|  |  |
| --- | --- |
| **SỞ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO** | **KỲ THI HỌC SINH GIỎI VÒNG II CÁC MÔN VĂN HÓA CẤP THPT** **VÒNG 2** |
| **LONG AN** | **NĂM 2023** |
| **HDC ĐỀ CHÍNH THỨC** | Môn thi: **HÓA HỌC** |
| Ngày thi: **16/09/2023 (Buổi thi thứ nhất)** |
|  *(HD chấm có 12 trang)* |  |
|  |  |

**HƯỚNG DẪN CHẤM THI**

**Câu 1 *(5,0 điểm)***

 **1.1.*(1,5 đ)*** Hợp chất M2X ở điều kiện thường là chất rắn, màu trắng, tan nhiều trong nước và được sử dụng rộng rãi trong ngành sản xuất xi măng và sản xuất phân bón. Trong phân tử M2X có tổng số các hạt proton, nơtron và electron là 140 hạt, trong đó tổng số hạt mang điện nhiều hơn tổng số hạt không mang điện là 44 hạt. Số nơtron của ion M+ lớn hơn số khối của ion X2- là 4. Tổng số hạt trong ion M+ nhiều hơn trong ion X2- là 31 hạt. Hãy xác định số hiệu nguyên tử của M và X, từ đó suy ra công thức phân tử của hợp chất M2X.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Đáp án** | **Điểm** |
| **1.1****(1,5 đ)** |  | **0,25****0,25****0,25****0,25** |
|  | **0,5** |

**1.2.*(1,0 đ)*** Hoàn thành các phương trình hóa học theo sơ đồ sau:



|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Đáp án** | **Điểm** |
| **1.2****(1,0 đ)** |  | **0,25****0,25****0,25****0,25** |

**1.3.*(1,5 đ)*** Cho biết Ka (CH3COOH) = 1,78.10-5. Hãy tính pH của các dung dịch X và Y sau:

**a)** Dung dịch X chứa đồng thời CH3COOH 0,1M và CH3COONa 0,1M.

**b)** Dung dịch Y thu được sau khi thêm khí HCl vào dung dịch X cho đến khi nồng độ HCl bằng 0,01M.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Đáp án** | **Điểm** |
| **1.3****(1,5 đ)** | **a)** CH3COOH  CH3COO- + H+Ban đầu 0,1 0,1 (M)Cân bằng (0,1- x) (0,1+ x) x (M)vì x << 0,1 nên ta có x = 1,78.10-5 M pH = -lg [1,78.10-5] = **4,75.** | **0,5****0,5** |
| **b)** Cho HCl vào dung dịch X sẽ có phản ứng CH3COO- + H+  CH3COOHSau phản ứng 0,09 0,01 0,01 (M) CH3COOH  CH3COO- + H+Ban đầu 0,11 0,09Cân bằng (0,11-x) (0,09 + x) x x= 2,1746.10-5M **pH=4,66** | **0,25****0,25** |

**1.4.*(1,0 đ)***

 **a)** Lưu huỳnh đioxit (SO2) là chất gây ô nhiễm chính do các nhà máy nhiệt điện sử dụng nhiên liệu than thải ra. Khi SO2 được giải phóng bởi một nhà máy nhiệt điện, nó có thể bị giữ lại do phản ứng với MgO trong ống khói để tạo thành MgSO4. Nếu 140 tấn SO2 do một nhà máy nhiệt điện thải ra mỗi ngày, thì cần phải cung cấp bao nhiêu tấn MgO để loại bỏ hết lượng SO2 này và bao nhiêu tấn MgSO4 được tạo ra?

**b)** Nung nóng 49,15 gam hỗn hợp gồm Fe3O4, CuO và Al trong môi trường không có không khí đến khi phản ứng xảy ra hoàn toàn thu được hỗn hợp rắn X. Chia X làm 2 phần không bằng nhau. Phần 1 tác dụng vừa đủ với dung dịch chứa 0,09 mol NaOH, thu được 0,015 mol khí H2 và m gam các chất rắn. Hoà tan hoàn toàn phần 2 trong dung dịch HNO3 loãng, dư thì thu được 197,45 gam sản phẩm, trong đó có 0,3 mol khí NO (không còn khí nào khác) và 167,12 gam hỗn hợp muối khan. Tính giá trị của m.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Đáp án** | **Điểm** |
| **1.4****(1,0 đ)** | **a)** 2MgO + 2SO2 + O2 → 2MgSO4  2,1875.106 2,1875.106 2,1875.106 (mol) =  = 2,1875.106 molKhối lượng MgO cần cung cấp là: 2,1875.106 . 40 = 87,5.106 gam = 87,5 tấn.  | **0,25** |
| Khối lượng MgSO4 được tạo ra là: 2,1875.106 . 120 = 262,5.106 gam = 262,5 tấn. | **0,25** |
| **b)**Mặt khác: | **0,25****0,25** |

**Câu 2 *(4,0 điểm)***

 **2.1.*(1,0 đ)*** Theo tính toán hiện nay, mặt trời có đường kính 1,392106 km và có khối lượng riêng khoảng 1,408 g/cm3 bao gồm 73,46% (theo khối lượng) là hiđro. Năng lượng của mặt trời hoàn toàn sinh ra từ sự kết hợp của hiđro tạo heli theo phản ứng:

 (\*)

Năng lượng này có cường độ rất mạnh là 3,8461026 J/s cho toàn bộ mặt trời. Biết:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *Nguyên tử/ Hạt* |  |  |  |  |
| *Khối lượng (theo u)* | 1,00783 | 4,002604 | 0,00054858 | 0,00054858 |

**a)** Tính khối lượng hiđro đã tham gia vào phản ứng (\*) trong 1 giây.

**b)** Với lượng hiđro trên mặt trời hiện tại, sau bao lâu thì mặt trời sẽ ngừng chiếu sáng?

*Biết: 1eV = 1,602.10-19J; 1u.c2 = 931,5 MeV; một năm có 365 ngày.*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Đáp án** | **Điểm** |
| **2.1****(1 đ)** | **a)**Năng lượng phát ra của phản ứng trên là$∆E=∆m.c^{2}=\left(m\_{hạt nhân He}+2m\_{e}-4m\_{hạt nhân H}\right).c^{2}$ .Hay: = -24,705 MeV = -24,705 x 1,602.10-13 = -39, 577.10-13J*Dấu (-) thể hiện năng lượng tỏa ra.* | **0,25** |
| Trong một giây số nguyên tử Heli sinh ra là:$$N=\frac{3,846.10^{26}}{39, 577.10^{-13}}=9,72.10^{37}$$ Số mol Heli sinh ra trong một giây :Khối lượng hiđro mất đi trong một giây là:**4 x 1,614.1014 x 1,00783 = 6,5066.1014 gam.** | **0,25** |
|  | **b)** Khối lượng mặt trời: Khối lượng hiđro trên mặt trời là := 1,46.1033 gam. | **0,25** |
| Thời gian lượng hiđro tham gia phản ứng (\*) hết:$$=\frac{1,46.10^{33}}{6,5066.10^{14}}=2,244.10^{18} s≈ 7,12.10^{10} năm$$Vậy sau 7,121010 năm thì mặt trời mới ngừng chiếu sáng. | **0,25** |

**2.2.*(1,0 đ)***

 **a)** Năng lượng E của hạt trong hộp thế 2 chiều được tính theo công thức sau:



*với h là hằng số Plank; nx và ny là các số lượng tử chính (1, 2, 3,…); mlà khối lượng của hạt; Lx, Ly là chiều dài hộp thế.*

Hãy xây dựng và vẽ giản đồ năng lượng biểu diễn thứ tự tương đối của 10 obitan có mức năng lượng thấp nhất. Biết chiều dài hộp thế Lx = Ly = L.

 **b)** Tương tự, năng lượng E của hạt trong hộp thế 3 chiều được tính theo công thức sau:



*với h là hằng số Plank; nx , ny , nz là các số lượng tử chính (1, 2, 3, …); mlà khối lượng của hạt; Lx, Ly , Lz là chiều dài hộp thế*.

Xem xét một hạt trong hộp thế dạng lập phương, tính bậc suy biến (số trạng thái) của mức năng lượng có năng lượng gấp lần năng lượng thấp nhất của hệ.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Đáp án** | **Điểm** |
| **2.2****(1 đ)** | **a)** Chiều dài hộp thế Lx = Ly = L suy ra ta có:. ĐặtE0 = $\frac{h^{2}}{8.m\_{e.}L^{2}}$Giản đồ năng lượng biểu diễn thứ tự tương đối của 10 obitan có mức năng lượng thấp nhất:**E1,1**=2E0 < **E1,2 =E2,1**= 5E0 < **E2,2**=8E0  < **E1,3 =E3,1**= 10E0 < **E2,3 =E3,2** = 13E0  < **E1,4 =E4,1**= 17E0 | **0,25****0,25** |
| **b)** Vì hộp thế là hình lập phương nên chiều dài hộp thế Lx = Ly = Lz = L. Ta có: $E\_{n\_{1},n\_{2},n\_{3}}=\frac{\left(n\_{1}^{2}+n\_{2}^{2}+n\_{3}^{2}\right).h^{2}}{8.m.L^{2}}$. Đặt $E\_{o}=\frac{h^{2}}{8.m.L^{2}}$Suy ra: $$E\_{n\_{1},n\_{2},n\_{3}}=\frac{\left(n\_{1}^{2}+n\_{2}^{2}+n\_{3}^{2}\right).h^{2}}{8.m.L^{2}}=E\_{o}.\left(n\_{1}^{2}+n\_{2}^{2}+n\_{3}^{2}\right)$$Giá trị nhỏ nhất của các số lượng tử là n1 = n2 = n3 = 1Nên mức năng lượng thấp nhất là E1,1,1 = 3Eo mà theo đề bài, Ex có mức năng lượng gấp 21/3 lần mức năng lượng thấp nhất E1,1,1hay $E\_{X}=\frac{21}{3}.E\_{1,1,1}$ => Ex = 21. Eo = > $n\_{1}^{2}+n\_{2}^{2}+n\_{3}^{2}=21$= 42 + 22 + 12Vậy có 6 trạng thái có mức năng lượng phù hợp:(n1, n2, n3) = (1, 2, 4); (1, 4, 2); (2, 1, 4); (2, 4, 1); (4, 1, 2); (4, 2, 1) | **0,25****0,25** |
| **2.3.*(1 đ)*** Khoáng chất tự nhiên cứng nhất là kim cương. Tính cứng này có được là bởi cấu trúc tinh thể trong đó mỗi nguyên tử cacbon tạo bốn liên kết cộng hóa trị với bốn nguyên tử cacbon xung quanh. Nhờ độ cứng và chỉ số khúc xạ cao mà kim cương là loại đá quý được đánh giá rất cao. |
|  Một trong những viên kim cương lớn nhất trên thế giới có tên là Koh-i-Noor (nghĩa là “Đồi Ánh sáng”), sau khi được chế tác nó nặng khoảng 105,6 carats (carat là đơn vị đo khối lượng trong ngành đá quý, 1 carat = 200 mg). Viên Koh-i-Noor này là một trong những đồ trang sức của Hoàng gia Anh quốc từ năm 1850 và ban đầu nó được gắn trong một chiếc trâm cài của Nữ hoàng Victoria. Năm 2002 khi Thái hậu Elizabeth I qua đời, viên Koh-i-Noor đã được đính trên chiếc vương miện đặt ở quan tài của bà. | 2: Conventional cubic cell of the diamond lattice. Element Lattice... |  Download Scientific Diagram*Hình 1. Ô mạng đơn vị cơ sở của kim cương.* |
|  Hãy tính thể tích của viên Koh-i-Noor, biết độ dài cạnh của ô mạng đơn vị cơ sở của kim cương (Hình 1) là 356 pm. |
| **Câu** | **Đáp án** | **Điểm** |
| **2.3****(1 đ)** | Số nguyên tử cacbon (N) có trong một ô đơn vị cơ sở:Từ hình ta có: N = $8.\frac{1}{8}+6.\frac{1}{2}+4=8 nguyên tử$ | **0,25** |
| Khối lượng riêng $ρ$ của kim cương là:$$ρ=\frac{m}{V}=\frac{8 x 12 x 1,6605.10^{-24}}{(356.10^{-10})^{3}}=3,53 g/cm^{3}$$ | **0,25** |
| m (Koh-i-Noor) = 105,6 x 200 x 10-3 = 21,12 g | **0,25** |
| Vậy V (Koh-i-Noor) =$\frac{21,12}{3,53}=5,983$ cm3 | **0,25** |

**2.4.*(1,0 đ)*** Cacbon tự nhiên chứa 2 đồng vị bền là 12C (chiếm 98,9% khối lượng) và 13C (chiếm 1,1% khối lượng) cùng lượng vết đồng vị phóng xạ 14C (phân rã β–, chu kì bán hủy = 5730 năm). Hoạt độ phóng xạ riêng của cacbon trong cơ thể sống là 230 Bq.kg–1. Năm 1983, các nhà khảo cổ học tìm thấy một con thuyền cổ chìm ngoài khơi Đại Tây Dương. Cacbon trong gỗ của con thuyền này có hoạt độ phóng xạ riêng là 180 Bq.kg–1.

 **a)** Tỉ lệ số nguyên tử giữa các đồng vị 14C/12C trong cơ thể sống là bao nhiêu?

 **b)** Cây để dùng làm gỗ đóng thuyền trên được đốn hạ vào năm nào?

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Đáp án** | **Điểm** |
| **2.4****(1 đ)** | **a)** Tỉ lệ 14C/12C:Trong 1 kg Cacbon, hoạt độ phóng xạ riêng của cacbon là 230 Bq.Suy ra, trong 1 gam Cacbon, hoạt độ phóng xạ riêng của cacbon là 230.10–3 BqTừ công thức: Mà $λ=\frac{ln2}{t\_{1/2}}=\frac{ln2}{5730.365.24.3600}=$ 3,836.10-12 s-1 | **0,25** |
| Số nguyên tử 14C trong 1 gam Cacbon tự nhiên là: $\frac{230.10^{-3}}{3,836.10^{-12}}=6.10^{10}$ nguyên tửSố nguyên tử 12C trong 1 gam C tự nhiên là: $\frac{0,989}{12}.6,022.10^{23}=4,96.10^{22} $nguyên tửVậy tỉ lệ 14C/12C: $\frac{}{}=\frac{6.10^{10}}{4,96.10^{22}}=1,21.10^{-12}$ | **0,25** |
| **b)** Tuổi của miếng gỗ: $t= \frac{5730}{ln2}.ln\frac{230}{180}=2026$ | **0,25** |
| Vậy cây bị đốn hạ vào năm: 1983 – 2026 = – 43 (tức là năm 43 trước Công nguyên) | **0,25** |

**Câu 3 *(4 điểm)***

|  |  |
| --- | --- |
|  **3.1.*(1,5 đ)*** Vì nguy cơ biến đổi các thành phần bên trong, vắc-xin luôn cần phải được làm lạnh khi bảo quản. Điều này gây tăng giá thành và khiến việc phân bố, vận chuyển vắc-xin trở nên khó khăn. Một quy trình được phát triển gần đây có tên gọi là bọc silica hóa đã cải tiến mạnh mẽ độ ổn định thành phần của vắc-xin. Cụ thể, bọc silica hóa có thể giúp lưu trữ vắc xin ở nhiệt độ phòng và không bị suy biến khi gia tăng nhiệt độ lên đến 100oC.  | A group of bottles of vaccine  Description automatically generated |

 Quá trình bọc silica hóa bắt đầu bằng phản ứng thủy giải etyl othosilicat Si(OCH2CH3)4 để tạo thành axit othosilixic Si(OH)4 và etanol (quá trình 1). Sau đó, một dung dịch protein được thêm vào làm xúc tác để hợp chất Si(OH)4 này bị phân hủy thành SiO2 và nước (quá trình 2).

 **a)** Viết phương trình hóa học của quá trình 1 và quá trình 2.

 **b)** Ở cuối quá trình 2, hỗn hợp huyền phù của các hạt nano SiO2 mang protein được hình thành. Protein có thể được gỡ ra khi dùng dung dịch NaF và HCl để phá vỡ hạt nano SiO2 (quá trình 3) theo phương trình sau:

SiO2 + 6 NaF + 6 HCl → H2SiF6  + 6 NaCl + 2 H2O (\*)

 Hãy tính biến thiên entanpy chuẩn của phản ứng (\*) dựa vào dữ kiện sau đây:

(1) NaOH + HCl → NaCl + H2O 

(2) SiO2 + 6 HF → H2SiF6  + 2 H2O 

(3) NaOH + HF → NaF + H2O 

 **c)** Quá trình 2 thuận lợi về mặt nhiệt động học nhưng diễn ra chậm vì vậy cần có chất xúc tác. Hằng số cân bằng cho phản ứng này là , cho biết$ $

với [Si(OH)4] là nồng độ cân bằng (mol.dm-3), T là nhiệt độ (K).

 Hãy tính biến thiên entanpy ΔHo theo kJ/mol và biến thiên entropy ΔSo theo J/mol của quá trình 2.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Đáp án** | **Điểm** |
| **3.1****(1,5 đ)** | **a)** Quá trình 1: Si(OCH2CH3)4 + 4 H2O → Si(OH)4 + 4 CH3CH2OH | **0,25** |
|  Quá trình 2: Si(OH)4 $⇆$ SiO2 + 2 H2O | **0,25** |
| **b)** $∆H\_{\*}^{o}$ = -100,3 - 6 x (-61,5) + 6 x (-56,7) = -71,5 $kJ/mol$ | **0,5** |
| **c)** Quá trình 2: Si(OH)4 $⇆$ SiO2 + 2 H2OTa có: $∆G^{o}=∆H^{o}-T∆S^{o}= -RTlnK$mà $lnK=ln\frac{1}{\left[Si\left(OH\right)\_{4}\right]}=- ln\left[Si\left(OH\right)\_{4}\right] $=$ \frac{1680}{T}+0,605$ suy ra: $∆G^{o}=∆H^{o}-T∆S^{o}= -RT(\frac{1680}{T}+0,605$ ) Hay $∆G^{o}=∆H^{o}-T∆S^{o}= -R.1680-0,605.RT$ Vậy $∆H^{o} = -R.1680= -8,314 . 1680= -13967,52 J/mol$= - 13,96752 J/mol $-T∆S^{o}= -0,605.RT$Suy ra: $∆S^{o}= 0,605.R=0,605. 8,314=5,03 J/mol$ | **0,25****0,25** |

**3.2.*(1,0 đ)*** Cho 150 gam khí CO2 ở 273,15 K và 1,01325.105 Pa. Hãy xác định các giá trị nhiệt và công (theo kJ) trong các quá trình sau đây được tiến hành thuận nghịch nhiệt động:

**a)** Giãn nở đẳng nhiệt đến thể tích 300 lít.

**b)** Giãn nở đẳng áp đến thể tích 200 lít.

*Chấp nhận rằng CO2 là khí lí tưởng và nhiệt dung đẳng áp của nó không đổi trong điều kiện khảo sát và bằng 37,1 J.mol-1.K-1;Biết 1 atm = 1,0132.105 Pa; 1 L.atm = 101,32500 J.*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Đáp án** | **Điểm** |
| **3.2****(1 đ)** | **a.** Giãn nở đẳng nhiệt:Q = - W =  =  = 10,593kJ | **0,25****0,25** |
| **b.** Giãn nở đẳng áp:$$W= -P\left(V\_{2}-V\_{1}\right)= -1.101,325.\left(200-76,36\right)= -12528 J=-12,528 kJ$$ | **0,25****0,25** |

**3.3. *(1,5 đ)*** Axit photphoric được dùng trong công nghiệp dược phẩm, sản xuất phân bón, nhuộm vải và sản xuất men sứ. Đây là một axit ba nấc và có độ mạnh trung bình.

 **a)** Hãy tính ΔGo của phản ứng trung hoà từng nấc H3PO4 bằng OH– ở 25oC.

 **b)** Hãy tính hằng số phân ly axit nấc thứ nhất của H3PO4 ở 25oC.

 **c)** Ở 25oC, trộn lẫn dung dịch H3PO4 0,1 M và NaOH 0,1 M, thu được 25 mL dung dịch hỗn hợp hai muối NaH2PO4, Na2HPO4 và nhiệt lượng toả ra là 90 J. Hãy tính thể tích mỗi dung dịch đã đem trộn.

 *Cho các đại lượng nhiệt động sau ở 25oC:*

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | H3PO4(dd) | H2PO4–(dd) | HPO42–(dd) | PO43–(dd) | H+ + OH– → H2O | H+ |
| ΔHo (kJ.mol–1) | – 1288 | – 1296 | – 1292 | – 1277 | –56 | 0 |
| ΔSo (J.mol–1.K–1) | 158 | 90 | – 33 | – 220 | 81 | 0 |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Đáp án** | **Điểm** |
| **3.3****(1,5 đ)** | **a)** Xét phản ứng: H+ + OH– → H2OΔHo = ΔHo(H2O) – ΔHo(H+) – ΔHo(OH–) **⇒** ΔHo = ΔHo(H2O) – ΔHo(OH-) = – 56 (KJ.mol-1)ΔSo = So(H2O) – So(H+) – So(OH-)  ⇒ ΔSo = So(H2O) – So(OH–) = 81 (J.mol–1.K–1) \* Trung hòa nấc 1: H3PO4 + OH– → H2PO4– + H2O (1) ΔH1o = ΔHo(H2PO4–) + [ΔHo(H2O) – ΔHo(OH–)] – ΔHo(H3PO4)  = – 1296 – 56 + 1288 = – 64 (kJ.mol–1) ΔS1o = So(H2PO4–) + [So(H2O) – So(OH–)] – So(H3PO4)  = 90 + 81 – 158 = 13 (J.mol–1.K–1) **ΔG1o =** ΔH1o – T.ΔS1o = – 64 – 298.0,013 **= – 67,874 (kJ.mol–1)** | **0,25** |
| \* Trung hòa nấc 2: H2PO4– + OH– → HPO42– + H2O (2) Tương tự, ta tính được: ΔH2o = – 1292 – 56 + 1296 = – 52 (kJ.mol-1)  ΔS2o = – 33 + 81 – 90 = – 42 (J.mol-1) **ΔG2o =** ΔH2o – T.ΔS2o = – 52 + 298.0,042 ***=* – 39,484 (kJ.mol-1)** | **0,25** |
| \* Trung hòa nấc 3: HPO42– + OH– → PO43– + H2O (3) ΔH3o = – 1277 – 56 + 1292 = – 41 (kJ.mol-)  ΔS3o = – 220 + 81 + 33 = – 106 (J.mol-1.K-1) **ΔG3o =** ΔH3o – T.ΔS3o = – 41 + 298.0,106 = **– 9,412 (kJ.mol-1)** | **0,25** |
| **b)** H3PO4  H+ + H2PO4– Ka1 H+ + OH-  H2O Kw-1 H3PO4 + OH-  H2PO4- + H2O K = Ka1.Kw-1Ta có: ΔG1o = – RTlnK ⇒ – 67,874. 103 = – 8,314.298. lnK ⇒ K = 7,9.1011 Ka1 = K.Kw = 7,9.1011.10–14 ⇒ **Ka1 = 7,9.10–3** | **0,25** |
| **c)** Gọi x, y lần lượt là số mol NaH2PO4 và Na2HPO4 sinh ra. H3PO4 + OH– → H2PO4– + H2O ΔH1o = – 64 kJ.mol–1 x x x H3PO4 + 2OH– → HPO42– + 2H2O ΔHo = ΔH1o+ ΔH2o = – 116 kJ.mol–1 y 2y yTa có:  ⇒ x = y = 5.10–4 molVậy: **V(dung dịch H3PO4)** = $\frac{x+y}{0,1}=$ **0,01 (*L*) = 10 (m*L*)** **V(dung dịch NaOH)** = $\frac{x+2y}{0,1}=$ **0,015 (*L*) = 15 (mL)** | **0,25****0,25** |

**Câu 4 *(3 điểm)***

**4.1. *(1,0 đ)***Nghiên cứu phản ứng phân hủy clo đioxit trong môi trường kiềm:

2ClO2 + 2OH- → ClO2- + ClO3- + H2O (1)

Các số liệu thực nghiệm thu được ở bảng sau:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Thí nghiệm | [ClO2]o, mol/L | [OH-]o, mol/L | Tốc độ đầu, mol/(L.s) |
| 1 | 0,005 | 0,010 | 5,75 x 10-5 |
| 2 | 0,010 | 0,010 | 2,30 x 10-4 |
| 3 | 0,010 | 0,005 | 1,15 x 10-4 |

 **a)** Xác định bậc riêng phần của ClO2, OH-. Viết biểu thức tốc độ phản ứng.

 **b)** Xác định hằng số tốc độ của phản ứng (1) và cho biết đơn vị của hằng số tốc độ phản ứng.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Đáp án** | **Điểm** |
| **4.1****(1,0 đ)** | **a)** Tại thời điểm t = 0 v = k [ClO2]a[OH-]bTừ TN1 và TN2: Từ TN2 và TN3:  **v = k.[ClO2]2[OH-]** | **0,25****0,25** |
| **b)**→ k1 = k2 = k3 = k = 230 (M-2 s-1) | **0,25****0,25** |

 4.2. (1,5 đ) Sự nhiệt phân etanal tiến hành theo cơ chế đã được đơn giản hóa như sau:



 Dùng phương pháp gần đúng các trạng thái nồng độ ổn định của hợp chất trung gian để tìm công thức tính nồng độ của các dạng HCO\*, H\*, CH3\* và CH3CO\* theo nồng độ etanal.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Đáp án** | **Điểm** |
| **4.2****(1,5 đ)** | Theo (1) và (4): Theo (4) và (5): Theo (1), (2), (3) và (6):  (\*)Theo (2), (3) và (5):  (\*\*)Cộng hai biểu thức (\*); (\*\*) trên, rồi thế giá trị nồng độ của H\* và HCO\* vào ta được  | **0,25****0,25****0,5****0,5** |

 **4.3.** ***(0,5 đ)***Vi khuẩn Mycobacterium avium – thường là nguyên nhân gây ra các bệnh về đường hô hấp và chống lại được hầu hết các tác nhân kháng khuẩn – có thể được phát hiện trong nước bể bơi. Do đó, phương pháp xử lý nước bằng ClO2 thường được sử dụng để loại bỏ vi khuẩn này. Các nhà nghiên cứu đã xác định được ở nhiệt độ 5oC hằng số tốc độ vô hoạt mầm bệnh là 0,267 L.mg-1.ph-1 và ở nhiệt độ 30oC là 3,45 L.mg-1.ph-1. Hãy tính năng lượng hoạt hóa Ea của quá trình này. Biết Ea không đổi trong suốt quá trình.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Đáp án** | **Điểm** |
| **4.3****(0,5 đ)** | **c)** | **0,25****0,25** |

**Câu 5 *(4 điểm)***

 **5.1.** ***(1,5 đ)*** Dung dịch A gồm Ba(NO3)2 0,060 M và AgNO3 0,012 M.

 **a)** Thêm từng giọt K2CrO4 vào dung dịch A cho đến dư. Cho biết hiện tượng xảy ra và bằng tính toán hãy giải thích điều đó.

 **b)** Thêm 50,0 mL K2CrO4 0,270 M vào 100,0 mL dung dịch A. Tính nồng độ các ion trong hỗn hợp thu được.

 Cho: BaCrO4↓ + H2O ⇌ Ba2+  + HCrO4- + OH - ; K = 10-17,43

 Ag2CrO4 + H2O ⇌ 2Ag+ + HCrO4- + OH - ; K = 10-19,50 ; pKa của HCrO4- bằng 6,50.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Đáp án** | **Điểm** |
| **5.1****(1,5 đ)** | **a)** Hiện tượng: Có kết tủa BaCrO4 và Ag2CrO4 xuất hiện.Xét thứ tự xuất hiện các kết tủa: Để bắt đầu có BaCrO4 ↓ :  (1)Để bắt đầu có Ag2CrO4 ↓ :  (2) Để tính tích số tan Ks cần tổ hợp cân bằng : BaCrO4 ↓ ⇌ Ba2+ + CrO42- Ks1 H2O ⇌ H + + OH - Kw  CrO42- + H+ ⇌ HCrO4- Ka-1BaCrO4 ↓ + H2O ⇌ Ba2+ + HCrO4- + OH -  Có K= Ks1 . Kw . Ka-1 Suy ra  Ag2CrO4 ↓ ⇌ 2 Ag + + CrO42- Ks2 H2O ⇌ H + + OH - Kw CrO42- + H+ ⇌ HCrO4- Ka-1Ag2CrO4 ↓ + H2O ⇌ 2 Ag + + HCrO4- + OH –  Có K = 10-19,50  Từ (1) ; Từ (2)   < nhưng không nhiều, vì vậy sẽ có hiện tượng kết tủa vàng của BaCrO4 xuất hiện trước một ít, sau đó đến kết tủa vàng nâu do Ag2CrO4 (đỏ gạch) và BaCrO4 (vàng) cùng xuất hiện.  | **0,25****0,25****0,25** |
|  | **b)** Sau khi thêm K2CrO4:; ; Các phản ứng: Ba2+ + CrO42- → BaCrO4 ↓  0,040 0,090* 0,050

 2 Ag + + CrO42- → Ag2CrO4 ↓ 0,0080 0,050* 0,046

Thành phần sau phản ứng :BaCrO4 ↓ ; Ag2CrO4 ↓ ; CrO42- (0,046 M ). Ag2CrO4 ↓ ⇌ 2 Ag + + CrO42- Ks2 =10-12BaCrO4 ↓ ⇌ Ba2+ + CrO42- Ks1 =10-9,93 Nồng độ CrO42- dư khá lớn, có thể coi nồng độ CrO42- do 2 kết tủa tan ra là không đáng kể. CrO42- + H2O ⇌ HCrO4- + OH - Kb = 10-7,5C 0,046 (0,046 – x ) x xx = 3,8.10-5 << 0,046; [Ba2+] và [Ag+] đều << [CrO42- ], chứng tỏ nồng độ CrO42- do 2 kết tủa tan ra là không đáng kể. Vậy trong dung dịch có:  [Ba2+] = 2,55.10-9M ; [Ag+] = 4,66.10-6M ;[CrO42-] = 0,046M ; [OH-] = [HCrO4- ] = 3,8.10-5M ;  [H+] = 2,63.10-10M; [K+] = CK+ = 0,18M ;  | **0,25****0,25****0,25** |

**5.2.*(2,0 đ)***

 **a)** Hãy trình bày cách thiết lập sơ đồ pin sao cho khi pin hoạt động thì xảy ra phản ứng:

H3AsO4 + NH3 → H2AsO4- + NH4+

 **b)** Tính sức điện động của pin ở điều kiện tiêu chuẩn ().

 **c)** Biết = 0,025 M; = 0,010 M.

 *i)* Tính sức điện động của pin.

 *ii)* Tính thế của từng điện cực khi hệ đạt trạng thái cân bằng.

 *Cho*: (pKa = - lgKa, với Ka là hằng số phân li axit); ; ở 25 oC thì 

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Đáp án** | **Điểm** |
| **5.2****(2,0 đ)** | **a)** Phản ứng xảy ra trong pin được tổ hợp từ các cân bằng sau: H3AsO4 $⇌$ H+ +   NH3 +H+$⇌$ H3AsO4 + NH3 $ ⇌$  +  K (\*)Như vậy các cân bằng trên đều liên quan đến quá trình cho - nhận H+, do đó có thể chọn điện cực hiđro để thiết lập pin. Vì giá trị thế của điện cực hiđro () phụ thuộc vào [H+]: nên điện cực platin nhúng trong dung dịch H3AsO4 (có [H+] lớn hơn) có thế dương hơn, sẽ là catot. Ngược lại điện cực platin nhúng trong dung dịch NH3 sẽ là anot. Vậy ta có sơ đồ pin:(-) Pt(H2) │ NH3(aq) ║ H3AsO4(aq) │ Pt (H2) (+) = 1atm = 1atm | **0,25****0,25** |
|  | **b)** Quá trình oxi hóa xảy ra trên anot:  H2 $⇌$ 2H++ 2e K = 1  2 NH3 +H+$⇌$ = (109,24)2  2 NH3 + H2 $⇌$2 + 2e  (1) =  = - 0,547 (V)Quá trình khử xảy ra trên catot:  2 H3AsO4 $⇌$ H+ +  = (10-2,13)2 2H++ 2e$⇌$ H2 K = 1 2H3AsO4 + 2e $⇌$ H2 + 2  (2)  =  = - 0,126 (V) Vậy =  -  = 0,421 (V).(***Hoặc*** từ (\*) ta có: K = Ka1.(Ka)-1 = 10E/0,0592 → E0pin = E = 0,421 (V)) | **0,25****0,25** |
|  | **c)** Do sự phân li của nước trong dung dịch NH3 0,010 M và trong dung dịch H3AsO4 0,025 M không đáng kể, nên:i) Tại dung dịch của nửa pin trái: NH3 +H2O$⇌$ + OH- Kb = 10-4,76 [ ] 0,010-x x x  [] = [OH-] = x = 4,08.10-4 (M); [NH3] = 9,59.10-3 (M); [H+] = 2,45.10-11 (M)Từ (1), ta có: Ea =  +  Vì  1atm nên: Ea = -0,547 + = - 0,63 (V)(***Hoặc*** Ea = 0,0592.lg[H+])Đối với H3AsO4, vì Ka1 $\gg $Ka2 $\gg $Ka3 nên tại dung dịch của nửa pin phải: H3AsO4 $⇌$ H+ + H2AsO4- Ka1 =10-2,13   [ ] 0,025-x x x  [] = [H+] = x = 0,0104 (M); [H3AsO4] = 0,0146 (M)Từ (2), ta có: Ec =  +   Ec = -0,126 + - 0,12 (V)(***Hoặc*** Ec = 0,0592.lg[H+])Epin = - 0,12 + 0,63 = 0,51 (V) | **0,25****0,25** |
|  | ii) Khi hệ đạt trạng thái cân bằng thì thế của 2 điện cực bằng nhau: Ec = Ea H3AsO4 + NH3   +  K = 107,11 0,025 0,010 0,015 - 0,010 0,010Hệ thu được gồm:  0,010 M;  0,010 M; H3AsO4 0,015 M. Do sự phân li của và của nước không đáng kể, do đó pH của hệ được tính theo cân bằng: H3AsO4 $⇌$ H+ +  K=10-2,13 [ ] 0,015 - x x 0,010 + x [H+] = x = 4,97.10-3 (M); [H3AsO4]  0,010 (M); []  0,015 (M). Ea = Ec =  +  = - 0,126 +  - 0,136 V (***Hoặc*** Ea = Ec = 0,0592.lg[H+]) | **0,25****0,25** |

**5.3. (0,5 đ)Phương án thực hành**

**a)** Trong một phép chuẩn độ, để xác định nồng độ của một dung dịch NaOH (đựng trong buret) bằng phép chuẩn độ với dung dịch kali hiđro o-phtalat (potassium hydrogen o-phthalate) đã biết nồng độ chính xác (đựng trong bình tam giác) và sử dụng chỉ thị là dung dịch phenolphtalein. Tại thời điểm dung dịch trong bình tam giác đổi màu, thể tích đọc được trên buret là 8,54 mL và có một giọt dung dịch còn treo ở đầu dưới của buret. Một học sinh cho rằng cần lấy giọt dung dịch này vào bình tam giác. Một học sinh khác lại cho rằng nên bỏ giọt dung dịch này. So sánh ảnh hưởng của hai cách làm này đến nồng độ NaOH được tính từ kết quả phép chuẩn độ trên.

**b)** Cho các dụng cụ được sử dụng trong thí nghiệm chuẩn độ như : buret, erlen, ống đong và bình định mức. Trong các dụng cụ trên thì dụng cụ nào cần phải tráng lại bằng chính dung dịch mà nó chứa bên trong khi thực hành chuẩn độ?

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Đáp án** | **Điểm** |
| **5.3****(0,5 đ)** | **a)** Hai cách làm đều không ảnh hưởng đến kết quả tính nồng độ NaOH được tính từ kết quả chuẩn độ, vì giá trị 8,54 là đã bao gồm cả giọt dung dịch còn treo ở đầu buret.**b)** Buret và ống đong. | **0,25****0,25** |

**Lưu ý dành cho các giám khảo:**

Học sinh làm theo cách khác đúng vẫn cho trọn điểm.

**-----HẾT-----**