

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC
HOÁ HỌC VÔ CƠ (BẢNG A)
 Năm học: 2000-2001

Câu I (4 điểm):

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 họa.

2. Trong dãy oxiaxit của clo, axit hipoclorơ là quan trọng nhất. axit hipoclorơ có các tính chất: a) Tính axit rất yếu, yếu hơn axit cacbonic; b) Có tính oxi hoá mãnh liệt; c) Rất dễ bị phân tích khi có ánh sáng mặt trời, khi đun nóng. Hãy viết các phương trình phản ứng để minh họa các tính chất đó.

3. Có các dung dịch (bị mất nhãn): a) BaCl_2 ; b) NH_4Cl ; c) K_2S ; d) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; e) MgSO_4 ; g) KCl ; h) ZnCl_2 . Được dùng thêm dung dịch phenolphthalein (khoảng pH chuyển màu từ 8 - 10) hoặc metyl da cam (khoảng pH chuyển màu từ 3,1 - 4,4).

Hãy nhận biết mỗi dung dịch trên, viết các phương trình ion (nếu có) để giải thích.

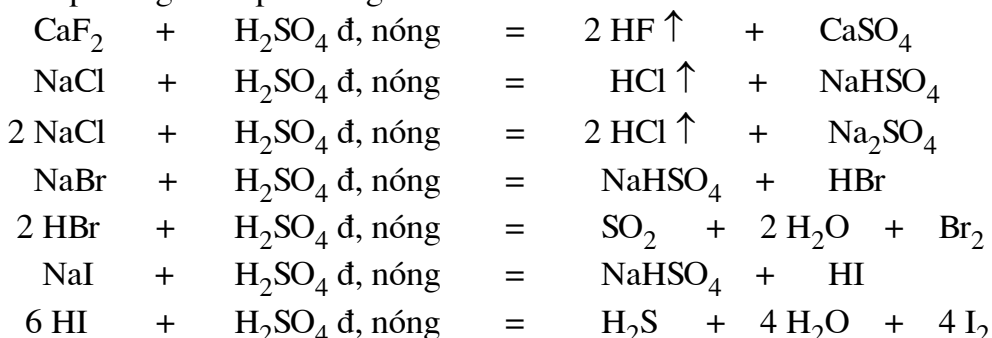
4. Tìm cách loại sạch tạp chất khí có trong khí khác và viết các phương trình phản ứng xảy ra: a) CO có trong CO_2 ; b) H_2S có trong HCl; c) HCl có trong H_2S ; d) HCl có trong SO_2 ; e) SO_3 có trong SO_2 .

Cách giải

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

Phương pháp này chỉ áp dụng để điều chế HF, HCl, không điều chế được HBr và HI vì axit H_2SO_4 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 Br_2 , I_2 .

Các phương trình phản ứng:

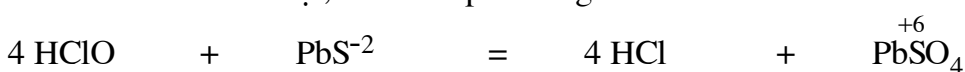


2. Axit hipoclorơ:

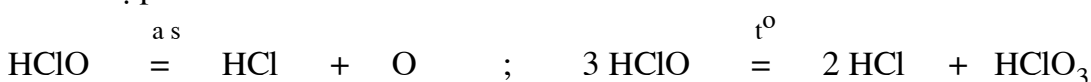
- Tính axit rất yếu, yếu hơn axit cacbonic



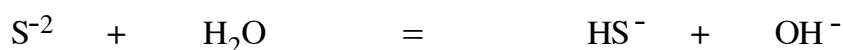
Tính oxi hoá mãnh liệt, đưa chất phản ứng có số oxi hoá cao nhất



- Dễ bị phân tích:



3. Dùng phenolphtalein nhận ra K_2S



pH > 10 → dung dịch phenolphtalein có màu đỏ

Dùng K_2S làm thuốc thử. Cho K_2S vào các dung dịch còn lại:

t^o



Nhận ra NH_3 nhờ mùi khai, hoặc hoá đỏ giấy lọc tẩm phenolphtalein (vì NH_3 có pH > 9).

- Với $Al_2(SO_4)_3$: Cho kết tủa keo trắng $Al(OH)_3$



- Với $MgSO_4$: Cho kết tủa trắng $Mg(OH)_2$



- Với $ZnCl_2$: Cho kết tủa trắng ZnS



Dùng NH_4Cl để nhận ra $MgSO_4$: kết tủa $Mg(OH)_2$ tan được trong NH_4Cl ; trong khi các kết tủa $Al(OH)_3$ và ZnS không tan.

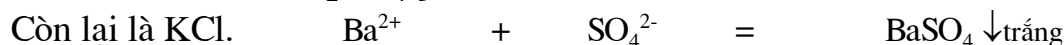
t^o



Dùng $MgSO_4$ nhận ra $BaCl_2$:

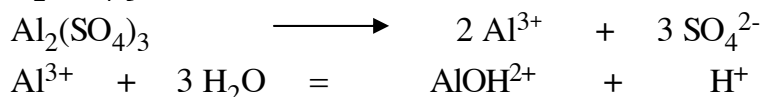


Dùng $BaCl_2$ nhận ra $Al_2(SO_4)_3$:



(Hoặc dùng metyl da cam làm thuốc thử:

Nhận ra $Al_2(SO_4)_3$



Dung dịch có phản ứng rất axit (pH < 4) làm cho metyl da cam có màu da cam hoặc đỏ hồng.

Các dung dịch còn lại đều có pH > 4,4 nên metyl da cam có màu vàng. Dùng $Al_2(SO_4)_3$ làm thuốc thử:

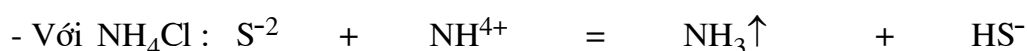


- Với K_2S cho kết tủa keo trắng $Al(OH)_3$



Dùng K_2S làm thuốc thử:

t^o



Nhận ra NH_3 nhờ mùi khai, hoặc hoá đỏ giấy lọc tẩm phenolphtalein.

- Với $MgSO_4$: Cho kết tủa trắng $Mg(OH)_2$

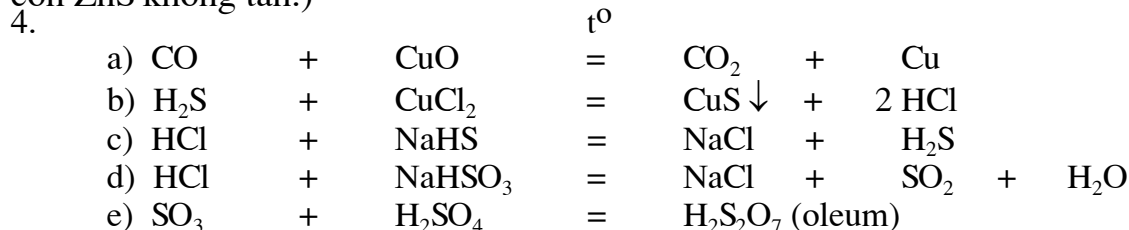
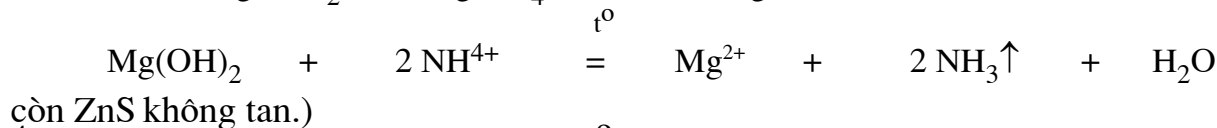


- Với ZnCl_2 : Cho kết tủa trắng ZnS



- Với KCl không có dấu hiệu gì.

Để phân biệt MgSO_4 với ZnCl_2 , cho NH_4Cl vào 2 kết tủa $\text{Mg}(\text{OH})_2$ và ZnS thì chỉ có kết tủa $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tan trong NH_4Cl khi đun nóng



Câu II (3,5 điểm):

1. Hãy dùng kí hiệu ô lượng tử biểu diễn các trường hợp số lượng electron trong một obitan nguyên tử.

2. Mỗi phân tử XY_3 có tổng các hạt proton, notron, electron bằng 196; trong đó, số hạt mang điện nhiều hơn số hạt không mang điện là 60, số hạt mang điện của X ít hơn số hạt mang điện của Y là 76.

a) Hãy xác định kí hiệu hoá học của X, Y và XY_3 .

b) Viết cấu hình electron của nguyên tử X, Y .

c) Dựa vào phản ứng oxi hoá - khử và phản ứng trao đổi, hãy viết phương trình phản ứng (ghi rõ điều kiện, nếu có) các trường hợp xảy ra tạo thành XY_3 .

Cách giải

1. Có ba trường hợp: $\square$ (trống) $\uparrow$ hoặc $\downarrow$ (có 1 e) $\uparrow\downarrow$ hoặc $\downarrow\uparrow$ (có 2 e)

2. a) Kí hiệu số đơn vị điện tích hạt nhân của X là Z_x , Y là Z_y ; số notron (hạt không mang điện) của X là N_x , Y là N_y . Với XY_3 , ta có các phương trình:

$$\text{Tổng số ba loại hạt: } 2Z_x + 6Z_y + N_x + 3N_y = 196 \quad (1)$$

$$2Z_x + 6Z_y - N_x - 3N_y = 60 \quad (2)$$

$$6Z_y - 2Z_x = 76 \quad (3)$$

Cộng (1) với (2) và nhân (3) với 2, ta có:

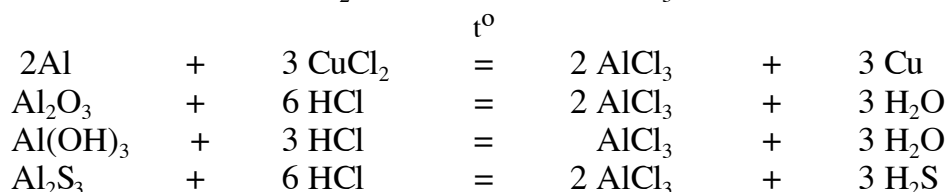
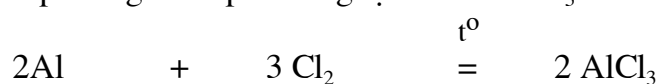
$$\begin{cases} 4Z_x + 12Z_y = 256 & (a) \\ 12Z_y - 4Z_x = 152 & (b) \end{cases}$$

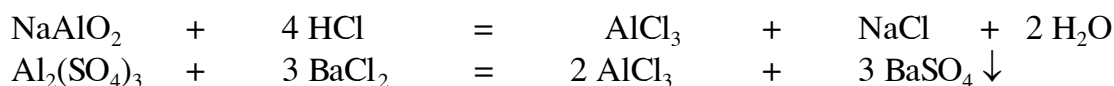
$$\longrightarrow Z_y = 17; \quad Z_x = 13$$

Vậy X là nhôm, Y là clo. XY_3 là AlCl_3 .

b) Cấu hình electron: $\text{Al}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$; $\text{Cl}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

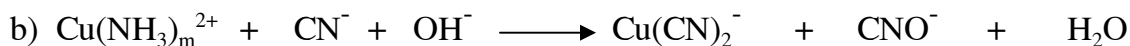
Các phương trình phản ứng tạo thành AlCl_3 :





Câu III (5 điểm):

1. Hoàn thành phương trình phản ứng a), b) sau đây. Cho biết các cặp oxi hoá - khử liên quan đến phản ứng và so sánh các giá trị E° của chúng.



2. Dung dịch X có chất tan là muối $\text{M}(\text{NO}_3)_2$. Người ta dùng 200ml dung dịch K_3PO_4 vừa đủ phản ứng với 200ml dung dịch X, thu được kết tủa $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$ và dung dịch Y. Khối lượng kết tủa đó (đã được sấy khô) khác khối lượng $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ ban đầu là 6,825 gam.

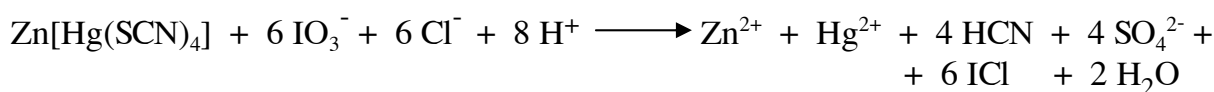
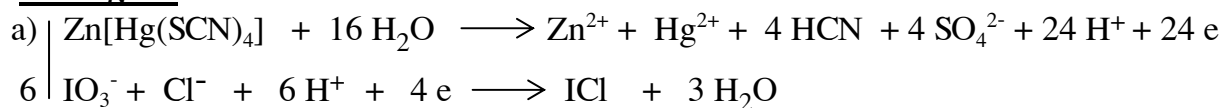
Điện phân 400 ml dung dịch X bằng dòng điện $I = 2$ ampe tới khi thấy khối lượng catốt không tăng thêm nữa thì dừng, được dung dịch Z. Giả thiết sự điện phân có hiệu suất 100%.

a) Hãy tìm nồng độ ion của dung dịch X, dung dịch Y, dung dịch Z. Cho biết các gần đúng phải chấp nhận khi tính nồng độ dung dịch Y, dung dịch Z.

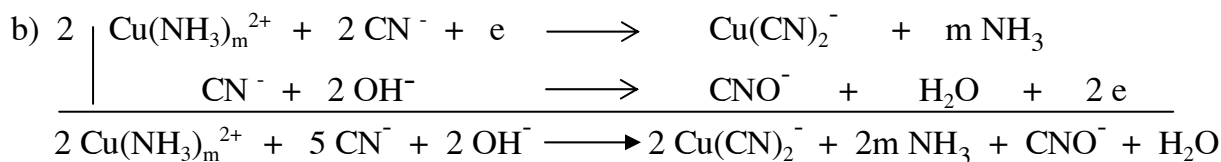
b) Tính thời gian (theo giây) đã điện phân.

c) Tính thể tích khí thu được ở $27,3^\circ\text{C}$, 1atm trong sự điện phân.

Cách giải: 1.



$$E^\circ_{\text{IO}_3^-/\text{ICl}} > E^\circ_{\text{SO}_4^{2-}, \text{HCN} / \text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]}$$



$$E^\circ_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_m^{2+}/\text{Cu}(\text{CN})_2^-} > E^\circ_{\text{CNO}^-/\text{CN}^-}$$

2. a) Phương trình phản ứng:



Theo (1), 6mol NO_3^- phản ứng tạo ra 2mol PO_4^{3-} làm thay đổi khối lượng $372 - 190 = 182$ (g)

x mol NO_3^- phản ứng tạo ra x/3mol PO_4^{3-} làm thay đổi khối lượng 6,825 (g)

$$x = \frac{3 \times 6,825}{182} = 0,1125 (\text{mol}) \longrightarrow C_{\text{ddx}} = \frac{0,115 \times 1000}{200} = 0,2625 (\text{mol/l})$$

$$\begin{aligned} \text{Theo (1), } n_{\text{K}^+} &= n_{\text{NO}_3^-} = n_{\text{KNO}_3} = 2 n_{\text{M}(\text{NO}_3)_2} \\ &= 2 \times 0,1125 = 0,225 (\text{mol}). \end{aligned}$$

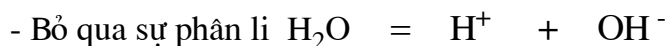
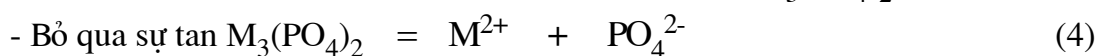
$$\begin{aligned} \text{Coi } V_{\text{dd Y}} &\approx V_{\text{dd X}} + V_{\text{dd K}_3\text{PO}_4} \approx 400 (\text{ml}) \\ &0,225 \times 1000 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\text{Vậy } C_{K^+} = C_{NO_3^-} = \frac{400}{400} = 0,5625 \text{ (mol/l)}$$

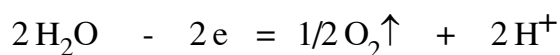
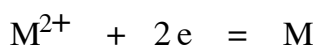
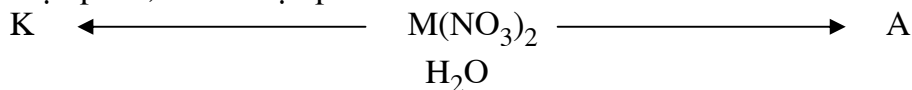
Dung dịch Y có nồng độ: $C_{K^+} = C_{NO_3^-} = 0,5625 \text{ (mol/l)}$

Các gần đúng đã chấp nhận khi tính nồng độ dung dịch Y:

- Bỏ qua sự thay đổi thể tích khi tính (3) và sự có mặt $M_3(PO_4)_2 \downarrow$



Xét sự điện phân, sơ đồ điện phân:



Phương trình điện phân:



Dung dịch Z có chất tan HNO_3 .

$$\text{Coi } V_{dd} Z \approx V_{dd} X \approx 400 \text{ (ml)} \quad (6)$$

$$\text{Theo (5) } n_{HNO_3} = 2 n_{M(NO_3)_2} = 2 \times \frac{0,5625 \times 400}{1000}$$

$$\text{Vậy } C_{H^+} = C_{NO_3^-} = \frac{n_{HNO_3} \times 1000}{400} = 1,125 \text{ (mol/l)}$$

$$\text{(hoặc theo(6) và (5)) } n_{H^+} = n_{NO_3^-} = 2 C_{dd} x = 1,125$$

Các gần đúng đã chấp nhận khi tính nồng độ dung dịch Z:

- Coi $V_{dd} Z \approx V_{dd} X$, bỏ qua sự thay đổi thể tích do sự điện phân gây ra.

- Bỏ qua sự phân li $H_2O = H^+ + OH^-$ vì Z là dd HNO_3 .

Nồng độ ion dd X: $C_{M^+} = 0,5625 M$; $C_{NO_3^-} = 1,125 M$

dd Y: $C_{K^+} = C_{NO_3^-} = 0,5625 M$

dd Z: $C_{H^+} = C_{NO_3^-} = 1,125 M$.

b) Tính thời gian đã điện phân:

$$\text{Thay số vào (7) là } \frac{m}{A} = \frac{n}{M(NO_3)_2} = 0,5625 \times 0,4 = 0,025 \text{ (mol)}$$

$n = 2$; $I = 2$

$$\text{Vậy } t = 0,225 \times 96500 = 21.712,5 \text{ (giây)}$$

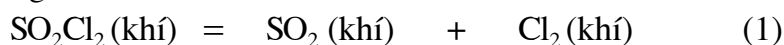
c) Tính thể tích khí thu được ở $27,3^\circ C$, 1atm trong sự điện phân dung dịch Y, Z.

$$\text{Theo(5): } n_{O_2} = \frac{1}{2} n_{M(NO_3)_2} = \frac{0,225}{2} = 0,1125 \text{ (mol)}$$

$$V_{O_2} = \frac{22,4 \times 0,1125 \times 300,3 \times n}{273 \times 1} = 2,772 \text{ (lít)}$$

Câu IV (4 điểm):

1. Sunfuryl điclorua SO_2Cl_2 là hoá chất phổ biến trong phản ứng clo hoá. Tại $350^\circ C$, 2 atm phản ứng



Có $K_p = 50$.

a) Hãy cho biết đơn vị của trị số đó và giải thích: hằng số cân bằng K_p này phải có đơn vị như vậy.

b) Tính phần trăm theo thể tích SO_2Cl_2 (khí) còn lại khi (1) đạt tới cân bằng ở điều kiện đã cho.

c) Ban đầu dùng 150 mol SO_2Cl_2 (khí), tính số mol Cl_2 (khí) thu được khi (1) đạt tới cân bằng.

Các khí được coi là khí lý tưởng.

2. a) Tính độ điện li của dung dịch CH_3NH_2 0,010M.

b) Độ điện li thay đổi ra sao khi

- Pha loãng dung dịch ra 50 lần.

- Khi có mặt NaOH 0,0010M.

- Khi có mặt CH_3COOH 0,0010M.

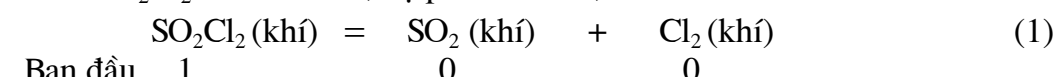
- Khi có mặt HCOONa 1,00M.

Biết: $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+ ; K = 10^{10,64}$

$\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ ; K = 10^{-4,76}$

Cách giải:

1. a) Gọi số mol SO_2Cl_2 ban đầu là 1, độ phân li là α , ta có:



Phân li α

Cân bằng $(1 - \alpha) \quad \alpha \quad \alpha$

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_2}(\text{atm}) \times p_{\text{Cl}_2}(\text{atm})}{p_{\text{SO}_2\text{Cl}_2}(\text{atm})} = 50 \text{ atm} \quad (2)$$

b) Vì các khí đều là khí lý tưởng nên $p_i = P \cdot X_i$ (3)

$$\text{mà } X_i = \frac{n_i}{\sum n_j} \quad (4)$$

Ở đây: $n_{\text{SO}_2} = n_{\text{Cl}_2} = \alpha$; $n_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = (1 - \alpha)$; còn $\sum n_j = 1 + \alpha$ (5)

b) Tổ hợp (5) và (4), (3) và (2) ta có:

$$K_p = P \cdot \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \longrightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_p}{P + K_p}} = \sqrt{\frac{50}{2 + 50}} \longrightarrow \alpha = 0,9806$$

Số mol SO_2Cl_2 còn lại là $(1 - \alpha) \approx 0,0194$ (mol)

Do đó SO_2Cl_2 còn lại chiếm $\frac{0,0194}{1,9804} \times 100\% \approx 0,98\%$

Đây là % theo số mol, cũng là % theo thể tích. Vậy khi (1) đạt tới cân bằng SO_2Cl_2 còn lại chiếm 0,98% về số mol hay thể tích của hệ.

(Hoặc $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \text{ (khí)} = \text{SO}_2 \text{ (khí)} + \text{Cl}_2 \text{ (khí)}$ $K_p = 50$ (1)

2 atm

2 - (P + p)

p

p

$$\frac{p^2}{2 - 2p} = 50 \rightarrow p^2 + 100p - 100 = 0$$

$$P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = 2 - 2 \times 0,9902 = 0,0196 \text{ (atm)}$$

$$P_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = P \cdot n_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} \longrightarrow n_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} = 0,0196 : 2 = 0,0098 \text{ hay } 0,98\%$$

% theo số mol cũng là % theo thể tích. Vậy khi (1) đạt tới cân bằng SO_2Cl_2 còn lại chiếm 0,98% về số mol hay thể tích của hệ.)

c) Ban đầu dùng 150 mol (khí), tính số mol Cl_2 (khí) thu được khi (1) đạt tới cân bằng:

$$\text{Theo (1) ta có: } n_{\text{SO}_2} = n_{\text{Cl}_2} = n_{\text{SO}_2\text{Cl}_2} \times 98,06 = 150 \times 0,9806$$

$$n_{\text{Cl}_2} = 147,09 \text{ mol}$$

2. a) Tính độ điện li của dung dịch CH_3NH_2 0,010M:

$$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{OH}^- \\ c \quad c \quad \quad \quad x \quad \quad x \quad \quad 10^{-14} \\ [] \quad c-x \quad \quad \quad x \quad \quad x \quad \quad 10^{-10,64} \end{array} \quad K_b = \frac{10^{-14}}{10^{-10,64}} = 10^{-3,36}$$

$$\frac{x^2}{c-x} = K_b \rightarrow \frac{x^2}{0,010-x} = 10^{-3,36} \rightarrow x = 1,88 \cdot 10^{-3} \quad \alpha = \frac{1,88 \cdot 10^{-3}}{10^{-2}} \times 10^2 = 18,8\%$$

b) Độ điện li thay đổi ra sao khi

- Pha loãng dung dịch ra 50 lần:

$$C_{\text{CH}_3\text{NH}_2} = \frac{10^{-2}}{50} = 2 \cdot 10^{-4} \quad \frac{x^2}{2 \times 10^{-4} - x} = 10^{-3,36} \rightarrow x = 1,49 \cdot 10^{-4}$$

$$\alpha = \frac{1,49 \times 10^{-4}}{2 \times 10^{-4}} \times 10^2 = 74,5\%$$

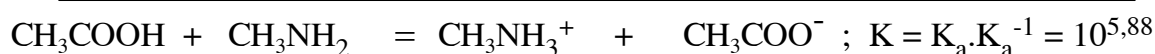
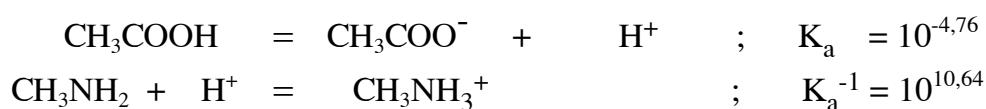
- Khi có mặt NaOH 0,0010M:

$$\begin{array}{l} \text{NaOH} = \text{Na}^+ + \text{OH}^- \\ \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{OH}^- \quad 10^{-3,36} \quad (1) \\ c \quad 0,01 \quad \quad \quad 1 \cdot 10^{-3} \\ [] \quad 0,01 - x \quad \quad \quad x \quad \quad 1 \cdot 10^{-3} + x \end{array}$$

$$\frac{x(10^{-3} + x)}{0,01 - x} = 10^{-3,36} \rightarrow x = 1,49 \times 10^{-3} \quad \alpha = \frac{1,49 \times 10^{-3}}{10^{-2}} \times 10^2 = 14,9\%$$

α giảm vì OH^- của NaOH làm chuyển dịch cân bằng (1) sang trái.

- Khi có mặt CH_3COOH 0,0010M:



K rất lớn, phản ứng xảy ra hoàn toàn

$$\rightarrow C_{\text{CH}_3\text{NH}_3^+} = C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,0 \times 10^{-3} \quad ; \quad C_{\text{CH}_3\text{NH}_2} = 9 \times 10^{-3}$$

$$\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{OH}^- \quad ; \quad K_b = 10^{-3} \\ c \quad 9 \cdot 10^{-3} \quad \quad \quad 1 \cdot 10^{-3} \\ [] \quad 9 \cdot 10^{-3} - x \quad \quad \quad 10^{-3} + x \quad \quad \quad x \end{array}$$

$$\frac{x(10^{-3} + x)}{9 \cdot 10^{-3} - x} = 10^{-3,36} \rightarrow x = 1,39 \cdot 10^{-3}$$

$$[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = (1,39 + 1) \cdot 10^{-3} = 2,39 \times 10^{-3} \quad \alpha = \frac{2,39 \times 10^{-3}}{10^{-2}} \times 10^2 = 23,9\%$$

α tăng vì CH_3NH_2 tương tác với CH_3COOH .

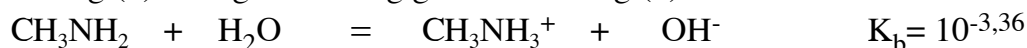
- Khi có mặt HCOONa 1,00M:





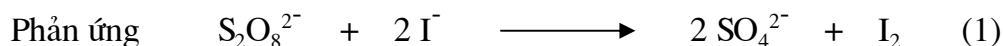
$$K'_b = \frac{10^{-14}}{10^{-3,75}} = 10^{-10,25}$$

$K_a \text{HCOOH} > K_a \text{CH}_3\text{COOH} (= 10^{-4,76})$ nên $K'_b < 10^{-14} / 10^{-4,76} = 10^{-9,24} \ll K_b (10^{-3,36})$.
 Vậy cân bằng (2) không ảnh hưởng gì đến cân bằng (1)



và do đó độ điện li ∞ của CH_3NH_2 không thay đổi khi có mặt HCOONa .

Câu V(3,5 điểm):



được khảo sát bằng thực nghiệm như sau: Trộn dung dịch KI với dung dịch hồ tinh bột, dung dịch $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; sau đó thêm dung dịch $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ vào dung dịch trên. Các dung dịch đều có nồng độ ban đầu thích hợp.

1. Viết các phương trình phản ứng xảy ra; tại sao dung dịch từ không màu chuyển sang màu xanh lam?

2. Người ta thu được số liệu sau đây:

Thời gian thí nghiệm(theo giây)	Nồng độ I^- (theo mol . l ⁻¹)
0	1,000
20	0,752
50	0,400
80	0,010

Dùng số liệu đó, hãy tính tốc độ trung bình của phản ứng (1).

Cách giải:

1. Các phương trình phản ứng xảy ra:



I_2 giải phóng ra bị $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ khử ngay



Khi hết $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ thì một ít I_2 giải phóng ra từ (1) tác dụng với dung dịch hồ tinh bột làm cho dung dịch xuất hiện màu xanh lam.

2. Ta có $v = \frac{1}{2} \frac{\Delta \text{Cl}^-}{\Delta t}$ (2). Thay số vào (2):

$\Delta t_1 : 20$	$\Delta C_1 : 0,348$	$v_1 : 6,2.10^{-3}$
$\Delta t_2 : 50$	$\Delta C_2 : 0,600$	$v_2 : 6,0.10^{-3}$
$\Delta t_3 : 80$	$\Delta C_3 : 0,990$	$v_3 : 6,188.10^{-3}$
		$\bar{v} = \frac{(6,2 + 6,0 + 6,188) \times 10^{-3}}{3}$
		$v \cong 6,129.10^{-3} \text{ (mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1})$