

KỲ THI HỌC SINH GIỎI CÁC TRƯỜNG THPT CHUYÊN
TRƯỜNG THPT CHUYÊN KHU VỰC DUYÊN HẢI VÀ ĐỒNG BẰNG BẮC BỘ
NGUYỄN CHÍ THANH LẦN THỨ XV, NĂM 2023
ĐỀ THI MÔN: HÓA HỌC 10
(Đề thi gồm 5 trang) Thời gian: 180 phút (không kể thời gian giao đề)
ĐỀ ĐỀ XUẤT

Câu 1: (2,5 điểm) Cấu tạo nguyên tử, phân tử, định luật tuần

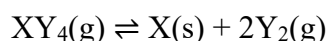
- 1.1. Một hòn bi sắt có khối lượng tính $m = 10$ gam lăn trên nền nhà bằng phẳng với chiều rộng 10 cm và vận tốc khoảng 5 m/s. Coi hệ số ma sát bằng 0. Xác định số lượng tử ứng với mức năng lượng tịnh tiến của dao động điều hòa này.
- 1.2. Bằng thiết bị và ở điều kiện thích hợp, một bức xạ có độ dài sóng 58,43 nm được chiếu vào một dòng khí nitrogen. Người ta xác định được tốc độ của dòng electron đầu tiên là $1,4072 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1}$, tốc độ của dòng electron tiếp theo là $1,266 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1}$.
- Tính năng lượng ion hóa thứ nhất (I_1) và thứ hai (I_2) theo $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 - Cho biết electron thứ nhất e_1 , electron thứ hai e_2 được bứt ra từ orbital phân tử nào của nitrogen? Vì sao? Vẽ giản đồ năng lượng của các orbital phân tử và dùng cấu hình electron của N_2 để giải thích.

Câu 2: (2,5 điểm) Tinh thể - phóng xạ

- 2.1. Pyrit (FeS_2) tạo mạng tinh thể kiểu NaCl với các ion Fe^{2+} chiếm các vị trí Na^+ còn S_2^{2-} chiếm các vị trí của các ion Cl^- . Các liên kết S-S định hướng luân phiên theo đường chéo chính.
- Fe được phối trí bởi 8 nguyên tử lưu huỳnh. Như vậy số phối trí của lưu huỳnh là bao nhiêu?
 - Khối lượng riêng của một tinh thể pyrit lý tưởng là $5,011 \text{ g/cm}^3$. Tính hằng số mạng của ô mạng cơ sở.
Người ta đã chứng minh được rằng hằng số mạng không phụ thuộc vào công thức hợp thức của tinh thể tức là mạng tinh thể vẫn bền vững nếu giá trị y trong công thức FeS_y dao động xung quanh 2 (1,95-2,05).
 - Tìm phương trình thể hiện mối liên hệ giữa khối lượng riêng vào y, cho rằng chỉ có hàm lượng của sắt biến đổi. Tìm phương trình tương tự nếu như hàm lượng của lưu huỳnh biến đổi. Hãy đơn giản hóa phương trình.
- 2.2. ^{210}Po là một trong các đồng vị phóng xạ của nguyên tố polonium. ^{210}Po phân rã α , tạo thành đồng vị bền ^{206}Pb với chu kỳ bán rã 138,4 ngày.
- Một thiết bị phát hiện được độ phóng xạ nhỏ nhất là $10\text{-}4 \mu\text{Ci}$. Tính lượng ^{210}Po nhỏ nhất (theo gam) mà thiết bị này có thể phát hiện được.
 - Chất thải phóng xạ chứa ^{210}Po được coi là an toàn với môi trường khi độ phóng xạ không vượt quá $0,25 \mu\text{Ci}$. Một mẫu chất thải ban đầu chứa $0,10 \text{ mg } ^{210}\text{PoCl}_2$ được coi là an toàn phóng xạ sau thời gian ngắn nhất bao nhiêu ngày?

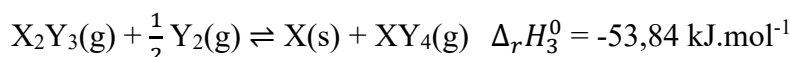
Câu 3. (2,5 điểm) Nhiệt hóa học. Cân bằng hóa học trong pha khí

- 3.1. Trong tương lai, loài người nhiều khả năng sẽ tiêu thụ hết tất cả các nguồn tài nguyên cần thiết cho sự sống trên Trái Đất và sẽ cần phải tái định cư ở một hành tinh tựa Trái Đất. Giả sử rằng, bạn phải bắt đầu sống trên một hành tinh mới, nơi điều kiện áp suất chuẩn là 2 bar, nồng độ chuẩn là $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ và tất cả các loại khí đều là khí lý tưởng. Trên hành tinh này, bạn được yêu cầu xác định điều kiện cân bằng cho phản ứng dưới đây:



$$\Delta_r S^0 = 80 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1} \text{ ở } 298 \text{ K}$$

- a. Tính biến thiên enthalpy chuẩn của phản ứng ở 298 K, sử dụng các dữ kiện dưới đây:



- b. Tính K^0 của phản ứng ở 298 K. Giả sử rằng $\Delta_r H^0$ của phản ứng không phụ thuộc vào nhiệt độ. Tìm K của phản ứng ở 50°C .
- c. Tính độ phân li (%) của XY_4 ở 298 K khi áp suất tổng là 0,2 bar
- d. Để tăng lượng sản phẩm, có thể tăng
- Áp suất
 - Nhiệt độ của bình phản ứng

3.2. Hơn nữa, trong tương lai, Trái Đất sẽ có khí hậu rất bất ổn. Nhiệt độ bề mặt có thể tăng hoặc giảm đột ngột. Giả sử rằng bạn du hành xuyên thời gian đến thời kì mà khí hậu Trái Đất cực kì bất ổn. Nhiệm vụ của bạn trong thời đại này là quan sát nhiệt động học của các quá trình chuyển phase của nước, chất quý giá nhất mà mọi sự sống đều bắt nguồn từ đó. Giả sử rằng nhiệt độ đột ngột giảm xuống -20°C .

Một mol nước trở thành nước siêu lạnh ở -20°C và áp suất 1 bar, sau đó chuyển thành băng ở cùng nhiệt độ (chú ý rằng nhiệt độ môi trường xung quanh được giữ không đổi ở -20°C)

Bằng cách sử dụng các dữ kiện sau của nước cho chuyển hoá nước lỏng siêu lạnh thành băng ở -20°C

Nhiệt nóng chảy $\Delta_m H^0$ của băng ở 0°C và 1 bar là 6020 J.mol^{-1}

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}(s)) = 37,7 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}(l)) = 75,3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Tính biến thiên entropy tổng của hệ, biến thiên entropy tổng của môi trường xung quanh, biến thiên entropy tổng của vũ trụ.

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

Peroxodisulfate ion là một trong những tác nhân oxi hoá mạnh nhất và có thể oxi hoá toàn bộ halide thành halogen (trừ fluoride). Tên gọi của nó cho thấy có một liên kết O-O trong phân tử.

- a. Xác định số oxi hoá của tất cả các nguyên tử trong cấu tạo.
- b. Xét sự tạo thành iodine theo phương trình phản ứng:
- $$(R_1) \quad a \text{ S}_2\text{O}_8^{2-} + b \text{ I}^- \rightarrow c \text{ SO}_4^{2-} + d \text{ I}_2$$
- Xác định các giá trị hệ số tối giản (a, b, c, d)
- c. Phản ứng diễn ra tương đối chậm. Trong các thí nghiệm, tốc độ tạo thành iodine ban đầu v_0 (theo phản ứng R_1) với các nồng độ đầu c_0 khác nhau của chất phản ứng ở 25°C được xác định như sau:

$c_0 (\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \text{ (mol/L)}$	$c_0 (\text{I}^-) \text{ (mol/L)}$	$v_0 \text{ (mol/L.s)}$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,10 \cdot 10^{-8}$
$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,54 \cdot 10^{-8}$
$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2,97 \cdot 10^{-8}$

Viết phương trình động học của phản ứng R_1 và xác định bậc toàn phần của phản ứng, xác định hằng số tốc độ phản ứng.

d. Năng lượng hoạt hoá của phản ứng trên là 42 kJ.mol^{-1}

Tính nhiệt độ (theo $^{\circ}\text{C}$) để tăng tốc độ phản ứng lên 10 lần, với các điều kiện khác được giữ nguyên.

e. Thí nghiệm có thể được thay đổi bằng cách thêm một lượng rất dư sodium thiosulfate vào hỗn hợp phản ứng. Thiosulfate ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) khử rất nhanh iodine, tạo thành iodide.

Viết phương trình phản ứng khử iodine bởi thiosulfate

Viết phương trình động học của phản ứng R_1

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

5.1. Tính khối lượng NaOH phải cho vào 500 ml dung dịch HCOONa 0,01M để pH của dung dịch thu được là 11,50 (bỏ qua sự thay đổi thể tích trong quá trình hòa tan). Cho biết $\text{pK}_a (\text{HCOOH}) = 3,75$; $K_w = 10^{-14}$.

5.2. Một dung dịch X chứa HClO_4 0,005M; $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 0,03M; MgCl_2 0,01M. Cho 100ml dung dịch NH_3 0,1M vào 100ml dung dịch X thì thu được kết tủa A và dung dịch B. Xác định kết tủa A và pH của dung dịch B.

Biết: $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+) = 9,24$; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($\text{pK}_s = 11$) ; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ($\text{pK}_s = 37$)

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

Pin nhiên liệu được nghiên cứu rộng rãi nhằm thay thế nguồn nhiên liệu hóa thạch ngày càng cạn kiệt. Trong pin nhiên liệu, dòng điện được tạo ra do phản ứng oxi hóa nhiên liệu (hydro, cacbon monoxit, metanol, etanol, ...) bằng oxi không khí. Pin sử dụng nhiên liệu lỏng như metanol, etanol được đặc biệt quan tâm do có nguồn nhiên liệu sinh học dồi dào và pin hoạt động ở nhiệt độ thường. Cấu tạo của một pin etanol-oxi như sau:

(-) Hợp kim Pt/Ru| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$, KOH (dd)| màng khuếch tán ion| KOH(dd), $\text{O}_2(\text{k})$ | Hợp kim Pt/Ru (+)

Trong đó $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ bị oxi hóa thành CO_2 và H_2O .

a. Viết bán phản ứng xảy ra ở mỗi điện cực và phản ứng xảy ra khi pin hoạt động. Tính sức điện động chuẩn của pin ở 298 K.

Cho hằng số Faraday $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$

b. Một bóng đèn LED có công suất 1,5 W được thắp sáng bằng pin nhiên liệu etanol-oxi. Tính thời gian (theo giờ) bóng đèn được thắp sáng liên tục khi sử dụng 20,0 gam etanol làm nhiên liệu. Biết hiệu suất quá trình oxi hóa etanol ở anot là 40,0%.

Cho biết:

	$\Delta_f H_{298}^{\circ} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$S_{298}^{\circ} \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$
$\text{O}_2(\text{k})$	0	205,14
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285,83	69,91
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	-277,69	160,70
$\text{CO}_2(\text{k})$	-393,51	213,74

Câu 7. (2,5 điểm) Halogen. Oxygen - Sulfur**7.1. (1,5 điểm) Halogen**

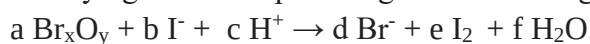
a. Khi cho hợp chất A tác dụng với MnO_2 trong môi trường axit thu được khí B. Khi oxi hoá chất B bởi chất C thì thu được hai hợp chất là D và E. Dem thủy phân chất D thì hợp chất F và chất G.

Biết rằng: Các chất A, B, D, E, G đều chứa nguyên tố X. Hợp chất A từ lâu đã được sử dụng làm gia vị thức ăn cũng như là một chất bảo quản thực phẩm. Nguyên tố hình thành nên đơn chất C nằm trong cùng một nhóm với nguyên tố X. D và E là hợp chất là hợp chất đều tạo nên từ hai nguyên tố, trong đó số oxi hoá của một nguyên tố trong D gấp ba lần số oxi hoá của nguyên tố đó trong E.

Xác định các chất A, B, C, D.

b. Một sản phẩm màu vàng cam đã được điều chế bằng phương pháp ozon hóa dung dịch brom trong trichlorofluoromethan ở -78°C . Sản phẩm là một oxit của brom A. Làm nóng oxit A từ -78°C đến -5°C đã tạo ra sự hình thành của hai sản phẩm khác, một oxit brom B màu vàng sáng và oxit brom màu nâu đậm C. Gọi công thức chung của oxit brom là Br_xO_y .

Để xác định 3 oxit này người ta cho phản ứng với ion I^- trong môi trường axit.



I_2 hình thành được xác định bằng phương pháp chuẩn độ với dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($C_M = 0,065\text{M}$). Ion Br^- được xác định bằng phương pháp chuẩn với dung dịch AgNO_3 ($C_M = 0,020\text{M}$). Kết quả cho bởi bảng sau:

	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ mL	$V(\text{AgNO}_3)$ mL
Oxit A	10,3	6,7
Oxit B	17,7	14,4
Oxit C	8,74	14,2

b1. Xác định các hệ số từ a đến f theo x và y.

b2. Viết các phương trình hóa học chuẩn độ.

b3. Xác định công thức phân tử của A, B, C.

7.2. (1,0 điểm) Oxygen - Sulfur

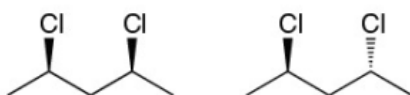
Sục SO_2 vào dung dịch FeCl_3 , rồi làm lạnh. Sau phản ứng, dung dịch lọc được cho vào $\text{Ba}(\text{OH})_2$ thu được kết tủa trắng xanh và dung dịch A. Cô cạn dung dịch A thu được tinh thể rắn C. Nung 1,667 gam C tới khối lượng không đổi thu được 1,167 gam D không tan trong HNO_3 . Sản phẩm khí của quá trình nung hấp thụ hoàn toàn 25mL KMnO_4 0,1M (axit hóa). Lượng KMnO_4 dư phản ứng vừa hết với 12,5mL dung dịch oxalic acid 0,1M.

Xác định A, C, D.

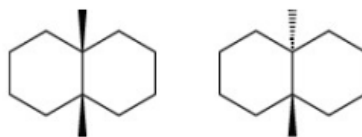
Câu 8. (2,5 điểm) Đại cương hữu cơ (Quan hệ giữa cấu trúc và tính chất)

8.1. (0,5 điểm) Hãy cho biết mối quan hệ lập thể giữa 2 hợp chất trong mỗi cặp sau đây, giải thích ngắn gọn?

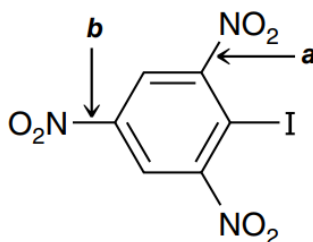
a)



b)



8.2. (0,5 điểm) So sánh các liên kết được chỉ định (a và b) trong hợp chất sau. Liên kết a có độ dài liên kết là 145 pm, trong khi liên kết b có độ dài liên kết là 135 pm. Đề xuất lý do cho sự khác biệt về độ dài liên kết này?

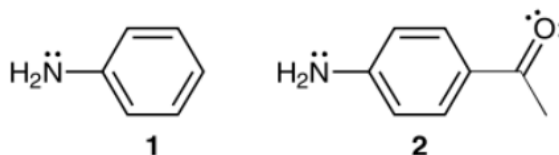


8.3. (1,5 điểm)

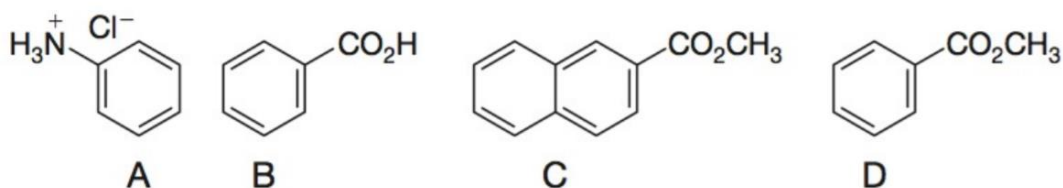
a) Khoanh tròn hợp chất có nguyên tử H có tính acid mạnh hơn và giải thích ngắn gọn?



b) Giải thích tại sao hợp chất **2** có tính base yếu hơn nhiều so với hợp chất **1** (tính base yếu hơn khoảng 1000 lần)?



c) Sắp xếp các phân tử sau theo trình tự tăng dần độ tan trong nước.



----- HẾT -----

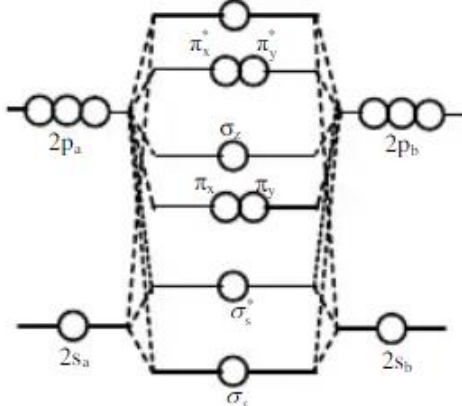
(Thí sinh không được sử dụng tài liệu. Cán bộ coi thi không giải thích gì thêm)

HƯỚNG DẪN CHẤM

Câu 1: (2,5 điểm) Cấu tạo nguyên tử, phân tử, định luật tuần

- 1.3. Một hòn bi sắt có khối lượng tính $m = 10$ gam lăn trên nền nhà bằng phẳng với chiều rộng 10 cm và vận tốc khoảng 5 m/s. Coi hệ số ma sát bằng 0. Xác định số lượng tử ứng với mức năng lượng tịnh tiến của dao động điều hòa này.
- 1.4. Bằng thiết bị và ở điều kiện thích hợp, một bức xạ có độ dài sóng 58,43 nm được chiếu vào một dòng khí nitrogen. Người ta xác định được tốc độ của dòng electron đầu tiên là $1,4072 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1}$, tốc độ của dòng electron tiếp theo là $1,266 \cdot 10^6 \text{ ms}^{-1}$.
- c. Tính năng lượng ion hóa thứ nhất (I_1) và thứ hai (I_2) theo $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- d. Cho biết electron thứ nhất e_1 , electron thứ hai e_2 được bứt ra từ orbital phân tử nào của nitrogen? Vì sao? Vẽ giản đồ năng lượng của các orbital phân tử và dùng cấu hình electron của N_2 để giải thích.

ĐÁP ÁN

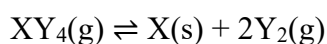
Câu 1	Nội dung cần đạt	Điểm
1.1.	Chuyển động của hòn bi lăn trên sàn nhà coi như chuyển động electron trong giếng thế một chiều $W_d = \frac{1}{2}mv^2 = 0,125 \text{ J} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$ Từ đó suy ra $n = \sqrt{\frac{0,125 \cdot 8mL^2}{h^2}} = 1,5092 \cdot 10^{31}$	0,5 0,5
1.2.	a. $h\nu = \frac{1}{2}mv^2 + I_i \rightarrow I_i = h\nu - \frac{1}{2}mv^2$ (1) Thay số vào biểu thức (1) tính được $I_1 = 1507,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $I_2 = 1610,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	0,25 0,25
	b. Giản đồ năng lượng orbital phân tử N_2  Từ giản đồ năng lượng hoặc cấu hình electron hóa trị của phân tử nito $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} (\pi_x \pi_y)^4 \sigma_z^2$ thì e_1 và e_2 đều được bứt ra từ MO- σ_z .	0,5 0,5

2.1. Pyrit (FeS_2) tạo mạng tinh thể kiểu NaCl với các ion Fe^{2+} chiếm các vị trí Na^+ còn S_2^{2-} chiếm các vị trí của các ion Cl^- . Các liên kết S-S định hướng luân phiên theo đường chéo chính.

$m_{\min} = \frac{\frac{t_1 \cdot M \cdot A_{\min}}{2}}{\ln 2 \cdot N_A} = \frac{(138,4 \cdot 24 \cdot 3600) \cdot 210 \cdot (10^{-4} \cdot 3,7 \cdot 10^{10} \cdot 10^{-6})}{\ln 2 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} = 2,23 \cdot 10^{-14}$ (gam) b. Mối quan hệ giữa thời gian và độ phóng xạ: $\ln \frac{A_0}{A} = \ln 2 \cdot \frac{t}{t_{1/2}} \rightarrow t = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln \frac{A_0}{A}$ Thời gian ngắn nhất để mẫu thải được coi là an toàn phóng xạ là: $t_{\min} = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln \frac{A_0}{A_{\max}}$ - Tính A_0: $A_0 = k \cdot N_0 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \cdot \frac{m_0}{M} \cdot N_A = \frac{\ln 2}{138,4 \cdot 24 \cdot 3600} \cdot \frac{0,1 \cdot 10^{-3}}{210 + 71} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 1,242 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$ $= 0,336 \text{ Ci}$ $t_{\min} = \frac{138,4}{\ln 2} \cdot \ln \frac{0,336}{0,25 \cdot 10^{-6}} = 2817,6 \text{ ngày}$	0,5
--	-----

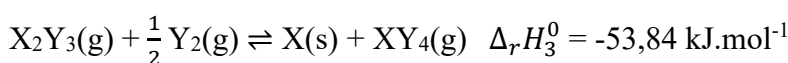
Câu 3. (2,5 điểm) Nhiệt hóa học. Cân bằng hóa học trong pha khí

3.3. Trong tương lai, loài người nhiều khả năng sẽ tiêu thụ hết tất cả các nguồn tài nguyên cần thiết cho sự sống trên Trái Đất và sẽ cần phải tái định cư ở một hành tinh tựa Trái Đất. Giả sử rằng, bạn phải bắt đầu sống trên một hành tinh mới, nơi điều kiện áp suất chuẩn là 2 bar, nồng độ chuẩn là $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ và tất cả các loại khí đều là khí lí tưởng. Trên hành tinh này, bạn được yêu cầu xác định điều kiện cân bằng cho phản ứng dưới đây:



$$\Delta_r S^0 = 80 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ ở } 298 \text{ K}$$

e. Tính biến thiên enthalpy chuẩn của phản ứng ở 298 K, sử dụng các dữ kiện dưới đây:



f. Tính K^0 của phản ứng ở 298 K. Giả sử rằng $\Delta_r H^0$ của phản ứng không phụ thuộc vào nhiệt độ. Tìm K của phản ứng ở 50°C .

g. Tính độ phân li (%) của XY_4 ở 298 K khi áp suất tổng là 0,2 bar

h. Để tăng lượng sản phẩm, có thể tăng

- Áp suất
- Nhiệt độ của bình phản ứng

3.4. Hơn nữa, trong tương lai, Trái Đất sẽ có khí hậu rất bất ổn. Nhiệt độ bề mặt có thể tăng hoặc giảm đột ngột. Giả sử rằng bạn du hành xuyên thời gian đến thời kì mà khí hậu Trái Đất cực kì bất ổn. Nhiệm vụ của bạn trong thời đại này là quan sát nhiệt động học của các quá trình chuyển phase của nước, chất quý giá nhất mà mọi sự sống đều bắt nguồn từ đó. Giả sử rằng nhiệt độ đột ngột giảm xuống -20°C .

Một mol nước trở thành nước lỏng siêu lạnh ở -20°C và áp suất 1 bar, sau đó chuyển thành băng ở cùng nhiệt độ (chú ý rằng nhiệt độ môi trường xung quanh được giữ không đổi ở -20°C)

Bằng cách sử dụng các dữ kiện sau của nước cho chuyển hoá nước lỏng siêu lạnh thành băng ở -20°C

Nhiệt nóng chảy $\Delta_m H^0$ của băng ở 0°C và 1 bar là 6020 J.mol^{-1}

$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O(s)}) = 37,7 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O(l)}) = 75,3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Tính biến thiên entropy tổng của hệ, biến thiên entropy tổng của môi trường xung quanh, biến thiên entropy tổng của vũ trụ.

ĐÁP ÁN

Câu 3	Nội dung chính cần đạt	Điểm																								
3.1	a. $2\Delta_r H^0 = \Delta_r H_1^0 + \Delta_r H_2^0 - \Delta_r H_3^0 - 2\Delta_r H_4^0 = 149,70 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta_r H^0 = 74,85 \text{ kJ.mol}^{-1}$	0,5																								
	b. $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T. \Delta_r S^0 = 74850 - 298 . 80 = 51010 \text{ J.mol}^{-1}$ $\Delta_r G^0 = -RT\ln K \rightarrow K = 1,144.10^{-9}$ $\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H}{R} (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})$ $K \text{ ở } 50^0\text{C} (K_2) = 1,186.10^{-8}$	0,25																								
	c. $\text{XY}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{X}(\text{s}) + 2\text{Y}_2(\text{g})$ <table border="1"><thead><tr><th></th><th>$\text{XY}_4(\text{g})$</th><th>$\text{X}(\text{s})$</th><th>$\text{Y}_2(\text{g})$</th></tr></thead><tbody><tr><td>Số mol ban đầu</td><td>n</td><td>-</td><td>-</td></tr><tr><td>Số mol thay đổi</td><td>$-\alpha n$</td><td></td><td>$2\alpha n$</td></tr><tr><td>Số mol cuối</td><td>$n - \alpha n = n(1 - \alpha)$</td><td></td><td>$2\alpha n$</td></tr><tr><td>Phần mol</td><td>$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$</td><td></td><td>$\frac{2\alpha}{1 + \alpha}$</td></tr><tr><td>Áp suất riêng phần</td><td>$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} P_{tổng}$</td><td></td><td>$\frac{2\alpha}{1 + \alpha} P_{tổng}$</td></tr></tbody></table> $K = \frac{\left(\frac{P_{Y_2}}{P_0}\right)^2}{\left(\frac{P_{XY_4}}{P_0}\right)} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \frac{P}{P_0}$ $1 - \alpha^2 = 1 \ (\alpha \ll 1)$ $1,144.10^{-9} = 4\alpha^2.0,1 \ \alpha = 5.35. 10^{-5}$ $\text{Độ phân li } (\alpha) = 5.35. 10^{-3} \%$		$\text{XY}_4(\text{g})$	$\text{X}(\text{s})$	$\text{Y}_2(\text{g})$	Số mol ban đầu	n	-	-	Số mol thay đổi	$-\alpha n$		$2\alpha n$	Số mol cuối	$n - \alpha n = n(1 - \alpha)$		$2\alpha n$	Phần mol	$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$		$\frac{2\alpha}{1 + \alpha}$	Áp suất riêng phần	$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} P_{tổng}$		$\frac{2\alpha}{1 + \alpha} P_{tổng}$	0,5
		$\text{XY}_4(\text{g})$	$\text{X}(\text{s})$	$\text{Y}_2(\text{g})$																						
Số mol ban đầu	n	-	-																							
Số mol thay đổi	$-\alpha n$		$2\alpha n$																							
Số mol cuối	$n - \alpha n = n(1 - \alpha)$		$2\alpha n$																							
Phần mol	$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$		$\frac{2\alpha}{1 + \alpha}$																							
Áp suất riêng phần	$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} P_{tổng}$		$\frac{2\alpha}{1 + \alpha} P_{tổng}$																							
d. Khi nhiệt độ giảm, độ phân li tăng. Khi áp suất giảm, độ phân li giảm.	0,25																									
3.2	Nước siêu lạnh ở $-20^0\text{C} \xrightarrow{\Delta S_1}$ nước ở $0^0\text{C} \xrightarrow{\Delta S_2}$ băng ở $0^0\text{C} \xrightarrow{\Delta S_3}$ băng ở -20^0C $\Delta S_{hệ} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$ $= 75,3.\ln \frac{273,15}{253,15} + \frac{-q \text{ đóng băng}}{273,15} + 37,7 \ln \frac{253,15}{273,15} = -19,18 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ Biến thiên entropy tổng trong môi trường xung quanh có thể được xác định bởi tổng nhiệt toả ra môi trường xung quanh: $Q = -(20 \times 75,3) + 6020 + (20 \times 37,7) = 5268 \text{ J.mol}^{-1}$	0,5																								

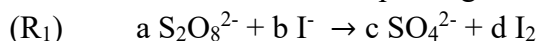
$\Delta S_{môi trường} = \frac{5268}{253,15} = 20,81 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ $\Delta S_{vũ trụ} = \Delta S_{hệ} + \Delta S_{môi trường} = 1,63 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	0,5
--	-----

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

Peroxodisulfate ion là một trong những tác nhân oxi hoá mạnh nhất và có thể oxi hoá toàn bộ halide thành halogen (trừ fluoride). Tên gọi của nó cho thấy có một liên kết O-O trong phân tử.

f. Xác định số oxi hoá của tất cả các nguyên tử trong cấu tạo.

g. Xét sự tạo thành iodine theo phương trình phản ứng:



Xác định các giá trị hệ số tối giản (a, b, c, d)

h. Phản ứng diễn ra tương đối chậm. Trong các thí nghiệm, tốc độ tạo thành iodine ban đầu v_0 (theo phản ứng R_1) với các nồng độ đầu c_0 khác nhau của chất phản ứng ở 25°C được xác định như sau:

$c_0 (\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \text{ (mol/L)}$	$c_0 (\text{I}^-) \text{ (mol/L)}$	$v_0 \text{ (mol/L.s)}$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,10 \cdot 10^{-8}$
$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,54 \cdot 10^{-8}$
$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$2,97 \cdot 10^{-8}$

Viết phương trình động học của phản ứng R_1 và xác định bậc toàn phần của phản ứng, xác định hằng số tốc độ phản ứng.

i. Năng lượng hoạt hoá của phản ứng trên là 42 kJ.mol^{-1}

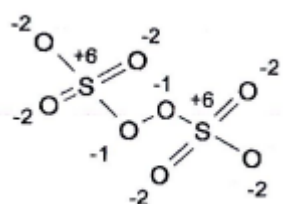
Tính nhiệt độ (theo $^\circ\text{C}$) để tăng tốc độ phản ứng lên 10 lần, với các điều kiện khác được giữ nguyên.

j. Thí nghiệm có thể được thay đổi bằng cách thêm một lượng rất dư sodium thiosulfate vào hỗn hợp phản ứng. Thiosulfate ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) khử rất nhanh iodine, tạo thành iodide.

Viết phương trình phản ứng khử iodine bởi thiosulfate

Viết phương trình động học của phản ứng R_1

ĐÁP ÁN

Câu 4	Nội dung chính cần đạt	Điểm
a.		0,5
b.	$a = 1, b = 2, c = 2, d = 1$ $1 \text{ S}_2\text{O}_8^{2-} + 2 \text{ I}^- \rightarrow 2 \text{ SO}_4^{2-} + 1 \text{ I}_2$	0,5
c.	$v = k \cdot ((\text{S}_2\text{O}_8^{2-})^x \cdot (\text{I}^-)^y)$ thí nghiệm (1) và (2): $v_{01} = k \cdot c_{01}((\text{S}_2\text{O}_8^{2-})^x \cdot c_{01}(\text{I}^-)^y = k \cdot (1,0 \cdot 10^{-4})^x \cdot (1,0 \cdot 10^{-2})^y = 1,10 \cdot 10^{-8}$ $v_{02} = k \cdot c_{02}((\text{S}_2\text{O}_8^{2-})^x \cdot c_{02}(\text{I}^-)^y = k \cdot (1,4 \cdot 10^{-4})^x \cdot (1,0 \cdot 10^{-2})^y = 1,54 \cdot 10^{-8}$ $\frac{v_{01}}{v_{02}} \rightarrow x = 1$ thí nghiệm (1) và (3):	

	$2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4^+ \quad (2)$ $K_2 = K_{S(\text{Mg}(\text{OH})_2)}^{-1} \cdot \left(\frac{K_w}{K_{a(\text{NH}_4^+)}} \right)^2 = 10^{11} \cdot \left(\frac{10^{-14}}{10^{-9,24}} \right)^2 = 10^{1,48}$ $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ \quad (3) \quad K_3 = 10^{9,24}$ Vì K_1 và K_3 rất lớn nên coi phản ứng (1) và (3) xảy ra hoàn toàn. $3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NH}_4^+$ 0,05M 0,015M 0,005M - 0,045M $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$ 0,05M 0,0025M 0,045M 0,0025M - 0,0475M TPGH gồm có: NH_3 (0,0025M); NH_4^+ (0,0475M); Mg^{2+} (0,005M); H_2O pH của dung dịch B là pH của dd đệm được xác định bởi công thức gần đúng: $\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_b}{C_a} = 9,24 + \lg \frac{0,0025}{0,0475} = 7,96$ $[\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 0,005 \cdot \left(\frac{10^{-14}}{10^{-7,96}} \right)^2 = 4,16 \cdot 10^{-15} < K_{S(\text{Mg}(\text{OH})_2)} \text{ nên không}$ có kết tủa $\text{Mg}(\text{OH})_2$ xuất hiện. Vậy kết tủa A chỉ là kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$.	0,75 0,5 0,5
--	--	--

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

Pin nhiên liệu được nghiên cứu rộng rãi nhằm thay thế nguồn nhiên liệu hóa thạch ngày càng cạn kiệt. Trong pin nhiên liệu, dòng điện được tạo ra do phản ứng oxi hóa nhiên liệu (hydro, cacbon monoxit, metanol, etanol, ...) bằng oxi không khí. Pin sử dụng nhiên liệu lỏng như metanol, etanol được đặc biệt quan tâm do có nguồn nhiên liệu sinh học dồi dào và pin hoạt động ở nhiệt độ thường. Cấu tạo của một pin etanol-oxi như sau:

(-) Hợp kim Pt/Ru| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$, KOH (dd)| màng khuếch tán ion| KOH(dd), $\text{O}_2(\text{k})$ | Hợp kim Pt/Ru (+)

Trong đó $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ bị oxi hóa thành CO_2 và H_2O .

a. Viết bán phản ứng xảy ra ở mỗi điện cực và phản ứng xảy ra khi pin hoạt động. Tính sức điện động chuẩn của pin ở 298 K.

Cho hằng số Faraday $F = 96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

b. Một bóng đèn LED có công suất 1,5 W được thắp sáng bằng pin nhiên liệu etanol-oxi. Tính thời gian (theo giờ) bóng đèn được thắp sáng liên tục khi sử dụng 20,0 gam etanol làm nhiên liệu. Biết hiệu suất quá trình oxi hóa etanol ở anot là 40,0%.

Cho biết:

	$\Delta_f H_{298}^\circ \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_{298}^\circ \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{O}_2(\text{k})$	0	205,14
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285,83	69,91
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	-277,69	160,70
$\text{CO}_2(\text{k})$	-393,51	213,74

ĐÁP ÁN

[illegible]

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

7.1. (1,5 điểm) Halogen

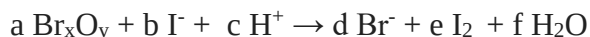
a. Khi cho hợp chất A tác dụng với MnO_2 trong môi trường axit thu được khí B. Khi oxi hoá chất B bởi chất C thì thu được hai hợp chất là D và E. Đem thuỷ phân chất D thì hợp chất F và chất G.

Biết rằng: Các chất A, B, D, E, G đều chứa nguyên tố X. Hợp chất A từ lâu đã được sử dụng làm gia vị thức ăn cũng như là một chất bảo quản thực phẩm. Nguyên tố hình thành nên đơn chất C nằm trong cùng một nhóm với nguyên tố X. D và E là hợp chất là hợp chất đều tạo nên từ hai nguyên tố, trong đó số oxi hoá của một nguyên tố trong D gấp ba lần số oxi hoá của nguyên tố đó trong E.

Xác định các chất A, B, C, D.

b. Một sản phẩm màu vàng cam đã được điều chế bằng phương pháp ozon hóa dung dịch brom trong trichlorofluoromethan ở -78°C . Sản phẩm là một oxit của brom A. Làm nóng oxit A từ -78°C đến -5°C đã tạo ra sự hình thành của hai sản phẩm khác, một oxit brom B màu vàng sáng và oxit brom màu nâu đậm C. Gọi công thức chung của oxit brom là Br_xO_y .

Để xác định 3 oxit này người ta cho phản ứng với ion I^- trong môi trường axit.



I₂ hình thành được xác định bằng phương pháp chuẩn độ với dung dịch Na₂S₂O₃ (C_M = 0,065M). Ion Br⁻ được xác định bằng phương pháp chuẩn với dung dịch AgNO₃ (C_M = 0,020M). Kết quả cho bởi bảng sau:

	V(Na ₂ S ₂ O ₃) mL	V(AgNO ₃) mL
Oxit A	10,3	6,7
Oxit B	17,7	14,4
Oxit C	8,74	14,2

b1. Xác định các hệ số từ a đến f theo x và y.

b2. Viết các phương trình hóa học chuẩn độ.

b3. Xác định công thức phân tử của A, B, C.

7.2. (1,0 điểm) Oxygen - Sulfur

Sục SO₂ vào dung dịch FeCl₃, rồi làm lạnh. Sau phản ứng, dung dịch lọc được cho vào Ba(OH)₂ thu được kết tủa trắng xanh và dung dịch A. Cô cạn dung dịch A thu được tinh thể rắn C. Nung 1,667 gam C tới khối lượng không đổi thu được 1,167 gam D không tan trong HNO₃. Sản phẩm khí của quá trình nung hấp thụ hoàn toàn 25mL KMnO₄ 0,1M (axit hóa). Lượng KMnO₄ dư phản ứng vừa hết với 12,5mL dung dịch oxalic acid 0,1M.

Xác định A, C, D.

ĐÁP ÁN

Câu 7	Nội dung chính cần đạt				Điểm
7.1 (1,5 điểm)	a.				0,125 x4 = 0,5
	A	B	C	D	
	NaCl	Cl ₂	F ₂	ClF ₃	
	b.				0,25 <

$n_{\text{BaSO}_4} = \frac{1,167}{233} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ Khí thoát ra sau nung là SO_2, có thể có H_2O. $5\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{KMnO}_4 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ $3\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{KMnO}_4 \longrightarrow 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 10\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ $n_{\text{SO}_2} = 5/2 n_{\text{KMnO}_4} - n_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ $n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1,667 - 5,0 \cdot 10^{-3} \times 64 - 1,167}{18} = 0,01 \text{ mol}$ suy ra C là $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Dung dịch A chứa BaS_2O_6. Phản ứng $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 4\text{H}^+$ $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{heat}} \text{BaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$	0,5 0,25
--	-------------

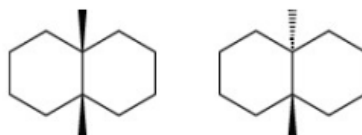
Câu 8. (2,5 điểm) Đại cương hữu cơ (Quan hệ giữa cấu trúc và tính chất)

8.1. (0,5 điểm) Hãy cho biết mối quan hệ lập thể giữa 2 hợp chất trong mỗi cặp sau đây, giải thích ngắn gọn?

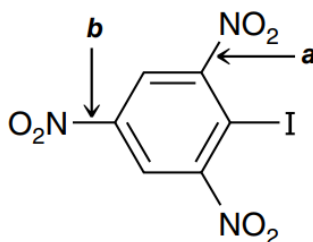
a)



b)



8.2. (0,5 điểm) So sánh các liên kết được chỉ định (a và b) trong hợp chất sau. Liên kết a có độ dài liên kết là 145 pm, trong khi liên kết b có độ dài liên kết là 135 pm. Đề xuất lý do cho sự khác biệt về độ dài liên kết này?

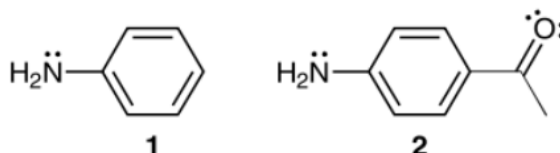


8.3. (1,5 điểm)

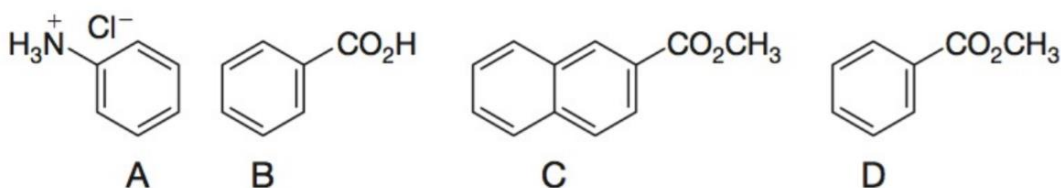
a) Khoanh tròn hợp chất có nguyên tử H có tính acid mạnh hơn và giải thích ngắn gọn?



b) Giải thích tại sao hợp chất **2** có tính base yếu hơn nhiều so với hợp chất **1** (tính base yếu hơn khoảng 1000 lần)?

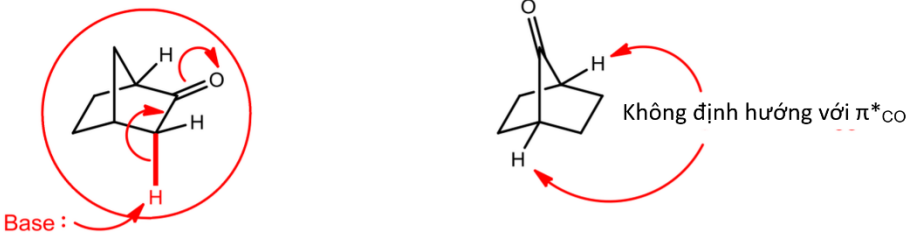
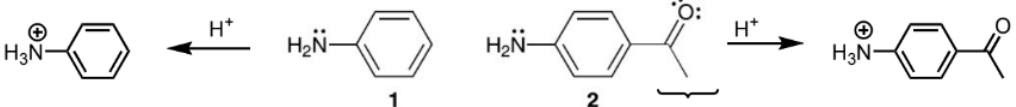
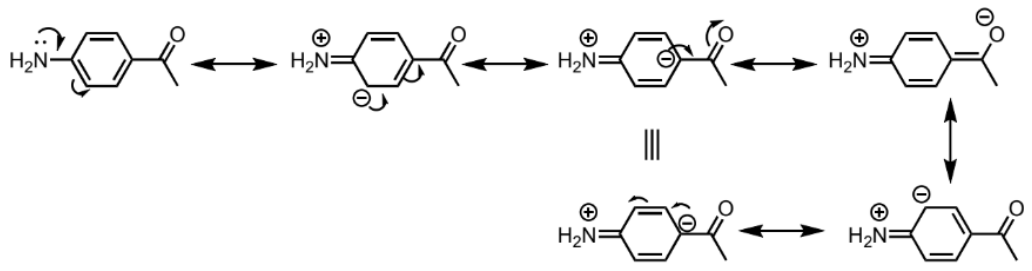


c) Sắp xếp các phân tử sau theo trình tự tăng dần độ tan trong nước.



ĐÁP ÁN

Câu 8	Nội dung chính cần đạt	Điểm
8.1	a) Chất bên trái có chứa 2 trung tâm bất đối có cấu hình khác nhau, trong khi chất bên phải lại chứa 2 trung tâm bất đối có cấu hình giống nhau. Như vậy, những 2 hợp chất trên là đồng phân lập thể, nhưng chúng không phải là vật ảnh của nhau, mà là 2 phi đối phân (2 đồng phân dia). b) Đây là hai đồng phân hình học. Hai hợp chất này không chứa carbon bất đối (không quang hoạt).	0,25 0,25
8.2	Mỗi nhóm trong số ba nhóm nitro được liên hợp với vòng thơm, dẫn đến kết quả là mỗi liên kết C-N có 1 ít đặc tính của liên kết đôi. Cấu trúc cộng hưởng sau minh họa cho một nhóm nitro:	0,25

	Hợp chất trên có ba nhóm nitro, hai trong số chúng ở vị trí <i>ortho</i> so với nhóm iodo lớn. Kích thước đám mây điện tử liên kết với nhóm iodo tạo ra sức căng không gian buộc 2 nhóm nitro này nằm ngoài mặt phẳng với vòng (nhằm giảm bớt sức căng). Điều này làm giảm sự xen phủ orbital p và dẫn đến hiệu ứng cộng hưởng bị giảm đi. Như vậy liên kết C-N (liên kết a) của hai nhóm nitro sẽ mang ít đặc tính của liên kết đôi hơn, độ dài liên kết a dài hơn. Ngược lại, nhóm nitro ở vị trí <i>para</i> so với nhóm iodo đồng phẳng với vòng thơm, và liên kết C-N (liên kết b) của nó có đặc tính của liên kết đôi đáng kể (xem cấu trúc cộng hưởng ở trên). Sự bổ sung đặc tính liên kết đôi C=N dẫn đến liên kết b ngắn hơn.	0,25
8.3	a)  Giải thích: - Ketone bên trái có một liên kết C-H vuông góc với nhóm carbonyl (được định hướng với π^*_{CO}). Proton này có thể bị tách ra, tạo thành một enolate. - Ketone bên phải không có bất kì liên kết C-H nào định hướng được với π^*_{CO} và do đó không thể enol hóa và không dễ để tách proton. b)  - Nhóm $COCH_3$ làm điện tích dương (trên ion của chất 2) kém bền hơn $\rightarrow$ tính base của chất 2 yếu hơn chất 1. - Hợp chất 1 không có nhóm $COCH_3$ nên có 3 cấu trúc cộng hưởng. Hợp chất số 2 có nhóm $COCH_3$ nên có 4 cấu trúc cộng hưởng $\rightarrow$ Cặp electron trên Nitrogen được bắt định xứ nhiều hơn.  $\rightarrow$ Mật độ electron trên Nitrogen của chất 2 ít hơn chất 1 nên tính base của chất 2 yếu hơn chất 1.	0,25 0,25
8.3.	c) Thứ tự tính tan tăng dần: C < D < B < A. Giải thích: Phân tử mang điện A sẽ tan tốt nhất do các tương tác tĩnh điện với nước. B sẽ là chất tan tốt thứ hai, với nhóm carboxylic vừa là hợp phần nhận, vừa là hợp phần nhường liên kết hydrogen. Còn C và D chỉ có các hợp phần nhận liên kết hydrogen và tan kém nhất. C tan kém hơn D, do nó có vùng kỵ nước lớn hơn.	0,25 0,25

----- HẾT -----