

ĐỀ CHÍNH THỨC

Lưu ý: - Thí sinh làm mỗi câu trên một tờ giấy riêng và ghi rõ câu số mấy ở trang 1 của mỗi tờ giấy thi.
- Thí sinh **không được sử dụng bảng hệ thống tuần hoàn** các nguyên tố hóa học.

Cho: H = 1; C = 12; N = 14; O = 16; F = 19; P = 31; S = 32; Cl = 35,5; K = 39; Ca = 40; Mn = 55; Fe = 56; Zn = 65; Br = 80; I = 127.

$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $0^\circ\text{C} = 273,15\text{K}$; $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$; $R = 8,314 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $1 \text{ atm} = 101 \text{ kPa}$;

ở 298K: $\frac{2,303RT}{F} = 0,0592$.

Câu 1. (4,0 điểm)

1.1. Thật ra các khí hiếm cũng không hoàn toàn trơ về mặt hoá học. Ngày nay, người ta đã điều chế được một số hợp chất của chúng, chẳng hạn các fluoride của xenon là XeF_2 và XeF_4 .

a) Viết công thức Lewis của XeF_2 và XeF_4 . Cho Xe ($Z=54$); F ($Z=9$).

b) Trong thuyết lực đẩy của các cặp electron hoá trị (VSEPR), người ta đưa ra công thức VSEPR có dạng XB_nL_m . Trong đó, **X** là nguyên tử trung tâm, **n** là số phối tử **B**, **m** là số cặp electron hóa trị không liên kết (**L**) của **X**. Hãy viết công thức VSEPR của XeF_2 và XeF_4 .

Hình học electron cho biết phân bố không gian xung quanh nguyên tử trung tâm, của các phối tử và các cặp electron hóa trị không liên kết. Hình học phân tử cho biết phân bố không gian của các nguyên tử liên kết với nguyên tử trung tâm.

c) Dựa vào thuyết VSEPR :

i) Hãy cho biết dạng hình học electron, hình học phân tử của XeF_2 và XeF_4 (kèm theo vẽ hình).

ii) Giải thích ngắn gọn về nguyên nhân chủ yếu làm cho các dạng hình học trên là ưu tiên.

d) Số oxi hoá của Xe trong mỗi hợp chất trên là bao nhiêu? Các hợp chất này thường đóng vai trò chất oxi hoá hay chất khử khi tham gia phản ứng hoá học?

1.2. Cho bảng dữ liệu sau đây:

Hợp chất	NH_3	H_2O	HF
Năng lượng phân li liên kết X-H (kJ mol^{-1})	388	464	562

a) Giải thích sự biến đổi về năng lượng liên kết các hợp chất ở trên.

b) Sắp xếp tính acid theo chiều tăng dần. Giải thích ngắn gọn.

c) Sự biến đổi về năng lượng liên kết có mâu thuẫn gì với tính acid các chất trên không? Vì sao?

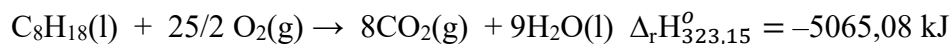
1.3. Hai tiểu phân O_2^- và $\text{HO}^\bullet$ đều là các chất oxi hoá mạnh. Cho biết trong $\text{HO}^\bullet$ chỉ xảy ra sự tổ hợp giữa AO $2p_z$ của nguyên tử O với AO $1s$ của nguyên tử H; năng lượng AO $1s$ của nguyên tử H cao hơn năng lượng AO $2p_z$ của nguyên tử O.

a) Vẽ giản đồ MO của hai tiểu phân này bằng cách sử dụng các AO hoá trị.

b) Dựa vào giản đồ MO, cho biết về mặt lí thuyết O_2^- hay $\text{HO}^\bullet$ có tính oxi hoá mạnh hơn? Giải thích.

Câu 2. (4,5 điểm)

2.1. Các phương tiện vận tải hiện đại đa phần sử dụng nhiên liệu hoá thạch như isooctane (C_8H_{18}), hiệu suất lý thuyết của động cơ nhiệt thực tế bị giới hạn và thường dao động từ 20% đến 40%. Việc sử dụng các pin nhiên liệu là một cách để cải thiện hiệu suất động cơ cho các loại xe trong tương lai. Hiệu suất động cơ có thể được cải thiện bằng cách sử dụng pin nhiên liệu hydrogen. Các phản ứng xảy ra khi đốt cháy isooctane và trong pin nhiên liệu hydrogen lần lượt như sau:



a) Tính lượng nhiệt tỏa ra (MJ) khi đốt cháy 1 kg isooctane và khi 1 kg khí hydrogen phản ứng trong pin nhiên liệu tại 323,15 K. Biết 1 MJ = 10^6 J.

b) Tính biến thiên năng lượng tự do Gibbs chuẩn của phản ứng trong pin nhiên liệu hydrogen ở 1 bar và 323,15 K. Cho biết:

323,15 K	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$
$S^\circ (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$	70	131	205

c) Hiệu suất nhiệt động lí tưởng (η) của pin nhiên liệu được tính theo công thức sau:

$$\eta = \frac{\Delta_r G^\circ}{\Delta_r H^\circ}$$

Xác định hiệu suất nhiệt động lí tưởng (η) của pin nhiên liệu hydrogen ở 353,15 K. Ở nhiệt độ này, enthalpy tạo thành của nước là $\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\circ = -281,64 \text{ kJ mol}^{-1}$ và biến thiên năng lượng tự do Gibbs của phản ứng tương ứng là $\Delta_r G^\circ = -225,85 \text{ kJ mol}^{-1}$.

d) Một chiếc xe ô tô chạy từ Hà Nội tới TP. Hồ Chí Minh (quãng đường dài 1700 km) ở tốc độ trung bình 60 km h⁻¹. Xe được trang bị động cơ điện 310 kW nhưng chỉ chạy trung bình ở mức 15% công suất tối đa của nó. Giả sử hiệu suất tạo ra điện của pin nhiên liệu hydrogen là 75%, hiệu suất của động cơ điện là 95%, biến thiên năng lượng tự do Gibbs cho sự đốt cháy hydrogen trong pin là $\Delta_r G = -226 \text{ kJ mol}^{-1}$. Tính khối lượng hydrogen cần sử dụng.

2.2. Xét phản ứng thuận nghịch bậc nhất $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$. Phương trình động học phản ứng thuận nghịch bậc nhất có dạng:

$$(k + k')t = \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x}$$

trong đó, x và x_∞ lần lượt là số mol chất **A** phản ứng tương ứng ở các thời điểm t và $t = \infty$; k và k' lần lượt là hằng số tốc độ phản ứng thuận và nghịch. Xét 100 mol hỗn hợp ban đầu gồm **A** và **B**, theo dõi phản ứng theo thời gian ở nhiệt độ khác nhau, người ta thu được kết quả về số mol chất **B** trong hỗn hợp phản ứng dưới đây:

Nhiệt độ	Thời gian (phút)	0	5	15	∞
20°C	Số mol chất B	2,0	22,2	43,3	57,8
40°C	Số mol chất B	2,0	32,9	55,6	62,8

a) Tính hằng số tốc độ của phản ứng thuận và phản ứng nghịch ở 20°C.

b) Xác định năng lượng hoạt hóa của phản ứng thuận và phản ứng nghịch.

c) Tính biến thiên enthalpy cho phản ứng $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$.

Câu 3. (3,5 điểm)

3.1. X là dung dịch gồm H_3PO_4 0,015M và H_2SO_4 0,010M.

a) Tính pH của dung dịch **X**.

b) Trộn 50 mL dung dịch **X** với 16,25 mL dung dịch NaOH 0,20M thu được dung dịch **Y**. Tính pH của dung dịch **Y**.

c) Bằng tính toán hãy cho biết có hiện tượng gì xảy ra khi cho thêm 1 mL dung dịch CaCl_2 0,20M vào 1 mL dung dịch **X**.

Cho: $pK_a(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2,15; 7,21; 12,32; \quad pK_a(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,00;$

$pK_s(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 26,00; \quad pK_s(\text{CaHPO}_4) = 6,60; \quad pK_s(\text{CaSO}_4) = 5,04.$

3.2. Phương án thực hành:

Trong phòng thí nghiệm, để xác định nồng độ của một dung dịch KMnO_4 được pha sẵn, người ta sử dụng phương pháp chuẩn độ oxi hoá – khử với chất chuẩn $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1M. Phản ứng chuẩn độ diễn ra là: $5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 10\text{CO}_2 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$.

Quy trình tiến hành như sau: Dùng pipette lấy 5,0 mL dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1 M cho vào bình tam giác, thêm khoảng 5,0 mL dung dịch H_2SO_4 2M, đun nóng trên bếp điện đến $70 - 80^\circ\text{C}$ (không đun sôi). Cho đầy dung dịch KMnO_4 cần xác định nồng độ (được pha sẵn) vào burette và điều chỉnh đến điểm 0. Nhỏ từng giọt dung dịch KMnO_4 cần xác định ở trên vào bình tam giác đựng dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ đã acid hoá, lắc đều dung dịch tới khi có màu hồng nhạt bền khoảng 20 giây. Đọc và ghi lại thể tích KMnO_4 trên burette.

a) Giải thích tại sao quy trình chuẩn độ trên không cần sử dụng chất chỉ thị để xác định điểm tương đương? Tại sao trong phép chuẩn độ này, dung dịch KMnO_4 cần xác định nồng độ được cho vào burette mà không làm ngược lại?

b) Trong quá trình đổ dung dịch lên burette, ở gần đầu xả của burette có thể xuất hiện các bọt khí. Hãy cho biết các bọt khí này có ảnh hưởng đến quá trình chuẩn độ hay không và cách xử lý các bọt khí này (nếu có).

c) Tại sao cần đun nóng dung dịch trong bình tam giác đến $70 - 80^\circ\text{C}$ mà không đun sôi?

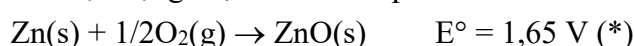
d) Vai trò của dung dịch H_2SO_4 trong phép chuẩn độ này là gì? Có thể thay dung dịch H_2SO_4 trong trường hợp này bằng acid khác như HCl được không? Tại sao?

e) Phép chuẩn độ được tiến hành 3 lần và thể tích dung dịch KMnO_4 đã sử dụng được ghi lại trong bảng dưới đây. Tính nồng độ của dung dịch KMnO_4 được pha sẵn (bỏ qua sai số chuẩn độ).

	Lần 1	Lần 2	Lần 3
V(KMnO_4) (mL)	6,60	6,65	6,60

Câu 4. (3,5 điểm)

4.1. Kim loại Zinc (kẽm) được sử dụng làm điện cực âm (anode) trong pin kim loại – không khí (metal – air batteries). Anode trong loại pin này gồm Zn và ZnO . Phản ứng oxi hoá sau được dùng để sinh ra dòng điện với suất điện động E° , ở 25°C và áp suất 1 bar:



a) Một pin kẽm – không khí phóng điện với cường độ dòng 20 mA trong 24 giờ. Tính sự thay đổi khối lượng điện cực âm (anode) của pin này.

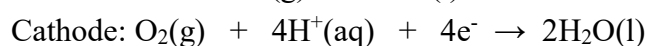
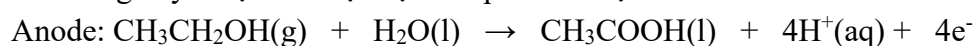
b) Xét sự thay đổi suất điện động của một pin kẽm – không khí theo điều kiện môi trường. Tính giá trị suất điện động của pin trong tại đỉnh núi Dinh (Bà Rịa – Vũng Tàu) vào tháng 2, nhiệt độ là 27°C và độ cao (h) là 504 m. Áp suất khí quyển được tính theo công thức sau:

$$P(\text{bar}) = 1,013 \times \left(1 - \frac{0,0065h}{t^\circ\text{C} + 0,0065h + 273,15}\right)^{5,257}$$

Tỉ lệ mol của oxygen trong khí quyển là 21%. Biến thiên năng lượng tự do Gibbs của phản ứng (*) là $\Delta G_{\text{ZnO}}(27^\circ\text{C}) = -3,26 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ở 27°C và 1 bar.

4.2. Do khó khăn trong việc lưu trữ hydrogen, các nhà khoa học đã nghiên cứu phát triển những pin nhiên liệu sử dụng trực tiếp alcohol (ví dụ như ethanol) thay thế cho hydrogen. Một trong những ứng dụng của loại pin này là sử dụng để đo nồng độ ethanol trong hơi thở (fuel-cell breathalyzer). Điện lượng sinh ra tỉ lệ với lượng alcohol trong hơi thở của người được kiểm tra.

Phản ứng xảy ra tại các điện cực khi pin làm việc:



a) Tính suất điện động chuẩn của pin ở 298 K.

Cho biết: Giá trị nhiệt tạo thành và entropy của một số chất:

Chất	CH ₃ COOH(l)	O ₂ (g)	H ₂ O(l)	C ₂ H ₅ OH(g)
$\Delta_f H_{298}^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	- 484,50	0,00	- 285,83	- 235,10
S_{298}° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	159,80	205,14	69,91	282,70

b) Trong một lần kiểm tra, 188 mL hơi thở của người lái xe được đưa vào fuel–cell breathalyzer, pin sinh ra dòng điện trong 10 giây có cường độ không đổi 324 mA. Xác định nồng độ ethanol (theo mg L⁻¹) trong hơi thở của người lái xe đó.

Câu 5. (4,5 điểm)

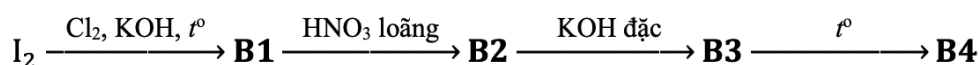
5.1. Đem thủy phân riêng lẻ ba chất lỏng không màu SO₂Cl₂ (**H**) ; HSO₃Cl (**I**); S₂O₅Cl₂ (**J**) bởi dung dịch NaOH (vừa đủ) thì đều thu được cùng hỗn hợp của các sản phẩm tan trong nước, hỗn hợp sản phẩm này phản ứng với dung dịch Ba(NO₃)₂ tạo thành kết tủa **Q**. Sau khi gạn hết kết tủa **Q**, dung dịch còn lại có thể tạo thành kết tủa **R** khi phản ứng với lượng dư dung dịch AgNO₃.

a) Viết công thức cấu tạo các chất **H**, **I**, **J**.

b) Xác định các chất **Q**, **R** và viết các phương trình phản ứng đã xảy ra.

5.2. Phản ứng của I₂ (iodine) với HNO₃ đặc tạo thành **A1** là đơn acid tương đối mạnh. **A1** bị mất nước hoàn toàn ở 240°C biến thành hợp chất **A2** (chứa 2 nguyên tố, phần trăm khối lượng của oxygen là 23,952%). Đun nóng **A1** với oleum ở 195°C thu được hợp chất **A3**, trong khi phản ứng giữa **A1** và iodine trong H₂SO₄ đặc tạo ra **A4**. Cho biết **A3** và **A4** đều tạo thành từ ba nguyên tố với phần trăm khối lượng của nguyên tố I và O trong **A3** lần lượt là 51,417%; 35,628% và trong **A4** lần lượt là 66,492%; 25,131%. Xác định công thức của hợp chất **A1**, **A2**, **A3** và **A4**. Viết phương trình hóa học cho các phản ứng xảy ra. Coi oleum là H₂SO₄.SO₃.

5.3. Cho sơ đồ sau:



Trong đó **B1**, **B2**, **B3** và **B4** đều là muối potassium ở dạng khan với số oxi hóa của iodine không đổi. Tỉ lệ số nguyên tử giữa I và O; khối lượng mol phân tử muối; độ dài liên kết I–O trong **B1**, **B2**, **B3**, **B4** như trong bảng sau:

Muối	B1	B2	B3	B4
I : O	1 : 6	1 : 4	1 : 5	2 : 9
M (g mol⁻¹)	304	230	572	554
I – O (Å)	1,80; 1,95	1,78	1,81; 1,96; 2,00	1,78; 2,01

Vẽ cấu trúc các anion trong **B1**, **B2**, **B3**, **B4** và quy gán giá trị độ dài cho các loại liên kết I–O trong từng ion. Biết anion trong **B3** có tâm đối xứng. Cho I (Z=53); H (Z=1); O (Z=8).

.....**HẾT**.....

Cán bộ coi thi không giải thích gì thêm.

Họ tên thí sinh: SBD:

Trường: Tỉnh/TP: