

PHẦN II

HƯỚNG DẪN TRẢ LỜI

1. a) Ở lớp ngoài cùng của nguyên tử khí trơ gồm các obitan ns và np , tất cả các electron đều đã ghép đôi.

- Kích thước nguyên tử tăng dần (từ He đến Ar tăng nhanh, từ Ar đến Kr tăng chậm).

- Năng lượng ion hóa cao và giảm dần (từ He đến Ar giảm nhanh; từ Ar đến Kr giảm chậm).

- Năng lượng ion hóa cao gây ra tính trơ về mặt hóa học nên nhìn chung các khí trơ ít có khả năng phản ứng, nhất là khí trơ nhẹ.

b) Từ He đến Rn, năng lượng ion hóa giảm nên khả năng phản ứng tăng, nhất là Kr và Xe đều có hoạt tính hóa học cao.

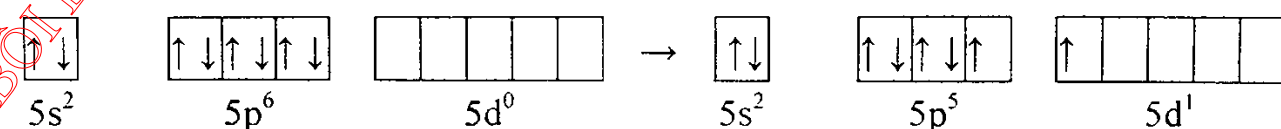
Các hợp chất của Kr và Xe đều là chất oxi hóa mạnh, chúng có khả năng tạo ra các hợp chất ứng với các mức oxi hóa +2, +4, +6, +8.

Hợp chất ứng với mức oxi hóa cao có tính oxi hóa mạnh và có tính axit, chẳng hạn dung dịch axit H_4XeO_6 .

2. Các nguyên tử khí trơ tương tác với nhau chủ yếu do lực khuếch tán, một thành phần quan trọng trong lực Van der Waals. Từ heli đến radon bán kính nguyên tử tăng, khả năng bị cực hóa của các khí trơ tăng, dẫn đến năng lượng tương tác khuếch tán tăng, do đó các chất càng khó nóng chảy.

3. Khi kích thước nguyên tử tăng thì tác dụng chắn điện tích hạt nhân của các lớp electron sẽ tăng lên, do đó electron ở lớp vỏ ngoài cùng của những nguyên tử có kích thước lớn hơn dễ dàng tách ra khỏi nguyên tử, vì vậy thế ion hóa giảm.

5. a) Hãy dựa vào sự hình thành các electron độc thân khi kích thích nguyên tử để chuyển electron từ trạng thái ghép đôi sang trạng thái độc thân để giải thích khả năng hình thành các mức oxi hóa khác nhau. Ví dụ, giải thích sự hình thành mức oxi hóa +2 của xenon như sau:



Với heli và neon không có khả năng đó.

b) Các electron độc thân ở trạng thái có năng lượng cao nên không bền, dễ dàng trở về trạng thái có năng lượng thấp ban đầu, do đó gây ra tính oxi hóa ở bậc oxi hóa cao.

c) Do năng lượng ion hóa giảm từ heli đến radon nên các khí trơ nặng có khả năng tương đối dễ dàng tạo ra các hợp chất có hóa trị cao.

Liên kết trong các hợp chất đó đều là cộng hóa trị.

d) Các hợp chất của khí trơ đều ít bền, dễ bị phân hủy, có tính oxi hóa mạnh. Ví dụ, chúng oxi hóa được iotua thành iot, zơnc thành oxi.

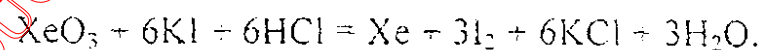
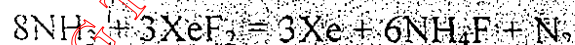
6. Các hidrat của khí trơ dạng $X \cdot 6H_2O$ là những hợp chất bao. Các hidrat đó được hình thành ở nhiệt độ thấp và ở áp suất cao khi bão hòa khí trơ. Trong tinh thể nước đã có những khoảng trống được hình thành khi các phân tử nước liên kết với nhau bằng liên kết hidro, ở áp suất cao các nguyên tử khí trơ đã thâm nhập vào các khoảng trống đó.

Các nguyên tử khí trơ tương tác với các phân tử nước nhờ có lực khuếch tán, lực này không đủ để hình thành hợp chất phức (một loại hợp chất hóa học), do đó các hidrat của khí trơ không phải là loại hợp chất hóa học thực sự.

Heli và neon không có khả năng hình thành những hợp chất tương tự, vì heli và neon có kích thước bé nên dễ dàng khuếch tán ra khỏi tinh thể nước đá.

7. Với heli và neon không có khả năng hình thành hợp chất. Argon và kripton ít được nghiên cứu hoặc có tạo ra một ít hợp chất nhưng kém bền. Chủ yếu là xenon tạo ra nhiều hợp chất với các nguyên tố có độ điện âm cao như flo, oxi, clo, đặc biệt với với flo và oxi.

Chẳng hạn các hợp chất florua của xenon như XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 hoặc XeO_3 đều ít bền và có tính oxi hóa mạnh:



Axit pexenic H_4XeO_6 được biết ở trong dung dịch các muối của nó đều có thể tách ra ở dạng tinh thể như $Ba_2XeO_6 \cdot 9H_2O$, $K_4XeO_6 \cdot 6H_2O$, $Na_4XeO_6 \cdot 8H_2O$. Trong môi trường axit chúng thể hiện tính oxi hóa mạnh.

chẳng hạn oxi hóa Cr^{2+} đến $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ClO_3^- đến ClO_4^- , Mn^{2+} đến MnO_4^- , Br^- đến Br_3^- v.v....

8. Muốn hình thành liên kết giữa hai nguyên tử xenon để tạo ra phân tử hai nguyên tử thì phải tạo ra electron không ghép đôi, điều đó đòi hỏi năng lượng khá lớn. Vì vậy không thể hình thành liên kết giữa hai nguyên tử xenon.

9. Năng lượng liên kết $\text{Xe} - \text{Cl}$ bé hơn so với $\text{Xe} - \text{F}$, năng lượng đó được tạo ra sau khi kích thích nguyên tử xenon không đủ bù lại năng lượng dùng để kích thích nguyên tử.

10. Độ bền đối với nhiệt tăng do độ bền liên kết tăng.

11. Dựa vào đặc tính oxi hóa của các xenon florua để viết các phương trình phản ứng.

12. a) Nêu đặc điểm cấu tạo hạt nhân (số proton, số notron) nguyên tử các đồng vị của hidro. Ví dụ với triti (ki hiệu là T) có $1e^-$, $1p^+$, $2n^0$.

c) Vì thể tích bé nên có tốc độ khuếch tán lớn.

13. Dựa vào tỉ khối để xác định.

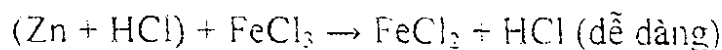
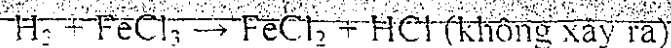
Có thể chuyển được bằng cách úp cốc thứ hai không chứa hidro lên cốc thứ nhất có chứa hidro.

15. a) Vì phân tử H_2 có độ bền lớn. Năng lượng phân li $\text{H}_2 = 2\text{H}$ là $\Delta H = 103\text{kcal/mol}$ nên ở nhiệt độ thường kém hoạt động, chỉ hoạt động ở nhiệt độ cao.

b) Chỉ có flo và một số kim loại chuyển tiếp nặng là có khả năng phản ứng trực tiếp ở nhiệt độ phòng.

17. Bằng phương pháp hóa lỏng phân đoạn.

18. c) Vì không cân cung cấp năng lượng để chuyển hidro phân tử thành nguyên tử. Ví dụ:



20. Dựa vào nguyên tắc điện phân các chất trong dung dịch nước, sau đó viết sơ đồ điện phân sẽ dẫn đến kết luận cần thiết.

Chẳng hạn, khi điện phân dung dịch CuSO_4 chỉ thu được đồng kim loại và oxi, không thu được khí hiđro.

21. b) Những khí không có khả năng tạo với oxi của không khí thành một hỗn hợp khí nổ đều có thể tích trữ trong bình chứa khí.

23. Khí hiđro được tạo ra còn lẫn hơi nước và hiđro clorua, cần cho hỗn hợp đó qua dung dịch có tính kiềm và sau đó cho qua dung dịch có khả năng hấp thụ nước.

24. Trong thành phần các hợp chất hóa học, hiđro chỉ tồn tại ở dạng ion H^- có trong các hiđrua của các kim loại mạnh (NaH , CaH_2).

Dạng ion H^+ không tồn tại trong các hợp chất hóa học vì bản chất liên kết trong các hợp chất đó là cộng hóa trị (ví dụ HCl , HF).

Trong dung dịch không có dạng H^+ mà chỉ có dạng H_3O^+ .

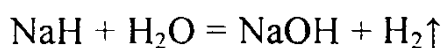
Ion H^+ thực sự chỉ tồn tại trong môi trường khí khi phóng điện qua khí hiđro bằng các tia ion hóa như tia γ chẳng hạn.

25. Vì hiđro là một chất không có cực nên ít hòa tan trong dung môi có cực.

27. Tương tác giữa các phân tử H_2 với nhau là tương tác khuếch tán. Tương tác trong kim loại kiềm là tương tác kim loại. Do đó sự bay hơi của các kim loại đòi hỏi một năng lượng để thắng tương tác giữa các nguyên tử. Trái lại sự bay hơi của hiđro xảy ra khi động năng của phân tử H_2 đủ để thắng lực tương tác khuếch tán, do đó ở nhiệt độ thường hiđro là một chất khí.

29. Khi điện phân dung dịch các hiđrua ion trong muối halogenua kim loại kiềm nóng chảy, thu được hiđro ở cực âm.

Bản thân các hiđrua kiềm hoặc kiềm thổ bị thủy phân rất mạnh :



30. a) Các kim loại kiềm và kiềm thổ hình thành ra các hiđrua ion.

Các nguyên tố không kim loại hoặc nửa kim loại tạo ra hiđrua cộng hóa trị :

Li		C	N	O	F
Na	Mg	Si	P	S	Cl
K	Ca	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	Pb	Bi	Po	At
Fr	Ra				

Tạo ra hiđrua ion

Tạo ra hiđrua cộng hóa trị

b) Các hidrua ion là những muối, kết tinh dạng lập phương hoặc tà phương, liên kết trong phân tử là liên kết ion.

Các hidrua cộng hóa trị chủ yếu là những chất ở dạng khí (dễ bay hơi); khi tan trong nước phần lớn tạo ra axit; liên kết trong phân tử là liên kết cộng hóa trị.

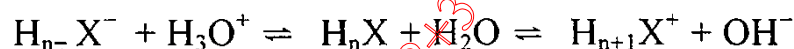
31. Dựa vào những đặc điểm của hợp chất ion như chất rắn tinh thể; nhiệt độ nóng chảy cao, khi nóng chảy thì dẫn điện, khi điện phân thu được khí H_2 ở cực âm để dẫn đến kl.

32. Do sự chuyển mật độ điện tích về phía flo nên đã làm giảm tác dụng đẩy giữa hai ion florua.

33. Từ trái qua phải (theo chu kì), tính khử tăng, tính axit tăng, tính bền tăng. Từ trên xuống dưới (theo phân nhóm), tính khử tăng, tính axit tăng, tính bền giảm.

Độ bền nhiệt phụ thuộc vào năng lượng liên kết $H - X$, phụ thuộc vào độ điện âm và kích thước nguyên tử của X . Khi hai nguyên tố có độ điện âm tương đương, nguyên tố nào nặng hơn cho HX có độ bền nhiệt kém hơn.

34. Có thể giải thích như sau: Khi HX tan vào nước có cân bằng sau :



điện li axit

điện li bazơ

Cân bằng chuyển về phía nào phụ thuộc vào trường lực của ion trung tâm X^{n-} và O^{2-} (nghĩa là phụ thuộc vào điện tích và bán kính).

Với HF , cân bằng sẽ chuyển dịch về phía điện li axit, do trường lực của O^{2-} lớn hơn trường lực của F^- (bán kính của O^{2-} là $1,36\text{Å}$; bán kính của F^- là $1,33\text{Å}$, vì điện tích của O^{2-} lớn hơn F^-), do đó, H^+ chuyển về phía O^{2-} .

Với NH_3 , cân bằng chuyển dịch theo hướng điện li bazơ, do trường lực của N^{3-} lớn hơn O^{2-} (trường lực phụ thuộc cả bán kính và điện tích: bán kính của N^{3-} là $1,47\text{Å}$).

*

* *

36. Khuynh hướng oxi hóa là chủ yếu vì trong nguyên tử có một electron chưa ghép đôi ở obitan np nên dễ dàng kết hợp thêm một electron.

Từ flo đến iot, năng lượng ion hóa giảm nên khả năng nhường electron tăng, do đó đến iot có khả năng tạo ra ion I^- (trong các hợp chất như ICl , $I(CH_3COO)_3$).

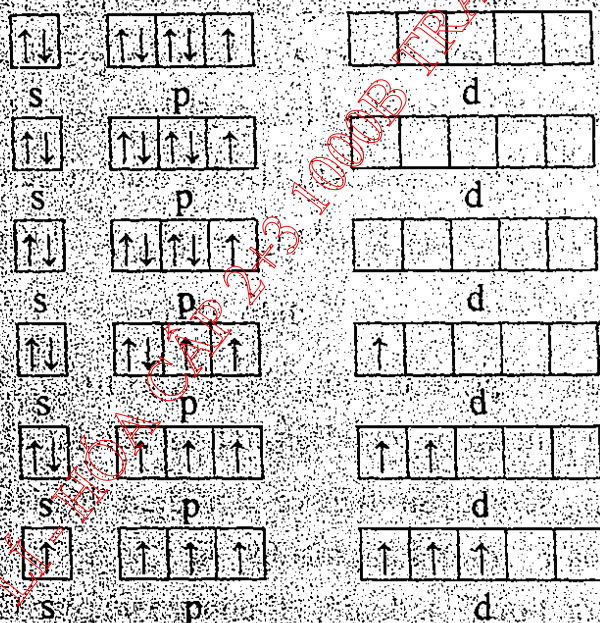
37. a) Mức oxi hóa đặc trưng của các halogen (trừ flo) là +1, +3, +5, +7.

Giải thích các mức đó bằng sự kích động electron chuyển từ các obitan ns và np sang nd.

b) Vì mỗi nguyên tử chỉ có một electron không ghép đôi ở obitan np, hai electron không ghép đôi ở hai nguyên tử ghép lại với nhau tạo thành phân tử hai nguyên tử.

38. Trong nguyên tử của các halogen có một electron không ghép đôi, nên trừ flo, chúng đều có khả năng tạo ra mức oxi hóa +1 khi chúng liên kết với một nguyên tố khác có độ điện âm mạnh hơn (ví dụ với oxi).

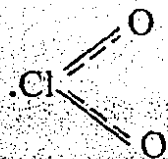
Nguyên tử của clo (hoặc brom, iot) còn có những obitan chưa được lấp đầy, do đó có thể xảy ra các quá trình kích động electron như sau:



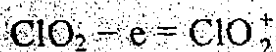
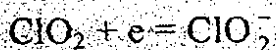
Kết quả tạo ra ba, năm và bảy electron không ghép đôi ứng với các trạng thái hóa trị 3, 5, 7 của halogen. Quá trình kích động đó xảy ra dưới ảnh hưởng của những nguyên tử có độ điện âm mạnh hơn.

Lớp ngoài cùng của nguyên tử flo không có obitan d, muốn tạo ra trạng thái hóa trị lớn hơn một ở flo, phải kích động electron từ obitan 2p sang lớp thứ ba, không có nguyên tố nào có độ điện âm lớn hơn flo để cung cấp năng lượng đủ thực hiện quá trình kích động trên, do đó với flo không thể xuất hiện mức oxi hóa dương và chỉ có thể có hóa trị một.

Ngoài ra cũng cần chú ý rằng nếu trong nguyên tử, chẳng hạn có năm electron không cặp đôi tham gia hình thành bốn liên kết, trong nguyên tử còn lại một electron không cặp đôi, điều đó gây ra khả năng phản ứng rất mạnh của phân tử được tạo ra, nên chúng là những chất kém bền. Chẳng hạn ClO₂ là hợp chất có số lẻ electron.

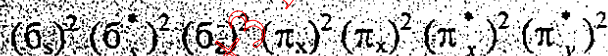


Là hợp chất chưa bão hòa hóa trị, do đó có khuynh hướng kết hợp hoặc nhường một electron:



Chủ yếu là khuynh hướng thứ nhất (ái lực electron của ClO₂ là 3,43eV); ClO₂ rất không bền, dễ phân hủy nổ, có tính oxi hóa mạnh.

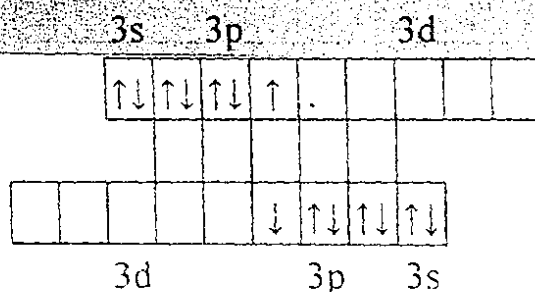
39. Phương pháp obitan phân tử đã mô tả cấu hình electron của các phân tử halogen như sau:



nghĩa là hai nguyên tử halogen liên kết với nhau bằng một liên kết $\sigma(\sigma_z)$. Ngoài liên kết σ , trong phân tử Cl₂, Br₂, I₂ còn có một phần liên kết π tạo ra bởi sự xen phủ của các obitan d.

Trong phân tử flo, liên kết chỉ được hình thành do một cặp electron hóa trị, không có khả năng hình thành liên kết π như trên vì không có các obitan d.

Liên kết π được hình thành đó là liên kết "cho nhận" tạo ra do cặp electron tự do của một nguyên tử và obitan d còn bỏ trống của các nguyên tử khác; có thể mô tả theo sơ đồ sau:



Sự hình thành các liên kết π đó đã làm cho phân tử các halogen bền rõ rệt. Flo không có khả năng tạo ra liên kết π nên phân tử flo có năng lượng liên kết bé hơn so với clo. Từ clo đến iot do bán kính nguyên tử tăng, độ dài liên kết tăng :

	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
d_{X-X} (Å)	1,42	2,00	2,29	1,17

Nên năng lượng liên kết giảm.

40. Trong phân tử hai nguyên tử của các halogen, độ bền nhiệt của phân tử liên quan đến năng lượng liên kết $X - X$ trong phân tử:

Xem cách giải thích ở bài 39.

41. Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của các halogen tăng. Tính chất đó phụ thuộc vào năng lượng tương tác giữa các phân tử.

Ở trạng thái lỏng và rắn, các phân tử halogen tương tác với nhau bằng lực Van der Waals. Vì phân tử các halogen không có cực nên tương tác đó phụ thuộc vào tương tác khuếch tán, năng lượng tương tác này càng lớn khi độ phân cực của phân tử càng lớn.

Vì khả năng bị cực hóa của các phân tử phụ thuộc vào bán kính nguyên tử, nên từ F đến I, bán kính nguyên tử tăng, độ phân cực tăng do đó tương tác khuếch tán tăng làm cho nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của các halogen tăng.

42. a) Các chất có xu hướng tan nhiều trong chất lỏng giống với chúng. Các halogen là những chất không cực nên ít tan trong dung môi có cực (ví dụ H_2O) và tan nhiều trong dung môi không cực.

b) Trường hợp iot tan nhiều trong dung dịch kali iodua vì tạo ra ion I_3^- theo phản ứng:



43. Xem cách giải thích ở bài số 6.

44. So sánh:

	F_2	Cl_2
Năng lượng liên kết X_2 (Kcal/mol)	37	59
Ái lực electron $X + e \rightarrow X^-$ (Kcal/ngtử g)	79	83
Năng lượng hydrat hóa của X^- ((Kcal/mol)	121	90
Thế tiêu chuẩn $E^0_{x_2/2x^-}$ (von)	2,87	1,36

Ta thấy rằng năng lượng liên kết và ái lực electron của flo bé hơn clo; năng lượng hydrat lớn và thể tiêu chuẩn của flo lớn hơn clo.

a) Mặc dù có ái lực electron thấp hơn (có tính oxi hóa kém hơn) nhưng năng lượng liên kết trong phân tử flo thấp hơn, do đó khả năng phản ứng của flo cao hơn clo.

b) Quá trình chuyển $X_2 \rightarrow 2X^-$ ở trong dung dịch phụ thuộc vào các yếu tố sau:

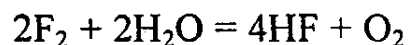
- Năng lượng phân li phân tử thành nguyên tử (năng lượng liên kết).
- Ái lực electron để biến nguyên tử thành X^- .
- Năng lượng hydrat hóa của anion X^- .

Với flo, mặc dù năng lượng phân li phân tử thành nguyên tử và ái lực electron bé hơn clo, nhưng năng lượng hydrat hóa của ion F^- lại lớn hơn nhiều so với ion Cl^- , do đó trong dung dịch nước, flo có tính oxi hóa mạnh hơn clo.

45. Xem bài số 36.

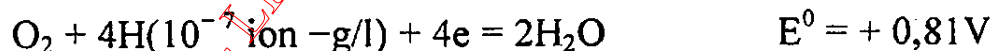
46. Dựa vào điều kiện phản ứng và nhiệt tạo thành của phản ứng khi cho H_2 phản ứng với halogen để chứng minh.

47. a) Các halogen tác dụng với H_2O theo các phương trình phản ứng sau:



Khả năng phản ứng từ flo đến iot giảm.

b) So sánh thế oxi hóa – khử chuẩn để xác định:



Chẳng hạn với trường hợp flo:



Như vậy flo đã phản ứng mạnh với H_2O .

Với clo và brom thực tế đòi hỏi năng lượng hoạt hóa cao; với iot không có khả năng đó.

48. a) Với các chất kim loại có nhiều mức oxi hóa thì các hợp chất ứng với mức oxi hóa thấp đều có tính khử, trong khi đó các halogen lại là chất oxi hóa mạnh.

b) Khi chất rắn tương tác với chất khí, khả năng phản ứng phụ thuộc vào cấu trúc của chất rắn được tạo ra. Nếu sản phẩm tạo ra bám chắc vào bề mặt chất rắn tương tác thì nó sẽ ngăn cản phản ứng tiếp diễn. Lí luận đó sẽ giải thích trường hợp nêu trong bài tập.

49. b) So sánh thế điện cực để xác định trật tự của các phản ứng và từ đó mô tả hiện tượng.

51. b) Vì rằng thế điện cực của flo rất lớn nên không thể điều chế flo bằng phương pháp điện phân dung dịch nước có chứa ion florua, mà phải điện phân một hỗn hợp nóng chảy gồm KF và HF.

Xem tiếp cách trả lời ở bài tập 48.

52. So sánh thế điện cực chuẩn để trả lời theo hướng:

a) Flo có tính oxi hóa mạnh hơn KMnO_4 .

b) KMnO_4 có tính oxi hóa mạnh hơn Br_2 và I_2 nên có thể oxi hóa Br_2 và I_2 tạo ra BrO_3^- và IO_3^- .

c) Có thể thay KMnO_4 bằng MnO_2 hoặc $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ nhưng phải dùng HCl đặc và phải đun nóng vì thế điện cực tương đương nhau. ($E^0_{\text{Cl}_2/\text{2Cl}^-} = 1,36\text{V}$; $E^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}$ trong môi trường axit là 1,36V).

53. Từ HF đến HCl, nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi giảm. Từ HCl đến HI nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi tăng.

Các hidro halogenua tương tác với nhau bằng lực tương tác giữa các phân tử gồm lực định hướng, lực khuếch tán và lực cảm ứng. Nhưng năng lượng tương tác cảm ứng thường rất bé so với năng lượng tương tác định hướng và tương tác khuếch tán, do đó ảnh hưởng của tương tác cảm ứng đến nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi có thể bỏ qua.

Năng lượng tương tác định hướng giảm từ HF đến HI do độ phân cực của phân tử giảm. Năng lượng tương tác khuếch tán tăng lên trong dãy do sự tăng bán kính nguyên tử của các halogen và sự giảm độ phân cực của liên kết trong phân tử.

Từ HF đến HCl, nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi giảm do giữa các phân tử HF phát sinh lực liên kết hiđro, đồng thời năng lượng tổng quát của tương tác giữa các phân tử giảm do tương tác định hướng giảm.

Từ HCl đến HI năng lượng tương tác khuếch tán chiếm ưu thế so với tương tác định hướng vì vậy nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi tăng.

54. Độ dài liên kết H - X, năng lượng liên kết và độ bền đối với nhiệt trong dãy từ HF đến HI có các giá trị sau:

	HF	HCl	HBr	HI
Độ dài liên kết H - X (Å)	1,92	1,28	1,41	1,60
Năng lượng liên kết H - X (Kcal/mol)	135	103	87	71
Phân hủy ở 1000°C (%)	Không	0,014	0,5	33

Trong dãy đó, độ bền đối với nhiệt giảm do độ dài liên kết tăng và năng lượng liên kết giảm.

Độ bền đối với nhiệt chỉ phụ thuộc vào năng lượng liên kết của phân tử, còn nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi lại phụ thuộc vào năng lượng tương tác giữa các phân tử.

55. a) Hỗn hợp đẳng phí hay hỗn hợp đồng sôi là những hỗn hợp sôi ở nhiệt độ không đổi và không thay đổi thành phần của hỗn hợp ở áp suất không đổi. Chất nguyên chất cũng có đặc tính như thế, nhưng với hỗn hợp đồng sôi thì khi áp suất thay đổi không những nhiệt độ sôi mà cả thành phần của hỗn hợp cũng thay đổi theo. Ví dụ hiđro clorua tạo thành với nước một hỗn hợp đồng sôi ở 110° dưới áp suất thường và chứa 20,2% HCl. Khi thay đổi áp suất, thành phần của HCl trong hỗn hợp cũng thay đổi:

Áp suất (mmHg):	150	500	760	1000	2500
Thành phần HCl(%)	22,5	20,9	20,2	19,7	18,0

Các hiđro halogenua khác cũng tạo nên những hỗn hợp đồng sôi có thành phần và nhiệt độ sôi xác định. Với HF sôi ở 120°, thành phần HF 35,4%; Với HBr hỗn hợp sôi ở 126°, thành phần HBr 47%; với HI hỗn hợp sôi ở 127°, thành phần HI 57%.

c) Vì có độ tan lớn ở trong nước nên các hiđro clorua bốc khói trong không khí. Khi đun nóng dung dịch HCl đặc lớn hơn 20% thì đầu tiên khí hiđro clorua bốc ra, còn nếu dung dịch dưới 20% thì trước hết hơi nước thoát ra và nồng độ

axit tăng. Trong cả hai trường hợp đó, khi hàm lượng của HCl trong axit đạt đến 20,2% (ở 760mmHg) thì thu được hỗn hợp đồng sôi. Điều đó giải thích hiện tượng bốc khói của dung dịch HCl đặc.

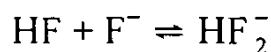
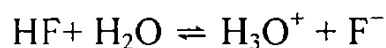
56. Có thể xác định nhanh hàm lượng phần trăm của HCl trong dung dịch bằng cách nhân hai con số sau dấu phẩy (của khối lượng riêng của dung dịch) với 2.

Ngược lại, nếu biết thành phần phần trăm của HCl trong dung dịch có thể tính gần đúng khối lượng riêng của dung dịch đó.

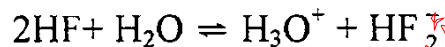
a) Ví dụ: dung dịch có khối lượng riêng là $1,025\text{g/cm}^3$, hàm lượng HCl sẽ là $2,5.2 = 5\%$ dung dịch có khối lượng riêng là $1,195\text{g/cm}^3$, hàm lượng HCl sẽ là $19,5.2 = 39,0\%$.

b) dung dịch 32,5% thì khối lượng riêng sẽ là $32,5:2 = 16,25$ suy ra $d = 1,162\text{g/cm}^3$.

57. a) Một phần vì năng lượng liên kết H – F rất lớn, một phần khác vì khi hòa tan trong nước xảy ra quá trình ion hóa tạo ra H_3O^+ và F^- , sau đó ion F^- lại tương tác với phân tử HF tạo ra ion phức HF_2^- :



Hoặc ở dạng tổng quát:



Do một phần phân tử HF liên kết tạo ra HF_2^- nên hàm lượng tương đối của ion H_3O^+ không lớn, vì vậy dung dịch axit flohidric có tính axit yếu ($K = 7.10^{-4}$).

b) Vì nguyên nhân trên nên trong dung dịch axit flohidric có các ion dạng H_2F_3^- , H_3F_4^- , H_4F_5^- ... Khi trung hòa tạo ra các muối axit như $\text{K}[\text{HF}_2]$ ($T_{nc} = 239^\circ\text{C}$); $\text{K}[\text{H}_2\text{F}_3]$ ($T_{nc} = 62^\circ\text{C}$); $\text{K}[\text{H}_3\text{F}_4]$ ($T_{nc} = 60^\circ\text{C}$); $\text{K}[\text{H}_4\text{F}_5]$ ($T_{nc} = 73^\circ\text{C}$).

58. a) Độ điện li α của các dung dịch axit halogen hidric HX 0,1N:

	HF	HCl	HBr	HI
(%)	9	92,6	93,5	95

Độ mạnh của axit tăng từ HF đến HI do độ dài liên kết tăng (xem bài số 54).

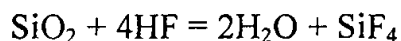
Axit flohidric là một axit yếu (xem bài 57).

b) Vai trò của HI trong hai phản ứng đó khác nhau.

59. Dựa vào thế điện cực để giải thích.

60. a) Chỉ có KI là có thể phản ứng được với FeCl_3 (dựa vào thế điện cực để giải thích).

61. a) Axit sunfuric tác dụng với canxi florua tạo ra axit flohidric, là axit duy nhất tác dụng được với silic đioxit:

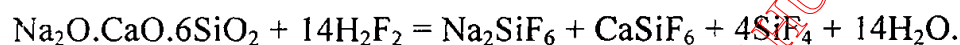


Sau đó silic tetraflorua tác dụng với HF dư tạo ra axit hexaflorosilicic H_2SiF_6 tan trong nước:



b) Axit clohidric không có khả năng ăn mòn được thủy tinh.

62. b) Trong cả hai trường hợp sản phẩm tạo ra đều như nhau:



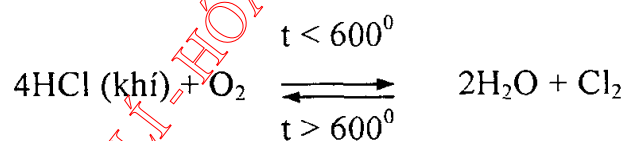
Tuy nhiên khi thủy tinh bị dung dịch axit flohidric ăn mòn thì sản phẩm phản ứng sẽ chuyển vào dung dịch và bề mặt bị ăn mòn sẽ trở nên trong suốt.

63. a) Vì độ bền đối với nhiệt giảm, năng lượng liên kết giảm nên tính khử của các hidro halogenua tăng (ở trạng thái khí cũng như ở trạng thái tan trong dung dịch) (xem bài tập 54).

b) Khi tác dụng với oxi:

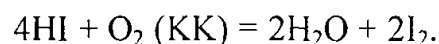
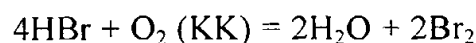
$\text{HF} + \text{O}_2$: không có phản ứng; HF hoàn toàn không thể hiện tính khử.

$\text{HCl} + \text{O}_2$: trong dung dịch không xảy ra phản ứng, nhưng ở dạng khí thì xảy ra phản ứng thuận nghịch:



HCl chỉ thể hiện tính khử khi tác dụng với chất oxi hóa mạnh.

HBr và HI đều là chất khử mạnh, dung dịch của chúng vốn là trong suốt và không màu, nhưng để lâu trong không khí dung dịch sẽ vàng dần do tạo ra các halogen tự do:



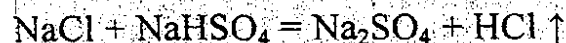
Trường hợp HI, dung dịch nhuộm màu vàng nhanh hơn so với dung dịch HBr.

64. a) Vì các hidro halogenua đều là những hợp chất có cực nên tan rất mạnh trong những dung môi có cực.

b) Khi tan trong nước, dung dịch có tính axit vì tạo ra với nước ion hidroxi H_3O^+ .

Ở trạng thái lỏng, chúng không phải là axit.

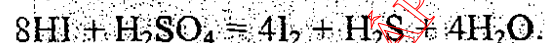
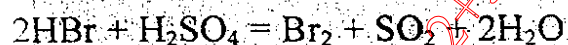
65. a) Điều chế hidro clorua bằng cách cho NaCl tác dụng với H_2SO_4 đặc:



Phản ứng thứ nhất xảy ra ở mức độ đáng kể ngay ở nhiệt độ thường và khi đun đến 250°C thì thực tế xảy ra hoàn toàn. Phản ứng thứ hai xảy ra ở nhiệt độ cao hơn khoảng $400 - 500^\circ\text{C}$.

b) Khi dùng H_2SO_4 loãng và NaCl loãng phản ứng sẽ không tạo ra hidro clorua vì phần lớn cân bằng sẽ chuyển dịch về phía tạo ra H_2SO_4 ít phân li hơn HCl. Nhưng nếu dùng dung dịch NaCl đậm và H_2SO_4 đặc thì khi đun nóng, cân bằng có thể chuyển dịch sang phải vì HCl dễ bay hơi hơn.

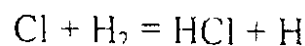
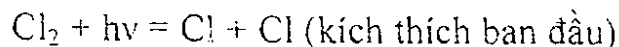
c) Phương pháp trên có thể dùng để điều chế HF nhưng không thể vận dụng cho HBr và HI vì chúng đều là chất khử mạnh:

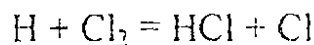


66. a) Ngoài phương pháp trên (bài tập 65), hiện nay trong công nghiệp chủ yếu dùng phương pháp tổng hợp để điều chế hidro clorua, sau đó cho hấp thụ nước tạo ra axit clohidric:



b) Phương pháp đó dựa trên cơ sở phản ứng dây chuyền. Phản ứng trên xảy ra hết sức chậm ở nhiệt độ thường, nhưng khi đun nóng mạnh hoặc có tia lửa điện, hoặc chiếu bằng tia tử ngoại thì phản ứng xảy ra mãnh liệt. Trước hết nhờ năng lượng $h\nu$ của tia tử ngoại (hoặc đốt nóng), phân tử clo phân li thành nguyên tử, sau đó các nguyên tử này tác dụng với phân tử hidro tạo thành HCl và nguyên tử hidro. Nguyên tử hidro này lại tác dụng với phân tử Cl_2 tạo thành HCl và nguyên tử clo v.v...





Do đó tạo ra một dãy phản ứng kế tiếp nhau và cứ một phân tử kích thích ban đầu có thể tạo ra hàng trăm ngàn phân tử HCl khác.

c) Phương pháp đó không thể vận dụng để điều chế các axit halogenhidric khác được; với HF; phản ứng xảy ra quá mãnh liệt; với HBr và HI cho hiệu suất thấp. Điều đó có thể thấy rõ khi so sánh nhiệt tạo thành ΔH của các hidro halogenua:

	HF	HCl	HBr	HI
ΔH (Kcal/mol)	- 128	- 44	- 24	+ 12

68. a) Halogenua ion là những halogenua có mạng lưới tinh thể bao gồm các ion.

Các kim loại kiềm: Na, K, Rb, Cs

Các kim loại kiềm thổ: Mg, Ca, Sr, Ba.

Lantan, một số lantanoid và actinoid tạo ra các halogenua dạng ion. Ngoài ra một số kim loại có nhiều mức oxi hóa cũng tạo ra các halogenua ion ở mức oxi hóa thấp của kim loại.

b) Mức ion trong liên kết của các hợp chất đó thay đổi tùy theo bản tính của kim loại và của các halogen. Ví dụ:

Kim loại có mức oxi hóa khác nhau thì halogenua thấp có bản tính ion cao hơn halogenua cao; chẳng hạn $PbCl_2$ là hợp chất ion, $PbCl_4$ là hợp chất cộng hóa trị.

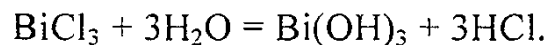
Với cùng một kim loại thì mức độ ion của liên kết giảm dần từ florua đến ioduua. Chẳng hạn AlF_3 là hợp chất ion nhưng AlI_3 lại là hợp chất cộng hóa trị.

69. Halogenua ion có những tính chất chủ yếu sau: nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi cao, mức độ ion trong phân tử càng lớn thì nhiệt độ nóng chảy càng cao. Dẫn điện khi nóng chảy và khi tan trong nước. Đa số tan trong nước tạo ra các ion hydrat hóa. Khi các halogenua đều là ion thì độ tan tăng từ florua đến ioduua (do năng lượng mạng lưới giảm khi bán kính ion halogenua tăng). Chẳng hạn halogenua của các kim loại kiềm, kiềm thổ và các lantanoid (các florua của lantanoid thực tế không tan).

70. a) Những halogenua cộng hóa trị là những halogenua có mạng lưới phân tử. Lực tương tác giữa các phân tử trong tinh thể là lực Van der Waals.

Các nguyên tố không kim loại, các kim loại ở mức oxi hóa cao tạo ra các halogenua cộng hóa trị.

b) Các halogenua cộng hóa trị có một số đặc tính sau: nói chung đều dễ bay hơi; tan trong dung môi không cực; không dẫn điện khi nóng chảy cũng như khi tan trong dung môi không cực, dễ dàng bị thủy phân tạo ra axit halogenua. Chẳng hạn:



71. Theo dãy Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 , Cl_2O_7 tính bền tăng, tính oxi hóa giảm.

Vì có độ điện âm gần tương đương nên không thể điều chế bằng phương pháp tổng hợp trực tiếp từ clo và oxi mà phải điều chế bằng phương pháp gián tiếp.

72. a) Trong các oxit của clo thì ClO_2 có tính thuận từ vì trong phân tử có một electron chưa ghép đôi (xem bài tập 38).

b) Bằng phản ứng cho tác dụng với nước tạo ra axit hoặc phản ứng với dung dịch kiềm tạo ra muối để minh họa các oxit đó là anhidric.

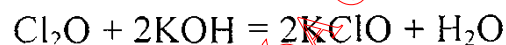
Cl_2O là anhidric của axit hipocloro.

ClO_2 là anhidric hỗn tạp của axit cloro HClO_2 và axit cloric HClO_3 .

Cl_2O_6 là anhidric hỗn tạp của axit cloric và axit pecloric HClO_4 .

Cl_2O_7 là anhidrit của axit pecloric.

Chẳng hạn các phản ứng:



73. Đã biết được các oxit sau đây:

F	Cl	Br	I
OF_2	Cl_2O	Br_2O	I_2O_4
O_2F_2	ClO_2	Br_3O_8 (hoặc)	I_4O_9
O_3F_2	Cl_2O_6	BrO_3	
O_4F_2	Cl_2O_7	BrO_2	I_2O_5

Flo có độ điện âm lớn hơn oxi nên các oxit của flo có thể coi là các florua của oxi, trong đó chỉ có OF_2 là tồn tại ở nhiệt độ phòng.

Nói chung đều là những hợp chất không bền, dễ bị phân hủy, dễ nổ, nên đều có khả năng phản ứng. Bền hơn cả là I_2O_5 , chất rắn trắng, đến $300^\circ C$ không bị phân hủy, điều chế bằng cách khử nước của axit iodic ở $200^\circ C$. I_2O_4 được coi là muối iodyl iodat $IO(IO_3)$, còn I_4O_9 là muối iodat của iot hóa trị ba $I(IO_3)_3$.

74. Các halogen đã tạo ra các axit chưa oxi như sau:

Tên gọi	F	Cl	Br	I
Axit hipohalogenơ	HFO	HClO	HBrO	HIO
axit halogenơ	—	HClO ₂	—	—
axit halogenic	—	HClO ₃	HBrO ₃	HIO ₃
axit pehalogenic	—	HClO ₄		HIO ₄ , H ₃ IO ₅ ; H ₅ IO ₆ , H ₄ I ₂ O ₉ .

Trừ axit hipoflorơ, những axit khác của flo chưa điều chế được. Các axit bromơ, axit pebromic, axit iodor chưa điều chế được.

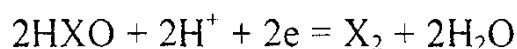
Axit peiodic có khả năng tồn tại trong dung dịch dưới dạng các ion hidrat hóa khác nhau, chẳng hạn như ion $H_2IO_5^-$ ($IO_4 \cdot H_2O$), $H_4IO_6^-$ ($IO_4 \cdot 2H_2O$), v.v... Axit metapeiodic HIO_4 là dạng đơn giản nhất cả loại axit peiodic được điều chế từ axit parapeiodic H_5IO_6 , bằng cách khử H_2O hoàn toàn ở $100^\circ C$ trong chân không. Axit mezopeiodic H_3IO_5 Cũng gọi là axit metaiodic, paraiodic, tồn tại trong dung dịch.

75. a) Theo dãy HFO, HClO, HBrO, HIO, tính bền giảm, tính axit giảm, tính oxi hóa giảm.

HFO: có khả năng tách ra ở trạng thái tự do, ở nhiệt độ thấp là chất rắn màu trắng, nhiệt độ nóng chảy là $-117^\circ C$. Ba axit còn lại đều ít bền, chỉ tồn tại trong dung dịch loãng không tách ra được ở trạng thái tự do.

Hằng số điện li axit của HClO là $3,4 \cdot 10^{-8}$; của HBrO $2 \cdot 10^{-9}$ và HIO $2,0 \cdot 10^{-11}$.

Thế tiêu chuẩn ứng với quá trình



giảm (với clo, $E^0 = 1,63V$; với brom, $E^0 = 1,59V$; với iot; $E^0 = 1,45V$).

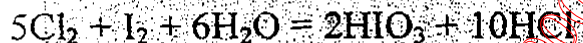
76. a) Nước clo là dung dịch clo hòa tan trong nước mà thành phần chủ yếu là axit clohidric HCl và axit hipoclorơ HClO; Nước javen là dung dịch trong nước của natri clorua và natri hipoclorit; clorua vôi là chất bột màu trắng mà thành phần chủ yếu là canxi clorua hipoclorit $CaOCl_2$.

b) Khi cho khí CO_2 qua dung dịch nước javen hoặc dung dịch canxi hipoclorit có phản ứng sau đây:

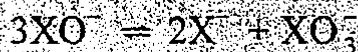


77. Do tác dụng của CO_2 trong không khí, tạo thành HClO. Axit hipoclorơ dễ dàng bị phân hủy tạo ra HCl và oxi do đó có khả năng tẩy màu.

78. Clo tác dụng với KI tạo ra I_2 cho dung dịch màu nâu, sau đó clo dư tác dụng với I_2 tạo ra IO_3^- làm cho dung dịch mất màu.



79. a) Các halogen tác dụng với H_2O (xem bài 47). Khi cho các halogen tác dụng với dung dịch kiềm, phản ứng tạo ra hipohalogenit (XO^-), nhưng trong môi trường kiềm các hipohalogenit bị phân hủy theo phản ứng:



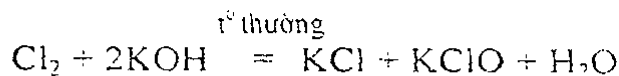
(X = Cl, Br, I). Sự phân hủy đó phụ thuộc vào bản chất của các halogen và nhiệt độ.

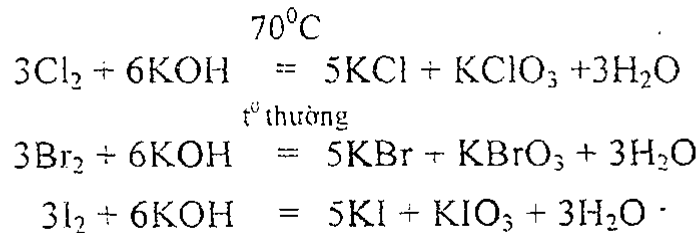
ClO^- : phân hủy chậm ở nhiệt độ thường, nhanh khi đun nóng.

BrO^- : phân hủy chậm ở nhiệt độ thấp, nhanh ở nhiệt độ thường.

IO^- : phân hủy ở tất cả các nhiệt độ.

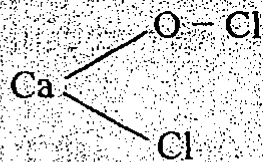
Như vậy quá trình phân hủy đó tăng khi nhiệt độ tăng; từ clo đến iot quá trình phân hủy tăng. Do đó, khi cho các halogen tác dụng với dung dịch kiềm, phản ứng xảy ra theo các phương trình:



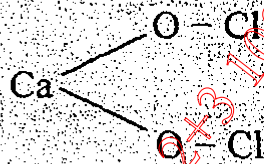


b) Khi cho Cl_2 tác dụng với dung dịch KOH loãng ở nhiệt độ thường tạo ra KClO , khi đun nóng lên 70°C , KClO phân hủy thành KClO_3 và KCl , đến 100°C còn hỗn hợp muối rắn gồm KClO_3 và KCl , đến 400°C KClO_3 phân hủy tạo ra KClO_4 và KCl , đun nóng cao hơn nữa KClO_4 phân hủy thành KCl và O_2 .

80. Cho khí clo qua vôi tôi bột ướt hoặc qua huyền phù đặc $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ở 30°C thu được canxi clorua hipoclorit.



Cho khí clo qua dung dịch nước vôi trong ở nhiệt độ thường tạo ra canxi hipoclorit



81. So sánh thế điện cực để trả lời.

83. Thể tích khí clo ở trường hợp thứ nhất gấp đôi trường hợp thứ hai.



Tính axit giảm, tính bazơ tăng.

b) Khi thêm HCl vào nước javen tạo ra môi trường axit. Trong môi trường đó, ion ClO^- oxi hóa ion Cl^- tạo ra khí clo.



So sánh thế điện cực giải thích được vấn đề trên:



Khi axit hóa nước javen bằng H_2SO_4 loãng, trong dung dịch sẽ tồn tại cân bằng



Vì nồng độ H^+ tăng nên cân bằng chuyển sang trái tạo ra khí clo.

HClO trong nước javen đã được axit hóa bằng HBr sẽ oxi hóa ion Br^- thành bromat BrO_3^-

85. Theo dãy HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 :

a) Tính bền tăng: HClO và HClO_2 chỉ tồn tại trong dung dịch loãng; HClO_3 tồn tại trong dung dịch dưới 50%; HClO_4 tách ra dưới dạng tinh khiết. Độ bền tăng do độ dài của liên kết $\text{Cl} - \text{O}$ giảm:

	HClO	HClO_2	HClO_3	HClO_4
$d_{(\text{Cl}-\text{O})}$ (Å):	1,7	1,64	1,57	1,45

b) Tính oxi hóa giảm: Do độ bền tăng trong dãy ClO^- , ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- nên tính oxi hóa của axit và của muối giảm.

c) Tính axit tăng: HClO là axit yếu ($K = 2,4 \cdot 10^{-8}$); HClO_2 là axit trung bình ($K = 1,1 \cdot 10^{-2}$); HClO_3 là axit mạnh; HClO_4 là axit mạnh nhất trong các axit. Độ mạnh của axit phụ thuộc vào khả năng tách proton H^+ khỏi phân tử, nghĩa là phụ thuộc vào độ bền của liên kết $\text{O} - \text{H}$. Khi số nguyên tử oxi (không nằm trong nhóm hydroxyl) tăng thì độ bền liên kết trong nhóm OH giảm, do đó khả năng tách proton H^+ tăng.

