149430 \text{ J} + 17728,2 \cdot (x - 1) \text{ J} + 14230,8 \text{ J} + 13507,2 \text{ J} + 23396,4 \text{ J} + 100496,28y &= 0 \\ \Rightarrow 17728,2x + 100496,28y &= 116023,8 \text{ mol} \\ \Rightarrow x &= 6,5446 - 5,6687y \quad (7) \end{aligned}$$

Tổng số mol của hệ tại cân bằng là:

$$n_{\text{CH}_3\text{OH}} + n_{\text{HCHO}} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} = (x - y - 1) + (y + 1) + y + 2 + 1 = (x + y + 3) \text{ mol}$$

Ta có:

$$K_2 = 0,1329 = \frac{\frac{n_{\text{H}_2}}{\sum n} \cdot p \cdot \frac{n_{\text{HCHO}}}{\sum n} \cdot p}{\frac{n_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\sum n} \cdot p} = \frac{n_{\text{H}_2} \cdot n_{\text{HCHO}}}{n_{\text{CH}_3\text{OH}}} \cdot \frac{1}{\sum n} = \frac{y(y+1)}{(x-y-1)} \cdot \frac{1}{(x+y+3)}$$

(áp suất tổng của hệ được giữ là 1 bar, bằng với áp suất chuẩn)

$$\Rightarrow K_2 = 0,1329 = \frac{y(y+1)}{(5,5446 - 6,6687y)} \cdot \frac{1}{(9,5446 - 4,6687y)}$$

Giải phương trình trên, ta được: $y_1 = 3,4640$ và $y_2 = 0,6471$. Thế giá trị của y vào (7), ta được $x_1 = -13,0918$ (loại vì $x > 1$) và $x_2 = 2,8764$. Vậy nhận cặp giá trị $x = 2,8764$ và $y = 0,6471$.

Tổng số mol của hệ tại cân bằng là:

$$\sum n = (x + y + 3) = (2,8764 + 0,6471 + 3) \text{ mol} = 6,5235 \text{ mol}$$

Vậy số mol các chất lần lượt là: $n_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1,2293 \text{ mol}$; $n_{\text{HCHO}} = 1,6471 \text{ mol}$; $n_{\text{H}_2} = 0,6471 \text{ mol}$; $n_{\text{N}_2} = 2 \text{ mol}$; $n_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ mol}$.

TPPT về số mol của các khí trong hỗn hợp sau phản ứng là:

$$\%n_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{1,2293 \text{ mol}}{6,5235 \text{ mol}} \cdot 100\% = 18,84\%; \quad \%n_{\text{HCHO}} = \frac{1,6471 \text{ mol}}{6,5235 \text{ mol}} \cdot 100\% = 25,25\%$$

$$\%n_{\text{H}_2} = \frac{0,6471 \text{ mol}}{6,5235 \text{ mol}} \cdot 100\% = 9,92\%; \quad \%n_{\text{N}_2} = \frac{2 \text{ (mol)}}{6,5235 \text{ mol}} \cdot 100\% = 30,66\%$$

$$\%n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1 \text{ (mol)}}{6,5235 \text{ mol}} \cdot 100\% = 15,33\%$$

c) Lượng nhiệt tỏa ra khi làm nguội hỗn hợp khí là:

$$Q = Q_{\text{CH}_3\text{OH}(2)} + Q_{\text{HCHO}(2)} + Q_{\text{H}_2(2)} + Q_{\text{N}_2(2)} + Q_{\text{H}_2\text{O}(2)}$$

Tính tương tự câu b, ta có các giá trị:

- $Q_{\text{CH}_3\text{OH}(2)} = n_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot C_{\text{P}(\text{CH}_3\text{OH})}^0 \cdot \Delta T = 1,2293 \text{ mol} \cdot 44,10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (298 - 700) \text{ K} = -21793,2763 \text{ J}$
- $Q_{\text{HCHO}(2)} = n_{\text{HCHO}} \cdot C_{\text{P}(\text{HCHO})}^0 \cdot \Delta T = 1,6471 \text{ mol} \cdot 35,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot (298 - 700) \text{ K} = -23439,5507 \text{ J}$

- $Q_{\text{H}_2\text{(2)}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{P(H}_2\text{O)}}^0 \cdot \Delta T = 0,6471 \text{ mol} \cdot 28,84 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot (298 - 700) \text{ K} = -7502,2703 \text{ J}$
- $Q_{\text{N}_2\text{(2)}} = n_{\text{N}_2} \cdot C_{\text{P(N}_2)}^0 \cdot \Delta T = 2 \text{ mol} \cdot 29,1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot (298 - 700) \text{ K} = -23396,4 \text{ J}$
- $Q_{\text{H}_2\text{O(2)}} = n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{P(H}_2\text{O)}}^0 \cdot \Delta T = 1 \text{ mol} \cdot 33,6 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot (298 - 700) \text{ K} = -13507,2 \text{ J}$

Vậy ta có:

$Q = -21793,2763 \text{ J} - 23439,5507 \text{ J} - 7502,2703 \text{ J} - 23396,4 \text{ J} - 13507,2 \text{ J} = -89638,6973 \text{ J}$
(Lưu ý: giả sử nước và methanol không bị ngưng tụ trong điều kiện làm nguội, vì không có số liệu để tính)

Thể tích của buồng cấp nhiệt:

$$V = \pi r^2 h = \pi \cdot (1,3 \text{ m})^2 \cdot 2,0 \text{ m} = 10,6186 \text{ m}^3$$

Tổng số mol khí trong buồng cấp nhiệt là ($P = 1,013 \text{ bar}$):

$$\sum n = \frac{PV}{RT} = \frac{1,013 \text{ bar} \cdot \frac{10^5 \text{ Pa}}{1 \text{ bar}} \cdot 10,6186 \text{ m}^3}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}} \cdot 298 \text{ K}} = 434,1606 \text{ mol}$$

Trong buồng chứa không khí, do đó:

$$n_{\text{O}_2} = 20\% \cdot 434,1606 \text{ mol} = 86,8321 \text{ mol}; \quad n_{\text{N}_2} = 80\% \cdot 434,1606 \text{ mol} = 347,3285 \text{ mol}$$

Bảo toàn năng lượng, ta có (bcn = buồng cấp nhiệt):

$$\begin{aligned} Q + Q_{\text{O}_2(\text{bcn})} + Q_{\text{N}_2(\text{bcn})} &= 0 \\ \Rightarrow -89638,6973 \text{ J} + n_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{P(O}_2)}^0 \cdot \Delta T + n_{\text{N}_2} \cdot C_{\text{P(N}_2)}^0 \cdot \Delta T &= 0 \\ \Rightarrow -89638,6973 \text{ J} + 86,8321 \text{ mol} \cdot 29,4 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot (T_2 - 298) \text{ K} \\ &+ 347,3285 \text{ mol} \cdot 29,1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot (T_2 - 298) \text{ K} = 0 \\ \Rightarrow T_2 &= 305,08 \text{ K} \end{aligned}$$

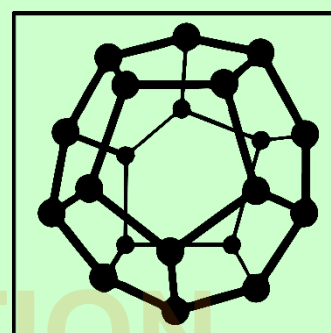
Nếu lấy $Q_{\text{thu}} = 5,0 \cdot 10^3 \text{ kJ}$ như đề cho thì $T_2 = 692,94 \text{ K}$

3. Khí tự nhiên được tìm thấy ở thềm lục địa có thành phần chủ yếu là methane ở dạng methane hydrate. Trong methane hydrate, phân tử methane bị "nhốt" trong một lồng clathrate được tạo nên từ các phân tử nước. Hình bên là một lồng clathrate. Mỗi đỉnh của lồng là một nguyên tử oxygen. Mỗi cạnh của lồng được tạo bởi liên kết cộng hoá trị và liên kết hydrogen giữa các nguyên tử oxygen và hydrogen ($\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$).

a) Xác định số phân tử nước, số liên kết hydrogen của các cạnh và số mặt của một lồng clathrate.

b) Xác định số m^3 methane hydrate cần để cung cấp đủ lượng nhiệt Q ở ý **II.2.c**. Biết rằng 1 m^3 methane hydrate giải phóng hoàn toàn 164 m^3 khí methane (ở điều kiện chuẩn); sản phẩm đốt cháy chỉ tạo ra khí CO_2 và nước; hiệu suất của quá trình cháy là 80%.

Nếu học sinh không tính được Q ở ý **II.2.c**, có thể sử dụng lượng $Q_t = 5,0 \cdot 10^3 \text{ kJ}$ để tính T_2 và ý **II.3.b**.



Lồng clathrate

3.

a) Bằng cách đếm, ta xác định được 1 lồng clathrate có 20 phân tử nước (20 đỉnh, ứng với 20 nguyên tử oxygen, mỗi phân tử H_2O chỉ có 1 nguyên tử oxygen), 30 liên kết hydrogen (30 cạnh) và 12 mặt.

b) Lượng methane cần đốt cháy để tỏa ra nhiệt lượng Q ở ý 2c là:

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{Q}{\Delta_c H_{298}^0(\text{CH}_4)} \cdot \frac{1}{H\%} = \frac{-89638,6973 \text{ J}}{-890,57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}}} \cdot \frac{1}{80\%} = 0,1258 \text{ mol}$$

Thể tích khí CH_4 cần theo điều kiện chuẩn là:

$$V_{\text{CH}_4} = \frac{nRT}{P} = \frac{0,1258 \text{ mol} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 298 \text{ K}}{10^5 \text{ Pa}} = 3,1168 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

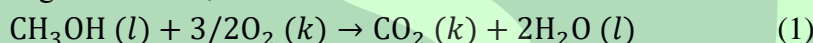
Thể tích methane clathrate cần dùng là:

$$V_{\text{methane clathrate}} = \frac{V_{\text{CH}_4}}{164} = \frac{3,1168 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{164} = 1,9005 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

Nếu lấy $Q_{\text{thu}} = 5,0 \cdot 10^3 \text{ kJ}$ như đề cho thì $V_{\text{methane clathrate}} = 1,0602 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$.

Câu III. (3,0 điểm)

Một loại pin nhiên liệu sử dụng methanol (direct methanol fuel cell - DMFC) có phản ứng xảy ra trong pin theo phương trình hoá học sau:



Cho biết: Nhiệt (nhiệt cháy) chuẩn của $\text{CH}_3\text{OH} (l) = -726,07 \text{ kJ mol}^{-1}$ và entropy: $S_{298}^0(\text{CH}_3\text{OH}, l) = 126,80 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S_{298}^0(\text{O}_2, k) = 205,15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S_{298}^0(\text{CO}_2, k) = 213,78 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}, l) = 69,95 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

1. a) Viết phương trình các bán phản ứng xảy ra trên các điện cực của pin.

b) Cho biết (có giải thích) những sự thay đổi dưới đây có làm tăng sức điện động lý thuyết của pin nhiên liệu trên hay không?

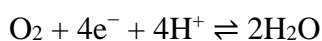
i) Chất xúc tác được sử dụng trên các điện cực.

ii) Sản phẩm là nước ở thể hơi thay cho thể lỏng.

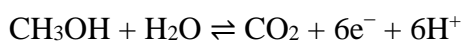
1.

a) Bán phản ứng xảy ra trong pin:

Ở cathode:



Ở anode:



b)

i) Chất xúc tác chỉ làm phản ứng xảy ra nhanh hơn (động học), không thay đổi về mặt nhiệt động học (trạng thái đầu và cuối của phản ứng), do đó không ảnh hưởng đến sức điện động của pin.

ii) Sản phẩm là nước ở thể hơi, nghĩa là cần cung cấp thêm năng lượng $\rightarrow \Delta H^0$ tăng. Tuy nhiên, nước ở thể hơi mất trật tự hơn nước ở thể lỏng $\rightarrow \Delta S^0$ tăng. Vậy không thể dự đoán sự thay đổi giá trị của ΔG^0 , từ đó cũng không thể kết luận sự thay đổi về E_{pin}^0 . Để kết luận cụ thể thì cần có số liệu chính xác.

2. a) Xác định công cực đại thu được từ pin DMFC ở điều kiện chuẩn cho sự tạo thành 2,0 mol H₂O (l) ở 25°C. Từ đó, xác định sức điện động cực đại theo lý thuyết mà pin này có thể đạt được trong cùng một điều kiện xác định công cực đại.

b) Tính nhiệt kèm theo phản ứng (1) khi làm việc.

c) Từ mối quan hệ giữa biến thiên năng lượng tự do Gibbs của phản ứng với sức điện động của pin, rút ra phương trình biểu diễn sự phụ thuộc của sức điện động chuẩn (ΔE^0) vào nhiệt độ. Dựa vào phương trình thu được, chỉ ra với điều kiện nào thì E^0 sẽ ít phụ thuộc vào nhiệt độ nhất?

d) Sử dụng phương trình thu được ở ý **III.2.c**, xác định sức điện động chuẩn của pin ở 80 °C. Bỏ qua ảnh hưởng của nhiệt độ lên các giá trị của $\Delta_r H^0$ và $\Delta_r S^0$.

đ) Hiệu suất của pin nhiên liệu tính từ tỉ số giữa biến thiên năng lượng cực đại của quá trình dưới dạng công điện và biến thiên enthalpy của phản ứng. Xác định hiệu suất của pin ở điều kiện chuẩn.

2.

a) Phản ứng (1) cũng tương ứng với việc đốt cháy 1 mol CH₃OH (l) (và cũng tương ứng với việc tạo thành 2 mol H₂O (l)):

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_c H_{298}^0 (\text{CH}_3\text{OH}, l) = -726,07 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^0 &= 1 \cdot S_{298}^0 (\text{CO}_2, k) + 2 \cdot S_{298}^0 (\text{H}_2\text{O}, l) - 1 \cdot S_{298}^0 (\text{CH}_3\text{OH}, l) - 1,5 \cdot S_{298}^0 (\text{O}_2, k) \\ \Rightarrow \Delta_r S_{298}^0 &= 1 \cdot 213,78 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} + 2 \cdot 69,95 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} - 1 \cdot 126,80 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &\quad - 1,5 \cdot 205,15 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \\ \Rightarrow \Delta_r S_{298}^0 &= -80,845 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Công cực đại mà pin thực hiện được tương ứng với biến thiên năng lượng tự do Gibbs của phản ứng:

$$\begin{aligned} W_{\max} &= \Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \cdot \Delta_r S_{298}^0 = -726,07 \text{ kJ} \cdot \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &\quad - 298 \text{ K} \cdot (-80,845 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \\ \Rightarrow W_{\max} &= \Delta_r G_{298}^0 = -701978,19 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

Vậy công cực đại mà pin thực hiện được có giá trị là 701,98 kJ.

Sức điện động lý thuyết của pin:

$$E_{\text{pin}}^0 = \frac{-\Delta_r G_{298}^0}{nF} = \frac{701978,19 \text{ J}}{6 \text{ mol} \cdot 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}} = 1,2126 \text{ J}\cdot\text{C}^{-1} = 1,2126 \text{ V}$$

b) Nhiệt thoát ra kèm theo phản ứng là: $Q = T \cdot \Delta S = 298 \text{ K} \cdot (-80,845 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}) = -24091,81 \text{ J} = -24,09 \text{ kJ}$

c) Xem như entropy và enthalpy không thay đổi theo nhiệt độ, ta có:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298}^0 &= -T \cdot \Delta_r S_{298}^0 + \Delta_r H_{298}^0 = -nFE_{\text{pin}}^0 \Rightarrow E_{\text{pin}}^0 = \frac{T \cdot \Delta_r S_{298}^0 - \Delta_r H_{298}^0}{nF} = \frac{T \cdot \Delta_r S_{298}^0}{nF} - \frac{\Delta_r H_{298}^0}{nF} \quad (1) \\ \Rightarrow \frac{dE_{\text{pin}}^0}{dT} &= \frac{\Delta_r S_{298}^0}{nF} \end{aligned}$$

E_{pin}^0 ít phụ thuộc vào nhiệt độ khi $\frac{dE_{\text{pin}}^0}{dT}$ càng nhỏ, hay $\frac{\Delta_r S_{298}^0}{nF}$ càng nhỏ. Vậy phản ứng ít phụ thuộc vào nhiệt độ nhất khi phản ứng có biến thiên entropy gần 0, và trao đổi nhiều electron.

Nếu xét entropy và enthalpy phụ thuộc vào nhiệt độ, ta có:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta C_p^0 T + C_1$$

$$\frac{d\Delta_r S_T^0}{dT} = \frac{\Delta C_p^0}{T} \Rightarrow \Delta_r S_T^0 = \Delta C_p^0 \cdot \ln T + C_2$$

$$E_{\text{pin}}^0 = \frac{T \cdot \Delta_r S_T^0 - \Delta_r H_T^0}{nF} = \frac{T \cdot (\Delta C_p^0 \cdot \ln T + C_2) - \Delta C_p^0 T - C_1}{nF} = \frac{\Delta C_p^0 \cdot T \cdot (\ln T - 1) + C_2 \cdot T - C_1}{nF}$$

$$\Rightarrow \frac{dE_{\text{pin}}^0}{dT} = \frac{\Delta C_p^0 \cdot (\ln T - 1)}{nF} + \frac{\Delta C_p^0 \cdot T \cdot \frac{1}{T}}{nF} + \frac{C_2}{nF} = \frac{\Delta C_p^0 \cdot \ln T}{nF} + \frac{C_2}{nF}$$

Nếu lấy nhiệt độ làm chuẩn là 298 K thì $C_2 = \Delta_r S_{298}^0 - \Delta C_p^0 \cdot \ln 298$, ta có:

$$\Rightarrow \frac{dE_{\text{pin}}^0}{dT} = \frac{\Delta C_p^0 \cdot \ln T}{nF} + \frac{\Delta_r S_{298}^0 - \Delta C_p^0 \cdot \ln 298}{nF} = \frac{\Delta_r S_{298}^0}{nF} - \frac{\Delta C_p^0}{nF} \cdot \ln \frac{298}{T}$$

E_{pin}^0 ít phụ thuộc vào nhiệt độ khi $\frac{dE_{\text{pin}}^0}{dT}$ càng nhỏ, hay nói cách khác không phụ thuộc vào nhiệt độ khi $\frac{dE_{\text{pin}}^0}{dT} = 0$, hay là:

$$\frac{\Delta_r S_{298}^0}{nF} = \frac{\Delta C_p^0}{nF} \cdot \ln \frac{298}{T} \Rightarrow \Delta_r S_{298}^0 = \Delta C_p^0 \cdot \ln \frac{298}{T}$$

Vậy, nếu xét sự phụ thuộc của entropy và enthalpy vào nhiệt độ, E_{pin}^0 càng ít phụ thuộc vào nhiệt độ khi giá trị $\Delta_r S_{298}^0$ càng gần với $\Delta C_p^0 \cdot \ln \frac{298}{T}$.

d) Thay số đã có vào phương trình (1), ta tính được: $E_{\text{pin}}^0 = 1,2049 \text{ V}$.

đ) Hiệu suất của pin (xem như đề đang hỏi ở nhiệt độ 298 K):

$$H\% = \frac{\Delta_r G_{298}^0}{\Delta_r H_{298}^0} = \frac{-701978,19 \text{ J}}{-726,07 \text{ kJ} \cdot \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}}} = 96,68\%$$

3. Phương án thực hành

Một học sinh muốn xác định hằng số bền của phức chất $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ bằng phương pháp điện hoá trong phòng thí nghiệm. Để đạt được mục đích đó, cần thiết lập một pin điện hoá từ hai điện cực: $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}, C_1$ và $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}, C_2$, trong đó C_1 và C_2 lần lượt là nồng độ mol của dung dịch CuSO_4 và dung dịch ZnSO_4 . Sau đó, tiến hành đo sức điện động của pin. Một số thao tác thực hành chính như sau:

Bước 1: Dùng giấy ráp (giấy nhám) làm sạch bề mặt của hai lá đồng và kẽm. Lấy chính xác cùng một thể tích V_1 dung dịch CuSO_4 và dung dịch ZnSO_4 , lần lượt cho vào cốc đựng lá đồng (Cốc I) và cốc đựng lá kẽm (Cốc II). Dùng đũa thủy tinh khuấy nhẹ dung dịch.

Bước 2: Thiết lập pin và dùng dây dẫn nối các điện cực của pin với vôn kế có điện trở rất lớn.

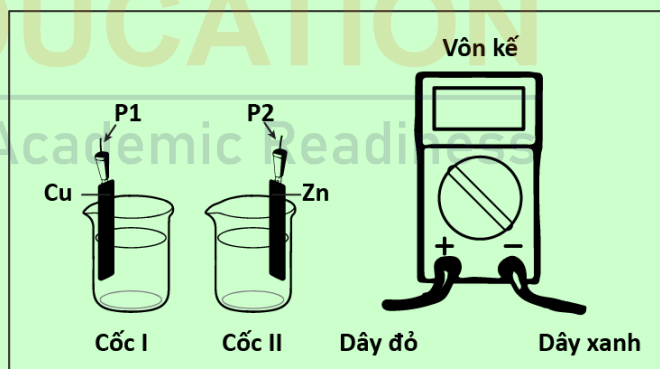
Bước 3: Bật vôn kế và đọc giá trị sức điện động của pin (E_1) trên vôn kế.

Bước 4: Lấy chính xác một thể tích V_2 dung dịch NH_3 có nồng độ C_3 (mol L^{-1}) cho vào Cốc I. Dùng đũa thủy tinh khuấy nhẹ dung dịch.

Bước 5: Đọc giá trị sức điện động của pin (E_2) trên vôn kế.

a) Trả lời các câu hỏi sau đây:

i) Tại sao cần làm sạch bề mặt lá đồng và lá kẽm (bước 1) trước khi cho tiếp xúc với dung dịch CuSO_4 và dung dịch ZnSO_4 ?



ii) Các thể tích V_1 và V_2 nếu không lấy chính xác sẽ trực tiếp gây ra sai số của đại lượng nào trong quá trình tính toán hằng số bền của phức chất?

b) Để lắp hệ đo sức điện động của pin (bước 2) cần dùng một dây dẫn bọc nhựa màu xanh, một dây dẫn bọc nhựa màu đỏ nối với von kế (như hình trên) và một dụng cụ **Y**.

i) Chỉ ra (có giải thích) vị trí cần nối đầu còn lại của dây dẫn màu xanh và màu đỏ với các điểm **P1** và **P2** trong hình bên.

ii) Dụng cụ **Y** là gì và vai trò của nó?

Cho biết: $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ V}$; $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ V}$.

3.

a)

i) Đồng và kẽm có thể bị oxide hóa bởi oxygen không khí tạo các lớp màng oxide bên ngoài. Dùng giấy nhám để cạo lớp oxide này, làm cho bề mặt kim loại được đưa ra ngoài, tiếp xúc tốt hơn.

ii) Lấy sai thể tích V_1 hoặc V_2 sẽ ảnh hưởng đến nồng độ của các cấu tử trong hệ ($[\text{Cu}^{2+}]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$, $[\text{NH}_3]$, vì khác độ pha loãng và khác số mol thêm vào), từ đó dẫn đến số liệu sức điện động đọc không đúng với lý thuyết đề ra \rightarrow sai số.

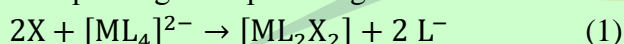
b)

i) Do $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ V} > E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ V}$ nên điện cực Cu là cực dương (cathode), còn điện cực Zn là cực âm (anode). Vậy cần nối dây đỏ với cực 1 và dây xanh với cực 2.

ii) Dụng cụ **Y** là cầu muối nối giữa cực I và cực II. Khi phản ứng điện hóa xảy ra, electron di chuyển từ cực âm sang cực dương thông qua dây dẫn, việc này sẽ làm mất cân bằng điện tích ở 2 cực dung dịch. Cầu muối có vai trò làm vật dẫn để các ion có thể di chuyển qua lại giữa 2 điện cực, nhằm cân bằng điện tích.

Câu IV. (3,0 điểm)

Phản ứng thế phối tử trong phức chất $[\text{ML}_4]^{2-}$ bằng tác nhân X trong môi trường acid yếu xảy ra theo phương trình phản ứng:



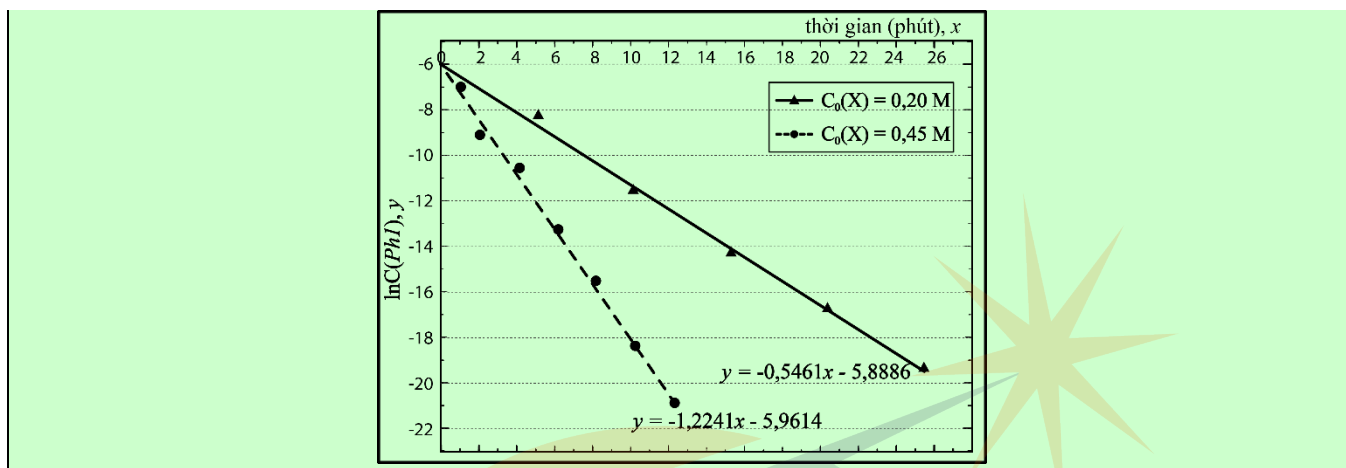
Kí hiệu $[\text{ML}_4]^{2-}$ là $Ph1$ và $[\text{ML}_2\text{X}_2]$ là $Ph2$.

Quy luật động học của phản ứng được viết như sau: $v = k C_{\text{H}^+}^{n1} C_{\text{Ph1}}^{n2} C_{\text{X}}^{n3}$, trong đó $n1, n2, n3$ lần lượt là bậc riêng phần của phản ứng theo H^+ , $Ph1$, và X .

Để nghiên cứu động học của phản ứng trên, người ta thực hiện các thí nghiệm 1, 2 và 3. Các thí nghiệm này chỉ khác nhau ở nồng độ đầu của các chất và pH, còn các điều kiện khác được giữ ổn định như nhau:

1. *Thí nghiệm 1* và *2* được tiến hành đồng thời ở pH ổn định 5,0; nồng độ đầu của $Ph1$ bằng $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, nhưng nồng độ đầu của X ($C_0(X)$) khác nhau. Hãy xác định bậc riêng phần của phản ứng đối với $Ph1$ và X dựa vào kết quả thực nghiệm được biểu diễn trong đồ thị ở hình dưới đây.

Success Through Academic Readiness



1. Trong thí nghiệm 1 và 2, H^+ ổn định. Dựa vào đồ thị, ta thấy $\ln[Ph1]$ trải dài từ -21 đến -6, vậy $[Ph1]$ nằm trong khoảng từ $7,583 \cdot 10^{-10} M < [Ph1] < 2,479 \cdot 10^{-3} M$. Khoảng giá trị này rất nhỏ so với nồng độ của X (0,45 M ở thí nghiệm 1 và 0,20 M ở thí nghiệm 2), do đó có thể xem thí nghiệm 1 và 2 là thí nghiệm giả bậc theo Ph1. Nghĩa là tốc độ phản ứng có thể đơn giản hóa thành:

$$v = k' \cdot [Ph1]^{n2} \text{ với } k' = k[H^+]^{n1} [X]^{n3}$$

Ta thấy đồ thị liên hệ giữa $\ln[Ph1]$ và t là đồ thị đường thẳng, là đặc trưng của phản ứng bậc 1. Do đó, có thể kết luận phản ứng là bậc 1 theo Ph1 ($n2 = 1$)

Phương trình liên hệ giữa $\ln[Ph1]$ và thời gian của phản ứng bậc 1 theo Ph1, hằng số tốc độ k' :

$$\ln[Ph1] = \ln[Ph1]_0 - k't$$

Từ phương trình này, khi vẽ đồ thị liên hệ, hệ số góc sẽ là số đối của hằng số tốc độ. Từ đồ thị, ta có thể tìm được $k'_1 = 1,2241 \text{ min}^{-1}$ (với $[X]_0 = 0,45 M$); $k'_2 = 0,5461 \text{ min}^{-1}$ (với $[X]_0 = 0,20 M$)

Lập tỉ lệ, ta có:

$$\frac{k'_1}{k'_2} = \frac{(k[H^+]^{n1} [X]^{n3})_{TN1}}{(k[H^+]^{n1} [X]^{n3})_{TN2}} = \frac{k(10^{-5})^{n1} \cdot 0,45^{n3}}{k(10^{-5})^{n1} \cdot 0,20^{n3}} = \left(\frac{0,45}{0,2}\right)^{n3} = \frac{1,2241}{0,5461}$$

Từ đây suy ra: $n3 \approx 1$.

Vậy phản ứng là bậc 1 theo Ph1 và bậc 1 theo X.

2. Trong thí nghiệm 3, nồng độ của các chất trong hỗn hợp phản ứng được xác định bằng phương pháp đo độ hấp thụ quang. C_0 là nồng độ Ph1 tại thời điểm $t = 0$. Ở một bước sóng xác định: gọi ϵ_1, ϵ_2 và ϵ_3 lần lượt là hệ số hấp thụ mol của X, Ph1 và Ph2; A_0, A_t và A_∞ lần lượt là độ hấp thụ quang của dung dịch tại thời điểm $t = 0$, thời điểm t và thời điểm phản ứng kết thúc, t_∞ . Độ hấp thụ quang của dung dịch tuân theo biểu thức: $A = \sum_i \epsilon_i l C_i$, trong đó l là hằng số.

a) Thiết lập biểu thức tính hằng số tốc độ theo A_0, A_t, A_∞, C_0 và t nếu X và Ph1 được lấy theo đúng hệ số tỉ lượng trong phương trình phản ứng, bậc của phản ứng không thay đổi so với thí nghiệm ở ý IV. 1.

b) Trong điều kiện: $C_0(Ph1) = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_0(X) = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$, pH ổn định ở 5,5; kết quả đo độ hấp thụ quang của dung dịch hỗn hợp phản ứng theo thời gian như sau:

t , phút	0	2,5	5,0	10	15	20	∞
Độ hấp thụ quang	0,632	0,600	0,571	0,522	0,481	0,451	0,120

Viết phương trình luật tốc độ đầy đủ cho phản ứng (1) và xác định hằng số tốc độ của phản ứng.

2. a) Giả sử phản ứng vẫn được thực hiện ở pH ổn định (và phù hợp) (ý này đề bài không thấy đề cập ở câu a). Chấp nhận H^+ và L^- không hấp thụ quang (hoặc hấp thụ không đáng kể) tại điều kiện đo.

Do X và Ph1 được lấy đúng theo tỉ lệ trên phương trình, nên $[X] = 2[Ph1]$. Ta có thể thu gọn dạng biểu thức tốc độ như sau:

$$v = k[H^+]^{n1} [Ph1]2[Ph1]$$

$$\Rightarrow v = k''[Ph1]^2 \text{ (với } k'' = 2k[H^+]^{n1}\text{)}$$

Vậy phương trình động học có thể viết là:

$$\frac{1}{[Ph1]} - \frac{1}{[Ph1]_0} = k''t \Rightarrow k'' = \frac{1}{t} \cdot \frac{[Ph1]_0 - [Ph1]}{[Ph1] \cdot [Ph1]_0} \quad (1)$$

Theo đề bài, ta có (A_{dm} là độ hấp thụ quang của dung môi):

$$A_t = A_{dm} + A_X + A_{Ph1} + A_{Ph2} = A_{dm} + \epsilon_1 l [X] + \epsilon_2 l [Ph1] + \epsilon_3 l [Ph2]$$

$$\Rightarrow A_t = A_{dm} + \epsilon_1 l 2[Ph1] + \epsilon_2 l [Ph1] + \epsilon_3 l [Ph2]$$

$$\Rightarrow A_t = A_{dm} + [Ph1] \cdot (2 \epsilon_1 l + \epsilon_2 l) + \epsilon_3 l [Ph2] \quad (2)$$

$$\text{Bảo toàn nồng độ với 2 dạng phức, ta có: } [Ph1] + [Ph2] = [Ph1]_0 = C_0 \quad (3)$$

Từ (2), (3), ta có:

$$A_t = A_{dm} + [Ph1] \cdot (2 \epsilon_1 l + \epsilon_2 l) + \epsilon_3 l (C_0 - [Ph1])$$

$$\Rightarrow A_t = A_{dm} + \epsilon_3 l C_0 + [Ph1] \cdot (2 \epsilon_1 l + \epsilon_2 l - \epsilon_3 l)$$

Đặt $C_1 = A_{dm} + \epsilon_3 l C_0$ và $C_2 = (2 \epsilon_1 l + \epsilon_2 l - \epsilon_3 l)$; ta có:

$$A_t = C_1 + [Ph1] \cdot C_2$$

$$\text{Tại } t = 0: A_0 = C_1 + [Ph1]_0 \cdot C_2$$

$$\text{Tại } t = \infty \text{ (tức Ph1 đã phản ứng hết): } A_\infty = C_1 + 0 \cdot C_2 = C_1$$

Ta có:

$$A_0 - A_t = C_1 + [Ph1]_0 \cdot C_2 - C_1 - [Ph1] \cdot C_2 = C_2 \cdot ([Ph1]_0 - [Ph1]) \quad (4)$$

Ta lại có:

$$A_t - A_\infty = C_1 + [Ph1] \cdot C_2 - C_1 = C_2 \cdot [Ph1] \quad (5)$$

Vậy nếu lập tỉ lệ giữa (4) và (5), ta có:

$$\frac{A_0 - A_t}{A_t - A_\infty} = \frac{[Ph1]_0 - [Ph1]}{[Ph1]} \quad (6)$$

Từ (1) và (6), ta có:

$$k'' = \frac{1}{t \cdot C_0} \cdot \frac{A_0 - A_t}{A_t - A_\infty} \quad (7) \Rightarrow k = \frac{1}{2 \cdot [H^+]^{n1} \cdot t \cdot C_0} \cdot \frac{A_0 - A_t}{A_t - A_\infty}$$

Success Through Academic Readiness

b) Lập phương trình (7) để tính k theo từng số liệu trong bảng đề bài cho (đổi $C_0 = 5.10^{-3} M$), ta được kết quả:

t (min)	0	2,5	5,0	10	15	20	∞
A_t	0,632	0,600	0,571	0,522	0,481	0,451	0,120
k'' ($M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)		5,333	5,410	5,473	5,577	5,468	

Ta thấy các giá trị của k đều tương đương nhau \Rightarrow hợp lý.

Tính trung bình các giá trị của k'', ta được k'' (tb) = 5,452 M⁻¹·min⁻¹

Lập tỉ lệ k'' với k'₁ và k'₂ ở phần 1, ta được:

$$\frac{k''}{k'_1} = \frac{(2k[H^+]^{n1})_{TN3}}{(k[H^+]^{n1}[X])_{TN1}} = \frac{2 \cdot (10^{-5,5})^{n1}}{(10^{-5})^{n1} \cdot 0,45 \text{ M}} = \frac{5,452 \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}{1,2241 \text{ min}^{-1}}$$

$$\Rightarrow (10^{-0,5})^{n1} = 10^{-0,5n1} = 1,0024$$

Vậy n1 = 0. Phản ứng không phụ thuộc vào pH.

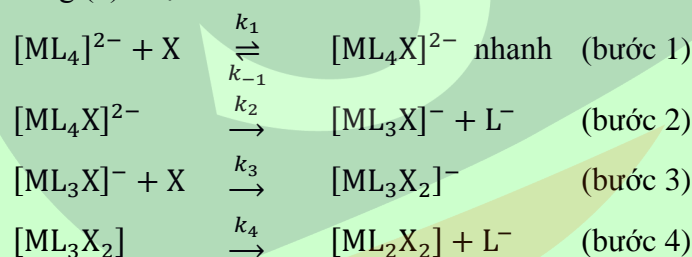
Làm tương tự với k'' và k'₂, ta cũng thu được kết quả tương tự.

Vậy phương trình định luật tốc độ đầy đủ của phản ứng là: $v = k[\text{Ph1}][\text{X}]$

Tính hằng số tốc độ phản ứng:

- Từ k'₁ = k[X] $\Rightarrow k = 1,2241 \text{ min}^{-1} / (0,45 \text{ M}) = 2,7202 \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
- Từ k'₂ = k[X] $\Rightarrow k = 0,5461 \text{ min}^{-1} / (0,2 \text{ M}) = 2,7305 \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
- Từ k'' = 2k $\Rightarrow k = 2,726 \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
- Lấy trung bình, ta được k = 2,7195 M⁻¹·min⁻¹

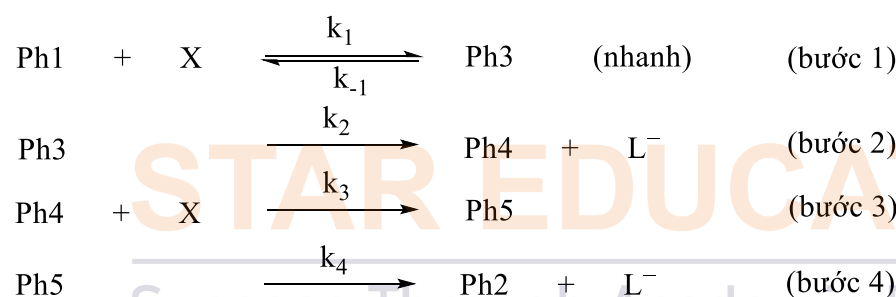
3. Một cơ chế của phản ứng (1) được đề xuất như sau :



Biện luận và chỉ ra trong các bước 2, 3 và 4, bước nào quyết định tốc độ phản ứng và giải thích được quy luật động học thực nghiệm.

3. Ký hiệu [ML₄X]²⁻ là Ph3; [ML₃X]⁻ là Ph4; [ML₃X₂]⁻ là Ph5.

Cơ chế phản ứng trở thành:



Biện luận: do phương trình định luật tốc độ của phản ứng có [X] nên bước 1 hoặc bước 3 sẽ có thể là giai đoạn tốc định. Tuy nhiên, vì bước 1 là cân bằng nhanh nên bước 3 sẽ là giai đoạn tốc định.

Chứng minh:

- TH1: Giả sử bước 3 là giai đoạn tốc định:

$$v = v_3 = k_3[\text{Ph4}][\text{X}] \quad (8)$$

Áp dụng trạng thái dừng với Ph4:

$$\frac{d[\text{Ph4}]}{dt} = 0 = v_2 - v_3 = k_2[\text{Ph3}] - k_3[\text{Ph4}][\text{X}] \quad (9)$$

Bước 1 là giai đoạn cân bằng nhanh nên:

$$K_{\text{cb1}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{Ph3}]}{[\text{Ph1}][\text{X}]} \Rightarrow [\text{Ph3}] = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{Ph1}][\text{X}] \quad (10)$$

Từ (8), (9) và (10), ta có:

$$v = k_2[\text{Ph3}] = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{Ph1}][\text{X}] = k[\text{Ph1}][\text{X}]$$

Với

$$k = k_2 \frac{k_1}{k_{-1}}$$

- TH2: Nếu không có bước tốc định:

$$v = \frac{d[\text{Ph2}]}{dt} = v_4 \quad (11)$$

Áp dụng trạng thái dừng với Ph5:

$$\frac{d[\text{Ph5}]}{dt} = 0 = v_3 - v_4 \quad (12)$$

Từ (9), (10), (11), (12), ta cũng sẽ thu được kết quả tương tự trường hợp 1.

Vậy cơ chế đã cho giải thích được quy luật động học thực nghiệm.

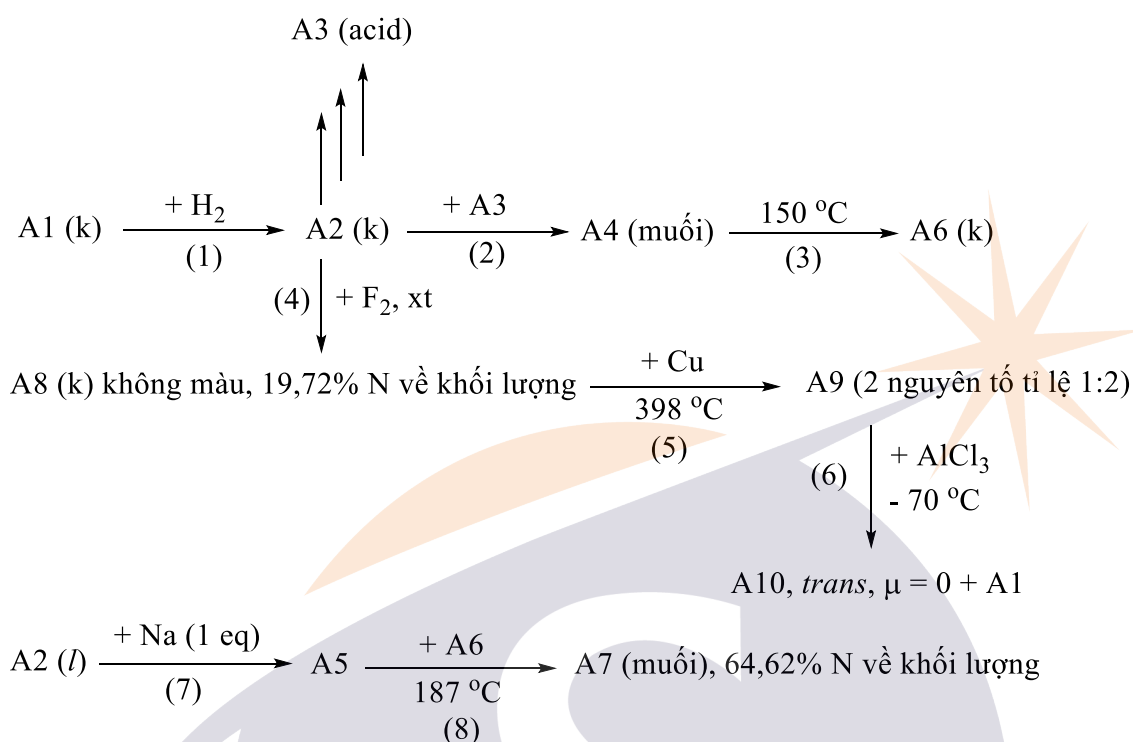
Câu V. (3,0 điểm)

1. Khi cho **A1** (là chất khí ở điều kiện thường) phản ứng với khí hydrogen trong điều kiện thích hợp thu được khí **A2**. Từ **A2**, qua một số giai đoạn chuyển hóa, thu được acid **A3**. Khi cho **A2** tác dụng với **A3** thu được muối **A4**. Phản ứng giữa **A2** ở dạng lỏng với sodium (Na) theo tỉ lệ 1: 1 tạo ra sản phẩm **A5**. Khi nhiệt phân **A4** ở 150°C thu được khí **A6**. Cho **A5** tác dụng với **A6** ở 187°C thu được muối **A7** (có phần trăm khối lượng nitrogen là 64,62%) và **A2**. Khi cho **A2** dư tác dụng với khí fluorine có mặt xúc tác thu được khí không màu **A8** chứa 19,72% nitrogen về khối lượng. Đun nóng **A8** với đồng ở 398°C thu được **A9** chỉ chứa hai nguyên tố với tỉ lệ nguyên tử giữa chúng là 1: 2. Phản ứng giữa **A9** với AlCl_3 ở -70°C tạo ra **A10** (có cấu trúc *trans* và momen lưỡng cực bằng 0) và **A1**.

a) Xác định công thức hóa học của các chất từ A1 đến A10, biết chung đều chứa nguyên tố nitrogen.

b) Viết các phương trình hóa học tạo ra **A7** đến **A10** được mô tả ở trên.

1. Theo đề bài, ta có thể vẽ sơ đồ sau:



Xét chất A7: Gọi CTPT của A7 là Na_aX.

$$\%m_{N(A7)} = \frac{14a}{14a + X} \cdot 100\% = 64,62\%$$

Thử các giá trị với a để thu được X hợp lý, ta có:

a	1	2	3
X	7,66	15,33	22,99
Kết quả	Loại	Loại	Nhận

Thử các trường hợp tương tự với a đến 10 cũng không thêm trường hợp nào hợp lý. Vậy CTPT của A7 là NaN₃.

Xét chất A8: Vì A8 tồn tại N và F, gọi CTPT của A8 là NaF_bX.

$$\%m_{N(A8)} = \frac{14a}{14a + 19b + X} \cdot 100\% = 19,72\%$$

Thử các giá trị với a để thu được b nguyên và X hợp lý, ta có:

a	1			2	3
M _{A8}	70,99			141,98	212,97
19b + X	56,99				
b	1	2	3		
X	38	19	0		
Kết quả	Nhận b = 3; X = 0			Loại	

Trường hợp a ≥ 2 loại vì M quá lớn, khả năng cao không thể là thể khí ở điều kiện thường. Vậy A8 có CTPT là NF₃.

Từ các dữ liệu đề bài cho, ta có thể suy luận như sau:

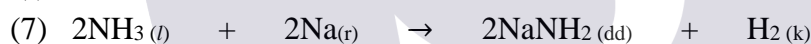
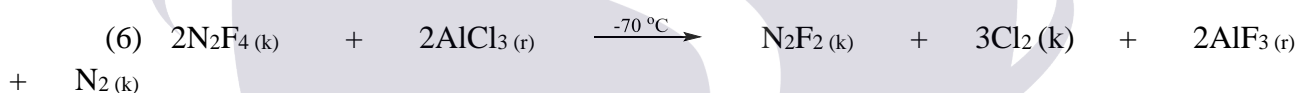
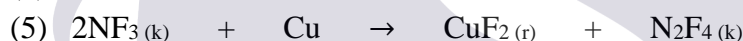
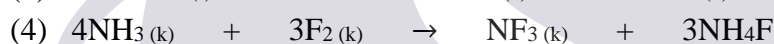
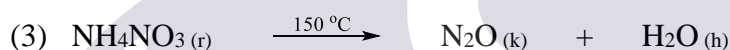
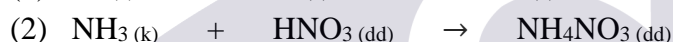
- A2 phải có H và N ⇒ A2 là NH₃

- A1 phản ứng với H₂ tạo thành NH₃ ⇒ A1 là N₂
- NH₃ (A2) tạo acid (A3) có khả năng phản ứng với A2 (NH₃) là base yếu ⇒ A3 phải là acid mạnh ⇒ A3 là HNO₃
- A2 phản ứng với A3 tạo thành A4 ⇒ A4 là NH₄NO₃
- Nhiệt phân NH₄NO₃ (A4) thu được A6 ⇒ A6 là N₂O.
- NH₃ (A2) lỏng phản ứng với Na theo tỉ lệ 1:1 tạo A5 ⇒ A5 là NaNH₂
- A8 phản ứng với Cu tạo thành A9. A9 có chứa N nên A9 là N₂F₄.
- A9 phản ứng với AlCl₃ tạo thành A10 có đồng phân hình học (A10 dạng *trans*) ⇒ A10 là N₂F₂.

Tóm lại, các chất từ A1 đến A10 là:

A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10
N ₂	NH ₃	HNO ₃	NH ₄ NO ₃	NaNH ₂	N ₂ O	NaN ₃	NF ₃	N ₂ F ₄	N ₂ F ₂

b) Phương trình phản ứng:



(thực tế đề chỉ yêu cầu viết phương trình (4), (5), (6), (8))

2. Độ bội M của một nguyên tử hoặc ion được tính theo công thức $M = \text{số electron độc thân} + 1$. Trong phức chất, sự chuyển electron từ orbital d có mức năng lượng thấp đến orbital d có mức năng lượng cao của nguyên tử trung tâm trong trường tinh thể là không được phép về mặt spin nếu làm thay đổi độ bội M của nó.

a) Phức chất $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$ nghịch từ ở áp suất thấp, nhưng lại thuận từ ở áp suất cao.

i) Vẽ giản đồ tách mức năng lượng orbital d và viết cấu hình electron của nguyên tử trung tâm trong trường tinh thể của phức chất $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$ ở áp suất thấp và ở áp suất cao.

ii) Cho biết (có giải thích) sự chuyển electron giữa các mức năng lượng orbital d của nguyên tử trung tâm trong phức chất $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$ là được phép hay không được phép về mặt spin ở áp suất thấp và ở áp suất cao?

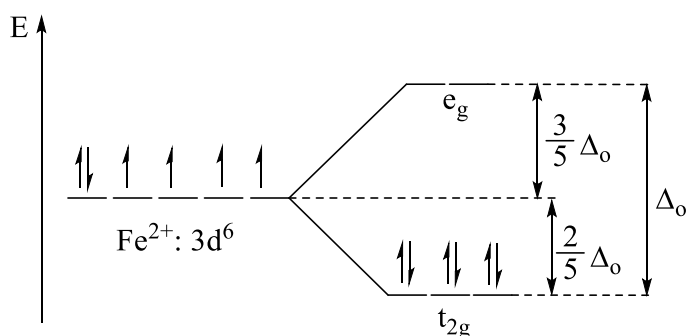
b) Phức chất $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ là phức chất spin cao. Dựa vào thuyết trường tinh thể, hãy cho biết sự chuyển electron giữa các mức năng lượng orbital d của nguyên tử trung tâm trong phức chất $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ là được phép hay không được phép về mặt spin.

2.

a)

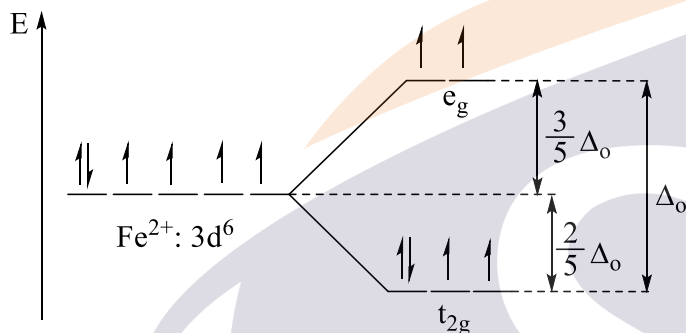
Success Through Academic Readiness

i) Do phức đã cho là phức d^6 có 6 phối tử, phức sẽ có dạng bát diện. Ở áp suất thấp, phức là nghịch từ nên thuộc nhóm spin thấp, giản đồ tách mức năng lượng phân lớp d là:



Cấu hình electron: $[\text{Ar}]t_{2g}^6$

Ở áp suất cao, vì thuận từ nên là phức spin cao. Giả đồ tách mức năng lượng của phân lớp d là:



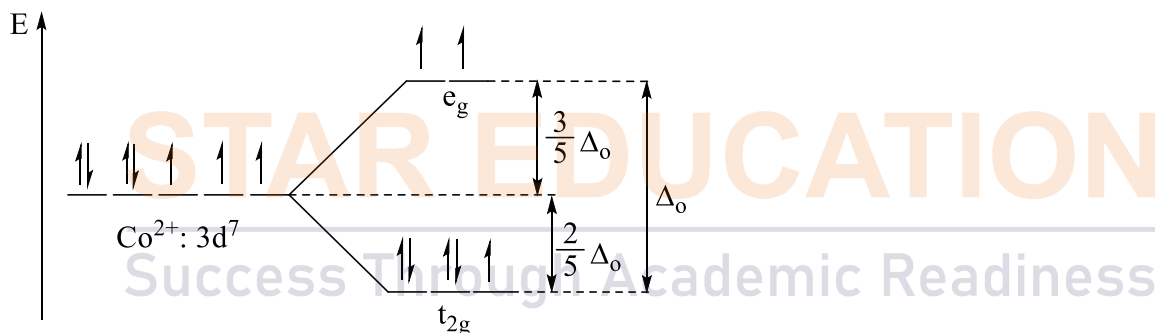
Cấu hình electron: $[\text{Ar}] t_{2g}^4 e_g^2$

ii) Độ bội M của ion nguyên tử trung tâm liên hệ mật thiết số electron độc thân (= số electron độc thân + 1). Theo đề bài, nếu độ bội thay đổi thì sự dịch chuyển electron giữa các mức năng lượng d bị cấm. Vậy nếu số lượng electron độc thân thay đổi thì ion trung tâm bị cấm dịch chuyển electron giữa các mức năng lượng d.

Ở áp suất thấp: sự di chuyển của electron bị cấm, vì tất cả 6 electron đều ghép cặp. Nếu kích thích 1 electron lên mức năng lượng cao hơn thì sẽ tạo thành 2 electron độc thân.

Ở áp suất cao: sự di chuyển của electron không bị cấm, vì có khả năng di chuyển electron ghép cặp ở t_{2g} lên e_g , như vậy thì số electron độc thân vẫn không đổi, không làm thay đổi độ bội của ion trung tâm.

b) Giả đồ tách mức năng lượng của $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (phức spin cao) là:



Nếu chuyển electron ghép cặp từ t_{2g} sang e_g để ghép cặp với electron khác, thì số electron độc thân không bị thay đổi \Rightarrow việc di chuyển electron giữa các mức năng lượng d không bị cấm (được phép).

3. Phức chất **P1** có công thức phân tử $\text{Co}_2(\text{CO}_3)_3(\text{NH}_3)_6$. Khi cho **P1** tác dụng với acid HNO_3 trong điều kiện thích hợp tạo ra khí CO_2 và hai phức chất **P2**, **P3**. Hai phức chất này đều có ion cầu nội dạng bát diện đều và cầu ngoại chỉ chứa ion nitrate. Biết: **P1** chứa cầu nội của phức chất **P3**; **P3** chứa 16,98% Co về khối lượng. Xác định công thức hóa học của các phức chất **P1**, **P2**, **P3** và đồng phân phối trí của **P1**.

3.

Vì khi phản ứng với HNO_3 , từ 1 chất tạo thành 2 phức chất khác, **P1** có thể là chất có 2 ion phức trái dấu hoặc là phức đa nhân có cầu nối bị hủy trong môi trường acid. Để bảo toàn điện tích, thì Co trong **P1** phải là Co^{3+} . Xem như không có phản ứng oxide hóa - khử xảy ra thì Co trong **P2** và **P3** cũng là Co^{3+} . Do phản ứng xảy ra trong môi trường acid và giải phóng khí CO_2 , có thể xem như phối tử (và ion tự do) CO_3^{2-} đã bị loại hoàn toàn khỏi dung dịch. Tương tự, không có anion và phối tử HO^- trong dung dịch.

P3 chiếm 16,98% Co về khối lượng \Rightarrow giả sử phân tử **P3** chỉ có 1 nguyên tử Co, vậy $M(\text{P3}) = 346,88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Giả sử **P3** chỉ chứa 1 nhóm nitrate ở cầu ngoại: cầu nội sẽ có điện tích (+1) \Rightarrow **P3** có dạng $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\text{X}_4]\text{NO}_3$. Ta tính được $M(\text{X}) = 25,5$ (vô lý)

Giả sử **P3** chứa 2 nhóm nitrate ở cầu ngoại: cầu nội sẽ có điện tích (+2) \Rightarrow **P3** có dạng $[\text{Co}(\text{NO}_3)\text{X}_5](\text{NO}_3)_2$. Ta tính được $M(\text{X}) = 20,4$ (vô lý)

Giả sử **P3** chứa 3 nhóm nitrate ở cầu ngoại: cầu nội sẽ có điện tích (+3) \Rightarrow **P3** có dạng $[\text{CoX}_6](\text{NO}_3)_3$. Ta tính được $M(\text{X}) = 17 \Rightarrow \text{X}$ là NH_3 .

Vậy **P3** là $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$.

Theo đề bài, **P1** chứa cầu nội của **P3** \Rightarrow **P1** có công thức hóa học là $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO}_3)_3]$.

Cầu ngoại **P2** chỉ chứa nitrate, nên cầu nội của **P2** phải là cation. Phối tử NH_3 từ **P1** đã chuyển hoàn toàn thành phối tử của **P3**, do đó **P2** chỉ có thể nhận phối tử là dung môi (H_2O). Vậy **P2** là $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$.

Phương trình phản ứng:



Đồng phân phối trí của **P1**: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)][\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{CO}_3)_2]$

STAR EDUCATION

Câu VI. (4,0 điểm)

1. *o*-Phthalic acid ($M = 166,132 \text{ g mol}^{-1}$) là một acid 2 nấc, kí hiệu là H_2A , có $\text{p}K_{a1} = 2,95$ và $\text{p}K_{a2} = 5,41$. Hòa tan hoàn toàn 0,8307 g H_2A thành 100,0 mL dung dịch **X**.

a) Tính pH của dung dịch **X**.

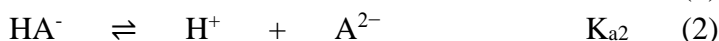
b) Xác định biểu thức tính và đánh giá % đóng góp của các cân bằng đến nồng độ cân bằng của H^+ trong dung dịch **X**. Coi sự đóng góp là không đáng kể nếu % đóng góp là nhỏ hơn 1%.

1. a)

$$[\text{H}_2\text{A}]_0 = \frac{0,8307 \text{ g}}{166,132 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} \cdot \frac{1}{100 \text{ mL} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}}} = 0,05 \text{ M}$$

TPGH của dd: $[\text{H}_2\text{A}]_0 = 0,05 \text{ M}$

Trong dung dịch X, xảy ra 3 cân bằng:



Bảo toàn nồng độ của dạng phthalic, ta có:

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] &= 0,05 \text{ M} \\ \Rightarrow [\text{H}_2\text{A}] \cdot \left(1 + \frac{K_{a1}}{h} + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{h^2}\right) &= 0,05 \text{ M} \\ \Rightarrow [\text{H}_2\text{A}] &= 0,05 \cdot \frac{h^2}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1} \cdot K_{a2}} \end{aligned}$$

cmtt, ta có:

$$\begin{aligned} [\text{HA}^-] &= 0,05 \cdot \frac{K_{a1}h}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1} \cdot K_{a2}} \\ [\text{A}^{2-}] &= 0,05 \cdot \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1} \cdot K_{a2}} \end{aligned}$$

Bảo toàn điện tích của hệ, ta có:

$$\begin{aligned} h &= [\text{HO}^-] + [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] \\ \Rightarrow h &= \frac{K_w}{h} + \frac{0,05}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1} \cdot K_{a2}} \cdot (K_{a1}h + 2K_{a1} \cdot K_{a2}) \end{aligned}$$

Thế số tương ứng ($K_w = 10^{-14}$; $K_{a1} = 10^{-2,95}$; $K_{a2} = 10^{-5,41}$) và giải phương trình tìm h, ta có: $h = [\text{H}^+] = 6,9539 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

$$\Rightarrow \text{pH} = 2,158$$

b)

Mỗi cân bằng (1)(2)(3) đều sinh ra H^+ và một tiểu phân khác. Do đó, để đánh giá phần trăm đóng góp của các cân bằng trong việc tạo thành H^+ , ta lập tỉ lệ nồng độ giữa tiểu phân đó và nồng độ của H^+ trong dung dịch.

Từ câu a), ta tính được: $[\text{A}^{2-}] = 3,886 \cdot 10^{-6} \text{ M}$; $[\text{HA}^-] = 6,946 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Phần trăm đóng góp của cân bằng (1) là:

$$\frac{[\text{HA}^-]}{h} = \frac{6,946 \cdot 10^{-3}}{6,9539 \cdot 10^{-3}} = 99,9\%$$

Như vậy, có thể thấy những cân bằng khác nếu có đóng góp sẽ nhỏ hơn 0,1%, tức là bỏ qua được. Xem như cân bằng (2) và (3) không đóng góp vào việc tạo thành H^+ .

2. Dung dịch **Y** là dung dịch của L-leucine (kí hiệu L-leucine là HB) có nồng độ trong khoảng từ 0,01 M đến 0,02 M. Một thí nghiệm được thực hiện theo các bước như sau:

Bước 1: Lấy 10,00 mL dung dịch **Y** trộn với 10,00 mL dung dịch HCl 0,025 M.

Bước 2: Thêm 1 giọt chỉ thị methyl đỏ và 1 giọt chỉ thị phenolphthalein.

Bước 3: Thêm dần đến hết 15,00 mL dung dịch NaOH 0,035 M.

a) Dựa vào khoảng chuyển màu của chỉ thị hãy cho biết màu của hỗn hợp methyl đỏ và phenolphthalein sẽ thay đổi theo các khoảng pH như thế nào?

b) Giải thích sự thay đổi màu của dung dịch trong *bước 3* bằng tính toán.

c) Ở *bước 3*, khi thêm đến 10,90 mL dung dịch NaOH thì 80% chỉ thị phenolphthalein tồn tại ở dạng base, tính nồng độ L-leucine trong dung dịch **Y**.

Cho biết: Ở 298 K, dạng proton hóa của L-leucine (H_2B^+) có $pK_{a1} = 2,33$, $pK_{a2} = 9,60$; $K_w = 10^{-14}$; methyl đỏ có $pK_a = 4,95$, dạng acid màu đỏ, dạng base màu vàng, khoảng đổi màu từ 4,4 – 6,2; phenolphthalein có $pK_a = 9,4$, dạng acid không màu, dạng base màu đỏ, khoảng chuyển màu từ 8,0–10,0; coi thể tích và nồng độ của chỉ thị không ảnh hưởng đến pH của hệ.

2. a) Ở $pH < 8,0$, phenolphthalein không màu, do đó màu của dung dịch lúc này phụ thuộc vào methyl đỏ. Do vậy:

- $pH < 4,4$: dung dịch màu đỏ
- $4,4 < pH < 6,2$: dung dịch chuyển từ màu đỏ sang màu vàng
- $6,2 < pH < 8,0$: dung dịch màu vàng

Màu vàng pha với màu hồng sẽ có màu đỏ cam. Do đó:

- $8,0 < pH < 10$: dung dịch chuyển từ màu vàng sang màu đỏ cam
- $pH > 10$: dung dịch màu đỏ cam

b) Theo đề bài, $0,01 \text{ M} < [HB]_0 < 0,02 \text{ M}$.

Sau khi trộn (sau bước 1), ta có:

$$\frac{0,01 \text{ M} \cdot 10 \text{ mL}}{10 \text{ mL} + 10 \text{ mL}} = 0,005 \text{ M} < [HB]_0 < \frac{0,02 \text{ M} \cdot 10 \text{ mL}}{10 \text{ mL} + 10 \text{ mL}} = 0,01 \text{ M}$$

và

$$[HCl]_0 = \frac{0,025 \text{ M} \cdot 10 \text{ mL}}{10 \text{ mL} + 10 \text{ mL}} = 0,0125 \text{ M}$$

Phản ứng xảy ra là:

	HB	+	HCl	→	H_2B^+	+	Cl^-
Ban đầu (M)	0,005 → 0,01		0,0125				
Phản ứng (M)	0,005 → 0,01		0,005 → 0,01		0,005 → 0,01		
Sau phản ứng (M)	0		0,0025 → 0,0075		0,005 → 0,01		

Vậy xét 2 trường hợp ở 2 giới hạn của dung dịch:

TH1: TPGH sau bước 1 là 0,0075 M HCl và 0,005 M H_2B^+ , 0,005 Cl^- .

Để thấy đây là môi trường acid và H_2B^+ có $K_{a1} \gg K_{a2} \Rightarrow$ bỏ qua cân bằng phân ly nấc thứ hai của H_2B^+ .

Ngoài ra, $K_{a1} \cdot [H_2B^+]_0 = 10^{-2,33} \cdot 0,005 = 2,3387 \cdot 10^{-5} \gg K_w = 10^{-14} \Rightarrow$ bỏ qua cân bằng tự điện ly của nước.

Vậy chỉ xét cân bằng phân ly nấc thứ nhất của H_2B^+ :

	$\text{H}_2\text{B}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HB}$	
Ban đầu (M)	0,005	0,0075
Phản ứng (M)	x	x
Sau phản ứng (M)	$0,005 - x$	$0,0075 + x$

Phương trình tính K_{a1} :

$$K_{a1} = 10^{-2,33} = \frac{[\text{HB}]h}{[\text{H}_2\text{B}^+]} = \frac{x \cdot (0,0075 + x)}{(0,005 - x)}$$

Giải phương trình trên, được: $x = 1,6868 \cdot 10^{-3}$

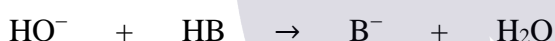
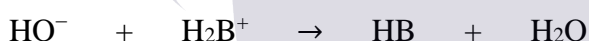
Vậy $h = 9,1868 \cdot 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 2,0368 < 4,4 = \text{pT}_{\min}$ của methyl đỏ.

Khi thêm hết lượng NaOH (sau bước 3): nồng độ các chất khi chưa xét đến các phản ứng / cân bằng là:

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{15,00 \text{ mL} \cdot 0,035 \text{ M}}{10 \text{ mL} + 10 \text{ mL} + 15 \text{ mL}} = 0,015 \text{ M}; \quad C_{\text{H}_2\text{B}^+} = \frac{0,005 \text{ M} \cdot 20 \text{ mL}}{10 \text{ mL} + 10 \text{ mL} + 15 \text{ mL}} = 2,857 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$C_{\text{H}^+} = \frac{0,0075 \text{ M} \cdot 20 \text{ mL}}{10 \text{ mL} + 10 \text{ mL} + 15 \text{ mL}} = 4,2857 \cdot 10^{-3} \text{ M}; \quad C_{\text{Cl}^-} = \frac{0,0125 \text{ M} \cdot 20 \text{ mL}}{10 \text{ mL} + 10 \text{ mL} + 15 \text{ mL}} = 7,1429 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Thêm dung dịch NaOH, xem như dung dịch NaOH phản ứng hết với HCl dư trước.



Vậy lượng HO^- cần thiết để phản ứng hết với HCl dư và cả 2 nấc của H_2B^+ là:

$$[\text{NaOH}]_{\text{cần}} = [\text{H}^+] + 2[\text{H}_2\text{B}^+]$$

$$\Rightarrow [\text{NaOH}]_{\text{cần}} = 4,2857 \cdot 10^{-3} \text{ M} + 2 \cdot 2,857 \cdot 10^{-3} \text{ M} = 10^{-2} \text{ M} < C_{\text{NaOH}}$$

Vậy NaOH dư.

$$[\text{NaOH}]_{\text{dư}} = 0,015 \text{ M} - 10^{-2} \text{ M} = 0,005 \text{ M}$$

TPGH của dung dịch sau phản ứng là: Na^+ 0,015 M; HO^- 0,005 M; B^- $2,857 \cdot 10^{-3}$ M; Cl^- $7,1429 \cdot 10^{-3}$ M

Dễ thấy đây là môi trường base, và có xảy ra cân bằng phân ly theo chiều base của B^- .



Tính K_{b1} , ta có:

$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-9,6}} = 10^{-4,4}$$

Tương tự, ta có: $K_{b2} = 10^{-11,67}$

Xét thấy $K_{b1} \gg K_{b2}$ và $[\text{B}^-] \cdot K_{b1} = 1,137 \cdot 10^{-7} \gg K_w = 10^{-14} \Rightarrow$ bỏ qua cân bằng phân ly nấc thứ 2 của B^- và bỏ qua cân bằng tự điện ly của H_2O .

Vậy chỉ xét cân bằng phân ly nấc thứ nhất của B^- :

	$\text{B}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HB} + \text{HO}^-$	
Ban đầu (M)	$2,857 \cdot 10^{-3}$	0,005
Phản ứng (M)	x	x
Sau phản ứng (M)	$2,857 \cdot 10^{-3} - x$	$0,005 + x$

Phương trình tính K_{b1} :

$$K_{b1} = 10^{-4,4} = \frac{[\text{HB}][\text{HO}^-]}{[\text{B}^-]} = \frac{x \cdot (0,005 + x)}{(2,857 \cdot 10^{-3} - x)}$$

Giải phương trình trên, được $x = 2,2468 \cdot 10^{-5}$

Vậy $[\text{HO}^-] = 5,0225 \cdot 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = 2,299 \Rightarrow \text{pH} = 11,7 > 10 = \text{pT}_{\text{max}}$ của phenolphthalein.

Như vậy, trong TH1, bước 3, dung dịch sẽ đổi từ màu đỏ, sang màu vàng, và cuối cùng là màu đỏ cam.

TH2: TPGH sau bước 1 là $0,0025 \text{ M HCl}$ và $0,01 \text{ M H}_2\text{B}^+$, $0,01 \text{ M Cl}^-$ cmtt, ta có: sau bước 1, $\text{pH} = 2,178 < 4,4 = \text{pT}_{\text{min}}$ của methyl đỏ.

cmtt, sau bước 3, $\text{pH} = 11,35 > 10 = \text{pT}_{\text{max}}$ của phenolphthalein.

Như vậy, trong TH2, bước 3, dung dịch sẽ đổi từ màu đỏ, sang màu vàng, và cuối cùng là màu đỏ cam.

Kết luận: trong cả 2 trường hợp, hay trong giới hạn nồng độ L-leucine đã cho, dung dịch đều sẽ đổi màu từ màu đỏ, sang màu vàng, và cuối cùng là màu đỏ cam sau khi sử dụng hết dung dịch NaOH ở bước 3.

c) Gọi nồng độ ban đầu (trước bước 1) của HB là $x \text{ (M)}$. Số mol ban đầu của các chất là:

$$n_{\text{HB}} = x \cdot 10 \text{ mL} = 10x \text{ (mmol)}$$

$$n_{\text{HCl}} = 0,025 \text{ M} \cdot 10 \text{ mL} = 0,25 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{NaOH}} = 0,035 \text{ M} \cdot 10,90 \text{ mL} = 0,3815 \text{ mmol}$$

Theo đề bài, sau khi thêm $10,9 \text{ mL}$ dung dịch NaOH, 80% chất chỉ thị phenolphthalein tồn tại ở dạng base. Gọi dạng acid của phenolphthalein là HP, dạng base là P^- , ta có:

$$\frac{[\text{P}^-]}{[\text{HP}]} = \frac{80\%([\text{P}^-] + [\text{HP}])}{20\%([\text{P}^-] + [\text{HP}])} = 4$$

Vậy pH của dung dịch lúc này là:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{P}^-]}{[\text{HP}]} = 9,4 + \log 4 = 10$$

Tại $\text{pH} = 10 > \text{pK}_{a2}(\text{H}_2\text{B}^+) = 9,6$; do đó H_2B^+ tồn tại chủ yếu ở dạng B^- và HB.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}]} = 9,6 + \log \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}]} = 10 \Rightarrow \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}]} = 2,512 \Rightarrow \frac{n_{\text{B}^-}}{n_{\text{HB}}} = 2,512$$

Vậy L-leucine chưa được chuẩn độ hoàn toàn. Xem $[\text{B}^-] = [\text{B}^-]_0$ (nồng độ tại TPGH); $[\text{HB}] = [\text{HB}]_0$.

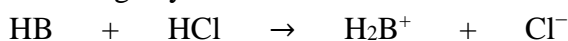
Bảo toàn số mol của HB (bỏ qua H_2B^+), ta có:

$$n_{\text{B}^-} + n_{\text{HB}} = 10x$$

$$\Rightarrow 2,512 n_{\text{HB}} + n_{\text{HB}} = 10x$$

$$\Rightarrow n_{\text{HB}} = 2,8474x; n_{\text{B}^-} = 7,1526x \text{ (đơn vị mmol)}$$

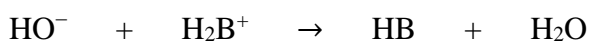
Phản ứng xảy ra sau bước 1 là:



Theo đề bài, $0,01 < x < 0,02$, nên lượng HCl thêm vào sẽ dư khi phản ứng với HB ($0,25 > 0,2 > 10x$).

	HB	+	HCl	→	H ₂ B ⁺	+	Cl ⁻
Ban đầu (mmol)	10x		0,25				
Phản ứng (mmol)	10x		0,25				
Sau phản ứng (mmol)	0		0,25 - 10x		10x		

Thêm dung dịch NaOH, xem như dung dịch NaOH phản ứng hết với HCl dư trước.



Vậy lượng HO⁻ cần thiết để phản ứng hết với HCl dư, tạo thành HB và B⁻ như đã tính là:

$$n_{\text{base}} = n_{\text{H}^+ \text{ dư}} + n_{\text{HB}} + 2n_{\text{B}^-}$$

$$\Rightarrow 0,3815 = 0,25 - 10x + 2,8474x + 2 \cdot 7,1526x$$

$$\Rightarrow x = 0,01838 \text{ M (thỏa điều kiện đề bài)}$$

3. Phương án thực hành

Dung dịch NaOH thường được dùng làm dung dịch chuẩn trong phương pháp chuẩn độ acid-base và được pha từ hóa chất rắn NaOH. Một quy trình chuẩn bị dung dịch NaOH được thực hiện như sau: cân 0,4 g NaOH rắn và pha vào nước cất thành 1 L dung dịch NaOH. Để dung dịch vừa pha trong bình kín. Nồng độ của dung dịch NaOH vừa pha được xác định bằng phép chuẩn độ với dung dịch potassium hydrogen *o*-phthalate đã biết nồng độ chính xác sử dụng chỉ thị là dung dịch phenolphthalein.

a) Giải thích tại sao cần để dung dịch NaOH vừa pha trong bình kín.

b) Dụng cụ sử dụng cho chuẩn độ gồm: bình tam giác-250 mL, buret-25 mL, cốc-50 mL, pipet-10 mL và các dụng cụ cần thiết khác.

i) Cho biết những dụng cụ nào được dùng để đo thể tích chính xác?

ii) Cho biết buret đựng dung dịch gì trong phép chuẩn độ ở trên?

c) Trong một phép chuẩn độ, tại thời điểm dung dịch trong bình tam giác đổi màu, thể tích đọc được trên buret là 7,54 mL và có một giọt dung dịch còn treo ở đầu dưới của buret. Một học sinh cho rằng cần lay giọt dung dịch này vào bình tam giác. Một học sinh khác lại cho rằng nên bỏ giọt dung dịch này.

i) So sánh ảnh hưởng của hai cách làm này đến nồng độ NaOH được tính từ kết quả phép chuẩn độ trên.

ii) Tính sai số tương đối đóng góp của giọt dung dịch đến kết quả đọc thể tích trên buret, biết 1 giọt dung dịch có thể tích là 0,05 mL.

3.

a) Dung dịch NaOH dễ hấp thụ H₂O và CO₂ từ không khí, làm sai lệch về nồng độ và sai lệch về chất (tạo thành một phần NaHCO₃ và Na₂CO₃). Việc để trong bình kín nhằm tránh sự tiếp xúc giữa dung dịch và không khí, không cho dung dịch hấp thụ H₂O và CO₂.

b)

i) Các dụng cụ đo thể tích chính xác: buret - 25 mL và pipet - 10 mL.

ii) Buret đựng dung dịch NaOH vì để quan sát sự đổi màu từ không màu sang màu hồng tốt hơn

c)

i) Giọt dung dịch còn treo dưới đầu buret nghĩa là trên vạch của buret đã tính thể tích của giọt này rồi, nhưng giọt này chưa vào dung dịch. Như vậy, thể tích đọc được lớn hơn so với thể tích đã thực sự sử dụng.

Nếu lấy giọt dung dịch này vào bình tam giác, thì thể tích đọc được là đúng so với thể tích đã sử dụng. Tuy nhiên, phần thể tích đã sử dụng sẽ lớn hơn so với thể tích thực sự cần để đến điểm dừng chuẩn độ.

Nếu không lấy giọt dung dịch này vào bình tam giác, thì thể tích đọc được không đúng so với thể tích đã sử dụng. Có thể điều chỉnh thể tích bằng cách trừ ra 0,05 mL tương ứng với một giọt. Tuy nhiên, việc cho rằng 1 giọt tương ứng với 0,05 mL cũng chỉ là ước lượng, cũng sẽ có thể dẫn đến sai số lớn hơn.

Tóm lại, nếu đã qua điểm dừng chuẩn độ mà còn có giọt dung dịch treo ở đầu buret, thì chắc chắn sẽ có một lượng sai số nhiều hơn bình thường, dù xử lý bằng cách nào đi nữa.

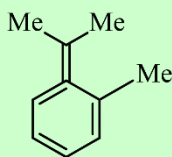
ii) Sai số tương đối:

$$\frac{0,05}{7,54} \cdot 100\% = 0,663\%$$

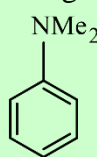
Ngày thi thứ hai (28/02/2023)

Câu I. (3,0 điểm)

1. Cho các chất có công thức sau:



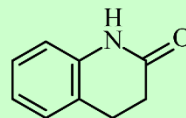
A1



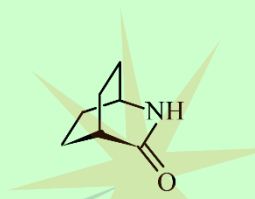
A2



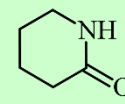
A3



A4



A5



A6

a) Vẽ cân bằng giữa 2 đồng phân cấu dạng ghế, xác định cấu dạng bền hơn và gán kí hiệu *R*, *S* cho từng đồng phân lập thể của **A1**. *Biết*: tương tác của 2 nhóm **methyl in đậm** quyết định đến độ bền của cấu dạng.

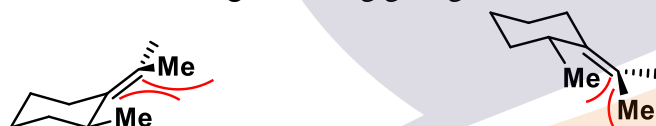
b) Cho giá trị pK_a của acid liên hợp với **A2** và **A3** lần lượt là 5,1 và 12,1. Giải thích tính base cao bất thường của **A3** so với **A2**.

c) Cho giá trị pK_a (ứng với nhóm $-NH-$) của **A4**, **A5** và **A6** trong dung môi DMSO (xếp ngẫu nhiên) là 25,4; 20,7; 26,6. Gán giá trị pK_a cho từng chất **A4**, **A5** và **A6**.

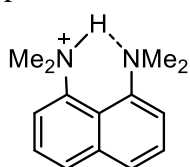
1. a) Cân bằng giữa 2 cấu dạng ghế của A1:



Đối với cả hai đồng phân thì cấu dạng axial sẽ bền hơn cấu dạng equatorial, do cấu dạng axial sẽ xuất hiện sự tương tác không gian giữa 2 nhóm Me.

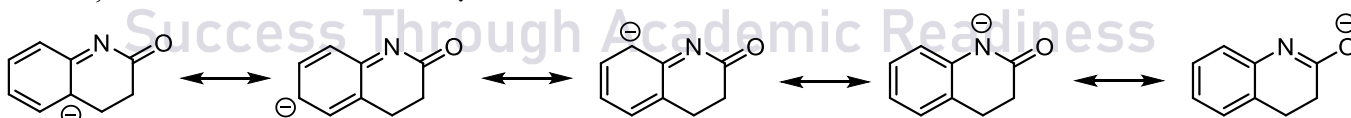


b) Tính base cao bất thường của **A3** là do acid liên hợp của **A3** có thể tạo thành liên kết hydro nội phân tử với nhóm amine \rightarrow bị kẹp giữ bởi 2 nhóm amine.

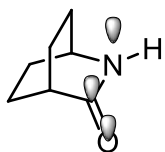


c) A4: 20,7; A5: 25,4; A6: 26,6.

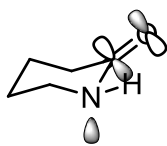
Cặp electron trên nguyên tử N của **A4** vừa liên hợp với nhóm $C=O$ amide vừa liên hợp với vòng benzen, do đó **A4** sẽ có tính acid mạnh nhất.



A5 và A6 nguyên tử N đều chỉ liên hợp với nhóm C=O. Tuy nhiên do cấu trúc của vòng bicyclo của A5, các nguyên tử trên vòng ở dạng phẳng với nhau, do đó nguyên tử N có thể liên hợp tốt với nhóm C=O, làm cho tính acid của A5 tốt hơn A6.



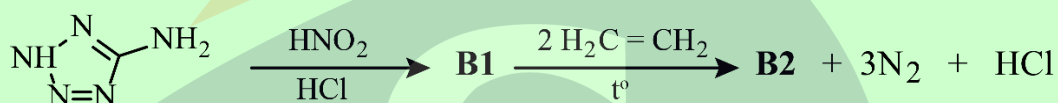
A5



A6

2. Tổng hợp và nghiên cứu tính chất đặc biệt của các phân tử có sức căng lớn là thách thức và thu hút sự quan tâm của các nhà hóa học.

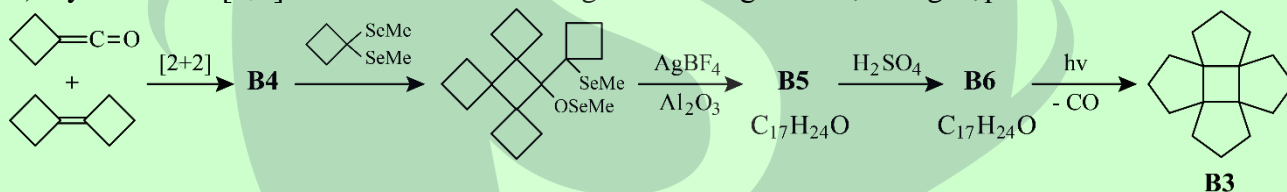
a) Cho sơ đồ sau:



Biết: **B2** có công thức phân tử C_5H_8 và chỉ chứa 1 loại hydrogen.

Vẽ công thức cấu tạo của **B1** và công thức cấu trúc của **B2**. Gọi tên **B2** theo danh pháp IUPAC.

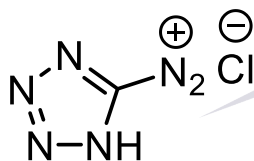
b) Hydrocarbon [4,5] coronane **B3** chứa vòng có sức căng lớn được tổng hợp theo sơ đồ sau:



Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **B4** đến **B6**. Biết: **B5** chứa một vòng 5 cạnh (được tạo thành tương tự chuyển vị pinacol).

2.

a)



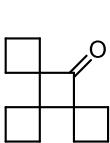
B1



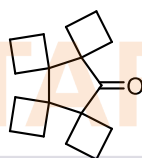
spiro[2.2]pentane

B2

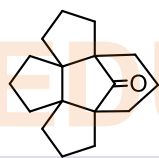
b)



B4



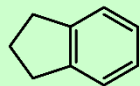
B5



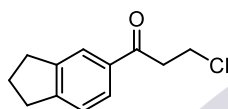
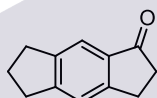
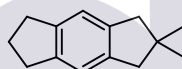
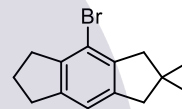
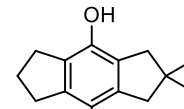
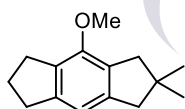
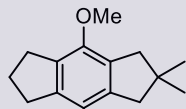
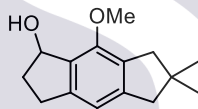
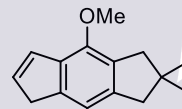
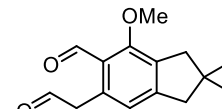
B6

3. Illudinine có nguồn gốc thiên nhiên và được tổng hợp theo quy trình sau đây: acyl hóa hydrocarbon thơm **C1** với 3-chloropropanoyl chloride ($\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$) có mặt AlCl_3 , thu được **C2** ($\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{ClO}$). Đun nóng **C2** có mặt H_2SO_4 , thu được **HCl** và **C3**. Alkyl hóa **C3** với lượng dư MeI , có mặt K_2CO_3 , sau đó khử hóa Clemmensen với Zn và AcOH , thu được **C4** ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}$). Brom hóa **C4** với lượng dư Br_2 có mặt AlBr_3 , thu được **C5** ($\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Br}_2$). Cho **C5** phản ứng với $n\text{-BuLi}$ theo tỉ lệ

mol 1:1, sau đó với $B(OH)_3$ và cuối cùng với H_2O_2 , thu được **C6** ($C_{14}H_{17}BrO$). Methyl hóa **C6** bởi Me_2SO_4 có mặt K_2CO_3 , thu được **C7**. Cho **C7** phản ứng với Mg trong dung môi trơ, sau đó với $ClCOOMe$, thu được **C8**. Oxi hóa **C8** bằng CrO_3 , sau đó khử hóa với $NaBH_4$, thu được **C9** ($C_{17}H_{22}O_4$). Đun nóng **C9** có mặt H_2SO_4 dẫn đến tách H_2O , thu được **C10**. Oxi hóa cắt mạch **C10** sử dụng hệ tác nhân OsO_4/HIO_4 , thu được **C11**. **C11** phản ứng với NH_4OAc , sau đó thủy phân trong dung dịch KOH, rồi acid hóa, thu được illudinine. Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **C2** đến **C11**.

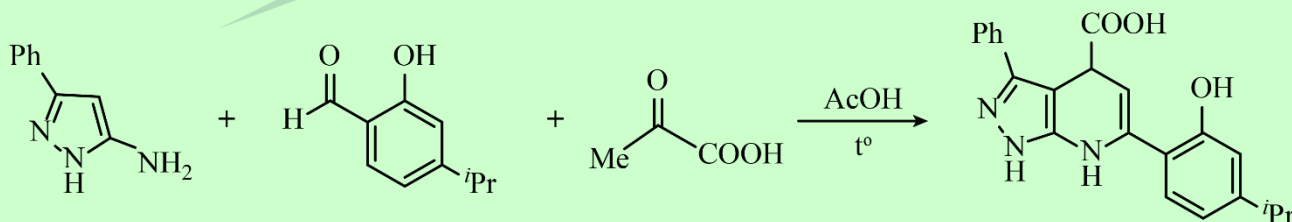
**C1**

3.

**C2****C3****C4****C5****C6****C7****C8****C9****C10****C11****Câu II. (2,5 điểm)**

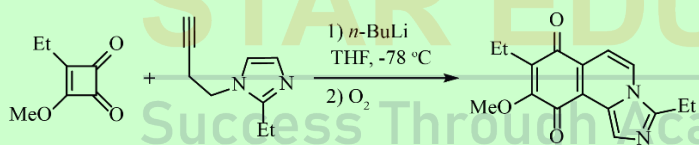
Vẽ cơ chế đề xuất cho các quá trình chuyển hóa sau:

1.



Biết: $MeCOCOOH$ nằm cân bằng với dạng enol khi tham gia phản ứng với imine trung gian.

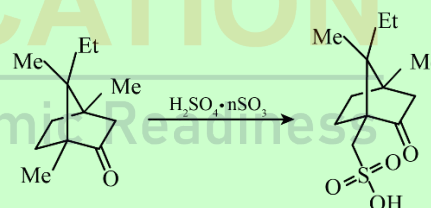
2.



(Không yêu cầu vẽ chi tiết cơ chế phản ứng với oxygen)

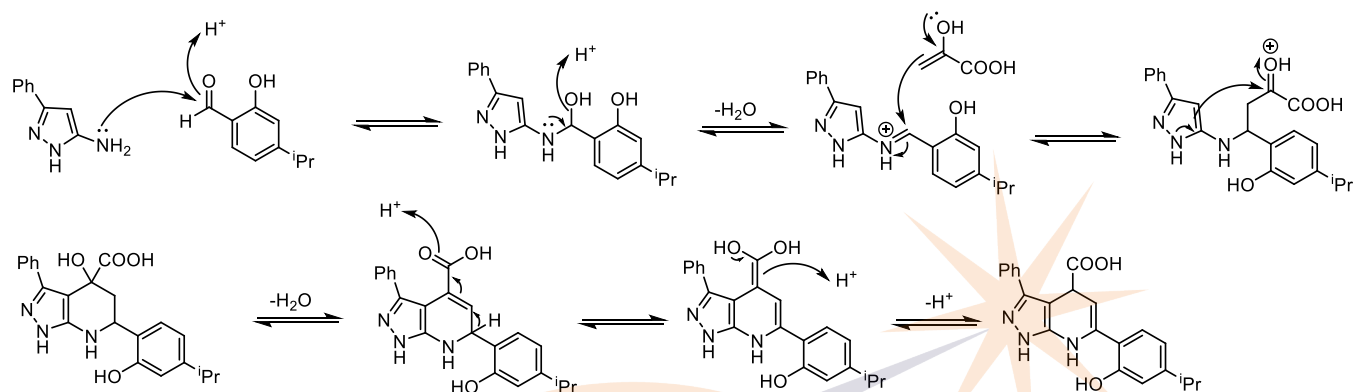
Biết: giai đoạn đầu tiên $n-BuLi$ phản ứng với hydrogen của nhóm $H - C \equiv C -$.

3.

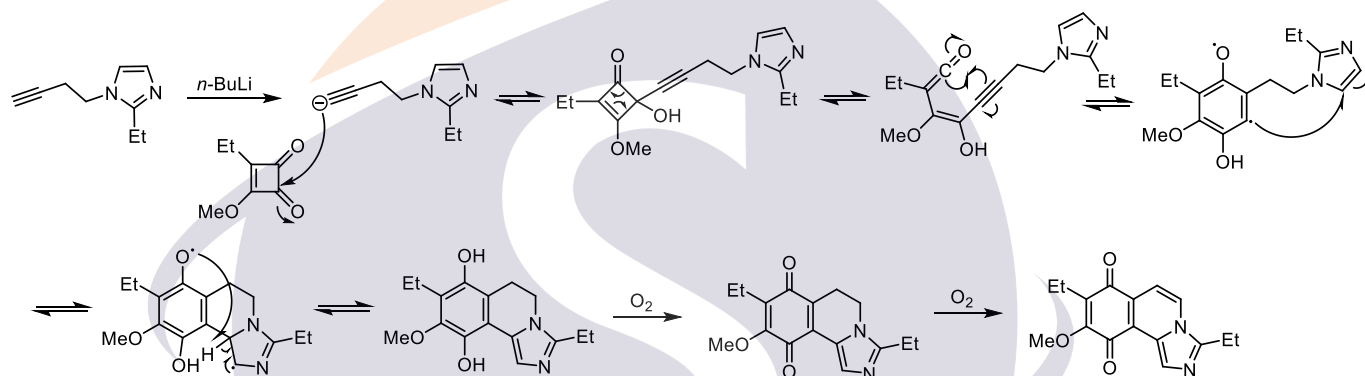


Biết: chuyển hóa có tạo thành trung gian chứa nhóm chức alkene và trung gian SO_3H^+ .

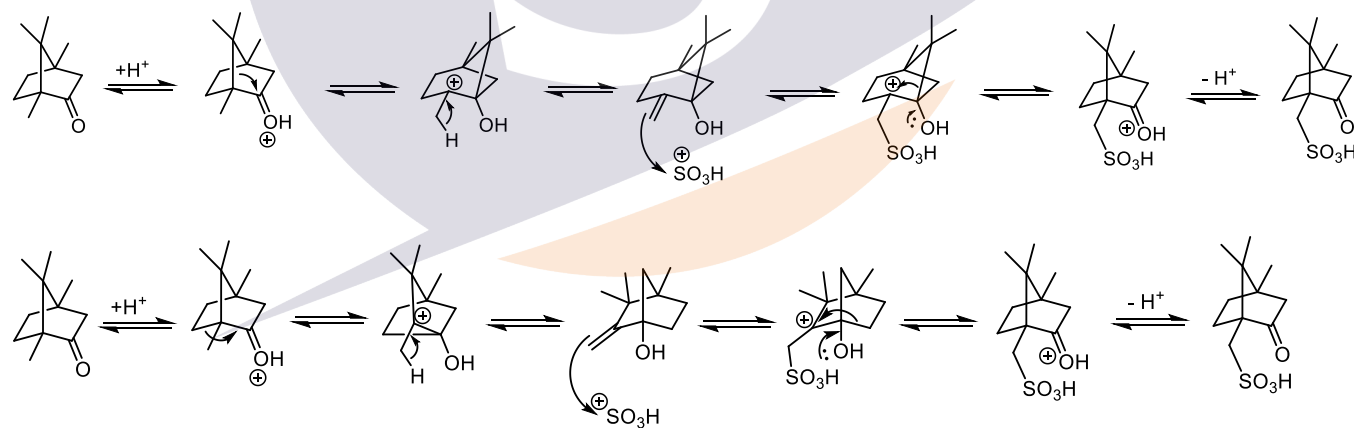
1.



2.



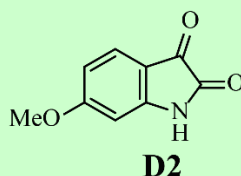
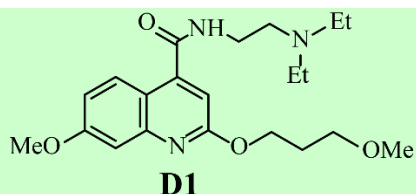
3.



Câu III. (3,0 điểm)

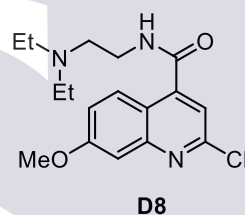
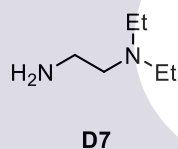
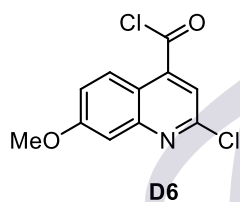
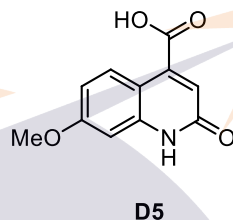
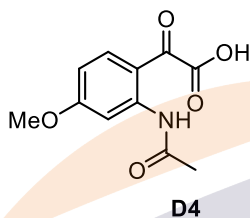
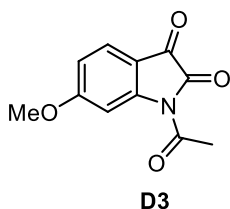
1. Quy trình tổng hợp **D1** được mô tả như sau:

Cho **D2** phản ứng với Ac_2O có mặt K_2CO_3 , thu được **D3** ($\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_4$). Thủy phân **D3** bằng dung dịch NaOH sau đó acid hóa, thu được **D4** ($\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_5$). **D4** tham gia phản ứng đóng vòng với sự có mặt của AlCl_3 , thu được **D5** ($\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}_4$). **D5** phản ứng với PCl_5 , thu được **D6** ($\text{C}_{11}\text{H}_7\text{Cl}_2\text{NO}_2$). **D6** phản ứng với **D7** (**D7** được tổng hợp từ diethylamine và aziridine), thu được **D8** ($\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{ClN}_3\text{O}_2$). **D8** phản ứng với $\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONa}$, thu được **D1**.



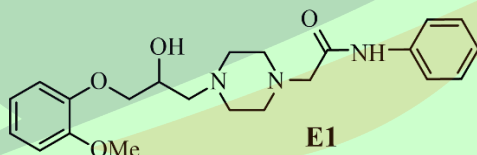
Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **D3** đến **D8**.

1.

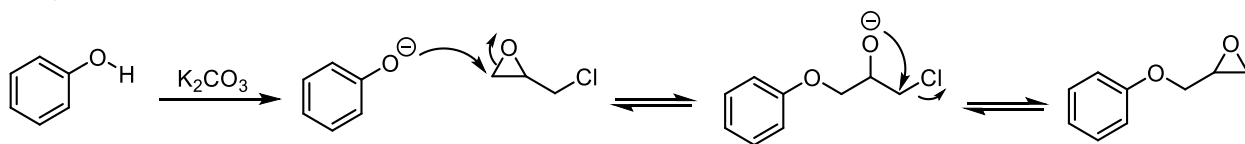


2. a) Vẽ cơ chế đề xuất cho phản ứng của phenol với 2-(chloromethyl)oxirane (C_3H_5ClO) có mặt K_2CO_3 .

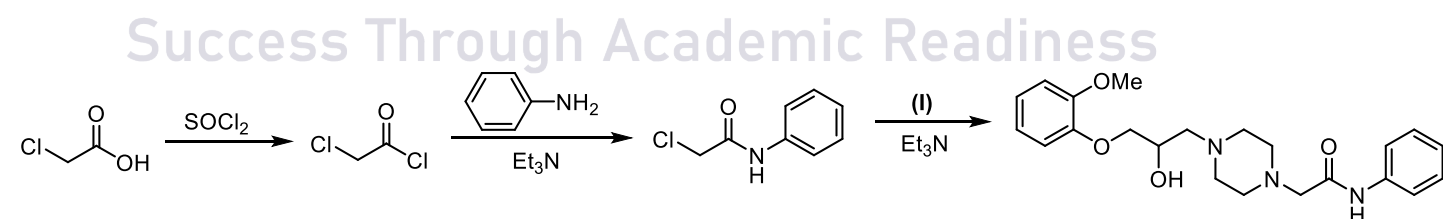
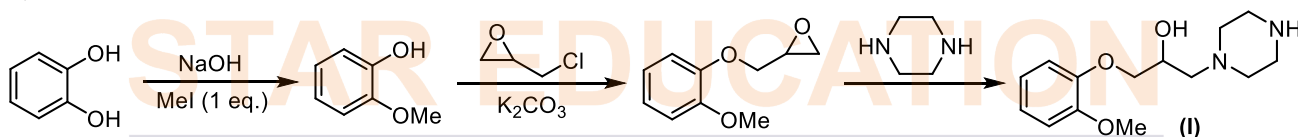
b) Đề xuất một quy trình tổng hợp **E1** từ 2-hydroxyphenol, MeI, 2-(chloromethyl)oxirane, piperazine ($C_4H_{10}N_2$, chứa vòng 6 cạnh và 2 nguyên tử nitrogen ở vị trí 1,4), 2-chloroacetic acid và aniline.



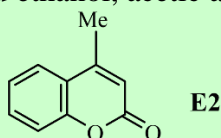
2. a)



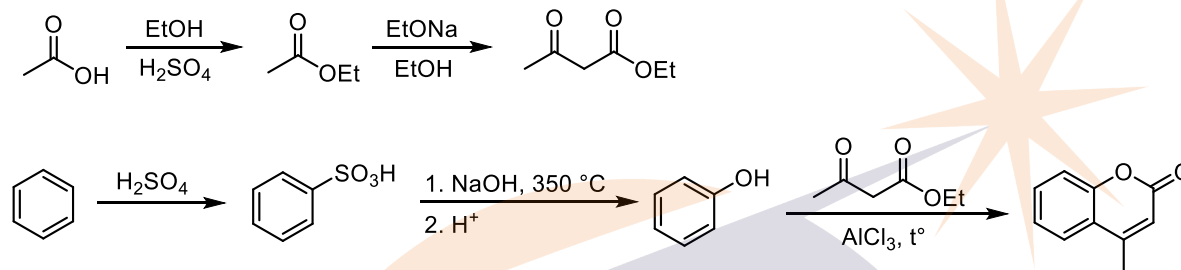
b)



3. Đề xuất một con đường tổng hợp **E2** từ ethanol, acetic acid và benzene.

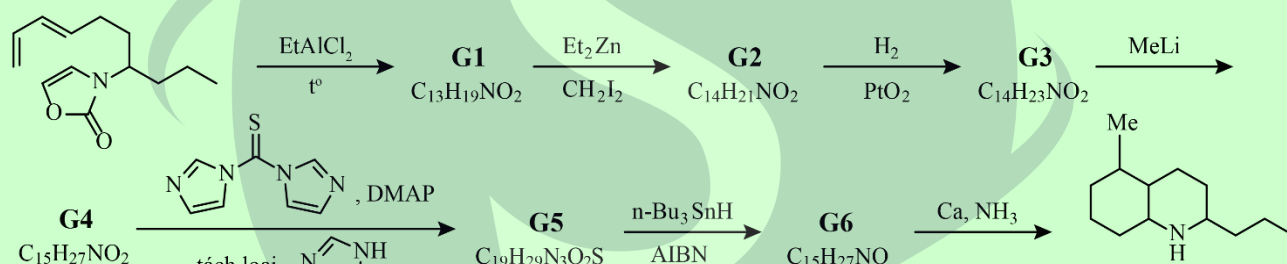


3.



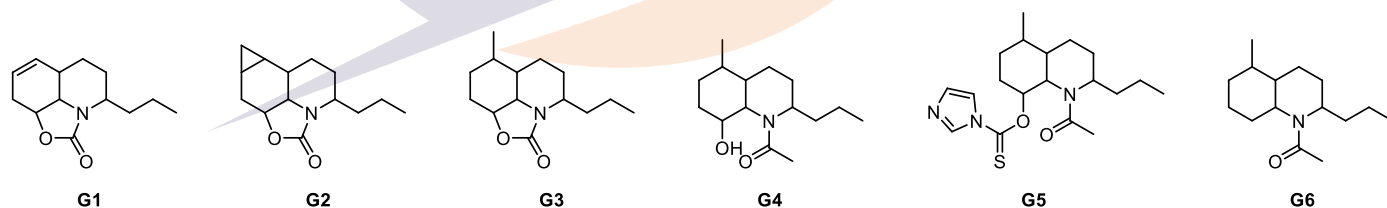
Câu IV. (4,0 điểm)

1. Pumiliotoxine C được phân lập từ da của loài ếch *Dendrobates pumilio* và cũng được tổng hợp theo sơ đồ sau:

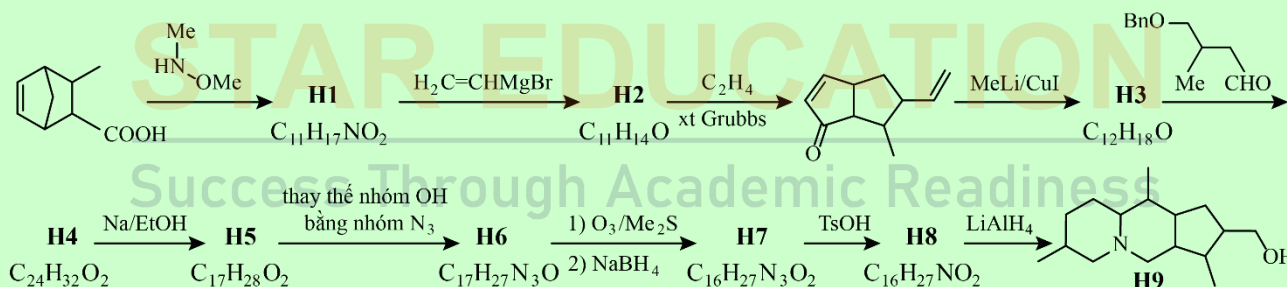


Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **G1** đến **G6**. *Biết:* phản ứng khử hóa **G5** thành **G6** xảy ra theo cơ chế gốc tự do.

1.

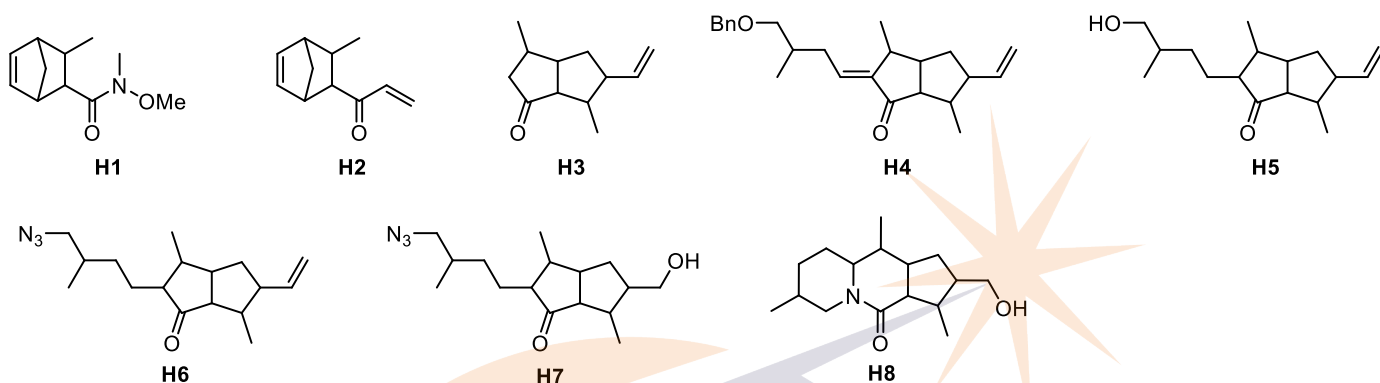


2. Alkaloid **H9** là một hoạt chất sử dụng trong nghiên cứu y dược. **H9** được tổng hợp theo sơ đồ sau:

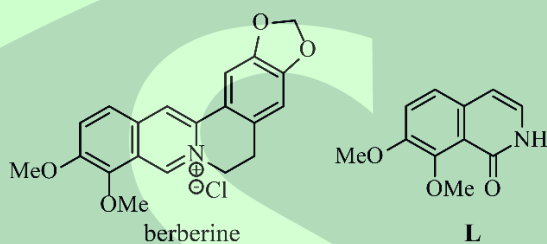


Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **H1** đến **H8**. *Biết:* **H5** chứa nhóm chức ketonr; **H8** là sản phẩm chuyển vị và có chứa 2 vòng 6 cạnh.

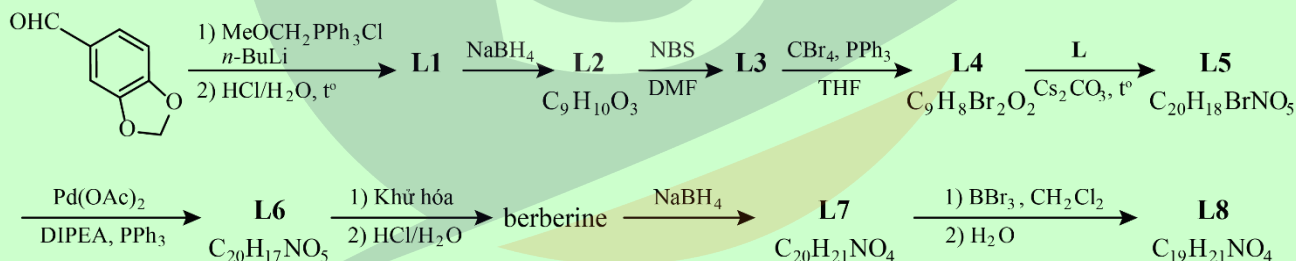
2.



3.



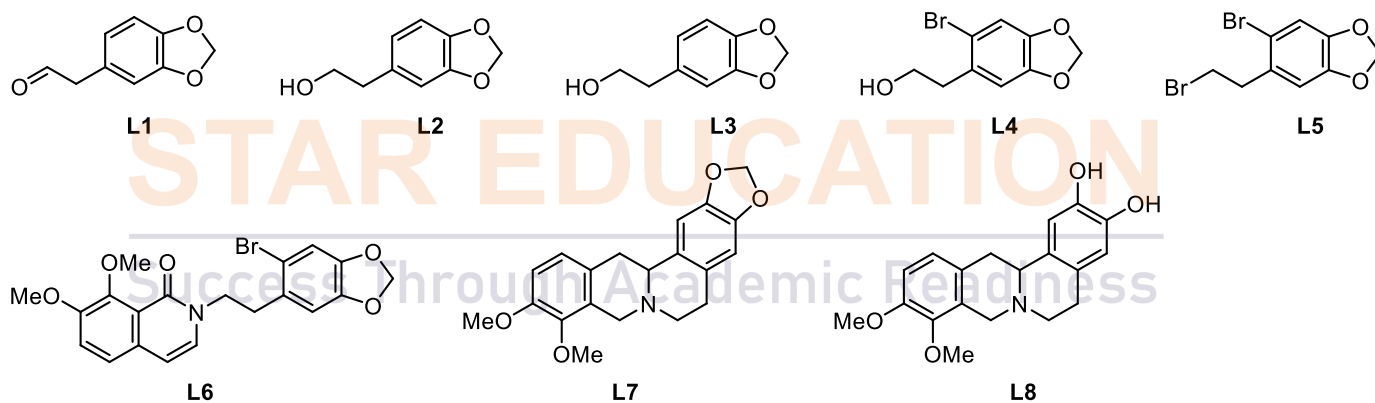
Berberine được phân lập từ cây Vàng đắng, Hoàng bá và Hoàng liên. Berberine là thuốc thảo dược của Việt Nam, được sử dụng làm thuốc chống tiêu chảy và thuốc nhỏ mắt, gần đây được phát hiện có khả năng chống viêm và bảo vệ thần kinh. Berberine và dẫn xuất của nó cũng được tổng hợp theo sơ đồ sau:



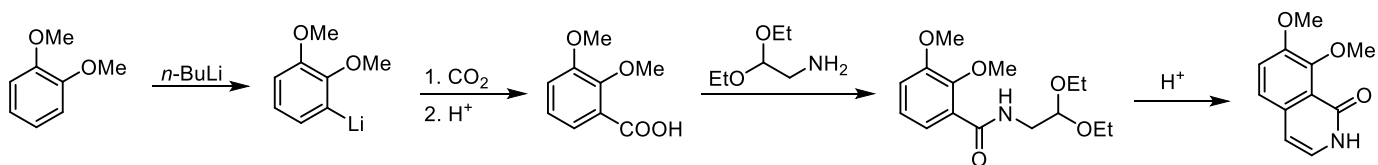
a) Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ L1 đến L8. *Biết:* Pd(OAc)₂/DIPEA/PPh₃ xúc tác cho phản ứng đóng vòng nội phân tử.

b) Đề xuất sơ đồ tổng hợp L từ các chất 2,3-dimethoxybenzoic acid và 2,2-diethoxyethan-1-amine.

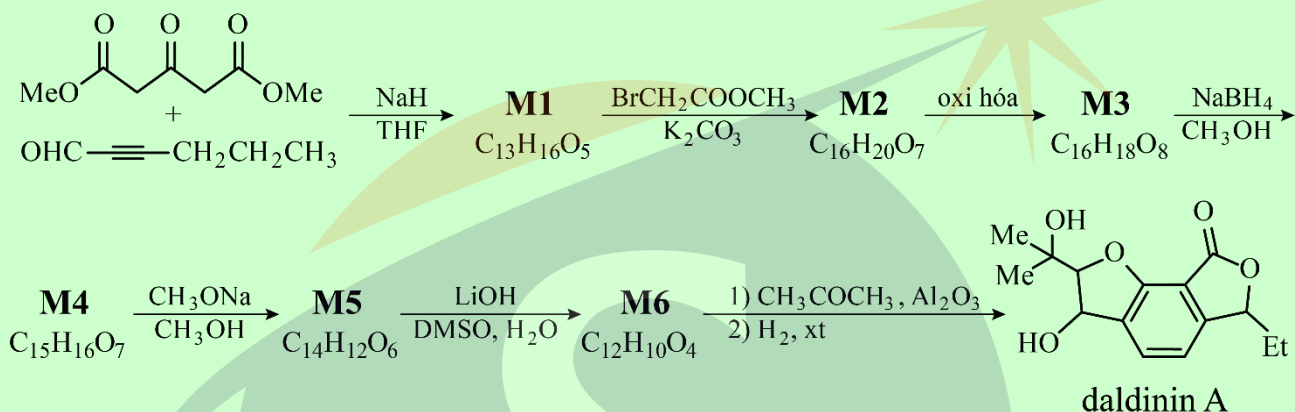
3. a)



b)

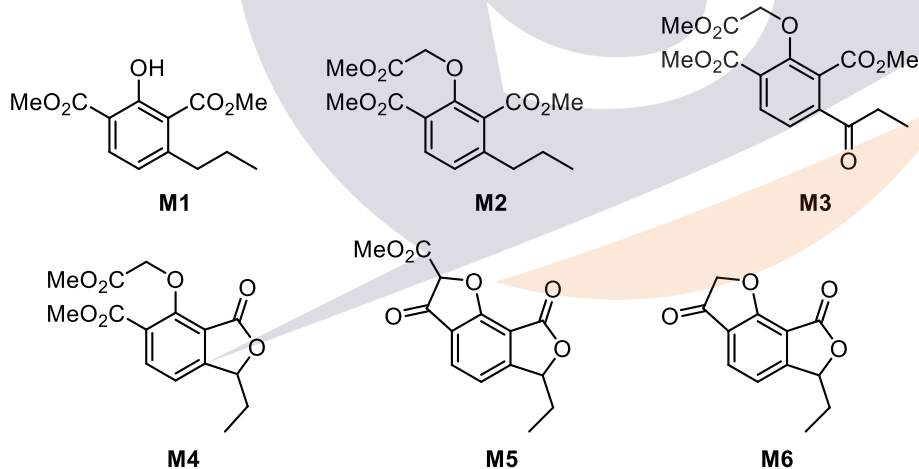


4. Daldinin A tách từ nấm *Daldinia concentrica* có hoạt tính kháng virus HIV và gây độc tế bào ung thư. Daldinin A cũng được tổng hợp theo sơ đồ sau:



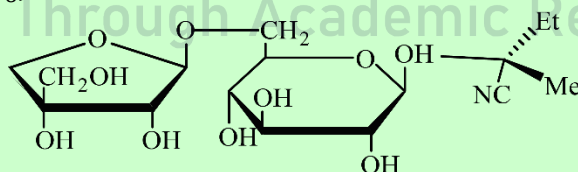
Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **M1** đến **M6**. Biết: **M1** chứa vòng 6 cạnh, phản ứng oxi hóa **M2** thành **M3** tại liên kết C-H no của nhóm benzyl.

4.



Câu V. (3,0 điểm)

1. Cyanoglycoside **X** là chất phòng vệ của một số thực vật chống lại côn trùng theo cơ chế giải phóng HCN. Thủy phân hoàn toàn **X** trong môi trường acid, phân lập được carbohydrate **X1** ($C_5H_{10}O_5$) và **X2** ($C_6H_{12}O_6$).

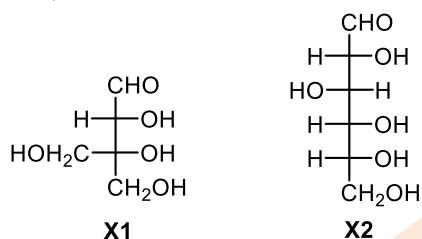


a) Vẽ công thức chiếu Fischer (Fisơ) dạng mạch hở của **X1** và **X2**.

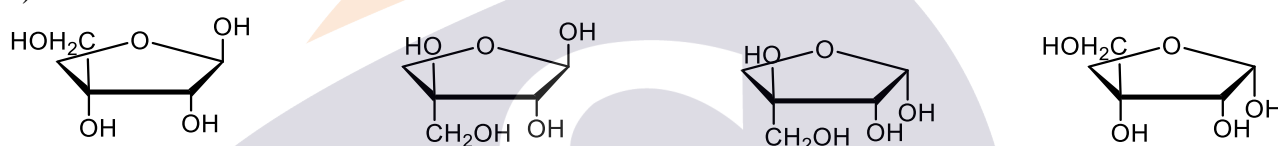
b) Dạng mạch hở của **X1** nằm trong cân bằng với các dạng mạch vòng hemiacetal furanose tương ứng. Vẽ công thức Haworth (Havoo) của các dạng mạch vòng furanose có thể có của **X1**.

c) **X1** phản ứng với phenylhydrazine tạo thành phenylosazone **X3**. Vẽ công thức chiếu Fischer của **X3** và cho biết **X3** có hoạt động quang học không?

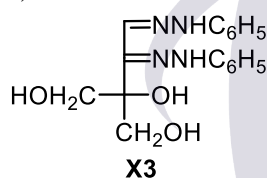
1. a)



b)

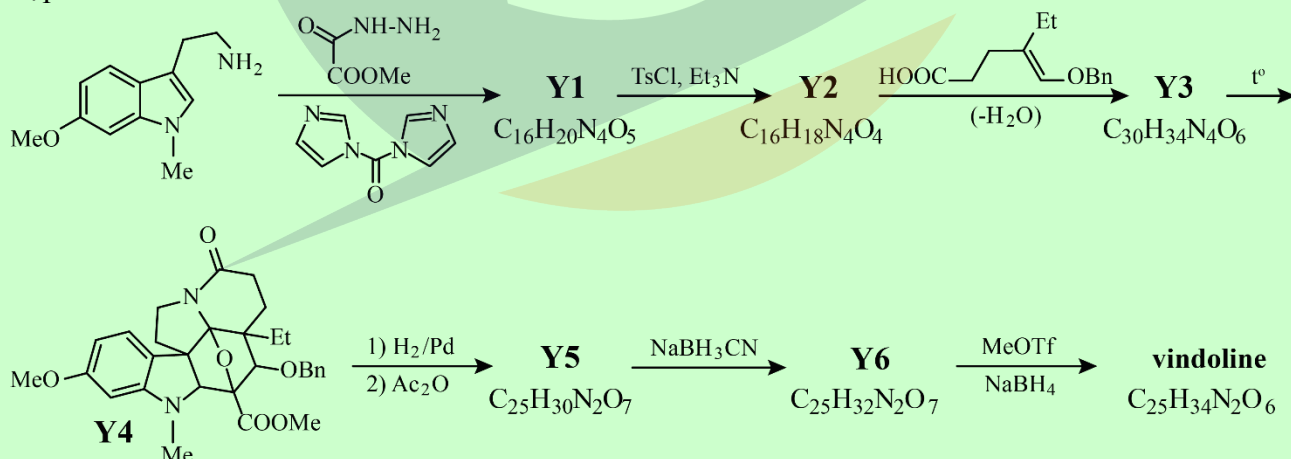


c)



chất này không quang hoạt.

2. Alkaloid thiên nhiên vindoline ($C_{25}H_{34}N_2O_6$) có hoạt tính chống ung thư. Vindoline được tổng hợp theo sơ đồ sau:

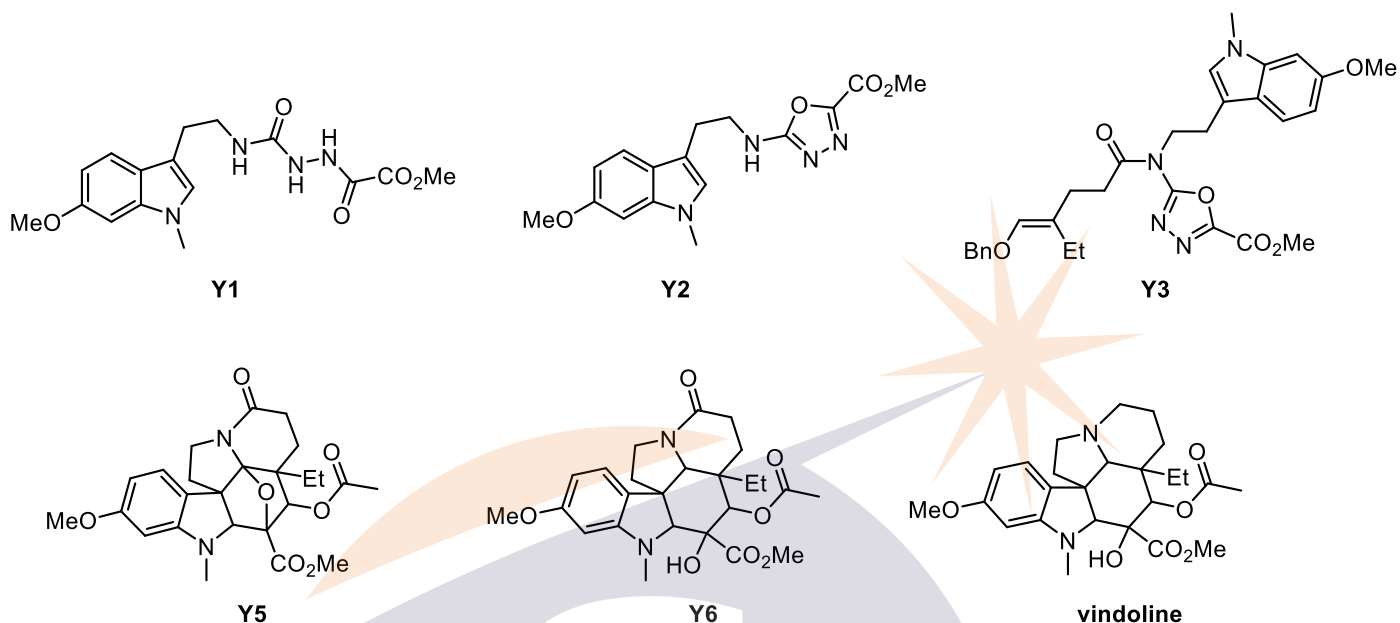


a) Vẽ công thức cấu tạo của các chất **Y1**, **Y2**, **Y3**, **Y5**, **Y6** và **vindoline**. *Biết:* phản ứng chuyển **Y1** thành **Y2** là quá trình đóng vòng 5 cạnh chứa oxygen và nitrogen; **Y6** và **vindoline** chứa nhóm chức alcohol bậc 3 bền.

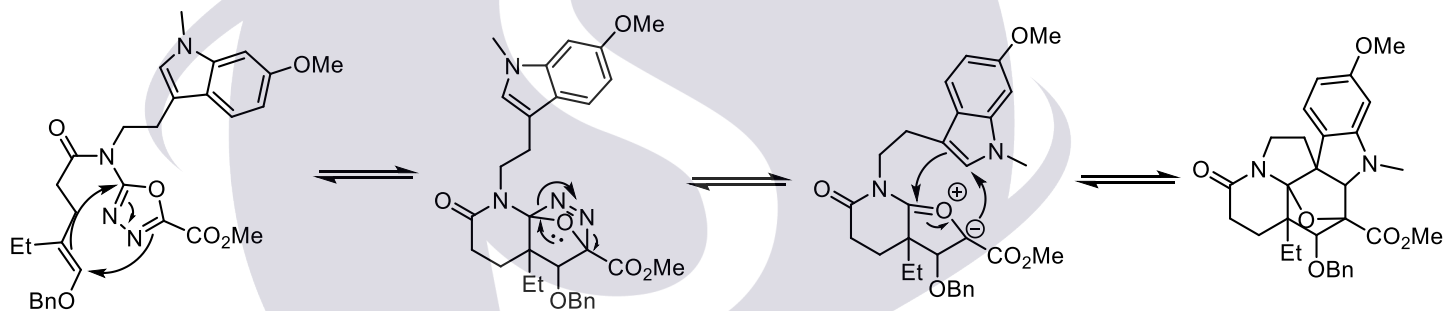
b) Vẽ cơ chế đề xuất cho phản ứng chuyển **Y3** thành **Y4**. *Biết:* phản ứng đi qua giai đoạn [4+2], sau đó hình thành trung gian 1,3-lưỡng cực do tách loại N_2 .

2.

a.

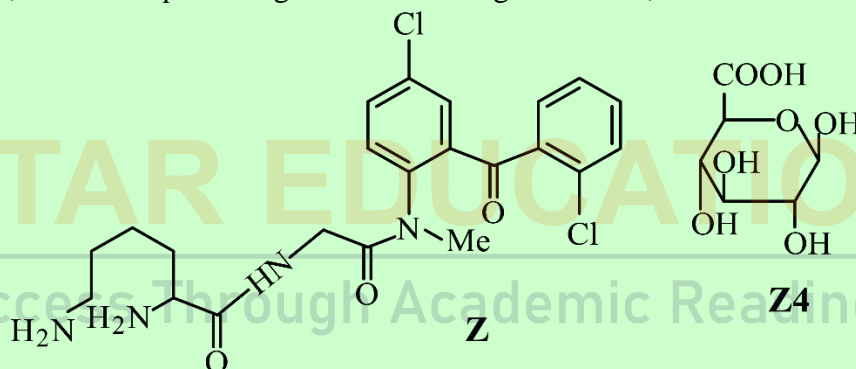


b.

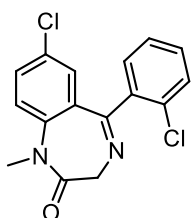


3. Một số tiền chất thuốc vượt qua các enzyme phân hủy thuốc trong hệ tiêu hóa và tuần hoàn để đến tế bào đích. Tại đó, chúng chuyển hóa thành thuốc hoạt động. Sau khi thực hiện các chức năng, hoạt chất thuốc được chuyển hóa và đào thải ra khỏi cơ thể.

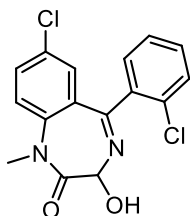
Z là tiền chất thuốc qua đường uống, **Z** bị thủy phân chọn lọc, sau đó đóng vòng tạo thành **Z1** ($C_{16}H_{12}Cl_2N_2O$, có hoạt tính an thần). **Z1** bị oxi hóa ở liên kết C-H tại carbon α của nhóm carbonyl, tạo thành **Z2** ($C_{16}H_{12}Cl_2N_2O_2$, chứa nhóm $-OH$). **Z4** tạo liên kết β -glycoside với **Z2** thành **Z3**. **Z3** được đào thải qua đường bài tiết. Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **Z1** đến **Z3**.



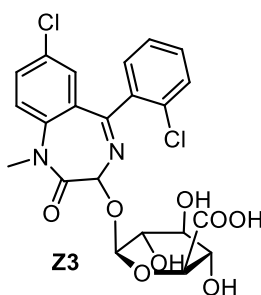
3.



Z1



Z2



Z3

Câu VI. (4,0 điểm)

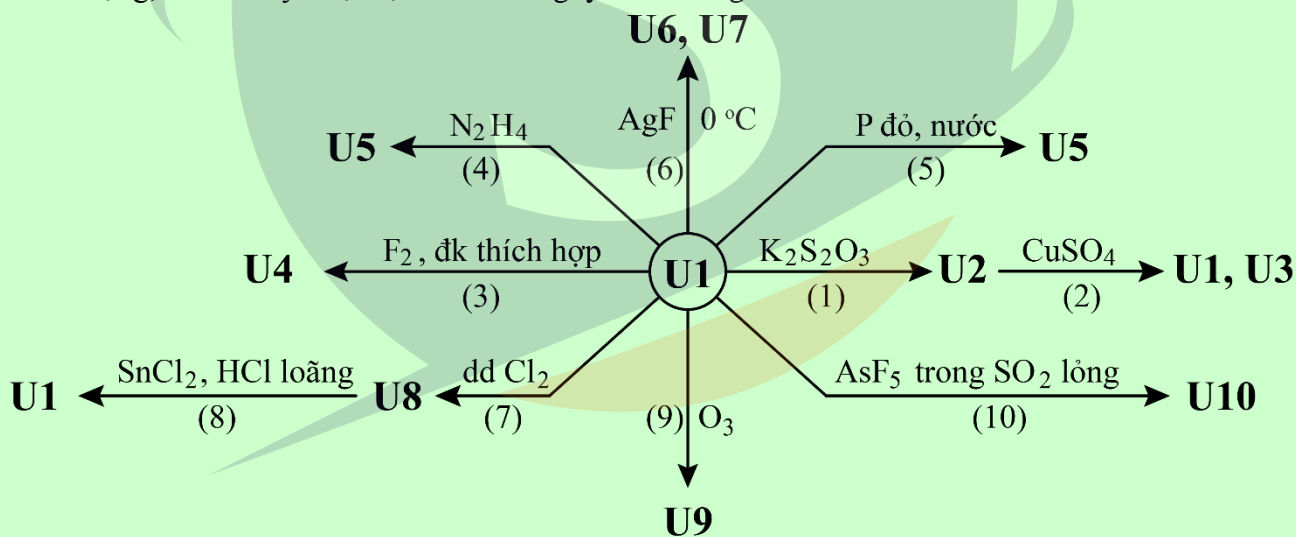
1. a) Dựa vào thuyết orbital phân tử:

i) Viết cấu hình electron, tính bậc liên kết của I_2 và ion I_2^+ (coi giản đồ orbital phân tử của I_2 và ion I_2^+ tương tự giản đồ của F_2). So sánh độ dài liên kết I-I trong I_2 và ion I_2^+ .

ii) Giải thích tại sao ion I_2^+ có thể dimer hóa tạo thành ion I_4^{2+} và ion I_4^{2+} có 2 loại độ dài liên kết I-I khác nhau.

b) Cho sơ đồ bên dưới:

Biết: U1 đến U10 đều chứa nguyên tố halogen U; U1 là đơn chất ở thể rắn trong điều kiện thường và làm đổi màu hồ tinh bột; U4 có dạng hình chữ T (theo thuyết VSEPR); U7 có màu vàng, ít tan trong nước; U9 chứa 22,10% oxygen về khối lượng; U10 chỉ chứa một cation chiếm 57,33% về khối lượng, cation này được tạo nên từ 4 nguyên tử halogen U.



i) Xác định công thức hóa học của các chất từ U1 đến U10.

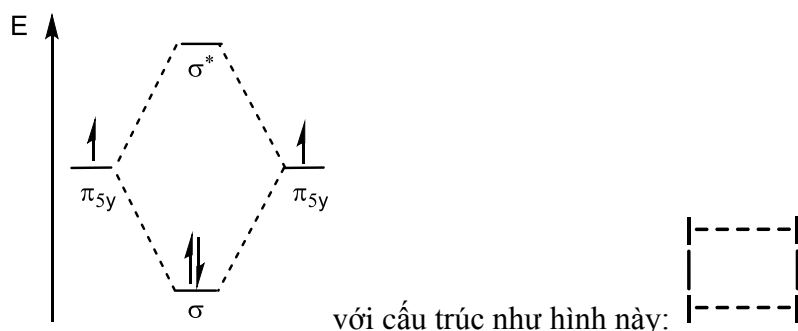
ii) Viết các phương trình phản ứng từ (1) đến (10) và cho biết vai trò của U1 trong từng phản ứng (4), (5), (6), (7), (9), (10).

1. a) i) Cấu hình electron của I_2 : $\sigma_{5s}^2 \sigma_{5s}^*^2 \sigma_{5z}^2 \pi_{5x}^2 \pi_{5y}^2 \pi_{5x}^*^2 \pi_{5y}^*^2 \rightarrow$ bậc liên kết = 1

Cấu hình electron của I_2^+ : $\sigma_{5s}^2 \sigma_{5s}^*^2 \sigma_{5z}^2 \pi_{5x}^2 \pi_{5y}^2 \pi_{5x}^*^2 \pi_{5y}^*^1 \rightarrow$ bậc liên kết = 3/2

Vì bậc liên kết của I_2^+ lớn hơn của I_2 do đó độ dài liên kết I-I trong I_2^+ sẽ ngắn hơn.

ii) Do bản thân mỗi phân tử I_2^+ còn 1 electron chưa liên kết, do đó 2 electron này có thể kết hợp với nhau hình thành nên orbital liên kết.



Ion I_4^{2+} sẽ có 2 loại liên kết là liên kết I-I có bậc liên kết là 1 và liên kết I---I giữa 2 phân tử I_2^+ có bậc liên kết là 0,5 do liên kết σ chia sẻ trên 2 nguyên tử I, do đó trong ion I_4^{2+} có 2 loại độ dài liên kết I-I khác nhau.

- b) U1:** I_2 **U2:** KI **U3:** CuI **U4:** IF_3 **U5:** HI
U6: IF **U7:** AgI **U8:** HIO₃ **U9:** I_4O_9 **U10:**
 $I_4^{2+}[AsF_6^-]_2$

- ii) (1) $I_2 + 2K_2S_2O_3 \rightarrow 2KI + K_2S_4O_6$
 (2) $4KI + 2CuSO_4 \rightarrow 2CuI + I_2 + 2K_2SO_4$
 (3) $I_2 + 3F_2 \rightarrow 2IF_3$
 (4) $2I_2 + N_2H_4 \rightarrow N_2 + 4HI$
 (5) $5I_2 + 2P + 8H_2O \rightarrow 10HI + 2H_3PO_3$
 (6) $I_2 + AgF \rightarrow AgI + IF$
 (7) $I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O \rightarrow 10HCl + 2HIO_3$
 (8) $2HIO_3 + 5SnCl_2 + 10HCl \rightarrow I_2 + 5SnCl_4 + 6H_2O$
 (9) $2I_2 + 3O_3 \rightarrow I_4O_9$
 (10) $2I_2 + 3AsF_5 \rightarrow I_4[AsF_6]_2 + AsF_3$

Trong phản ứng (4), (5), I_2 đóng vai trò là chất oxy hóa

Trong phản ứng (6), I_2 tự oxy hóa khử

Trong phản ứng (7), (9), (10), I_2 đóng vai trò là chất khử

2. Dung dịch Fe^{2+} để trong không khí có thể bị oxy hóa thành Fe^{3+} bởi oxygen hòa tan.

a) Dung dịch A chứa Fe^{2+} 0,010M và H^+ 0,50M. Bằng tính toán hãy đánh giá khả năng oxy hóa Fe^{2+} trong dung dịch A khi để cân bằng với không khí. Coi sự oxy hóa là hoàn toàn khi nồng độ cân bằng của Fe^{2+} nhỏ hơn $10^{-6}M$.

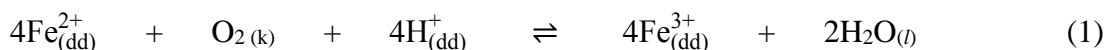
Cho: Ở 298 K, $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 = 0,771 V$; $E_{O_2, H^+/H_2O}^0 = 1,229 V$; $2,303RT/F = 0,0592$; $O_{2(k)} \rightleftharpoons O_{2(dd)}$ $K = 10^{-2,92}$; áp suất riêng phần của O_2 trong không khí là 0,208 atm.

b) Dung dịch A sau một thời gian để trong không khí được dùng làm thí nghiệm. Sục dòng khí N_2 để đuổi hết khí O_2 trong dung dịch A. Thấy rằng, khi thêm từ từ đến 0,50 mL dung dịch chứa SCN^- 0,01 M vào 10,00 mL dung dịch A thì dung dịch chuyển thành màu hồng của phức $FeSCN^{2+}$. Tính % Fe^{2+} trong dung dịch A đã bị oxy hóa thành Fe^{3+} ở thời điểm lấy làm thí nghiệm.

Cho: $[FeSCN^{2+}] \geq 9.10^{-6}M$ thì quan sát thấy màu hồng; $FeSCN^{2+}$ có $lg\beta = 3,03$; HSCN có $pK_a = 0,89$. Giả thiết các thành phần khác và các quá trình khác là không ảnh hưởng đến hệ.

2. a)

Phản ứng oxy hóa Fe^{2+} trong dung dịch (môi trường acid) với $O_{2(k)}$ xảy ra như sau:



Hằng số cân bằng của phản ứng (1) được tính như sau:

$$K_1 = 10^{\frac{n\Delta E_1^0}{0,0592}} = 10^{\frac{4 \cdot (E_{\text{O}_2, 4\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^0 - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0)}{0,0592}} = 10^{\frac{4 \cdot (1,229 - 0,771)}{0,0592}} = 8,83 \cdot 10^{30}$$

Cân bằng hòa tan giữa $\text{O}_{2(\text{k})}$ và $\text{O}_{2(\text{dd})}$:



Do không khí là một hệ rất lớn, nên ta xem như áp suất riêng phần của O_2 trong không khí là không đổi. Ta có:

$$K_2 = \frac{[\text{O}_2]}{P_{\text{O}_2}} = \frac{[\text{O}_2]}{0,208} = 10^{-2,92} \Rightarrow [\text{O}_2] = 10^{-2,92} \cdot 0,208 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

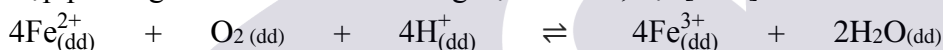
Lấy phương trình (1) – (2), ta được cân bằng oxide Fe^{2+} với O_2 hòa tan, trong môi trường acid:



Ta có:

$$K_3 = K_1 \cdot K_2^{-1} = 8,83 \cdot 10^{30} \cdot 10^{2,92} = 7,344 \cdot 10^{33}$$

Lập phương trình tính K_1 theo nồng độ các chất, đặt $[\text{Fe}^{2+}] = 4x$:



Ban đầu (M): 0,01

0,50

Phản ứng (M): 0,01 - 4x

0,01 - 4x

0,01 - 4x

Cân bằng (M): 4x

0,49 + 4x

0,01 - 4x

$$K_3 = 7,344 \cdot 10^{33} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]^4}{[\text{Fe}^{2+}]^4 \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{H}^+]^4} = \frac{(0,01 - 4x)^4}{(4x)^4 \cdot 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot (0,49 + 4x)^4}$$

Giải phương trình trên, tìm x, ta được: $x = 1,386 \cdot 10^{-10}$

Vậy nồng độ Fe^{2+} tại cân bằng là: $[\text{Fe}^{2+}] = 4x = 4 \cdot 1,386 \cdot 10^{-10} \text{ M} = 5,544 \cdot 10^{-10} \text{ M} \ll 10^{-6} \text{ M}$

Vậy có thể kết luận khi để dung dịch A cân bằng với không khí thì Fe^{2+} bị oxide hóa hoàn toàn.

b) Chấp nhận rằng chỉ có phản ứng oxide hóa Fe^{2+} trong dung dịch có động học chậm và không đạt cân bằng. Các phản ứng khác đều đạt đến cân bằng sau khi hoàn thành thí nghiệm.

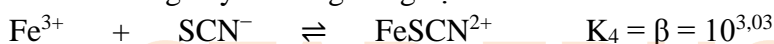
Sau khi trộn:

$$C_{\text{SCN}^-} = \frac{0,5 \text{ mL} \cdot 0,01 \text{ M}}{(10 + 0,5) \text{ mL}} = 4,762 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{10 \text{ mL} \cdot 0,01 \text{ M}}{(10 + 0,5) \text{ mL}} = 9,524 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$C_{\text{H}^+} = \frac{0,5 \text{ mL} \cdot 0,5 \text{ M}}{(10 + 0,5) \text{ mL}} = 0,0238 \text{ M}$$

Các cân bằng xảy ra trong dung dịch:



Vì $C_{\text{H}^+} > C_{\text{Fe}^{2+}} > C_{\text{SCN}^-}$ và $K_4 > K_5$ nên chấp nhận H^+ phản ứng không đáng kể, tức $[\text{H}^+] = h = C_{\text{H}^+}$

Bảo toàn nồng độ gốc (SCN), ta có:

$$C_{\text{SCN}^-} = 4,762 \cdot 10^{-4} \text{ M} = [\text{SCN}^-] + [\text{HSCN}] + [\text{FeSCN}^{2+}]$$

$$\Rightarrow 4,762 \cdot 10^{-4} \text{ M} = [\text{SCN}^-] \cdot \left(1 + \frac{h}{\text{K}_a} + \beta \cdot [\text{Fe}^{3+}] \right)$$

$$\Rightarrow [\text{SCN}^-] = \frac{4,762 \cdot 10^{-4}}{\left(1 + \frac{h}{\text{K}_a} + \beta \cdot [\text{Fe}^{3+}] \right)}$$

Khi thấy màu hồng, ta có: $[\text{FeSCN}^{2+}] \geq 9 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

$$\Rightarrow \beta \cdot [\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{SCN}^-] \geq 9 \cdot 10^{-6}$$

$$\Rightarrow \beta \cdot [\text{Fe}^{3+}] \cdot \frac{4,762 \cdot 10^{-4}}{\left(1 + \frac{h}{K_a} + \beta \cdot [\text{Fe}^{3+}]\right)} \geq 9 \cdot 10^{-6}$$

$$\Rightarrow 10^{3,03} \cdot 4,762 \cdot 10^{-4} \cdot [\text{Fe}^{3+}] \geq 9 \cdot 10^{-6} \cdot \left(1 + \frac{0,0238}{10^{-0,89}} + 10^{3,03} \cdot [\text{Fe}^{3+}]\right)$$

$$\Rightarrow 0,5103[\text{Fe}^{3+}] \geq 1,0663 \cdot 10^{-5} + 9,6437 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{Fe}^{3+}]$$

$$\Rightarrow [\text{Fe}^{3+}] \geq 2,13 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Bảo toàn nồng độ nguyên tố Fe:

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = 9,524 \cdot 10^{-3} \text{ M} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}] + [\text{FeSCN}^{2+}]$$

$$\Rightarrow 9,524 \cdot 10^{-3} \text{ M} \geq [\text{Fe}^{2+}] + 2,13 \cdot 10^{-5} + 9 \cdot 10^{-6}$$

$$\Rightarrow [\text{Fe}^{2+}] \leq 9,4937 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Vậy phần trăm Fe^{2+} đã bị oxide hóa thành Fe^{3+} (và dẫn xuất của chúng) là:

$$\% \text{Fe}^{2+} \text{ đã bị oxide hóa} = \frac{C_{\text{Fe}^{2+}} - [\text{Fe}^{2+}]}{C_{\text{Fe}^{2+}}} \cdot 100\% \geq \frac{9,524 \cdot 10^{-3} - 9,4937 \cdot 10^{-3}}{9,524 \cdot 10^{-3}} \cdot 100\% = 0,318\%$$

Vậy tại thời điểm sử dụng dung dịch A làm thí nghiệm, có ít nhất 0,318% lượng Fe^{2+} đã bị oxide hóa.

~~ HẾT ~~

STAR EDUCATION

Success Through Academic Readiness