|  |  |
| --- | --- |
| **TRƯỜNG THPT CHUYÊN QUỐC HỌC HUẾ**  **TỔ HÓA HỌC**  **-----\*\*\*-----** | **ĐỀ THI ĐỀ XUẤT**  **OLYMPIC ĐỒNG BẰNG DUYÊN HẢI BẮC BỘ LẦN THỨ XIV**  **NĂM HỌC 2022-2023**  **Thời gian làm bài: 180 phút** |

**Câu 1 (2.5 điểm): Cấu tạo nguyên tử. Phản ứng hạt nhân. Định luật tuần hoàn**

**1.1.** Khi cung cấp năng lượng cho 1 nguyên tử ở trạng thái khí ta có dữ liệu sau:

|  |  |
| --- | --- |
| **Năng lượng cung cấp (kJ/mol)** | **Cấu hình electron** |
| 0 | [Ne]3s1 |
| 203 | [Ne]3p1 |
| 308 | [Ne]4s1 |
| 349 | [Ne]3d1 |
| 362 | [Ne]4p1 |

**a.** Cho biết năng lượng ion hóa của trạng thái cơ bản là 496 kJ/mol. Tính năng lượng ion hóa thứ nhất ứng với các trạng thái trên.

**b.** Tính điện tích hiệu dụng Zeff đối với các trạng thái đó.

**1.2.** Công thoát của êlectron đối với Natri là 2,48 (eV). Catot của tế bào quang điện làm bằng Natri được chiếu sáng bởi bức xạ có bước sóng λ= 0,36 (μm) thì có dòng quang điện bão hoà Ibh = 50 (mA).Cho biết:h = 6,625.10-34 (J.s); c = 3.10 (m/s) ; me = 9,1.10-31 (kg); - e = - 1,6.10-19 (C).

a) Tính giới hạn quang điện của Natri.

b) Tính vận tốc ban đầu cực đại của êlectron quang điện.

c) Hiệu suất quang điện bằng 60%, tính công suất của nguồn bức xạ chiếu vào catôt.

**Câu 2 (2.5 điểm): Cấu tạo phân tử. Tinh thể**

**2.1.** Cho các công thức cấu tạo của các hợp chất sau. Trường hợp nào có thể chuyển liên kết phối trí thành liên kết đôi được? Giải thích ngắn gọn

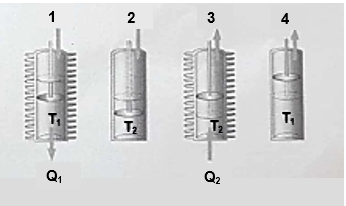
|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **STT** | **Phân tử** | **Cấu tạo** | **Chuyển được / không** | **Giải thích** |
| 1 | SO2 |  |  |  |
| 2 | HNO3 |  |  |  |
| 3 | NO2+ |  |  |  |
| 4 | H3PO4 |  |  |  |

**2.2.** Cho các phân tử sau: NO2, SO2, H2S, AlCl3, BH3, CO2. Các chất có khả năng đime hóa (đime hóa= hai phân tử kết hợp với nhau). Viết cấu tạo phân tử dạng đime và giải thích ngắn lý do đime hóa

**2.3**. Điền thông tin của các phân tử/ion CO2, PF5, SF4, IF5, SH42- vào bảng như ví dụ sau.

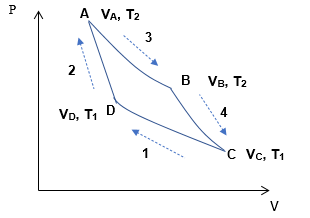
|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| STT | Phân tử/ion | Dạng tổng quát AXmEn | Dạng lai hóa | Cấu trúc phân tử | |
| 0.(ví dụ) | NH3 | AX3E1 | sp3 | Kết quả hình ảnh cho NH3 structure | Gấp khúc |
| 1. |  |  |  |  |  |

**Câu 3 (2.5 điểm): Nhiệt hóa học. Cân bằng hóa học trong pha khí**

Một động cơ Diesel khi được lý tưởng hóa được mô tả ở bên. Không khí xung quanh ở nhiệt độ T1 được hút vào một hình trụ và được nén (bước 1). Sau khi bơm nhiên liệu Diesel hỗn hợp được nén cho đến khi tự bốc cháy nhiên liệu Diesel xảy ra (bước 2). Khí hiện tại ở nhiệt độ T2 trong một khoản thời gian nhất định. Giãn (bước 3 và bước 4) trở lại trạng thái ban đầu. Trong một động cơ thực sự, khí thải và khí nạp diễn ra vào thời điểm này. Động cơ được xem xét trong bài: Nhiệt độ T1= 400oC và VC =500 mL tại áp suất pC=1 bar

1. Xác định số mol khí trong động cơ

2. Để đốt cháy nhiên liệu mà không cần mồi lửa bên ngoài, khí được nén đến thể tích VD= 27,8 mL. Tính áp suất (bar) ở trạng thái D biết nhiệt độ vẫn giữ tại 400oC

3. Nhiệt độ được nâng lên khi nhiên liệu cháy, tại T2 = 2000oC làm áp suất liên tục tăng đến trạng thái A với áp suất tối đa pA = 75 bar đạt được. Tính thể tích ở trạng thái A theo mL

4. Động cơ Diesel có thể đơn giản hóa thành động cơ Carnot, là một chu trình lý tưởng với bốn quá trình thuận nghịch (như hình bên phải)

Quá trình **1**, quá trình **2**, quá trình **3**, quá trình **4**. Biết thể tích tại điểm B: VB = 125 mL

a. Xác định tên của từng quá trình

b. Xác định công thực hiện sau mỗi chu trình

c. Xác định hiệu suất cực đại của động cơ

**Câu 4 (2.5 điểm): Động hóa học**

Edwards, Montoya-Peleaz và Crudden đã nghiên cứu cơ chế epoxit hóa benzandehit với sunfonium **(SM)** và đăng tải trên tạp chí Organic Letter (Org. Lett. 2007, 9, 5481). Cơ chế cho sự sự chuyển hóa này được diễn ra qua hợp sunfua ylua (sulfur ylide) **1** rồi sau đó qua trạng thái chuyển tiếp **2**



Trong đó k là hằng số tốc độ phản ứng và giai đoạn (2) là giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng

**4.1.** Dưới những điều kiện theo phản ứng bậc 1 giả định (**pseudo first order:** lấy lượng dư lớn của benzandehit **B** và **DBU**), tác giả đã khảo sự sự biến đổi Ln[nồng độ] của sulfonium tetrafloroborat **SM** ban đầu theo thời gian và kết quả được cho ở đồ thị bên dưới. Hãy cho biết bậc phản ứng của **SM**

Chart, line chart

Description automatically generated**thời gian (giây/100)**

**4.2.** Tiến hành 4 thí nghiệm ở nhiệt độ phòng 298K với nồng độ khác nhau của **DBU** và cố định nồng độ của B là 0,0174 M người ta thu được bảng dưới. Xác định phản ứng của DBU.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| STT | [DBU] | Đường biểu diễn ln[SM] vào thời gian (giây/100) |
| 1 | 0,0291 | y=-0,0068x-1,8296 |
| 2 | 0,0751 | y=-0,0199x – 1,6405 |
| 3 | 0,113 | y=-0,0329x-1,6278 |
| 4 | 0,156 | y=-0,0466x-6,3816 |

**4.3.** Tương tự cũng tiến hành 6 thí nghiệm ở nhiệt độ phòng 298K với nồng độ khác nhau của **B** nhưng cố định nồng độ của **DBU** là 0,156 M, người ta thu được bảng dưới. Xác định bậc phản ứng của B.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| STT | [B] | Đường biểu diễn ln[SM] vào thời gian (giây/100) |
| 1 | 0,0174 | y= -0,0466x - 6,3816 |
| 2 | 0,0433 | y= -0,1103x - 1,8947 |
| 3 | 0,0866 | y= -0,1986x - 1,7842 |
| 4 | 0,130 | y= -0,2474x - 1,7569 |
| 5 | 0,173 | y = -0,3022x - 1,7994 |
| 6 | 0,260 | y = -0,3192x – 1,7368 |

**Câu 5 (2.5 điểm): Cân bằng acid-base và hợp chất ít tan**

Có 4 lọ hóa chất (**A**, **B**, **C**, **D**) bị mất nhãn, mỗi lọ chứa có thể là dung dịch của một trong các chất: HCl, H3AsO4, NaH2AsO4, cũng có thể là dung dịch hỗn hợp của chúng. Để xác định các lọ hóa chất trên, người ta tiến hành chuẩn độ 10,00 mlmỗi dung dịch bằng dung dịch NaOH 0,120 M, lần lượt với từng chất chỉ thị metyl da cam (pH = 4,40), phenolphtalein (pH = 9,00) riêng rẽ.

Kết quả chuẩn độ thu được như sau:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Dung dịch  chuẩn độ | VNaOH = V1 (ml) | VNaOH = V2 (ml) |
| Dùng chỉ thị metyl da cam | Dùng chỉ thị phenolphtalein |
| **A**  **B**  **C**  **D** | 12,50  11,82  10,75  0,00 | 18,20  23,60  30,00  13,15 |

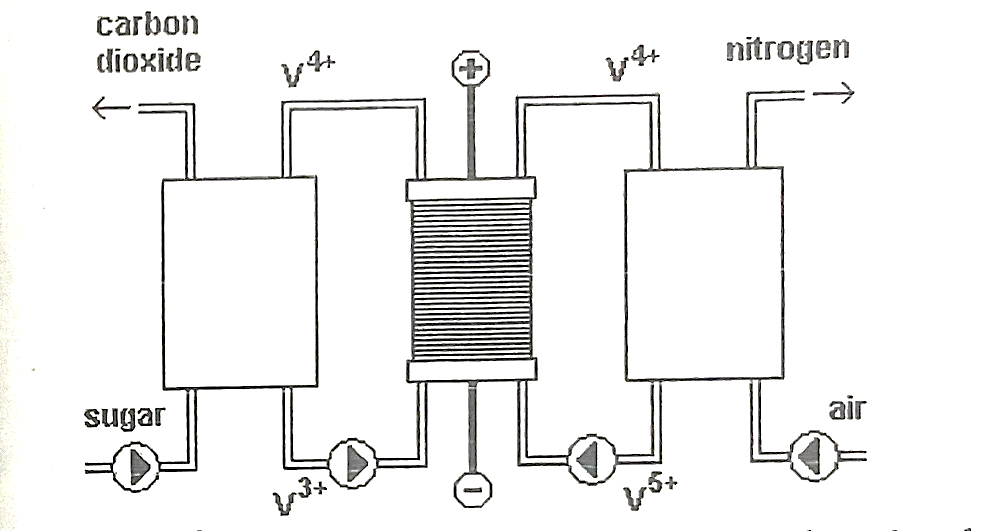
**5.1.** Hãy biện luận để xác định thành phần định tính của từng dung dịch **A**, **B**, **C**, **D**.

**5.2.** a) Tính nồng độ ban đầu của chất tan trong dung dịch **C**.

b) Tính số mol Na3AsO4 cần cho vào 10,00 ml dung dịch **C** để thu được hỗn hợp có pH = 6,50 (coi thể tích của dung dịch không thay đổi khi thêm Na3AsO4 và bỏ qua sự phân li của nước).

**Câu 6 (2.5 điểm): Pin điện**

Các tế bào nhiên liệu chuyển hóa năng lượng hóa học đốt cháy trong một tế bào nhiên liệu thành năng lượng điện. Một nhóm các nhà nghiên cứu đã phát minh ra tế bào nhiên liệu sử dụng đường mía (C12H22O11). Hệ này bao gồm hai bình phản ứng. Bình phản ứng bên trái chứa đường mía và các ion VO2+ trong dung dịch axit mạnh. Không khí được đưa bơm vào bình bên tay phải cũng chứa các ion VO2+ trong dung dịch chứa axit mạnh. Hệ có chứa một pin ở trung tâm chịu trách nhiệm sản sinh dòng điện. Trong bình bên trái VO2+ bị khử thành V3+ và đường mía bị oxi hóa thành CO2 Trong bình bên phải, VO2+ bị oxi hóa thành VO2+. Tế bào nhiên liệu hoạt động theo mô hình bên dưới.



1. Viết các phương trình cân bằng cho tất cả các phản ứng trong (a) bình bên trái và (b) bình phản ứng bên phải

2. Tính thể tích không khí cần bơm vào ở 25oC và 101 kPa vào bình bên phải, đối với sự tiêu thụ 10 g đường mía ở bình còn lại (không khí chứa 21% thể tích Oxi)

3. Tính các giá trị x và y (theo V) từ sơ đồ Latimer sau

x

V

-0,89V

Trong pin, ở trung tâm giữa bình phản ứng, các nữa phản ứng sau xảy ra trong quá trinh xả điện

V3+(*aq*) + H2O → VO2+(*aq*) + 2H+ + e (1)

VO2+(*aq*)+ 2H+(*aq*) + e → VO2+(*aq*) + H2O (2)

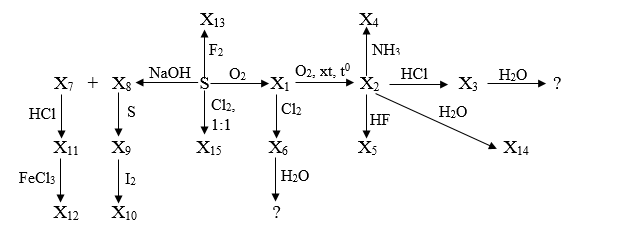
Thế khử chuẩn của: = 0,34V, = 1,00V

Giả thiết nồng độ ban đầu của V3+ và VO2+ tương ứng bằng 2 M (thu được từ các phản ứng diễn ra trong bình)

4. Xác định nồng độ của V3+, VO2+ và VO2+ trong khi thế pin là 0,32V. Nhiệt độ của bình phản ứng là 25oC

**Câu 7 (2,5 điểm): Halogen, Oxi – Lưu huỳnh.**

Cho sơ đồ chuyển hóa sau, các chất từ X1 đến X15 là lưu huỳnh và hợp chất của lưu huỳnh.



**7.1.** Xác định các chất từ X1 đến X15 và viết các phương trình phản ứng xảy ra trong sơ đồ chuyển hóa trên.

**7.2.** Cho X1 vào nước đóng băng, có chứa MnO2, thu được dung dịch có chứa các ion đithionat (S2O62-) và sunfat. Sau khi phản ứng kết thúc, người ta cho thêm Ba(OH)2 vào hỗn hợp cho đến khi ion sunfat bị kết tủa hoàn toàn. Sau đó, người ta thêm Na2CO3 vào. Lọc tách kết tủa thu được dung dịch X. Cho bay hơi bớt nước của dung dịch X, rồi làm lạnh thu được tinh thể Y. Các tinh thể được điều chế hòa tan hoàn toàn trong nước và không cho kết tủa với dung dịch BaCl2. Khi tinh thể được sấy và giữ ở 1300C thì khối lượng của nó giảm đi 14,88%. Bột trắng tạo thành hòa tan được trong nước và không tạo kết tủa với dung dịch BaCl2. Nếu một mẫu khác của các tinh thể ban đầu được giữ ở 3000C trong vài giờ thì khối lượng của nó giảm đi 41,32%. Bột trắng tạo thành hòa tan được trong nước và cho kết tủa trắng với dung dịch BaCl2. Xác định công thức của tinh thể Y và viết các phương trình phản ứng xảy ra trong các thí nghiệm.

(Cho nguyên tử khối H = 1; O = 16; Na = 23; S = 32).

**Câu 8: Đại cương hữu cơ**

**8.1.** Xác định cấu hình R, S của các hệ sau

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |
| (1) | (2) | (3) | (4) |
|  |  |  |  |
| (5) | (6) | (7) | (8) |

**8.2.** Bằng phương pháp sắc kí người ta tách được 1 gam (−)-etyl lactat từ hỗn hợp với đối quang của nó với độ chọn lọc đối quang ee (enantiomer excess) là 85%. Nếu giả sử trong quá trình tách chất không làm mất lượng chất, thì sẽ thu được bao nhiêu gam (+)-etyl lactat.



**8.3.** Xác định số electron hóa trị, trạng thái số oxi hóa của kim loại trong các hợp chất sau

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **STT** | **Hợp chất/ion** | **Số electron hóa trị** | **Số oxi hóa của kim loại** |
| **0** | [Mn(CO)5Me] | MnL5X = 7 + 5.2 + 1 = 18 VE, OS = 1. | 1 |
| 1 | [Mo(CO)6] |  |  |
| 2 | [Pt(C2H4)3] |  |  |
| 3 | [Pt(CO)2Cl2] |  |  |
| 4 |  |  |  |
| 5 |  |  |  |
| 6 |  |  |  |
| 7 |  |  |  |
| 8 |  |  |  |
| 9 |  |  |  |
| 10 |  |  |  |

**NGƯỜI THỰC HIỆN : VÕ ANH TÚ – TRƯỜNG THPT CHUYÊN QUỐC HỌC - 0706625922**

|  |  |
| --- | --- |
| **TRƯỜNG THPT CHUYÊN QUỐC HỌC HUẾ**  **TỔ HÓA HỌC**  **-----\*\*\*-----** | **HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI ĐỀ XUẤT**  **OLYMPIC ĐỒNG BẰNG DUYÊN HẢI BẮC BỘ LẦN THỨ XIV**  **NĂM HỌC 2022-2023**  **Thời gian làm bài: 180 phút** |

**Câu 1 (2.5 điểm): Cấu tạo nguyên tử. Phản ứng hạt nhân. Định luật tuần hoàn**

**1.1.** Khi cung cấp năng lượng cho 1 nguyên tử ở trạng thái khí ta có dữ liệu sau:

|  |  |
| --- | --- |
| **Năng lượng cung cấp (kJ/mol)** | **Cấu hình electron** |
| 0 | [Ne]3s1 |
| 203 | [Ne]3p1 |
| 308 | [Ne]4s1 |
| 349 | [Ne]3d1 |
| 362 | [Ne]4p1 |

**a.** Cho biết năng lượng ion hóa của trạng thái cơ bản là 496 kJ/mol. Tính năng lượng ion hóa thứ nhất ứng với các trạng thái trên.

**b.** Tính điện tích hiệu dụng Zeff đối với các trạng thái đó.

**1.2.** Công thoát của êlectron đối với Natri là 2,48 (eV). Catot của tế bào quang điện làm bằng Natri được chiếu sáng bởi bức xạ có bước sóng λ= 0,36 (μm) thì có dòng quang điện bão hoà Ibh = 50 (mA).Cho biết:h = 6,625.10-34 (J.s); c = 3.10 (m/s) ; me = 9,1.10-31 (kg); - e = - 1,6.10-19 (C).

a) Tính giới hạn quang điện của Natri.

b) Tính vận tốc ban đầu cực đại của êlectron quang điện.

c) Hiệu suất quang điện bằng 60%, tính công suất của nguồn bức xạ chiếu vào catôt.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **1.1** | **a.** Năng lượng ion hóa thứ nhất ứng với các trạng thái trên:  I1 = I1(trạng thái cơ bản) – Năng lượng cung cấp   |  |  |  | | --- | --- | --- | | Năng lượng cung cấp (kJ/mol) | Cấu hình electron | I1 (kJ/mol) | | 0 | [Ne]3s1 | 496 | | 203 | [Ne]3p1 | 496–203=293 | | 308 | [Ne]4s1 | 496–308=188 | | 349 | [Ne]3d1 | 496–349=147 | | 362 | [Ne]4p1 | 496–362=134 | | **0.75 điểm** |
|  | **b.** Điện tích hiệu dụng Zeff đối với các trạng thái đó.    hay:  Suy ra:   |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | | Cấu hình electron | I1 (kJ/mol) | n\* | Zeff | | [Ne]3s1 | 496 | 3 | 1,85 | | [Ne]3p1 | 293 | 3 | 1,42 | | [Ne]4s1 | 188 | 3,7 | 1,40 | | [Ne]3d1 | 147 | 3 | 1,00 | | [Ne]4p1 | 134 | 3,7 | 1,18 | | **0.25**  **0.5** |
| **1.2** | a) Tính λ0. Giới hạn quang điện : λ0 = μm).  b) Tính v0. Phương trình Anh-xtanh: = .  Suy ra:  c) Tính P. Ta có Ibh = ne.e suy ra ne = . P = nλ.ε suy ra nλ = .  do đó  (W). | **0.25**  **0.25**  **0.5** |

**Câu 2 (2.5 điểm): Cấu tạo phân tử. Tinh thể**

**2.1.** Cho các công thức cấu tạo của các hợp chất sau. Trường hợp nào có thể chuyển liên kết phối trí thành liên kết đôi được? Giải thích ngắn gọn

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **STT** | **Phân tử** | **Cấu tạo** | **Chuyển được / không** | **Giải thích** |
| 1 | SO2 |  |  |  |
| 2 | HNO3 |  |  |  |
| 3 | NO2+ |  |  |  |
| 4 | H3PO4 |  |  |  |

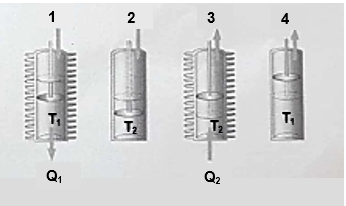
**2.2.** Cho các phân tử sau: NO2, SO2, H2S, AlCl3, BH3, CO2. Các chất có khả năng đime hóa (đime hóa= hai phân tử kết hợp với nhau). Viết cấu tạo phân tử dạng đime và giải thích ngắn lý do đime hóa

**2.3**. Điền thông tin của các phân tử/ion CO2, PF5, SF4, IF5, SH42- vào bảng như ví dụ sau.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| STT | Phân tử/ion | Dạng tổng quát AXmEn | Dạng lai hóa | Cấu trúc phân tử | |
| 0.(ví dụ) | NH3 | AX3E1 | sp3 | Kết quả hình ảnh cho NH3 structure | Gấp khúc |
| 1. |  |  |  |  |  |

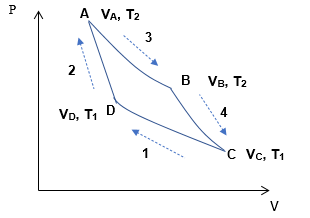
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **2.1** | |  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | --- | | STT | Phân tử | Cấu tạo | Thay được hay không | Giải thích | | 1 | SO2 |  | Được | Lưu huynh ở trạng thái kích thích lần thứ nhất có 4 electron độc thân | | 2 | HNO3 |  | Không được | Không thể kích thích electron 2s lên 3s | | 3 | NO2+ |  | Được | N ở 2s22sp3 mất một electron thì có cấu hình 2s22p2. ở trạng thái kích thích electron 2s có thể nhảy lên 2p tạo 2s12p3 có 4 electron độc thân | | .4 | H3PO4 |  | Được | Photpho ở trạng thái kích thích lần thứ nhất có 5 electron độc thân | | **1.25** |
| **2.2** | | |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | | Phân tử | Cấu tạo phân tử | Cấu tạo phân tử dime | Giải thích | | NO2 | Kết quả hình ảnh cho NO2 structure |  | N trong NO2 còn 1 electron độc thân có khả năng góp chung với với 1 electron độc thân của N trong phân tử NO2 còn lại để hình thành liên kết cộng hóa trị | | AlCl3 | Hình ảnh có liên quan |  | Clo sử dụng cặp electron để phối trí với obitan trống của nhôm | | BH3 |  | Kết quả hình ảnh cho b2h6 structure | Kết quả hình ảnh cho b2h6 structure  Liên kết ba tâm | | **0.75** |
| **2.3** | | |  |  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | | STT | Phân tử/ion | Dạng tổng quát AXmEn | Dạng lai hóa | Cấu trúc phân tử | | | 0.(ví dụ) | NH3 | AX3E1 | sp3 | Kết quả hình ảnh cho NH3 structure | Gấp khúc | | 1. | CO2 | AX2E0 | sp | Kết quả hình ảnh cho co2 structure | Đường thẳng | | 2 | PF5 | AX4E1 | sp3d |  | Lưỡng tháp đáy tam giác | | 3 | SF4 | AX4E1 | sp3d |  | Bập bênh | | 4 | IF5 | AX4E2 | sp3d2 |  | Tháp đáy vuông | | \*5 | SH42- | AX4E2 | sp3d2 |  | Vuông phẳng | | **0.5** |

**Câu 3: Nhiệt hóa học. Cân bằng hóa học trong pha khí**

Một động cơ Diesel khi được lý tưởng hóa được mô tả ở bên. Không khí xung quanh ở nhiệt độ T1 được hút vào một hình trụ và được nén (bước 1). Sau khi bơm nhiên liệu Diesel hỗn hợp được nén cho đến khi tự bốc cháy nhiên liệu Diesel xảy ra (bước 2). Khí hiện tại ở nhiệt độ T2 trong một khoản thời gian nhất định. Giãn (bước 3 và bước 4) trở lại trạng thái ban đầu. Trong một động cơ thực sự, khí thải và khí nạp diễn ra vào thời điểm này. Động cơ được xem xét trong bài: Nhiệt độ T1= 400oC và VC =500 mL tại áp suất pC=1 bar

1. Xác định số mol khí trong động cơ

2. Để đốt cháy nhiên liệu mà không cần mồi lửa bên ngoài, khí được nén đến thể tích VD= 27,8 mL. Tính áp suất (bar) ở trạng thái D biết nhiệt độ vẫn giữ tại 400oC

3. Nhiệt độ được nâng lên khi nhiên liệu cháy, tại T2 = 2000oC làm áp suất liên tục tăng đến trạng thái A với áp suất tối đa pA = 75 bar đạt được. Tính thể tích ở trạng thái A theo mL

4. Động cơ Diesel có thể đơn giản hóa thành động cơ Carnot, là một chu trình lý tưởng với bốn quá trình thuận nghịch (như hình bên phải)

Quá trình **1**, quá trình **2**, quá trình **3**, quá trình **4**. Biết thể tích tại điểm B: VB = 125 mL

a. Xác định tên của từng quá trình

b. Xác định công thực hiện sau mỗi chu trình

c. Xác định hiệu suất cực đại của động cơ

**Hướng dẫn giải**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **1** | n khí  (1 bar= 105 Pa)  hoặc  n khí  (1 bar= 0,986923267 atm) | **0,125** |
| **2** |  | **0.125** |
| **3.** |  | **0.125** |
| **4** | **a.** 1-nén đẳng nhiệt, 2- nén đoạn nhiệt, 3- giãn đẳng nhiệt, 4- giãn đoạn nhiệt. | **0.125** |
|  | **b.**  VC = 500 mL, T1= 673K, PC= 105 Pa  **Quá trình C-D: Nén đẳng nhiệt T = const, TD = TC = 673K**  ΔU = 0, ΔH = 0  ACD = - QCD = -nRTDln= - 8,936.10-3.673.8,314. ln= 144,478 (J)  QCD = - 144,478 (J) | **0.25** |
|  | **Quá trình D-A: Nén đoạn nhiệt thuận nghịch**  QDA = 0 (J)  ADA=ΔU= nCVΔT= 8,936.10-3. .8,314.(2000-400) = 297,175616 (J) | **0,25** |
|  | **Quá trình A-B: Giản đẳng nhiệt T = const, TA = TB = 2273K**  ΔU = 0, ΔH = 0  Áp dụng Poison cho quá trình B-C    Áp dụng Poison cho quá trình B-C    VB = 125 mL ; VA = 22,516 mL  AAB = - nRTBln  QAB = - AAB = 289,458 J | **0.25** |
|  | **Quá trình B –C : Quá trình giãn đoạn nhiệt thuận nghịch**  QBC = 0 (J)  ABC=ΔU= nCVΔT= 8,936.10-3. .8,314.(400-2000) = -297,175616 (J) | **0,25** |
|  | **Cả chu trình**  A = ACD + ADA + AAB + ABC = 144,478 + 297,175616 + (-289,458) +(-297,175616) = - 144,98 J | **0,25** |
|  | **c. Hiệu suất cực đại của động cơ** |  |

**Câu 4: Động hóa học**

Edwards, Montoya-Peleaz và Crudden đã nghiên cứu cơ chế epoxit hóa benzandehit với sunfonium **(SM)** và đăng tải trên tạp chí Organic Letter (Org. Lett. 2007, 9, 5481). Cơ chế cho sự sự chuyển hóa này được diễn ra qua hợp sunfua ylua (sulfur ylide) **1** rồi sau đó qua trạng thái chuyển tiếp **2**



Trong đó k là hằng số tốc độ phản ứng và giai đoạn (2) là giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng

**4.1.** Dưới những điều kiện theo phản ứng bậc 1 giả định (**pseudo first order:** lấy lượng dư lớn của benzandehit **B** và **DBU**), tác giả đã khảo sự sự biến đổi Ln[nồng độ] của sulfonium tetrafloroborat **SM** ban đầu theo thời gian và kết quả được cho ở đồ thị bên dưới. Hãy cho biết bậc phản ứng của **SM**

Chart, line chart

Description automatically generated**thời gian (giây/100)**

**4.2.** Tiến hành 4 thí nghiệm ở nhiệt độ phòng 298K với nồng độ khác nhau của **DBU** và cố định nồng độ của B là 0,0174 M người ta thu được bảng dưới. Xác định phản ứng của DBU.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| STT | [DBU] | Đường biểu diễn ln[SM] vào thời gian (giây/100) |
| 1 | 0,0291 | y=-0,0068x-1,8296 |
| 2 | 0,0751 | y=-0,0199x – 1,6405 |
| 3 | 0,113 | y=-0,0329x-1,6278 |
| 4 | 0,156 | y=-0,0466x-6,3816 |

**4.3.** Tương tự cũng tiến hành 6 thí nghiệm ở nhiệt độ phòng 298K với nồng độ khác nhau của **B** nhưng cố định nồng độ của **DBU** là 0,156 M, người ta thu được bảng dưới. Xác định bậc phản ứng của B.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| STT | [B] | Đường biểu diễn ln[SM] vào thời gian (giây/100) |
| 1 | 0,0174 | y= -0,0466x - 6,3816 |
| 2 | 0,0433 | y= -0,1103x - 1,8947 |
| 3 | 0,0866 | y= -0,1986x - 1,7842 |
| 4 | 0,130 | y= -0,2474x - 1,7569 |
| 5 | 0,173 | y = -0,3022x - 1,7994 |
| 6 | 0,260 | y = -0,3192x – 1,7368 |

**Hướng dẫn giải**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 4** |  |  |
| **1.** | Đồ thị ln[SM] tuyến tính theo thời gian phản ứng nên bậc 1 với **SM** | **0.5** |
| **2.** | Độ dốc của đồ thị = - k quan sát = k[DBU]n[B]m   |  |  |  | | --- | --- | --- | | STT | DBU (M) | k quan sát | | 1 | 0,0291 | 0,0068 | | 2 | 0,0751 | 0,0199 | | 3 | 0,113 | 0,0329 | | 4 | 0,156 | 0,0466 |   Đồ thị tuyến tính giữu k quan sát và nồng độ DBU nên là bậc 1 với DBU  k quan sát (hay k khả kiến) | **1.0** |
| **3.** | |  |  |  | | --- | --- | --- | | STT | B (M) | k quan sát | | 1 | 0,0174 | 0,0466 | | 2 | 0,0433 | 0,1103 | | 3 | 0,0866 | 0,1986 | | 4 | 0,13 | 0,2474 | | 5 | 0,173 | 0,3022 | | 6 | 0,26 | 0,3192 |   Bậc 1 với nồng độ thấp của B và tiến đến bậc 0 với nồng độ cao | **1.0** |

**Câu 5: Cân bằng acid-base và hợp chất ít tan**

Có 4 lọ hóa chất (**A**, **B**, **C**, **D**) bị mất nhãn, mỗi lọ chứa có thể là dung dịch của một trong các chất: HCl, H3AsO4, NaH2AsO4, cũng có thể là dung dịch hỗn hợp của chúng. Để xác định các lọ hóa chất trên, người ta tiến hành chuẩn độ 10,00 mlmỗi dung dịch bằng dung dịch NaOH 0,120 M, lần lượt với từng chất chỉ thị metyl da cam (pH = 4,40), phenolphtalein (pH = 9,00) riêng rẽ.

Kết quả chuẩn độ thu được như sau:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Dung dịch  chuẩn độ | VNaOH = V1 (ml) | VNaOH = V2 (ml) |
| Dùng chỉ thị metyl da cam | Dùng chỉ thị phenolphtalein |
| **A**  **B**  **C**  **D** | 12,50  11,82  10,75  0,00 | 18,20  23,60  30,00  13,15 |

**5.1.** Hãy biện luận để xác định thành phần định tính của từng dung dịch **A**, **B**, **C**, **D**.

**5.2.** a) Tính nồng độ ban đầu của chất tan trong dung dịch **C**.

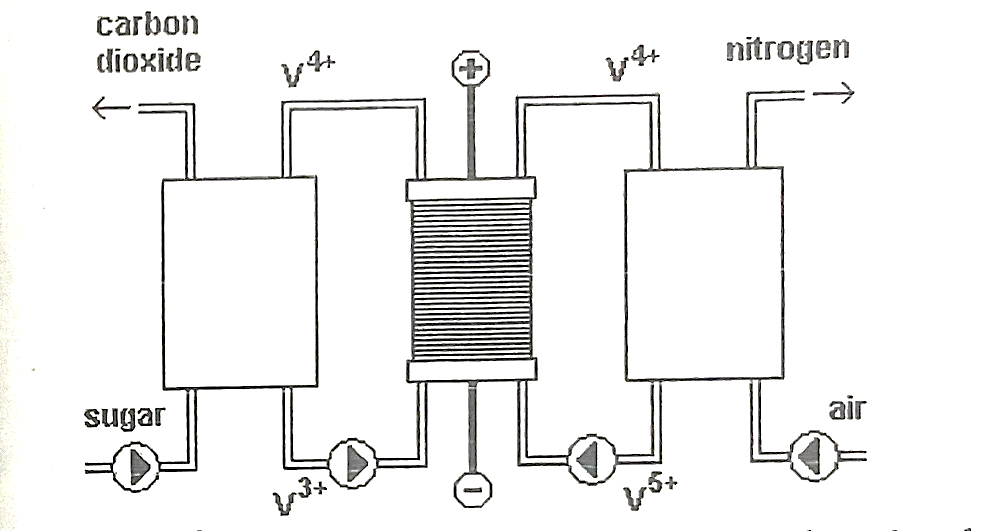
b) Tính số mol Na3AsO4 cần cho vào 10,00 ml dung dịch **C** để thu được hỗn hợp có pH = 6,50 (coi thể tích của dung dịch không thay đổi khi thêm Na3AsO4 và bỏ qua sự phân li của nước).

**Hướng dẫn giải**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  |  |
| **5.1** | 1. Biện luận hệ: H3AsO4 là axit 3 chức, nhưng chỉ có khả năng chuẩn độ riêng được nấc 1 và nấc 2 vì Ka3 = 10–11,50 rất nhỏ.  = 4,535  4,40 → nếu dùng chỉ thị metyl da cam (pH = 4,40) thì chuẩn độ hết nấc 1 của H3AsO4.  Tương tự,  = 9,22  9,00 → nếu dùng chỉ thị phenolphtalein (pH = 9,00) thì chuẩn độ đến , do đó:  - Nếu dung dịch chuẩn độ là dung dịch HCl thì V2  V1  - Nếu dung dịch chuẩn độ là H3AsO4 thì V2  2V1  - Nếu dung dịch chuẩn độ là  thì V1 = 0 < V2  - Nếu dung dịch chuẩn độ là hỗn hợp của H3AsO4 và HCl thì nấc 1 chuẩn độ đồng thời HCl và 1 nấc của H3AsO4, nấc 2 chỉ chuẩn độ 1 nấc của H3AsO4, do đó V1 < V2 < 2V1.  - Nếu dung dịch chuẩn độ là hỗn hợp của H3AsO4 và thìV2 > 2V1. Như vậy căn cứ vào kết quả chuẩn độ, suy ra: Dung dịch A gồm H3AsO4 và HCl; Dung dịch B chỉ gồm H3AsO4; Dung dịch C gồm H3AsO4 vàvà dung dịch D là dung dịch . | **0.75** |
| **5.2** | . a) Gọi nồng độ ban đầu của H3AsO4 và  trong dung dịch C lần lượt là C1 và C2, ta có:  Tại thời điểm metyl da cam chuyển màu, thành phần chính của hệ là , có thể coi chuẩn độ hết nấc 1 của H3AsO4:  H3AsO4 + OH– **→** H2O +  → 10,00. C1  10,75 . 0,120 (1)  Tương tự, tại thời điểm chuyển màu của phenolphtalein, sản phẩm chính của dung dịch là , có thể chấp nhận lượng NaOH cho vào trung hòa hết 2 nấc của H3AsO4 và 1 nấc của :  H3AsO4 + 2OH– **→** 2H2O +  + OH- **→** H2O +  → 10,00 . (2C1 + C2)  30,00 . 0,120 (2)  Từ (1) và (2) → C1  0,129 (M) và C2   0,102 (M)  Gọi số mol Na3AsO4 cần cho vào 10,00 ml dung dịch C là x → = 100x (M)  b) Tại pH = 6,50:  1→ [H3AsO4]  [] → H3AsO4 đã tham gia phản ứng hết.  → []  []  → Na3AsO4 cũng tham gia phản ứng hết.  Vậy thành phần chính của hệ là  và . Các quá trình xảy ra:  H3AsO4 +    +  K1 = 109,37 (3)  0,129 100x 0,102  0,129 - 100x 0 0,102 + 100x 100x  H3AsO4 +   2 K2 = 104,81 (4)  0,129 - 100x 100x 0,102 + 100x  0 200x - 0,129 0,36 - 100x  Vì  → 0,36 - 100x = 100,44(200x - 0,129)  → x = 1,099.10–3 (mol).  Kiểm tra:  100x = 0,1099 < 0,129 → trong phản ứng (3),  hết trước là hợp lí.  = 0,36 - 100x = 0,2501 [H+] và = 200x - 0,129 = 0,0908 [H+]  →  [] và  [] là phù hợp.  Vậy số mol Na3AsO4 cần cho vào 10,00 ml dung dịch **C** để pH = 6,50 là 1,099.10–3 mol. | **0.75**  **1.0** |

**Câu 6: Pin điện**

Các tế bào nhiên liệu chuyển hóa năng lượng hóa học đốt cháy trong một tế bào nhiên liệu thành năng lượng điện. Một nhóm các nhà nghiên cứu đã phát minh ra tế bào nhiên liệu sử dụng đường mía (C12H22O11). Hệ này bao gồm hai bình phản ứng. Bình phản ứng bên trái chứa đường mía và các ion VO2+ trong dung dịch axit mạnh. Không khí được đưa bơm vào bình bên tay phải cũng chứa các ion VO2+ trong dung dịch chứa axit mạnh. Hệ có chứa một pin ở trung tâm chịu trách nhiệm sản sinh dòng điện. Trong bình bên trái VO2+ bị khử thành V3+ và đường mía bị oxi hóa thành CO2 Trong bình bên phải, VO2+ bị oxi hóa thành VO2+. Tế bào nhiên liệu hoạt động theo mô hình bên dưới.



1. Viết các phương trình cân bằng cho tất cả các phản ứng trong (a) bình bên trái và (b) bình phản ứng bên phải

2. Tính thể tích không khí cần bơm vào ở 25oC và 101 kPa vào bình bên phải, đối với sự tiêu thụ 10 g đường mía ở bình còn lại (không khí chứa 21% thể tích Oxi)

3. Tính các giá trị x và y (theo V) từ sơ đồ Latimer sau

x

V

-0,89V

Trong pin, ở trung tâm giữa bình phản ứng, các nữa phản ứng sau xảy ra trong quá trinh xả điện

V3+(*aq*) + H2O → VO2+(*aq*) + 2H+ + e (1)

VO2+(*aq*)+ 2H+(*aq*) + e → VO2+(*aq*) + H2O (2)

Thế khử chuẩn của: = 0,34V, = 1,00V

Giả thiết nồng độ ban đầu của V3+ và VO2+ tương ứng bằng 2 M (thu được từ các phản ứng diễn ra trong bình)

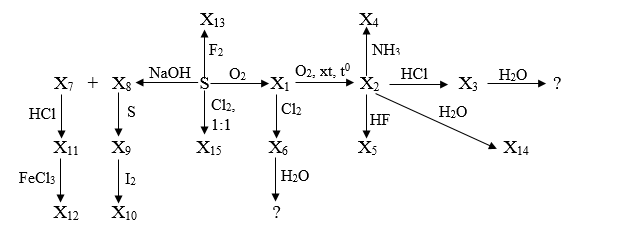
4. Xác định nồng độ của V3+, VO2+ và VO2+ trong khi thế pin là 0,32V. Nhiệt độ của bình phản ứng là 25oC

**Hướng dẫn giải**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **1** | 1. Bình bên trái  Catot (+): VO2+ + 2H+ + e → V3+ + H2O  Anot (-): C12H22O11 +13H2O →12CO2 + 48H+ +48e  Bình bên phải  Catot (+): O2+ 4H+ + 4e → 2H2O  Anot (-): VO2+ + H2O + e → VO2+ + 2H+ + e | **0.75** |
| **2.** |  | **0.5** |
| **3.** | y- 1,2 . 2= -0,89 . 3→ y = -0,27V  1+0,34 -0,27 = x. 3 → x = 0,357V | **0.5** |
| **4** | Eo pin = 1-0,34 =0,66 V  V3+(*aq*) + H2O → VO2+(*aq*) + 2H+ + e (1)  VO2+(*aq*)+ 2H+(*aq*) + e → VO2+(*aq*) + H2O (2)  V3+  + VO2+ → 2VO2+  Bđ 2 2  Cb 2-x 2-x 2x  Epin = Eopin + | **0.75** |

**Câu 7 (2,5 điểm): Halogen, Oxi – Lưu huỳnh.**

Cho sơ đồ chuyển hóa sau, các chất từ X1 đến X15 là lưu huỳnh và hợp chất của lưu huỳnh.



**9.1.** Xác định các chất từ X1 đến X15 và viết các phương trình phản ứng xảy ra trong sơ đồ chuyển hóa trên.

**9.2.** Cho X1 vào nước đóng băng, có chứa MnO2, thu được dung dịch có chứa các ion đithionat (S2O62-) và sunfat. Sau khi phản ứng kết thúc, người ta cho thêm Ba(OH)2 vào hỗn hợp cho đến khi ion sunfat bị kết tủa hoàn toàn. Sau đó, người ta thêm Na2CO3 vào. Lọc tách kết tủa thu được dung dịch X. Cho bay hơi bớt nước của dung dịch X, rồi làm lạnh thu được tinh thể Y. Các tinh thể được điều chế hòa tan hoàn toàn trong nước và không cho kết tủa với dung dịch BaCl2. Khi tinh thể được sấy và giữ ở 1300C thì khối lượng của nó giảm đi 14,88%. Bột trắng tạo thành hòa tan được trong nước và không tạo kết tủa với dung dịch BaCl2. Nếu một mẫu khác của các tinh thể ban đầu được giữ ở 3000C trong vài giờ thì khối lượng của nó giảm đi 41,32%. Bột trắng tạo thành hòa tan được trong nước và cho kết tủa trắng với dung dịch BaCl2. Xác định công thức của tinh thể Y và viết các phương trình phản ứng xảy ra trong các thí nghiệm.

(Cho nguyên tử khối H = 1; O = 16; Na = 23; S = 32).

**Hướng dẫn chấm**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Nội dung chấm** | **Điểm** |
| **9.1** | X1: SO2 ; X2: SO3 ; X3 : HSO3Cl; X4: H2NSO3H hoặc (H2N)2SO2;  X5: HSO3F; X6: SO2Cl2 ; X7: Na2S ; X8: Na2SO3; X9 : Na2S2O3 ;  X10: Na2S4O6 ; X11: H2S; X12: S; X13: SF6 ; X14: H2SO4; X15: SCl2.  Các phương trình phản ứng:  S + O2  SO2  S + Cl2  SCl2  S + 3F2 → SF6  3S + 6NaOH → 2Na2S + Na2SO3 + 3H2O  2SO2 + O2  2SO3  SO3 + HCl → HSO3Cl  SO3 + HF → HSO3F  SO3 + H2O → H2SO4  SO3 + NH3 → H2NSO3H  H2NSO3NH4 → (H2N)2SO2 + H2O  HSO3Cl + H2O → H2SO4 + HCl  Na2SO3 + S → Na2S2O3  2Na2S2O3 + I2 → Na2S4O6 + 2NaI  Na2S + 2HCl → 2NaCl + H2S  H2S + 2FeCl3 → 2FeCl2 + 2HCl + S  SO2 + Cl2 → SO2Cl2  SO2Cl2 + 2H2O → H2SO4 + 2HCl | **0,75**  **0.75** |
| **9.2** | X1 là SO2  MnO2  + SO2 → MnSO4 (Mn2+ + SO42-)  MnO2 + 2SO2 → MnS2O6 (Mn2+ + S2O62-)  Ba2+ + SO42- → BaSO4 ↓  Mn2+ + 2OH- → Mn(OH)2 ↓  Ba2+(dư) + CO32- → BaCO3 ↓  Mn2+(dư) + CO32- → MnCO3 ↓  Dung dịch X: Na+, S2O62-  Na2S2O6.nH2O  Na2S2O6.nH2O ∆m = 14,88%  ∆m = 41,32%  Suy ra ở 1300C chỉ có H2O hóa hơi, tạo thành Na2S2O6 khan. Na2S2O3 tan trong nước và không tạo kết tủa với dung dịch BaCl2.  Còn ở 3000C, H2O hóa hơi đồng thời xảy ra phản ứng phân hủy tạo thành khí SO2 và Na2SO4 tan trong nước và cho kết tủa trắng với dung dịch BaCl2. (Ba2+ + SO42- → BaSO4 ↓trắng)  Na2S2O6.nH2O  Na2S2O6 + nH2O(hơi)    Suy ra Y là Na2S2O6.2H2O  Na2S2O6.2H2O  Na2SO4 + SO2 + 2H2O  Khối lượng chất rắn giảm do có cả hơi H2O và khí SO2 thoát ra.  Thật vậy, (thỏa). | **0,25**  **0,25**  **0,25**  **0,25** |

**Câu 8: Đại cương hữu cơ**

**8.1.** Xác định cấu hình R, S của các hệ sau

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |
| (1) | (2) | (3) | (4) |
|  |  |  |  |
| (5) | (6) | (7) | (8) |

**8.2.** Bằng phương pháp sắc kí người ta tách được 1 gam (−)-etyl lactat từ hỗn hợp với đối quang của nó với độ chọn lọc đối quang ee (enantiomer excess) là 85%. Nếu giả sử trong quá trình tách chất không làm mất lượng chất, thì sẽ thu được bao nhiêu gam (+)-etyl lactat.



**8.3.** Xác định số electron hóa trị, trạng thái số oxi hóa của kim loại trong các hợp chất sau

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **STT** | **Hợp chất/ion** | **Số electron hóa trị** | **Số oxi hóa của kim loại** |
| **0** | [Mn(CO)5Me] | MnL5X = 7 + 5.2 + 1 = 18 VE, OS = 1. | 1 |
| 1 | [Mo(CO)6] |  |  |
| 2 | [Pt(C2H4)3] |  |  |
| 3 | [Pt(CO)2Cl2] |  |  |
| 4 |  |  |  |
| 5 |  |  |  |
| 6 |  |  |  |
| 7 |  |  |  |
| 8 |  |  |  |
| 9 |  |  |  |
| 10 |  |  |  |

**Hướng dẫn giải**

**8.1 (1 điểm)**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 1 |  |  | **R** |
| 2 |  |  | **R** |
| 3 |  |  | **S** |
| 4 |  |  | **R** |
| 5 |  |  | **R** |
| 6 |  |  | **S** |
| 7 |  |  | **S** |
| 8 |  |  | **R** |

**8.2. (0.5 điểm)**

**Cách 1:** Độ chọn lọc đối quang là 85% tức là nó sẽ chứa 85% một đối quang nguyên chất (-)-etyl lactat và 15% raxemic. Vì vậy, 1 gam mẫu sẽ có 150 mg hỗn hợp raxemic tức là 75 mg mỗi đối quang. Hay, 75 mg =0,075 g (+)-đối quang được tách ra.

**Cách 2:**



**8.3 (1 điểm)**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **STT** | **Hợp chất/ion** | **Số electron hóa trị** | **Số oxi hóa của kim loại** |
| 1 | [Mo(CO)6] | 6 + 6x2 = 18 |  |
| 2 | [Pt(C2H4)3] | 10 + 3x2 = 16 |  |
| 3 | [Pt(CO)2Cl2] | [Pt(CO)2Cl2] = PtL2X2 = 10 + 2x2 + 2x1 = 16 VE. | **2** |
| 4 |  | = Mo(L2 X)2 (X)(X) = MoL4X4 = 6+4x2+4x1  = 18 VE | **4** |
| 5 |  | = Rh(L2X)(L2) = RhL4 X = 9+4x2+1  = 18 VE | **1** |
| 6 |  | = Fe(L2 X)(L)2-  = FeL4X- = 8+4x2+1x1+1  = 18 VE | 0 |
| 7 |  | = Mo2(L3)2(LX)2 (LX)2 = Mo2 L10 X4 = 2x6+10x2+4x1  = 36 VE  Vậy 18 VE cho mỗi Mo | 0 cho mỗi Mo |
| 8 |  | = B2 (LX)2 X4 = B2 L2 X6 = 2x3+2x2+6x1  = 16 VE cho 2 B  Vậy 8 VE cho mỗi B | 3 |
| 9 |  | = Cr2 (L)10 LX- = Cr2 L11X- = 2x6+11x2+1x1+1  = 36 VE cho 2 Cr  Vậy 18 VE cho mỗi Cr | 0 |
| 10 |  | =Ta(X)3 (X2) = TaX5 = 5+5x1  = 10 VE | 5 |