

HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC

MÔN: HOÁ HỌC, BẢNG A

Ngày thi thứ nhất: 10.3.2005

Câu 1 (2 điểm):

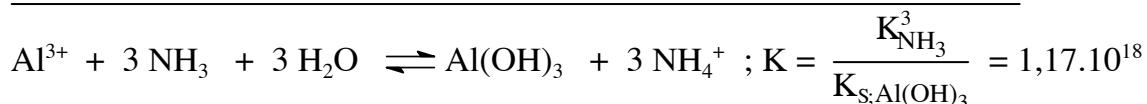
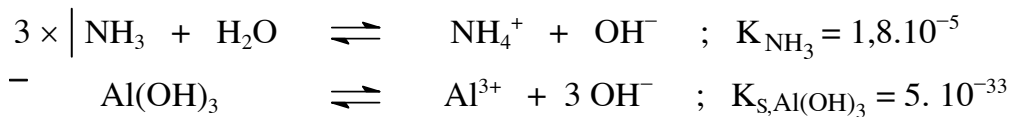
Bằng dung dịch NH_3 , người ta có thể làm kết tủa hoàn toàn ion Al^{3+} trong dung dịch nước ở dạng hiđroxit, nhưng chỉ làm kết tủa được một phần ion Mg^{2+} trong dung dịch nước ở dạng hiđroxit.

Hãy làm sáng tỏ điều nói trên bằng các phép tính cụ thể.

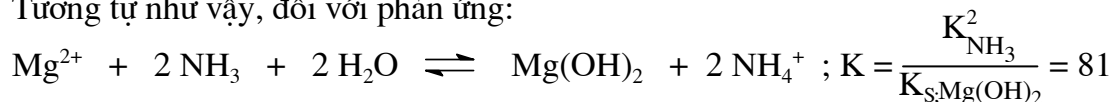
Cho biết: Tích số tan của $\text{Al}(\text{OH})_3$ là $5 \cdot 10^{-33}$; tích số tan của $\text{Mg}(\text{OH})_2$ là $4 \cdot 10^{-12}$; hằng số phân ly bazơ của NH_3 là $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Hướng dẫn giải:

Tính hằng số cân bằng K của phản ứng kết tủa hiđroxit:



Tương tự như vậy, đối với phản ứng:



Phản ứng thuận nghịch, Mg^{2+} không kết tủa hoàn toàn dưới dạng magiê hiđroxit như Al^{3+} .

Câu 2 (2 điểm):

Nhúng hai tấm kẽm, mỗi tấm có khối lượng 10 gam vào hai dung dịch muối kim loại hoá trị hai. Sau một thời gian xác định, lấy hai tấm kẽm ra khỏi dung dịch, rửa sạch, làm khô rồi cân lại. Kết quả cho thấy một tấm có khối lượng 9,5235 gam, tấm kia có khối lượng 17,091 gam.

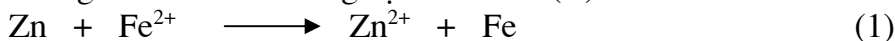
Cho biết: Một trong hai dung dịch muối kim loại hoá trị hai là muối sắt (II); lượng kẽm tham gia phản ứng ở hai dung dịch là như nhau.

1. Giải thích hiện tượng xảy ra ở mỗi dung dịch.

2. Cho biết kim loại nào tham gia vào thành phần dung dịch muối thứ hai.

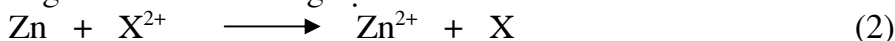
Hướng dẫn chấm:

1. Khi nhúng tấm kẽm vào dung dịch muối Fe(II):



Vì: $M_{\text{Fe}} < M_{\text{Zn}}$ nên khối lượng tấm kẽm giảm đi.

Khi nhúng tấm kẽm vào dung dịch muối thứ hai X^{2+}



Vì: $M_{\text{Zn}} < M_{\text{X}}$ nên khối lượng tấm kẽm tăng lên.

2. Gọi x là số mol Zn đã phản ứng, theo (1) ta có:

$$(10 - 65,38x) + 55,85x = 9,5235 \longrightarrow x = 0,05 \text{ (mol)}$$

Vì lượng Zn tham gia phản ứng ở 2 trường hợp là như nhau, theo (2) ta có:

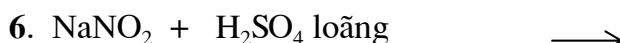
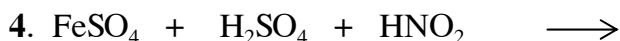
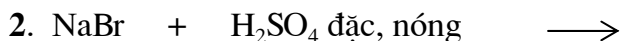
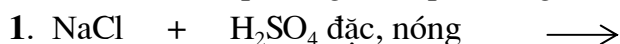
$$(10 - 65,38 \times 0,05) + M_X \times 0,05 = 17,091 \longrightarrow M_X = 207,2.$$

Vậy X^{2+} là Pb^{2+} , X là Pb

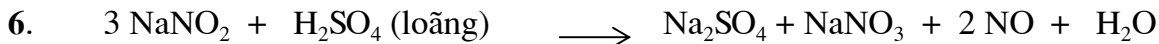
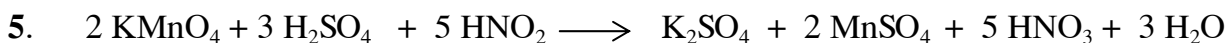
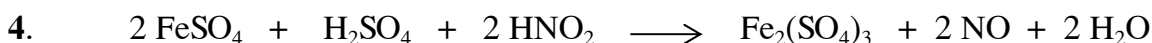
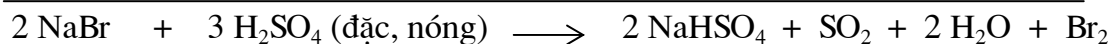
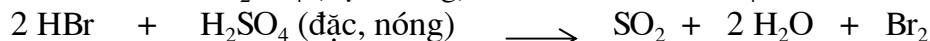
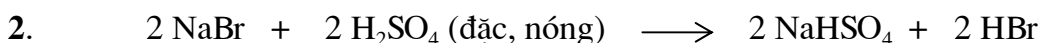
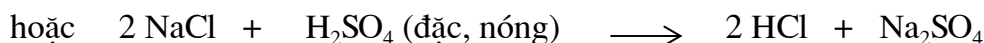
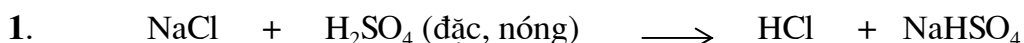


Câu 3 (1,5 điểm):

Hoàn thành các phương trình phản ứng sau đây:



Hướng dẫn chấm:



Câu 4 (4,5 điểm):

Ở pH = 0 và ở 25°C thế điện cực tiêu chuẩn E° của một số cặp oxi hoá - khử được cho như sau:

$$2IO_4^-/I_2 \text{ (r)} \quad 1,31 \text{ V} ; \quad 2IO_3^-/I_2 \text{ (r)} \quad 1,19 \text{ V} ; \quad 2HIO/I_2 \text{ (r)} \quad 1,45 \text{ V} ; \quad I_2 \text{ (r)}/2I^- \quad 0,54 \text{ V}.$$

(r) chỉ chất ở trạng thái rắn.

1. Viết phương trình nửa phản ứng oxi hoá - khử của các cặp đã cho.

2. Tính E° của các cặp IO_4^-/IO_3^- và IO_3^-/HIO

3. Về phương diện nhiệt động học thì các dạng oxi hoá - khử nào là bền, các dạng nào là không bền? Tại sao?

4. Thêm 0,40 mol KI vào 1 lít dung dịch $KMnO_4$ 0,24 M ở pH = 0

a) Tính thành phần của hỗn hợp sau phản ứng.

b) Tính thế của điện cực platin nhúng trong hỗn hợp thu được so với điện cực calomen bão hoà.

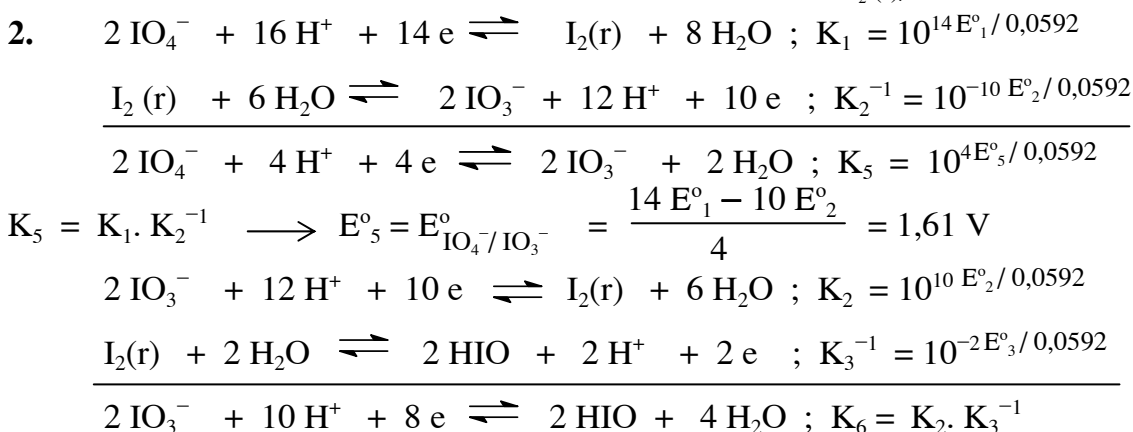
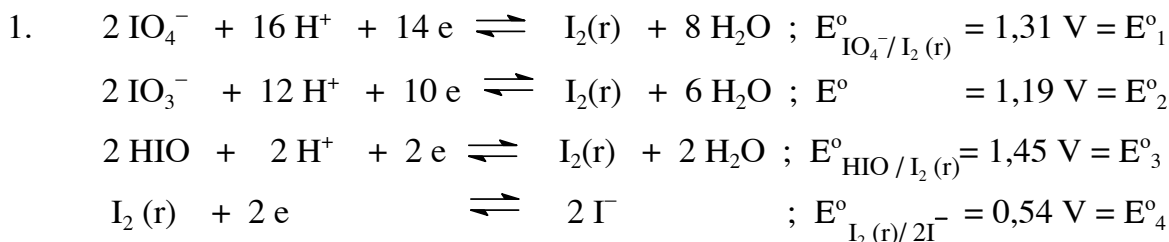
5. Tính E° của cặp $IO_3^-/I_2(H_2O)$.

$I_2(H_2O)$ chỉ iốt tan trong nước.

Cho biết: $E^\circ_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51 \text{ V}$; E của điện cực calomen bão hoà bằng 0,244 V ;

Ở 25°C, $\ln \frac{RT}{F} = 0,0592 \lg$; Độ tan của iốt trong nước bằng $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Hướng dẫn chấm:

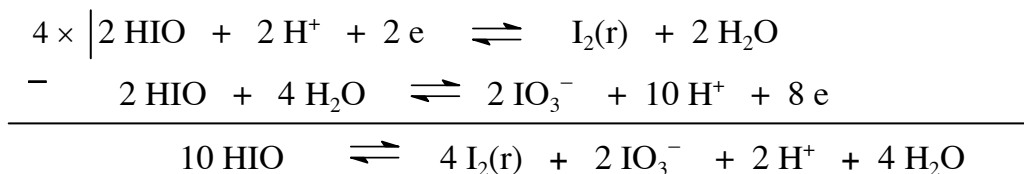


$$K_6 = 10^{8 E^\circ_6 / 0,0592} = K_2 \cdot K_3^{-1}$$

$$E^\circ_{\text{IO}_3^-/\text{HIO}} = E^\circ_6 = \frac{10 E^\circ_2 - 2 E^\circ_3}{8} = \frac{10 \times 1,19 - 2 \times 1,45}{8} = 1,125 \text{ (V)}$$

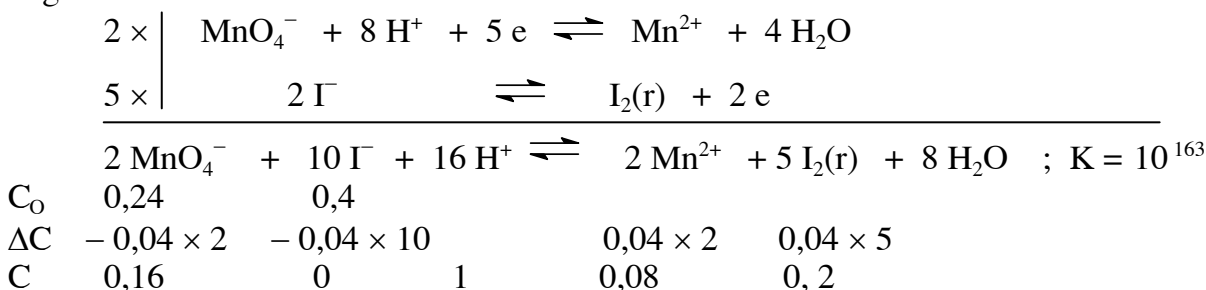


nên HIO sẽ tự oxi hoá - khử



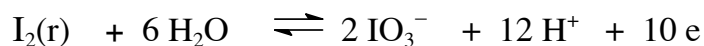
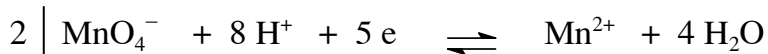
Vậy dạng kém bền nhất về mặt nhiệt động học là HIO, các dạng khác: IO_4^- , IO_3^- , I_2 , I^- đều bền ở pH = 0.

4. a) $E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ V} \gg E^\circ_{\text{I}_2/2\text{I}^-}$ (E°_4 nhỏ nhất) nên đầu tiên sẽ xảy ra phản ứng:



MnO_4^- còn dư sẽ oxi hoá tiếp I_2 thành IO_3^- .

$$E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ V} > E^\circ_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2} = 1,19 \text{ V}$$



	2MnO_4^-	$+$	$\text{I}_2(\text{r})$	$+$	4H^+	$\rightleftharpoons$	2IO_3^-	$+$	2Mn^{2+}	$+$	$2 \text{H}_2\text{O}$	$;$	$\text{K} = 10^{176}$
C_0	0,16		0,2						0,08				
ΔC	$-0,08 \times 2$		$-0,08$				$0,08 \times 2$		$0,08 \times 2$				
C	0		0,12		1		0,16		0,24				

Thành phần hỗn hợp sau phản ứng: IO_3^- 0,16 M ; Mn^{2+} 0,24 M ;

$\text{I}_2(\text{H}_2\text{O})$ $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$; $\text{I}_2(\text{r})$ 0,12 M ; pH = 0.

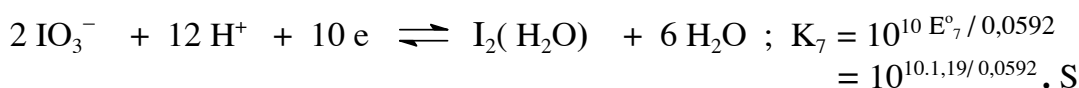
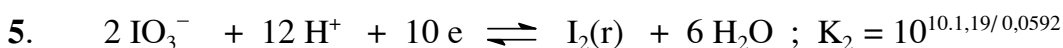
b)

Trong hỗn hợp có cặp $\text{IO}_3^-/\text{I}_2(\text{r})$ nên:

$$E = E^\circ_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2(\text{r})} + \frac{0,0592}{10} \lg [\text{IO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^{12}$$

$$= 1,19 + \frac{0,0592}{10} \lg (0,16)^2 = 1,18 \text{ V}$$

E so với điện cực calomen bão hoà: $1,18 - 0,244 = 0,936 \text{ V}$



$$\text{Suy ra } E^\circ_7 = E^\circ_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2(\text{r})} + \lg S \times \frac{0,0592}{10}$$

$$= 1,19 + (\lg 5 \cdot 10^{-4}) \times \frac{0,0592}{10} = 1,17 \text{ V}$$

Câu 5 (2,5 điểm):

Các vi hạt có cấu hình electron phân lớp ngoài cùng: $3s^1$, $3s^2$, $3p^3$, $3p^6$ là nguyên tử hay ion? Tại sao?

Hãy dẫn ra một phản ứng hoá học (nếu có) để minh hoạ tính chất hoá học đặc trưng của mỗi vi hạt.

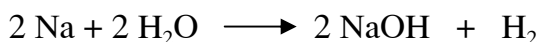
Cho biết: Các vi hạt này là ion hoặc nguyên tử của nguyên tố thuộc nhóm A và nhóm VIII(0).

Hướng dẫn chấm:

Cấu hình electron của các lớp trong của các vi hạt là $1s^2 2s^2 2p^6$, ứng với cấu hình của [Ne].

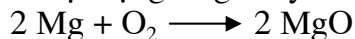
1. Cấu hình [Ne] $3s^1$ chỉ có thể ứng với nguyên tử Na ($Z = 11$), không thể ứng với ion.

Na là kim loại điển hình, có tính khử rất mạnh. Thí dụ: Na tự bốc cháy trong H_2O ở nhiệt độ thường.



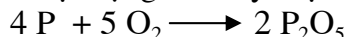
2.

Cấu hình $[\text{Ne}] 3s^2$ ứng với nguyên tử Mg ($Z = 12$), không thể ứng với ion. Mg là kim loại hoạt động. Mg cháy rất mạnh trong oxi và cá trong CO_2 .



3.

Cấu hình $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$ ứng với nguyên tử P ($Z = 15$), không thể ứng với ion. P là phi kim hoạt động. P cháy mạnh trong oxi.



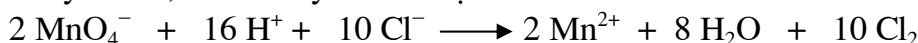
4.

Cấu hình $[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$:

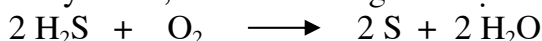
a) Trường hợp vi hạt có $Z = 18$. Đây là Ar, một khí trơ.

b) Vi hạt có $Z < 18$. Đây là ion âm:

$Z = 17$. Đây là Cl^- , chất khử yếu. Thí dụ:



$Z = 16$. Đây là S^{2-} , chất khử tương đối mạnh. Thí dụ:



$Z = 15$. Đây là P^{3-} , rất không bền, khó tồn tại.

c) Vi hạt có $Z > 18$. Đây là ion dương:

$Z = 19$. Đây là K^+ , chất oxi hoá rất yếu, chỉ bị khử dưới tác dụng của dòng điện (điện phân KCl hoặc KOH nóng chảy).

$Z = 20$. Đây là Ca^{2+} , chất oxi hoá yếu, chỉ bị khử dưới tác dụng của dòng điện (điện phân CaCl_2 nóng chảy).

Câu 6 (3,5 điểm):

Một bình điện phân chứa dung dịch NaOH ($\text{pH} = 14$) và một bình điện phân khác chứa dung dịch H_2SO_4 ($\text{pH} = 0$) ở 298K. Khi tăng hiệu điện thế từ từ ở hai cực mỗi bình người ta thấy có khí giống nhau thoát ra ở cả hai bình tại cùng điện thế.

1. Giải thích hiện tượng trên. Viết các phương trình phản ứng xảy ra ở mỗi bình (không xét sự tạo thành H_2O_2 và $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$).

2. Tính hiệu điện thế tối thiểu phải đặt vào hai cực mỗi bình để cho quá trình điện phân xảy ra.

3. Người ta muốn giảm pH của dung dịch NaOH xuống còn 11. Có thể dùng NH_4Cl được không? Nếu được, hãy giải thích và tính khối lượng NH_4Cl phải dùng để giảm pH của 1 lít dung dịch NaOH từ 14 xuống còn 11.

4. Khi pH của dung dịch NaOH bằng 11, thì hiệu điện thế tối thiểu phải đặt vào hai cực của bình điện phân để cho quá trình điện phân xảy ra là bao nhiêu?

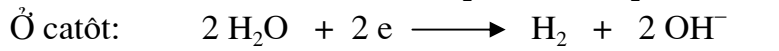
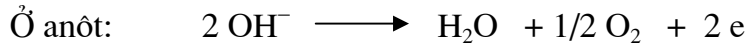
Cho biết: $E^\circ_{\text{H}_2\text{O}, 1/2 \text{O}_2 / 2\text{OH}^-} = 0,4 \text{ V}$; $E^\circ_{2\text{H}^+, 1/2 \text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ V}$; $\text{pK}_b(\text{NH}_3) = 4,75$

Hướng dẫn chấm:

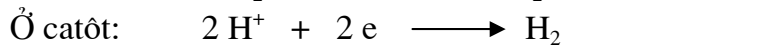
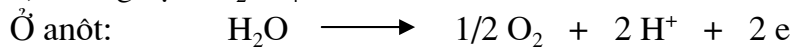
1.

Trong thí nghiệm này, nước bị điện phân ở cùng một điện thế.

a) Dung dịch NaOH:



b) Dung dịch H₂SO₄:



Khí thoát ra ở 2 bình đều là hiđro và oxi

2.

a) Dung dịch NaOH:

$$E_{\text{anốt}} = 0,4 \text{ V}$$

$$E_{\text{catốt}} = 0 + \frac{0,0592}{2} \lg (10^{-14})^2 = -0,83 \text{ V}$$

$$U_{\text{min}} = E_{\text{anốt}} - E_{\text{catốt}} = 0,4 + 0,83 = 1,23 \text{ V}$$

b) Dung dịch H₂SO₄:

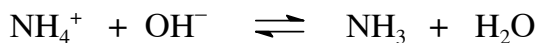
$$E_{\text{anốt}} = 1,23 \text{ V}$$

$$E_{\text{catốt}} = 0 \text{ V}$$

$$U_{\text{min}} = E_{\text{anốt}} - E_{\text{catốt}} = 1,23 \text{ V}$$

(khi tính U_{min} không xét đến quá thế).

3. Có thể dùng NH₄Cl để giảm pH của dung dịch NaOH từ 14 xuống 11.



pOH của dung dịch NaOH đã thêm NH₄Cl để giảm pH của dung dịch NaOH từ 14 xuống 11 được tính theo công thức:

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \lg \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

$$3 = 4,75 + \lg \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$$

$$\text{Suy ra } [\text{NH}_4^+] = 0,0178 \times [\text{NH}_3]$$

Khi pH của dung dịch NaOH giảm từ 14 xuống 11 thì [OH⁻] của dung dịch giảm đi: $1 - 10^{-3} = 0,999 \text{ mol}$. Đây chính là số mol NH₃ hình thành. Vậy [NH₃] = 0,999 mol/L và:

$$[\text{NH}_4^+] = 0,0178 \times 0,999 \cong 0,0178 \text{ (mol/L)}$$

Số mol NH₄Cl phải thêm vào 1 lít dung dịch:

$$n = n_{\text{NH}_4^+} + n_{\text{NH}_3} = 0,0178 + 0,999 = 1,0168 \text{ (mol)}$$

Khối lượng NH₄Cl phải thêm vào 1 lít dung dịch: $1,0168 \times 53,5 = 54,4 \text{ (gam)}$

4. Khi pH = 11, dung dịch NaOH:

$$E_{\text{anôt}} = 0,4 \text{ V} + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{1}{(10^{-3})^2}$$

$$E_{\text{catôt}} = 0 + \frac{0,0592}{2} \lg (10^{-11})^2$$

$$U_{\text{min}} = E_{\text{anôt}} - E_{\text{catôt}} = 0,4 + 3 \times 0,0592 + 0,0592 \times 11 \approx 1,23 \text{ V}$$

Câu 7 (4 điểm):

Người ta thực hiện phản ứng $2 \text{NO}_2(\text{k}) + \text{F}_2(\text{k}) \longrightarrow 2 \text{NO}_2\text{F}(\text{k})$ trong một bình kín có thể tích V (có thể thay đổi thể tích của bình bằng một pittông). Áp suất ban đầu của NO_2 bằng 0,5 atm, còn của F_2 bằng 1,5 atm. Trong các điều kiện đó tốc độ đầu $v_0 = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

1. Nếu thực hiện phản ứng trên ở cùng nhiệt độ với cùng những lượng ban đầu của chất phản ứng nhưng thêm một khí trơ vào bình để cho thể tích thành 2 V, còn áp suất tổng quát vẫn bằng 2 atm, thì tốc độ đầu bằng $8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Kết quả này có cho phép thiết lập phương trình động học (biểu thức tốc độ) của phản ứng hay không?

2. Người ta lại thực hiện phản ứng trên ở cùng điều kiện nhiệt độ với cùng những lượng NO_2 , F_2 và khí trơ như ở (1) nhưng giảm thể tích xuống bằng $\frac{V}{2}$. Tính giá trị của tốc độ đầu v_0 .

3. Nếu thay cho việc thêm khí trơ, người ta thêm NO_2 vào để cho áp suất tổng quát bằng 4 atm và thể tích bằng V thì tốc độ đầu $v_0 = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$. Kết quả này cho phép kết luận như thế nào về phương trình động học của phản ứng?

4. Dự đoán cơ chế của phản ứng.

Hướng dẫn chấm:

1. Ở thí nghiệm 2, sau khi thêm khí trơ để cho thể tích tăng gấp đôi thì P_{NO_2} và P_{F_2} đều giảm 2 lần so với thí nghiệm 1, nghĩa là nồng độ của chúng cũng giảm đi 2 lần (vì $P_A = C_A \cdot RT$), còn tốc độ đầu của phản ứng giảm 4 lần. Từ đây, chỉ có thể kết luận bậc của phản ứng là 2.

Phương trình động học có thể có các dạng sau đây:

$$v = k [\text{NO}_2] [\text{F}_2] \text{ (a) }, v = k [\text{NO}_2]^2 \text{ (b) }, v = k [\text{F}_2]^2 \text{ (c) }$$

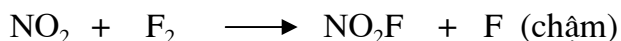
2. Ở thí nghiệm 3, P_{NO_2} và P_{F_2} đều tăng gấp đôi so với thí nghiệm 1. Cũng lập luận như trên, ta thấy tốc độ đầu của phản ứng ở thí nghiệm 3 phải bằng 4 lần tốc độ đầu của phản ứng ở thí nghiệm 1.

$$v_0 = 3,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1} \times 4 = 1,28 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}.$$

3. Ở thí nghiệm 4, P_{F_2} không đổi, $P_{\text{NO}_2} = 4 \text{ atm} - 1,5 \text{ atm} = 2,5 \text{ atm}$. P_{NO_2} tăng 5 lần so với thí nghiệm 1, còn tốc độ đầu của phản ứng tăng 5 lần. Vậy phương trình động học của phản ứng là:

$$v = k [\text{NO}_2] [\text{F}_2]$$

4. Căn cứ vào phương trình động học của phản ứng, cơ chế phản ứng có thể là:



.....