BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO **KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT NĂM 2012**

Dự thảo

HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC
Môn: HOÁ HỌC
Ngày thi thứ nhất: **11/01/2012**

Cho: Th = 232; O = 16; Fe = 56; H = 1; C = 12.

Câu 1. (3,0 *điểm*): **1.** *1 điểm;* 2**.** *0,5 điểm;* **3.** *1,5 điểm.*

1. Phân tử NH_3 có dạng hình chóp tam giác đều (nguyên tử N ở đỉnh hình chóp). Ion NH_4^+ có dạng hình tứ diện đều (nguyên tử N nằm ở tâm của tứ diện đều). Dựa vào sự xen phủ của các obitan, hãy mô tả sự hình thành các liên kết trong phân tử NH_3 và ion NH_4^+.

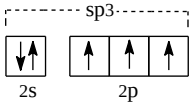
2. Sự phá vỡ các liên kết Cl-Cl trong một mol clo đòi hỏi một năng lượng bằng 243 kJ (năng lượng này có thể sử dụng dưới dạng quang năng). Hãy tính bước sóng của photon cần sử dụng để phá vỡ liên kết Cl-Cl của phân tử Cl_2.

3. Sự phân hủy phóng xạ của ^{232}Th tuân theo phản ứng bậc 1. Nghiên cứu về sự phóng xạ của thori đioxit, người ta biết chu kì bán hủy của ^{232}Th là $1,39.10^{10}$ năm. Hãy tính số hạt α bị bức xạ trong 1 giây cho 1 gam thori đioxit tinh khiết.

Cho: tốc độ ánh sáng $c = 3.10^8\ m.s^{-1}$; hằng số Planck $h = 6,625.10^{-34}\ J.s$;
hằng số Avogađro $N_A = 6,022.10^{23}\ mol^{-1}$.

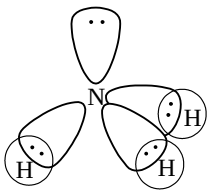
Hướng dẫn chấm:

1. Trong phân tử NH_3 và ion NH_4^+, N có lai hóa sp^3:

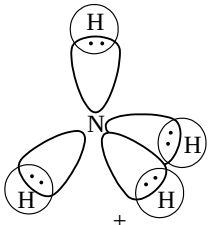


Trong NH_3 một obitan lai hóa sp^3 có cặp electron không liên kết, còn 3 obitan lai hóa sp^3 khác với 1 electron độc thân xen phủ với 1 obitan s của nguyên tử H có 1 electron, tạo ra các liên kết σ bền vững.

Trong NH_4^+, ngoài 3 liên kết σ như trong NH_3, còn 1 obitan lai hóa sp^3 với đôi electron xen phủ với AO 1s của H^+ không có electron, tạo ra liên kết σ thứ 4.



NH_3



NH_4^+

2. $Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl$

$$\varepsilon = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = \frac{243.10^3}{6,022.10^{23}} = 4,035.10^{-19}\,(J)$$

$$\rightarrow \lambda = \frac{h.c}{\varepsilon} = \frac{6,625.10^{-34}\ .\ 3.10^8}{4,035.10^{-19}} = 4,925.10^{-7}\,(m) = 492,5\,(nm).$$

3. Vì thori phân hủy phóng xạ theo phản ứng bậc 1 nên chu kỳ bán hủy được tính theo biểu thức:

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} \text{ hay } k = \frac{0,693}{t_{1/2}}$$

Vậy hằng số tốc độ $k = \dfrac{0,693}{1,39.10^{10}\ .\ 365\ .\ 24\ .\ 3600} = 1,58.10^{-18}\ (s^{-1})$.

Trong 264 gam ThO_2 tinh khiết chứa $6{,}022.10^{23}$ hạt ^{232}Th. Vậy trong 1 gam ThO_2 tinh khiết chứa: $\frac{6{,}022.10^{23} \cdot 1}{264} = 2{,}28.10^{21}$ hạt ^{232}Th.

Tốc độ phân hủy của Th (trong ThO_2) được biểu diễn bằng biểu thức:

$$v = -\frac{dN}{dt} = kN$$

Do vậy số hạt α bị bức xạ trong 1 giây bởi 1 gam thori đioxit tinh khiết sẽ là:

$$v = -\frac{dN}{dt} = 1{,}58.10^{-18}.\ 2{,}28.10^{21} = 3{,}60.10^{3}\ (s^{-1})$$

Nghĩa là có $3{,}60.10^3$ hạt α bị bức xạ trong 1 giây.

Câu 2. (3,5 *điểm*): **1.** *1 điểm;* 2**.** *0,5 điểm;* **3.** *1 điểm;* **4.** *1 điểm.*

Để phân hủy hiđro peoxit (H_2O_2) với chất xúc tác là ion iođua trong dung dịch có môi trường trung tính, người ta trộn dung dịch H_2O_2 3% (chấp nhận tương đương với 30 gam H_2O_2 trong 1lít dung dịch) và dung dịch KI 0,1 M với nước theo tỉ lệ khác nhau về thể tích để tiến hành thí nghiệm xác định thể tích oxi (V_{O_2}) thoát ra.

Thí nghiệm	$V_{H_2O_2}$ (ml)	V_{KI} (ml)	V_{H_2O} (ml)	υ_{O_2} (ml/phút) ở 298 K và 1 atm
1	25	50	75	4,4
2	50	50	50	8,5
3	100	50	0	17,5
4	50	25	75	4,25
5	50	100	0	16,5

1. Xác định bậc phản ứng phân huỷ đối với H_2O_2 và đối với chất xúc tác I^-.
2. Viết phương trình hoá học và biểu thức tính tốc độ phản ứng.
3. Tính nồng độ mol của H_2O_2 khi bắt đầu thí nghiệm 4 và sau 4 phút.
4. Cơ chế phản ứng được xem là một chuỗi hai phản ứng sau:

$$H_2O_2 + I^- \xrightarrow{k_1} H_2O + IO^- \qquad (1)$$

$$IO^- + H_2O_2 \xrightarrow{k_2} O_2 + I^- + H_2O \qquad (2)$$

Hãy cho biết hai phản ứng này xảy ra với tốc độ như nhau hay khác nhau? Phản ứng nào quyết định tốc độ phản ứng giải phóng oxi? Giải thích.

Hướng dẫn chấm:

1. Từ phương trình phản ứng: $2\ H_2O_2 \rightarrow 2\ H_2O + O_2$

ta có: thể tích oxi thoát ra trong 1 đơn vị thời gian tỉ lệ thuận với tốc độ phản ứng

Theo các thí nghiệm 1, 2, 3 khi tăng gấp đôi thể tích dung dịch H_2O_2 và giữ nguyên thể tích của dung dịch KI thì tốc độ phản ứng tăng gấp đôi, điều đó có nghĩa là tốc độ phản ứng tỉ lệ thuận với nồng độ của H_2O_2 → phản ứng là bậc 1 đối với H_2O_2.
Tương tự, từ các thí nghiệm 2, 4, 5 ta thấy tốc độ phản ứng tỉ lệ thuận với nồng độ của I^- → phản ứng là bậc 1 đối với I^-.

2. Phương trình phản ứng: $2\ H_2O_2 \rightarrow 2\ H_2O + O_2$
Biểu thức của định luật tốc độ phản ứng: $V = k\ .\ C_{H_2O_2}.C_{I^-}$

3. Khi pha loãng 3 lần thì nồng độ của H_2O_2 (C_0) ở thí nghiệm 4 giảm 3 lần:

$$\rightarrow C_0 = 10 \text{ gam } H_2O_2/1 \text{ lit. Hay } C_0 = \frac{10}{34} = 0{,}294 \text{ M.}$$

Vì phản ứng xảy ra chậm nên có thể coi như tốc độ phản ứng (thể tích oxi thoát ra) không thay đổi trong khoảng thời gian ngắn (4 phút).
Sau 4 phút sẽ thoát ra: 4,25 . 4 = 17 (ml) oxi, khi đó:

$$n_{O_2} = \frac{P.V}{R.T} = \frac{1\ .\ 17.10^{-3}}{0{,}082\ .\ 298} = 0{,}695.10^{-3}\ (mol)$$

Lúc đầu có: $n_{H_2O_2} = 0{,}294\ .\ 0{,}15 = 44{,}1.10^{-3}$ (mol).

Sau 4 phút, số mol H_2O_2 chỉ còn: $44{,}1.10^{-3} - 2\ .\ 0{,}695.10^{-3} = 42{,}71.10^{-3}$ (mol).

Vậy sau 4 phút: $C_{H_2O_2} = \frac{0{,}04271}{0{,}15} = 0{,}285$ (M).

4. Phản ứng:

$$2\ H_2O_2 \xrightarrow{I^-} 2\ H_2O\ +\ O_2 \qquad (*)$$

$$v = -\frac{1}{2}\frac{d[H_2O_2]}{dt}$$

Cơ chế:

$$H_2O_2 + I^- \xrightarrow{k_1} H_2O + IO^- \qquad (1)$$

$$IO^- + H_2O_2 \xrightarrow{k_2} H_2O + I^- + O_2 \qquad (2)$$

Xét 3 trường hợp:

1/ Nếu phản ứng (1) chậm và quyết định tốc độ thì tốc độ của phản ứng tổng hợp (*) bằng tốc độ của phản ứng (1):

$$v = -\frac{1}{2}\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_1[H_2O_2][I^-]$$

Cơ chế phù hợp với định luật tốc độ.

2/ Nếu phản ứng (2) chậm thì:

$$v = -\frac{1}{2}\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_2[H_2O_2][IO^-] \qquad (a)$$

Chấp nhận nồng độ của IO^- là ổn định ta có:

$$\frac{d[IO^-]}{dt} = k_1[H_2O_2][I^-] - k_2[IO^-][H_2O_2] = 0 \rightarrow [IO^-] = \frac{k_1}{k_2}[I^-] \qquad (b)$$

Thay (b) vào (a) ta được:

$$v = -\frac{1}{2}\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_1[H_2O_2][I^-]$$

Cơ chế phù hợp với định luật tốc độ.

3/ Nếu hai phản ứng có tốc độ xấp xỉ nhau thì:

$$v = -\frac{1}{2}\frac{d[H_2O_2]}{dt} = \frac{1}{2}\left(k_1[H_2O_2][I^-] + k_2[H_2O_2][IO^-]\right)$$

Chấp nhận nồng độ của IO^- là ổn định, rồi tính $[IO^-]$ như ở trường hợp 2 và thay vào biểu thức trên ta được:

$$v = -\frac{1}{2}\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_1[H_2O_2][I^-]$$

Cơ chế phù hợp với định luật tốc độ.

Trong 3 trường hợp, trường hợp đầu hợp lí hơn cả vì ở đây không cần chấp nhận điều kiện gì; mặt khác ở trường hợp 2, nếu đã giả thiết phản ứng (2) là chậm thì việc chấp nhận nồng độ của IO^- ổn định là không hợp lí.

Câu 3. (4,5 *điểm*): **1.** *1,75 điểm;* **2.** *2,75 điểm.*

1. a) Tại sao crom có khả năng thể hiện nhiều trạng thái oxi hoá? Cho biết những số oxi hóa phổ biến của crom?

b) Nêu và nhận xét sự biến đổi tính chất axit – bazơ trong dãy oxit: CrO, Cr_2O_3, CrO_3. Viết phương trình hoá học của các phản ứng để minh họa.

c) Viết phương trình ion của các phản ứng điều chế Al_2O_3 và Cr_2O_3 từ dung dịch gồm kali cromit và kali aluminat.

2. Dung dịch **X** gồm $K_2Cr_2O_7$ 0,010 M; $KMnO_4$ 0,010 M; $Fe_2(SO_4)_3$ 0,0050 M và H_2SO_4 (pH của dung dịch bằng 0). Thêm dung dịch KI vào dung dịch **X** cho đến nồng độ của KI là 0,50 M, được dung dịch **Y** (coi thể tích không thay đổi khi thêm KI vào dung dịch **X**).

a) Hãy mô tả các quá trình xảy ra và cho biết thành phần của dung dịch **Y**.

b) Tính thế của điện cực platin nhúng trong dung dịch **Y**.

c) Cho biết khả năng phản ứng của Cu^{2+} với I^- (dư) ở điều kiện tiêu chuẩn. Giải thích.

d) Viết sơ đồ pin được ghép bởi điện cực platin nhúng trong dung dịch **Y** và điện cực platin nhúng trong dung dịch gồm Cu^{2+}, I^- (cùng nồng độ 1 M) và chất rắn CuI. Viết phương trình hoá học của các phản ứng xảy ra trên từng điện cực và xảy ra trong pin khi pin hoạt động.

Cho: $E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = 1{,}330$ V; $E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}510$ V; $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}771$ V; $E^0_{I_3^-/I^-} = 0{,}5355$ V

$E^0_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0{,}153$ V; $pK_{s(CuI)} = 12$; ở 25 °C: $2{,}303\dfrac{RT}{F} = 0{,}0592$; Cr (z = 24).

Hướng dẫn chấm:

1. a) Cấu hình electron của crom là $[Ar]3d^54s^1$ nên không chỉ có electron ở phân lớp 4s mà có cả các electron ở phân lớp 3d tham gia phản ứng hóa học. Do đó trong các hợp chất, crom có số oxi hóa thay đổi từ +1 đến + 6, nhưng trong đó phổ biến nhất là những số oxi hóa +2, +3, +6

b) Do crom có nhiều trạng thái oxi hóa nên tính chất axit-bazơ của các oxit của crom cũng thay đổi trong khoảng rộng:

- Ở mức oxi hóa thấp, oxit của crom (CrO) thể hiện tính chất bazơ:

$$CrO + 2\,H^+ \rightarrow Cr^{2+} + 2\,H_2O$$

- Ở mức oxi hóa trung gian (+3), Cr_2O_3 thể hiện tính chất lưỡng tính:

$$Cr_2O_3 + 6\,H^+ \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 3\,H_2O$$

$$Cr_2O_3 + 2\,OH^- \rightarrow 2\,CrO_2^- + H_2O$$

- Ở mức oxi hóa cao (+6), CrO_3 thể hiện tính chất axit:

$$CrO_3 + H_2O \rightarrow H_2CrO_4$$

$$2\,CrO_3 + H_2O \rightarrow H_2Cr_2O_7$$

c) Điều chế Al_2O_3 và Cr_2O_3 từ dung dịch gồm $KCrO_2$ và $KAlO_2$:

Thêm HCl vào dung dịch hỗn hợp:

$$CrO_2^- + 4\,H^+ \rightarrow Cr^{3+} + 2\,H_2O$$

$$AlO_2^- + 4\,H^+ \rightarrow Al^{3+} + 2\,H_2O$$

Oxi hóa Cr^{3+} thành $Cr_2O_7^{2-}$:

$$2\,Cr^{3+} + 3\,ClO^- + 4\,H_2O \rightarrow 3\,Cl^- + Cr_2O_7^{2-} + 8\,H^+$$

Thêm NH_3 (dư) vào dung dịch để kết tủa Al^{3+} dưới dạng $Al(OH)_3$:

$$Al^{3+} + 3\,NH_3 + 3\,H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3\,NH_4^+$$

Tách $Al(OH)_3$ để điều chế Al_2O_3:

$$2\,Al(OH)_3 \xrightarrow{t^\circ} Al_2O_3 + 3\,H_2O$$

Khử $Cr_2O_7^{2-}$ về Cr^{3+}:

$$Cr_2O_7^{2-} + 9\,I^- + 14\,H^+ \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 3\,I_3^- + 7\,H_2O$$

Kết tủa, tách $Cr(OH)_3$ để điều chế Cr_2O_3:

$$Cr^{3+} + 3\,OH^- \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow$$

$$2\,Cr(OH)_3 \xrightarrow{t^\circ} Cr_2O_3 + 3H_2O$$

2.

a) Do $E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}51$ V > $E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = 1{,}33$ V > $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}771$V > $E^0_{I_3^-/I^-} = 0{,}5355$ V, nên các quá trình xảy ra như sau:

$$2\ MnO_4^- + 16\ H^+ + 15\ I^- \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 5\ I_3^- + 8\ H_2O$$

	0,01		0,5		
-			0,425	0,01	0,025

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 9\ I^- \rightarrow 2\ Cr^{3+} + 3\ I_3^- + 7\ H_2O$$

0,01		0,425		0,025
-		0,335	0,02	0,055

$$2\ Fe^{3+} + 3\ I^- \rightarrow 2\ Fe^{2+} + I_3^-$$

0,01	0,335		0,055
-	0,32	0,01	0,06

Thành phần của dung dịch **Y**: I_3^- 0,060 M; I^- 0,32 M; Mn^{2+} 0,01 M; Cr^{3+} 0,02 M; Fe^{2+} 0,01 M.

b) $$I_3^- + 2\ e \rightarrow 3\ I^-$$

$$E_{I_3^-/I^-} = 0,5355 + \frac{0,0592}{2}.\log\frac{0,06}{(0,32)^3} = 0,54\ V.$$

Do $E^0_{I_3^-/I^-} = 0,5355\ V > E^0_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0,153\ V$ nên về nguyên tắc Cu^{2+} không oxi hóa được I^- và phản ứng: $2\ Cu^{2+} + 3\ I^- \rightarrow 2\ Cu^+ + I_3^-$ hầu như xảy ra theo chiều nghịch.

Nhưng nếu dư I^- thì sẽ tạo kết tủa CuI. Khi đó $E^0_{Cu^{2+}/CuI} = E^0_{Cu^{2+}/Cu^+} + 0,0592.\log\frac{1}{K_{S(CuI)}} \approx 0,863\ V.$

Như vậy $E^0_{Cu^{2+}/CuI} = 0,863\ V > E^0_{I_3^-/I^-} = 0,5355\ V \rightarrow Cu^{2+}$ sẽ oxi hóa được I^- do tạo thành CuI:

$$2\ Cu^{2+} + 5\ I^- \rightarrow 2\ CuI\downarrow + I_3^-$$

d) Vì $E^0_{Cu^{2+}/CuI} = 0,863\ V > E_{I_3^-/I^-} = 0,54\ V \rightarrow$ điện cực Pt nhúng trong dung dịch **Y** là anot, điện cực Pt nhúng trong dung dịch gồm Cu^{2+}, I^- (cùng nồng độ 1 M), có chứa kết tủa CuI là catot. Vậy sơ đồ pin như sau:

(-) Pt $\vert$ I_3^- 0,060 M; I^- 0,32 M $\Vert$ CuI; Cu^{2+} 1 M; I^- 1 M $\vert$ Pt (+)

Trên catot: $Cu^{2+} + I^- + e \rightarrow CuI\downarrow$

Trên anot: $3\ I^- \rightarrow I_3^- + 2e$

Phản ứng trong pin: $2\ Cu^{2+} + 5\ I^- \rightarrow 2\ CuI\downarrow + I_3^-$

Câu 4. (4,5 *điểm*): **1.** *2,5 điểm;* **2.** *2 điểm.*

1. Hoà tan hoàn toàn 0,8120 gam một mẫu quặng sắt gồm FeO, Fe_2O_3 và 35% tạp chất trơ trong dung dịch HCl (dư), thu được dung dịch **X**. Sục khí SO_2 vào dung dịch **X**, thu được dung dịch **Y.** Dung dịch **Y** phản ứng vừa đủ với 22,21 ml dung dịch $KMnO_4$ 0,10 M. Mặt khác, hoà tan hết 1,2180 gam mẫu quặng trên trong dung dịch HCl (dư) rồi thêm ngay dung dịch $KMnO_4$ 0,10 M vào dung dịch thu được cho đến khi phản ứng xảy ra hoàn toàn, thì hết 15,26 ml dung dịch $KMnO_4$ 0,10 M.

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

b) Tính thể tích SO_2 (ở điều kiện tiêu chuẩn) đã dùng và thành phần phần trăm theo khối lượng của FeO, Fe_2O_3 có trong mẫu quặng.

2. a) Tính pH của dung dịch Na_2A 0,022 M.

b) Tính độ điện li của ion A^{2-} trong dung dịch Na_2A 0,022 M khi có mặt NH_4HSO_4 0,001 M.

Cho: $pK_{a(HSO_4^-)} = 2,00;\ pK_{a(NH_4^+)} = 9,24;\ pK_{a1(H_2A)} = 5,30;\ pK_{a2(H_2A)} = 12,60.$

Hướng dẫn chấm:

1. a) $$FeO + 2\ HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2O \qquad (1)$$

$$Fe_2O_3 + 6\,HCl \rightarrow 2\,FeCl_3 + 3\,H_2O \quad (2)$$
$$2\,FeCl_3 + 2\,H_2O + SO_2 \rightarrow 2\,FeCl_2 + H_2SO_4 + 2\,HCl \quad (3)$$
$$5\,FeCl_2 + KMnO_4 + 8\,HCl \rightarrow 5\,FeCl_3 + MnCl_2 + KCl + 4\,H_2O \quad (4)$$
$$5\,SO_2 + 2\,KMnO_4 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,H_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 \quad (5)$$

(*Lượng HCl dùng để hòa tan quặng không được cho quá dư, chỉ đủ để làm môi trường cho phản ứng (4)*)

b) Từ (1) và (4) ta có:

$$n_{FeO\ (trong\ 1,2180\ gam\ mẫu)} = n_{Fe^{2+}} = 5.n_{MnO_4^-} = 5\,.\,0,10\,.\,15,26.10^{-3} = 7,63.10^{-3}\ (mol)$$

$$\rightarrow n_{FeO\ (trong\ 0,8120\ gam\ mẫu)} = \frac{7,63.10^{-3}\,.\,0,8120}{1,2180} = 5,087.10^{-3}\ (mol)$$

$$\rightarrow m_{FeO\ (trong\ 0,8120\ gam\ mẫu)} = 72\,.\,5,087.10^{-3} = 0,3663\ (g)$$

$$\text{và } m_{Fe_2O_3\ (trong\ 0,8120\ gam\ mẫu)} = 0,8120\,.\,0,65 - 0,3663 = 0,1615\ (g)$$

$$\rightarrow n_{Fe_2O_3\ (trong\ 0,8120\ gam\ mẫu)} = \frac{0,1615}{160} \approx 1,01.10^{-3}\ (mol)$$

Tương tự, từ (3) và (5) ta có: $\sum n_{SO_2} = n_{SO_2(3)} + n_{SO_2(5)}$

Trong đó: $n_{SO_2(3)} = \frac{1}{2}\,.\,n_{FeCl_3\ (trong\ 0,8120\ gam\ mẫu)} = n_{Fe_2O_3\ (trong\ 0,8120\ gam\ mẫu)} = 1,01.10^{-3}\ (mol)$

$$n_{SO_2(5)} = \frac{5}{2}n_{MnO_4^-(5)} = \frac{5}{2}\left(\sum n_{MnO_4^-} - \frac{1}{5}\sum n_{Fe^{2+}}\right)$$

với: $\sum n_{Fe^{2+}} = n_{FeO\ (trong\ 0,8120\ gam\ mẫu)} + 2.n_{Fe_2O_3\ (trong\ 0,8120\ gam\ mẫu)}$

$$\rightarrow n_{SO_2(5)} = \frac{5}{2}\left(\sum n_{MnO_4^-} - \frac{1}{5}\left(n_{FeO\ (trong\ 0,8120\ gam\ mẫu)} + 2.n_{Fe_2O_3\ (trong\ 0,8120\ gam\ mẫu)}\right)\right)$$

$$\rightarrow n_{SO_2(5)} = \frac{5}{2}\left(0,10\,.\,22,21.10^{-3} - \frac{1}{5}(5,087.10^{-3} + 2\,.\,1,01.10^{-3})\right) \approx 2.10^{-3}\ (mol).$$

Vậy: $\sum n_{SO_2} = 3,01.10^{-3}\ (mol) \rightarrow V_{SO_2} = 22,4\,.\,3,01.10^{-3} = 0,0674\ (lit)$

$$\%\ FeO = \frac{0,3663}{0,8120}.100 = 45,11\ \%$$

$$\%\ Fe_2O_3 = 65\ \% - 45,11\ \% = 19,89\ \%$$

(***Nếu thí sinh không xét đến phản ứng của SO_2 (phản ứng (3), phản ứng (5)) mà vẫn tính đúng % FeO và % Fe_2O_3 thì tối đa chỉ được một nửa số điểm của câu này***)

2. a)
$$A^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HA^- + OH^- \qquad K_{b1} = 10^{-1,4} \quad (1)$$
$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^- \qquad K_{b2} = 10^{-8,7} \quad (2)$$
$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14} \quad (3)$$

Vì $K_{b1}.C >> K_{b2}.C >> K_W \rightarrow$ pH của hệ được tính theo cân bằng (1):

	A^{2-}	+ H_2O ⇌	HA^-	+ OH^-	$K_{b1} = 10^{-1,4}$
C	0,022				
[ ]	0,022 - x		x	x	

$$[OH^-] = x = 0,0158\ (M) \rightarrow pH = 12,20$$

b) Khi có mặt NH_4HSO_4 0,0010 M:

$$NH_4HSO_4 \rightarrow NH_4^+ + HSO_4^-$$
$$0,001 \qquad 0,001$$

Phản ứng: $HSO_4^- + A^{2-} \rightleftharpoons HA^- + SO_4^{2-} \qquad K_1 = 10^{10,6}$

0,001	0,022		
-	0,021	0,001	0,001

$$NH_4^+ + A^{2-} \xrightleftharpoons{} HA^- + NH_3 \qquad K_2 = 10^{3,36}$$

0,001	0,021	0,001	
-	0,020	0,002	0,001

Hệ thu được gồm: A^{2-} 0,020 M; HA^- 0,002 M; SO_4^{2-} 0,001 M; NH_3 0,001 M.

Các quá trình xảy ra:

$$A^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HA^- + OH^- \quad K_{b1} = 10^{-1,4} \qquad (4)$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \quad K_b^{'} = 10^{-4,76} \qquad (5)$$

$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^- \quad K_{b2} = 10^{-8,7} \qquad (6)$$

$$SO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + OH^- \quad K_b = 10^{-12} \qquad (7)$$

$$HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-} \quad K_{a2} = 10^{-12,6} \qquad (8)$$

So sánh các cân bằng từ (4) đến (7), ta có: $K_{b1}.C_{A^{2-}} >> K_b^{'}.C_{NH_3} >> K_{b2}.C_{HA^-} >> K_b.C_{SO_4^{2-}} \rightarrow$ (4) chiếm ưu thế và như vậy (4) và (8) quyết định thành phần cân bằng của hệ:

$$A^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HA^- + OH^- \qquad K_{b1} = 10^{-1,4}$$

C	0,02	0,002	
[]	0,02 - x	0,002 + x	x

$$\rightarrow x = 0,0142 \rightarrow [HA^-] = 0,0162 \text{ (M)}$$

$$\rightarrow \alpha_{A^{2-}} = \frac{[HA^-]}{0,022} = \frac{0,0162}{0,022} = 0,7364 \text{ hay } \alpha_{A^{2-}} = 73,64\ \%.$$

$$\text{(Hoặc } \alpha_{A^{2-}} = \frac{[OH^-] + C_{HSO_4^-} + C_{NH_4^+}}{0,022} = \frac{0,0142 + 0,001 + 0,001}{0,022} = 0,7364\text{)}$$

Câu 5. (4,5 *điểm*): **1.** *2 điểm;* **2.** *2,5 điểm.*

1. Trong phòng thí nghiệm có một chai đựng dung dịch NaOH, trên nhãn có ghi: NaOH 0,10 M. Để xác định lại chính xác giá trị nồng độ của dung dịch này, người ta tiến hành chuẩn độ dung dịch axit oxalic bằng dung dịch NaOH trên.

a) Tính số gam axit oxalic ngậm nước ($H_2C_2O_4.2H_2O$) cần lấy để khi hoà tan hết trong nước được 100 ml dung dịch axit, rồi chuẩn độ hoàn toàn 10 ml dung dịch axit này thì hết 15 ml NaOH 0,10 M.

b) Hãy trình bày cách pha chế 100 ml dung dịch axit oxalic từ số gam tính được ở trên.

c) Không cần tính toán, hãy cho biết có thể dùng những dung dịch chỉ thị nào cho phép chuẩn độ trên trong số các dung dịch chỉ thị sau: metyl da cam (pH = 4,4); phenol đỏ (pH = 8,0), phenolphtalein (pH = 9,0)? Vì sao?

Cho: $pK_{a1(H_2C_2O_4)} = 1,25$; $pK_{a2(H_2C_2O_4)} = 4,27$.

2. Có 6 lọ hóa chất bị mất nhãn, mỗi lọ đựng một dung dịch muối nitrat của một kim loại: $Ba(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, $Pb(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $AgNO_3$, $Cd(NO_3)_2$. Để nhận biết từng dung dịch muối, chỉ được dùng 3 dung dịch thuốc thử. Hãy cho biết tên của 3 dung dịch thuốc thử đó và trình bày cách tiến hành thí nghiệm để nhận biết mỗi dung dịch muối đựng trong mỗi lọ và viết phương trình hóa học (dạng phương trình ion, nếu có) để minh họa.

Hướng dẫn chấm:

1. a) Từ phản ứng chuẩn độ hoàn toàn axit oxalic bằng xút:

$$H_2C_2O_4 + 2\,OH^- \rightarrow C_2O_4^{2-} + H_2O$$

$$\text{ta có: } \frac{m \,.\, 10}{126 \,.\, 100} = \frac{15 \,.\, 0,1.10^{-3}}{2} \rightarrow m = 0,9450 \text{ (g)}.$$

b) Cân chính xác 0,9450 gam axit oxalic ngậm nước ($H_2C_2O_4.\,2H_2O$) cho vào cốc thủy tinh, rồi rót một ít nước cất vào để hòa tan hết lượng axit này bằng cách dùng đũa thuỷ tinh khuấy nhẹ

hoặc lắc nhẹ. Chuyển toàn bộ dung dịch vào bình định mức 100 ml (cả phần nước được dùng tráng cốc 2, 3 lần) đến khoảng 2/3 thể tích bình và lắc tròn đều bình. Thêm dần nước cất đến gần vạch của bình (cách vạch chừng 1ml), rồi dùng ống hút nhỏ giọt (công tơ hút) nhỏ từ từ từng giọt nước cất đến đúng vạch (để mắt ở cùng mặt phẳng ngang với vạch và thêm nước cất sao cho mặt khum của chất lỏng tiếp xúc với mặt phẳng ngang của vạch) để được 100 ml dung dịch axit oxalic.

c) Trong phép chuẩn độ trên, sản phẩm tạo thành là $C_2O_4^{2-}$, môi trường bazơ, do đó phải chọn những chất chỉ thị có sự chuyển màu rõ nhất trong môi trường bazơ. Vì vậy có thể chọn chất chỉ thị là dung dịch phenol đỏ hoặc dung dich phenolphtalein cho phép chuẩn độ trên.

2.

Dùng dung dịch axit clohiđric, dung dịch natri hiđroxit, dung dịch amoniac làm thuốc thử.

Tiến hành thí nghiệm để nhận biết mỗi dung dịch muối:

Đánh số thứ tự cho mỗi lọ hóa chất bị mất nhãn, ví dụ: $Ba(NO_3)_2$ (1), $Al(NO_3)_3$ (2), $Pb(NO_3)_2$ (3), $Zn(NO_3)_2$ (4), $AgNO_3$ (5), $Cd(NO_3)_2$ (6).

Thí nghiệm 1:

Mỗi dung dịch muối được dùng ống hút nhỏ giọt (công tơ hút) riêng biệt để lấy ra một lượng nhỏ (khoảng 2 ml) dung dịch vào mỗi ống nghiệm đã được đánh số tương ứng. Dùng công tơ hút lấy dung dịch HCl rồi nhỏ vào mỗi dung dịch muối trong ống nghiệm, có hai dung dịch xuất hiện kết tủa, đó là các dung dịch $Pb(NO_3)_2$, $AgNO_3$ do tạo thành các kết tủa trắng $PbCl_2$ và AgCl.

Thí nghiệm 2:

Tách bỏ phần dung dịch, lấy các kết tủa $PbCl_2$, AgCl rồi dùng công tơ hút nhỏ dung dịch NH_3 vào mỗi kết tủa, kết tủa nào tan thì đó là AgCl, do tạo ra $[Ag(NH_3)_2]Cl$, còn kết tủa $PbCl_2$ không tan trong dung dịch NH_3. Suy ra lọ (5) đựng dung dịch $AgNO_3$, lọ (3) đựng dung dịch $Pb(NO_3)_2$.

Các phương trình hóa học xảy ra:

$$Pb^{2+} + 2\,Cl^- \rightarrow PbCl_2\downarrow \quad (1)$$

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl\downarrow \quad (2)$$

$$AgCl + 2\,NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl \quad (3)$$

Còn lại 4 dung dịch $Al(NO_3)_3$, $Ba(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$ không có phản ứng với dung dịch HCl (chấp nhận bỏ qua các quá trình tạo phức cloro của Cd^{2+}). Nhận biết mỗi dung dịch muối này:

Thí nghiệm 3:

Cách làm tương tự như thí nghiệm 1 nhưng thay dung dịch HCl bằng dung dịch NaOH. Nhỏ từ từ NaOH cho đến dư vào mỗi dung dịch muối trong ống nghiệm, dung dịch $Ba(NO_3)_2$ không có phản ứng với dung dịch NaOH, còn ba dung dịch $Al(NO_3)_3$, $Zn(NO_3)_2$ và $Cd(NO_3)_2$ tác dụng với NaOH đều sinh ra các kết tủa trắng, nhưng sau đó kết tủa $Cd(OH)_2$ không tan, còn $Al(OH)_3$ và $Zn(OH)_2$ tan trong NaOH dư. Nhận ra được lọ (1) đựng dung dịch $Ba(NO_3)_2$; lọ (6) đựng dung dịch $Cd(NO_3)_2$.

Các phương trình hóa học xảy ra:

$$Al^{3+} + 3\,OH^- \rightarrow Al(OH)_3\downarrow \quad (4)$$

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow [Al(OH)_4]^- \quad (5)$$

$$Zn^{2+} + 2\,OH^- \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow \quad (6)$$

$$Zn(OH)_2 + 2\,OH^- \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-} \quad (7)$$

$$Cd^{2+} + 2\,OH^- \rightarrow Cd(OH)_2\downarrow \quad (8)$$

Còn lại 2 dung dịch $Al(NO_3)_3$, $Zn(NO_3)_2$. Nhận biết mỗi dung dịch muối này:

Thí nghiệm 4:

Cách làm tương tự như thí nghiệm 1 nhưng thay dung dịch HCl bằng dung dịch NH_3. Nhỏ từ từ dung dịch NH_3 cho đến dư vào từng dung dịch $Al(NO_3)_3$, $Zn(NO_3)_2$ đựng trong 2 ống

nghiệm, dung dịch muối nào tạo ra kết tủa không tan là dung dịch $Al(NO_3)_3$ (2), còn dung dịch nào tạo thành kết tủa, sau đó kết tủa tan thì đó là dung dịch $Zn(NO_3)_2$ (4).

Các phương trình hóa học xảy ra:

$Al^{3+} + 3\,NH_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3\,NH_4^+$ (9)

$Zn^{2+} + 2\,NH_3 + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow + 2\,NH_4^+$ (10)

$Zn(OH)_2 + 4\,NH_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2\,OH^-$ (11)

Chú ý: Đây là bài thi về phương án thực hành nên yêu cầu cao về các thao tác và kỹ năng thí nghiệm.

Ý 1: yêu cầu thí sinh phải biết sử dụng bình định mức 100 ml để pha chế hóa chất.

Ý 2: nếu thí sinh không trình bày các thao tác thí nghiệm, nhưng vẫn nhận biết được từng dung dịch thì tối đa chỉ được một nửa số điểm theo biểu điểm.

-------- HẾT ---------

(*Nếu thí sinh làm theo cách khác mà đúng vẫn cho đủ điểm*)