

HƯỚNG DẪN CHẤM

(HDC gồm có 16 trang)

Biết: $R = 8,314 \text{ (Jmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = 0,082 \text{ (atm.L.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$; $T(\text{K}) = 273 + t^\circ(\text{C})$; $h = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$;

$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $1 \text{ m} = 10^{12} \text{ pm}$; $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$; Ở 25°C : $2,303 \frac{RT}{F} = 0,0592$; $H = 1$; $N = 14$;

$O = 16$; $\text{Cr} = 52$;

Câu 1. (2,0 điểm)

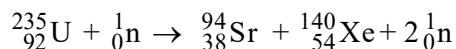
1.1. Một nguyên tử hydro khi chuyển từ trạng thái kích thích ứng với $n = 5$ về trạng thái ứng với $n = 2$ phát ra một ánh sáng màu xanh.

Một ion He^+ ($Z_{\text{He}} = 2$) khi chuyển từ trạng thái kích thích ứng với $n = a$ về trạng thái ứng với $n = b$ sẽ phát ra ánh sáng màu xanh giống như của nguyên tử hydro trên. Tìm giá trị của a và b .

Câu	Nội dung	Điểm
1.1.	Nguyên tử hydro chuyển từ trạng thái kích thích $n = 5$ về trạng thái ứng với $n = 2$ thì phát ra bức xạ có năng lượng $E_5 - E_2 = -13,6 \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{2^2} \right) \text{ (eV)} = -2,18 \cdot 10^{-18} \cdot \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{2^2} \right) \text{ (J)}$	
	Một ion He^+ (Có cấu tạo giống nguyên tử hydro) Năng lượng của electron có dạng $E = -13,6 \cdot \frac{Z^2}{n^2} \text{ (eV)} = -13,6 \cdot \frac{Z^2 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19}}{n^2} \text{ (J)}$	
	Khi chuyển từ trạng thái kích thích ứng với $n = a$ về trạng thái ứng với $n = b$ sẽ phát ra ánh sáng có mức năng lượng giống như nguyên tử hydro tức là $E = -13,6 \cdot \frac{Z^2}{n^2} \text{ (eV)} = -13,6 \cdot \frac{Z^2 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19}}{n^2} \text{ (J)}$ $E = -13,6 \cdot Z^2 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot \left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2} \right)$ $= -13,6 \cdot 2^2 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \cdot \left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2} \right) = -2,18 \cdot 10^{-18} \cdot \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{2^2} \right)$	
	$\rightarrow \left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{b^2} \right) = \frac{1}{2^2} \cdot \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{2^2} \right) = \frac{1}{10^2} - \frac{1}{4^2}$ Vậy He^+ chuyển từ $n = a = 10$ về $n = b = 4$	

1.2. Để vận hành nhà máy điện hạt nhân, người ta đưa vào lò phản ứng hỗn hợp gồm 3,25% $^{235}_{92}\text{U}$ và $^{238}_{92}\text{U}$ làm nhiên liệu. Trong tự nhiên chỉ có $^{235}_{92}\text{U}$ là có khả năng xảy ra phản ứng phân chia hạt nhân còn $^{238}_{92}\text{U}$ thì không.

a. Tính năng lượng giải phóng ra khi 3 kg $^{235}_{92}\text{U}$ bị phân chia. Biết phản ứng phân chia hạt nhân $^{235}_{92}\text{U}$ khi bắt một neutron xảy ra như sau:



Năng lượng liên kết hạt nhân quy về 1 nucleon của $^{235}_{92}\text{U}$; $^{94}_{38}\text{Sr}$ và $^{140}_{54}\text{Xe}$ lần lượt bằng 7,7 MeV; 8,7 MeV; 8,4 MeV.

b. Biết chu kỳ bán rã của ^{235}U và ^{238}U lần lượt là $7,04 \cdot 10^8$ năm và $4,45 \cdot 10^9$ năm. Tính thời gian tồn tại trung bình của từng đồng vị.

c. Giả sử rằng Urani chỉ có 2 đồng vị, thành phần phần trăm về số nguyên tử của đồng vị ^{235}U bằng 0,725%, còn lại của ^{238}U . Khi trái đất được tạo thành, số nguyên tử ^{235}U và ^{238}U bằng nhau. Hãy ước lượng tuổi của trái đất.

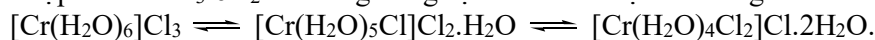
Câu	Nội dung	Điểm
1.2. a.	Năng lượng giải phóng ra khi một nguyên tử $^{235}_{92}\text{U}$ bị phân chia $W = 140.8,4 + 94.8,7 - 235.7,7 = \mathbf{184,3 \text{ (MeV)}}$	
	Năng lượng giải phóng ra khi 3 kg $^{235}_{92}\text{U}$ bị phân chia $W' = 184,3 \cdot N_A \cdot \frac{3 \cdot 10^3}{235} = 1,417 \cdot 10^{27} \text{ (MeV)} \quad (= \mathbf{2,267 \cdot 10^{14} \text{ (J)})}$	
b.	Thời gian tồn tại trung bình của đồng vị phóng xạ $t = \frac{t_{1/2}}{\ln 2}$ $\Rightarrow$ Đời sống trung bình của ^{235}U là $1,016 \cdot 10^9$ năm; của ^{238}U là $6,42 \cdot 10^9$ năm	
c.	Gọi N_{01}, N_1, N_{02}, N_2 lần lượt là số hạt nhân ^{235}U và ^{238}U tại thời điểm ban đầu và thời điểm đang xét. Theo đề bài, ta có: $N_{01} = N_{02}$ (1) $N_{01} = N_1 \cdot e^{\lambda_1 \cdot t}$ (2) $N_{02} = N_2 \cdot e^{\lambda_2 \cdot t}$ (3) Từ (1), (2), (3), ta có: $\ln \frac{N_2}{N_1} = (\lambda_1 - \lambda_2) \cdot t$	
	$\Rightarrow \ln \frac{99,275}{0,725} = \left(\frac{\ln 2}{7,04 \cdot 10^8} - \frac{\ln 2}{4,45 \cdot 10^9} \right) \cdot t \Rightarrow t = 5,936 \cdot 10^9 \text{ năm}$	

Câu 2. (2,0 điểm)

2.1. Crom rắn thuộc hệ tinh thể lập phương đều, có bán kính nguyên tử và mật độ lần lượt bằng 126 pm và $7,14 \text{ g/cm}^3$.

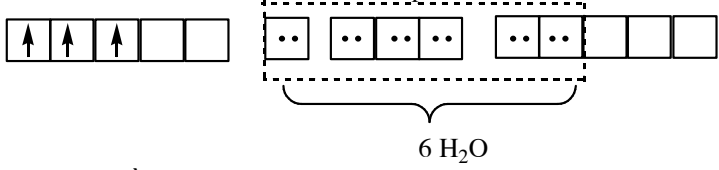
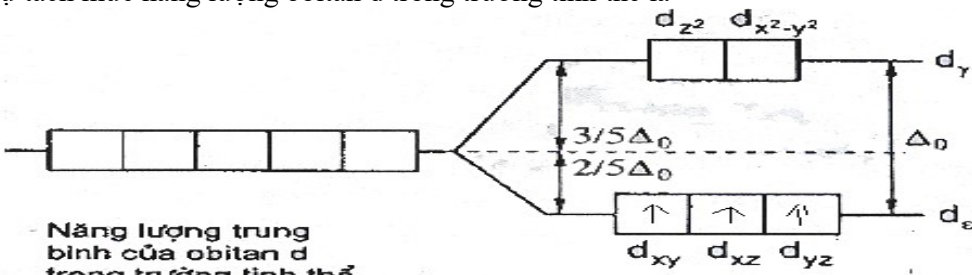
a. Xác định loại mạng tinh thể của crom chỉ dựa vào các dữ liệu trên.

b. Crom tạo được hợp chất $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Trong dung dịch nước tồn tại cân bằng như sau:



Giải thích liên kết trong phức chất theo thuyết VB và thuyết trường tinh thể. Xác định từ tính của phức chất đó.

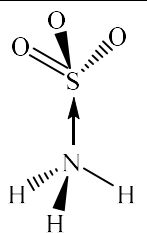
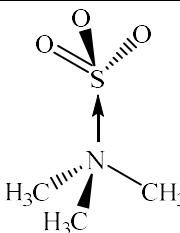
Câu	Nội dung	Điểm
2.1. a.	Trong hệ lập phương ta có lập phương tâm khối đơn giản, lập phương tâm diện (fcc), lập phương tâm khối (bcc).	
	* Trường hợp 1: Hình lập phương tâm khối đơn giản Trong ô đơn vị có 1 nguyên tử. Ta có: thể tích của 1 ô đơn vị $\frac{M_{\text{Cr}}}{\rho \cdot N_A} = 1,209 \cdot 10^7 \text{ pm}^3$ Do đó hằng số mạng là $(1,209 \cdot 10^7)^{1/3} = 229,5 \text{ pm}$ Giá trị này không phù hợp với kiểu mạng lập phương tâm khối đơn giản ($a = 2 \cdot R = 252 \text{ pm}$)	
	* Trường hợp 2: Hình lập phương tâm diện (fcc) Trong ô đơn vị có 4 nguyên tử. Ta có: thể tích của 1 ô đơn vị $\frac{4 \cdot M_{\text{Cr}}}{\rho \cdot N_A} = 4,838 \cdot 10^7 \text{ pm}^3$ Do đó hằng số mạng là $(4,838 \cdot 10^7)^{1/3} = 364,4 \text{ pm}$ Giá trị này không phù hợp với kiểu mạng lập phương tâm diện ($a = 2 \cdot R \cdot \sqrt{2} = 356 \text{ pm}$)	
	* Trường hợp 3: Hình lập phương tâm khối (bcc) Trong ô đơn vị có 2 nguyên tử. Ta có: thể tích của 1 ô đơn vị $\frac{2 \cdot M_{\text{Cr}}}{\rho \cdot N_A} = 2,419 \cdot 10^7 \text{ pm}^3$ Do đó hằng số mạng là $(2,419 \cdot 10^7)^{1/3} = 289,2 \text{ pm}$ Giá trị này phù hợp với kiểu mạng lập phương tâm khối	

	$(a = \frac{4.R}{\sqrt{3}} = 291 \text{ pm} \approx 289,2 \text{ pm})$ Vậy kiểu mạng tinh thể của nguyên tử Crom theo dữ liệu trên là lập phương tâm khối	
b.	Theo VB: Cr^{3+} có cấu hình electron là $3d^3$, trạng thái lai hóa sp^3d^2 3d 4s 4p 4d sp^3d^2 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  6 H_2O Phức có cấu tạo bát diện đều, có 3 e độc thân nên phức có tính thuận từ. Theo thuyết trường tinh thể: Sự tách mức năng lượng obitan d trong trường tinh thể là  Cấu hình electron của ion trong phức chất: $t_{2g}^3 e_g^0$ Phức thuận từ; từ tính của phức ($\mu = \sqrt{3(3+2)} = 3,87 M.B$).	

2.2. Cho các chất sau: SO_3 , NH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_3$. Phản ứng của SO_3 lần lượt với NH_3 và $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ở pha khí chỉ hình thành hai sản phẩm **A** và **B**.

a. Vẽ cấu trúc hình học của **A** và **B**.

b. Trong hai sản phẩm, độ dài liên kết S–N là 191,2 pm và 195,7 pm; góc liên kết $\widehat{\text{NSO}}$ là $97,6^\circ$ và $100,1^\circ$ (chưa đúng theo thứ tự). Hãy gán giá trị đúng vào **A**, **B** và giải thích.

Câu	Nội dung	Điểm									
2.2. a.	 A: H_3NSO_3  B: $(\text{CH}_3)_3\text{NSO}_3$ Lưu ý: - Học sinh không vẽ không gian chứa cặp electron vẫn cho điểm tối đa. - Học sinh viết công thức cấu tạo của chất A là của $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_3\text{H}$ cũng cho điểm tối đa.										
b.	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>Chất</th><th>A</th><th>B</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Độ dài liên kết S – N</td><td>195,7 pm</td><td>191,2 pm</td></tr> <tr> <td>Góc liên kết $\widehat{\text{NSO}}$</td><td>$97,6^\circ$</td><td>$100,1^\circ$</td></tr> </tbody> </table> - Nhóm metyl gây hiệu ứng +I nên làm tăng mật độ electron lên N do đó $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ có tính base mạnh hơn NH_3, điều này dẫn đến độ dài liên kết N-S trong $\text{O}_3\text{S}-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ngắn hơn $\text{O}_3\text{S}-\text{NH}_3$. - Mật độ electron trên N-S của $\text{O}_3\text{S}-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ nhiều hơn $\text{O}_3\text{S}-\text{NH}_3$ nên làm góc liên kết $\widehat{\text{NSO}}$ trong $\text{O}_3\text{S}-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ lớn hơn $\text{O}_3\text{S}-\text{NH}_3$.	Chất	A	B	Độ dài liên kết S – N	195,7 pm	191,2 pm	Góc liên kết $\widehat{\text{NSO}}$	$97,6^\circ$	$100,1^\circ$	
Chất	A	B									
Độ dài liên kết S – N	195,7 pm	191,2 pm									
Góc liên kết $\widehat{\text{NSO}}$	$97,6^\circ$	$100,1^\circ$									

Câu 3. (2,0 điểm)

3.1.

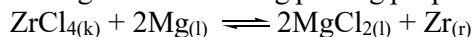
a. Tại Thế vận hội mùa đông Sochi năm 2013 đã xảy ra một vấn đề thời sự lý thú, đó là ảnh hưởng của sự biến đổi khí hậu, làm nóng lên toàn cầu. Vì vậy việc chuẩn bị cho thi đấu thể thao mùa đông hết sức phức tạp và tốn kém. Người ta phải làm tuyết nhân tạo bằng cách nén hỗn hợp hơi nước và không khí đến áp suất cao rồi cho hỗn hợp khí đó phụt nhanh ra khỏi bình nén. Hãy dùng nhiệt động học giải thích quá trình đó.

b. Cũng vào mùa đông năm 2013, trên đỉnh núi SaPa của nước ta vào một buổi sáng lạnh gió, có sương tuyết tạo thành. Ở mặt phía Tây của đỉnh núi, nhiệt độ hạ xuống đến -6°C , áp suất của hơi nước trong khí quyển là 2,20 Torr. Ở mặt phía Đông của đỉnh núi, nhiệt độ hạ xuống đến -3°C , áp suất của hơi nước trong khí quyển là 3,80 Torr. Hãy cho biết trong điều kiện như vậy các hạt sương tuyết có tồn tại hay không? Vì sao?

Biết rằng: Entanpi nóng chảy của nước đá là $6,008 \text{ kJ.mol}^{-1}$; entanpi bay hơi của nước lỏng là $44,016 \text{ kJ.mol}^{-1}$; áp suất không khí ở đỉnh núi là 456 Torr; khi áp suất không khí bằng 760 Torr nước đá nóng chảy ở 0°C và sôi ở 100°C .

Câu	Nội dung	Điểm
3.1. a.	Hỗn hợp khí bị nén đến áp suất cao phụt nhanh ra khỏi bình nên sinh công mà không kịp trao đổi nhiệt với môi trường do đó được coi như quá trình đoạn nhiệt: $q = 0$ $\Delta U = W + q = W$ Quá trình dẫn nở sinh công chống áp suất khí quyển: $W < 0$. Do đó $\Delta U < 0$; tức là nội năng của khí giảm. - Nội năng của khí phụ thuộc vào nhiệt độ: nhiệt độ càng cao, nội năng càng lớn. Khi nội năng giảm, nhiệt độ của khí giảm xuống. - Công do khí sinh ra khi dẫn nở có trị số lớn do áp suất giảm mạnh nên nhiệt độ khí giảm mạnh xuống dưới 0°C , do đó hơi nước trong hỗn hợp khí bị ngưng tụ thành tuyết.	
b.	Sương tuyết trên đỉnh núi có thể bị tan chảy hay thăng hoa. * Xét khả năng tan chảy: Áp dụng phương trình Claperon cho quá trình chuyển pha từ rắn sang lỏng: $\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T \Delta V}{\Delta H}$ Đối với nước $\Delta V < 0$ vì $V_r > V_l$ nên khi P giảm nhiệt độ nóng chảy của nước đá tăng. Nghĩa là trên núi, nước đá tan ở nhiệt độ cao hơn 0°C . Cả hai phía Tây và Đông của đỉnh núi đều có nhiệt độ dưới 0°C nên tuyết không tan.	
	* Xét khả năng thăng hoa: Áp dụng biểu thức $\ln \frac{P(T_2)}{P(T_1)} = - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ Với $T_1 = 273\text{K}$ và $P(T_1) = ?$ + Tính áp suất hơi nước bão hòa tại 273K. Biết rằng nước sôi ở 373K (100°C), tại đó áp suất hơi nước bão hòa $P_{373\text{K}} = 760 \text{ Torr}$ $\Rightarrow \ln \frac{P_{273}}{760} = - \frac{44016}{8,314} \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{373} \right) \Rightarrow P_{273} = 4,2 \text{ Torr}$	
	+ Nhiệt thăng hoa của nước là: $\Delta H_{t,hoà} = \Delta H_{n,chuỷ} + \Delta H_{bay\ hơi} = 6,008 + 44,016 = 50,024 \text{ kJ.mol}^{-1}$	
	- Xét mặt phía Đông: $T_2 = 270\text{K}$; $P_{hoi\ nước} = 3,80 \text{ Torr}$ $\Rightarrow \ln \frac{P_{270}}{4,2} = - \frac{50024}{8,314} \left(\frac{1}{270} - \frac{1}{273} \right) \Rightarrow P_{270} = 3,3 \text{ Torr} < 3,80 \text{ Torr}$ → Hơi nước trong không khí quá mức bão hòa. Do đó hơi nước từ không khí ngưng tụ thành sương tuyết, hay sương tuyết dày thêm.	
	- Xét mặt phía Tây: $T_2 = 267\text{K}$; $P_{hoi\ nước} = 2,2 \text{ Torr}$ $\Rightarrow \ln \frac{P_{267}}{4,2} = - \frac{50024}{8,314} \left(\frac{1}{267} - \frac{1}{273} \right) \Rightarrow P_{267} = 2,56 \text{ Torr} > 2,20 \text{ Torr}$ → Hơi nước trong không khí chưa tới mức bão hòa. Do đó sương tuyết bay hơi, trời trở nên trong sáng.	

3.2. Trong công nghiệp, người ta thường điều chế Zr bằng phương pháp Kroll theo phản ứng sau:



Phản ứng được thực hiện ở 800°C trong môi trường khí argon (Ar) ở áp suất 1,0 atm. Các pha trong phản ứng không hòa lẫn vào nhau:

a. Thiết lập phương trình $\Delta G^\circ = f(T)$ cho phản ứng.

b. Chứng minh rằng phản ứng là tự phát trong điều kiện công nghiệp ở 800°C và áp suất của ZrCl_4 là 0,10 atm.

Cho biết các số liệu entanpi tạo thành ΔH°_s , entanpi thăng hoa ΔH°_{th} , entanpi nóng chảy ΔH°_{nc} (tính bằng kJ.mol⁻¹) và entropy S° (đơn vị là J.K⁻¹.mol⁻¹) ở bảng sau:

Chất	ΔH°_s	ΔH°_{th}	T_{nc} (K)	T_{th} (K)	S°	ΔH°_{nc}
Zr (r)	0				39,0	
ZrCl ₄ (r)	-980	106		604	181	
Mg (r)	0		923		32,68	9
MgCl ₂ (r)	-641		981		89,59	43

Coi ΔH° và ΔS° của phản ứng là hằng số trong khoảng nhiệt độ khảo sát.

Câu	Nội dung	Điểm
3.2.	$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$	
a.	$\Delta H^\circ = 2\Delta H^\circ_s(\text{MgCl}_2, l) + \Delta H^\circ_s(\text{Zr}, r) - \Delta H^\circ_s(\text{ZrCl}_4, k) - 2\Delta H^\circ_s(\text{Mg}, l)$ $\Delta H^\circ_s(\text{MgCl}_2, l) = \Delta H^\circ_s(\text{MgCl}_2, r) + \Delta H^\circ_{nc}(\text{MgCl}_2, r) = -641 + 43 = -598 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta H^\circ_s(\text{ZrCl}_4, k) = \Delta H^\circ_s(\text{ZrCl}_4, r) + \Delta H^\circ_{th}(\text{ZrCl}_4, r) = -980 + 106 = -874 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta H^\circ_s(\text{Mg}, l) = \Delta H^\circ_s(\text{Mg}, r) + \Delta H^\circ_{nc}(\text{Mg}, r) = 0 + 9 = 9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\Delta H^\circ = 2.(-598) + 874 - 2.9 = -340 \text{ kJ}$	
	$\Delta S^\circ = 2S^\circ(\text{MgCl}_2, l) + \Delta S^\circ(\text{Zr}, r) - \Delta S^\circ(\text{ZrCl}_4, k) - 2\Delta S^\circ(\text{Mg}, l)$ $S^\circ(\text{MgCl}_2, l) = S^\circ(\text{MgCl}_2, r) + \Delta H^\circ_{nc}/T_{nc}(\text{MgCl}_2, r)$ $= 89,59 + (43.10^3/981) = 133,42 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $S^\circ(\text{ZrCl}_4, k) = S^\circ(\text{ZrCl}_4, r) + \Delta H^\circ_{th}/T_{th}(\text{ZrCl}_4, r)$ $= 181 + (106.10^3/604) = 356,5 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $S^\circ(\text{Mg}, l) = S^\circ(\text{Mg}, r) + \Delta H^\circ_{nc}/T_{nc}(\text{Mg}, r)$ $= 32,68 + (9.10^3/923) = 42,43 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $\Delta S^\circ = 2(133,42) + 39,0 - 356,5 - 2(42,43) = -135,52 \text{ J.K}^{-1}$ $\Delta G^\circ = -340 + 0,13552T \text{ (kJ)}$	
b.	$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln Q_p = -340 + 0,13552.1073 + 8,314.10^{-3}.1073.\ln(1/0,10)$ $= -174,05 \text{ kJ} < 0 \rightarrow \text{Phản ứng tự phát}$	

Câu 4. (2,0 điểm)

4.1. Ở 298K, trộn V mL dung dịch $\text{Co}^{3+} 10^{-3} \text{ M}$ với V mL dung dịch $\text{Fe}^{2+} 10^{-3} \text{ M}$ trong nước, thu được 2V mL dung dịch A (có môi trường axit).

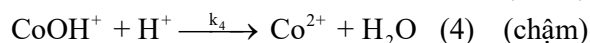
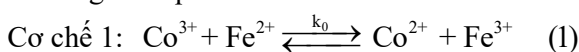
a. Kết quả xác định nồng độ Fe^{2+} tại các thời điểm khác nhau (tính từ lúc trộn) như sau:

t (s)	20	40	60	80	100
$[\text{Fe}^{2+}] (x10^{-4} \text{ M})$	2,78	1,92	1,47	1,19	1,00

Hãy chỉ ra rằng phản ứng giữa Co^{3+} và Fe^{2+} tuân theo quy luật động học bậc 2. Tính hằng số tốc độ phản ứng.

b. Khi thực hiện phản ứng trong môi trường có nồng độ H^+ khác nhau người ta tìm được quan hệ giữa k và $[\text{H}^+]$ như sau: $k = 20,11 + \frac{44,9375}{[\text{H}^+]}$ ($\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$). Để giải thích kết quả thực nghiệm người ta cho rằng phản ứng

diễn ra đồng thời qua hai cơ chế:



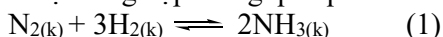
b.1. Chỉ ra rằng các cơ chế đề xuất giải thích được kết quả thực nghiệm.

b.2. Biết giai đoạn 2 có $K_2 = \frac{k_2[\text{H}_2\text{O}]}{k_{-2}} = 5,4.10^{-3} \text{ M}$. Tính k_0 và k_3 .

Cho $E^0_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = 1,817\text{V}$; $E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771\text{V}$.

Câu	Nội dung	Điểm																					
4.1. a.	Nồng độ của Co^{3+} và Fe^{2+} tại thời điểm $t = 0$: $[\text{Co}^{3+}]_0 = [\text{Fe}^{2+}]_0 = 5.10^{-4} \text{ M}$ Giả sử phản ứng là bậc 2 thì phản ứng sẽ có dạng: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{sản phẩm}$, với nồng độ đầu của A và B bằng nhau. → Phương trình động học có dạng: $kt = \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]} - \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]_0}$ Hay $k = \frac{1}{t} \cdot \left(\frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]} - \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]_0} \right)$ Thay các số liệu thực nghiệm vào ta có bảng <table><tr><td>t (s)</td><td>0</td><td>20</td><td>40</td><td>60</td><td>80</td><td>100</td></tr><tr><td>$[\text{Fe}^{2+}] (\times 10^{-4} \text{ M})$</td><td>5</td><td>2,78</td><td>1,92</td><td>1,47</td><td>1,19</td><td>1,00</td></tr><tr><td>k ($\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)</td><td>-</td><td>79,86</td><td>80,21</td><td>80,05</td><td>80,04</td><td>80,00</td></tr></table> Các giá trị k tính tại các thời điểm khác nhau đều xấp xỉ bằng nhau. → Giả thiết đúng. Vậy phản ứng là bậc 2. Hằng số tốc độ phản ứng: $\bar{k} = 80,03 (\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	t (s)	0	20	40	60	80	100	$[\text{Fe}^{2+}] (\times 10^{-4} \text{ M})$	5	2,78	1,92	1,47	1,19	1,00	k ($\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	-	79,86	80,21	80,05	80,04	80,00	
t (s)	0	20	40	60	80	100																	
$[\text{Fe}^{2+}] (\times 10^{-4} \text{ M})$	5	2,78	1,92	1,47	1,19	1,00																	
k ($\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	-	79,86	80,21	80,05	80,04	80,00																	
b. b.1.	Xét phản ứng: $\text{Co}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \xrightleftharpoons{k_0} \text{Co}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \quad (1)$ $K = 10^{\frac{E^0_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} - E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}}{0,0592}} = 4,67 \cdot 10^{17}$ $K \gg$ nên phản ứng chủ yếu xảy ra theo chiều thuận. Vì 2 cơ chế xảy ra đồng thời và (3) chậm nên ta có $v = \frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} = k_0[\text{Co}^{3+}][\text{Fe}^{2+}] + k_3[\text{CoOH}^{2+}][\text{Fe}^{2+}] \quad (*)$ Vì (2) là giai đoạn cân bằng nên từ (2) → $[\text{CoOH}^{2+}] = \frac{k_2[\text{H}_2\text{O}][\text{Co}^{3+}]}{k_{-2}[\text{H}^+]} \quad (**)$ Thay (**) vào (*) → $v = \frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} = \left(k_0 + \frac{k_2 k_3 [\text{H}_2\text{O}]}{k_{-2} [\text{H}^+]} \right) [\text{Co}^{3+}][\text{Fe}^{2+}]$ Trong dung dịch loãng $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const} \rightarrow \frac{k_2 k_3 [\text{H}_2\text{O}]}{k_{-2}} = \text{const}$ Đặt $k = k_0 + \frac{k_2 k_3 [\text{H}_2\text{O}]}{k_{-2}} \cdot \frac{1}{[\text{H}^+]} \Rightarrow v = k[\text{Co}^{3+}][\text{Fe}^{2+}]$ → Phản ứng có bậc 2 với hằng số tốc độ biến thiên tuyến tính theo $\frac{1}{[\text{H}^+]}$. Vậy cơ chế đề xuất giải thích được kết quả thực nghiệm.																						
b.2.	Ta có $k = k_0 + \frac{k_2 k_3 [\text{H}_2\text{O}]}{k_{-2}} \cdot \frac{1}{[\text{H}^+]} = k_0 + k_3 K_2 \cdot \frac{1}{[\text{H}^+]} = 20,11 + \frac{44,9375}{[\text{H}^+]}$ $\begin{cases} k_0 = 20,11 (\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \\ k_3 = \frac{44,9375}{K_2} = \frac{44,9375}{5,4 \cdot 10^{-3}} \approx 8321,76 (\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \end{cases}$																						

4.2. Mỗi năm khoảng 180 triệu tấn amoniac được sản xuất, khiến nó trở thành một trong những hóa chất quan trọng nhất. Hầu như tất cả amoniac được tổng hợp thông qua quá trình Haber-Bosch dựa trên phản ứng sau:



Sử dụng một số dữ liệu nhiệt động lực học ở 298K thực hiện các yêu cầu sau:

	$\Delta H^0 (\text{kJ/mol})$	$S^0 (\text{J/molK})$	$C_p^0 (\text{J/molK})$
$\text{N}_{2(\text{k})}$	0	191,6	29,1

H ₂ (k)	0	130,7	28,8
NH ₃ (k)	- 45,9	192,8	

a. Tính tổng lượng nhiệt Q_1 toả ra trong quá trình sản xuất amoniac trên toàn thế giới ở điều kiện đẳng áp ở 298K theo đơn vị J.

b. Quá trình tổng hợp amoniac thường diễn ra ở 400°C để đạt được tốc độ phản ứng cao hơn. Tính K_p cho sự hình thành amoniac ở 400°C giả sử rằng ΔH và ΔS có cùng giá trị như ở 298K.

c. Trong thực tế, entanpi phản ứng phụ thuộc vào nhiệt độ. Cho các giá trị hằng số cân bằng của phản ứng (1):

T	K_p
600K	$2,11 \times 10^{-3}$
700K	$1,12 \times 10^{-4}$

Dựa vào các giá trị này, tính ΔH_{650} và C_p của NH₃ (sử dụng ΔH_{650} và ΔH_{298}). Giả sử rằng giá trị C_p của H₂, N₂ và NH₃ không phụ thuộc vào nhiệt độ.

Câu	Nội dung	Điểm
4.2.	180 triệu tấn = $1,80 \cdot 10^{14}$ gam tương ứng với $1,0588 \cdot 10^{13}$ mol	
a.	$Q_1 = 45,9 \cdot 10^3 \cdot 1,0588 \cdot 10^{13} = 4,86 \cdot 10^{17}$ J	
b.	$\Delta S = -198,1 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ và $\Delta H = -91,8 \text{ kJmol}^{-1}$ $\Delta G = -91800 + 198,1 \cdot 298 = -32766,2 \text{ Jmol}^{-1}$ $K_p = \exp(32766,2 / (8,314 \cdot 298)) = 5,54 \cdot 10^5$	
	$\ln K_{673} = \ln K_{298} - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{673} - \frac{1}{298} \right) = \ln(554000) + \frac{91800}{8,314} \left(\frac{1}{673} - \frac{1}{298} \right) = -7,42$ $\rightarrow K_{673} = 5,99 \cdot 10^{-4}$	
c.	$\Delta H = \frac{\ln K_{600} - \ln K_{700}}{\frac{1}{600} - \frac{1}{700}} \cdot R = -102,5 \text{ kJ/mol}$	
	$\Delta H_{650}^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_p^0 \cdot (650 - 298) \rightarrow \Delta C_p^0 = \frac{\Delta H_{650}^0 - \Delta H_{298}^0}{352} = -30,4 \text{ (Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1})$	
	$C_{p \text{ NH}_3} = \frac{1}{2} (\Delta C_p^0 + C_{p \text{ N}_2}^0 + 3C_{p \text{ H}_2}^0) = \frac{1}{2} (-30,4 + 29,1 + 3 \cdot 28,8) = 42,6 \text{ (Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1})$	

Câu 5. (2,0 điểm)

5.1. Một dung dịch được điều chế bằng cách trộn 25,00 mL dung dịch anilin 0,08 M; 25,00 mL dung dịch axit 4-clobenzensunfonic 0,06 M và 1 mL chất chỉ thị HIn $1,23 \cdot 10^{-4}$ M. Dung dịch này sau đó được pha loãng tới 100,00 mL. Độ hấp thụ của dung dịch được đo ở 550 nm trong cuvet 5 cm là $A = 0,110$.

a. Tính pH của dung dịch đã pha loãng.

b. Xác định pK_a của chất chỉ thị (không sử dụng pH tính được ở ý a, giả sử pH = 5).

Cho biết các dữ kiện: $pK_b(\text{anilin}) = 9,37$; $pK_a(4\text{-clobenzensunfonic}) = 3,98$.

Độ hấp thụ mol ở 550 nm: $\epsilon_{550}(\text{HIn}) = 2,26 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{550}(\text{In}^-) = 1,53 \cdot 10^4 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Câu	Nội dung	Điểm
5.1.	Anilin đóng vai trò như một bazơ B, axit 4-clobenzensunfonic là axit HA. Giá trị pH được	
a.	thiết lập theo tỉ lệ $\frac{[B]}{[BH^+]}$ hoặc $\frac{[HA]}{[A^-]}$. $\begin{array}{ccccccc} B & + & HA & \rightleftharpoons & BH^+ & + & A^- \\ \text{Nồng độ bđ (M)} & 0,02 & 0,015 & & 0 & & 0 \\ \text{Nồng độ cb (M)} & 0,02-x & 0,015-x & & x & & x \end{array}$ $K = \frac{[BH^+].[A^-]}{[B].[HA]}$ $K_a = \frac{[H^+].[A^-]}{[HA]} \rightarrow \frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{K_a}{[H^+]}$ $K_b = \frac{[BH^+].[OH^-]}{[B]} \rightarrow \frac{[BH^+]}{[B]} = \frac{K_b.[H^+]}{K_w}$	

	$\frac{[\text{BH}^+].[A^-]}{[B].[HA]} = \frac{K_a.K_b}{K_w}$	
	$\rightarrow 4,47 = \frac{x^2}{(0,02-x).(0,015-x)} \rightarrow x = 0,01151 \text{ M (chọn)}$	
	$\rightarrow \text{pH} = \text{p}K_{a(\text{HA})} + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \rightarrow \text{pH} = 3,98 + \log \frac{0,01151}{0,015-0,01151} = 4,50$	
b.	$A = 0,110 = 1,53.10^4 .5.[\text{In}^-] + 2,26.10^4.5. [\text{HIn}]$ $[\text{HIn}] + [\text{In}^-] = 1,23.10^{-6} \text{ mol/l}$ Giải hệ $\rightarrow [\text{HIn}] = 4,358.10^{-7} \text{ mol/l}; [\text{In}^-] = 7,942.10^{-7} \text{ mol/l}$	
	$K_a(\text{HIn}) = \frac{1,0.10^{-5}. [\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \rightarrow -\log K = -\log \frac{1,0.10^{-5}.7,942}{4,358} \rightarrow \text{p}K_{(\text{HIn})} = 4,74.$	

5.2. Dung dịch X gồm $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,06M và $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,04M. Cho 25,00 mL dung dịch X trộn vào 25,00 mL dung dịch NaIO_3 0,12M và HIO_3 0,14M thu được dung dịch Y. Cho điện cực Cu nhúng vào dung dịch Y rồi ghép thành pin với điện cực Ag nhúng vào dung dịch Z gồm AgNO_3 0,01M và NaI 0,04M ở 25°C . Viết sơ đồ pin điện và tính suất điện động của pin ở 25°C .

Biết: $\text{p}K_s$ của $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$, AgI lần lượt là 7,13; 12,61; 16,00.

$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337\text{V}$; $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,126\text{V}$; $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,799\text{V}$.

Câu	Nội dung	Điểm																														
5.2.	Sau khi trộn: $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0,03\text{M}$; $C_{\text{Pb}^{2+}} = 0,02\text{M}$; $C_{\text{H}^+} = 0,07\text{M}$; $C_{\text{IO}_3^-} = 0,13\text{M}$ Vì môi trường axit mạnh nên bỏ qua sự tạo phức hydroxo của các ion kim loại Các phản ứng: $\text{Pb}^{2+} + 2\text{IO}_3^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{IO}_3)_2 \quad K_3 = 10^{12,61} \gg$ <table border="0"> <tr> <td>C_{bd}</td> <td>0,02</td> <td>0,13</td> </tr> <tr> <td>[]</td> <td>0</td> <td>0,09</td> </tr> </table> $\text{Cu}^{2+} + 2\text{IO}_3^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{IO}_3)_2 \quad K_4 = 10^{7,13} \gg$ <table border="0"> <tr> <td>C_{bd}</td> <td>0,03</td> <td>0,09</td> </tr> <tr> <td>[]</td> <td>0</td> <td>0,03</td> </tr> </table> Thành phần giới hạn của dung dịch Y gồm: $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$; $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$; IO_3^-; H^+; Na^+; NO_3^- Khi điện cực Cu nhúng vào dung dịch Y: $3\text{Cu} + 8\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- \rightarrow 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ <table border="0"> <tr> <td></td> <td>0,07</td> <td>0,1</td> </tr> <tr> <td></td> <td>0,07</td> <td>0,02625</td> </tr> </table> $\text{Cu}^{2+} + 2\text{IO}_3^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{IO}_3)_2 \quad K_4 = 10^{7,13} \gg \rightarrow \text{phản ứng hoàn toàn}$ <table border="0"> <tr> <td></td> <td>0,02625</td> <td>0,03</td> </tr> <tr> <td>[]</td> <td>0,01125</td> <td>0</td> </tr> </table> Có các cân bằng: $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{IO}_3^- \quad (4) \quad K_3^{-1} = 10^{-12,61}$ $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{IO}_3^- \quad (5) \quad K_4^{-1} = 10^{-7,13}$ Vì $K_3^{-1} \ll K_4^{-1}$ nên ta tính theo cân bằng (5) $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{IO}_3^- \quad (5) \quad K_4^{-1} = 10^{-7,13}$ <table border="0"> <tr> <td>C_{bd}</td> <td>0,01125</td> <td></td> </tr> <tr> <td>[]</td> <td>(0,01125+x)</td> <td>2x</td> </tr> </table> Theo cân bằng (5): $K_4^{-1} = 4x^2.(0,01125+x) = 10^{-7,13} \rightarrow x = 1,22.10^{-3}$ Thế của điện cực Cu nhúng vào dung dịch Y là $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,0592}{2} \log [\text{Cu}^{2+}] = 0,28(\text{V})$ * Xét dung dịch Z:	C_{bd}	0,02	0,13	[]	0	0,09	C_{bd}	0,03	0,09	[]	0	0,03		0,07	0,1		0,07	0,02625		0,02625	0,03	[]	0,01125	0	C_{bd}	0,01125		[]	(0,01125+x)	2x	
C_{bd}	0,02	0,13																														
[]	0	0,09																														
C_{bd}	0,03	0,09																														
[]	0	0,03																														
	0,07	0,1																														
	0,07	0,02625																														
	0,02625	0,03																														
[]	0,01125	0																														
C_{bd}	0,01125																															
[]	(0,01125+x)	2x																														

Phương trình phản ứng: $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI} \quad K_6 = K_s^{-1} = 10^{16} \gg$ C_{bd} 0,01 0,04 Sau 0 0,03 Thành phần giới hạn của dung dịch: AgI; I⁻; Na⁺, NO₃⁻ Có cân bằng: $\text{AgI} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{I}^- \quad K_6^{-1} = 10^{-16}$ C_{bd} 0 0,03 [] x 0,03 + x → $K_6^{-1} = x.(0,03+x) = 10^{-16} \rightarrow x = 3,333.10^{-15}$ Thế điện cực Ag nhúng vào dung dịch Z là: $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,0592 \log [\text{Ag}^+] = 0,799 + 0,0592 \log (3,333.10^{-15}) = -0,058(\text{V})$	
Vì $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} < E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ nên điện cực Cu là catot ở bên phải sơ đồ pin, điện cực Ag là anot ở bên trái sơ đồ pin.	
Vậy, sơ đồ pin là: (-)Ag, AgI I ⁻ IO ₃ ⁻ , H ⁺ Pb(IO ₃) ₂ , Cu(IO ₃) ₂ , Cu(+)	
Ở 25 ⁰ C, E _{pin} = E ₍₊₎ - E ₍₋₎ = 0,28 - (-0,058) = 0,338 (V)	

Câu 6 (2,0 điểm)

6.1. Nồng độ đường trong máu (pH = 7,4) thường được xác định bằng phương pháp Hagedorn-Jensen. Phương pháp này dựa vào phản ứng sắt(III) oxi hóa glucozo thành axit gluconic. Quy trình phân tích như sau: Lấy 0,200 mL mẫu máu cho vào bình nón, thêm 5,00 mL dung dịch natri hexaxianoferat(III) 4,012 mmol/L và đun cách thủy. Xử lý dung dịch thu được bằng lượng dư dung dịch ZnCl₂ và sau đó bằng lượng dư KI có mặt CH₃COOH. Iot sinh ra được chuẩn độ bằng dung dịch Na₂S₂O₃.

a. Có thể dùng muối Fe(III) để thay cho natri hexaxianoferat(III) không? Tại sao?

b. Tính hằng số cân bằng của phản ứng: $2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 3\text{I}^- \rightleftharpoons 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{I}_3^-$.

Từ đó cho biết vai trò của ZnCl₂ và viết phương trình phản ứng.

c. Tính nồng độ của glucozo (theo g/L) có trong mẫu máu, biết rằng phép chuẩn độ cần dùng 3,28 mL dung dịch Na₂S₂O₃ 4,00 mmol/L để đạt tới điểm tương đương.

Cho: $E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0 = 0,5355 \text{ V}$; $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771 \text{ V}$; $T_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 3,8.10^{-38}$.

Các phức $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ và $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ có hằng số bền tổng cộng lần lượt là $\beta_1 = 10^{35}$ và $\beta_2 = 10^{42}$.

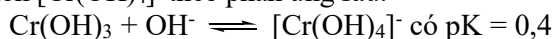
Câu	Nội dung	Điểm
6.1.	Không thể.	
a.	pH của máu là 7,4 nên Fe(III) sẽ kết tủa ở dạng Fe(OH) ₃ và không có khả năng oxi hóa glucozo.	
b.	Tính thế khử của cặp $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $E_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}^0 = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,0592 \log \frac{\beta_1}{\beta_2} = 0,771 + 0,0592 \log \frac{10^{35}}{10^{42}} = 0,3566 (\text{V})$ $2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 3\text{I}^- \rightarrow 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{I}_3^- \quad (1)$ $K = 10^{2(0,3566-0,5355)/0,0592} = 9,04.10^{-7}$ Zn²⁺ tạo kết tủa với $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ làm phản ứng (1) xảy ra hoàn toàn theo chiều thuận. $2\text{K}^+ + \text{Zn}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow \text{K}_2\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$	
c.	Phương trình hóa học các phản ứng xảy ra: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7^- + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + 2\text{H}_2\text{O}$ $2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 3\text{I}^- \rightarrow 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{I}_3^-$ $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_3^- \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 3\text{I}^-$ $n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 3,28.10^{-3} \cdot 4,00 = 13,12.10^{-3} (\text{mmol}) \rightarrow n_{\text{I}_3^-} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2} = 6,56.10^{-3} (\text{mmol})$ $n_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}} = 5,00.10^{-3} \cdot 4,012 = 20,06.10^{-3} (\text{mmol})$ $n_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}} (\text{dur}) = 2 \cdot 6,56.10^{-3} = 13,12.10^{-3} (\text{mmol})$	

	$n_{\text{glucozo}} = \frac{20,06 \cdot 10^{-3} - 13,12 \cdot 10^{-3}}{2} = 3,47 \cdot 10^{-3} \text{ (mmol)}$ $\rightarrow C_{\text{glucozo}} = \frac{3,47 \cdot 10^{-3} \cdot 180}{0,2 \cdot 10^{-3}} = 3123 \text{ (mg/lit)} = (3,123 \text{ g/lit})$	
--	--	--

6.2. Hóa học xanh (green chemistry) luôn hướng tới các quá trình sản xuất sạch hơn, giảm thiểu ô nhiễm môi trường, tách loại, thu hồi, tái sử dụng lại các chất thải. Dưới đây là một ví dụ:

Một trong các phương pháp để tách loại Cr(VI) trong nước thải của quá trình mạ điện là khử Cr(VI) về Cr(III) trong môi trường axit, sau đó điều chỉnh pH bằng kiềm để kết tủa Cr(OH)₃.

Nếu nồng độ ban đầu Cr³⁺ trong nước thải (sau khi đã khử Cr(VI) về Cr(III)) là 10⁻³M. Khi tăng pH của dung dịch (coi thể tích dung dịch không đổi), ban đầu sẽ tạo thành kết tủa Cr(OH)₃ có tích số tan bằng 10⁻³⁰, sau đó kết tủa Cr(OH)₃ sẽ tan ra do tạo thành ion [Cr(OH)₄]⁻ theo phản ứng sau:



Giả thiết Cr(III) chỉ tồn tại ở 3 dạng: dạng tan là Cr³⁺ và [Cr(OH)₄]⁻; dạng kết tủa là Cr(OH)₃. Hãy xác định:

a. pH của dung dịch khi kết tủa Cr(OH)₃ tan hoàn toàn thành [Cr(OH)₄]⁻.

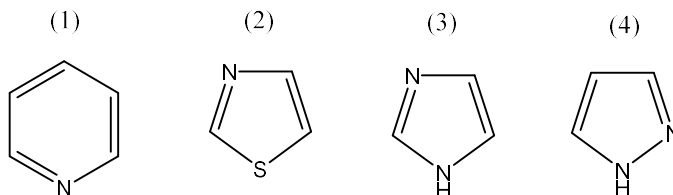
b. pH của dung dịch mà tại đó độ tan của Cr(III) là nhỏ nhất. Tính độ tan của Cr(III) tại pH này.

Câu	Nội dung	Điểm
6.2. a.	pH khi kết tủa Cr(OH)₃ tan hoàn toàn thành [Cr(OH)₄]⁻ Khi đó có thể xem [Cr(OH)₄]⁻ = [Cr³⁺] = 10⁻³ M $[\text{OH}^-] = \frac{[\text{Cr(OH)}_4^-]}{K} = \frac{10^{-3}}{10^{-0,4}} = 10^{-2,6} \text{ M}$ $[\text{H}^+] = 10^{-11,4} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 11,4$	
b.	$S_{\text{Cr(III)}} = [\text{Cr}^{3+}] + [\text{Cr(OH)}_4^-]$ Thay $[\text{Cr}^{3+}] = \frac{T_{\text{Cr(OH)}_3}}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{T_{\text{Cr(OH)}_3} \cdot [\text{H}^+]^3}{K_{\text{H}_2\text{O}}^3}$ và $[\text{Cr(OH)}_4^-] = K \cdot [\text{OH}^-] = \frac{K \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]}$ $S_{\text{Cr(III)}} = \frac{T_{\text{Cr(OH)}_3} \cdot [\text{H}^+]^3}{K_{\text{H}_2\text{O}}^3} + \frac{K \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]}$	
	$S_{\min}$ khi $\frac{dS}{d[\text{H}^+]} = 0$ $\frac{dS}{d[\text{H}^+]} = \frac{3T_{\text{Cr(OH)}_3} \cdot [\text{H}^+]^2}{K_{\text{H}_2\text{O}}^3} - \frac{K \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]^2}$ Khi $\frac{dS}{d[\text{H}^+]} = 0 \rightarrow \frac{3T_{\text{Cr(OH)}_3} \cdot [\text{H}^+]^2}{K_{\text{H}_2\text{O}}^3} = \frac{K \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{H}^+]^2} \rightarrow [\text{H}^+]^4 = \frac{K \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}^4}{3 \cdot T_{\text{Cr(OH)}_3}}$	
	$4\lg[\text{H}^+] = \lg K + 4\lg K_{\text{H}_2\text{O}} - \lg T_{\text{Cr(OH)}_3} - \lg 3$ $\lg[\text{H}^+] = \frac{1}{4} \lg K + \lg K_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{4} \lg T_{\text{Cr(OH)}_3} - \frac{1}{4} \lg 3$ $\text{pH}_{\min} = \frac{1}{4} pK + \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{4} \lg T_{\text{Cr(OH)}_3} + \frac{1}{4} \lg 3 = \frac{1}{4} \times 0,4 + 14 + \frac{1}{4} \lg 10^{-30} + \frac{1}{4} \times 0,477 = 6,72$	
	$S_{\min} = \frac{10^{-30} (10^{-6,72})^3}{(10^{-14})^3} + \frac{10^{-0,4} \times 10^{-14}}{10^{-6,72}} = 2,78 \times 10^{-8} \text{ (M)}$	

Câu 7. (2,0 điểm)

7.1.

a. Cho các chất sau:



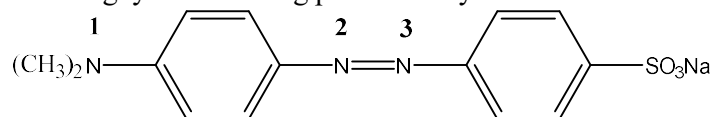
Với các giá trị nhiệt độ sôi không theo thứ tự: 115°C, 117°C, 187°C, 256°C.

Xếp giá trị nhiệt độ sôi trên vào các chất tương ứng. Giải thích.

b. Viết cấu trúc các dạng enol của diethyl malonat, etylaxeto axetat.

Sắp xếp theo thứ tự tăng dần độ bền các cấu trúc của etylaxeto axetat. Giải thích.

7.2. So sánh tính bazơ của các nguyên tử N trong phân tử metyl da cam. Giải thích.



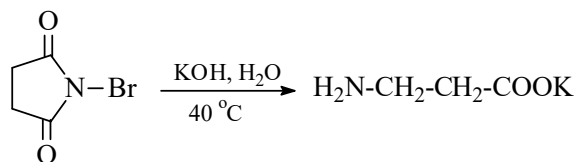
Câu	Nội dung	Điểm
7.1	- (1) ứng với 115°C; (2) với 117°C; (3) ứng với 256°C; (4) ứng với 187°C.	
a.	- (1) (2) không tạo được liên kết hidro, (3) (4) có liên kết hidro ⇒ nhiệt độ sôi (1) (2) thấp hơn so với (3) (4) - Nhiệt độ sôi (1) < (2) vì khối lượng phân tử (1) < (2).	
	- Nhiệt độ sôi của (4) < (3) vì (3) tạo liên kết hidro liên phân tử dạng polime còn (4) tạo liên kết hidro dạng dime.	
b.	Các cấu trúc của diethyl malonat: $\text{CH}_2(\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (1) (2) (HS chỉ cần viết được 1 cấu trúc ghi 0,125) Các cấu trúc của etylaxeto axetat: $\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}_2\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$ (A) (B) (C) Thứ tự độ bền: A < B < C Giải thích: - Dạng A ít bền do nối đôi không liên hợp. - Dạng B bền nhưng không có cộng hưởng este. - Dạng C bền nhất do có nối đôi liên hợp và cộng hưởng este.	
7.2.	 Tính bazơ theo thứ tự: 1 < 2 < 3. Vì: - Cặp e không liên kết của N ₍₁₎ có hiệu ứng +C vào vòng benzen nên N ₍₁₎ có mật độ e thấp hơn so với hai N còn lại. - Trong các công thức cộng hưởng N ₍₃₎ có mật độ e cao nhất do có điện tích âm nằm trên còn N ₍₂₎ thì không. - N ₍₃₎ có mật độ điện tích âm cao nhất, nên dễ dàng nhận H ⁺ cao nhất so với 2 nguyên tử N còn lại. Do đó N ₍₃₎ có tính bazơ mạnh nhất.	

	Hoặc HS về hình để giải thích. Nếu đúng ghi 0,125x3.	
--	---	--

Câu 8. (2,0 điểm)

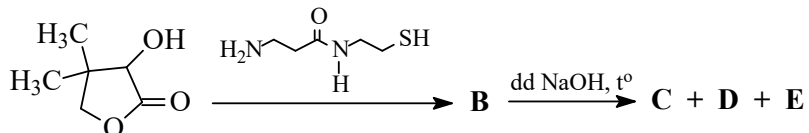
8.1.

a. Viết cơ chế phản ứng sau:



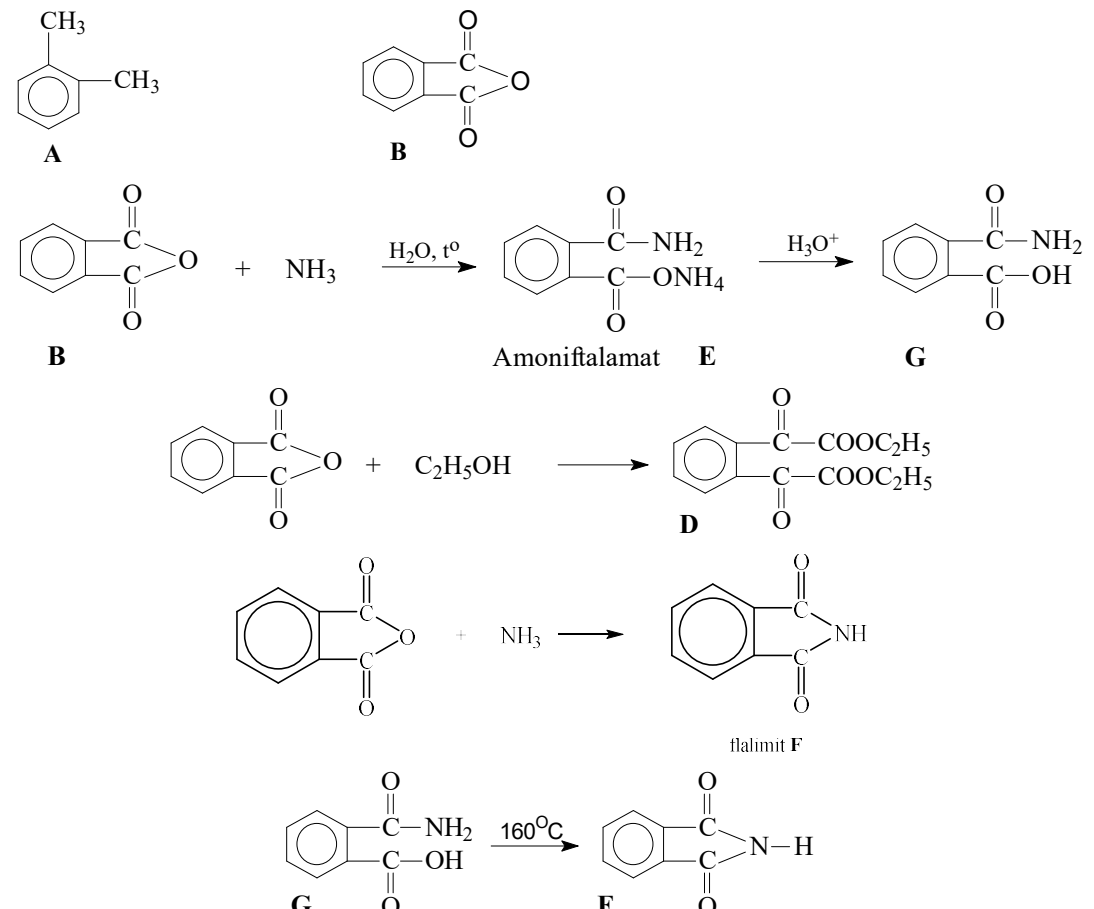
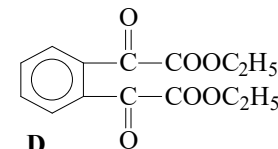
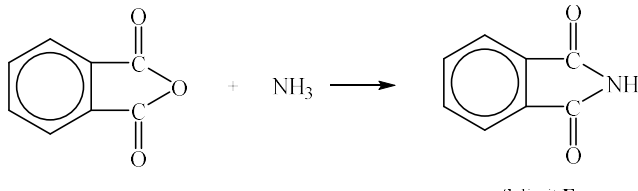
Câu	Nội dung	Điểm
8.1. a.		

b. Viết công thức cấu tạo của các hợp chất hữu cơ B, C, D, E.



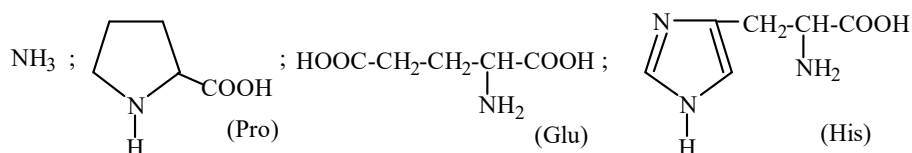
Câu	Nội dung	Điểm
8.1. b.	3.	

8.2. Oxi hoá hidrocarbon thơm A (C_8H_{10}) bằng oxi có xúc tác coban axetat cho sản phẩm B. Chất B có thể tham gia các phản ứng: với dung dịch $NaHCO_3$ giải phóng khí CO_2 ; với etanol (dư) tạo thành D; đun nóng B với dung dịch NH_3 tạo thành E. Thủy phân E tạo thành G, đun nóng G ở nhiệt độ khoảng $160^\circ C$ tạo thành F. Mặt khác, khi cho B phản ứng với khí NH_3 (dư) cũng tạo thành F. Hãy viết công thức cấu tạo của B, E, G và F.

Câu	Nội dung	Điểm
8.2	 A B B + NH₃ $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}, t^\circ}$ Amonifalimat E $\xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+}$ G  D  F G $\xrightarrow{160^\circ\text{C}}$ F	

Câu 9. (2,0 điểm)

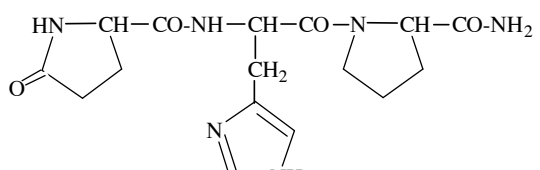
9.1. TRF là tên viết tắt một hormon điều khiển hoạt động của tuyến giáp. Thủy phân hoàn toàn 1 mol **TRF** thu được 1 mol mỗi chất sau:

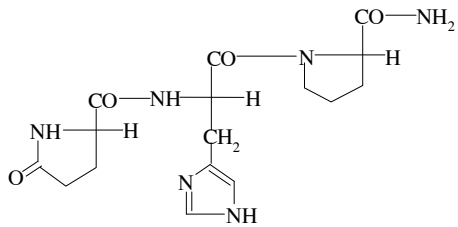
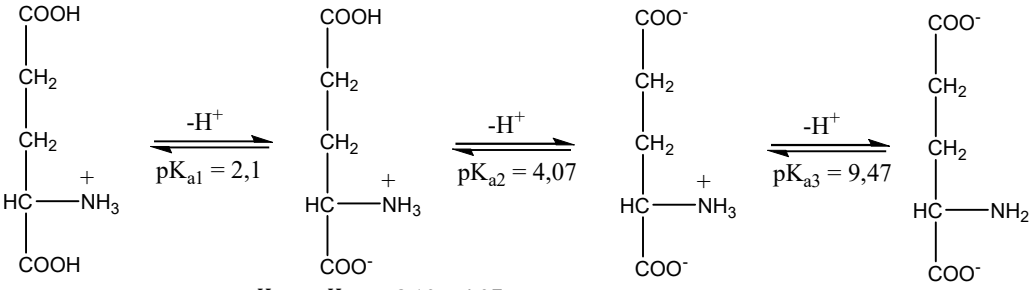


Trong hỗn hợp sản phẩm thủy phân không hoàn toàn **TRF** có dipeptit His-Pro. Phổ khối lượng cho biết phân tử khối của **TRF** là 362 đvC. Phân tử **TRF** không chứa vòng lớn hơn 5 cạnh.

a. Hãy xác định công thức cấu tạo và viết công thức Fisor của **TRF**.

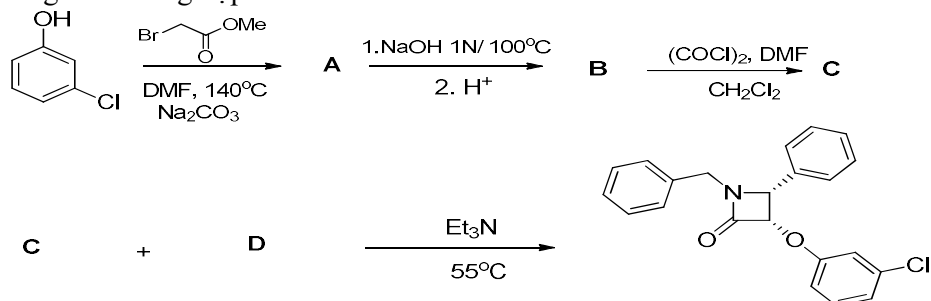
b. Biết **Glu** có các giá trị pK_{a1} = 2,10; pK_{a2} = 4,07; pK_{a3} = 9,47. Viết các cân bằng điện ly và giá trị pK_a thích hợp. Tính pH_i của **Glu**.

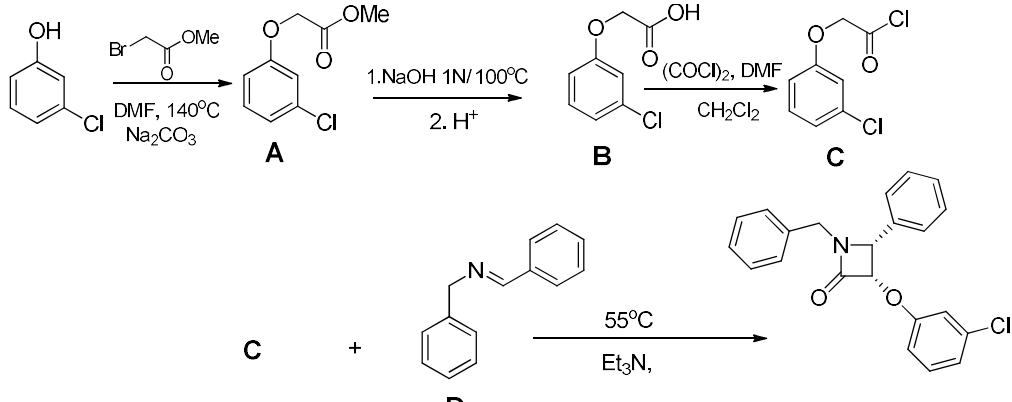
Câu	Nội dung	Điểm
9.1 a.	- Thủy phân TRF sinh ra NH₃, Pro, Glu, Hic $\Rightarrow$ có 2 công thức phù hợp là: Glu-His-Pro và His-Pro-Glu (đều có 1 nhóm –CO – NH₂) - TRF có M = 362 suy ra có tạo ra amit vòng (loại H₂O) - TRF không chứa vòng lớn hơn 5 cạnh $\Rightarrow$ Glu là aminoaxit đầu N và tạo lactam 5 cạnh, còn Pro là aminoaxit đầu C và tạo nhóm – CO – NH₂. Vậy cấu tạo của TRF: 	

	Công thức Fisor: 	
9.1 b.	 Điểm đẳng điện: $pH_I = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \frac{2,10 + 4,07}{2} = 3,085$	

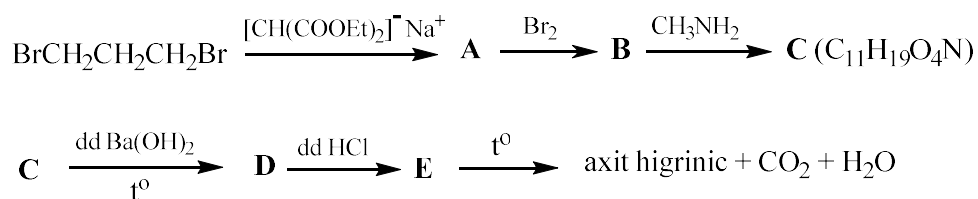
9.2.

a. Các hợp chất β -lactam có hoạt tính sinh học quý giá và được tổng hợp theo sơ đồ dưới đây. Viết cấu tạo của A, B, C, D trong sơ đồ tổng hợp.



Câu	Nội dung	Điểm
9.2. a.		

b. Higrin X ($C_8H_{15}ON$) là một alkaloid được tìm thấy trong cây coca. X cho phản ứng iodoform. Nếu oxi hóa X bằng CrO_3 sẽ tạo thành axit higrinic $C_6H_{11}O_2N$. Axit higrinic $C_6H_{11}O_2N$ có thể tổng hợp bằng chuỗi các phản ứng sau:



Xác định công thức cấu tạo của A, B, C, D, E và X.

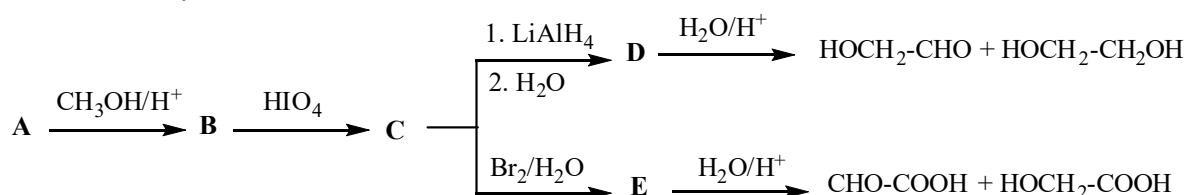
Câu	Nội dung	Điểm
9.2. b.	Higrin có nhóm amin bậc 3 và có nhóm acetyl CH ₃ CO-	

Câu 10. (2,0 điểm)

10.1.

a. Arabinopyranozơ A là một D-andopentozơ có cấu hình 2S, 3R, 4R.

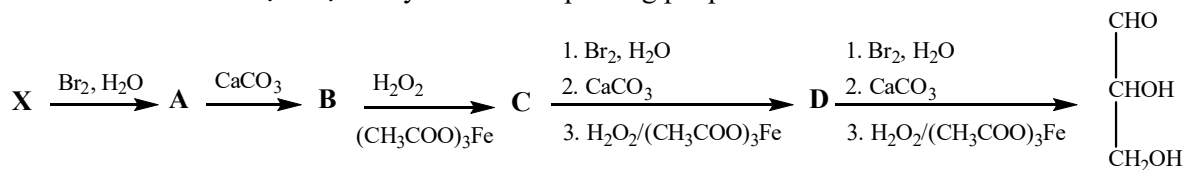
Thực hiện chuyển hóa sau:



Xác định cấu trúc của B, C, D và E.

Câu	Nội dung	Điểm
10.1. a.		

b. Monosaccarit X thực hiện chuyển hóa theo phương pháp Ruff như sau:

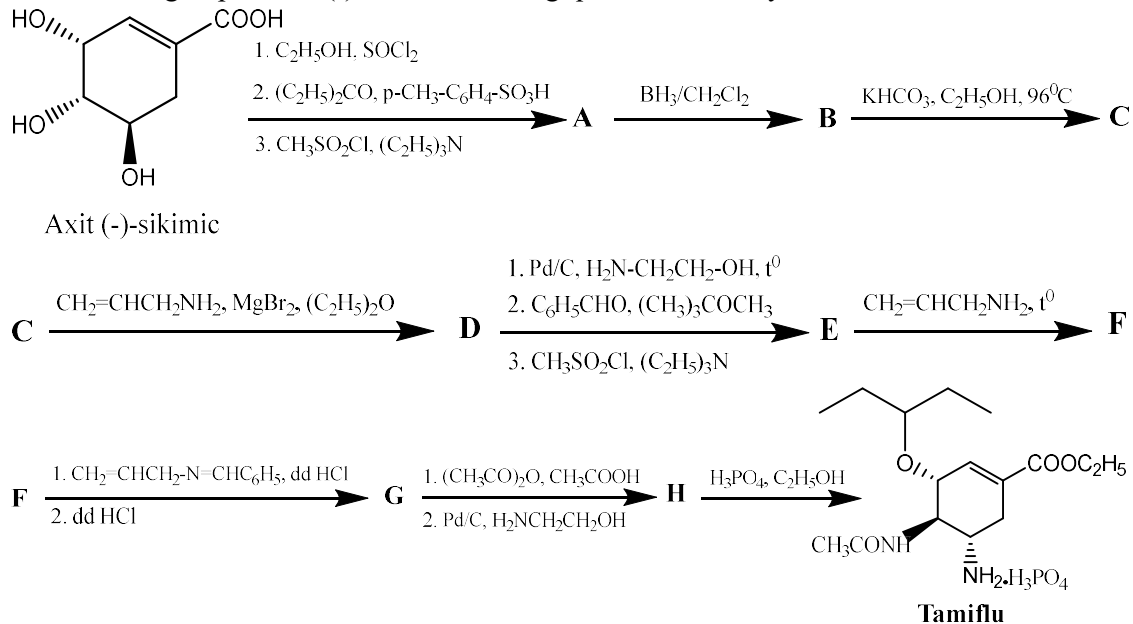


Xác định công thức cấu tạo của X, A, B, C.

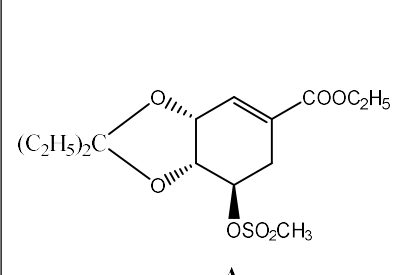
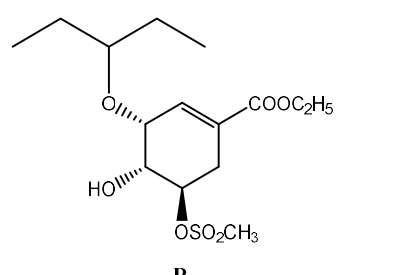
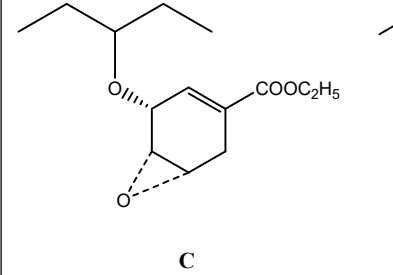
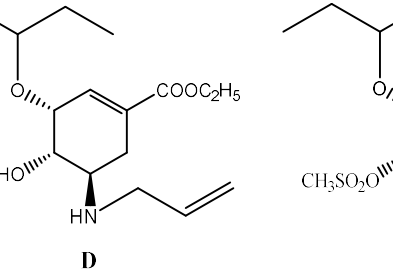
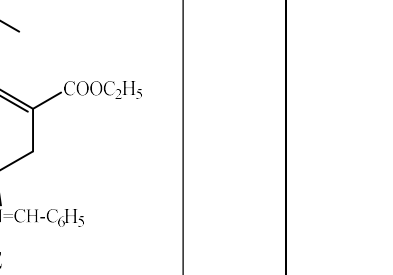
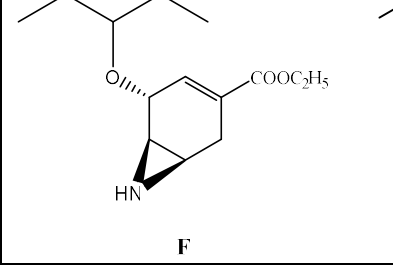
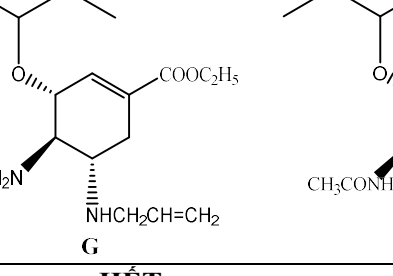
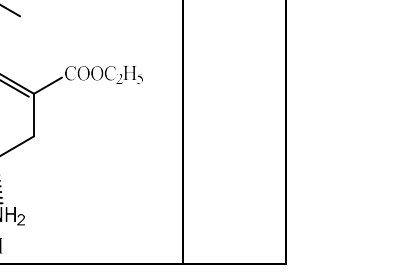
Câu	Nội dung	Điểm
-----	----------	------

10.1. b.	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ [\text{CHOH}]_4 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ [\text{CHOH}]_4 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\left[\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ [\text{CHOH}]_4 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right]_2 \text{Ca}^{2+}$	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ [\text{CHOH}]_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	
	X	A	B	C	

10.2. Tamiflu được coi là chất kháng sinh điều trị người bệnh lây cúm gia cầm hữu hiệu nhất hiện nay. Tamiflu được tổng hợp từ axit (-)-sikimic có trong quả hồi theo chuyển hóa sau:



Xác định công thức các chất **A, B, C, D, E, F, G, H** trong dãy chuyển hóa.

Câu	Nội dung	Điểm
10.2	 A  B	
	 C  D  E	
	 F  G  H	

----- **HẾT** -----