|  |  |
| --- | --- |
| **SỞ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO**  **TỈNH QUẢNG NAM** | **KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI CẤP TỈNH THPT**  **NĂM HỌC 2023 – 2024 ĐỢT 2** |
| |  | | --- | | **HDC CHÍNH THỨC** | | **HƯỚNG DẪN CHẤM**  **MÔN: HOÁ HỌC LỚP 11 (CHUYÊN)** |

*(Bản hướng dẫn này gồm 10 trang)*

***Cho:*** *F = 96500 C/mol; Số Avogadro NA = 6,02.1023mol-1; T(K) = t0C + 273;* ******

*R = 8,314 J.mol-1.K-1 = 0,082L.atm/mol.K; H = 1; C = 12; N = 14; O =16; Ca = 40; Br = 80.*

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **CÂU** | **NỘI DUNG** | **ĐIỂM** | | |
| **1.1.**  **(1,25**  **điểm)** | *v* = k.[A].[B]  Phản ứng bậc 2.  a) CA = CB = a =  M  Do nồng độ ban đầu của A và B bằng nhau nên phương trình động học là: | **0,25** | | |
| Tại T1 = 300 K: (mol‒1.L.h‒1)  Tại T1 = 370 K: (mol‒1.L.h‒1) | **0,25** | | |
| Phương trình Arrhenius:    Ea = 9094,43 (J/mol) | **0,25** | | |
| **b.** Ở 300 K, k1 = 0,7544 mol‒1.L.h‒1  CA = a = 1. M; CB = b = 3. M,  Theo đề: x = 80%. a = 0,2 M  Do nồng độ ban đầu của A và B khác nhau nên phương trình động học là:    = (h) | **0,25**  **0,25** | | |
| **1.2. (1,0 điểm)** | **a.** Tại 472oC:  Kp = Kc.(RT)=0,105.(0,082.(472 + 273))-2 = 2,81.10-5  Tại 500oC: < 2,81.10-5 | **0,25** | | |
| Nhiệt độ tăng, Kp giảm  Phản ứng tỏa nhiệt (theo nguyên lí của Le Chatelier). | **0,25**  **0,25** | | |
| **b.** Khi V giảm một nửa nồng độ tăng 2 lần  < KC  Cân bằng hóa học chuyển dời sang phải để QC tăng tới KC. | **0,25** | | |
| **1.3. (0,75 điểm)** | **a.** Ta có : | **0,25** | | |
| **b.** Do áp suất không đổi 1,013.105 Pa và bằng áp suất chuẩn nên tỷ lệ áp suất riêng phần của mỗi hợp chất với áp suất chuẩn chính bằng phần mol. Nên hằng số cân bằng KP chính là hằng số cân bằng Kx.  CH3OH(*g*) + H2O(*g*)  3H2(*g*) + CO2(*g*)  [ ] 1-x 1-x 3x x  = 2,37.102  x ≈ 0,925 mol  Số mol các chất ở trạng thái cân bằng: CH3OH(*g*) + H2O(*g*)  3H2(*g*) + CO2(*g*)  CB 0,075 0,075 2,775 0,925(mol) | **0,25**  **0,25** | | |
| **1.4.**  **(1,0 điểm)** | H2O(*g*)  H2(*g*) + ½ O2(*g*) (2)  tcb 1-α α α/2 ntổng = 1 + α/2  CO2(*g*)  CO(*g*) + ½ O2(*g*) (3)  tcb 1-α’ α’ α’/2 ntổng = 1 + α’/2 | **0,25** | | |
| Pi = xi.PC = xi.1 = xi | **0,25**  **0,25** | | |
| (1) = (2) – (3) : | **0,25** | | |
| **2.1.**  **(1,0 điểm)** | **a.** = 25mg.L-1 =  Trong dung dịch có các cân bằng:  (1) Fe2+ + H2O Fe(OH)+ + H+ β = 10-5,92  (2) H2O  OH- + H+ Kw = 10-14  Vì C.β >> Kw nên bỏ qua sự điện li của nước | | | **0,25** | |
| Ta có: Fe2+ + H2O  Fe(OH)+ + H+ β = 10-5,92  C 4,48.10-4  [ ] 4,48.10-4 - h h h  ⇒ pH = 4,65 | | | **0,25** | |
| **b.** Ở pH = 4,65.  Gọi tổng nồng độ Fe(III) tan trong dung dịch là x ⇒ x = [Fe3+] + [Fe(OH)2+]  Với  và | | | **0,25** | |
| ⇒ x =  = 3,4.10-7M = 0,019 mg/L < 0,30 mg/L  ⇒ Mẫu nước trên sử dụng được trong sinh hoạt. | | | **0,125**  **0,125** | |
| **2.2.**  **(1,75 điểm)** | **a.**   H+ +  Ka = 10-2 (1)  H3PO4  H+ +  Ka1 = 10-2,15 (2)  H+ +  Ka2 = 10-7,21 (3)  H+ +  Ka3 = 10-12,32 (4)  H2O  H+ + OH- Kw = 10-14 (5)  Vì pH = 2,03 → bỏ qua sự phân li của nước.  Ka1 >>Ka2 >> Ka3 → quá trình (1) và (2) quyết định pH của hệ | | | **0,25** | |
| = 9,64.10-3 M | | | **0,25**  **0,25** | |
| **b.**  trong đó  = 4,16.10-3 M | | | **0,25** | |
| Khi có mặt HCOOHtrong dung dịch A,độ điện li của H3PO4 giảm 25%    H+ +  Ka =10-2 (1)  H3PO4  H+ +  Ka1 =10-2,15 (2)  HCOOH  H+ + HCOO– KHCOOH =10-3,75 (3) | | | **0,25** | |
| CHCOOH = ([H+] - [] -  (4)  Từ biểu thức  [] = 3,12.10-3 M; [H3PO4] = 9,64.10-3 - 3,12.10-3 = 6,52.10-3 M | | | **0,25** | |
| Từ (2)  [H+] = M  Thay giá trị [H2PO4–] và [H+] vào (4), ta được:  CHCOOH = (0,0148 - 3,12.10-3 -) = 0,644M | | | **0,25** | |
| **2.3.**  **(1,25 điểm)** | **Giải theo cách bảo toàn nồng độ Cr3+:**  Ks = [Cr3+]. (1)  Bảo toàn nồng độ Cr3+: [Cr3+] + [CrOH2+] = 0,01  [Cr3+] + [Cr3+].β.h-1 = 0,01  (\*)  Thay (\*) vào (1) ta được: | | | **0,25**  **0,25** | |
| **Giải gần đúng:** So sánh, ta thấy >> Kw = K nên pH tính theo phương trình sau:  Cr3+ + H2O  CrOH2+ + H+ β= 10-3,8  0,01 – x x x      Điều kiện để bắt đầu có kết tủa Cr(OH)3 là  [OH-] =  = = 10-9,25M pH = 4,75  Vậy pH để bắt đầu kết tủa Cr(OH)3 là **4,75**  **Nếu giải theo cách gần đúng thì cho 0,375** | | |  | |
| Điều kiện để kết tủa hoàn toàn Cr(OH)3 thì: Σ = [Cr3+] + [CrOH2+] ≤ 1,0.10-6 | | | **0,25** | |
| [Cr3+] .(1 + β.h-1) ≤ 1,0.10-6  (1 + β.h-1) ≤ 1,0.10-6    h ≤ 6,308.10-8 ⇒ **pH ≥ 7,2**  Vậy để kết tủa hoàn toàn Cr(OH)3↓ từ dung dịch Cr3+ 0,010 M thì pH **≥** 7,2 | | | **0,25**  **0,25** | |
| **CÂU** | **NỘI DUNG** | | | **ĐIỂM** | |
| **3.1.**  **(2,0**  **điểm)** | **a.** Phản ứng xảy ra trong pin được tổ hợp từ các cân bằng sau:    Như vậy các cân bằng trên đều liên quan đến quá trình nhường - nhận H+, do đó có thể chọn điện cực hydrogen để thiết lập pin. | | | **0,125**  **0,125** | |
| Vì giá trị thế của điện cực hydrogen () phụ thuộc vào [H+]:    nên điện cực platinum nhúng trong dung dịch H3AsO4 (có [H+] lớn hơn) có thế dương hơn, sẽ là cathode. Ngược lại điện cực platinum nhúng trong dung dịch NH3 sẽ là anode.  Vậy ta có sơ đồ pin: | | | **0,125**  **0,125** | |
| **b.** Quá trình oxi hóa xảy ra trên anode:  H2  2H++ 2e K = 1  2 NH3 +H+ = (109,24)2  2 NH3 + H2 2 + 2e  (1)  =  = - 0,545 (V)  Quá trình khử xảy ra trên cathode:  2 H3AsO4  H+ +  = (10-2,13)2  2H++ 2e H2 K = 1  2H3AsO4 + 2e  H2 + 2  (2)  =  = - 0,126 (V)  =  -  = 0,419 (V)  (***Hoặc*** từ (\*) ta có: K = Ka1.(Ka)-1 = 10E/0,059   = E = 0,419 (V) ***Trường hợp này nếu tính không ra kết quả thì cho 0,25 ở ý b***) | | | **0,25**  **0,25** | |
| **c.** Do sự phân li của nước trong dung dịch NH3 0,010 M và trong dung dịch H3AsO4 0,025 M không đáng kể, nên:  Tại dung dịch của nửa pin trái: NH3 +H2O + OH- Kb = 10-4,76  [ ] 0,010 - x x x  [] = [OH-] = x = 4,08.10-4 (M);  [NH3] = 9,592.10-3 (M); [H+] = 2,45.10-11 (M)  Từ (1), ta có: Ea =  +  Vì  1atm nên: Ea = -0,547 + = - 0,626 (V)  (***Hoặc*** Ea = 0,059.lg[H+]) | | | **0,25** | |
| Đối với H3AsO4, vì Ka1 Ka2Ka3 nên tại dung dịch của nửa pin phải:  H3AsO4  H+ +  Ka1 = 10-2,13  [ ] 0,025 - x x x  [] = [H+] = x = 0,0104 (M); [H3AsO4] = 0,0146 (M)  Từ (2), ta có: Ec =  +  Ec = -0,126 + = - 0,117V  (***Hoặc*** Ec = 0,059.lg[H+])  Epin = -0,117 + 0,626 = 0,509V | | | **0,25** | |
| Khi hệ đạt trạng thái cân bằng thì thế của 2 điện cực bằng nhau: Ec = Ea  H3AsO4 + NH3   +  K = 107,11  0,025 0,010  [ ] 0,015 - 0,010 0,010  Hệ thu được gồm:  0,010 M;  0,010 M; H3AsO4 0,015 M.  Do sự phân li của và của nước không đáng kể, do đó pH của hệ được tính theo cân bằng:  H3AsO4  H+ +  K=10-2,13  [ ] 0,015 - x x 0,010 + x  [H+] = x = 4,97.10-3 (M); [H3AsO4]  0,010 (M); []  0,015 (M). | | | **0,25** | |
| Ea = Ec =  + = - 0,126 +  - 0,136V  (***Hoặc*** Ea = Ec = 0,059.lg[H+]) | | | **Ơ**  **0,25** | |
| **3.2.**  **(1,25**  **điểm)** | **a.** 3C2H5OH + 2K2Cr2O7 + 8H2SO4 → 3CH3COOH + 2K2SO4 + 2Cr2(SO4)3 + 11H2O  ***Cân bằng sai hoặc không cân bằng thì cho 0,125*** | | | **0,25** | |
| **b.** + 14H + 6e →  + 7H2O  (da cam) (xanh lá) | | | **0,25** | |
| **c.** ∆rGo(/Cr) = ∆rGo(/) + ∆rGo(/) + ∆rGo(/)  –nFEo(/Cr) = –n1FEo(/) –n2FEo (/) –n3FEo(/)  Eo(/Cr) =  =  Sự khử thành diễn ra thuận lợi hơn vì có thế khử cao hơn.  (***Hoặc: phản ứng được viết ở ý (a) xảy ra dễ hơn***) | | | **0,125**  **0,125** | |
| **d.** 2 + 3H2O2 + 10OH → 2 + 8H2O  ***Cân bằng sai hoặc không cân bằng thì cho 0,125*** | | | **0,25** | |
| **e.** H2O2 + 2e → 2OH    + 4H2O +3e →  + 8OH    E (phản ứng) = 1,065 – 0,390 = 0,675V Phản ứng tự diễn biến | | | **0,125**  **0,125** | |
| **3.3.**  **(0,75**  **điểm)** | Phương trình điện phân: H2O (*l*) H2 (*g*) + 1/2O2 (*g*)  Sau điện phân ta có dung dịch bão hòa:  = 1,87 gam;  = 14,92 gam | | | **0,25** | |
| Khối lượng giảm 40,43 gam do sự điện phân và do sự kết tinh của Ca(NO3)2.4H2O quá bão hòa.  Khối lượng nước giảm do điện phân: 1,87 + 14,92 = 16,19 gam  Khối lượng giảm do Ca(NO3)2.4H2O kết tinh: 40,43 – 16,79 = 23,64 gam  = 0,1 mol | | | **0,25** | |
| Sau điện phân có dung dịch bão hòa gồm 160 – 16,79 – 0,1.4.18 = 136,01 gam nước hòa tan tối đa được 100 – 0,1.164 = 83,60 gam Ca(NO3)2  Dung dịch bão hòa như thế được điều chế từ  mol Ca(NO3)2.4H2O  Hay 120,3 gam trong 136,01 – .4.18 = 99,31 gam H2O  Vậy 100 gam nước có thể hòa tan tối đa = 121,14 gam Ca(NO3)2.4H2O | | | **0,25** | |
| **CÂU 4** | | **NỘI DUNG** | | **ĐIỂM** | | |
| **4.1**  **(2,0**  **điểm)** | | **a.** Thứ tự nhiệt độ sôi của các chất: to sôi (C) > to sôi (A) > to sôi (B).  - (C) **có liên kết hydrogen liên phân tử** nên có nhiệt độ sôi cao nhất.  - (A) không có liên kết **hydrogen** liên phân tử và (A) có phân tử khối lớn hơn (B) và (B) có liên kết **hydrogen** nội phân tử nên nhiệt độ sôi của (A) lớn hơn (B). | | **0,25**  **0,125**  **0,125** | | |
| **b.** Thứ tự giảm dần lực base: (B) > (A) > (C).  - Giải thích:  + (B) có **hiệu ứng +I** gây ra bởi gốc hydrocarbon no (amine bậc III mạch vòng) nên tính chất base mạnh nhất.  + Chất (A): Có hiệu ứng +I của gốc hydrocarbon no và **hiệu ứng –I của vòng benzene**, nên lực base của chất (A) yếu hơn lực base của chất (B).  + Chất (C): Có hiệu ứng +I của gốc hydrocarbon no và **hiệu ứng –C** giữa nguyên tử N với vòng benzene, tạo thành hệ liên hợp p-π, làm mật độ electron trên N giảm mạnh →Lực base giảm mạnh. Chất (A) **không có hiệu ứng – C** do cấu trúc không đồng phẳng nên lực base của chất (A) mạnh hơn lực base của chất (C). | | **0,25**  **0,125**  **0,125**  **0,25** | | |
| **c**. (1):HOOC-COOH; (2): HOOC-CH2-COOH; (3): HOOC-[CH2]2-COOH  + Do ảnh hưởng của hiệu ứng –I của nhóm –COOH này lên nhóm –COOH kia mà có sự khác nhau về pKa1 của 3 acid. Hai nhóm –COOH càng xa nhau thì hiệu ứng –I càng giảm, Ka1 giảm, pKa1 tăng.  + Cần so sánh khả năng phân li của ion HOOC-R-COO- ra ion H+. Với HOOC-CH2-COO- do có liên kết **hydrogen** nội phân tử tạo vòng 6 cạnh bền nhất nên khó phân li nhất, pKa2 lớn nhất.  + Tương tự với HOOC-COO- cũng có liên kết **hydrogen** nội phân tử, đóng vòng 5 cạnh và HOOC-[CH2]2-COO- đóng vòng 7 cạnh. Vòng 7 cạnh bền hơn vòng 5 cạnh nên pKa2 của (3) lớn hơn pKa2 của (1). | | **0,25**  **0,25**  **0,25** | | |
| **4.2**  **(1,5**  **điểm)** | | **a**. Hydrocarbon X: CxHy  CxHy + 2Br2 → CxHyBr4;  Theo giả thiết: %Br = = 75,8 → 12x + y = 102  Giá trị thỏa mãn: x = 8, y = 6. CTPT của X: C8H6.  Vì X có khả năng phản ứng với bromine theo tỉ lệ 1 : 1 và 1 : 2 chứng tỏ phân tử X có 2 liên kết π kém bền và 1 nhân thơm.  CTCT của X:  Phenyl acetylene (phenyl ethyne) | | **0,25**  **0,125**  **0,125** | | |
| **b. X** (C10H16) có π + v = 3; ozone phân khử hoặc ozone phân oxi hóa 1 mol **X** đều cho 2 mol một sản phẩm hữu cơ duy nhất **Y** có công thức phân tử là C5H8O **X** có cấu tạo đối xứng, chứa 1 liên kết đôi và 2 vòng 3 cạnh kém bền.  X có các công thức cấu tạo thỏa mãn sau: | | **Mỗi CTCT đúng 0,25** | | |
| **4.3**  **(0,5**  **điểm)** | | **a.** | | **0,25** | | |
| **b.** | | **0,25** | | |
| **5.1**  **(1,0**  **điểm)** | | **a.** | | **0,125x4** | | |
| **b.** | | **0,125x4** | | |
| **5.2**  **(1,5**  **điểm)** | |  | | **0,25x6** | | |
| **5.3**  **(1,5**  **điểm)** | | Công thức cấu tạo của **A, B, B1, B2, B3, G** và **D** là    0,25  0,25  0,25      0,25 0,25 | | **0,75**  **0,25**  **0,5** | | |

**---------- HẾT ----------**