



Môn: HOÁ HỌC

Thời gian: 180 phút (không kể thời gian giao đề)

Ngày thi: 24/02/2023

Đề thi gồm 05 trang, 06 câu

Cho: H = 1,0; N = 14,0; O = 16,0; F = 19,0; Na = 23,0; Cl = 35,5; Co = 58,9; Br = 79,9; $Z_H = 1$; $Z_{Fe} = 26$; $Z_{Co} = 27$; $c = 3.10^8 \text{ m s}^{-1}$, $e = 1,6.10^{-19} \text{ C}$; $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$; $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; hằng số Boltzmann $k_B = 1,381.10^{-23} \text{ J K}^{-1}$; $h = 6,626.10^{-34} \text{ J s}$; $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$; ở 298 K: $\frac{2,303RT}{F} = 0,0592$; 1 bar = 10^5 Pa ; $0^\circ \text{C} = 273 \text{ K}$.

Kí hiệu: *r*: rắn; *l*: lỏng; *k*: khí; *h*: hơi.

Câu I (3,0 điểm)

1. Năng lượng của electron (E_n) trong nguyên tử hydrogen được tính theo công thức:

$$E_n = - \frac{1,312 \times 10^3}{n^2} \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

trong đó, n là số lượng tử chính ($n = 1, 2, 3, \dots$). Biết rằng sự chuyển dịch electron giữa các trạng thái của nguyên tử hydrogen chỉ được phép khi chênh lệch số lượng tử orbital (Δl) giữa các trạng thái bằng ± 1 .

a) Một nguyên tử hydrogen ở trạng thái ban đầu ($n = n_c$) chuyển về trạng thái $n = 1$ thì phát ra một photon có bước sóng 102,57 nm. Xác định n_c và viết cấu hình electron của nguyên tử hydrogen ở trạng thái ban đầu.

b) Nguyên tử hydrogen ở ý **I.1.a** có thể chuyển về mức năng lượng thấp hơn khác. Lập luận và viết cấu hình electron của nguyên tử hydrogen ở mức năng lượng thấp hơn này.

c) Các nguyên tử hydrogen ở trạng thái ứng với n rất lớn được gọi là các nguyên tử kiểu Rydberg. Cho rằng, khi một nguyên tử hydrogen kiểu Rydberg ($n = 110$) va chạm nhiệt với một nguyên tử khác thì nhận được một năng lượng $\varepsilon = k_B T$ (J), trong đó k_B là hằng số Boltzmann, T (K) là nhiệt độ. Tính toán để chỉ ra xem năng lượng va chạm nhiệt ở 0°C có đủ để ion hóa nguyên tử Rydberg này không?

2. Liên kết hydrogen là một loại tương tác quan trọng. Một kết quả tính toán năng lượng liên kết hydrogen (E_{IKH}) kiểu X-H...OH₂ và điện tích của nguyên tử H (q_H) trong liên kết X-H (X = C, O, N) trong pha khí (tương tác C-H...OH₂ cũng được xét là một liên kết hydrogen rất yếu) như sau:

	C-H...OH ₂ trong CH ₄ ...OH ₂	O-H...OH ₂ trong H ₂ O...OH ₂	N-H...OH ₂ trong NH ₄ ⁺ ...OH ₂
E_{IKH} (kJ mol ⁻¹)	3,0	20,0	80,0
q_H (e)	0,066	0,165	0,352

a) Sử dụng ba cặp số liệu (E_{IKH} , q_H) ở bảng trên, xác định phương trình bậc một mô tả tốt nhất mối liên hệ giữa E_{IKH} (kJ mol⁻¹) với q_H (e).

b) Liên kết hydrogen có trong cấu trúc của các proton hydrate dạng H(H₂O)_m⁺ ($m = 1, 2, \dots, 20$). Trong proton hydrate H₅O₂⁺ có hai liên kết hydrogen, mỗi liên kết có độ dài 1,22 Å; bốn liên kết O-H, mỗi liên kết có độ dài 0,98 Å và khoảng cách giữa hai nguyên tử O là 2,44 Å.

i) Vẽ công thức cấu tạo của H₅O₂⁺ và quy gán (có giải thích) các độ dài liên kết.

ii) Giải thích tại sao năng lượng liên kết hydrogen trong H₅O₂⁺ (138 kJ mol⁻¹) cao hơn so với các giá trị E_{IKH} trong bảng trên.

c) Nghiên cứu thực nghiệm xác định được khoảng cách giữa 2 nguyên tử oxygen cách nhau 2 liên kết trong proton hydrate H₇O₃⁺ là 2,43 Å và 2,73 Å. Vẽ (có giải thích) công thức cấu tạo của H₇O₃⁺ phù hợp với kết quả thực nghiệm.

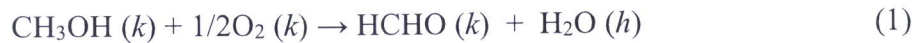
Câu II (4,0 điểm)

Các giá trị nhiệt hình thành chuẩn ($\Delta_f H_{298}^0$) và nhiệt dung C_p^0 (coi là không phụ thuộc nhiệt độ) của các chất được cho trong bảng sau:

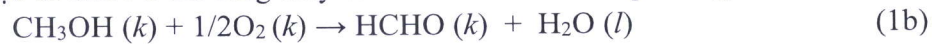
Chất	O ₂ (k)	N ₂ (k)	H ₂ (k)	H ₂ O(h)	CH ₃ OH(k)	HCHO(k)
$\Delta_f H_{298}^0$, kJ mol ⁻¹	0	0	0	-241,83	-201,00	-108,60
C_p^0 , J K ⁻¹ mol ⁻¹	29,40	29,10	28,84	33,60	44,10	35,40

Coi: Các khí, hỗn hợp khí xử sự như khí lý tưởng; không khí chỉ gồm O₂ và N₂ trong đó O₂ chiếm 20% thể tích. Áp suất chuẩn $p^0 = 1$ bar. C_p^0 (không khí) = 29,16 J K⁻¹ mol⁻¹. Thiêu nhiệt (nhiệt cháy) chuẩn của CH₄(k) là -890,57 kJ mol⁻¹.

Formaldehyde (HCHO) được tổng hợp từ methanol (CH₃OH) và oxygen khi có mặt một chất xúc tác chọn lọc theo phương trình sau:

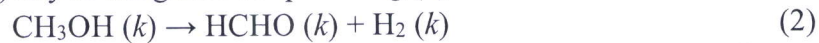


1. Nếu phản ứng (1) tạo ra nước ở thể lỏng thay vì nước ở thể hơi theo phương trình:



Không tính toán, chỉ ra (có giải thích) ở 298 K các giá trị $\Delta_r H^0(1b)$ và $\Delta_r S^0(1b)$ của phản ứng (1b) âm hơn hay dương hơn các giá trị tương ứng của phản ứng (1).

2. Xét bài toán sau với các giả thiết: *i*) trong thiết bị phản ứng áp suất tổng được ổn định ở 1 bar; *ii*) thiết bị phản ứng và buồng cấp nhiệt được thiết kế sao cho cách nhiệt tuyệt đối và có hệ số hấp thụ nhiệt không đáng kể. Thực tế, luôn có phản ứng (2) xảy ra đồng thời với phản ứng (1):



a) Cho biết hằng số cân bằng (K) ở 298 K của phản ứng (1) và (2) lần lượt là $K_{298}(1) = 3,95 \cdot 10^{29}$; $K_{298}(2) = 3,37 \cdot 10^{-11}$.

i) Từ biểu thức: $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2}$, chứng minh rằng $\ln K_T = \ln K_{T_1} + \frac{1}{R} \left[\Delta_r H_{T_1}^0 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) + \Delta C_p^0 \left(\ln \frac{T}{T_1} + \frac{T_1}{T} - 1 \right) \right]$

trong đó K_{T_1} và K_T lần lượt là hằng số cân bằng ở nhiệt độ T_1 và nhiệt độ T ; $\Delta_r H_{T_1}^0$ là biến thiên enthalpy của phản ứng ở T_1 , ΔC_p^0 là biến thiên nhiệt dung đẳng áp của phản ứng. Bỏ qua ảnh hưởng của áp suất.

ii) Xác định hằng số cân bằng của phản ứng (1) và (2) ở 700 K.

b) Dẫn x mol methanol (298 K, $x > 1$) theo một đường dẫn, và không khí (298 K, chứa 0,5 mol O₂) theo một đường dẫn khác vào thiết bị phản ứng chứa xúc tác ở nhiệt độ 700 K được giữ không đổi. Xác định thành phần cân bằng (% mol) của hỗn hợp khí ở nhiệt độ 700 K. Biết rằng hỗn hợp khí cân bằng không chứa O₂; nhiệt tỏa ra từ phản ứng (1) chỉ dùng để nâng nhiệt độ hỗn hợp khí ban đầu lên 700 K và để xảy ra phản ứng (2).

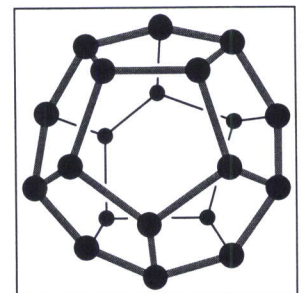
c) Trong công nghiệp, toàn bộ hỗn hợp khí đi ra từ thiết bị phản ứng ở ý II.2.b được làm nguội đẳng áp đến 298 K. Cho rằng, toàn bộ lượng nhiệt tỏa ra (Q) từ sự làm nguội này được dùng để làm nóng không khí trong buồng cấp nhiệt lên nhiệt độ T_2 . Xác định nhiệt độ T_2 nếu buồng cấp nhiệt là hình trụ kín có bán kính là 1,3 m, cao 2,0 m chứa sẵn một lượng không khí ở 1,013 bar, 298 K.

3. Khí tự nhiên được tìm thấy ở thềm lục địa trong đó thành phần chủ yếu là methane ở dạng methane hydrate. Trong methane hydrate, phân tử methane bị “nhốt” trong một lồng clathrate được tạo nên từ các phân tử nước. Hình bên là một lồng clathrate. Mỗi đỉnh của lồng là một nguyên tử oxygen. Mỗi cạnh của lồng được tạo bởi liên kết cộng hóa trị và liên kết hydrogen giữa các nguyên tử oxygen và hydrogen (O—H...O).

a) Xác định số phân tử nước, số liên kết hydrogen của các cạnh và số mặt của một lồng clathrate.

b) Xác định số m³ methane hydrate cần để cung cấp đủ lượng nhiệt Q ở ý II.2.c. Biết rằng 1 m³ methane hydrate giải phóng hoàn toàn 164 m³ khí methane (ở điều kiện chuẩn); sản phẩm đốt cháy chỉ tạo ra khí CO₂ và nước; hiệu suất của quá trình cháy là 80%.

Nếu học sinh không tính được Q ở ý II.2.c, có thể sử dụng lượng nhiệt $Q_t = 5,0 \cdot 10^3$ kJ để tính T_2 và ý II.3.b.



Lồng clathrate

Câu III (3,0 điểm)

Một loại pin nhiên liệu sử dụng methanol (direct methanol fuel cell - DMFC) có phản ứng xảy ra trong pin theo phương trình hóa học sau:



Cho biết: Nhiệt (nhiệt cháy) chuẩn của $\text{CH}_3\text{OH}(l) = -726,07 \text{ kJ mol}^{-1}$ và entropy: $S_{298}^0 (\text{CH}_3\text{OH}, l) = 126,80 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S_{298}^0 (\text{O}_2, k) = 205,15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S_{298}^0 (\text{CO}_2, k) = 213,78 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $S_{298}^0 (\text{H}_2\text{O}, l) = 69,95 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

1. a) Viết phương trình các bán phản ứng xảy ra trên các điện cực của pin.

b) Cho biết (có giải thích) những sự thay đổi dưới đây có làm tăng sức điện động lý thuyết của pin nhiên liệu trên hay không?

i) Chất xúc tác được sử dụng trên các điện cực.

ii) Sản phẩm là nước ở thể hơi thay cho thể lỏng.

2. a) Xác định công cực đại có thể thu được từ pin DMFC ở điều kiện chuẩn cho sự tạo thành 2,0 mol $\text{H}_2\text{O} (l)$ ở 25 °C. Từ đó, xác định sức điện động cực đại lý thuyết mà pin này có thể đạt được trong cùng một điều kiện xác định công cực đại.

b) Tính nhiệt kèm theo phản ứng (1) khi pin làm việc.

c) Từ mối quan hệ giữa biến thiên năng lượng tự do Gibbs của phản ứng với sức điện động của pin, rút ra phương trình biểu diễn sự phụ thuộc của sức điện động chuẩn (E^0) vào nhiệt độ. Dựa vào phương trình thu được, chỉ ra với điều kiện nào thì E^0 sẽ ít phụ thuộc vào nhiệt độ nhất?

d) Sử dụng phương trình thu được ở ý III.2.c, xác định sức điện động chuẩn của pin ở 80 °C. Bỏ qua ảnh hưởng của nhiệt độ đến các giá trị của $\Delta_r H^0$ và $\Delta_r S^0$.

đ) Hiệu suất của pin nhiên liệu được tính từ tỉ số giữa biến thiên năng lượng cực đại của quá trình dưới dạng công điện và biến thiên enthalpy của phản ứng. Xác định hiệu suất của pin ở điều kiện chuẩn.

3. Phương án thực hành

Một học sinh muốn xác định hằng số bền của phức chất $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ bằng phương pháp điện hóa trong phòng thí nghiệm. Để đạt được mục đích đó, cần thiết lập một pin điện hóa từ hai điện cực: $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}$, C_1 và $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}$, C_2 , trong đó C_1 và C_2 lần lượt là nồng độ mol của dung dịch CuSO_4 và dung dịch ZnSO_4 . Sau đó, tiến hành đo sức điện động của pin. Một số thao tác thực hành chính như sau:

Bước 1: Dùng giấy ráp (giấy nhám) làm sạch bề mặt của hai lá đồng và kẽm. Lấy chính xác cùng một thể tích V_1 dung dịch CuSO_4 và dung dịch ZnSO_4 , lần lượt cho vào cốc đựng lá đồng (Cốc I) và cốc đựng lá kẽm (Cốc II). Dùng thìa thủy tinh khuấy nhẹ dung dịch.

Bước 2: Thiết lập pin và dùng dây dẫn nối các điện cực của pin với vôn kế có điện trở rất lớn.

Bước 3: Bật vôn kế và đọc giá trị sức điện động của pin (E_1) trên vôn kế.

Bước 4: Lấy chính xác một thể tích V_2 dung dịch NH_3 có nồng độ C_3 (mol L^{-1}) cho vào Cốc I. Dùng thìa thủy tinh khuấy nhẹ dung dịch.

Bước 5: Đọc giá trị sức điện động của pin (E_2) trên vôn kế.

a) Trả lời các câu hỏi sau đây:

i) Tại sao cần làm sạch bề mặt lá đồng và lá kẽm (bước 1) trước khi cho tiếp xúc với dung dịch CuSO_4 và dung dịch ZnSO_4 ?

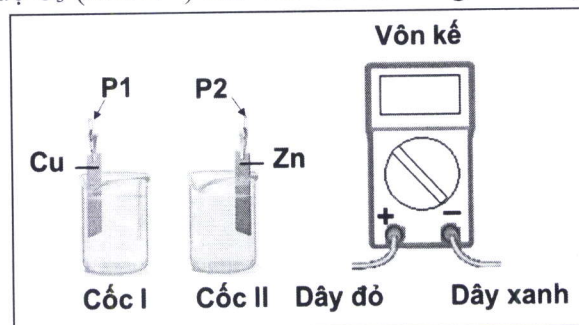
ii) Các thể tích V_1 và V_2 nếu không lấy chính xác sẽ trực tiếp gây ra sai số của đại lượng nào trong quá trình tính toán hằng số bền của phức chất?

b) Để lắp hệ đo sức điện động của pin (bước 2) cần dùng một dây dẫn bọc nhựa màu xanh, một dây dẫn bọc nhựa màu đỏ nối với vôn kế (như hình trên) và một dụng cụ Y.

i) Chỉ ra (có giải thích) vị trí cần nối đầu còn lại của dây dẫn màu xanh và màu đỏ với các điểm P1, P2 trong hình trên.

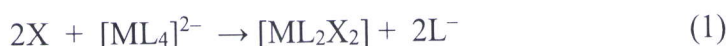
ii) Dụng cụ Y là gì và vai trò của nó?

Cho biết: $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ V}$; $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,76 \text{ V}$.



Câu IV (3,0 điểm)

Phản ứng thế phối tử trong phức chất $[\text{ML}_4]^{2-}$ bằng tác nhân X trong môi trường acid yếu xảy ra theo phương trình phản ứng:

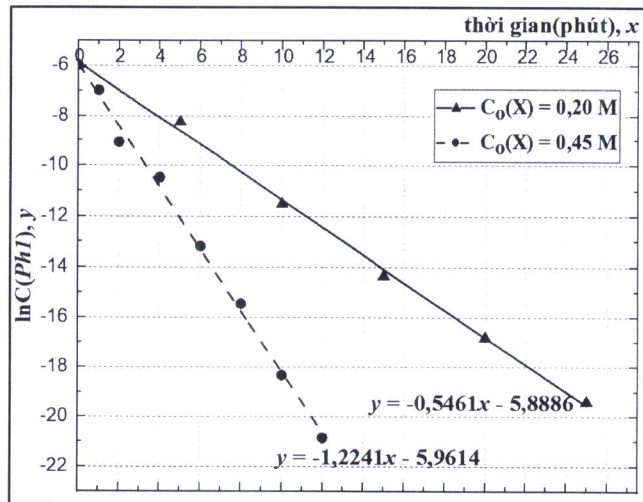


Kí hiệu $[\text{ML}_4]^{2-}$ là Ph1 và $[\text{ML}_2\text{X}_2]$ là Ph2.

Quy luật động học của phản ứng được viết như sau:
 $v = kC_{H^+}^{n_1} C_{PhI}^{n_2} C_X^{n_3}$, trong đó n_1, n_2, n_3 lần lượt là bậc riêng phần của phản ứng theo H^+, PhI và X .

Để nghiên cứu động học của phản ứng trên, người ta thực hiện các thí nghiệm 1, 2 và 3. Các thí nghiệm này chỉ khác nhau ở nồng độ đầu của các chất và pH, còn các điều kiện khác được giữ ổn định như nhau.

1. Thí nghiệm 1 và 2 được tiến hành đồng thời ở pH ổn định bằng 5,0; nồng độ đầu của PhI bằng $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$, nhưng nồng độ đầu của X ($C_0(X)$) khác nhau. Hãy xác định bậc riêng phần của phản ứng đối với PhI và X dựa vào kết quả thực nghiệm được biểu diễn trong đồ thị ở hình bên.



2. Trong thí nghiệm 3, nồng độ của các chất trong hỗn hợp phản ứng được xác định bằng phương pháp đo độ hấp thụ quang. C_0 là nồng độ PhI tại thời điểm $t = 0$. Ở một bước sóng xác định: gọi ϵ_1, ϵ_2 và ϵ_3 lần lượt là hệ số hấp thụ mol của X, PhI và Ph_2 ; A_0, A_t và A_∞ lần lượt là độ hấp thụ quang của dung dịch tại thời điểm $t = 0$, thời điểm t và thời điểm phản ứng kết thúc, t_∞ . Độ hấp thụ quang của dung dịch tuân theo biểu thức: $A = \sum_i \epsilon_i l C_i$,

trong đó l là hằng số.

a) Thiết lập biểu thức tính hằng số tốc độ phản ứng theo A_0, A_t, A_∞, C_0 và t nếu X và PhI được lấy theo đúng hệ số tỉ lệ trong phương trình hóa học, bậc của phản ứng không thay đổi so với thí nghiệm ở ý IV.1.

b) Trong điều kiện: $C_0(PhI) = 5,0 \text{ mmol L}^{-1}$; $C_0(X) = 10,0 \text{ mmol L}^{-1}$, pH ổn định bằng 5,5; kết quả đo độ hấp thụ quang của dung dịch hỗn hợp phản ứng theo thời gian như sau:

t , phút	0	2,5	5,0	10	15	20	∞
Độ hấp thụ quang	0,632	0,600	0,571	0,522	0,481	0,451	0,120

Viết phương trình luật tốc độ đầy đủ cho phản ứng (1) và xác định hằng số tốc độ của phản ứng.

3. Một cơ chế của phản ứng (1) được đề xuất như sau:



Biện luận và chỉ ra trong các bước 2, 3 và 4, bước nào quyết định tốc độ phản ứng và giải thích được quy luật động học thực nghiệm.

Câu V (3,0 điểm)

1. Khi cho **A1** (là chất khí ở điều kiện thường) phản ứng với khí hydrogen trong điều kiện thích hợp thu được khí **A2**. Từ **A2**, qua một số giai đoạn chuyển hóa, thu được acid **A3**. Khi cho **A2** tác dụng với **A3** thu được muối **A4**. Phản ứng giữa **A2** ở dạng lỏng với sodium (Na) theo tỉ lệ 1 : 1 tạo ra sản phẩm **A5**. Khi nhiệt phân **A4** ở 150°C thu được khí **A6**. Cho **A5** tác dụng với **A6** ở 187°C thu được muối **A7** (có phần trăm khối lượng nitrogen là 64,62%) và **A2**. Khi cho **A2** dư tác dụng với khí fluorine có mặt xúc tác thu được khí không màu **A8** chứa 19,72% nitrogen về khối lượng. Đun nóng **A8** với đồng ở 398°C thu được **A9** chỉ chứa hai nguyên tố với tỉ lệ nguyên tử giữa chúng là 1 : 2. Phản ứng giữa **A9** với $AlCl_3$ ở -70°C tạo ra **A10** (có cấu trúc *trans* và momen lưỡng cực bằng 0) và **A1**.

a) Xác định công thức hóa học của các chất từ **A1** đến **A10**, biết chúng đều chứa nguyên tố nitrogen.

b) Viết các phương trình hóa học tạo ra **A7** đến **A10** được mô tả ở trên.

2. Độ bội M của một nguyên tử hoặc ion được tính theo công thức $M = \text{số electron độc thân} + 1$. Trong phức chất, sự chuyển electron từ orbital d có mức năng lượng thấp đến orbital d có mức năng lượng cao của nguyên tử trung tâm trong trường tinh thể là không được phép về mặt spin nếu làm thay đổi độ bội M của nó.

a) Phức chất $[Fe(CN)_5(NH_3)]^{3-}$ nghịch từ ở áp suất thấp, nhưng lại thuận từ ở áp suất cao.

i) Vẽ giản đồ tách mức năng lượng orbital d và viết cấu hình electron của nguyên tử trung tâm trong trường tinh thể của phức chất $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$ ở áp suất thấp và ở áp suất cao.

ii) Cho biết (có giải thích) sự chuyển electron giữa các mức năng lượng orbital d của nguyên tử trung tâm trong phức chất $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$ là được phép hay không được phép về mặt spin ở áp suất thấp và ở áp suất cao?

b) Phức chất $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ là phức chất spin cao. Dựa vào thuyết trường tinh thể, hãy cho biết sự chuyển electron giữa các mức năng lượng orbital d của nguyên tử trung tâm trong phức chất $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ là được phép hay không được phép về mặt spin.

3. Phức chất **P1** có công thức phân tử $\text{Co}_2(\text{CO}_3)_3(\text{NH}_3)_6$. Khi cho **P1** tác dụng với acid HNO_3 trong điều kiện thích hợp tạo ra khí CO_2 và hai phức chất **P2**, **P3**. Hai phức chất này đều có ion cầu nội dạng bát diện đều và cầu ngoại chỉ chứa ion nitrate. Biết: **P1** chứa cầu nội của phức chất **P3**; **P3** chứa 16,98% Co về khối lượng. Xác định công thức hóa học của các phức chất **P1**, **P2**, **P3** và đồng phân phối trí của **P1**.

Câu VI (4,0 điểm)

1. *o*-Phthalic acid ($M = 166,132 \text{ g mol}^{-1}$) là một acid 2 nấc, kí hiệu là H_2A , có $\text{p}K_{a1} = 2,95$ và $\text{p}K_{a2} = 5,41$. Hòa tan hoàn toàn 0,8307 g H_2A thành 100,0 mL dung dịch **X**.

a) Tính pH của dung dịch **X**.

b) Xác định biểu thức tính và đánh giá % đóng góp của các cân bằng đến nồng độ cân bằng của H^+ trong dung dịch **X**. Coi sự đóng góp là không đáng kể nếu % đóng góp là nhỏ hơn 1%.

2. Dung dịch **Y** là dung dịch của L-leucine (kí hiệu L-leucine là HB) có nồng độ trong khoảng từ 0,01 M đến 0,02 M. Một thí nghiệm được thực hiện theo các bước như sau:

Bước 1: Lấy 10,00 mL dung dịch **Y** trộn với 10,00 mL dung dịch HCl 0,025 M.

Bước 2: Thêm 1 giọt chỉ thị methyl đỏ và 1 giọt chỉ thị phenolphthalein.

Bước 3: Thêm dần đến hết 15,00 mL dung dịch NaOH 0,035 M.

a) Dựa vào khoảng chuyển màu của chỉ thị hãy cho biết màu của hỗn hợp methyl đỏ và phenolphthalein sẽ thay đổi theo các khoảng pH như thế nào?

b) Giải thích sự thay đổi màu của dung dịch trong *bước 3* bằng tính toán.

c) Ở *bước 3*, khi thêm đến 10,90 mL dung dịch NaOH thì 80% chỉ thị phenolphthalein tồn tại ở dạng base, tính nồng độ L-leucine trong dung dịch **Y**.

Cho biết: Ở 298 K, dạng proton hóa của L-leucine (H_2B^+) có $\text{p}K_{a1} = 2,33$, $\text{p}K_{a2} = 9,60$; $K_w = 10^{-14}$; methyl đỏ có $\text{p}K_a = 4,95$, dạng acid màu đỏ, dạng base màu vàng, khoảng đổi màu từ 4,4 – 6,2; phenolphthalein có $\text{p}K_a = 9,4$, dạng acid không màu, dạng base màu đỏ, khoảng chuyển màu từ 8,0 – 10,0; coi thể tích và nồng độ của chỉ thị không ảnh hưởng đến pH của hệ.

3. Phương án thực hành

Dung dịch NaOH thường được dùng làm dung dịch chuẩn trong phương pháp chuẩn độ acid-base và được pha từ hóa chất rắn NaOH. Một quy trình chuẩn bị dung dịch NaOH được thực hiện như sau: cân 0,4 g NaOH rắn và pha vào nước cất thành 1 L dung dịch NaOH. Để dung dịch vừa pha trong bình kín. Nồng độ của dung dịch NaOH vừa pha được xác định bằng phép chuẩn độ với dung dịch potassium hydrogen *o*-phthalate đã biết nồng độ chính xác sử dụng chỉ thị là dung dịch phenolphthalein.

a) Giải thích tại sao cần để dung dịch NaOH vừa pha trong bình kín.

b) Dụng cụ sử dụng cho chuẩn độ gồm: bình tam giác-250 mL, buret-25 mL, cốc-50 mL, pipet-10 mL và các dụng cụ cần thiết khác.

i) Cho biết những dụng cụ nào được dùng để đo thể tích chính xác?

ii) Cho biết buret đựng dung dịch gì trong phép chuẩn độ ở trên?

c) Trong một phép chuẩn độ, tại thời điểm dung dịch trong bình tam giác đổi màu, thể tích đọc được trên buret là 7,54 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.

i) So sánh ảnh hưởng của hai cách làm này đến nồng độ NaOH được tính từ kết quả phép chuẩn độ trên.

ii) Tính sai số tương đối đóng góp của giọt dung dịch đến kết quả đọc thể tích trên buret, biết 1 giọt dung dịch có thể tích là 0,05 mL.

----- HẾT -----

- Thí sinh **KHÔNG** được sử dụng tài liệu;
- Giám thị **KHÔNG** giải thích gì thêm.



Môn: HOÁ HỌC

Thời gian: 180 phút (không kể thời gian giao đề)

Ngày thi: 25/02/2023

Đề thi gồm 04 trang, 06 câu

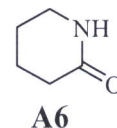
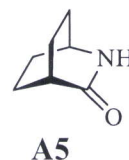
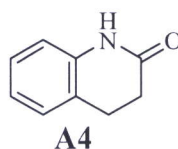
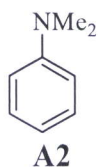
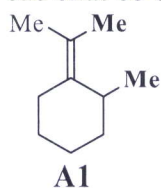
Các chữ và kí hiệu viết tắt: Ac: acetyl; AIBN: azoisobutyronitrile; Bn: benzyl; *n*-Bu: *n*-butyl; DIPEA: *N,N*-diisopropylethylamine; DMAP: 4-dimethylaminopyridine; DMF: *N,N*-dimethylformamide; DMSO: dimethylsulfoxide; Et: ethyl; Me: methyl; NBS: *N*-bromosuccinimide; Ph: phenyl; ^{*i*}Pr: isopropyl; Tf: trifluoromethanesulfonyl; THF: tetrahydrofuran; Ts: tosyl; dd: dung dịch; đk: điều kiện; k: khí; xt: xúc tác; VSEPR: lực đẩy giữa các cặp electron vỏ hóa trị.

Cho: O = 16,0; F = 19,0; As = 74,9; I = 126,9; Z_I = 53.

Trong các quy trình tổng hợp hữu cơ, có đủ các chất vô cơ, dung môi, xúc tác và điều kiện cần thiết.

Câu I (3,5 điểm)

1. Cho các chất có công thức sau:



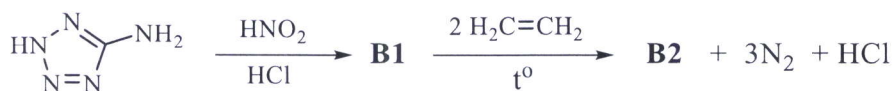
a) Vẽ cân bằng giữa 2 đồng phân cấu dạng ghế, xác định cấu dạng bền hơn và gán kí hiệu *R*, *S* cho từng đồng phân lập thể của **A1**. **Biết:** tương tác của 2 nhóm methyl in đậm quyết định đến độ bền của cấu dạng.

b) Cho giá trị p*K*_a của acid liên hợp với **A2** và **A3** lần lượt là 5,1 và 12,1. Giải thích tính base cao bất thường của **A3** so với **A2**.

c) Cho giá trị p*K*_a (ứng với nhóm -NH-) của **A4**, **A5** và **A6** trong dung môi DMSO (xếp ngẫu nhiên) là 25,4; 20,7; 26,6. Gán giá trị p*K*_a cho từng chất **A4**, **A5** và **A6**.

2. Tổng hợp và nghiên cứu tính chất đặc biệt của các phân tử có sức căng lớn là thách thức và thu hút sự quan tâm của các nhà hóa học.

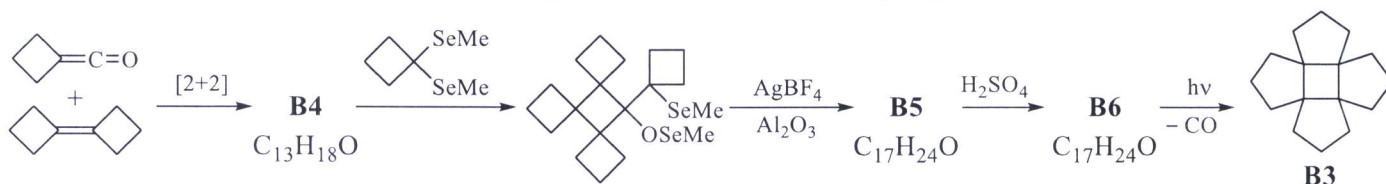
a) Cho sơ đồ sau:



Biết: **B2** có công thức phân tử C₅H₈ và chỉ chứa 1 loại hydrogen.

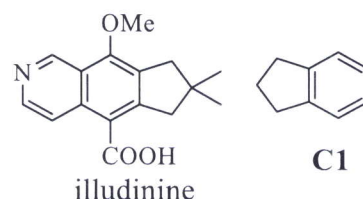
Vẽ công thức cấu tạo của **B1** và công thức cấu trúc của **B2**. Gọi tên **B2** theo danh pháp IUPAC.

b) Hydrocarbon [4,5]coronane **B3** chứa vòng có sức căng lớn được tổng hợp theo sơ đồ sau:



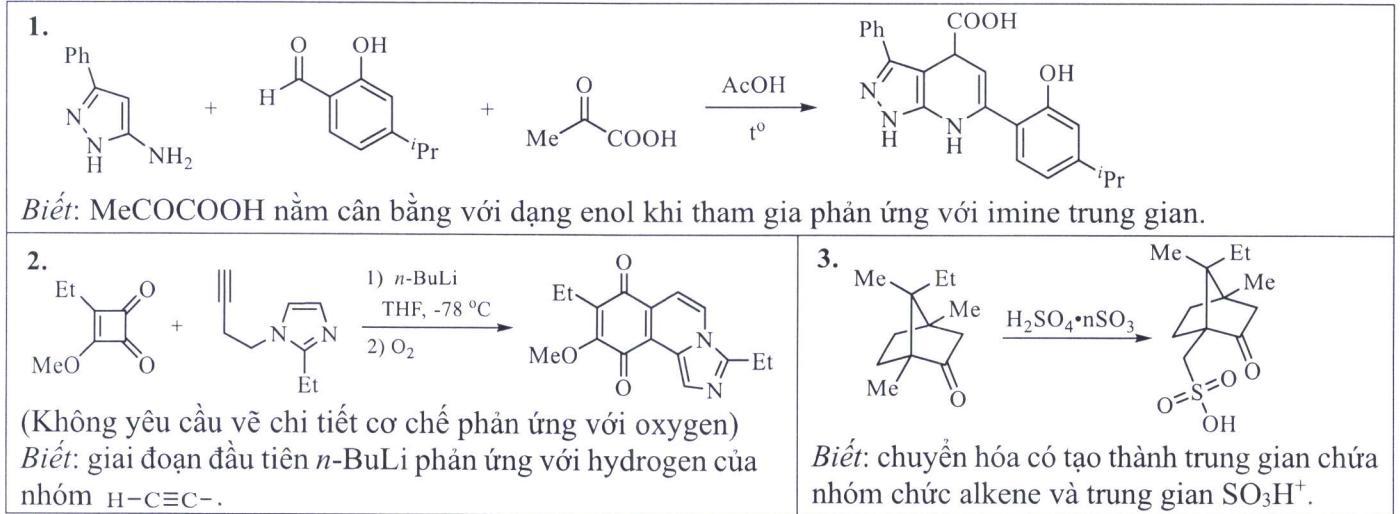
Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **B4** đến **B6**. **Biết:** **B5** chứa một vòng 5 cạnh (được tạo thành tương tự chuyển vị pinacol).

3. Illudinine có nguồn gốc thiên nhiên và được tổng hợp theo quy trình sau đây: acyl hóa hydrocarbon thơm **C1** với 3-chloropropanoyl chloride (C₃H₄Cl₂O) có mặt AlCl₃, thu được **C2** (C₁₂H₁₃ClO). Đun nóng **C2** có mặt H₂SO₄, thu được HCl và **C3**. Alkyl hóa **C3** với lượng dư MeI, có mặt K₂CO₃, sau đó khử hóa Clemmensen với Zn và AcOH, thu được **C4** (C₁₄H₁₈). Brom hóa **C4** với lượng dư Br₂ có mặt AlBr₃, thu được **C5** (C₁₄H₁₆Br₂). Cho **C5** phản ứng với *n*-BuLi



theo tỉ lệ mol 1:1, sau đó với $B(OH)_3$ và cuối cùng với H_2O_2 , thu được **C6** ($C_{14}H_{17}BrO$). Methyl hóa **C6** bởi Me_2SO_4 có mặt K_2CO_3 , thu được **C7**. Cho **C7** phản ứng với Mg trong dung môi trơ, sau đó với $ClCOOMe$, thu được **C8**. Oxi hóa **C8** bằng CrO_3 , sau đó khử hóa với $NaBH_4$, thu được **C9** ($C_{17}H_{22}O_4$). Đun nóng **C9** có mặt H_2SO_4 dẫn đến tách H_2O , thu được **C10**. Oxi hóa cắt mạch **C10** sử dụng hệ tác nhân OsO_4/HIO_4 , thu được **C11**. **C11** phản ứng với NH_4OAc , sau đó thủy phân trong dung dịch KOH , rồi acid hóa, thu được illudinine. Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **C2** đến **C11**.

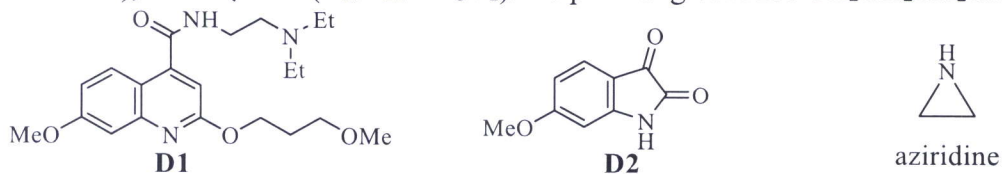
Câu II (2,5 điểm) Vẽ cơ chế đề xuất cho các quá trình chuyển hoá sau:



Câu III (3,0 điểm)

1. Quy trình tổng hợp **D1** được mô tả như sau:

Cho **D2** phản ứng với Ac_2O có mặt K_2CO_3 , thu được **D3** ($C_{11}H_9NO_4$). Thủy phân **D3** bằng dung dịch $NaOH$ sau đó acid hóa, thu được **D4** ($C_{11}H_{11}NO_5$). **D4** tham gia phản ứng đóng vòng với sự có mặt của $AlCl_3$, thu được **D5** ($C_{11}H_9NO_4$). **D5** phản ứng với PCl_5 , thu được **D6** ($C_{11}H_7Cl_2NO_2$). **D6** phản ứng với **D7** (**D7** được tổng hợp từ diethylamine và aziridine), thu được **D8** ($C_{17}H_{22}ClN_3O_2$). **D8** phản ứng với $MeOCH_2CH_2CH_2ONa$, thu được **D1**.

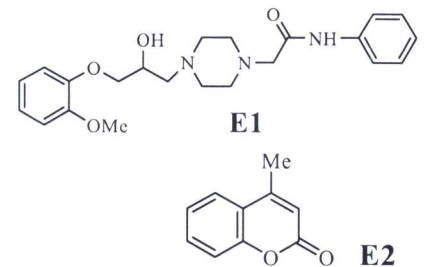


Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **D3** đến **D8**.

2. a) Vẽ cơ chế đề xuất cho phản ứng của phenol với 2-(chloromethyl)oxirane (C_3H_5ClO) có mặt K_2CO_3 .

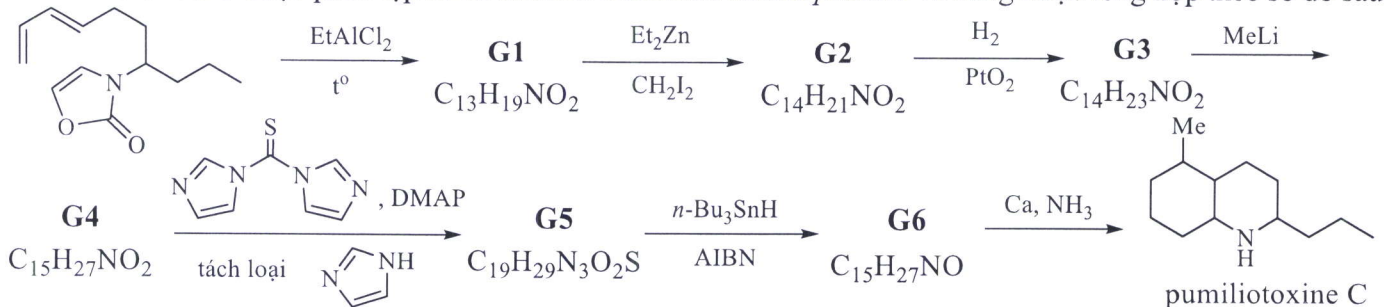
b) Đề xuất một quy trình tổng hợp **E1** từ 2-hydroxyphenol, MeI , 2-(chloromethyl)oxirane, piperazine ($C_4H_{10}N_2$, chứa vòng 6 cạnh và 2 nguyên tử nitrogen ở vị trí 1,4), 2-chloroacetic acid và aniline.

3. Đề xuất một con đường tổng hợp **E2** từ ethanol, acetic acid và benzene.



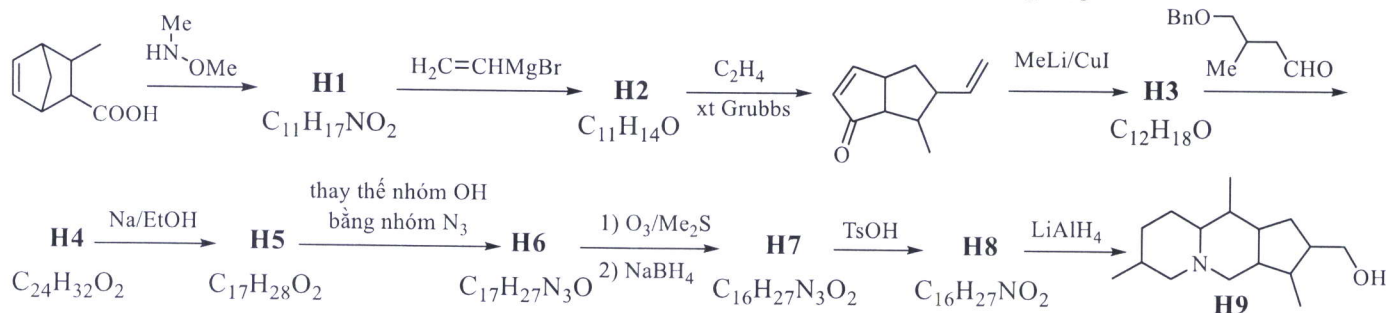
Câu IV (4,0 điểm)

1. Pumiliotoxine C được phân lập từ da của loài ếch *Dendrobates pumilio* và cũng được tổng hợp theo sơ đồ sau:



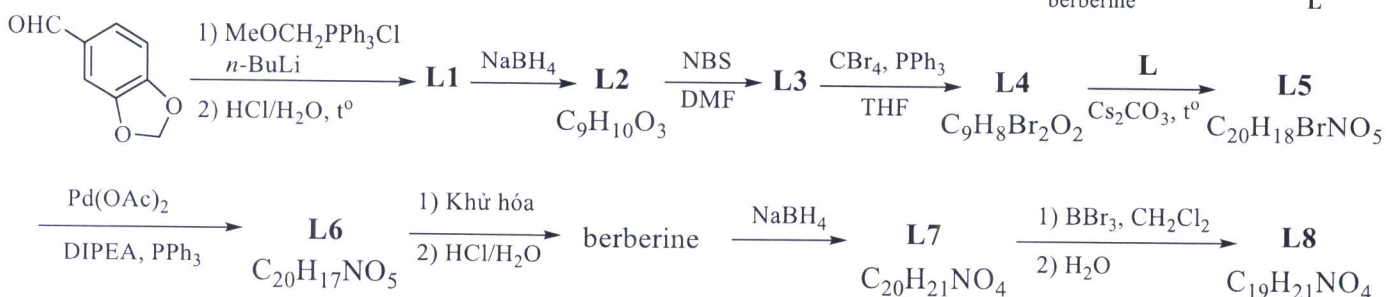
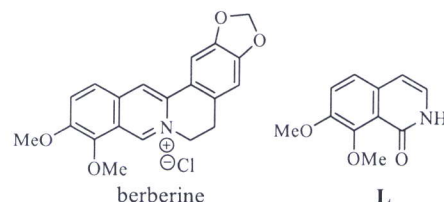
Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **G1** đến **G6**. *Biết: phản ứng khử hóa **G5** thành **G6** xảy ra theo cơ chế gốc tự do.*

2. Alkaloid **H9** là một hoạt chất sử dụng trong nghiên cứu y dược. **H9** được tổng hợp theo sơ đồ sau:



Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **H1** đến **H8**. *Biết: H5* chứa nhóm chức ketone; **H8** là sản phẩm chuyển vị và có chứa 2 vòng 6 cạnh.

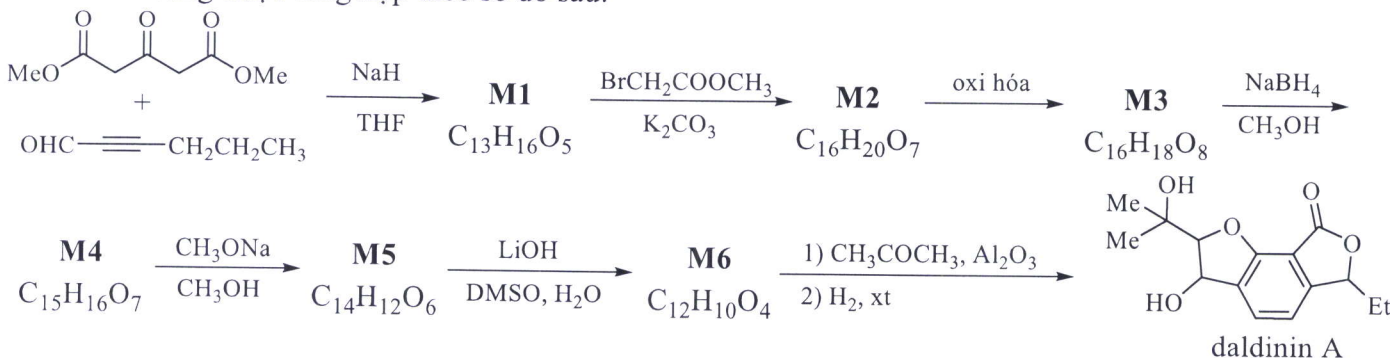
3. Berberine được phân lập từ cây Vàng đắng, Hoàng bá và Hoàng liên. Berberine là thuốc thảo dược của Việt Nam, được sử dụng làm thuốc chống tiêu chảy và thuốc nhỏ mắt, gần đây được phát hiện có khả năng chống viêm và bảo vệ thần kinh. Berberine và dẫn xuất của nó cũng được tổng hợp theo sơ đồ sau:



a) Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **L1** đến **L8**. *Biết: Pd(OAc)₂/DIPEA/PPh₃* xúc tác cho phản ứng đóng vòng nội phân tử.

b) Đề xuất sơ đồ tổng hợp **L** từ các chất 2,3-dimethoxybenzoic acid và 2,2-diethoxyethan-1-amine.

4. Daldinin A tách từ nấm *Daldinia concentrica* có hoạt tính kháng virus HIV và gây độc tế bào ung thư. Daldinin A cũng được tổng hợp theo sơ đồ sau:



Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **M1** đến **M6**. *Biết: M1* chứa vòng 6 cạnh, phản ứng oxi hóa **M2** thành **M3** tại liên kết C-H no của nhóm benzyl.

Câu V (3,0 điểm)

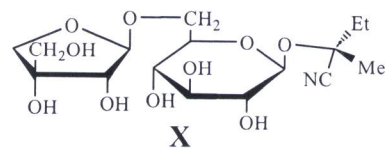
1. Cyanoglycoside **X** là chất phòng vệ của một số thực vật chống lại côn trùng theo cơ chế giải phóng HCN. Thủy phân hoàn toàn **X** trong môi trường acid, phân lập được carbohydrate **X1** (C₅H₁₀O₅) và **X2** (C₆H₁₂O₆).

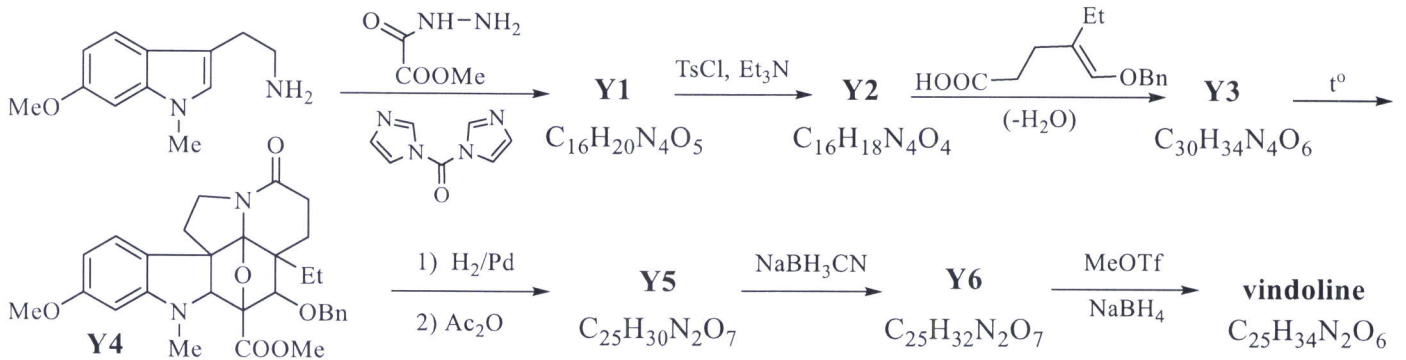
a) Vẽ công thức chiếu Fischer (Fisơ) dạng mạch hở của **X1** và **X2**.

b) Dạng mạch hở của **X1** nằm trong cân bằng với các dạng mạch vòng hemiacetal furanose tương ứng. Vẽ công thức Haworth (Havooc) của các dạng mạch vòng furanose có thể có của **X1**.

c) **X1** phản ứng với phenylhydrazine tạo thành phenylosazone **X3**. Vẽ công thức chiếu Fischer của **X3** và cho biết **X3** có hoạt động quang học không?

2. Alkaloid thiên nhiên vindoline (C₂₅H₃₄N₂O₆) có hoạt tính chống ung thư. Vindoline được tổng hợp theo sơ đồ sau:



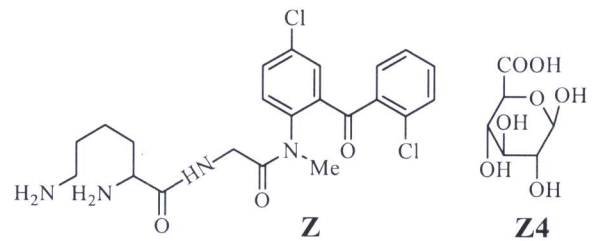


a) Vẽ công thức cấu tạo của các chất **Y1**, **Y2**, **Y3**, **Y5**, **Y6** và **vindoline**. *Biết*: phản ứng chuyển **Y1** thành **Y2** là quá trình đóng vòng 5 cạnh chứa oxygen và nitrogen; **Y6** và **vindoline** chứa nhóm chức alcohol bậc 3 bên.

b) Vẽ cơ chế đề xuất cho phản ứng chuyển **Y3** thành **Y4**. *Biết*: phản ứng đi qua giai đoạn [4+2], sau đó hình thành trung gian 1,3-lưỡng cực do tách loại N_2 .

3. Một số tiền chất thuốc vượt qua các enzyme phân hủy thuốc trong hệ tiêu hóa và tuần hoàn để đến tế bào đích. Tại đó, chúng chuyển hóa thành thuốc hoạt động. Sau khi thực hiện các chức năng, hoạt chất thuốc được chuyển hóa và đào thải ra khỏi cơ thể.

Z là tiền chất thuốc qua đường uống, **Z** bị thủy phân chọn lọc, sau đó đóng vòng tạo thành **Z1** ($\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$, có hoạt tính an thần). **Z1** bị oxi hóa ở liên kết C-H tại carbon α của nhóm carbonyl, tạo thành **Z2** ($\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$, chứa nhóm $-\text{OH}$). **Z4** tạo liên kết β -glycoside với **Z2** thành **Z3**. **Z3** được đào thải qua đường bài tiết. Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **Z1** đến **Z3**.



Câu VI (4,0 điểm)

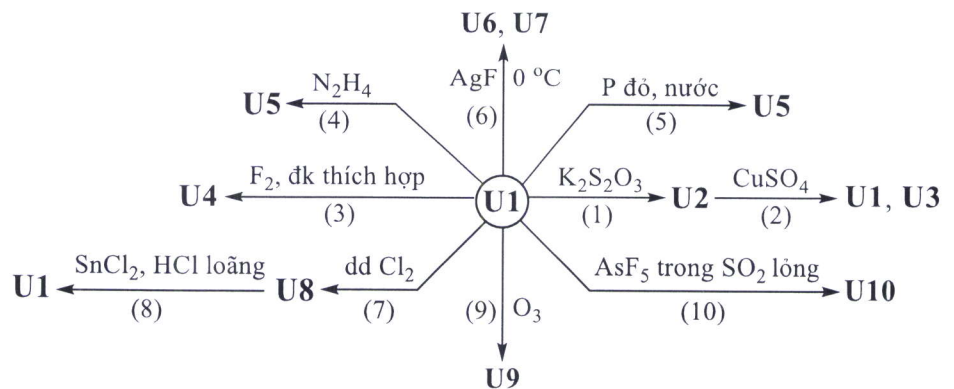
1. a) Dựa vào thuyết orbital phân tử:

i) Viết cấu hình electron, tính bậc liên kết của I_2 và ion I_2^+ (coi giản đồ orbital phân tử của I_2 và ion I_2^+ tương tự giản đồ của F_2). So sánh độ dài liên kết I-I trong I_2 và ion I_2^+ .

ii) Giải thích tại sao ion I_2^+ có thể dimer hóa tạo thành ion I_4^{2+} và ion I_4^{2+} có 2 loại độ dài liên kết I-I khác nhau.

b) Cho sơ đồ bên:

Biết: **U1** đến **U10** đều chứa nguyên tố halogen **U**; **U1** là đơn chất ở thể rắn trong điều kiện thường và làm đổi màu hồ tinh bột; **U4** có dạng hình chữ T (theo thuyết VSEPR); **U7** có màu vàng, ít tan trong nước; **U9** chứa 22,10% oxygen về khối lượng; **U10** chỉ chứa một cation chiếm 57,33% về khối lượng, cation này được tạo nên từ 4 nguyên tử halogen **U**.



i) Xác định công thức hóa học của các chất từ **U1** đến **U10**.

ii) Viết các phương trình phản ứng từ (1) đến (10) và cho biết vai trò của **U1** trong từng phản ứng (4), (5), (6), (7), (9), (10).

2. Dung dịch Fe^{2+} để trong không khí có thể bị oxi hóa thành Fe^{3+} bởi oxygen hòa tan.

a) Dung dịch **A** chứa Fe^{2+} 0,010 M và H^+ 0,50 M. Bằng tính toán hãy đánh giá khả năng oxi hóa Fe^{2+} trong dung dịch **A** khi để cân bằng với không khí. Coi sự oxi hóa là hoàn toàn khi nồng độ cân bằng của Fe^{2+} nhỏ hơn 10^{-6} M.

Cho: Ở 298 K, $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771$ V; $E_{\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1,229$ V; $2,303RT/F = 0,0592$; $\text{O}_{2(\text{k})} \rightleftharpoons \text{O}_{2(\text{dd})}$ $K = 10^{-2,92}$;

áp suất riêng phần của O_2 trong không khí là 0,208 atm.

b) Dung dịch **A** sau một thời gian để trong không khí được dùng làm thí nghiệm. Sục dòng khí N_2 để đuổi hết khí O_2 trong dung dịch **A**. Thấy rằng, khi thêm từ từ đến 0,50 mL dung dịch chứa SCN^- 0,01 M vào 10,00 mL dung dịch **A** thì dung dịch chuyển thành màu hồng của phức FeSCN^{2+} . Tính % Fe^{2+} trong dung dịch **A** đã bị oxi hóa thành Fe^{3+} ở thời điểm lấy làm thí nghiệm.

Cho: $[\text{FeSCN}^{2+}] \geq 9 \cdot 10^{-6}$ M thì quan sát thấy màu hồng; FeSCN^{2+} có $\lg\beta = 3,03$; HSCN có $\text{p}K_a = 0,89$. Giả thiết các thành phần khác và các quá trình khác là không ảnh hưởng đến hệ.

----- HẾT -----

- Thí sinh **KHÔNG** được sử dụng tài liệu;
- Giám thị **KHÔNG** giải thích gì thêm.



Môn: HOÁ HỌC

Thời gian: 180 phút (không kể thời gian giao đề)

Ngày thi: 24/02/2023

Hướng dẫn chấm thi gồm 10 trang

I. HƯỚNG DẪN CHUNG

1. Giám khảo chấm đúng như đáp án, biểu điểm của Bộ Giáo dục và Đào tạo.
2. Nếu thí sinh có cách trả lời khác đáp án nhưng đúng thì vẫn chấm theo biểu điểm của hướng dẫn chấm thi.
3. Giám khảo không quy tròn điểm thành phần của từng câu, điểm của bài thi.

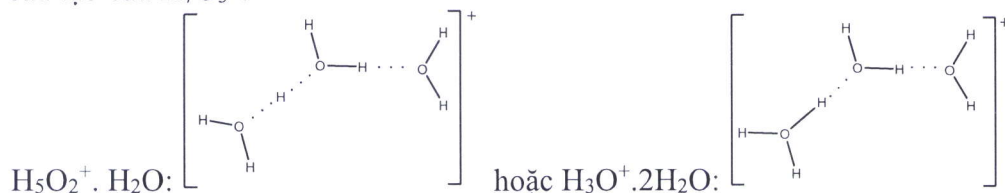
II. ĐÁP ÁN, BIỂU ĐIỂM

Câu	Nội dung
Chú ý: Nếu thí sinh không ghi đơn vị của các đại lượng một cách hệ thống trong câu trả lời, thì trừ 1/4 điểm từ tổng số điểm của câu.	
Câu I (3,0 điểm)	<p>1.a) Khi electron trong nguyên tử H chuyển từ mức năng lượng n_c về $n = 1$:</p> $\Delta E = -\frac{1,312 \times 10^3 \times 10^3}{N_A} \left(\frac{1}{n_c^2} - \frac{1}{1^2} \right) = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \left(1 - \frac{1}{n_c^2} \right) = \frac{hc N_A}{\lambda \times 1,312 \times 10^3 \times 10^3}$ $1 - \frac{1}{n_c^2} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 \times 6,02 \times 10^{23}}{102,57 \times 10^{-9} \times 1,312 \times 10^3 \times 10^3} = 0,8892 \Rightarrow n_c = 3$ <p>Ở mức $n = 1$, chỉ có giá trị $l = 0$, nên trạng thái ban đầu của nguyên tử H phải có $l = 1$. Cấu hình electron của nguyên tử H ở trạng thái ban đầu là 3p¹</p> <p>1.b) Electron có thể chuyển từ $n = 3$ về mức năng lượng thấp hơn khác là $n = 2$. Theo quy tắc chọn lọc $\Delta l = \pm 1$, electron từ $3p$ ($l = 1$) chỉ chuyển về được $2s$ ($l = 0$). Cấu hình electron của nguyên tử H ở mức năng lượng thấp hơn khác là 2s¹</p> <p><i>Thí sinh vẽ cấu hình electron dưới dạng ô lượng tử vẫn cho điểm tối đa. Nếu xác định thừa các trạng thái của nguyên tử H thì không cho điểm toàn bộ ý.</i></p> <p>1.c) Năng lượng ion hóa (IE) nguyên tử H từ trạng thái ứng với $n = 110$ là:</p> $IE = E_\infty - E_{110} = 0 - \left(-\frac{1,312 \times 10^3 \times 10^3}{N_A} \frac{1}{110^2} \right) = 1,800 \times 10^{-22} \text{ J}$ <p>Năng lượng nguyên tử H nhận được từ va chạm nhiệt ở 0 °C:</p> $\varepsilon = k_B \times T = 1,381 \times 10^{-23} \times 273 = 3,770 \times 10^{-21} \text{ J}$ <p>Do $\varepsilon > IE$, nên va chạm nhiệt có thể gây ra sự ion hóa nguyên tử H ở trạng thái ứng với $n = 110$.</p> <p>2.a) Phương trình bậc một mô tả mối liên hệ giữa E_{lKH} và q_H:</p> $E_{lKH} = -19,29 + 275,94 \times q_H \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} \text{ hoặc } q_H = 0,0722 + 0,0036 \times E_{lKH}$ <p>2.b) i) Ion H_5O_2^+ có hai liên kết hydrogen tương đương nhau và bốn liên kết cộng hóa trị O–H tương đương nhau. Từ dữ liệu về độ dài liên kết O–H và khoảng cách O–O, suy ra các nguyên tử tham gia tạo hai liên kết hydrogen $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ phải thẳng hàng. Cấu tạo của H_5O_2^+:</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p>Giải thích: Liên kết hydrogen $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ trong H_5O_2^+ là tương tác liên phân tử, yếu hơn liên kết cộng hóa trị O–H thông thường trong H_2O do mật độ electron giữa các nguyên tử trong liên kết thấp hơn. Do đó liên kết $\text{O} \cdots \text{H}$ dài hơn liên kết O–H.</p> <p><i>Nếu thí sinh vẽ cấu tạo dạng $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{OH}_2$ nhưng mô tả và quy gán đúng độ dài liên kết vẫn cho điểm tối đa. Nếu vẽ dạng góc thì không được điểm.</i></p>

ii) Từ ý a) nhận thấy điện tích trên nguyên tử H tham gia tạo liên kết hydrogen càng cao (liên kết X-H càng phân cực) thì năng lượng liên kết hydrogen càng lớn. E_{lKH} trong $H_5O_2^+$ cao hơn E_{lKH} trong băng do điện tích dương trên nguyên tử H cao hơn (có thể coi là proton mang điện tích +1 bị hydrate hóa).

2.c) Vì khoảng cách giữa hai nguyên tử O trong $H_7O_3^+$ bằng 2,43 Å, xấp xỉ bằng khoảng cách giữa hai nguyên tử O trong $H_5O_2^+$ nên trong $H_7O_3^+$ có liên kết hydrogen mạnh kiểu $O \cdots H \cdots O$ tương tự như trong $H_5O_2^+$ hoặc có thể là liên kết hydrogen mạnh kiểu $H_3O^+ \cdots OH_2$ (nguyên tử H trong H_3O^+ có điện tích dương lớn); và liên kết hydrogen thông thường dạng $H_2O \cdots OH_2$ có năng lượng liên kết thấp hơn, độ dài liên kết lớn hơn, do đó khoảng cách giữa hai nguyên tử O lớn hơn.

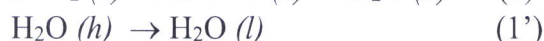
Công thức cấu tạo của $H_7O_3^+$:



Nếu thí sinh vẽ 1 nguyên tử H liên kết với 3 phân tử nước thì không được điểm.

Câu II
(4,0
điểm)

1. Xét các phản ứng:



$$\Delta_r H(1b) = \Delta_r H(1) + \Delta_r H(1')$$

$$\Delta_r S(1b) = \Delta_r S(1) + \Delta_r S(1')$$

$\Delta_r H(1')$ âm, do quá trình ngưng tụ tỏa nhiệt, nên $\Delta_r H(1b)$ âm hơn $\Delta_r H(1)$ hay $\Delta_r H(1b) < \Delta_r H(1)$

$\Delta_r S(1')$ âm, do $H_2O(l)$ có entropy nhỏ hơn $H_2O(h)$, nên $\Delta_r S(1b)$ âm hơn $\Delta_r S(1)$ hay $\Delta_r S(1b) < \Delta_r S(1)$

(Nếu học sinh chỉ đưa ra kết quả mà không giải thích thì không cho điểm toàn bộ ý)

2.a) i)

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \Rightarrow \int_{T_1}^T d \ln K = \frac{1}{R} \int_{T_1}^T \frac{\Delta_r H^0}{T^2} dT$$

$$\int_{T_1}^T d \ln K = \frac{1}{R} \int_{T_1}^T \frac{\Delta_r H_{T_1}^0 + \Delta C_p^0 (T - T_1)}{T^2} dT \Rightarrow \int_{T_1}^T d \ln K = \frac{1}{R} \left[\int_{T_1}^T \frac{\Delta_r H_{T_1}^0}{T^2} dT + \Delta C_p^0 \int_{T_1}^T \frac{1}{T} dT - \Delta C_p^0 \times T_1 \int_{T_1}^T \frac{1}{T^2} dT \right]$$

$$\ln K_T - \ln K_{T_1} = \frac{1}{R} \left[\Delta_r H_{T_1}^0 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) + \Delta C_p^0 \left(\ln \frac{T}{T_1} - T_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \right) \right]$$

$$\ln K_T = \ln K_{T_1} + \frac{1}{R} \left[\Delta_r H_{T_1}^0 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) + \Delta C_p^0 \left(\ln \frac{T}{T_1} + \frac{T_1}{T} - 1 \right) \right]$$

\Rightarrow đpcm

ii)

$$\Delta_r H_{298}^0(1) = \Delta_f H_{298}^0(HCHO, k) + \Delta_f H_{298}^0(H_2O, h) - \Delta_f H_{298}^0(CH_3OH, k)$$

$$= (-108,60) + (-241,83) - (-201,00) = -149,43 \text{ kJ mol}^{-1} = -149430 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta C_p^0(1) = C_p^0(HCHO, k) + C_p^0(H_2O, h) - C_p^0(CH_3OH, k) - 0,5 \times C_p^0(O_2, k)$$

$$= 35,40 + 33,60 - 44,10 - 0,5 \times 29,40 = 10,20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{Thay vào phương trình ở trên thu được } \ln K_{700}(1) = 33,856 \Rightarrow \mathbf{K_{700}(1) = 5,05 \times 10^{14}}$$

Tương tự, đối với phản ứng (2):

$$\Delta_r H_{298}^0(2) = 92400 \text{ J mol}^{-1} = 92,40 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta C_p^0(2) = C_p^0(HCHO, k) + C_p^0(H_2, k) - C_p^0(CH_3OH, k)$$

$$= 35,40 + 28,84 - 44,10 = 20,14 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\ln K_{700}(2) = -2,020 \Rightarrow \mathbf{K_{700}(2) = 0,1327}$$

2.b) Khí ban đầu: CH₃OH: x (mol); O₂: 0,5 mol; N₂: 2,0 mol được đưa vào buồng phản ứng từ 2 đường khác nhau, gặp xúc tác ở 700 K sẽ có các phản ứng sau:



Ở 700 K, vì $K_{700}(1)$ rất lớn nên có thể coi phản ứng (1) xảy ra hoàn toàn. $K_{700}(2)$ nhỏ nên phản ứng (2) xảy ra đạt đến cân bằng ở nhiệt độ phản ứng.

$$\Delta_r H_T^0(1) = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 dT = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta_r C_p^0 \times \Delta T$$

$$\Delta_r H_{700}^0(1) = -149430 + 10,2 \times (700 - 298) = -145329,6 \text{ J mol}^{-1} = -145,33 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_{700}^0(2) = 92400 + 20,14 \times (700 - 298) = 100496,3 \text{ J mol}^{-1} = 100,50 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Gọi y là số mol HCHO được sinh ra từ phản ứng (2). Hỗn hợp khí cân bằng ở 700K gồm: N₂: 2 mol, H₂O: 1 mol, HCHO: $(1+y)$ mol, H₂: y mol, CH₃OH: $(x-1-y)$ mol.

Tổng số mol khí trong hệ: $(3+x+y)$ mol

Phương trình cân bằng nhiệt:

$$\Delta_r H_{700}^0(1) + y \times \Delta_r H_{700}^0(2) + [0,5 \times C_p(O_2, k) + 2,0 \times C_p(N_2, k) + x \times C_p(CH_3OH, k)] \times \Delta T = 0$$

$$x \times C_p(CH_3OH, k) \times \Delta T + y \times \Delta_r H_{700}^0(2) = -\Delta_r H_{700}^0(1) - [0,5 \times C_p(O_2, k) + 2,0 \times C_p(N_2, k)] \times \Delta T$$

$$\Delta_r H_{700}^0(1) = -145329,6 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_{700}^0(2) = 100496,3 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta T = 700 - 298 = 402 \text{ K}$$

$$17728,2x + 100496,3y = 116023,8$$

$$x = \frac{116023,8 - 100496,3y}{17728,2}$$

- Với phản ứng (2):

$$K(2) = \frac{(1+y)y}{(x-1-y)(3+x+y)} \frac{p}{p^0} = 0,1327, \text{ vì } p^0 = 1 \text{ bar:}$$

Thay x từ phương trình cân bằng nhiệt vào phương trình $K(2)$ của phản ứng (2):

$$-3,134y^2 + 12,888y - 7,026 = 0$$

$$y = 0,6469 \text{ mol}; \quad x = 2,8770 \text{ mol}$$

Thành phần hỗn hợp cân bằng:

N₂: 2,0 mol (30,66%), H₂O: 1,0 mol (15,33%), HCHO: 1,6469 mol (25,24%), H₂: 0,6469 mol (9,92%), CH₃OH: 1,2300 mol (18,85%).

2.c) Lượng nhiệt tỏa ra khi làm nguội đẳng áp hỗn hợp khí từ 700 K xuống 298 K:

$$Q = [1,2300 \times C_p^0(CH_3OH) + 1,6469 \times C_p^0(HCHO) + 0,6469 \times C_p^0(H_2) + 1,0 \times C_p^0(H_2O) + 2,0 \times C_p^0(N_2)] \times (298 - 700) = -89645,9 \text{ J}$$

$$\text{Thể tích buồng cấp nhiệt } V = 3,1416 \times (1,3 \text{ m})^2 \times 2,0 \text{ m} = 10,619 \text{ m}^3$$

$$\text{Số mol không khí ban đầu: } n_d = \frac{PV}{RT} = \frac{10,619 \text{ m}^3 \times 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 434,16 \text{ mol}$$

Buồng cấp nhiệt kín: $V = \text{const}$

$$C_p^0(\text{không khí}) = 29,16 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$C_v^0 = C_p^0 - R = 29,16 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 20,846 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Nhiệt độ T₂:

$$Q_v = nC_v^0 \Delta T = 434,16 \text{ mol} \times 20,846 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times (T_2 - 298) \text{ K} = 89645,9 \text{ J}$$

$$\Rightarrow T_2 = 307,9 \text{ K} = 34,9 \text{ }^\circ\text{C}$$

Nếu lấy $Q_t = 5 \times 10^3 \text{ kJ}$ thì $T_2 = 850,4 \text{ K} (577,4 \text{ }^\circ\text{C})$

3.a) Trong một lồng clathrate:

- Số phân tử nước = 20 phân tử, do dodecahedron có 20 điểm giao = 20 đỉnh là 20 nguyên tử O.
 - Số liên kết hydrogen = số cạnh = 30 liên kết
 - Số mặt = 12 mặt

3.b) $\text{CH}_4(k) + 2\text{O}_2(k) \rightarrow \text{CO}_2(k) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$
 Nhiệt của CH_4 : $\Delta H_{298}^0 = -890,57 \text{ kJ mol}^{-1} = -890570 \text{ J mol}^{-1}$
 Để có 89645,9 J năng lượng cần: 0,1007 mol CH_4 . Vì hiệu suất đốt cháy là 80%, nên số mol CH_4 cần là 0,1258 mol. Thể tích CH_4 là:

$$V = \frac{0,1258 \text{ mol} \times 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{10^5 \text{ Pa}} = 3,12 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

Thể tích methane hydrate là:

$$V = \frac{3,12 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{164} = 1,90 \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

Nếu sử dụng giá trị $Q_t = 5,0 \times 10^3 \text{ kJ}$ thì cần 5,614 mol CH_4 tương đương với 0,139 m^3 methane. Thể tích methane hydrate là $8,476 \times 10^{-4} \text{ m}^3$. Hiệu suất 80% nên cần $1,059 \times 10^{-3} \text{ m}^3$.

Câu III
(3,0 điểm)

1.a) Anode: $\text{CH}_3\text{OH}(l) + 6\text{OH}^-_{(\text{aq})} \rightarrow 5\text{H}_2\text{O}(l) + \text{CO}_2(k) + 6e$

Cathode: $\text{O}_2(k) + 2\text{H}_2\text{O}(l) + 4e \rightarrow 4\text{OH}^-_{(\text{aq})}$

Hoặc:

Anode: $\text{CH}_3\text{OH}(l) + \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})} \rightarrow 6\text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{CO}_2(k) + 6e$

Cathode: $\text{O}_2(k) + 4\text{H}^+ + 4e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l)$

1.b) i) $\Delta G^0 = -nFE^0$. Biến thiên của các đại lượng nhiệt động xác định ở điều kiện cân bằng nhiệt động nên xúc tác không làm thay đổi sức điện động lý thuyết của pin.

ii) Xét các phản ứng

$\text{CH}_3\text{OH}(l) + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2(k) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \quad (1)$

$\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(h) \quad (1')$

$\text{CH}_3\text{OH}(l) + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2(k) + 2\text{H}_2\text{O}(h) \quad (2)$

Có: $E^0(2) = E^0(1) - \frac{2}{nF} \Delta G^0(1')$

Nếu pin làm việc ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ sôi của nước, thể hơi kém bền hơn ở thể lỏng, $\Delta G^0(1') > 0$ nên $E^0(2)$ giảm so với $E^0(1)$. Nếu pin làm việc ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ sôi của nước, thể hơi sẽ bền hơn thể lỏng, $\Delta G^0(1') < 0$, nên $E^0(2)$ tăng so với $E^0(1)$.

Nếu thí sinh biện luận trường hợp pin làm việc ở 298 K và rút ra được $E^0(2)$ giảm so với $E^0(1)$ vẫn cho điểm tối đa. Nếu chỉ trả lời là “không” hay “có” mà không giải thích, thì không cho điểm toàn bộ ý 1.b)

2.a) $\text{CH}_3\text{OH}(l) + 3/2\text{O}_2(k) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l) + \text{CO}_2(k)$

Công cực đại:

$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0$

$\Delta_r G_{298}^0 = -726,07 \text{ kJ mol}^{-1} - 298 \text{ K} \times (-80,845) \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -701,978 \text{ kJ mol}^{-1}$

Công cực đại = $|\Delta_r G_{298}^0| = 701,978 \text{ kJ mol}^{-1}$ (mol^{-1} : tính cho một mol phản ứng)

$\Delta_r G_{298}^0 = -nFE^0 \Rightarrow E^0 = -\frac{-701,978 \times 10^3}{96485 \times 6} = 1,213 \text{ V}$

2.b) Nhiệt kèm theo quá trình khi pin làm việc $Q = T \Delta S$

Ở nhiệt độ 298 K: $Q = 298 \times (-80,845) = -24,092 \text{ kJ mol}^{-1}$

2.c) Có:

$\Delta G^0 = -nFE^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \Rightarrow E^0 = \frac{\Delta S^0}{nF} T - \frac{\Delta H^0}{nF}$

Với pin nhiên liệu trong bài: $E^0 = -1,3965 \times 10^{-4} T + 1,2542$

Khi $\Delta_r S^0$ gần 0 thì E^0 ít phụ thuộc vào nhiệt độ.

$$2.d) \text{ Tại } T = 80 + 273 = 353 \text{ K} \Rightarrow E^{\circ} = \frac{353 \times (-80,845)}{6 \times 96485} - \frac{(-726,07 \times 10^3)}{6 \times 96485} = 1,205 \text{ V}$$

2.d) Hiệu suất tại điều kiện chuẩn:

$$HS = \frac{\Delta_r G_{298}^{\circ}}{\Delta_r H_{298}^{\circ}} \times 100\% = \frac{-701,978}{-726,07} \times 100\% = 96,68\%$$

3. a) - Vì kim loại thường có lớp oxide ở ngoài nên cần đánh giấy ráp để loại bỏ lớp oxide này.
- Thể tích V_1, V_2 không chính xác sẽ gây sai số trực tiếp đến tính nồng độ của các chất trong cân bằng tạo phức.

3.b) Ta có:

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} + \frac{0,0592}{2} \ln[Zn^{2+}]; E_{Cu^{2+}/Cu} = E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} + \frac{0,0592}{2} \ln[Cu^{2+}]$$

Vì $E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} = 0,34 \text{ V} > E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ} = -0,76 \text{ V}$ nên dễ thấy Zn | Zn^{2+} đóng vai trò anode là hợp lý. Nếu muốn anode là Cu | Cu^{2+} thì $E_{Zn^{2+}/Zn} > E_{Cu^{2+}/Cu}$ tức là:

$$\ln \frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} > \frac{2(E_{Cu^{2+}/Cu}^{\circ} - E_{Zn^{2+}/Zn}^{\circ})}{0,0592} = 37,16 \Rightarrow [Zn^{2+}] > 1,38 \times 10^{16} [Cu^{2+}]: \text{ không thực hiện được trong}$$

phòng thí nghiệm.

Sơ đồ pin như sau:



Để đo sức điện động của pin cần mắc đối xứng: nối dấu (+) trên vôn kế với cathode của pin và nối dấu (-) trên vôn kế với anode của pin. Do đó, cần nối cathode (P1) với đầu dây đỏ; anode (P2) nối với đầu dây xanh.

- Dụng cụ Y là cầu muối, có vai trò kết nối dung dịch giữa hai bán nguyên tử để dòng ion dịch chuyển, kết hợp với dòng electron dịch chuyển bên ngoài từ anode sang cathode tạo thành mạch khép kín.

Nếu học sinh chỉ nối nối P1 với đầu đỏ, P2 với đầu xanh mà không giải thích vì P1 là cathode và P2 là anode thì không cho điểm.

Câu IV
(3,0 điểm)

$$1. \text{ Đặt } k'' = k C_{H^+}^{n1} C_X^{n3} \Rightarrow v = k'' C_{Ph1}^{n2}$$

Do sự phụ thuộc của $\ln C_{Ph1}$ vào t là tuyến tính nên phản ứng có bậc 1 với Ph1 $\Rightarrow n2 = 1$

Ở pH = 5,0:

$$\left. \begin{aligned} C_0(X) = 0,20 \text{ M}, k'' = 0,5461 \text{ phút}^{-1} \\ C_0(X) = 0,45 \text{ M}, k'' = 1,2241 \text{ phút}^{-1} \end{aligned} \right\} \Rightarrow n3 = 1$$

$$\text{Đặt } k' = k C_{H^+}^{n1} = \frac{k''}{C_X^{n3}} \Rightarrow \bar{k}' = 2,725 \text{ M}^{-1} \text{ phút}^{-1}$$

2.a) Vì các chất phản ứng được lấy theo đúng hệ số tỉ lượng trong phương trình hóa học nên:

$$C_X = 2C_{Ph1}$$

Bậc của phản ứng không đổi nên: $v = k' C_{Ph1} C_X = 2k' C_{Ph1}^2$ với $k' = k C_{H^+}^{n1}$

Gọi C là nồng độ của Ph1 tại thời điểm t thì có:

$$\begin{aligned} -\frac{dC}{dt} &= 2k' C^2 \\ \Rightarrow \int_{C_0}^C -\frac{dC}{C^2} &= \int_0^t 2k' dt \Rightarrow k' = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right) \end{aligned} \quad (a)$$

Theo biểu thức độ hấp thụ quang:

$$A_0 = (2\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \times C_0 \times l$$

$$A_{\infty} = \varepsilon_3 \times C_0 \times l$$

$$A_t = [(2\varepsilon_1 \times C + \varepsilon_2 \times C + \varepsilon_3 \times (C_0 - C))] \times l = (2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3) \times C \times l + \varepsilon_3 \times C_0 \times l$$

$$\text{Từ đó có thể viết: } A_t = \left(\frac{A_0}{C_0} - \frac{A_{\infty}}{C_0} \right) \times C + A_{\infty} \Rightarrow \frac{C_0}{C} = \frac{A_0 - A_{\infty}}{A_t - A_{\infty}} \quad (b)$$

Từ (a) và (b) suy ra: $k' = \frac{1}{2tC_o} \left(\frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty} - 1 \right)$

b) Ta có bảng sau:

t (phút)	2,5	5,0	10	15	20
k' (M ⁻¹ phút ⁻¹)	2,667	2,705	2,736	2,788	2,734

$\Rightarrow k' = 2,726 \text{ M}^{-1} \text{ phút}^{-1}$

Ở thí nghiệm 1 và 2: $k' = kC_{H^+}^{n1} = 2,725 \text{ M}^{-1} \text{ phút}^{-1}$ với pH = 5,0

Ở thí nghiệm 3: $k' = kC_{H^+}^{n1} = 2,726 \text{ M}^{-1} \text{ phút}^{-1}$ với pH = 5,5

Ở hai pH khác nhau cùng ra một giá trị $kC_{H^+}^{n1}$ nên bậc phản ứng với H⁺ bằng 0 (n1 = 0).

Phương trình luật tốc độ đầy đủ: $v = kC_{H^+}^0 C_{\text{ph1}} C_X$; $\bar{k} = 2,7255 \text{ M}^{-1} \text{ phút}^{-1}$

3. Để đơn giản hóa, trong ý này, nồng độ C của các phức chất được kí hiệu bằng ngoặc [] và lược bỏ móc vuông của phức chất trong các phương trình động học.

Bước 1 thuận nghịch, nhanh nên không là bước quyết định tốc độ phản ứng.

- Trường hợp 1: Nếu bước 2 là bước chậm quyết định tốc độ phản ứng.

$$v = k_2 [ML_4 X^{2-}]$$

Vì bước 1 thuận nghịch, nhanh đạt cân bằng, áp dụng nguyên lý cân bằng ổn định cho (1) để rút ra biểu thức tính $[ML_4 X]^{2-}$

$$[ML_4 X^{2-}] = \frac{k_1 [ML_4^{2-}][X]}{k_{-1}} = K(1)[ML_4^{2-}][X]$$

$$v = K_1 k_2 [ML_4^{2-}][X]$$

\Rightarrow phù hợp với qui luật tìm ra từ thực nghiệm.

Nếu thí sinh biện luận dựa trên nguyên lý nồng độ ổn định: Giả sử $[ML_4 X]^{2-}$ là tiểu phân trung gian hoạt động, áp dụng nguyên lý nồng độ ổn định cho $[ML_4 X]^{2-}$

$$\frac{d[ML_4 X^{2-}]}{dt} = k_1 [ML_4^{2-}][X] - k_{-1} [ML_4 X^{2-}] - k_2 [ML_4 X^{2-}] = 0$$

$$[ML_4 X^{2-}] = \frac{k_1 [ML_4^{2-}][X]}{k_{-1} + k_2} \Rightarrow v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [ML_4^{2-}][X]$$

Vì bước (1) nhanh đạt cân bằng nên $k_{-1} \gg k_2$, $v = K_1 k_2 [ML_4^{2-}][X]$

(trường hợp này nếu không biện luận để đưa về kết quả cuối cùng thì không có điểm do $[ML_4 X]^{2-}$ được tạo thành nhiều từ bước 1 nhưng lại tiêu thụ chậm theo bước 2 nên không áp dụng được nguyên lý nồng độ ổn định cho $[ML_4 X]^{2-}$)

- Trường hợp 2: Nếu bước 3 là bước chậm, quyết định tốc độ phản ứng.

$$v = k_3 [ML_3 X^-][X]$$

Nếu bước 3 chậm quyết định tốc độ phản ứng, $[ML_3 X^-]$ được tạo thành nhiều ở bước 2 và tiêu thụ chậm ở bước 3 nên không áp dụng nguyên lý nồng độ ổn định cho tiểu phân này. Áp dụng nguyên lý cân bằng ổn định:

$$K_2 = \frac{[ML_3 X^-][L]}{[ML_4 X^{2-}]}$$

$$[ML_3 X^-] = \frac{K_2 [ML_4 X^{2-}]}{[L]} = \frac{K_2 K_1 [ML_4^{2-}][X]}{[L]} \Rightarrow v = k_3 \frac{K_1 K_2 [ML_4^{2-}][X]^2}{[L]}$$

\Rightarrow không phù hợp với qui luật động học tìm ra từ thực nghiệm.

- Trường hợp 3: Nếu bước 4 là bước chậm, quyết định tốc độ phản ứng:

$$v = k_4 [ML_3 X_2^-]$$

Tương tự, áp dụng nguyên lý cân bằng ổn định cho $[ML_3 X_2^-]$

$$K_3 = \frac{[ML_3 X_2^-]}{[ML_3 X^-][X]} \Rightarrow [ML_3 X_2^-] = K_3 [ML_3 X^-][X] \Rightarrow v = k_4 K_3 [ML_3 X^-][X]$$

$$v = k_4 \frac{K_1 K_2 K_3 [ML_4^{2-}][X]^2}{[L]}$$

⇒ không phù hợp với qui luật động học thực nghiệm.

Kết luận: trường hợp 1 với bước 2 là bước quyết định tốc độ phản ứng là phù hợp với qui luật động học thực nghiệm. Cơ chế đề xuất sẽ như sau:



Trong các trường hợp 2, 3, nếu thí sinh giả thiết $[ML_3X]^-$ và $[ML_3X_2]^-$ là tiểu phân trung gian hoạt động và áp dụng nguyên lý nồng độ ổn định nhưng biện luận được kết quả cuối cùng không phù hợp với thực nghiệm vẫn được đủ điểm. Thí sinh phải làm đủ 3 trường hợp mới được điểm tối đa cho ý 3.

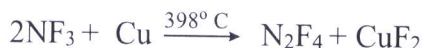
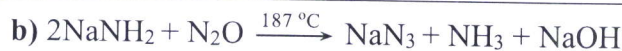
Câu V
(3,0
điểm)

1.a) Vì **A1** chứa nitrogen và là chất khí ở điều kiện thường phản ứng được với hydrogen nên **A1** có thể là N_2 . Khi đó khí **A2**, acid **A3**, muối **A4**, sản phẩm **A5**, khí **A6** lần lượt là: NH_3 ; HNO_3 , NH_4NO_3 , $NaNH_2$, N_2O , **A7** là muối của Na với anion chứa nitrogen (có thể là muối NO_2 , NO_3^- , N_3^- ...). Theo bài ra **A7** chứa 64,62% nitrogen về khối lượng nên **A7** là NaN_3 . Như vậy **A1** là N_2 là phù hợp.

Vì NH_3 dư + $F_2 \rightarrow$ **A8** (chứa 19,72% nitrogen về khối lượng) nên **A8** là NF_3

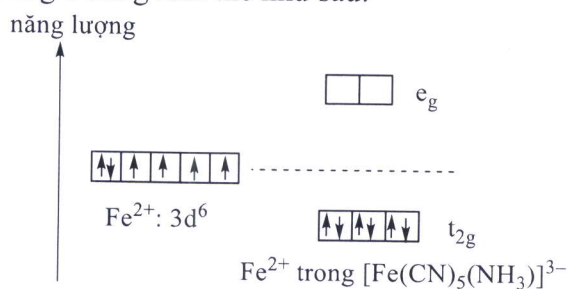
$NF_3 + Cu \rightarrow$ **A9** (chỉ chứa hai nguyên tố với tỉ lệ 1 : 2) và từ **A9** thu được **A10** (có cấu trúc trans và momen lưỡng cực bằng 0) nên **A9** là N_2F_4 và **A10** là *trans*- N_2F_2

Vậy: **A1**: N_2 ; **A2**: NH_3 ; **A3**: HNO_3 **A4**: NH_4NO_3 ; **A5**: $NaNH_2$; **A6**: N_2O ; **A7**: NaN_3 ; **A8**: NF_3 ; **A9**: N_2F_4 ; **A10**: *trans*- N_2F_2



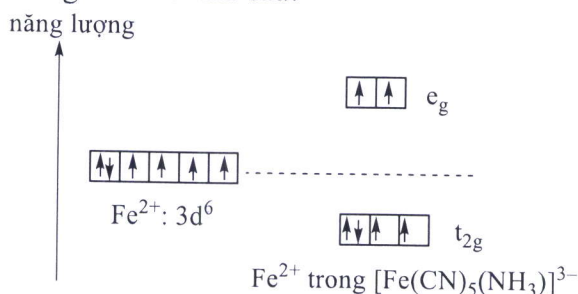
Không cân bằng phương trình thì trừ nửa số điểm

2. a) i) - Ở áp suất thấp, phức chất $[Fe(CN)_5(NH_3)]^{3-}$ nghịch từ nên sự tách mức năng lượng các orbital *d* của nguyên tử trung tâm trong trường tinh thể như sau:



Cấu hình electron của nguyên tử trung tâm: $(t_{2g})^6(e_g)^0$

- Ở áp suất cao, phức chất $[Fe(CN)_5(NH_3)]^{3-}$ thuận từ nên sự tách mức năng lượng các orbital *d* của nguyên tử trung tâm trong trường tinh thể như sau:



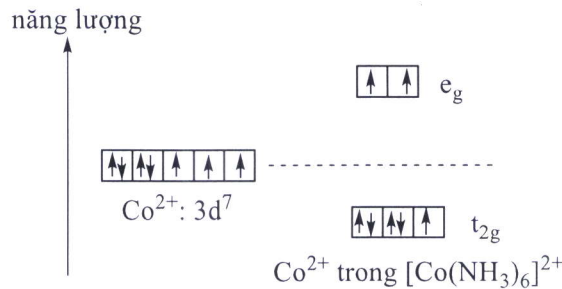
Cấu hình electron của nguyên tử trung tâm: $(t_{2g})^4(e_g)^2$

Viết sự phân bố electron vào các AO trên giản đồ mà không viết $(t_{2g})^6(e_g)^0$ và $(t_{2g})^4(e_g)^2$ vẫn được đủ điểm.

ii) Sự chuyển electron giữa các mức năng lượng orbital d của nguyên tử trung tâm trong phức chất $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$ ở áp suất thấp là không được phép về mặt spin vì độ bội M bị thay đổi từ 1 lên 3 nhưng được phép về spin ở áp suất cao vì độ bội M không thay đổi và đều bằng 5.

Nếu không giải thích thì chỉ được nửa số điểm.

b) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ là phức chất spin cao nên sự tách mức năng lượng của nguyên tử trung tâm trong trường tinh thể như sau:



Chuyển mức $d-d$ của ion Co^{2+} được phép về mặt spin vì độ bội M không bị thay đổi và đều bằng 4.

3. Từ công thức phân tử cho thấy **P1** chứa phối tử CO_3^{2-} và NH_3 , khi **P1** tác dụng với HNO_3 thì phức chất **P2** và **P3** có thể chứa các loại phối tử là CO_3^{2-} , NH_3 , H_2O và NO_3^- . Vì **P2** và **P3** là phức chất bất điện đều nên mỗi phức chất này chỉ chứa một loại phối tử, cầu ngoại của 2 phức chất này chỉ chứa NO_3^- nên chúng là các phức chất cation. Vì phản ứng sinh ra khí CO_2 do đó **P2** và **P3** tạo ra có thể là $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$ (chứa 16,69% Co về khối lượng) và $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ (chứa 16,98% Co về khối lượng).

Từ dữ kiện đầu bài **P3** chứa 16,98% Co về khối lượng nên **P3** là $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$. Vì **P1** chứa cầu nội của phức chất **P3** nên Co còn lại trong **P1** phải là Co^{3+} , do vậy **P2** là $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$ và **P1** là $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO}_3)_3]$.

Vậy công thức hóa học: **P1**: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CO}_3)_3]$, **P2**: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_3$; **P3**: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$

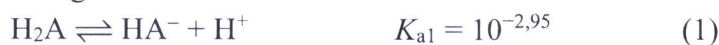
P1 có 1 đồng phân phối trí với công thức hóa học: $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4][\text{Co}(\text{CO}_3)_2(\text{NH}_3)_2]$.

Nếu viết thiếu móc vuông trong tất các phức chất thì được nửa số điểm.

Câu VI
(4,0 điểm)

1.a) Dung dịch H_2A nồng độ: $C = \frac{0,8307}{166,132 \times 0,1} = 0,05 \text{ M}$

Các cân bằng

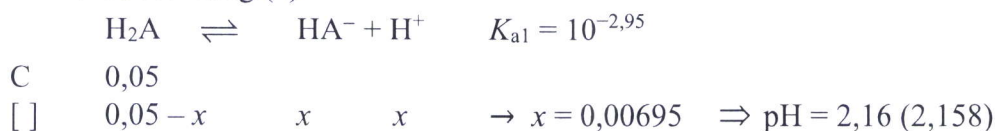


Mô tả ít nhất 2 cân bằng trong đó phải có 1 và 2a hoặc 2b thì được đủ điểm

Cách 1:

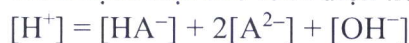
Đánh giá $K_{a1} \gg K_{a2}$ và $K_{a1}C \gg K_w$; nên cân bằng (1) là chính

Tính theo cân bằng (1)



Cách 2:

Theo định luật bảo toàn điện tích hoặc theo điều kiện proton



$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{H}^+]K_{a1} + 2K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_{a1} + K_{a1}K_{a2}} \cdot 0,05 + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \rightarrow [\text{H}^+] = 0,00695 \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 2,16$$

1.b) Thiết lập biểu thức % đóng góp của các cân bằng

Sự đóng góp H^+ từ cân bằng (2a) ứng với $[A^{2-}]$; sự đóng góp H^+ từ cân bằng 1 ứng với tổng ($[HA^-] + [A^{2-}]$); sự đóng góp của cân bằng (3) ứng với $[OH^-]$

$$\% \text{ đóng góp của cân bằng (1)} = \frac{[HA^-] + [A^{2-}]}{[H^+]} 100\% ; \% \text{ đóng góp của cân bằng (2a)} = \frac{[A^{2-}]}{[H^+]} 100\%$$

$$\% \text{ đóng góp của cân bằng (3)} = \frac{[OH^-]}{[H^+]} 100\%$$

Nếu cân bằng mô tả là (2b)

$$\% \text{ đóng góp của cân bằng (1)} = \frac{[HA^-]}{[H^+]} 100\% ; \% \text{ đóng góp của cân bằng (2b)} = \frac{2[A^{2-}]}{[H^+]} 100\%$$

$$\% \text{ đóng góp của cân bằng (3)} = \frac{[OH^-]}{[H^+]} 100\%$$

Nếu các biểu thức và cân bằng mô tả là không khớp nhau thì chỉ được nửa số điểm

Tính % và đánh giá (chủ yếu hay không đáng kể)

$$[HA^-] \approx 0,00695 \quad [A^{2-}] = C \times \alpha_{A^{2-}} = 3,89 \times 10^{-6} \text{ M} \quad [OH^-] = 1,44 \times 10^{-12}$$

$$\% \text{ đóng góp của cân bằng (1)} = \frac{[HA^-] + [A^{2-}]}{0,00695} 100\% \approx 100\% ; \text{ chủ yếu}$$

$$\% \text{ đóng góp của cân bằng (2a)} = \frac{[A^{2-}]}{0,00695} 100\% \approx 0,06\% ; \text{ không đáng kể}$$

$$\% \text{ đóng góp của cân bằng (3)} = \frac{[OH^-]}{0,00695} 100\% \approx 2 \times 10^{-8}\% ; \text{ không đáng kể}$$

Nếu cân bằng mô tả là (2b)

$$\% \text{ đóng góp của cân bằng (1)} = \frac{[HA^-]}{0,00695} 100\% \approx 100\% ; \text{ chủ yếu}$$

$$\% \text{ đóng góp của cân bằng (2b)} = \frac{2[A^{2-}]}{0,00695} 100\% \approx 0,12\% ; \text{ không đáng kể}$$

2.a)

Hỗn hợp chỉ thị đổi màu theo pH từ đỏ ($pH < 4,4$) \rightarrow da cam (đỏ+vàng) ($4,4 - 6,2$) \rightarrow vàng ($6,2 - 8$) \rightarrow da cam (hồng+vàng) ($8 - 10$) \rightarrow đỏ da cam (hoặc đỏ hoặc da cam hoặc đỏ + vàng) ($pH > 10$).

Nếu chỉ nêu sự biến đổi màu không gắn với khoảng pH thì chỉ cho nửa số điểm.

2.b) Tính giới hạn pH của dung dịch thu được ở bước 1



Thành phần sau bước 1: H^+ dư và H_2B^+

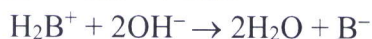
$$C(H^+) \text{ dư} > (10 \times 0,25 - 10 \times 0,02) / 20 = 0,0025 \text{ M};$$

Cân bằng:



$[H^+] > C(H^+) \text{ dư} \rightarrow pH < 2,6 \rightarrow$ khi thêm chỉ thị methyl đỏ và phenolphthalein thì màu của dung dịch đầu bước 3 là màu đỏ

Tính giới hạn pH của dung dịch ở cuối bước 3



Thành phần cuối bước 3: OH^- dư và B^-

$$C(OH^-) \text{ dư} > (15 \times 0,035 - 10 \times 0,025 - 10 \times 0,02) / 35 = 2,14 \times 10^{-3} \text{ M};$$

Cân bằng:





$[\text{OH}^-] > \text{C}(\text{OH}^-) \rightarrow \text{pH} > 11,3 \rightarrow$ Màu của dung dịch cuối bước 3 là màu đỏ/đỏ da cam/da cam/(đỏ+vàng)

Màu của dung dịch trong bước 3 sẽ biến đổi từ đỏ – da cam – vàng – da cam – đỏ/đỏ da cam/da cam/(đỏ+vàng)

Nếu thí sinh chỉ đưa ra sự biến đổi màu như ý a mà không tính toán thì không cho điểm

c) Hỗn hợp gồm: 10,9 mL dung dịch NaOH 0,035 M, 10 mL dung dịch HB C M, 10 mL dung dịch HCl 0,025 M; hỗn hợp có thành phần ban đầu trước khi phản ứng là:

$$C_{(\text{NaOH})} = 0,035 \times 10,9 / 30,9 \text{ M}$$

$$C_{(\text{HCl})} = 0,025 \times 10 / 30,9 \text{ M}$$

$$C_{(\text{HB})} = 10 \times C / 30,9 \text{ M}$$

Khi chỉ thị phenolphthalein (kí hiệu là HIn) tồn tại 80% ở dạng base, trong dung dịch tồn tại cân bằng của chỉ thị là:



Theo định luật tác dụng khối lượng:

$$K_a = \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} [\text{H}^+] \rightarrow [\text{H}^+] = \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} K_a = \frac{2}{8} 10^{-9,4} = 9,95 \times 10^{-11} = 10^{-10,0} \text{ M}$$

Theo định luật bảo toàn điện tích:

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{H}_2\text{B}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{B}^-] + [\text{Cl}^-]$$

pH = 10,0 nên bỏ qua $[\text{H}^+]$, $[\text{H}_2\text{B}^+]$ so với $[\text{Na}^+]$; $[\text{Na}^+] = \text{C}(\text{NaOH})$; $[\text{Cl}^-] = \text{C}(\text{HCl})$

$$C_{(\text{NaOH})} = [\text{OH}^-] + \frac{K_{a2}}{K_{a2} + [\text{H}^+]} \times \frac{10C}{30,9} + C_{(\text{HCl})}; \quad C = (C_{(\text{NaOH})} - C_{(\text{HCl})} - [\text{OH}^-]) \times \frac{K_{a2} + [\text{H}^+]}{K_{a2}} \times \frac{30,9}{10}$$

$$C = \left(\frac{0,035 \times 10,9 - 0,025 \times 10}{30,9} - 10^{-4} \right) \times \frac{10^{-9,6} + 10^{-10}}{10^{-9,6}} \times \frac{30,9}{10} = 0,018 \text{ M}$$

Nồng độ của HB trong dung dịch Y là $C = 0,018 \text{ M}$

3.a) Giải thích: Dung dịch vừa pha cần được để trong bình kín để tránh CO_2 trong không khí hòa tan vào dung dịch phản ứng với NaOH.

3.b) - Buret, pipet là dụng cụ đo thể tích chính xác.

- Buret đựng dung dịch NaOH

3.c)

i) Hai cách làm đều không ảnh hưởng đến kết quả tính nồng độ NaOH được tính từ kết quả chuẩn độ, vì giá trị 7,54 là đã bao gồm cả giọt dung dịch còn treo ở đầu buret.

ii) Sai số tương đối là $(0,05/7,54) \times 100\% = 0,7\%$

HẾT

HƯỚNG DẪN CHẤM THI
Đề thi chính thức

Môn: **HOÁ HỌC**

Thời gian: **180** phút (không kể thời gian giao đề)

Ngày thi: **25/02/2023**

Hướng dẫn chấm thi gồm **09** trang

I. HƯỚNG DẪN CHUNG

1. Giám khảo chấm đúng như đáp án, biểu điểm của Bộ Giáo dục và Đào tạo.
2. Nếu thí sinh có cách trả lời khác đáp án nhưng đúng thì vẫn chấm theo biểu điểm của hướng dẫn chấm thi.
3. Giám khảo không quy tròn điểm thành phần của từng câu, điểm của bài thi.

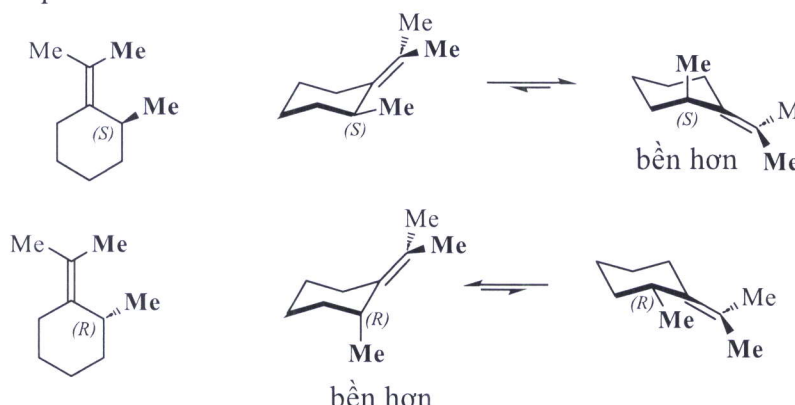
Các chữ và kí hiệu viết tắt: Ac: acetyl; AIBN: azoisobutyronitrile; Bn: benzyl; *n*-Bu: *n*-butyl; DIPEA: *N,N*-diisopropylethylamine; DMAP: 4-dimethylaminopyridine; DMF: *N,N*-dimethylformamide; DMSO: dimethylsulfoxide; Et: ethyl; Me: methyl; NBS: *N*-bromosuccinimide; Ph: phenyl; ^{*i*}Pr: isopropyl;

Tf: trifluoromethanesulfonyl; THF: tetrahydrofurane; Ts: tosyl; dd: dung dịch; đk: điều kiện; k: khí; xt: xúc tác; VSEPR: lực đẩy giữa các cặp electron vỏ hóa trị.

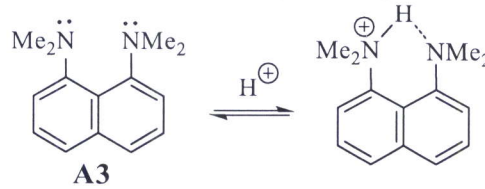
Cho: O = 16,0; F = 19,0; As = 74,9; I = 126,9; Z_I = 53.

Trong các quy trình tổng hợp hữu cơ, có đủ các chất vô cơ, dung môi, xúc tác và điều kiện cần thiết.

II. ĐÁP ÁN, BIỂU ĐIỂM

Câu	Nội dung
I (3.5 điểm)	<p>1. a) Vẽ cân bằng giữa 2 đồng phân cấu dạng ghế, xác định cấu dạng bền hơn và gán kí hiệu <i>R</i>, <i>S</i> cho từng đồng phân lập thể của A1. <i>Biết:</i> tương tác của 2 nhóm methyl in đậm quyết định đến độ bền của cấu dạng.</p> <p>Đáp án:</p>  <p>b) Cho giá trị pK_a của acid liên hợp A2 và A3 lần lượt là 5,1 và 12,1. Giải thích tính base cao bất thường của A3 so với A2.</p> <p>Đáp án:</p> <p>Trong A3 có thể năng cao do hiệu ứng lập thể của các nhóm methyl khiến cho các cặp e tự do trên nitrogen khó liên hợp vào vòng thơm và 2 cặp electron tự do trên 2 nguyên tử nitrogen đẩy nhau vì ở gần nhau. Quá trình proton hóa A3 tạo ra acid liên hợp $HA3^+$ đã làm bền hoá hệ do một cặp electron tự do trên một nitrogen liên kết với proton và cặp electron tự do của nguyên tử nitrogen còn lại tạo liên kết hydrogen N-H...N. Cấu trúc “2 càng” giữ proton này rất bền nên acid liên hợp $HA3^+$ được bền hoá, dẫn đến tính base của A3 mạnh hơn A2 (acid liên hợp $HA2^+$ không có cấu trúc giữ proton “2 càng” và A2 ít bị tương tác không gian mạnh của các nhóm</p>

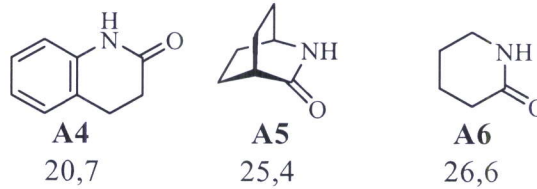
methyl nên ảnh hưởng không nhiều đến sự liên hợp của cặp e tự do vào vòng thơm) rất nhiều.



(Nếu thí sinh chỉ giải thích qua hiệu ứng không gian của các nhóm methyl trên **A3** làm cho các cặp e tự do không liên hợp vào vòng thơm được thì cho nửa tổng số điểm)

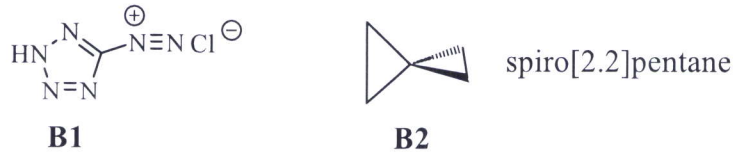
c) Cho giá trị pK_a (ứng với nhóm $-NH-$) của **A4**, **A5** và **A6** trong dung môi DMSO (xếp ngẫu nhiên) là 25,4; 20,7; 26,6. Gán giá trị pK_a cho từng chất **A4**, **A5** và **A6**.

Đáp án:



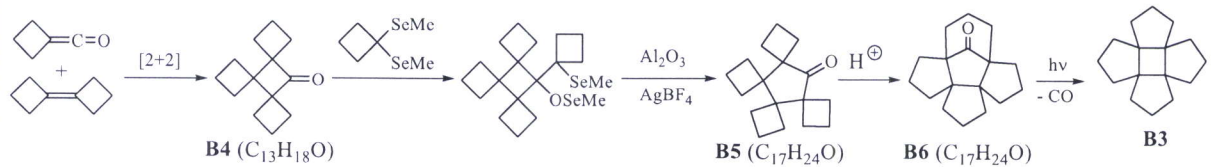
2. a) Vẽ công thức cấu tạo của **B1** và công thức cấu trúc của **B2**. Gọi tên **B2** theo danh pháp IUPAC.

Đáp án:



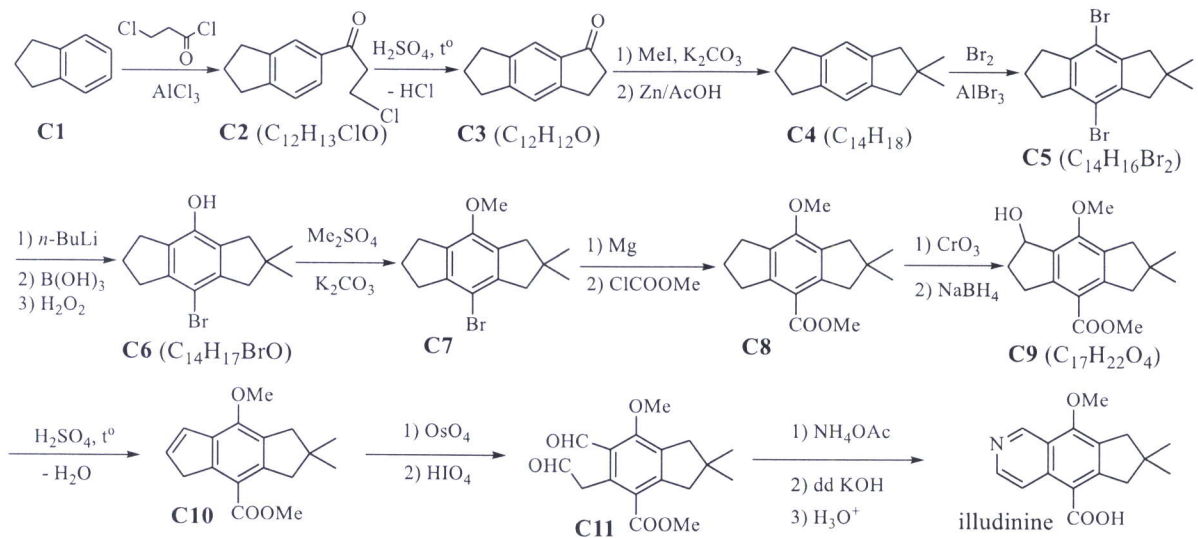
b) Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **B4** đến **B6**. *Biết: B5* chứa một vòng 5 cạnh (được tạo thành trong tự chuyển vị pinacol).

Đáp án:



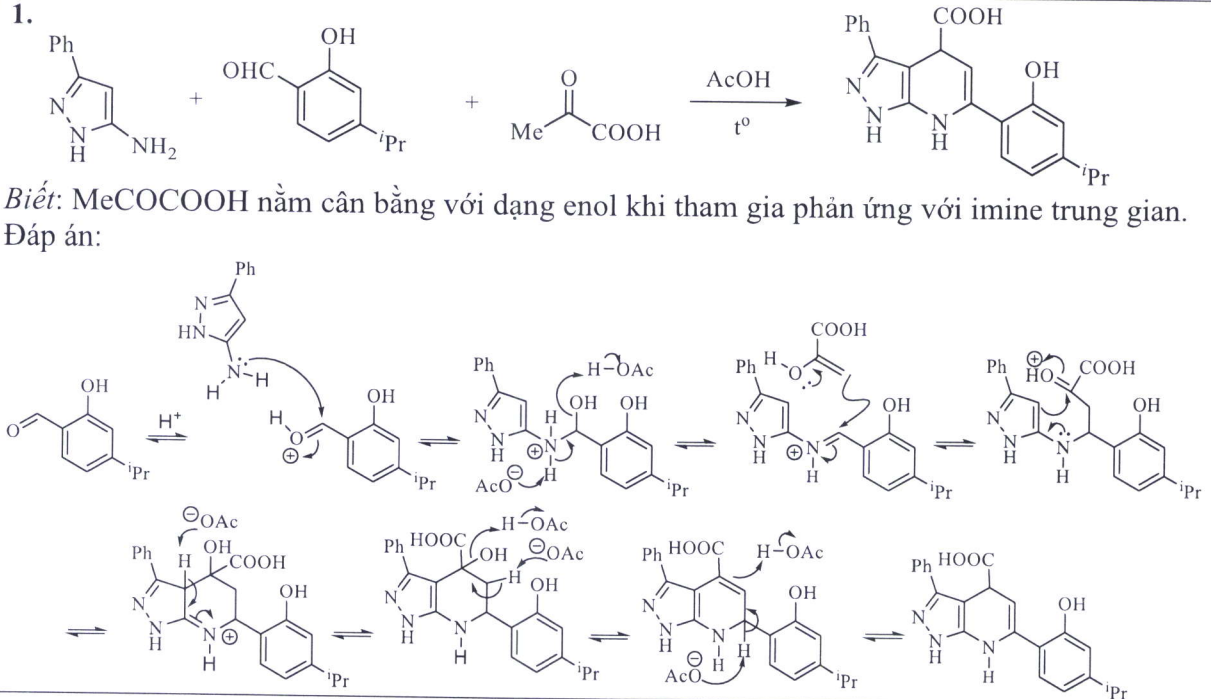
3. Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **C2** đến **C11**.

Đáp án:

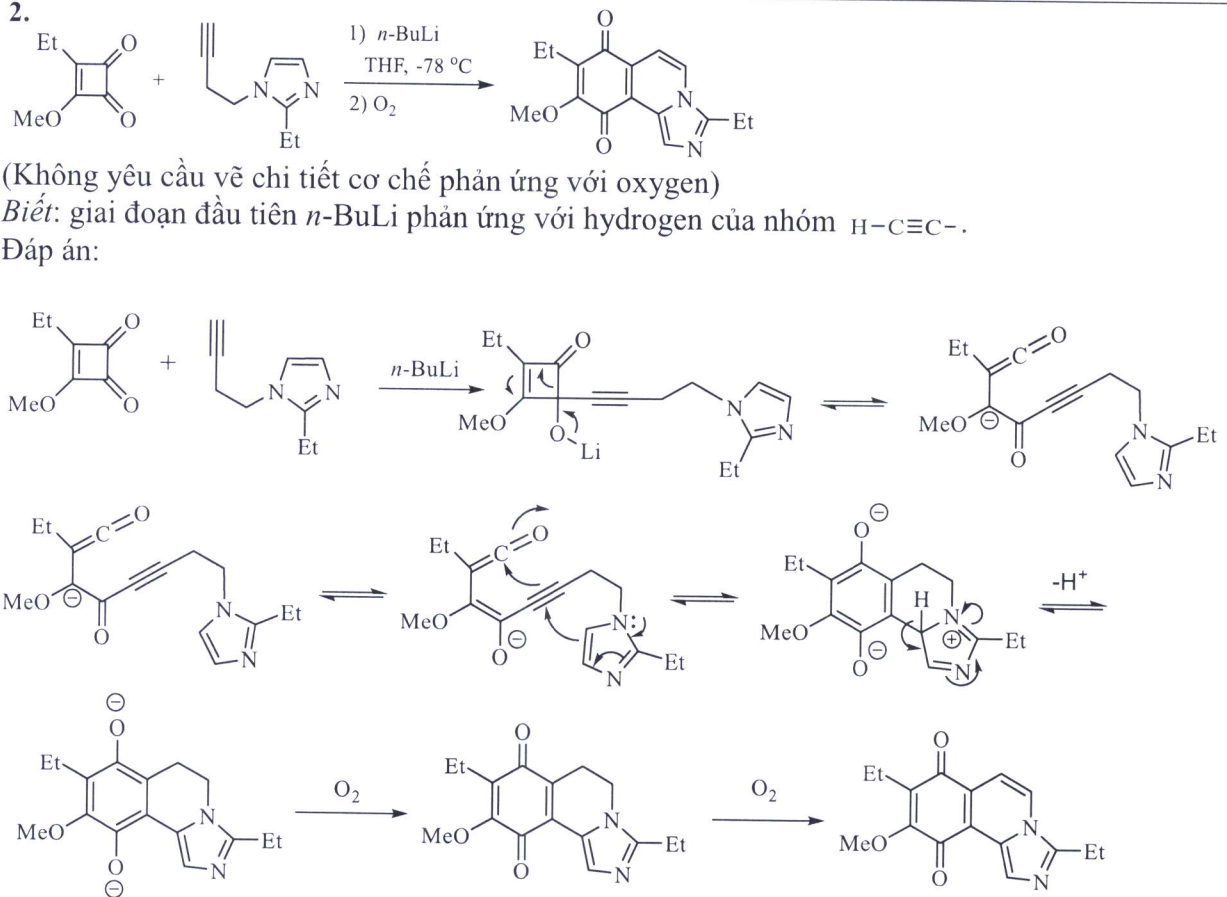


II (2,5
điểm)

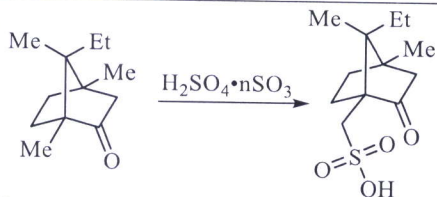
1.



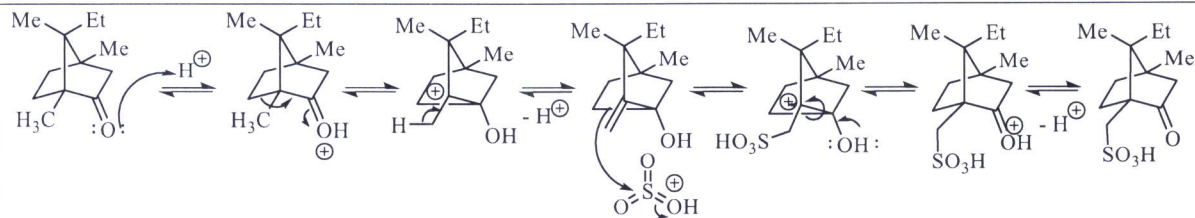
2.



3.



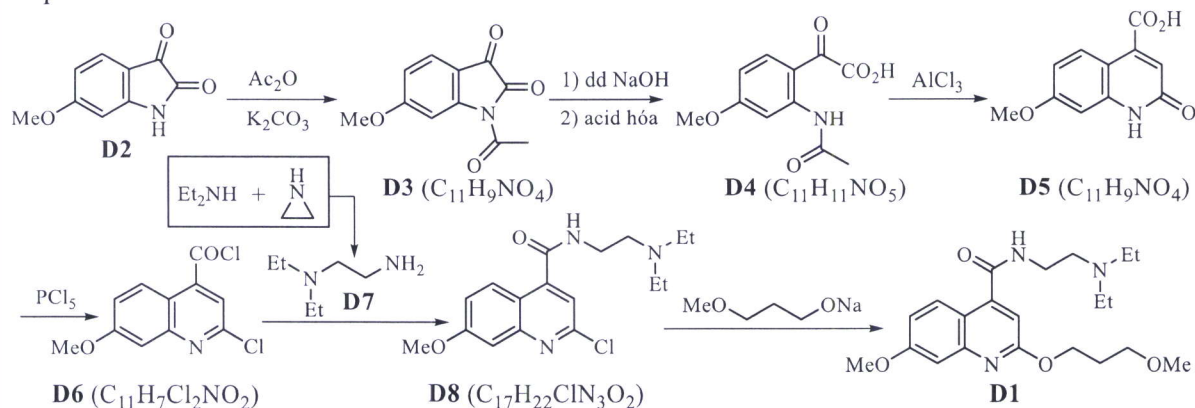
Biết: chuyển hóa có tạo thành trung gian chứa nhóm chức alkene và trung gian SO_3H^+ .
Đáp án:



III
(3,0
điểm)

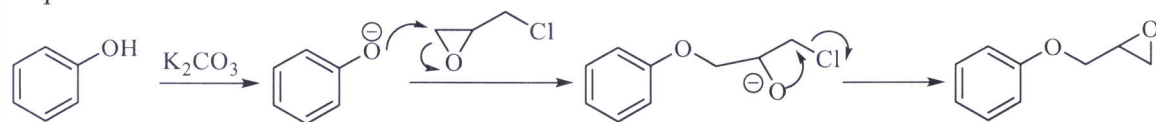
1. Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **D3** đến **D8**.

Đáp án:



2. a) Vẽ cơ chế đề xuất cho phản ứng của phenol với 2-(chloromethyl)oxirane (C_3H_5ClO) có mặt K_2CO_3 .

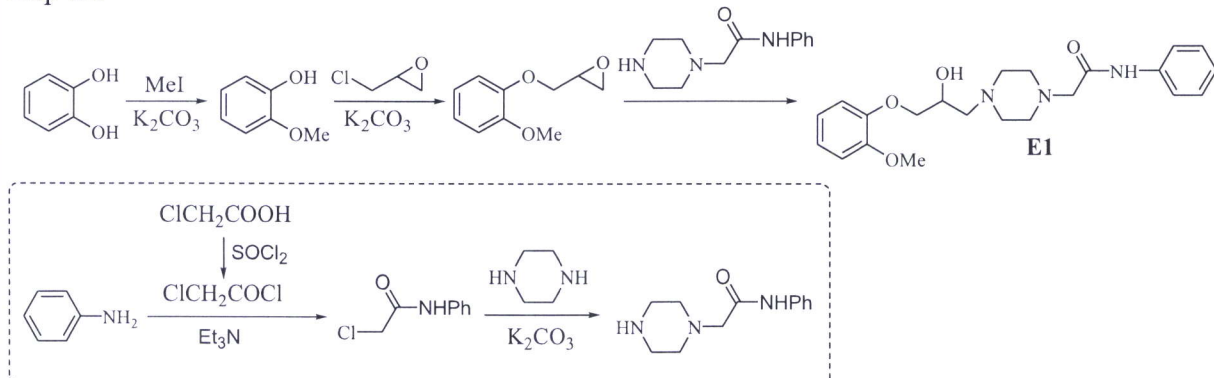
Đáp án:



(Nếu thí sinh viết ion phenolate thực hiện phản ứng thế trực tiếp với chloro thì cho nửa tổng số điểm)

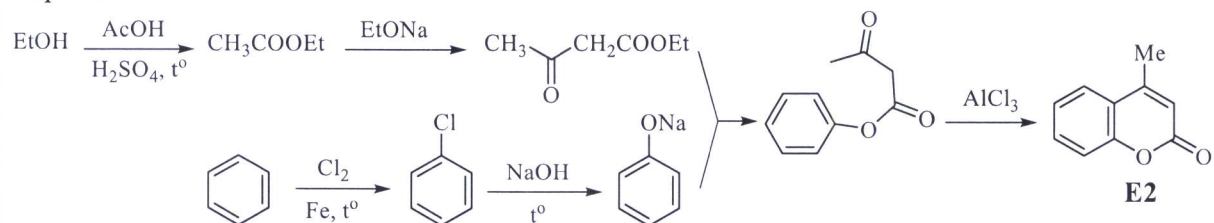
b) Đề xuất một quy trình tổng hợp **E1** từ 2-hydroxyphenol, MeI, 2-(chloromethyl)oxirane, piperazine ($C_4H_{10}N_2$, chứa vòng 6 cạnh và 2 nguyên tử nitrogen ở vị trí 1,4), 2-chloroacetic acid và aniline.

Đáp án:



3. Đề xuất một con đường tổng hợp **E2** từ ethanol, acetic acid và benzene.

Đáp án:

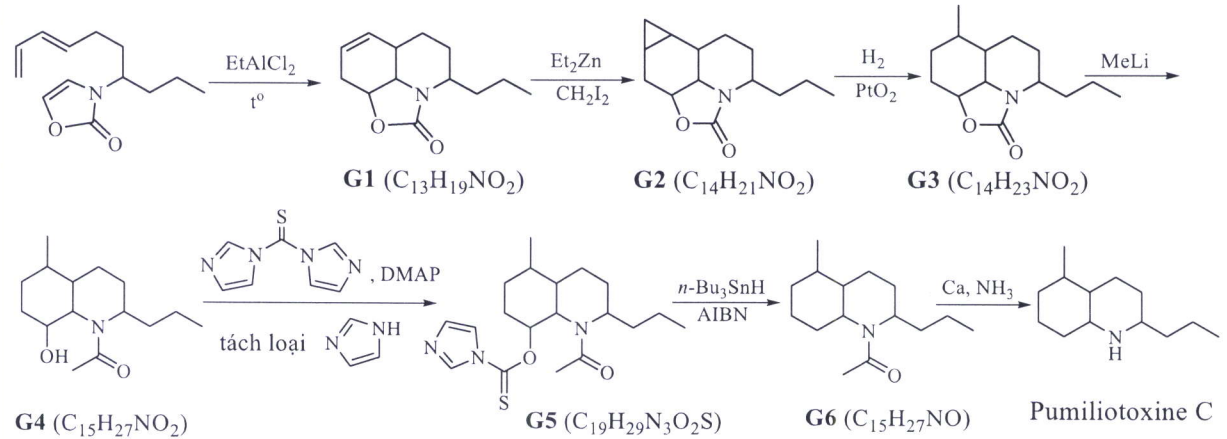


Lưu ý khi chấm câu III 2.b và III 3: Các sơ đồ đề xuất điều chế trong đáp án chỉ mang tính gợi ý về nguyên tắc. Thí sinh có thể đề xuất cách khác nhưng đúng thì vẫn được đủ điểm.

IV
(4,0
điểm)

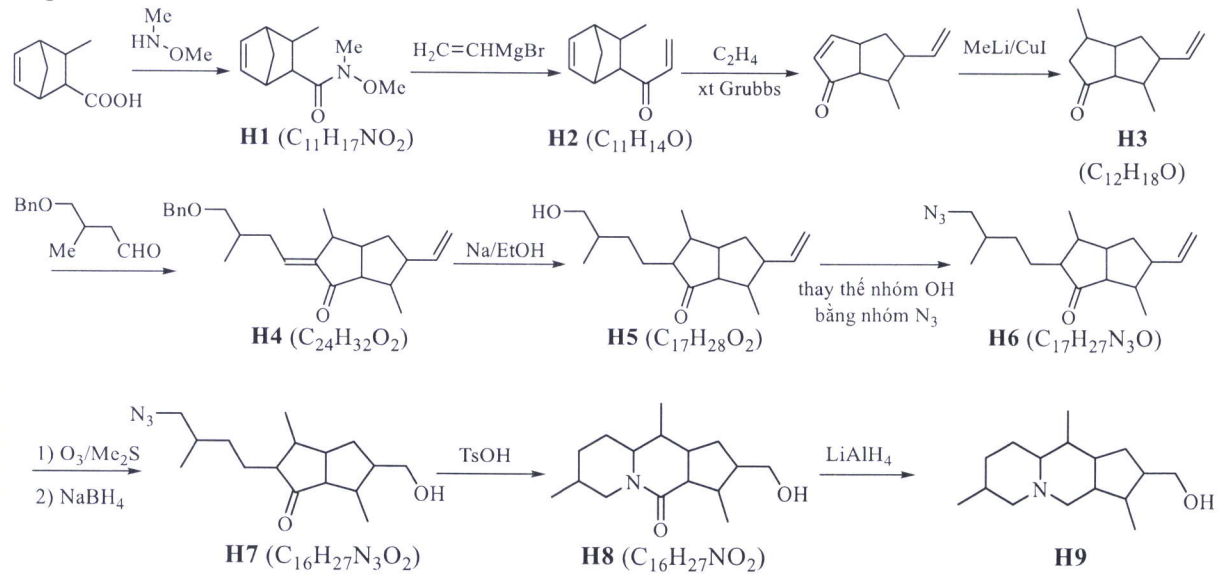
1. Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ G1 đến G6. Biết: phản ứng khử hóa G5 thành G6 xảy ra theo cơ chế gốc tự do.

Đáp án:



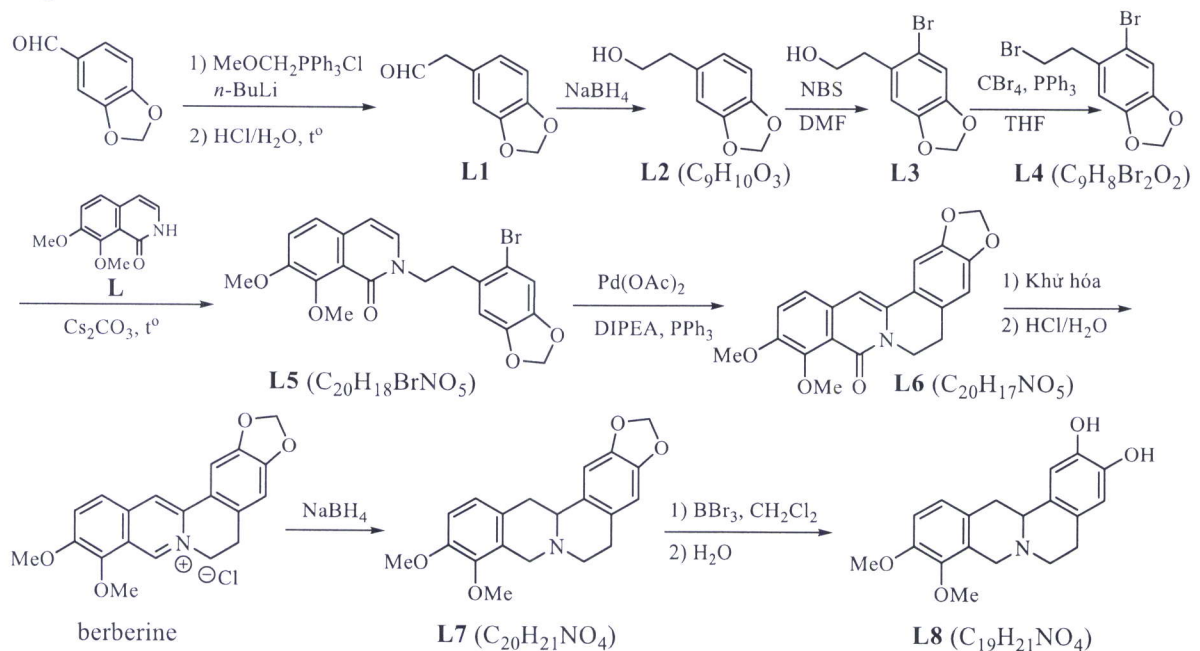
2. Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ H1 đến H8. Biết: H8 là sản phẩm chuyển vị và có chứa 2 vòng 6 cạnh.

Đáp án:



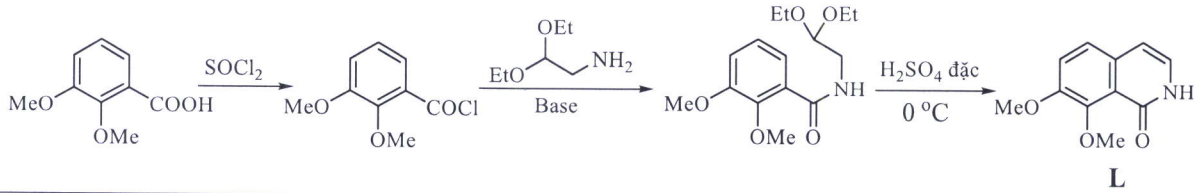
3. a) Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ L1 đến L8.

Đáp án:



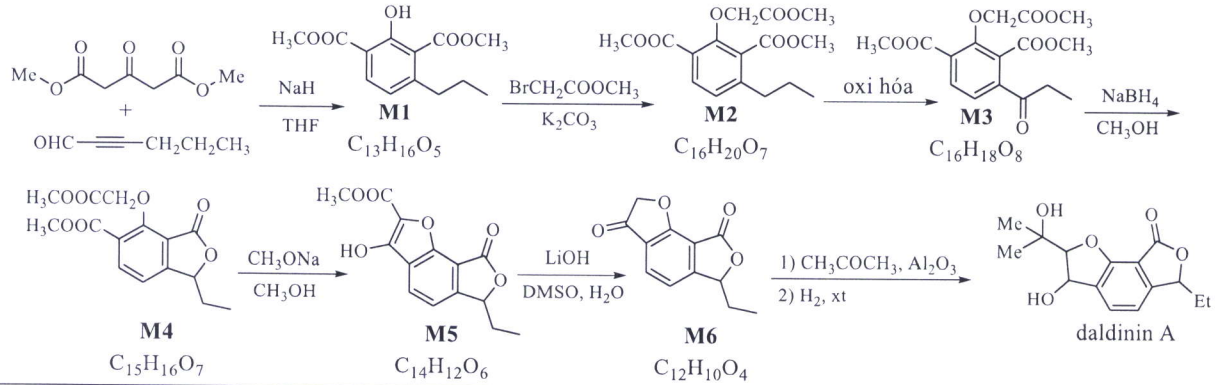
b) Đề xuất sơ đồ tổng hợp **L** từ các chất 2,3-dimethoxybenzoic acid và 2,2-diethoxyethan-1-amine.

Đáp án:



4. Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **M1** đến **M6**. Biết: **M1** chứa vòng 6 cạnh, phản ứng oxi hóa **M2** thành **M3** tại liên kết C-H no của nhóm benzyl.

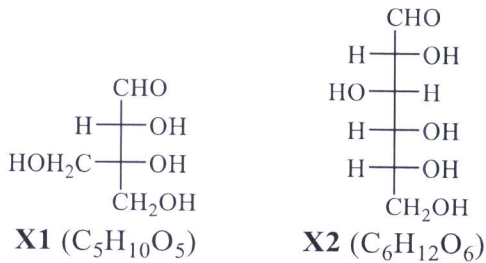
Đáp án:



V (3,0 điểm)

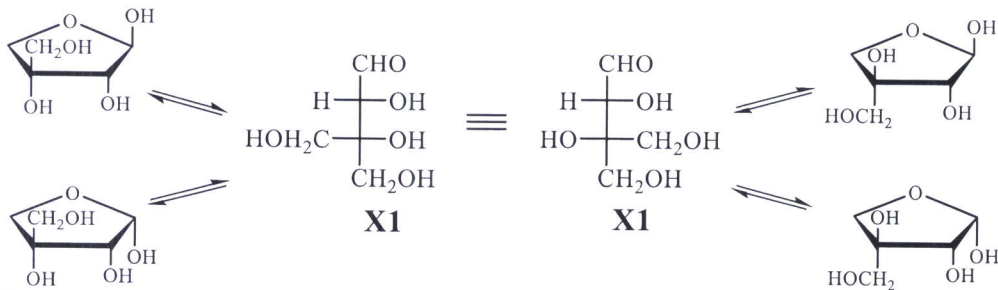
1. a) Vẽ công thức chiếu Fischer (Fisor) dạng mạch hở của **X1** và **X2**.

Đáp án:



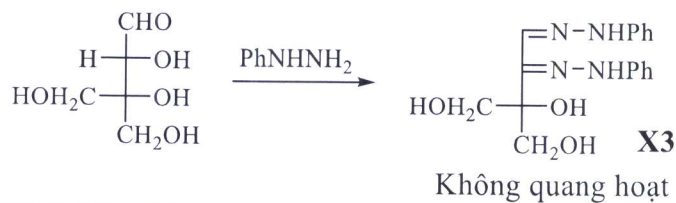
b) Dạng mạch hở của **X1** nằm trong cân bằng với các dạng mạch vòng hemiacetal furanose tương ứng. Vẽ công thức Haworth (Havooc) của các dạng mạch vòng furanose có thể có của **X1**.

Đáp án:



c) **X1** phản ứng với phenylhydrazine tạo thành phenylosazone **X3**. Vẽ công thức chiếu Fischer (Fisor) của **X3** và cho biết **X3** có hoạt động quang học không?

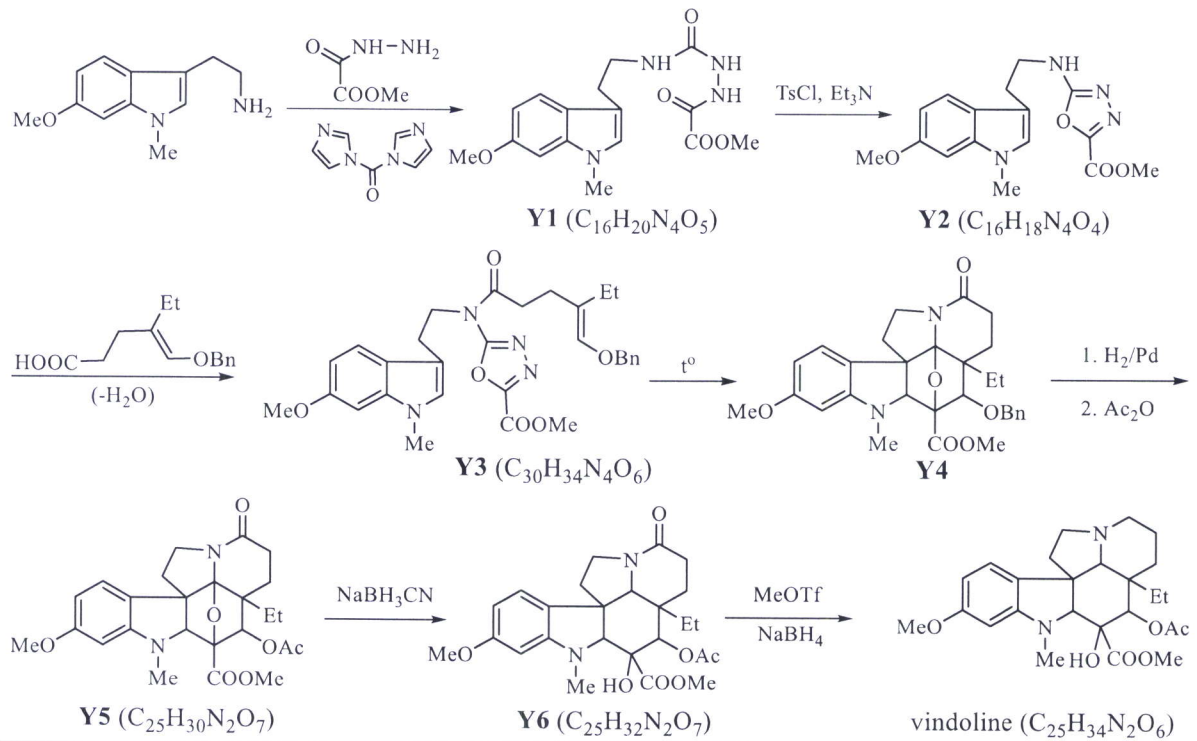
Đáp án:



Không quang hoạt

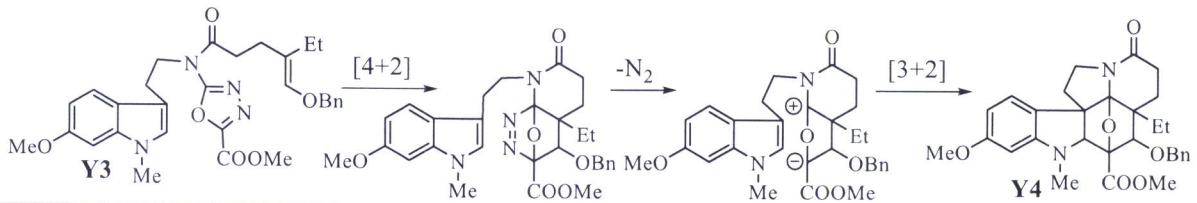
2. a) Vẽ công thức cấu tạo của các chất **Y1**, **Y2**, **Y3**, **Y5**, **Y6** và **vindoline**. Biết: phản ứng chuyển **Y1** thành **Y2** là quá trình đóng vòng 5 cạnh chứa oxygen và nitrogen; **Y6** và **vindoline** chứa nhóm chức alcohol bậc 3 bền.

Đáp án:



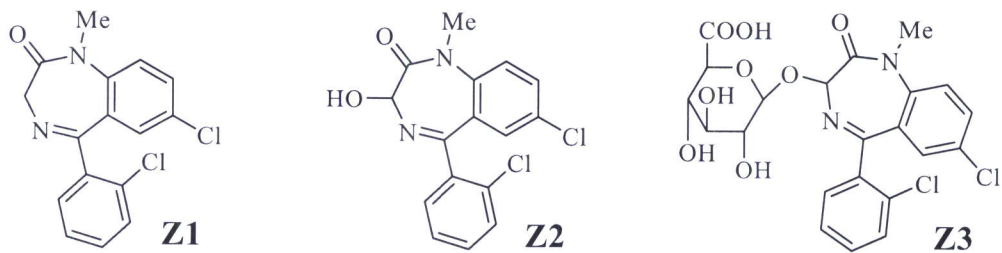
b) Vẽ cơ chế đề xuất cho phản ứng chuyển Y3 thành Y4. *Biết:* phản ứng đi qua giai đoạn [4+2], sau đó hình thành trung gian 1,3-lưỡng cực do tách loại N₂.

Đáp án:



3. Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ Z1-Z3.

Đáp án:



VI
(4,0
điểm)

1. a) i) Viết cấu hình electron, tính bậc liên kết của I₂ và ion I₂⁺ (coi giản đồ orbital phân tử của I₂ và ion I₂⁺ tương tự giản đồ của F₂). So sánh độ dài liên kết I-I trong I₂ và ion I₂⁺.

Đáp án:

Sử dụng các AO hóa trị của I để tổ hợp tạo MO, có:

Cấu hình electron của I₂: $(\sigma_{5s})^2(\sigma_{5s}^*)^2(\sigma_{5pz})^2(\pi_{5px})^2(\pi_{5py})^2(\pi_{5px}^*)^2(\pi_{5py}^*)^2$

Cấu hình electron của I₂⁺: $(\sigma_{5s})^2(\sigma_{5s}^*)^2(\sigma_{5pz})^2(\pi_{5px})^2(\pi_{5py})^2(\pi_{5px}^*)^2(\pi_{5py}^*)^1$

Bậc liên kết của I₂ và I₂⁺ lần lượt là 1 và 1,5 nên độ dài liên kết của I₂ lớn hơn của I₂⁺

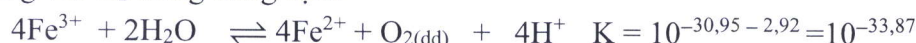
(viết cấu hình mà không ghi rõ AO tham gia tổ hợp tạo MO (5s, 5p) thì được nửa số điểm)

ii) Giải thích tại sao ion I₂⁺ có thể dimer hóa tạo thành ion I₄²⁺ và ion I₄²⁺ có 2 loại độ dài liên kết I-I khác nhau.

Đáp án:

Mỗi ion I₂⁺ có 1 MO phản liên kết π_{5py}^* chứa 1 electron độc thân, nên hai ion I₂⁺ có thể tương tác với nhau tạo thành liên kết, hình thành ion I₄²⁺. Sự tổ hợp giữa hai MO π_{5py}^* của hai ion I₂⁺ sẽ tạo ra 2 MO, trong đó 1 MO có năng lượng thấp chứa 2 electron và 1 MO có năng lượng cao trống. Trong ion I₄²⁺, liên kết I-I được hình thành từ sự tổ hợp của các AO 5p sẽ bền hơn và do

Cân bằng với O₂ trong dung dịch



C	0,01		$2,5 \times 10^{-4}$	0,49
[]	$(0,01 - 4x)$	$4x$	$2,5 \times 10^{-4}$	$(0,49 + 4x)$

$$\frac{(4x)^4 2,5 \times 10^{-4} (0,49 + 4x)^4}{(0,01 - 4x)^4} = 10^{-33,87} \rightarrow (4x) = [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-9,26} = 5,53 \times 10^{-10} \text{ M} \ll 10^{-6} \text{ M}$$

Vậy Fe²⁺ có thể bị oxi hóa hoàn toàn.

Nếu không làm tròn các phép tính trung gian thì $[\text{Fe}^{2+}] = 5,54 \times 10^{-10} \text{ M}$

b) Tính %Fe²⁺ trong dung dịch A đã bị oxi hóa thành Fe³⁺ ở thời điểm lấy làm thí nghiệm.

Đáp án:

Thành phần ban đầu của dung dịch

$$C(\text{Fe}^{3+}) = x \text{ M}; C(\text{Fe}^{2+}) = (0,01 \times 10 / 10,5 - x) \text{ M};$$

$$C(\text{H}^+) = (0,5 \times 10 / 10,5 - x) = (5 / 10,5 - x) \text{ M};$$

$$C(\text{SCN}^-) = 0,01 \times 0,5 / 10,5 = 1 / 2100 = 4,76 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Cân bằng



Theo định luật bảo toàn nồng độ

$$C(\text{Fe}^{3+}) = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeSCN}^{2+}] \quad (1)$$

$$C(\text{SCN}^-) = 1 / 2100 = [\text{FeSCN}^{2+}] + [\text{HSCN}] + [\text{SCN}^-] \quad (2)$$

$$C(\text{H}^+) = 5 / 10,5 - x = [\text{H}^+] + [\text{HSCN}] \quad (3)$$

Theo định luật tác dụng khối lượng

$$[\text{HSCN}] = \frac{[\text{H}^+]}{K_a} [\text{SCN}^-] \quad (4)$$

$$\frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{SCN}^-][\text{Fe}^{3+}]} = \beta \quad (5)$$

Vì $[\text{HSCN}] < C(\text{SCN}^-) = 4,76 \times 10^{-4} \ll C(\text{H}^+) = 0,5 / 10,5$ và giả thiết $x \ll C(\text{H}^+)$

Nên từ (3) $\rightarrow [\text{H}^+] = 5 / 10,5 \text{ M}$

$$\text{Thay vào (4)} \rightarrow [\text{HSCN}] = \frac{5}{10^{-0,89} \times 10,5} [\text{SCN}^-] = 3,696 \times [\text{SCN}^-]$$

$$\text{Thay vào (2) với } [\text{FeSCN}^{2+}] = 9 \times 10^{-6} \rightarrow \frac{1}{2100} - 9 \times 10^{-6} = (3,696 + 1)[\text{SCN}^-]$$

$$\rightarrow [\text{SCN}^-] = 9,95 \times 10^{-5} \text{ M}, [\text{HSCN}] = 3,68 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{Thay vào (5)} \rightarrow [\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{SCN}^-]\beta} = \frac{9 \times 10^{-6}}{9,95 \times 10^{-5} \times 10^{3,03}} = 8,44 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Thay vào (1): $C(\text{Fe}^{3+}) = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeSCN}^{2+}] = 8,44 \times 10^{-5} + 9 \times 10^{-6} = 9,34 \times 10^{-5} \text{ M} = x \ll (5 / 10,5)$, nên giả thiết đúng.

$$\% \text{Fe}^{2+} \text{ bị oxi hóa} = 9,34 \times 10^{-5} / (0,01 \times 10 / 10,5) \times 100\% = 0,98\%$$

Nếu giải tổ hợp các phương trình (2 - 5) ra 4 ẩn là $[\text{Fe}^{3+}]$, $[\text{HSCN}]$, $[\text{SCN}^-]$, $[\text{H}^+]$ cũng ra đáp án tương tự.

----- HẾT -----