|  |  |
| --- | --- |
| **SỞ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO****QUẢNG NGÃI****TRƯỜNG THPT CHUYÊN****LÊ KHIẾT****ĐỀ THI ĐỀ XUẤT** | **ĐỀ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI****VÙNG DUYÊN HẢI VÀ ĐỒNG BẰNG BẮC BỘ LẦN THỨ XIV - NĂM 2023*****Môn: Hóa học 10***Thời gian: 180 phút |

***Câu 1: Cấu tạo nguyên tử, phản ứng hạt nhân, định luật tuần hoàn (2,5 điểm)***

**1.1.** Phổ phát xạ của nguyên tử hydrogen cho thấy các vạch quang phổ ở 82259, 97492, 102824, 105292, 106632, và 107440 cm-1, tương ứng với các bước chuyển về trạng thái năng lượng thấp hơn từ trạng thái năng lượng cao hơn liền kề với n = 2, 3,… Xác định năng lượng ion hóa của nguyên tử hydrogen.

**1.2. a)** Xác định biểu thức tính giá trị n của một hạt khối lượng m trong hộp thế một chiều có chiều dài L sao cho sự chênh lệch giữa các mức năng lượng gần nhau bằng với năng lượng trung bình của chuyển động nhiệt $(\frac{1}{2}kT).$ Tính giá trị của n trong trường hợp nguyên tử helium trong 1 hộp thế dài 1 cm ở 298 K.

**b)** Xét 1 hạt trong 1 hộp lập phương. Xác định độ suy biến của mức có năng lượng gấp 3 lần năng lượng của mức thấp nhất.

***Câu 2: Cấu tạo phân tử, tinh thể (2,5 điểm)***

**2.1.** Xét hệ liên hợp polyene thẳng với mỗi một carbon trong số N nguyên tử carbon đóng góp một electron trong orbital 2p, các mức năng lượng $E\_{k}$ của các orbital phân tử π được tính theo biểu thức sau:

$$E\_{k}=α+2βcos\frac{kπ}{N+1} k=1,2,…,N$$

 Sử dụng biểu thức trên để ước tính giá trị thực nghiệm hợp lý của hằng số tích phân cộng hưởng $β $cho dãy đồng đẳng sau: ethene, butadiene, hexatriene và octatetraene, cho rằng sự hấp thụ tia cực tím kích thích electron π trong phân tử chuyển dịch từ HOMO lên LUMO lần lượt ứng với các tần số sóng: 61500, 46080, 39750 và 32900 cm-1.

**2.2.** Tính năng lượng mạng lưới tinh thể CaO bằng các dữ kiện sau:

|  |  |
| --- | --- |
|  | $∆H/(kJ mol^{-1}$) |
| Nhiệt thăng hoa của Ca(s) | +178 |
| Năng lượng ion hóa Ca(g) thành Ca2+(g) | +1735 |
| Năng lượng phân li liên kết của O2(g) | +498 |
| Ái lực electron của O(g) | -141 |
| Ái lực electron của O-(g) | +844 |
| Nhiệt tạo thành của tinh thể CaO(s) | -635 |

***Câu 3: Nhiệt hóa học, cân bằng hoá học trong pha khí (2,5 điểm)***

Ethanoic acid (acetic acid) được hóa hơi trong một bình có thể tích 21,45 cm3 ở nhiệt độ 437 K và áp suất bên ngoài là p =101,9 kPa, sau đó bình được hàn kín lại. Khối lượng của acid có mặt trong bình là 0,0519 g. Thí nghiệm được lặp lại cũng ở bình đó nhưng tại 471K, và sau đó trong bình chứa 0,038 g acid. Tính hằng số cân bằng cho quá trình đime hóa của acetic acid ở thể khí và ∆rHo của phản ứng đime hóa. Cho M(CH3COOH) = 60,0516 g.mol-1, R = 8,3145 J.K-1.mol-1; áp suất tiêu chuẩn Po = 100 kPa.

***Câu 4: Động hoá học, không có cơ chế (2,5 điểm)***

Trong một *phản ứng đồng hồ*, một sự thay đổi màu rõ rệt xảy ra ở một thời điểm được xác định bởi nồng độ và nhiệt độ. Xét phản ứng đồng hồ iodine, với phản ứng tổng quát như sau:

$$2I\_{\left(aq\right)}^{-}+S\_{2}O\_{8\left(aq\right)}^{2-}⟶I\_{2\left(aq\right)}+2SO\_{4\left(aq\right)}^{2-}$$

I2 sau khi được tạo thành sẽ phản ứng ngay với 1 lượng $S\_{2}O\_{3}^{2-}$ :

$$I\_{2\left(aq\right)}+2S\_{2}O\_{3\left(aq\right)}^{2-}⟶2I\_{\left(aq\right)}^{-}+S\_{4}O\_{6\left(aq\right)}^{2-}$$

Khi $S\_{2}O\_{3}^{2-}$ đã hết, lượng I2 dư tạo thành sản phẩm màu xanh đen với tinh bột trong dung dịch:

 $I\_{2}+tinh bột ⟶tinh bột⋅I\_{2} (xanh đen)$

Tốc độ phản ứng cũng bị ảnh hưởng bởi tổng nồng độ của các ion, nên KCl và (NH4)2SO4 được thêm vào để tổng nồng độ không đổi. Sử dụng dữ liệu sau, ở 23°C, để xác định:

1. Tốc độ trung bình của mỗi thí nghiệm.
2. Bậc riêng phần của các chất phản ứng.
3. Hằng số tốc độ.
4. Biểu thức tốc độ cho phản ứng tổng quát.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | Thí nghiệm 1 | Thí nghiệm 2 | Thí nghiệm 3 |
| 0,200 M KI (mL) | 10,0 | 20,0 | 20,0 |
| 0,100 M Na2S2O8 (mL) | 20,0 | 20,0 | 10,0 |
| 0,0050 M Na2S2O3 (mL) | 10,0 | 10,0 | 10,0 |
| 0,200 M KCl (mL)  | 10,0 | 0,0 | 0,0 |
| 0,100 M (NH4)2SO4 (mL) | 0,0 | 0,0 | 10,0 |
| Thời gian chuyển màu (s) | 29,0 | 14,5 | 14,5 |

***Câu 5: Cân bằng acid-base và hợp chất ít tan (2,5 điểm)***

 Một bài tập hóa phân tích có đầu bài được cho như sau:

“Trộn 15,00 mL dung dịch HCl nồng độ *C* (mol.L-1 ) với 5 mL dung dịch Na2C2O4 0,100 M, thu được dung dịch **X** có pH= 1,25. Tính nồng độ *C* ( mol.L-1)”. Để tính nồng độ *C* ( mol.L-1) đó, một học sinh lập luận như sau: “Vì pH = pKa1 = 1,25, suy ra [H2C2O4] = [HC2O4-] >> [C2O42-], nên hệ thu được là hệ đệm. Như vậy, lượng acid cho vào trung hòa hết nấc 1 và trung hòa hết nửa nấc 2 của C2O42-, tức là trung hòa hết 1,5 nấc của C2O42-. Do đó, *C* = $\frac{1,5.0,100.5,00}{15,00}$ = 0,050 (mol.L-1)”

 **a)** Bằng các lập luận và tính toán, chô biết học sinh đó giải đúng hay sai.

 **b)** Tính nồng độ *C* (mol.L-1 ) của dung dịch HCl đã cho.

*Nếu thí sinh không tính đúng được ý* ***b****, giả sử dung dịch* ***X*** *chỉ chứa H2C2O4 0,016M để tính tiếp.*

 **c)** Trộn 5,00 mL dung dịch **X**với 5,00 mL dung dịch gồm Ca2+ 0,01M và Sr2+ 0,01M. Khi hệ đạt tới trạng thái cân bằng, cho biết có những kết tủa nào thoát ra. Giả thiết không có sự cộng kết.
*Cho biết: pKa1* (H2C2O4) = 1,25;  *pKa2* (H2C2O4) = 4,27; pKS (CaC2O4) = 8,75; pKS (SrC2O4)=6,40; pKa1 (H2S) = 7,02; pKa2 (H2S) = 12,90; pKa(NH4+) = 9,24; pKw (H2O) = 14.

***Câu 6: Phản ứng oxi hoá khử, pin điện (2,5 điểm)***

Một cân bằng sinh học quan trọng giữa ion cacbonat và ion hydrocacbonat trong nước tự nhiên.

**a)** Cho năng lượng Gibbs chuẩn của sự hình thành CO32-(aq) và HCO3-(aq) lần lượt là -527,81 kJ/mol và -586,77 kJ/mol. Thế điện cực chuẩn của cặp HCO3-/CO32-, H2 là gì?

**b)** Tính thế điện cực chuẩn của một pin trong đó phản ứng của pin là:

Na2CO3(aq) + H2O(l) → NaHCO3(aq) + NaOH(aq)

**c)** Viết phương trình Nernst cho pin.

**d)** Dự đoán và tính sự thay đổi thế điện cực của pin khi pH được thay đổi đến 7,0 ở 298K.

***Câu 7: Halogen, oxygen – sulfur (2,5 điểm)***

Một trong các hợp chất được sử dụng phổ biến trong quá trình quá trình khử trùng bằng chlorine của hồ bơi là sodium hypochlorite, NaClO.

**a)** Xác định trạng thái oxi hóa của chlorine trong sodium hypochlorite, NaClO.

Sau khi hòa tan, một trạng thái cân bằng được thiết lập giữa ClO- và acid liên hợp của nó

**b)** Hãy viết phương trình cho trạng thái cân bằng này.

Trạng thái cân bằng này phụ thuộc rất nhiều vào pH và dưới điều kiện có acid thì chlorine được tạo thành.

**c)** Hãy viết phương trình cho sự tạo thành của khí chlorine từ hypochlorite và HCl.

Các nhà tổ chức giải bơi lội cuối cùng đã giải thích về màu xanh trong hồ là do sự phát triển của tảo sau khi vô tính bổ sung them một lượng hydrogen peroxide, điều này triệt tiêu hypochlorie và tạo ra các ion chloride.

**d)** Hãy viết phương trình cho phản ứng giữa hydrogen peroxide và hypochlorite.

Các hypochlorite cũng có xu hướng phản ứng với ammonia và hợp chất giống ammonia để tạo ra các hợp chất chứa nitrogen và chlorine. Hợp chất như vậy là nitrogen trichloride, chất có thể gây ra kích ứng ở mắt và mùi đặc biệt của hồ bơi.

**e)** (i) Hãy viết phương trình cho sự tạo thành của nitrogen trichloride.

 (ii) Vẽ cấu trúc của nitrogen trichloride, cho biết hình dạng của nó, và nêu gần đúng góc liên kết

 Cl-N-Cl.

Tuỳ thuộc vào tỉ lệ phản ứng, một sản phẩm khác của phản ứng giữa ammonia và hypochlorite là hydrazine, H2N-NH2, và ion chloride

**f)** Hãy viết phương trình cho phản ứng này.

Đồng(II) sulfate thỉnh thoảng bổ sung vào hồ bơi và điều này được đề xuất là nguyên nhân của màu xanh lá cây. Ion đồng(II) cũng được cho là nguyên nhân gây ra màu xanh lục cho mái tóc bị phai màu của vận động viên bơi lội người Mỹ Ryan Lochte. Ion đồng (II) kết tủa trên tóc bởi vì pH cao của một số dầu gội.

**g)** Hãy đề xuất một công thức cho kết tủa xanh trên tóc của Ryan Lochte làm cho nó chuyển sang màu xanh.

***Câu 8: Đại cương hữu cơ: quan hệ giữa cấu trúc và tính chất (2,5 điểm)***

**8.1.** Đối với decalin có hai cách sắp xếp khác nhau trong không gian là *cis*-decalin và *trans*-decalin như sau:



 decalin *trans*-decalin *cis*-decalin

**a)** Vẽ cấu dạng ghế của *cis*-decalin và *trans*-decalin.

**b)** Đồng phân trans thì bền hơn, giải thích.

**8.2.** Giải thích các kết quả thực nghiệm sau:

**a)** Calicene là một hydrocarbon nhưng có moment lưỡng cực lớn tới 5,6 D.



**b)** Moment lưỡng cực của furan và pyrole có hướng ngược nhau.



*------------------***Hết***------------------*

*GV biên soạn:* **Trương Duy Hướng** – THPT chuyên Lê Khiết – Tỉnh Quảng Ngãi

*Số điện thoại:* 0944943788

|  |  |
| --- | --- |
| **SỞ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO****QUẢNG NGÃI****TRƯỜNG THPT CHUYÊN****LÊ KHIẾT****ĐÁP ÁN****ĐỀ THI ĐỀ XUẤT** | **ĐỀ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI****VÙNG DUYÊN HẢI VÀ ĐỒNG BẰNG BẮC BỘ LẦN THỨ XIV - NĂM 2023*****Môn: Hóa học 10***Thời gian: 180 phút |

***Câu 1: Cấu tạo nguyên tử, phản ứng hạt nhân, định luật tuần hoàn (2,5 điểm)***

**1.1.** Phổ phát xạ của nguyên tử hydrogen cho thấy các vạch quang phổ ở 82259, 97492, 102824, 105292, 106632, và 107440 cm-1, tương ứng với các bước chuyển về trạng thái năng lượng thấp hơn từ trạng thái năng lượng cao hơn liền kề với n = 2, 3,… Xác định năng lượng ion hóa của nguyên tử hydrogen.

**1.2. a)** Xác định biểu thức tính giá trị n của một hạt khối lượng m trong hộp thế một chiều có chiều dài L sao cho sự chênh lệch giữa các mức năng lượng gần nhau bằng với năng lượng trung bình của chuyển động nhiệt $(\frac{1}{2}kT).$ Tính giá trị của n trong trường hợp nguyên tử helium trong 1 hộp thế dài 1 cm ở 298 K.

**b)** Xét 1 hạt trong 1 hộp lập phương. Xác định độ suy biến của mức có năng lượng gấp 3 lần năng lượng của mức thấp nhất.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu**  | **Nội dung** | **Điểm** |
| **1.1** | Đồ thị thể hiện sự tương quan giữa số sóng và 1/n2:Từ phương trình hồi quy tuyến tính, ta thấy đồ thị cắt trục tung tại điểm có số sóng là 109 679 cm-1, hay I/hc = 109 679 cm-1, do đó năng lượng ion hóa là  I = hc×(109 679cm-1) = (6.626 08×10-34 Js) ×(2.997 945×1010 cm s-1) ×(109 679cm-1) = 2.1787×10-18 J | 1,0 |
| **1.2.a** | Các mức năng lượng của 1 hạt trong hộp thế một chiều có chiều dài L được tính theo biểu thức $E\_{n}$ = h2n2/8mL2. Do đó sự chênh lệch năng lượng giữa các mức gần kề nhau (n và n+1) là: $ΔE\left(n\right)$ = En+1 -En = $\frac{h^{2}(n+1)^{2}}{8mL^{2}}- \frac{h^{2}n^{2}}{8mL^{2}}$ = $\frac{h^{2}}{8mL^{2}}\left(\left(n+1\right)^{2}-n^{2}\right)$ = $\frac{h^{2}}{8mL^{2}}\left(n^{2}+2n+1-n^{2}\right)$ = $\frac{h^{2}}{8mL^{2}}\left(2n+1\right)$Để $ΔE\left(n\right)$ bằng nhiệt năng trung bình thì h2(2n+1)/8mL2 *=* kT/2*,* do đó (2n+1) = 4mkTL2/h2. Suy ra: $$n=\frac{2mkTL^{2}}{h^{2}}-\frac{1}{2}$$Với 1 nguyên tử helium, khối lượng 4.00 u trong 1 hộp dài 1 cm: n = [2(4.00 × 1.6605 × 10-27 kg) × (1.3806 × 10-23 J K-1) × (298 K) × $\frac{\left(1 × 10^{-2}m\right)^{2}}{\left(6,6261×10^{-34}Js\right)^{2}}]-\frac{1}{2}$ = 1.24 × 1016 | 1,0 |
| **1.2.b** | Biểu thức năng lượng của hạt trong hộp lập phương:$$E\_{n\_{1},n\_{2},n\_{3}}=\frac{h^{2}}{8mL^{2}}\left(n\_{1}^{2}+n\_{2}^{2}+n\_{3}^{2}\right)$$Với n1, n2, n3 là các số nguyên không nhỏ hơn 1. Do đó, trạng thái năng lượng thấp nhất có n1 = n2 = n3 = 1, và năng lượng:$$E\_{\left(1,1,1\right)}=\frac{h^{2}}{8mL^{2}}\left(1^{2}+1^{2}+1^{2}\right)=\frac{3h^{2}}{8mL^{2}}$$Suy ra năng lượng của mức có năng lượng cao gấp 3 lần mức thấp nhất là 9h2/8mL2, hay: $n\_{1}^{2}+n\_{2}^{2}+n\_{3}^{2}=9$. Có 3 mức với năng lượng này, (n1, n2, n3) = (1, 2, 2), (2, 1, 2) và (2, 2, 1) nên độ suy biến là 3.  | 0,5 |

***Câu 2: Cấu tạo phân tử, tinh thể (2,5 điểm)***

**2.1.** Xét hệ liên hợp polyene thẳng với mỗi một carbon trong số N nguyên tử carbon đóng góp một electron trong orbital 2p, các mức năng lượng $E\_{k}$ của các orbital phân tử π được tính theo biểu thức sau:

$$E\_{k}=α+2βcos\frac{kπ}{N+1} k=1,2,…,N$$

Sử dụng biểu thức trên để ước tính giá trị thực nghiệm hợp lý của hằng số tích phân cộng hưởng $β $cho dãy đồng đẳng sau: ethene, butadiene, hexatriene và octatetraene, cho rằng sự hấp thụ tia cực tím kích thích electron π trong phân tử chuyển dịch từ HOMO lên LUMO lần lượt ứng với các tần số sóng: 61500, 46080, 39750 và 32900 cm-1.

**2.2.** Tính năng lượng mạng lưới tinh thể CaO bằng các dữ kiện sau:

|  |  |
| --- | --- |
|  | $∆H/(kJ mol^{-1}$) |
| Nhiệt thăng hoa của Ca(s) | +178 |
| Năng lượng ion hóa Ca(g) thành Ca2+(g) | +1735 |
| Năng lượng phân li liên kết của O2(g) | +498 |
| Ái lực electron của O(g) | -141 |
| Ái lực electron của O-(g) | +844 |
| Nhiệt tạo thành của tinh thể CaO(s) | -635 |

**Hướng dẫn chấm**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu**  | **Nội dung** | **Điểm** |
| **2.1.** | Các hệ liên hợp polyene thẳng không tồn tại các mức năng lượng suy biến, nên mỗi giá trị của k ứng với một MO bị chiếm tối đa bởi 2 electron. Đối với ethene, có 2 electron pi, HOMO ứng với k = 1, và LUMO ứng với k = 2. Độ chênh lệch năng lượng HOMO-LUMO là:$$∆E=hυ=\left(α+2βcos\frac{2π}{3}\right)-\left(α+2βcos\frac{π}{3}\right)=\left(α-β\right)-\left( α+β\right)=-2β$$Với $υ$ = 61500 cm-1, ta được $β= -3,07. 10^{4}$ cm-1.Đối với butadiene, có 4 electron pi, HOMO ứng với k = 2, và LUMO ứng với k = 3. Độ chênh lệch năng lượng HOMO-LUMO là:$$∆E=hυ=\left(α+2βcos\frac{3π}{5}\right)-\left(α+2βcos\frac{2π}{5}\right)=-1,23β$$Với $υ$ = 46080 cm-1, ta được $β= -3,72. 10^{4}$ cm-1.Đối với hexatriene, có 6 electron pi, HOMO ứng với k = 3, và LUMO ứng với k = 4. Độ chênh lệch năng lượng HOMO-LUMO là:$$∆E=hυ=\left(α+2βcos\frac{4π}{7}\right)-\left(α+2βcos\frac{3π}{7}\right)=-0,89β$$Với $υ$ = 39750 cm-1, ta được $β= -4,46. 10^{4}$ cm-1.Đối với octatetraene, có 8 electron pi, HOMO ứng với k = 4, và LUMO ứng với k = 5. Độ chênh lệch năng lượng HOMO-LUMO là:$$∆E=hυ=\left(α+2βcos\frac{5π}{9}\right)-\left(α+2βcos\frac{4π}{9}\right)=-0,695β$$Với $υ$ = 32900 cm-1, ta được $β= -4,73. 10^{4}$ cm-1.Vậy giá trị trung bình của beta là: $β= -4,00. 10^{4}$ cm-1 = $-4,96 eV$ | **1,5** |
| **2.2.** | Năng lượng mạng lưới tinh thể $∆H\_{L}$ là biến thiên enthalpy mol chuẩn của quá trình MX(s) → M+(g) + X-(g). Giá trị này được xác định gián tiếp bằng chu trình Born-Haber như sau:Theo chu trình ta có biểu thức sau:$$-635+∆H\_{L} = \left(178+1735+249-141+844\right) kJ mol^{-1}$$Vậy $∆H\_{L}=3500 kJ mol^{-1}$ | **1,0** |

***Câu 3: Nhiệt hóa học, cân bằng hoá học trong pha khí (2,5 điểm)***

Ethanoic acid (acetic acid) được hóa hơi trong một bình có thể tích 21,45 cm3 ở nhiệt độ 437 K và áp suất bên ngoài là p =101,9 kPa, sau đó bình được hàn kín lại. Khối lượng của acid có mặt trong bình là 0,0519 g. Thí nghiệm được lặp lại cũng ở bình đó nhưng tại 471K, và sau đó trong bình chứa 0,038 g acid. Tính hằng số cân bằng cho quá trình đime hóa của acetic acid ở thể khí và ∆rHo của phản ứng đime hóa.

Cho M(CH3COOH) = 60,0516 g.mol-1, R = 8,3145 J.K-1.mol-1; áp suất tiêu chuẩn Po = 100 kPa.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu**  | **Nội dung** | **Điểm** |
|  | Giả sử số mol ban đầu của CH3COOH là n, độ phân ly là $α$Ta có cân bằng: 2CH3COOH(g) ⇌ (CH3COOH)2 (g) Ban đầu n 0 Phân ly $αn$ $\frac{1}{2}αn$ Tại cân bằng (1-$α)n $ $\frac{1}{2}αn$Tổng số mol của hệ: ntotal =(1-1/2$α)n$Ta có phương trình khí lý tưởng: pV=ntotalRTpV=(1-1/2$α)n$Do đó: $α$ = 2- $\frac{2pV}{nRT}$ = 2-$\frac{2pV}{\left(\frac{m}{M}\right)RT}$ (1)Ta có áp suất riêng phần:p(CH3COOH)= $\frac{1-α}{1-\frac{1}{2}α}p$; p(CH3COOH)2= $\frac{\frac{1}{2}α}{1-\frac{1}{2}α}$pHằng số cân bằng:K= $\frac{α\left(CH3COOH\right)2}{α^{2}\left(CH3COOH\right)}=\frac{(\frac{p\left(CH3COOH\right)2}{P0})}{\left(\frac{pCH3COOH}{P0}\right)^{2}}=\frac{p\left(CH3COOH\right)2.P0}{p\left(CH3COOH\right)^{2}}=\frac{\left(\frac{\frac{1}{2}α}{1-\frac{1}{2}α}p\right).Po}{\frac{1-α}{1-\frac{1}{2}α}p}$= $\frac{\left(\frac{1}{2}α\left(1-\frac{1}{2}α\right)\right).Po}{\left(1-α\right)^{2}.p}$ (2)Từ các phương trình (1), (2) ta có thể tính được $α $và K:Ở 437K: $α=$ 2 - $\frac{2 x \left(101.9 x 10^{3} Pa\right) x (21.45 x 10^{-6} m^{3})}{\left(\frac{0.0519}{60.0516}gmol^{-1} \right) x \left(8.3145 Jmol^{-1}K^{-1}\right) x (437K) }=0,607$  K = $\frac{\frac{1}{2} x \left(0.607…\right) x \left(1-\frac{1}{2} x 0.607..\right) x (100kPa)}{\left(1-0.607…\right)^{2} x (101.9kPa)}=1,35$Tương tự: Ở 471K $α=0,235$ K= 0,175Ta có phương trình:  ln($\frac{K2}{K1})=-\frac{∆rHo }{R}(\frac{1}{T2}-\frac{1}{T1})$ Với K1 = 1,35; T1 = 437 K K2 = 0,175; T2 = 471 KTừ đó: ∆rH$° $= -103 kJ/mol. | **2,5** |

***Câu 4: Động hoá học, không có cơ chế (2,5 điểm)***

Trong một *phản ứng đồng hồ*, một sự thay đổi màu rõ rệt xảy ra ở một thời điểm được xác định bởi nồng độ và nhiệt độ. Xét phản ứng đồng hồ iodine, với phản ứng tổng quát như sau:

$$2I\_{\left(aq\right)}^{-}+S\_{2}O\_{8\left(aq\right)}^{2-}⟶I\_{2\left(aq\right)}+2SO\_{4\left(aq\right)}^{2-}$$

I2 sau khi được tạo thành sẽ phản ứng ngay với 1 lượng $S\_{2}O\_{3}^{2-}$ :

$$I\_{2\left(aq\right)}+2S\_{2}O\_{3\left(aq\right)}^{2-}⟶2I\_{\left(aq\right)}^{-}+S\_{4}O\_{6\left(aq\right)}^{2-}$$

Khi $S\_{2}O\_{3}^{2-}$ đã hết, lượng I2 dư tạo thành sản phẩm màu xanh đen với tinh bột trong dung dịch:

 $I\_{2}+tinh bột ⟶tinh bột⋅I\_{2} (xanh đen)$

Tốc độ phản ứng cũng bị ảnh hưởng bởi tổng nồng độ của các ion, nên KCl và (NH4)2SO4 được thêm vào để tổng nồng độ không đổi. Sử dụng dữ liệu sau, ở 23°C, để xác định:

1. Tốc độ trung bình của mỗi thí nghiệm.
2. Bậc riêng phần của các chất phản ứng.
3. Hằng số tốc độ.
4. Biểu thức tốc độ cho phản ứng tổng quát.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | Thí nghiệm 1 | Thí nghiệm 2 | Thí nghiệm 3 |
| 0,200 M KI (mL) | 10,0 | 20,0 | 20,0 |
| 0,100 M Na2S2O8 (mL) | 20,0 | 20,0 | 10,0 |
| 0,0050 M Na2S2O3 (mL) | 10,0 | 10,0 | 10,0 |
| 0,200 M KCl (mL)  | 10,0 | 0,0 | 0,0 |
| 0,100 M (NH4)2SO4 (mL) | 0,0 | 0,0 | 10,0 |
| Thời gian chuyển màu (s) | 29,0 | 14,5 | 14,5 |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 4** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **a)** | Phản ứng:$2I\_{\left(aq\right)}^{-}+S\_{2}O\_{8\left(aq\right)}^{2-}⟶I\_{2\left(aq\right)}+2SO\_{4\left(aq\right)}^{2-}$ (1)$ I\_{2\left(aq\right)}+2S\_{2}O\_{3\left(aq\right)}^{2-}⟶2I\_{\left(aq\right)}^{-}+S\_{4}O\_{6\left(aq\right)}^{2-}$ (2)Tại thời điểm chuyển màu, iodine phản ứng vừa hết với $S\_{2}O\_{3}^{2-}$, nên từ phản ứng (2) có thể tính được nồng độ I2 sinh ra ở (1). Biểu thức tốc độ trung bình phản ứng: $v=\frac{ΔC\_{I\_{2}}}{Δt}$ *- Thí nghiệm 1:*  $ΔC\_{S\_{2}O\_{3}^{2-}} $= 10-3 M suy ra: $ΔC\_{I\_{2}}$=1/2×$ΔC\_{S\_{2}O\_{3}^{2-}} $= 5×10-4 M vTN1 = (5×10-4)/29 = 1,72×10-5 (M/s)*- Thí nghiệm 2:*  $ΔC\_{S\_{2}O\_{3}^{2-} }$= 10-3 M suy ra: $ΔC\_{I\_{2}}$=10-3/2 = 5×10-4 M vTN2 = (5×10-4)/14,5 = 3,45×10-5 (M/s)*- Thí nghiệm 3:* Vì biến thiên nồng độ $S\_{2}O\_{3}^{2-}$ và thời gian chuyển màu tương tự thí nghiệm 2 nên vTN3 = vTN2 = 3,45×10-5 (M/s) | 1,0 |
| **b)** | Vì thời gian chuyển màu tương đối ngắn và nồng độ của KI hay Na2S2O8 đều lớn hơn nhiều so với nồng độ của Na2S2O3 nên xem như tốc độ trung bình của phản ứng (1) cũng là tốc độ đầu. Từ thí nghiệm 1 sang thí nghiệm 2, nồng độ $I^{-}$ tăng gấp đôi, còn nồng độ $S\_{2}O\_{8}^{2-}$ không đổi, và tốc độ phản ứng tăng gấp đôi nên bậc của $I^{-}$ là 1.Từ thí nghiệm 2 sang thí nghiệm 3, nồng độ $I^{-}$ không đổi, còn nồng độ $S\_{2}O\_{8}^{2-}$ giảm gấp đôi, và tốc độ phản ứng không đổi nên bậc của $S\_{2}O\_{8}^{2-}$ là 0. | 0,75 |
| **c)** | Tính lại nồng độ ion iodide:  $C\_{I^{-}(TN1)}=0,04 M ; C\_{I^{-}\left(TN2\right)}=C\_{I^{-}(TN3)}= 0,08 M$ k1 = vTN1/$C\_{I^{-}(TN1)}$ = (1,72×10-5)/0,04 = 4,3×10-4 s-1k2 = k3 = (3,45×10-5)/(0,08) = 4,31×10-4 s-1$Vậy: \overbar{k}= \frac{4,3×10^{-4}+4,31×10^{-4}+4,31×10^{-4}}{3}≈4,31×10^{-4} s^{-1} $  | 0,5 |
| **d)** | Biểu thức tốc độ:v = 4,31×10-4×$C\_{I^{-}}$ | 0,25 |

***Câu 5: Cân bằng acid-base và hợp chất ít tan (2,5 điểm)***

Một bài tập hóa phân tích có đầu bài được cho như sau: “Trộn 15,00 mL dung dịch HCl nồng độ *C* (mol.L-1 ) với 5 mL dung dịch Na2C2O4 0,100 M, thu được dung dịch **X** có pH= 1,25. Tính nồng độ *C* ( mol.L-1)”. Để tính nồng độ *C* ( mol.L-1) đó, một học sinh lập luận như sau: “Vì pH = pKa1 = 1,25, suy ra [H2C2O4] = [HC2O4-] >> [C2O42-], nên hệ thu được là hệ đệm. Như vậy, lượng acid cho vào trung hòa hết nấc 1 và trung hòa hết nửa nấc 2 của C2O42-, tức là trung hòa hết 1,5 nấc của C2O42-. Do đó, *C* = $\frac{1,5.0,100.5,00}{15,00}$ = 0,050 (mol.L-1)”

Bằng các lập luận và tính toán, chô biết học sinh đó giải đúng hay sai.

**b)** Tính nồng độ *C* (mol.L-1 ) của dung dịch HCl đã cho.

*Nếu thí sinh không tính đúng được ý* ***b****, giả sử dung dịch* ***X*** *chỉ chứa H2C2O4 0,016M để tính tiếp.*

**c)** Trộn 5,00 mL dung dịch **X**với 5,00 mL dung dịch gồm Ca2+ 0,01M và Sr2+ 0,01M. Khi hệ đạt tới trạng thái cân bằng, cho biết có những kết tủa nào thoát ra. Giả thiết không có sự cộng kết.
*Cho biết: pKa1* (H2C2O4) = 1,25;  *pKa2* (H2C2O4) = 4,27; pKS (CaC2O4) = 8,75; pKS (SrC2O4)=6,40; pKa1 (H2S) = 7,02; pKa2 (H2S) = 12,90; pKa(NH4+) = 9,24; pKw (H2O) = 14.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 5** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **a)** | Từ nhận xét: “pH= pKa1 = 1,25, suy ra [H2C2O4] = [HC2O4-] >> [C2O42-]” là đúng. Từ mối liên hệ [H2C2O4] = [HC2O4-] học sinh đó suy ra lượng acid cho vào trung hòa hết 1,5 nấc của C2O42- theo phản ứng: 2C2O42- + 3H+  → H2C2O4 + HC2O4-Nghĩa là, theo học sinh đó, hệ thu được là hệ đệm gồm H2C2O4 (*Ca* mol.L-1) và HC2O4- (*Cb* mol.L-1) có cùng nồng độ *Ca = Cb =* $\frac{0,100.5,00}{2.20,00}$*=*0,0125(M). Trong trường hợp này, đều này là vô lý bởi vì nếu dung dịch X là dung dịch đệm thì pHX có thể được tính theo một trong 2 cách sau: ( không cần tính theo điều kiện proton vì [H+] >> [OH-] )***Cách 1:*** Theo công thức tính pH của hệ đệm: pH = pKa + $lg\frac{Ca}{Cb}$***Cách 2:*** Tính theo cân bằng:H2C2O4 ⇌ H+ + HC2O4-  Ka1 = 10-1,25[ ] 0,0125-h h 0,0125+hNhưng cả hai cách giải trên đều không hợp lý vì nếu theo cách 1 thì h = [H+] = 10-1,25 M = 0,056 > Ca = Cb, không thỏa mãn điều kiện áp dụng công thức tính pH của hệ đệm. Còn nếu theo cách 2 thì [H2C2O4] = 0,0125 - h = 0,0125 - 0,056 < 0. Vô lý ! Vậy cách giải của học sinh đó là không đúng. | **1,0** |
| **b)** | Tính lại nồng độ các chất sau khi trộn:  *CC2O42- =* $\frac{5.0,10}{5+15}$ *=* 0,025 (M) *CHCl*  = $\frac{15.C}{5+15}$ *=* 0,75C (M) Khi trộn dung dịch HCl với dung dịch C2O42-, lượng HCl có thể chưa đủ để trung hòa hết hai nấc của C2O42-, cũng có thể trung hòa vừa đủ C2O42-  hoặc trung hòa hết C2O42- và còn dư acid. Xét trường hợp HCl phản ứng vừa đủ với C2O42-, thu được H2C2O4 0,025MKhi đó pH của hệ được tính theo cân bằng:  H2C2O4 ⇌ H+ + HC2O4- Ka1 = 10-1,25 [ ] 0,025 - x x x→ [H+] = x = 0,0187 M → pH = 1,73 > 1,25. Điều này chứng tỏ lượng HCl cho vào vẫn còn dư, sau khi trung hòa hết 2 nấc của C2O42-. **Vậy thành phần giới hạn thu** **được gồm:**H2C2O4 0,025 M và H+ (0,75C- 0,05) MpH của hệ được tính theo cân bằng: H2C2O4 ⇌ H+ + HC2O4- Ka1 = 10-1,25 [ ] 0,025 - x 0,75C-0,05+x xVì pH = pKa1  → [H+] = Ka1  nên [H2C2O4] = [HC2O4-] hay 0,025 - x = x → x= 0,0125 Mặt khác, [H+] = Ka1 → 0,75C - 0,05+x = 10-1,25 → C = 0,125 (M) (***Thí sinh có thể tính C theo định luât bảo toàn điện tích hoặc tính theo điều kiện proton với mức 0 là HCl và C2O42- :***h = [H+] = [Cl-] - [HC2O4-] - 2[H2C2O4] → h = [H+] = $\frac{15,00.C}{20,00}$ *-* $\frac{0,100.5,00}{20,00}$$.\frac{ Ka1.h+h^{2}}{h^{2} + Ka1.h + Ka1.Ka2}$ → C = 0,125 (M)  | **1,0** |
| **c)** | **Thành phần giới hạn của dung dịch X** gồm H2C2O4 0,025 M và H+ 0,04375 MThành phần của hệ sau khi trộn: H2C2O4 0,0125 M, H+ 0,0219 M; Ca2+ 0,005 M và Sr2+ 0,005 M.Vì CCa2+ = CSr2+ và KS(CaC2O4) < KS(SrC2O4) nên nếu có kết tủa thì CaC2O4 sẽ tách ra trước. Xét CCa2+, CSr2+ trong đó:Do môi trường acid và do Ka1>> Ka2 nên C2O42- được tính theo cân bằng: H2C2O4 ⇌ H+ + HC2O4- Ka1 = 10-1,25[ ] 0,0125- x 0,0219 + x x→ [HC2O4-] = x = 8,15.10-3 (M) → [H+] = 0,03 (M)→  *CC2O42-*  = 10-4,27.$ \frac{8.15.10^{-3}}{0,03}$ = 1,46.10-5 (M)Vì CCa2+ **.** *CC2O42-* = 0,005. 1,46.10-5 = 7,3.10-8 > KS(CaC2O4) = 10-8,75→ Có kết tủa CaC2O4 tách ra.Mặt khác, CSr2+ **.** *CC2O42-* = 0,005.1,46.10-5 = 7,3.10-8 < KS(SrC2O4) = 10-6,40→ Không có kết tủa SrC2O4 tách ra. | **0,5** |

***Câu 6: Phản ứng oxi hoá khử, pin điện (2,5 điểm)***

Một cân bằng sinh học quan trọng giữa ion cacbonat và ion hydrocacbonat trong nước tự nhiên.

**a)** Cho năng lượng Gibbs chuẩn của sự hình thành CO32-(aq) và HCO3-(aq) lần lượt là -527,81 kJ/mol và -586,77 kJ/mol. Thế điện cực chuẩn của cặp HCO3-/CO32-, H2 là gì?

**b)** Tính thế điện cực chuẩn của một pin trong đó phản ứng của pin là:

Na2CO3(aq) + H2O(l) → NaHCO3(aq) + NaOH(aq)

**c)** Viết phương trình Nernst cho pin.

**d)** Dự đoán và tính sự thay đổi thế điện cực của pin khi pH được thay đổi đến 7.0 ở 298K.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 6** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **a)** | Cân bằng HCO3-(aq)  CO32-(aq) + H+(aq) được tách thành hai bán phản ứng :Ở catot: HCO3-(aq) + e- → $\frac{1}{2}$H2(g)+ CO32-(aq)Ở anot: $\frac{1}{2}$H2(g) → H+(aq) + e-Ta có: E0pin = E0catot – E0anotHCO3-(aq)  CO32-(aq) + H+(aq)Ta có:$ Δ$fG0 = $Δ$fG0(CO32-, aq) - $Δ$fG0(HCO3-, aq) với $Δ$fG0(H+, aq) = 0 = -527,81 – (-586,77) = 58,96 kJ/molMà $Δ$rG0 = -n.F.E0pin nên E0pin = -0,611 (V)Vậy E0catot = E0pin - E0anot với E0anot = 0 (V) = - 0,611 (V) | **1,0** |
| **b)** | Na2CO3(aq) + H2O(l) → NaHCO3(aq) + NaOH(aq)Phản ứng trên có thể được viết gọn thànhCO32-(aq) + H2O(l) → HCO3-(aq) + OH-(aq)và được tách thành hai bán ứng:Ở catot: H2O(l) + e- → $\frac{1}{2}$H2(g)+ OH-(aq)Ở anot: $\frac{1}{2}$H2(g)+ CO32-(aq) → HCO3-(aq) + e-Ta có: E0pin = E0catot – E0anot= -0,83 – (-0,611) = 0,22 (V) | **0,5** |
| **c)** | Phản ứng trong pin ở câu b, là CO32-(aq) + H2O(l) → HCO3-(aq) + OH-(aq)Vậy phương trình Nernst là: | **0,5** |
| **d)** | Hiệu điện thế chuẩn của pin tương ứng với các chất tham gia vào phản ứng trong pin, bao gồm OH-. Điều này có nghĩa là độ pH sẽ cần xấp xĩ 14, để cho [OH-] = 1. Ở độ pH = 7.0, nồng độ OH- sẽ thấp hơn ở độ pH = 14, điều đó có nghĩa là phản ứng trong pin được viết ở trên sẽ có xu hướng chuyển dịch về phía trước tốt hơn. Do đó Epin sẽ được dự đoán lớn hơn ở pH = 7.0 so với khi [OH-] = 1.Giả sử nồng độ của các chất khác vẫn như cũ, sự thay đổi của hiệu điện thế của pin khi chuyển từ [OH-] = 1 sang pH = 7.0 là:Mà pH = 7 nên pOH = 7, vậy ΔEpin = 0,0592.7 = 0,414 VVậy thế điện cực của pin tăng từ [OH-] = 1 đến pH = 7. | **0,5** |

***Câu 7: Halogen, oxygen – sulfur (2,5 điểm)***

Một trong các hợp chất được sử dụng phổ biến trong quá trình quá trình khử trùng bằng chlorine của hồ bơi là sodium hypochlorite, NaClO.

**a)** Xác định trạng thái oxi hóa của chlorine trong sodium hypochlorite, NaClO.

Sau khi hòa tan, một trạng thái cân bằng được thiết lập giữa ClO- và acid liên hợp của nó

**b)** Hãy viết phương trình cho trạng thái cân bằng này.

Trạng thái cân bằng này phụ thuộc rất nhiều vào pH và dưới điều kiện có acid thì chlorine được tạo thành.

**c)** Hãy viết phương trình cho sự tạo thành của khí chlorine từ hypochlorite và HCl.

Các nhà tổ chức giải bơi lội cuối cùng đã giải thích về màu xanh trong hồ là do sự phát triển của tảo sau khi vô tính bổ sung them một lượng hydrogen peroxide, điều này triệt tiêu hypochlorie và tạo ra các ion chloride.

**d)** Hãy viết phương trình cho phản ứng giữa hydrogen peroxide và hypochlorite.

Các hypochlorite cũng có xu hướng phản ứng với ammonia và hợp chất giống ammonia để tạo ra các hợp chất chứa nitrogen và chlorine. Hợp chất như vậy là nitrogen trichloride, chất có thể gây ra kích ứng ở mắt và mùi đặc biệt của hồ bơi.

**e)** (i) Hãy viết phương trình cho sự tạo thành của nitrogen trichloride.

 (ii) Vẽ cấu trúc của nitrogen trichloride, cho biết hình dạng của nó, và nêu gần đúng góc liên kết

 Cl-N-Cl.

Tuỳ thuộc vào tỉ lệ phản ứng, một sản phẩm khác của phản ứng giữa ammonia và hypochlorite là hydrazine, H2N-NH2, và ion chloride

**f)** Hãy viết phương trình cho phản ứng này.

Đồng(II) sulfate thỉnh thoảng bổ sung vào hồ bơi và điều này được đề xuất là nguyên nhân của màu xanh lá cây. Ion đồng(II) cũng được cho là nguyên nhân gây ra màu xanh lục cho mái tóc bị phai màu của vận động viên bơi lội người Mỹ Ryan Lochte. Ion đồng (II) kết tủa trên tóc bởi vì pH cao của một số dầu gội.

**g)** Hãy đề xuất một công thức cho kết tủa xanh trên tóc của Ryan Lochte làm cho nó chuyển sang màu xanh.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 7** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **a)** | +1 | **0,125** |
| **b)** |  | **0,25** |
| **c)** | HOCl + HCl → Cl2 + H2Ohoặc ClO- + Cl- + 2H+ → Cl2 + H2O | **0,25** |
| **d)** | H2O2 + ClO- → Cl- + H2O + O2hoặc H2O2 + NaClO → NaCl + H2O + O2 | **0,25** |
| **e)** | i) NH3 + 3NaOCl → NCl3 + 3NaOHhoặc NH3 + 3HOCl → NCl3 + 3H2O | **0,5** |
| **e)** | ii) Lưỡng tháp tam giác | **0,25** |
| **f)** | 2NH3 + NaOCl → N2H4 + NaCl + H2Ohoặc 2NH3 + HOCl → N2H4 + HCl + H2O | **0,5** |
| **g)** | Cu(OH)2 | **0,125** |

***Câu 8: Đại cương hữu cơ: quan hệ giữa cấu trúc và tính chất (2,5 điểm)***

**8.1.** Đối với decalin có hai cách sắp xếp khác nhau trong không gian là *cis*-decalin và *trans*-decalin như sau:



 decalin *trans*-decalin *cis*-decalin

**a)** Vẽ cấu dạng ghế của *cis*-decalin và *trans*-decalin.

**b)** Đồng phân trans thì bền hơn, giải thích.

**8.2.** Giải thích các kết quả thực nghiệm sau:

**a)** Calicene là một hydrocarbon nhưng có moment lưỡng cực lớn tới 5,6 D.



**b)** Moment lưỡng cực của furan và pyrole có hướng ngược nhau.



**Hướng dẫn chấm**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 8.1** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **a)** | Vẽ cấu dạng Cấu dạng trans Cấu dạng cis | 0,5 |
| **b)** | Đồng phân trans bền hơn vì đồng phân cis có tương tác 1,3-điaxial. | 0,5 |
| **8.2.** |  |  |
| **a)** | Sở dĩ calicene có moment lưỡng cực lớn như vậy là do phân tử này tồn tại cấu trúc cộng hưởng bền do tạo ra hai vòng có tính thơm mang điện tích. | 0,5 |
| **b)** | Có ba yếu tố chính tạo nên moment lưỡng cực cho 2 phân tử đã cho: (1) các liên kết σ phân cực C-O và C-N,(2) các electron π không định cư hướng từ O hoặc N vào vòng,(3) cặp electron chưa tham gia liên kết trên O và liên kết N-H.Hai yếu tố đầu tiên gây ra chiều moment lưỡng cực giống nhau cho cả hai phân tử, tuy nhiên yếu tố thứ 2 của pyrrole mạnh hơn. Bên cạnh đó, liên kết N-H của pyrrole tạo moment có chiều ngược lại so với cặp electron chưa tham gia liên kết của O. Những điều này làm cho hướng của moment lưỡng cực tổng của chúng ngược nhau. | 1,0 |

*------------------***Hết***------------------*

*GV biên soạn:* **Trương Duy Hướng** – THPT chuyên Lê Khiết – Tỉnh Quảng Ngãi

*Số điện thoại:* 0944943788