|  |  |
| --- | --- |
| SỞ GD&ĐT TỈNH HOÀ BÌNH**TRƯỜNG THPT CHUYÊN****HOÀNG VĂN THỤ**(Đề thi đề xuất) | **KỲ THI HỌC SINH GIỎI****CÁC TRƯỜNG KHU VỰC DUYÊN HẢI VÀ ĐỒNG BẰNG BẮC BỘ NĂM HỌC 2022 - 2023**ĐỀ THI MÔN HÓA HỌC LỚP 10Thời gian làm bài 180 phút (*Đề thi gồm có 06 trang, gồm 8 câu*) |

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

**1.1.** Khi bắn phá hạt nhân 235U bằng một hạt nơtron, người ta thu được các hạt nhân 138Ba, 86Kr và 12 hạt  nơtron mới.

**a)** Hãy viết phương trình của phản ứng hạt nhân đã xảy ra.

**b)** Tính năng lượng thu được (theo kJ) khi 2 gam 235U bị phân hạch hoàn toàn.

*Cho: Khối lượng nơtron (n) = 1,0087 u*

*Nguyên tử khối của 235U, 138Ba và 86Kr lần lượt là 235,04; 137,91;  85,91*

*(c = 3.108 m/s; 1 u = 931,5 MeV/c2; 1 eV = 1,602.10-19 J; NA = 6,02.1023).*

**1.2.** Cuối thế kỷ 19, người ta nhận thấy khi phóng điện hoặc nung nóng carbon monoxit đến khoảng 550oC thì thu được một hỗn hợp khí gọi là “oxicarbon”. Hợp chất carbon suboxit (C3O2) được tìm ra vào năm 1873 và đến năm 2015 mới có bằng chứng thực nghiệm về nó.

**a)** Vẽ 4 công thức Lewis có thể có cho C3O2, từ đó hãy xác định đâu là cấu trúc khả thi nhất nếu biết rằng nó bền ở điều kiện thường và có momen lưỡng cực *μ* = 0.

**b)** Sắp xếp các chất C3O2, N2, NO và CO theo chiều tăng dần nhiệt độ sôi và giải thích.

**1.3.** AlCl3 khi hoà tan vào một số dung môi hoặc khi bay hơi ở nhiệt độ không quá cao thì tồn tại ở dạng dime (Al2Cl6). Ở nhiệt độ cao (7000C) dime bị phân li thành monome (AlCl3). Viết công thức cấu tạo Lewis của phân tử dime và monome, cho biết kiểu lai hoá của nguyên tử nhôm và kiểu liên kết trong mỗi phân tử.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 1** | **Nội dung chính cần đạt** | **Điểm** |
| **1.1****(0,5đ)** | **a)** 235U + 1n → 138Ba + 86Kr + 121n (1).**b)** Độ hụt khối trong phản ứng (1) là:Δm = 235,04 + 1,0087 – (137,91 + 85,91 + 12.1,0087) = 0,1243 (u) Năng lượng thu được khi phân hạch 2 (g) 235U là:  | 0,250,25 |
| **1.2****(1,25đ)** | **a)** Phân tử C3O2 có thể có một vài công thức Lewis như A, B, C, D, nhưng chỉ có A là phù hợp với độ bền và với μ = 0. Vậy cacbon suboxit là phân tử thẳng A. | 0,50,25 |
| **b)** Đối với các chất C3O2, N2, NO và CO thì nhiệt độ sôi phụ thuộc vào lực *van der Waals*, lực này tỉ lệ thuận với khối lượng phân tử, độ phân cực phân tử và sự phân cực hóa của mỗi liên kết.– = MCO > MNO, = 0 còn μNO > μCO > 0 (lớn hơn vì liên kết cho nhận C←O ngược với chiều phân cực theo độ âm điện, tuy nhiên không lớn hơn nhiều do N có độ âm điện lớn hơn C). – Hơn nữa bậc liên kết của NO là 2,5; của CO là 3 nên NO dễ bị phân cực hóa hơn CO. Vậy tos: NO > CO > N2. – M(C3O2) = 68u > MNO = 30u > MCO = 28u. Tuy cả phân tử thì μ(C3O2) = 0, nhưng độ phân cực phân tử và sự phân cực hóa của từng liên kết (C=O) ở C3O2 lớn hơn CO và NO. Do đó tos: C3O2 > NO > CO. Vậy thứ tự tos là C3O2 > NO > CO > N2 | 0,250,25 |
| **1.3****(0,75đ)** | – Công thức cấu tạo Lewis của phân tử đime và monome:Nhôm có 2 số phối trí đặc trưng là 4 và 6. Phù hợp với quy tắc bát tử, cấu tạo Lewis của phân tử đi me và monome:Monome:  Dime: – Kiểu lai hoá của nguyên tử nhôm và liên kết trong mỗi phân tử:+ Trong AlCl3 là sp2 vì Al có 3 electron hoá trị, có 3 liên kết cộng hoá trị có cực giữa nguyên tử Al với 3 nguyên tử Cl;+ Trong Al2Cl6 là sp3 vì Al có 4 cặp electron hoá trị, mỗi nguyên tử Al tạo 3 liên kết cộng hoá trị với 3 nguyên tử Cl và 1 liên kết cho nhận với 1 nguyên tử Cl (Al: nguyên tử nhận; Cl nguyên tử cho).Trong 6 nguyên tử Cl có 2 nguyên tử Cl có 2 liên kết, 1 liên kết cộng hoá trị thông thường và liên kết cho nhận. | 0,250,250,25 |

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

**2.1.** Giả thiết ion F2- được tạo thành từ nguyên tử F và ion F-

**a)** Thuyết liên kết cộng hóa trị (thuyết VB) có thể giải thích được sự hình thành ion F2- bằng con đường nêu trên hay không? Giải thích.

**b)** Theo thuyết MO, ion F2- được hình thành theo cách trên có tồn tại hay không? Giải thích. Vẽ giản đồ năng lượng MO và viết cấu hình electron phân tử cho ion F2-.

**2.2.** Sắt tồn tại hai dạng thù hình đều có dạng lập phương là Fe-α độ đặc khít 68%, bán kính kim loại 0,124 nm) và Fe-γ độ đặc khít 74%, bán kính kim loại 0,128 nm).

**a)** Trong quá trình luyện gang, thép một lượng nhỏ carbon thường xâm nhập vào các pha tinh thể của sắt làm các nguyên tử sắt cách xa nhau hơn. Hãy dự đoán vị trí xâm nhập của carbon vào mỗi dạng thù hình và vẽ ô cơ sở sau khi bị một nguyên tử carbon xâm nhập.

**b)** Bán kính cộng hóa trị của carbon là 0,077nm. Hỏi độ dài cạnh a của ô mạng cơ sở sẽ tăng thêm bao nhiêu khi Fe-α và Fe-γ có chứa carbon so với hai dạng tương ứng ở trạng thái nguyên chất.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 2** | **Nội dung chính cần đạt** | **Điểm** |
| **2.1****(1đ)** | **a)** Không giải thích được sự hình thành ion F2- vì theo VB, một liên kết cộng hóa trị có thể được hình thành từ:– Sự góp chung mỗi bên 1e độc thân: điều này không đạt được do F– không có electron độc thân. – Cho nhận cặp e: điều này cũng không đạt được do F ở chu kì 2 nên không còn AO trống. | 0,25 |
| **b)** Bậc liên kết: N = .  Bậc liên kết khác 0 nên theo thuyết MO, ion này tồn tại.  Cấu hình electron phân tử của F2−: Giản đồ MO của F2–:  | 0,250,5 |
| **2.2****(1,5đ)** | **a)** Fe-α có độ đặc khí 68% là mạng lập phương tâm khối → vị trí trống nhất là tâm các mặt của lập phương. Fe-γ có độ đặc khí 74% là mạng lập phương tâm diện → vị trí trống nhất là tâm của lập phương.https://lh4.googleusercontent.com/aGCp4i7pGfMVVjEL7FyDjfTUSCm3JKnKfUajBcwa6FGTSJhRFiFgIfepaE54y4r1By9ZkTAcT-TxihRiZ68kPUDMRKObpDB_9CoJ_xIGFvu-5RUPmFvSiAyj3JeXtIcji6_cY6F2XVTcGYxVKICkVw https://lh3.googleusercontent.com/q861t4UVFKuxu687Hd3flWHWVDsJ-16GUuayUwPWWs3Ss2U1EjDa_zbOj52uz1slYlyyBbPKatHmoIC1jjoW1vnZgcw4j44lMQq0tXE2fjIhIjN9V0FPO_MBZfEy7jeM9DbTr0J6hGSvYnagggMqEg Fe-α Fe-γ | 0,250,250,25 |
| **b)** Độ dài cạnh a của ô mạng cơ sở (lập phương tâm khối): aFe-α = = 0,286 (nm) Độ tăng của cạnh a khi cacbon chiếm vị trí tâm mặt là:  ΔaFe-α = 2(0,124 + 0,077) – 0,286 = 0,116 (nm) Độ dài cạnh a của ô mạng cơ sở Fe-γ (lập phương tâm mặt):  aFe-γ =  0,362 (nm) Độ tăng của cạnh a khi cacbon xâm nhập vào tâm của ô mạng cơ sở:  ΔaFe-γ = 2(0,128 + 0,077) – 0,362 = 0,048 (nm) **KL:** Khả năng xâm nhập của cacbon vào Fe-α lớn hơn vào Fe-γ. | 0,250,250,25 |

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

**3.1.** Năm 2006, một nhóm nghiên cứu ở Thụy Sĩ đã đề xuất phương án lưu trữ H2 ở dạng acid formic. Ý tưởng chủ đạo là sử dụng acid formic như một nhiên liệu có thể bị phân hủy trên xúc tác ruthenium tạo thành khí hydrogen và khí carbonic theo phương trình sau:

HCOOH(l) → CO2(k) + H2(k) (1)

**a)** Tính ρH (khối lượng riêng của hydrogen theo kg/m3 ở 25oC, được định nghĩa là khối lượng của hydrogen nguyên tử trên 1 đơn vị thể tích của acid formic).

**b)** Tính enthalpy và entropy của phản ứng ở 20oC với phản ứng (1).

**c)** Tính hằng số cân bằng Kp của phản ứng (1) ở 20oC. Cho rằng enthalpy và entropy không phụ thuộc vào nhiệt độ.

*Cho biết:* ρHCOOH = 1,22 kg/L cùng các dữ kiện nhiệt động sau đây:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Hợp chất | HCOOH(k) | HCOOH(l) | CO2(k) | H2(k) | N2(k) |
| ΔHf 0 (kJ/mol) | - 378,60 | - 425,09 | - 393,51 | 0,00 | 0,00 |
| S0 (J/mol.K) | 248,70 | 131,84 | 213,79 | 130,68 | 191,61 |

**3.2.** Nhiệt độ ảnh hưởng rất lớn tới vị ngon của rượu. Rượu Vodka-Hà Nội 39,5o được bảo quản tại nhiệt độ thường là 25oC và khi uống, người ta thường cho đá viên vào. Thả một viên nước đá có khối lượng 25 gam ở -25oC vào 200mL rượu Vodka-Hà Nội 39,5o (giả thiết chỉ chứa nước và rượu (ancol ethanol)) ở nhiệt độ thường.

Tính giá trị biến thiên entropy của quá trình thả viên nước đá vào rượu đến khi hệ đạt trạng thái cân bằng và lượng nhiệt thu vào của 25 gam nước đá ban đầu. Coi hệ đang xét là hệ cô lập.

*Biết: R = 8,314 J/mol.K;* $D\_{H\_{2}O}$ *= 1g/cm3;* $D\_{rượu}$ *= 0,8 g/cm3;*

$C\_{p\left(H\_{2}O\right)\_{r}}$ *= 37,66 J/mol.K;* $C\_{p\left(H\_{2}O\right)\_{l}}$ *= 75,31 J/mol.K;* $C\_{p\left(rượu\right)}$ *= 113,00 J/mol.K;*

*Nhiệt nóng chảy của nước đá là 6,009 kJ/mol*

**3.3** Tại nhiệt độ 298K được giữ cố định và dưới áp suất 1,5 atm, độ phân li của N2O4 trong quá trình chuyển hóa thành NO2 là 11%.

**a)** Tính hằng số cân bằng Kp, Kc, Kx của phản ứng

**b)** Độ phân li sẽ thay đổi như thế nào khi áp suất giảm từ 1,5 atm xuống 0,8 atm.

**c)** Để cho độ phân li giảm xuống còn 8% thì phải nén hỗn hợp khí tới áp suất nào ? Kết quả nhận được có phù hợp với nguyên lí chuyển dịch cân bằng Le Chatelie không ? Vì sao?

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 3** | **Nội dung chính cần đạt** | **Điểm** |
| **3.1****(0,75đ)** | **a)**  (kg/m3) | 0,25 |
| **b)** ΔrHo = (–393,51) – (–425,09) = 31,58 (kJ.mol-1) ΔrSo = (213,79) + (130,68) – (–131,84) = 212,63 (J.mol-1.K-1) | 0,25 |
| **c)** ΔrGo = 31,58 – 212,63.293.10–3 = –30,72 (kJ.mol-1)  | 0,25 |
| **3.2****(1đ)** | Ta có: Vì rượu vodka uống được → C2H5OH (MR = 46 g/mol)nR (mol); (mol)Giả sử 273K < Tcb < 298K, ta có các quá trình diễn ra:+ QT thu: 25g: H2O(r)  H­­2O(r)  H2O(l) H2O(l)  248K 273K 273K Tcb + QT toả: 200ml: Vodka  Vodka 298K Tcb Ta có: Qthu = –Qtỏa  Tcb = 281,97 K  Giả sử là đúng.Qthu = Q1 + Q2 + Q3 =  = 10,592 (kJ).ΔSqtr = ΔS1 + ΔS2 + ΔS3 + ΔS4ΔSqtr = 2,43 (J/K). | 0,250,250,250,25 |
| **3.3****(0,75đ)** | **a)** Giả sử ban đầu có 1 mol N2O4 (k): PT: N2O­4 (k)  2NO2 (k)bđ: 1 – (mol) cb: 1 – α 2α (mol) → nt = 1 + α (mol)Ta có: = 0,0735 (atm) mà: KP = KC.(RT)∆n = Kx.P∆n  | 0,25 |
| **b)** Vì nhiệt độ không đổi nên KP không đổi.Tại Pt = 0,8 atm: KP =α = 15%  Vậy α tăng từ 11% lên 15% khi Pt giảm từ 1,5 atm xuống 0,8 atm. | 0,25 |
| **c)** Ta có: KP = Pt = 2,36 (atm)Khi P tăng → Cân bằng chuyển dịch theo chiều làm giảm số mol khí → Cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch → α giảm → Phù hợp với nguyên lí Le Chatelier. | 0,25 |

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

**4.1.** Sự chuyển hóa liên phân tử giữa hai sản phẩm khác nhau có thể đạt được trong phản ứng cạnh tranh bằng cách khống chế tiến trình phản ứng. Khi ta giả sử chất A chuyển hóa thành hai chất B và C theo phản ứng cạnh tranh.



Giản đồ năng lượng của phản ứng như sau:



 C

**a)** Cho k1 = 1; k-1 = 0,1 k2 = 0,1; k-2 = 0,0005 (ph-1). Xác định tỉ lệ sản phẩm B/C sau 4 phút đầu tiên kể từ lúc bắt đầu phản ứng.

**b)** Sử dụng cùng một hằng số tốc độ phản ứng, xác định tỉ lệ sản phẩm B/C khi phản ứng tiến hành được hơn 4 ngày.

**c)** Sản phẩm được tạo thành từ con đường có năng lượng hoạt hóa thấp hơn là sản phẩm khống chế động học, còn sản phẩm được tạo thành từ con đường có năng lượng hoạt hóa cao hơn là sản phẩm khống chế nhiệt động học. B và C được gọi là sản phẩm khống chế động học trong hay sản phẩm khống chế nhiệt động học. Khi nhiệt độ của hệ tăng lên thì sẽ ưu tiên tạo ra sản phẩm B hay C?

**4.2.** Xét phản ứng thế trong dẫn xuất halogen: CH3X + Y $⟶$ CH3Y + X.

Tại 25oC thực hiện hai thí nghiệm (thí nghiệm đầu của Y là $C\_{Y}^{o}$ = 3M; thí nghiệm 2 có nồng độ đầu của Y là $C\_{Y}^{o}$ = 4,5M) thu được dữ liệu nồng độ (mol/l) phụ thuộc theo thời gian (giờ) như sau:

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| TN1 | t (giờ) | 1 | 1,5 | 2,3 | 4 | 5,7 | 7 |
| $C\_{CH\_{3}X}$ (M) | 7,08.10-3 | 4,454.10-3 | 2,122.10-3 | 4,388.10-4 | 9,075.10-5 | 2,719.10-5 |
| TN2 | t (giờ) | 0 | 1 | 2,5 | 4 | 5,5 |  |
| $C\_{CH\_{3}X}$ (M) | 4,5.10-3 | 1,781.10-3 | 4,433.10-4 | 1,104.10-4 | 2,748.10-5 |  |

1. Viết phương trình tốc độ phản ứng
2. Tính hằng số tốc độ ở 25oC và nồng độ đầu của CH3X trong thí nghiệm 1.

Các thí nghiệm khác cũng được thực hiện độc lập ở 85oC. Giá trị của hằng số tốc độ của phản ứng ở 85oC là 4,95.106 (đơn vị nồng độ là mol/l và thời gian là giờ)

1. Tính thời gian nửa phản ứng của phản ứng trên ở 85oC
2. Tính năng lượng hoạt hoá của phản ứng trên

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 4** | **Nội dung chính cần đạt** | **Điểm** |
| **4.1****(1đ)** | **a)** Khi phản ứng tiến hành được 4 phút, ban đầu chỉ có chất A mà chưa tạo ra chất B và C nên tốc độ tạo thành B, C là tốc độ tiêu hao của chất A, ta có:  | 0,25 |
| **b)** Khi phản ứng diễn ra trong 4 ngày (coi như kết thúc phản ứng), hệ tiến đến cân bằng nhiệt động:  | 0,25 |
| **c)** Phản ứng ưu tiên xảy ra theo hướng khống chế nhiệt động học (tạo thành C) khi tăng nhiệt độ. Hệ sẽ tiến đến cân bằng nhanh hơn. | 0,5 |
| **4.2****(1,5đ)** | **a)** Tại TN2,  <<   vpứ phụ thuộc vào [CH3X]  vpứ = k.[CH3X]aTừ TN2, giả sử phản ứng có bậc 1, ta có bảng giá trị:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| t (h) | 0 | 1 | 2,5 | 4 | 5,5 |
| (M) | 4,5.10–3 | 1,781.10–3 | 4,433.10–4 | 1,104.10–4 | 2,748.10–5 |
| k (h–1) | – | 0,9269 | 0,9270 | 0,9269 | 0,9270 |

k1 ≈ k2 ≈ k3 ≈ k4  Giả sử phù hợp  Phản ứng bậc 1  vpứ = k.[CH3X]. | 0,5 |
| **b)** k298K =  = 0,92695 (h–1)Tại TN1, giả sử phản ứng bậc 1, k298K = 0,92695 (h–1) có:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| t (h) | 1 | 1,5 | 2,3 |
| (M) | 7,08.10–3 | 4,454.10–3 | 2,122.10–3 |
|  (M) | 17,890.10–3 | 17,890.10–3 | 17,892.10–3 |
| t (h) | 4 | 5,7 | 7 |
| (M) | 4,388.10–4 | 9,075.10–5 | 2,719.10–5 |
|  (M) | 17,887.10–3 | 17,885.10–3 | 17,881.10–3 |

 Giả sử phù hợp.= =  ≈ 17,888.10–3 (M). | 0,5 |
| **c)** k358K = 4,95.106 (h–1), coi bậc phản ứng không đổi ở 298K ~ 358K.Ta có: k358K.t1/2 = ln 2  t1/2 = = 1,4.10–7 (h–1) | 0,25 |
| **d)**  Ea ≈ 229 (kJ) | 0,25 |

**Câu 5 (2,5 điểm): Cân bằng acid – base và cân bằng ít tan**

Một trong những thuốc thử đặc trưng để tìm ion Pb2+ (trong dung dịch) là Na2CrO4. Cho biết, kết tủa PbCrO4 màu vàng, tan được trong dung dịch NaOH dư; trong khi đó, kết tủa PbS màu đen, không tan được trong dung dịch NaOH.

Thêm từ từ 0,05 mol Pb(NO3)2 vào 1,0 L dung dịch X gồm 0,02 mol Na2S và 0,03 mol Na2CrO4, thu được hỗn hợp Y gồm phần kết tủa và phần dung dịch (coi thể tích không thay đổi khi thêm Pb(NO3)2 vào dung dịch X).

**a)** Tính pH của dung dịch X.

**b)** Bằng lập luận và đánh giá hợp lí chứng minh pH dung dịch của Y xấp xỉ bằng 7,0.

**c)** Tính [Cr2O72- ] và [Pb2+] trong phần dung dịch của Y.

*Cho biết:*

*pKa1(H2S) = 7,02; pKa2(H2S) = 12,90; pKa(HCrO4) = 6,50; EPb2+/Pb = -0,126 V*

*pKs(PbS) = 26,60; pKs(PbCrO4) = 13,70; pKs(Pb(OH)2) = 14,90*

$2CrO\_{4}^{2-}+2H^{+} ⇌ Cr\_{2}O\_{7}^{2-} + H\_{2}O$ K = 3,13.1014

Pb2+ + H2O $⇌$ PbOH+ + H+ lg\*β₁ = lg\*βPb(OH)+ = -7,80

Pb2+ + 2H2O $⇌$ Pb(OH)2(dd) + 2H+ lg\*β2 = lg\*βPb(OH)₂ = -17,20

Pb2+ + 3H2O $⇌$ Pb(OH)3─ + 3H+ lg\*β3 = lg\*βPb(OH)3- = -28,00

(*với pKa = -lgKa; pKs = -lgKs; ở 25°C:* $\frac{2,303RT}{F} = 0,0592 V$ *)*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 5** | **Nội dung chính cần đạt** | **Điểm** |
| **5a****(0,5đ)** | = 0,02 (M); = 0,03 (M); = 0,05 (M). Các cân bằng xảy ra: (1) S2– + H2O $⇌$ HS– + OH– Kb1 = 10–1,1 (2) HS– + H2O $⇌$ S2– + OH– Kb2 = 10–6,98 (3) CrO42– + H2O $⇌$ HCrO4– + OH– Kb3 = 10–7,5 (4) H2O $⇌$ H+ + OH– KwVì .Kb1 >> .Kb2 ≈ .Kb3 >> Kw  cân bằng (1) quyết định pH của dung dịch X. Xét cân bằng (1): (1) S2– + H2O $⇌$ HS– + OH– Kb1 = 10–1,1 bđ: 0,02 – – cb: 0,02–x x xx = [OH–] = 0,0166 (M) pH = 14 -pOH = 12,22 | 0,250,25 |
| **5b****(1đ)** |  Các quá trình xảy ra: (5) Pb2+ + S2– → PbS K1 = = 1026,6 → hoàn toàn bđ: 0,05 0,02  cb: 0,03 –  (6) Pb2+ + CrO42– → PbCrO4 K2 = = 1013,7 → hoàn toàn bđ: 0,03 0,03 cb: – –  TP dung dịch Y: Phần kết tủa: PbS, PbCrO4. Phần dung dịch: Na+, NO3–.  Vì  >>  và \*β1 >> \*β2 >> \*β3  Các cân bằng chủ yếu: 2CrO42– + H2O $⇌$ Cr2O72– + 2OH–‑ K3 = 3,13.10–14 CrO42– + H2O $⇌$ HCrO4– + OH– Kb = 10–7,5 PbCrO4 $⇌$ Pb2+ + CrO42– Ks1 = 10–13,70 Pb2+ + H2O $⇌$ PbOH+ + H+ \*β1 = 10–7,80 H2O $⇌$ H+ + OH– KwVì K3, Ks và Kw rất nhỏ  Có thể bỏ qua.   [OH–] ≈ [H+] ≈ 10–7 (M)  pH ≈ 7. | 0,25 0,250,250,25 |
| **5c****(1đ)** |  pH = 7,0  [OH–] = [H+] = 10–7 (M) HCrO4– $⇌$ CrO42– + H+ Ka = 10–6,5  [Cr2O72–] = 3,13.1014.[CrO42–]2.[H+]2 = 3,13.[CrO42–]2  [CrO42–] + [HCrO4–] + 2[Cr2O72–] = SGiả sử: [Cr2O72–] << [CrO42–][CrO42–] + [HCrO4–] = S  [CrO42–] + Ka–1[CrO42–][H+] = S[CrO42–](1 + Ka–1[H+])  [CrO42–] = [Pb2+] + [PbOH+] = S [Pb2+] + \*β1[Pb2+][H+]–1 = S[Pb2+](1 + \*β1[H+]–1)  [Pb2+] = [Pb2+][CrO42–] =  S = 1,74.10–7 (M). [CrO42–] =  = 1,32.10–7 (M)  [HCrO4–] = Ka–1[CrO42–][H+] = 4,17.10–8 (M) [CrO42–] + [HCrO4–] + 2[Cr2O72–] = S  [Cr2O72–] = 1,5.10–10 (M) [Pb2+] = = 1,5.10–7 (M) Vì [CrO42–] >> [Cr2O72–]  Giả sử phù hợp. Vậy [Cr2O72–] = 1,5.10–10 (M); [Pb2+] = 1,5.10–7 (M) tại pH = 7,0 | 0,25 0,250,250,25 |

**Câu 6 (2,5 điểm): Phản ứng oxi hóa – khử. Pin điện (không liên quan đến phức chất)**

**6.1.** Viết sản phẩm và cân bằng các phản ứng sau theo phương pháp ion-electron và cho biết vai trò của  H2O2 trong mỗi phản ứng:

(1) H2O2 + I- + H+ $⟶$…

(2) H2O2 + Cr2O72- + H+ $⟶$ …

**6.2.** Để xác định hàm lượng oxi trong nước sông, người ta sử dụng phương pháp Winkler bằng cách dùng Mn2+ cố định oxi dưới dạng hợp chất của Mn(IV) trong môi trường kiềm. Sau đó, dùng KI để khử Mn(IV) trong môi trường axit và chuẩn độ hỗn hợp bằng dung dịch Na2S2O3.

Cụ thể: Hút 150,00 ml nước sông vào chai cố định oxi. Thêm MnSO4 đủ dư, sau đó thêm tiếp dung dịch kiềm iođua (gồm NaOH và KI dư), đậy nút bình cẩn thận để tránh bọt khí và để yên cho kết tủa lắng xuống. Axit hóa hỗn hợp bằng H2SO4 đặc. Đậy nút chai và lắc kỹ cho đến khi kết tủa tan hoàn toàn. Chuẩn độ ngay dung dịch thu được bằng dung dịch Na2S2O3 8,0.10-3 M hết 20,53 ml Na2S2O3.

**a)** Viết phương trình hóa học các phản ứng xảy ra trong thí nghiệm trên.

**b)** Tính E°MnO(OH)2 /Mn2+,OH- ; E°O2/OH-

**c)** Giải thích tại sao:

- Giai đoạn cố định oxi phải thực hiện trong môi trường kiềm;

- Để khử Mn(IV) bằng KI phải tiến hành trong môi trường axit;

- Sau khi axit hoá dung dịch cần chuẩn độ ngay.

**d)** Tính hàm lượng oxi trong nước theo mg/l.

*Cho biết:*

*Kw(H₂O) = 10-14; ở 25°C:* $2,303.\frac{RT}{F}= 0,0592$

*E°MnO2, H+/Mn2+ =1,23V; E°O2,H+/H₂O = 1,23V; E°I3-/I- =0,5355V*

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 6** | **Nội dung chính cần đạt** | **Điểm** |
| **6.1****(0,5đ)** |  (1)    H2O2 là chất oxi hóa. (2)   H2O2 là chất oxi hóa. | 0,250,25 |
| **6.2****(2đ)** | **a)** (1) 2Mn2+ + O2 + 4OH– → 2MnO(OH)2↓ (2) MnO(OH)2↓ + 3I– + 4H+ → Mn2+ + I3– + 3H2O (3) I3– + 2S2O32– → 3I– + S4O62– | 0,5 |
| **b)** Ta có: K2 = K1.(Kw)4  logK2 = log[K1.(Kw)4]  = 0,4012 (V) K4 = K3.(Kw)4  = –0,4276 (V) | 0,250,250,25 |
| **c)** Trong môi trường axit, do  =  = 1,23 (V) nên oxy trong nước sẽ không oxi hóa được Mn2+. Ngược lại, trong môi trường kiềm, do  = 0,4012 (V) >  = –0,4276 (V) nên Mn2+ cố định được oxi dưới dạng MnO(OH)2.Lại có  = –0,4276 (V) < = 0,5355 (V) <  = 1,23 (V) nên để khử Mn(IV) bằng KI phải tiến hành trong môi trường axit.Sau khi axit hóa dung dịch cần chuẩn độ ngay vì nếu để lâu thì oxi trong không khí có thể oxi hóa I– trong môi trường axit, gây sai số: 6I– + O2 + 4H+ → 2I3– + 2H2O | 0,250,25 |
| **d)** = = 20,53.10–3.8.10–3 = 1,6424.10–4 (mol)Từ (1), (2) và (3) = = = = 4,106.10–5 (mol)Hàm lượng oxi trong nước là:   ≈ 8,76 (mg/l) | 0,25 |

**Câu 7 (2,5 điểm): Halogen. Oxygen - Sulfur**

**7.1.** Các nguyên tố hoá học **X**, **Y**, **Z** có cùng số electron hóa trị, nhưng khác chu kì, và có các tính chất sau:

- Bán kính của từng nguyên tố tăng dần theo thứ tự **X, Y, Z**.

**-** Đơn chất **X** phản ứng lần lượt với các đơn chất **Y** và **Z** tạo thành các hợp chất là **YX2** và **Z2X3**.

- **X** có thể kết hợp với các trạng thái có số oxi hoá cao nhất của **Y** và **Z**, tạo thành các hợp chất **YX**3 và  **ZX**3.

- Trong những điều kiện nhất định, **ZX**3 có thể phản ứng với **YX**2 tạo thành **Z2X3** và **YX3**

Dựa trên những dữ liệu trên, hãy xác định các nguyên tố **X**, **Y**, **Z** và giải thích.

**7.2.** Khi cho lưu huỳnh tác dụng với khí Cl2 khô ở 130oC thu được một chất lỏng màu vàng **A** chứa 52,6% Cl và 47,4% S về khối lượng. Tiếp tục cho **A** tác dụng với khí clo (với sự có mặt của FeCl3) thu được một  chất lỏng màu đỏ **B** dễ hút ẩm. **B** tác dụng với khí oxi thu được chất lỏng không màu **C** (59,7% Cl, 26,9% S và 13,4% O về khối lượng) và một chất **D** (M = 135 g/mol) có thể nhận được trực tiếp bằng phản ứng giữa **C** và khí oxi. Xác định công thức cấu tạo các chất **A**, **B**, **C**, **D.**

**7.3.**Oleum là hỗn hợp được tạo ra khi cho SO3 tan trong H2SO4 đậm đặc. Trong hỗn hợp đó có các acid dạng  polisunfuric có công thức tổng quát H2SO4.nSO3 hay H2Sn+1O3n+4 chủ yếu chứa các acid sau: acid sunfuric  H2SO4, acid đisunfuric H2S2O7, acid trisunfuric H2S3O10 và acid tetrasunfuric H2S4O13. Cho biết công thức  cấu tạo của các acid trên.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 7** | **Nội dung chính cần đạt** | **Điểm** |
| **7.1****(0,75đ)** | - Do ba nguyên tố trên cùng số electron hóa trị, bên cạnh đó X phản ứng với Y và Z tạo thành YX2 và Z2X3. Ngoài ra sự tạo thành hợp chất YX3 và ZX3 trong đó Y và Z có số oxi hóa cao nhất chỉ ra rằng X chính là oxi.- Oxi phản ứng với nguyên tố Y cùng số electron hóa trị thu được YO2, nhưng YO3 mới là trạng thái Y có số oxi hóa cao nhất =>Y là lưu huỳnh.- Z tạo ra hợp chất Z2O3 và ZO3 và Z cũng thuộc nhóm VI (do cùng số electron hóa trị) trong bảng tuần hoàn cho thấy Z có thể là một kim loại chuyển tiếp thuộc nhóm VIB.Phản ứng giữa ZO3 + YO2 → Z2O3 + YO3 cho thấy ZO3 là một hợp chất có tính oxi hóa mạnh, chỉ có crom thỏa mãn điều kiện trên.  Vậy X là O, Y là S, Z là Cr | 0,250,250,25 |
| **7.2****(1đ)** | – Gọi công thức A là SxCly %S = = 47,4%;  %Cl = = 52,6%;  x : y = =  ≈ 1 : 1  Công thức A là SCl nhưng do SCl không tồn tại nên A là S2Cl2. – Khi cho A tác dụng với Cl2(xúc tác FeCl3), Cl2 là chất oxi hóa nên khi đó S sẽ bị oxi hóa lên S+2 => B là SCl2– Gọi công thức của C là SaObClc %S =  = 26,9% %O =  = 13,4% %Cl =  = 59,7%  a : b : c =  =  ≈ 1 : 1 : 2  Công thức C là SOCl2– Khi C tác dụng với Oxi → số nguyên tử oxi trong D tăng lên so với C– Gọi công thức D là SOzCl2, ta có: MD= 32 + 16z + 35,5.2 = 135 (g/mol)  z = 2  Công thức của D là SO2Cl2.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| CTCT chất A | CTCT chất B | CTCT chất C | CTCT chất D |
| Cl–S–S–Cl | Cl–S–Cl |  |  |

 | 0,250,250,250,25 |
| **7.3****(0,75đ)** | **a)** | 0,5 |
| **b)** Phương trình phản ứng: SO3 + HF → H[SO3F] SO3 + HCl → H[SO3Cl] SO3 + NH3 → H[SO3NH2] | 0,25 |

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

**8.1.** Cho 6 hợp chất sau:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  | Phenol - OEHHA | m-kresol – Wikipedie | 2-Chlorophénol — Wikipédia |  |
| **(1)** | **(2)** | **(3)** | **(4)** | **(5)** | **(6)** |

 **a)** So sánh tính acid 6 hợp chất trên và sắp xếp theo thứ tự tăng dần. Giải thích?

 **b)** Đánh dấu C bất đối (kí hiệu C\*) và xác định cấu trúc lập thể của các hợp chất sau:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | Chemical structure of epinephrine. | Download Scientific Diagram | Menthone 14073-97-3 | Tokyo Chemical Industry Co., Ltd. |
| Serine | Adrenaline (Corticoid) | Menthone |

**8.2.** Phản ứng Diels-Alder là trường hợp đặc biệt của loại [phản ứng cộng vòng](https://vi.wikipedia.org/w/index.php?title=Ph%E1%BA%A3n_%E1%BB%A9ng_c%E1%BB%99ng_v%C3%B2ng&action=edit&redlink=1) giữa các hệ π. Trong phản ứng Diels-Alder, 4 electron π của hệ diene liên hợp phản ứng với liên kết đôi của anken chứa 2 electron π. Phản ứng được mô tả như sau:



Từ đó, xác định sản phẩm của phản ứng sau:



Vẽ cấu dạng bền nhất của chất sản phẩm. Cho biết 2 nhóm thế R ở vị trí endo (trục) hay vị trí exo (biên)?

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 8** | **Nội dung chính cần đạt** | **Điểm** |
| **8.1****(1,75đ)** | **a)** Tính acid của các hợp chất được gây nên bởi tính chất nhóm -OH (tính chất nhóm -OH chịu ảnh hưởng của các nhóm thế khác)

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  | Phenol - OEHHA | m-kresol – Wikipedie | 2-Chlorophénol — Wikipédia |  |
| **(1)** | **(2)** | **(3)** | **(4)** | **(5)** | **(6)** |
| +I, +H | -I mạnh |  | +I, +H (vị trí m yếu hơn p) | -I, +C yếu | -I mạnh, -C mạnh |
| Tính acid: **(1) < (4) < (3) < (5) < (2) < (6)** |
| **b)**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | Chemical structure of epinephrine. | Download Scientific Diagram | What are the absolute configuration and IUPAC names of (-)-menthone and  (+)-isomenthone? | Homework.Study.com |
| Serine | Adrenaline (Corticoid) | Menthone |
| **S** | **R** |  |

 |

 | 0,50,50,75 |
| **8.2****(0,75đ)** |  2 nhóm thế R ở vị trí endo (trục) | 0,50,25 |

---------------- Hết --------------

|  |  |
| --- | --- |
|  | **Người ra đề**SĐT: 0917677899Nguyễn Thị Hương Lan |