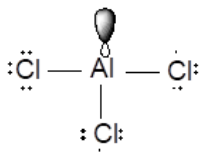
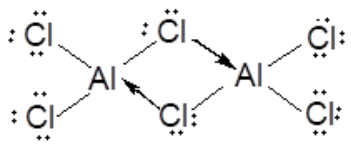


	<p>b) Đối với các chất C_3O_2, N_2, NO và CO thì nhiệt độ sôi phụ thuộc vào lực <i>van der Waals</i>, lực này tỉ lệ thuận với khối lượng phân tử, độ phân cực phân tử và sự phân cực hóa của mỗi liên kết.</p> <p>– $M_{N_2} = M_{CO} > M_{NO}$, $\mu_{N_2} = 0$ còn $\mu_{NO} > \mu_{CO} > 0$ (lớn hơn vì liên kết cho nhận $C \leftarrow O$ ngược với chiều phân cực theo độ âm điện, tuy nhiên không lớn hơn nhiều do N có độ âm điện lớn hơn C).</p> <p>– Hơn nữa bậc liên kết của NO là 2,5; của CO là 3 nên NO dễ bị phân cực hóa hơn CO. Vậy t^o_s: $NO > CO > N_2$.</p> <p>– $M(C_3O_2) = 68u > M_{NO} = 30u > M_{CO} = 28u$. Tuy cả phân tử thì $\mu(C_3O_2) = 0$, nhưng độ phân cực phân tử và sự phân cực hóa của từng liên kết ($C=O$) ở C_3O_2 lớn hơn CO và NO. Do đó t^o_s: $C_3O_2 > NO > CO$.</p> <p>Vậy thứ tự t^o_s là $C_3O_2 > NO > CO > N_2$</p>	<p>0,25</p> <p>0,25</p>
<p>1.3 (0,75đ)</p>	<p>– 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 đime và monome:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>Monome:</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Dime:</p> </div> </div> <p>– Kiểu lai hoá của nguyên tử nhôm và liên kết trong mỗi phân tử: + Trong $AlCl_3$ là sp^2 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 Al_2Cl_6 là sp^3 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.</p>	<p>0,25</p> <p>0,25</p> <p>0,25</p>

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

2.1. Giả thiết ion F_2^- được tạo thành từ nguyên tử F và ion F^-

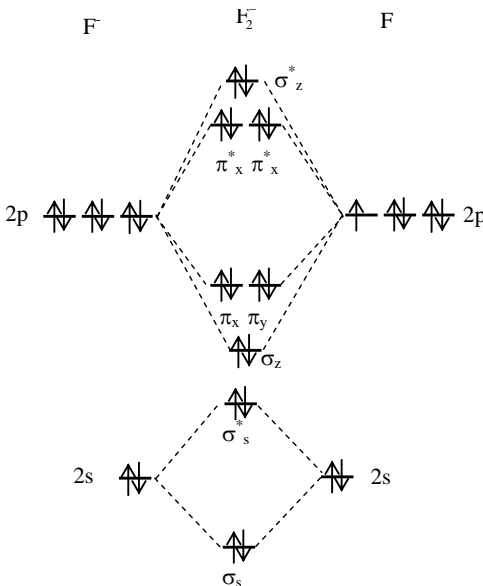
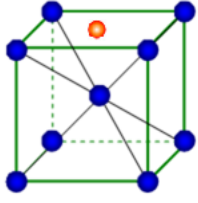
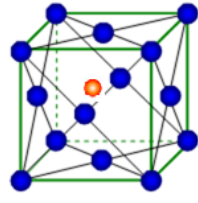
a) Thuyết liên kết cộng hoá trị (thuyết VB) có thể giải thích được sự hình thành ion F_2^- bằng con đường nêu trên hay không? Giải thích.

b) Theo thuyết MO, ion F_2^- 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 F_2^- .

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
<p>2.1 (1đ)</p>	<p>a) Không giải thích được sự hình thành ion F_2^- vì theo VB, một liên kết cộng hóa trị có thể được hình thành từ:</p> <ul style="list-style-type: none"> – 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
	<p>b) Bậc liên kết: $N = \frac{8-7}{2} = \frac{1}{2}$.</p> <p> Bậc liên kết khác 0 nên theo thuyết MO, ion này tồn tại.</p> <p> Cấu hình electron phân tử của F_2^{2-}: $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*2} \pi_y^{*2} \sigma_z^{*1}$</p> <p> Giản đồ MO của F_2^{2-}:</p> <div style="text-align: center;">  </div>	0,25
<p>2.2 (1,5đ)</p>	<p>a) Fe-α có độ đặc khí 68% là mạng lập phương tâm khối \rightarrow vị trí trống nhất là tâm các mặt của lập phương.</p> <p> Fe-γ có độ đặc khí 74% là mạng lập phương tâm diện \rightarrow vị trí trống nhất là tâm của lập phương.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>Fe-α</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Fe-γ</p> </div> </div>	0,25
	<p>b) Độ dài cạnh a của ô mạng cơ sở (lập phương tâm khối):</p>	0,25

$a_{\text{Fe-}\alpha} = \frac{4r}{\sqrt{3}} = \frac{4.0,124}{\sqrt{3}} = 0,286 \text{ (nm)}$ <p>Độ tăng của cạnh a khi cacbon chiếm vị trí tâm mặt là:</p> $\Delta a_{\text{Fe-}\alpha} = 2(0,124 + 0,077) - 0,286 = 0,116 \text{ (nm)}$ <p>Độ dài cạnh a của ô mạng cơ sở Fe-γ (lập phương tâm mặt):</p> $a_{\text{Fe-}\gamma} = \frac{4r}{\sqrt{2}} = \frac{4.0,128}{\sqrt{2}} = 0,362 \text{ (nm)}$ <p>Độ tăng của cạnh a khi cacbon xâm nhập vào tâm của ô mạng cơ sở:</p> $\Delta a_{\text{Fe-}\gamma} = 2(0,128 + 0,077) - 0,362 = 0,048 \text{ (nm)}$ <p>KL: Khả năng xâm nhập của cacbon vào Fe-α lớn hơn vào Fe-γ.</p>	<p>0,25</p> <p>0,25</p>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------

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:



a) Tính ρ_{H} (khối lượng riêng của hydrogen theo kg/m³ ở 25°C, 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 20°C với phản ứng (1).

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

Cho biết: $\rho_{\text{HCOOH}} = 1,22 \text{ kg/L}$ cùng các dữ kiện nhiệt động sau đây:

Hợp chất	HCOOH _(k)	HCOOH _(l)	CO _{2(k)}	H _{2(k)}	N _{2(k)}
ΔH_f^0 (kJ/mol)	- 378,60	- 425,09	- 393,51	0,00	0,00
S^0 (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 39,5° được bảo quản tại nhiệt độ thường là 25°C và khi uống, người ta thường cho đá viên vào. Thả một viên nước đá có khối lượng 25 gam ở -25°C vào 200mL rượu Vodka-Hà Nội 39,5° (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: $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$; $D_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ g/cm}^3$; $D_{\text{rượu}} = 0,8 \text{ g/cm}^3$;

$C_{p(\text{H}_2\text{O})_r} = 37,66 \text{ J/mol.K}$; $C_{p(\text{H}_2\text{O})_l} = 75,31 \text{ J/mol.K}$; $C_{p(\text{rượu})} = 113,00 \text{ J/mol.K}$;

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 K_p, K_c, K_x 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.

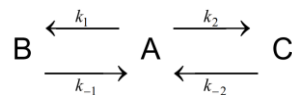
c) Để cho độ phân li giảm xuống còn 8% thì phải nén hỗn hợp khí tới áp suất nào? Kết quả nhận được có phù hợp với nguyên lý chuyển dịch cân bằng Le Chatelier không? Vì sao?

Câu 3	Nội dung chính cần đạt	Điểm
3.1 (0,75đ)	a) $\rho_H = \frac{m_H}{V} = \frac{2n_{H_2} M_H}{V} = \frac{2m_{HCOOH} M_H}{M_{HCOOH} \cdot V} = \frac{2\rho_{HCOOH} M_H}{M_{HCOOH}} = \frac{2(1,22 \cdot 10^3) \cdot 1}{46} = 53,0 \text{ (kg/m}^3\text{)}$	0,25
	b) $\Delta_r H^\circ = (-393,51) - (-425,09) = 31,58 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$ $\Delta_r S^\circ = (213,79) + (130,68) - (-131,84) = 212,63 \text{ (J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$	0,25
	c) $\Delta_r G^\circ = 31,58 - 212,63 \cdot 293 \cdot 10^{-3} = -30,72 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)} \Rightarrow K_p = e^{\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}} = 3,0 \cdot 10^5$	0,25
3.2 (1đ)	<p>Ta có: $\begin{cases} \frac{V_R}{V_R + V_{H_2O}} = \frac{39,5}{100} \\ V_R + V_{H_2O} = 200(\text{ml}) \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} V_R = 79(\text{ml}) \\ V_{H_2O} = 121(\text{ml}) \end{cases}$</p> <p>Vì rượu vodka uống được $\rightarrow C_2H_5OH$ ($M_R = 46 \text{ g/mol}$)</p> <p>$n_R = \frac{D_R \cdot V_R}{M_R} = 1,37 \text{ (mol)}$; $n'_{H_2O} = \frac{D_{H_2O} \cdot V_{H_2O}}{M_{H_2O}} = 6,72 \text{ (mol)}$</p> <p>Giả sử $273K < T_{cb} < 298K$, ta có các quá trình diễn ra:</p> <p>+ QT thu: $25\text{g: } H_2O_{(r)} \xrightarrow{(1)} H_2O_{(r)} \xrightarrow{(2)} H_2O_{(l)} \xrightarrow{(3)} H_2O_{(l)}$ $248K \qquad 273K \qquad 273K \qquad T_{cb}$</p> <p>+ QT tỏa: $200\text{ml: } \text{Vodka} \xrightarrow{(4)} \text{Vodka}$ $298K \qquad T_{cb}$</p> <p>Ta có: $Q_{thu} = -Q_{t\ddot{o}a} \Leftrightarrow Q_1 + Q_2 + Q_3 = -Q_4$</p>	0,25
	<p>$\Leftrightarrow n_{H_2O} \left(\int_{T_1}^{T_2} C_{P(H_2O)_r} dT + \Delta H_{nc} + \int_{T_2}^{T_{cb}} C_{P(H_2O)_l} dT \right) = -n_R \int_{T_3}^{T_{cb}} C_{P(R)} dT - n'_{H_2O} \int_{T_3}^{T_{cb}} C_{P(H_2O)_l} dT$</p> <p>$\Leftrightarrow \frac{25}{18} \left(\int_{248}^{273} 37,66 dT + 6,009 \cdot 10^3 + \int_{273}^{T_{cb}} 75,31 dT \right) = -1,37 \int_{298}^{T_{cb}} 113 dT - 6,72 \int_{298}^{T_{cb}} 75,31 dT$</p> <p>$\Rightarrow T_{cb} = 281,97 \text{ K} \Rightarrow$ Giả sử là đúng.</p> <p>$Q_{thu} = Q_1 + Q_2 + Q_3 = n_{H_2O} \left(\int_{T_1}^{T_2} C_{P(H_2O)_r} dT + \Delta H_{nc} + \int_{T_2}^{T_{cb}} C_{P(H_2O)_l} dT \right)$</p> <p>$\Leftrightarrow Q_{thu} = \frac{25}{18} \left(\int_{248}^{273} 37,66 \cdot 10^{-3} dT + 6,009 + \int_{273}^{281,97} 75,31 \cdot 10^{-3} dT \right) = 10,592 \text{ (kJ)}$</p> <p>$\Delta S_{qtr} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4$</p> <p>$= n_{H_2O} \left(\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{P(H_2O)_r}}{T} dT + \frac{\Delta H_{nc}}{T_2} + \int_{T_2}^{T_{cb}} \frac{C_{P(H_2O)_l}}{T} dT \right) + n_R \int_{T_3}^{T_{cb}} \frac{C_{P(R)}}{T} dT + n'_{H_2O} \int_{T_3}^{T_{cb}} \frac{C_{P(H_2O)_l}}{T} dT$</p>	0,25

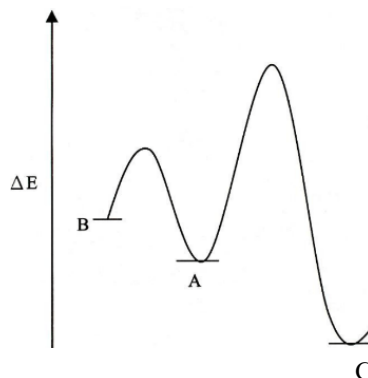
	$= \frac{25}{18} \left(\int_{248}^{273} \frac{37,66}{T} dT + \frac{6,009 \cdot 10^3}{273} + \int_{273}^{281,97} \frac{75,31}{T} dT \right) + 1,37 \int_{298}^{281,97} \frac{113}{T} dT + 6,72 \int_{298}^{281,97} \frac{75,31}{T} dT$ $\Rightarrow \Delta S_{qtr} = 2,43 \text{ (J/K)}$	0,25
3.3 (0,75đ)	<p>a) Giả sử ban đầu có 1 mol N₂O₄ (k):</p> <p>PT: N₂O₄ (k) ⇌ 2NO₂ (k)</p> <p>bđ: 1 - (mol)</p> <p>cb: 1 - α 2α (mol) → n_t = 1 + α (mol)</p> <p>Ta có: $K_P = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{n_{NO_2}^2 \cdot P_t}{n_{N_2O_4} \cdot n_t} = \frac{(2\alpha)^2 \cdot 1,5}{(1-\alpha)(1+\alpha)} = \frac{(2,0,11)^2 \cdot 1,5}{(1-0,11)(1+0,11)} = 0,0735 \text{ (atm)}$</p> <p>mà: $K_P = K_C \cdot (RT)^{\Delta n} = K_x \cdot P^{\Delta n} \Rightarrow \begin{cases} K_C = \frac{0,0735}{(0,082 \cdot 298)^1} = 3,012 \cdot 10^{-3} \text{ (M)} \\ K_x = \frac{0,0735}{1,5} = 0,049 \end{cases}$</p>	0,25
	<p>b) Vì nhiệt độ không đổi nên K_P không đổi.</p> <p>⇒ Tại P_t = 0,8 atm: $K_P = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{n_{NO_2}^2 \cdot P_t}{n_{N_2O_4} \cdot n_t} \Leftrightarrow 0,0735 = \frac{(2\alpha)^2 \cdot 0,5}{(1-\alpha)(1+\alpha)} \Rightarrow \alpha = 15\%$</p> <p>Vậy α tăng từ 11% lên 15% khi P_t giảm từ 1,5 atm xuống 0,8 atm.</p>	0,25
	<p>c) Ta có: $K_P = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}} = \frac{n_{NO_2}^2 \cdot P_t}{n_{N_2O_4} \cdot n_t} \Leftrightarrow 0,0735 = \frac{(2,8\%)^2 \cdot P_t}{(1-8\%)(1+8\%)} \Rightarrow P_t = 2,36 \text{ (atm)}$</p> <p>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.</p>	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:



a) Cho $k_1 = 1$; $k_{-1} = 0,1$; $k_2 = 0,1$; $k_{-2} = 0,0005$ (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 không chế động học, còn sản phẩm được tạo thành từ con đường có năng lượng hoạt hóa cao hơn là sản phẩm không chế nhiệt động học. B và C được gọi là sản phẩm không chế động học trong hay sản phẩm không 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: $\text{CH}_3\text{X} + \text{Y} \rightarrow \text{CH}_3\text{Y} + \text{X}$.

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

TN ₁	t (giờ)	1	1,5	2,3	4	5,7	7
	$\text{C}_{\text{CH}_3\text{X}}$ (M)	$7,08 \cdot 10^{-3}$	$4,454 \cdot 10^{-3}$	$2,122 \cdot 10^{-3}$	$4,388 \cdot 10^{-4}$	$9,075 \cdot 10^{-5}$	$2,719 \cdot 10^{-5}$
TN ₂	t (giờ)	0	1	2,5	4	5,5	
	$\text{C}_{\text{CH}_3\text{X}}$ (M)	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$1,781 \cdot 10^{-3}$	$4,433 \cdot 10^{-4}$	$1,104 \cdot 10^{-4}$	$2,748 \cdot 10^{-5}$	

a) Viết phương trình tốc độ phản ứng

b) Tính hằng số tốc độ ở 25°C và nồng độ đầu của CH_3X trong thí nghiệm 1.

Các thí nghiệm khác cũng được thực hiện độc lập ở 85°C . Giá trị của hằng số tốc độ của phản ứng ở 85°C là $4,95 \cdot 10^6$ (đơn vị nồng độ là mol/l và thời gian là giờ)

c) Tính thời gian nửa phản ứng của phản ứng trên ở 85°C

d) Tính năng lượng hoạt hoá của phản ứng trên

Câu 4	Nội dung chính cần đạt	Điểm
4.1 (1d)	<p>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:</p> $\begin{cases} \frac{d[\text{B}]}{dt} = k_1[\text{A}] \\ \frac{d[\text{C}]}{dt} = k_2[\text{A}] \end{cases} \Rightarrow \frac{d[\text{B}]}{d[\text{C}]} = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow \frac{[\text{B}]}{[\text{C}]} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{1}{0,1} = 10$	0,25
	<p>b) Khi phản ứng diễn ra trong 4 ngày (coi như kết thúc phản ứng), hệ tiến đến cân bằng nhiệt động:</p> $\begin{cases} \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \\ \frac{[\text{C}]}{[\text{A}]} = \frac{k_2}{k_{-2}} \end{cases} \Rightarrow \frac{[\text{B}]}{[\text{C}]} = \frac{k_1 \cdot k_{-2}}{k_2 \cdot k_{-1}} = \frac{1}{2}$	0,25

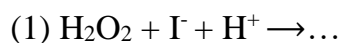
	<p>c) Phản ứng ưu tiên xảy ra theo hướng không chế nhiệt động học (tạo thành C) khi tăng nhiệt độ. Hệ sẽ tiến đến cân bằng nhanh hơn.</p>	0,5																							
<p>4.2 (1,5đ)</p>	<p>a) Tại TN2, $C_{\text{CH}_3\text{X}}^0 \ll C_Y^0 \Rightarrow v_{\text{pư}} \text{ phụ thuộc vào } [\text{CH}_3\text{X}] \Rightarrow v_{\text{pư}} = k \cdot [\text{CH}_3\text{X}]^a$</p> <p>Từ TN2, giả sử phản ứng có bậc 1, ta có bảng giá trị:</p> <table border="1"> <tr> <td>t (h)</td> <td>0</td> <td>1</td> <td>2,5</td> <td>4</td> <td>5,5</td> </tr> <tr> <td>$C_{\text{CH}_3\text{X}}$ (M)</td> <td>$4,5 \cdot 10^{-3}$</td> <td>$1,781 \cdot 10^{-3}$</td> <td>$4,433 \cdot 10^{-4}$</td> <td>$1,104 \cdot 10^{-4}$</td> <td>$2,748 \cdot 10^{-5}$</td> </tr> <tr> <td>k (h^{-1})</td> <td>–</td> <td>0,9269</td> <td>0,9270</td> <td>0,9269</td> <td>0,9270</td> </tr> </table> <p>$k_1 \approx k_2 \approx k_3 \approx k_4 \Rightarrow$ Giả sử phù hợp \Rightarrow Phản ứng bậc 1 $\Rightarrow v_{\text{pư}} = k \cdot [\text{CH}_3\text{X}]$.</p>	t (h)	0	1	2,5	4	5,5	$C_{\text{CH}_3\text{X}}$ (M)	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$1,781 \cdot 10^{-3}$	$4,433 \cdot 10^{-4}$	$1,104 \cdot 10^{-4}$	$2,748 \cdot 10^{-5}$	k (h^{-1})	–	0,9269	0,9270	0,9269	0,9270	0,5					
	t (h)	0	1	2,5	4	5,5																			
	$C_{\text{CH}_3\text{X}}$ (M)	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$1,781 \cdot 10^{-3}$	$4,433 \cdot 10^{-4}$	$1,104 \cdot 10^{-4}$	$2,748 \cdot 10^{-5}$																			
	k (h^{-1})	–	0,9269	0,9270	0,9269	0,9270																			
<p>b) $k_{298\text{K}} = \frac{k_1 + k_2 + k_3 + k_4}{4} = \frac{0,9269 \cdot 2 + 0,9270 \cdot 2}{4} = 0,92695 \text{ (h}^{-1}\text{)}$</p> <p>Tại TN1, giả sử phản ứng bậc 1, $k_{298\text{K}} = 0,92695 \text{ (h}^{-1}\text{)}$ có:</p> <table border="1"> <tr> <td>t (h)</td> <td>1</td> <td>1,5</td> <td>2,3</td> </tr> <tr> <td>$C_{\text{CH}_3\text{X}}$ (M)</td> <td>$7,08 \cdot 10^{-3}$</td> <td>$4,454 \cdot 10^{-3}$</td> <td>$2,122 \cdot 10^{-3}$</td> </tr> <tr> <td>$C_{\text{CH}_3\text{X}}^0$ (M)</td> <td>$17,890 \cdot 10^{-3}$</td> <td>$17,890 \cdot 10^{-3}$</td> <td>$17,892 \cdot 10^{-3}$</td> </tr> <tr> <td>t (h)</td> <td>4</td> <td>5,7</td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>$C_{\text{CH}_3\text{X}}$ (M)</td> <td>$4,388 \cdot 10^{-4}$</td> <td>$9,075 \cdot 10^{-5}$</td> <td>$2,719 \cdot 10^{-5}$</td> </tr> <tr> <td>$C_{\text{CH}_3\text{X}}^0$ (M)</td> <td>$17,887 \cdot 10^{-3}$</td> <td>$17,885 \cdot 10^{-3}$</td> <td>$17,881 \cdot 10^{-3}$</td> </tr> </table> <p>$C_{\text{CH}_3\text{X}(1)}^0 \approx C_{\text{CH}_3\text{X}(2)}^0 \approx C_{\text{CH}_3\text{X}(3)}^0 \approx C_{\text{CH}_3\text{X}(4)}^0 \approx C_{\text{CH}_3\text{X}(5)}^0 \approx C_{\text{CH}_3\text{X}(6)}^0 \Rightarrow$ Giả sử phù hợp.</p> $\Leftrightarrow C_{\text{CH}_3\text{X}}^0 = \frac{C_{\text{CH}_3\text{X}(1)}^0 + C_{\text{CH}_3\text{X}(2)}^0 + C_{\text{CH}_3\text{X}(3)}^0 + C_{\text{CH}_3\text{X}(4)}^0 + C_{\text{CH}_3\text{X}(5)}^0 + C_{\text{CH}_3\text{X}(6)}^0}{6}$ $\Leftrightarrow C_{\text{CH}_3\text{X}}^0 = \frac{17,890 \cdot 10^{-3} \cdot 2 + 17,892 \cdot 10^{-3} + 17,887 \cdot 10^{-3} + 17,885 \cdot 10^{-3} + 17,881 \cdot 10^{-3}}{6}$ <p>$\Rightarrow C_{\text{CH}_3\text{X}}^0 \approx 17,888 \cdot 10^{-3} \text{ (M)}$.</p>	t (h)	1	1,5	2,3	$C_{\text{CH}_3\text{X}}$ (M)	$7,08 \cdot 10^{-3}$	$4,454 \cdot 10^{-3}$	$2,122 \cdot 10^{-3}$	$C_{\text{CH}_3\text{X}}^0$ (M)	$17,890 \cdot 10^{-3}$	$17,890 \cdot 10^{-3}$	$17,892 \cdot 10^{-3}$	t (h)	4	5,7	7	$C_{\text{CH}_3\text{X}}$ (M)	$4,388 \cdot 10^{-4}$	$9,075 \cdot 10^{-5}$	$2,719 \cdot 10^{-5}$	$C_{\text{CH}_3\text{X}}^0$ (M)	$17,887 \cdot 10^{-3}$	$17,885 \cdot 10^{-3}$	$17,881 \cdot 10^{-3}$	0,5
t (h)	1	1,5	2,3																						
$C_{\text{CH}_3\text{X}}$ (M)	$7,08 \cdot 10^{-3}$	$4,454 \cdot 10^{-3}$	$2,122 \cdot 10^{-3}$																						
$C_{\text{CH}_3\text{X}}^0$ (M)	$17,890 \cdot 10^{-3}$	$17,890 \cdot 10^{-3}$	$17,892 \cdot 10^{-3}$																						
t (h)	4	5,7	7																						
$C_{\text{CH}_3\text{X}}$ (M)	$4,388 \cdot 10^{-4}$	$9,075 \cdot 10^{-5}$	$2,719 \cdot 10^{-5}$																						
$C_{\text{CH}_3\text{X}}^0$ (M)	$17,887 \cdot 10^{-3}$	$17,885 \cdot 10^{-3}$	$17,881 \cdot 10^{-3}$																						
<p>c) $k_{358\text{K}} = 4,95 \cdot 10^6 \text{ (h}^{-1}\text{)}$, coi bậc phản ứng không đổi ở $298\text{K} \sim 358\text{K}$.</p> <p>Ta có: $k_{358\text{K}} \cdot t_{1/2} = \ln 2 \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{358\text{K}}} = \frac{\ln 2}{4,95 \cdot 10^6} = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ (h}^{-1}\text{)}$</p>	0,25																								
<p>d) $\ln \frac{k_{358\text{K}}}{k_{298\text{K}}} = \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Leftrightarrow \ln \frac{4,95 \cdot 10^6}{0,92695} = \frac{Ea}{8,314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{358} \right) \Rightarrow Ea \approx 229 \text{ (kJ)}$</p>	0,25																								

<p>5b (1d)</p>	<p>Các quá trình xảy ra:</p> <p>(5) $Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow PbS$ $K_1 = K_{s(PbS)}^{-1} = 10^{26,6} \rightarrow$ hoàn toàn</p> <p>bđ: 0,05 0,02</p> <p>cb: 0,03 -</p> <p>(6) $Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4$ $K_2 = K_{s(PbCrO_4)}^{-1} = 10^{13,7} \rightarrow$ hoàn toàn</p> <p>bđ: 0,03 0,03</p> <p>cb: - -</p> <p>\Rightarrow TP dung dịch Y: Phần kết tủa: PbS, PbCrO₄.</p> <p>Phần dung dịch: Na⁺, NO₃⁻.</p>	<p>0,25</p>
	<p>(7) $2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$ $K = 3,13 \cdot 10^{14}$</p> <p>$2H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + 2OH^-$ $(K_w)^2 = 10^{-28}$</p> <hr/> <p>(8) $2CrO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 2OH^-$ $K_3 = 3,13 \cdot 10^{-14}$</p>	<p>0,25</p>
	<p>Vì $K_{s(PbCrO_4)} \gg K_{s(PbS)}$ và $*\beta_1 \gg *\beta_2 \gg *\beta_3 \Rightarrow$ Các cân bằng chủ yếu:</p> <p>$2CrO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 2OH^-$ $K_3 = 3,13 \cdot 10^{-14}$</p> <p>$CrO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCrO_4^- + OH^-$ $K_b = 10^{-7,5}$</p> <p>$PbCrO_4 \rightleftharpoons Pb^{2+} + CrO_4^{2-}$ $K_{s1} = 10^{-13,70}$</p> <p>$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + H^+$ $*\beta_1 = 10^{-7,80}$</p> <p>$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ K_w</p>	<p>0,25</p>
	<p>Vì K_3, K_s và K_w rất nhỏ \Rightarrow Có thể bỏ qua.</p> <p>$\left. \begin{aligned} *\beta_1 \cdot S_{Pb^{2+}} = *\beta_1 \cdot \sqrt{K_s} = 10^{-14,65} \\ K_b \cdot S_{CrO_4^{2-}} = K_b \cdot \sqrt{K_s} = 10^{-14,35} \end{aligned} \right\} \Rightarrow *\beta_1 \cdot \sqrt{K_s} \approx K_b \cdot \sqrt{K_s} \approx K_w$</p> <p>$\Rightarrow [OH^-] \approx [H^+] \approx 10^{-7} (M) \Rightarrow pH \approx 7.$</p>	<p>0,25</p>
<p>5c (1d)</p>	<p>$pH = 7,0 \Rightarrow [OH^-] = [H^+] = 10^{-7} (M)$</p> <p>$HCrO_4^- \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + H^+$ $K_a = 10^{-6,5}$</p> <p>$[Cr_2O_7^{2-}] = 3,13 \cdot 10^{14} \cdot [CrO_4^{2-}]^2 \cdot [H^+]^2 = 3,13 \cdot [CrO_4^{2-}]^2$</p> <p>$[CrO_4^{2-}] + [HCrO_4^-] + 2[Cr_2O_7^{2-}] = S$</p> <p>Giả sử: $[Cr_2O_7^{2-}] \ll [CrO_4^{2-}]$</p> <p>$[CrO_4^{2-}] + [HCrO_4^-] = S \Leftrightarrow [CrO_4^{2-}] + K_a^{-1}[CrO_4^{2-}][H^+] = S$</p> <p>$\Leftrightarrow [CrO_4^{2-}](1 + K_a^{-1}[H^+]) \Rightarrow [CrO_4^{2-}] = \frac{S}{1 + K_a^{-1}[H^+]}$</p> <p>$[Pb^{2+}] + [PbOH^+] = S \Leftrightarrow [Pb^{2+}] + *\beta_1[Pb^{2+}][H^+]^{-1} = S$</p> <p>$\Leftrightarrow [Pb^{2+}](1 + *\beta_1[H^+]^{-1}) \Rightarrow [Pb^{2+}] = \frac{S}{1 + *\beta_1[H^+]^{-1}}$</p> <p>$[Pb^{2+}][CrO_4^{2-}] = K_{s(PbCrO_4)} \Leftrightarrow \frac{S}{1 + K_a^{-1}[H^+]} \cdot \frac{S}{1 + *\beta_1[H^+]^{-1}} = 10^{-13,7}$</p>	<p>0,25</p>

	$\Rightarrow S = 1,74 \cdot 10^{-7} \text{ (M)}$ $\Rightarrow [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{S}{1 + K_{a-1}[\text{H}^+]} = 1,32 \cdot 10^{-7} \text{ (M)}$ $[\text{HCrO}_4^-] = K_{a-1}[\text{CrO}_4^{2-}][\text{H}^+] = 4,17 \cdot 10^{-8} \text{ (M)}$ $[\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = S \Rightarrow [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ (M)}$ $[\text{Pb}^{2+}] = \frac{S}{1 + \beta_1[\text{H}^+]} = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ (M)}$	0,25
	Vì $[\text{CrO}_4^{2-}] \gg [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \Rightarrow$ Giả sử phù hợp. Vậy $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 1,5 \cdot 10^{-10} \text{ (M)}$; $[\text{Pb}^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ (M)}$ tại pH = 7,0	0,25

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 H_2O_2 trong mỗi phản ứng:



6.2. Để xác định hàm lượng oxi trong nước sông, người ta sử dụng phương pháp Winkler bằng cách dùng Mn^{2+} 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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Cụ thể: Hút 150,00 ml nước sông vào chai cố định oxi. Thêm MnSO_4 đủ dư, sau đó thêm tiếp dung dịch kiềm iodua (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 H_2SO_4 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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $8,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ hết 20,53 ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

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

b) Tính $E^\circ_{\text{MnO}(\text{OH})_2/\text{Mn}^{2+}, \text{OH}^-}$; $E^\circ_{\text{O}_2/\text{OH}^-}$

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:

$$K_{w(\text{H}_2\text{O})} = 10^{-14}; \text{ ở } 25^\circ\text{C}: 2,303 \cdot \frac{RT}{F} = 0,0592$$

$$E^\circ_{\text{MnO}_2, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} = 1,23\text{V}; E^\circ_{\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} = 1,23\text{V}; E^\circ_{\text{I}_3^-/\text{I}^-} = 0,5355\text{V}$$

Câu 6	Nội dung chính cần đạt	Điểm
6.1 (0,5đ)	$1 \times \left \begin{array}{l} \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \\ \Rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \text{ là chất oxi hóa.} \end{array} \right.$	0,25

	$1 \times \left \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \right.$ $(2) \quad 3 \times \left \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \right.$ <hr/> $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{O}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ <p>$\Rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ là chất oxi hóa.</p>	0,25
6.2 (2đ)	<p>a)</p> <p>(1) $2\text{Mn}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{MnO}(\text{OH})_2 \downarrow$</p> <p>(2) $\text{MnO}(\text{OH})_2 \downarrow + 3\text{I}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{I}_3^- + 3\text{H}_2\text{O}$</p> <p>(3) $\text{I}_3^- + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 3\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$</p>	0,5
	<p>b) Ta có:</p> $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} \quad K_1 = 10^{\frac{4.E^\circ_{\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2}}{0,0592}}$ $4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + 4\text{OH}^- \quad (\text{K}_w)^4 = (10^{-14})^4$ <hr/> $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons 4\text{OH}^- \quad K_2 = 10^{\frac{4.E^\circ_{\text{O}_2/\text{OH}^-}}{0,0592}}$ $K_2 = K_1 \cdot (\text{K}_w)^4 \Leftrightarrow \log K_2 = \log [K_1 \cdot (\text{K}_w)^4] \Leftrightarrow$ $\frac{4E^\circ_{\text{O}_2/\text{OH}^-}}{0,0592} = \frac{4.E^\circ_{\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2}}{0,0592} + 4(-14)$ $\Leftrightarrow \frac{4E^\circ_{\text{O}_2/\text{OH}^-}}{0,0592} = \frac{4,1,23}{0,0592} - 56 \Rightarrow E^\circ_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0,4012 \text{ (V)}$	0,25
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \quad K_3 = 10^{\frac{2.E^\circ_{\text{MnO}_2, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}}{0,0592}}$ $4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{H}^+ + 4\text{OH}^- \quad (\text{K}_w)^4 = (10^{-14})^4$ <hr/> $\text{MnO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{OH}^- \quad K_4 = 10^{\frac{2.E^\circ_{\text{MnO}(\text{OH})_2/\text{Mn}^{2+}}}{0,0592}}$	0,25
	$K_4 = K_3 \cdot (\text{K}_w)^4 \Leftrightarrow \frac{2.E^\circ_{\text{MnO}(\text{OH})_2/\text{Mn}^{2+}}}{0,0592} = \frac{2.E^\circ_{\text{MnO}_2, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}}{0,0592} + 4(-14)$ $\Leftrightarrow \frac{2.E^\circ_{\text{MnO}(\text{OH})_2/\text{Mn}^{2+}}}{0,0592} = \frac{2,1,23}{0,0592} - 56 \Rightarrow E^\circ_{\text{MnO}(\text{OH})_2/\text{Mn}^{2+}} = -0,4276 \text{ (V)}$	0,25
	<p>c) Trong môi trường axit, do $E^\circ_{\text{MnO}_2, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} = E^\circ_{\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ (V)}$ nên oxy trong nước sẽ không oxi hóa được Mn^{2+}. Ngược lại, trong môi trường kiềm, do $E^\circ_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0,4012 \text{ (V)} > E^\circ_{\text{MnO}(\text{OH})_2/\text{Mn}^{2+}} = -0,4276 \text{ (V)}$ nên Mn^{2+} có thể bị oxi dưới dạng $\text{MnO}(\text{OH})_2$.</p> <p>Lại có $E^\circ_{\text{MnO}(\text{OH})_2/\text{Mn}^{2+}} = -0,4276 \text{ (V)} < E^\circ_{\text{I}_3^-/\text{I}^-} = 0,5355 \text{ (V)} < E^\circ_{\text{MnO}_2, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} = 1,23 \text{ (V)}$ 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 oxy trong không khí có thể oxi hóa I^- trong môi trường axit, gây sai số:</p>	0,25

	$6I^- + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2I_3^- + 2H_2O$	
	<p>d) $n_{Na_2S_2O_3} = n_{S_2O_3^{2-}} = 20,53 \cdot 10^{-3} \cdot 8 \cdot 10^{-3} = 1,6424 \cdot 10^{-4}$ (mol)</p> <p>Từ (1), (2) và (3) $\Rightarrow n_{O_2} = \frac{1}{2} n_{MnO(OH)_2} = \frac{1}{2} n_{I_3^-} = \frac{1}{4} n_{S_2O_3^{2-}} = 4,106 \cdot 10^{-5}$ (mol)</p> <p>Hàm lượng oxi trong nước là:</p> $\frac{4,106 \cdot 10^{-5} \cdot 32}{150} \cdot 10^3 \cdot 10^3 \approx 8,76$ (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 hóa cao nhất của **Y** và **Z**, tạo thành các hợp chất **YX₃** và **ZX₃**.

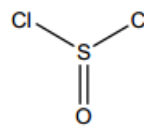
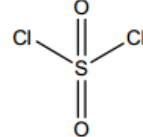
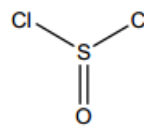
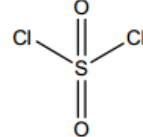
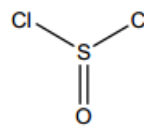
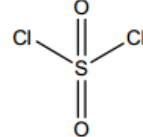
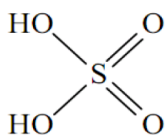
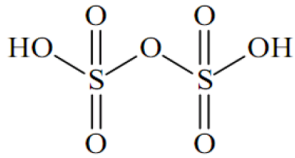
- Trong những điều kiện nhất định, **ZX₃** có thể phản ứng với **YX₂** tạo thành **Z₂X₃** và **YX₃**

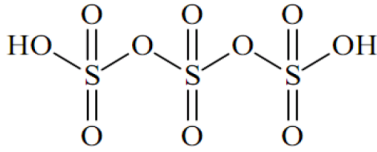
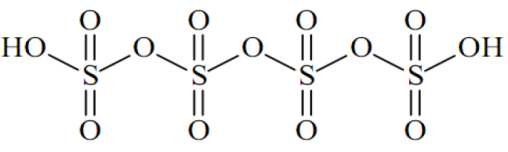
Dựa trên những dữ liệu trên, hãy xác định các nguyên tố **X, Y, Z** và giải thích.

7.2. Khi cho lưu huỳnh tác dụng với khí Cl₂ khô ở 130°C 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 polisulfuric có công thức tổng quát H₂SO₄.nSO₃ hay H₂S_{n+1}O_{3n+4} chủ yếu chứa các acid sau: acid sunfuric H₂SO₄, acid đisulfuric H₂S₂O₇, acid trisulfuric H₂S₃O₁₀ và acid tetrasulfuric H₂S₄O₁₃. Cho biết công thức cấu tạo của các acid trên.

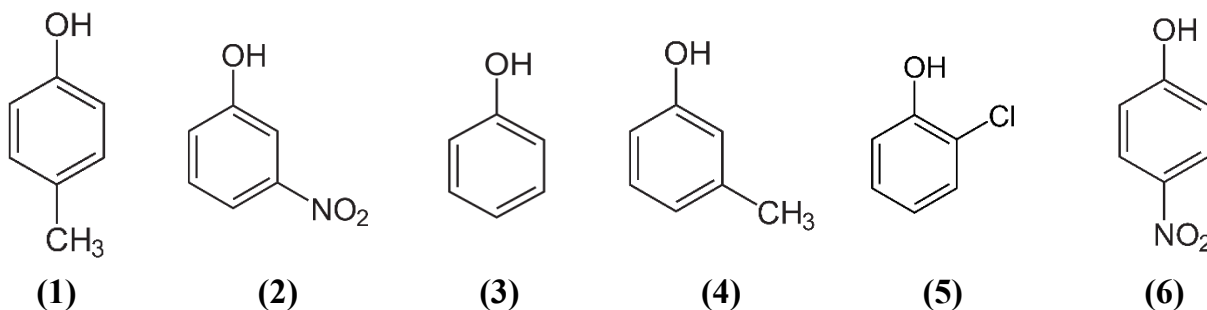
Câu 7	Nội dung chính cần đạt	Điểm
7.1 (0,75đ)	- Do ba nguyên tố trên cùng số electron hóa trị, bên cạnh đó X phản ứng với Y và Z tạo thành YX ₂ và Z ₂ X ₃ . Ngoài ra sự tạo thành hợp chất YX ₃ và ZX ₃ trong đó Y và Z có số oxi hóa cao nhất chỉ ra rằng X chính là oxi.	0,25
	- Oxi phản ứng với nguyên tố Y cùng số electron hóa trị thu được YO ₂ , nhưng YO ₃ mới là trạng thái Y có số oxi hóa cao nhất => Y là lưu huỳnh.	0,25
	- Z tạo ra hợp chất Z ₂ O ₃ và ZO ₃ 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 ZO ₃ + YO ₂ → Z ₂ O ₃ + YO ₃ cho thấy ZO ₃ 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	0,25

<p>7.2 (1đ)</p>	<p>– Gọi công thức A là S_xCl_y</p> $\%S = \frac{32x}{32x + 35,5y} \cdot 100 = 47,4\%;$ $\%Cl = \frac{35,5y}{32x + 35,5y} \cdot 100 = 52,6\%;$ $\Rightarrow x : y = \frac{\%S}{M_S} : \frac{\%Cl}{M_{Cl}} = \frac{47,4\%}{32} : \frac{52,6\%}{35,5} \approx 1 : 1$ <p>\Rightarrow Công thức A là SCl nhưng do SCl không tồn tại nên A là S_2Cl_2.</p> <p>– Khi cho A tác dụng với Cl_2 (xúc tác $FeCl_3$), Cl_2 là chất oxi hóa nên khi đó S sẽ bị oxi hóa lên $S^{+2} \Rightarrow$ B là SCl_2</p> <p>– Gọi công thức của C là $S_aO_bCl_c$</p> $\%S = \frac{32a}{32a + 16b + 35,5c} \cdot 100 = 26,9\%$ $\%O = \frac{16b}{32a + 16b + 35,5c} \cdot 100 = 13,4\%$ $\%Cl = \frac{35,5c}{32a + 16b + 35,5c} \cdot 100 = 59,7\%$ $\Rightarrow a : b : c = \frac{\%S}{M_S} : \frac{\%O}{M_O} : \frac{\%Cl}{M_{Cl}} = \frac{26,9\%}{32} : \frac{13,4\%}{16} : \frac{59,7\%}{35,5} \approx 1 : 1 : 2$ <p>\Rightarrow Công thức C là $SOCl_2$</p> <p>– Khi C tác dụng với Oxi \rightarrow số nguyên tử oxi trong D tăng lên so với C</p> <p>– Gọi công thức D là SO_zCl_2, ta có: $M_D = 32 + 16z + 35,5 \cdot 2 = 135$ (g/mol)</p> <p>$\Rightarrow z = 2 \Rightarrow$ Công thức của D là SO_2Cl_2.</p>	<p>0,25</p> <p>0,25</p> <p>0,25</p>								
	<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <thead> <tr> <th>CTCT chất A</th> <th>CTCT chất B</th> <th>CTCT chất C</th> <th>CTCT chất D</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Cl-S-S-Cl</td> <td>Cl-S-Cl</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	CTCT chất A	CTCT chất B	CTCT chất C	CTCT chất D	Cl-S-S-Cl	Cl-S-Cl			<p>0,25</p>
	CTCT chất A	CTCT chất B	CTCT chất C	CTCT chất D						
	Cl-S-S-Cl	Cl-S-Cl								
<p>7.3 (0,75đ)</p>	<p>a)</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>H_2SO_4</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>$H_2S_2O_7$</p> </div> </div>	<p>0,5</p>								

 $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_{10}$	 $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_{13}$	
b) Phương trình phản ứng: $\text{SO}_3 + \text{HF} \rightarrow \text{H}[\text{SO}_3\text{F}]$ $\text{SO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{H}[\text{SO}_3\text{Cl}]$ $\text{SO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}[\text{SO}_3\text{NH}_2]$		0,25

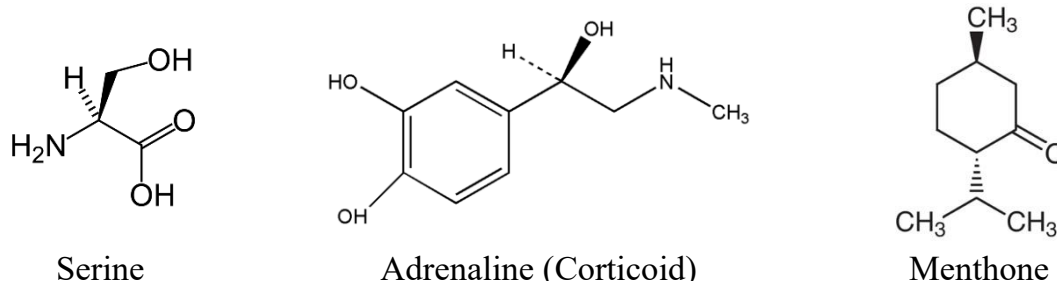
Câu 8 (2,5 điểm): Đại cương hữu cơ (quan hệ giữa cấu trúc và tính chất)

8.1. Cho 6 hợp chất sau:

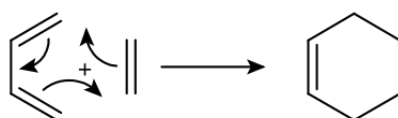


a) So sánh tính acid 6 hợp chất trên và sắp xếp theo thứ tự tăng dần. Giải thích?

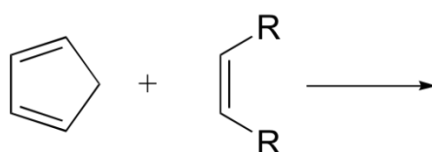
b) Đánh dấu C bất đối (kí hiệu C*) và xác định cấu trúc lập thể của các hợp chất sau:



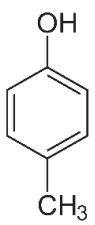
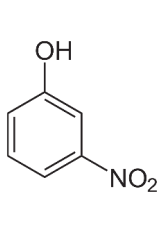
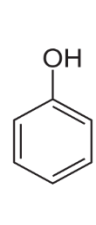
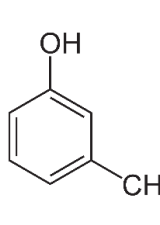
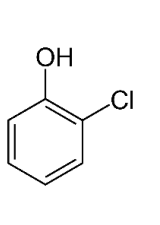
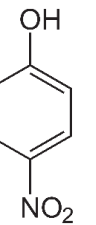
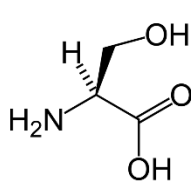
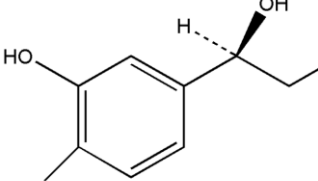
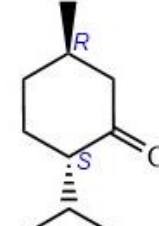
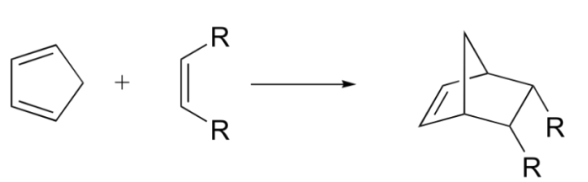
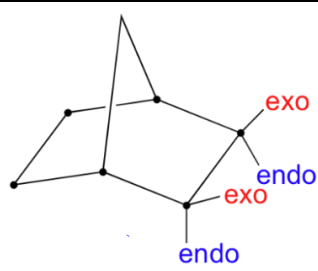
8.2. Phản ứng Diels-Alder là trường hợp đặc biệt của loại phản ứng cộng vòng giữa các hệ π . Trong phản ứng Diels-Alder, 4 electron π của hệ diene liên hợp phản ứng với liên kết đôi của anken chứa 2 electron π . Phản ứng được mô tả như sau:



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
<p>8.1 (1,75đ)</p>	<p>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)</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;">  <p>(1)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(2)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(3)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(4)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(5)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(6)</p> </div> </div> <p style="margin-left: 100px;">+I, +H -I mạnh +I, +H (vị trí m yếu hơn p) -I, +C yếu -I mạnh, -C mạnh</p> <p style="text-align: center;">Tính acid: (1) < (4) < (3) < (5) < (2) < (6)</p> <p>b)</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>Serine S</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Adrenaline (Corticoid) R</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Menthone</p> </div> </div>	<p>0,5</p> <p>0,5</p> <p>0,75</p>
<p>8.2 (0,75đ)</p>	<div style="text-align: center;">  </div> <p style="text-align: center;">2 nhóm thế R ở vị trí endo (trục)</p> <div style="text-align: right; margin-right: 50px;">  </div>	<p>0,5</p> <p>0,25</p>

----- Hết -----

Người ra đề
SDT: 0917677899

Nguyễn Thị Hương Lan

