**CHUYÊN ĐỀ HALOGEN**

**LÝ THUYẾT VÀ BÀI TẬP HALOGEN VÀ HỢP CHẤT TRONG BỒI DƯỠNG HỌC SINH GIỎI**

**A. MỞ ĐẦU**

**I. Lý do chọn đề tài**

Chuyên đề halogen là một trong các chuyên đề quan trọng và hay có trong đề thi lớp 10 khu vực các trường chuyên vùng Duyên Hải và đồng bằng Bắc Bộ, Olympic trại hè Hùng Vương. Tuy nhiên tài liệu tham khảo về lý thuyết và bài tập vận dụng về halogen chưa nhiều. Do đó tôi lựa chọn đề tài này nhằm giúp học sinh có thêm các kiến thức lý thuyết về halogen và vận dụng giải các bài tập về halogen trong đề thi học sinh giỏi các cấp.

**II. Mục đích nghiên cứu**

 Nghiên cứu về lý thuyết của halogen và hợp chất và các bài tập về halogen trong đề thi học sinh giỏi các cấp để từ đó hoàn thành chuyên đề “**Lý thuyết và bài tập halogen và hợp chất trong bồi dưỡng học sinh giỏi”** để làm tài liệu phục vụ cho giáo viên và học sinh trong giảng dạy và học tập môn hóa phần halogen.

**III. Nhiệm vụ nghiên cứu**

 Nghiên cứu lý thuyết về điện phân và hệ thống lại các kiến thức lý thuyết quan trọng

 Tập hợp và phân dạng các bài tập về điện phân

**B. PHẦN NỘI DUNG**

**HALOGEN VÀ HỢP CHẤT**

**I. HALOGEN**

**I.1. Đặc điểm cấu tạo nguyên tử**

Các halogen có cấu hình elecron lớp ngoài cùng ns2np5 nên dễ kết hợp thêm 1 electron tạo thành cấu trúc vỏ khí hiếm. Do đó, halogen là các nguyên tố phi kim rất điển hình.

Năng lượng ion hoá rất lớn của flo giải thích sự không tồn tại của ion flo dương, nhưng hi vọng các ion dương của clo, brôm, iot có thể tồn tại. Một dẫn chứng tốt là sự có mặt cation I+ tự do ở dung dịch ICl trong H2SO4 đậm đặc hay trong oleum. Ngoài ra còn có một số hợp chất trong đó Iot ở dạng cation I+ như ICN, IClO4, ICH3CO2 và ở dạng I3+ như IPO3, I (CH3CO2)3.

Trong hợp chất với hầu hết nguyên tố, các halogen có số ôxi hoá -1. Flo không có số ôxi hoá dương, còn các halogen khác có số oxi hoá dương từ +1 đến +7 ở trong các hợp chất với nhưng nguyên tố âm điện lớn như F, O và N.

Từ flo đến iot, số phối trí của các halogen trong các hợp chất tăng lên. Flo thường chỉ tạo nên một liên kết nhưng trong hợp chất polime (SbF5)n và (ReF2)n, flo có số phối trí bằng 2; clo có số phối trí 4 trong ion ClO; brôm bằng 5 trong BF5 và iot bằng 6 và 7 trong H5IO6 và IF7.

Điều này giải thích bằng sự tham gia càng nhiều hơn của obital d vào các kiểu lai hoá của các obital nguyên tử. Việc sử dụng obital d về nguyên tắc có thể dẫn đến sự tạo thành những liên kết kép trong phân tử clo, brom, iot.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Nguyên tố | Z | Cấu hình electron | I1, eV | A, eV | Bán kính, antron |
| N.tử | Ion, X- |
| Flo | 9 | [He]2s22p5 | 17,42 | 3,58 | 0,64 | 1,33 |
| Clo | 17 | [Ne]3s23p5 | 13,01 | 3,81 | 0,99 | 1,81 |
| Brom | 35 | [Ar]4s24p5 | 11,84 | 3,56 | 1,14 | 1,96 |
| Iot | 53 | [Kr]5s25p5 | 10,45 | 3,29 | 1,33 | 2,20 |
| Atatin | 85 | [Xe]6s26p5 |  9,50 | - | 1,4 | 2,30 |
| I2 Br2 Cl2 F2 | Tính oxi hóa tăng dần |
| 2I- 2Br- 2Cl- 2F- | Tính khử giảm dần |

**I.2. Trạng thái thiên nhiên**

Là những nguyên tố rất hoạt động, các halogen không tồn tại tự do trong thiên nhiên. Flo và clo là những nguyên tố tương đối phổ biến; trữ lượng của mỗi nguyên tố đó ở trong vỏ quả đất là vào khoảng 0,02% tổng số nguyên tử. Brôm và iot kém phổ biến hơn, trữ lượng của Brôm là 3.10-5% và của Iot là 4.10-6%.

 Phần lớn flo tập trung trong hai khoáng vật chính là florit CaF2,criolit Na3AlF6 và floapatit Ca5(PO4)3F.

Clo tồn tại chủ yếu dưới dạng muối ăn (NaCl) có ở trong nước biển hoặc trong mỏ muối. Ngoài ra, clo còn có trong khoáng vật xinvinit (NaCl. KCl), cacnalit (KCl.MgCl2.6H2O) và trong thành phần tất cả các cơ thể sống.

Brôm và iot thường đi kèm với clo trong nước biển và nước ở hồ nước mặn, nước khoan dầu mỏ.

Nước biển chứa 2% clo, 0,007 % brom và 5.10-5 % iot. Trong nước của lỗ khoan dầu mỏ có 0,01 - 0,5% brôm và khoảng 1.10-4÷ 0,003% iot. Iot còn có trong một số rong biển. Trong cơ thể người, flo có trong xương và men răng clo có trong máu dưới dạng NaCl và trong dịch vị dưới dạng HCl. Iot có trong tuyến giáp trạng, còn Brôm chỉ có dưới dang vết.

**I.3. Thành phần đồng vị**

Flo có 1 đồng vị tự nhiên là F.

Clo có 2 đồng vị bền là 35Cl (75,4%) và 37Cl (24,6%)

Brôm có 2 đồng vị tự nhiên là 37Br (50,52%) và 80Br (49,48%).

Iot có 1 đồng vị tự thiên là 127I.

Atatin: có nhiều đồng vị đều không bền, đồng vị sống lâu nhất cũng chỉ có chu kỳ bán huỷ là 8,28 giờ là đồng vị 210At. Bằng phương pháp nguyên tử đánh dấu, người ta xét đoán At có tính chất tương tự iot.

**I.4. Phương pháp điều chế**

Nguyên tắc chung: oxi hoá muối halogenua (chứa ion X-) bằng các chất oxi hoá mạnh hoặc bằng dòng điện.

Flo có tính oxi hoá mạnh nhất trong tất cả các chất nên phương pháp duy nhất dùng điều chế flo là điện phân nóng chảy. Thực tế trong công nghiệp người ta điện phân hỗn hợp KF + 3HF dễ nóng chảy (660C) ở trong thùng điện phân bằng thép hoặc đồng với cực âm cũng bằng thép hoặc đồng và cực dương bằng than chì. Sản phẩm thu được là F2 và H2.

Clo cũng được điều chế bằng phương pháp điện phân dung dịch axit clohidric hoặc dung dịch muối clorua. Trong công nghiệp người ta điện phân dung dịch NaCl bão hoà có hoặc không có màng ngăn.

Trong PTN Clo được điều chế bằng tác dụng của axti HCl với một trong những chất oxi hoá mạnh như: MnO2, KMnO4, K2Cr2O7, Ca(OCl)2, HNO3, Pb3O4, PbO2…

MnO2 +4HCl  MnCl2 + 2H2O + Cl2

2 KMnO4 + 16HCl  2KCl + 2MnCl2 + 8H2O + 5Cl2

K2Cr2O7 + 14 HCl  2KCl + 2CrCl2 + 7H2O + 3Cl2

Ca(OCl)2 + 4HCl  2CaCl2 + Cl2+ 2H2O

Pb3O4 + 8HCl  3PbCl2 +4H2O + Cl2

PbO2 + 4HCl  PbCl2 + 2H2O + Cl2

HNO3 + 3HCl  NOCl + 2H2O + Cl2

Phương pháp thường dùng để điều chế brôm và iod ở trong công nghiệp cũng như trong PTN là dùng khí clo đẩy brôm và iod ra khỏi dung dịch muối bromua và iođua.

Nguồn chính để sản xuất brôm trong công nghiệp là nước biển và nước hồ muối. Axit hoá nước biển (hay nước hồ muối) bằng axit H2SO4 và cho khí clo sục qua:

Cl2 + NaBr  Br2 + 2NaCl

Chưng cất dung dịch đồng thời dùng dòng không khí để lôi cuốn brom đi vào dung dịch xôđa cho đến khi bão hoà.

3Br2 + 3Na2CO3  5NaBr + NaBrO3 + 3CO2

Sau cùng axit hoá dung dịch bằng axit H2SO4.

5NaBr + NaBrO3 + 3H2SO4  3Na2SO4 + 3Br2 +3H2O

Nguồn chính để điều chế iot trong công nghiệp là nước lỗ khoan dầu mỏ và rong biển. Chẳn hạn người ta phơi khô rong biển, đốt thành tro, ngâm tro trong nước để hoà tan hết các muối. Gạn lấy dung dịch đem cô cho đến khi các muối kết tinh; phần lớn muối clo và sunfat lắng xuống, còn muối iodua ở lại trong dung dịch. Cho dung dịch sau cùng này tác dụng với một lượng khí clo đã tính trước (không dư) hoặc với MnO2 và H2SO4.

 Cách điều chế iot

 \* Xuất phát từ các muối iotđua lấy ra từ nước biển hay tro 1 số loại tảo lá, iot được điều chế theo các phương pháp sau:

 - Điện phân

 - Oxi hóa bằng mangan (IV) oxit trong axit sunfuric đặc

 - Oxi hóa bằng clo (clo đẩy iot ra khỏi muối iotđua)

 \* Điều chế iot từ NaIO3 trong nước lọc của quá trình chế biến NaNO3

 - NaIO3 được khử bằng axit sunfurơ

 NaIO3 + 3H2SO4  NaI + H2SO4

 Sau đó NaI tác dụng với CuSO4. Qua đó 1 nửa số ion iođua bị oxi hóa thành iot, 1 nửa tạo thành CuI, cả 2 cùng kết tủa:

 2NaI + CuSO4 CuI + I2 + Na2SO4

Kết tủa này được oxi hóa bằng MnO2 và H2SO4 đặc

CuI + MnO2 + 2H2SO4 1/2I2 + CuSO4 + MnSO4 + 2H2O

I2 được thăng hoa ra khỏi hệ phản ứng.

**II. TÍNH CHẤT VẬT LÝ**

**II.1. Đặc điểm cấu tạo phân tử**

Ở cả 3 trạng thái rắn, lỏng và khí, các halogen đều gồm những phân tử hai nguyên tử X2 .

Theo thuyết VB, liên kết trong phân tử halogen là liên kết σ, được hình thành do sự xen phủ của hai obital np

Theo thuyết MO, phân tử X2 có cấu hình chung là:



Flo không có khả năng tạo liên kết π đó, nên năng lượng liên kết của F2 bé hơn Cl2.. Từ Cl2 đến I2 năng lượng liên kết giảm dần. Từ Flo đến iot, độ bền nhiệt biến đổi phù hợp với chiều biến đổi của năng lượng liên kết trong phân tử: F2 bắt đầu phân huỷ ở 4500C, Cl2 ở 8000C, Br2ở 6000C và I2 ở 4000 C.

**II.2. Tính chất vật lý**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Halogen | F2 | Cl2 | Br2 | I2 |
| Trạng thái | Khí | Khí | Lỏng | Rắn |
| Màu sắc | Xanh nhạt | Vàng lục | Đỏ nâu | Tím than |

II.2.1.Đặc điểm chung của đơn chất

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Nguyên tố | Nhiệt độ, 0C | Elk (X – X) (KJ/mol) | dlk (X – X)antron | ΔH0hid (X-) (kJ/mol) |
| N.chảy | Sôi |
| F | -219,6 | -187,9 | 159 | 1,42 | -506 |
| Cl | -101,9 | -34,1 | 242 | 1,90 | -376 |
| Br | -7,3 | 58,2 | 192 | 2,28 | -343 |
| I | 113,6 | 184,5 | 150 | 2,67 | -297 |
| At | - | - | 117 | - | - |

II.2.2. Nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi, độ tan

Lực tưng tác giữa các phân tử X2 là lực Van de van. Lực này tăng lên theo chiều tăng của kích thước phân tử và khả năng bị cực hoá của phân tử, do đó từ flo → atatin, nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi tăng lên. Ở điều kiện thường, flo và clo là chất khí, brôm là chất lỏng, iot và atatin là chất rắn.

Các halogen không có cực nên tan ít ở trong nước ở 250C, một lít H2O có thể hoà tan 6,4g Clo, 33,6g brôm và 033 gam iot.

Khi làm lạnh dung dịch nước, các halogen tách ra dưới dạng tinh thể hiđrat X2.8H2O. Đây là những chất bao được tạo nên nhờ sự xâm nhập của phân tử hlogen và trong khoảng trống của những tập hợp gồm những phân tử nước liên kết với nhau bằng liên kết hiđrô.

 Lực tương tác giữa phân tử X2 và phân tử H2O là lực vandecvan. Các halogen tan nhiều trong những dung môi hữu cơ như: C6H6 , CS2,CCl4, ete và rượu…Bởi vậy người tư thường dùng các dung môi hữu cơ không trộn lẫn với H2O để chiết Brôm và iot ra khỏi các hỗn hợp.

II.2.3. Một số tính chất đặc trưng của iot

Trong dung môi hữu cơ mà phân tử không chứa oxi (C6H6, dầu hỏa, CS2…) iot cho dung dịch màu tím, còn trong dung môi hữu cơ mà phân tử chứa oxi (rượu, ete và axeton) iot cho dung dịch màu nâu. Trong dung dịch màu tím, iot ở dạng phân tử I2 giống như trong thái hơi, còn trong dung dịch màu nâu, iot tạo nên với dung môi những solvat không bền. Trong dung dịch hồ tinh bột loãng, iot dù chỉ đang vết cũng cho màu xanh thẫm, cho nên hoá phân tích dựa vào tính chất này để phát hiện ra iot. Màu xanh đó biến mất khi đun nóngvà trở lại khi để nguội. Giữa I2 và tinh bột không có phản ứng hoá học, mà I2 xâm nhập vào những lỗ trống của những phân tử khổng lồ tinh bột. Iot tan nhiều trong nước có chứa iotua nhờ phản ứng kết hợp.

I2 + I-  I K = 500

Dung dịch Icó màu vàng chanh và có tính chất của một hỗn hợp phân tử I2 và ion I-.

**III. TÍNH CHẤT HÓA HỌC**

**III.1. Tính chất hóa học**

Tính chất hóa học điển hình của halogen là oxi hoá mạnh. Hoạt tính đó giảm dần từ F2 đến I2. Tuy có ái lực electron bé hơn clo nhưng flo có năng lượng liên kết bé hơn nên vẫn hoạt động hơn clo.

Trong các halogen, flo có hoạt tính hoá học lớn nhất, nó có thể tác dụng hầu hết nguyên tố (trừ N2) ở nhiệt độ thường hay nhiệt độ cao. Flo cũng phản ứng với nhiều hợp chất khác và phá huỷ chúng tạo ra florua.

Clo tác dụng hầu hết nguyên tố (trừ O, N, C và Ir). Brom tác dụng với số nguyên tố giống như clo, nhưng các phản ứng xảy ra kém mãnh liệt hơn. Iot chỉ tác dụng trực tiếp với một số nguyên tố ít hơn.

Với cùng một nguyên tố, phản ứng của các halogen xảy ra theo mức độ mãnh liệt giảm dần từ flo đến iot.

III.1.1.Tác dụng phi kim

III.1.1.1. Với Hidro

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Phản ứng | Điều kiện | Đặc điểm | ΔH0 (kJ/mol) |
| Nhiệt độ | Xúc tác |
| F2 + H2  2HF | - 2520C |  | Nổ mạnh, dây chuyền | - 288,6 |
| Cl2+H2  2HCl | đun nóng |  | Có thể nổ | - 92,3 |
| Br2 +H2 2HBr | 200-3000C | Pt |  | - 36,0 |
| I2 + H2  2HI | 300-4000C | Pt | Thuận nghịch, khó  | + 25,9 |

III.1.1.2. Với các phi kim khác

- Flo: Hoá hợp trực tiếp với hầu hết phi kim (trừ N2), He, Ne và Ar tạo ra hợp chất cộng hoá trị ứng với bậc oxi hoá cao của nguyên tố phi kim đó.

S + 3F2 → SF6

2P + 5F2  2PF5

- Clo, brom, iot

PCl3 + Cl2  PCl5 (rắn)

III.1.2. Tác dụng với kim loại

III.1.2.1. Flo

- Các kim loại kiềm, kiểm thổ phản ứng xảy ra mãnh liệt.

- Các kim loại: Al , Zn, Cr, Ni, Sn, Pb, AG phản ứng mạnh khi đun nóng.

- Các kim loại Cu, Au, họ Pt phản ứng với flo khi đun nóng mạnh.

Sản phẩm tạo thành là các florua kim loại ứng với bậc oxi hoá cao của kim loại đó. 2Fe + 3F2  2FeF3.

- Chú ý rằng một số kim loại có phản ứng bề mặt khi tác dụng với flo. Ví dụ Cu, Ni khi phản ứng flo đã tạo ra một lớp CuF2 và NiF2 rắn chắc cho che phủ bề mặt kim loại nên không bị flo ăn mòn.

III.1.2. 2. Clo, brom, iot

Hầu hết các kim loại đều hoá hợp với halogen tạo ra halogen ion hoặc halogenua cộng hoá trị.

Với clo phản ứng xảy ra mạnh hơn so với brôm, trong khi đó với iot cần phải đun nóng ở nhiệt độ cao. Sản phẩm tạo thành ứng với bậc oxi hoá cao của kim loại đó. Kim loại (Fe, Cr) phản ứng với clo, brom thể hiện hóa trị III.

2Fe +3Br2 2FeBr3

III.1.3. Phản ứng hoán vị

Một halogen hoạt động có thể tác dụng với muối halogen giải phóng ra halogen kém hoạt động hơn.

Cl2 + 2NaI 2NaCl + I2

(Chú ý nếu halogen dư có thể có phản ứng giữa các halogen trong dung dịch nước: 5Cl2 + I2 + 6H2O  10HCl + 2HIO3)

Clo đẩy brôm từ brômua, iot từ iodua. Khi cho brôm tác dụng với dung dịch KI tạo ion phức KI3 đồng thời có cả kết tủa màu tím đen của iot.

Flo có khả năng dời chỗ các halogen khác ra khởi các hợp chất ion hoặc hợp chất cộng hoá trị. Khi Flo tác dụng với KCl rắn, lạnh tạo ra Cl2 và KF, với KBr tạo ra BF3và với KI tạo ra IF5.

(Chú ý nếu cho Flo tác dụng với dung dịch muối của halogen khác, thì F2 sẽ tác dụng với nước)

III.1.4. Phản ứng với các hợp chất

- Với NH3

Clo phản ứng mãnh liệt với NH3 đặc khi có ánh sáng đỏ xúc tác

2NH3 (đặc)+ 4Cl2  N2 + 6HCl

6NH3+ 6HCl  6NH4Cl.

Brom phản ứng tương tự. 8NH3 + 3Br2  N2 + 6NH4Cl

3F2 + 4NH3 NF3 + 3NH4F

3I2 + 5NH3 NI3.NH3 + 3NH4I

- Với H2S

Khi cho hiđro sunfua hỗn hợp với clo hoặc hơi brôm hoặc cho đi qua dung dịch chứa brom hay iot, sẽ có S kết tủa.

III.1.5. Phản ứng với dung dịch bazơ

- Với dung dịch NaOH loãng, lạnh

X2 + NaOH  NaX + NaOX + H2O (X = Cl, Br, I)

- Với dung dịch kiềm đặc nóng

 3Cl2 + 6NaOH (đặc)  5NaCl + NaClO3 + 3H2O

Brom phản ứng cũng xảy ra như trên.

 3Br2 +6NaOH (đặc)  5NaBr + NaBrO3 + 3H2O

I2 ngay cả ở nhiệt độ thường cũng chỉ tạo muối iođat và iotua

3I2 +6NaOH (đặc)  5NaI + NaIO3 + 3H2O

- Phản ứng cũng xảy ra tương tự với các dung dịch hiđroxit kim loại nhóm IAkhác và các kim loại nhóm II­­A (Ca, Sr, Ba).

2Cl2 + 2Ba(OH)2  BaCl2 + Ba(OCl)2 + 2H2O

6Cl2 + 6Ca(OH)2  5CaCl2 + Ca(ClO3)2 + 6H2O

III.1.6. Phản ứng với các hợp chất của kim loại

- Nước clo và nước brôm oxi hoá dung dịch muối Fe2+→ Fe3+

 2Fe2+ + Cl2  Fe3++ 2Cl-

 2Fe2++ Br2  Fe3+ + 2Br-.

- Nước clo, brôm cũng oxi hoá dung dịch K4[Fe(CN)6] thành K3 [Fe(CN)6]

 2K4[Fe(CN)6] + Cl2 2K3[Fe(CN)6] + 2KCl

- Clo, brom và iot đều oxi hoá hợp chất Sn2+ →Sn4+

Sn2+ + I2  Sn4+ + 2I-

III.1.7. Tính khử

Khả năng khử thể hiện ở flo; clo thể hiện khuynh hướng tự oxi hóa-tự khử; từ brom đến iot, tính khử tăng.

5Cl2 + Br2 + 6H2O  2HBrO3 + 10HCl

5HOCl + 2At + H2O  2HAtO3 + 5HCl

**III.2. Ứng dụng**

- Flo: Dùng để điều chế freon (CF2Cl2) dùng trong các thiết bị làm lạnh; điều chế các polime bền với hóa chất, ví dụ teflon.[Axít flohiđric](https://vi.wikipedia.org/wiki/Axit_flohydric) (công thức hóa học HF) được sử dụng để khắc kính. Flo đơn nguyên tử được sử dụng để khử tro [thạch anh](https://vi.wikipedia.org/wiki/Th%E1%BA%A1ch_anh) trong sản xuất các chất [bán dẫn](https://vi.wikipedia.org/wiki/Ch%E1%BA%A5t_b%C3%A1n_d%E1%BA%ABn).Cùng với các hợp chất của nó, flo được sử dụng trong sản xuất urani (từ hexaflorua) và trong hơn 100 các hóa chất chứa flo thương mại khác, bao gồm cả các chất dẻo chịu nhiệt độ cao. [Hexafloroaluminat natri](https://vi.wikipedia.org/wiki/Cry%C3%B4lit), còn gọi là [cryôlit](https://vi.wikipedia.org/wiki/Cry%C3%B4lit), được sử dụng trong điện phân [nhôm](https://vi.wikipedia.org/wiki/Nh%C3%B4m). [Florua natri](https://vi.wikipedia.org/w/index.php?title=Florua_natri&action=edit&redlink=1) được sử dụng như một loại thuốc trừ sâu, đặc biệt để chống gián.Một số các florua khác thông thường được thêm vào [thuốc đánh răng](https://vi.wikipedia.org/wiki/Thu%E1%BB%91c_%C4%91%C3%A1nh_r%C4%83ng) và (đôi khi gây tranh cãi) vào hệ thống cung cấp nước sạch để ngăn các bệnh nha khoa (răng, miệng). Nó được sử dụng trong quá khứ để trợ giúp kim loại dễ nóng chảy hơn, vì thế mà có tên của nó. Một số các nhà nghiên cứu - bao gồm cả các nhà khoa học vũ trụ của [Mỹ](https://vi.wikipedia.org/wiki/Hoa_K%E1%BB%B3) trong những năm đầu thập niên [1960](https://vi.wikipedia.org/wiki/1960) đã nghiên cứu khí flo đơn chất như là một nhiên liệu cho tên lửa đẩy vì lực đẩy cực kỳ cao của nó. Các sản phẩm cháy của nó có độc tố và ăn mòn cực kỳ mạnh.

- Clo: Tẩy trắng vải, bột giấy, diệt trùng nước sinh hoạt, tổng hợp axit clo hiđric và công nghiệp hóa chất. Clo được dùng (ở dạng axít hipoclorơ HClO) để diệt khuẩn từ nước uống và trong các bể bơi. ...Clo được dùng rộng rãi trong sản xuất giấy, khử trùng, thuốc nhuộm, thực phẩm, thuốc trừ sâu, sơn, sản phẩm hóa dầu, chất dẻo, dược phẩm, dệt may, dung môi và nhiều sản phẩm tiêu dùng khác

- Brom: thêm vào etxăng chạy động cơ.

- Iot: sử dụng trong dược phẩm và phân tích hóa học; là [nguyên tố vi lượng](https://vi.wikipedia.org/wiki/Nguy%C3%AAn_t%E1%BB%91_vi_l%C6%B0%E1%BB%A3ng) cần thiết cho [dinh dưỡng](https://vi.wikipedia.org/wiki/Dinh_d%C6%B0%E1%BB%A1ng) của loài [người](https://vi.wikipedia.org/wiki/Lo%C3%A0i_ng%C6%B0%E1%BB%9Di). Tại những vùng đất xa [biển](https://vi.wikipedia.org/wiki/Bi%E1%BB%83n) hoặc thiếu thức ăn có nguồn gốc từ [đại dương](https://vi.wikipedia.org/wiki/%C4%90%E1%BA%A1i_d%C6%B0%C6%A1ng); tình trạng [thiếu iốt](https://vi.wikipedia.org/w/index.php?title=Thi%E1%BA%BFu_i%E1%BB%91t&action=edit&redlink=1) có thể xảy ra và gây nên những tác hại cho [sức khỏe](https://vi.wikipedia.org/wiki/S%E1%BB%A9c_kh%E1%BB%8Fe), như sinh bệnh [bướu cổ](https://vi.wikipedia.org/w/index.php?title=B%C6%B0%E1%BB%9Bu_c%E1%BB%95&action=edit&redlink=1) hay [thiểu năng trí tuệ](https://vi.wikipedia.org/wiki/Thi%E1%BB%83u_n%C4%83ng_tr%C3%AD_tu%E1%BB%87). Đây là tình trạng xảy ra tại nhiều nơi trên thế giới, trong đó có [Việt Nam](https://vi.wikipedia.org/wiki/Vi%E1%BB%87t_Nam). Việc dùng [muối iốt](https://vi.wikipedia.org/wiki/Mu%E1%BB%91i_i%E1%BB%91t)như [muối ăn](https://vi.wikipedia.org/wiki/Mu%E1%BB%91i_%C4%83n) hằng ngày (có chứa nhiều [hợp chất iốt](https://vi.wikipedia.org/w/index.php?title=H%E1%BB%A3p_ch%E1%BA%A5t_i%E1%BB%91t&action=edit&redlink=1) có thể hấp thụ được) có thể giúp chống lại tình trạng này.

**IV. HIDRO HALOGENUA**

**IV.1. Cấu tạo phân tử**

- Theo thuyết VB, phân tử hidro halogenua được hình thành do sự xen phủ giữa obital 1s của hidro và obital np của halogen.

- Theo thuyết MO, phân tử hidro haligenua hình thành do sự tổ hợp tuyến tính các obital nguyên tử 1s và np. Những phân tử hidro halogenua có cấu hình 4 chung:

(σnp)2(npx)2(npy)2(σ\*np)2

**IV.2. Tính chất vật lý**

Ở điều kiện thường, tất cả các hiđro halogen đều là khí không màu. Một số đặc điểm của hiđro halogen được ghi ở bảng sau:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Tính chất  | HF | HCl | HBr | HI |
| Năng lượng liên kết H-X, kJ/mol | 565 | 431 | 364 | 297 |
| Độ dài liên kết H-X, antron | 0,92 | 1,27 | 1,41 | 1,60 |
| Momen lưỡng cực, D  | 1,91 | 1,07 | 0,79 | 0,38 |
| Nhiệt độ nóng chảy, 0C | -8,3 | -114,2 | -88 | -50,8 |
| Nhiệt độ sôi, 0C | +19,5 | -84,9 | -66,7 | -35,8 |
| Hằng số axit, Ka | 10-3,2 | 107,4 |  | 1010 |

IV.2.1.Sự biển đổi nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi

Các phân tử HX tương tác với nhau bằng tương tác Van de van. Từ HF đến HI, tương tác định hướng giảm do độ phân cực của phân tử giảm; tương tác khuếch tán tăng do kích thước phân tử tăng và sự giảm độ phân cực của liên kết trong dãy. Vậy từ HCl đến HI, năng lượng tương tác khuếch tán chiếm ưu thế so với tương tác định hướng nên nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy theo chiều tăng của khối lượng phân tử.

Riêng HF có nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy cao một cách bất thường do hiện tượng trùng hợp phân tử nhờ liên kết hiđrô.

Các phân tử HF có khả năng trùng hợp ngay cả ở trạng thái khí. Ở nhiệt độ trên 900C, khí hiđro florua mới hoàn toàn gồm những đơn phân tử. Liên kết hiđrô vững bền giữa các phân tử HF làm cho HF lỏng có hằng số điện môi lớn (ε = 40 ở 00C) và là dung môi ion hoá tốt (sau H2O) đối với nhiều chất vô cơ và hữu cơ. Bản thân HF lỏng tinh khiết tự ion hoá:

 HF + HF  H2F+ + F-

và F- + HF  HF-2

IV.2.2.Độ tan

Là những hợp chất có cực, các hiđrô halogenua tan nhiều trong nước. HF tan vô hạn ở trong nước, các hiđrô halogenua khác có độ tan lớn và xấp xỉ với nhau (1 lít H2O ở 200C hoà tan 450 lít HCl).

Do có độ tan lớn trong nước, các hiđrô halogenua bốc khói trong không khí ẩm. Các hiđro halogenua tạo nên với nước những hỗn hợp đồng sôi có thành phần và nhiệt độ sôi không đổi theo thời gian.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Hợp chất | HF | HCl | HBr | HI |
| Thành phần % (về khối lượng) | 35,4 | 20,2 | 47 | 57 |
| Nhiệt độ sôi (0C) | 1200 | 110 | 126 | 127 |

**IV.3. Tính chất hóa học**

IV.3.1.Tính axit

Trong dãy HF - HCl - HBr - HI, độ dài liên kết tăng, năng lượng liên kết giảm làm tăng khả năng phân li proton, tính axit tăng nhanh.

Các axit HCl, HBr, HI đều là những axit mạnh, riêng HF là một axit yếu và khi tác dụng với dung dịch kiềm thu được muối axit do ion F- dễ kết hợp với HF nhờ tạo thành liên kết hidro bền.

F- + HF = F-…HF

Axti HF cũng tác dụng với thuỷ tinh nên người ta không dùng chai thuỷ tinh mà dùng chai bằng nhựa hay cao su để đựng axit này.

IV.3.2.Tính khử

Theo chiều giảm độ bền nhiệt của phân tử, tính khử của các hiđrôhalogenua tăng lên. HF hoàn toàn không thể hiện tính khử; HCl chủ yếu thể hiện tính khử khi tác dụng với những chất oxi hoá mạnh; còn HBr và nhất là HI có tính khử mạnh. H2SO4 đặc bị HBr khử đến khí SO2 và bị HI khử đến H2S.

2HBr + H2SO4  Br2 + SO2 + 2H2O

8HI + H2SO4  4I2 + H2S + 4H2O

Các dung dịch HBr và HI khi để lâu trở nên có màu vàng nâu vì bị oxi không khí oxi hoá dần dần giải phóng halogen tự do, còn các dung dịch HF và HCl không hề biến đổi. Tương tác của HCl và O2 chỉ xảy ra trong pha khí khi đun nóng và có xúc tác CuCl2:

O2 + 4HCl  2H2O + 2Cl2 ΔH0 = - 117­Kj

**IV.4. Ứng dụng**

- HCl: Được sử dụng nhiều, chỉ sau axit sunfuric và nitric; Điều chế vinyl clorua, muối clorua kim loại, amoni clorua; dược phẩm và phẩm nhuộm.

- HF: Điều chế criolit nhân tạo, dùng trong sản xuất uran và khắc thủy tinh.

- HBr, HI: sử dụng trong tổng hợp hữu cơ.

**IV.5. Điều chế**

- HF: Cho muối florua (thường là CaF2) tác dụng với axit sunfuric đặc ở 2500C:

 CaF2 + H2SO4  CaSO4 + 2HF

- HCl: Điều chế từ các đơn chất; Cho muối ăn tác dụng với axit sunfuric đặc.

- HBr, HI: Thủy phân photpho halogenuatương ứng:

 PBr3 + 3H2O  H3PO3 + 3HBr

 PI3 + 3H2O  H3PO3 + 3HI

**V.1. Axit hipohalogenơ**

V.1.1.Cấu tạo phân tử

|  |  |
| --- | --- |
| Dãy axit hipohalogenơ HXO gồm: HFO - HClO - HBrO - HIO. |  |
|  |  Cấu trúc phân tử HClO |

V.1.2.Độ bền nhiệt

Từ clo đến iot, năng lượng liên kết O-X giảm, nên độ bền nhiệt giảm. Các axit hipohalogenơ chỉ tồn tại trong dung dịch và dễ phân huỷ thành hiđro halogenua và oxi.

V.1.3.Tính axit

Từ clo đến iot, độ âm điện giảm, mức độ phân cực trong liên kết O-X tăng lên. Do hiệu ứng cảm ứng, độ phân cực trong liên kết O-H giảm, tính axit giảm.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Axit** | HCIO | HBrO | HIO |
| **Ka** | 2,9 x 10-3 | 5,0 x 10-9 | 1,0.10-11 |

Chẳng hạn HClO bị axit cacbonic đẩy ra khỏi các dung dịch muối:

NaClO + CO2 + H2O  NaHCO3 + HClO.

Riêng HIO còn phân ly theo kiểu bazơ.

HIO  I+ + OH- Kb = 3.10-10.

V.1.4.Tính oxi hóa

Axit hipohalogenơ là các chất oxi hóa mạnh. Trong dãy HClO - HBrO - HIO, độ bền trạng thái oxi hóa +1 của halogen tăng, tính oxi hóa giảm, thể hiện qua các giá trị thể điện cực trong môi trường axit.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| HXO + H+ + 2e  X- + H2O  | X = Cl | X = Br | X = I |
|  E0, V | 1,50V | 1,34V | 0,99V |

Trong môi trường axit, HClO có thể oxi hóa Fe2+ thành Fe3+, Cl- thành Cl2, I- thành I2:

HClO + 2Fe2+ + H+  2Fe3+ + Cl- + H2O

HClO + Cl- + H+  Cl2 + H2 O

HClO + 2I- + H+  I2 + Cl- + H2O

V.1.5.Muối hipohalogenit

V.1.5.1. Độ bền nhiệt

Trong môi trường kiềm, ion hipohalogenit XO- (X =Cl, Br,I) phân huỷ chủ yếu theo phản ứng dị phân:

3XO-  2X- + O3-

3KClO  2KCl + KClO3

Ion ClO- do phân rất chậm ở nhiệt độ thường, nhưng bị di phân nhanh chóng ở nhiệt độ trên 750C. Bởi vậy khi Cl2 tác dụng với dd kiềm ở nhiệt độ thường theo phản ứng.

Cl2 + 2KOH  KCl + KClO +H2O

Và khi đun nóng theo phản ứng:

3Cl2 + 6KOH  5KCl +KClO3 + 3H2O

Ion BrO- phân huỷ bị li châm ở 00C, phân huỷ nhanh ở nhiệt độ thường.

Ion IO- phân huỷ bị li ở tất cả các nhiệt độ cho nên iot chỉ tác dụng với dung dịch kiềm theo phản ứng:

3I2 + 6KOH  5KI +KIO3 + 3H2O

Như vậy, tuỳ theo những điều kiện cụ thể, halogen tác dung với dd kiềm sẽ cho dd chứa ion XO- hay chứa ion XO3-.

V.1.5.2. Tính oxi hóa

Axithipohalogenơ và muối hipohalogenit đều là chất oxi hoá mạnh, tính oxi hoá giảm dần từ ClO- đến IO- biểu hiện thông qua giá trị thế điện cực chuẩn:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Cặp oxi hóa - khử | X = Cl | X = Br | X = I |
| XO-/X2 | 0,40V | 0,45V | 0,45V |
| XO-/X- | 0,88V | 0,76V | 0,49V |

Quan trọng hơn hết đối với thực tế là muối hipoclorit.

Ở trong dung dịch, hipoclorit có thể oxi hoá các ion mangan, crom, sắt, … thành hiđrôxit của kim loại có số oxi hoá cao hơn, ví dụ:

2ClO- + Mn(OH)2 + 2OH-  MnO + 2Cl- + 2H2O

3ClO- + 2MnO2 + 2OH-  MnO + 3Cl- + H2O

3ClO- + 2Cr(OH)3 + 4OH-  2CrO + 3Cl- + 5H2O

Oxi hoá NH3 thành N2; H2O2 thành H2O và O2; brom thành bromat, iot thành iodat. Ví dụ:

3NaClO + 2NH3  N2+ 3NaCl + 3H2O

NaClO + H2O2  H2O + O2 + NaCl.

Dựa trên đặc tính oxi hoá của hipoclorit, người ta thường dùng 2 hoá phẩm chứa muối hipoclorit là nước Javen và clorua vôi để tẩy trắng vải và sát trùng.

**V.2. Các oxiaxit của clo**

Trong dãy oxiaxit HClO - HClO2 - HClO3 - HClO4, độ bền nhiệt tăng dần, tính axit tăng dần và tính oxi hóa giảm dần

Trong dãy gốc oxiaxit của clo, độ bền nhiệt tăng dần.

Điều này được giải thích bằng sự tăng độ bội liên kết Cl - O và độ dài liên kết bị rút ngắn lại.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Anion | ClO- | ClO-2 | ClO3- | ClO4- |
| dlk (Cl – O), antron | 1,7 | 1,64 | 1,57 | 1,45 |

Do sự tăng độ bền trong dãy ClO- - ClO - ClO - ClO, tính oxi hoá của các oxiaxit và các muối tương ứng giảm xuống.

Ví dụ, ion ClO- có khả năng oxi hoá mạnh trong bất kì môi trường nào:

NaClO + 2KI + H2O  NaCl + I2 + 2KOH

Nhưng ion ClO chỉ oxi hoá trong môi trường axit:

NaClO3 + 6KI + 3H2SO4  NaCl + I­2 + 3K2SO4 +3H2O

Còn ion ClO thực tế không có khả năng oxi hoá ở trong nước và không bị điện phân trong dung dịch.

**V. HỢP CHẤT GIỮA CÁC HALOGEN**

1. **Tất cả những hợp chất giữa các halogen có công thức chung là XX’n, trong đó X’= là halogen có độ âm điện lớn hơn, n là số phối trí bằng 1, 3, 5, 7**

Những hợp chất XX’n với n 3, nguyên tử halogen X ở trung tâm để cho các nguyên tử halogen khác X’ phối trí xung quanh nó luôn không phải là F mà là halogen có kích thước lớn hơn và số phối trí n càng lớn khi độ âm điện giữa X và X’ càng chênh lệch.

Do có 1 số chẵn nguyên tử halogen, tất cả những hợp chất XX’n đều là chất nghịch từ với các e hóa trị được ghép đôi hoặc ở dạng cặp tự do.

**2. Các monohalogenua XX’.** Các hợp chất này nói chung có tính chất trung gian giữa các halogen. Ví dụ ClF không có màu, còn BrF, BrCl, Icl có màu;florua dễ bay hơi hơn clorua, clorua dễ bay hơi hơi bromua. Khi đun nóng các hợp chất XX’ có thể phân hủy thành X2, X’2, độ bền nhiệt giảm dần theo thứ tự ClF, ICl, IBr, BrCl. Riêng BrF rất dễ phân hủy thành Br2 và BrF3.

Về mặt hóa học các hợp chất XX’ rất hoạt động và thường hoạt động hơn hẳn bản thân halogen đã tạo nên chúng vì năng lượng liên kết X-X’ bé hơn so với năng lượng liên kết x-X, X’-X’. Chúng tương tác mãnh liệt với đa số các nguyên tố ở trạng thái tự do tạo nên halogenua hỗn tạp. Với nước chúng bị thủy phân tương tự halogen:

XX’ + H2O  HX + HXO’

Trong đó nguyên tố halogen X’ tạo thành axit hipohalogenơ

Những monohalogenua kiểu XX’ có thể điều chế bằng phương pháp trực tiếp của các halogen ở 2500C (được lấy với tỉ lệ phân tử như nhau).

Cl2 + F22ClF

**3. Các trihalogenua kiểu XX’3**

Phân tử XX’3 có cấu tạo chữ T, trong đó nguyên tử trung tâm X ở trạng thái lai hóa sp3d, ba obitan lai hóa sp3d được sử dụng để tạo thành liên kết với 3 obitan p của ba nguyên tử X’, còn lại hai obitan lai hóa nữa, trên mỗi một có 1 cặp electron tự do.

**Clo triflorua** là một [hợp chất liên halogen](https://vi.wikipedia.org/w/index.php?title=H%E1%BB%A3p_ch%E1%BA%A5t_li%C3%AAn_halogen&action=edit&redlink=1) có công thức hóa học ClF3. Chất lỏng không màu, độc, ăn mòn, và ở trạng thái khí sẽ xảy ra phản ứng đông đặc mãnh liệt thành một chất lỏng màu vàng nhạt màu xanh lá cây, là hình thức mà nó thường được bán (áp suất ở nhiệt độ phòng). Hợp chất này chủ yếu được quan tâm như là một thành phần của nhiên liệu tên lửa, trong quá trình làm sạch và khắc axit trong ngành công nghiệp bán dẫn, trong chế biến nhiên liệu lò phản ứng hạt nhân[[8]](https://vi.wikipedia.org/wiki/Clo_triflorua#cite_note-8) và các hoạt động công nghiệp khác

Chất này được ghi nhận lần đầu tiên vào năm 1930 bởi Ruff và Krug, người đã chuẩn bị nó bằng cách flo hóa clo ở 2800C; Điều này cũng tạo ra ClF và hỗn hợp được tách ra bằng cách chưng cất:

3 F2 + Cl2 → 2 ClF3

ClF3 có hình chữ T, với một liên kết ngắn (1,598 Å) và hai liên kết dài (1,698 Å). Cấu trúc này phù hợp với dự đoán của lý thuyết VSEPR, dự đoán cặp electron độc thân cư trú tại hai vị trí xích đạo (equatorial position) của cấu dạng phân tử lưỡng tháp tam giác giả thuyết. Những liên kết trục Cl-F kéo dài phù hợp với liên kết siêu hóa trị (hypervalent bonding).

ClF3 tinh khiết ổn định đến 180 °C trong các bình thạch anh; Trên nhiệt độ này nó phân hủy bởi cơ chế gốc tự do thành các nguyên tố đơn lẻ.

Phản ứng với một số kim loại để cho anion clorua và florua; tách phospho từ [phospho triclorua](https://vi.wikipedia.org/w/index.php?title=Phospho_triclorua&action=edit&redlink=1) (PCl3) và [phospho pentaflorua](https://vi.wikipedia.org/w/index.php?title=Phospho_pentaflorua&action=edit&redlink=1) (PF5); và tách lưu huỳnh từ [lưu huỳnh diclorua](https://vi.wikipedia.org/w/index.php?title=L%C6%B0u_hu%E1%BB%B3nh_diclorua&action=edit&redlink=1) (SCl2) và [lưu huỳnh tetraflorua](https://vi.wikipedia.org/wiki/L%C6%B0u_hu%E1%BB%B3nh_tetraflorua) (SF4). ClF3 cũng phản ứng nổ với nước, trong đó nó oxy hoá nước để cung cấp oxy hoặc với lượng có kiểm soát [oxy diflorua](https://vi.wikipedia.org/wiki/Oxy_diflorua) (OF2), cũng như hydro florua và hydro clorua. Oxit kim loại sẽ phản ứng để hình thành muối halogenua kim loại và oxy hoặc oxy diflorua.

ClF3 + 2H2O → 3HF + HCl + O2

ClF3 + H2O → HF + HCl + OF2

Việc sử dụng chính của ClF3 là sản xuất urani hexaflorua, UF6, như một phần của quá trình xử lý và tái chế nhiên liệu hạt nhân, bằng cách flo hóa kim loại urani:

U + 3 ClF3 → UF6 + 3 ClF

Phân ly theo chương trình:

ClF3 → ClF + F2



**BrF3:** là một hợp chất interhalogen với công thức BrF3. Đó là chất lỏng màu vàng rơm có mùi hăng. Nó hòa tan trong axít sulfuric nhưng phản ứng mạnh với nước và hợp chất hữu cơ. Nó là một chất fluorua hóa mạnh và một dung môi vô cơ ion hóa. Nó được sử dụng để sản xuất urani hexafluorua(UF6) trong quá trình chế biến và tái chế nhiên liệu hạt nhân

Brom(III) fluorua lần đầu tiên được mô tả bởi Paul Lebeau năm 1906, người đã lấy được vật liệu bằng phản ứng của brom với flo ở 20 °C:

Br2 + 3 F2 → 2 BrF3

Sự không tương xứng của monofluor brom cũng cho brom triflorua:

3 BrF → BrF3 + Br2

Giống như ClF3 và IF3, phân tử BrF3 có hình chữ T và phẳng. Trong phương thức chính thức của VSEPR, trung tâm brom được gán cho hai cặp điện tử. Khoảng cách từ brom mỗi trục flo là 1,81 Å và đến xích đạo flo là 1,72 Å. Góc giữa một flo dọc và xích đạo flo hơi nhỏ hơn 90 ° - góc 86.2 ° quan sát là do sự đẩy lùi tạo ra bởi các cặp electron lớn hơn các liên kết Br-F.[

BrF3 là một chất làm flo, nhưng ít phản ứng hơn ClF3. Chất lỏng là dẫn điện, do sự tự động hóa:

2 BrF3 ⇌ BrF2+ + BrF4−

Nhiều chất florua ion hòa tan dễ dàng trong BrF3 tạo thành các fluoroanion:

KF + BrF3 → KBrF4



**ICl3:** Hợp chất ICl3 ở trạng thái rắn gồm những phân tử đime (ICl3)2 do hai phân tử ICl3 cũng có cấu tạo hình chữ T trùng hợp lại mà thành:



Nó có màu vàng sáng và ở trạng thái rắn có mặt như một [dimer](https://en.wikipedia.org/wiki/Dimer_%28chemistry%29) phẳng I 2 Cl 6

Nó có thể được điều chế bằng cách phản ứng với iốt với lượng dư clo lỏng ở −70 ° C. Ở trạng thái nóng chảy, nó có tính dẫn điện, có thể biểu thị sự phân ly: [[2]](https://en.wikipedia.org/wiki/Iodine_trichloride#cite_note-Greenwood-2)

I 2 Cl 6 ⇌ ICl 2+ + ICl 4–

I-ốt trichloride có thể được tạo ra bằng cách đun nóng hỗn hợp khí i-ốt và khí clo đến 105 ° C. Nó là một tác nhân oxy hóa, có khả năng gây cháy khi tiếp xúc với vật liệu hữu cơ

***Độ bền nhiệt của các XX’3 giảm dần theo thứ tự BrF3-ClF3-ICl3. Riêng BrF3 Chất lỏng có độ dẫn điện khá cao và phân li theo phản ứng:***

2 BrF3 ⇌ BrF2+ + BrF4−

Nó là dung môi ion hóa tốt đối với nhiều chất. Khi tan trong dung môi đó, những hợp chất làm tăng nồng độ của ion BrF2+ là axit và những hợp chất làm tăng nồng độ của ion BrF4- là bazơ.

***Trong các XX’3, hoạt động hơn cả là ClF3. Nó là chất oxi hóa rất mạnh giống như F2***

Nó có thể tương tác với hầu hết các nguyên tố ở dạng tự do (trừ khí hiếm, nitơ và một vài kim loại có khả năng tạo thành màng florua bảo vệ) và tương tác mãnh liệt với nhiều hợp chất hữu cơ (thường gây cháy).

Kém hoạt động nhất là IF3. Tuy nhiên BrF3 là chất flo hóa thương dùng trong tổng hợp hóa học.

4BrF3 + 3SiO2  3SiF4 + 2Br2 +3O2

4BrF3 + 2WO2  2WF6 + 2Br2 +3O2

**4. Các pentahalogenua XX’5**

Phân tử XF5 có cấu tạo hình chóp đáy vuông: Trong đó nguyên tử trung tâm X ở trạng thái lai hóa sp3d2, năm obitan lai hóa sp3d2 được sử dụng để tạo thành liên kết  với obitan 2p của 5 nguyên tử F, còn lại một obitan lai hóa có cặp e tự do.

Độ bền nhiệt tăng lên nhanh theo thứ tự ClF5 – BrF5 – IF5. Hợp chất ClF5 không tồn tại ở điều kiện thường trong khi Ì5 không phân hủy khi đun nóng đến 4000C.

Riêng IF5 lỏng có độ dẫn điện khá cao và phân li theo phản ứng:

2IF5  IF4+ + IF6—

Nó cũng là 1 dung môi ion hóa tốt đối với nhiều chất và thường dùng hơn so với BrF3 vì kém hoạt động hơn.

Trong các XX’5, hoạt động hơn hết là BrF5. Nó là chất flo hóa mạnh giống như ClF3. Nó tương tác với nhiều nguyên tố (trừ khí hiếm, oxi và nitơ), một số hợp chất của kim loại và không kim loại và các hợp chất hữu cơ tạo nên sản phẩm chủ yếu là florua. Phản ứng thường gây nổ nên BrF5 ít được dùng làm chất flo hóa. Phân tử IF5 kém hoạt động hơn. Nó tương tác với nhiều chất nhưng sản phẩm của phản ứng không đặc trưng lắm. Nó tương tác chậm với kim loại và gây phản ứng cháy với các nguyên tố nặng không khi loại. Nó biến oxit thành oxiflorua

V2O5 + 2IF5 2VOF3 + 3IOF3.

**5. Các heptahalogenua**

Mới chỉ biết có IF7. Phân tử IF7 có cấu tạp hình chóp kép năm cạnh ứng với trạng thái lai hóa sp3d2f của nguyên tử iot: Khi được làm lạnh, khí không màu IF7 biến thành chất lỏng cũng không màu rồi biến thành chất rắn màu trắng giống như tuyết. IF7 được tạo nên khi đun nóng hỗn hợp IF5 và F2 ở 2500-2700C.

 **6. Các halogen giả**

 Mốt số nhóm nguyên tử của vài nguyên tố có tính chất giống halogen được gọi là halogen giả. Hiện nay người ta tách được ở trạng thái tự do những halogen giả sau đây: xianogen(CN)2, oxixianogen (OCN)2, tioxianogen (SCN)2, selenxianogen (SeCN)2, azitocacbonđissunfua (SCSN3)2.

 Nói chung các halogen giả có những tính chất lí, hóa học của halogen: Tất cả chúng đều dễ bay hơi.

 Chúng đều là chất oxi hóa. Khi oxi hóa, chúng tạo nên muối giống với halogenua. Các muối halogenua giả là: xianua chứa CN—, xianat chứa ion OCN—, tioxianat chứa SCN— và azitocacbonat chứa ion SCSN3—.

Halogen giả mạnh có thể đẩy halogen giả (hay halogen thật) yếu hơn ra khỏi muối.

2SCN— + Br2  (SCN)2 + 2Br—

2I— + (SCN)2  I2 + 2SCN—

Trong một số trường hợp, ion halogenua giả có thể bị những chất oxi hóa khác oxi hóa thành halogen giả tự do.

VD: MnO2 + 4H+ + 2SCN— Mn2+ + (SCN)2 + 2H2O

Các halogen giả tham gia phản ứng với các hidrocacbon chưa no

(SCN)2 + CH2=CH2  NCS-CH2-CH2-SCN

- Các muối Ag+, Hg22+, Pb2+ của halogen giả không tan trong nước.
- Hợp chất của hydro với các halogen giả là các axit, nhưng yếu hơn so với hiđrohalogenua

- Các halogen giả cũng cho những hợp chất giữa halogen giả với nhau hoặc với halogen thật. VD: CNSeCN, CNSCSN3, ClSCN. SCNCl3, I(SCN)3.

Các halogen giả có thể điều chế như sau:

Xianogen có thể điều chế bằng cách đun nóng AgCN hay đun nóng hỗn hợp Hg(CN)2 và HgCl2:

2AgCN  2Ag + (CN)2

Hg(CN)2 +HgCl2 Hg2Cl2 + (CN)2

Tioxianogen và selenoxianogen có thể điều chế bằng cách cho halogen mạnh hơn tác dụng với muối halogenua giả tương ứng:

2AgSCN + Br2 2AgBr + (SCN)2

2AgSENC + I2 2AgI + (SeCN)2

Azitocacbonddisssunfua có thể điều chế bằng cách dùng H2O2 oxi hóa KSCSN3

H2O2 + 2KSCSN3 2KOH + (SCSN3)2

Kali azitocacbonat có thể điều chế bàng tương tác của CS2 và KN3 ở 400C:

CS2 + KN3 KSCSN3

**CÂU HỎI LÝ THUYẾT**

**Bài 1:** Bằng phản ứng hóa học chứng minh tính oxi hóa của F>Cl>Br>I

Hướng dẫn: Dùng phản ứng với H2 để chứng minh, (Cũng có thể dùng phản ứng của halogen với muối khan hoặc dung dịch muối của halogen khác)

**-** Viết phương trình phản ứng điều chế Cl2 trong phóng thí nghiệm và trong công nghiệp

Trong PTN Clo được điều chế bằng tác dụng của axti HCl với một trong những chất oxi hoá mạnh như: MnO2, KMnO4, K2Cr2O7, Ca(OCl)2, HNO3, Pb3O4, PbO2…

MnO2 +4HCl  MnCl2 + 2H2O + Cl2

2 KMnO4 + 16HCl  2KCl + 2MnCl2 + 8H2O + 5Cl2

K2Cr2O7 + 14 HCl  2KCl + 2CrCl2 + 7H2O + 3Cl2

Ca(OCl)2 + 4HCl  2CaCl2 + Cl2+ 2H2O

Pb3O4 + 8HCl  3PbCl2 +4H2O + Cl2

PbO2 + 4HCl  PbCl2 + 2H2O + Cl2

HNO3 + 3HCl  NOCl + 2H2O + Cl2

Trong công nghiệp điện phân đung dịch muối NaCl có màng ngăn

2NaCl + 2H2O  2NaOH + H2 + Cl2

**Bài 3:** Tại sao khi điều chế brom từ nước biển, sau khi sục khí clo qua dung dịch nước biển, lại phải chưng cất lôi cuốn brom đi vào dung dịch sô đa cho đến khi bão hòa, sau đó lại axit hóa bằng dung dịch. Viết phương trình phản ứng.

Hướng dẫn

Cl2 + 2NaBr→ 2NaCl + Br2

3Br2 + 3Na2CO3 →5NaBr + NaBrO3 + 3CO2

 5NaBr + NaBrO3 + 3H2SO4 → 3Na2SO4 + 3Br2 + 3H2O

**Bài 4:** Điều chế I2 trong công nghiệp bằng cách nào? Viết phương trình phản ứng

Hướng dẫn

Cách điều chế iot

\* Xuất phát từ các muối iotđua lấy ra từ nước biển hay tro 1 số loại tảo lá, iot được điều chế theo các phương pháp sau:

- Điện phân

- Oxi hóa bằng mangan (IV) oxit trong axit sunfuric đặc

- Oxi hóa bằng clo (clo đẩy iot ra khỏi muối iotđua)

\* Điều chế iot từ NaIO3 trong nước lọc của quá trình chế biến NaNO3

- NaIO3 được khử bằng axit sunfurơ

NaIO3 + 3H2SO4  NaI + H2SO4

Sau đó NaI tác dụng với CuSO4. Qua đó 1 nửa số ion iođua bị oxi hóa thành iot, 1 nửa tạo thành CuI, cả 2 cùng kết tủa:

2NaI + CuSO4 CuI + I2 + Na2SO4

Kết tủa này được oxi hóa bằng MnO2 và H2SO4 đặc

CuI + MnO2 + 2H2SO4 1/2I2 + CuSO4 + MnSO4 + 2H2O

I2 được thăng hoa ra khỏi hệ phản ứng.

**Bài 5:** a. Phản ứng màu giữa Iot và hồ tinh bột có phản phản ứng hóa học không? Giải thích?

 b. Tại sao iot lại tan nhiều trong nước chứa ion iotua

Hướng dẫn:

Phản ứng màu giữa Iot và hồ tinh bột có phản phản ứng hóa học, do tinh bột có amilozơ cấu trúc dạng xoắn ốc, các phân tử I2 xâm nhập vào bên trong tạo nên màu, khi đun nóng amilozơ bị duỗi thẳng, màu xanh biến mất.

Iot tan nhiều nhiều trong nước chứa ion iotua do phản ứng

KI + I2KI3

**Bài 6:** F2 có thể đẩy được Cl2 ra khỏi dung dịch muối clorua không? Tại sao? Trong trường hợp nào F2 có thể đẩy được clo ra khỏi muối clorua.

Hướng dẫn

F2 không thể đẩy được Cl2 ra khỏi dung dịch muối clorua vì F2 sẽ phản ứng với nước

Trong trường hợp muối clorua khan F2 có thể đẩy được clo ra khỏi muối clorua.

**Bài 7:** Viết phương trình điều chế F2, Cl2 (trong công nghiệp và trong phòng thí nghiệm)

**Bài 8:** Tại sao HF lại có nhiệt độ sôi cao bất thường so với các HX còn lại?

Hướng dẫn: HF có nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy cao một cách bất thường do hiện tượng trùng hợp phân tử nhờ liên kết hiđrô.

Các phân tử HF có khả năng trùng hợp ngay cả ở trạng thái khí. Ở nhiệt độ trên 900C, khí hiđro florua mới hoàn toàn gồm những đơn phân tử.

**Bài 9:** Tại sao các halogelnua lại bốc khói trong không khí ẩm?

Hướng dẫn: Giải thích dựa vào khả năng tan của các halogelnua trong nước.

**Bài 10:** Tại sao khi tác dụng với dung dịch kiềm HF tạo muối hidro florua mà không tạo nên muối trung tính? Các HX còn lại có phản ứng này không? Tại sao?

Hướng dẫn: Dựa vào hiện tượng trùng hợp phân tử nhờ liên kết hiđrô.

**Bài 11:** Các HX nào có thể điều chế bằng phương pháp sunfat? Viết phương trình điều chế, các HX nào không điều chế được bằng phương pháp sunfat, viết phương trình giải thích. Các HX còn lại điều chế bằng cách nào, viết phương trình phản ứng minh họa.

Hướng dẫn: HF, HCl có thể điều chế bằng phương pháp sunfat

- HF: Cho muối florua (thường là CaF2) tác dụng với axit sunfuric đặc ở 2500C:

 CaF2 + H2SO4  CaSO4 + 2HF

- HCl: Điều chế từ các đơn chất; Cho muối ăn tác dụng với axit sunfuric đặc.

- HBr, HI: Thủy phân photpho halogenuatương ứng:

 PBr3 + 3H2O  H3PO3 + 3HBr

 PI3 + 3H2O  H3PO3 + 3HI

Không điều chế HBr, HI bằng phương pháp sunfat do có phản ứng oxi hóa khử:

2HBr + H2SO4 SO2 + Br2 + 2H2O

8HI + H2SO4 H2S + 4I2 + 4H2O

**Bài 12:** Giải thích tại sao các dung dịch HBr, HI để lâu trở lên có màu vàng nâu, còn dung dịch HF và HCl không hề biến đổi.

**Bài 13:** a) Tại sao tính khử của các hidro halogenua tăng lên từ HF đến HI?
 b) Tại sao các dung dịch axit Bromhiđric và axit Iothiđric không thể để trong không khí? Hãy viết các phương trình phản ứng khi cho Oxi tác dụng với dung dịch axit halogenhiđric.

Hướng dẫn:

**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 20).

**b)** Khi tác dụng với Oxi:

HF + O2: không có phản ứng; HF hoàn toàn không thể hiện tính khử.

HCl + O2 : trong dung dịch không xảy ra phản ứng, nhưng ở trạng thái khí thì xảy ra phản ứng thuận nghịch:

**t < 6000C**

4HCl (khí) + O2  2H2O + 2Cl2

**t > 6000C**

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

HBr và HI đều là những 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:

 4HBr + O2 (KK) → 2H2O + 2Br2

 4HI + O2 (KK) → 2H2O + 2I2

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

Giải thích vì sao các dung dịch HBr và HI để lâu trong không khí lại có màu vàng nâu? Còn dung dịch HF và HCl lại không bị biến đổi.

**Bài 14:** a) Hãy giải thích tại sao HF chỉ được phép đựng trong các bình bằng nhựa.
b) Phản ứng xảy ra có khác nhau không khi cho thủy tinh tác dụng với HF và với HCl?

Hướng dẫn:

 **a)** Vì có phản ứng như bài 30

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

Na2O.CaO.6SiO2 + 14H2F2 → Na2SiF6 + CaSiF6 + 4SiF4 + 14 H2O.

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

**Bài 15:** a) Tại sao hidrohalogenua lại tan rất mạnh trong nước?
b) Khi cho hidro clorua tan trong nước có hiện tượng gì? Tại sao dung dịch lại có tính axit? Hidro clorua lỏng có phải là axit không?

Hướng dẫn:

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

**b)** Khi tan trong nước, dung dịch có tính axit vì tạo ra với nước ion hidroxoni H3O+.

Ở trạng thái lỏng chúng không phải là axit.

**Bài 16:** Viết phương trình phản ứng của PBr3, PI3 với nước; Phản ứng trên dùng để điều chế chất nào? Có thể thay thế PBr3, PI3 bằng cách nào?

**Bài 17:** Hãy trình bày những hiểu biết của mình về các halogenua ion:

 a) Những nguyên tố nào tạo ra các halogenua ion?
 b) Mức độ liên kết Ion trong các halogenua đó?

Hướng dẫn:

 **a)** Halogenua ion là những halogen 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 Lantanoit và Actinoit 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 độ 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 PbCl2 là hợp chất ion, PbCl4 là hợp chất cộng hóa trị.

Với cùng một kim loại thì mức độ ion của liên kết giảm dần từ Florua đến Iotua. Chẳng hạn AlF3 là hợp chất ion nhưng AlI3 là hợp chất cộng hóa trị.

**Bài 18:** Điều chế các halogenua cộng hóa trị dễ bị thủy phân, không bị thủy phân bằng cách nào? Lấy ví dụ

**Bài 19:** So sánh tính bền, tính oxi hóa của các oxit Cl2O, ClO2, Cl2O6, Cl2O7? Tại sao các oxit đó không thể điều chế được bằng phương pháp tổng hợp?

Hướng dẫn: Theo dãy Cl2O, ClO2, Cl2O6, Cl2O7 tính bền tăng, tính oxi hóa giảm.

Vì Cl, O 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.

**Bài 20:** Nêu các phương pháp điều chế ClO2 trong công nghiệp, phương pháp nào tốt nhất/ Vì sao?

- NaClO3 tác dụng với SO2 ở dung dịch H2SO4 4M:

2NaClO3 + SO2 + H2SO4 → 2CLO2 + 2NaHSO4

- PP tốt nhất là cho dung dịch H2SO4 loãng tác dụng với hỗn hợp KClO3 và H2C2O4 vì lượng khí CO2 do phản ứng sinh ra sẽ pha loãng khí ClO2 là hợp chất dễ gây nổ:

2KClO3 + H2C2O4 + 2H2SO4 →2KHSO4 + 2H2O + 2ClO2 + 2CO2

**Bài 21**: Cl2O6 và Cl2O7 được coi là anhiđrit của các axit nào? Vì sao? Viết phương trình phản ứng điều chế các axit đó.

**Bài 22:** Hãy trình bày một vài đặc điểm của các oxit của halogen?

Hướng dẫn:

 Đã biết được các oxit sau đây:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| F | Cl | Br | I |
| OF2 | Cl2O | Br2O | I2O4 |
| O2F2 | ClO2 | Br3O3(hoặc) | I4O9 |
| O3F2 | Cl2O6 | BrO3 |  |
| O4F2 | Cl2O7 | BrO2 | I2O5 |

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 OF2 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 I2O5 , chất rắn trắng, đến 3000C không bị phân hủy, điều chế bằng cách khử nước của axit Iotic ở 2000C. I2O4 được coi là muối Iotyl Iotat IO(IO)3, còn I4O9 là muối Iotat của Iot hóa trị ba I(IO3)3.

**Bài 23:** Viết các công thức các axit chứa Oxi của các halogen. Tên gọi các axit và muối tương ứng?

Hướng dẫn: Các halogen đã tạo ra các axit chứa oxi như sau:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Tên gọi | F | Cl | Br | I |
| Axit hipohalogenơ | HFO | HClO | HBrO | HIO |
| Axit halogenơ |  | HClO2  |  |  |
| Axit halogenic |  | HClO3 | HBrO3 | HIO3 |
| Axit pehalogenic |  | HClO4 |  | HIO4;H3IO5; H5IO6­; H4I2O9 |

trừ axit hipoflorơ, những axit khác của flo chưa điều chế được. Các axit bromơ, axit pebromic, axit Iotơ chưa điều chế được.

Axit peIotic có khả năng tồn tại trong dung dịch dưới dạng các ion hidrat hóa khác nhau, chẳng hạn như ion H2IO5- (IO4-.H2O); H4IO6- (IO­4-.2H2O), ... axit meta peIotic HIO4 là dạng đơn giản nhất của loại axit peIotic được điều chế từ axit para peIotic H5IO6, bằng cách khử H2O hoàn toàn ở 1000 trong chân không. Axit mezo peIotic H3IO5 tồn tại trong dung dịch (cũng còn gọi là axit metaIotic, para Iotic).

**Bài 24:** Nêu nhận xét về tính bền, tính axit, tính oxi hóa của các axit hipohalogenơ. Điều chế chúng bằng cách nào? Viết phương trình phản ứng
Hướng dẫn:

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 - 1170C. 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 3,4.10-8; của HBrO là 2.10-9 và HIO là 2,0.10-11.

thế tiêu chuẩn ứng với quá trình:

2HXO + 2H+ + 2e → X2 + 2H2O

giảm (với Clo, E0 = 1,63V; với Brom, E0=1,59V; với Iot E0=1,45V)

**Bài 25:** a) Nước Clo là gì? Nước Javen là gì? Clorua vôi là gì? Các chất đó được dùng làm gì?
b) Khi cho CO2 qua dung dịch nước Javen hoặc dung dịch Ca(OCl)2 có hiện tượng gì xảy ra? Giải thích.

Hướng dẫn:

 **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 CaOCl2.

 **b)** Khi cho khí CO2­ qua dung dịch nước javen hoặc dung dịch Canxi hipoclorit có các phản ứng sau đây:

CO2 + H2O + NaClO → NaHCO3 + HClO

CO2 + H2O + Ca(OCl)2 → CaCO3 + 2HClO.

**Bài 26:** a) Tại sao nước Clo, nước Javen, Clorua vôi có tác dụng tẩy màu?
 b) Từ các chất ban đầu: CaCO3 , NaCl , bằng nhữngphản ứng nào điều chế được Clorua vôi? Viết các phương trình phản ứng.

Hướng dẫn

 **a)** Do tác dụng của CO2 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.

 **b)** Từ Canxi cacbonat điều chế Canxi hidroxit, từ Natri clorua điều chế ra Clo, sau đó điều chế Clorua vôi.

**Bài 27:** a, Cho nhận xét về sự biến thiên tính axit trong dãy HClO – HBrO – HIO.
 b, Cho một ít axit Clohidric vào nước javen loãng có hiện tượng gì xảy ra? Thay HCl bằng H2SO4 loãng hay HBr có khác không?

Hướng dẫn:

 **a)** HClO ⇌ H+ + ClO- K= 3,7.10-8

 HBrO ⇌ H+ + BrO- K= 2.10-9

 HIO ⇌ H+ + IO- K= 2.10-11

 HIO ⇌ I+ + OH- K= 3.10-10

 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.

 HClO + H+ + Cl- → Cl2 ↑ + H2O

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

 HClO + H+ + 2e ⇌ Cl- + H2O E0=+1,5V

 Cl2 + 2e ⇌ 2Cl- E0 = +1,36V

Khi axit hóa nước javen bằng H2SO4 loãng, trong dung dịch sẽ tồn tại cân bằng:

 Cl2 + H2O ⇌ HClO + H+ + Cl-

vì nồng độ H+ tăng nên cân bằng chuyển sang trái tạo ra khí Clo.

HClO trong nước javen đã được oxi hóa bằng HBr sẽ oxi hóa ion Br- thành bromat BrO3-.

**Bài 28:** Trong các axit halogenơ, HXO nào có thể tách ra ở trạng thái tự do? Viết phương trình điều chế các HXO đó và cho biêt tính chất hóa học của nó.

(HFO: Đ/c Cho F2 ở áp suất thấp đi qua nước ở 00C,

Ở nhiệt đồ thường phân hủy thành HF và O2

2HFO→2HF + O2

HFO + H2O →HF + H2O2

HClO, HBrO, HIO: cho halogen tác dụng với huyền phù HgO ở trong nước:

2X2 + 2HgO + H2O →HgO.HgX2 + 2HXO

HClO: thường được điều chế bằng cách cho khí clo tác dụng với huyền phù của CaCO3 ở trong nước.

2Cl2 + CaCO3 + H2O →CaCl2 + 2HClO. Chưng cất ở áp suất thấp và thu sản phẩm vào nước sẽ thu được axit hipoclorơ.

**Bài 29:** Viết phương trình phản ứng của Cl2, Br2, I2 tác dụng với dung dịch kiềm ở nhiệt độ thường và đun nóng.

**Bài 30:** Hoàn thiện các phương trình phản ứng sau:

a. I2 + NaOH c. NaClO + H2O2

b. NaClO + NH3 d. CaOCl2 + HCl

**Bài 31:** So sánh tính axit, tính bền, tính oxi hóa của các axit halogenic. Lấy ví dụ minh họa.

Hướng dẫn:

 Theo dãy HClO3 - HBrO3 - HIO3 tính bền tăng, tính axit giảm, tính oxi hóa giảm.

axit Cloric HClO3 và axit Bromic HBrO3 chỉ tồn tại trong dung dịch, nồng độ trên 50% bị phân hủy.

 3HClO3 → HClO4 + 2ClO2 + H2O

 4HBrO3 → O2 + 4BrO2 + 2H2O

 Axit Iotic HIO3 có thể tách ra dạng tinh thể không màu bền đến 2500 tạo ra I2O5.

Cả 3 axit đều có tính oxi hóa mạnh, chẳng hạn trong môi trường axit chúng có khả năng giảm hóa trị tạo ra các halogenua:

ClO3­- + 6H+ + 6e ⇌ Cl- + 3H2O E0=+1,45V

BrO3- + 6H+ + 6e ⇌ Br- + 3H2O E0=+1,44V

IO3- + 6H+ + 6e ⇌ I- + 3H2O E0=1,09V

Từ đó ta thấy tính oxi hóa giảm từ HClO3 đến HIO3.

**Bài 32:** So sánh tính bền, tính axit, tính oxi hóa của các oxi axit HClO , HClO2 , HClO3 , HClO4 . Giải thích về sự biến thiên các tính chất.

Hướng dẫn: Theo dãy HClO, HClO2, HClO3, HClO4:

 **a)** Tính bền tăng: HClO và HClO2 chỉ tồn tại trong dung dịch loãng; HClO3 tồn tại trong dung dịch dưới 50%; HClO4 tách ra dưới dạng tinh khiết. Độ bền tăng do độ dài của liên kết Cl - O giảm:

 HClO HClO2 HClO3 HClO4

d(Cl-O) Ǻ 1,7 1,64 1,57 1,45

 **b)** Tính oxi hóa giảm do độ bền tăng trong dãy ClO­-, ClO2-, ClO3-, ClO4- nên tính oxi hóa của axit và của muối giảm.

 **c)** Tính axit tăng: HClO là axit yếu (K=2,4.10-3); HClO2 là axit trung bình (K=1,1.10-2); HClO3 là axit mạnh; HClO4 là axit mạnh nhất trong tất cả các axit. Độ mạnh của các axit phụ thuộc và khả năng tách proton H+ khỏi phân tử, nghĩa là phụ thuộc vào độ bền của liên kết O - H. Khi số nguyên tử Oxi (không nằm trong nhóm hidroxyl) tăng thì độ bền trong nhóm OH giảm, do đó khả năng tách proton H+ tăng.

**Bài 33:** Bằng phương pháp nào có thể tách được HClO ra khỏi hỗn hợp với HCl?

Hướng dẫn:

 Có thể bằng cách sau: cho CaCO3 tác dụng với hỗn hợp gồm HCl và HClO. Axit Clohidric tác dụng với CaCO3, còn HClO không phản ứng. Dung dịch còn lại chứa HClO, Ca2+ và Cl-.

 Chưng cất hỗn hợp, HClO phân hủy theo sơ đồ:

2HClO → 2Cl2O ↑ + H2O.

Cho Cl2O hòa tan trong nước thu được dung dịch HClO.

**Bài 34:** Từ Kaliclorua bằng phương pháp nào có thể điều chế được Kaliclorat?

Hướng dẫn:

 Có thể điều chế bằng phương pháp điện phân dung dịch KCl ở khoảng 700C. Trong qua trình điện phân, ở Catot tạo ra môi trường kiềm:

 2H2O + 2e → H2 ↑ + 2OH-.

ở anot tạo ra Clo: 2Cl- - 2e → Cl2 ↑

Nếu quá trình điện phân không có màng ngăn cách 2 điện cực thì dung dịch ở Catot và Anot trộn lẫn với nhau sinh ra phản ứng:

 Cl2 + 2KOH → KClO + KCl + H2O.

trong môi trường kiềm, 700C ion ClO- bị phân hủy theo phản ứng:

 3ClO- → 2Cl- + ClO3-

kết quả thu được kali clorat KClO3 tách ra ở dạng tinh thể vì độ tan của KClO3bé (độ tan của KClO3 ở 200C là 6,8%).

**Bài 35:** Sẽ thu được sản phẩm nào khi cho KClO3  tác dụng với:
a) HCl b) H2SO4 đặc c) H2SO4 loãng
d) Kali pesulfat e) Axit oxalic f) Hỗn hợp gồm axit oxalic và H2SO4 loãng.

Hướng dẫn

KClO3 + 6 HCl → KCl + 3Cl2 + 3H2O

3KClO3 + 3H2SO4 → 3KHSO4 + HClO4 + 2ClO2 + H2O

2KClO3 + H2SO4 → K2SO4 + 2HClO3

2KClO3 + K2S2O3 → 2K2SO4  + O2 + 2ClO2

**Bài 36:** Viết phương trình điều chế HIO3 từ I2 và HNO3 hoặc NaIO3 và HNO3

3I2 + 10HNO3 →6HIO3 + 10NO + 2H2O

NaIO3 + H2SO4 →HIO3 + NaHSO4

**Bài 37:** a) Có thể điều chế axit peIotic từ muối BaH3IO6 được không ?
b) Tại sao H5IO6dễ dàng tạo ra muối axit ?
c) Tại sao trong tất cả các halogen thì chỉ có Iot là tạo ra axit đa chức?

 Hướng dẫn: **a)** Khi thêm một lượng tương ứng H2SO4 có thể kết tủa hết Ba2+ có trong dung dịch nước của BaH3IO6. Axit Peiođic còn lại trong dung dịch.

 BaH3IO6 + H2SO4 → BaSO4 ↓ + H5IO6

**b)** Axit ParapeIotic H5IO6 là axit yếu so với axit HClO4. Các hằ số điện li các nấc liên tiếp đều rất bé (K1=3.10-2; K3=3.10-13) do đó Ion IO65- có rất ít trong dung dịch.Chính điều đó giải thích nguyên nhân hình thành các muối axit.

**c)** Phụ thuộc vào số phối trí của nguyên tử trung tâm. Số nguyên tử oxi liên kết với nguyên tử trung tâm của phân tử axit bằng số phối trí của nguyên tử đó. Số phối trí càng lớn nếu bán kính của nguyên tử trung tâm càng lớn. Số phối trí cực đại trong axit chứa Iot là bằng 6.

**Bài 38:** Hãy trình bày vài nhận xét về các hợp chất giữa các halogen. Tính chất cơ bản của chúng?

Hướng dẫn: Trong những điều kiện khác nhau, các halogen tương tác với nhau t0ạo ra các hợp chất giữa các halogen XYn , trong đó n là số phối trí (là những số lẻ 1,3,5,7), I là các halogen nhẹ có độ điện âm lớn hơn.

Người ta đã biết được những hợp chất sau:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| XY | XY3 | XY5 | XY7 |
| ClF | ClF3 | (ClF5) |  |
| BrF | BrF3 | BrF5 |  |
| (IF) | IF3 | IF5 | IF7 |
| ICl | ICl3 |  |  |
| IBr |  |  |  |

Do có một số chẵn nguyên tử halogen, với các electron hoá trị đã ghép đôi hoặc ở dạng cặp electron tự do nên hợp chất giữa các halogen đều có tính nghịch từ.

Tính chất lí hóa của chúng đều là tính chất trung gian giữa hai halogen có trong thành phần của chúng, mặc dù các hợp chất đó đều phân cực.

Tất cả các hợp chất giữa các halogen đều là chất oxi hóa manh, đều bị thủy phân, trong dung dịch kiềm tạo ra các halogenua của halogen có kích thước nhỏ hơn và Anion chứa oxi của halogen có kích thước lớn hơn. Ví dụ:

 IF5 + 6KOH → 5KF + KIO3 + 3H2O

XYn là những chất hoạt động mạnh hơn so với các halogen tạo ra chúng, vì rằng năng lượng liên kết X-Y bé hơn năng lượng liên kết X-X và Y-Y.

ở tướng hơi, chúng là hợp chất cộng hóa trị, nhưng ở tướng lỏng chúng tự Ion hóa, ví dụ: 2ICl ⇌ I+ + ICl2-

 2ICl3 ⇌ ICl2+ + ICl4-

 2BrF3 → 4BrF2- + BrF4-

 2IF3 → IF4+ + IF6-

Do đó, chúng có độ dẫn điện riêng khá cao và là những dung môi ion hóa tốt đối với nhiều chất.

**Bài 39:**  a) Tại sao số nguyên tử Flo liên kết với các halogen khác tăng dần từ Clo đến Iot?
b) Tại sao Iot không tạo ra hợp chất với Clo tương tự hợp chất IF7?
c) Tại sao chỉ số n trong hợp chất XYn (hợp chất giữa các halogen) là những số lẻ.

Hướng dẫn:

 **a)** Do năng lượng kích thích nguyên tử cần thiết để hình thành các electron không cặp đôi giảm dần từ Clo đến Iot; đồng thời theo chiều từ Clo đến Iot bán kính nguyên tử tăng nên số nguyên tử Flo có thể phân bố được nhiều hơn xung quang nguyên tử có kích thước lớn hơn.

 **b)** Giải thích như câu 69 a)

 **c)** Vì mức oxi hóa đặc trưng của các halogen là số lẻ. Chỉ số n chính là số electron độc thân được tạo ra khi hình thành liên kết.

**Bài 40:** Tại sao người ta lại sử dụng H2O2 để tẩy màu bông, vải, sợi, bột giấy thay cho clo

(Quá trình phá vỡ các chất màu bằng phản ứng oxi hóa khử của clo được dùng để tẩy trắng bông, đay, bột giấy, ...tuy nhiên khi bông, đay, bột giấy, ...được tẩy màu bằng clo phải qua khử clo dư thừa còn đọng lại để tránh sự phá hủy tiếp theo của clo. Bởi vậy phạm vi tẩy màu của clo ngày càng bị thu hẹp lại và được thay thể bằng tẩy màu H2O2, H2O2 ít phá hủy vải sợi và tác dụng nhanh hơn.

**BÀI TẬP THAM KHẢO ĐỀ THI ĐỀ XUẤT CỦA CÁC TỈNH**

**KHU VỰC DUYÊN HẢI ĐỒNG BẰNG BẮC BỘ, TRẠI HÈ HÙNG VƯƠNG**

**DẠNG 1: BÀI TẬP LÝ THUYẾT**

**Bài 1:** 1.Ở phòng thí nghiệm sinh viên tìm thấy một chai nhỏ đựng chất **A** khá ẩm ướt được dán nhãn “nhạy sáng”. Tuy nhiên sinh viên không chú ý đến nhãn chai mà để trên bàn làm việc của mình trong suốt kỳ nghỉ hè. Kết quả là chai hóa chất được chiếu sáng mỗi ngày vài giờ. Sau kỳ nghỉ hè sinh viên bỗng thấy có sự tạo thành ba chất **B**, **C** và **D** ở trong chai.

Hợp chất **A** có khả năng làm tăng tính tan trong nước của **C**. Trong quá trình này tạo thành anion **E** vốn là một phần của **D**. Nếu dung dịch đậm đặc của chất **A** được trộn lẫn với dung dịch đậm đặc chất **B** rồi cho dung dịch thu được phản ứng với khí **F** màu vàng lục sẽ tạo thành 2 hợp chất mới. Trong hỗn hợp này **G** phản ứng với **A** trong môi trường axit tạo thành hỗn hợp sản phẩm trong đó có **C**. Trong **G** thì oxy chiếm 22.4% về khối lượng. Nếu **G** phản ứng với dẫn xuất axit của **F**, vốn chỉ gồm 2 nguyên tố thì phản ứng tạo thành **C**, **F** và hai sản phẩm phụ khác. Xác định các chất từ **A - G** và viết các phản ứng xảy ra.

**HD:**

A: KI, B: KOH, C: I2 D: KI3 F: Cl2 G: KIO3 E: I3-

Phản ứng 1: 5KI + 2H2O + O2 → 4KOH + I2 + KI3

Phản ứng 2: KI + I2 → KI3

Phản ứng 3: 6KOH + KI + 3Cl2 → KIO3 + 6KCl + 3H2O

Phản ứng 4: KIO3 + 5KI + 6H+ → 3I2 + 6K+ + 3H2O

Phản ứng 5: 2KIO3 + 12HCl → I2 + 5Cl2 + 2KCl + 6H2O

Phản ứng 5: 2KIO3 + 12HCl → I2 + 5Cl2 + 2KCl + 6H2O

**Bài 2. 1**. Hoàn thành dãy chuyển hóa sau (ghi rõ điều kiện phản ứng nếu có):



**2**. Giải thích nguyên nhân, hình thành những tinh thể hiđrat Cl2.8H2O. Hiđrat đó có phải là hợp chất bọc không?

**3**. Hợp chất iot triclorua ở trạng thái rắn gồm những phân tử đime do hai phân tử dạng monome có cấu tạo hình chữ T trùng hợp tạo thành. Viết công thức Lewis của iot triclorua ở dạng monome và đime ? Cho biết trạng thái lai hóa của iot ở mỗi công thức trên ?

**HD:**

1. 2HIO3  I2O5 + H2O
2. I2O5 + 5CO  I2 + 5CO2
3. I2 + 2Na2S2O3 → 2NaI + Na2S4O6

4.I2 + 2K → 2KI

1. 4KI + 2CuSO4 → Cu2I2 + I2 + 2K2SO4
2. I2 + 2KClO3 → Cl2 + 2KIO3
3. 3Cl2 + 6KOH  KClO3 + 5KCl + 3H2O
4. 2KClO3 + SO2 + H2SO4 → 2KHSO4 + 2ClO2

 (hoặc: 2KClO3 + H2C2O4 + 2H2SO4 → 2KHSO4 + 2ClO2 + 2CO2 + 2H2O)

1. 2ClO2 + 2KOH → KClO3 + KClO2 + H2O

2ClO2 + Na2O2→ 2NaClO2 + O2

Phân tử Cl2 không phân cực nên tan ít trong nước tạo thành dung dịch nước clo. Khi làm lạnh dung dịch nước clo, clo tách ra dạng tinh thể Cl2.8H2O. Đây là hợp chất bọc được tạo nên nhờ sự xâm nhập của phân tử clo vào trong khoảng trống của những tập hợp gồm những phân tử nước liên kết với nhau bằng liên kết hiđro.

ICl3: I lai hóa sp3d

(ICl3)2: I lai hóa sp3d

**Bài 3:**  Viết các phương trình phản ứng xảy ra khi cho dung dịch FeCl3 tác dụng với: dung dịch Na2CO3, dung dịch Na2S2O3, dung dịch KI, dung dịch H2S.

2 FeCl3 + 3 Na2CO3 + 3H2O = 2 Fe(OH)3 + 3 CO2 + 6 NaCl

2 FeCl3 + 2 Na2S2O3 = 2 FeCl2 + Na2S4O6 + 2 NaCl

2 FeCl3 + 2 KI = 2 FeCl2 + I2 + 2 KCl

 2 FeCl3 + H2S = 2 FeCl2 + S + 2 HCl

**Bài 4**

**1.** **a.** Độ bền đối với nhiệt từ HF đến HI thay đổi như thế nào? Có phù hợp với sự thay đổi nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi không?

**b.** Điclo oxit ClO2 là một chất khí được dùng để tẩy trắng trong sản xuất giấy. Phương pháp tốt nhất để điều chế ClO2 trong phòng thí nghiệm là cho hỗn hợp KClO3 và H2C2O4 tác dụng với H2SO4 loãng. Trong công nghiệp ClO2 được điều chế bằng cách cho NaClO3 tác dụng với SO2 có mặt H2SO4 4M.

 \* Viết các phương trình phản ứng xảy ra.

 \* ClO2 là hợp chất dễ gây nổ, tại sao điều chế ClO2 trong phòng thí nghiệm theo phương pháp trên tương đối an toàn?

**2.** Hợp chất A chứa S, O và halogen. Trong mỗi phân tử A chỉ có 1 nguyên tử S. Thuỷ phân hoàn toàn A được dung dịch B. Người ta sử dụng những thuốc thử cho dưới đây để nhận biết những ion nào có trong B?

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Thuốc thử** | AgNO3+HNO3 | Ba(NO­3)2 | NH3+Ca(NO3)2 | KMnO4+Ba(NO3)2 | Cu(NO3)2 |
| **Hiện tượng** | kết tủa vàng nhạt | Không có kết tủa | Không hiện tượng | Mất màu, kết tủa trắng | Không có kết tủa |

Qua đó có thể đưa ra công thức phù hợp của A là gì?

**HD**

**1a.** Độ dài liên kết HX, 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 HX (Ǻ) | 1,02 | 1,28 | 1,41 | 1,60 |
| Năng lượng liên kết HX (Kcal/mol) | 135 | 103 | 87 | 71 |
| Phân hủy ở 10000C (%) | 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 nên độ bền đối với nhiệt từ HF đến HI phù hợp với sự thay đổi nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi

**1b.** 2KClO3 + H2C2O4 + 2H2SO4 → 2ClO2 + K2SO4 + 2CO2 + 2H2O

 2NaClO3 + SO2 + H2SO4 → 2 ClO2 + 2NaHSO4

 CO2 sinh ra pha loãng ClO2 nên làm giảm khả năng nổ của ClO2 nên điều chế ClO2 trong phòng thí nghiệm theo phương pháp trên tương đối an toàn.

**2.** AgNO3 : thuốc thử ion Cl-( kt trắng) ; Br- ( kt vàng nhạt) ; I- ( kt vàng) → Có Br hoặc I

Ba(NO3)2 : thuốc thử ion SO42- ( kt trắng) → không có SO42-

NH3 + Ca(NO3)2 : thuốc thử ion F- (kt CaF2 trắng) → không có F

KMnO4 + Ba(NO3)2 : thuốc thử ion SO32- ( kt BaSO4)

Cu(NO3)2 : thuốc thử ion I- ( I2 + CuI kt trắng) → không có I

+ Từ htg trên kết luận A có S+4, có Br- . Vậy A là: SOBr2 hoặc SOBrCl.

SOBr2 + 2H2O ---> H2SO3 + 2HBr và SOBrCl + 2H2O ---> H2SO3 + HCl + HBr

**Bài 5.**

290 mg 1 oxit kim loại MO2, dung dịch HCl đặc và dung dịch KI được chuẩn bị trong các dụng cụ thí nghiệm như hình vẽ dưới đây:

 

Khí CO2 giúp điều chỉnh tốc độ nhỏ giọt của dung dịch HCl đặc trên phễu. Ống nghiệm A được đậy kín như hình vẽ, sau đó được đun sôi trong khoảng 30 phút. Trong suốt thời gian này, khí CO2 vẫn được duy trì để đẩy HCl xuống còn sản phẩm thoát ra trong phản ứng sẽ được chưng cất dần sang bình B và C. Kết thúc thí nghiệm toàn bộ dung dịch trong bình C được chuyển sang bình eclen B. Sau đó chuẩn độ dung dịch trong bình B bằng dung dịch Na2S2O3 0,1 M cho đến khi dung dịch nhạt màu, thêm ít hồ tinh bột vào rồi chuẩn độ đến khi dung dịch mất màu hoàn toàn. Thể tích dung dịch Na2S2O3 đã dùng trong phép chuẩn độ trên là 24,25 mL.

1. Viết tất cả các phương trình phản ứng xảy ra trong thí nghiệm trên.
2. Xác định kim loại trong oxit MO2 đã dùng.

2. Một giáo viên làm ***thí nghiệm vui*** mô tả cách biến chì thành vàng như sau: Ngâm một lá chì vào một dung dịch X ở nhiệt độ 90OC, một thời gian sau lấy lá chì ra, để nguội dung dịch thấy những tinh thể màu vàng óng ánh xuất hiện.

a) Một học sinh xác định dung dịch X có thể là CuI2 hoặc AuCl3. Điều này có hợp lý không? Giải thích.

b) Đề nghị một dung dịch X (khác hai chất ở ý a) phù hợp với hiện tượng thí nghiệm được mô tả ở trên. Viết phương trình minh họa.

Đáp án:

1. a. phương tình phản ứng MO2 + 4 HCl → MCl 2 + Cl 2 + 2 H 2O

Cl2 + 2 I- → I2 + 2Cl-

I2 + 2Na2S2O3 → 2 NaI + Na2S4O6

1. nMO2= nCl2=nI2= ½.nNa2S2O3= 0,5.24,25.0,1 = 1,2125 mmol.

→ MMO2 =239,18 → M=207,18 → M là Pb.

2.

a. Không thể là CuI2 vì CuI2 tự oxi hóa khử :

 2CuI2 → 2CuI + I2

 Không thể là AuI3 vì kim loại Au sinh ra ngay lập tức, không đợi dung dịch nguội.

 2AuI3 + 3Pb → 3PbI2 + 2Au

b.Hóa chất đề nghị: HI

Pb + 2HI → PbI2 (tan trong nước nóng) + H2

**Bài 6. 1.** Tại sao tồn tại phân tử H5IO6 nhưng không tồn tại phân tử H5ClO6. Một trong các phương pháp điều chế axit H5IO6 là cho I2 tác dụng với dung dịch HClO4 đậm đặc. Viết phương trình phản ứng xảy ra.

**2.** Giải thích tại sao ái lực electron của F lại nhỏ hơn Cl (328 kJ/mol so với 349kJ/mol) mặc dù độ âm điện của F lớn hơn?

**3**. Xác định các chất A,B,C,D,E và viết các PTPU thực hiện sơ đồ sau:



**HD: 1.** Cl không có obitan f trống như I và bán kính nguyên tử của I lớn nên lực đẩy giữa các nhóm OH nhỏ nên phân tử mới có thể tồn tại.

I2 + HClO4 + 4H2O → H5IO6 + Cl2

**2.** Do việc nhận thêm 1e tạo ion X- phải thắng lực đẩy giữa các e với nhau. Việc này khó với F vì do các electron vốn đã chịu lực hút mạnh của hạt nhân nên sẽ di chuyển trong một khoảng không gian nhỏ, do bán kính F nhỏ. Với clo ko quá khó vì các electron này ở lớp thứ 3 tương đối rộng và xa hạt nhân.

**3**. A là KI; B HIO3; C: I2O5; D: KIO3; E:HI

 2KI + KNO3 + H2SO4 → I2 + KNO2 + H2O

 3I2 + 10HNO3 → 6HIO3 +10NO + 2H2O

 3I2 + 6KOH → 5KI + KIO3 + 3H2O

 HIO3 + KOH → KIO3 + H2O

 I2O5 + 5CO → I2 + 5CO2

 HI + KOH → KI + H2O

**Bài 7:** Viết các phương trình phản ứng xảy ra (nếu có):

 a. Khí clo tác dụng với dung dịch NaOH ( ở nhiệt độ thường, khi đun nóng )

 b. Khí clo và tinh thể I2 tác dụng với dung dịch NH3 .

 c. Cho Cl2O; ClO2 lần lượt phản ứng với dung dịch NaOH.

 d. Cho flo lần lượt phản ứng với H2S; NH3.

**HD:**

a. Các phương trình phản ứng của khí clo với dung dịch NaOH (ở to thường , khi đun nóng):

 Cl2 + 2 NaOH → NaCl + NaClO + H2O

 3 Cl2 + 6 NaOH  5 NaCl + NaClO3 + 3 H2O

b. Các phương trình phản ứng của khí clo , tinh thể iot với dung dịch NH3 :

 3 Cl2 + 8 NH3  → N2 + 6 NH4Cl

 3 I2 + 5 NH3 → NI3.NH3 + 3 NH4I

c. Cl2O + 2NaOH  2NaClO + H2O

 2ClO2 + 2NaOH  NaClO2 + NaClO3 + H2O

d. 4F2 + H2S  SF6 + 2HF

 3F2(k) + 4NH3(k) → NF3(k) + 3NH4F

**Bài 8:** Cho sơ đồ chuyển hóa sau:

**a.** Viết phương trình phản ứng hoàn thành sơ đồ chuyển hóa.

**b.** Xác định cấu trúc phân tử của A, B, C.



HD:

*a) Tính nồng độ mol/1ít của dung dịch H2SO4 và m (g) muối.*

Gọi công thức muối halozen: MR.

Theo đầu bài khí X có mùi đặc biệt, phản ứng với Pb(NO3)2 tạo kết tủa đen, khí X sinh ra do phản ứng của H2SO4 đặc. Vậy X là H2S. Các phương trình phản ứng:

 8MR + 5H2SO4 = 4M2SO4 + 4R2 + H2S + 4H2O. (1)

 0,8 0,5 0,4 0,4 0,1

 H2S + Pb(NO3)2 = PbS + 2HNO3. (2)

 0,1 0,1

 BaCl2 + M2SO4 = 2MCl2 + BaSO4 (3)

Theo (2): nH2S = nPbS = 23,9: 239 = 0,1(mol)

theo (1): nM2SO4 = 4nH2S = 0,4(mol) = nR2

 nH2SO4(pư) = 5nH2S = 0,5(mol)

Khối lượng R2  = 171,2 - 69,6 = 101,6 (g)

Theo (3): nBaSO4 = (1,674. 69,6): 233 = 0,5(mol)

 → Vậy số mol H2SO4 dư: 0,5- 0,4= 0,1(mol)

Nồng độ mol/l của axit là: (0,5+ 0,1): 0,2= 3(M)

Khối lượng m(g)= mM+ mR  (với mM= 69,6- 0,4. 96= 31,2 gam )

 m(g)= 31,2+ (171,2- 69,6)= 132,8(g)

*b) Xác định kim loại kiềm và halogen.*

+ Tìm Halogen: 101,6 : 0,4 = 2. MR → MR = 127 (Iot)

+ Tìm kim loại: 0,8.(M + 127) = 132,8 → MM =39 (Kali)

*c) Trạng thái lai hóa và dạng hình học của I3-:* sp3d và dạng đường thẳng

Xe + F2 → XeF2 (A) (1)

Xe + 2F2 → XeF4 (B) (2)

Xe + 3F2 → XeF6 (C) 3)

2XeF2 (A) + 2H2O → 2Xe + 4HF + O2 (4)

XeF2 (A) + SbF5 → [XeF][SbF6](D) (5)

 XeF4 (B) + Pt → Xe + PtF4 (6)

XeF6 (C) + 3H2O → XeO3 (E) + 6HF (7)

2XeF6 (C) + 3SiO2 → 2XeO3 (E) + 3SiF4 (8)

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Phân tử | XeF2 | XeF4 | XeF6 |
| Cấu trúc | Thẳng | Vuông phẳng | Lưỡng chóptứ giác |

**Bài 9: a.** Độ bền đối với nhiệt từ HF đến HI thay đổi như thế nào? Có phù hợp với sự thay đổi nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi không?

 **b.** Điclo oxit ClO2 là một chất khí được dùng để tẩy trắng trong sản xuất giấy. Phương pháp tốt nhất để điều chế ClO2 trong phòng thí nghiệm là cho hỗn hợp KClO3 và H2C2O4 tác dụng với H2SO4 loãng. Trong công nghiệp ClO2 được điều chế bằng cách cho NaClO3 tác dụng với SO2 có mặt H2SO4 4M.

 \* Viết các phương trình phản ứng xảy ra.

 \* ClO2 là hợp chất dễ gây nổ, tại sao điều chế ClO2 trong phòng thí nghiệm theo phương pháp trên tương đối an toàn?

**Hướng dẫn:**

a. Độ dài liên kết HX, 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 HX (Ǻ) | 1,02 | 1,28 | 1,41 | 1,60 |
| Năng lượng liên kết HX (Kcal/mol) | 135 | 103 | 87 | 71 |
| Phân hủy ở 10000C (%) | 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 nên độ bền đối với nhiệt từ HF đến HI phù hợp với sự thay đổi nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi

b. 2KClO3 + H2C2O4 + 2H2SO4 → 2ClO2 + K2SO4 + 2CO2 + 2H2O

 2NaClO3 + SO2 + H2SO4 → 2 ClO2 + 2NaHSO4

 CO2 sinh ra pha loãng ClO2 nên làm giảm khả năng nổ của ClO2 nên điều chế ClO2 trong phòng thí nghiệm theo phương pháp trên tương đối an toàn.

**Bài 10:** Hoàn thành các phương trình phản ứng sau đây:

**1**. NaCl + H2SO4 đặc, nóng 

**2.** NaBr + H2SO4 đặc, nóng 

**3**. KMnO4 + H2SO4 + HNO2 

**4.** Na2O2 + Fe(OH)2 + H2O 

**5.** Na2S2O3 + Cl2 + H2O 

**6**. NaClO + PbS 

**7**. FeSO4 + H2SO4 + HNO2 

**8**. NaNO2 + H2SO4 loãng 

**9.** CrCl3 + H2O2 + NaOH 

**10.** Na2S2O3 + I2 

HD

**1.** NaCl + H2SO4 (đặc, nóng)  HCl + NaHSO4

hoặc 2 NaCl + H2SO4 (đặc, nóng)  2 HCl + Na2SO4

**2**. 2 NaBr + 2 H2SO4 (đặc, nóng)  2 NaHSO4 + 2 HBr

 2 HBr + H2SO4 (đặc, nóng)  SO2 + 2 H2O + Br2

2 NaBr + 3 H2SO4 (đặc, nóng) 2 NaHSO4 + SO2 + 2 H2O + Br2

2 NaBr + 2H2SO4 (đặc, nóng) Na2SO4 + SO2 + 2 H2O + Br2

**3.** 2 KMnO4+3 H2SO4 +5 HNO2  K2SO4+2 MnSO4+5 HNO3 +3H2O

**4**. Na2O2 + 2Fe(OH)2 + 2H2O → 2Fe(OH)3 + 2NaOH

**5.**  4Cl2 + Na2S2O3 + 5H2O → 2NaHSO4 + 8HCl

**6.**  4 NaClO + PbS  4 NaCl + PbSO4

**7.** 2 FeSO4 + H2SO4 + 2 HNO2 Fe2(SO4)3 + 2 NO+ 2 H2O

**8.** 3 NaNO2 + H2SO4 (loãng) Na2SO4 + NaNO3 + 2 NO+ H2O

**9.**  2CrCl3 + 3H2O2 + 10NaOH → 2Na2CrO4 + 6NaCl + 8H2O

**10.** 2Na2S2O3 + I2  Na2S4O6 + 2NaI

**Bài 11:**  **1)** Cho KIO3 rắn vào dung dịch HCl đặc, người ta thu được tinh thể muối vàng A. A chỉ chứa 3 nguyên tố, trong đó thành phần phần trăm, theo khối lượng của K là12,66%; của I là 41,23%. Xác định A và viết các quá trình tạo thành A

 **2)** ClF3(clo triflorua) là một tác nhân flo hoá mạnh thường dùng để tách uranium từ sản phẩm phân hạch của thanh nhiên liệu hạt nhân sau khi sử dụng.

 **a.** Viết công thức Lewis, mô tả cấu trúc hình học của ClF3.

 **b.** Nhận diện trạng thái lai hoá obitan được sử dụng trong nguyên tử clo của phân tử ClF3.

 **c.** Độ dẫn điện của ClF3 lỏng chỉ thấp hơn chút ít so với nước tinh khiết. Giải thích độ dẫn điện bằng cách mô tả và phác hoạ cấu trúc của ClF3 lỏng.

**HD**

1) A là K+[ ICl4]-





2)

 Công thức VSEPR: ClF3L2.

⇒ ClF3 dạng hình chữ T



b) Các cấu trúc có thể khác được mô tả như hình vẽ trên. Các cấu trúc này không bền vững vì chúng tạo ra khoảng cách nhỏ giữa các cặp electron L và lực đẩy là không cực tiểu.

Trong ClF3 clo ở trạng thái lai hoá sp3Δ

 Nguyên tử Cl ở trạng thái kích thích .



 3s2 3p4 3d1

 lai hoá sp3d

c) ClF3 lỏng dẫn điện do tồn tại dạng ion ClF2+ và ClF4-

 2ClF3 ClF2+ + ClF4−.

 Công thức VSEPR của ClF2+: ClF2L2+

 Công thức VSEPR của ClF4−: ClF4L2−

⇒ cấu trúc hình học của chúng: có kể đến các cặp electron hoặc không kể đến.



 (tứ diện) (bát diện)

 (gấp khúc) ( vuông phẳng)

**Bài 12:**

**1**. Hoàn thành dãy chuyển hóa sau (ghi rõ điều kiện phản ứng nếu có):



**2.** Trong số các cacbonyl halogenua COX2 người ta chỉ điều chế được 3 chất: cacbonyl florua COF2, cacbonyl clorua COCl2 và cacbonyl bromua COBr2.

1. Vì sao không có hợp chất cacbonyl iođua COI2?

2. So sánh góc liên kết ở các phân tử cacbonyl halogenua đã biết.

3. Sục khí COCl2 từ từ qua dung dịch NaOH ở nhiệt độ thường. Viết phương trình phản ứng xảy ra

**HD**

(1) Cl2 + HgO HgCl2 + Cl2O

(2) Cl2 + H22HCl

(3) 4HCl + MnO2 MnCl2 + Cl2 + 2H2O

 Có thể thay MnO2 bằng KMnO4. KClO3, K2Cr2O7, PbO2

(4) Cl2 + 2AgClO3 (bão hòa) 2AgCl + O2 + 2ClO2

Hoặc Cl2 + 2NaClO2 (bão hòa) 2NaCl + 2ClO2+ 3H2O

(5) 2Cl2O Cl2 + ClO2

(6) Cl2O + 2NaOH  2NaClO + H2O

(7) 2HCl + 2ClO2F 2HF + 2 ClO2 + Cl2

Hoặc 2HCl+ 2H2O + 2ClOF3 6HF + 2 ClO2 + Cl2

(8)3HCl + HNO3 đặc Cl2 + NOCl + 2H2O

(9) ClO2 + H2O (nguội)HClO2 + HClO3

 6ClO2 + 3H2O (nóng)HCl +5 HClO3

(10) 6HClO3 đặc4 ClO2+ Cl2O7 + 3H2O

1. Ở phân tử COX2, sự tăng kích thước và giảm độ âm điện của X làm giảm độ bền của liên kết C–X và làm tăng lực đẩy nội phân tử. Vì lí do này mà phân tử COI2 rất không bền vững và không tồn tại được.

2. Phân tử COX2 phẳng, nguyên tử trung tâm C ở trạng thái lai hoá sp2.

Góc OCX > 120o còn góc XCX < 120o vì liên kết C=O là liên kết đôi, còn liên kết C-X là liên kết đơn. Khi độ âm điện của X tăng thì cặp electron liên kết bị hút mạnh về phía X. Do đó góc XCX giảm, góc OCX tăng.

COCl2 + 4 NaOH → Na2CO3 + 2 NaCl + 2 H2O

**Câu 13:**

Một khí A có màu vàng lục, mùi khó chịu, tỉ khối hơi của A so với không khí bằng 3. Dẫn khí A vào nước lạnh thu được dd B. Đun nóng nhẹ dd B thu được hai chất C và D đều mang tính axit. Nếu đun nhẹ khí A thu được hai khí E và F. Nếu dẫn khí E vào nước cũng thu được dd chứa hai axit B và C. Nếu dẫn khí E vào dd KOH thì tùy điều kiện mà thu được hh muối của axit B, C hay muối của axit C, D. Biết 1 trong các muối chứa 31,8% K; 39,2% O còn lại là nguyên tố X về khối lượng. Xác định công thức các chất A, B, C, D, E, F? Viết Phương trình?

**HD**

Gọi số oxi hóa của X trong muối kali cần tìm là n (nZ)

Tổng số oxi hóa trong phân tử muối bằng 0 nên:

(+1).31,8/39 + (-2).39,2/16 + n.(100-31,8-39,2)/MX = 0.

 MX = 7,1.n.

Có n = +5; MX = 35,5. Vậy X là Cl. Muối xét là KClO3

Khí A chứa Clo.

Lại có MA = 3.29 = 87. Suy ra A là Cl2O

Cl2O + H2Olạnh → 2HClO

 (A) (B)

3HClO → 2HCl + HClO3

1. (D)

 2Cl2O → 2Cl2 + O2

 (E) (F)

 Cl2 + H2O → HCl + HClO

 Cl2 + 2KOHlạnh → KCl + KClO + H2O

 Cl2 + 6KOH → 5KCl + KClO3 + 3H2O

Lưu ý: Xác định đúng mỗi chất được 0,125 điểm

 Viết đúng mỗi pt được 0,125 điểm

 Viết đúng pt nhưng không cân bằng, không tính điểm

**Bài 14: 1.** Phương pháp sunfat có thể điều chế được chất nào: HF, HCl, HBr, HI ? Nếu có chất không điều chế được bằng phương pháp này, hãy giải thích tại sao? Viết các phương trình phản ứng và ghi rõ điều kiện (nếu có) để minh hoạ.

**2.** Viết các phương trình phản ứng xảy ra trong các trường hợp sau

**a.** Ion I- trong KI bị oxi hoá thành I2 bởi FeCl3, O3 ; còn I2 oxi hoá được Na2S2O3.

  **b.** Ion Br- bị oxi hoá bởi H2SO4đặc, BrO3- /H+ ; còn Br2 lại oxi hoá được P thành axit tương ứng.

 **c.** H2O2 bị NaCrO2 khử (trong môi OH-) và bị oxi hoá bởi dd KMnO4 (trong môi trường H+).

 **d.** Sục Clo đến dư vào dung dịch FeI2

**HD**

Phương pháp sunfat là cho muối halogenua kim loại tác dụng với axit sunfuric đặc, nóng để điều chế hiđrohalogenua dựa vào tính dễ bay hơi của hiđrohalogenua.

Phương pháp này chỉ áp dụng để điều chế HF , HCl, không điều chế được HBr và HI vì axit H2SO4 là chất oxi hoá mạnh còn HBr và HI trong dung dịch là những chất khử mạnh, do đó áp dụng phương pháp sunfat sẽ không thu được HBr và HI mà thu được Br2, I2.

CaF2 + H2SO4 đ, nóng  2HF ↑ + CaSO4

 NaCl + H2SO4 đ, nóng  HCl ↑ + NaHSO4

 2NaCl + H2SO4 đ, nóng  2HCl ↑ + Na2SO4

NaBr + H2SO4 đ, nóng  NaHSO4 + HBr

 2HBr + H2SO4 đ, nóng  SO2 + 2H2O + Br2

NaI + H2SO4 đ, nóng  NaHSO4 + HI

 6HI + H2SO4 đ, nóng  H2S + 4 H2O + 4 I2

2KI + 2FeCl3  2FeCl2 + 2KCl + I2

 2KI + O3 + H2O  2KOH + O2 + I2

 I2 + 2Na2S2O3  2NaI + Na2S4O6

2Br- + 4H+ + SO42-( đặc)Br2 + SO2 + 2H2O

 5Br- + BrO3- + 6H+  3Br2 + 3H2O

 5Br2 + 2P + 8H2O 10 HBr + 2H3PO4

3H2O2 + 2NaCrO2 + 2NaOH 2Na2CrO4 + 4H2O

 5H2O2 + 2KMnO4 + 3H2SO4 2MnSO4 + K2SO4 + 5O2 + 8H2O

2FeI2 + 3Cl2  2FeCl3 + 2I2

 5Cl2 + I2 + 6H2O  2HIO3 + 10HCl

**Bài 15:**

**1.** Tại sao tồn tại phân tử H5IO6 nhưng không tồn tại phân tử H5ClO6. Một trong các phương pháp điều chế axit H5IO6 là cho I2 tác dụng với dung dịch HClO4 đậm đặc. Viết phương trình phản ứng xảy ra.

**2.** Nêu hiện tượng xảy ra và viết phương trình phản ứng minh họa cho các thí nghiệm sau đây

a) Cho vài mẩu đồng vào dung dịch HCl rồi sục khí oxi liên tục vào

b) Cho hồ tinh bột vào dung dịch NaI sau đó sục khí Clo tới dư vào.

c) Cho NaBr vào dung dịch H2SO4 đặc nóng.

d) Hòa tan Al2S3 vào nước

**HD**

**1.** Cl không có obitan f trống như I.

I2 + HClO4 + 4H2O🡪 H5IO6+ Cl2

2.

a) Hiên tượng: Xuất hiện dung dịch màu xanh lam

Cu+ 2HCl + 1/2 O2 →CuCl2 + H2O

b) Xuất hiện dung dịch màu xanh tím sau đó mất màu

Cl2 + 2NaI →NaCl + I2 (I2 làm xanh hồ tinh bột )

5Cl2 + I2 + 6H2O →2HIO3 + 10HCl

c) Xuất hiện khí mùi sốc và dung dịch có màu vàng nâu

2NaBr + 2H2SO4 →Na2SO4 + SO2 + Br2 + 2H2O

d) Có khí mùi trứng thối và kết tủa keo trắng

Al2S3 + 6H2O →2Al(OH)3 + 3H2S

**Bài 16 : 1.** Viết các phương trình phản ứng sau:

* Clo tác dụng với Ca(OH)2 ẩm
* Clo tác dụng với nước brom
* Brom tác dụng với dung dịch natri cacbonat
* ClO2 tác dụng với NaOH

**2.** Sục Cl2 vào dung dịch KOH loãng thu được dung dịch A, hòa tan I2 vào dung dịch KOH loãng thu được dung dịch B (tiến hành ở nhiệt độ phòng).

1. Viết phương trình hóa học xảy ra và giải thích.
2. Nêu hiện tượng và viết phương trình hóa học xảy ra khi cho lần lượt các dung dịch hỗn hợp HCl và FeCl2, dung dịch Br2, H2O2 vào dung dịch A (không có Cl2 dư).

**HD**

Cl2 + Ca(OH)2 ẩm → CaOCl2 + H2O

 5Cl2 + Br2 + 6H20 → 2HBrO3 + 10HCl

3Br2 + 2Na2CO3  5NaBr + NaBrO3 + 3CO2

2ClO2 + 2NaOH → NaClO2 + NaClO3 + H2O

**a.** Ở nhiệt độ thường:

2KOH + Cl2 → KCl + KClO + H2O

6KOH + 3I2 → 5KI + KIO3 + 3H2O

***Giải thích:***

Trong môi trường kiềm tồn tại cân bằng : 3XO- ⇌X- + XO

Ion ClO- phân hủy rất chậm ở nhiệt độ thường và phân hủy nhanh khi đun nóng, ion IO- phân hủy ở tất cả các nhiệt độ.

**b.** - Khi cho dung dịch FeCl2 và HCl vào dung dịch A có khí vàng lục thoát ra và dung dịch từ không màu chuyển sang màu vàng nâu :

 2FeCl2 + 2KClO + 4HCl → 2FeCl3 + Cl2 + 2KCl + 2H2O

- Khi cho dung dịch Br2 vào dung dịch A, dung dịch brom mất màu :

 Br2 + 5KClO + H2O → 2HBrO3 + 5KCl

- Khi cho H2O2 vào dung dịch A, có khí không màu, không mùi thoát ra:

 H2O2 + KClO → H2O + O2 + KCl

Khi cho bột iot mịn vào HNO3 đặc, nóng thấy giải phóng khí màu nâu. Làm lạnh

**DẠNG 2 BÀI TẬP KẾT HỢP GIỮA LÝ THUYẾT VÀ ĐỊNH LƯỢNG**

**Bài 1:** Dẫn từ từ 2,24 lít hỗn hợp khí CO và CO2 qua I2O5 dư đun nóng. Chất rắn sau phản ứng hòa tan vào dung dịch chứa NaI và Na2CO3 dư được dung dịch Y. Dung dịch Y phản ứng vừa đủ với 20,00 mL dung dịch Na2S2O3 0,10 M.

Viết các phương trình phản ứng xảy ra và xác định phần trăm thể tích khí CO trong hỗn hợp khí ban đầu.

**HD:** Các phản ứng diễn ra : 5CO + I2O5 → 5CO2 + I2

 I2 + NaI → NaI3

 I2O5 + H2O → 2HIO3

 HIO3 + Na2CO3 → NaHCO3 + NaIO3

 NaI3 + 2Na2S2O3 → 3NaI + Na2S4O6

Từ các phản ứng trên suy ra nCO =5.= .= 5.10−3 mol.

→ khí CO chiếm **5,0%** về thể tích hỗn hợp đầu.

**Bài 2**: M và R là các nguyên tố thuộc phân nhóm chính (nhóm A), có thể tạo với hiđro các hợp chất MH và RH. Gọi X và Y lần lượt là hiđroxit ứng với hóa trị cao nhất của M và R. Trong Y, R chiếm 35,323% khối lượng. Để trung hòa hoàn toàn 50 gam dung dịch 16,8% X cần 150 ml dung dịch Y 1M. Xác định các nguyên tố M và R

HD: Hợp chất với hiđro có dạng RH nên R có thể thuộc nhóm IA hoặc VIIA.

Trường hợp 1 : Nếu R thuộc nhóm IA thì Y có dạng ROH

Ta có :  (loại do không có nghiệm thích hợp)

Trường hợp 2 : R thuộc nhóm VIIA thì Y có dạn-g HRO4

Ta có : , vậy R là nguyên tố clo (Cl).

Do hiđroxit của R (HClO4) là một axit, nên hiđroxit của M phải là một bazơ dạng MOH



MOH + HClO4 → XClO4 + H2O

⇒ 

⇒ 

⇒ M = 39 , vậy M là nguyên tố kali (K).

**Bài** **3:** Cho m gam muối halogenua kim loại kiềm phản ứng với 50 ml dung dịch H2SO4 đặc nóng, dư. Sau khi phản ứng xảy ra hoàn toàn thu được khí A có mùi đặc biệt và hỗn hợp sản phẩm B. Trung hòa B bằng 200ml dung dịch NaOH 2M rồi làm bay hơi cẩn thận sản phẩm thu được 199,6g hỗn hợp D (khối lượng khô). Nung D đến khối lượng không đổi, thu được hỗn hợp muối E khô có khối lượng 98g. Nếu cho dung dịch BaCl2 dư vào B thì thu được kết tủa F có khối lượng gấp 1,4265 lần khối lượng muối E. Dẫn khí A qua dung dịch Pb(NO3)2 dư thu được 23,9 gam kết tủa.

**1.** Tính nồng độ % dung dịch H2SO4 (d = 1,715 g/ml)

**2.** Tính m.

**3.** Xác định tên kim loại và halogen trên?

**HD:** **1.** Gọi công thức muối là MX

- A là sản phẩm phản ứng giữa MX và H2SO4 đặc, A có mùi đặc biệt và tạo kết tủa đen với dung dịch Pb(NO3)2 ⇒ A là H2S.

 nPbS = 23,9/239 = 0,1 mol

 H2S + Pb(NO3)2 → PbS + 2HNO3 (1)

mol 0,1 0,1

- Phản ứng giữa MX và H2SO4 đặc nóng tạo ra H2S ⇒ đây là phản ứng oxi hóa khử:

 2MX + H2SO4 (đ) → M2SO4 + H2S + X’ + H2O (2)

- Phản ứng trung hòa H2SO4 dư:

 2NaOH + H2SO4 → Na2SO4 + 2H2O (3)

- Cho dung dịch BaCl2 vào kết tủa:

 Ba2+ + SO42- → BaSO4 (4)

(3) ⇒ 

Theo định luật bảo toàn nguyên tố:



**2.**



Theo định luật bảo toàn khối lượng ⇒ mD giảm khi đun nóng là khối lượng X’.

Ta có: 

**3.**



⇒ 2M = 

⇒ M = 39, vậy M là K

- Mặt khác ta có: MMX = 132,8/0,8 = 166

⇒ M + X = 166 ⇒ X = 166 – 39 = 127 ⇒ X là Iot

**Bài 3:** Nung hỗn hợp X gồm 4 muối natri A, B, C và D (cùng có a mol mỗi muối) đến 200oC thoát ra khí E không duy trì sự cháy, khối lượng hỗn hợp giảm 12,5% và tạo thành hỗn hợp Y có chứa 1,33a mol A; 1,67a mol C; a mol D.

Nếu tăng nhiệt độ lên 400oC thu được hỗn hợp Z chỉ chứa A và D, còn nếu tăng nhiệt độ lên đến 600oC thì chỉ còn duy nhất chất A.

Biết rằng A chỉ gồm hai nguyên tố với phần trăm khối lượng của natri bé hơn phần trăm khối lượng của nguyên tố còn lại là 21,4%.

1. Viết phương trình hoá học của các phản ứng và xác định A, B, C, D.

2. Xác định khối lượng mỗi chất trong hỗn hợp X ban đầu.

**HD:**

**1.** Đặt công thức của A là: NanR

Ta có %R -%Na = 21,4% 

nghiệm thích hợp là: n=1, R=35,5 . Vậy **A là NaCl.**Sau khi nhiệt phân hoàn toàn, chỉ còn NaCl nên B, C, D là các muối NaClOx (x=1,2,3,4).

Ở 200oC, a mol B nhiệt phân tạo thành a/3 mol NaCl và 2a/3 mol C, thoát ra khí E không duy trì sự cháy chỉ có thể là hơi nước, do đó B là muối ngậm nước.

aNaClOm  NaCl + 

Hay 3NaClOm  NaCl + 2

Bảo toàn khối lượng (O): 3m=2m'  

Do đó **B là NaClO2. zH2O** và **C là NaClO3**, suy ra **D là NaClO4**.

2.

3NaClO2 NaCl + 2NaClO3  (1)

4NaClO3 NaCl + 3NaClO4 (2)

NaClO4  NaCl + 2O2 (3)

3NaClO2.zH2O  NaCl + 2NaClO3 + 3zH2O (4)



Vậy **B là NaClO2.3H2O**

 3NaClO2.3H2O  NaCl + 2NaClO3 + 9H2O

**2.** % khối lượng mỗi chất trong hỗn hợp X: 









**Bài 4: 1)** Tại sao các dung dịch axit Bromhiđric và axit Iothiđric không thể để trong không khí ? Hãy viết các phương trình phản ứng khi cho Oxi tác dụng với dung dịch axit halogenhiđric.

2) Cho 7,9 gam KMnO4 vào dung dịch chứa 0,15 mol KCl và 0,2 mol H2SO4 (phản ứng hoàn toàn) thu được khí clo. Dẫn toàn bộ khí clo thu được đi từ từ qua ống đựng 12,675 gam kim loại R (hóa trị không đổi), nung nóng. Kết thúc phản ứng, chia chất rắn thu được thành 2 phần:

**Phần I:** có khối lượng 6 gam được cho vào dung dịch HCl (dư), thu được 0,896 lít H2 (đktc).

**Phần II:** cho vào dung dịch AgNO3 (dư) thu được m gam kết tủa.

a) Xác định kim loại R.

b) Tính m.

**HD: 1) Khi tác dụng với Oxi:**

* HF + O2: không có phản ứng; HF hoàn toàn không thể hiện tính khử.
* HCl + O2: trong dung dịch không xảy ra phản ứng, nhưng ở trạng thái khí thì xảy ra phản ứng thuận nghịch và ở nhiệt độ cao:

4HCl (khí) + O2 2H2O + 2Cl2

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

* HBr và HI đều là những 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:

 4HBr + O2 (KK) → 2H2O + 2Br2

 4HI + O2 (KK) → 2H2O + 2I2

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

**2)**

**a.** Số mol KMnO4 = 0,05; KCl = 0,15; H2SO4 = 0,2 và H2 = 0,04

10KCl + 8H2SO4 + 2KMnO4→ 5Cl2+ 2MnSO4+ 6K2SO4 + 8H2O

 0,15 0,12 0,03 0,075

⇒ H2SO4 và KMnO4 đều dư

2R + nCl2 2RCln

⇒ khối lượng chất rắn = 12,675 + (71×0,075) = 18 gam

* Nếu hòa tan cả chất rắn bằng HCl thu được 0,04×3 = 0,12 mol H2

R − ne → R+n ; Cl2 + 2e → 2Cl− và 2H+ + 2e → H2

a an 0,075 0,15 0,15 0,24 0,12.

Theo quy tắc thăng bằng số mol e:

an = 0,15 + 0,24 = 0,39 ⇒ a = **⇒ R = **= 32,5n ⇒ n = 2

thoả mãn R = 65 ~**Zn**

**b.** Phần II có 0,12×**= 0,08 mol Zn dư và 0,15×**= 0,1 mol Cl−.

Zn + Ag+→ Zn2+ + 2Ag↓ và Cl− + Ag+→ AgCl↓

 0,08 0,16 0,1 0,1

⇒ m = (0,16×108) + (0,1×143,5) = **31,63 gam**

**Bài 5: a.** Cho m gam hỗn hợp gồm NaBr và NaI phản ứng với dung dịch H2SO4 đặc, nóng thu được hỗn hợp khí A ở điều kiện chuẩn. Ở điều kiện thích hợp, A phản ứng vừa đủ với nhau tạo chất rắn có màu vàng và một chất lỏng không làm chuyển màu quỳ tím. Cho Na dư vào phần chất lỏng được dung dịch B. Dung dịch B hấp thụ vừa đủ với 2,24 lít CO2 ở điều kiện tiêu chuẩn được 9,5 gam muối. Tìm m.

**b.** Đề nghị một phương pháp để tinh chế NaCl khan có lẫn các muối khan NaBr, NaI, Na2CO3.

**HD:**

**a.** A phản ứng vừa đủ với nhau tạo chất rắn màu vàng → A là hỗn hợp SO2 và H2S.

Mặt khác, NaBr có tính khử yếu hơn NaI.

2NaBr + 2H2SO4 → Na2SO4 + Br2 + SO2 + 2H2O

0,15mol 0,075mol

8NaI + 5H2SO4 → 4Na2SO4 + 4I2 + H2S + 4H2O

(0,15.8)mol 0,15mol

2H2S + SO2 → 3S + 2H2O

0,15mol 0,075mol 0,15mol

Chất lỏng là H2O:

2Na + 2H2O → 2NaOH + H2

 0,15mol 0,15mol

B là NaOH

CO2 + NaOH → NaHCO3

x(mol) x x (mol)

CO2 + 2NaOH → Na2CO3 + H2O

y 2y y





mhỗn hợp = (0,15.103) + (0,15.8.150) = 195,45(g)

**b.** Cho hỗn hợp trên vào dung dịch HCl, chỉ Na­2CO3 phản ứng:

Na2CO3 + 2HCl → 2NaCl + H2O + CO2↑

Sục khí clo vào dung dịch thu được:

2NaBr + Cl2 → 2NaCl + Br2

2NaI + Cl2 → 2NaCl + I2

Cô cạn dung dịch, Br2 và I2 hóa hơi thoát ra, NaCl kết tinh lại.

**Bài 6:** Hòa tan 0,835 gam hỗn hợp X gồm NaHSO3 và Na2SO3 trong H2SO4 dư và đun nóng. Cho toàn bộ khí thóat ra hấp thụ hết trong 500 ml dung dịch Br2 có nồng độ xM được dung dịch A. Thêm KI dư vào 50 ml dung dịch A. Để phản ứng hết với lượng iôt (I3-) phải dùng 12,5 ml dung dịch Na2S2O3 0,05M. Sục khí N2 qua 100 ml dung dịch A để đuổi hết Br2 dư thu được dung dịch B. Trung hòa 25 ml dung dịch B cần dùng hết 15 ml NaOH 0,1M.

a) Viết các phương trình hóa học của các phản ứng xảy ra.

b) Tính x.

c) Tính % khối lượng mỗi chất trong hỗn hợp X.

**HD:** a. Gọi a, b lần lượt là số mol của NaHSO3 và Na2SO3 trong hỗn hợp X

Các phương trình hóa học:

 HSO3- + H+ → SO2$\uparrow $+ H2O (1)

SO32- + 2H+ →SO2$\uparrow $+ H2O (2)

SO2 + Br2 + H2O → 4H+ + SO42- + 2Br- (3)

H+ + OH- → H2O (4)

Br2 + 3I- → 2Br- + I3- (5)

I3- + 2S2O32- → S4O62- + 3I- (6)

b. nNa2S2O3 = 6,25.10-4 mol; nOH- = 1,5.10-3 mol

nSO2 = nBr2(pư)

nBr2 = nBr2(pư) + nBr2(dư) = nSO2(pư) + nBr2(dư) = ¼ nOH- + ½ nS2O32- = 0,010625 mol

→ x = 0,010625/5 = 0,02125M

c. Ta có: $\left\{\begin{array}{c}104a+126b=0,835\\a+b=7,5.10^{-3}\end{array}\right.$ → $\left\{\begin{array}{c}a=5.10^{-3}\\ b=2,5.10^{-3}\end{array}\right.$

mNaHSO3 = 0,52g → % mNaHSO3 = 62,28% → %mNa2SO3 = 37,72%

**Bài 7:** Dung dịch X là dung dịch HCl. Dung dịch Y là dung dịch NaOH. Cho 60 ml dung dịch vào cốc chứa 100 gam dung dịch Y, tạo ra dung dịch chỉ chứa một chất tan. Cô cạn dung dịch, thu được 14,175 gam chất rắn Z. Nung Z đến khối lượng không đổi, thì chỉ còn lại 8,775 gam chất rắn.

(a) Tìm nồng độ CM của dung dịch X, nồng độ C% của dung dịch Y và công thức của Z.

(b) Cho 16,4 gam hỗn hợp X1 gồm Al, Fe vào cốc đựng 840 ml dung dịch X. Sau phản ứng thêm tiếp 1600 gam dung dịch Y vào cốc. Khuấy đều cho phản ứng hoàn toàn, lọc lấy kết tủa, đem nung ngoài không khí đến khối lượng không đổi, thu được 13,1 gam chất rắn Y1. Tìm thành phần % theo khối lượng của mỗi kim loại trong hỗn hợp X1.

**HD:** HCl + NaOH → NaCl + H2O

 NaCl + n H2O → NaCl.nH2O

 Z

 NaCl.nH2O → NaCl + n H2O

Do dung dịch thu được chỉ chứa một chất tan nên HCl và NaOH phản ứng vừa đủ với nhau. Có:

 nHCl = nNaOH = nNaCl = 8,775: 58,5 = 0,15 mol.

 

 

Áp dụng định luật bảo toàn khối lượng ta có:

 nH2O = 14,175 - 8,775 = 5,4 gam;

 nH2O = 0,3 mol

=> n = 0,3: 0,15 = 2;

Vậy công thức của Z là NaCl.2H2O.

(b) Số mol HCl có trong 840 ml dung dịch X: nHCl = 0,84.2,5 = 2,1 mol

Số mol NaOH có trong 1600 gam dung dịch Y: 

 Al + 3 HCl → AlCl3 + 3/2 H2 (1)

 a 3a a

 Fe + 2 HCl → FeCl2 + H2 (2)

 b 2b b

Giả sử X1 chỉ có Al. Vậy số mol HCl cần dùng để hòa tan hết lượng Al là:

 

Giả sử X1 chỉ có Fe. Vậy số mol HCl cần dùng để hòa tan hết lượng Fe là:

 

Vậy với thành phần bất kì của Al và Fe trong X1 thì HCl luôn dư. Khi thêm dung dịch Y:

 HCl + NaOH → NaCl + H2O (3)

 2,1 - (3a + 2b) 2,1 - (3a + 2b)

 FeCl2 + 2 NaOH → Fe(OH)2 + 2 NaCl (4)

 b 2b b

 AlCl3 + 3 NaOH → Al(OH)3 + 3 NaCl (5)

 a 3a a

Đặt số mol của Al và Fe trong 16,4 gam hỗn hợp X1 lần lượt là a và b. Có:

 27a + 56b = 16,4 (\*)

Tổng số mol NaOH tham gia các phản ứng (3), (4) và (5) là 2,1 mol

=> số mol NaOH dư là: 2,4- 2,1 = 0,3 mol.

 Al(OH)3 + NaOH → NaAlO2 + 2 H2O

 a 0,3

Trường hợp 1: a ≤ 0,3, Al(OH)3 bị hòa tan hoàn toàn, kết tủa chỉ có Fe(OH)2.

 4 Fe(OH)2 + O2 → 2 Fe2O3 + 4 H2O

 b b/2

Chất rắn Y1 là Fe2O3.

 b/2 = nFe2O3 = 13,1: 160 = 0,081875; => b = 0,16375 mol

(\*) => a = 0,2678 mol (≤ 0,3)

=> %Al = 27. 0,2678 .100: 16,4 = 44,09%;

 %Fe = 55,91%.

Trường hợp 2: a > 0,3, Al(OH)3 bị hòa tan một phần, kết tủa có Fe(OH)2 và Al(OH)3 dư.

 2 Al(OH)3 → Al2O3 + 3 H2O

 a - 0,3 (a - 0,3)/2

 4 Fe(OH)2 + O2 → 2 Fe2O3 + 4 H2O

 b b/2

Chất rắn Y1 có Al2O3 và Fe2O3.

 51 (a - 0,3) + 80 b = 13,1 (\*\*)

Từ (\*) và (\*\*) suy ra: a = 0,4; b = 0,1

=> %Al = 27. 0,4 .100: 16,4 = 65,85%; %Fe = 34,15%.

**Bài 8 1.** Xác định các chất A,B,C,D,E và viết các phương trình hoá học thực hiện sự chuyển hoá sau đây

(A)+ KNO3 + H2SO4 → I2 +...

I2+ dd KOH (D)+ (A)+...

I2 + N2H4 →(E) +...

I2 + HNO3 →(B)+....

(B)+ dd KOH → (D)+...

(B) (C) +....

(C)+ CO → I2 +....

(E) + dd KOH →.....

  **2**. Một loại khoáng chất có chứa 13,77%Na; 7,18%Mg; 57,48%O; 2,39%H và còn lại là nguyên tố X (về khối lượng). Hãy xác định công thức phân tử của khoáng chất đó?

 **3**. Để xác định hàm lượng oxi tan trong nước người ta lấy 100,00 ml nước rồi cho ngay MnSO4 (dư) và NaOH vào nước. Sau khi lắc kĩ (không cho tiếp xúc với không khí) Mn(OH)2 bị oxi oxi hoá thành MnO(OH)2 . Thêm axit (dư), khi ấy MnO(OH)2 bị Mn2+ khử thành Mn3+. Cho KI (dư) vào hỗn hợp, Mn3+ oxi hoá I- thành I3-. Chuẩn độ I3- hết 10,50 ml Na2S2O3 9,80.10-3 M.

 a) Viết các phương trình ion của các phản ứng đã xảy ra trong thí nghiệm .

 b) Tính hàm lượng (mmol/l) của oxi tan trong nước .

**HD:**

Công thức các chất

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| A | B | C | D | E | F+G | H |
| KI | HIO3 | I2O5 | KIO3 | HI | CuI+I2 | AgI |

Phương trình phản ứng

2KI+KNO3 + H2SO4 →I2 +KNO2 +K2SO4+ H2O

3I2 +10HNO3→6HIO3+10NO+ 2H2O

3I2 + 6KOH →5KI +KIO3 + 3H2

HIO3+KOH→KIO3 + H2O

2HIO3 I2O5 + H2O

I2O5 + 5CO I2 + 5CO2

2I2 +N2H4 → 4HI + N2

HI +KOH →KI + H2O

**Bài 9:**  Muối KClO4 được điều chế bằng cách điện phân dung dịch KClO3. Thực tế khi điện phân ở một điện cực, ngoài nửa phản ứng tạo ra sản phẩm chính là KClO4 còn đồng thời xảy ra nửa phản ứng phụ tạo thành một khí không màu. ở điện cực thứ hai chỉ xảy ra nửa phản ứng tạo ra một khí duy nhất. Hiệu suất tạo thành sản phẩm chính chỉ đạt 60%.

1. Viết kí hiệu của tế bào điện phân và các nửa phản ứng ở anot và catot.
2. Tính điện lượng tiêu thụ và thể tích khí thoát ra ở điện cực (đo ở 250C và 1 atm) khi điều chế được 332,52g KClO4.

***Hướng******dẫn*** *giải:*

**1**. Kí hiệu của tế bào điện phân: Pt ⎜ KClO3 (dd) ⎜ Pt

Phản ứng chính: anot: ClO3- - 2e + H2O → ClO4 -  + 2H+

 catot: 2H2O + 2e → H2 + 2OH-

 ClO3- + H2O → ClO4- + H2

Phản ứng phụ: anot: H2O - 2e → 2H+ + O2

 catot: 2H2O + 2e → H2 + 2OH-

 H2O → O2 + H2

**2.**  39,098 + 35,453 + 64,000 = 138,551



q = 2,4 mol . 2F.

 q = 771880 C

3. Khí ở catot là hydro: n= 

 V= 

Khí ở anot là oxy: nF tạo ra O2 = 8 . 0,4 = 3,2 F

n = 

 V= 

**Bài 10: 1.**Hòa tan 9,13 gam một mẫu kali iođua vào 100 gam nước nóng. Thêm 13,96 gam I2 vào dung dịch, khuấy đều đến khi thu được dung dịch đồng nhất **A**. Cô đặc dung dịch **A** rồi hạ nhiệt độ xuống 2oC thấy xuất hiện tinh thể **B**. Tinh thể **B** có màu nâu sẫm. Lọc lấy phần tinh thể **B**, rửa sạch rồi làm khô. Hòa tan 0,950 gam **B** vào nước thu được dung dịch **X**. Chuẩn độ toàn bộ lượng dung dịch **X** cần 21,7 ml dung dịch Na2S2O3 0,2M (có mặt hồ tinh bột). Xác định công thức hợp chất **B**.

**2.**Từ KI, KCl, Cl2, I2 và nước hãy viết phương trình điều chế ICl.

HD:

**1.**Ta có: nKI = 0,055 mol và  = 0,055 mol ⇒ KI và I2 phản ứng với nhau theo tỉ lệ 1 : 1 theo phương trình:

KI + I2 → KI3.

Phản ứng chuẩn độ: I3- + 2S2O32- → S4O62- + 3I-.

Ta có số mol của S2O32- là 4,34.10-3 mol ⇒ số mol I3- là 2,17.10-3‑mol.

Vậy khối lượng KI3 trong dung dịch được chuẩn độ là 0,911 gam.

Trong khi đó, khối lượng muối B hòa tan vào nước là 0,950 gam ⇒ Trong B có thành phần nước (B là tinh thể hiđrat).

Khối lượng nước trong tinh thể B là 0,950 – 0,911 = 0,039 gam

⇒ nnước = 2,17.10-3‑mol. ⇒ tỉ lệ = 1 : 1 ⇒ công thức muối B là KI3.H2O.

**2.**Từ KI, KCl, Cl2, I2 và nước. Viết phương trình điều chế

KI + Cl2 + nH2O → KICl2.nH2O.

2KICl2.nH2O (đun nóng) → KCl + ICl + nH2O.

**Bài 11:** Nung hỗn hợp X gồm 4 muối natri A,B, C và D (cùng có a mol mỗi chất) đến 2000C thoát ra hơi chất E không duy trì sự cháy, khối lượng hỗn hợp giảm 12,5% và tạo thành hỗn hợp Y chứa 1,33a mol A; 1,67a mol C, a mol D. Nếu tăng nhiệt độ lên 4000C thu hỗn hợp Z chỉ chứa A và D, còn nếu tăng nhiệt độ lên đến 6000C thì chỉ còn duy nhất chất A. Biết rằng A chỉ gốm hai nguyên tố với phần trăm khối lượng của natri bé hơn phần trăm khối lượng của nguyên tố còn lại là 21,4%.

**a)** Viết phương trình hóa học của các phản ứng và xác định A, B, C, D?

**b)** Xác định khối lượng mỗi chất trong hỗn hợp X ban đầu?

**HD:**

Đặt công thức của A là NanR

Ta có %R - %Na= 21,4% → ↔ R = 35,5n

Nghiệm thích hợp: n=1 → R=35,5. Vậy A là NaCl

Sau khi nhiệt phân hoàn toàn, chỉ còn NaCl nên B, C, D là các muối NaClOx (x=1,2,3,4)

Ở 2000C, a(mol) B nhiệt phân tạo thành  (mol) NaCl,  (mol) C, thoát ra khí E không duy trì sự cháy chỉ có thể là hơi H­2O → B là muối ngậm nước

 aNaClOm NaCl + NaClOm'

hay 3NaClOm NaCl + 2NaClOm'

Bảo toàn khối lượng với oxi: 3m = 2m' → m=2, m'=3

Do đó B là NaClO2 ngậm nước, C là NaClO3, D là NaClO4

3NaClO2.zH2ONaCl + 2NaClO3 + 3zH2O

 4NaClO3  NaCl + 3NaClO4

 NaClO4  NaCl + 2O2

 → z=3. Vậy B là NaClO2.3H2O

 3NaClO2.3H2ONaCl + 2NaClO3 + 9H2O

**b.** mhh= 378a+54a = 432a (g)

%mNaCl = 13,54%

= 33,45%

= 24,65%

= 28,36%

**Bài 12: 1.** Viết phương trình hóa học của các phản ứng minh họa quá trình điều chế các chất sau đây từ các đơn chất halogen tương ứng: (a) HClO4, (b) I2O5, (c) Cl2O, (d) OF2, (e) BrO3.

**2.** Vì sao trong thực tế chỉ dùng phương pháp điện phân để điều chế Flo? Tại sao lại dùng Cu, Ni làm điện cực mà không sợ bị flo ăn mòn?

**3.** Một mẫu KBr có lẫn một ít KBrO3 và tạp chất trơ. Hòa tan 5,00 gam mẫu vào nước và pha loãng thành 250 ml dung dịch A.

Thêm NaHSO3 và axit vào 50 ml dung dịch A để khử BrO3- thành Br-, rồi thêm AgNO3 dư thì được 0,650 gam AgBr khô. Nếu axit hóa 50 ml dung dịch A bằng H2SO4 thì BrO3- bị Br- khử hết thành Br2. Đun sôi để đuổi hết Br2 và làm kết tủa Br- dư bằng AgNO3 dư được 0,205g AgBr.

(a) Viết phương trình hóa học minh họa cho các phản ứng.

(b) Tính thành phần % theo khối lượng của KBr và KBrO3 trong mẫu.

*Cho* Br = 80, Ag = 108, O =16, K = 39, S = 32.

**HD:**

(a) 3Cl2 + 6NaOH $→$ 5NaCl + NaClO3 + 3H2O

 4NaClO3 $→$ NaCl + 3NaClO4

 NaClO4 + H2SO4 → NaHSO4 + HClO4

(b) 3I2 + 6NaOH $→$ 5NaI + NaIO3 + 3H2O

 NaIO3 + HCl → NaCl + HIO3

 HIO3 $→$ I2O5 + H2O

(c) 2Cl2 + HgO → Cl2O + HgCl2

(d) 2F2 + 2NaOH → 2NaF + OF2 + H2O

(e) Br2 + 2O3 $→$ 2BrO3

Do Flo là chất oxi hóa mạnh nhất trong tất cả các chất nên không thể điều chế bằng phương pháp điện phân dung dịch muối trong nước như các halogen khác. Trong công nghiệp cũng như phòng thí nghiệm chỉ dùng phương pháp điện phân nóng chảy chất có thành phần KF.3HF: 2HF $→$ F2↑ + H2↑

- Mặc dù đa số kim loại đều bị flo ăn mòn ngay ở nhiệt độ thường nhưng trong nhiều trường hợp khả năng đó bị hạn chế, ví dụ như Cu, Ni do sản phẩm tạo thành giữa chúng và flo là CuF2 và NiF2 là chất rắn bám chặt vào bề mặt kim loại, ngăn không cho kim loại tiếp tục phản ứng với Flo.

(a) Các phản ứng xảy ra:

TN1:

 BrO3- + 3HSO3-  →Br - + 3HSO4-  (1)

 Ag+ + Br- → AgBr (2)

 TN2:

 2 BrO3- + 10 Br- + 12 H+ → 6Br2 + 6H2O (3)

 Ag+ + Br- → AgBr (4)

(b) Gọi  = *C1* và  = *C2* ( trong dung dịch A)

Theo (1) và (2) thì  . MAgBr=0,65 (5)

Theo (3), (4)  . MAgBr =0,205 (6)

Tổ hợp (5) và (6) được  = *C1* = 7,89.10-3

  = *C2* = 6,126.10-2

% KBr = 

% KBrO3 =

**Bài 13: 1.**Nguyên nhân gây ngộ độc cơ quan hô hấp của các khí và hơi halogen có giống với nguyên nhân tẩy màu các chất hữu cơ của chúng không?

**2.** Trộn 2 dung dịch vừa đủ với nhau gồm chì axetat và clorua vôi. Sau phản ứng lọc, tách kết tủa màu đen rồi rửa sạch. Hòa tan kết tủa vào lượng dư dung dịch hỗn hợp MnSO4 và H2SO4 thấy có kết tủa nhẹ màu trắng và dung dịch có màu tím. Muốn làm mất hết màu tím này cần dùng 10 ml dung dịch FeSO4 0,05M trong H2SO4.

**a.** Viết các phương trình phản ứng xảy ra dưới dạng ion và dạng phân tử.

**b.**Tính khối lượng chì axetat và clorua vôi đã dùng trong thí nghiệm trên.

HD:

**1.**Cùng một nguyên nhân : trong dung dịch nước (dịch tế bào của mô biểu bì, nước làm ẩm vải sợi) có cân bằng : X2 +H2O  HX + HXO

Các axit hipohalogenơ HXO do có mặt nguyên tố X có số oxi hóa +1 kém bền để nhận electron để chuyển hóa về số oxi hóa -1 bền hơn nên chúng oxi hóa mô biểu bì (là chất khử hữu cơ) hoặc các chất hữu cơ có màu dẫn đến phá hủy chúng.

**2.** **a.** Phương trình dạng phân tử:

H2O + Pb(CH3COO)2 + CaOCl → PbO2 + CaCl2 + 2 CH3COOH

5PbO2 + 2 MnSO4 + 3 H2SO4 → 2 HMnO4 + 2H2O + 5 PbSO4↓

10 FeSO4 + 7 H2SO4 + 2 HMnO4 → 5 Fe2(SO4)3 + 2 MnSO4 + 8 H2O

Phương trình ion thu gọn:

H2O + Pb2+ + 2CH3COO- + OCl- → PbO2 + 2Cl- + 2CH3COOH

5PbO2 + 2 Mn2+ + SO42- + 3 H2SO4 → 2 H+ + 2 MnO-4 + 2H2O + 5 PbSO4↓

1. e2+ + 16 H+ + 2 MnO4-‑ → 10 Fe3+ + 2 Mn2+ + 8 H2O

**b.**





**Bài 14: 1.** Trong thiên nhiên, brom có nhiều ở nước biển dưới dạng NaBr. Công nghiệp hóa học điều chế brom từ nước biển được thực hiện theo quy trình sau đây:

- Cho một ít dung dịch H2SO4 vào một lượng nước biển;

- Sục khí clo vào dung dịch mới thu được;

- Dùng không khí lôi cuốn hơi brom tới bảo hòa vào dung dịch Na2CO3;

- Cho dung dịch H2SO4 vào dung dịch đã bão hòa brom, thu hơi brom rồi hóa lỏng.

 Hãy viết các phương trình hóa học chính đã xảy ra trong các quá trình trên và cho biết vai trò của H2SO4.

**2.** Xử lí 13,16 gam hỗn hợp chất rắn X gồm hai muối khan KIOx và KIOy (y > x) bằng một lượng dư KI trong môi trường axit thu được 200 mL dung dịch A.

 **a.** Viết phương trình hóa học cho các phản ứng xảy ra dưới dạng ion rút gọn.

 **b.** Lấy 25 mL dung dịch A cho vào một bình định mức 150 ml, pha loãng bằng nước cất, điều chỉnh dung dịch về pH = 3, thêm nước đến vạch. Để chuẩn độ 25 ml dung dịch trong bình định mức này cần dùng 41,67 ml dung dịch Na2S2O3 0,2M để đạt tới điểm cuối với chỉ thị hồ tinh bột. Cho biết công thức hóa học và phần trăm khối lượng của mỗi muối trong hỗn hợp đầu biết tỉ lệ mol của chúng là 2 : 1.

Cho K = 39, Mn = 55, Cr = 54, Ca = 40, O = 16, Cl = 35,5, I =127, Na = 23.

**HD:** Cl2 + 2NaBr  2NaCl + Br2 (1)

3Br2 + 3Na2CO3 → 5NaBr + NaBrO3 + 3CO2 (2)

 H2SO4 + Na2CO3 → Na2SO4 + CO2 + H2O (3)

 5NaBr + NaBrO3 + 3H2SO4 → 3Na2SO4 + 3Br2 + 3H2O (4)

Vai trò của H2SO4: (1) H2SO4 có tác dụng axit hóa môi trường phản ứng, (3) (4) là chất tham gia pư, nếu môi trường kiềm thì sẽ có cân bằng: .

 

**a.** IOx−  + (2x – 1)I−  + 2xH+ → xI2 + xH2O

 IOy−  + (2y – 1)I−  + 2yH+ → yI2 + yH2O

**b.** Gọi số mol củaKIOx và KIOy trong 13,16 gam hỗn hợp lần lượt là a và b.

mhh = 13,16 g

 166(a + b) + 16(ax + by) = 13,16 (1)

 2IOx−  + (4x – 2)I−  + 4xH+ → 2xI2 + 2xH2O

mol: a ax

 2IOy−  + (4y – 2)I−  + 4yH+ → 2yI2 + 2yH2O

mol: b by

 Số mol I2 trong 25 ml dung dịch cuối cùng đem chuẩn độ:

 n(I2) =  **** (ax + by) =  mol

 Phản ứng chuẩn độ:

 I2 + 2S2O32−  → S4O62−  + 2I−

 n(S2O32−) = (41,67 **** 10−3 L) **** 0,2 mol/L = 8,334 **** 10−3 mol

 ⇒ = 4,167 **** 10−3

 ax + by = 0,2 (2)

 Từ (1) và (2) ta có: a + b = 0,06 (3)

 Theo bài ra: a = 2b (4)

 Giải (3) và (4) ta có: a = 0,04; b = 0,02.

 Khi đó (2) được viết lại: 2x + y = 10

 Lập bảng giá trị tính y theo x:

 x 1 2 3 4

 y 8 6 4 2

 Chỉ có cặp x = 3, y = 4 thỏa mãn. Hai muối ban đầu là KIO3 và KIO4.

 Phần trăm khối lượng của mỗi muối trong hỗn hợp đầu:

 %m(KIO3) =  **** 100% = 65,05%

 %m(KIO4) =  **** 100% = 34,95%

**Bài 15:** Cho m gam muối halogen của một kim loại kiềm phản ứng với 200 ml dung dịch axit H2SO4 đặc nóng (lấy dư). Sau khi phản ứng xảy ra hoàn toàn thu được khí X và hỗn hợp sản phẩm Y. Dẫn khí X qua dung dịch Pb(NO3)2 thu được 23,9 gam kết tủa mày đen. Làm bay hơi nước cẩn thận hỗn hợp sản phẩm Y thu được 171,2 gam chất rắn A. Nung A đến khối lượng không đổi thu được muối duy nhất B có khối lượng 69,6 gam. Nếu cho dung dịch BaCl2 lấy dư vào Y thì thu được kết tủa Z có khối lượng gấp 1,674 lần khối lượng muối B

a. Tính nồng độ mol/l của dung dịch H2SO4 và m gam muối?

b. Xác định kim loại kiềm và halogen?

c. Cho biết trạng thái lai hóa và dạng hình học của R3-? (R là halogen đã nêu ở trên)

**Bài 16:** Hợp chất vô cơ A trong thành phần chỉ có 3 nguyên tố. Trong A có %m O bằng 21,4765(%). Khi sục khí CO2 vào dung dịch của A trong nước thu đ­ược axit B. Chất B bị phân tích bởi ánh sáng thu đ­ược chất C. Chất C khi phản ứng với dung dịch AgNO3 thu đ­ược kết tủa D. Chất D không tan vào dung dịch HNO3 nh­ng tan được vào dung dịch NH3. Khi cho dung dịch của A phản ứng với dung dịch FeCl2 thu đ­ược kết tủa E còn khi cho dung dịch của A phản ứng với H2O2 thu đ­ược khí F

 1. Xác định công thức phân tử của các chất.

 2. Viết các ph­ương trình phản ứng xảy ra.

**HD:** 1. Axit B được tạo ra khi cho khí CO2 phản ứng với dung dịch của A, B bị phân huỷ bởi ánh sáng tạo C , chất C phản ứng với AgNO3 tạo kết tủa D, kết tủa này không tan trong HNO3 vậy D là AgCl, chất C phải là HCl ,do vậy axit B phải là HClO còn A phải là muối ClO- .Gọi công thức của A là M(ClO)x ,theo đầu bài ta có

 %mO =  ⭢ M = 23.n , với n =1 ta có M = 23

vậy A là muối NaClO

 Cho dung dịch NaClO phản ứng với FeCl2 tạo được kết tủa E vậy E phải là Fe(OH)3 ,cũn khi cho A phản ứng với dung dịch H2O2 thì khí F tạo ra là O2

2. Phản ứng xảy ra là:

 NaClO + H2O + CO2 ⭢ NaHCO3 + HClO

 2 HClO ⭢ 2 HCl + O2

 HCl + AgNO3 ⭢ HNO3 + AgCl

 AgCl + 2 NH3 ⭢ [Ag(NH3)2]Cl

 3 NaClO + 6 FeCl2 + 3 H2O ⭢ 3 NaCl +4 FeCl3 + 2 Fe(OH)3

 NaClO + H2O2 ⭢ NaCl + O2 + H2O

**Bài 17:** Cho một luồng khí clo đi qua 3,00 g một nguyên tố **A** rồi sau đó làm lạnh thu được 1,06 g một chất rắn màu hồng **B**. Đun nóng **B** trong dòng khí nitơ rồi dẫn khí sinh ra qua dung dịch KI. Chuẩn độ dung dịch sẫm màu sinh ra bằng natri thiosunfat 0,120 M. Chất rắn **C** sinh ra khi nhiệt phân **B** được hòa tan vào nước rồi cô bay hơi dung môi thu được chất rắn **D**. Khí sinh ra được hòa tan vào 150,0 mL nước được dung dịch **E**. Chuẩn độ 20,0 mL dung dịch **E** bằng dung dịch NaOH 0,100 M. Đun nóng chất rắn **D** ở 400oC thu được 0,403 g chất rắn **F**. Đun nóng chất rắn **F** trong dòng khí hydro được 0,300g **A**.

a) Xác định các chất từ **A** đến **F**

b) Viết các phản ứng xảy ra

c) Tính thể tích dung dịch natri thiosunfat cần để chuẩn độ dung dịch sẫm màu

d) Tính thể tích dung dịch NaOH cần để chuẩn độ 20,0 mL dung dịch E

e) Tại sao phải đun nóng **B** trong dòng khí nitơ? Có thể thay nitơ bằng chất nào khác?

**HD**

**1/ Tìm F**:Gọi công thức F là A2On

mO = 0,403-0,3 = 0,103 mg => nO = 6,4375 mmol => nA = 12,875/n mmol

mA = 300 mg => MA = 23,3 n

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| N | 1 | 2 | 3 | 4 |
| M | 23,3 | 46,6 | 69,9 | 93,2 |
| Kim loại | Na(Loại vì Na không tạo kết tủa D) | Loại | Ga | Nb(Loại vì Nb không có hóa trị 4) |

**Vậy: A** là Ga

**Tìm B**: Gọi công thức B là GaClm

MCl = 1060 – 300 = 760 mg

=> mCl = 21,408 mmol => m = 21, 408 : 12,875/3 = 5

=> GaCl5 => **B:** GaCl3.Cl2

**C** – GaCl3, **D** – Ga(OH)3, **E** – dung dịch nước HCl, **F** – Ga2O3.

2Ga + 5Cl2 → 2GaCl3.Cl2

GaCl3·Cl2 $→$ GaCl3 + Cl2

GaCl3 + 3 H2O $→$ Ga(OH)3 + 3 HCl

2 Ga(OH)3 $→$ Ga2O3 + 3 H2O

Ga2O3 + 3 H2 $→$ 2 Ga + 3 H2O

2 KI + Cl2 → 2 KCl + I2

2 Na2S2O3 + I2 → Na2S4O6 + 2 NaI

HCl + NaOH → NaCl + H2O

Cần 71,5 mL dung dịch thiosunfat và 17,2 mL dung dịch NaOH để chuẩn độ.

Sử dụng khí mang nitơ để vận chuyển clo vào dung dịch NaI. Khí mang phải trơ với tất cả các chất có trong hệ.

**Bài 18:** Khí A màu vàng lục, mùi xốc có khối lượng riêng là 3,09 g/ml ở 22oC, được hấp thụ bởi lượng dung dịch KOH đồng mol, tạo nên hỗn hợp hai muối có tỉ lệ mol là 1 : 1. Khi cô cạn dung dịch thu được hai muối có tỉ lệ mol là 1 : 5. Hòa tan hai muối này vào nước, lấy 1/5 lượng dung dịch, cho tác dụng với dung dịch AgNO3, thu được 0,0956 gam kết tủa trắng, không tan trong axit. Lấy lượng 1/5 khác của dung dịch trên, thêm một lượng dư dung dịch KI (đã axit hóa), dung dịch trở nên có màu xanh khi thêm vài giọt hồ tinh bột. Muốn làm mất màu của dung dịch, cần dùng 99,9 ml dung dịch Na2S2O3 0,20M.

a. Hỏi A là khí gì và phân tử có công thức cấu tạo như thế nào?

b. Ở 0oC, chất A có khối lượng riêng là 1,64 g/ml. Giải thích giá trị khối lượng riêng của chất A ở 11oC. Hỏi có thể xác định khối lượng riêng của chất A ở 150oC không?

c. Viết phương trình của ba phản ứng được dung để điều chế khí A và ba phản ứng chỉ tính chất đặc trưng của khí A.

**HD**

**\*** Khí A có thể là clo hoặc hợp chất của clo có khả năng phản ứng với dung dịch kiềm. Trong tất cả các trường hợp sản phẩm cuối cùng của phản ứng chất A với kiềm đều có khả năng tự phân hủy khi đun nóng tạo thành clorua và clorat.











A là clo hoặc hợp chất của clo có số oxi hóa trung gian (giữa 0 và +5)

Ta có :



Vậy, A là ClO2 (clo đioxit)

Kiểm chứng theo khối lượng riêng :

 



PTPU : 

b. Nhiệt độ nóng chảy của ClO2 nằm giữa 0oC và 11oC.

Ở 11oC, phân tử ClO2 đime hóa một phần nên khối lượng riêng tăng lên.

ở 150oC, ClO2 bị phân hủy : 

c. Ba phản ứng điều chế ClO2:



Ba phản ứng chỉ tính chất của ClO2



**Bài 19 :**

Chất X ở dạng tinh thể màu trắng có các tính chất hóa học sau :

- Đốt nóng X ở nhiệt độ cao cho ngọn lửa màu vàng.

- Hòa tan X vào nước được dung dịch A. Cho khí SO2 đi từ từ qua dung dịch A thấy xuất hiện màu nâu, khi tiếp tục cho SO2 đi qua thì màu nâu mất đi, thu được dung dịch B. Thêm một ít dung dịch HNO3 vào dung dịch B, sau đó thêm lượng dư AgNO3 thấy xuất hiện kết tủa vàng.

- Hòa tan X vào Nước, thêm một ít dung dịch H2SO4 loãng và KI thấy xuất hiện màu nâu và màu nâu bị mất đi khi thêm dung dịch Na2S2O3.

1. Viết các phương trình hóa học có thể xảy ra dưới dạng ion (thu gọn) ?

2. Để xác dịnh chính xác công thức phân tử của X người ta hòa tan 0,1gam X vào nước, thêm lượng dư KI và vài ml dung dịch H2SO4 loãng, dung dịch có màu nâu. Chuẩn độ I2 thoát ra (chất chỉ thị là hồ tinh bột) bằng dung dịch Na2S2O3 0,1M tới mất màu thấy tốn hết 37, 40 ml dung dịch Na2S2O3.

Tìm công thức phân tử X ?

**HD**

Khi đốt nóng ở nhiệt độ cao X cho màu vàng, chứng tỏ X là hợp chất của natri. Khi cho SO2 đi qua dung dịch X xuất hiện mà nâu chứng tỏ I2 hoặc Br2 được tạo thành, nghĩa là chất X phải thuộc loại muối NaIOx hoặc NaBrOx nhưng do tạo ra kết tủa màu vàng với AgNO3, chứng tỏ đó là AgI và chất X thuộc loại NaIOx.

Các phản ứng xảy ra (dạng ion):$\left(2x-1\right) SO\_{2}+2IO\_{x}^{-}+\left(2x-2\right)H\_{2}O \rightarrow I\_{2}+\left(2x-1\right)SO\_{4}^{2-}+\left(4x-4\right)H^{+}$ $\left(2x-1\right) SO\_{2}+2IO\_{x}^{-}+\left(2x-2\right)H\_{2}O \rightarrow I\_{2}+\left(2x-1\right)SO\_{4}^{2-}+\left(4x-4\right)H^{+}$ (1)

$IO\_{x}^{-}+\left(2x-1\right)I^{-}+2x H^{+}\rightarrow x I\_{2}+x H\_{2}OSO\_{2}+I\_{2}+2H\_{2}O \rightarrow 2I^{-}+SO\_{4}^{2-}+4H^{+}$ (2)

(3)

$I\_{2}+2S\_{2}O\_{3}^{2-} \rightarrow 2I^{-}+S\_{4}O\_{6}^{2-}$ (4)

**Bài 20:** Theo tiêu chuẩn môi trường quốc gia, mức tối thiểu cho phép của H2S trong không khí là: 0,01mg/L. Để đánh giá sự ô nhiễm không khí ở một khu nghỉ dưỡng có sử dụng suối nước nóng tự nhiên người ta làm như sau: Điện phân dung dịch KI trong 2 phút bằng dòng điện 2mA. Sau đó cho 2 lít không khí sục từ từ vào dung dịch điện phân trên cho đến khi iot mất màu hoàn toàn. Thêm hồ tinh bột vào bình và tiếp tục điện phân trong 35 giây nữa với dòng điện trên thì thấy dung dịch bắt đầu xuất hiện màu xanh.

* 1. Hãy viết PTHH giải thích thí nghiệm và cho biết sự ô nhiễm không khí bởi H2S của khu nghỉ dưỡng trên như thế nào? Có được xếp vào mức cho phép không?

**HD**

Điện phân dung dịch KI trong 120 giây:

2KI + 2H2O → 2KOH + I2 + H2↑ (1)

Cho không khí vào dung dịch sau khi điện phân:

H2S + I2 → 2HI + S↓ (2)

H2S còn dư trong dung dịch (I2 hết ).

Điện phân tiếp dung dịch có chứa H2S, HI, KI trong 35 giây, ta có:

H2S → H2 + S (3)

Cho đến khi hết H2S, I- sẽ điện phân tạo I2

(I2 làm cho hồ tinh bột hóa xanh dấu hiệu để quá trình (3) đã hoàn thành).

- Số mol I2 được giải phóng khi điện phân dung dịch KI (I = 0,002A; t = 120s):

 mol

Lượng H2S tác dụng với I2 theo (2) là: nH2S = nI2 = 0,124.10-5mol

Điện phân dung dịch có chứa H2S trong 35 giây thì:



-Vậy trong 2 lít không khí có chứa:

1,24.10-6 + 0,36.10-6 = 1,6.10-6 mol H2S

hay 1,6.10-6.34=54,4.10-6g hay 54,4.10-3 mg

Hàm lượng H2S trong không khí của khu nghỉ dưỡng là:

* 1. = 0,0272 mg/L

Vậy mức độ ô nhiễm của không khí tại khu nghỉ dưỡng này đã vượt quá mức cho phép.

**Bài 21:** Các chất T, B và C không màu được cấu tạo từ các nguyên tố X và Y thuộc cùng một nhóm A trong bảng hệ thống tuần hoàn. Mỗi chất (T, B hoặc C) phản ứng hết với dung dịch Ba(OH)2 đun nóng đều tạo thành kết tủa D (chứa X), điều chỉnh pH của dung dịch về 7,0. Cho dung dịch thu được (trong trường hợp chất ban đầu là T hoặc B) tác dụng hết với AgNO3 thu được kết tủa E (chứa Y)

Trong bảng dưới đây là thông tin về các chất T, B, C và các kết tủa của chúng.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Chất | mD (gam) | mE (gam) |
| T | 8,75 | 9,567 |
| B | 26,25 | 4,783 |
| C | 43,75 |  |

Khối lượng mD , mE thu được ứng với cùng số mol của T, B và C phản ứng.

**a.** Xác định công thức các chất T, B, C?

**b.** Viết các phương trình phản ứng?

**HD**

X, Y là nguyên tố thuộc cùng một nhóm A trong bảng tuần hoàn.

T, B, C tạo thành từ X, Y khi đun nóng với Ba(OH)2 đều tạo kết tủa D có chứa X

=> D là BaF2 => X là F

Ta thấy nF (T) : nF(B) : nF(c)=1: 3: 5 và tạo kết tủa với Ag+  Y cũng là một halogen

Đặt T : YF B: YF3 C: YF5

2YF + 2Ba(OH)2 → BaF2 + Ba(YO)2 + 2H2O

3HYO+ 2Ag+ → 2AgY + HYO3 + 2H+

nBaF2 = 0,05 mol => MAgY = 143,5 => Y$≡ Cl$

T: ClF B: ClF3 C: ClF5

Phản ứng xảy ra:

2ClF + 2Ba(OH)2 → BaF2 + Ba(ClO)2 + 2H2O

3HClO + 2AgNO3→ 2AgCl + HClO3 + 2HNO3

2ClF3 + 4Ba(OH)2 →3BaF2 + Ba(ClO2)2 + 4H2O

3HClO2 + AgNO3→ AgCl + 2HClO3 + HNO3

2ClF5 + 6Ba(OH)2 →5BaF2 + Ba(ClO3)2 + 6H2O

**Bài 22:** Chất X ở dạng tinh thể màu trắng có tính chất hóa học như sau :

* Đốt nóng ở nhiệt độ cao cho ngọn lửa màu vàng
* Hòa tan X vào nước dung dịch A. Cho khí SO2 đi từ từ qua dung dịch A thấy xuất hiện màu nâu, tiếp tục sục khí SO2 thì màu nâu mất đi, thu được dung dịch B. Thêm 1 ít dung dịch HNO3 vào dung dịch B, sau đó thêm lượng dư dung dịch AgNO3 thì thấy kết tủa vàng đậm.
* Hòa tan X vào nước, thêm 1 ít dung dịch H2SO4 loãng và KI thấy xuất hiện màu nâu và màu nâu bị mất đi khi thêm dung dich Na2S2O3

a) Viết các PTHH xảy ra dưới dạng ion

b) Để xác định chính xác công thức của X người ta hòa tan 0,1 gam X vào nước, thêm lượng dư KI và vài ml dung dịch H2SO4 loãng cho phản ứng xảy ra hoàn toàn. Chuẩn độ I2 thoát ra (chất chỉ thị hồ tinh bột) bằng dung dịch Na2S2O3 0,1M tới mất màu thì dùng hết 37,4 ml dung dịch Na2S2O3. Xác định công thức phân tử của X.

**HD**

a) Đốt cháy X có ngọn lửa màu vàng nên X có Na+

Cho SO2 qua dung dịch X có xuất hiện màu nâu → X có iot hoặc brom. ( X là NaBrOx hoặc NaIOx)

Do tạo kết tủa vàng với AgNO3 nên X là NaIOx (kết tủa AgI vàng)

Ta có phương trình :

(1) (2x-1)SO2 + 2IOx- + (2x-2)H2O → I2 + (2x-1)SO42- + (4x-4)H+

(2) SO2 + I2 + 2H2O →2I- + SO42- + 4H+

(3) I- + Ag+ → AgI↓

(4) IOx- + (2x-1)I- + 2xH+ → xI2 + xH2O

(5) I2 + 2S2O32- →2I- + S4O62-

b) Theo phản ứng (5) nI2 = 0,5. nNa2S2O3 = 0,5. 0,0374. 0,1 = 0,00187 mol

Theo phản ứng (4) : nI2 = x. nX = x. 0,1 : (23 + 127 + 16x) = 0,00187 → x = 4

Vậy công thức của X là NaIO4

Lưu ý của bài : Hiện tượng « Cho khí SO2 đi từ từ qua dung dịch A thấy xuất hiện nâu » không thể được kết luận halogen đó là brom với hai lí do

- Iot có màu đen tím ở trạng thái rắn, hoặc màu tím khi ở trong dung môi mà phân tử không chứa oxi, còn phân tử dung môi có chứa oxi thì dung dịch iot sẽ có màu nâu do sự solvat hóa mạnh. Brom trong nước có màu vàng nâu.

- Trong thí nghiệm với hàm lượng nhỏ (với brom hoặc iot) thì việc phán đoán theo màu không thể đưa đến kết luận ngay được.

**Bài 23:** 1. Cho các giá trị sau

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | Năng lượng liên kếtX- X (kJ/mol) | Nhiệt hidrat hóa (kJ/mol):  | Ái lực electron (kJ/mol) |
| F | 159 | -506 | -345 |
| Cl | 242 | -376 | -367 |

a. Hãy so sánh và giải thích các giá trị năng lượng liên kết, nhiệt hidrat hóa, ái lực electron của flo và clo?

b. Từ các số liệu đã cho, hãy chứng minh trong dung dịch nước flo có tính oxi hóa mạnh hơn clo.

2. Giản đồ thế điện cực của clo trong môi trường bazo như sau:

ClO4-  ClO3-  ClO2-  ClO-  Cl2 Cl-

Hãy cho biết các trạng thái oxi hóa bền của clo trong môi trường bazo? Giải thích.

**HD**

1. a. + Năng lượng liên kết của F2< Cl2

Giải thích : Theo MO cấu hình e của X2 :  . Các halogen đều liên kết với nhau bằng 1 liên kết . Nhưng trong Cl2 nguyên tử clo có obitan d nên ngoài ra còn có một phần liên kết  kiểu p d nên năng lượng liên kết của Cl2 cao hơn F2.

+ Nhiệt hidrat hóa của flo âm hơn của clo: Do flo có bán kính ion nhỏ hơn clo F- < Cl-.

+ Ái lực e của flo nhỏ hơn clo ( dấu trừ để chỉ quá trình đó giải phóng năng lượng) : Do flo có bán kính nhỏ nên mật độ e lớn, nên giữa các e trong flo sẵn có và e thu thêm sẽ đẩy nhau nên việc kết hợp thêm e khó hơn clo.

b. Khả năng hoạt động các halogen trong dung dịch thể hiện sơ đồ:

X- (aq)

Ephân ly

X(k)

Ái lực electron

X-(k)



1/2X2(k)

Tổng quá trình đối với flo: 159/2 + (-506) + (-345) = - 771,5 (kJ/mol).

Với clo : 242/2 + (-376) + (-367) = - 612 (kJ/mol)

Như vậy trong dung dịch nước flo có tổng năng lượng âm hơn nên flo có tính oxi hóa mạnh hơn.

2. Thế bên trái lớn hơn thế bên phải thì 2 tiểu phân đó sẽ tác dụng với nhau tạo ra tiểu phân ở giữa.

Thế bên trái nhỏ hơn thế bên phải thì tiểu phân ở giữa sẽ phân hủy ra tiểu phân 2 bên.

Do vậy : ClO2- + ClO4-   2ClO3-

 2ClO2-  ClO3- + ClO-

 Cl2 + ClO2- + 2OH-  3ClO-  + H2O

 Cl2 + 2 OH-  Cl- + ClO- + H2O

Vậy ion ClO- và ClO3- bền trong môi trường bazo.

**C. KẾT LUẬN VÀ KHUYẾN NGHỊ**

**1. Kết quả đạt được**

 Từ việc nhiệm vụ và mục đích nghiên cứu, tôi đã giải quyết được các vấn đề sau

 - Hệ thống được 1 số vấn đề lý thuyết cơ bản liên quan đến nhóm halogen.

 - Đưa ra được 1 số dạng bài tập lý thuyết về halogen và tổng hợp được các bài tập về halogen trong các đề thi khu vực Duyên Hải và Đồng bằng Bắc Bộ, trại hè Hùng Vương.

**2. Khuyến nghị: không**