

Cho biết: Hằng số Plank $h = 6,626.10^{-34} \text{ J.s}$; Hằng số Faraday $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$;
Tốc độ ánh sáng $c = 3.108 \text{ m.s}^{-1}$; Số Avogadro $N_A = 6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$;
 $1\text{eV} = 1,602.10^{-19} \text{ J}$; $1\text{uc}^2 = 931,5 \text{ MeV}$

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

1.1. Một nguyên tử hiđro khi chuyển từ trạng thái kích thích ứng với $n=5$ về trạng thái ứng với $n=2$ phát ra ánh sáng màu xanh. Một ion He^+ ($Z_{\text{He}}=2$) khi chuyển từ trạng thái kích thích ứng với $n=c$ về trạng thái ứng với $n=t$ sẽ phát ra ánh sáng màu xanh giống như vậy. Tìm giá trị của c, t .

1.2. Hãy sắp xếp (có giải thích) các hạt vi mô cho dưới đây theo chiều giảm dần bán kính hạt:

Rb^+ ($Z = 37$); Y^{3+} ($Z = 39$); Kr ($Z = 36$), Br^- ($Z = 35$), Se^{2-} ($Z = 34$), Sr^{2+} ($Z = 38$)

1.3. Urani tự nhiên chứa khoảng 99,3% $^{238}_{92}\text{U}$; 0,7% $^{235}_{92}\text{U}$ (về khối lượng) cùng với lượng nhỏ các đồng vị phóng xạ là sản phẩm phân rã của các đồng vị trên, như $^{226}_{88}\text{Ra}$, $^{210}_{84}\text{Po}$... Một mẫu quặng urani có khối lượng 10 kg lấy từ mỏ Nông Sơn (Quảng Nam) có hoạt độ phóng xạ của $^{226}_{88}\text{Ra}$ bằng $7,51.10^4 \text{ Bq}$.

a) Hoạt độ phóng xạ của $^{238}_{92}\text{U}$, $^{210}_{84}\text{Po}$ và $^{235}_{92}\text{U}$ trong mẫu quặng nói trên bằng bao nhiêu? Cho rằng có cân bằng thế kỉ giữa các đồng vị phóng xạ khởi đầu các họ phóng xạ tự nhiên và các con cháu của chúng. Cho chu kì bán rã của $^{238}_{92}\text{U}$ bằng $4,47.10^9$ năm, của $^{226}_{88}\text{Ra}$ bằng 1620 năm, của $^{235}_{92}\text{U}$ bằng $7,038.10^8$ năm (1 năm có 365 ngày).

b) Những ước tính trung bình cho rằng sự phân hạch 1 kg $^{235}_{92}\text{U}$ sinh ra $6,55.10^{10} \text{ kJ}$. Tính xem trong bao nhiêu kg quặng urani nói trên có chứa một lượng $^{235}_{92}\text{U}$ mà sự phân hạch tỏa ra năng lượng bằng $1,82.10^8 \text{ kWh}$.

Bài 2 (2,5 điểm): Cấu tạo phân tử. Tính thể

2.1. a) Viết công thức Lewis cho PF_5 . Sử dụng mô hình VSEPR để biểu diễn cấu trúc cho biết dạng hình học của phân tử này.

b) Ở trạng thái rắn Photphopentaclorua có cấu trúc ion với sự có mặt hai ion PCl_4^+ và PCl_6^- . Sử dụng mô hình VSEPR hãy biểu diễn và cho biết dạng hình học của các ion này.

2.2.

a) Vẽ giản đồ năng lượng obitan phân tử (MO) cho phân tử O_2 . Từ đó cho biết cấu hình electron của các tiểu phân: O_2 ; O_2^- ; O_2^+ và O_2^{2+}

b) Sắp xếp năng lượng ion hóa của các tiểu phân sau đây theo thứ tự từ thấp đến cao: O , O_2 , O_2^- ; O_2^+ . Giải thích.

2.3. Thực nghiệm cho biết ở pha rắn, vàng (Au) có khối lượng riêng là $19,4 \text{ g/cm}^3$ và có mạng lập phương tâm diện. Độ dài cạnh của ô mạng đơn vị là $4,070.10^{-10} \text{ m}$. Khối lượng mol nguyên tử của Au là $196,97 \text{ g/mol}$.

a) Tính phần trăm thể tích không gian trống trong mạng lưới tinh thể của Au.

b) Xác định trị số của số Avogadro.

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

3.1. Khi đốt cháy 3,9 g hơi benzen ở 25°C , 1atm với một lượng oxi dư toả ra 163400 J sản phẩm là $\text{CO}_2(\text{k})$ và $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

a) Hãy tính nhiệt toả ra khi đốt cháy 7,8g hơi benzen và oxi dư trong bom nhiệt lượng kế ở 25°C sản phẩm là $\text{CO}_2(\text{k})$ và $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

b) Tính nhiệt độ của ngọn lửa benzen cháy ở áp suất 1,0 atm, 25°C trong 2 trường hợp sau đây:

i) Trong không khí (20% oxi và 80% nito về thể tích).

ii) Trong oxi nguyên chất.

$$C_p^0(\text{CO}_2 \text{ khí}) = 26,80 + 42,3 \cdot 10^{-3}T \text{ (J/mol.K)} \quad C_p^0(\text{N}_2 \text{ khí}) = 27,10 + 6,00 \cdot 10^{-3}T \text{ (J/mol.K)}$$

ΔH^0 bay hơi của nước lỏng ở 373K là 40,66 kJ/mol;

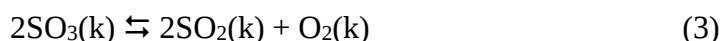
C_p^0 của nước lỏng là 75,3 J/mol.K; C_p^0 của nước khí là $30,2 + 1,00 \cdot 10^{-2}T$ (J/mol.K);

3.2. Cho bảng dữ kiện nhiệt động của phản ứng: $\text{SO}_2(\text{k}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{k}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{k})$ (1)

Nhiệt độ (°C)	530	550
$\Delta_r G^0$ (kJ/mol)	-16,03	-15,31

a) Ước lượng hằng số cân bằng K_{p1} của phản ứng (1) ở 650°C.

Cho 15,19 g sắt (II) sunfat được đun nóng trong bình chân không 1,00 L tới 650°C thì xảy ra các phản ứng sau:



Khi hệ đạt đến trạng thái cân bằng, áp suất riêng phần của oxy là 21,28 mmHg.

b) Tính áp suất tổng ở trạng thái cân bằng và giá trị K_{p2} của phản ứng (2).

c) Tính phần trăm FeSO_4 bị phân hủy?

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

4.1. Sunfuryl clorua (SO_2Cl_2) được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp. Sunfuryl clorua là một chất lỏng không màu, có mùi cay, sôi ở 70°C. Khi nhiệt độ trên 70°C nó sẽ phân hủy tạo thành SO_2 và Cl_2 theo phản ứng: $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{k}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{k}) + \text{Cl}_2(\text{k})$

Một bình kín thể tích không đổi chứa $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{k})$ được giữ ở nhiệt độ 375K. Quá trình phân hủy $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{k})$ được theo dõi bằng sự thay đổi áp suất trong bình. Kết quả thu được như sau:

Thời gian, $t(\text{s})$	0	2500	5000	7500	10000
Áp suất, $P(\text{atm})$	1,000	1,053	1,105	1,152	1,197

a) Chứng tỏ rằng phản ứng phân hủy SO_2Cl_2 là phản ứng bậc 1. Tính hằng số tốc độ của phản ứng ở 375K.

b) Nếu phản ứng trên được tiến hành ở 385K, áp suất của bình sau 1 giờ là 1,55 atm. Tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng phân hủy trên.

4.2. Tốc độ của phản ứng khử HCrO_4^- bằng HSO_3^- được biểu diễn bằng phương trình tốc độ:

$$V = k \cdot [\text{HCrO}_4^-] [\text{HSO}_3^-]^2 [\text{H}^+]$$

Trong một thí nghiệm với các nồng độ ban đầu: $\text{HCrO}_4^- = 10^{-4}$ mol/l; $\text{HSO}_3^- = 0,1$ mol/l; H^+ cố định bằng 10^{-5} mol/l thì sau 15 giây thấy nồng độ HCrO_4^- giảm xuống còn $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

a) Sau bao lâu nồng độ HCrO_4^- sẽ bằng $1,25 \cdot 10^{-5}$ M? Tính hằng số tốc độ của phản ứng.

b) Nếu nồng độ đầu của HSO_3^- là 0,01M thì sau bao lâu nồng độ của HCrO_4^- sẽ bằng $5 \cdot 10^{-5}$ M.

c) Nếu nồng độ ban đầu của HSO_3^- và H^+ đều bằng 10^{-3} M và được giữ cố định thì cần thời gian bao lâu để một nửa lượng HCrO_4^- bị khử?

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

5.1. Trộn 10,00 mL dung dịch CH_3COOH 0,20 M với 10,00 mL dung dịch H_3PO_4 , thu được dung dịch A có pH = 1,50.

a) Tính $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ trong dung dịch H_3PO_4 trước khi trộn.

b) Tính độ điện li của CH_3COOH trong dung dịch A.

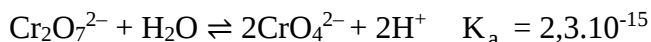
c) Thêm từ từ Na_2CO_3 rắn vào dung dịch A cho đến pH = 4,0, thu được dung dịch B. Tính số gam Na_2CO_3 đã dùng.

Cho biết: H_3PO_4 : $\text{pK}_{a1} = 2,15$; $\text{pK}_{a2} = 7,21$; $\text{pK}_{a3} = 12,32$;

CH_3COOH : $\text{pK}_a = 4.76$; $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ có $\text{pK}_{a1} = 6.35$; $\text{pK}_{a2} = 10.33$;

5.2. Lấy 3 giọt dung dịch gồm Ba^{2+} 0,03 M và Sr^{2+} 0,03 M vào ống nghiệm rồi thêm tiếp 6 giọt dung dịch đệm axetat gồm CH_3COOH 0,1 M và CH_3COONa 0,05 M. Sau đó thêm 1 giọt dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1M vào ống nghiệm này. Hỏi có kết tủa xuất hiện hay không? Nếu có hãy cho biết màu sắc và thành phần của kết tủa. (Giải thích bằng những tính toán cụ thể). Các giọt dung dịch đều có thể tích như nhau.

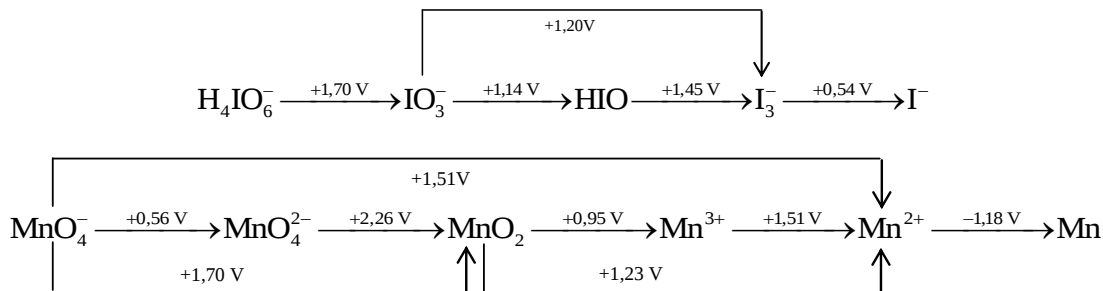
Cho NH_4^+ có $\text{pK}_a = 9,24$ H_2CO_3 có $\text{pK}_a = 6,35; 10,33$ CH_3COOH có $\text{pK}_a = 4,76$



$\text{pK}_s(\text{BaCrO}_4) = 9,93$ $\text{pK}_s(\text{SrCrO}_4) = 4,65$ Độ tan của CO_2 : $L_{\text{CO}_2} = 0,03$ M

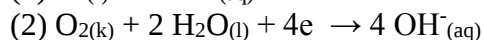
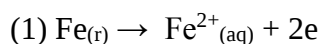
Bài 6 (2,5 điểm) Phản ứng oxi hóa – khử. Pin điện (không liên quan phức chất).

6.1. Cho biết giản đồ Latimer của iot và mangan trong môi trường axit như sau:



Lập luận để viết phương trình hóa học (dạng ion thu gọn) của phản ứng xảy ra khi cho dung dịch KI tác dụng với dung dịch KMnO_4 (trong môi trường axit) trong trường hợp sau phản ứng còn dư ion I^- .

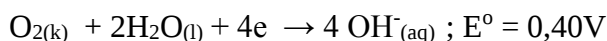
6.2. Ở các cây cầu bê tông, cốt thép (thành phần chính là Fe) có thể bị ăn mòn. Quá trình ăn mòn này bắt đầu như sau:



Một pin đã được thiết lập để xảy ra các phản ứng như quá trình ăn mòn ở trên (ở 25°C). Sơ đồ pin được cho như sau:



Cho thế tiêu chuẩn ở 25°C : $\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}_{(r)}$; $E^\circ = -0,44\text{V}$



a) Hãy tính suất điện động của pin ($\Delta E^\circ_{\text{pin}}$) tại 25°C .

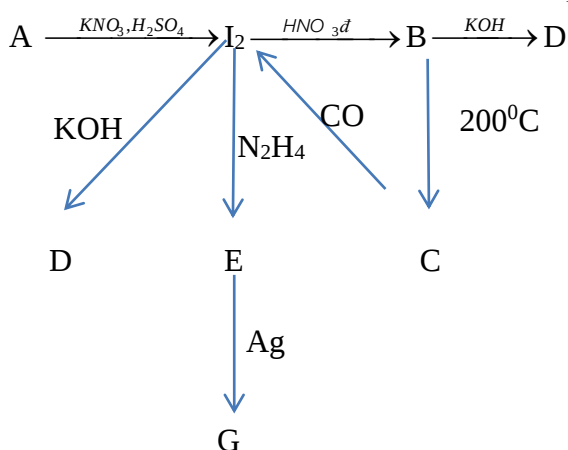
b) Viết phương trình phản ứng xảy ra khi pin hoạt động.

c) Tính hằng số cân bằng của phản ứng trong pin tại 25°C .

d) Cho pin hoạt động trong 24h tại điều kiện chuẩn, tạo ra dòng điện không đổi 0,12A. Hãy tính khối lượng Fe bị oxi hóa thành Fe^{2+} sau 24h pin hoạt động. Giả sử H_2O và O_2 dư trong suốt quá trình.

Bài 7 (2,5 điểm) Halogen. Oxygen – Sulfur.

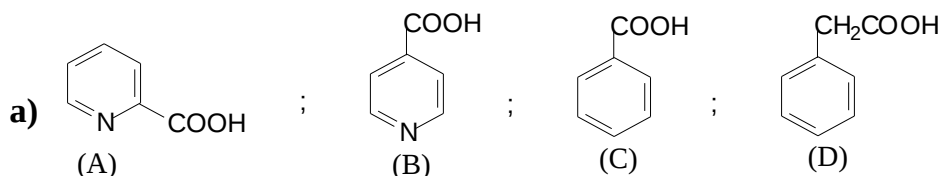
7.1. Xác định các chất từ A – G và viết các phương trình phản ứng hóa học đã xảy ra.



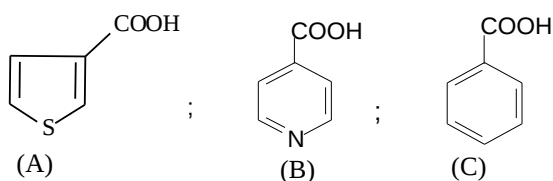
7.2. Đơn chất A cháy trong oxy tạo ra khí B. Khí B tiếp tục bị oxi hóa tạo ra chất C khi có mặt xúc tác. B phản ứng với H_2O tạo ra axit yếu D trong khi C pư với H_2O tạo ra axit mạnh E. Mặt khác, A phản ứng với khí F có màu vàng lục tạo thành chất lỏng G màu vàng tươi, rất độc. G có hai đồng phân cấu trúc. G có thể tiếp tục bị clo hóa tạo thành chất lỏng H màu đỏ anh đào, sôi ở $59^{\circ}C$. Phần trăm khối lượng của A trong G và H lần lượt là 47,41% và 31,07%. Cả G và H phản ứng với nước đều tạo ra hỗn hợp sản phẩm trong đó có A, B. Xác định các chất từ A đến H và viết các phản ứng phản ứng xảy ra.

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

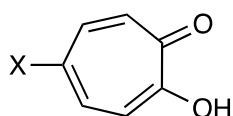
8. 1. Sắp xếp (có giải thích) theo trình tự tăng dần tính axit của các chất trong từng dãy sau:



b) Sắp xếp (có giải thích) theo trình tự tăng dần nhiệt độ nóng chảy của các chất sau:



8.2. Giải thích kết quả sau đây về moment lưỡng cực (đơn vị Debye, D) và cho biết chiều của momen lưỡng cực trong mỗi trường hợp:



- (I) $X = H$ 3,71 D
(II) $X = Br$ 2,07 D

----- HẾT -----

Người ra đề: Đinh Thị Thanh Dung, Số ĐT: 0374671721

Lê Thị Thu Hà, Số ĐT: 0868823677

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

1.1. Một nguyên tử hiđro khi chuyển từ trạng thái kích thích ứng với $n = 5$ về trạng thái ứng với $n = 2$ phát ra ánh sáng màu xanh. Một ion He^+ ($Z_{\text{He}}=2$) khi chuyển từ trạng thái kích thích ứng với $n=c$ về trạng thái ứng với $n=t$ sẽ phát ra ánh sáng màu xanh giống như vậy. Tìm giá trị của c, t .

HƯỚNG DẪN CHẤM	Điểm
Nguyên tử hiđro khi chuyển từ trạng thái kích thích ứng với $n = 5$ về trạng thái ứng với $n = 2$ thì phát ra bức xạ có năng lượng : $n = 5 \rightarrow n = 2: E_5 - E_2 = -2,18 \times 10^{-18} \times \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{2^2} \right)$	0,25
Một ion He^+ ($Z_{\text{He}}=2$) có cấu tạo 1 hạt nhân, 1 electron giống nguyên tử Hidro $\rightarrow$ Năng lượng của electron có dạng : $E = -13,6 \times \frac{Z^2}{n^2} (\text{eV}) = -13,6 \times \frac{Z^2 \times 1,602 \times 10^{-19}}{n^2} (\text{J})$ Khi chuyển từ trạng thái kích thích ứng với n_c về trạng thái ứng với n_t sẽ phát ra ánh sáng có năng lượng giống như vậy tức là : $E = -13,6 \times \frac{Z^2}{n^2} (\text{eV}) = -13,6 \times \frac{Z^2 \times 1,602 \times 10^{-19}}{n^2} (\text{J})$ $E = -13,6 \times Z^2 \times 1,602 \times 10^{-19} \times \left(\frac{1}{n_c^2} - \frac{1}{n_t^2} \right) = -2,18 \times 2^2 \times 10^{-18} \times \left(\frac{1}{n_c^2} - \frac{1}{n_t^2} \right)$ $= -2,18 \times 10^{-18} \times \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{2^2} \right) \rightarrow \left(\frac{1}{n_c^2} - \frac{1}{n_t^2} \right) = \frac{1}{2^2} \times \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{1}{10^2} - \frac{1}{4^2}$	0,5
Vậy He^+ chuyển từ $n = 10$ về $n = 4$.	0,25

1.2. Hãy sắp xếp (có giải thích) các hạt vi mô cho dưới đây theo chiều giảm dần bán kính hạt:
 Rb^+ ($Z = 37$); Y^{3+} ($Z = 39$); Kr ($Z = 36$), Br^- ($Z = 35$), Se^{2-} ($Z = 34$), Sr^{2+} ($Z = 38$)

HƯỚNG DẪN CHẤM	Điểm
Chiều giảm dần bán kính hạt: $\text{Se}^{2-} > \text{Br}^- > \text{Kr} > \text{Rb}^+ > \text{Sr}^{2+} > \text{Y}^{3+}$	0,25
Giải thích : các hạt có cùng cấu hình e ; hạt nào có Z càng lớn $\rightarrow$ lực hút giữa hạt nhân và e càng lớn làm bán kính giảm.	0,25

1.3. Urani tự nhiên chứa khoảng 99,3% $^{238}_{92}\text{U}$; 0,7% $^{235}_{92}\text{U}$ (về khối lượng) cùng với lượng nhỏ các đồng vị phóng xạ là sản phẩm phân rã của các đồng vị trên, như $^{226}_{88}\text{Ra}$, $^{210}_{84}\text{Po}$... Một mẫu quặng urani có khối lượng 10 kg lấy từ mỏ Nông Sơn (Quảng Nam) có hoạt độ phóng xạ của $^{226}_{88}\text{Ra}$ bằng $7,51 \cdot 10^4$ Bq.

a) Hoạt độ phóng xạ của $^{238}_{92}\text{U}$, $^{210}_{84}\text{Po}$ và $^{235}_{92}\text{U}$ trong mẫu quặng nói trên bằng bao nhiêu? Cho rằng có cân bằng thế kỉ giữa các đồng vị phóng xạ khởi đầu các họ phóng xạ tự nhiên và các con cháu của chúng. Cho chu kì bán rã của $^{238}_{92}\text{U}$ bằng $4,47 \cdot 10^9$ năm, của $^{226}_{88}\text{Ra}$ bằng 1620 năm, của $^{235}_{92}\text{U}$ bằng $7,038 \cdot 10^8$ năm (1 năm có 365 ngày).

b) Những ước tính trung bình cho rằng sự phân hạch 1 kg $^{235}_{92}\text{U}$ sinh ra $6,55 \cdot 10^{10}$ kJ. Tính xem trong bao nhiêu kg quặng urani nói trên có chứa một lượng $^{235}_{92}\text{U}$ mà sự phân hạch tỏa ra năng lượng bằng $1,82 \cdot 10^8$ kWh.

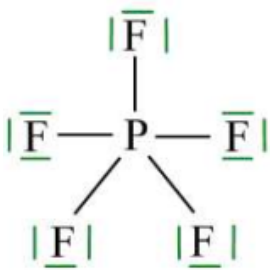
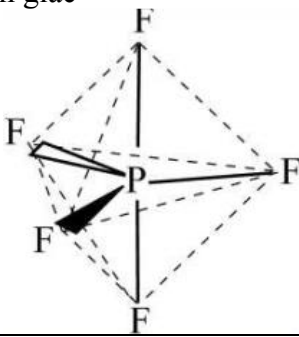
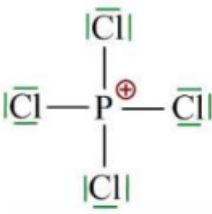
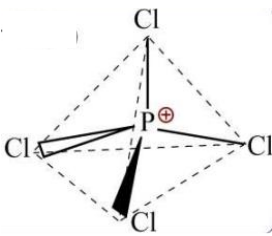
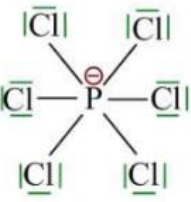
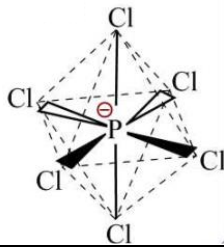
HƯỚNG DẪN CHẤM	Điểm
a) $^{238}_{92}\text{U}$, $^{226}_{88}\text{Ra}$ và $^{210}_{84}\text{Po}$ có số khối khác nhau một số nguyên lần của 4, cùng cùng họ phóng xạ (họ Urani-radi) và nằm trong trạng thái cân bằng thế kỉ. Hoạt độ phóng xạ (A) của 3 đồng vị bằng nhau: $A(^{238}_{92}\text{U}) = A(^{226}_{88}\text{Ra}) = A(^{210}_{84}\text{Po}) = 7,51 \cdot 10^4 \text{ Bq}$	0,25
Khối lượng $^{238}_{92}\text{U}$ trong mẫu là: $m(^{238}_{92}\text{U}) = [A(^{238}_{92}\text{U})/k(^{238}_{92}\text{U})][M(^{238}_{92}\text{U})/6,022 \cdot 10^{23}] = \frac{7,51 \cdot 10^4 \cdot 4,47 \cdot 10^9 \cdot 238,365 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60}{0,693 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} = 6,04 \text{ g}$ Khối lượng $^{235}_{92}\text{U}$ trong mẫu là: $6,04 \cdot (0,7/99,3) = 4,26 \cdot 10^{-2} \text{ g}$	0,25
Hoạt độ phóng xạ của $^{235}_{92}\text{U}$ là: $A(^{235}_{92}\text{U}) = k(^{235}_{92}\text{U}) \cdot N(^{235}_{92}\text{U}) = \frac{0,693 \cdot 4,26 \cdot 10^{-2} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}{7,038 \cdot 10^8 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60 \cdot 235} = 3,4 \cdot 10^3 \text{ Bq}$	0,25
b) Khối lượng ^{235}U cần dùng là: $(1,82 \cdot 10^8 \cdot 3600)/6,55 \cdot 10^{10} = 10 \text{ kg}$ Khối lượng quặng tương ứng là: $10 \cdot 10/4,26 \cdot 10^{-5} = 2,35 \cdot 10^6 \text{ kg}$	0,25

Bài 2 (2,5 điểm): Cấu tạo phân tử. Tinh thể

2.1.

a) Viết công thức Lewis cho PF_5 . Sử dụng mô hình VSEPR để biểu diễn cấu trúc cho biết dạng hình học của phân tử này.

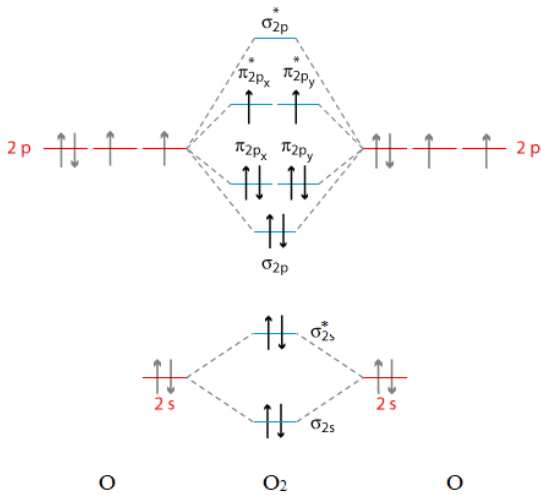
b) Ở trạng thái rắn Photphopentaclorua có cấu trúc ion với sự có mặt hai ion PCl_4^+ và PCl_6^- . Sử dụng mô hình VSEPR hãy biểu diễn và cho biết dạng hình học của các ion này.

HƯỚNG DẪN CHẤM	Điểm
a) $9\text{F}: 1s^2 2s^2 2p^5$; $15\text{P}: 1s^2 2s^2 2p^5$ Công thức Lewis: PF_5 có dạng AX_5E_0. Theo VSEPR $\Rightarrow$ có cấu trúc lưỡng tháp tam giác  	0,25
b) PCl_4^+ có dạng $\text{AX}_4\text{E}_0 \Rightarrow$ cấu trúc tứ diện:   PCl_6^- có dạng $\text{AX}_6\text{E}_0 \Rightarrow$ cấu trúc bát diện:  	0,25

2.2.

a) Vẽ giản đồ năng lượng obitan phân tử (MO) cho phân tử O_2 . Từ đó cho biết cấu hình electron của các tiểu phân: O_2 ; O_2^- ; O_2^+ và O_2^{2+}

b) Sắp xếp năng lượng ion hóa của các tiểu phân sau đây theo thứ tự từ thấp đến cao: O, O_2 , O_2^- ; O_2^+ .
Giải thích.

HƯỚNG DẪN CHẤM	Điểm
a) Giản đồ MO của O_2: 	0,5
Cấu hình electron của các phân tử và ion: $O_2: (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p}^*)^2$ $O_2^-: (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p}^*)^3$ $O_2^+: (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p}^*)^1$ $O_2^{2+}: (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4$	0,5
b) Thứ tự năng lượng ion hóa: $O_2^- < O_2 < O_2^+ < O$ Giải thích: Electron có năng lượng cao nhất của O_2^-, O_2, O_2^+ đều nằm ở trên mức năng lượng cao nhất π_{2p}^*. Nhưng đối với O_2^- electron tách ra từ cặp e ghép đôi và từ ion âm $\Rightarrow O_2^-$ có năng lượng ion hóa thấp nhất. Ion O_2^+ có điện tích dương, làm cho việc tách e khó hơn so với phân tử O_2 (cả hai cùng tách e độc thân từ π_{2p}^*). Electron có năng lượng cao nhất của O nằm ở AO 2p, thấp hơn so với năng lượng của electron trên MO π_{2p}^* của những tiểu phân còn lại $\rightarrow O$ có năng lượng ion hóa cao nhất.	0,5

2.3. Thực nghiệm cho biết ở pha rắn, vàng (Au) có khối lượng riêng là $19,4 \text{ g/cm}^3$ và có mạng lập phương tâm diện. Độ dài cạnh của ô mạng đơn vị là $4,070 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Khối lượng mol nguyên tử của Au là $196,97 \text{ g/mol}$.

a) Tính phần trăm thể tích không gian trống trong mạng lưới tinh thể của Au.

b) Xác định trị số của số Avogadro.

HƯỚNG DẪN CHẤM	Điểm
a) Cạnh hình lập phương = a, khoảng cách 2 đỉnh kề nhau: $a = 4,070 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ Khoảng cách từ đỉnh đến tâm mặt lập phương là nửa đường chéo của mỗi mặt vuông: $\frac{1}{2}(a\sqrt{2}) = a/\sqrt{2} < a$ Đó là khoảng cách gần nhất giữa 2 nguyên tử bằng 2 lần bán kính nguyên tử Au. $4,070 \cdot 10^{-10} \text{ m} : \sqrt{2} = 2,878 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 2r$ R: bán kính nguyên tử Au = $1,439 \cdot 10^{-10} \text{ m}$	0,25

Mỗi ô mạng đơn vị có thể tích $= a^3 = (4,070.10^{-10}\text{m})^3 = 67,419143.10^{-30} \text{ m}^3$ và có chứa 4 nguyên tử Au Thể tích 4 nguyên tử Au là 4 nguyên tử x $(4/3)\pi r^3 = 4 \cdot \frac{4}{3}(3,1416) \cdot (1,439.10^{-10})^3 = 49,972.10^{-30} \text{ m}^3$ Độ đặc khít $= 49,972.10^{-30}/67,419143.10^{-30} = 0,74054 = 74,054\%$ Độ rỗng $= 100\%-74,054\% = 25,946\%$	
b) 1 mol Au = N_A nguyên tử Au có khối lượng 196,97 gam 1 Nguyên tử Au có khối lượng $= \frac{196,97 \text{ g}}{N_{\text{Ang.tu}}}$ Tỉ khối của Au rắn: $d = 19,4 \text{ g/cm}^3 = \frac{Kl \text{ Angtu Au}}{V \text{ o mạng}} = \frac{4.196,97}{N_A \cdot a^3}$ $19,4 = \frac{4.196,97}{N_A \cdot 67,419143.10^{-30}.10^6} \rightarrow N_A = 6,02386.10^{23}$	0,25

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

3.1. Khi đốt cháy 3,9 g hơi benzen ở 25°C , 1atm với một lượng oxi dư toả ra 163400 J sản phẩm là $\text{CO}_2(\text{k})$ và $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

a. Hãy tính nhiệt toả ra khi đốt cháy 7,8g hơi benzen và oxi dư trong bom nhiệt lượng kế ở 25°C sản phẩm là $\text{CO}_2(\text{k})$ và $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

b. Tính nhiệt độ của ngọn lửa benzen cháy ở áp suất 1,0 atm, 25°C trong 2 trường hợp sau đây:

i. Trong không khí (20% oxi và 80% nito về thể tích).

ii. Trong oxi nguyên chất .

$$C_p^0(\text{CO}_2 \text{ khí}) = 26,80 + 42,3.10^{-3}T \text{ (J/mol.K)}$$

$$C_p^0(\text{N}_2 \text{ khí}) = 27,10 + 6,00.10^{-3}T \text{ (J/mol.K)}$$

$$\Delta H^0 \text{ bay hơi của nước lỏng ở } 373\text{K là } 40,66\text{kJ/mol;}$$

$$C_p^0 \text{ của nước lỏng là } 75,3 \text{ J/mol.K; } C_p^0 \text{ của nước khí là } 30,2 + 1,00.10^{-2}T \text{ (J/mol.K);}$$

HƯỚNG DẪN CHẤM	Điểm
a. Tính nhiệt lượng toả ra khi đốt cháy Benzen trong bom nhiệt lượng kế ở 298K: $\text{C}_6\text{H}_6(\text{h}) + 15/2 \text{ O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2(\text{k}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ - Nếu phản ứng này xảy ra ngoài không khí thì nhiệt toả ra là $Q_p = \Delta H = 163400 \text{ J}$. $78/3,9 = 3268000\text{J/mol} = 3268 \text{ kJ/mol}$. - Nếu phản ứng xảy ra trong bom nhiệt lượng kế: Nhiệt toả ra khi đốt cháy 1 mol hơi benzen trong bom nhiệt lượng kế là nhiệt cháy đẳng tích: $\Delta U = \Delta H - \Delta nRT = -3268.10^3 - (-2,5).8,314.298$ $= -3261,806.10^3 \text{ J/mol} = -3261,806 \text{ kJ/mol}.$ Vậy khi đốt cháy hơi benzen trong bom nhiệt lượng kế ở 25°C bởi Oxi dư sẽ toả ra một lượng nhiệt là 3261,806kJ/mol.	0,25
b. Tính nhiệt độ của ngọn lửa đốt cháy Benzen Giả sử nhiệt độ ngọn lửa $< 373\text{K}$ $\Rightarrow$ Nước tạo ra ở thể lỏng, nên khí trong ngọn lửa chỉ có CO_2 (và có N_2 nếu đốt cháy trong không khí) Xét đốt cháy Benzen trong không khí: ΣC_p của các khí trong ngọn lửa $= 6.C_p(\text{CO}_2) + 4.(15/2)C_p(\text{N}_2) = 973,8 + 0,4338.T$ Nhiệt toả ra khi đốt cháy 1 mol benzen hơi dùng để tăng nhiệt độ của hỗn hợp khí sản phẩm và làm tăng nhiệt độ của 3 mol H_2O lỏng từ nhiệt độ đầu là 298K lên nhiệt độ của ngọn lửa $\Rightarrow -\Delta H = \int_{298}^T (973,8 + 0,4338.T) dT + \int_{298}^T C_p \text{ nước lỏng } dT$ $= \int_{298}^T (973,8 + 0,4338.T) dT + \int_{298}^T 3.75,3. dT$ $\Rightarrow 3268.1000 = 973,8(T - 298) + \frac{0,4338}{2}(T^2 - 298^2) + 225,9.(T - 298)$ $\Rightarrow 0,2169.T^2 + 1199,7.T - 3644772,188 = 0$ T = 2179,361 $\Rightarrow$ nước tạo ra ở thể khí.	0,25

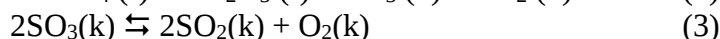
Khi nước tạo ra ở thể khí thì, nhiệt toả ra do phản ứng đốt cháy 1 mol hơi benzen dùng để: 1. tăng nhiệt độ của 7,5 mol N₂ (nếu có) và 6 mol CO₂ từ nhiệt độ đầu đến nhiệt độ ngọn lửa 2. tăng nhiệt độ của 3 mol nước lỏng từ 298K đến nhiệt độ sôi. 3. dùng để chuyển pha 3 mol nước lỏng tại 373K 4. dùng để tăng nhiệt độ của 3 mol nước hơi từ 373K lên nhiệt độ ngọn lửa	0,25
a. Nếu đốt cháy benzen ngoài không khí thì: $\Sigma C_p \text{ của N}_2 \text{ và CO}_2 = 6.C_p(\text{CO}_2) + 4.(15/2)C_p(\text{N}_2) = 973,8 + 0,4338.T$ $\Rightarrow -\Delta H = \int_{298}^T (973,8 + 0,4338.T) dT + \int_{298}^{373} 3.C_p \text{ nước lỏng } dT + 3. \Delta H_{\text{hoá hơi nước}} + \int_{373}^T 3.C_p \text{ nước hơi } dT$ $= \int_{298}^T (973,8 + 0,4338.T) dT + \int_{298}^{373} 3.75,3. dT + 3. 40,66.1000 + \int_{373}^T 3. (30,2 + 10^{-2}T) dT$ $\Rightarrow 3268.1000 = 1199,7 (T-298) + 0,2169.(T^2 - 298^2) + 121980 + 90,6.(T-373) + 0,015.(T^2 - 373^2)$ $\Rightarrow 0,2319T^2 + 1290,3.T - 3558672,923 = 0$ T = 2204,96K	0,25
b. Nếu đốt trong oxi tinh khiết $\Sigma C_p \text{ của khí CO}_2 = 6.C_p(\text{CO}_2) = 160,8 + 0,2538.T$ $-\Delta H = \int_{298}^T (160,8 + 0,2538.T) dT + \int_{298}^{373} 3.C_p \text{ nước lỏng } dT + 3. \Delta H_{\text{hoá hơi nước}} + \int_{373}^T 3.C_p \text{ nước hơi } dT$ $= \int_{298}^T (160,8 + 0,2538.T) dT + \int_{298}^{373} 3.75,3. dT + 3. 40,66.1000 + \int_{373}^T 3. (30,2 + 10^{-2}T) dT$ $\Rightarrow 3268.1000 = 386,7 (T-298) + 0,2169.(T^2 - 298^2) + 121980 + 90,6.(T-373) + 0,015.(T^2 - 373^2)$ $\Rightarrow 0,2319T^2 + 477,3.T - 3316398,923 = 0 \Rightarrow T = 2890,082K$ Kết luận: Phản ứng đốt cháy benzen trong oxi tinh khiết thì nhiệt độ ngọn lửa cao hơn đốt cháy trong không khí.	0,25

3.2. Cho bảng dữ kiện nhiệt động của phản ứng: $\text{SO}_2(\text{k}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{k}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{k})$ (1)

Nhiệt độ (°C)	530	550
$\Delta_r G^\circ$ (kJ/mol)	-16,03	-15,31

a. Ước lượng hằng số cân bằng K_{p1} của phản ứng (1) ở 650°C.

Cho 15,19 g sắt (II) sunfat được đun nóng trong bình chân không 1,00 L tới 650°C thì xảy ra các phản ứng sau:



Khi hệ đạt đến trạng thái cân bằng, áp suất riêng phần của oxy là 21,28 mmHg.

b. Tính áp suất tổng ở trạng thái cân bằng và giá trị K_{p2} của phản ứng (2).

c. Tính phần trăm FeSO₄ bị phân hủy?

HƯỚNG DẪN CHẤM	Điểm
a. $\text{SO}_2(\text{k}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{k}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{k})$ (1) $\Delta H = -44938 \text{ J/mol}; \Delta S = -36 \text{ J/molK}$ $\Delta G \text{ ở } 650^\circ\text{C} = -11710 \text{ J/mol} \rightarrow \ln K_{p1} = 1,526 \rightarrow K_{p1} = 4,6$	0,25
b. $2\text{SO}_3(\text{k}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{k}) + \text{O}_2(\text{k})$ (3) có $K_{p3} = (K_{p1})^{-2} = 0,047$ Phản ứng (2): $2 \text{FeSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{SO}_3(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g})$ Phân hủy: - - - Cân bằng: P-a P+a $\Rightarrow P_{\text{tổng}} = 2P$ Phản ứng (3): $2 \text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$	0,25

Áp suất ban đầu:	P	P	0	
Phản ứng:	-a	+a	+a/2	
Cân bằng:	P-a	P+a	a/2	
Ở cân bằng thì áp suất của O ₂ là $21,28/760 = 0,028 \text{ atm}$ $a/2 = 0,028 \text{ atm} \rightarrow a = 0,056 \text{ atm}$ $K_{p3} = \frac{(P+0,056)^2 0,028}{(P-0,056)^2} = 0,047 \rightarrow \frac{(P+0,056)^2}{(P-0,056)^2} = 1,6786 \rightarrow \frac{(P+0,056)}{(P-0,056)} = 1,296$ $\rightarrow P + 0,056 = 1,296P - 0,073$ $\rightarrow 0,296P = 0,129 \rightarrow P = 0,436 \text{ atm} \rightarrow P_{\text{tổng}} = 2P = 0,872 \text{ atm}$				0,25
$2 \text{FeSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{SO}_3(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g})$ $K_{p2} = P_{\text{SO}_3}P_{\text{SO}_2} = (P-a)(P+a) = (0,436 - 0,056)(0,436 + 0,056) = 0,187$				0,25
c. Số mol SO₃ = SO₂ do phân hủy FeSO₄: $PV = nRT \rightarrow n = PV/PT = (0,436)1 / (0,082 \times 923) = 5,76 \times 10^{-3} \text{ mol}$ Số mol FeSO ₄ = $2n_{\text{SO}_3} = 0,01152 \text{ mol}$ Khối lượng FeSO ₄ phân hủy = $0,01152 \times 152 = 1,751 \text{ g}$ Phần trăm khối lượng FeSO ₄ = $1,751/15,19 = 11,53 \%$.				0,5

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

4.1. Sunfuryl clorua (SO₂Cl₂) được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp. Sunfuryl clorua là một chất lỏng không màu, có mùi cay, sôi ở 70°C. Khi nhiệt độ trên 70°C nó sẽ phân hủy tạo thành SO₂ và Cl₂ theo phản ứng: $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{k}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{k}) + \text{Cl}_2(\text{k})$

Một bình kín thể tích không đổi chứa SO₂Cl₂(k) được giữ ở nhiệt độ 375K. Quá trình phân hủy SO₂Cl₂(k) được theo dõi bằng sự thay đổi áp suất trong bình. Kết quả thu được như sau:

Thời gian, t(s)	0	2500	5000	7500	10000
Áp suất, P(atm)	1,000	1,053	1,105	1,152	1,197

a) Chứng tỏ rằng phản ứng phân hủy SO₂Cl₂ là phản ứng bậc 1. Tính hằng số tốc độ của phản ứng ở 375K.

b) Nếu phản ứng trên được tiến hành ở 385K, áp suất của bình sau 1 giờ là 1,55 atm. Tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng phân hủy trên.

HƯỚNG DẪN CHẤM					Điểm
a) Nếu phản ứng $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{k}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{k}) + \text{Cl}_2(\text{k})$ là phản ứng bậc 1 thì ta có:					0,25
$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_o}{C_i} = \frac{1}{t} \ln \frac{P_o}{P_i}$					
Ở đây, P_o là áp suất đầu ($P_o = 1 \text{ atm}$), P_t là áp suất SO ₂ Cl ₂ sau thời gian t . Gọi $x \text{ (atm)}$ là áp suất SO ₂ Cl ₂ đã phản ứng: $x = P_{\text{tổng}} - 1$ và $P_t = P_o - x = 1 - x$. Ta có:					0,5
Thời gian, t(s)	2500	5000	7500	10000	
Áp suất tổng P(atm)	1,053	1,105	1,152	1,197	
$x = (P_{\text{tổng}} - 1)$	0,053	0,105	0,152	0,197	

$P_{SO_2Cl_2} = 1 - x$ Thay vào biểu thức tính k ta được: $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{1}{1-x} = \frac{1}{2500} \ln \frac{1}{0,947} = 2,178.10^{-5} (s^{-1})$ $k_2 = \frac{1}{5000} \ln \frac{1}{0,895} = 2,219.10^{-5} (s^{-1})$ $k_3 = \frac{1}{7500} \ln \frac{1}{0,848} = 2,198.10^{-5} (s^{-1})$ $k_4 = \frac{1}{10000} \ln \frac{1}{0,803} = 2,194.10^{-5} (s^{-1})$	
Nhận xét: Các giá trị hằng số tốc độ k_1, k_2, k_3 và k_4 khác nhau không đáng kể do sai số thực nghiệm. Vậy giả thiết phản ứng bậc 1 là đúng: $\bar{k} = \frac{k_1 + k_2 + k_3 + k_4}{4} = \frac{(2,178 + 2,219 + 2,198 + 2,194).10^{-5}}{4} = 2,197.10^{-5} (s^{-1})$	0,25
b) Tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng: Ở 385K, $P_{tổng} = 1,55 \text{ atm} \rightarrow 1,55 = 1 + x$ và $x = 0,55 \text{ atm}$. Ta có: $P_{SO_2Cl_2} = 1 - 0,55 = 0,45 \text{ atm}$. Sử dụng phương trình Arrhenius: $\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ ta có: $\ln \frac{2,218.10^{-4}}{2,197.10^{-5}} = -\frac{E_a}{8,314} \left(\frac{1}{385} - \frac{1}{375} \right) \rightarrow E_a = 277,529 (kJ / mol)$	0,25

4.2. Tốc độ của phản ứng khử $HCrO_4^-$ bằng HSO_3^- được biểu diễn bằng phương trình tốc độ:

$$V = k.[HCrO_4^-].[HSO_3^-]^2[H^+]$$

Trong một thí nghiệm với các nồng độ ban đầu: $HCrO_4^- = 10^{-4} \text{ mol/l}$; $HSO_3^- = 0,1 \text{ mol/l}$; H^+ cố định bằng 10^{-5} mol/l thì sau 15 giây thấy nồng độ $HCrO_4^-$ giảm xuống còn 5.10^{-5} mol/l .

a) Sau bao lâu nồng độ $HCrO_4^-$ sẽ bằng $1,25.10^{-5} \text{ M}$? Tính hằng số tốc độ của phản ứng.

b) Nếu nồng độ đầu của HSO_3^- là $0,01 \text{ M}$ thì sau bao lâu nồng độ của $HCrO_4^-$ sẽ bằng 5.10^{-5} M .

c) Nếu nồng độ ban đầu của HSO_3^- và H^+ đều bằng 10^{-3} M và được giữ cố định thì cần thời gian bao lâu để một nửa lượng $HCrO_4^-$ bị khử?

HƯỚNG DẪN CHẤM	Điểm
a. Vì nồng độ $HSO_3^- = 0,1 \text{ M} \gg HCrO_4^- = 10^{-4} \text{ M}$ và $H^+ = \text{const}$ => phản ứng là giả bậc nhất với $HCrO_4^-$ => thời gian bán phản ứng là 15 giây => để $HCrO_4^-$ còn $1,25.10^{-5} \text{ M}$ thì cần thời gian là :	0,25

$t = \frac{1}{k'} \ln \frac{10^{-4}}{1,25 \cdot 10^{-5}} = 45 \text{ (giây)}$	
Khi phản ứng là giả bậc 1 với HCrO_4^- ta có $k' = k \cdot [\text{HSO}_3^-]^2 \cdot [\text{H}^+] = \frac{\ln 2}{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{0,693}{15} = 0,0462$	0,25
$\Rightarrow k = \frac{0,0462}{0,1^2 \cdot 10^{-5}} = 4,62 \cdot 10^5 (\text{M}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$	0,25
b. Phản ứng là bậc 2 với HSO_3^- nên khi giảm nồng độ HSO_3^- từ 0,1M xuống 0,01M thì tốc độ phản ứng giảm 100 lần $\Rightarrow$ để HCrO_4^- giảm còn $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ thì thời gian cần là: $15 \cdot 100 = 1500 \text{ giây}$.	0,25
c. Nếu nồng độ đầu của HSO_3^- và H^+ đều bằng 10^{-3} M và không đổi khi đó k'' giảm 100 lần so với k' $\Rightarrow$ tốc độ phản ứng giảm 100 lần Hay thời gian để $\frac{1}{2}$ lượng HCrO_4^- bị khử là 1500 giây	0,25

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

5.1. Trộn 10,00 mL dung dịch CH_3COOH 0,20 M với 10,00 mL dung dịch H_3PO_4 , thu được dung dịch A có pH = 1,50.

a) Tính $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ trong dung dịch H_3PO_4 trước khi trộn.

b) Tính độ điện li của CH_3COOH trong dung dịch A.

c) Thêm từ từ Na_2CO_3 rắn vào dung dịch A cho đến pH = 4.0, thu được dung dịch B. Tính số gam Na_2CO_3 đã dùng.

Cho biết: H_3PO_4 : $\text{pK}_{a1} = 2.15$; $\text{pK}_{a2} = 7.21$; $\text{pK}_{a3} = 12.32$;

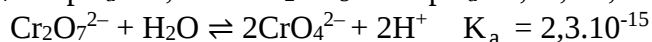
CH_3COOH : $\text{pK}_a = 4.76$; $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ có $\text{pK}_{a1} = 6.35$; $\text{pK}_{a2} = 10.33$;

HƯỚNG DẪN CHẤM	Điểm
a) $\text{pH}_A = 1,50 \Rightarrow$ Không cần tính đến sự phân li của nước. Các quá trình xảy ra trong dung dịch A: $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- \quad K_{a1} = 10^{-2,15} \quad (1)$ $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \quad K_a = 10^{-4,76} \quad (2)$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-} \quad K_{a2} = 10^{-7,21} \quad (3)$ $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} \quad K_{a3} = 10^{-12,32} \quad (4)$ Vì $K_{a1} \gg K_a \gg K_{a2} \gg K_{a3}$ nên pH_A được tính theo (1): $\begin{array}{ccccc} \text{H}_3\text{PO}_4 & \rightleftharpoons & \text{H}^+ & + & \text{H}_2\text{PO}_4^- & K_{a1} = 10^{-2,15} & (1) \\ [] & (0,5C - 10^{-1,5}) & 10^{-1,5} & & 10^{-1,5} & & \\ \Rightarrow & \frac{10^{-1,5} \cdot 10^{-1,5}}{(0,5C - 10^{-1,5})} = 10^{-2,15} & & & & & \\ \Rightarrow & C_{\text{H}_3\text{PO}_4} = C = 0,346\text{M} & & & & & \end{array}$	0,5
b) $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \quad K_a = 10^{-4,76} \quad (2)$ $\begin{array}{ccccc} [] & (0,1 - x) & 10^{-1,5} & & x & & \\ \Rightarrow & \frac{10^{-1,5} \cdot x}{(0,1 - x)} = 10^{-4,76} & & & & & \end{array}$	0,25

$\Rightarrow x = 5,49.10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \alpha_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{5,49.10^{-5}}{0,1} .100 = 0,055\%$	
c) Tại pH = 4,00 ta có: $\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-2,15}}{10^{-4}} \Rightarrow \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4]} = 0,986$ $\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-7,21}}{10^{-4}} = 10^{-3,21} \Rightarrow [\text{HPO}_4^{2-}] \ll [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = \frac{10^{-4,76}}{10^{-4}} \Rightarrow \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-] + [\text{CH}_3\text{COOH}]} = 0,148$ Tương tự: $\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{10^{-10,33}}{10^{-4}} \ll 1 \Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] \ll [\text{HCO}_3^-]$ $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = \frac{10^{-6,35}}{10^{-4}} \ll 1 \Rightarrow [\text{HCO}_3^-] \ll [\text{CO}_2]$	0,25
Như vậy. khi trung hòa đến pH = 4,00 thì chỉ có 14,8% CH₃COOH và 98,6% nấc 1 của H₃PO₄ bị trung hòa, còn CO₃²⁻ phản ứng với H⁺ của 2 axit tạo thành CO₂. $2\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CO}_3^{2-} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_3^{2-} \longrightarrow 2 \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ Vậy: $n_{\text{CO}_3^{2-}} = 0,5.(14,8\%.n_{\text{CH}_3\text{COOH}} + 98,6\%.n_{\text{H}_3\text{PO}_4})$ $= 0,5.20.10^{-3}(14,8\%.0,1 + 98,6\%.0,173)$ $\Rightarrow n_{\text{CO}_3^{2-}} = 1,85.10^{-3}(\text{mol}) \Rightarrow m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,1961(\text{gam})$	0,5

5.2. Lấy 3 giọt dung dịch gồm Ba²⁺ 0,03 M và Sr²⁺ 0,03 M vào ống nghiệm rồi thêm tiếp 6 giọt dung dịch đệm axetat gồm CH₃COOH 0,1 M và CH₃COONa 0,05 M. Sau đó thêm 1 giọt dung dịch K₂Cr₂O₇ 1M vào ống nghiệm này. Hỏi có kết tủa xuất hiện hay không? Nếu có hãy cho biết màu sắc và thành phần của kết tủa. (Giải thích bằng những tính toán cụ thể). Các giọt dung dịch đều có thể tích như nhau.

Cho NH₄⁺ có pK_a = 9,24 H₂CO₃ có pK_a = 6,35; 10,33 CH₃COOH có pK_a = 4,76



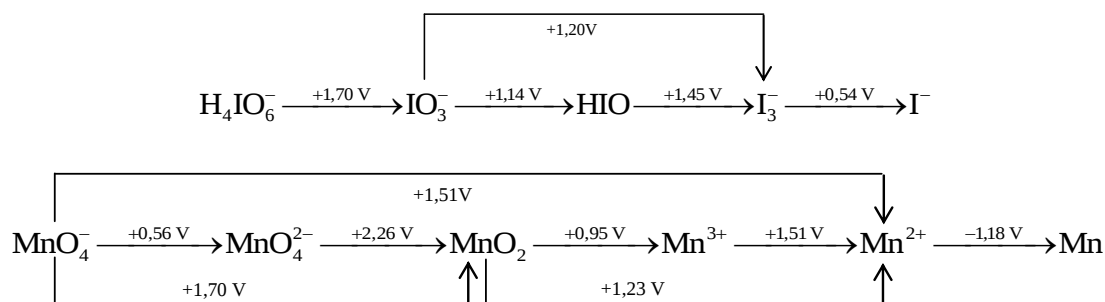
pK_s(BaCrO₄) = 9,93 pK_s(SrCrO₄) = 4,65 Độ tan của CO₂: L_{CO2} = 0,03 M

HƯỚNG DẪN CHẤM	Điểm
Nồng độ các chất trong ống nghiệm sau khi thêm hóa chất: Ba²⁺ 0,009 M Sr²⁺ 0,009 M CH₃COOH 0,06 M CH₃COONa 0,03 M K₂Cr₂O₇ 0,1M pH của hệ do dung dịch đệm CH₃COOH 0,06 M /CH₃COONa 0,03 M quyết định $\text{pH} = \text{pK}_a + \lg C_b/C_a = 4,76 + \lg 0,03/0,06 = 4,46$ kiểm tra điều kiện: pH = 4,76 nên [H⁺] và [OH⁻] khác xa 10⁻⁷ C_a, C_b >> [H⁺] và [OH⁻] → tính pH như trên là đúng.	0,25
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \quad K_a = 2,3.10^{-15}$	0,25

$\frac{(2x)^2 \cdot (10^{-4,46})^2}{(0,1 - x)} = 2,3 \cdot 10^{-15}$ $x = 2,187 \cdot 10^{-4} \rightarrow [\text{CrO}_4^{2-}] = 4,374 \cdot 10^{-4} \text{ M}$	
Xét $[\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 3,94 \cdot 10^{-6} > K_{\text{s}}(\text{BaCrO}_4) = 10^{-9,93}$ nên có kết tủa BaCrO_4 $[\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 3,94 \cdot 10^{-6} < K_{\text{s}}(\text{SrCrO}_4) = 10^{-4,65}$ nên không có SrCrO_4 kết tủa. Vậy thu được kết tủa màu vàng chỉ có BaCrO_4.	0,5

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

6.1. Cho biết giản đồ Latimer của iot và mangan trong môi trường axit như sau:

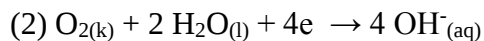
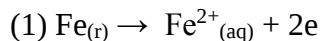


Lập luận để viết phương trình hóa học (dạng ion thu gọn) của phản ứng xảy ra khi cho dung dịch KI tác dụng với dung dịch KMnO_4 (trong môi trường axit) trong trường hợp sau phản ứng còn dư ion I^- .

HƯỚNG DẪN CHẤM	Điểm
Từ giản đồ Latimer của Iot $\Rightarrow \text{HIO}$ không bền vì $E_{\text{HIO/I}_3}^0 > E_{\text{IO}_3^-/\text{HIO}}^0 \Rightarrow \text{HIO tự oxi hóa khử thành } \text{IO}_3^- \text{ và } \text{I}_3^-$ $\Rightarrow$ Giản đồ Latimer của I được viết gọn lại: $\text{H}_4\text{IO}_6^- \xrightarrow{+1,70\text{V}} \text{IO}_3^- \xrightarrow{+1,20\text{V}} \text{I}_3^- \xrightarrow{0,54\text{V}} \text{I}^-$	0,25
Từ giản đồ của Mn $\Rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ và Mn^{3+} không bền vì chúng có thể khử bên phải lớn hơn thế khử bên trái $\Rightarrow$ chúng sẽ tự chuyển thành hai tiểu phân ở ngay bên cạnh giống như ở HIO.	0,25
Do $E_{\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}}^0 = -1,18\text{V} \Rightarrow \text{Mn}$ không thể tồn tại trong dung dịch khi có mặt H^+. Vì vậy không cần xét quá trình $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}$. $\Rightarrow$ Giản đồ Latimer của Mn được viết gọn lại: $\text{MnO}_4^- \xrightarrow{+1,70\text{V}} \text{MnO}_2 \xrightarrow{+1,23\text{V}} \text{Mn}^{2+}$	0,25
Vì $E_{\text{H}_4\text{IO}_6^-/\text{IO}_3^-}^0 = 1,70\text{V} > E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0 = 0,54\text{V}$ và $E_{\text{IO}_3^-}^0 = 1,20\text{V} > E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0 = 0,54\text{V}$ Nên H_4IO_6^- hoặc IO_3^- đều có thể oxi hóa I^- thành I_3^-. Như vậy I^- chỉ bị oxi hóa thành I_3^-.	0,25
Vì $E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^0$ và $E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}}^0$ đều lớn hơn $E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0$ nên MnO_4^- và MnO_2 đều có thể oxi hóa I^- thành	0,25

I_3^- nên khi I^- dư thì MnO_4^- và MnO_2 không thể tồn tại.	
Như vậy MnO_4^- bị khử hoàn toàn thành Mn^{2+} .	0,25
$\Rightarrow$ Phương trình phản ứng xảy ra: $2MnO_4^- + 15I^- + 16H^+ \rightarrow 5I_3^- + 2Mn^{2+} + 8H_2O$	

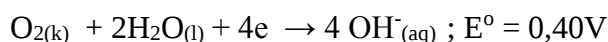
6.2. Ở các cây cầu bê tông, cốt thép (thành phần chính là Fe) có thể bị ăn mòn. Quá trình ăn mòn này bắt đầu như sau:



Một pin đã được thiết lập để xảy ra các phản ứng như quá trình ăn mòn ở trên (ở 25°C). Sơ đồ pin được cho như sau:



Cho thế tiêu chuẩn ở 25°C: $Fe^{2+}_{(aq)} + 2e \rightarrow Fe_{(r)}; E^0 = -0,44V$



a) Hãy tính suất điện động của pin (ΔE^0_{pin}) tại 25°C.

b) Viết phương trình phản ứng xảy ra khi pin hoạt động.

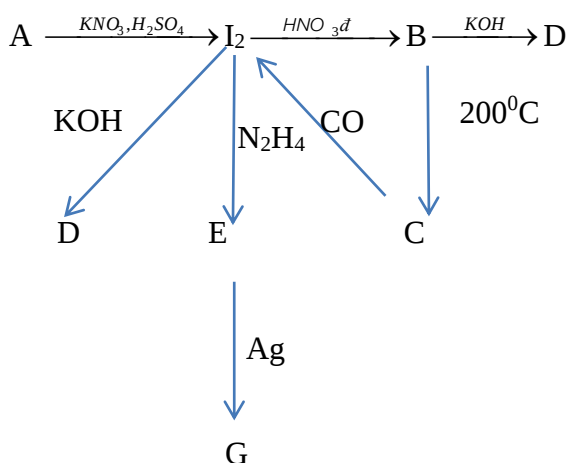
c) Tính hằng số cân bằng của phản ứng trong pin tại 25°C.

d) Cho pin hoạt động trong 24h tại điều kiện chuẩn, tạo ra dòng điện không đổi 0,12A. Hãy tính khối lượng Fe bị oxi hóa thành Fe^{2+} sau 24h pin hoạt động. Giả sử H_2O và O_2 dư trong suốt quá trình.

HƯỚNG DẪN CHẤM	Điểm
a) $\Delta E = E^0(\text{phải}) - E^0(\text{trái}) = 0,40V - (-0,44V) = 0,84V$	0,25
b) $2Fe + O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2Fe^{2+} + 4OH^-$	0,25
c) $\Delta G^0 = -nF\Delta E = -4.96485.0,84 J.mol^{-1} = -3,24.10^{-5} J.mol^{-1}$ $\Delta G^0 = -RT \ln K \Rightarrow \ln K = 130,7 \Rightarrow K = 5,78.10^{56}$	0,5
d) $Q = I.t = 0,12A.2460,60s = 10368 C$ $n(e^-) = Q/F = 10368C/(96485C.mol^{-1}) = 0,1075 mol$ $m(Fe) = n(Fe)/M(Fe) = 1/2.0,1075 mol.55,85 g.mol^{-1} = 3,00 gam.$	0,25

Bài 7 (2,5 điểm) Halogen. Oxygen – Sulfur.

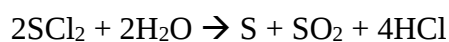
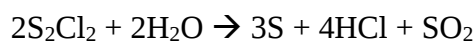
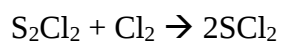
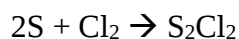
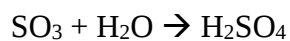
7.1. Xác định các chất từ A – G và viết các phương trình phản ứng hóa học đã xảy ra.



HƯỚNG DẪN CHẤM	Điểm
A – KI; B – HIO₃; C – I₂O₅; D – KIO₃; E – HI; G – H [AgI₂] Phản ứng: $2KI + KNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + KNO_2 + K_2SO_4 + H_2O$ $3I_2 + 10HNO_3 \rightarrow 6HIO_3 + 10NO + 2H_2O$ $3I_2 + 6KOH \xrightarrow{t^0C} 5KI + KIO_3 + 3H_2O$ $HIO_3 + KOH \rightarrow KIO_3 + H_2O$ $2HIO_3 \xrightarrow{t^0C} I_2O_5 + H_2O$ $5CO + I_2O_5 \rightarrow 5CO_2 + I_2$ $2I_2 + N_2H_4 \rightarrow 4HI + N_2$ $4HI + 2Ag \rightarrow 2H[AgI_2] + H_2$ Mỗi phương trình đúng được 0,125 điểm	1,0

7.2. Đơn chất A cháy trong oxy tạo ra khí B. Khí B tiếp tục bị oxi hóa tạo ra chất C khi có mặt xúc tác. B phản ứng với H₂O tạo ra axit yếu D trong khi C pư với H₂O tạo ra axit mạnh E. Mặt khác, A phản ứng với khí F có màu vàng lục tạo thành chất lỏng G màu vàng tươi, rất độc. G có hai đồng phân cấu trúc. G có thể tiếp tục bị clo hóa tạo thành chất lỏng H màu đỏ anh đào, sôi ở 59⁰C. Phần trăm khối lượng của A trong G và H lần lượt là 47,41% và 31,07%. Cả G và H phản ứng với nước đều tạo ra hỗn hợp sản phẩm trong đó có A, B. Xác định các chất từ A đến H và viết các pt phản ứng xảy ra.

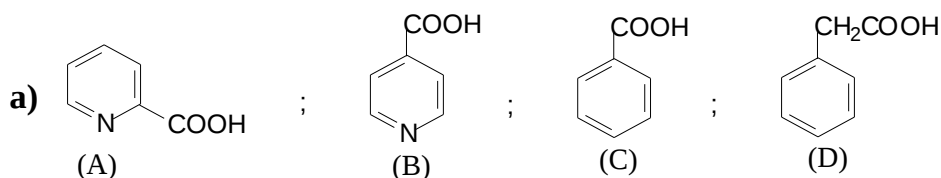
HƯỚNG DẪN CHẤM	Điểm
A: S; B: SO₂; C: SO₃; D: H₂SO₃; E: H₂SO₄; F: Cl₂; G: S₂Cl₂ (Gọi a là số nguyên tử S trong G, dựa vào % khối lượng của A trong G: $\%A = 47,41 \rightarrow \frac{32.a}{M_G} = \frac{47,41}{100} \rightarrow M = 67,5a.$	0,5
Vì G có hai đồng phân nên chọn a = 2 → G: S₂Cl₂. Hai đồng phân của G: $\begin{array}{c} \text{Cl} - \text{S} \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{S} - \text{Cl} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \text{S} = \text{S} \\ \quad \quad \quad / \\ \text{Cl} \end{array}$ H: tương tự dựa vào % của S và tính chất vật lý của H nên chọn H: SCl₂	0,25
Các phương trình phản ứng: $S + O_2 \rightarrow SO_2$ $2SO_2 + O_2 \xrightarrow{V_2O_5, t^0} 2SO_3$ $SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$	0,75



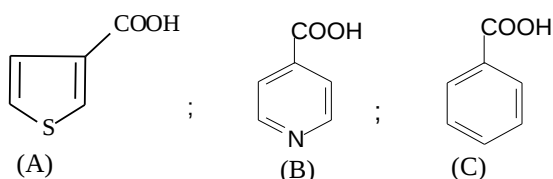
	0,5
	0,5

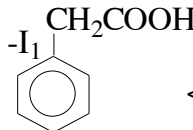
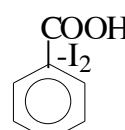
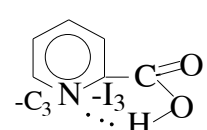
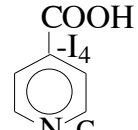
Bài 8 (2,5 điểm) Đại cương hữu cơ (Quan hệ giữa cấu trúc và tính chất)

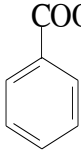
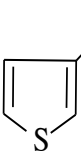
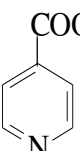
8. 1. Sắp xếp (có giải thích) theo trình tự tăng dần tính axit của các chất trong từng dãy sau:



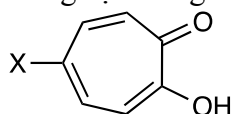
b) Sắp xếp (có giải thích) theo trình tự tăng dần nhiệt độ nóng chảy của các chất sau:



HƯỚNG DẪN CHẤM					Điểm			
a)	 (D)	<	 (C)	<	 (A)	<	 (B)	0,75
Vì: $-I_1 < -I_2$ nên (C) có tính axit lớn hơn (D).								
(A) và (B) có N nên tính axit lớn hơn (D) và (C)								
(A) có liên kết hydro nội phân tử làm giảm tính axit so với (B).								

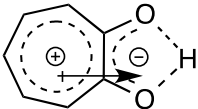
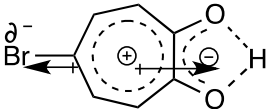
b) Tăng dần nhiệt độ nóng chảy của các chất:  (C) <  (A) <  (B) Vì: $M_C < M_A$. (B) có thêm liên kết hidro liên phân tử với N của phân tử khác.	0,75
--	-------------

8.2. Giải thích kết quả sau đây về moment lưỡng cực (đơn vị Debye, D) và cho biết chiều của momen lưỡng cực trong mỗi trường hợp:



(I) X = H 3,71 D

(II) X = Br 2,07 D

HƯỚNG DẪN CHẤM	Điểm
- Chiều của moment lưỡng cực trong mỗi trường hợp:   - Với hợp chất (I): dễ dàng tạo vòng thơm khi chuyển dịch cặp electron từ nguyên tử cacbon của vòng 7 về phía nguyên tử oxi, đồng thời trong hợp chất có hệ cộng hưởng và điện tích âm được phân bố đều trên 2 nguyên tử oxi, do đó momen lưỡng cực hướng từ vòng 7 về phía giữa hai nguyên tử oxi. - Với hợp chất (II) tương tự như hợp chất (I) về cấu trúc của vòng, tuy nhiên do nguyên tử Br có độ âm điện lớn hơn C nên nguyên tử Br mang 1 phần điện tích âm, dẫn tới có thêm 1 momen lưỡng cực ngược hướng với momen lưỡng cực hướng về phía oxi, dẫn tới giá trị momen lưỡng cực của toàn phân tử hợp chất (II) nhỏ hơn so với hợp chất (I).	1,0