

Câu 1. (2,5 điểm) Cấu tạo nguyên tử, phân tử, định luật tuần hoàn

1.1. Bước sóng của quang phổ phát xạ (hoặc hấp thụ) của nguyên tử hydrogen được tính theo công thức:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_c^2} \right), \text{ trong đó } R = 1,0974 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1} \text{ (hằng số Rydberg)}$$

a. Một vạch sóng trong dải Balmer có bước sóng $\lambda = 433,9 \text{ nm}$, hãy xác định n_c của bước nhảy.

b. Hãy tính giới hạn trên và giới hạn dưới của dải Balmer.

1.2. Dựa vào mô hình giếng thế một chiều, hãy xác định năng lượng (kJ/mol) của 10 electron π được giải toả đều trên toàn khung phân tử decapentaen ($C_{10}H_{12}$), biết rằng khoảng cách trung bình giữa 2 nguyên tử C trong mạch là $l_{C-C} = 1,4 \text{ \AA}$ và 10 electron π chiếm 5 mức năng lượng ở trạng thái cơ bản. Độ dài giếng thế được tính theo công thức gần đúng $L = (N + 1) l_{C-C}$, ở đây N là số nguyên tử C trong mạch.

1.3. Đồng vị $^{131}_{53}\text{I}$ dùng trong y học thường được điều chế bằng cách bắn phá bia chứa $^{130}_{52}\text{Te}$ bằng neutron trong lò phản ứng hạt nhân. Trong phương pháp này, trước tiên $^{130}_{52}\text{Te}$ nhận 1 neutron chuyển hóa thành $^{131}_{52}\text{Te}$, rồi đồng vị này phân rã β^- tạo thành $^{131}_{53}\text{I}$. Biết chu kỳ bán rã của $^{131}_{53}\text{I}$ là 8,02 ngày.

a. Viết phương trình các phản ứng hạt nhân xảy ra khi điều chế $^{131}_{53}\text{I}$.

b. Trong thời gian 3 giờ, 1ml dung dịch $^{131}_{53}\text{I}$ ban đầu phát ra $1,08 \cdot 10^{14}$ hạt β^- .

- Tính nồng độ ban đầu của $^{131}_{53}\text{I}$ trong dung dịch theo đơn vị $\mu\text{mol/l}$.

- Sau bao nhiêu ngày, hoạt độ phóng xạ riêng của dung dịch $^{131}_{53}\text{I}$ chỉ còn 10^3 Bq/ml ?

Câu 1	Hướng dẫn	Điểm
1.1 (1,0đ)	a. Dải Balmer bao gồm các vạch ứng với sự chuyển electron từ các mức năng lượng cao $n \geq 3$ về mức năng lượng thấp $n_i = 2$. - Vạch sóng có bước sóng $\lambda = 433,9 \text{ nm}$ ứng với : $\frac{1}{433,9 \cdot 10^{-9}} = 1,0974 \cdot 10^7 = c^2 \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_c^2} \right)$ $\Rightarrow \frac{1}{n_c^2} = 0,04 \Rightarrow n_c = 5$	0,25
	Vạch sóng có bước sóng $\lambda = 433,9 \text{ nm}$ ứng với sự chuyển electron từ	0,25

	<p>mức năng lượng $n_c = 5$ về mức $n_t = 2$.</p> <p>b. Dải Balmer :</p> <p>- Vạch đầu : $n_t = 2 ; n_c = 3$</p> $\frac{1}{\lambda_{\max}} = 1,0974 \cdot 10^7 \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{9} \right)$ $\Rightarrow \lambda_{\max} = 656(nm)$ <p>- Vạch cuối : $n_t = 2 ; n_c = \infty$</p> $\frac{1}{\lambda_{\min}} = 1,0974 \cdot 10^7 \cdot \frac{1}{2^2}$ $\Rightarrow \lambda_{\min} = 364(nm)$	0,25	
<p>1.2 (0,5đ)</p>	<p>Trong phân tử decapentaen có 10 nguyên tử C nên độ dài giếng thế là:</p> $L = (10 + 1) \cdot l = 11 \times l_{C-C}$ <p>10 electron π sẽ chiếm 5 mức năng lượng và được biểu diễn trên giản đồ năng lượng:</p> <p>Áp dụng công thức tính năng lượng:</p> $E = n^2 h^2 / 8mL^2$ <p>Năng lượng của 10 electron π được giải tỏa đều trên toàn khung phân tử decapentaen là:</p> $E = 2(1^2 + 2^2 + 3^2 + 4^2 + 5^2) E_1$ $= 16813258 \text{ J/mol}$ $= 1681,3258 \text{ kJ/mol}$		0,25
<p>1.3 (1,0đ)</p>	<p>a.</p> ${}_{52}^{130}\text{Te} + {}_0^1\text{n} \rightarrow {}_{52}^{131}\text{Te}$ ${}_{52}^{131}\text{Te} \rightarrow {}_{53}^{131}\text{I} + \beta^-$ <p>b.</p> <p>Gọi N_0 là số nguyên tử ${}_{53}^{131}\text{I}$ có trong 1 ml dung dịch ban đầu . Số nguyên tử ${}_{53}^{131}\text{I}$ có trong 1 ml dung dịch sau thời gian t là:</p> $N = N_0 \cdot e^{-\lambda t} = N_0 \cdot e^{-\frac{\ln 2}{t_{1/2}} t}$ <p>Số hạt β^- phát ra trong thời gian $t = 3$ giờ</p> $N_0 - N = N_0(1 - e^{-\lambda t}) = 1,08 \cdot 10^{14} \Rightarrow N_0 = \frac{1,08 \cdot 10^{14}}{1 - e^{-\frac{\ln 2}{8,02 \cdot 24 \cdot 3} t}} = 10^{16} \text{ nguyên tử}$ <p>\Rightarrow Nồng độ ban đầu của ${}_{53}^{131}\text{I}$ trong dung dịch là</p> $\frac{10^{16}}{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 0,001} = 16,6 \mu\text{mol/l}$ <p>Hoạt độ phóng xạ riêng (tính cho 1 ml dung dịch) ban đầu là</p>	0,25	
		0,25	

$A_0 = \lambda N_0 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \cdot N_0 = \frac{\ln 2}{8,02 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60} \cdot 10^{16} = 10^{10} \text{ Bq / ml}$ $\frac{A}{A_0} = \left(\frac{1}{2}\right)^{t/t_{1/2}} = \frac{10^3}{10^{10}} \Rightarrow t = 186,49 \text{ ngày}$	0,25
---	-------------

Câu 2. (2,5 điểm) Cấu tạo phân tử - Tinh thể

2.1. Một kim loại M có khối lượng riêng là 5,96 g/cm³, kết tinh theo cấu trúc mạng lập phương với cạnh của ô mạng cơ sở là 307 pm. Biết khối lượng mol nguyên tử của M là 50,94.

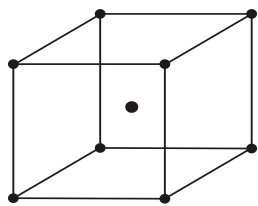
- a. M kết tinh theo kiểu mạng lập phương nào ?
- b. Số phối trí của M trong cấu trúc này là bao nhiêu? Giải thích.
- c. Tính phần trăm thể tích không gian trống trong ô mạng cơ sở của M?

2.2. Từ giản đồ MO chung cho phân tử kiểu A₂ và AB, hãy :

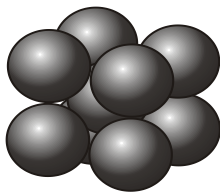
- a. Viết cấu hình e của N₂, O₂, CO, NO và cho biết từ tính của các phân tử này
- b. So sánh độ bền của các phân tử trên. Biết:

Phân tử	N ₂	O ₂	CO	NO
d(A ⁰)	1,097	1,207	1,128	1,150

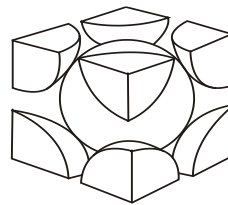
Câu 2	Hướng dẫn	Điểm
2.1	<p>a. Thể tích của ô cơ sở của M là :</p> $v = (307 \text{ pm})^3 = (3,07 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 = 28,9344 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ <p>Khối lượng của ô cơ sở là :</p> $m = 28,9344 \times 10^{-24} \text{ cm}^3 \times 5,96 \text{ g/cm}^3 = 172,4493 \times 10^{-24} \text{ gam.}$ <p>Vì chưa biết M kết tinh theo kiểu mạng lập phương nào nên gọi n là số nguyên tử M trong một ô cơ sở thì khối lượng một nguyên tử M là :</p> $m_v = \frac{172,4493 \times 10^{-24}}{n} \text{ (gam)}$ <p>Biết rằng khối lượng mol nguyên tử của M (A_v) là 50,94 gam</p> <p>Theo: $A_v = m_v \times N^0$ (N⁰ là số Avogadro)</p> $50,94 = \frac{172,4493}{n} \times 10^{-24} \times 6,022 \times 10^{23}$ $50,94 = \frac{103,8489}{n} \rightarrow n = 2,0386 \Rightarrow n \approx 2.$ <p>Trong mỗi ô cơ sở của mạng tinh thể M chứa 2 nguyên tử.</p>	0,25



(a)



(b)



(c)

Mỗi ô cơ sở của mạng lập phương tâm khối có : 8 đỉnh, mỗi đỉnh chứa 1/8 nguyên tử, 1 tâm của khối lập phương chứa 1 nguyên tử.

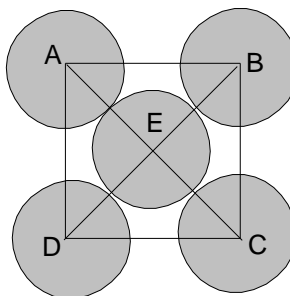
Tổng số : 8 đỉnh \times 1/8 nguyên tử mỗi đỉnh + 1 nguyên tử ở tâm = 2 nguyên tử

Vậy, M kết tinh theo kiểu mạng tinh thể lập phương tâm khối.

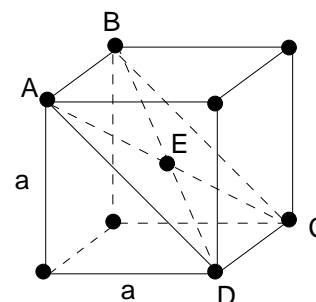
b. Số phối trí của 1 nguyên tử trong cấu trúc tinh thể đơn chất là số nguyên tử gần nhất vây

0,25

quanh nó. Trong cấu trúc này, M kết tinh theo kiểu mạng lập phương tâm khối, số phối trí của nguyên tử V là 8.



c. Mặt chéo mạng tế bào cơ sở của V (hình vẽ)



0,5

$$\text{Độ đặc khít} = \frac{V_{2 \text{ nguyên tử}}}{V_{\text{ô mạng cơ sở}}}$$

Từ hình vẽ, ta có: $AD^2 = a^2 + a^2 = 2a^2$

xét mặt ABCD: $AC^2 = a^2 + AD^2 = 3a^2$

mặt khác, ta thấy $AC = 4r = a\sqrt{3}$

$$\Rightarrow r = \frac{a}{4}\sqrt{3} = \frac{3,07 \times 10^{-8} \times 1,732}{4} = 1,3293 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\Rightarrow V \text{ của 2 nguyên tử} = 2 \times \frac{4}{3} \times \pi r^3 = 2 \times \frac{4}{3} \times (3,1416) \times (1,3293 \times 10^{-8})^3 = 19,6783 \times 10^{-24} \text{ cm}^3.$$

$$\Rightarrow \text{Độ đặc khít} = \frac{19,6783 \times 10^{-24} \text{ cm}^3}{28,9344 \times 10^{-24} \text{ cm}^3} = 0,68 \text{ hay } 68\%$$

\Rightarrow Phần trăm thể tích không gian trống trong ô mạng cơ sở của M là 32%.

0,5

2.2

* Yêu cầu học sinh vẽ giản đồ MO cho từng phân tử, sau đó:
+ Viết cấu hình e của N_2 , O_2 , CO , NO và cho biết từ tính của các phân tử này

0,25

Phân tử	N ₂	O ₂	CO	NO	0,5
Cấu hình	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2$	$-\sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*1} \pi_y^{*1}$	$-\pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2$	$-\pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_z^2 \pi_x^{*1}$	
N	3	2	3	2,5	
Từ tính	Nghịch từ	Thuận từ	Nghịch từ	Thuận từ	
+ So sánh độ bền của các phân tử trên:					0,25
$d_{N_2} < d_{CO} < d_{NO} < d_{O_2} \rightarrow \text{Độ bền } N_2 > CO > NO > O_2$					

Câu 3. (2,5 điểm) Nhiệt hóa học - Cân bằng hóa học trong pha khí

3.1. Nhiệt hóa học

Xét quá trình hoá hơi 1 mol nước lỏng ở 25°C và 1at. Cho biết nhiệt dung đẳng áp của hơi nước, của nước lỏng và nhiệt hoá hơi của nước tương ứng là: $C_P(H_2O_{\text{khí}}) = 33,47 \text{ J/K.mol}$; $C_P(H_2O_{\text{lỏng}}) = 75,31 \text{ J/K.mol}$; $\Delta H_{\text{hh}}(100^\circ\text{C}, 1\text{at}) = 40,668 \text{ KJ/mol}$.

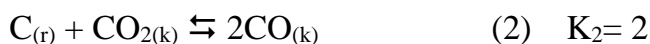
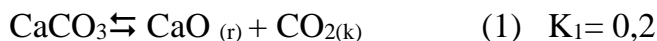
Các dữ kiện trên được chấp nhận giá trị coi như không đổi trong khoảng nhiệt độ khảo sát.

a. Tính ΔH , ΔS và ΔG của hệ trong quá trình hoá hơi trên.

b. Từ kết quả thu được hãy kết luận quá trình hoá hơi của nước trong điều kiện trên có thể diễn ra hay không? Vì sao?

3.2. Cân bằng hóa học trong pha khí

Ở 820°C hằng số cân bằng của các phản ứng:



Trong một bình chân không dung tích 22,4 lít ở 820°C, người ta cho 1 mol CaCO₃ và 1 mol C. Xác định số mol của CO và CO₂ khi hệ ở trạng thái cân bằng.

Câu 3	Hướng dẫn	Điểm
3.1	Biểu diễn quá trình qua sơ đồ: $\begin{array}{ccc} \text{H}_2\text{O} (l, 1\text{at}, 298\text{K}) & \xrightarrow{\Delta H, \Delta S, \Delta G = ?} & \text{H}_2\text{O} (k, 1\text{at}, 298\text{K}) \\ \downarrow \text{(I)} & & \uparrow \text{(III)} \\ \text{H}_2\text{O} (l, 1\text{at}, 373\text{K}) & \xrightarrow{\text{(II)}} & \text{H}_2\text{O} (k, 1\text{at}, 373\text{K}) \end{array}$ a) Với quá trình (I): $\Delta H_1 = C_P(H_2O, l) \cdot (373 - 298) = 75,31 \cdot 75 = 5648,25 \text{ J/mol}$ $\Delta S_1 = C_{P_{(H_2O l)}} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = 75,31 \cdot 2,303 \lg \frac{373}{298} = 16,91 \text{ J/K.mol}$ - Với quá trình (II):	0.25

	$\Delta H_2 = 40,668 \text{ KJ/mol}$ $\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{hh}}{T} = \frac{40668}{373} = 109,03 \text{ J/K.mol}$ <p>- Với quá trình (III): $\Delta H_3 = C_P(\text{H}_2\text{O}, k) \cdot (298 - 373) = 33,47 \cdot (-75) = -2510,25 \text{ J/mol}$</p> $\Delta S_3 = C_{P_{(\text{H}_2\text{O}, k)}} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = 33,47 \cdot 2,303 \lg \frac{298}{373} = -7,52 \text{ J/K.mol}$ <p>- Đối với cả quá trình: $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 43,806 \text{ KJ/mol}$</p> $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 118,42 \text{ J/K.mol};$ $\Delta G = 43806 - 298 \cdot 118,42 = 8516,84 \text{ (J/mol)} > 0$	<p>0,25</p> <p>0,25</p> <p>0,25</p>
	<p>b) Quá trình trên là một quá trình đẳng nhiệt, đẳng áp nên $\Delta G_{T,P}$ được sử dụng để đánh giá chiều hướng của quá trình và cân bằng của hệ.</p> <p>$\Delta G_{T,P} = 8,57 \text{ KJ/mol} > 0 \Rightarrow$ Vậy quá trình hoá hơi này là một quá trình không thuận nghịch nhưng không thể tự diễn ra.</p>	<p>0,25</p> <p>0,25</p>
3.2	<p>Gọi x là số mol CaCO_3 bị phân huỷ ; y là số mol C tham gia phản ứng</p> <p>Ta có:</p> $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO}_{(r)} + \text{CO}_{2(k)} \quad (1) \quad K_1 = 0,2$ $X \quad \quad \quad x \quad \quad \quad x$ $\text{C}_{(r)} + \text{CO}_{2(k)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(k)} \quad (2) \quad K_2 = 2$ $y \quad \quad \quad y \quad \quad \quad 2y$ <p>Số mol của hỗn hợp khí: $(x - y + 2y) \text{ mol} = x + y$</p> <p>Từ (1) $\Rightarrow K_1 = P_{\text{CO}_2} = 0,2 \text{ (atm)} = (x - y) \cdot \frac{RT}{V} = (x - y) \cdot \frac{0,082 \cdot (273 + 820)}{22,4}$</p> $x - y = \frac{0,2}{4} = 0,05 \text{ (3)} ; \quad \text{Từ (2)} \quad K_2 = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = 2$ $P_{\text{CO}} = \sqrt{2P_{\text{CO}_2}} = \sqrt{0,4} = 0,632 \text{ (atm)}$ $2y \frac{RT}{V} = \sqrt{0,4} \quad \quad \quad y = \frac{\sqrt{0,4}}{2 \cdot 4} = 0,079 \text{ (mol)}$ <p>Vậy: $n_{\text{CO}_2} = (x - y) = 0,05 \text{ (mol)} ; \quad n_{\text{CO}} = 2y = 0,158 \text{ (mol)}$</p>	<p>0,25</p> <p>0,25</p> <p>0,25</p> <p>0,25</p>

$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1 \cdot e^{-\frac{E_{a1}}{RT}}}{A_2 \cdot e^{-\frac{E_{a2}}{RT}}} = \frac{A_1}{A_2} \cdot e^{\frac{(E_{a2} - E_{a1})}{RT}} = \frac{A_1}{A_2} \cdot e^{\frac{(69,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - 45,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot 10^3}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot T}}$	0.25
$\rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1}{A_2} \cdot e^{\frac{(69,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - 45,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot 10^3}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 320 \text{ K}}}$	0.25
$\rightarrow \frac{A_1}{A_2} = 1 \cdot 10^{-4}$	0.25
<p>*Với $\frac{k_1}{k_2} = 2,00$ có:</p>	
$\rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1}{A_2} \cdot e^{\frac{(69,8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - 45,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot 10^3}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot T}}$	0.25
$\rightarrow 2,00 = 1 \cdot 10^{-4} \cdot e^{\frac{2,947 \cdot 10^3 \text{ K}}{T}} \rightarrow e^{\frac{2,947 \cdot 10^3 \text{ K}}{T}} = \frac{2,00}{1 \cdot 10^{-4}} = 2 \cdot 10^4$	
$\rightarrow T = 297,57 \text{ K}$	0.25

Câu 5. (2,5 điểm) Cân bằng acid – base và cân bằng ít tan

Hấp thụ hoàn toàn 0,010 mol khí H₂S vào nước cất, thu được 100,0 mL dung dịch **A**.

- a. Tính nồng độ cân bằng của các ion trong dung dịch **A**.
- b. Trộn 10,0 mL dung dịch **A** với 10,0 mL dung dịch FeCl₂ 0,02 M, thu được 20,0 mL dung dịch **B**. Có kết tủa xuất hiện từ dung dịch **B** hay không?
- c. Tính giá trị pH của dung dịch **B** để có thể tách được ion Fe²⁺ hoàn toàn ra khỏi dung dịch dưới dạng kết tủa, biết rằng ion Fe²⁺ được coi là tách hoàn toàn ra khỏi dung dịch khi nồng độ còn lại của sắt (II) trong dung dịch là 10⁻⁶ M.
- d. Để điều chỉnh pH của dung dịch **B** đến khi kết tủa hoàn toàn ion Fe²⁺ (nồng độ còn lại của sắt (II) trong dung dịch là 10⁻⁶ M) ta có thể dùng dung dịch đệm axetat. Tiến hành như sau, đầu tiên cho CH₃COOH đặc vào 20,0 mL dung dịch **B** đến nồng độ 0,10 M; sau đó cho từ từ CH₃COONa vào dung dịch thu được đến khi hết tủa hoàn toàn Fe²⁺ thì hết *m* (gam). Tính giá trị của *m*. Coi thể tích dung dịch không đổi sau khi cho thêm đệm axetat.

Cho biết: pK_S(FeS) = 17,2; pK_{a1}(H₂S) = 7,02; pK_{a2}(H₂S) = 12,90;

pK_a(CH₃COOH) = 4,75; *β(FeOH⁺) = 10^{-5,92}; M(CH₃COONa) = 82.

Câu 5	Hướng dẫn	Điểm
a.	Nồng độ của H ₂ S trong dung dịch A : C = 0,10 M. Do K _{a1} (H ₂ S) >> K _{a2} (H ₂ S) và C.K _{a1} (H ₂ S) >> K _w , do vậy có thể bỏ qua cân bằng phân li nấc 2 của H ₂ S và cân bằng phân li của H ₂ O. Cân bằng chính quyết định pH trong dung dịch là:	0.25

	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^- \quad K_{a1} = 10^{-7,02}$ $[\text{H}_2\text{S}] = (0,1 - x) \quad [\text{H}^+] = x \quad [\text{HS}^-] = x$ $\Rightarrow [\text{H}^+] = [\text{HS}^-] = x = 10^{-4,01}; \quad [\text{S}^{2-}] = 10^{-12,9} \text{ M.}$	0.25
b.	<p>Sau khi trộn: $C(\text{Fe}^{2+}) = 0,01 \text{ M}; C(\text{H}_2\text{S}) = 0,05 \text{ M.}$ Nhận xét: Do $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) \gg K_{a2}(\text{H}_2\text{S}); C \cdot K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) \approx C \cdot \beta(\text{FeOH}^+) \gg K_w$, do vậy có thể bỏ qua cân bằng phân li nấc 2 của H_2S và cân bằng phân li của H_2O. Các cân bằng chính quyết định pH trong dung dịch là:</p> $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^- \quad K_{a1} = 10^{-7,02}$ $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{FeOH}^+ \quad \beta = 10^{-5,92}$ $[\text{H}^+] = [\text{HS}^-] + [\text{FeOH}^+]$ $\rightarrow [\text{H}^+] = C(\text{H}_2\text{S}) \cdot \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+] + K_{a1}} + C([\text{Fe}^{2+}]) \cdot \frac{\beta}{[\text{H}^+] + \beta}$ <p>Thay $K_{a1} = 10^{-7,02}$, $\beta = 10^{-5,92}$ vào phương trình trên \rightarrow $[\text{H}^+] = 1,26 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ $\rightarrow [\text{Fe}^{2+}] = C([\text{Fe}^{2+}]) \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + \beta} = 9,905 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$ $\rightarrow [\text{S}^{2-}] = C(\text{H}_2\text{S}) \cdot \frac{K_{a1} K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_{a1} + K_{a1} K_{a2}} = 3,78 \cdot 10^{-14} \text{ M};$ $\rightarrow [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = 9,905 \cdot 10^{-3} \cdot 3,78 \cdot 10^{-14} = 10^{-16,426} > K_s(\text{FeS})$ \rightarrow Có kết tủa FeS xuất hiện.</p>	0.25
c.	<p>Tại thời điểm kết tủa hoàn toàn Fe^{2+} thì $[\text{Fe}^{2+}] + [\text{FeOH}^+] = 10^{-6} \text{ M}$ $[\text{Fe}^{2+}] \left(1 + \frac{\beta}{h}\right) = 10^{-6} \text{ M} \rightarrow [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-6} \cdot \frac{h}{h + \beta} = 10^{-6} \cdot \frac{h}{h + 10^{-5,92}}$</p> <p>Mặt khác:</p> $[\text{S}^{2-}] = (0,05 - 0,01) \cdot \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{h^2 + K_{a1} \cdot h + K_{a1} \cdot K_{a2}} = 0,04 \cdot \frac{10^{-19,92}}{h^2 + 10^{-7,02} \cdot h + 10^{-19,92}}$ $[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{S}^{2-}] = K_s = 10^{-17,2}.$ $\Rightarrow 0,04 \cdot \frac{10^{-19,92}}{h^2 + 10^{-7,02} \cdot h + 10^{-19,92}} \cdot 10^{-6} \cdot \frac{h}{h + 10^{-5,92}} = 10^{-17,2}$ $\rightarrow h = 10^{-5,09} \rightarrow \text{pH} = 5,09.$	0.25
d.	<p>Phản ứng tạo kết tủa:</p> $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{FeS}$ <p>Trước pư 0,01 0,05 Sau pư - 0,04 0,02</p> <p>Gọi C là nồng độ CH_3COONa thêm vào dung dịch để đến $\text{pH} = 5,09$.</p>	0.5

$[H^+] = 0,02 + [HS^-] - ([CH_3COOH] - 0,10)$ $\Rightarrow 10^{-5,09} = 0,02 + 0,04 \frac{10^{-7,02}}{10^{-5,09} + 10^{-7,02}} - \left[(C + 0,1) \frac{10^{-5,09}}{10^{-5,09} + 10^{-4,76}} - 0,10 \right]$ $\Rightarrow C = 0,278 \text{ M.}$ $\Rightarrow m(CH_3COONa) = 0,456 \text{ gam.}$	0.25 0.25
---	--

Câu 6. (2,5 điểm) Phản ứng oxi hóa khử. Pin điện (không liên quan phức chất).

Dung dịch X thu được sau khi trộn 100 ml dung dịch $KMnO_4$ 0,04M, 50 ml H_2SO_4 2M, 50 ml dung dịch $FeBr_2$ 0,2M

6.1. Tính thành phần cân bằng của hệ.

6.2. Tính thế của điện cực Pt nhúng vào dung dịch X.

6.3. Thiết lập sơ đồ pin, tính sức điện động của pin được ghép bởi điện cực Pt nhúng vào dung dịch X và điện cực calomen bão hòa. Viết phản ứng xảy ra khi pin hoạt động.

Cho biết:

$$E^0 Fe^{3+} / Fe^{2+} = 0,771V; E^0 MnO_4^- / Mn^{2+} = 1,51V; E_{cal} = 0,244V; E_{Br_2} / 2Br^- = 1,085V ;$$

$$K_a(HSO_4^-) = 10^{-2}$$

Câu 6	Hướng dẫn	Điểm
6.1 (1,0đ)	Nồng độ ban đầu các chất sau khi trộn :	0,25
	$C_{KMnO_4} = 0,02M$	
	$C_{FeBr_2} = 0,05M$	
	$C_{H_2SO_4} = 0,5M$	
	$H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$ $0,5 \quad 0,5 \quad 0,5$ $KMnO_4 \rightarrow K^+ + MnO_4^-$ $0,02 \quad 0,02 \quad 0,02$ $FeBr_2 \rightarrow Fe^{2+} + Br^-$ $0,05 \quad 0,05 \quad 0,05$	
Do $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} < E^0_{Br_2/2Br^-} < E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}}$ nên các phản ứng xảy ra theo thứ tự		
	$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O \quad K = 10^{62,5}$	
Bđ	0,05 0,02 0,5	0,25
Sau	- 0,01 0,42 0,05 0,01	
	$2MnO_4^- + 10Br^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5Br_2 + 8H_2O \quad K' = 10^{71,8}$	
Bđ	0,01 0,1 0,42 0,01	0,25
Sau	- 0,05 0,34 0,02 0,025	
TPGH của hệ:	$Fe^{3+}: 0,05M$ $Mn^{2+}: 0,01M$ $K^+ : 0,02M$ $H^+: 0,34M$ $Br_2: 0,025M$	

	<p style="text-align: center;">HSO₄⁻: 0,5M Br⁻ : 0,05M</p> <p>Xét cân bằng:</p> $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \quad K_a = 10^{-2}$ <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td style="padding-right: 20px;">C</td> <td style="padding-right: 20px;">0,5</td> <td style="padding-right: 20px;">0,34</td> <td></td> </tr> <tr> <td>[]</td> <td>0,5 - x</td> <td>0,34 + x</td> <td>x</td> </tr> </table> $K_a = \frac{x(0,34 + x)}{0,5 - x} = 10^{-2} \Rightarrow x = 0,0137$ <p>Vậy TPCB của hệ: Fe³⁺: 0,05M Mn²⁺: 0,01M K⁺ : 0,02M</p> <p style="padding-left: 100px;">H⁺ : 0,3537M Br₂ : 0,025M SO₄²⁻ : 0,0137 M</p> <p style="padding-left: 100px;">HSO₄⁻: 0,4863M Br⁻ : 0,05M</p>	C	0,5	0,34		[]	0,5 - x	0,34 + x	x	0,25
C	0,5	0,34								
[]	0,5 - x	0,34 + x	x							
6.2 (0,5đ)	<p>Thế của điện cực Pt nhúng vào dd X được tính theo cặp Br₂/Br⁻</p> $\text{Br}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Br}^-$ $E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} = E^0_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}^-]^2}$ $= 1,085 + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{0,025}{(0,05)^2} = 1,115 \text{ V}$	0,25								
6.3 (1,0đ)	<p>Vì thế của điện cực Pt nhúng vào dung dịch X = 1,115V > E_{cal} = 0,244V nên:</p> <ul style="list-style-type: none"> + điện cực Pt là điện cực dương + điện cực Calomen là cực âm <p>Sơ đồ pin:</p> $(-) \text{Hg} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{dd KCl} \text{dd X} \text{Pt} (+)$ <p>Phản ứng xảy ra khi pin hoạt động:</p> <p>Tại cực (-) : 2Hg + 2Cl⁻ → Hg₂Cl₂ + 2e</p> <p>Tại cực (+) <u>Br₂ + 2e → 2Br⁻</u></p> <p style="padding-left: 100px;">2Hg + 2Cl⁻ + Br₂ → Hg₂Cl₂ + 2Br⁻</p> <p>Sức điện động của pin:</p> $E_{\text{pin}} = E_{\text{Pt}} - E_{\text{cal}} = 1,115 - 0,244 = 0,871 \text{ V}$	0,25								

Câu 7. (2,5 điểm) Halogen. Oxygen-Sulfur.

7.1. Cho dòng khí chlorine đi chậm qua thủy ngân(II) oxit thu được khí màu vàng nâu A1. Hấp thụ A1 vào dung dịch KOH ở nhiệt độ thấp được dung dịch chứa muối A2. Đun nóng dung dịch này được dung dịch chứa muối A3. Khi nhỏ giọt H₂SO₄ đặc vào A3 rắn được khí màu vàng A4. Chiếu sáng A4 bằng tia tử ngoại tạo ra chất lỏng A5 màu lục. A5 tác dụng với KCl cho muối A6 và khí màu vàng lục. Phản ứng của A4 với lượng dư ozon tạo ra chất

lỏng A7 màu đỏ thẫm, dẫn điện. A7 tác dụng với dung dịch KOH tạo ra hỗn hợp muối A3 và A6, trong khi phản ứng tương tự của A4 tạo ra hỗn hợp muối A3 và A8.

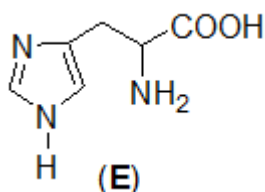
Xác định các hợp chất A1 – A8 và viết phương trình hóa học cho các phản ứng.

7.2. Để xác định hàm lượng khí độc H₂S trong không khí người ta làm thí nghiệm như sau : Lấy 50 lít không khí(D = 1,29 g/lít) nhiễm khí H₂S cho đi qua thiết bị phân tích có chứa dung dịch CdSO₄ dư. Sau đó axit hóa toàn bộ hỗn hợp thu được và cho tất cả lượng H₂S sinh ra hấp thụ hết vào ống đựng 10 ml dung dịch I₂ 0,015 M. Lượng I₂ dư tác dụng vừa đủ với 12,5 ml dung dịch Na₂S₂O₃ 0,008 M. Viết các phương trình hóa học xảy ra trong quá trình thí nghiệm và tính hàm lượng H₂S trong không khí theo ppm (số microgam chất trong 1 gam mẫu).

Câu 7	Hướng dẫn	Điểm
7.1 (1,5đ)	<p>A1: Cl₂O; A2: KClO; A3: KClO₃; A4: ClO₂; A5: Cl₂O₄; A6: KClO₄; A7: Cl₂O₆, A8: KClO₂.</p> $2Cl_2 + HgO \rightarrow HgCl_2 + Cl_2O$ $Cl_2O + 2KOH \rightarrow 2KClO + H_2O \text{ (Cl}_2\text{O tương ứng với HClO)}$ $3KClO \rightarrow 2KCl + KClO_3$ $KClO_3 + H_2SO_{4(d)} \rightarrow K_2SO_4 + ClO_2 + H_2O + HClO_4$ $2ClO_2 \xrightarrow{as} Cl_2O_4$ <p>ClO₂ + O₃ → chất lỏng màu đỏ, dẫn điện</p> $2ClO_2 + 3/2O_3 \rightarrow Cl_2O_6$ $Cl_2O_6 + 2KOH \rightarrow KClO_3 + KClO_4 \text{ (A6)}$ $Cl_2O_4 + KCl \rightarrow KClO_4 + Cl_2$ $2ClO_2 + 2KOH \rightarrow KClO_3 + KClO_2 + H_2O$	<p>0,25</p> <p>0,125 ×10</p>
7.2 (1,0đ)	$H_2S + Cd^{2+} \rightarrow CdS + 2H^+ \quad (1)$ $CdS + 2H^+ \rightarrow Cd^{2+} + H_2S \quad (2)$ $H_2S + I_2 \rightarrow S + 2I^- + 2H^+ \quad (3)$ $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + 2S_4O_6^{2-} \quad (4)$ <p>n_{I₂} = 0,01 x 0,015 = 1,5x 10⁻⁴ mol n_{S₂O₃²⁻} = 0,0125 x 0,008 = 10⁻⁴ mol</p> <p>Từ (1) → (4) ⇒ n_{H₂S} = n_{I₂}(3) = 1,5x10⁻⁴ - 10⁻⁴/2 = 10⁻⁴ mol</p> <p>Khối lượng không khí : m = 1,29 x 50 = 64,5 gam.</p> <p>Hàm lượng H₂S trong không khí là: (10⁻⁴ x 34x 10⁶): 64,5 = 52,7 ppm</p>	<p>0,25</p> <p>0,25</p> <p>0,25</p> <p>0,25</p>

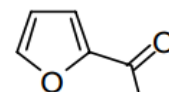
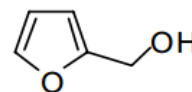
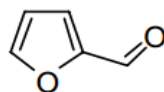
Câu 8. (2,5 điểm) Đại cương hữu cơ(Quan hệ giữa cấu trúc và tính chất)

8.1. Cho cấu tạo của hợp chất hữu cơ E



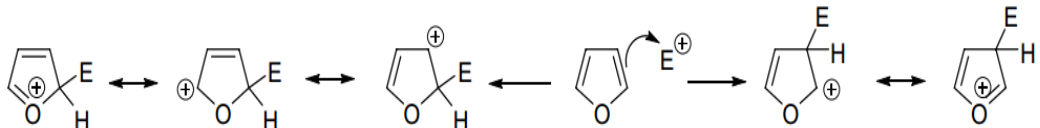
- a. Hãy chỉ rõ trạng thái lai hóa của từng nguyên tử N ở cấu tạo của **E**
- b. Proton hóa tối đa **E** thu được **F**. Hãy gán các giá trị Pk_a (ở 25 °C): 1,8; 6,0; 9,2 vào từng trung tâm axit trong công thức của **F**. Giải thích.

8.2. Cho dãy hợp chất sau:



- a. So sánh khả năng phản ứng thế electrophin của A với benzen và cho biết vị trí phản ứng ưu tiên ở A. Giải thích.
- b. So sánh nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi của dãy hợp chất trên. Giải thích.

Câu 8	Hướng dẫn	Điểm
8.1	<p>a.</p> <p>(E)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Nguyên tử N nhóm NH ở trạng thái lai hóa sp^2, cặp e chưa chia ở orbital p xen phủ với 5 orbital p khác tạo thành hệ thơm được lợi về mặt năng lượng nhưng “mất” tính bazơ. - Nguyên tử N thứ hai ở trạng thái lai hóa sp^2, cặp e chưa chia ở orbital sp^2 không tham gia vào hệ thơm nên còn tính bazơ. - Nguyên tử N nhóm NH_2 ở trạng thái lai hóa sp^3. 	0,25
	<p>b.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Nhóm NH_3^+ là axit liên hợp của nhóm H_2Nsp^3, nhóm NH^+ là axit liên hợp của nhóm Nsp^2. - Bazơ càng mạnh thì axit liên hợp càng yếu, vì thế giá trị 9,2 là thuộc nhóm NH_3^+ còn giá trị 6,0 thì thuộc nhóm NH^+. 	0,25
8.2	<p>a.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Mật độ e π ở mỗi vị trí của A (6e/5 vị trí) lớn hơn ở mỗi vị trí trong vòng benzen (6e/6 vị trí) nên A dễ tham gia phản ứng thế electrophin hơn benzen. - Sự tạo thành phức σ ở vị trí 2 (ở giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng) 	0,25

	<p>bền hơn ở vị trí 3 do điện tích dương</p> 	
	<p>b. * Nhiệt độ nóng chảy: G > E > D > A > B > C * Nhiệt độ sôi: G > E > D > B > C > A</p>	<p>0,25 0,25</p>
	<p>* Giải thích:</p> <ul style="list-style-type: none"> - G, E và D có phân tử khối lớn hơn và có nhiều nhóm phân cực hơn so với A, B, C; - G tạo liên kết hydro liên phân tử mạnh hơn E nên t_{nc}^0 và t_s^0 đều biến đổi theo thứ tự: G > E > D > A, B, C. - Ở trạng thái rắn, lực Van deVan ($F_v \sim p.p'/r^n$ với $n \geq 4$) phụ thuộc chủ yếu vào khoảng cách giữa các phân tử (r). Vì $r_A < r_B < r_C$ nên t_{nc}^0 theo giảm theo thứ tự A > B > C. - Ở trạng thái sôi, lực Van deVan phụ thuộc chủ yếu vào điện tích p và p' của lưỡng cực (vì khi đó khoảng cách giữa các phân tử quá lớn). <p>Vì $\mu_B > \mu_C > \mu_A$ nên t_s^0 giảm theo thứ tự B > C > A.</p>	<p>0,25 0,25 0,25 0,25</p>

(Thí sinh có thể làm theo cách khác nhưng đúng bản chất hóa học vẫn cho điểm tối đa)

----- HẾT -----