|  |  |
| --- | --- |
| LOGO CUA HOI DHBB  *(HDC gồm 13 trang)* | **ĐỀ GIỚI THIỆU KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI CÁC TRƯỜNG THPT CHUYÊN KHU VỰC DUYÊN HẢI VÀ ĐỒNG BẰNG BẮC BỘ**  **NĂM 2023**  **HƯỚNG DẪN CHẤM MÔN: HÓA HỌC - LỚP 10** |

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

**1.1.** Năng lượng tính theo eV (1eV = 1,602.10-19 J) của hệ gồm 1 hạt nhân và 1 electron phụ thuộc vào số lượng tử n (nguyên dương) theo biểu thức: En = -13,6 × (Z2/n2) trong đó Z là số đơn vị điện tích hạt nhân.

+ Một nguyên tử hiđro ở trạng thái kích thích ứng với n=6. Tính bước sóng dài nhất và ngắn nhất (theo nm) có thể phát ra từ nguyên tử hidro đó? Có thể có bao nhiêu bước sóng khác nhau phát ra khi nguyên tử hidro đó mất năng lượng?

+ Một nguyên tử hiđro khi chuyển từ trạng thái kích thích n=5 về n=2 phát ra ánh sáng màu xanh. Một ion He+ trong điều kiện nào sẽ phát ra ánh sáng màu xanh giống như vậy?

*Cho*: Hằng số Plank h=6,626×10-34J.s. Vận tốc ánh sáng trong chân không: c=3×108m/s.

**1.2.** Biết năng lượng cần cung cấp để tách cả hai electron ra khỏi nguyên tử He là: 79,00eV. Khi chiếu một bức xạ có bước sóng 40 nm vào nguyên tử He thì thấy có 1 electron thoát ra. Tính vận tốc của electron này. Cho h = 6,625.10-34J.s ; me = 9,1.10-31kg.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 1.** | **Hướng dẫn chấm** | **Điểm** |
| **1.** | Bước sóng dài nhất:  λmax = hc/(E6 – E5) = 7465nm  Bước sóng ngắn nhất:  λmin = hc/(E6 – E1) = 93,84nm  Có thể có 5 bước sóng khác nhau.  Ta có:  -13,6 (1/25 – 1/4) = -13,6 × 4 (1/nt2 – 1/ns2).  Hay 1/25 – 1/4 = 1/(nt/2)2 – 1/(ns/2)2  => nt/2 = 5 và ns/2 = 2 => He+ chuyển từ n = 10 về n = 4. | 0,5đ  0,5 đ |
| **2.** | Theo đề bài có: He → He2+ + 2e ; I = + 79,00 eV  Mặt khác, He+→ He2+ + 1e ; I2 = - Ee trong He+ | 0,25 |
|  | mà He+ là hệ 1 hạt nhân 1 electron ⇒ I2 = + 13,6. = + 54,4 eV  ⇒ I1, He = I – I2 = 24,60 eV = 3,941.10-18 (J) | 0,25 đ |
|  | Năng lượng của bức xạ: | 0,5 đ |
|  | ⇒ Wđ (e) =  = E – I1  = 1,0277510-18 (J) ⇒ v = 1,503.106m/s | 0,5 đ |

**Câu 2. (2,5 điểm) Tinh thể, cấu tạo phân tử**

**2.1.** Xác định cấu trúc phân tử của các phân tử và ion sau đồng thời cho biết kiểu lai hóa các AO hóa trị của nguyên tử trung tâm: SOF4, TeCl4, BrF3, I3-, ICl4-?

**2.2.** Bạc kim loại có cấu trúc tinh thể lập phương tâm diện. Bán kính nguyên tử của Ag và Au lần lượt là: rAg = 144 pm; rAu = 147 pm.

**a.** Tính số nguyên tử Ag có trong một ô mạng cơ sở.

**b.**Tính khối lượng riêng của bạc kim loại.

**c.** Một mẫu hợp kim vàng – bạc cũng có cấu trúc tinh thể lập phương tâm diện. Biết hàm lượng Au trong mẫu hợp kim này là 10%. Tính khối lượng riêng của mẫu hợp kim.

Cho nguyên tử khối của Ag là 108, của Au là 197.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 2.** | **Hướng dẫn chấm** | **Điểm** |
| **2.1** | |  |  |  | | --- | --- | --- | | **Chất** | **Trạng thái lai hóa** | **Dạng hình học của phân tử** | | SOF4 | sp3d | Lưỡng tháp tam giác | | TeCl4 | sp3d | Bập bênh | | BrF3 | sp3d | Hình chữ T cụp | | I3- | sp3d | Thẳng | | ICl4- | sp3d2 | Vuông phẳng | | 1,0đ |
| **2.2** | Số nguyên tử Ag có trong 1 ô mạng cơ sở:  = 4 | 0,25 |
|  | Gọi d là độ dài đường chéo của mỗi mặt, a là độ dài mỗi cạnh của một ô mạng cơ sở. Ta có: d = a = 4rAg⇒ a = 2rAg = 2.144 = 407 (pm)  ⇒ Khối lượng riêng của Ag là:  DAg =  = 10,64 (g/cm3) | 0,25 |
|  | Đặt số nguyên tử Au, Ag có trong một ô mang cơ sở là x và (4 – x).  Ta có:  = 10 ⇒ x = 0,23  Nguyên tử khối trung bình của mẫu hợp kim là:  = 113,12 | 0,25 |
| Bán kính nguyên tử trung bình của hợp kim là:  = 144,1725 pm | 0,25 |
| Độ dài cạnh của ô mạng cơ sở trong hợp kim là:  ahk =  = 2.144,1725.  = 407,78 pm | 0,25 |
| Kl riêng của mẫu hợp kim là:  D =  = 11,08 (g/cm3) | 0,25 |

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

Cho các số liệu nhiệt động học sau:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Chất | CO2(k) | H2O(k) | CH4(k) | N2(k) | H2O(l) |
| ∆H0f (kJ.mol-1) | -393,5 | -241,8 | -74,9 | 0 | -285,9 |
| Cp (J.K-1­. mol-1) | 37 | 33 | 35 | 29 | 75 |

**1.** Tính hiệu ứng nhiệt (∆H1) cho quá trình sau trong điều kiện đẳng nhiệt ở 298K và 1 bar:

CH4(k, 298K) + 2 O2(k, 298K) → CO2(k, 298K) + 2H2O(k, 298K)

**2.** Tính hiệu ứng nhiệt (∆H2), cho quá trình sau trong điều kiện không đẳng nhiệt ở 1 bar (coi nhiệt dung của các chất không phụ thuộc vào nhiệt độ).

CH4(k, 298K) + 2 O2(k, 298K) → CO2(k, 498K) + 2H2O(k, 498K)

**3.** Trong một máy hơi nước, ngọn lửa của metan sẽ đốt nóng hơi nước trong bình chứa. Trong bom phản ứng chứa 1 mol metan và 10 mol không khí (2 mol oxi và 8 mol nitơ). Giả sử tất cả các khí đưa vào (metan và không khí) đều có nhiệt độ 298K, các sản phảm đều có nhiệt dộ 498K và phản ứng là hoàn toàn. Toàn bộ lượng nhiệt này được truyền cho một lượng nước lỏng là 200 gam. Hãy tính nhiệt độ cuối cùng của lượng nước này (biết nước ban đầu ở thể lỏng, nhiệt độ 250C).

**Hướng dẫn.**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Câu** | **Ý** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **4** |  | |  |
|  | **1** | Xét phản ứng CH4(k, 298K) + 2 O2(k, 298K) → CO2(k, 298K) + 2H2O(k, 298K)  ∆H1 = - 393,5 + ( - 241,8.2) – (-74,9) = -802,2 (kJ/mol) | 0,5 |
| **2** | Lượng nhiệt để nâng hỗn hợp sản phẩm từ 298K → 498K được tính theo biểu thức: q = Csp . ∆T = (37 + 2.33) . (498 – 298) = 20,6.103 J/mol  → ∆H2 = - 802,2 + 20,6 = -781,6 (kJ/mol) | 0,5 |
| **3** | Hỗn hợp sản phẩm cháy gồm: N2: 8mol; CO2: 1mol; H2O: 2mol  Tính được: ∑ Cp (sản phẩm) = 37 + 2.33 + 8.29 = 335 (J/mol.K)  → ∆H3 = - 802,2 + 335. (498 -298).10-3 = -735,2 (kJ/mol)  → Qv = ∆U = ∆H3 - ∆nRT = -735,2 – 0.R.T = -735,2 (kJ/mol)  → Lượng nhiệt mà nước nhận được là Q = 735,2 Kj | 0,5 |
| Gọi nhiệt độ sau của nước là T2 (K)  Lượng nhiệt cần để nâng 200gam H2O từ 250C (298K) đến 1000C (373K)  là: Q1 = 75.(200/18) . ( 373 – 298).10-3 = 62,5 (kJ) < Q  → T2 > 1000C → H2O bị hóa hơi. | 0,25 |
| Xét quá trình: H2O­(l)  H2O(k) có  ∆H298K = - (-285,9) + (-241,8) = 44,1 (kJ/mol); ∆Cp = 33 – 75 = - 42 (J/mol.K)  → ∆H373K = 44,1 + ( - 42 . (373 – 298).10-3 = 40,95 (kJ/mol)  → Lượng nhiệt để hóa hơi 200gam H2O tại 373K là:  Q2 = 200/18 . 40,95 = 455 (kJ) | 0,5 |
| → Q1 + Q2 = 62,5 + 455 = 517,5 (kJ) < Q → H2O bị hóa hơi hoàn toàn.  Hơi nước bị nâng đến nhiệt độ:  Q – (Q1 + Q2) = (200/18).CH2O(k) . (T2 – 373).10-3 **→ T2 = 966,7K** | 0,25 |

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

Cho phản ứng sau diễn ra tại 250C: S2O82- + 3I- → 2SO42- + I3-. Để xác định phương trình động học của phản ứng, người ta tiến hành đo tốc độ đầu của phản ứng ở các nồng độ đầu khác nhau

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Thí nghiệm | Nồng độ ban đầu của I- (mol/l ) | Nồng độ ban đầu của S2O82- ( mol/l ) | Tốc độ ban đầu của phản ứng vo x103 (mol/l.s) |
| 1 | 0,1 | 0,1 | 0,6 |
| 2 | 0,2 | 0,2 | 2,4 |
| 3 | 0,3 | 0,2 | 3,6 |

**1.** Xác định bậc riêng phần của các chất phản ứng, bậc toàn phần và hằng số tốc độ của phản ứng. Chỉ rõ đơn vị của hằng số tốc độ của phản ứng.

**2.** Nếu ban đầu người ta cho vào hỗn hợp đầu ở thí nghiệm 3 một hỗn hợp chứa S2O32- và hồ tinh bột sao cho nồng độ ban đầu của S2O32- bằng 0,2 M. Tính thời gian để dung dịch bắt đầu xuất hiện màu xanh. Biết phản ứng: 2S2O32- + I3- → S4O62- + 3I- có tốc độ xảy ra rất nhanh và để có màu xanh xuất hiện thì nồng độ I3- phải vượt quá 10-3 mol/l.

**Hướng dẫn.**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Câu** | **Ý** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **6** |  | |  |
|  | **1** | Phương trình tốc độ của phản ứng có dạng: vpư = kpư.[S2O82-]n[I-]m  => lgvpư = lgkpư + nlg[S2O82-] + mlg[I-]  Thí nghiệm 1: lg (0,6.10-3) = lgkpư + nlg(0,1) + mlg(0,1)  Thí nghiệm 2: lg (2,4.10-3) = lgkpư + nlg(0,2) + mlg(0,2)  Thí nghiệm 3: lg (3,6.10-3) = lgkpư + nlg(0,2) + mlg(0,3)  Giải hệ ta có: n = m = 1; lgkpư = -1,222 | 0,5 |
| Bậc riêng phần của các chất đều bằng 1; Bậc phản ứng = 2.  kpư = 6.10-2 (mol-1.l.s-1) | 0,5 |
| **2** | Khi cho S2O32- vào và xảy ra phản ứng rất nhanh với I3-  2S2O32- + I3- → S4O62- + 3I- (2)  Khi đó nồng độ I- không đổi trong giai đoạn phản ứng (2) diễn ra, do đó bậc của phản ứng (1) sẽ bị suy biến thành bậc 1.  vpư = 0,06 .[S2O82-]0,3 = 1,8.10-2 [S2O82-] | 0,5 |
| Khi đó có thể coi như xảy ra phản ứng:  S2O82- + 2S2O32- → 2SO42- + S4O62-  Thời gian để lượng S2O32- vừa hết là t1. Điều này đồng nghĩa với lượng S2O82- đã phản ứng = 0,1M.  Khi đó: t1. 1,8.10-2 =  => t = 38,5 giây | 0,25 |
| Để có lượng I3- đạt đến 10-3M thì thời gian thêm là t2  vpư =  = kpư(0,1- y)(0,3-3y) => 3kpưt2 =  Với y = 10-3M => t2 = 0,56 giây. | 0,5 |
| Thời gian tối thiểu để xuất hiện màu xanh là 38,5 + 0,56 = 39,06 giây. | 0,25 |

**Câu 5. (2,0 điểm) Dung dịch và phản ứng trong dung dịch**

Cho dung dịch X gồm H3PO4 C (mol/l) và HA 0,01 M.

**5.1.** Tính nồng độ của H3PO4 và hằng số cân bằng của axit HA, biết rằng độ điện ly của H3PO4 và HA trong dung dịch X lần lượt là 0,443 và 1,95.10-4

**5.2.** Thêm dần dung dịch NH3 vào dung dịch X đến nồng độ 0,16 M (coi thể tích không đổi khi thêm NH3) được dung dịch B. Tính pHB.

**5.3.** Trộn 5 ml dung dịch B với 5 ml dung dịch Mg(NO3)2 0,03 M. Bằng các phép tính cụ thể, hãy cho biết có kết tủa tách ra không? Tính pH của hệ thu được.

Cho pKa(H3PO4)= 2,15; 7,21; 12,32; pKa(NH4+)= 9,24; pKs(MgNH4PO4) = 12,6; pKs(Mg(OH)2 = 10,9.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 5** | **Hướng dẫn chấm** | **Điểm** |
| **1.** | Do Ka1 >> Ka2 >> Ka3 nên xem H3PO4 chỉ phân ly nấc 1.  Do  và  nên xem như H3PO4 quyết định pH.  Ta có:  → | **0,5** |
| H3PO4  H+ +  Ka1  [] C-h h h | **0,5** |
| **2.** | H3PO4 + NH3 →  +  K = 107,09  C0 0,02 0,16M  C - 0,14 0,02 0,02  HA + NH3 →  + A- K = 103,48  C0 0,01 0,14M 0,02  C - 0,13 0,03 0,01  + NH3 →  +  K = 102,03  C0 0,02 0,13M 0,03  C - 0,11 0,05 0,02 | **0,5** |
|  | **0,25** |
| **3.** | Để xuất hiện kết tủa:      ⇒ Thứ tự xuất hiện kết tủa (nếu có) là MgNH4PO4 sau đó đến Mg(OH)2.  Do  ⇒ có kết tủa MgNH4PO4.  Mg2+ + NH3 +  → MgNH4PO4  C0 0,015 0,055 0,01  C 0,005 0,045  ⇒ sau khi xuất hiện kết tủa MgNH4PO4 thì nồng độ NH3 giảm nên nồng độ OH- giảm và ⇒ không có kết tủa Mg(OH)2.  ⇒ pHhệ = 9,24 +  = 9,5. | **0,5** |

**Câu 6 (2,5 điểm):**

**1.** Cho biết giản đồ Latimer của iot và mangan trong môi trường axit như sau:





Lập luận để viết phương trình hóa học (dạng ion thu gọn) của phản ứng xảy ra khi cho dung dịch KI tác dụng với dung dịch KMnO4 (trong môi trường axit) trong trường hợp sau phản ứng còn dư ion I−.

**2.** Điện cực loại II là điện cực tạo bởi kim loại được bao phủ bởi muối ít tan của kim loại đó, nhúng vào dung dịch muối tan chứa anion của muối ít tan. Ví dụ như điện cực bạc/bạc clorua (Ag/AgCl/Cl-) và điện cực calomen (Hg/Hg2Cl2/Cl-). Sức điện động của tế bào điện hóa: (-) Ag,AgCl/KCl/Hg2Cl2/Hg (+) là *E*0= 0,0455 V ở *T* = 298 K. Hệ số nhiệt độ của tế bào này là: d*E*0/d*T* = 3,38.10-4 V K-1.

**a**. Cho biết phương trình phản ứng xảy ra ở cả hai điện cực và phản ứng tổng cộng.

**b.** Tính ΔGo và ΔHo cho quá trình diễn ra trong pin điện ở 298 K.

**c.** Biết rằng thế chuẩn của Ag/Ag+ là *E*0 = 0,799 V và tích số tan của AgCl là *K*sp = 1,73.10-10, tính *E*0(Ag,AgCl/Cl-).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **1** | Từ giản đồ Latimer của Iot ⇒ HIO không bền vì  ⇒ HIO tự oxi hóa khử thành và  ⇒ Giản đồ Latimer của I được viết gọn lại: | **0,25** |
| Từ giản đồ của Mn ⇒ và Mn3+ không bền vì chúng có thể khử bên phải lớn hơn thế khử bên trái ⇒ chúng sẽ tự chuyển thành hai tiểu phân ở ngay bên cạnh giống như ở HIO.  Do  ⇒ Mn không thể tồn tại trong dung dịch khi có mặt H+. Vì vậy không cần xét quá trình Mn2+ → Mn.  ⇒ Giản đồ Latimer của Mn được viết gọn lại: | **0,25** |
| Vì  và  Nên  hoặc  đều có thể oxi hóa thành .  Như vậy chỉ bị oxi hóa thành . | **0,25** |
| Vì và đều lớn hơn  nên và MnO2đều có thể oxi hóa  thành  nên khi dư thì và MnO2 không thể tồn tại.  Như vậy  bị khử hoàn toàn thành Mn2+. | **0,25** |
| ⇒ Phương trình phản ứng xảy ra: | **0,25** |
| **2.a.** | Catot (+):  Anot (-):  Phản ứng tổng cộng: | 0,25 |
| **2.b.** | Năng lượng tự do Gibbs cho phản ứng xảy ra ở trên:    Vì Δ*G*o âm, phản ứng tự xảy ra. | 0,25 |
|  | Sự thay đổi của entanpy có liên hệ với phương trình Gibbs-Helmholtz:    = (0,0455 – 298.3,38.) = 5,36 ) | 0,25 |
| **2.c.** | Đối với cặp  *E* = + 0,0592.log[  Đối với cặp AgCl |, [ được xác định bởi: [ = | 0,25 |

**Câu 7. (2,5 điểm) Halogen, Oxi, lưu huỳnh**

Cho sơ đồ chuyển hóa sau:



**+ X14**

Cho biết các chất từ **X1** đến **X14** đều là *các hợp chất của lưu huỳnh (trừ* ***X11****)*. Biết rằng **X14** là một axit mạnh rất phổ biến trong công nghiệp, **X7** và **X8** có cấu trúc tương tư nhau.

Khi thủy phân hoàn toàn các chất **X8** và **X10**, thu được các dung dịch axit và không thấy khí thoát ra. Thêm dung dịch Ba(NO3)2 dư vào các dung dịch trên đều thu được kết tủa trắng **X**. Lọc kết tủa **X**, thêm tiếp dung dịch AgNO3 dư vào nước lọc, lại thu được kết tủa trắng **Y**. Trong cả hai thí nghiệm tiến hành với hai chất **X8** và **X10** ở trên, tỉ lệ khối lượng kết tủa **X** và kết tủa **Y**  đều là 1,624. Cho dung dịch Ba(OH)2 vào dung dịch sau khi thủy phân **X9** thấy có kết tủa trắng tạo thành, không tan trong axit mạnh và có khí NH3 thoát ra. Phần trăm về khối lượng N và S trong **X9** là 14,43% và 32,99% và trong phân tử **X9** *chỉ chứa 1 nguyên tử lưu huỳnh*. Trong **X13** có phần trăm theo khối lượng của S là 26,89% và có *cầu nối chứa oxi*.

Xác định các chất từ **X1** đến **X14** và viết các phương trình phản ứng.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 7** | **Hướng dẫn chấm** | **Điểm** |
|  | Dựa vào sơ đồ chuyển hóa, trong đó X1 → X14 (trừ X11) là các hợp chất của lưu huỳnh, có thể suy ra các chất:  X1 : Na2S X2 : Na2SO3 X3 : Na2S2O3 X4: Na2S4O6  X5 : SO2 X­6 : SO3 X12 : NaHSO4 X13 : Na2S­2O8 X14: H2SO4  \* Xác định X8 ; X10 ; X7  - Khi thủy phân hoàn toàn các chất X8 và X10 thu được các dung dịch axit và không thấy khí thoát ra. Thêm Ba(NO3)2 dư vào các dung dịch trên đều cho kết tủa trắng X → Kết tủa trắng X là BaSO4, do đó trong các chất đều có S+6, không chứa C.  - Kết tủa Y là AgCl. Tỉ lệ mX : mY = 1,624  trong X8 và X10, tỉ lệ nS : nCl = 1 : 1  +6 -2 -1  Gọi công thức của X10 là SxOyClx ta có:  6x – 2y – x = 0  x : y = 2 : 5  X10 là S2O5Cl2  Chất X8 có S+6, tỉ lệ nS : nCl = 1 : 1 và SO3 + HCl → X8 nên X8 là HSO3Cl  - X7­ có cấu trúc tương tự X8 nên X7 là HSO3F  - X11 là hợp chất của C, tạo ra từ phản ứng: SO3 + CCl4 nên X11 là COCl2  \* Xác định X9  Dung dịch sau khi thủy phân của X9 tác dụng với dung dịch Ba(OH)2 đều cho kết tủa trắng không tan trong axit mạnh (là BaSO4) và có khí NH3­ thoát ra nên X9 chứa S+6 và N-3.  Hàm lượng N và S trong X9 là 14,43% và 32,99%  nN : nS = 1 : 1  X9 chỉ có 1 nguyên tử S trong phân tử nên MX9­ =  = 97 g/mol.  Do đó, X9 là NH2SO3H.  \* Các phương trình phản ứng:  3S + 6NaOH  2Na2S + Na2SO3 + 3H2O  Na2SO3 + S → Na2S2O3  2Na2S2O3 + I2 → Na2S4O6 + 2NaI  Na2S4O6 + 2HCl  2NaCl + H2SO4 + SO2 + 2S  Na2SO3 + 2H2SO4 → 2NaHSO4 + SO2 + H2O  2SO2 + O2  2SO3  SO3 + HF → HSO3F  SO3 + HCl → HSO3Cl  SO3 + NH3 → NH2SO3H  2SO3 + CCl4 → S2O5Cl + COCl2  điện phân  2NaHSO4 → Na2S2O8 + H2 | **0,75 đ**  **0,25 đ**  **0,25 đ**    **0,25 đ**  **1,0 đ** |

**Câu 8 (2,5 điểm) Quan hệ giữa cấu trúc và tính chất**

**1.** Axit fumaric và axit maleic có các hằng số phân li nấc 1 (*k1*), nấc 2 (*k2*). Hãy so sánh các cặp hằng số phân li tương ứng của hai axit này và giải thích.

**2**. Hãy giải thích sự biến đổi lực bazơ của các hợp chất dưới đây:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |
| pKa | 10,58 | 7,79 | 5,06 |

**3**. Nghiên cứu cấu trúc hợp chất (*2R,3S*)-2,3-dichloro-1,4-dioxane dưới đây bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, người ta thấy độ dài của liên kết C-Cl trục (1.819 Å) lớn hơn của liên kết C-Cl biên (1.781 Å). Đồng thời, độ dài của liên kết C-O của nguyên tử C mang liên kết C-Cl trục (1.394 Å) lại ngắn hơn liên kết C-O của nguyên tử C mang liên kết C-Cl biên (1.425 Å). Giải thích các giá trị thực nghiệm này.



|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Câu 10** | **Hướng dẫn chấm** | | | **Điểm** |
| **1** |  | | | **0,25** |
|  | | | **0,25** |
| k1(M) > k1(F) là do M có khả năng tạo liên kết hidro nội phân tử, liên kết O-H của M trong quá trình phân li thứ nhất phân cực hơn so với F và bazơ liên hợp M' cũng bền hơn F'.  k2M < k2F ) là do liên kết hidro nội phân tử làm cho M' bền, khó nhường proton hơn so với F'. Ngoài ra, bazơ liên hợp M'' lại kém bền hơn (do năng lượng tương tác giữa các nhóm -COO- lớn hơn) bazơ liên hợp F''. | | | **0,25**  **0,25** |
| **2** |  |  |  |  |
|  | pKa: 10,58 | pKa: 7,79 | pKa: 5,06 |  |
|  | Nguyên tử nitơ ở trạng thái lai hóa sp3. Mật độ e trên nguyên tử nitơ được tăng cường bởi ba nhóm ankyl đẩy e. Mặt khác, do có cấu trúc vòng nên các nhóm ankyl không gây hiệu ứng không gian đối với nguyên tử nitơ. | Nguyên tử nitơ lai hóa sp3 (lưu ý: nguyên tử nitơ trong hợp chất này không thể lai hóa sp2 do nằm ở đỉnh của 2 vòng no. Mật độ e trên nguyên tử nitơ giảm do hiệu ứng cảm ứng hút e từ các nguyên tử Csp2 vòng benzene. | Nguyên tử nitơ ở trạng thái lai hóa sp2, có độ âm điện lớn hơn nitơ sp3. Mặt khác, mật độ e trên nguyên tử nitơ giảm mạnh do hiệu ứng liên hợp âm (-C) của vòng benzene. | **0,75** |
| **3** | Mật độ electron dịch chuyển vào obitan phản liên kết bằng hiệu ứng siêu liên hợp sẽ làm yếu (và làm tăng độ dài) của liên kết tương ứng.  - Đối với liên kết trục C-Cl, obitan phản liên kết của liên kết C-Cl (σ\*C-Cl) có sự xem phủ với obitan không liên kết (nO) của nguyên tử oxy.  - Đối với liên kết biên C-Cl, σ\*C-Cl có sự xem phủ của cặp e-n với obitan liên kết của liên kết C-C (σC-C).    - Tương tác nO → σ\*C-Cl mạnhhơn σC-C → σ\*C-Cl (xem giảnđồ năng lượng bên phải hình), mật độ electron dịch chuyển vào σ\*C-Cl của liên kết C-Cl trục nhiều hơn, do đó, liên kết C-Cl trục có độ dài lớn hơn liên kết C-Cl biên.  - Cũng do sự tương tác nO → σ\*C-Cl mạnhhơn σC-C →σ\*C-Cl  nên liên kết C-O của nguyên tử C mang liên kết C-Cl trục (1.394 Å) có tính chất của liên kết đôi nhiều hơn và do đó ngắn hơn liên kết C-O của nguyên tử C mang liên kết C-Cl biên (1.425 Å). | | | **0,75** |