

HỘI CÁC TRƯỜNG CHUYÊN
VÙNG ĐH VÀ ĐBBB



ĐỀ ĐỀ XUẤT

HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ ĐỀ XUẤT
MÔN HÓA HỌC - KHỐI 10

Ngày thi:

Thời gian làm bài: 180 phút

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

1. Phổ mặt trời cho các vạch hấp thụ liên tiếp tại các bước sóng $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$. Kết quả phân tích chỉ ra rằng các vạch hấp thụ này có nguồn gốc từ sự chuyển electron trong tiểu phân “kiểu hydro” tạo ra từ heli ở trạng thái kích thích. Biết:

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\text{He}} \left(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2} \right)$$

- a) Xác định tiểu phân “kiểu hydro” tạo ra từ He.
b) Biết các vạch hấp thụ tương ứng lần lượt với sự chuyển electron từ $n_t = 4$ lên $n_c = 6, 7$ và 8 . Xác định λ_1, λ_2 và λ_3 (theo Å).
c) Xác định năng lượng ion hóa (theo J) của tiểu phân ở trạng thái cơ bản.

Cho biết: $R_{\text{He}} = 4,391 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$; $h = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$.

2. Có thể xem các electron π trong iron-heme của một phân tử hemoglobin như một hệ các electron tự do chuyển động trong một hộp thế hai chiều. Theo mô hình này, năng lượng của electron được xác định như sau:

$$E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2), \quad n_x, n_y = 1, 2, 3, \dots$$

với hằng số Plank $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$; n_x và n_y là các số lượng tử chính; $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ là khối lượng electron; L là chiều dài hộp thế.

- a) Xây dựng giản đồ năng lượng biểu diễn thứ tự tương đối của 15 obitan thấp nhất.
b) Cho biết có 26 electron trong một iron-heme, xác định số electron trên các obitan được chiếm cứ có năng lượng cao nhất ở trạng thái cơ bản.
c) Giả sử qui tắc Hund có thể áp dụng cho hệ này, dự đoán hệ này là thuận hay nghịch từ.
d) Nếu chiều dài L cho hộp thế hai chiều này là 1 nm thì ánh sáng có bước sóng dài nhất (theo nm) có thể dẫn đến sự kích thích bằng bao nhiêu?

Cho vận tốc ánh sáng $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m/s}$.

Ý	Hướng dẫn chấm	Điểm
1	a) Nguyên tử hoặc ion “kiểu hydro” tạo ra từ He \Rightarrow tiểu phân này là hệ có 1e, một	0,25

	hạt nhân \Rightarrow đó là He^+ .											
	<p>b) Từ: $\frac{1}{\lambda} = R_{\text{He}} \left(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2} \right) \Rightarrow \lambda = \frac{n_t^2 \cdot n_c^2}{R_{\text{He}} (n_c^2 - n_t^2)}$</p> <p>$\lambda_1 = \frac{4^2 \cdot 6^2}{4,391 \cdot 10^7 (6^2 - 4^2)} \approx 6,559 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 6559 \text{ \AA}$</p> <p>$\lambda_2 = \frac{4^2 \cdot 7^2}{4,391 \cdot 10^7 (7^2 - 4^2)} \approx 5,411 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 5411 \text{ \AA}$</p> <p>$\lambda_3 = \frac{4^2 \cdot 8^2}{4,391 \cdot 10^7 (8^2 - 4^2)} \approx 4,858 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 4858 \text{ \AA}$</p>	0,75										
	<p>c) Ở trạng thái cơ bản $n_t = 1 \Rightarrow$ Năng lượng ion hóa là năng lượng cần thiết để chuyển electron trong tiểu phân từ $n_t = 1$ đến $n_c = \infty$.</p> <p>\Rightarrow</p> <p>$I = \frac{hc}{\lambda} = hcR_{\text{He}} \left(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) = 6,625 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 4,391 \cdot 10^7 \left(\frac{1}{1^2} - 0 \right) \approx 8,727 \cdot 10^{-18} \text{ J}$</p>	0,25										
2	<p>a) Giải đồ năng lượng biểu diễn thứ tự tương đối của 15 obitan thấp nhất:</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="padding: 5px;">$E_{1,1} = 2E_0$</td> <td style="padding: 5px;">$E_{1,2} = E_{2,1} = 5E_0$</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">$E_{2,2} = 8E_0$</td> <td style="padding: 5px;">$E_{1,3} = E_{3,1} = 10E_0$</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">$E_{2,3} = E_{3,2} = 13E_0$</td> <td style="padding: 5px;">$E_{1,4} = E_{4,1} = 17E_0$</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">$E_{3,3} = 18E_0$</td> <td style="padding: 5px;">$E_{2,4} = E_{4,2} = 20E_0$</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">$E_{3,4} = E_{4,3} = 25E_0$</td> <td style="padding: 5px;">Khi $E_0 = h^2/8 \text{ mL}$</td> </tr> </table>	$E_{1,1} = 2E_0$	$E_{1,2} = E_{2,1} = 5E_0$	$E_{2,2} = 8E_0$	$E_{1,3} = E_{3,1} = 10E_0$	$E_{2,3} = E_{3,2} = 13E_0$	$E_{1,4} = E_{4,1} = 17E_0$	$E_{3,3} = 18E_0$	$E_{2,4} = E_{4,2} = 20E_0$	$E_{3,4} = E_{4,3} = 25E_0$	Khi $E_0 = h^2/8 \text{ mL}$	0,25
	$E_{1,1} = 2E_0$	$E_{1,2} = E_{2,1} = 5E_0$										
	$E_{2,2} = 8E_0$	$E_{1,3} = E_{3,1} = 10E_0$										
	$E_{2,3} = E_{3,2} = 13E_0$	$E_{1,4} = E_{4,1} = 17E_0$										
	$E_{3,3} = 18E_0$	$E_{2,4} = E_{4,2} = 20E_0$										
$E_{3,4} = E_{4,3} = 25E_0$	Khi $E_0 = h^2/8 \text{ mL}$											
	0,25											
b) Tổng số electron trên MO bị chiếm có mức năng lượng cao nhất là 4	0,25											
c) Trạng thái cơ bản thì nghịch từ	0,25											
d) Năng lượng kích thích độ dài sóng lớn nhất là	0,25											

	$\Delta E_{\min} = (25 - 20)E_o = (25 - 20) \times \frac{(6,63 \cdot 10^{-34})^2}{8 \times 9,11 \cdot 10^{-31} \times (10^{-9})^2}$ <p>Độ dài sóng:</p> $\lambda_{\max} = \frac{hc}{\Delta E_{\min}} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3,0 \cdot 10^8}{3,01 \cdot 10^{-19}} = 6,6 \cdot 10^{-7} (m) = 660 (nm)$	
--	--	--

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

1. Bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, người ta đã ghi được các kết quả sau:

- Ở 20°C, NH₄Cl kết tinh theo mạng lập phương với hằng số mạng a = 3,88 Å và khối lượng riêng d = 1,5 g/cm³.

- Ở 250°C, NH₄Cl kết tinh theo mạng lập phương với hằng số mạng a = 6,53 Å và khối lượng riêng d = 1,3 g/cm³.

Từ các dữ kiện trên hãy cho biết:

a) Số phân tử NH₄Cl có trong một ô mạng cơ sở, từ đó kết luận về kiểu mạng của các tinh thể hình thành ở 20°C và 250°C.

b) Khoảng cách N – Cl theo Å cho từng kiểu mạng tinh thể đã xác định ở (a).

2. Xét các phân tử sau: SO₃, NH₃, N(CH₃)₃. Phản ứng của SO₃ lần lượt với NH₃ và N(CH₃)₃ ở pha khí hình thành hai sản phẩm X và Y.

a) Vẽ cấu trúc hình học của SO₃, NH₃, N(CH₃)₃, X và Y

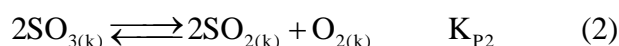
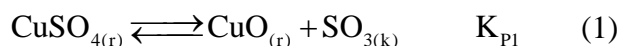
b) Trong hai sản phẩm, độ dài liên kết S–N là 191,2 pm và 195,7 pm; góc liên kết NSO là 97,6° và 100,1° (chưa đúng theo thứ tự). Hãy gán giá trị đúng vào X, Y và giải thích.

Ý	Hướng dẫn chấm	Điểm
1	<p>a) Số phân tử NH₄Cl trong một ô mạng lập phương được tính theo công thức:</p> $n = \frac{d \cdot N_A \cdot a^3}{M_{\text{NH}_4\text{Cl}}}$ <p>Áp dụng số với các trường hợp:</p> <p>Ở 20°C: $n = \frac{1,5 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot (3,88 \cdot 10^{-8})^3}{53,5} \approx 1$;</p>	0,25
	<p>Ở 250°C: $n = \frac{1,3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot (6,53 \cdot 10^{-8})^3}{53,5} \approx 4$</p> <p>Từ kết quả thu được có thể kết luận: Ở 20°C NH₄Cl có cấu trúc mạng lập phương đơn giản (n = 1), còn ở 250°C NH₄Cl có cấu trúc kiểu mạng lập phương tâm diện (n = 4).</p>	0,25
	<p>b) Tính khoảng cách N–Cl gần nhất:</p>	0,25

	<p>Các nguyên tử N nằm ở trọng tâm của các ion NH_4^+ cho nên khoảng cách N–Cl ngắn nhất cũng chính là khoảng cách ngắn nhất giữa tâm các ion NH_4^+ và Cl^- trong mạng tinh thể.</p> <p>Ở 20°C: $d_{\text{N-Cl}} = \frac{a\sqrt{3}}{2} = 3,36 \text{ \AA}$;</p>										
	<p>Ở 250°C: $d_{\text{N-Cl}} = \frac{a}{2} = 3,27 \text{ \AA}$</p>	0,25									
2	<p>a)</p>	1,0									
	<p>b)</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Chất</th> <th>X</th> <th>Y</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Độ dài liên kết S – N</td> <td>195,7 pm</td> <td>191,2 pm</td> </tr> <tr> <td>Góc liên kết NSO</td> <td>$97,6^\circ$</td> <td>$100,1^\circ$</td> </tr> </tbody> </table>	Chất	X	Y	Độ dài liên kết S – N	195,7 pm	191,2 pm	Góc liên kết NSO	$97,6^\circ$	$100,1^\circ$	0,25
	Chất	X	Y								
Độ dài liên kết S – N	195,7 pm	191,2 pm									
Góc liên kết NSO	$97,6^\circ$	$100,1^\circ$									
<p>Nhóm methyl gây hiệu ứng +I nên làm tăng mật độ electron trên N do đó $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ có tính base mạnh hơn NH_3, điều này dẫn đến N-S trong $\text{O}_3\text{S-N}(\text{CH}_3)_3$ ngắn hơn $\text{O}_3\text{S-NH}_3$.</p> <p>Mật độ electron trên N-S của $\text{O}_3\text{S-N}(\text{CH}_3)_3$ nhiều hơn $\text{O}_3\text{S-NH}_3$ nên làm góc liên kết N-S-O trong $\text{O}_3\text{S-N}(\text{CH}_3)_3$ lớn hơn $\text{O}_3\text{S-NH}_3$.</p>	0,25										

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

1. Khi nung đồng sunfat khan, xảy ra hai quá trình bên dưới. Biết rằng hai quá trình trên có hiệu ứng nhiệt cùng dấu và lượng đồng sunfat sử dụng dư.



a) Biết rằng bình chứa đồng sunfat có thể tích bằng 1 lit, ban đầu nhiệt độ 0°C chứa Argon ở 100 torr. Nhiệt độ được nâng lên 1050K, khi hệ cân bằng thấy khối lượng pha rắn giảm 0,3869 gam và áp suất trong bình bằng 108,69 kPa. Xác định giá trị các hằng số K_1 và K_2 tại 1050K.

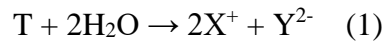
b) Biết chênh lệch biến thiên entanpi phản ứng (1) và (2) là $27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\Delta_r H_1^0 > \Delta_r H_2^0$). Khi cân bằng số mol SO_2 gấp 5 lần số mol SO_3 . Xác định nhiệt độ trong bình.

	$\frac{K_1}{K_2} = \frac{0,11575}{1,01423} = 0,11413$ <p>Tại cân bằng: $P_{SO_3} = x - y$</p> $P_{SO_2} = y \quad \text{và} \quad P_{O_2} = 0,5y$ <p>Có: $P_{SO_2} = 5P_{SO_3} \Leftrightarrow 6y = 5x \quad \text{hay} \quad x = 1,2y.$</p>	
	$\frac{K_1'}{K_2'} = \frac{1,2y - y}{\frac{0,5y \cdot y^2}{(x - y)^2}} = \frac{0,2^3 \cdot y^3}{0,5y^3} = 0,016$ <p>Có: $\ln \frac{0,11413}{0,016} = \frac{27 \cdot 10^{-3}}{8,314} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{1050} \right) \Rightarrow T = 642 \text{ K}$</p>	0,25
2	<p>a) Ta hình dung quá trình hóa hơi của nước lỏng ở 50°C, 1 atm thành hơi nước ở 100°C, 1 atm thành 3 quá trình nhỏ thuận nghịch như sau:</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p>- Đối với quá trình (I):</p> $\Delta H_1 = C_{p,H_2O(l)}(373 - 323) = 3765,5 \text{ J/mol}$ $\Delta S_1 = C_{p,H_2O(l)} \ln T_2 / T_1 = 10,839 \text{ J/mol.K}$ <p>- Đối với quá trình (II):</p> $\Delta H_2 = 40,668 \text{ kJ/mol}$ $\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{hh}}{T} = 109,03 \text{ J/mol.K}$ <p>- Đối với quá trình (III):</p> $\Delta H_3 = C_{p,H_2O(k)}(323 - 373) = -1673,5 \text{ J/mol}$ $\Delta S_3 = C_{p,H_2O(k)} \ln T_2 / T_1 = -4,817 \text{ J/mol.K}$ <p>* Đối với cả quá trình:</p> $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 115,053 \text{ J/mol.K}$ $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 42,760 \text{ J/mol}$ $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 42760 - 323 \cdot 115,053 = 5597,881 \text{ J/mol} = 5,597881 \text{ kJ/mol.}$	0,25

	<p>b) Quá trình đang xét là một quá trình đẳng nhiệt, đẳng áp (T, P không đổi) cho nên thế nhiệt động $G_{T,P}$ được sử dụng làm một tiêu chuẩn để đánh giá chiều của quá trình và cân bằng của hệ. Ở đây kết quả cho thấy: $\Delta G_{T,P} = 5,597881 \text{ kJ/mol} > 0$ nên quá trình hóa hơi này là một quá trình không thuận nghịch, không tự diễn ra mà phải có tác động từ bên ngoài.</p>	0,25
--	--	-------------

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

Trong dung dịch nước, chất T bị phân hủy phương trình:



Trong dung dịch loãng, hằng số tốc độ của phản ứng tại 350 K là $k_1 = 4,00 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

1. Cho biết bậc của phản ứng (1).
2. Tính thời gian cần thiết t_1 để 80% lượng chất T bị phân hủy ở 350K.
3. Tính hằng số tốc độ của phản ứng k_2 tại 300K và thời gian cần thiết t_2 để 80% lượng T bị phân hủy ở nhiệt độ này. Biết năng lượng hoạt hóa E_a của phản ứng là $166,00 \text{ kJ.mol}^{-1}$ và E_a không phụ thuộc vào nhiệt độ.
4. Khi có mặt chất xúc tác hằng số tốc độ của phản ứng phân hủy tại 300 K là $k_2' = 3,00 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. Giả sử thừa số tần số phản ứng không thay đổi, tính năng lượng hoạt hóa E_a' của phản ứng khi có mặt xúc tác.

Ý	Hướng dẫn chấm	Điểm
1	Vì $k_1 = 4,00 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ Dựa vào đơn vị của k (s^{-1}) nên phản ứng tuân theo phương trình động học bậc 1.	0,5
2	Vì phản ứng là bậc 1, nên: $t_1 = \frac{1}{k_1} \ln \frac{a}{0,2a} = \frac{1}{4,00 \cdot 10^{-5}} \ln \frac{a}{0,2a} = 40235,95 \text{ s} = 11,18 \text{ h.}$	0,5
3	Ta có: $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$, thay số vào ta được: $\ln \frac{k_2}{4 \cdot 10^{-5}} = \frac{166 \cdot 10^3}{8,314} \left(\frac{1}{350} - \frac{1}{300} \right)$ suy ra: $k_2 = 2,971 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$.	0,5
	Làm tương tự ý 2 tính được $t_2 = 5,417 \cdot 10^8 \text{ s} = 1,505 \cdot 10^5 \text{ h}$	0,5
4	Ở 300K:	0,5

	<p>- Khi không có xúc tác: $k_2 = A.e^{\frac{-E_a}{RT}}$ (1)</p> <p>- Khi có xúc tác, vì thừa số tần số không thay đổi nên: $k_2' = A.e^{\frac{-E_a'}{RT}}$ (2)</p> <p>Từ (1) và (2) ta được: $\frac{k_2'}{k_2} = e^{\frac{E_a - E_a'}{RT}}$, thay số vào ta được:</p> $\frac{2,971.10^{-9}}{3.10^4} = e^{\frac{E_a - 166}{8,314.10^{-3}.300}}$ <p>Suy ra: $E_a' = 91,32 \text{ kJ.mol}^{-1}$.</p>	
--	--	--

Câu 5 (2,5 điểm) Cân bằng acid – base và cân bằng ứ tan

1. Dung dịch A gồm axit $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1M và axit HA. Biết độ điện li của HA trong dung dịch A là $3,34.10^{-2} \%$.

a) Tính pK_a của HA. Biết để trung hòa hoàn toàn 10 ml dung dịch A cần 25 ml dung dịch NaOH 0,12M.

b) Thêm 90 ml dung dịch NH_3 0,04M vào 10 ml dung dịch A. Tính pH của dung dịch thu được.
Cho $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ có: $\text{pK}_{a1} = 1,25$ và $\text{pK}_{a2} = 4,27$; NH_4^+ có $\text{pK}_a = 9,24$

2. Tính thể tích dung dịch H_2S 0,1M cần thêm vào 100 ml dung dịch chứa đồng thời CdCl_2 0,01M và HCl 0,01M để nồng độ Cd^{2+} giảm còn 10^{-6}M . (Khi tính bỏ qua sự tạo phức cloro của Cd^{2+})

Cho: Cho $\text{pK}_{a1,2}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-7,02}$; $10^{-12,9}$; $\log^*\beta_{\text{CdOH}^+} = -10,2$; $\text{pK}_s(\text{CdS}) = 24$

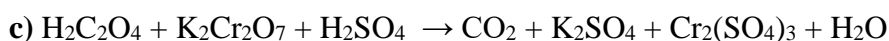
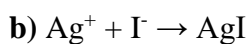
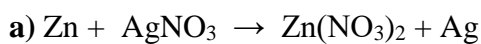
Ý	Hướng dẫn chấm	Điểm
1	<p>a. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{HA} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaA} + \text{H}_2\text{O}$ Ta có: $10.0,1.2 + 10.C_{\text{HA}} = 25.0,12$ $C_{\text{HA}} = 0,1\text{M}$. $[\text{A}^-] \Rightarrow C_{\text{HA}}.\alpha_{\text{HA}} = 0,1.3,34.10^{-4} = 3,34.10^{-5}\text{M}$ $[\text{HA}] = C_{\text{HA}} - [\text{A}^-] \approx 0,1\text{M}$ nên HA phân li không đáng kể Trong dung dịch có các cân bằng:</p> $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^- \quad K_{a1} = 10^{-1,25} \quad (1)$ $\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \quad K_{a2} = 10^{-4,27} \quad (2)$ $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^- \quad K_{\text{HA}} \quad (3)$ $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad K_{\text{W}}$	

	<p>Giả sử $K_{HA} \ll K_{a1}$ $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_w$ nên tính theo cân bằng (1), ta có:</p> $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^- \quad K_{a1} = 10^{-1,25} \quad (1)$ <p>Ban đầu 0,1M [] 0,1 - x x x</p> $\Rightarrow \frac{x^2}{0,1-x} = 10^{-1,25}$ $\Rightarrow x = 0,052\text{M} = [\text{H}^+]$ $K_{HA} = \frac{[\text{H}^+].[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{0,052.3,34.10^{-5}}{0,1} = 10^{-4,76}$ <p>b. Thêm NH₃ dung dịch A: $C_{\text{NH}_3} = 0,04.90/100 = 0,036\text{M}$; $C_{\text{HA}} = C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0,1.10/100 = 0,01\text{M}$.</p> <p>Các phản ứng xảy ra:</p> $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^- \quad K_1 = 10^{7,99} \gg 10^2 : \text{phản ứng hoàn toàn.}$ $\text{NH}_3 + \text{HC}_2\text{O}_4^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \quad K_2 = 10^{4,97} \gg 10^2 : \text{phản ứng hoàn toàn.}$ $\text{NH}_3 + \text{A}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{A}^- \quad K_3 = 10^{4,48} \gg 10^2 : \text{phản ứng hoàn toàn.}$ <p>Dung dịch sau phản ứng: NH_4^+ 0,03M; NH_3 0,006M; A^- 0,01M; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 0,01M</p> <p>Có các cân bằng sau: HA</p> $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_a(\text{NH}_4^+) = 10^{-9,24} \quad (1)$ $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \quad K_b(\text{NH}_3) = 10^{-4,76} \quad (2)$ $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^- \quad K_b(\text{A}^-) = 10^{-9,24} \quad (3)$ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{OH}^- \quad K_{b1} = 10^{-9,73} \quad (4)$ <p>So sánh các hằng số K, ta thấy cân bằng chiếm ưu thế trong dung dịch là cân bằng (2). Do đó có thể xem dung dịch thu được như một dung dịch đệm gồm NH₃ 0,006M và NH₄⁺ 0,03M.</p> <p>Gần đúng: $\text{pH} = 9,24 + \lg(0,006/0,03) = 8,54$.</p>	<p>0,5</p> <p>0,25</p> <p>0,25</p> <p>0,5</p>
2	<p>Gọi thể tích dung dịch H₂S là V ml.</p> <p>Phản ứng tạo kết tủa:</p> $\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CdS} \downarrow + 2\text{H}^+ \quad K = K_{a1}.K_{a2}.K_s^{-1} = 10^{6,08}$ <p>C $\frac{1}{100+V}$ $\frac{0,1V}{100+V}$ $\frac{1}{100+V}$</p>	

	$C' \quad - \quad \frac{0,1V - 1}{100 + V} \quad \frac{3}{100 + V}$ <p>TPGH: $H_2S \left(\frac{0,1V - 1}{100 + V} M \right); H^+ \left(\frac{3}{100 + V} M \right); CdS \downarrow$</p> <p>Vì môi trường axit nên quá trình tạo phức hydroxo của Cd^{2+} và sự phân li của H_2S là không đáng kể.</p> <p>Xét cân bằng:</p> $CdS \downarrow + 2H^+ \rightleftharpoons Cd^{2+} + H_2S \quad K = 10^{-6,08}$	0,5
	$C \quad \frac{3}{100 + V} \quad \frac{0,1V - 1}{100 + V}$ $[] \quad \frac{3}{100 + V} - 2 \cdot 10^{-6} \quad 10^{-6} \quad \frac{0,1V - 1}{100 + V} + 10^{-6}$ $\Rightarrow \frac{\left(\frac{0,1V - 1}{100 + V} + 10^{-6} \right) \cdot 10^{-6}}{\left(\frac{3}{100 + V} - 2 \cdot 10^{-6} \right)^2} = 10^{-6,08} \Rightarrow V = 10,68 \text{ ml}$	0,5

Câu 6 (2,5 điểm) Phản ứng oxi hóa khử. Pin điện

1. Thiết lập sơ đồ pin khi pin hoạt động thì xảy ra các phản ứng theo sơ đồ sau đây:



2. Cho một pin điện có sơ đồ sau: (-) $Zn | Zn(NO_3)_2 \text{ 0,05M} || KCl \text{ 0,1M} | AgCl, Ag (+)$

a) Viết các phản ứng xảy ra ở mỗi điện cực và phản ứng tổng quát trong pin điện ở 25°C.

b) Ở 25°C sức điện động của pin bằng 1,082V. Tính ΔG , ΔH , ΔS và hằng số cân bằng K của phản ứng tổng quát ?

c) Tính tích số tan của AgCl ?

Cho biết: $E_{Zn^{2+}/Zn}^o = -0,763V$; $E_{Ag^+/Ag}^o = +0,799V$; $\left(\frac{dE}{dT} \right)_p = -0,490 \text{ mV} \cdot K^{-1}$.

Ý	Hướng dẫn chấm	Điểm
1	<p>a) anot (-) $Zn/Zn^{2+} // Ag^+/Ag (+)$ catot</p> <p>b) anot (-) $Ag/AgI, I^- // Ag^+/Ag (+)$ catot</p> <p>c) anot (-) $Pt/H_2C_2O_4, CO_2, H^+ // H^+, K_2Cr_2O_7, Cr^{3+} / Pt (+)$ catot</p>	0,25x4

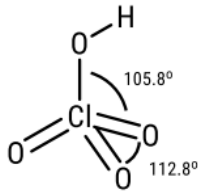
	d) anot (-) Pt/ Fe ²⁺ , Fe(CH ₃ COO) ⁺ , CH ₃ COO ⁻ //Fe ³⁺ , Fe ²⁺ / Pt (+) catot	
2	a) Tại anot (-): Zn \rightleftharpoons Zn ²⁺ + 2e Tại catot (+): AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl ⁻ Phản ứng tổng quát trong pin: Zn + 2AgCl \rightleftharpoons Zn ²⁺ + 2Cl ⁻ + 2Ag	0,5
	b) Ở 25°C: $\Delta G = - nEF = - 2.96485.1,082 = - 208793,54 \text{ J} \approx - 208,794 \text{ kJ}$ $\Delta S = nF \left(\frac{dE}{dT} \right)_p = 2.96485.(-0,490.10^{-3}) = - 94,555 \text{ J/K}$ $\Delta H = \Delta G + T\Delta S = - 208793,54 + 298.(-94,555) = - 236970,93 \text{ J} \approx - 236,97 \text{ kJ}$ $\Delta G = - RT\ln K \Leftrightarrow - 208793,54 = - 8,3145.298,15.\ln K \Rightarrow K = 3,972.10^{36}$	0,5
	c) Ở 25°C ta có: $E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^o + \frac{0,0592}{2} \lg[Zn^{2+}] = -0,763 + \frac{0,0592}{2} \lg 0,05 = -0,802V$ $\Rightarrow E_{AgCl/Ag} = E_{pin} + E_{Zn^{2+}/Zn} = 1,082 - 0,802 = 0,280 \text{ V}$ Mà: $E_{AgCl/Ag} = E_{AgCl/Ag}^o - 0,0592 \lg[Cl^-] = E_{Ag^+/Ag}^o + 0,0592 \lg T_{AgCl} - 0,0592 \lg[Cl^-]$ $\Leftrightarrow 0,280 = 0,799 + 0,0592 \lg T_{AgCl} - 0,0592 \lg 0,1 \Rightarrow T_{AgCl} = 1,71.10^{-10}$	0,25 0,25

Câu 7. (2,5 điểm) Halogen. Oxygen-Sunfur

Hợp chất **A** được tạo bởi ba nguyên tố phi kim điển hình. Dung dịch của **A** có tính axit, để trung hòa dung dịch **A** cần dùng hết 40,0 cm³ dung dịch NaOH 0,500 mol/L. Làm bay hơi hoàn toàn dung dịch tạo thành thu được hợp chất không màu **B**, có khối lượng 2,81 gam, chất này cho ngọn lửa màu vàng tươi. Nung nóng muối **B** tạo thành muối **C**; 0,360 gam nước và 896 cm³ (đktc) một đơn chất khí **G**, chất này trong các điều kiện thông thường có khối lượng riêng 1,43 d/dm³.

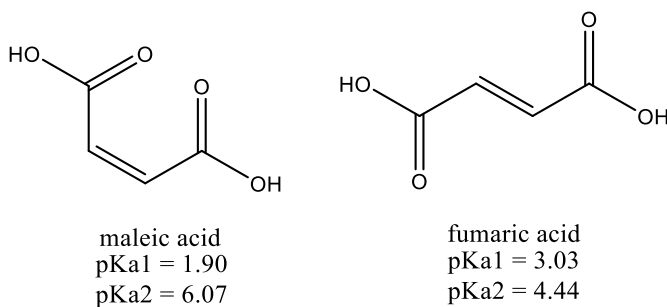
1. Xác định các hợp chất **A**, **B**, **C**, **G**.
2. Viết phương trình hóa học của các phản ứng.
3. Chỉ ra kiểu lai hóa của các nguyên tử, sự sắp xếp không gian của các liên kết và cấu trúc của **A**.

Ý	Hướng dẫn chấm	Điểm
1	Giả sử ở điều kiện thường, 1 mol khí chiếm thể tích 22,4 dm ³ Khối lượng mol khí G : $M_G = \frac{1,43 \text{ g/dm}^3 \cdot 22,4 \text{ dm}^3}{1 \text{ mol}} \approx 32 \text{ g/mol}$, G là oxi Nung nóng muối B thu được gam nước và oxi, B là muối hidrat kết tinh	0,5

	<p>Số mol khí oxi: $n_{\text{O}_2} = \frac{0,896 \text{ dm}^3}{22,4 \text{ dm}^3} = 0,04 \text{ mol}$</p> <p>Khối lượng oxi: $m_{\text{O}_2} = 0,04 \cdot 32 = 1,28 \text{ gam}$</p> <p>Áp dụng ĐLBT khối lượng: $m_{\text{C}} = m_{\text{B}} - m_{\text{O}_2} - m_{\text{H}_2\text{O}} = 2,81 - 1,28 - 0,36 = 1,17 \text{ gam}$</p> <p>$n_{\text{B}} = n_{\text{NaOH}} = 0,04 \cdot 0,5 = 0,02 \text{ mol}$</p> <p>$M_{\text{anion}} = \frac{1,17 - 0,02 \cdot 23}{0,02} = 35,5 \text{ gam/mol}$, C là NaCl, B là NaClO₄·H₂O</p> <p>Vậy A là HClO₄</p>	0,5
2	<p>PTHH: $\text{HClO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$</p> <p>$\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaCl} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$</p>	0,5
3	<p>Cấu trúc của HClO₄</p>  <p>Clo lai hóa sp³, nguyên tử oxi liên kết với clo lai hóa sp², nguyên tử oxi liên kết với hidro lai hóa sp³</p>	0,5

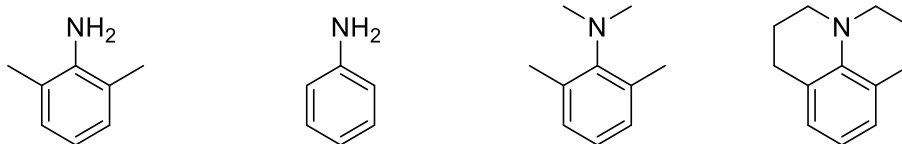
Câu 8 (2,5 điểm) Đại cương hữu cơ

1. Acid fumaric và acid maleic là hai đồng phân hình học có các giá trị pK_a các nấc như sau:

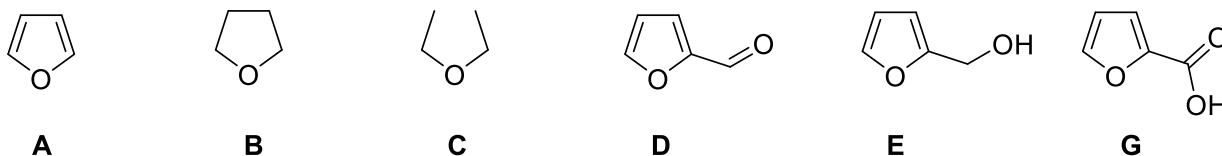


Hãy đề xuất giải thích cho các giá trị pK_a trên.

2. Xác định hợp chất có tính base mạnh nhất trong các hợp chất sau và đề xuất giải thích:

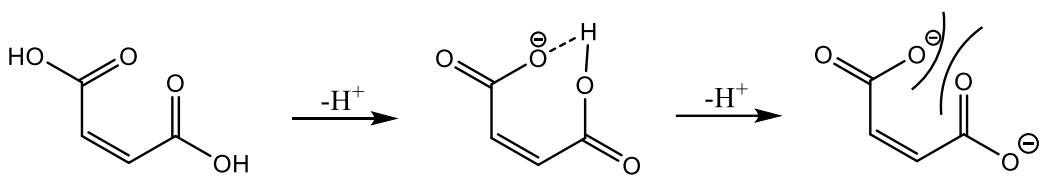
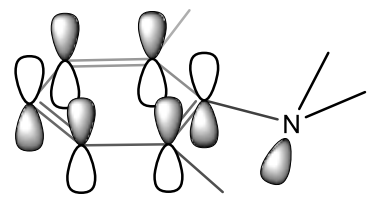


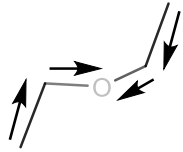
3. Cho dãy hợp chất sau:



a) So sánh và đề xuất giải thích momen lưỡng cực của **A, B, C** về độ lớn.

b) So sánh và đề xuất giải thích nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi của **B, C, D, E, G**.

Ý	Hướng dẫn chấm	Điểm
1	<p>Do sau khi tách H^+ nấc 1 thì dạng base liên hợp nấc 1 của acid maleic có thể tạo được liên kết H nên được làm bền so với base liên hợp nấc 1 của acid fumaric không có tương tác</p> <p>Khi tách H^+ nấc 2 thì acid maleic cần phá vỡ liên kết H và base liên hợp có tương tác giữa hai nhóm COO^- mang điện tích âm làm phân tử kém bền hơn acid fumaric không có tương tác.</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>$\Rightarrow pK_{a1}: \text{maleic} < \text{fumaric}; pK_{a2}: \text{maleic} > \text{fumaric}$</p>	<p>0,25</p> <p>0,25</p> <p>0,25</p>
2	<p>(3) có tương tác không gian lớn giữa nhóm dimethylamine và hai nhóm methyl ở vị trí ortho khiến cho đôi e của N trong nhóm amine bị lệch khỏi mặt phẳng liên hợp pi của vòng.</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>\Rightarrow Đôi e của nhóm amine liên hợp vào vòng không hiệu quả</p> <p>\Rightarrow Tính base của (3) là lớn nhất</p>	<p>0,25</p> <p>0,25</p>
3	<p>a) Chia thành 2 nhóm:</p> <p style="text-align: center;">(A) và (B), (C)</p> <p>Vì (A) có moment lưỡng cực của đôi e O và moment liên kết theo độ âm điện ngược nhau triệt tiêu</p> <p style="text-align: center;">(A) < (B), (C)</p> <p>Vì (B) ở dạng vòng nên các liên kết không có khả năng hình thành các cấu dạng làm giảm moment của phân tử, do vậy moment phân tử của (B) là cố định</p>	0,25

	<p>Vì (C) ở dạng mạch hở nên các liên kết có thể quay để tạo thành các cấu dạng khác nhau, một số cấu dạng có thể triệt tiêu một phần moment của nhau để giảm thế năng của chất, ví dụ:</p>  <p>(C) < (B)</p> <p>Do vậy, độ lớn của moment phân tử:</p> <p>(A) < (C) < (B)</p>	0,25
	<p>b) Chia thành 3 nhóm:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Nhóm 1: các chất tạo được liên kết H: (E), (G) - Nhóm 2: chất không tạo liên kết H nhưng có khối lượng lớn hơn: (D) - Nhóm 3: các chất không tạo liên kết H và khối lượng không chênh lệch nhiều: (B), (C) <p>Ta có: nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi:</p> <p style="text-align: center;">(E), (G) > (D) > (B), (C)</p> <p>(G) có nhóm acid tạo liên kết H tốt hơn nhóm alcol của (E) nên nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi:</p> <p style="text-align: center;">(G) > (E) > (D) > (B), (C)</p> <p>Với (B), (C) ta giải thích theo moment đã có ở phần trên.</p> <p style="text-align: center;">(G) > (E) > (D) > (B) > (C)</p> <p>(Nếu có một chất xếp sai vị trí thì trừ 0.125 điểm sắp xếp, từ 2 chất trở lên bị xếp sai không cho điểm)</p>	0.25 0.25

Người ra đề: Trần Thanh Hằng 0982013186