

40th International
Chemistry Olympiad

Bài thi lí thuyết

17 July 2008

Budapest, Hungary

Chỉ dẫn chung

- Ghi tên và số báo danh vào từng trang của bài làm.
- Có 5 giờ làm bài thi. Chỉ bắt đầu làm bài khi có lệnh START của giám thị.
- Chỉ sử dụng bút và máy tính được cấp.
- Phải viết kết quả bài làm vào trong khung tương ứng của mỗi phần bài thi. Mọi kết quả bài làm viết ra ngoài khung dành riêng đó sẽ không được điểm. Nếu thí sinh cần giấy nháp thì sử dụng mặt sau của tờ đề thi.
- Khi cần thiết, phải viết các tính toán có liên quan vào trong khung tương ứng của bài thi. Đối với các vấn đề phức tạp, thí sinh sẽ không được điểm nếu chỉ đưa ra kết quả cuối cùng.
- Khi kết thúc bài thi, thí sinh phải để toàn bộ bài thi của mình vào phong bì được cấp. Không được dán phong bì.
- Phải dừng làm bài khi có lệnh STOP. Nếu kéo dài 3 phút sau hiệu lệnh này thì bài thi của thí sinh sẽ bị hủy bỏ.
- Không rời khỏi chỗ ngồi của mình khi chưa được phép của giám thị.
- Đề thi gồm 26 trang.
- Có thể đề nghị giám thị cho xem bản tiếng Anh chính thức của đề thi này (Theoretical Problems), nhưng chỉ để đối chiếu.

Các hằng số và công thức cần thiết

Số Avogadro:	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Phương trình trạng thái khí lí tưởng:	$pV = nRT$
Hằng số khí:	$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Năng lượng Gixơ (Gibbs):	$G = H - TS$
Hằng số Faraday:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$	
Hằng số Planck:	$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	Phương trình Nernst:	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$
Tốc độ ánh sáng:	$c = 3,000 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Năng lượng photon:	$E = \frac{hc}{\lambda}$
0 °C trong thang Celsius:	273,15 K	Phương trình định luật Lambert-Beer:	$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l$

Trong tính toán hằng số cân bằng, tất cả các nồng độ được quy về một nồng độ chuẩn 1 mol/dm³.
Coi tất cả các khí đều là khí lí tưởng.

Bảng tuần hoàn và khối lượng nguyên tử tương đối

1																	18
1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.84	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 -	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 -	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Họ và tên:

Số báo danh: VN-

Bài 1

6% tổng số điểm

1a	1b	1c	1d	Bài 1
4	2	8	8	22

Một lọ đựng một dung dịch tan trong nước có dán nhãn nhưng bị nhoè. Chỉ có giá trị nồng độ dung dịch là còn đọc được trên nhãn. Đo pH của dung dịch người ta thấy rằng nồng độ ion hiđro trong dung dịch đúng bằng giá trị nồng độ ghi trên nhãn.

- a) Viết công thức của 4 axit mà mỗi dung dịch axit đó có thể là dung dịch axit trong lọ, biết nếu khi pha loãng 10 lần thì pH của dung dịch thay đổi một đơn vị.

--	--	--	--

- b) Dung dịch trong lọ có phải là dung dịch axit sunfuric loãng hay không?

Axit sunfuric có: $pK_{a2} = 1,99$

Có Không

Nếu có thì tính pH (hoặc ước tính giá trị đó) và trình bày cách tính toán.

<p>pH:</p>

Họ và tên:

Số báo danh: VN-

c) Dung dịch trong lọ có phải là dung dịch axit axetic không?

Axit axetic có: $pK_a = 4,76$

Có Không

Nếu có, hãy tính pH của dung dịch (hoặc ước tính giá trị đó) và trình bày cách tính toán.

pH:

Họ và tên:

Số báo danh: VN-

- d) Dung dịch trong lọ có phải là dung dịch EDTA (ethylene diamino tetraacetic acid) không? Có thể dùng sự gần đúng hợp lí.

EDTA: $pK_{a1} = 1,70$; $pK_{a2} = 2,60$; $pK_{a3} = 6,30$; $pK_{a4} = 10,60$

Có Không

Nếu có, hãy tính nồng độ của dung dịch.

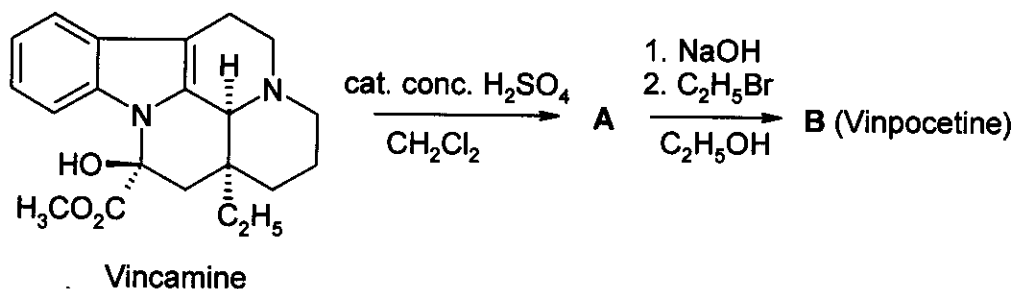
EDTA:

Bài 3

6% tổng số điểm

3a	3b	3c	Bài 3
4	8	2	14

Vinpocetine (Cavinton®, Calan®) là một thuốc bán chạy nhất đã được sản xuất ở Hungary. Nó được điều chế dựa trên một chất đầu có trong thiên nhiên là (+)-vincamine ($C_{21}H_{26}N_2O_3$); chất này được phân tách từ cây dừa cạn (*vinca minor*). Sự chuyển hóa (+)-vincamine thành vinpocetine qua hai bước được miêu tả như sau.



(Cat. Conc. H_2SO_4 : xúc tác H_2SO_4 đậm đặc)

Tất cả các hợp chất (từ A đến F) đều là hợp chất quang hoạt tinh khiết.

- Thành phần nguyên tố của A là: C = 74,97%; H = 7,19%; N = 8,33%; O = 9,55%.
- B còn có 3 đồng phân lập thể khác.

a) Vẽ công thức cấu trúc của chất trung gian A và vinpocetine (B).

A	B
---	---

Nghiên cứu quá trình chuyển hóa một thuốc trong cơ thể là một phần quan trọng trong tư liệu về thuốc này. Có bốn chất chính, mỗi chất đều được tạo thành từ Vinpocetine (B): C và D được tạo thành trong phản ứng thủy phân và hydrat hóa tương ứng; còn E và F là các sản phẩm của phản ứng oxi hóa.

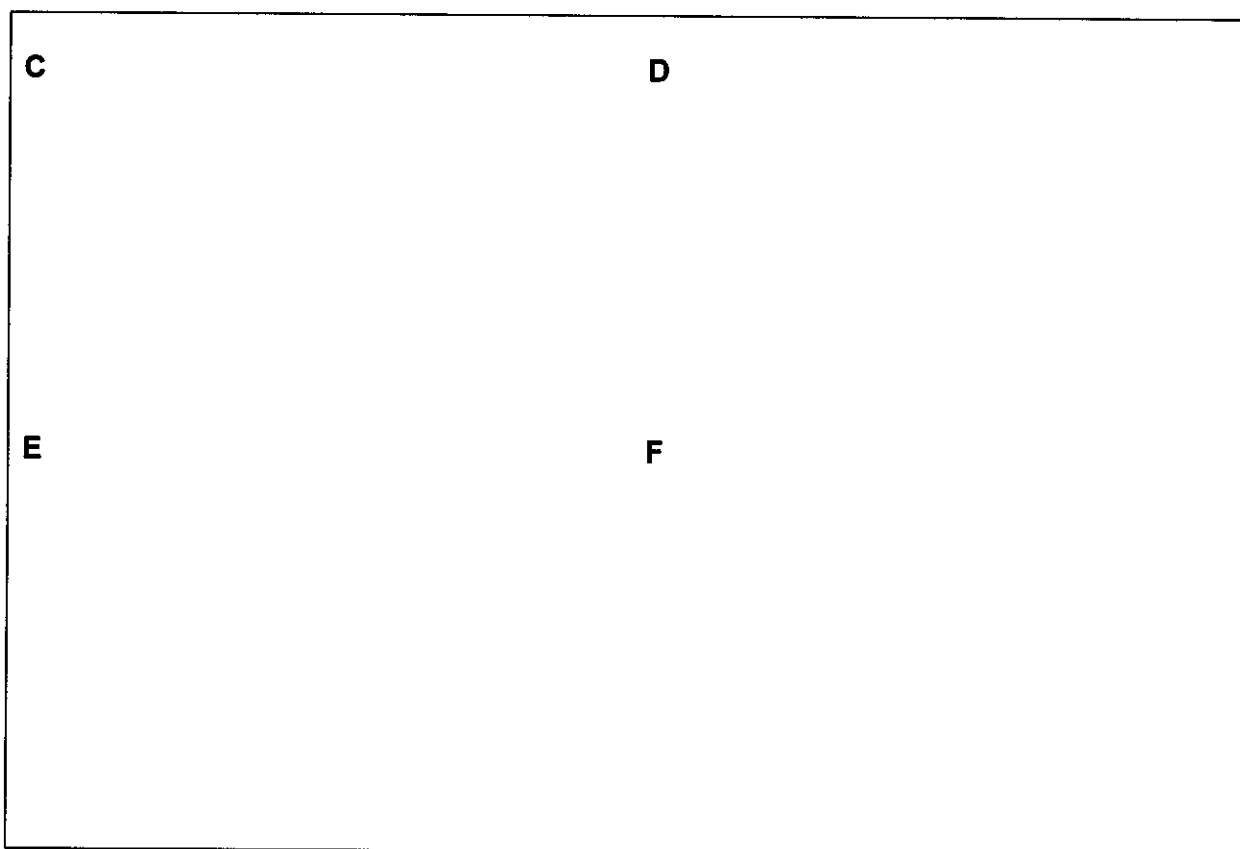
Họ và tên:

Số báo danh: VN-

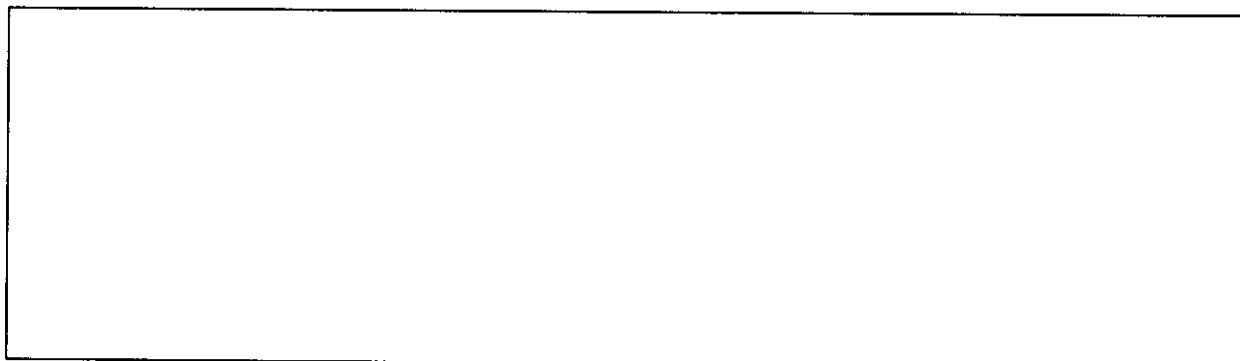
Gợi ý:

- Tính axit của các chất trên giảm theo thứ tự $C \gg E \gg D$. Chất F không có nguyên tử hydro có tính axit.
- Chất C và E đều còn có 3 đồng phân lập thể khác, trong khi đó chất D và F đều còn có 7 đồng phân lập thể khác.
- F là một chất cấu trúc năm vòng lưỡng cực (zwitterion) và có cùng thành phần nguyên tố như E: C = 72,11% ; H = 7,15% ; N = 7,64% ; O = 13,10%.
- Sự tạo thành E từ B tuân theo cơ chế electrophin.
- Sự tạo thành D từ B tuân theo chọn lọc lập thể và chọn lọc vị trí.

b) Vẽ một công thức cấu trúc **có thể có** của mỗi chất C, D, E và F.



c) Vẽ một công thức cộng hưởng của B để làm sáng tỏ sự tạo thành D là chọn lọc vị trí và không tạo ra đồng phân chọn lọc vị trí nào khác.



Bài 4

6% tổng số điểm

4a	4b	4c	4d	4e	Bài 4
6	2	6	8	6	28

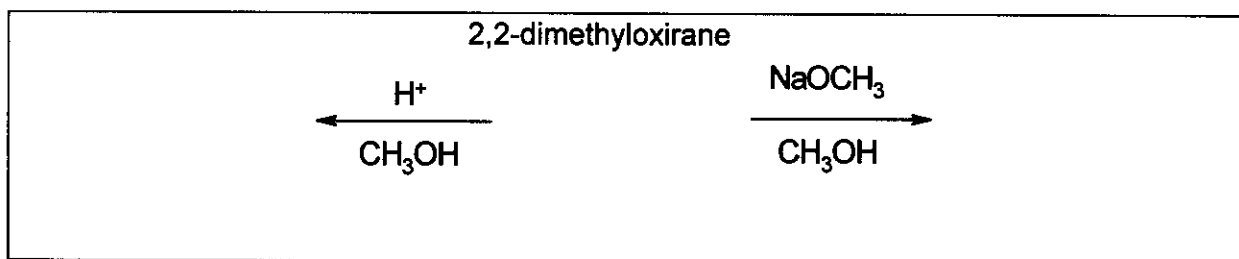
Hướng chuyển hóa chính của các hợp chất vòng oxiran (các hợp chất epoxit) là mở vòng và xảy ra theo các cách khác nhau.

Khi xúc tác axit, phản ứng xảy ra theo bước tạo tiểu phân cation (ion cacbenium). Đối với các oxiran thế, hướng mở vòng (liên kết C-O bị phân cắt) phụ thuộc vào độ bền của ion cacbenium trung gian. Ion cacbenium trung gian càng bền thì xác suất tạo thành của nó càng cao. Tuy nhiên, ion cacbenium (có cấu trúc phẳng) chỉ được tạo thành nếu nó là bậc ba, benzylic hay allylic.

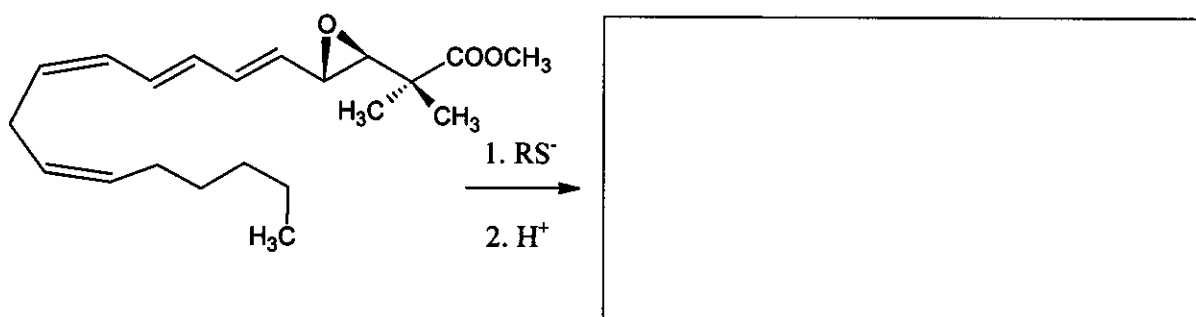
Khi xúc tác bazơ, liên kết C-O ít bị cản trở không gian sẽ bị phân cắt chủ yếu.

Lưu ý phải vẽ hóa lập thể trong toàn bài. Để vẽ hóa lập thể, chỉ dùng các kí hiệu liên kết như \blacktriangleleft $\cdots\cdots\cdots$ --- và không cần dùng kí hiệu nào khác.

- a) Vẽ công thức cấu trúc của 2,2-dimetyl-oxiran (1,2-epoxi-2-metylpropan) và của các sản phẩm chính tạo thành trong phản ứng của nó với metanol ở nhiệt độ thấp, được xúc tác bởi:
- (i) axit sunfuric
 - (ii) NaOCH_3 .



- b) Vẽ công thức cấu trúc của sản phẩm chính khi vòng epoxit của dẫn xuất leukotrien bị mở với một thiolat (RS^-) dưới đây.

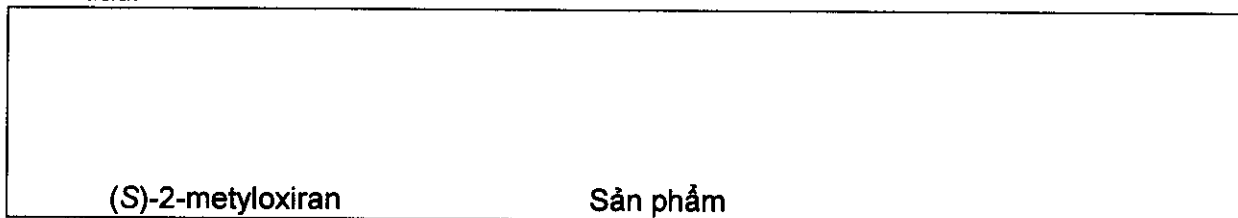


Có thể dùng các chất nhôm silicat xốp có độ **axit** khác nhau để xúc tác cho sự chuyển hóa các ankyloxiran. Ngoài phản ứng mở vòng, phản ứng dime hóa đóng vòng cũng là một hướng phản ứng chính, tạo ra chủ yếu là các dẫn xuất 1,4-dioxan (vòng 6 cạnh no với 2 nguyên tử oxi ở các vị trí 1 và 4).

Họ và tên:

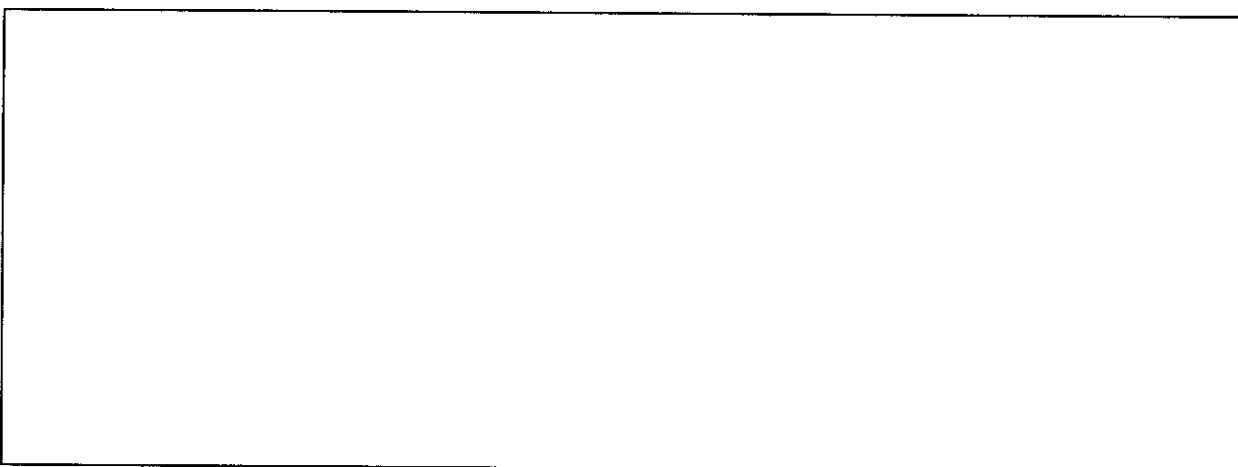
Số báo danh: VN-

- c) Vẽ công thức cấu trúc của các dẫn xuất 1,4-dioxan có khả năng tạo thành nhất khi chất đầu là (S)-2-metyloxiran ((S)-1,2-epoxipropan). Vẽ công thức cấu trúc của chất đầu.

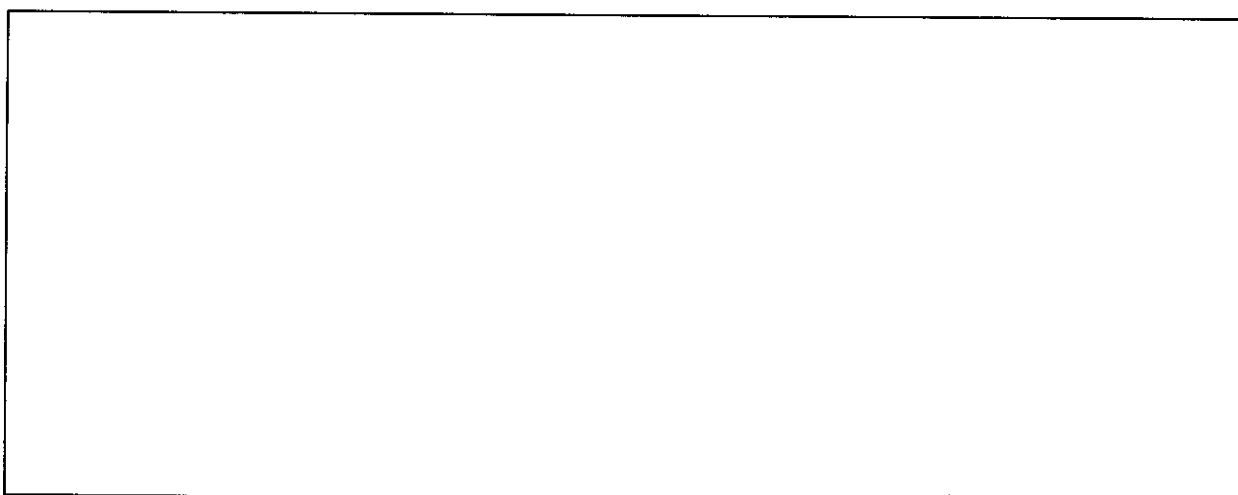


- d) Vẽ công thức cấu trúc của các dẫn xuất 1,4-dioxan thế khi epoxit phản ứng là (R)-1,2-epoxi-2-metylbutan ((R)-2-etyl-2-metyloxiran). Vẽ công thức cấu trúc của chất phản ứng.

(R)-1,2-epoxi-2-metylbutan:



- e) Vẽ công thức cấu trúc của các 1,4-dioxan thế khi tiến hành phản ứng với hỗn hợp racemic 1,2-epoxi-2-metylbutan (2-etyl-2-metyloxiran).



Bài 5.

7% tổng số điểm

5a	5b	Bài 5
67	33	100

A và B là những chất kết tinh màu trắng. Cả hai chất tan tốt trong nước và không bị biến đổi khi nung nóng vừa phải (đến 200 °C), nhưng cả hai đều phân huỷ ở các nhiệt độ cao hơn. Khi thêm vào dung dịch nước chứa 20,00 g A (có môi trường hơi bazơ, pH ≈ 8,5-9) một dung dịch nước chứa 11,52 g B (có môi trường hơi axit, pH ≈ 4,5-5) sẽ có tạo thành kết tủa trắng C, sau khi lọc, rửa, làm khô, cân được 20,35 g C. Nước lọc là trung tính và tạo ra màu nâu khi phản ứng với dung dịch KI đã axit hoá. Còn nếu cô nước lọc, nó sẽ cạn hết mà không để lại cặn.

Chất D là một chất rắn màu trắng có thể điều chế bằng cách nung nóng A khi không có không khí. D phản ứng với nước có toả nhiệt và tạo thành dung dịch không màu; khi giữ dung dịch này trong lọ không đậy nút sẽ tạo thành một chất rắn màu trắng E kết tủa chậm và nước. Nếu để chất rắn D lâu trong không khí và ở nhiệt độ phòng, nó cũng chuyển thành E; còn khi chất D đem nung trong không khí ở 500 °C sẽ thu được một chất rắn khác màu trắng F tan vừa phải trong nước. Nhưng, khối lượng của F chỉ bằng 85,8% khối lượng của E khi tiêu tốn cùng một lượng chất D. Chất F phản ứng với dung dịch KI đã axit hoá làm dung dịch chuyển màu nâu.

Khi bị nung lên nhiệt độ cao hơn 1400 °C, E chuyển hoá trở lại thành D. Phản ứng của B và D trong nước cũng tạo thành kết tủa C và thoát ra một mùi đặc trưng.

a) Viết công thức của các chất từ A đến F

A	B	C
D	E	F

b) Viết các phương trình đã cân bằng của tất cả các phản ứng đã được nói trên (không viết phương trình phản ứng nhiệt phân B).

Các phương trình phản ứng:

Họ và tên:

Số báo danh: VN-

--

Bài 6**7% tổng số điểm**

6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	Bài 6
3	5	3	6	6	12	10	45

Khi thổi khí clo vào nước ở gần nhiệt độ đông đặc của nước, người ta thấy xuất hiện một kết tủa bông màu xanh nhạt. Những kết tủa tương tự cũng được tạo thành khi dùng các khí khác, chẳng hạn metan hoặc các khí hiếm. Loại vật liệu này rất đáng chú ý, vì một lượng khổng lồ của cái gọi là hiđrat của metan (methane-hydrates) được cho là tồn tại trong tự nhiên (có khối lượng so sánh được với các mỏ khí tự nhiên khác).

Các kết tủa nói trên có cấu tạo giống nhau. Ở sát ngay trên điểm đông đặc, các phân tử nước tạo thành cấu trúc liên kết hiđro. Các phân tử khí làm bền khung liên kết ấy bằng cách lấp các lỗ hổng khá lớn trong cấu trúc của tinh thể nước, để tạo thành các tinh thể hợp chất thể bao.

Các tinh thể hợp chất thể bao của clo và metan có cùng cấu trúc. Đặc trưng quan trọng của chúng là các khối 12 mặt (dodecahedra) tạo thành từ 20 phân tử nước. Ô mạng đơn vị của tinh thể có thể coi là một cấu trúc lập phương tâm thể được xây dựng từ các khối 12 mặt nói trên. Các khối 12 mặt này được coi như các vật hình cầu. Các khối 12 mặt liên kết với nhau qua các phân tử nước bổ sung, có trên các mặt của ô mạng đơn vị. Hai phân tử nước bổ sung như vậy có thể tìm thấy trên mỗi mặt của ô mạng đơn vị. Mỗi cạnh của ô mạng đơn vị có kích thước 1,182 nm.

Có hai loại lỗ hổng trong cấu trúc như vậy. Một là các lỗ hổng nằm bên trong các khối 12 mặt (gọi là loại A). Loại lỗ hổng này hơi nhỏ hơn loại lỗ hổng thứ hai (gọi là loại B). Trong mỗi ô mạng đơn vị có 6 lỗ hổng loại B này.

a) Có bao nhiêu lỗ hổng loại A trong một ô mạng đơn vị?

b) Có bao nhiêu phân tử nước trong một ô mạng đơn vị?

c) Nếu tất cả mỗi lỗ hổng đều chứa một phân tử lạ, thì tỉ số giữa số phân tử nước và số các phân tử lạ bằng bao nhiêu?

d) Trong khoảng nhiệt độ 0-10 °C, metan hiđrat được tạo thành với cấu trúc như ở phần c). Khối lượng riêng của hợp chất thể bao này bằng bao nhiêu?

Họ và tên:

Số báo danh: VN-

Khối lượng riêng:

- e) Khối lượng riêng của clo hidrat bằng $1,26 \text{ g/cm}^3$. Tỷ số giữa số phân tử nước và số các phân tử lạ trong tinh thể này bằng bao nhiêu?

Tỷ số:

Các lỗ hổng nào trong một tinh thể clo hidrat hoàn hảo có thể được các phân tử lạ lấp vào? Hãy đánh dấu vào một ô hoặc nhiều hơn.

Một số A Một số B Tất cả A Tất cả B

Các bán kính cộng hoá trị phản ảnh khoảng cách giữa các nguyên tử, khi các nguyên tử này liên kết cộng hoá trị với nhau. Các bán kính không liên kết, hoặc các bán kính van der Waals (van der Waals) cho biết kích thước nguyên tử khi chúng không liên kết cộng hoá trị với nhau (mô hình như các quả cầu rắn).

Nguyên tử	Bán kính cộng hoá trị (pm)	Bán kính không liên kết (pm)
H	37	120
C	77	185
O	73	140
Cl	99	180

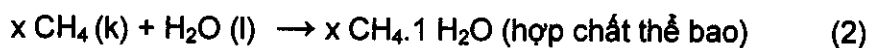
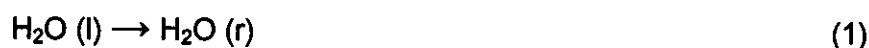
Họ và tên:

Số báo danh: VN-

f) Dựa vào các bán kính cộng hoá trị và các bán kính không liên kết của các nguyên tử nói trên, hãy tính giới hạn trên và giới hạn dưới nếu có thể, cho giá trị trung bình của bán kính các loại lỗ hổng. Hãy trình bày cách tính của bạn.

$\langle r(A) \rangle$	$\langle r(B) \rangle$
------------------------	------------------------

Chúng ta xem xét các quá trình dưới đây:



g) Ở 4 °C, các đại lượng nhiệt động (quy về mol) của các phản ứng (theo chiều mũi tên), có dấu như thế nào? Hãy đánh dấu -, 0 hoặc + vào bảng.

	Dấu
$\Delta G_m(1)$	
$\Delta G_m(2)$	
$\Delta H_m(1)$	
$\Delta H_m(2)$	
$\Delta S_m(1)$	
$\Delta S_m(2)$	
$\Delta S_m(2) - \Delta S_m(1)$	
$\Delta H_m(2) - \Delta H_m(1)$	

7a	7b	7c	7d	7e	7f	7g	7h	Bài 7
2	1	4	2	8	5	8	12	42

Ion dithionat ($S_2O_6^{2-}$) là một ion vô cơ khá trơ. Nó có thể được điều chế bằng cách liên tục thổi khí sunfuro vào nước gần đóng băng có chứa một lượng mangan đioxit hơi dư. Các ion dithionat và sunfat đã được tạo thành trong trong các điều kiện như vậy.

a) Viết các phương trình phản ứng đã cân bằng của hai phản ứng.

Sau khi phản ứng kết thúc, người ta cho thêm $Ba(OH)_2$ vào hỗn hợp cho đến khi ion sunfat bị kết tủa hoàn toàn. Sau đó, người ta thêm Na_2CO_3 .

b) Viết phương trình của phản ứng xảy ra khi cho thêm Na_2CO_3 .

Natri dithionat được kết tinh bằng cách làm bay hơi một phần dung môi. Các tinh thể được điều chế hoà tan dễ dàng trong nước và không cho kết tủa với dung dịch $BaCl_2$. Khi tinh thể được sấy và giữ ở $130\text{ }^\circ\text{C}$, thì khối lượng của nó giảm đi 14,88%. Bột trắng tạo thành được hòa tan trong nước và không cho kết tủa với dung dịch $BaCl_2$. Nếu một mẫu khác của các tinh thể ban đầu được giữ ở $300\text{ }^\circ\text{C}$ trong vài giờ, thì khối lượng của nó giảm đi 41,34%. Bột trắng tạo thành được hoà tan vào nước và cho kết tủa trắng với dung dịch $BaCl_2$.

c) Viết công thức của các tinh thể đã được điều chế và viết các phương trình phản ứng đã cân bằng của hai quá trình xảy ra khi nung nóng tinh thể.

Công thức:

Phương trình ($130\text{ }^\circ\text{C}$):

Phương trình ($300\text{ }^\circ\text{C}$):

Họ và tên:

Số báo danh: VN-

Mặc dù, về phương diện nhiệt động học, ion đithionat là một tác nhân khử khá mạnh, nhưng ở nhiệt độ phòng, nó không phản ứng với các chất oxi hoá trong dung dịch. Tuy nhiên, ở 75 °C, nó có thể bị oxi hoá trong môi trường axit. Một loạt các thí nghiệm động học đã được tiến hành với brom là chất oxi hóa.

d) Viết phương trình đã cân bằng của phản ứng giữa brom với ion đithionat.

Các tốc độ đầu (v_0) của phản ứng được xác định bằng một số thí nghiệm ở 75 °C.

$[\text{Br}_2]_0$ (mmol/dm ³)	$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6]_0$ (mol/dm ³)	$[\text{H}^+]_0$ (mol/dm ³)	v_0 (nmol dm ⁻³ s ⁻¹)
0,500	0,0500	0,500	640
0,500	0,0400	0,500	511
0,500	0,0300	0,500	387
0,500	0,0200	0,500	252
0,500	0,0100	0,500	129
0,400	0,0500	0,500	642
0,300	0,0500	0,500	635
0,200	0,0500	0,500	639
0,100	0,0500	0,500	641
0,500	0,0500	0,400	511
0,500	0,0500	0,300	383
0,500	0,0500	0,200	257
0,500	0,0500	0,100	128

e) Xác định bậc phản ứng đối với Br_2 , H^+ và $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$; viết phương trình tốc độ thực nghiệm, giá trị và đơn vị của hằng số tốc độ.

Bậc phản ứng đối với Br_2 :	đối với H^+ :	đối với $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$:
Phương trình tốc độ thực nghiệm:		
k:		

Họ và tên:

Số báo danh: VN-

Trong các thí nghiệm tương tự, clo, ion bromat, hiđro peoxit và ion cromat đã được sử dụng làm tác nhân oxi hoá ở 75 °C. Phương trình tốc độ đối với các quá trình này cũng tương tự như phương trình đã tìm được ở trường hợp của brom, đơn vị của các hằng số tốc độ cũng giống nhau và các giá trị của các hằng số tốc độ là $2,53 \cdot 10^{-5}$ (Cl_2), $2,60 \cdot 10^{-5}$ (BrO_3^-), $2,56 \cdot 10^{-5}$ (H_2O_2), và $2,54 \cdot 10^{-5}$ ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$).

Những thí nghiệm tương tự cũng được tiến hành trong dung dịch natri dithionat đã axit hóa mà không có bất kì tác nhân oxi hoá nào. Khi theo dõi quá trình bằng chụp phổ UV, người ta quan sát được sự xuất hiện chậm của một dải hấp thụ mới ở vùng 275 nm. Mặc dù ion hiđro sunfat là một sản phẩm của phản ứng, nó không hấp thụ bất kì ánh sáng nào có bước sóng dài hơn 200 nm.

f) Viết công thức của các tiểu phân chủ yếu đã gây ra dải hấp thụ mới và viết phương trình đã cân bằng của các phản ứng hoá học xảy ra khi không có mặt chất oxi hoá.

Các tiểu phân:

Phản ứng:

Một thí nghiệm được tiến hành để theo dõi sự hấp thụ ở 275 nm với các nồng độ đầu $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0,0022 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0,70 \text{ mol/dm}^3$ và nhiệt độ là 75 °C. Người ta nhận được một đường cong động học bậc 1 với thời gian bán huỷ 10 giờ 45 phút.

g) Tính hằng số tốc độ của phản ứng.

k:

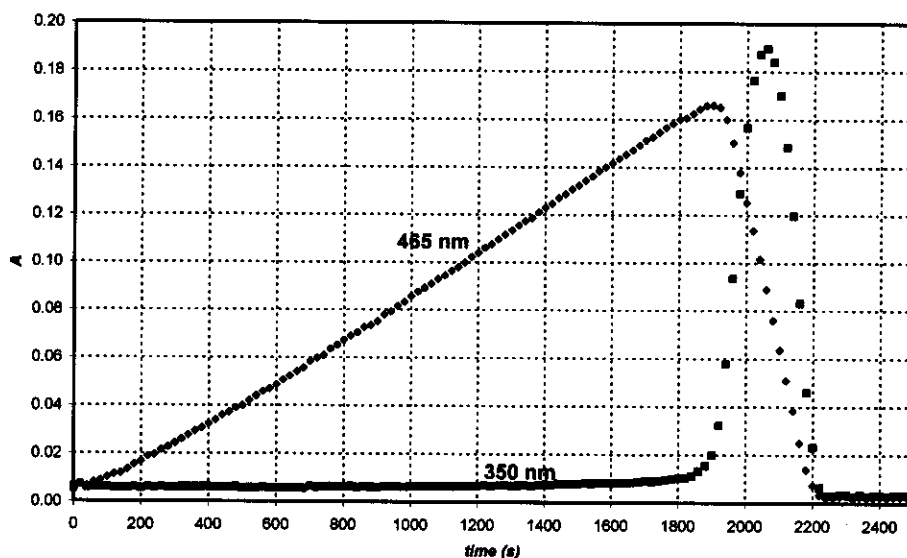
Hãy đề nghị một phương trình hoá học đã cân bằng cho giai đoạn quyết định tốc độ của các phản ứng khi có sử dụng một tác nhân oxi hoá.

Giai đoạn quyết định tốc độ:

Khi ion peiođat (tồn tại ở dạng H_4IO_6^- trong dung dịch nước) được dùng làm tác nhân oxi hoá ion dithionat, thì trong cùng một thí nghiệm có hai đường cong động học (vẽ trên hình) được phát hiện ở 75 °C, tại hai bước sóng khác nhau. Các nồng độ đầu là $[\text{H}_4\text{IO}_6^-] = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0,0519 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{HClO}_4] = 0,728 \text{ mol/dm}^3$. Ở 465 nm, chỉ I_2 là tác nhân hấp thụ và hệ số hấp thụ phân tử của nó là $715 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Ở 350 nm, chỉ I_3^- là tác nhân hấp thụ và hệ số hấp thụ phân tử của nó là $11000 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Độ dài đường truyền quang là 0,874 cm.

Họ và tên:

Số báo danh: VN-



- h) Viết các phương trình hoá học đã được cân bằng cho các phản ứng xảy ra trong vùng sự hấp thụ tại bước sóng 465 nm tăng lên, và trong vùng sự hấp thụ tại bước sóng 465 nm giảm đi.

Vùng tăng lên:

Vùng giảm đi:

Tính thời gian cần thiết để đạt được cực đại hấp thụ của đường cong động học đo tại 465 nm.

t_{\max} :

Hãy ước tính tỉ số các độ dốc trong vùng tăng và vùng giảm hấp thụ của đường cong động học đo tại 465 nm.

Tỉ số các độ dốc:

Bài 8

7 % tổng số điểm

8a	8b	8c	8d	8e	8f	8g	8h	8i	Bài 8
3	3	4	3	3	2	7	3	5	32

Cô Z là một sinh viên thông minh, có một dự án nghiên cứu là đo sự tạo phức của tất cả các ion lantanit(III) với các phối tử càng cua (chelating ligand) mới. Một hôm cô theo dõi sự hấp thụ tử ngoại-khả kiến (UV-vis) với Ce(III) và một phối tử (ligand) rất khó tạo phức trong một máy quang phổ. Cô nhận thấy rằng có một ít bọt khí nhỏ đã tạo ra trong cuvet đóng kín vào lúc kết thúc một thí nghiệm kéo dài 12 giờ. Cô nhận ra ngay rằng để thấy được sự tạo thành bọt khí không cần phải có mặt của phối tử này và cô tiếp tục thí nghiệm với một dung dịch CeCl_3 đã được axit hóa. Bọt khí không bao giờ xuất hiện khi cô chỉ để dung dịch trong máy quang phổ mà không bật máy. Tiếp theo, cô Z dùng một bình thạch anh nhỏ, cô nhúng vào đó một điện cực chọn lọc ion clorua, và cũng có thể lấy mẫu ra ở những quãng thời gian đều đặn để đo phổ. Cô hiệu chỉnh điện cực chọn lọc ion clorua bằng cách dùng hai dung dịch NaCl khác nhau và nhận được các kết quả sau:

C_{NaCl} (mol/dm ³)	E (mV)
0,1000	26,9
1,000	-32,2

- a) Viết công thức tính nồng độ ion clorua của một mẫu chất chưa biết dựa trên giá trị đo được của thế điện cực (E).

[Cl⁻] =

Cô Z cũng xác định hệ số hấp thụ phân tử đối với Ce^{3+} ($\epsilon = 35,2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ở 295 nm, và để cẩn thận cô cũng xác định hệ số hấp thụ phân tử đối với Ce^{4+} ($\epsilon = 3967 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

- b) Viết công thức tính nồng độ Ce^{3+} theo trị số hấp thụ đo được ở 295 nm (A) được đo trong một dung dịch chứa CeCl_3 (chiều rộng của cuvet là 1,000 cm).

[Ce³⁺] =

Cô Z điều chế một dung dịch chứa 0,0100 mol/dm³ CeCl_3 và 0,1050 mol/dm³ HCl, và bắt đầu làm thí nghiệm bằng cách bật đèn thạch anh để đo. Biết rằng HCl không hấp thụ ở 295 nm.

- c) Độ hấp thụ ban đầu và trị số điện thế đo được dự kiến bằng bao nhiêu ?

$A_{295\text{nm}} =$

$E =$

Họ và tên:

Số báo danh: VN-

Trước khi làm thí nghiệm định lượng, cô Z thu gom khí tạo thành vào một dung dịch methyl da cam đã được trung hòa cẩn thận (chất chỉ thị axir bazơ và oxi hóa khử). Mặc dù cô cũng thấy bọt khí thoát ra khỏi dung dịch nhưng màu của dung dịch không bị thay đổi hoặc bị phai thậm chí để lại sau một ngày.

d) Viết công thức của hai khí mà có các nguyên tố như ở trong mẫu chất bị chiếu sáng và chúng cũng không thể tạo thành từ thí nghiệm này.

Khi làm thí nghiệm định lượng cô Z đã ghi lại độ hấp thụ và các giá trị điện thế theo những quãng thời gian đều đặn. Sai số (uncertainty) của các phép đo quang phổ là $\pm 0,002$ và độ chính xác của các phép đo điện thế là $\pm 0,3$ mV.

Thời gian (phút)	0	120	240	360	480
$A_{295\text{ nm}}$	0,3496	0,3488	0,3504	0,3489	0,3499
E (mV)	19,0	18,8	18,8	19,1	19,2

e) Đánh giá tốc độ biến thiên trung bình của nồng độ theo thời gian đối với Ce^{3+} , Cl^- và H^+ .

$$d[\text{Ce}^{3+}]/dt =$$

$$d[\text{Cl}^-]/dt =$$

$$d[\text{H}^+]/dt =$$

Ngày hôm sau, cô Z dùng một chùm ánh sáng đơn sắc mạnh (254 nm) với cường độ là 0,0500 W. Cô chiếu ánh sáng này qua một ống phản ứng quang hóa bằng thạch anh dài 5cm được đổ đầy với cùng một dung dịch CeCl_3 đã được axit hóa giống như cô đã dùng mấy ngày trước. Cô đo hệ số hấp thụ phân tử đối với Ce^{3+} ($\epsilon = 2400 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ở 254 nm.

f) Tính phần trăm của ánh sáng bị hấp thụ trong thí nghiệm này?

Cô Z dùng một thiết bị để dẫn khí đầu tiên qua một ống làm khô để loại vết hơi nước và sau đó đi vào một bình kín, có thể tích là 68 cm^3 . Bình này được gắn một áp kế có độ chính xác cao và một thiết bị mồi lửa. Đầu tiên cô làm đầy bình với khí argon khô đến áp suất 102165 Pa và sau đó bật đèn đo. Trong thời gian 18 giờ, áp suất đạt đến 114075 Pa. Nhiệt độ của thiết bị là $22,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Họ và tên:

Số báo danh: VN-

g) Hãy tính lượng mol của chất khí thu được trong bình.

$n_{\text{khí}}$:

Ở thời điểm này, cô Z tắt đèn và ấn nút mở lửa. Khi bình nguội đến nhiệt độ ban đầu, áp suất cuối bằng 104740 Pa.

Viết công thức của các khí tạo thành và thu gom được; viết phương trình cân bằng cho phản ứng hóa học ban đầu xảy ra dưới điều kiện chiếu sáng.

Các khí:

Phương trình phản ứng:

h) Áp suất cuối sau khi đốt cháy bằng bao nhiêu nếu bình đã được làm đầy 24 giờ trước khi đốt cháy ?

$p =$

i) Tính hiệu suất lượng tử của sự tạo thành các sản phẩm trong dung dịch Ce(III).

Hiệu suất lượng tử:

Họ và tên:

Số báo danh: VN-

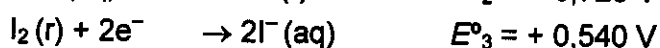
Bài 9

6% tổng số điểm

9a	9b	9c	9d	Bài 9
12	21	15	9	57

Tali (Thallium) có hai trạng thái oxi hoá khác nhau: Tl^+ and Tl^{3+} . Trong các dung dịch nước, các ion iodua có thể kết hợp với phân tử iot để tạo thành ion triiodua (I_3^-).

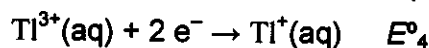
Thế oxi hoá khử chuẩn của của một số phản ứng có liên quan được cho dưới đây:



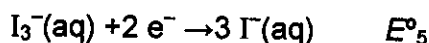
Hằng số cân bằng của phản ứng $I_2(r) + I^-(aq) \rightarrow I_3^-(aq)$: $K_1 = 0,459$.

Trong suốt bài này, nhiệt độ lấy là $T = 25^\circ\text{C}$.

a) Tính thế oxi hoá khử của các phản ứng dưới đây:



$E^{\circ}_4 =$



$E^{\circ}_5 =$

b) Viết các công thức phân tử của tất cả các hợp chất trung hòa chứa 1 ion tali với anion là một số bất kì iodua và/hoặc triiodua có thể có theo lí thuyết.

Một công thức phân tử có thể tương ứng với hai hợp chất khác nhau. Viết công thức các chất đó?

Họ và tên:

Số báo danh: VN-

Sử dụng các thế oxi hoá khử chuẩn, hãy cho biết trong hai đồng phân (isome) nói trên, đồng phân nào bền hơn ở các điều kiện chuẩn? Viết phản ứng hoá học cho sự đồng phân hoá của đồng phân không bền.

Đồng phân bền hơn:

Phản ứng đồng phân hoá:

Sự tạo phức có thể làm chuyển dịch cân bằng này. Hằng số tạo phức toàn phần của phản ứng $Ti^{3+} + 4I^- \rightarrow TiI_4^-$ là $\beta_4 = 10^{35.7}$

c) Viết phản ứng xảy ra khi một dung dịch của đồng phân tali iodua bền hơn tác dụng với một lượng dư KI. Hãy tính hằng số cân bằng của phản ứng này.

Phản ứng:

K_2 :

Khi dung dịch của đồng phân bền hơn tác dụng với một bazơ mạnh, người ta quan sát được sự kết tủa một chất màu đen. Sau khi lượng nước chứa trong kết tủa được loại đi, chất còn lại chứa 89,5% tali (theo khối lượng).

d) Công thức phân tử của chất này là gì? Trình bày cách xác định công thức này. Hãy viết phương trình đã cân bằng cho sự hình thành chất đó.

Họ và tên:

Số báo danh: VN-

Công thức:

Phương trình :