

Môn: **HOÁ HỌC**

Thời gian: **180** phút (*không kể thời gian giao đề*)

Ngày thi thứ nhất: **11/01/2011**

Đề thi có 02 trang, gồm 06 câu

**Câu 1. (3,5 điểm)**

1. Clo, brom, iot có thể kết hợp với flo tạo thành các hợp chất dạng  $XF_m$ . Thực nghiệm cho thấy rằng m có 3 giá trị khác nhau nếu X là Cl hoặc Br, m có 4 giá trị khác nhau nếu X là I.

a) Hãy viết công thức các hợp chất dạng  $XF_m$  của mỗi nguyên tố Cl, Br, I.

b) Dựa vào cấu tạo nguyên tử và độ âm điện của các nguyên tố, hãy giải thích sự hình thành các hợp chất trên.

*Cho:* Độ âm điện của F là 4,0; Cl là 3,2; Br là 3,0; I là 2,7.

2.  $^{32}\text{P}$  phân rã  $\beta^-$  với chu kì bán huỷ 14,28 ngày, được điều chế bằng phản ứng giữa neutron với hạt nhân  $^{32}\text{S}$ .

a) Viết các phương trình phản ứng hạt nhân để điều chế  $^{32}\text{P}$  và biểu diễn sự phân rã phóng xạ của  $^{32}\text{P}$ .

b) Có hai mẫu phóng xạ  $^{32}\text{P}$  được kí hiệu là mẫu I và mẫu II. Mẫu I có hoạt độ phóng xạ 20 mCi được lưu giữ trong bình đặt tại buồng làm mát có nhiệt độ 10 °C. Mẫu II có hoạt độ phóng xạ 2  $\mu\text{Ci}$  bắt đầu được lưu giữ cùng thời điểm với mẫu I nhưng ở nhiệt độ 20 °C. Khi hoạt độ phóng xạ của mẫu II chỉ còn  $5 \cdot 10^{-1} \mu\text{Ci}$  thì lượng lưu huỳnh xuất hiện trong bình chứa mẫu I là bao nhiêu gam? Trước khi lưu giữ, trong bình không có lưu huỳnh.

*Cho:* 1 Ci =  $3,7 \cdot 10^{10}$  Bq (1Bq = 1 phân rã/giây); số Avogadro  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ; hoạt độ phóng xạ  $A = \lambda \cdot N$  ( $\lambda$  là hằng số tốc độ phân rã, N là số hạt nhân phóng xạ ở thời điểm t).

**Câu 2. (3,5 điểm)**

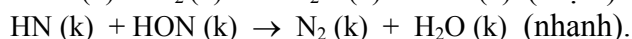
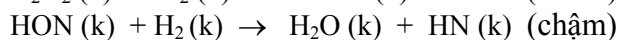
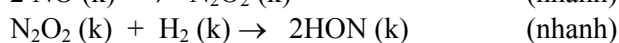
Một phản ứng pha khí xảy ra theo phương trình:  $X(k) \rightarrow Y(k)$  (1). Khi nồng độ đầu  $[X]_0 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$  thì tốc độ đầu của phản ứng  $v_0$  (ở 25 °C) là  $4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{phút}^{-1}$ ; định luật tốc độ của phản ứng có dạng:  $v = k \cdot [X]$  (2), trong đó k là hằng số tốc độ của phản ứng.

1. Tìm biểu thức liên hệ lgv (logarit của tốc độ phản ứng) với thời gian phản ứng t và tính các hệ số trong biểu thức này cho trường hợp của phản ứng (1).

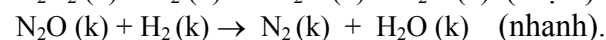
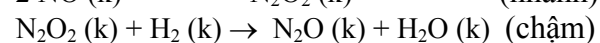
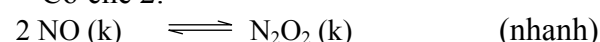
2. Tính thời gian phản ứng một nửa trong các điều kiện nói trên.

3. Phản ứng  $2\text{NO} (k) + 2\text{H}_2 (k) \rightarrow \text{N}_2 (k) + 2\text{H}_2\text{O} (k)$  tuân theo quy luật động học thực nghiệm:  $v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$ . Hai cơ chế được đề xuất cho phản ứng này:

Cơ chế 1:



Cơ chế 2:



Cơ chế nào phù hợp với quy luật động học thực nghiệm? Tại sao?

**Câu 3. (3,5 điểm)**

Cho hằng số khí  $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . Ở áp suất tiêu chuẩn  $P_0 = 1,000 \text{ bar} = 1,000 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ , nhiệt độ 298 K, ta có các dữ kiện nhiệt động học:

Khí	$\text{H}_2$	$\text{N}_2$	$\text{NH}_3$
Biến thiên entanpi hình thành $\Delta H_f^0 (\text{kJ.mol}^{-1})$	0	0	- 45,9
Entropi $S^0 (\text{J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	130,7	191,6	192,8

Liên kết	$\text{N} \equiv \text{N}$	$\text{N} = \text{N}$	$\text{N} - \text{N}$	$\text{H} - \text{H}$
Biến thiên entanpi phân li liên kết $\Delta H_b^0 (\text{kJ.mol}^{-1})$	945	466	159	436

1. Tính biến thiên entanpi, biến thiên entropi, biến thiên năng lượng tự do Gibbs và hằng số cân bằng K của phản ứng tổng hợp amoniac từ nitơ và hiđro ở điều kiện nhiệt độ và áp suất trên.
2. Trong thực tế sản xuất, phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện ở nhiệt độ cao.
  - a) Chấp nhận gần đúng việc bỏ qua sự phụ thuộc nhiệt độ của  $\Delta H$  và  $\Delta S$ , hãy tính hằng số cân bằng K của phản ứng ở  $T = 773 \text{ K}$ .
  - b) Nhận xét về hướng ưu tiên của phản ứng ở  $298 \text{ K}$  và  $773 \text{ K}$ . Giải thích tại sao lại tiến hành tổng hợp  $\text{NH}_3$  ở nhiệt độ cao. Để tăng hiệu suất tổng hợp amoniac trong công nghiệp, có thể đưa ra biện pháp gì? Giải thích.
3. Tính biến thiên entanpi phân li liên kết  $\Delta H_b^0$  của một liên kết N-H trong phân tử amoniac.
4. Tính biến thiên entanpi hình thành tiêu chuẩn  $\Delta H_f^0$  của gốc  $\cdot\text{NH}_2$ . Cho  $\Delta H_b^0(\text{H-NH}_2) = 380 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Câu 4. (3,0 điểm)**

Trong môi trường axit,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  bị  $\text{KMnO}_4$  oxi hoá thành  $\text{CO}_2$ . Trộn 50,00 mL dung dịch  $\text{KMnO}_4$  0,0080 M với 25,00 mL  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  0,20 M và 25,00 mL dung dịch  $\text{HClO}_4$  0,80 M được dung dịch A.

1. Viết phương trình phản ứng xảy ra. Tính hằng số cân bằng của phản ứng và xác định thành phần của dung dịch A.
2. Trộn 10,00 mL dung dịch A với 10,00 mL dung dịch B gồm  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  0,020 M và  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  0,10 M. Có kết tủa nào tách ra?

Chấp nhận sự cộng kết là không đáng kể; thể tích dung dịch tạo thành khi pha trộn bằng tổng thể tích của các dung dịch thành phần.

Cho:  $E^0_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ V}$ ;  $E^0_{\text{CO}_2/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = -0,49 \text{ V}$ ; ở  $25^\circ\text{C}$ :  $2,303 \frac{RT}{F} = 0,0592$ ;

$\text{pK}_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1,25$ ;  $\text{pK}_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 4,27$ ;  $\text{pK}_{a1}(\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2) = 6,35$ ;  $\text{pK}_{a2}(\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2) = 10,33$ ;

$\text{pK}_s(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 8,75$ ;  $\text{pK}_s(\text{CaCO}_3) = 8,35$ ;  $\text{pK}_s(\text{BaC}_2\text{O}_4) = 6,80$ ;  $\text{pK}_s(\text{BaCO}_3) = 8,30$ ;

( $\text{pK}_s = -\lg K_s$ , với  $K_s$  là tích số tan;  $\text{pK}_a = -\lg K_a$ , với  $K_a$  là hằng số phân li axit).

Độ tan của  $\text{CO}_2$  trong nước ở  $25^\circ\text{C}$  là  $L_{\text{CO}_2} = 0,030 \text{ M}$ .

**Câu 5. (3,0 điểm)**

1. Cho:  $E^0_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ V}$ ;  $E^0_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{MnO}_2} = 2,26 \text{ V}$ ;  $E^0_{\text{MnO}_2, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} = 1,23 \text{ V}$ .

a) Tính  $E^0_{\text{MnO}_4^-, \text{H}_2\text{O}/\text{MnO}_2}$  và  $E^0_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{MnO}_2}$ .

b) Nhận xét về khả năng oxi hóa của  $\text{MnO}_4^-$  trong môi trường axit, trung tính và bazơ. Giải thích.

2. Viết phương trình ion của các phản ứng để minh họa khả năng oxi hóa của ion pemanganat phụ thuộc vào pH của môi trường.

**Câu 6. (3,5 điểm)**

Để xác định hàm lượng của crom và sắt trong một mẫu gồm  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  và  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , người ta đun nóng chảy 1,98 gam mẫu với  $\text{Na}_2\text{O}_2$  để oxi hóa  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  thành  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Cho khối đã nung chảy vào nước, đun sôi để phân huỷ hết  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Thêm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  loãng đến dư vào hỗn hợp thu được và pha thành 100,00 mL, được dung dịch A có màu vàng da cam. Cho dung dịch KI (dư) vào 10,00 mL dung dịch A, lượng  $\text{I}_3^-$  (sản phẩm của phản ứng giữa  $\text{I}^-$  và  $\text{I}_2$ ) giải phóng ra phản ứng hết với 10,50 mL dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,40 M. Nếu cho dung dịch NaF (dư) vào 10,00 mL dung dịch A rồi nhỏ tiếp dung dịch KI đến dư thì lượng  $\text{I}_3^-$  giải phóng ra chỉ phản ứng hết với 7,50 mL dung dịch  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,40 M.

1. Viết các phương trình phản ứng xảy ra.
2. Giải thích vai trò của dung dịch NaF.
3. Tính thành phần % khối lượng của crom và sắt trong mẫu ban đầu. Cho: Fe = 56; Cr = 52.

-----HẾT-----

\* Thí sinh không được sử dụng tài liệu.

\* Giám thị không giải thích gì thêm.

ĐÁP ÁN ĐỀ THI CHÍNH THỨC

Môn: HOÁ HỌC

Ngày thi thứ nhất: 11/01/2011

(Gồm 06 trang)

<b>Câu 1</b>	
<b>1</b> (2,0 điểm)	<p>a) Công thức các hợp chất <math>XF_m</math>: X là Cl có ClF; ClF<sub>3</sub>; ClF<sub>5</sub> (a); X là Br có BrF; BrF<sub>3</sub>; BrF<sub>5</sub> (b); X là I có IF; IF<sub>3</sub>; IF<sub>5</sub>; IF<sub>7</sub> (c).</p> <p>b) Các hợp chất trên đều có liên kết cộng hóa trị, mỗi liên kết được tạo thành do 2 electron có spin đối song song của 2 nguyên tử góp chung. * F (Z = 9; n = 2) có 4 AO hóa trị, vì vậy cấu hình chỉ có 1 electron độc thân:  <math display="block">\uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow \uparrow</math>  * Cl (Z = 17; n = 3), Br (Z = 35; 9n = 4), I (Z = 53; n = 5) giống nhau đều có 9 AO hóa trị, có thể có:          1 electron độc thân: <math>\uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow \uparrow \quad \square \square \square \square</math>          hoặc 3 electron độc thân: <math>\uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \quad \uparrow \square \square \square</math>          5 electron độc thân: <math>\uparrow\downarrow \quad \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \quad \uparrow \uparrow \square \square</math>          7 electron độc thân: <math>\uparrow \quad \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \quad \uparrow \uparrow \uparrow \square</math></p> <p>- Hợp chất ClF<sub>7</sub> không tồn tại vì thể tích nguyên tử clo rất nhỏ, lực đẩy của các vỏ nguyên tử flo sẽ phá vỡ liên kết trong phân tử. Hợp chất BrF<sub>7</sub> tương tự hợp chất ClF<sub>7</sub> (hợp chất BrF<sub>7</sub> hiện nay chưa điều chế được).</p> <p>- Hợp chất IF<sub>7</sub> tồn tại vì thể tích nguyên tử iot rất lớn so với thể tích nguyên tử flo, lực đẩy của các vỏ nguyên tử flo không phá vỡ được các liên kết trong phân tử.</p>
<b>2</b> (1,5 điểm)	<p>a) Phương trình phản ứng hạt nhân điều chế <sup>32</sup>P:  <math display="block">{}_{16}^{32}\text{S} + {}_0^1\text{n} \rightarrow {}_{15}^{32}\text{P} + {}_1^1\text{p}</math>         và phân rã phóng xạ của <sup>32</sup>P:  <math display="block">{}_{15}^{32}\text{P} \rightarrow {}_{16}^{32}\text{S} + \beta^-</math></p> <p>b) <math>\frac{A}{A_0} = \frac{5.10^{-1}\mu\text{Ci}}{2\mu\text{Ci}} = \frac{1}{4} = \left(\frac{1}{2}\right)^{t/t_{1/2}} \rightarrow t/t_{1/2} = 2 \rightarrow t = 2.t_{1/2}</math>. Vậy thời gian đã lưu giữ là 2 chu kỳ bán huỷ.          Tốc độ phân rã phóng xạ không phụ thuộc vào nồng độ đầu và nhiệt độ, nên sau thời gian đó lượng <sup>32</sup>P của mẫu I cũng chỉ còn lại 1/4 so với lúc đầu → độ giảm hoạt độ phóng xạ trong mẫu I là: <math>\frac{3}{4}20 \text{ mCi} = 15 \text{ mCi} = 15.10^{-3}.3,7.10^{10} \text{ Bq} = 15,3.7.10^7 \text{ Bq}</math>.</p>
	<p>Số hạt nhân đã biến đổi phóng xạ là:  <math display="block">N = \frac{A}{\lambda} = \frac{A.t_{1/2}}{\ln 2} = \frac{15,3.7.10^7.14,28.24.3600}{0,693} = 9,9.10^{14} \text{ nguyên tử}</math></p> <p>Khối lượng <sup>32</sup>P đã phân rã là: <math>m_{32\text{P}} = \frac{32.9,9.10^{14}}{6,02.10^{23}} = 5,3.10^{-8} \text{ (g)} = 5,3.10^{-2} \text{ (}\mu\text{g)}</math></p> <p>Khi bỏ qua sự hụt khối của phân rã phóng xạ, khối lượng <sup>32</sup>S tạo thành đúng bằng khối lượng <sup>32</sup>P đã phân rã: <math>m(^{32}\text{S}) = 5,3.10^{-2} \mu\text{g}</math>.</p>

Câu 2	
<p><b>1</b> (1,0 điểm)</p>	<p>Phản ứng là bậc 1 nên: <math>[X] = [X]_0 \cdot e^{-kt}</math> (1) <math>\rightarrow v = k[X] = k \cdot [X]_0 \cdot e^{-kt}</math>  <math>\rightarrow \ln v = \ln(k[X]_0) - kt</math> (2) Hay: <math>\ln v = \ln v_0 - kt</math> (3) (<math>v_0</math> là tốc độ đầu của phản ứng) <math>\rightarrow \lg v = \lg v_0 - kt/2,303</math>.</p> <p><math>k = \frac{v_0}{[X]_0} = 4 \cdot 10^{-4} / 2 \cdot 10^{-2} = 2 \cdot 10^{-2} (\text{phút}^{-1}) \rightarrow \lg v = -3,4 - 8,7 \cdot 10^{-3} t</math></p> <p>(t: phút; v: mol.L<sup>-1</sup>.phút<sup>-1</sup>).</p> <p>(Những biểu thức trong đó <math>\lg v</math> là hàm của một biến số độc lập t đều coi là đúng).</p>
<p><b>2</b> (0,75 điểm)</p>	<p>Đối với phản ứng bậc 1:</p> $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{2 \cdot 10^{-2} (\text{phút})^{-1}} = 34,7 (\text{phút})$
<p><b>3</b> (1,75 điểm)</p>	<p>Phản ứng <math>2\text{NO} (\text{k}) + 2\text{H}_2 (\text{k}) \rightarrow \text{N}_2 (\text{k}) + 2\text{H}_2\text{O} (\text{k})</math> tuân theo quy luật động học thực nghiệm: <math>v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]</math>.</p> <p>Cơ chế 1:</p> $2\text{NO} (\text{k}) \xrightarrow{k_1} \text{N}_2\text{O}_2 (\text{k}) \quad (\text{nhanh}) \quad (1)$ $\text{N}_2\text{O}_2 (\text{k}) + \text{H}_2 (\text{k}) \xrightarrow{k_2} 2\text{HON} (\text{k}) \quad (\text{nhanh}) \quad (2)$ $\text{HON} (\text{k}) + \text{H}_2 (\text{k}) \xrightarrow{k_3} \text{H}_2\text{O} (\text{k}) + \text{HN} (\text{k}) \quad (\text{chậm}) \quad (3)$ $\text{HN} (\text{k}) + \text{HON} (\text{k}) \xrightarrow{k_4} \text{N}_2 (\text{k}) + \text{H}_2\text{O} (\text{k}) \quad (\text{nhanh}) \quad (4)$ <p>* Chấp nhận gần đúng rằng giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng là giai đoạn chậm nhất.</p> <p>* Trong cơ chế đã cho, giai đoạn <b>3</b> chậm, quyết định tốc độ phản ứng, nên:</p> $v = k_3 \cdot [\text{HON}][\text{H}_2] \quad (5)$ <p>Khi nồng độ các sản phẩm trung gian đạt được trạng thái dừng</p> $\frac{d[\text{N}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} k_1[\text{NO}]^2 - k_2[\text{H}_2][\text{N}_2\text{O}_2] = 0 \quad (6) \rightarrow [\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1[\text{NO}]^2}{2k_2[\text{H}_2]} \quad (7)$ $\frac{d[\text{HON}]}{dt} = 2k_2[\text{H}_2][\text{N}_2\text{O}_2] - k_3 \cdot [\text{HON}][\text{H}_2] - k_4[\text{HON}][\text{HN}] = 0 \quad (8)$ $\frac{d[\text{HN}]}{dt} = k_3 \cdot [\text{HON}][\text{H}_2] - k_4[\text{HON}][\text{HN}] = 0 \quad (9)$ <p>Lấy (8) trừ (9) và biến đổi đơn giản, ta có: <math>[\text{HON}] = \frac{k_2[\text{N}_2\text{O}_2]}{k_3} \quad (10)</math></p> <p>Thay (7) vào (10) rút ra: <math>[\text{HON}] = \frac{k_1[\text{NO}]^2}{2k_3[\text{H}_2]} \quad (11)</math></p> <p>Thay (11) vào (5) thu được: <math>v = \frac{k_1[\text{NO}]^2}{2} = k[\text{NO}]^2</math>. Kết quả này không phù hợp với định luật tốc độ thực nghiệm. Cơ chế 1 là không có khả năng.</p> <p>Cơ chế 2:</p> $2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2 \quad K_{cb} \quad (\text{nhanh}) \quad (12)$ $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{k_5} \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{chậm}) \quad (13)$ $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 \xrightarrow{k_6} \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{nhanh}) \quad (14)$ <p>Tốc độ phản ứng được quyết định bởi (13), nên: <math>v = k_5[\text{N}_2\text{O}_2] \cdot [\text{H}_2] \quad (15)</math></p> <p>Dựa vào cân bằng <math>2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2</math>, rút ra: <math>[\text{N}_2\text{O}_2] = K_{cb} \cdot [\text{NO}]^2 \quad (16)</math></p> <p>Thay (16) vào (15) thu được: <math>v = K_{cb} \cdot k_5[\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2] = k[\text{NO}]^2 \cdot [\text{H}_2]</math>.</p> <p>Kết luận: Cơ chế 2 cho phép rút ra biểu thức của định luật tốc độ thực nghiệm. Cơ chế này là có khả năng.</p>

<b>Câu 3</b>	
<b>1</b> <i>(0,75 điểm)</i>	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 \quad (1)$ <p>Ở 298K, <math>\Delta H_r^0 = -91,8 \text{ kJ.mol}^{-1}</math>; <math>\Delta S_r^0 = -198,1 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}</math>;</p> $\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - 298.\Delta S_r^0 = -32,8 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)};$ $\Delta G_r^0 = -R.T.\ln K \rightarrow \ln K = -\Delta G_r^0 / (R.T) = 13,24 \rightarrow K = 5,62.10^5.$
<b>2</b> <i>(1,5 điểm)</i>	<p>a) Tính hằng số cân bằng K của phản ứng ở T = 773 K:  Ở 773K: <math>\Delta G_r^0(773 \text{ K}) = \Delta H_r^0 - T.\Delta S_r^0 \approx -91,8 + 773.198,1.10^{-3} = 61,3 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}</math>  <math>\rightarrow \ln K = -61,3.10^3 / (8,314.773) = -9,54 \rightarrow K = e^{-9,54} = 7,2.10^{-5}.</math></p> <p>b) Ở 298 K, hằng số cân bằng <math>K \gg 1</math>. Phản ứng (1) diễn ra ưu tiên theo chiều thuận.  Ở 773 K, hằng số cân bằng <math>K \ll 1</math>. Phản ứng (1) diễn ra ưu tiên theo chiều nghịch.  Mặc dù ở nhiệt độ cao (773K), phản ứng (1) diễn ra ưu tiên theo chiều nghịch, nhưng tốc độ phản ứng lớn, còn tốc độ phản ứng ở 298 K quá nhỏ. Để tăng tốc độ phản ứng, làm hệ nhanh đạt đến cân bằng, người ta buộc phải tiến hành phản ứng ở nhiệt độ cao.</p> <p>Để tăng hiệu suất tổng hợp amoniac trong công nghiệp:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Phản ứng (1) giảm số mol khí. Để cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận, tăng hiệu suất tổng hợp amoniac cần thực hiện phản ứng ở áp suất cao.</li> <li>- Hiệu suất tạo thành amoniac là cực đại khi tỉ lệ của khí H<sub>2</sub> và khí N<sub>2</sub> được lấy đúng bằng tỉ lệ các hệ số của chúng ở trong phương trình phản ứng, nghĩa là H<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> là 3 : 1.</li> </ul>
<b>3</b> <i>(0,5 điểm)</i>	<p>Tính biến thiên entanpi phân li liên kết <math>\Delta H_b^0</math> của một liên kết N-H trong phân tử amoniac:</p> $\begin{array}{ll} \text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3 & 2\Delta H_1 = 2.(-45,9) \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (1) \\ \text{N}_2 \rightarrow 2 \text{N}\cdot & \Delta H_2 = 945 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (2) \\ 3\text{H}_2 \rightarrow 6 \text{H}\cdot & 3\Delta H_3 = 3.436 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (3) \end{array}$ <p>Từ (1), (2), (3), ta có: <math>2 \text{N}\cdot + 6 \text{H}\cdot \rightarrow 2\text{NH}_3 \quad 6 \Delta H_{b(\text{N-H})}^0</math></p> $6 \Delta H_{b(\text{N-H})}^0 = -2.45,9 - 945 - 3.436 = -2344,8 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)} \rightarrow \Delta H_{b(\text{N-H})}^0 = 390,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$
<b>4</b> <i>(0,75 điểm)</i>	<p>Tính biến thiên entanpi hình thành tiêu chuẩn <math>\Delta H_f^0</math> của gốc <math>\cdot\text{NH}_2</math>:</p> $\begin{array}{ll} \text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3 & 2\Delta H_1 = 2.(-45,9) \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (1) \\ \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{H}\cdot & \Delta H_3 = 436 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (3) \\ 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\cdot\text{NH}_2 + 2 \text{H}\cdot & 2\Delta H_4 = 2.380 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (4) \end{array}$ <p>Từ (1), (3), (4), có: <math>\text{N}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow 2\cdot\text{NH}_2 \quad 2 \Delta H_{f(\cdot\text{NH}_2)}^0</math></p> $2 \Delta H_{f(\cdot\text{NH}_2)}^0 = -2.45,9 - 436 + 2.380 = 232,2 \text{ (kJ/mol)} \rightarrow \Delta H_{f(\cdot\text{NH}_2)}^0 = 116,1 \text{ kJ/mol}$
<b>Câu 4</b>	
<b>1</b> <i>(1,0 điểm)</i>	<p>Sau khi trộn: <math>C_{\text{MnO}_4^-} = 0,0040 \text{ M}</math>; <math>C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0,050 \text{ M}</math>; <math>C_{\text{H}^+} = 0,20 \text{ M}</math></p> <p>Phản ứng:</p> $\begin{array}{l} 2 \times \left  \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \\ 5 \times \left  \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \right. \\ \hline 2 \text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \quad K = 10^{337,84} \\ \begin{array}{cccccc} 0,0040 & 0,050 & 0,20 & & & \\ - & 0,040 & 0,188 & 0,0040 & 0,020 & \end{array} \end{array}$ <p>TPGH: H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,040 M; H<sup>+</sup> 0,188 M; CO<sub>2</sub> 0,020 M (&lt;L<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,030 M); Mn<sup>2+</sup> 0,0040 M.</p>

2  
(2,0  
điểm)

Trộn dung dịch A và dung dịch B:

$$C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0,020 \text{ M}; C_{\text{H}^+} = 0,094 \text{ M}; C_{\text{CO}_2} = 0,010 \text{ M}; C_{\text{Mn}^{2+}} = 0,0020 \text{ M};$$

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = 0,010 \text{ M}; C_{\text{Ba}^{2+}} = 0,050 \text{ M}.$$

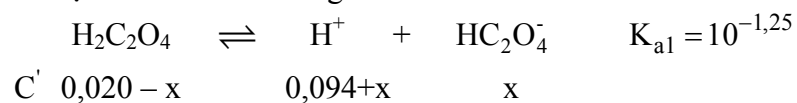
Vì sự phân li của axit cacbonic (hỗn hợp  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ ) không đáng kể trong môi trường axit, do đó có thể coi  $[\text{CO}_2] \approx 0,010 \text{ M}$  và khả năng chỉ xuất hiện kết tủa oxalat (nếu có).

Xét thứ tự kết tủa:

$$\text{- Để có kết tủa CaC}_2\text{O}_4: C'_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(1)} \geq \frac{K_{\text{s(CaC}_2\text{O}_4)}}{C'_{\text{Ca}^{2+}}} = \frac{10^{-8,75}}{0,01} = 10^{-6,75} \text{ M}$$

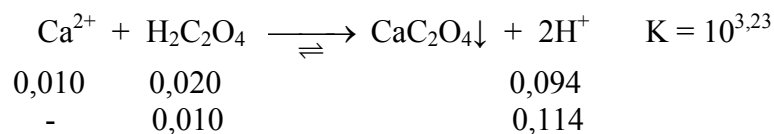
$$\text{- Để có kết tủa BaC}_2\text{O}_4: C'_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(2)} \geq \frac{K_{\text{s(BaC}_2\text{O}_4)}}{C'_{\text{Ba}^{2+}}} = \frac{10^{-6,8}}{0,05} = 10^{-5,5} \text{ M}$$

Vì  $C'_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(1)} < C'_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(2)} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4$  sẽ kết tủa trước. Do  $K_{\text{a1(H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} \gg K_{\text{a2(H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}$  nên nồng độ các cấu tử được tính theo cân bằng:

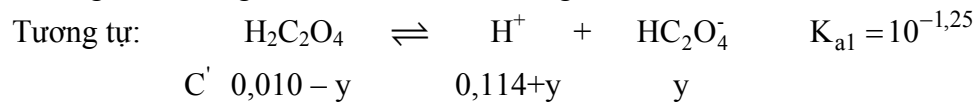


$$\rightarrow C'_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} = x = 7,15 \cdot 10^{-3} \text{ M}; C'_{\text{H}^+} = 0,1012 \text{ M} \rightarrow C'_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = K_{\text{a2}} \frac{C'_{\text{HC}_2\text{O}_4^-}}{C'_{\text{H}^+}} = 10^{-5,42} \text{ M}$$

$C'_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C'_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 0,01 \cdot 10^{-5,42} = 10^{-7,42} > 10^{-8,75} = K_{\text{s(CaC}_2\text{O}_4)} \rightarrow$  có  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  kết tủa theo phản ứng:



Đánh giá khả năng kết tủa  $\text{BaC}_2\text{O}_4$  từ lượng dư  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ :



$$\rightarrow C'_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} = y = 3,24 \cdot 10^{-3} \text{ M}; C'_{\text{H}^+} = 0,117 \text{ M} \rightarrow C'_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 10^{-5,83} \text{ M}$$

$C'_{\text{Ba}^{2+}} \cdot C'_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 0,05 \cdot 10^{-5,83} = 10^{-7,13} < 10^{-6,8} = K_{\text{s(BaC}_2\text{O}_4)} \rightarrow$  không có  $\text{BaC}_2\text{O}_4$  kết tủa.

$$\text{Khi đó } C'_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{K_{\text{s(CaC}_2\text{O}_4)}}{C'_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}} = \frac{10^{-8,75}}{10^{-5,83}} = 10^{-2,92} \text{ (M)}$$

$$\text{Kiểm tra: } C'_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}} \cdot [\text{CO}_2]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{10^{-16,68} \cdot 0,01}{(0,117)^2} = 1,53 \cdot 10^{-17} \text{ (M)}$$

$\rightarrow C'_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C'_{\text{CO}_3^{2-}} < K_{\text{s(CaCO}_3)}; C'_{\text{Ba}^{2+}} \cdot C'_{\text{CO}_3^{2-}} < K_{\text{s(BaCO}_3)} \rightarrow$  không có  $\text{CaCO}_3$  và  $\text{BaCO}_3$  tách ra.

<b>Câu 5</b>	
<b>1</b> (2,25 điểm)	<p>a) Tính <math>E^0_{\text{MnO}_4^-, \text{H}_2\text{O}/\text{MnO}_2}</math> và <math>E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}}</math></p> $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad K_1 = 10^{5.1,51/0,0592}$ $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_2\downarrow + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \quad K_2^{-1} = 10^{-2.1,23/0,0592}$ $\text{MnO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \quad K_3^{-1} = 10^{-2.2,26/0,0592}$ <hr/> $\text{MnO}_4^- + \text{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-} \quad K_4 = 10^{(E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}})/0,0592}$ $K_4 = K_1 \cdot K_2^{-1} \cdot K_3^{-1} \rightarrow E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}} = 5.1,51 - 2.(1,23+2,26) = 0,57 \text{ (V)}$ $\begin{array}{l} \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad K_1 = 10^{5.1,51/0,0592} \\ \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnO}_2\downarrow + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \quad K_2^{-1} = 10^{-2.1,23/0,0592} \\ 4 \times \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+ \quad K_w = 10^{-14} \end{array}$ <hr/> $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_2\downarrow + 4\text{OH}^- \quad K_5 = 10^{(3E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2})/0,0592}$ $K_5 = K_1 \cdot K_2^{-1} \cdot K_w^4 \rightarrow E^0_{\text{MnO}_4^-, \text{H}_2\text{O}/\text{MnO}_2} = \frac{5.1,51 - 2.1,23 - 14.4.0,0592}{3} = 0,59 \text{ (V)}$
	<p>b) <math>E^0_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} &gt; E^0_{\text{MnO}_4^-, \text{H}_2\text{O}/\text{MnO}_2} &gt; E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}} \rightarrow</math> khả năng oxi hóa của <math>\text{MnO}_4^-</math> mạnh nhất trong môi trường axit và yếu nhất trong môi trường bazơ, bởi vì:</p> $E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} = E^0_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0,0592}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$ <p>do đó khi pH tăng, <math>[\text{H}^+]</math> giảm, tính oxi hóa của <math>\text{MnO}_4^-</math> giảm.</p>
<b>2</b> (0,75 điểm)	<p>Các phản ứng minh họa khả năng oxi hóa của ion pemanganat phụ thuộc vào pH của môi trường:</p> $\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $2\text{MnO}_4^- + 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ} 5\text{MnO}_2\downarrow + 4\text{H}^+$ $2\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{MnO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
<b>Câu 6</b>	
<b>1</b> (2,25 điểm)	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ} 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{OH}^- + 6\text{Na}^+ \quad (1)$ $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^\circ} \text{O}_2\uparrow + 4\text{OH}^- + 4\text{Na}^+ \quad (2)$ $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} \quad (3)$ $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \quad (4)$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \quad (5)$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 9\text{I}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{I}_3 + 7\text{H}_2\text{O} \quad (6)$ $2\text{Fe}^{3+} + 3\text{I}^- \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_3 \quad (7)$ $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_3 \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 3\text{I}^- \quad (8)$ $\text{Fe}^{3+} + 3\text{F}^- \rightarrow \text{FeF}_3 \quad (9)$
<b>2</b> (0,25 điểm)	<p>Vai trò của dung dịch NaF: <math>\text{F}^-</math> có mặt trong dung dịch tạo phức bền, không màu với <math>\text{Fe}^{3+}</math>, dùng để che <math>\text{Fe}^{3+}</math>.</p>

<b>3</b> <i>(1,0 điểm)</i>	<p>Đặt số mol của <math>\text{Cr}_2\text{O}_3</math> và <math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math> trong 1,98 gam mẫu lần lượt là <math>n_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = x</math>; <math>n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = y</math></p> <p>Từ (1), (4) và (5) <math>\rightarrow</math> trong 10,00 mL dung dịch A số mol của <math>\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}</math> là <math>n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 0,1x</math>; số mol của <math>\text{Fe}^{3+}</math> là <math>n_{\text{Fe}^{3+}} = 0,2y</math>.</p> <p>Trường hợp NaF không có mặt trong dung dịch A, cả <math>\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}</math> và <math>\text{Fe}^{3+}</math> đều bị khử bởi I<sup>-</sup>. Theo (6) và (7) ta có: <math>n_{\text{I}_3^{(1)}} = 3 n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} + 0,5 n_{\text{Fe}^{3+}} = 3.0,1x + 0,5.0,2y = 0,3x + 0,1y</math></p> <p>Từ (8): <math>n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(1)} = 2 n_{\text{I}_3^{(1)}} \rightarrow 0,40.10,50.10^{-3} = 2.(0,1y + 0,3x)</math> <span style="float: right;">(10)</span></p> <p>Trường hợp NaF có mặt trong dung dịch A, chỉ có <math>\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}</math> bị khử:</p> <p><math>n_{\text{I}_3^{(2)}} = 3 n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = 0,3x \rightarrow 0,40.7,50.10^{-3} = n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(2)} = 2 n_{\text{I}_3^{(2)}} = 0,6x</math> <span style="float: right;">(11)</span></p> <p>Từ (11) và (10) <math>\rightarrow x = 0,005</math> (mol) và <math>y = 0,006</math> (mol).</p> <p><math>n_{\text{Cr}} = 2 n_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 2.0,005 = 0,01</math> (mol) <math>\rightarrow</math> %Cr trong mẫu là: <math>\frac{52.0,01}{1,98}.100 = 26,26\%</math></p> <p><math>n_{\text{Fe}} = 2 n_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 2.0,006 = 0,012</math> (mol) <math>\rightarrow</math> %Fe trong mẫu là: <math>\frac{56.0,012}{1,98}.100 = 33,94\%</math>.</p>
-------------------------------	---

-----HẾT-----