SỞ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TỈNH QUẢNG NAM

KỲ THI HỌC SINH GIỎI CẤP TỈNH THPT ĐỢT 1
NĂM HỌC 2022 - 2023

HDC CHÍNH THỨC

HƯỚNG DẪN CHẤM
MÔN: HOÁ HỌC

Câu 1 (2 điểm)

1.1. Nguyên tử hiđro (H) ở trạng thái cơ bản hấp thụ một photon có bước sóng 904 Å. Năng lượng này có đủ để tách electron ra khỏi nguyên tử H không? Tính vận tốc electron bay ra (nếu có)?

1.2. Cho số hạt α thoát ra trong một mẫu chứa 1,00 mg một nguyên tố phóng xạ X ($t_{1/2}$ = 138,4 ngày) bằng số hạt α thoát ra của một mẫu ^{226}Ra ($t_{1/2}$ = 1601 năm) có khối lượng 4,55 gam.

a. Xác định khối lượng mol của X.

b. Biết rằng trong hạt nhân đồng vị X, số hạt notron gấp 1,5 lần số hạt proton. Tìm X.

c. Biết rằng một liều thuốc tối thiểu để giết chết một người bình thường là 1μg. Một cơ thể bình thường (70 kg) có hoạt độ phóng xạ tự nhiên (tạo hạt α) là 0,2Bq/kg, giá trị này không đổi trong nhiều năm. Sản phẩm của phản ứng phân rã X là một đồng vị không có tính phóng xạ. Hãy cho sau bao nhiêu ngày thì việc khai quật mộ một người bị đầu độc bởi nguyên tố X để xét nghiệm trở nên vô nghĩa (biết hoạt độ phóng xạ đo được nhỏ hơn 0,3Bq/kg thì không chứng minh được.)

Hướng dẫn chấm.

Câu 1	Nội dung	Điểm
1.1	Năng lượng của electron trong nguyên tử H là: $E_1 = -\frac{13,6.Z^2}{n^2} = -\frac{13,6.1^2}{1^2} = -13,6(eV) = -13,6.1,6.10^{-19}(J) = -2,17872.10^{-18}(J)$ $\Rightarrow$ Năng lượng ion hoá của nguyên tử H là: $I_1 = -E_1 = 2,17872.10^{-18}$ J Năng lượng của photon do nguyên tử H hấp thụ là: $E_2 = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,625.10^{-34}.3.10^8}{9,04.10^{-8}} = 2,198.10^{-18}$ (J). Vì $E_2 > I_1$ nên electron trong nguyên tử H bị tách ra.	**0,125** **0,125**
	Bảo toàn năng lượng: $E_2 = \frac{1}{2}mv^2 + I_1 \Rightarrow \frac{mv^2}{2} = E_2 - I_1 = 1,928.10^{-20}$ J $\Rightarrow v^2 = \frac{2.1,928.10^{-20}}{9,1.10^{-31}} = 4,237.10^{10}$ (m/s)^2 $\Rightarrow$ **v = 205848 m/s.**	**0,125** **0,125**
1.2	**a.** Ta có phương trình phóng xạ của Ra: $^{226}_{88}Ra \rightarrow {}^{222}_{86}Rn + {}^{4}_{2}He$ Do số hạt α thoát ra trong hai trường hợp là như nhau nên số phân rã của X và Rađi giống nhau $A_X = A_{Ra} = \lambda N = \frac{\ln 2}{1601\times365\times24\times3600}\times\frac{4,55}{226}\times6,022\times10^{23} = 1,665\times10^{11}\,Bq$ $A_X = \lambda_X \times N_X = \lambda_X \times \frac{n_X}{6,022\times10^{23}} = \frac{\ln 2}{138,4\times24\times3600}\times\frac{n_X}{6,022\times10^{23}}$ $\rightarrow n_X = 4,768\times10^{-6}\,mol$ Vậy $M_X = \frac{m_X}{n_X} = \frac{1\times10^{-3}}{4,768\times10^{-6}} = 210$	**0,125** **0,125** **0,125** **0,125**
	b. Theo đề bài ta có: $\begin{cases} Z_X + N_X = 210 \\ N_X = 1,5Z_X \end{cases}$ giải ra được :	**0,25**

Câu 1	Nội dung	Điểm
	Z_X=84, N_X=126. X là $^{210}_{84}Po$	
	c. Hoạt độ phóng xạ của người là: $70\times 0,2 = 14Bq$ Sau thời gian t hoạt độ phóng xạ của người nhiễm thuốc để có thể đo được là $70\times 0,3 = 21Bq$ Hoạt độ phóng xạ của thuốc là: 21-14=7 Bq. Mặt khác hoạt độ phóng xạ ban đầu của thuốc được tính theo công thức: $A^0 = \lambda N = \frac{\ln 2}{138,4\times 24\times 3600}\times\frac{10^{-6}}{210}\times 6,022\times 10^{23} = 1,66\times 10^8\, Bq$ $A = A^0\times e^{-\lambda t} \rightarrow t = \frac{1}{k}\ln\frac{A^0}{A} = \frac{138,4}{\ln 2}\ln\frac{1,66\times 10^8}{7} = 3391,4$ ngày. Vậy sau 3391,4 ngày thì việc khai quật mộ một người bị đầu độc bởi nguyên tố X để xét nghiệm trở nên vô nghĩa.	**0,125** **0,125** **0,25** **0,25**

Câu 2 (2 điểm)

2.1. Trong dung dịch I_2^+ cân bằng với I_4^{2+}. Các kết quả nghiên cứu cấu trúc phân tử cho thấy cation I_4^{2+} có dạng hình chữ nhật với hai liên kết I–I ngắn (258 pm) và hai liên kết I–I dài (326 pm).

a. Vẽ giản đồ MO giải thích sự tạo thành I_4^{2+} từ I_2^+.

b. Ở nhiệt độ cao thì tiểu phân nào sẽ chiếm ưu thế. Giải thích.

2.2. Một số hợp chất ion của các ion hóa trị II cũng kết tinh cùng kiểu cấu trúc tinh thể như NaCl, ví dụ như galena PbS. Hằng số mạng của nó là a = 5,94 Å.

a. Vẽ cấu trúc ô mạng cơ sở của galena.

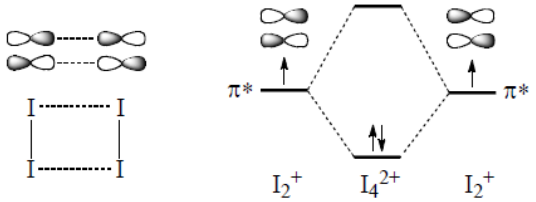
b. Tính khối lượng riêng của galena.

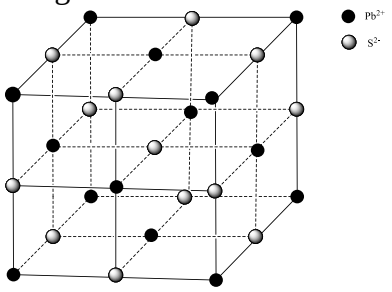
c. Do các ion Ag^+ có thể thay thế cho ion Pb^{2+} trong cấu trúc của PbS nên galena là một loại quặng bạc cực kì quan trọng. Để đảm bảo sự bảo toàn điện tích của tinh thể thì sự giảm điện tích dương tổng thể được bù lại bởi các lỗ trống của anion sunfua S^{2-}. Thành phần của tinh thể khi đó có thể được biểu diễn bởi công thức tổng quát $Pb_{1-x}Ag_xS_y$.

c.1. Biểu diễn giá trị của y dưới dạng hàm số của x.

c.2. Một mẫu galena chứa bạc, trong đó một phần ion Pb^{2+} bị thay thế bởi ion Ag^+ và sự giảm điện tích được bù trừ bởi các lỗ trống của ion sunfua S^{2-}, có khối lượng riêng là 7,21 g/cm^3. Hằng số mạng của mẫu này là a = 5,88 Å. Tính giá trị hệ số hợp thức x. Từ đó, viết công thức đơn giản nhất của mẫu galena chứa bạc với các chỉ số nguyên tối giản.

Hướng dẫn chấm.

Câu 2	Nội dung	Điểm
2.1.	**a.** Trong mỗi ion I_2^+ đều có 1e độc thân ở trên orbital π*.	**0,125**
	Do vậy tương tác giữa hai ion I_2^+ để tạo thành I_4^{2+} là tương tác giữa hai orbital π* đó để tạo ra một orbital liên kết chứa 2 electron và một orbital phản liên kết không chứa electron.	**0,25**
		**0,25**
	b. I_2^+ sẽ là tiểu phân chiếm ưu thế ở nhiệt độ cao vì	

Câu 2	Nội dung	Điểm
	(1) nhiệt độ cao cung cấp năng lượng để cắt đứt liên kết giữa hai phân tử I_2; (2) sự tạo thành hai cation I_2^+ từ I_4^{2+} sẽ dẫn đến sự tăng entropy. ***Hoặc học sinh giải thích theo bậc liên kết N I_2^+ = 1,5 ; N I_4^{2+} = 1 hay dùng $\Delta G < 0$.***	**0,25**
2.2.	**a.** Cấu trúc ô mạng cơ sở của galena là 	**0,125**
	b. Theo cấu trúc ô mạng: + Số ion Pb^{2+} trong 1 ô mạng: 8.1/8 + 6.1/2 = 4 + Số ion S^{2-} trong 1 ô mạng: 12.1/4 + 1 = 4 Trong 1 ô mạng cơ sở có 4 đơn vị cấu trúc PbS. Khối lượng riêng của galena là $D = \frac{4.M_{PbS}}{N_{Av}.a^3} = \frac{4.(207+32)}{6,022.10^{23}.(5,94.10^{-8})^3}$ = 7,575 (g/cm^3)	**0,125** **0,125** **0,125**
	c1. Theo định luật bảo toàn điện tích: 2.(1 – x) + x = 2y nên y = 1 – 0,5x (1)	**0,125**
	c2. Từ biểu thức tính khối lượng riêng, ta có: $D = \frac{4.M_{galena}}{N_{Av}.a^3} = \frac{4.M_{galena}}{6,022.10^{23}.(5,88.10^{-8})^3} = 7,21$ $\Rightarrow M_{galena} = 220,67$ $\Rightarrow$ 207.(1 – x) + 108x + 32y = 220,67 hay 32y – 99x = 13,67 (2) Từ (1) và (2) ta có: x = 0,16; y = 0,92 Công thức của galena: $Pb_{0,84}Ag_{0,16}S_{0,92}$ Công thức đơn giản nhất là: $Pb_{21}Ag_4S_{23}$	**0,25** **0,25**

Câu 3. (2 điểm)

3.1. Cho sinh nhiệt (kJ.mol^{-1}) và entropi (J.K^{-1}.mol^{-1}) của các chất và ion ở điều kiện chuẩn 25^{0}C:

Chất	HCN (l)	HCN (k)	CN^- (dd)	H^+ (dd)	N_2 (k)	H_2 (k)	C (gr)
ΔH^0_{tt}	108,87		146,15				
S^0	112,84	201,78	104,67		191,61	130,61	5,74

a. Tính ΔG^0_{tt} của HCN (l) và CN^- (dd) ở điều kiện chuẩn nhiệt động.

b. Dưới áp suất khí quyển HCN sôi ở 25,7^{o}C, biết entropi không thay đổi trong khoảng nhiệt độ khảo sát.

- Hãy xác định nhiệt hóa hơi của HCN.
- Đun nóng HCN lỏng bằng một lò xo công suất 10W, hãy xác định thời gian để lò xo trên hóa hơi 100 gam HCN.

3.2. Cho các số liệu nhiệt động học sau:

Chất	$CO_{2(k)}$	$H_2O_{(k)}$	$CH_{4(k)}$	$N_{2(k)}$	$H_2O_{(l)}$
ΔH^0_f (kJ.mol^{-1})	-393,5	-241,8	-74,9	0	-285,9
C_p (J.K^{-1}. mol^{-1})	37	33	35	29	75

Giả sử ở 298K nước hoàn toàn ở thể khí

a. Tính hiệu ứng nhiệt (ΔH_1) cho quá trình sau trong điều kiện đẳng nhiệt ở 298K và 1 bar:

$$CH_{4(k,\ 298K)} + 2\ O_{2(k,\ 298K)} \rightarrow CO_{2(k,\ 298K)} + 2H_2O_{(k,\ 298K)}$$

b. Tính hiệu ứng nhiệt (ΔH_2), 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):

$$CH_{4(k,\ 298K)} + 2\ O_{2(k,\ 298K)} \rightarrow CO_{2(k,\ 498K)} + 2H_2O_{(k,\ 498K)}$$

c. 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 phẩm đều có nhiệt độ 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 25^0C).

Hướng dẫn chấm.

Câu 3	Nội dung	Điểm
3.1.	**a.** Xét quá trình: $\frac{1}{2}H_2(k) + \frac{1}{2}N_2(k) + C\ (gr) \rightarrow HCN(l)$ **(1)** $\Delta H_1^0 = \Delta H_{tt\ HCN(l)}^0 = 108,87$ (kJ/mol) $\Delta S_1^0 = 112,84 - 191,61.\frac{1}{2} - 130,61\frac{1}{2} - 5,74 = -54,01$ (J/mol.K) $\Delta G_{tt\ HCN(l)}^0 = \Delta G_1^0 = \Delta H_1^0 - T\Delta S_1 = 108,87.10^{-3} - 298.(-54,01) = 124,96.10^3 (J/mol)$ --- Xét quá trình: $\frac{1}{2}H_2(k) + \frac{1}{2}N_2(k) + C\ (gr) \rightarrow H^+(dd) + CN^-\ (dd)$ **(2)** $\Delta H_2^0 = \Delta H_{tt\ CN^-(dd)}^0 = 146,15$ (kJ/mol) $\Delta S^0 = 104,67 - 191,61.\frac{1}{2} - 130,61\frac{1}{2} - 5,74 = -62,18$ (J/mol.K) $\Delta G_{tt\ CN^-\ dd}^0 = \Delta G_2^0 = 146,15.10^3 - 298.(-62,18) = 164,38.10^3 (J/mol)$ *HS sử dụng phương trình khác, tính đúng kết quả vẫn cho điểm*	**0,25** **0,25**
	b. $n_{HCN} = \frac{100}{27}$(mol) *Xét quá trình hóa hơi: HCN (l) → HCN (k) $\Delta G^0 = 0 = \Delta H^0 - T\Delta S$ $\Delta H^0 = 298,7.(201,78 - 112,84) = 26,566$ kJ. --- *Gọi thời gian là t => P.t = A => $10t = \frac{100}{27}.26,566 \Rightarrow t = 9839,4(s)$	**0,125** **0,125**
3.2	**a.** Xét phản ứng $CH_{4(k,\ 298K)} + 2\ O_{2(k,\ 298K)} \rightarrow CO_{2(k,\ 298K)} + 2H_2O_{(k,\ 298K)}$ $\Delta H_1 = -393,5 + (-241,8.2) - (-74,9) = -802,2$ (kJ/mol)	**0,125**
	b. Lượng nhiệt để nâng hỗn hợp sản phẩm từ 298K → 498K được tính theo biểu thức: $q = C_{sp} . \Delta T = (37 + 2.33) . (498 - 298) = 20,6.10^3$ J/mol $\Rightarrow \Delta H_2 = -802,2 + 20,6 = -781,6$ (kJ/mol)	**0,25**
	c. Hỗn hợp sản phẩm cháy gồm: N_2: 8mol; CO_2: 1mol; H_2O: 2mol Tính được: $\sum C_{p\ (sản\ phẩm)} = 37 + 2.33 + 8.29 = 335$ (J/mol.K) $\Rightarrow \Delta H_3 = -802,2 + 335.(498 - 298).10^{-3} = -735,2$ (kJ/mol)	**0,25**
	$\Rightarrow Q_v = \Delta U = \Delta H_3 - \Delta nRT = -735,2 - 0.R.T = -735,2$ (kJ/mol) $\Rightarrow$ Lượng nhiệt mà nước nhận được là Q = 735,2 kJ Gọi nhiệt độ sau của nước là T_2 (K) - Lượng nhiệt cần để nâng 200gam H_2O từ 25^0C (298K) đến 100^0C (373K) là $Q_1 = 75.(200/18) . (373 - 298).10^{-3} = 62,5$ (kJ) < Q $\Rightarrow T_2 > 100^0$C → H_2O bị hóa hơi.	**0,125**

Câu 3	Nội dung	Điểm
	Xét quá trình: $H_2O_{(l)} \rightleftharpoons H_2O_{(k)}$ có ΔH_{298K} = - (-285,9) + (-241,8) = 44,1 (kJ/mol); ΔC_p = 33 – 75 = - 42 (J/mol.K) $\Rightarrow \Delta H_{373K} = 44,1 + [-42.(373 - 298).10^{-3}] = 40,95$ (kJ/mol) $\Rightarrow$ Lượng nhiệt để hóa hơi 200gam H_2O tại 373K là $Q_2 = 200/18 . 40,95 = 455$ (kJ) $\Rightarrow Q_1 + Q_2 = 62,5 + 455 = 517,5$ (kJ) < Q $\Rightarrow$ **H_2O bị hóa hơi hoàn toàn.**	**0,25** **0,125**
	Hơi nước bị nâng đến nhiệt độ: $Q - (Q_1 + Q_2) = (200/18).C_{H2O(k)} . (T_2 - 373).10^{-3}$ **$\Rightarrow T_2 = 966,7K$**	**0,125**

Câu 4. (2 điểm)

4.1. Khi nghiên cứu động học của phản ứng:

$$2H_2 (k) + 2NO (k) \rightarrow N_2 (k) + 2H_2O (k)$$

người ta thu được các số liệu sau

Thời gian (s)	Thí nghiệm 1 $[H_2]$ (mol/L)	Thí nghiệm 2 $[H_2]$ (mol/L)
0	$1,0\times10^{-2}$	$1,0\times10^{-2}$
10	$8,4\times10^{-3}$	$5,0\times10^{-3}$
20	$7,1\times10^{-3}$	$2,5\times10^{-3}$
30	?	$1,3\times10^{-3}$
40	$5,0\times10^{-3}$	$6,3\times10^{-4}$

Cho biết: ở thí nghiệm 1, $[NO]_0$ = 10,0 (mol/L); ở thí nghiệm 2, $[NO]_0$ = 20,0 (mol/L)

a. Xác định phương trình động học của phản ứng trên

b. Xác định hằng số tốc độ k.

c. Tính $[H_2]$ ở thí nghiệm 1 tại thời điểm t = 30 giây.

4.2. Cho phản ứng thuận nghịch bậc 1 – 1 giữa A và B như sau:

$$A \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} B \text{ có } k = 300\ s^{-1},\ k' = 100\ s^{-1}.$$

Ở thời điểm t = 0, chỉ có chất A mà không có chất B. Trong thời gian bao lâu thì một nửa lượng chất A chuyển thành chất B?

Hướng dẫn chấm.

Câu 4	Nội dung	Điểm
4.1.	$v = k.[NO]^x.[H_2]^y$ vì $[NO] >> [H_2]$ nên $v = k'.[H_2]^y$	**0,125**
	Ở thí nghiệm 1: giả sử phản ứng bậc 1 $k = \frac{1}{t} . ln\frac{a}{a-x}$ lần lượt thay các giá trị ở các thời điểm thu được $k_1 = \frac{1}{10} ln\frac{10^{-2}}{8,4.10^{-3}} = 0,0174\ (s^{-1})$ $k_2 = 0,0172\ (s^{-1})$; $k_4 = 0,0173\ (s^{-1})$ Vậy điều giả sử là đúng: phản ứng là bậc 1 và $\overline{k'_1} = 0,01728\ (s^{-1})$.	**0,25**
	Ở thí nghiệm 2 phản ứng là bậc 1 và có $T_{1/2}$ = 40s nên $\overline{k'_2} = \frac{ln2}{T_{1/2}} = 0,0693(s^{-1})$.	**0,125**
	Gọi phương trình động học có dạng $v = k[NO]^x[H_2]$, k'_1 và k'_2 là hằng số tốc độ phản ứng biểu kiến ở thí nghiệm 1 và 2 ta có Như vậy: $\frac{k'_2}{k'_1} = (\frac{[NO]_{02}}{[NO]_{01}})^x = (\frac{20}{10})^x = 4$	**0,125**

Câu 4	Nội dung	Điểm
	vậy x = 2. phản ứng là bậc 2 đối với NO. Phương trình động học có dạng: **$v = k[NO]^2[H_2]$**	
	b. Ở thí nghiệm 2: ta có $t_{1/2}$ = 10s hay $k'_2 = \frac{ln2}{t_{1/2}} = 0{,}0693\ s^{-1}$ So sánh với phương trình tốc độ phản ứng ta thấy: $k'_2 = k[NO]^2$ hay $k = \frac{0{,}0693 s^{-1}}{20^2\ mol^2\ L^{-2}}$	**0,125**
	$k = 1{,}733.10^{-4}\ (L^2 mol^{-2} s^{-1})$ ***Nếu không có đơn vị của k thì không cho điểm ý này.***	**0,125**
	c. Hằng số tốc độ biểu kiến trong thí nghiệm 1 là $k'1 = k.(10\ mol/L)^2 = 1{,}733.10^{-2}.\ s^{-1}$ Áp dụng phương trình động học dạng tích phân cho phản ứng bậc 1 ta có $C_t = C_0.e^{-k't} = 1{,}0.10^{-2}.\ e^{-1{,}733.10^{-2}.30} = 5{,}94.10^{-3} M$ Vậy $[H_2]_{30} = 5{,}94.10^{-3}$ mol/L	**0,125** **0,125**
4.2	$A \underset{k'}{\overset{k}{\rightleftharpoons}} B$ $(k + k')t = \ln\frac{[B]_{eq}}{[B]_{eq} - [B]}$ $K = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_0 - [B]_{eq}} \rightarrow [B]_{eq} = \frac{[A]_0 K}{1 + K}$ Tại thời điểm một nửa lượng chất A đã tham gia phản ứng: $[B]_{eq} - [B] = [B]_{eq} - \frac{[A]_0}{2} = \frac{[A]_0 K}{1 + K} - \frac{[A]_0}{2}$ $= \frac{2[A]_0 K - [A]_0 - [A]_0 K}{2(1 + K)} = \frac{[A]_0 (K - 1)}{2(1 + K)}$ $\Rightarrow k + k' = \frac{2{,}303}{t_{1/2}} \lg\frac{2K}{K - 1} \rightarrow t_{1/2} = \frac{2{,}303}{k_1 + k_2} \lg\frac{2K}{K - 1}$ Vì $K = \frac{k}{k'}$, nên: $t_{1/2} = \frac{2{,}303}{k + k'} \lg\frac{2k}{k - k'} = \frac{2{,}303}{300 + 100} \lg\frac{2 \cdot 300}{300 - 100} = 2{,}75.10^{-3}$ (s)	**0,25** **0,125** **0,25** **0,25**

Câu 5. (2 điểm)

5.1. Cho hai pin điện hóa có sơ đồ:

Pin 1: Pt, H_2 (1atm)/HCl (10^{-3}M)/Hg_2Cl_2, Hg

Pin 2: Pt, H_2 (1atm)/NaOH (10^{-3}M), NaCl(10^{-3}M)/Hg_2Cl_2, Hg

Suất điện động của các pin tương ứng là E_1 và E_2. Biết $E^o_{Hg_2Cl_2/Hg} = 0,2682$ (V).

a. Viết phương trình hóa học các nữa phản ứng xảy ra trên các điện cực và phản ứng tổng cộng xảy ra khi các pin làm việc.

b. Tính E_1 và thiết lập mối liên hệ giữa E_2 và K_w ở 25°C.

c. Nối hai điện cực hiđro của hai pin với nhau để tạo thành một pin kép. Ở 25°C, suất điện động của pin này là 0,4726 V. Xác định K_w ở nhiệt độ này.

5.2. Chỉ thị axit-bazơ thường là các axit hoặc bazơ yếu. Để xác định hằng số phân li axit của chỉ thị, ta dùng phương pháp đo quang. Chỉ thị HIn là một đơn axit yếu có $pK_a \approx 8$, chỉ thị này có dạng HIn hấp thụ quang cực đại ở bước sóng 520 nm còn dạng ánh sáng ở bước sóng này yếu hơn.

Để xác định chính xác hằng số pK_a của chất chỉ thị HIn, người ta chuẩn bị 3 dung dịch chất chỉ thị có cùng nồng độ mol/l nhưng được điều chỉnh ở các pH khác nhau. Tiến hành đo mật độ quang của 3 dung dịch đó tại bước sóng 520 nm, kết quả được đưa ra ở bảng sau:

pH	1,0	7,4	13,0
Mật độ quang	0,90	0,64	0,10

Xác định hằng số phân li axit K_a của chất chỉ thị này.

Hướng dẫn chấm.

Câu 5	Nội dung	Điểm
5.1.	**a.** Pin 1: Tại anot: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$ Tại catot: $Hg_2Cl_2 + 2e \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$ Tổng cộng: $H_2 + Hg_2Cl_2 \rightarrow 2Hg + 2Cl^- + 2H^+$ Pin 2: Tại anot: $H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e$ Tại catot: $Hg_2Cl_2 + 2e \rightarrow 2Hg + 2Cl^-$ Tổng cộng: $H_2 + Hg_2Cl_2 + 2OH^- \rightarrow 2Hg + 2Cl^- + 2H_2O$	**0,125** **0,125** **0,125** **0,125**
	b. $E_1 = E_1^o - \frac{0,059}{2}\lg\frac{[H^+]^2[Cl^-]^2}{p_{H_2}} = E^o_{Hg_2Cl_2/Hg} - E^o_{2H^+/H_2} - \frac{0,059}{2}\lg\frac{[H^+]^2[Cl^-]^2}{p_{H_2}}$ $E_1 = 0,2682 - 0,059\lg\frac{10^{-3}.10^{-3}}{1} = 0,6222$ (V)	**0,25**
	$E_2 = E_2^o - \frac{0,059}{2}\lg\frac{[Cl^-]^2}{p_{H_2}.[OH^-]^2} = E^o_{Hg_2Cl_2/Hg} - E^o_{H_2O/H_2} - \frac{0,059}{2}\lg\frac{[Cl^-]^2}{p_{H_2}.[OH^-]^2}$ $E_2 = 0,2682 - 0,059\lg K_w - \frac{0,059}{2}\lg\frac{10^{-6}}{10^{-6}.1} = 0,2682 - 0,059\lg K_w$ (V)	**0,25**
	c. Suất điện động của pin kép: $E = E^o - 0,059\lg\frac{\left(\frac{K_w}{10^{-3}}\right)}{10^{-3}} = E^o - 0,059.\lg 10^6.K_w$ $\Rightarrow 0,4726 = -0,059.6 - 0,059\lg K_w$ $\Rightarrow K_w = 10^{-14,01}$	**0,25**
5.2.	Gọi nồng độ của các mẫu đo là c (M) Tại pH = 1, dạng tồn tại là dạng HIn, do đó [HIn] = c (M) $A_{HIn} = = 0,9 \Rightarrow \varepsilon_{HIn} = \frac{0,9}{l.c}$ --- Tại pH = 3, dạng tồn tại là dạng In^-, do đó $[In^-]$ = c (M) $A_{In} = \varepsilon_{In}.l.c = 0,10 \Rightarrow \varepsilon_{In^-} = \frac{0,1}{l.c}$ --- Tại pH = 7,4 => chỉ thị tồn tại ở cả hai dạng là HIn và In^-. Khi đó ta có: $[HIn] = c\frac{[H^+]}{[H^+] + K_a}$ và $[In^-] = c\frac{K_a}{[H^+] + K_a}$ $A = \varepsilon_{HIn}.l.[HIn] + \varepsilon_{In}.l.[In^-] = \frac{0,9}{l.c}.l.c\frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} + \frac{0,1}{l.c}.l.c\frac{K_a}{[H^+] + K_a} = 0,64$ --- Thay $[H^+] = 10^{-7,4}$ vào ta có: $0,9.\frac{10^{-7,4}}{10^{-7,4} + K_a} + 0,1.\frac{K_a}{10^{-7,4} + K_a} = 0,64 \Rightarrow K_a = 1,91.10^{-8}$	**0,125** **0,125** **0,25** **0,25**

Câu 6. (2 điểm)

6.1. a. Tính độ tan của $CaCO_3$ trong dung dịch có pH = 6,8.

Cho biết pK_s của $CaCO_3$ là 7,77; pK_{a1} và pK_{a2} của H_2CO_3 lần lượt là 6,62 và 10,35.

b. Cho 0,10 mol $CaCO_3$ vào 1,00 lít nước. Cần đưa pH của nước đến giá trị nào để hòa tan hết lượng muối trên?

6.2. Quy trình chuẩn độ dung dịch A gồm Na_2CO_3 0,040 M và $NaHCO_3$ 0,040 M như sau: Lấy 10,0 ml dung dịch trên cho vào bình nón, thêm vài giọt chất chỉ thị X và chuẩn độ bằng dung dịch HCl 0,040 M đến khi dung dịch đổi màu thì dừng lại. Thêm tiếp vài giọt chất chỉ thị Y vào dung dịch thu được ở trên. Chuẩn độ tiếp bằng dung dịch HCl 0,040 M đến khi dung dịch đổi màu.

Hãy tính pH tại điểm tương đương thứ nhất và thứ hai, từ đó chọn chất chỉ thị X, Y thích hợp từ những chất chỉ thị cho dưới đây.

Cho biết:

- CO_2 tạo thành tan hoàn toàn trong dung dịch;
- Hỗn hợp $H_2O + CO_2$ có $pK_{a1} = 6,62$; $pK_{a2} = 10,35$. Độ tan của CO_2 là $L_{CO_2} = 0,03M$.

Chất chỉ thị	Khoảng pH đổi màu	Chất chỉ thị	Khoảng pH đổi màu
Metyl lục	0,1-2,0	Bromthymol xanh	6,0-7,6
Metyl da cam	3,1-4,4	Phenolphtalein	8,0-10,0
Metyl đỏ	4,2-6,2	Alizarin vàng	10,1-12,1

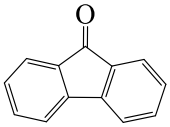
Hướng dẫn chấm.

Câu 6	Nội dung	Điểm
6.1	**a.** $CaCO_{3(r)} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{(dd)} + CO_3^{2-}{}_{(dd)}$ $\quad K_S = [Ca^{2+}] . [CO_3^{2-}]$ $H_2CO_{3(dd)} \rightleftharpoons H^+_{(dd)} + HCO_3^-{}_{(dd)}$ $\quad K_{a1} = \frac{[H^+] . [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$ $HCO_3^-{}_{(dd)} \rightleftharpoons H^+_{(dd)} + CO_3^{2-}{}_{(dd)}$ $\quad K_{a2} = \frac{[H^+] . [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]}$ Áp dụng bảo toàn nồng độ ta có: $[Ca^{2+}] = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + \frac{[H^+] . [HCO_3^-]}{K_{a1}}$ $= [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]\left(\frac{[H^+]}{K_{a1}} + 1\right) = [CO_3^{2-}] + \frac{[H^+] . [CO_3^{2-}]}{K_{a2}}\left(\frac{[H^+]}{K_{a1}} + 1\right)$ $= [CO_3^{2-}]\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}\right)$ $= \frac{K_S}{[Ca^{2+}]}\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}\right)$ $\Rightarrow [Ca^{2+}]^2 = K_S\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}\right)$ $\Rightarrow [Ca^{2+}] = \sqrt{K_S\left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}\right)}$ --- Thay vào ta có: tại pH = 6,8 $[Ca^{2+}] = \sqrt{10^{-7,77}\left(1 + \frac{10^{-6,8}}{10^{-10,35}} + \frac{(10^{-6,8})^2}{10^{-6,62}10^{-10,35}}\right)} = 1,00083.10^{-4}\,M$ Độ tan của $CaCO_3$ tại pH = 6,8 là **$1,00083.10^{-4}$ mol/lít.**	**0,25** **0,25** **0,25**

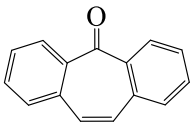
Câu 6	Nội dung	Điểm
	b. Khi 0,10 mol $CaCO_3$ tan hết trong 1,00 lít thì nồng độ của Ca^{2+} là 0,1M $[Ca^{2+}] = \sqrt{K_S\left(1+\frac{[H^+]}{K_{a2}}+\frac{[H^+]^2}{K_{a1}K_{a2}}\right)} \Rightarrow 0,10 = \sqrt{10^{-7,77}\left(1+\frac{[H^+]}{10^{-10,35}}+\frac{[H^+]^2}{10^{-6,62}10^{-10,35}}\right)}$ $[H^+] = 2,39.10^{-6}M \Rightarrow$ **pH = 5,62.**	**0,25**
6.2	Phản ứng chuẩn độ nấc 1: $CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^-$ Thành phần tại điểm tương đương thứ nhất chỉ có HCO_3^- $\Rightarrow pH_1 = \frac{pK_{a1}+pK_{a2}}{2} = 8,49$ $\Rightarrow$ Chọn chất chỉ thị phenolphtalein (X) để xác định điểm tương đương thứ nhất. --- Thể tích dung dịch HCl cần thêm vào để đạt đến điểm tương đương thứ nhất là: $V_1 = \frac{0,040 \,.\, 10,0}{0,040} = 10,0$ (ml) --- Phản ứng chuẩn độ nấc 2: $HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O$ Thể tích dung dịch HCl cần thêm vào để đạt đến điểm tương đương thứ 2: $V_2 = \frac{10,0 \,.\, (0,040 + 0,040 \,.\, 2)}{0,040} = 30,0$ (ml) --- $\Rightarrow C_{CO_2} = \frac{10,0 \,.\, (0,040 + 0,040)}{30,0 + 10,0} = 0,02$ (M) < L_{CO_2} $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$ $\quad K_{a1} = 10^{-6,62}$ [ ] 0,02 – x x x $[H^+] = x = 6,93.10^{-5}$ (M) $\Rightarrow pH_2 = 4,16$ --- $\Rightarrow$ Chọn chất chỉ thị metyl da cam (Y) để xác định điểm tương đương thứ hai.	**0,125** **0,125** **0,125** **0,125** **0,125** **0,25** **0,125**

Câu 7. (2 điểm)

7.1. So sánh tính bazơ của B_1 và B_2. Giải thích ngắn gọn.

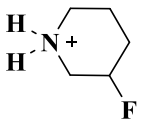


(B_1)

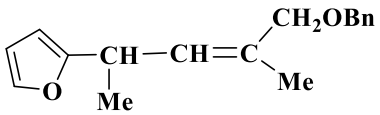


(B_2)

7.2. Vẽ dạng cấu trúc bền nhất của mỗi tiểu phân sau đây. Giải thích tại sao dạng cấu trúc đó bền nhất?

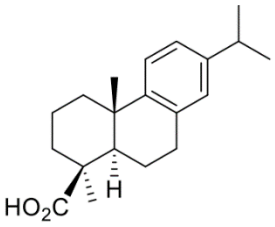


(A_1)

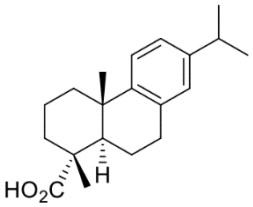


(A_2)

7.3. Hãy giải thích tại sao axit 4-epidehydroabietic (**A**) rất khó bị este hóa bằng $MeOH/H_2SO_4$ trong khi axit dehydroabietic (**B**) lại phản ứng este hóa rất dễ dàng.



(A)

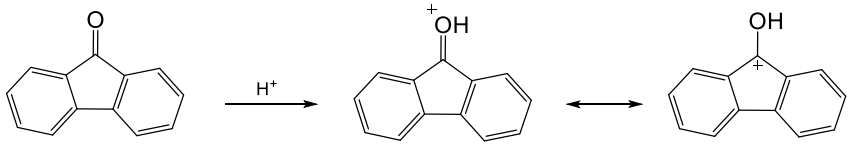
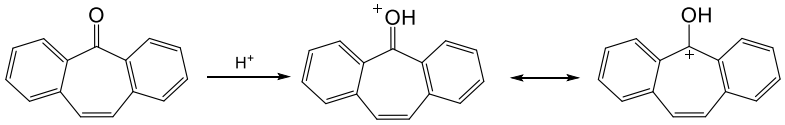
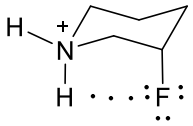
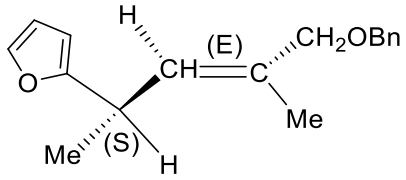
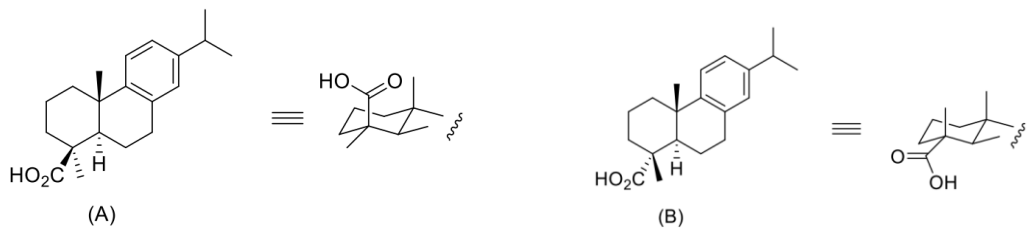


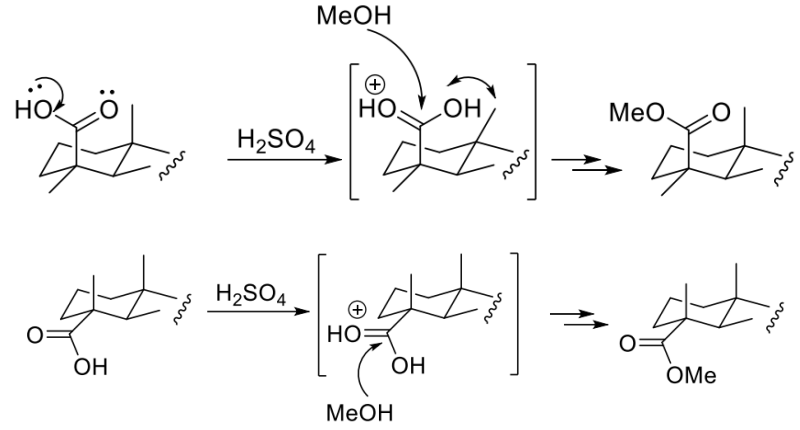
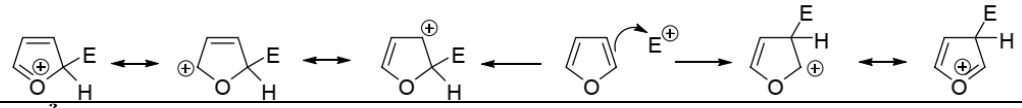
(B)

7.4. So sánh khả năng phản ứng thế electropin của furan với benzen và cho biết vị trí phản ứng ưu tiên ở furan. Giải thích.

furan

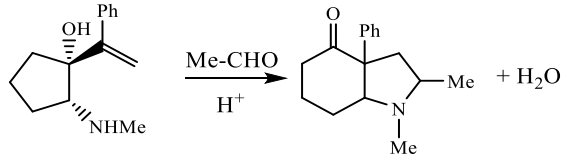
Hướng dẫn chấm.

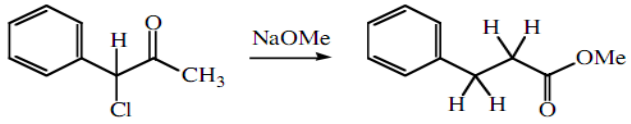
Câu 7	Nội dung	Điểm
7.1	 (**B1**)	**0,125**
	 (**B2**)	**0,125**
	Tính bazơ của **B2** > **B1** do độ bền của cation sinh ra từ **B2** bền hơn so với **B1**. **B2** tạo cation là 1 hệ thơm.	**0,25**
7.2	Khi F ở vị trí axial sẽ hình thành liên kết hidro nội phân tử làm bền hóa phân tử 	**0, 25**
	 Giảm thiểu tương tác không gian giữa nhóm Me ở nối đôi và các nhóm thế ở nguyên tử cacbon bất đối Chú ý: Cần vẽ đúng cấu hình trans với nhóm Me và nguyên tử H " che khuất"	**0,25**
7.3	Khi tiến hành metyl hóa bằng $MeOH/H_2SO_4$ thì hợp chất trung gian tạo thành sẽ chịu tương tác không gian với nhóm metyl. Do (**A**) có nhóm -COOH nằm ở vị trí trục (axial) bị án ngữ không gian còn axit (**B**) do nhóm -COOH nằm ở vị trí biên (equatorial) ít bị cản trở không gian hơn nên phản ứng xảy ra dễ dàng hơn.	**0,25**
	 (A) (B)	

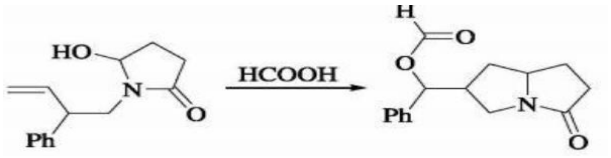
Câu 7	Nội dung	Điểm
		0, 25
7.4	- Mật độ e π ở mỗi vị trí của **A** (6e/5 vị trí) lớn hơn ở mỗi vị trí trong vòng benzen (6e/6 vị trí) nên **A** dễ tham gia phản ứng thế electrophin hơn benzen.	0,25
	- Sự tạo thành phức σ ở vị trí 2 (ở giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng) bền hơn ở vị trí 3 do điện tích dương được giải tỏa ở nhiều vị trí hơn:	0,125
		0,125

Câu 8. (2 điểm)

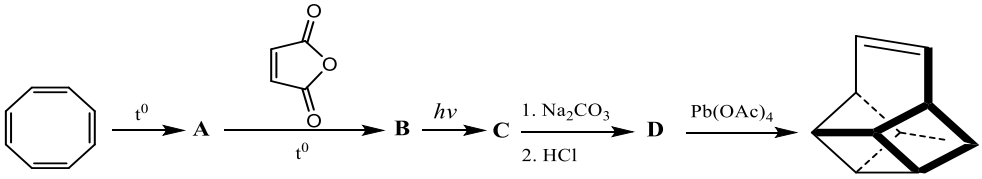
8.1. Đề nghị cơ chế cho các phản ứng sau:

a. 

b. 

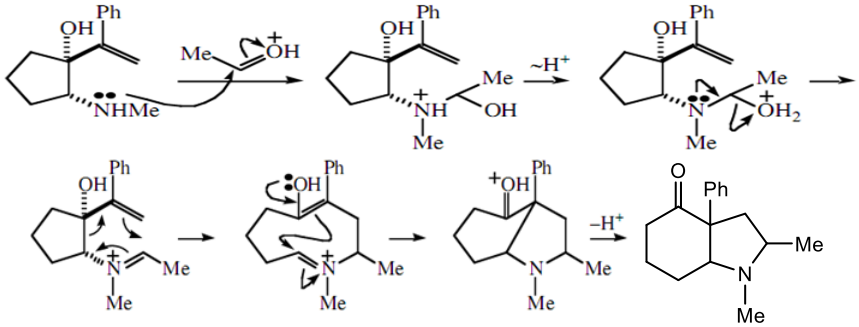
c. 

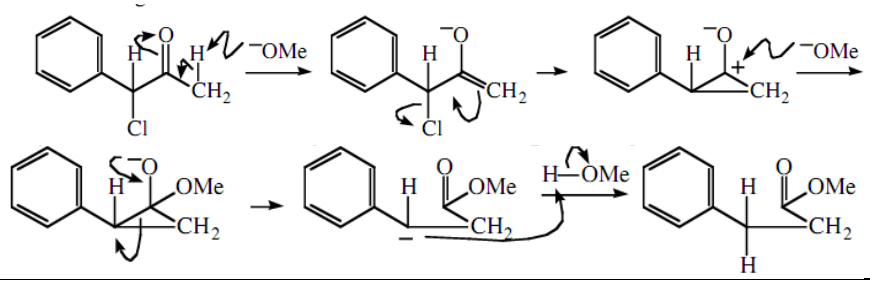
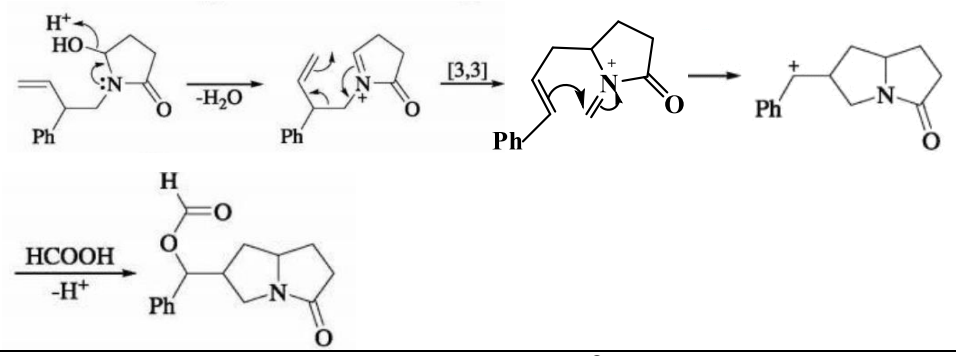
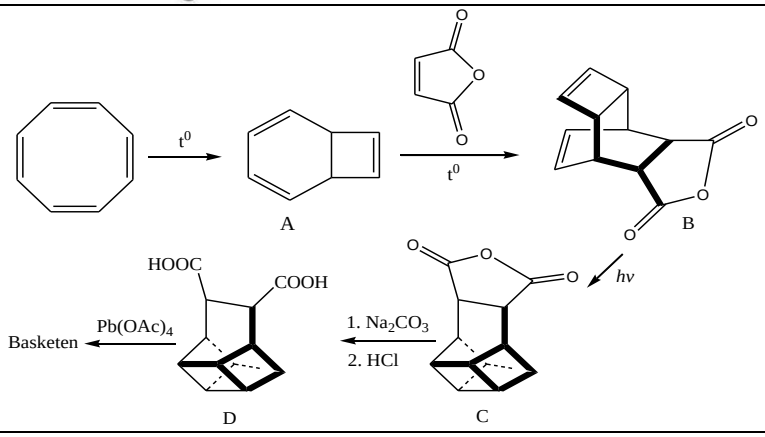
8.2. Cho sơ đồ tổng hợp **Basketen**:



Hãy xác định công thức cấu trúc các chất **A, B, C, D.**

Hướng dẫn chấm.

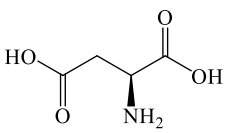
Câu 8	Nội dung	Điểm
8.1		0,5

	b. 	**0,25**
	c. 	**0,25**
8.2		**0,25x4**

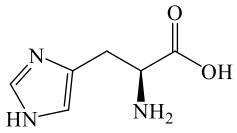
Câu 9. (2 điểm)

9.1. Viết các quá trình biểu diễn các dạng tồn tại của amino axit phụ thuộc vào pH và tính điểm đẳng điện của các amino axit cho dưới đây.

	pKa_1	pKa_2	pKa_3
Axit aspartic	1.88	3.65	9.60
Histidine	1.82	6.00	9.17

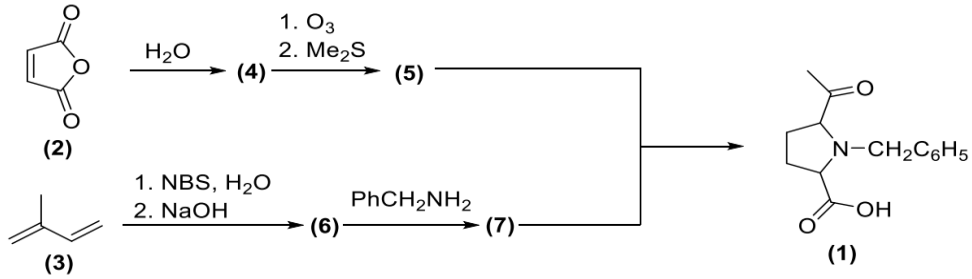


Aspartic acid



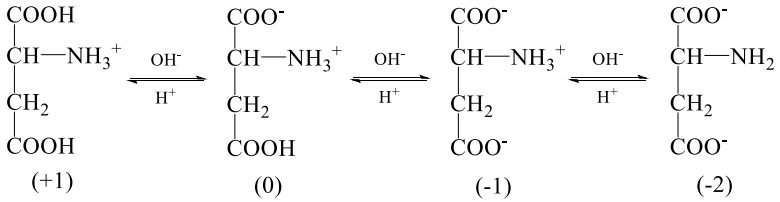
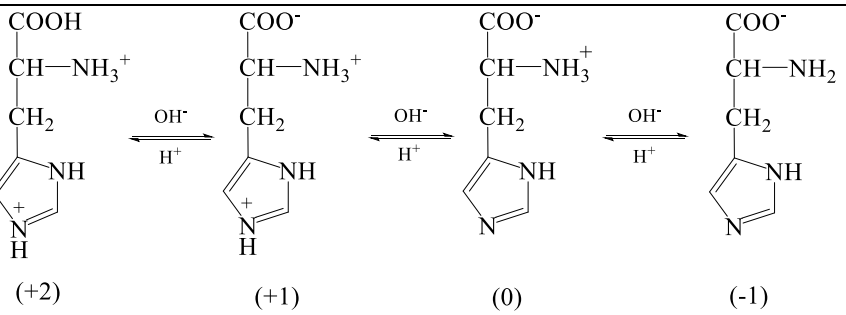
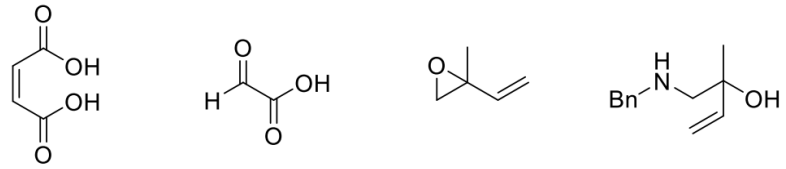
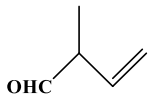
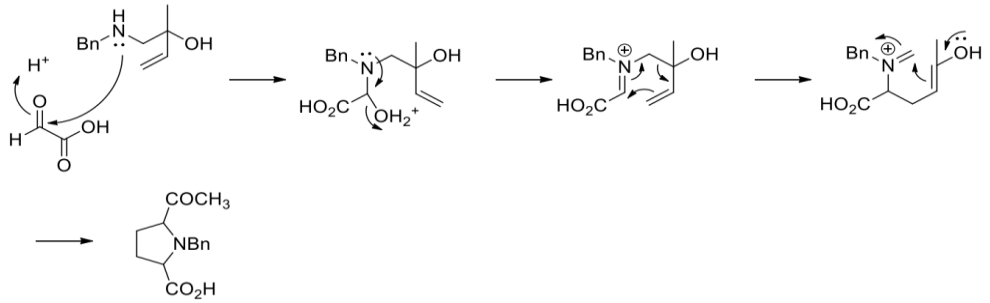
Histidine

9.2. Một dẫn xuất của Prolin (**1**) được tổng hợp theo sơ đồ sau đây:



Xác định cấu trúc các chất chưa biết và đề nghị cơ chế phản ứng giữa (**5**) và (**7**). Biết rằng có 2 mol (**5**) được tạo thành khi tiến hành ozon phân 1 mol (**4**).

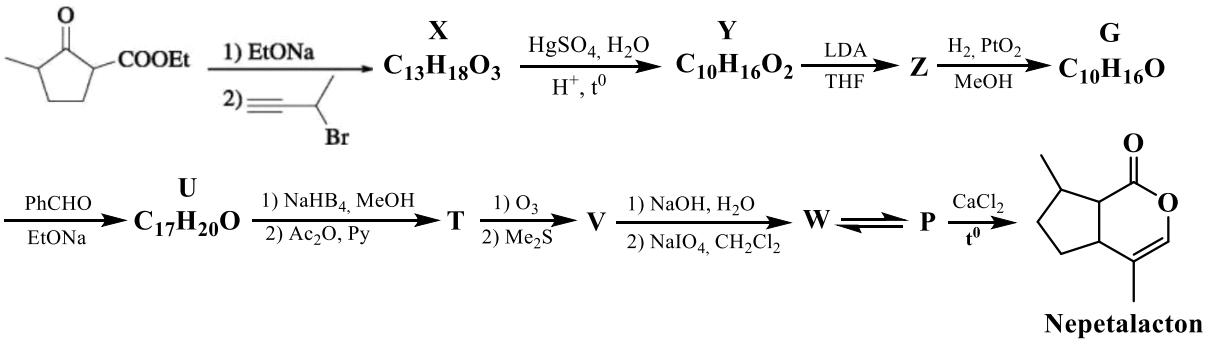
Hướng dẫn chấm.

Câu 9	Nội dung	Điểm
9.1	Tính điểm đẳng điện:  (+1) (0) (-1) (-2) pK_a 1.88 3.65 9.60 Điểm đẳng điện của axit aspartic pI = $\frac{1,88+3,65}{2} = 2,77$	**0,25** **0,25**
	 (+2) (+1) (0) (-1) pK_a 1.82 6.00 9.17 Điểm đẳng điện của histidin pI = $\frac{6,00+9,17}{2}$ = 7,59	**0,25** **0,25**
9.2	 **4** **5** **6** **7** (6) có thể là 	**0,125x4**
		**0,5**

Câu 10. (2 điểm)

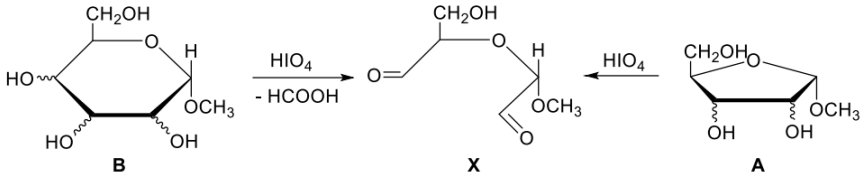
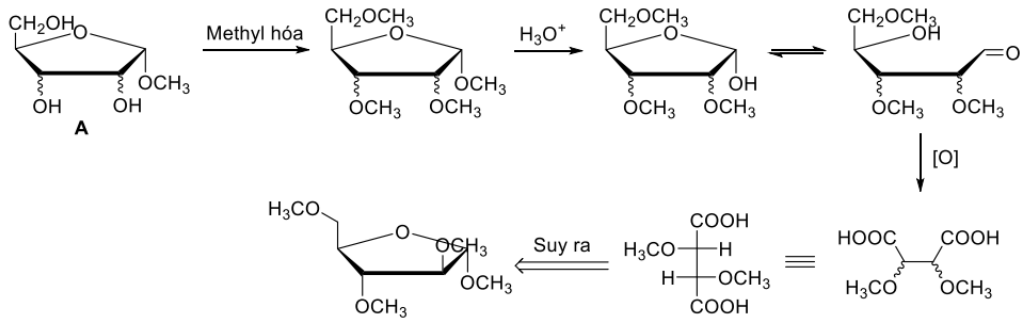
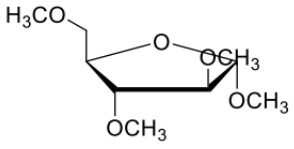
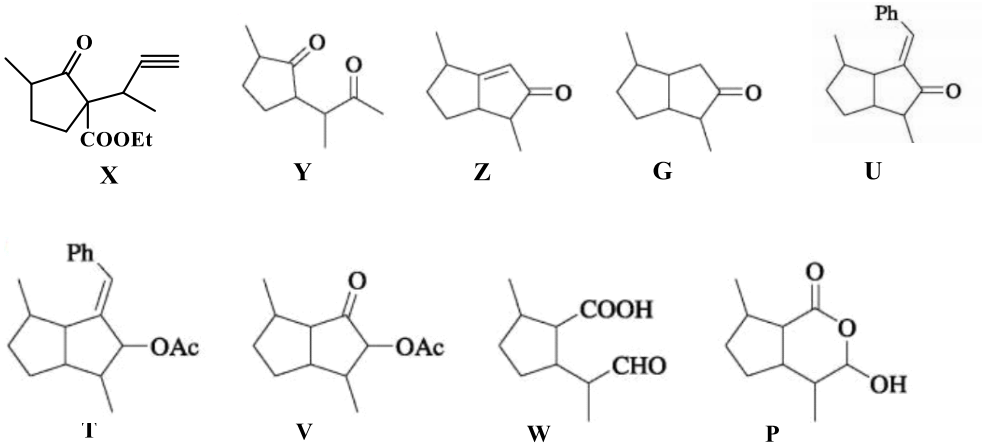
10.1. Khi tiến hành phân cắt metyl α-glycozit **A** của một hợp chất đường bằng HIO_4 thu được duy nhất chất hữu cơ **X**. Còn khi tiến hành phân cắt metyl α-glycozit của một andohexozơ **B** thu được **X** cùng với một đương lượng axit focmic. Metyl hóa **A** bằng CH_3I dư rồi thủy phân bằng axit, sau đó oxi hóa mạnh thu được axit (*2S*, 3*S*)-dimetoxisuccinic [HOOC-CH(OCH_3)-CH(OCH_3)-COOH]. Lập luận xác định công thức Haworth của **A**. Biết cả hai đều thuộc dãy *D*.

10.2. Cây bạc hà mèo (*Nepeta cataria*) được dùng để chữa bệnh đau nửa đầu, khó ngủ, cảm lạnh, hen suyễn. Từ loại cây này, người ta phân lập được nepetalactone. Hợp chất này được tổng hợp trong phòng thí nghiệm theo sơ đồ sau:



Vẽ công thức cấu tạo các hợp chất từ **X** đến **P.**

Hướng dẫn chấm.

Câu 10	Nội dung	Điểm
10.1.	Do oxy hóa cắt mạch glycoside aldohexose **B** thu được X và HCOOH còn oxy hóa cắt mạch A chỉ thu được duy nhất X cho thấy **A** chỉ có thể là một aldopentose.  Methyl glycoside **A** được chuyển hóa theo sơ đồ sau:  Từ đó xác định được công thức Haworth của A như sau: 	**0,25x2** **0,12x5**
10.2	 	**0,1x9**