|  |  |
| --- | --- |
| HỘI CÁC TRƯỜNG THPT CHUYÊNKHU VỰC DUYÊN HẢI VÀ ĐỒNG BẰNG BẮC BỘ**TRƯỜNG THPT CHUYÊN LÀO CAI** | **HƯỚNG DẪN CHẤM****MÔN HÓA HỌC LỚP 10****NĂM 2023***(Đáp án gồm có 15 trang)* |

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

**1.1.** Đối với nguyên tử H và những ion chỉ có 1 electron thì năng lượng của các electron được xác định theo biểu thức, với EH = -2,178.10-18 J và Z là số hiệu nguyên tử, n là số lượng tử chính. Xác định năng lượng ion hóa theo kJ/mol của nguyên tử H và những ion một electron sau:

a) H b) He+ c) Be3+ d) O7+ e) Cu28+

**+)** Giải thích sự biến thiên của các giá trị năng lượng ion hóa khi đi từ nguyên tử H đến ion Cu28+.

**+)** Ở trạng thái cơ bản, trong số các ion ở trên, ion nào bền nhất, ion nào kém bền nhất? Tại sao?

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu/Ý** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **1.1.** | **+)** Năng lượng cần thiết để chuyển một electron từ n = 1 đến n = ∞ (E∞ = 0) được gọi là năng lượng ion hóa (kí hiệu là I). Vì E∞ = 0 nên I chính bằng năng lượng của electron ở trạng thái n = 1.I = ΔE = -(-2,178.10-18)Z2 = 2,178.10-18.Z2 (J/nguyên tử) (vì n = 1)Khi chuyển về đơn vị kJ/mol ta có: 2,178.10-18.6,022.1023.10-3= 1311,6 (kJ/mol). Như vậy, giá trị I của các nguyên tử có 1 electron được tính như sau (ở trạng thái cơ bản với n = 1 cho tất cả các trường hợp): I = 1311,6.Z2 kJ/mol.Ta có: a) H (Z = 1) ⇒IH = 1311,6.12 = 1311,6 kJ/molb) He+ (Z = 2) ⇒IHe+ = 1311,6.22= 5246,4 kJ/molc) Be3+ (Z = 4) ⇒ = 1311,6.42 = 2,0986.104 kJ/mold) O7+ (Z = 8) ⇒ = 1311,6.82 = 8,3942.104 kJ/mole) Cu28+ (Z = 29)⇒  = 1311,6.(29)2 = 11,0306.105 kJ/molTheo chiều He – He+ - Be3+ - O7+ - Cu28+ năng lượng ion hóa tăng, vì Z tăng và không có tác dụng chắn của các e, nên tương tác giữa hạt nhân và electron tăng.**+)** Mỗi ion đều có 1 electron, cùng ở trạng thái cơ bản, ion có số điện tích hạt nhân Z càng lớn thì lực hút của hạt nhân tác dụng vào electron càng mạnh, ion càng bền và ngược lại. Như vậy, ion Cu28+có Z = 29 (lớn nhất) bền nhất và ion He+ có Z = 2 (bé nhất), kém bền nhất trong số 4 ion đã cho. | 0,250,250,250,25 |

**1.2.** Uranium tồn tại trong tự nhiên ở hai dạng đồng vị chính: 235U và 238U. Tuy nhiên, chỉ có 235U có thể xảy ra phản ứng phân hạch. Năng lượng giải phóng của một phản ứng hạt nhân được đo bằng kiloton (1 kiloton = 4,184.1012J). Khi có 0,45 kg 235U (khối lượng nguyên tử tương đối = 235,0439) phân hạch hoàn toàn thì năng lượng giải phóng là 8,0 kiloton.

**1.2.1.** Tính năng lượng giải phóng trong phản ứng phân hạch 0,45 kg 235U theo kJ.mol-1.

**1.2.2.** Khối lượng nguyên tử tương đối của uranium được tìm thấy trong vỏ Trái đất là 238,0289. Khối lượng nguyên tử tương đối của đồng vị 238U là 238,0507. Tính hàm lượng của 235U và 238U trong vỏ Trái đất.

**1.2.3.** Cả đồng vị 235U và 238U đều phóng xạ alpha. Nguyên tử uranium chuyển thành nguyên tử của một nguyên tố khác bởi sự mất 1 hạt alpha. Viết phương trình phân rã phóng xạ của 235U và 238U.

**1.2.4.** Biết chu kì bán hủy của 235U và 238U lần lượt là 7,04.108 năm và 4,45.109năm. Giả sử rằng khi Trái đất được tạo thành, số nguyên tử 235U và 238U bằng nhau. Hãy ước lượng tuổi của Trái đất.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **1.2.1** | Năng lượng giải phóng trong phản ứng phân hạch 235U là  | **0,25** |
| **1.2.2** | Gọi x, y lần lượt là thành phần % về số nguyên tử của 235U và 238U Theo đề bài, ta có: x + y = 100 (1)  (2)Từ (1) và (2), suy ra: x = 0,725%; y = 99,275% | **0,25****0,25** |
| **1.2.3** |   | **0,25****0,25** |
| **1.2.4** |  | Gọi N01, N1, N02, N2 lần lượt là số hạt nhân 235U và 238U tại thời điểm ban đầu và thời điểm đang xét.Theo đề bài, ta có: N01 = N02 (1) (2) (3)Từ (1), (2), (3), ta có:  Suy ra, t = 5,936.109 năm | **0,25** |

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

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

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

**b)** Vẽ giản đồ năng lượng MO và viết cấu hình electron phân tử cho ion . Theo thuyết MO, ion này có tồn tại hay không? Giải thích.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **2.1** | **a)** Không giải thích được vì theo VB, một liên kết cộng hóa trị được hình thành từ sự (i) góp chung mỗi bên 1e độc thân: điều này không đạt được do  không có electron độc thân hoặc (ii) cho nhận cặp e: điều này cũng không đạt được do F ở chu kì 2 nên không còn AO trống.**b)** Giản đồ MO của :2s2s2p2pECấu hình electron phân tử của : Bậc liên kết . Bậc liên kết khác 0 nên theo thuyết MO, ion này tồn tại. | **0,125****0,125****0,125****0,125** |

**2.2.** Cho bảng số liệu sau:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |
| *DC–H*(kJ.mol–1) | 523,4 | 427,0 | 410,4 |
| *χC* | 3,30 | 2,75 | 2,50 |

Trong đó, DC–H là năng lượng phân li liên kết C–H; χC là độ âm điện của C (theo Pauling).

Trong 3 chất C2H2, C2H4 và C2H6 chỉ có C2H2 phản ứng được với dung dịch AgNO3 trong NH3 mặc dù năng lượng phân li liên kết C–H trong C2H2 là lớn nhất. Giải thích.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **2.2.** | Không có sự mâu thuẫn do năng lượng phân li liên kết ứng với quá trình phân cắt đồng li, sẽ càng khó khăn hơn với liên kết giữa 2 nguyên tử ứng với hiệu độ âm điện càng lớn, nhưng lại càng dễ dàng hơn cho sự phân cắt dị li tạo H+. Đó là lí do chỉ ank-1-in có khả năng thế H bởi Ag. | **0,25** |

**2.3.** Thực nghiệm cho biết, NH3 phản ứng với BF3 tạo ra một chất rắn **X** duy nhất, có màu trắng.

**a)** Viết phương trình hóa học của phản ứng. Cho biết phản ứng đó thuộc loại nào. Tại sao?

**b)** Viết công thức Lewis của mỗi phân tử trong phản ứng trên. Cho biết dạng hình học của mỗi phân tử đó theo thuyết VSEPR (thuyết về sự đẩy giữa các cặp electron ở lớp vỏ hóa trị).

**c)** Dự đoán giá trị của góc liên kết trong phân tử chất **X**.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **2.3.** | **a)**Phương trình hóa học của phản ứng giữa NH3 và BF3: NH3 + BF3 → H3N–BF3- Phản ứng này thuộc loại phản ứng axit – bazơ Lewis, BF3 là axit Lewis (có orbital p còn trống). NH3 là bazơ Lewis (có cặp electron tự do, có thể cho sang orbital trống của phân tử khác). | **0,125****0,125** |
|  | **b)** Công thức cấu tạo Lewis và hình dạng của mỗi phân tử trong phản ứng trên: NH3 thuộc loại AX3E nên theo VSEPR, nó có hình tháp/chóp tam giác: BH3 thuộc loại AX3 nên theo VSEPR, nó có hình tam giác đều: H3N–BF3 gồm 2 nửa AX4 gắn/liên kết với nhau: H3N–B và N–BF3 nên theo VSEPR, nó có hình tứ diện đều – kép. | **0,125****0,125****0,125** |
|  | **c)** Độ lớn góc liên kết ở mỗi nửa AF4 có đỉnh tại N và B xấp xỉ 109o28’ | **0,125** |

**2.4.** Điện phân nóng chảy hợp chất X2O3 với cường độ dòng điện 30000 A (H = 90%) trong 10 giờ thì thu được 90,6 kg kim loại X. Ở dạng tinh khiết X có mạng tinh thể dạng lập phương tâm diện với hằng số mạng a0 = 404pm.

**a.** Xác định kim loại X.

**b.** Tính khối lượng riêng của kim loại X.

**c.** Ở 750-800°C thì kim loại X phản ứng với clo để sinh ra một chất rắn không màu, dễ hút ẩm và tồn tại ở dạng dime qua hai cầu là hai nguyên tử clo. Viết công thức cấu tạo của dime.

d. Nguyên tố X kết hợp với coban và oxy tạo thành tinh thể khoáng chất A có màu rất đẹp được dùng làm chất màu trong sản xuất gốm sứ. Trong tinh thể khoáng chất A các ion oxit tạo thành mạng lập phương tâm mặt với 12,5% số hốc tứ diện bị chiếm bởi ion kim loại coban còn 50% số hốc bát diện bị chiếm bởi ion kim loại X. Xác định công thức thực nghiệm của khoáng chất A.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu/Ý** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **2.2** | **a.** Vậy X là kim loại Nhôm.**b.** X có mạng tinh thể lập phương tâm diện => số nguyên tử X trong 1 ô mạng cơ sở là: n = ( nguyên tử)Khối lượng riêng của Al: d = **c.** Công thức cấu tạo của đime:**d.** Trong 1 ô cơ sở của tinh thể A có:+ Số ion oxit: + Số ion Co2+: + Số ion Al3+: Công thức thực nghiệm của khoáng chất A là: CoAl2O4 | **0,25****0,25****0,25****0,25** |

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

**3.1.** Phân bón ammonium chloride (NH4Cl) là loại phân vi sinh chua, rất thích hợp khi bón thúc cùng phân lân ở đất nhiễm phèn. Chất này bị phân hủy ở nhiệt độ cao

NH4Cl (s) ⇌ NH3 (g) + HCl (g) (1)

Khi nung NH4Cl ở 427°C trong chân không trong thời gian đủ đạt cân bằng, áp suất đo được bằng 4650 mmHg. Ở 459°C áp suất cân bằng của hệ là 8360 mmHg. Giả sử hơi tuân theo định luật của khí lí tưởng.

1. **Bằng lập luận và đánh giá hợp lí**, hãy cho biết chiều thuận của phản ứng (1) là tỏa nhiệt hay thu nhiệt?
2. **Tính hằng số cân bằng** KP của phản ứng (1) ở 427°C và 459°C.
3. Giả thiết ∆rH° và ∆rS° của phản ứng (1) không phụ thuộc vào nhiệt độ. **Hãy tính ∆rH° và ∆rS°** của phản ứng (1).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu/Ý** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **3.1** | a) - Khi nhiệt độ tăng thì áp suất tổng cộng tăng. Áp suất tổng cộng tăng chứng tỏ cân bằng chuyển dịch theo chiều tăng số mol khí (chiều thuận)- Khi nhiệt độ tăng thì cân bằng chuyển dịch theo chiều phản ứng thu nhiệt. Vậy chiều thuận là chiều thu nhiệt.  | **0,125****0,125** |
|  | b) Ta cóNH4Cl (s) ⇌ NH3 (g) + HCl (g) p pThay số tính được: Tại 700K thì KP = 9,36; Tại 732K thì KP = 30,25 | **0,125****0,125** |
|  | c) Tại T = 700K ta có:  (1)Tại T = 732K ta có:  (2)Từ (1), (2) suy ra: ∆rH° = 156183,34 J/mol; ∆rS° = 241,71 J/(mol.K) | **0,125****0,125****0,125****0,125** |

3.2. Lấy 2 bình A và B được đậy kín bởi piston.

****

 Bình A chứa hỗn hợp CO2 và H2 với tỉ lệ mol 1:1. Bình B chứa propane. Cả hai bình được nung nóng đến 527 oC ở áp suất không đổi. Các hệ cân bằng ở 527oC được biểu diễn như sau:

 Bình A: CO2 + H2  CO + H2O K1 = 2,50.10-1

 Bình B: C3H8  C3H6 + H2 K2 = 1,30.10-3 mol.L-1

 Ở 527oC, áp suất cân bằng ở hai bình giống nhau, thành phần phần trăm theo thể tích của propane trong bình B ở trạng thái cân bằng là 80 %.

**a.** Tính nồng độ cân bằng của các chất thành phần và áp suất cân bằng tổng trong bình B.

**b.** Tính nồng độ cân bằng của các chất thành phần trong bình A.

 **c.** Nếu sử dụng các piston để giảm thể tích của mỗi bình xuống còn một nửa so với ban đầu ở nhiệt độ không đổi thì áp suất cân bằng tổng trong mỗi bình bằng bao nhiêu?

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu/Ý** | **Nội dung** | **Điểm** |
|  | **a/** C3H8: 80% nên C3H6 = H2 = 10%Gọi C(C3H8) = 0,8x thì C(C3H6) = C(H2) = 0,1xTheo K2 suy ra x = 0,104MVậy: C3H8: 0,0832M; C3H6 = H2 = 0,0104MPB = CB.R.T = 6,8224 atm | **0,25****0,25** |
|  | **b/** Vì PA = PB nên CA = CB = 0,104MGọi C(CO2) = C(H2) = x thì C(CO) = C(H2O) = 0,052 – xDựa vào K1 suy ra x = 0,0347MVậy: CO2 = H2 = 0,0347M; CO = H2O = 0,0173M | **0,25****0,25** |
|  | **c/** Bình A, số mol khí không thay đổi nên cân bằng không dịch chuyển, P hệ sẽ tăng lên gấp đôi khi giảm thể tích xuống còn 1 nửa, PA’ = 13,6448 atmBình B, số mol khí tăng sau pư nên khi giảm thể tích, cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều làm giảm số mol khí. C3H6 (g) + H2 (g)  C3H8 (g)Ban đầu: 2.0,0104 2.0,0104 2.0,0832Cân bằng 0,0208 – y 0,0208 – y 0,1664 + yDựa vào K2 suy ra y = 5,84.10-3Vậy, CB’ = 2Cb – y = 0,2022; PB’ = 13,2643 atm | **0,25****0,25** |

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

**4.1.** Hai đồng phân (A và B) xảy ra quá trình dimer hóa theo phản ứng:

2A $→$ A2 và 2B $→$ B2

Cả hai quá trình đã được xác định là phản ứng bậc 2 theo chất phản ứng và k1 = 0,250L.mol-1s1-1 ở 25oC. Trong một thí nghiệm cụ thể, A và B được đặt trong các bình riêng biệt ở 25oC, trong đó [A]0 = 1,00.10-2M và [B]0 = 2,50.10-2M. Sau khi mỗi phản ứng diễn ra được 3 phút, [A] = 3[B].

a) Tính nồng độ của A2 sau 3 phút.

b) Tính giá trị k2.

c) Tính chu kì bán hủy của thí nghiệm của A.

**4.2.** Cho phản ứng : (CH3)2O(k)  CH4(k) + CO(k) + H2(k)

Khi tiến hành phân hủy đimetyl ete (CH3)2O trong một bình kín ở nhiệt độ 504oC và đo áp suất tổng của hệ, ng­ười ta được các kết quả sau:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| t / giây | 0 | 1550 | 3100 | 4650 |
| P­hệ / mm Hg | 400 | 800 | 1000 | 1100 |

Dựa vào các kết quả này, hãy:

a) Chứng minh rằng phản ứng phân huỷ đimetyl ete là phản ứng bậc một.

b) Tính hằng số tốc độ phản ứng ở 504oC.

c) Tính áp suất tổng của hệ trong bình và phần trăm lượng (CH­­3)2O đã bị phân hủy sau 460 giây.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Hướng dẫn** | **Điểm** |
| 4.1 | $$a) Với phản ứng bậc 2: \frac{1}{\left[ A\right]}-\frac{1}{[ A]\_{0}}=kt$$$$\frac{1}{\left[ A\right]}=\left(0.250 L mol^{-1} s^{-1}\right)t+\frac{1}{[ A]\_{0}},$$$$\begin{matrix}& \\&\frac{1}{\left[ A\right]}=(0.250)(180.s)+\frac{1}{1.00×10^{-2}M}\\&\frac{1}{[ A]}=145M^{-1},[ A]=6.90×10^{-3}M\end{matrix}$$Lượng chất $A$ đã phản ứng $=0,0100-0,00690=0,0031M$$$\left[A\_{2}\right]=\frac{1}{2}\left(3.1×10^{-3}M\right)=1.6×10^{-3}M$$b) Sau 3 phút (180 giây): $$A]=3.00[ B],6.90×10^{-3}M=3.00[ B],[B]=2.30×10^{-3}M$$$$\frac{1}{[ B]}=k\_{2}t+\frac{1}{[ B]\_{0}};\frac{1}{2.30×10^{-3}M}$$$$=k\_{2}(180.s)+\frac{1}{2.50×10^{-2}M},k\_{2}=2.19 L mol^{-1} s^{-1}$$c) [A]0 = 1,00.10-2 M; ở thời điểm t = t1/2, [A] = 5,00.10-3 M.$$\frac{1}{5.00×10^{-3}M}=(0.250)t+\frac{1}{1.00×10^{-2}M},t\_{1/2}=4.00×10^{2} s$$ | 0,250,50,250,25 |
|  | a) (CH3)2O(k)  CH4(k) + CO(k) + H2(k)t=0 P0t P0 – P P P PỞ thời điểm $t$ thì áp suât của cả hệ là: $P\_{h}=P\_{o}+2P⇒$$P=\left(P\_{h}-P\_{o}\right)/2$.$⇒$ Ở thời điểm $t,P\_{\left(CH\_{3}\right)\_{2}O}=P\_{0}-P=\frac{3⋅P\_{0}-P\_{h}}{2}$.Suy ra, ở thời điểm:$$\begin{matrix}& \*t=0 s thì P\_{\left(CH\_{3}\right)\_{0}O}=400 mmHg\\& \*t=1550 s thi P\_{\left(CH\_{3}\right)\_{2}O}=200 mmHg\\& \*t=3100 s thì P\_{\left(CH\_{2}\right)\_{2}O}=100 mmHg\\& \*t=4650 s thì P\_{\left(CH\_{3}\right)\_{2}O}=50 mmHg\end{matrix}$$Vì nhiệt độ và thể tích bình không đồi nên áp suất tỉ lệ với số mol khí. Ta nhận thấy, cứ sau 1550 giây thì lượng $\left(CH\_{3}\right)\_{2}O$ giảm đi một nửa. Do đó, phản ứng phân hủy $\left(CH\_{3}\right)\_{2}O$ là phản ứng bậc 1 với $t\_{1/2}=1550 s$.(HS làm cách khác, đúng vẫn được điểm tối đa)b) Hằng số tốc độ của phản ứng là: $k=ln⁡2/t\_{1/2}=0,693/1550=4,47.10^{-4}s^{-1}$.c) Ta có:$$\begin{matrix}&P\_{t}=P\_{o}⋅e^{-kt}=400⋅e^{-4,47⋅10^{-4}460}=325,7( mmHg)\\⇒&P=P\_{0}-P\_{t}=400-325,7=74,3( mmHg)\\⇒& Áp suất của hệ sau 460 giây là: \end{matrix}$$$$P\_{h}=P\_{0}+2P=400+2.74,3=548,6mmHg$$$⇒$ Áp suất của hệ sau 460 giây là: $P\_{h}=P\_{0}+2P=400+2.74,3=548,6( mm$ $Hg$ )Phần trăm $\left(CH\_{3}\right)\_{2}O$ bị phân huỷ $=\frac{74,3}{400}⋅100\%=18,58\%$ | 0,250,250,250,250,25 |

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

 Khi dùng Aspirin (2-acetoxybenzoic acid o-CH3COO-C6H4-COOH) ) - một thuốc giảm đau phổ biến qua đường uống, nó hấp thu qua màng dạ dày rồi vào máu. Để mô phỏng quá trình này, người ta chuẩn bị hai dung dịch đại diện cho dịch axit trong dạ dày và máu.

**5.1.** Cho 10 ml dung dịch H3PO4 85,0% (d = 1,685 gam/ml) và 50 ml dung dịch NaOH 4,00% (d = 1 gam/ml) vào bình thuỷ tinh, thêm nước cất để được 1,00 lít dung dịch, gọi là dung dịch “dạ dày” (“stomach” solution). Cho H3PO4 Ka1 = 7,25.10-3; Ka2 = 6,31.10-8; Ka3 = 3,98.10-13; Tính pH của dung dịch “dạ dày”.

**5.2.** Để điều chế 1,00 lít dung dịch “máu” (“blood” solution) người ta đã lấy 13,158 ml dung dịch H3PO4 85,0%. Tính thể tích dung dịch NaOH 4,00% cần thêm vào để thu được dung dịch “máu” có pH = 7,40

**5.3.**Các dung dịch “dạ dày" và "máu" (mỗi dung dịch 1,00 L) được ngăn cách bởi một lớp màng, chỉ có dạng trung hoà điện của aspirin là có thể đi qua. Thêm 1,00 gam aspirin vào dung dịch "dạ dày". Khi nồng độ aspirin ở hai dung dịch bằng nhau thì có thể coi là đã đạt trạng thái cân bằng [HA]dạ dày = [HA]máu. Aspirin có Ka = 3,02.10-4.

Tính nồng độ A- và HA trong cả hai dung dịch khi đạt cân bằng.

Biết H = 1,00875; O = 16; C = 12,01;

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Hướng dẫn** | **Điểm** |
| **5.1** |  | **0,125****0,125****0,25****0,125****0,125****0,25** |
| **5.2** |  | **0,25****0,25****0,25** |
| **5.3** |  | **0,125****0,125****0,125****0,125****0,125****0,125** |

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

 **6.1.** Pin nhiên liệu hiện nay đang được các nhà khoa học hết sức quan tâm. Pin này hoạt động dựa trên phản ứng: 2CH3OH(l) + 3O2(k) → 2CO2(k) + 4H2O(l)

(a) Viết sơ đồ pin và các phản ứng xảy ra tại các điện cực sao cho khi pin hoạt động xảy ra phản ứng trên.

(b) Cho thế chuẩn của pin *E*° = 1,21V, hãy tính biến thiên năng lượng Gibbs Δ*G*° của phản ứng.

(c) Biết thế điện cực chuẩn của Catot ở pH=0 là 1,23V. Hãy tính giá trị *E*°cở pH=14. Không tính toán hãy so sánh *E*°pinở pH = 0 và pH=14.

(d) Nêu những ưu điểm của việc sử dụng phản ứng này trong pin nhiên liệu so với việc đốt cháy CH3OH.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **6.1.** a. | Anot: CH3OH + H2O → CO2 + 6H+ + 6e Catot: O2 + 4H+ + 4e → 2H2O phản ứng: 2CH3OH + 3O2  → 4H2O + 2CO2Sơ đồ pin (-) Pt(CO2)│CH3OH, H+││ H+│Pt(O2) (+) | **0,25x3** |
| b.  | ΔGo = –n*FE*o = –(12 mol)(96485 J/V-1.mol)(1,21 V) = –1,40×103 kJ | **0,25** |
| c. | Sử dụng phương trình NernstTrong phản ứng không xuất hiện H+ hay OH- nên Eopin không phụ thuộc pH. | **0,25****0,25** |
| d. | Không mất nhiệt ra môi trường và không mất NL trong suốt quá trình biến đổi nên công có ích thực hiện nhiều hơn. | **0,25** |

6.2. **Hoàn thành phương trình hóa học** của các phản ứng oxi hóa – khử dưới đây theo phương pháp **phương pháp ion – electron**

1. Fe2+ + Cr2O72‒ + ... → Fe3+ + Cr3+ + ....
2. Cu2S + NO3- + H+ → Cu2+ + SO4 2- + NO + …..

*Yêu cầu:* **ghi rõ** quá trình oxi hóa, quá trình khử.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Hướng dẫn** | **Điểm** |
|  | a) 6Fe2+ + Cr2O72‒ + 14H+ → 6Fe3+ + 2Cr3+ + 7H2O

|  |  |
| --- | --- |
| Quá trình oxi hóa: Fe2+ → Fe3+ + 1e  | × 6 |
| Quá trình khử: Cr2O72- + 14H+ + 6e → 2Cr3+ + 7H2O  | × 1 |

 | **0,25****0,125** |
|  | b) 3Cu2S + 10NO3- + 16 H+ → 6Cu2+ + 3 SO4 2- + 10NO + 8 H2O

|  |  |
| --- | --- |
| Quá trình oxi hóa: Cu2S + 4H2O → 2 Cu2+ + SO42- + 8H+ + 10e | x3 | × 1 |
| Quá trình khử: 4H+ + NO3- + 3e → NO + 2H2O | x10 | × 6 |

 | **0,25****0,125** |

**Câu 7.** (2,5 điểm)

**7.1.** Năm 1811, trong khi đang làm việc với tro tảo biển, Courtois quan sát thấy là các bình đựng bằng đồng bị mòn nhanh hơn bình thường. Trong khi ông đang nghiên cứu hiện tượng này thì con mèo của ông chạy vào phòng thí nghiệm và làm đổ dung dịch sulfuric acid đặc lên đống tro tảo khô: ngay lập tức, hơi màu tím bay ra khỏi bình (**1**, sulfuric acid là tác nhân oxi hoá): iodine (I2) vừa được phát minh! I2 gây ra sự ăn mòn đồng (**2**). Tuy nhiên, vì tác dụng của nó trong y học, nên Courtois đã mở xưởng sản xuất I2 bằng phản ứng của tảo biển với chlorine Cl2 (**3**). Ngày nay, I2 được điều chế từ hỗn hợp các chất (NO3−, I−, H+) (**4**) hoặc (IO3−, I−, H+) (**5**). **Viết phương trình hóa học** của các phản ứng từ (**1**) đến (**5**).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Hướng dẫn** | **Điểm** |
|  | (1) 2HI + H2SO4 → I2 + SO2 + 2H2O (nếu để sản phẩm khử là H2S vẫn được chấp nhận, có thể thay HI bằng NaI) (2) 2Cu + I2 → 2CuI (3) 2I− + Cl2 → 2Cl− + I2(4) 2NO3− + 6I− + 8H+ → 3I2 + 2NO + 4H2O (sản phẩm khử là NO2 vẫn được chấp nhận)(5) IO3− + 5I− + 6H+ → 3I2 + 3H2O  | 0,1 × 5 |

**7.2.** Hoàn thành sơ đồ phản ứng và viết các phương trình phản ứng xảy ra:



|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 7.1 | X1: SO2; X2: SO3, X3: HSO3Cl; X4: NH2SO2-ONH4; X5: HSO3F; X6: SO2Cl2; X8: Na2SO3; X7: Na2S; X9: Na2S2O3; X10: Na2S4O6; X11: H2S; X13: SF6; X14: H2SO4 ; X15: SCl2;S + O2 SO22SO2 + O2  2SO3SO3 + HCl(k) HSO3ClHSO3Cl + H2O  H2SO4 + HClSO2 + Cl2 SO2Cl2SO2Cl2 + H2O  HCl + H2SO4; S + Cl2 SCl22SCl2 + 2H2O  4HCl + S + SO2S + 3F2SF66NaOH + 3S 2Na2S + Na2SO3 + 3H2ONa2SO3 + S Na2S2O32Na2S2O3 + I2 2NaI + Na2S4O6Na2S + 2HCl 2NaCl + H2SH2S + 2FeCl3 2FeCl2+2HCl + SSO3 + HF (k) HSO3FSO3 + H2O H2SO4SO3 + 2NH3 (k) NH2SO2­-ONH4 | 0,30,1.17 = 1,7 |

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

**8.1.** Cho pKa của các acid (trong dung môi nước) tương ứng như sau: cis – CH3 – CH = CH – COOH (4,38); trans – CH3 – CH = CH – COOH, (4,68); CH≡C–COOH (1,84); CH3–C ≡ C – COOH (2,60); CH2 = CH – COOH (4,25). Hãy sắp xếp các acid theo độ mạnh tăng dần và giải thích nguyên nhân của sự tăng tính acid đó.

|  |  |
| --- | --- |
| **Hướng dẫn**  | **Điểm** |
| pKa càng nhỏ thì Ka càng lớn → tính axit càng mạnh vậy các acid được sắp xếp theo độ mạnh tăng dần như sau:trans – CH3 – CH = CH – COOH (4,68) < cis – CH3 – CH = CH – COOH (4,38)< CH2 = CH – COOH (4,25) < CH3–C ≡ C – COOH (2,60) < CH≡C–COOH (1,84)Giải thích: trans – CH3 – CH = CH – COOH (4,68) , cis – CH3 – CH = CH – COOH (4,38) đều gây hiệu ứng -I (của C=C) < +C và +H (3 Cα ­- H) nên làm cho liên kết – O-H kém phân cực hơn, tính axit yếu nhất. Nhưng đồng phân cis có nhóm CH3- cùng phía với – COOH gây hiệu ứng không gian loại 2 nên làm mặt phẳng liên kết π C=C bị lệch đi làm giảm sự liên hợp của C=C và siêu liên hợp của CH3 vào nhóm -COOH nên nhóm -OH của đồng phân cis phân cực hơn đồng phân trans. Acid acrylic chỉ có CH2=CH- gây -I < +C không có nhóm CH3- gây +H, +I nên liên kết -O- H phân cực hơn, tính axit mạnh hơn 2 chất trên. CH3–C ≡ C – COOH có nhóm C ≡ C gây -I mạnh hơn +C do C lai hoá sp có độ âm điện lớn hơn Csp2 nhưng lại có nhóm CH3 – gây +I, + H nên độ phân cực -O-H lớn hơn của các chất trên nhưng kém phân cực hơn CH≡C–COOH chỉ có -I > +C. | **0,25****0,25** |

**8.2.**  Cho pKb của các base (trong dung môi nước) tương ứng như sau:

 (CH3)3N ; (CH3)2NH ; NH3 ; CH3NH2  ; (C6H5)2NH ; C6H5NH2

 pKb  4,23,23 4,75 3,38 13,1 9,42

 Hãy sắp xếp các base theo độ mạnh tăng dần và giải thích nguyên nhân của sự tăng tính base đó.

|  |  |
| --- | --- |
| **Hướng dẫn** | **Điểm** |
| pKb càng nhỏ thì Kb càng lớn → tính base càng mạnh vậy các base được sắp xếp theo độ mạnh tăng dần như sau:(C6H5)2NH < C6H5NH2 <NH3 < (CH3)3N < CH3NH2 < (CH3)2NH Giải thích: (C6H5)2NH có 2 nhóm C6H5- gây -C, -I hút e mạnh → mật độ e trên N thấp nhất → tính base yếu nhất; C6H5NH2 có 1 nhóm C6H5- gây -C, -I mạnh → mật độ e trên N giảm nhưng vẫn mạnh hơn (C6H5)2NH và yếu hơn NH3; (CH3)3N mặc dù có 3 nhóm -CH3 gây hiệu ứng +I mạnh nhưng cation (CH3)3NH+ bị solvat hoá kém do có 3 nhóm -CH3 kị nước nên kém bền dẫn đến tính base yếu hơn CH3NH2 ; (CH3)2NH nhưng mạnh hơn NH3; CH3NH2 có 1 nhóm CH3- gây +I nên mật độ e trên N kém hơn so với N của (CH3)2NH, đồng thời CH3NH2 proton hoá tạo ra CH3NH3+ điện tích (+) ít được giải toả hơn (CH3)2NH2+ nên kém bền hơn → tính base của CH3NH2 < (CH3)2NH  | **0,25****0,25** |

**8.3.** Có các chất sau đây được sắp xếp theo chiều giảm dần nhiệt độ sôi:

 

 Hãy giải thích nguyên nhân của sự sắp xếp đó.

|  |  |
| --- | --- |
| **Nội dung** | **Điểm** |
| - Trong HCOOH có C=O gây hiệu ứng -C, - I làm cho liên kết -OH phân cực mạnh, nhóm -COOH tạo liên kết H mạnh và đa phương đa chiều → nhiệt độ sôi cao nhất.- Trong C2H5OH có -O-H tạo liên kết H liên phân tử mạnh hơn liên kết H giữa các nhóm -NH2 (do O có độ âm điện lớn hơn N) nên ancol có nhiệt độ sôi kém acid và cao hơn amin. - 3 chất còn lại không có liên kết H liên phân tử nhưng CH3-O-CH3 phân cực mạnh hơn C2H5F, còn C3H8 phân tử không phân cực → nhiệt độ sôi của CH3-O-CH3 cao hơn C2H5F cao hơn C3H8. | **0,2****0,2** **0,2** |

**8.4.** Hãy điền các giá trị nhiệt độ sôi sau: 240oC, 273oC, 285oC cho 3 đồng phân benzenđiol C6H4(OH)2. Giải thích ngắn gọn.

|  |  |
| --- | --- |
| **Nội dung** | **Điểm** |
| Ta có: ortho-(240oC) < meta-(273oC) < para- (285oC)Giải thích: Đồng phân ortho có 2 nhóm OH cạnh nhau tạo liên kết hiđro nội phân tử, liên kết này không làm tăng lực hút giữa các phân tử nên nhiệt độ sôi thấp nhất:Các đồng phân meta- và para- chỉ có liên kết hiđro liên phân tử, nhưng liên kết của đồng phân para- bền hơn do vị trí liên kết thuận lợi hơn và điều hoà nên nhiệt độ sôi cao hơn:(liên kết hiđro liên phân tử giữa các đồng phân meta-)(liên kết hiđro liên phân tử giữa các đồng phân para-) | **0,1****0,1****01****0,1** |

**8.5.** Có ba hợp chất: A, B và C



1. Hãy so sánh tính axit của A và B.

2. Hãy so sánh nhiệt độ sôi và độ tan trong dung môi không phân cực của B và C.

|  |  |
| --- | --- |
| **Nội dung** | **Điểm** |
| Ba hợp chất A, B và C: *1. So sánh tính axit*: Tính axit được đánh giá bởi sự dễ dàng phân li proton của nhóm OH. Khả năng này thuận lợi khi có các hiệu ứng kéo electron (-I hoặc –C) nằm kề nhóm OH. Ở A vừa có hiệu ứng liên hợp (-C) và hiệu ứng cảm ứng (-I); ở B chỉ có hiệu ứng  (-I). Tính axit của (A) > (B). | **0,25** |
| 2. *So sánh điểm sôi và độ tan* Liên kết hidro làm tăng điểm sôi. Chất C có liên kết hidro nội phân tử, B có liên kết hidro liên phân tử nên nhiệt độ sôi của (C) < nhiệt độ sôi của (B). (C) có độ tan trong dung môi không phân cực lớn hơn (B). | **0,25** |