

BÀI TẬP HOÁ HỌC VÔ CƠ TRONG NHỮNG KÌ THI OLYMPIC HÓA HỌC

Chúng tôi sưu tầm và biên soạn tài liệu này từ tuyển tập các đề thi olympic hoá học đã từng được giới thiệu trong hai năm trở lại đây ở diễn đàn OlympaVN. Hi vọng rằng sẽ một phần nào đó giúp cho các bạn học sinh tham gia kì thi chọn học sinh giỏi Hoá học quốc gia lần thứ 15 (2009) sắp tới đây sẽ có thêm tài liệu ôn tập, giúp các bạn có được sự chuẩn bị tốt hơn. Cảm ơn các bạn trẻ rất nhiều vì những đóng góp cho forum suốt thời gian qua, chúc cho các bạn thi thật tốt. Chemistry: Art, Science and Fun!

(Youngchemist, Nov 2008)

Bài 1 (Kim loại kiềm)

Một mẫu oxit kim loại kiềm được hoà tan trong dung dịch nước của một axit hiđrohalogenua đã biết. Dung dịch thu được chỉ có halogenua kim loại tương ứng. Phần khối lượng chất tan trong dung dịch sau phản ứng bằng phần khối lượng của hydrohalogenua trong dung dịch đầu.

- a) Cho biết mối quan hệ định lượng giữa phần khối lượng của muối trong dung dịch trung hòa sau phản ứng và khối lượng phân tử của kim loại kiềm? Đưa ra công thức liên hệ.
- b) Từ công thức này hãy xác định oxit kim loại nào đã hoà tan trong axit nào.

Đáp án:

a) Phần khối lượng của muối trong dung dịch sau cùng được cho bởi công thức

$$m = \frac{M-1}{M+8}$$
 với m là khối lượng phân tử kim loại kiềm.

- b) Đi từ trên xuống dưới trong bảng tuần hoàn ta nhận được các giá trị:
 - m(Li) = 0.40
 - m(Na)=0,71
 - m(K) = 0.81
 - m(Rb) = 0.90
 - m(Cs) = 0.94

Phần khối lượng của axit hydrohalogenua chỉ có giá trị thực trong trường hợp thứ nhất. Vậy kim loại là liti, còn axit được sử dụng là axit bất kỳ trong số ba axit: HCl, HBr, HI. Không dùng HF do LiF khó tan.

Bài 2 (Kim loại chuyển tiếp)

Zirconi, một kim loại màu trắng bạc, có ánh kim sáng. Là một hợp phần không thể thay thế trong các hợp kim sử dụng trong công nghiệp hạt nhân với nhiệm vụ của nó là xây dựng các lò phản ứng hạt nhân. Một trong số nguồn cung cấp zirconi chủ yếu là khoáng zircon (49,76% zirconi và 15,32% silic). Kim loại Zirconi được sản xuất chủ yếu bằng phương pháp Kroll và một số phương pháp khác.



Trong phương pháp Kroll thì một hỗn hợp của zircon và than cốc được xử lý với clo ở 1000°C và sản phẩm zirconi tetraclorua sinh ra được khử bởi magie cho zirconi kim loại ở dạng bọt xốp. Dạng bọt xốp này được tinh chế, làm nóng chảy bằng hồ quang và hình thành ở dạng thỏi.

- a) Xác định công thức hoá học của khoáng zircon.
- b) Viết các phản ứng điều chế zirconi trong quá trình Kroll.
- c) Có bao nhiều tấn zirconi nhận được khi sử dụng 32,5 tấn quặng zircon chứa 12,4% tạp chất trơ. Cho rằng hiệu suất của toàn quá trình chỉ đạt 95,5% về khối lượng.
- d) Bọt xốp zirconi luôn chứa một kim loại khác rất khó tách ra. Hãy cho biết đó là kim loại nào và tại sao nó lại xuất hiện trong bọt xốp.

Đáp án:

- a) Công thức hoá học của khoáng zircon là ZrSiO₄.
- b) Các phản ứng xảy ra trong quá trình điều chế Zr kim loại.

$$ZrSiO_4 + 4C + 4Cl_2 = ZrCl_4 + SiCl_4 + 4CO$$

 $ZrSiO_4 + 2C + 2Cl_2 = ZrCl_4 + SiO_2 + CO$
 $ZrCl_4 + 2Mg = Zr + 2MgCl_2$

- c) m = 13,52 (tấn) zirconi.
- d) Zirconi luôn đi cùng với Hafni (Hf). Khó có thể phân biệt được hai kim loại này do tính chất hóa học của chúng giống hệt nhau.

Bài 3 (Kim loại chuyển tiếp)

Một chất rắn màu trắng X tham gia một loạt các thí nghiệm trong đó X bị đốt thành tro dưới tác dụng của các luồng khí vào khác nhau. Kết qủa thí nghiệm được thống kê ở bảng sau:

Thí nghiệm số	Khí vào	Sự chênh lệch khối lượng mẫu so với ban đầu
1	N_2	-37,9
2	NH_3	-51,7
3	O_2	-31,0
4	HCl	+9,5
5	HCl + Cl ₂	-100,0

Trong tất cả các thí nghiệm thì trong hỗn hợp sau phản ứng ngoài khí ban đầu còn có một khí chưa biết Y. Ở thí nghiệm số 5 xuất hiện một hợp chất màu đỏ nâu Z ngưng tụ khi tiến hành bước làm lạnh trong thí nghiệm.

- a) Sử dụng các giá trị cho ở bảng trên hãy xác định các chất được ký hiệu bằng chữ cái.
- b) Viết các phản ứng xảy ra trong thí nghiệm.
- c) Cho biết cấu trúc của Z trong pha khí.

Đáp án:

a) X là FeCO₃

Y là CO₂

Z là FeCl₃

b) Các phản ứng sau đây đã xảy ra

 $FeCO_3 = FeO + CO_2$

 $3FeCO_3 + 2NH_3 = 3Fe + 3CO_2 + 3H_2O$

 $4FeCO_3 = 2Fe_2O_3 + 4CO_2$

 $FeCO_3 + 2HCl = FeCl_2 + CO_2 + H_2O$

 $2FeCO_3 + 4HCl + Cl_2 = 2FeCl_3 + 2CO_2 + 2H_2O$

c) Ở pha hơi thì sắt (III) clorua tồn tại ở dạng dime (FeCl₃)₂

Cho đến tận thế kỷ XIX thì thuốc súng đen là vật liệu nổ duy nhất mà loài người được biết. Trải qua nhiều năm thì thuốc súng đen được dùng vào mục đích quân sự.

Ngày nay nó chủ yếu được sử dụng trong kỹ thuật biểu diễn tín hiệu (tín hiệu tên lửa, pháo hoa) cũng như làm đầu đạn cho các súng ngắn thể thao. Thành phần của thuốc súng đen có thể rất khác nhau nhưng luôn chứa những thành phần cơ bản: diêm tiêu (kali nitrat), lưu huỳnh và than. Tiến hành phân tích hóa học thuốc súng đen cho kết quả là 75% diêm tiêu, 13% cacbon và 12% lưu huỳnh về khối lượng.



- a) Viết phản ứng thể hiện sự cháy của thuốc súng đen với các thành phần này. Cho biết vai trò của từng loại nguyên liệu.
- b) Nếu như thành phần các nguyên liệu trong thuốc súng đen có thay đổi thì có thể thu được các loại sản phẩm cháy nào? Minh họa bằng phương trình hóa học.

Đáp án:

a) Tỉ lệ thành phần các nguyên liệu là KNO3 : C : S = 0,743 : 1,08 : 0,375 = 2 : 3 : 1 Điều này phù hợp với phản ứng:

$$2KNO_3 + 3C + S = K_2S + N_2 + 3CO_2$$

 KNO_3 là chất oxy hóa, S là chất buộc (binder) còn C là nguyên liệu (chất khử)

b) Các sản phẩm khác có thể có là: KNO₂, SO₂, K₂CO₃; K₂SO₃; K₂SO₄

$$4KNO_3 + C + S = 4KNO_2 + CO_2 + SO_2$$

$$4KNO_3 + 2C + 3S = 2K_2CO_3 + CO_2 + N_2$$

$$2KNO_3 + C + S = K_2SO_4 + CO_2 + N_2$$

$$4KNO_3 + 3C + 2S = 2K_2SO_3 + 3CO_2 + 2N_2$$

<u>Bài 5</u> (Kim loại chuyển tiếp)

Các hợp chất crom^{VI}, đặc biệt là các hydroxit đều là các chất oxy hóa mạnh. Trong các phòng thí nghiệm Hóa học thì tính oxy hóa của nó thường được dùng để tinh chế các khí có lẫn H₂S. Khi một mẫu khí cacbon dioxit có lẫn khí hydro sunfua được sục qua dung dịch kali dicromat trong sự có mặt của axit sunfuric thì xuất hiện một kết tủa màu vàng không tan và màu của dung dịch chuyển sang xanh lá cây.

- a) Viết công thức hóa học của tất cả các crom^{VI} hydroxit mà em biết.
- b) Viết phản ứng hóa học xảy ra trong quá trình tinh chế.
- c) Có thể sử dụng các chất oxy hoá tương tự để tinh chế khí cacbon dioxit được không? Giải thích.

Đáp án:

- a) $CrO_2(OH)_2$ (hay H_2CrO_4), $Cr_2O_5(OH)_2$ (hay $H_2Cr_2O_7$) cũng như các hydroxit khác có công thức chung $nCrO_3.Cr(OH)_2$.
- b) $3H_2S + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3S + 7H_2O_4$
- c) Xảy ra phản ứng sau: $3SO_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O$

Bài 6 (Kim loại chuyển tiếp)

Có thể tách được rhodi khỏi các kim loại quý khác bằng cách sau: Một mẫu bột rhodi được trộn với NaCl và đun nóng trong dòng khí clo. Bã rắn thu được chứa một muối A chứa 26,76 % rhodi.. Bã rắn này sau đó được xử lý với nước dung dịch thu được đem lọc và cô bay hơi thu được tinh thể B chứa 17,13% rhodi. Tinh thể được làm khô ở 120°C đến khối lượng không đổi (khối lượng mất đi là 35,98%) rồi đun nóng tới 650°C. Rửa bã rắn thu được bằng nước cho kim loại rhodi tinh khiết.

- a) Xác định công thức cấu tạo của muối A.
- b) Công thức của B là gì?
- c) Khi một lượng dư hydro sunfua được sục qua dung dịch muối A thì tạo thành kết tủa C. Hợp chất này có thành phần hợp thức chứa 47,59% lưu huỳnh. Xác định thành phần hóa học của C.
- d) Giải thích tại sao cần phải rửa bằng nước ở bước cuối cùng.
- e) Viết phương trình hóa học cho các chuyển hóa ở câu trên.

Đáp án:

a) $A = Na_3[RhCl_6]$:

- b) $B = Na_3[RhCl_6].12H_2O$
- c) $C = Rh_2S_3 . 3H_2S$
- d) Để loại bỏ các muối tan (chủ yếu là NaCl).
- e) $2Rh + 6NaCl + 3Cl_2 = 2Na_3[RhCl_6]$ $Na_3[RhCl_6].12H2O = Na_3[RhCl_6] + 12H_2O$ $2Na_3[RhCl_6] = 2Rh + 6NaCl + 3Cl_2$ $2Na_3[RhCl_6] + 3H_2S = Rh_2S_3.3H_2S + 6NaCl + 6HCl$

Bài 7 (Phi kim)

Hydro mới sinh là một tác nhân khử có hiệu quả nhất. Xử lý một lượng natri nitrit bằng hỗn hống natri kim loại cho ra một muối có 43,38% natri và 26,43% nitơ về khối lượng. Một sản phẩm khác của phản ứng này là natri hydroxit. Để tránh sự làm bẩn sản phẩm cuối này thì quá trình tổng hợp được tiến hành trong khí quyển trơ như môi trường nitơ hay argon

- a) Xác định công thức muối.
- b) Vễ công thức ba chiều anion của muối này.
- c) Nếu phản ứng được tiến hành trong không khí thì sẽ tạo thành tạp chất nào?
- d) Viết phương trình tổng hợp muối.
- e) Tương tác giữa muối này với cacbon dioxit sinh ra một chất khí. Viết phương trình phản ứng.

Đáp án:

- a) $Na_2N_2O_2$ natri hyponitrit.
- b) Theo lý thuyết thì anion $N_2O_2^{2-}$ thể có đồng phân cis, trans. Thực nghiệm đã chứng minh được rằng ion này chủ yếu ở dạng trans.

$$\begin{bmatrix} \dot{o} - \dot{o} \\ Na \end{bmatrix}^{2} \qquad \begin{bmatrix} \dot{o} - \dot{o} \\ Na & Na \end{bmatrix}^{2}$$
trans
$$cis$$

- c) Sản phẩm có thể chứa tạp chất NaNO₃, NaNO₂, Na₂CO₃, NaHCO₃.
- d) $2NaNO_2 + 4Na + 2H_2O \rightarrow Na_2N_2O_2 + 4NaOH$
- e) $Na_2N_2O_2 + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + N_2O$

Bài 8 (Kim loại chuyển tiếp)

Có thể điều chế tinh thể FeCl₃.6H₂O theo cách sau: Hoà tan sắt kim loại vào trong dung dịch axit clohydric 25%. Dung dịch tạo thành được oxy hóa bằng cách sục khí clo qua cho đến khi cho kết qủa âm tính với K₃[Fe(CN)₆]. Dung dịch được cô bay hơi ở 95°C cho đến khi tỉ trọng của nó đạt chính xác 1,695 g/cm³ và sau đó làm lạnh đến 4°C. Tách kết tủa thu được bằng cách hút chân không rồi cho vào một dụng cụ chứa được niêm kín.

- a) Viết các phản ứng dẫn đến sự kết tủa FeCl₃.6H₂O
- b) Có bao nhiêu gam sắt và bao nhiêu mL dung dịch axit clohydric 36% (d=1,18g/cm³) cần để điều chế 1,00kg tinh thể này. Biết rằng hiệu suất quá trình chỉ đạt 65%
- c) Đun nóng 2,752g FeCl₃.6H₂O trong không khí đến 350°C thu được 0,8977g bã rắn. Xác định thành phần định tính và định lượng của bã rắn.

Đáp án:

a) Các phản ứng:

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2$$

$$2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3$$

$$3FeCl_2 + 2K_3[Fe(CN)_6] = Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 6KCl$$

$$FeCl_3 + 6H_2O = FeCl_3.6H_2O$$

b)
$$\frac{1000}{270,3} = 3.7 \text{mol FeCl}_3.6 \text{H}_2 \text{O}$$

Như vậy cần
$$\frac{3,7.2.36,5}{0,36.1,18.0,65} \approx 978 \,\mathrm{mL}$$
 dung dịch HCl 36%

Khi đun nóng thì FeCl₃.6H₂O phân huỷ theo phương trình sau:

$$FeCl_3.6H_2O = FeOCl + 5H_2O + 6HCl$$

Khi nhiệt độ tăng thì FeOCl sẽ tiếp tục phân huỷ:

$$3FeOCl = FeCl_3 + Fe_2O_3$$
 (H σ i FeCl₃ bay ra)

Lượng FeCl₃.6H₂O trong mẫu là
$$\frac{2,752}{270,3} = 10,18$$
 mmol

Điều này ứng với khối lượng FeCl $_3$ là 107,3. 0,01018 = 1,092g FeOCl

Do khối lượng thu được của bã rắn bé hơn nên ta biết được FeOCl sẽ bị phân hủy một

phần thành Fe₂O₃. Khối lượng FeCl₃ mất mát do bay hơi là:
$$\frac{1,902-0,8977}{162,2}=1,20$$
mmol

Như vậy bã rắn cuối cùng chứa (0,01018-3.0,00120)=6,58 mmol FeOCl và 1,20 mmol Fe₂O₃.

Bài 9 (Giả kim thuật)

Một nghiên cứu thời cổ đại của một nhà giả kim tên là Merichlundius Glucopotamus (người trẻ tuổi) có đoạn:

Chất này được tạo thành như sau: Lấy 11 ounce xương phơi khô của một con chó xù bị giết vào đêm trăng tròn và trộn với 7 ounce dung dịch nhớt của vitriol (axit sunfuric). Thêm vào hỗn hợp này ba phần cát và nghiền nhỏ tất cả hỗn hợp thành vữa. Từ bột này thì ta thêm vào một chất lỏng nhớt gọi là thuỷ tinh nước, khuấy trộn liên tục hỗn hợp này thì sẽ thu được một chất lỏng sền sệt rất tốt cho... (đến đoạn này thì không thể đọc được nữa). Bây giờ nếu chúng ta dùng lượng nhớt vitriol gấp đôi lượng đã đề cập rồi thêm vào 11 ounce đá vôi trước khi đổ lên thuỷ tinh nước thì ta sẽ thu được một thành phần khác biệt. Chất thứ hai này gần giống như chất thứ nhất nhưng rất dễ bị cạo đi do...(đến đoạn này thì không thể đọc được nữa).

- a) Viết công thức các chất hóa học đã đề cập ở trên. Cho biết tên hiện đại của các chất này.
- b) Viết phương trình các phản ứng hóa học đã nói ở trên. Qua các phản ứng này thì ta quan sát được sự thay đổi các tính chất vật lý nào? Giải thích.
- c) Tại sao thuỷ tinh nước lại nhớt?
- d) Nhà giả kim định làm gì từ những chất này? Ứng dụng của chúng ngày nay là gì?
- e) Cho biết sự khác biệt về cấu trúc và tính chất của chất thứ nhất và chất thứ hai. Giải thích sự khác nhau đó.

Chú thích:

Ounce, đôi khi được phiên sang tiếng Việt thành aoxơ, thường được viết tắt là oz, là một đơn vị đo khối lượng của hệ đo lường Anh, hệ đo lường Mỹ. Nó thường được dùng để đo khối lượng của vàng; 1 ounce = 28,3495 gam

Đáp án:

- a) Xương chứa chủ yếu Ca₃(PO₄)₂ hay Ca₅(PO₄)₃(OH). Dung dịch nhớt của vitriol là H₂SO₄. Cát chủ yếu là SiO₂. Thuỷ tinh nước là dung dịch đậm đặc của natri silicat mà có thể được biểu diễn dưới dạng đơn giản là Na₂SiO₃.
- b) Trước khi viết các phản ứng chúng ta phải tính vài đại lượng.

Tỉ lệ mol của H_2SO_4 so với $Ca_3(PO_4)_2$ là 7.310 so với 11.98 tức xấp xỉ 2 : 1.

Do vậy phương trình phản ứng là:

 $2H_2SO_4 + Ca_3(PO_4)_2 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4$

SiO₂ không phản ứng với hỗn hợp sản phẩm và được lọc ra. Khi thêm thuỷ tinh nước vào thì phản ứng xảy ra như sau:

 $3Ca(H_2PO_4)_2 + 3Na_2SiO_3 = 2Ca_3(PO_4)_2 \downarrow + 3H_2SiO_3 \downarrow + 2Na_3PO_4$

Nước ở trong thuỷ tinh nước sẽ liên kết với các sản phẩm tạo thành các hydrat tinh thể CaSO₄.2H₂O và Na₃PO4.12H₂O. Trong thực tiễn thì điều đó có nghĩa là các hỗn hợp này sẽ có thành phần tương tự như ximăng.

c) Thuỷ tinh nước là chất lỏng nhớt bởi vì anion silicat tồn tại trong dung dịch ở dạng anion mạch dài các anion của axit silixic (H₂SiO₃)_n.

Dung dịch nước của natri silicat không thực sự là dung dịch mà là một hệ keo.

- d) Các hợp chất gần giống nhựa này có thể được dùng để chế tạo các keo dán thuỷ tinh. Có thể xem như chúng cách nhiệt (do không chứa vật liệu hữu cơ) và có khả năng bám dính cao với thủy tinh. Các keo dán này có thể đã được các nhà giả kim sử dụng để dán kín các dụng cụ thí nghiệm bằng thuỷ tinh. Cho tới ngày nay chúng cũng có ứng dụng tương tự. Thành phần này có thể được dùng để chế tạo các loại keo dán thủy tinh, keo dán bê tông và các vật liệu tương tự.
- e) Nếu hỗn hợp chứa 11 phần H₂SO₄ và cùng một lượng CaCO₃ như vậy (lưu ý rằng số mol của chúng phải xấp xỉ bằng nhau do khối lượng phân tử xấp xỉ nhau) thì xảy ra phản ứng sau: H₂SO₄ + CaCO₃ = CaSO₄ + H₂O + CO₂↑

Một lượng nhỏ CO₂ sinh ra phản ứng với thủy tinh nước:

$$CO_2 + H_2O + Na_2SiO_3 = H_2SiO_3 \downarrow + Na_2CO_3$$

và một lượng khác thì thoát ra ngoài ở dạng khí.

Bọt CO_2 đi qua thành phần hợp chất thì sẽ tạo thành các lỗ hổng trong cấu trúc. Thành phần thứ hai khác với thành phần thứ nhất do cấu trúc có nhiều lỗ hổng hơn.