

ĐÁP ÁN CHÍNH THỨC

Môn thi : HÓA HỌC – THPT (Vòng 1)

Ngày thi : 11/10/2016

Đáp án có 05 trang

Bài 1: (4,0 điểm)

1. Để điều chế lưu huỳnh từ hidro sunfua lấy từ khí tự nhiên, người ta cho khí hidro sunfua phản ứng với khí lưu huỳnh đioxit, thu được lưu huỳnh lỏng và hơi nước.

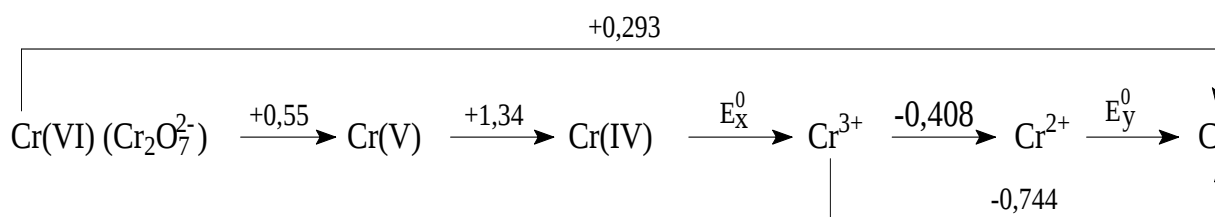
a) Viết phương trình hóa học của phản ứng, cân bằng và dựa vào các dữ kiện, tính entanpi chuẩn của phản ứng ở 298K.

b) Tại sao entanpi chuẩn tạo thành của lưu huỳnh lỏng lại khác không?

Cho biết:

Chất	SO ₂ (k)	H ₂ O(k)	H ₂ S(k)	S(l)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ.mol ⁻¹) ở 298K	- 296,8	- 241,8	- 20,6	+11,8

2. Cho giản đồ quá trình khử - thế khử: quá trình khử diễn ra theo chiều mũi tên, thế khử chuẩn được ghi trên các mũi tên và đo ở pH = 0.



a) Tính E_x° và E_y° .

b) Dựa vào tính toán, cho biết Cr(IV) có thể bị phân thành Cr³⁺ và Cr(VI) được không?

c) Viết quá trình xảy ra với hệ oxi hóa – khử Cr₂O₇²⁻/Cr³⁺ và tính độ biến thiên thế của hệ ở nhiệt độ 298 K, khi pH tăng 1 đơn vị pH.

d) Phản ứng giữa K₂Cr₂O₇ với H₂O₂ trong môi trường axit (loãng) được dùng để nhận biết crom vì sản phẩm tạo thành có màu xanh. Viết phương trình ion của phản ứng xảy ra và cho biết phản ứng này có thuộc loại phản ứng oxi hóa – khử hay không? Vì sao? Ghi số oxi hóa tương ứng trên mỗi nguyên tố.

Cho: $E^\circ_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1,33 \text{ V}$; Hằng số khí R = 8,3145 J.K⁻¹.mol⁻¹;

Hằng số Faraday F = 96485 C.mol⁻¹.

Đáp án	Điểm
1. a) Phương trình hóa học của phản ứng: $\text{SO}_2(\text{k}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{k}) \rightarrow 3\text{S}(\text{l}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{k})$ → entanpi chuẩn của phản ứng ở 298K $\Delta_r H^\circ = 3. \Delta_f H^\circ(\text{S}, \text{l}) + 2. \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{k}) - \Delta_f H^\circ(\text{SO}_2, \text{k}) - 2. \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{S}, \text{k})$ $= 3. (+11,8) + 2. (- 241,8) - (- 296,8) - 2. (- 20,6) = - 110,2 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$ b) Ở 25°C và 1 atm, pha bền của đơn chất lưu huỳnh là lưu huỳnh tinh thể (tinh thể lưu huỳnh dạng α); ở nhiệt độ này trạng thái chuẩn quy chiếu của nguyên tố lưu huỳnh là lưu huỳnh dạng α ; vì vậy đơn chất S(l) có entanpi chuẩn tạo thành khác không.	1,0 điểm

2. a) Từ giản đồ ta có: $3.(-0,744) = -0,408 + 2 E_y^0 \rightarrow E_y^0 = -0,912 \text{ (V)}$ $0,55 + 1,34 + E_x^0 - 3,0,744 = 6,0,293 \rightarrow E_x^0 = +2,1 \text{ (V)}$ b) Cr(IV) có thể bị phân thành Cr^{3+} và Cr(VI) khi ΔG^0 của quá trình < 0. $2\text{Cr(IV)} + 2 e \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} \quad (1)$ $E_1^0 = E_x^0 = 2,1 \text{ V} \rightarrow \Delta G_1^0 = -n E_1^0 F = - 2.2,1.F$ $\text{Cr(VI)} + 2 e \rightarrow \text{Cr(IV)} \quad (2)$ $E_2^0 = \frac{0,55+1,34}{2} = 0,945 \text{ (V)} \rightarrow \Delta G_2^0 = -n E_2^0 F = - 2.0,945.F$ Từ (1) và (2) ta có: $3\text{Cr(IV)} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + \text{Cr(VI)} \quad \Delta G_3^0$ $\Delta G_3^0 = \Delta G_1^0 - \Delta G_2^0 = - 2.(2,1 - 0,945).F < 0 \rightarrow \text{Vậy Cr(IV) có bị phân.}$ c) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ $E_1 = 1,33 + \frac{RT}{6.F} \ln \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}].(10^{-\text{pH}})^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$ $E_2 = 1,33 + \frac{RT}{6.F} \ln \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}].(10^{-(\text{pH}+1)})^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$ Độ biến thiên của thế: $E_2 - E_1 = \frac{8,3145 \cdot 298}{6 \cdot 96485} \cdot 14 \ln 10^{-1} = -0,138 \text{ (V)}.$ d) $\begin{matrix} +6 & -2 & & +1 & -1 & & +1 & & +6, -2/-1 & & +1 & -2 \\ \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} & + & 4\text{H}_2\text{O}_2 & + & 2\text{H}^+ & \rightarrow & 2\text{CrO}_5 & + & 5\text{H}_2\text{O} \end{matrix}$ Phản ứng trên không phải là phản ứng oxi hóa-khử vì số oxi hóa của các nguyên tố không thay đổi trong quá trình phản ứng. Trong CrO_5, số oxi hóa của crom là +6 và của oxi là -2, -1 do peoxit CrO_5 có cấu trúc: $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} - \text{Cr} - \text{O}^{-1} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \\ +6 \end{array}$	3,0 điểm
---	------------------------

Bài 2: (4,0 điểm)

1. Đối với phản ứng thuận nghịch pha khí: $2 \text{SO}_2(\text{k}) + \text{O}_2(\text{k}) \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3(\text{k})$

a) Người ta cho vào bình kín thể tích không đổi 3,0 lít một hỗn hợp gồm 0,20 mol SO_3 và 0,15 mol SO_2 . Cân bằng hóa học được thiết lập tại 25°C và áp suất chung của hệ là 3,20 atm. Hãy tính tỉ lệ oxi trong hỗn hợp cân bằng.

b) Cũng ở 25°C , người ta cho vào bình trên y mol khí SO_3 duy nhất. Ở trạng thái cân bằng hóa học thấy có 0,105 mol O_2 . Tính tỉ lệ SO_3 bị phân hủy, thành phần hỗn hợp khí và áp suất chung của hệ.

2. Tính axit của một mẫu nước tùy thuộc sự hấp thụ khí. Nói chung, khí quan trọng nhất gây nên tính axit là cacbon dioxit.

a) Viết ba phương trình phản ứng minh họa ảnh hưởng của CO_2 trong không khí lên tính axit của nước.

b) Xếp các hỗn hợp khí sau theo thứ tự tăng khả năng hoà tan của CO₂ (k) trong dung dịch nước và giải thích.

hỗn hợp (1) gồm 90% Ar, 10% CO₂

hỗn hợp (2) gồm 80% Ar, 10% CO₂, 10% NH₃

Hỗn hợp (3) gồm 80% Ar, 10% CO₂, 10% Cl₂

c) Xếp các hệ sau theo thứ tự tăng khả năng hòa tan CO₂ và giải thích.

hệ (1): nước cất

hệ (2): dung dịch HCl 1 M

hệ (3): dung dịch CH₃COONa 1 M

Đáp án	Điểm
1. a) Xét $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ (1) ban đầu $0,15$ $0,20$ lúc cb $(0,15 + 2z)$ z $(0,20 - 2z)$ Tổng số mol khí lúc cân bằng hóa học là : $n_1 = 0,15 + 2z + z + 0,20 - 2z = 0,35 + z$ Từ pt trạng thái: $P_1V = n_1RT \rightarrow n_1 = \frac{P_1.V}{R.T} = \frac{3,2.3}{0,082.298} = 0,393$ $\rightarrow z = 0,043$. Vậy %O₂ = $\frac{0,043}{0,393} = 0,1094$ hay trong hỗn hợp cân bằng oxi chiếm 10,94% b) $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ (2) ban đầu 0 0 y lúc cb $2.0,105$ $0,105$ $(y - 2.0,105)$. Trạng thái cân bằng hóa học được xét đối với (1) và (2) như nhau về T (và cùng V) nên ta có : $K = \text{const} \rightarrow \frac{n_{\text{SO}_3}^2}{n_{\text{SO}_2}^2 \cdot n_{\text{O}_2}} = \text{const}$ Theo (1) : $\frac{n_{\text{SO}_3}^2}{n_{\text{SO}_2}^2 \cdot n_{\text{O}_2}} = \frac{(0,2 - 2.0,043)^2}{(0,15 + 2.0,043)^2 \cdot 0,043} = 5,43$ Theo (2) : $\frac{n_{\text{SO}_3}^2}{n_{\text{SO}_2}^2 \cdot n_{\text{O}_2}} = \frac{(y - 0,21)^2}{0,21^2 \cdot 0,105} = 5,43 \rightarrow y^2 - 0,42y + 0,019 = 0$ $\rightarrow y_1 = 0,369$; $y_2 = 0,0515 < 0,105$ (loại bỏ nghiệm y_2 này). $\rightarrow$ ban đầu có 0,369 mol SO₃ ; phân li 0,21 mol nên tỉ lệ SO₃ phân li là 56,91% <u>Tại cân bằng</u> tổng số mol khí là $0,369 + 0,105 = 0,474$ $\rightarrow \% \text{SO}_3 = \frac{0,159}{0,474} \cdot 100\% = 33,54\%$; $\% \text{SO}_2 = \frac{0,21}{0,474} 100\% = 44,30\%$; $\% \text{O}_2 = 100\% - 33,54\% - 44,30\% = 22,16\%$. Từ pt trạng thái: $P_2V = n_2RT \rightarrow P_2 = \frac{n_2.R.T}{V} = \frac{0,474.0,082.298}{3} = 3,86 \text{ atm}$ $\rightarrow P_2 = 3,86 \text{ atm}$.	2,0 điểm

2. a) $\text{CO}_2 (g) \rightleftharpoons \text{CO}_2 (aq)$ (1) $\text{CO}_2 (aq) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- (aq) + \text{H}^+ (aq)$ (2) $\text{HCO}_3^- (aq) \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} (aq) + \text{H}^+ (aq)$ (3) → dung dịch thu được có tính axit. b) NH_3 là một khí có tính bazơ: $\text{NH}_3 (g) \rightleftharpoons \text{NH}_3 (aq)$ $\text{NH}_3 (aq) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ (aq) + \text{OH}^- (aq)$ → sẽ xảy ra phản ứng axit-bazơ, kéo cân bằng (2) và (3) theo chiều thuận. Điều này làm tăng khả năng hòa tan của CO_2 có trong khí quyển. Cl_2 là một khí có tính axit: $\text{Cl}_2 (g) \rightleftharpoons \text{Cl}_2 (aq)$ $\text{Cl}_2 (aq) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ (aq) + \text{Cl}^- (aq) + \text{HOCl} (aq)$ $\text{HOCl} (aq) \rightleftharpoons \text{H}^+ (aq) + \text{OCl}^- (aq)$ Sự gia tăng $[\text{H}^+]$ sinh ra từ các phản ứng này sẽ dời các cân bằng (2) và (3) theo chiều nghịch. Điều này làm giảm khả năng hòa tan của CO_2 có trong khí quyển. → chiều hướng để CO_2 hòa tan là: hỗn hợp (2) > hỗn hợp (1) > hỗn hợp (3) c) Axetat, CH_3COO^-, là bazơ liên hợp của một axit yếu: $\text{CH}_3\text{COO}^- (aq) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} (aq) + \text{OH}^- (aq)$. Dung dịch natri axetat có tính kiềm, và sẽ dời mọi cân bằng của CO_2 theo chiều thuận. Dung dịch axit clohidric sẽ dời cân bằng của CO_2 theo chiều nghịch. → chiều hướng để CO_2 hòa tan là: hệ (3) > hệ (1) > hệ (2)	2,0 điểm
--	------------------------

Bài 3: (4,0 điểm)

1. Hoà tan sản phẩm rắn của quá trình nấu chảy hỗn hợp gồm bột của một khoáng vật màu đen, kali hiđroxit và kali clorat, thu được dung dịch có màu lục đậm. Khi để trong không khí, màu lục của dung dịch chuyển dần thành màu tím. Quá trình chuyển đó còn xảy ra nhanh hơn nếu sục khí clo vào dung dịch hay khi điện phân dung dịch.

a) Hãy cho biết khoáng vật màu đen là chất gì.

b) Viết phương trình của tất cả các phản ứng xảy ra trong quá trình thí nghiệm.

2. Một hỗn hợp rắn A gồm kim loại M và một oxit của kim loại đó.

Người ta lấy ra 3 phần, mỗi phần có khối lượng 59,08 gam A.

$2,4 \quad 0,8$ Ta có : $m(a+ bx) = 2,4$ (3) Lại có: $Ma + Mxb + 16yb = 59,08$ (4) Giải hệ ta được: $M = \frac{55,85}{3} m$. → M= 55,85 ; m = 3 , n = 2. Vậy Kim loại là Fe. → $a = 0,2$; $bx = 0,6$; $by = 0,9 \rightarrow x/y = 2/3 \rightarrow$ Công thức oxit : Fe_2O_3	
--	--

Bài 4: (4,0 điểm)

1. X và Y là hai nguyên tố hóa học thuộc nhóm A trong hệ thống tuần hoàn. X thuộc chu kì 4, Y thuộc chu kì 2.

Trong bảng dưới đây có ghi các năng lượng ion hoá liên tiếp I_n ($n = 1, \dots, 6$) theo kJ.mol^{-1} của 2 nguyên tố X và Y

	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6
X	590	1146	4941	6485	8142	10519
Y	1086	2352	4619	6221	37820	47260

a) Xác định X, Y.

b) A và B là những oxit tương ứng của X và Y khi X, Y ở vào trạng thái oxi hoá cao nhất. Viết công thức phân tử của A, B.

2. Kim loại M tác dụng với hiđro cho hiđrua MH_x . 1,0 gam MH_x phản ứng với nước ở điều kiện thường thu được 2,818 lít hiđro (đktc).

a) Xác định kim loại M.

b) Viết phương trình của phản ứng hình thành MH_x và phản ứng phân huỷ MH_x trong nước.

Cho: H = 1,0079 ; Li = 6,94 ; Na = 22,99 ; Mg = 24,30 ; Al = 26,98

Đáp án	Điểm									
Bài 4: 1. a) Vì I ₃ (X) và I ₅ (Y) tăng nhiều và đột ngột → X thuộc nhóm IIA, Y thuộc nhóm IV A trong bảng HTTH các nguyên tố hoá học. Vì X thuộc chu kì 4, Y thuộc chu kì 2 → X là Ca, Y là C b) A là CaO, B là CO ₂ .	2,0 điểm									
2. a) $MH_x + x H_2O \rightarrow M(OH)_x + x H_2$ $n(H_2) = \frac{2,818}{22,4} = 0,1258(mol)$ $\rightarrow n_{MH_x} = \frac{0,1258}{x}(mol) \rightarrow M + 1,0079x = \frac{x}{0,1258} = 7,949x \rightarrow M = 6,941x$ <table><tr><th>x</th><th>M</th><th>Tên M</th></tr><tr><td>1</td><td>6,941 g.mol⁻¹</td><td>Liti</td></tr><tr><td>2</td><td>13,882 g.mol⁻¹</td><td></td></tr></table>	x	M	Tên M	1	6,941 g.mol ⁻¹	Liti	2	13,882 g.mol ⁻¹		2,0 điểm
x	M	Tên M								
1	6,941 g.mol ⁻¹	Liti								
2	13,882 g.mol ⁻¹									

	3	20,823 g.mol ⁻¹			
	4	27,764 g.mol ⁻¹			

Kim loại M là liti

b)

$$2\text{Li} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{LiH}$$

$$\text{LiH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{LiOH} + \text{H}_2$$

Bài 5: (4,0 điểm)

Có 4 lọ hóa chất (**A, B, C, D**) bị mất nhãn, mỗi lọ chứa có thể là dung dịch của một trong các chất: HCl, H₃AsO₄, NaH₂AsO₄, cũng có thể là dung dịch hỗn hợp của chúng. Để xác định các lọ hóa chất trên, người ta tiến hành chuẩn độ 10,00 ml mỗi dung dịch bằng dung dịch NaOH 0,120 M, lần lượt với từng chất chỉ thị metyl da cam (pH = 4,40), phenolphthalein (pH = 9,00) riêng rẽ.

Kết quả chuẩn độ thu được như sau:

Dung dịch chuẩn độ	$V_{\text{NaOH}} = V_1 \text{ (ml)}$ <i>Dùng chỉ thị metyl da cam</i>	$V_{\text{NaOH}} = V_2 \text{ (ml)}$ <i>Dùng chỉ thị phenolphthalein</i>
A	12,50	18,20
B	11,82	23,60
C	10,75	30,00
D	0,00	13,15

- Hãy biện luận để xác định thành phần định tính của từng dung dịch **A, B, C, D**.
- Tính nồng độ ban đầu của chất tan trong dung dịch **C**.

Cho: $\text{pK}_{\text{a1}}(\text{H}_3\text{AsO}_4) = 2,13$; $6,94$; $11,50$; $\text{pK}_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{AsO}_4^-) = 9,29$ ($\text{pK}_{\text{a}} = -\lg K_{\text{a}}$, với K_{a} là hằng số phân li axit)

Đáp án	Điểm
1. Biện luận hệ: H₃AsO₄ là axit 3 chức, nhưng chỉ có khả năng chuẩn độ riêng được nấc 1 và nấc 2 vì $K_{\text{a3}} = 10^{-11,50}$ rất nhỏ. $\text{pH}_{\text{H}_2\text{AsO}_4^-} \approx \frac{\text{pK}_{\text{a1}} + \text{pK}_{\text{a2}}}{2} = 4,535 \approx 4,40 \rightarrow \text{nếu dùng chỉ thị metyl da cam (pH = 4,40) thì chuẩn độ hết nấc 1 của H}_3\text{AsO}_4.$ Tương tự, $\text{pH}_{\text{HAsO}_4^{2-}} \approx \frac{\text{pK}_{\text{a2}} + \text{pK}_{\text{a3}}}{2} = 9,22 \approx 9,00 \rightarrow \text{nếu dùng chỉ thị phenolphthalein (pH = 9,00) thì chuẩn độ đến HAsO}_4^{2-}, \text{ do đó:}$ - Nếu dung dịch chuẩn độ là dung dịch HCl thì $V_2 \approx V_1$ - Nếu dung dịch chuẩn độ là H₃AsO₄ thì $V_2 \approx 2V_1$	2,5 điểm

- Nếu dung dịch chuẩn độ là H_2AsO_4^- thì $V_1 = 0 < V_2$ - Nếu dung dịch chuẩn độ là hỗn hợp của H_3AsO_4 và HCl thì nấc 1 chuẩn độ đồng thời HCl và 1 nấc của H_3AsO_4, nấc 2 chỉ chuẩn độ 1 nấc của H_3AsO_4, do đó $V_1 < V_2 < 2V_1$. - Nếu dung dịch chuẩn độ là hỗn hợp của H_3AsO_4 và H_2AsO_4^- thì $V_2 > 2V_1$. Như vậy căn cứ vào kết quả chuẩn độ, suy ra: Dung dịch A gồm H_3AsO_4 và HCl; Dung dịch B chỉ gồm H_3AsO_4; Dung dịch C gồm H_3AsO_4 và H_2AsO_4^- và dung dịch D là dung dịch H_2AsO_4^-.	
2. Gọi nồng độ ban đầu của H_3AsO_4 và H_2AsO_4^- trong dung dịch C lần lượt là C_1 và C_2, ta có: Tại thời điểm metyl da cam chuyển màu, thành phần chính của hệ là H_2AsO_4^-, có thể coi chuẩn độ hết nấc 1 của H_3AsO_4: $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{AsO}_4^-$ $\rightarrow 10,00 \cdot C_1 \approx 10,75 \cdot 0,120 \quad (1)$ Tương tự, tại thời điểm chuyển màu của phenolphthalein, sản phẩm chính của dung dịch là HAsO_4^{2-}, có thể chấp nhận lượng NaOH cho vào trung hòa hết 2 nấc của H_3AsO_4 và 1 nấc của H_2AsO_4^-: $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{HAsO}_4^{2-}$ $\text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HAsO}_4^{2-}$ $\rightarrow 10,00 \cdot (2C_1 + C_2) \approx 30,00 \cdot 0,120 \quad (2)$ Từ (1) và (2) $\rightarrow C_1 \approx 0,129 \text{ (M)}$ và $C_2 \approx 0,102 \text{ (M)}$	1,5 điểm

————— HẾT —————

- Giám thị không giải thích gì thêm.