

HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC

Môn: **HOÁ HỌC**

Ngày thi thứ nhất: **05/01/2017**

Ngày thi thứ hai: **06/01/2017**

NGÀY THỨ NHẤT

Câu I (2,5 điểm)

Hướng dẫn chấm

a) Thay các hằng số vào biểu thức $E_n(J) = -\frac{\mu e^4 Z^2}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2}$ ta có:

$$\Delta E_{2 \rightarrow 1}(J) = \frac{9,1094 \cdot 10^{-31} \cdot (1,602 \cdot 10^{-19})^4 \cdot 1^2}{8 \cdot (8,854 \cdot 10^{-12})^2 \cdot (6,6261 \cdot 10^{-34})^2} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = 1,634 \cdot 10^{-18} (J)$$

- Bước sóng tính theo công thức:

$$\Delta E(J) = \frac{hc}{\lambda} = 1,634 \cdot 10^{-18} (J) = \frac{6,6261 \cdot 10^{-34} \cdot 2,9979 \cdot 10^8}{\lambda} = 1,2157 \cdot 10^{-7} (m) = 121,57 (nm)$$

b) Gọi μ_H và μ_D là khối lượng rút gọn của hiđro và đơteri tương ứng; ν_H và ν_D là tần số cho sự chuyển dịch tương ứng của hiđro và đơteri.

- Tần số photon bức xạ khi electron chuyển dịch từ $n = 2$ về $n = 1$ trong hiđro và đơteri được tính theo công thức:

$$\text{Hiđro: } \Delta E(J) = -\frac{\mu_H e^4 Z^2}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = h\nu_H \quad (*)$$

$$\text{Đơteri: } \Delta E(J) = -\frac{\mu_D e^4 Z^2}{8\epsilon_0^2 h^2} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right) = h\nu_D \quad (**)$$

- Lấy (**) chia cho (*), ta có tần số đối với đơteri được tính bằng:

$$\nu_D = \frac{\mu_D}{\mu_H} \nu_H$$

- Sự chuyển dịch đồng vị giữa đơteri và hiđro được tính bởi công thức:

$$\Delta \nu = \nu_D - \nu_H = \nu_H \left(\frac{\mu_D}{\mu_H} - 1 \right)$$

- Khối lượng rút gọn của hiđro và đơteri lần lượt là:

$$\mu_H = \frac{m_e \cdot m_p}{m_e + m_p}$$

$$\mu_D = \frac{m_e \cdot (m_p + m_n)}{m_e + m_p + m_n} = \frac{2m_e \cdot m_p}{m_e + 2m_p} \quad (\text{do } m_p = m_n) \quad (***)$$

- Từ đó rút ra được tỉ lệ:

$$\frac{\mu_D}{\mu_H} = \frac{2(m_e + m_p)}{m_e + 2m_p} \rightarrow \frac{\mu_D}{\mu_H} - 1 = \frac{m_e}{m_e + 2m_p} = \frac{m_e}{2m_p} \quad (\text{vì } m_e \ll m_p) = 2,7 \cdot 10^{-4}$$

Vậy sự chuyển dịch đồng vị là: $\Delta \nu = 2,7 \cdot 10^{-4} \nu_H$

Đối với dãy Lyman, tần số của sự chuyển dịch đối với H (ν_H (Hz)) được tính theo công thức: $\nu = \frac{c}{\lambda}$

$$\nu_{2 \rightarrow 1} = \frac{c}{\lambda_{2 \rightarrow 1}} = \frac{2,9979 \cdot 10^8}{122} = 2,46 \cdot 10^{15} \text{ (Hz)}$$

Vậy $\Delta\nu = 2,7 \cdot 10^{-4} \cdot 2,46 \cdot 10^{15} = 6,642 \cdot 10^{11} \text{ (Hz)}$

Chú ý:* ở biểu thức (*) nếu học sinh không sử dụng giả thiết gần đúng mà tính chính xác khối lượng của proton và neutron, kết quả cuối cùng là $\Delta\nu = 6,70 \cdot 10^{11} \text{ (Hz)}$ (vẫn cho đủ điểm)

c) Hệ positroni có thể biểu diễn dưới dạng: e^+e^-

- Khi electron chuyển dịch từ $n = 3$ về $n = 2$, ta có biểu thức: $E_n(J) = -\frac{\mu e^4 Z^2}{8\epsilon_o^2 h^2 n^2}$ ta có:

$$\Delta E_{3 \rightarrow 2}(J) = \frac{\mu e^4 Z^2}{8\epsilon_o^2 h^2} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = h \frac{c}{\lambda}$$

- Suy ra khối lượng rút gọn của hệ:

$$\mu = \frac{8\epsilon_o^2 h^3 c}{\lambda e^4 Z^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right)} = \frac{8 \cdot (8,854 \cdot 10^{-12})^2 \cdot (6,6261 \cdot 10^{-34})^3 \cdot (2,9979 \cdot 10^8)}{(1312 \cdot 10^{-9}) \cdot (1,602 \cdot 10^{-19})^4 \cdot 1^2 \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right)} = 4,557 \cdot 10^{-31} \text{ (kg)}$$

- Từ đó tính được khối lượng của positron:

$$\mu = \frac{m_{\text{positron}} \cdot m_{\text{electron}}}{m_{\text{positron}} + m_{\text{electron}}} = \frac{m_{\text{positron}} \cdot 9,1094 \cdot 10^{-31}}{m_{\text{positron}} + 9,1094 \cdot 10^{-31}} = 4,5573 \cdot 10^{-31}$$

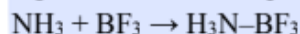
$$\rightarrow m_{\text{positron}} = 9,1198 \cdot 10^{-31} \text{ (kg)}$$

**Chú thích:* trên thực tế, khối lượng positron bằng khối lượng electron, sự sai lệch ở đây là do bước sóng đầu bài cho là bước sóng là tròn.

Câu II (4 điểm)

1.

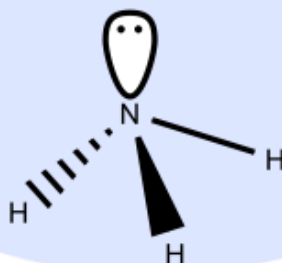
a) Phương trình hóa học của phản ứng giữa NH_3 và BF_3 :



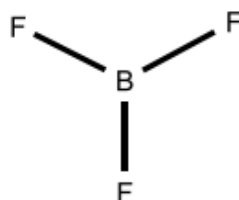
- Phản ứng này thuộc loại phản ứng axit – bazơ Lewis, BF_3 là axit Lewis (có orbital p còn trống). NH_3 là bazơ Lewis (có cặp electron tự do, có thể cho sang orbital trống của phân tử khác).

b) Công thức cấu tạo Lewis và hình dạng của mỗi phân tử trong phản ứng trên:

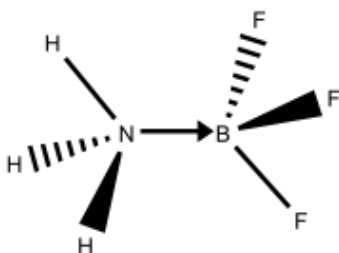
NH_3 thuộc loại AX_3E nên theo VSEPR, nó có hình tháp/chóp tam giác:



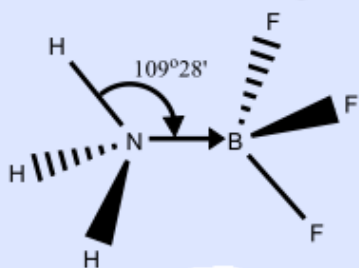
BF_3 thuộc loại AX_3 nên theo VSEPR, nó có hình tam giác đều:



$\text{H}_3\text{N}-\text{BF}_3$ gồm 2 nửa AX_4 gắn/liên kết với nhau: $\text{H}_3\text{N}-\text{B}$ và $\text{N}-\text{BF}_3$ nên theo VSEPR, nó có hình tứ diện đều – kép.



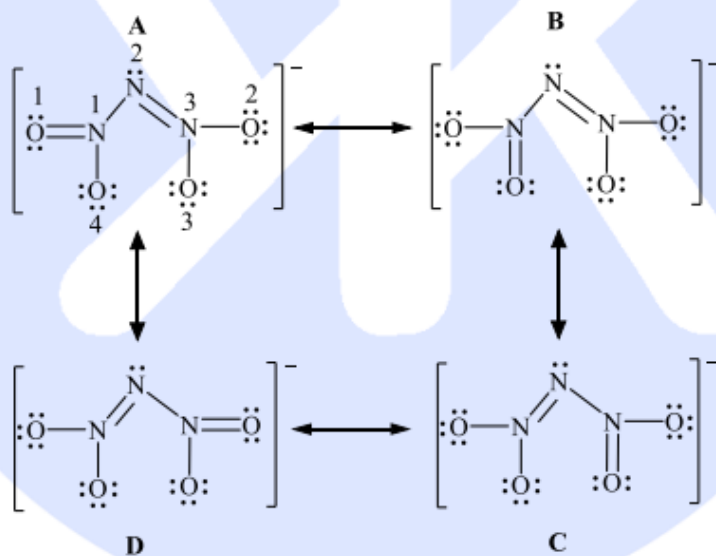
c) Độ lớn góc liên kết ở mỗi nửa AF_4 có đỉnh tại N và B xấp xỉ $109^\circ 28'$



2.

a) $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ chứa $5 + 2.5 + 4.6 + 1 = 40$ electron hóa trị.

Có 4 công thức cộng hưởng phù hợp nhất (theo công thức Lewis) là:



Có thể có nhiều công thức cộng hưởng khác, tuy nhiên những công thức trên là phù hợp nhất. Giải thích: sử dụng khái niệm điện tích hình thức: (FC)

$$\text{FE} = \sum \text{VE} - (\sum \text{FE} + \sum \text{VNB})$$

Với $\sum \text{VE}$ = tổng số electron hóa trị

$\sum \text{FE}$ = tổng số electron tự do

$\sum \text{VNB}$ = tổng số số liên kết trong công thức giả định

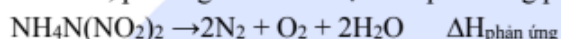
Cách đánh số theo thứ tự ở các công thức cộng hưởng đều như trong ion A để tính FC

	A	B	C	D
O(1)	$6 - (4 + 2) = 0$	$6 - (6 + 1) = -1$	$6 - (6 + 1) = -1$	$6 - (6 + 1) = -1$
N(1)	$5 - (0 + 4) = 1$	$5 - (0 + 4) = 1$	$5 - (0 + 4) = 1$	$5 - (0 + 4) = 1$
N(2)	$5 - (3 + 2) = 0$	$5 - (2 + 3) = 0$	$5 - (2 + 3) = 0$	$5 - (2 + 3) = 0$
N(3)	$5 - (0 + 4) = 1$	$5 - (0 + 4) = 1$	$5 - (0 + 4) = 1$	$5 - (0 + 4) = 1$
O(2)	$6 - (6 + 1) = -1$	$6 - (6 + 1) = -1$	$6 - (6 + 1) = -1$	$6 - (4 + 2) = 0$
O(3)	$6 - (6 + 1) = -1$	$6 - (6 + 1) = -1$	$6 - (4 + 2) = 0$	$6 - (6 + 1) = -1$
O(4)	$6 - (6 + 1) = -1$	$6 - (4 + 2) = 0$	$6 - (6 + 1) = -1$	$6 - (6 + 1) = -1$

Kết quả tính FC cho 4 dạng A, B, C, D là hoàn toàn như nhau nên cả 4 dạng công thức cộng hưởng biểu diễn sơ đồ Lewis đều được chấp nhận.

Chú ý: nếu học sinh viết đúng và đủ các công thức cộng hưởng mà không trình bày cách tính FC như ở trên vẫn cho đủ điểm.

b) Theo đầu bài, phương trình hóa học của phản ứng phân hủy như sau:



- Từ phản ứng này, chúng ta dễ dàng tính được năng lượng của phản ứng theo công thức sau:

$$\Delta H_{\text{phản ứng}} = \sum \Delta H_{\text{phá vỡ}} - \sum \Delta H_{\text{hình thành}}$$

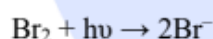
- Ta liệt kê năng lượng các liên kết bị phá vỡ và các liên kết hình thành

Năng lượng phá vỡ liên kết (kJ.mol^{-1})		Năng lượng hình thành liên kết (kJ.mol^{-1})	
4N – H	4.391	2N $\equiv$ H	2.941
1N – N	1.160	4H – O	4.467
1N = N	1.418	1O = O	1.495
3N – O	3.201	$\sum \Delta H_{\text{hình thành}} = 4245 (\text{kJ.mol}^{-1})$	
1N = O	1.607		
$\sum \Delta H_{\text{phá vỡ}} = 3352 (\text{kJ.mol}^{-1})$			

- Từ các giá trị này, tính được năng lượng của phản ứng nổ là:

$$\Delta H_{\text{phản ứng}} = \sum \Delta H_{\text{phá vỡ}} - \sum \Delta H_{\text{hình thành}} = 3352 - 4245 = -893 (\text{kJ.mol}^{-1})$$

3.



$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu} \rightarrow \bar{\nu} = \frac{E}{hc}$$

$$\text{với } E = \frac{240,88.10^3 (\text{J/mol})}{6,0221.10^{23} (\text{phân tử/mol})} \approx 4.10^{-19} (\text{J/phân tử})$$

$$\rightarrow \bar{\nu} = \frac{E}{hc} = \frac{4.10^{-19}}{6,6261.10^{-34} \cdot 2,9979.10^8} = 2,014.10^6 (\text{m}^{-1}) = 2,014.10^4 (\text{cm}^{-1})$$

4. Liên kết giữa các hạt ở nút mạng lưới:

- Trong tinh thể bạc, liên kết giữa các hạt là liên kết kim loại Ag – Ag.
- Trong tinh thể CaO, liên kết giữa các hạt Ca^{2+} và O^{2-} có bản chất liên kết ion.
- Trong tinh thể kim cương, liên kết giữa các hạt có bản chất là liên kết cộng hóa trị C – C.
- Trong tinh thể than chì (graphit) có liên kết cộng hóa trị (liên kết σ do sự xen phủ của các obitan lai hóa sp^2 , tạo ra vòng 6 cạnh giống vòng benzen và liên kết π do sự xen phủ của các obitan p_x vuông góc với mặt phẳng vòng 6 cạnh) và liên kết phân tử (tương tác van der Waals) giữa các lớp vòng 6 cạnh.

- Trong tinh thể I_2 liên kết giữa các hạt (các phân tử) hình thành lực Van der Waals yếu.

Câu III (2,5 điểm)

Hướng dẫn chấm

1. a) Tính biến thiên entanpy ΔH° (kJ) khi nhiệt độ cơ thể tăng từ t_1 lên t_2 .

$$\text{Số mol H}_2\text{O: } n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{60,0.1000}{18} = 3333,33 \text{ (mol)}$$

Biến thiên entanpy:

$$\Delta H^\circ = n.C_{p,m}^\circ.\Delta T = 3333,33.75,291.(40,5 - 36,5) \approx 1003879 \text{ (J)} = 1003,88 \text{ (kJ)}$$

- b) Tính biến thiên entropy ΔS° (J.K⁻¹) khi nhiệt độ cơ thể tăng từ t_1 lên t_2 .

Biến thiên entropy trong điều kiện đẳng áp được tính theo:

$$\Delta S^\circ = n.C_{p,m}^\circ.\ln \frac{T_2}{T_1} = 3333,33.75,291.\ln \frac{40,5 + 273,15}{36,5 + 273,15} \approx 3221,22 \text{ (J.K}^{-1}\text{)}$$

- c) Tính biến thiên năng lượng tự do Gibbs ΔG° (kJ) khi nhiệt độ cơ thể tăng từ t_1 lên t_2 .

Áp dụng công thức:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta(TS^\circ) = \Delta H^\circ - \Delta T.S^\circ - T.\Delta S^\circ$$

$$\begin{aligned} \rightarrow \Delta G^\circ &= 1003879 - (40,5 - 36,5).72,6.3333,33 - (36,5 + 273,15).3221,22 \\ &\approx -961571 \text{ (J)} = -961,6 \text{ (kJ)} \end{aligned}$$

- d) Tính quãng đường (km):

$$\text{Quãng đường: } \frac{961,6}{200} = 4,808 \text{ (km)}$$

- Trường hợp sử dụng giá trị $\Delta G^\circ = -1,2.10^6 \text{ J} = -1,2.10^3 \text{ kJ}$ thì quãng đường là: $\frac{1,2.10^3}{200} = 6 \text{ (km)}$

2. a) Giảm nờ đoạn nhiệt bất thuận nghịch, chống lại áp suất bên ngoài không đổi, $p = 0,25 \text{ bar}$.

- Trước tiên, cần tính số mol của hệ. Theo đầu bài, công giãn nở của hệ $A = -873 \text{ J}$. Từ công thức:

$$A = -p_{\text{ngoài}}(V_2 - V_1) = -p_{\text{ngoài}}.2V_1 \text{ (do } V_2 = 3V_1\text{); với } V_1 = \frac{n.R.T_1}{p_1} \rightarrow A = -p_{\text{ngoài}}.2 \frac{n.R.T_1}{p_1}$$

- Thay số:

$$-873 = -0,25.10^5.2 \frac{n.8,314.350}{2,5.10^5} \rightarrow n = 1,5 \text{ (mol)} \rightarrow V_1 = \frac{n.R.T_1}{p_1} = \frac{1,5. \frac{22,4}{273}.350}{2,5.0,99} = 17,41 \text{ (L)}$$

$$\rightarrow V_2 = 3V_1 = 52,23 \text{ (L)}$$

- Từ phương trình: $\Delta U = Q + A \xrightarrow{Q=0(\text{đoạn nhiệt})} \Delta U = A = n.C_v.(T_2 - T_1)$

$$\text{với } C_{v(\text{N}_2)} = \frac{5}{2} R \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}\text{)}$$

- Thay vào các giá trị:

$$1,5. \frac{5}{2}.8,314.(T_2 - 350) = -873 \rightarrow T_2 = 322 \text{ K}$$

$$\rightarrow p_2 = \frac{n.R.T_2}{V_2} = \frac{1,5. \frac{22,4}{273}.322}{52,23.0,99} = 0,766 \text{ (bar)}$$

Vậy hệ chuyển từ trạng thái đầu (2,5 bar; 17,41 L; 350 K) sang trạng thái (0,766 bar; 52,23 L; 322 K) bằng con đường đoạn nhiệt bất thuận nghịch. Để tính biến thiên entropy, ta tưởng tượng hệ đi qua hai con đường thuận nghịch: đẳng tích và đẳng áp.

$$\Delta S_{\text{đẳng tích}} = n.C_v \cdot \ln \frac{P_2}{P_1} = 1,5 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,314 \cdot \ln \frac{0,766}{2,5} = -36,879 \text{ (J.K}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta S_{\text{đẳng áp}} = n.C_p \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = 1,5 \cdot \frac{7}{2} \cdot 8,314 \cdot \ln \frac{52,23}{17,41} = 47,953 \text{ (J.K}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta S_{\text{hệ}} = -36,879 + 47,953 = 11,074 \text{ (J.K}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta S_{\text{môi trường xung quanh}} = 0 \text{ (J.K}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta S_{\text{hệ cô lập}} = 11,074 + 0 = 11,074 \text{ (J.K}^{-1}\text{)} > 0 \rightarrow \text{Hệ tự diễn biến.}$$

b) $\Delta S_{\text{hệ cô lập}}$ là đại lượng dùng để kết luận khả năng tự diễn biến của hệ.

Câu IV (3,5 điểm)

Hướng dẫn chấm

1. a) Ti lệ số nguyên tử giữa các đồng vị $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ và $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ trong cơ thể sống là bao nhiêu?

- Ti lệ $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$:

$$\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} = \frac{1,1/13}{98,9/12} = 1,03 \cdot 10^{-2}$$

- Ti lệ $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$:

Trong 1 kg C, hoạt độ phóng xạ riêng của cacbon là 230 Bq. Suy ra, trong 1 gam C, hoạt độ phóng xạ riêng của cacbon là $230 \cdot 10^{-3}$ Bq

- Từ công thức: $A = \lambda \cdot N \rightarrow N = \frac{A}{\lambda}$

- Số nguyên tử ^{14}C trong 1 gam C tự nhiên là: $\frac{230 \cdot 10^{-3}}{0,693} = 6 \cdot 10^{10}$ (nguyên tử)

- Số nguyên tử ^{12}C trong 1 gam C tự nhiên là: $\frac{0,989}{12} \cdot 6,0221 \cdot 10^{23} = 4,96 \cdot 10^{22}$ (nguyên tử)

- Vậy ti lệ $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$:

$$\frac{^{14}\text{C}}{^{12}\text{C}} = \frac{6 \cdot 10^{10}}{4,96 \cdot 10^{22}} = 1,21 \cdot 10^{-12}$$

b) Cây để dùng làm gỗ đóng thuyền trên được đốn hạ vào năm nào?

$$t = \frac{5730}{\ln 2} \cdot \ln \frac{230}{180} = 2026 \text{ (năm)}$$

- Vậy cây bị chặt hạ vào năm: $1983 - 2026 = -43$ (tức là năm 43 trước Công nguyên).

c) Sai số định tuổi khi sai số đo hoạt độ phóng xạ riêng của mẫu C là $\pm 1,3\%$.

- Giá trị giới hạn trên của hoạt độ phóng xạ riêng: $180 + 180 \cdot 1,3\% = 182,34$ (Bq/kg)

- Từ đó, tuổi của cây đốn hạ $t = \frac{5730}{\ln 2} \cdot \ln \frac{230}{182,34} = 1920$ (năm)

- Vậy cây bị chặt hạ vào năm: $1983 - 1920 = 63$ (tức là năm 63 trước Công nguyên).

- Giá trị giới hạn dưới của hoạt độ phóng xạ riêng: $180 - 180 \cdot 1,3\% = 177,66$ (Bq/kg)

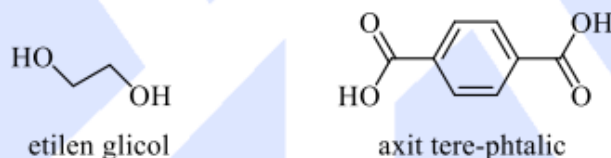
- Từ đó, tuổi của cây đốn hạ $t = \frac{5730}{\ln 2} \cdot \ln \frac{230}{177,66} = 2135$ (năm)

- Vậy cây bị chặt hạ vào năm: $1983 - 2135 = -152$ (năm) (tức là năm 152 trước Công nguyên).

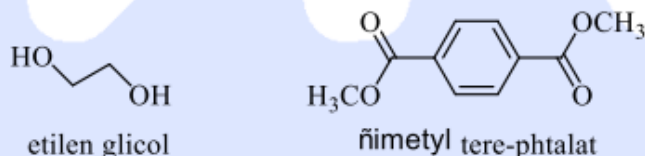
**Kết luận*: câu được đồn hạ trong khoảng thời gian từ năm 152 trước Công nguyên đến năm 61 sau Công nguyên.

2. a) Tên gọi và công thức cấu tạo của hai monome:

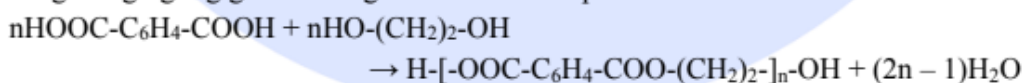
- Etilen glicol và axit tere-phtalic:



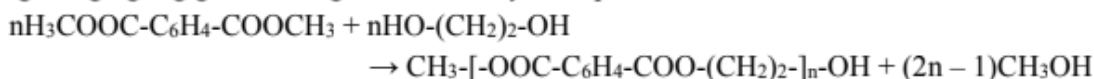
- Hoặc etilen glicol và đimetyl tere-phtalat:



b) Phản ứng trùng ngưng giữa etilen glicol và axit tere-phtalic:



Phản ứng trùng ngưng giữa etilen glicol và đimetyl tere-phtalat:



c) Giả thiết phản ứng có bậc 2 (bậc 1 đối với mỗi monome. Phương trình động học bậc 2 với nồng độ hai chất ban đầu bằng nhau:

$$\frac{1}{[\text{monome}]} = \frac{1}{[\text{monome}]_0} + kt$$

- Ta có bảng tính $\frac{1}{[\text{monome}]}$ theo thời gian t :

t (phút)	0	30	60	90	120
[A] + [B] (mol. L ⁻¹)	4,000	2,000	1,334	1,000	0,800
[A] = [B]	2	1	0,667	0,5	0,4
$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[B]}$	0,5	1	1,5	2	2,5
k (M ⁻¹ .phút ⁻¹)	-	0,0167	0,0167	0,0167	0,0167

- Các giá trị k thu được đều bằng nhau, vì thế giả thiết phản ứng có bậc 2 hoàn toàn đúng. Vậy, hằng số tốc độ $k = 0,0167 \text{ (M}^{-1}.\text{phút}^{-1})$

3. a) Tính nồng độ các chất C, D và E tại thời điểm $t = 30$ giây.

Nhận xét: $\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{1,2.10^{-2}}{1,5.10^{-5}} = 800$; $\frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{3,2.10^{-2}}{1,1.10^{-4}} = 291$. Như vậy, tốc độ phản ứng thuận tương ứng

với quá trình chuyển hóa C thành D và C thành E lớn hơn rất nhiều so với tốc độ phản ứng nghịch tương ứng với quá trình chuyển hóa D thành C và E thành C. Vì thế, một cách gần đúng, có thể bỏ qua tốc độ phản ứng nghịch tại thời điểm phản ứng bắt đầu xảy ra và $t = 30$ giây. Khi đó, phản ứng đã cho quy về phản ứng song song bậc I đối với chất C. (Đối với phản ứng song song bậc I, biểu thức động học áp dụng với chất C tương tự động học bậc I.)

- Nồng độ của chất **C**: $(k_1 + k_2).t = \ln \frac{[C]_0}{[C]_t} \rightarrow (1,2.10^{-2} + 3,1.10^{-2}).30 = \ln \frac{1}{[C]_t} \rightarrow [C]_t = 0,267 \text{ (M)}$

- Nồng độ của chất **D** và **E** tại thời điểm $t = 30$ giây được tính dựa vào hệ hai phương trình hai ẩn:

$$\begin{cases} [D] + [E] = 1 - [C]_{t=30 \text{ giây}} = 1 - 0,267 = 0,733 \text{ (M)} \\ \frac{[D]}{[E]} = \frac{k_1.[C]}{k_2.[C]} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{1,2.10^{-2}}{3,2.10^{-2}} = 0,375 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} [D] = 0,2 \text{ (M)} \\ [E] = 0,533 \text{ (M)} \end{cases}$$

- Kiểm tra lại giả thiết ban đầu về vận tốc:

Tại thời điểm $t = 30$ giây

- Tốc độ chuyển hóa **C** thành **D**: $v_1 = k_1.[C] = 1,2.10^{-2}.0,267 = 3,204.10^{-3} \text{ (M.s}^{-1}\text{)}$

- Tốc độ chuyển hóa **D** thành **C**: $v_{-1} = k_{-1}.[D] = 1,5.10^{-5}.0,2 = 3,000.10^{-6} \text{ (M.s}^{-1}\text{)}$

Vậy tốc độ chuyển hóa **C** thành **D** lớn hơn rất nhiều so với tốc độ chuyển hóa **D** thành **C**.

- Tốc độ chuyển hóa **C** thành **E**: $v_2 = k_2.[C] = 3,2.10^{-2}.0,267 = 8,544.10^{-3} \text{ (M.s}^{-1}\text{)}$

- Tốc độ chuyển hóa **E** thành **C**: $v_{-2} = k_{-2}.[E] = 1,1.10^{-4}.0,533 = 5,863.10^{-5} \text{ (M.s}^{-1}\text{)}$

Vậy tốc độ chuyển hóa **C** thành **E** lớn hơn rất nhiều so với tốc độ chuyển hóa **E** thành **C**.

Vậy giả thiết tốc độ phản ứng thuận lớn hơn rất nhiều so với tốc độ phản ứng nghịch trong khoảng thời gian $t = 0$ đến $t = 30$ giây là hợp lí.

b) Tính nồng độ các chất **C**, **D** và **E** tại thời điểm $t = \infty$.

Tại thời điểm $t = \infty$, hệ đạt tới trạng thái cân bằng. Khi đó, cả ba chất **C**, **D** và **E** cùng nằm tại trạng thái cân bằng, ta có hệ ba phương trình ba ẩn sau:

$$\begin{cases} [D] + [E] + [C] = 1 \text{ (M)} \\ \frac{[D]}{[C]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{1,2.10^{-2}}{1,5.10^{-5}} = 800 \\ \frac{[E]}{[C]} = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{3,2.10^{-2}}{1,1.10^{-4}} = 291 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} [C] = 9,16.10^{-4} \text{ (M)} \\ [D] = 0,733 \text{ (M)} \\ [E] = 0,266 \text{ (M)} \end{cases}$$

Câu V (3 điểm)

Hướng dẫn chấm

1. a) Biện luận:

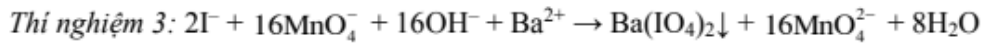
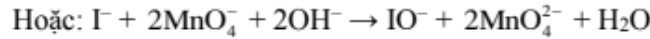
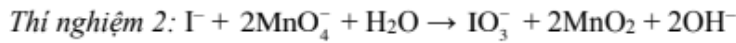
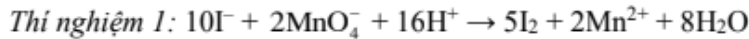
Ion MnO_4^- có tính oxi hóa phụ thuộc vào môi trường, trong môi trường axit bị khử về Mn^{2+} ; môi trường trung tính bị khử về MnO_2 ; trong môi trường kiềm bị khử về MnO_4^{2-} .

Ion I^- có thể bị oxi hóa thành I_2 , IO^- , IO_3^- và IO_4^- .

Có thể lập bảng số electron trao đổi của chất oxi hóa và chất khử trong các môi trường như nhau:

Sản phẩm khử của ion MnO_4^-	Sản phẩm oxi hóa của ion I^-			
	$\frac{1}{2} \text{I}_2 (-1e)$	$\text{IO}^- (-2e)$	$\text{IO}_3^- (-6e)$	$\text{IO}_4^- (-8e)$
$\text{MnO}_4^{2-} (+1e)$	1	2	6	8
$\text{MnO}_2 (+3e)$	1/3	2/3	2	8/3
$\text{Mn}^{2+} (+5e)$	1/5	2/5	6/5	8/5

Tỉ lệ thể tích dung dịch KMnO_4 đã dùng trong các thí nghiệm tăng dần theo tỉ lệ 1 : 10 : 40, căn cứ vào bảng trên có thể lựa chọn các tỉ lệ tương ứng là 1/5 : 2 : 8. Từ đó xác định được thí nghiệm 1, phản ứng xảy ra trong môi trường axit; thí nghiệm 2 xảy ra trong môi trường trung tính (hoặc kiềm yếu); thí nghiệm 3 xảy ra trong môi trường kiềm.



b) Số mol KI bằng 10^{-3} mol. Tính theo thí nghiệm 1, số mol KMnO_4 bằng $2 \cdot 10^{-4}$ mol. Nồng độ của dung dịch KMnO_4 là 0,05M. (Học sinh có thể tính theo bất kì phương pháp nào)

c) Khi cho thêm CuSO_4 xảy ra các phản ứng:



Cộng hai phương trình trên:



Phản ứng tổng cộng không thay đổi, vì việc cho thêm CuSO_4 không làm thay đổi thể tích dung dịch KMnO_4 đã dùng. Như vậy, $V = 4,00$ mL.

2. a) Bản chất liên kết trong phân tử M_2 : liên kết cộng hóa trị bằng cặp electron chung của electron ns1. Ở trạng thái hơi, năng lượng liên kết của các phân tử M_2 của kim loại nhóm IB lớn hơn nhiều so với kim loại nhóm IA, vì các nguyên tử kim loại nhóm IB có bán kính nhỏ hơn (do ảnh hưởng của sự co d), điện tích hạt nhân lại lớn hơn kim loại nhóm IA nên lực hút của hạt nhân đến đám mây electron chung lớn, dẫn đến năng lượng liên kết lớn hơn. Mặt khác, trong các phân tử $\text{Cu}_2 - \text{Ag}_2 - \text{Au}_2$, ngoài liên kết σ còn có thêm liên kết π kiểu d – p được tạo thành giữa các cặp electron trên orbital d của nguyên tử này cho vào orbital trống của nguyên tử kia.

b) Trong dãy $\text{K}_2 - \text{Rb}_2 - \text{Cs}_2$, năng lượng liên kết giảm, do từ K đến Cs, theo chiều tăng của điện tích hạt nhân, bán kính tăng dần, độ dài liên kết tăng, dẫn đến năng lượng liên kết giảm. Còn trong dãy $\text{Cu}_2 - \text{Ag}_2 - \text{Au}_2$, từ Cu_2 đến Ag_2 năng lượng liên kết giảm do bán kính Ag lớn hơn Cu, nhưng từ Ag_2 đến Au_2 , năng lượng liên kết lại tăng mạnh do ở Au có cấu hình electron $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$ – có ảnh hưởng của sự co f nên bán kính Au không tăng đáng kể so với Ag ($R_{\text{Ag}} = 1,44 \text{ \AA}$; $R_{\text{Au}} = 1,45 \text{ \AA}$) trong khi điện tích hạt nhân tăng 32 đơn vị. Vì vậy, năng lượng liên kết trong Au_2 tăng mạnh so với Ag_2 .

Câu VI (4,5 điểm)

Hướng dẫn chấm

1. a) Tính $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^o$



Cộng (1) với (2) ta có:



$$\text{Do đó: } \Delta G_3^o = \Delta G_1^o + \Delta G_2^o \rightarrow \Delta G_1^o = \Delta G_3^o - \Delta G_2^o$$

Hay:

$$-1.F.E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^o = -3.F.E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^o + 2.F.E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^o$$

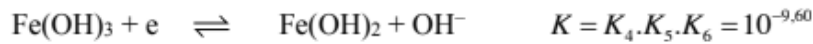
$$\rightarrow E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^o = 3.E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^o - 2.E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^o = 3.(-0,036) - 2.(-0,440) = 0,772 \text{ (V)}$$

b) Tính $E_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2, \text{OH}^-}^o$





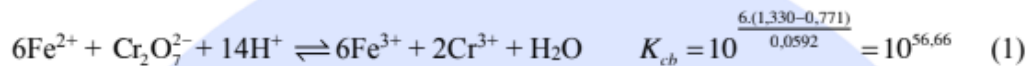
Tổ hợp (4), (5) và (6):



Mặt khác: $K = 10^{\frac{E^\circ}{0,0592}} \rightarrow E^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2, \text{OH}^-} = -0,568\text{V}$.

Như vậy: $E^\circ_{\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2, \text{OH}^-} = -0,586\text{ V} < E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,772\text{ V}$. Do đó, trong môi trường kiềm, Fe^{2+} có tính khử mạnh hơn trong môi trường axit.

2. Trong môi trường axit mạnh, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oxi hóa Fe^{2+} theo phản ứng sau:



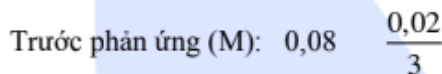
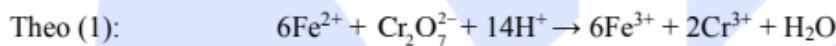
Vì K_{cb} rất lớn nên coi phản ứng (1) xảy ra hoàn toàn.

i) Khi $V = 50\text{ mL}$

Sau khi cho hết 50 mL dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, tính lại nồng độ các chất:

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{0,12 \cdot 100}{100 + 50} = 0,08 \text{ (M)}$$

$$C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{0,02 \cdot 50}{100 + 50} = \frac{0,02}{3} \text{ (M)}$$



Ở thành phần giới hạn:

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,04 \text{ M}; C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,04 \text{ M}; C_{\text{Cr}^{3+}} = \frac{0,04}{3} \text{ M}$$

Vì phản ứng (1) có K_{cb} rất lớn nên cân bằng ngược lại có hằng số cân bằng rất nhỏ, coi như sự phân li ngược lại không đáng kể.

Do đó: $[\text{Fe}^{2+}] = C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,04 \text{ M}$; $[\text{Fe}^{3+}] = C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,04 \text{ M}$

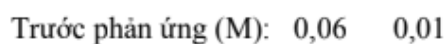
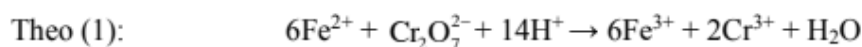
$$\rightarrow E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + \frac{0,0592}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,771 \text{ (V)}$$

ii) Khi $V = 100\text{ mL}$

Sau khi cho hết 100 mL dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, tính lại nồng độ các chất:

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{0,12 \cdot 100}{100 + 100} = 0,06 \text{ (M)}$$

$$C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{0,02 \cdot 100}{100 + 100} = 0,01 \text{ (M)}$$



Phản ứng xảy ra vừa đủ, thành phần giới hạn gồm:

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,06 \text{ M}; C_{\text{Cr}^{3+}} = 0,02 \text{ M}$$

Vì phản ứng (1) có K_{cb} rất lớn nên cân bằng ngược lại có hằng số cân bằng rất nhỏ, coi như sự phân li ngược lại không đáng kể.

Do đó: $[\text{Fe}^{3+}] = C_{\text{Fe}^{3+}} = 0,06 \text{ M}; [\text{Cr}^{3+}] = C_{\text{Cr}^{3+}} = 0,02 \text{ M}$

Tại điểm tương đương, ta có: $[\text{Fe}^{2+}] = 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ và $[\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}]$

Ta tính $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ tại điểm tương đương:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^o + \frac{0,0592}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Khi hệ đạt tới trạng thái cân bằng thì:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = E$$

Trong đó:

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^o + \frac{0,0592}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \quad (\text{vì pH} = 0)$$

$$\rightarrow 7E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^o + 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^o + 0,0592 \lg \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \cdot \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right)$$

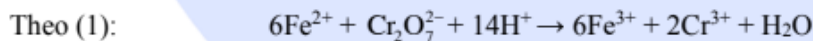
$$\begin{aligned} \rightarrow E &= \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^o + 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^o}{7} + \frac{0,0592}{7} \lg \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \cdot \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{3+}]^2} \right) \\ &= \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^o + 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^o}{7} + \frac{0,0592}{7} \lg \frac{1}{2[\text{Cr}^{3+}]} = 1,262 \text{ (V)} \end{aligned}$$

iii) Khi $V = 101 \text{ mL}$

Sau khi cho hết 101 mL dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, tính lại nồng độ các chất:

$$C_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{0,12 \cdot 100}{100 + 101} = \frac{12}{201} \text{ (M)}$$

$$C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{0,02 \cdot 101}{100 + 101} = \frac{2,02}{201} \text{ (M)}$$



Trước phản ứng (M): $\frac{12}{201} \quad \frac{2,02}{201}$

Sau phản ứng (M): $\quad \quad \quad \frac{0,02}{201} \quad \quad \quad \frac{12}{201} \quad \frac{4}{201}$

Thành phần giới hạn gồm:

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{12}{201} \text{ M}; C_{\text{Cr}^{3+}} = \frac{4}{201} \text{ M}; C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{0,02}{201} \text{ M}$$

Vì phản ứng (1) có K_{cb} rất lớn nên cân bằng ngược lại có hằng số cân bằng rất nhỏ, coi như sự phân li ngược lại không đáng kể.

Do đó: $[\text{Fe}^{3+}] = C_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{12}{201} \text{ M}; [\text{Cr}^{3+}] = C_{\text{Cr}^{3+}} = \frac{4}{201} \text{ M}; [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} = \frac{0,02}{201} \text{ M}$

Tại điểm tương đương, ta có: $[\text{Fe}^{2+}] = 6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ và $[\text{Fe}^{3+}] = 3[\text{Cr}^{3+}]$

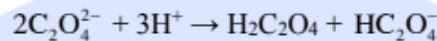
Ta tính $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ tại điểm tương đương:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^o + \frac{0,0592}{1} \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Khi hệ đạt tới trạng thái cân bằng thì:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = E = E_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}}^o + \frac{0,0592}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[Cr^{3+}]^2} = 1,324 \text{ (V)}$$

3. a) Từ nhận xét: “pH = pK_{a1} = 1,25, suy ra [H₂C₂O₄] = [HC₂O₄⁻] >> [C₂O₄²⁻]” là đúng. Từ mối liên hệ [H₂C₂O₄] = [HC₂O₄⁻] học sinh đó suy ra lượng axit cho vào trung hòa hết 1,5 nấc của C₂O₄²⁻ theo phản ứng:



Nghĩa là, theo học sinh đó, hệ thu được là hệ đệm gồm H₂C₂O₄ (C_a mol.L⁻¹) và HC₂O₄⁻ (C_b mol.L⁻¹) có cùng nồng độ $C_a = C_b = \frac{0,100.5,00}{2.20,00} = 0,0125 \text{ (M)}$. Trong trường hợp này, điều này là vô lý vì nếu dung dịch X là dung dịch đệm thì pH_X có thể được tính theo 1 trong 2 cách sau: (không cần tính theo điều kiện proton vì [H⁺] >> [OH⁻])

Cách 1: theo công thức tính pH của hệ đệm: $pH = pK_a + \lg \frac{C_b}{C_a}$

Cách 2: tính theo cân bằng:



$$[] \quad 0,0125 - h \quad h \quad 0,0125 + h$$

Nhưng cả 2 cách giải trên đều không hợp lý vì nếu theo cách 1 thì $h = [H^+] = 10^{-1,25} \text{ M} = 0,056 > C_a = C_b$, không thỏa mãn điều kiện áp dụng công thức tính pH của hệ đệm. Còn nếu theo cách 2 thì $[H_2C_2O_4] = 0,0125 - h = 0,0125 - 0,056 < 0$. Vô lý!

Vậy cách giải của học sinh đó là không đúng.

b) Tính lại nồng độ các chất sau khi trộn:

$$C_{C_2O_4^{2-}} = \frac{5,0,10}{5+15} = 0,025 \text{ (M)}$$

$$C_{HCl} = \frac{15.C}{5+15} = 0,75C \text{ (M)}$$

Khi trộn dung dịch HCl với dung dịch C₂O₄²⁻, lượng HCl có thể chưa đủ để trung hòa hết hai nấc của C₂O₄²⁻, cũng có thể trung hòa vừa đủ C₂O₄²⁻ hoặc trung hòa hết C₂O₄²⁻ và còn dư axit.

Xét trường hợp HCl phản ứng vừa đủ với C₂O₄²⁻, thu được H₂C₂O₄ 0,025M

Khi đó pH của hệ được tính theo cân bằng:

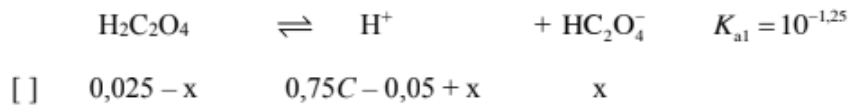


$$[] \quad 0,025 - x \quad x \quad x$$

→ $[H^+] = x = 0,0187 \text{ M} \rightarrow pH = 1,73 > 1,25$. Điều này chứng tỏ lượng HCl cho vào vẫn còn dư, sau khi trung hòa hết hai nấc của C₂O₄²⁻. **Vậy thành phần giới hạn thu được gồm:**

H₂C₂O₄ 0,025M và H⁺ (0,75C – 0,05) M

pH của hệ được tính theo cân bằng:



Vì $\text{pH} = \text{p}K_{a1} \rightarrow [\text{H}^+] = K_{a1}$ nên $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = [\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ hay $0,025 - x = x \rightarrow x = 0,0125$

Mặt khác, $[\text{H}^+] = K_{a1} \rightarrow 0,75C - 0,05 + x = 10^{-1,25} \rightarrow C = 0,125 \text{ (M)}$

(Thí sinh có thể tính C theo định luật bảo toàn điện tích hoặc tính theo điều kiện proton với mức không là HCl và $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$):

$$h = [\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] - [\text{HC}_2\text{O}_4^-] - 2[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$$

$$\rightarrow h = [\text{H}^+] = \frac{15,00 \cdot C}{20,00} - \frac{0,100 \cdot 5,00}{20,00} \cdot \frac{K_{a1} \cdot h + h^2}{h^2 + K_{a1} \cdot h + K_{a1} \cdot K_{a2}} \rightarrow C = 0,125 \text{ (M)}$$

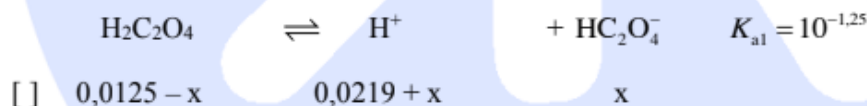
c) Thành phần giới hạn của dung dịch X gồm $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,025 M và H^+ 0,04375 M

Thành phần của hệ sau khi trộn: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,0125 M; H^+ 0,0219 M; Ca^{2+} 0,005 M và Sr^{2+} 0,005 M.

Vì $C_{\text{Ca}^{2+}} = C_{\text{Sr}^{2+}}$ và $K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4) < K_s(\text{SrC}_2\text{O}_4)$ nên nếu có kết tủa thì CaC_2O_4 sẽ tách ra trước.

Xét $C'_{\text{Ca}^{2+}}, C'_{\text{Sr}^{2+}}$ trong đó:

Do môi trường axit và do $K_{a1} \gg K_{a2}$ nên $C'_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$ được tính theo cân bằng:



$$\rightarrow [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = x = 8,15 \cdot 10^{-3} \text{ (M)} \rightarrow [\text{H}^+] = 0,03 \text{ (M)}$$

$$\rightarrow C'_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 10^{-4,27} \cdot \frac{8,15 \cdot 10^{-3}}{0,03} = 1,46 \cdot 10^{-5} \text{ (M)} \ll [\text{HC}_2\text{O}_4^-] \text{ (hợp lý)}$$

$$\text{Vi: } C'_{\text{Ca}^{2+}} \cdot C'_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 0,005 \cdot 1,46 \cdot 10^{-5} = 7,3 \cdot 10^{-8} > K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 10^{-8,75}$$

$\rightarrow$ có kết tủa CaC_2O_4 tách ra.

$$\text{Mặt khác, } C'_{\text{Sr}^{2+}} \cdot C'_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 0,005 \cdot 1,46 \cdot 10^{-5} = 7,3 \cdot 10^{-8} < K_s(\text{SrC}_2\text{O}_4) = 10^{-6,40}$$

$\rightarrow$ không có kết tủa SrC_2O_4 tách ra.

**Chú ý: học sinh cũng có thể tính theo cách sau:*

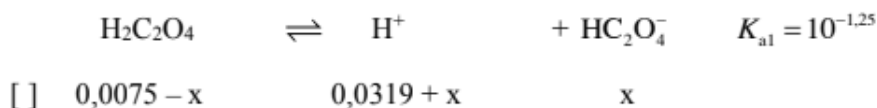
Có kết tủa CaC_2O_4 tách ra theo phản ứng sau:



Trước phản ứng (M): 0,005 0,0125 0,0219

Sau phản ứng (M): – 0,0075 0,0319

Sau khi CaC_2O_4 tách ra, hệ thu được gồm: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,075 M; H^+ 0,0319 M; CaC_2O_4 và Sr^{2+} 0,005 M. Vì môi trường axit mạnh, dự đoán $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \ll [\text{HC}_2\text{O}_4^-]$ nên $[\text{H}^+]$ vẫn được tính theo cân bằng sau:



$$\rightarrow [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = x = 4,55 \cdot 10^{-3} \text{ (M)} \rightarrow [\text{H}^+] = 0,0365 \text{ (M)}$$

Tại thời điểm trước khi xét khả năng tạo kết tủa SrC_2O_4 , vì môi trường axit mạnh ($[\text{H}^+] = 0,0365 \text{ M}$) do đó $C'_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$ được tính theo độ tan S của CaC_2O_4

$$[\text{Ca}^{2+}] = S = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0,0075$$

Sau khi biến đổi ta có:

$$C'_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{S + 0,0075}{1 + 10^{4,27} \cdot h + 10^{5,52} \cdot h^2} \rightarrow K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4) = \frac{S \cdot (S + 0,0075)}{1 + 10^{4,27} \cdot h + 10^{5,52} \cdot h^2}$$

Giả sử sự phân li của CaC_2O_4 không làm thay đổi pH của dung dịch

$$\rightarrow S = 2,56 \cdot 10^{-4} \text{ (M)} \rightarrow [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 6,94 \cdot 10^{-6} \text{ (M)} \ll [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 4,55 \cdot 10^{-3} \text{ (M)} \text{ (hợp lý)}$$

Tính lại $[\text{H}^+]$ với độ tan của CaC_2O_4 là $2,57 \cdot 10^{-4}$, thu được:

$$[\text{H}^+] = 0,0362 \text{ M} \approx 0,0364 \text{ M}$$

Vậy sự phân li của CaC_2O_4 không làm thay đổi pH của dung dịch.

$$\text{Vậy } C'_{\text{Sr}^{2+}} \cdot C''_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 0,005 \cdot 6,94 \cdot 10^{-6} = 3,47 \cdot 10^{-8} = 10^{-7,46} < K_s(\text{SrC}_2\text{O}_4) = 10^{-6,40}$$

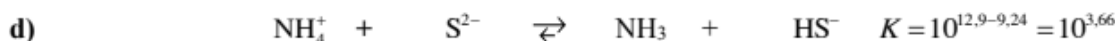
→ không có kết tủa SrC_2O_4 tách ra.

(Nếu học sinh tính gần đúng $C''_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$ theo cân bằng phân li HC_2O_4^- :

$$C''_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 10^{-4,27} \cdot \frac{4,55 \cdot 10^{-3}}{0,0364} = 6,71 \cdot 10^{-6} \text{ (M)} \text{ thì vẫn chấp nhận nhưng trừ 25\% số}$$

điểm ý này)

(Trường hợp nếu học sinh chấp nhận thành phần dung dịch X chỉ có $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,016M thì cách giải vẫn tương tự như trên: xét thử tự kết tủa, tính $C'_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 10^{-4,27} \text{ (M)}$ theo lần lượt 2 quá trình phân li nấc 1 và nấc 2 của $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ để kết luận có kết tủa CaC_2O_4 tách ra, nhưng không có kết tủa SrC_2O_4 tách ra thì cho nửa số điểm của ý này.)



Trước phản ứng (M): 0,04 0,02

Sau phản ứng (M): 0,02 – 0,02 0,02

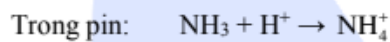
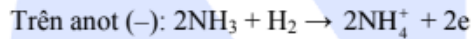
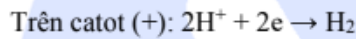
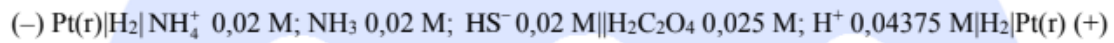
Thành phần giới hạn: NH_4^+ 0,02 M; NH_3 0,02M; HS^- 0,02 M.



So sánh tích số ion của các quá trình (a), (b), (c) có thể bỏ qua cân bằng (b) và (c). Tương tự so sánh tích số ion của quá trình (d) và (e), cho phép bỏ qua cân bằng (e).

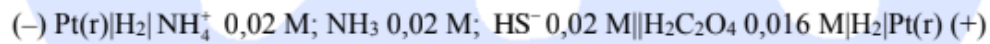
→ hệ đệm NH_4^+ và NH_3 quyết định pH của dung dịch Y và $\text{pH}_Y = \text{p}K_a = 9,24$

$[\text{H}^+]_Y = 10^{-9,24} \text{ M} < [\text{H}^+]_X = 10^{-1,25} \text{ M}$. Như vậy điện cực $\text{Pt}(\text{H}_2)$ nhúng trong dung dịch X là catot, điện cực $\text{Pt}(\text{H}_2)$ nhúng trong dung dịch Y là anot.



(Vì $C_{\text{NH}_3}(\text{Y}) < C_{\text{H}^+}(\text{X})$ nên NH_3 chưa phản ứng với $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, do đó trên catot chưa xảy ra quá trình khử $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.)

Trường hợp nếu thí sinh chấp nhận thành phần dung dịch X chỉ có $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,016 M thì sơ đồ pin như sau:



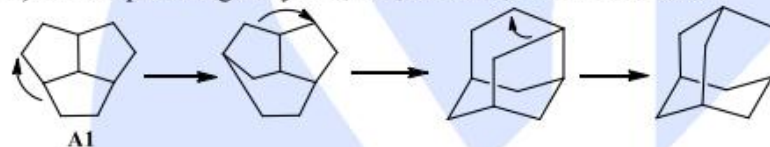
HƯỚNG DẪN GIẢI NGÀY THỨ HAI

Câu I (3,5 điểm)

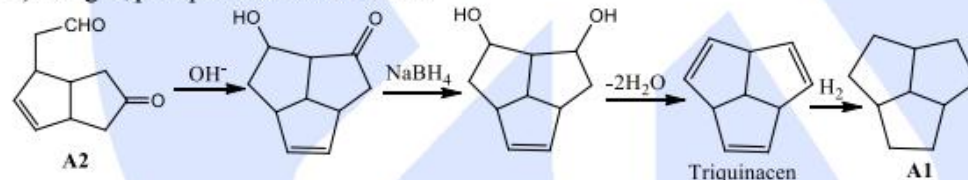
1.

Hướng dẫn chấm

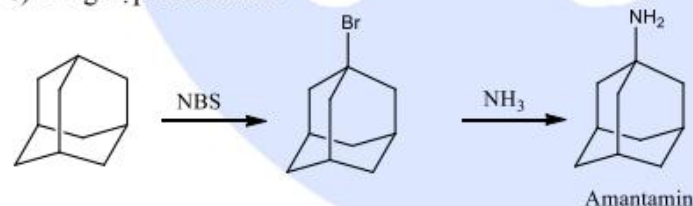
a) Cơ chế phản ứng chuyển vị nhiệt từ A1 tạo thành adamantan



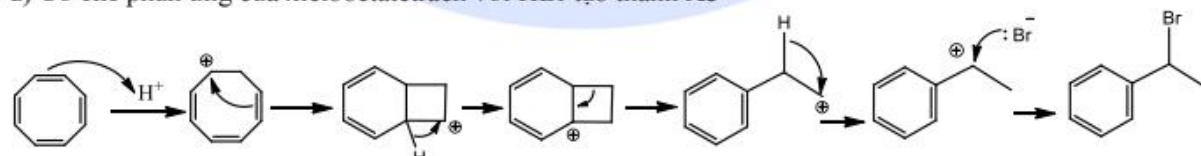
b) Tổng hợp triquinacen và A1 từ A2



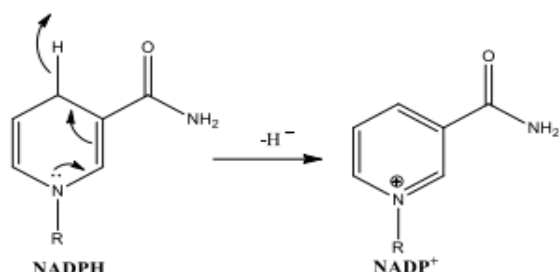
c) Tổng hợp Amantadin



d) Cơ chế phản ứng của xiclooctatetraen với HBr tạo thành A3

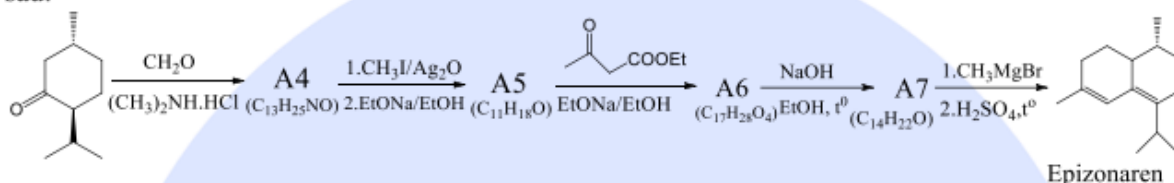


e) Giải thích tính khử của NADPH



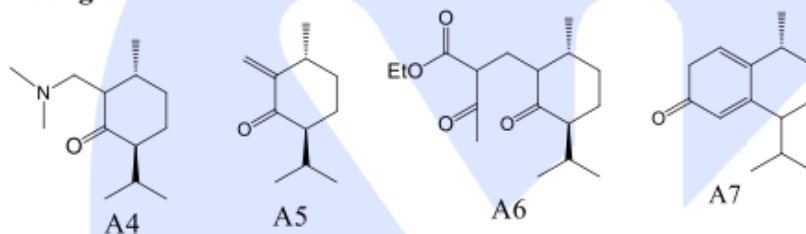
Khi NADPH tách ion hydroa tạo thành trung gian NADP^+ có tính thơm bền vững về mặt năng lượng và điện tích nhờ sự tham gia của đôi điện tử không phân chia của nguyên tử Nitơ trong vòng.

2. Hidrocarbon epizonaren ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}$) được phân lập từ tinh dầu loài *Salvia fruticosa* Mill (Labiatae). Epizonaren được sử dụng trong công nghệ chất thơm. Con đường tổng hợp hóa học epizonaren như sau:

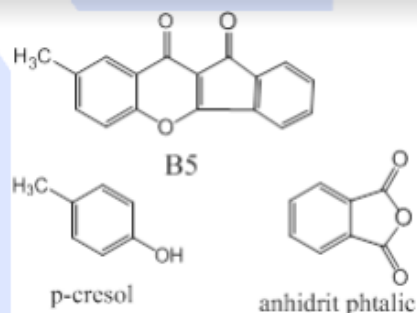


Xác định cấu tạo các chất A1, A5, A6, và A7. Không cần xét đến hóa lập thể.

Hướng dẫn chấm:

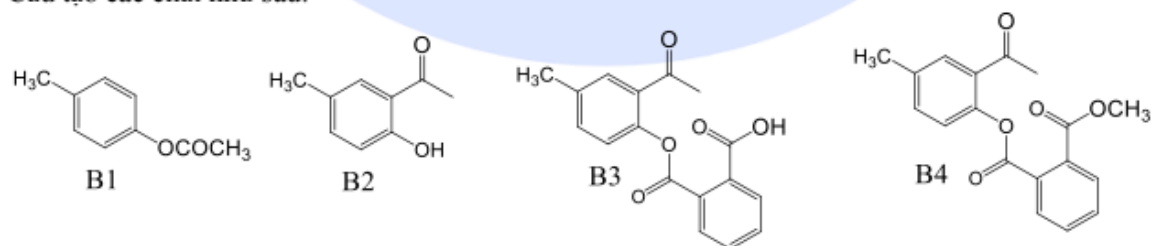


3. Cho p-cresol phản ứng với anhidrit axetic, thu được **B1**. Đồng phân hóa **B1** với sự có mặt của AlCl_3 thu được **B2**. Cho **B2** phản ứng với anhidrit phtalic, thu được **B3**. Thực hiện phản ứng este hóa **B3** bằng CH_2N_2 , thu được **B4**. Trong điều kiện xúc tác bazơ (KOH /piridin), **B4** chuyển thành **B5** lần lượt qua các giai đoạn ngưng tụ Claisen, hemiaxetal hóa và tách nước. Xác định cấu tạo các chất **B1**, **B2**, **B3** và **B4**.



Hướng dẫn chấm:

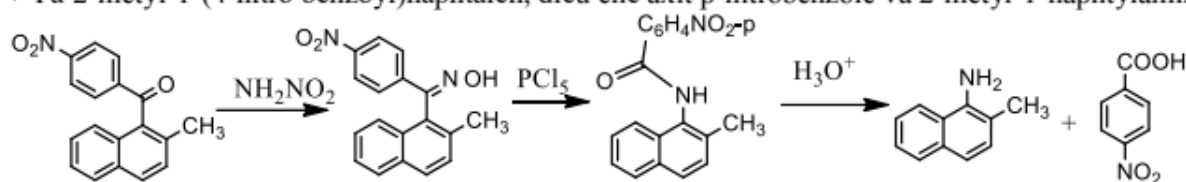
Cấu tạo các chất như sau:



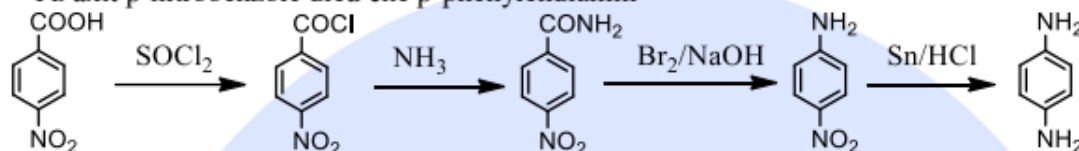
Câu II (4 điểm)

1.

+ Từ 2-metyl-1-(4-nitro benzoyl)naphtalen, điều chế axit p-nitrobenzoic và 2-metyl-1-naphtylamin:

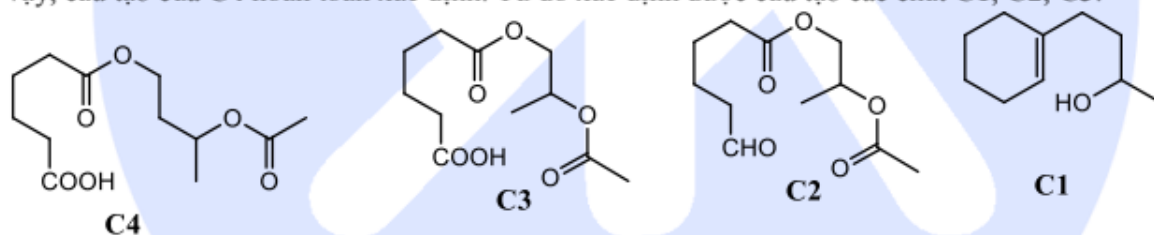


+ Từ axit p-nitrobenzoic điều chế p-phenylendiamin

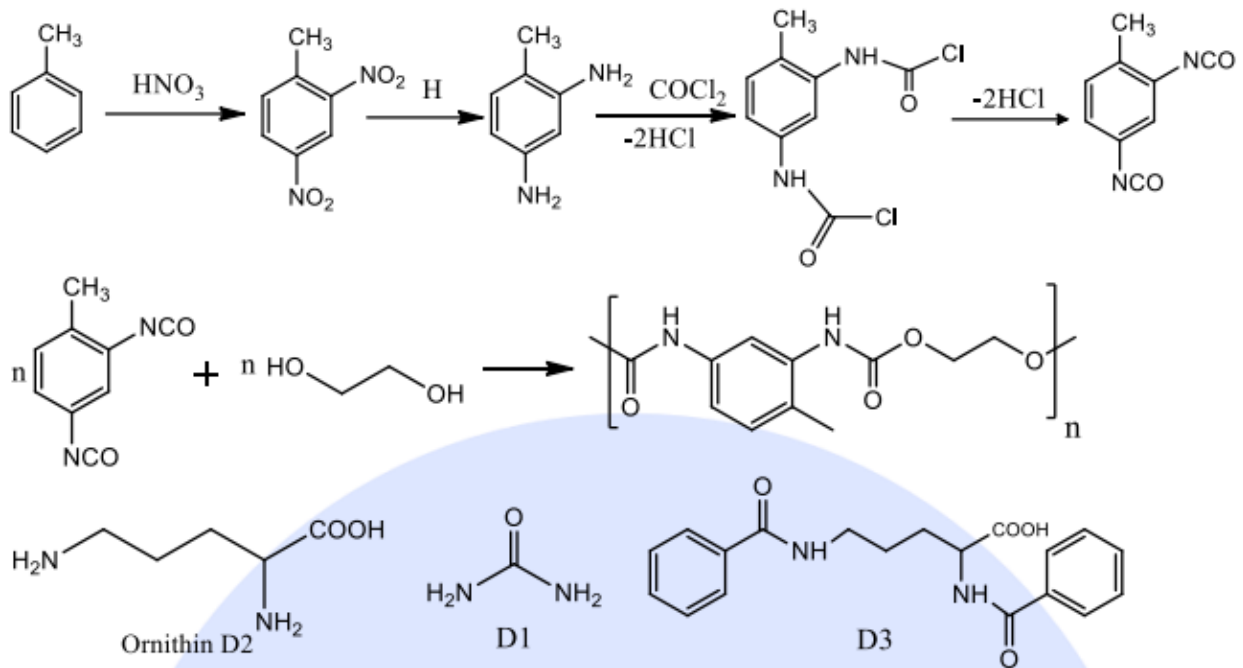


2.

Từ sản phẩm axit adipic $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$, butandiol-1,3 và axit axetic, theo dữ kiện **C1** phản ứng với PCC tạo thành xeton, suy ra đầu ancol bậc 2 của butandiol-1,3 có sẵn từ chất đầu **C1**. Vì vậy, cấu tạo của **C4** hoàn toàn xác định. Từ đó xác định được cấu tạo các chất **C1**, **C2**, **C3**.

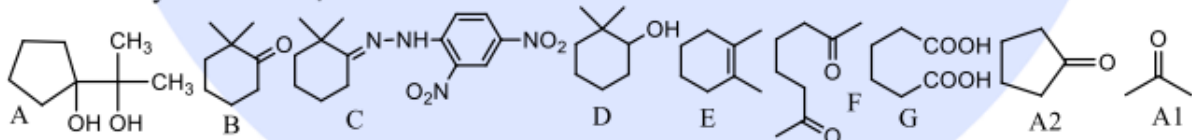


3.

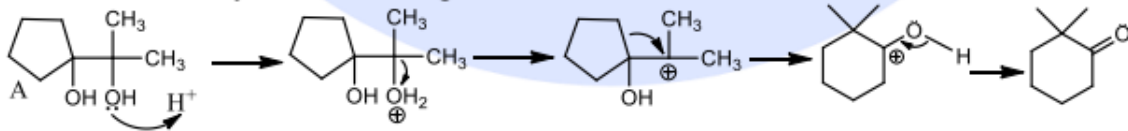


a) Xác định cấu tạo các chất **A**, **A₁**, **A₂**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F** và **G**:

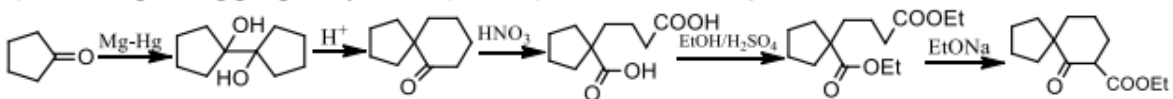
A ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$) không tác dụng với H_2/Ni nên độ bất bão hòa bằng 1 và không chứa vòng xiclopropan và xiclobutan, **A** tác dụng với HIO_4 , thu được **A₁** ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) và **A₂** ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$) nên **A** có cấu tạo diol có nhánh dimetyl. **A** có cấu tạo như sau:



Đề xuất cơ chế chuyển hóa từ **A** sang **B**



b) Đề xuất phương pháp chuyển **A₂** ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$) và etanol thành β -xetoeste **H**.

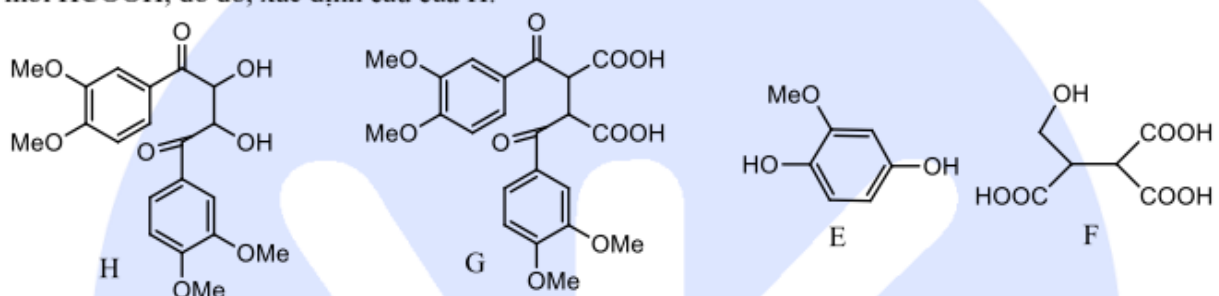


Câu III (4 điểm):

1.

Xác định cấu tạo các chất **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G** và **H**

- Tìm hợp chất **H**: khi oxi hóa 1 mol HIO_4 thì thu được tối đa 2 mol axit 3,4-dimethoxybenzoic và 2 mol HCOOH , do đó, xác định cấu của **H**.



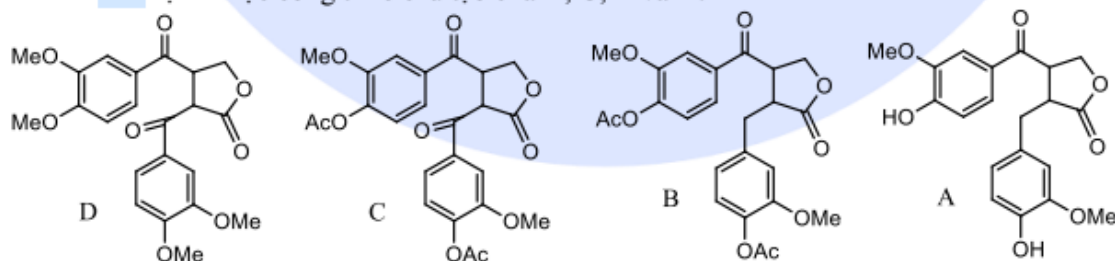
- Tìm hợp chất **G**: **G** phản ứng với hỗn hợp Ag_2O và Br_2 rồi thủy phân tạo thành **H**, nên hai nhóm OH của hợp chất **H** sẽ là nhóm COOH trong phản ứng **G**.

- Tìm hợp chất **E** Nếu loại nhóm metoxi trong **E** thì thu được hidroquinon. Vì vậy, **E** là metoxihidroquinon.

- Tìm hợp chất F: Hợp chất F có độ bất bão hòa: $N = (6.2 + 2 - 8) : 2 = 3$. Sau khi oxi hóa bằng CrO_3 trong sự có mặt của H_2SO_4 thu được hợp chất có độ bất bão hòa $N = 4$. Do đó, hợp chất F ban đầu có bộ khung như hợp chất $\text{HOOC(CH}_2\text{)}_2\text{CH(CH}_2\text{COOH)}_2$, nhưng thay một nhóm COOH bằng nhóm CH_2OH .

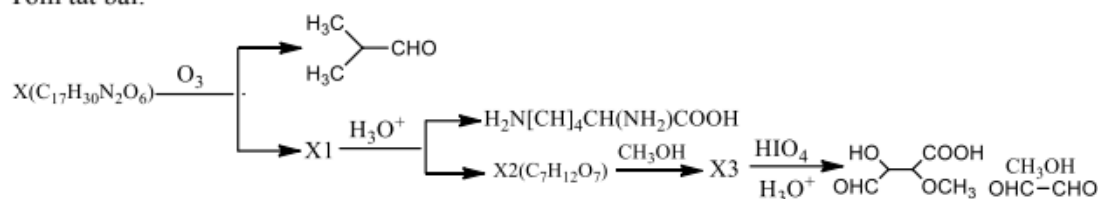
- Tìm hợp chất C. hợp chất C có khối lượng phân tử 470 g/mol, sau khi oxi hóa rồi thủy phân thu được hợp chất E ($M = 140$ g/mol) và F ($M = 192$ g/mol), vì thế nhiều khả năng, hợp chất C được tạo ra từ 2 mol hợp chất E và 1 mol hợp chất F. Điều này được khẳng định khi xử lý hợp chất D và đối chiếu với hợp chất G.

- Từ đó xác định được công thức cấu tạo của D, C, B và A.



2.

Tóm tắt bài:



a) Xác định cấu tạo **X3**.

Do **X3** có phản ứng với HIO_4 dư sau đó thủy phân tạo thành các sản phẩm (2R,3R)-3-hidroxy-2-metoxi-4-oxobutanoic, etandial và metanol nên **X3** là xetal và có 2 nhóm OH cạnh nhau.

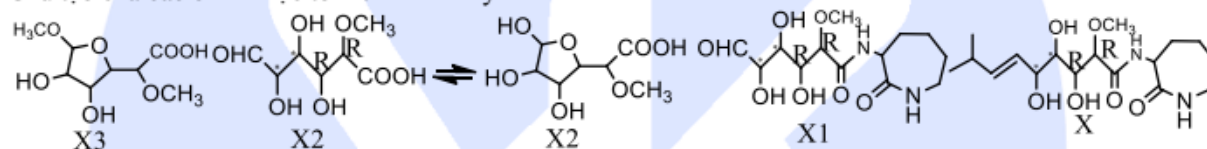
- Xác định cấu tạo **X1**, **X2**.

Do **X2** phản ứng với metanol có mặt HCl thu được **X3** ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_7$) nên **X2** là xetan của **X3**.

- Xác định cấu tạo của **X** ($\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_6$)

Vị trí hai nhóm cacbonyl sinh ra sau quá trình ozon hóa là vị trí của nối đôi tương ứng. Từ độ không no bằng 4, từ tính chất trung tính của **X** nên **X** chứa hai nhóm C=O , một nối đôi C=C và một amit vòng no bằng 4, từ tính chất trung tính của **X** nên **X** chứa hai nhóm C=O , một nối đôi C=C và một amit vòng.

Cấu tạo của các chất được tóm tắt dưới đây:

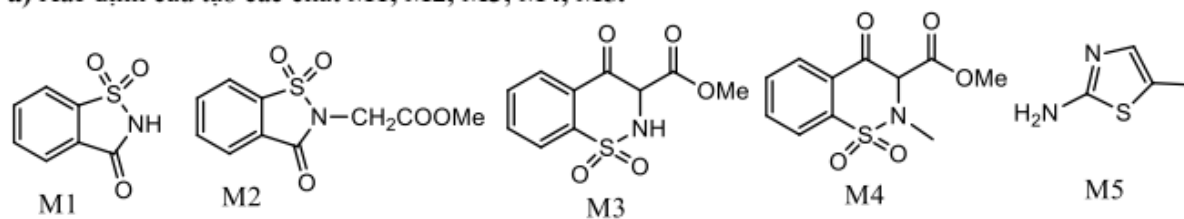


b) Tính số đồng phân lập thể của chất **X** (bao gồm các đồng phân hình học và quang học).

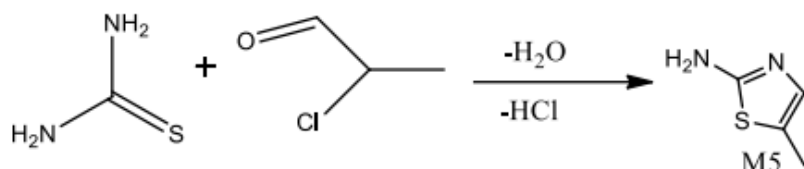
Vì chất **X** có 3 trung tâm lập thể chưa xác định nên số đồng phân lập thể là: $2^3 = 8$ đồng phân.

3.

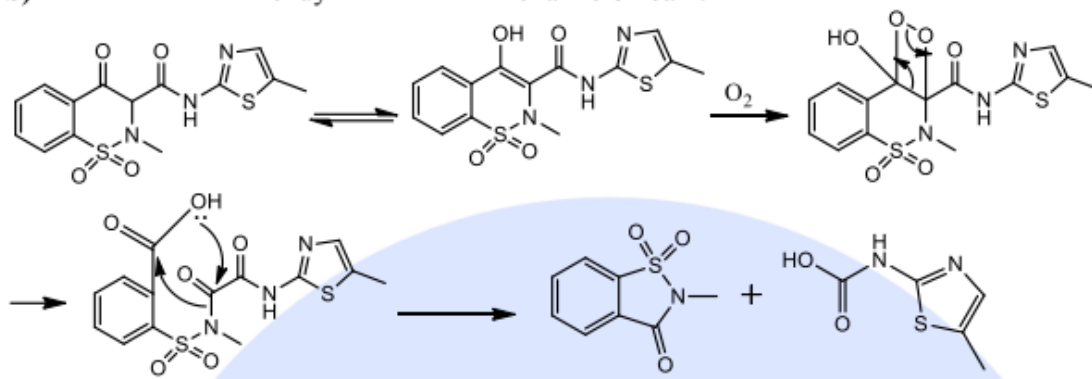
a) Xác định cấu tạo các chất **M1**, **M2**, **M3**, **M4**, **M5**.



Điều chế **M5** từ hợp chất thioure (H_2NCSNH_2).



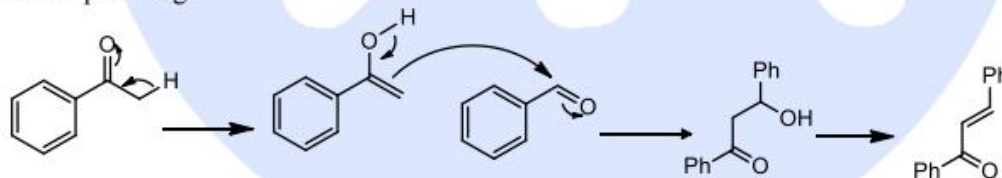
b) Hoàn thành cơ chế chuyển hóa đào thải của meloxicam.



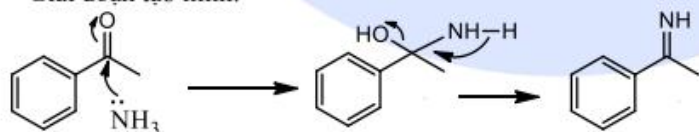
4.

a) Đề xuất cơ chế của phản ứng:

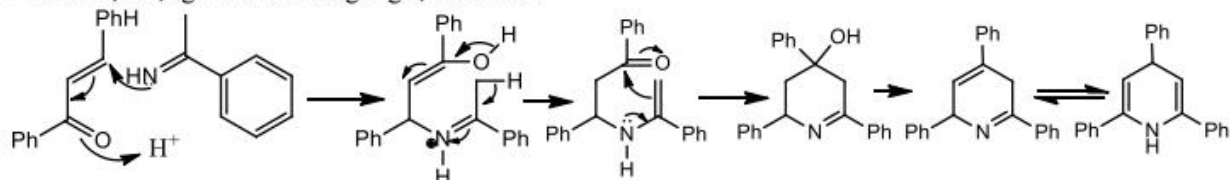
+ Giai đoạn ngưng tụ andol, tạo imin, cộng michael và ngưng tụ aza-andol theo sơ đồ bên. Đề xuất cơ chế phản ứng.



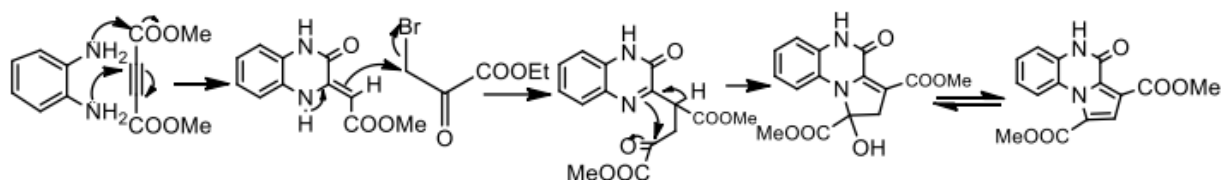
+ Giai đoạn tạo imin:



+ Giai đoạn cộng Michael và ngưng tụ aza-andol



b.



Câu IV (4,5điểm):

1.

a) Chu vi chuyển động của các electron π : $2.L_{C-N} + 7.L_{C-C} = 2.1,25 + 7.1,4 = 12,3 \text{ (Å)}$

- Bán kính của giếng thế tròn: $r.2.\pi = r.2.3,1416 = 12,3 \Rightarrow r = 1,96 \text{ Å}$

- hệ có 10 electron π , phân bố vào các obitan như sau:

$n = 0$: 2 electron

$n = \pm 1$: 4 electron

$n = \pm 2$: 4 electron

- Vậy mức HOMO ứng với $n = \pm 2$; mức LUMO ứng với $n = \pm 3$.

- Hiệu hai mức năng lượng HOMO và LUMO tương ứng với năng lượng photon cần kích thích:

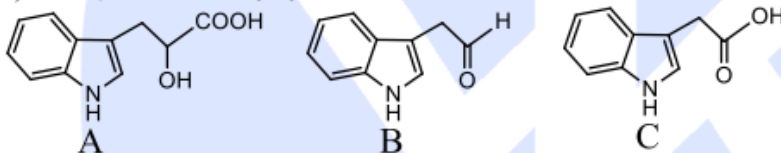
$$\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO} = \frac{h^2}{8m_e\pi^2r^2}(n_{LUMO}^2 - n_{HOMO}^2) = \frac{(6,6261.10^{-34})^2}{8.9,1094.10^{-34}.3,1416^2.(1,96.10^{-10})^2}(9-4) = 7,495.10^{-19} J$$

- Bước sóng cần thiết để kích thích electron:

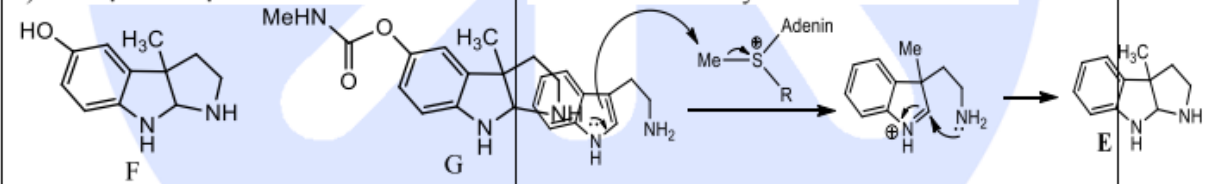
$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,6261.10^{-34}.2,9979.10^8}{\lambda} = 7,945.10^{-19}$$

- Vậy, $\lambda = 2,5.10^{-7} \text{ (m)} = 250 \text{ nm}$.

b) Xác định các chất A, B, và C

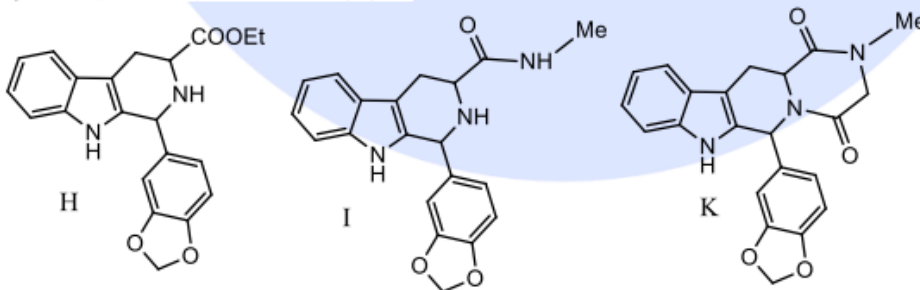


c) Xác định cấu tạo của các chất F và G:



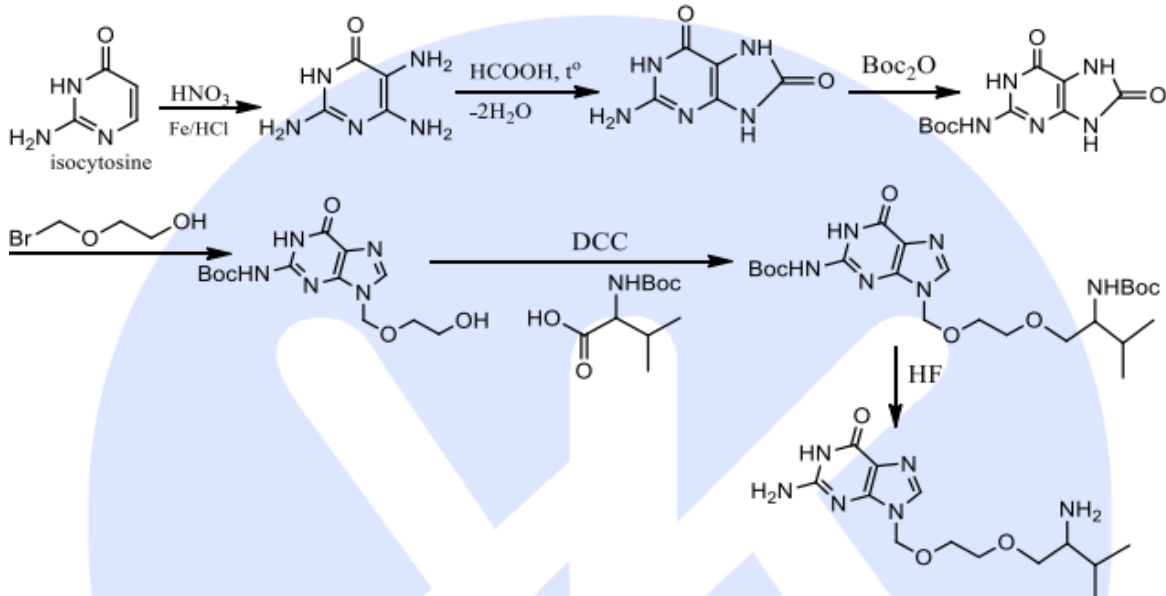
Đề xuất cơ chế chuyển hóa từ D thành E:

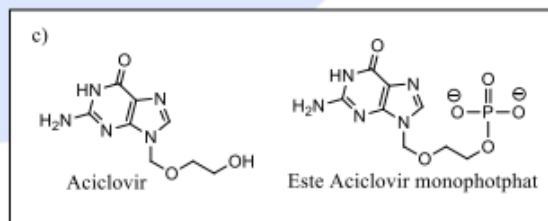
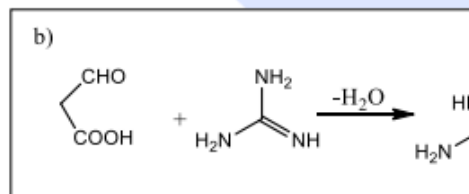
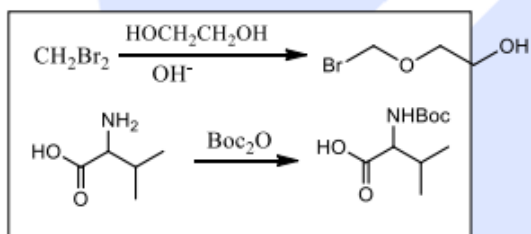
d) Xác định cấu tạo các chất H, I, K.



2.

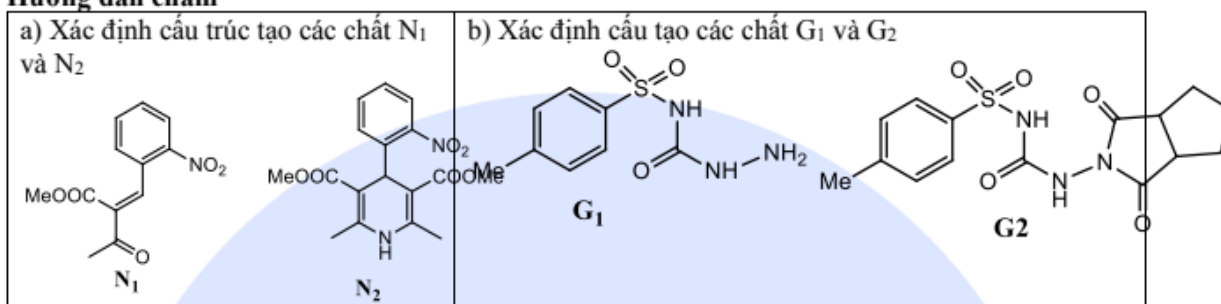
a.





3.

Hướng dẫn chấm



Câu V (4 điểm):

Hướng dẫn chấm

1. Công giãn nở đẳng nhiệt

$$A = -nRT \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = 2,8 \cdot 3145 \cdot 400 \cdot \ln \frac{25}{5} = -10705(J) = -10,705(kJ). \text{ Hệ sinh công nên công có giá}$$

trị âm.

Vì khí lí tưởng thực hiện quá trình giãn nở đẳng nhiệt nên $\Delta U = 0$. Theo nguyên lí 1, $\Delta U = Q + A = 0$, do đó $Q = -W = 10,705 kJ$. Vì trong quá trình giãn nở đẳng nhiệt nội năng không thay đổi nên muốn sinh công hệ phải nhận nhiệt từ bên ngoài, vì thế nhiệt được tính là dương.

2. Theo hệ số tỉ lượng trong phương trình tổng quát $[B]_0 = [A]_0/2$ nên $[A]_0 = 0,624 \text{ mol/L}$ và $[A] = [A]_0 - 2[B]$.

Lập bảng số liệu như sau:

t (phút)	0	10	20	30	40
[B] mol/L	0	0,089	0,153	0,200	0,230
[A] mol/L	0,624	0,446	0,318	0,224	0,164

- Quan sát sự giảm nồng độ A theo thời gian thấy, thời gian để [A] giảm $\frac{1}{2}$ là 20 phút và không phụ thuộc nồng độ đầu. Như vậy bậc của A là bậc 1 và cũng là bậc chung của phản ứng.

- Từ $\frac{d[A]}{dt} = -k_A[A]$, lấy tích phân sẽ có $\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k_A t$.

$$\text{Dựa vào thời gian bán hủy thì } k_A = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{20} = 0,0346 \text{ phut}^{-1} = 5,776 \cdot 10^{-4} \text{ giay}^{-1}$$

$$\text{Vì tốc độ chung của phản ứng } v = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{2} k_A [A], \text{ nên } k = \frac{k_A}{2} = 2,89 \cdot 10^{-4} \text{ giay}^{-1}$$

3. a) Trong dung dịch Y có tồn tại cân bằng phân li của chỉ thị HIn:



Do chỉ có chỉ thị HIn và In⁻ hấp thụ proton nên áp dụng định luật Lambert-Beer cho hai cấu tử thu được các biểu thức tại mỗi bước sóng sau;

Tại $\lambda_1 = 490nm$:

$$A_1 = \varepsilon_{HIn} \cdot I \cdot [HIn] + \varepsilon_{In^-} \cdot I \cdot [In^-] = 9,04 \cdot 10^2 \cdot [HIn] + 1,08 \cdot 10^2 \cdot [In^-] = 0,157 \quad (2)$$

$\lambda_2 = 625nm$:

$$A_2 = \varepsilon_{HIn} \cdot I \cdot [HIn] + \varepsilon_{In^-} \cdot I \cdot [In^-] = 3,52 \cdot 10^2 \cdot [HIn] + 1,65 \cdot 10^3 \cdot [In^-] = 0,222 \quad (3)$$

Từ (2) và (3) suy ra: $[HIn] = 1,617 \cdot 10^{-4} (M)$; $[In^-] = 1,00 \cdot 10^{-4} (M)$

Từ cân bằng (1), tính được:

$$[H^+] = \frac{[HIn] \cdot K_a(HIn)}{[In^-]} = \frac{1,617 \cdot 10^{-4} \cdot 2,93 \cdot 10^{-3}}{1,00 \cdot 10^{-4}} = 4,74 \cdot 10^{-5} (M)$$

$$\Rightarrow pH_Y = 4,32$$

* Tính K_a của axit HX: vì pH = 4,32 nên có thể bỏ qua sự phân li của H₂O.

Các cân bằng trong dung dịch Y:



Ta có, theo định luật bảo toàn proton:

$$[H^+] = [X^-] - 0,05 + [NH_3]$$

$$10^{-4,32} = (0,135 + 0,05) \frac{K_a}{K_a + 10^{-4,32}} - 0,05 + 0,065 \frac{10^{-9,24}}{10^{-9,24} + 10^{-4,32}}$$

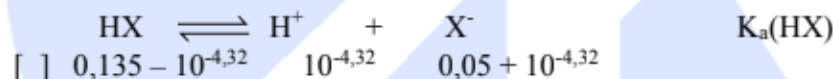
$$\Rightarrow K_a = 1,77 \cdot 10^{-5}$$

Chú ý: Thí sinh công có thể lập luận để bỏ qua sự phân li của NH₄⁺ và tính K_a như sau:

Tại pH = 4,32, bỏ qua cân bằng phân li của H₂O.

$$[NH_3] = C_{NH_4^+} \frac{K_a}{K_a + 10^{-4,32}} = 0,065 \frac{10^{-9,24}}{10^{-9,24} + 10^{-4,32}} = 7,815 \cdot 10^{-7} \ll 10^{-4,32}$$

Nên tính K_a theo cân bằng phân li của axit HX:

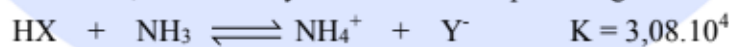


b) Tại pH = 9,24; ta có:

$$\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = \frac{[H^+]}{K_a(NH_4^+)} = \frac{10^{-9,24}}{10^{-9,24}} = 1 \Rightarrow [NH_4^+] = [NH_3]$$

$$\frac{[HX]}{[HX] + [X^-]} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} = \frac{10^{-9,24}}{10^{-9,24} + 1,77 \cdot 10^{-5}} = 3,25 \cdot 10^{-5} \ll 1$$

Như vậy, coi như toàn bộ HY đã chuyển thành Y⁻ theo phản ứng:



Trước phản ứng 0,135 0,065 0,050

Sau phản ứng

Sau phản ứng, $[NH_4^+] = [NH_3] = 0,200 M$

Vậy số mol NH₃ sục vào 50 mL dung dịch Y là:

$$a = 0,05(0,135 + 0,200) = 1,675 \cdot 10^{-2} (mol)$$