II. Hướng dẫn cụ thể

Câu I *(3,0 điểm)*

I.1. Trong thực tế, oxi phân tử (O_2) có thể tồn tại ở các dạng với cấu trúc electron khác nhau: có 2 electron độc thân hoặc không có electron độc thân.

a. Vẽ giản đồ orbital phân tử (MO) của các dạng nêu trên.

b. Trong các dạng O_2 nêu trên, dạng nào kém hoạt động hoá học nhất? Nêu các lí do để giải thích.

c. Để so sánh với công thức cấu tạo theo thuyết liên kết hóa trị (thuyết VB) của cùng một phân tử, từ giản đồ MO có thể đề xuất công thức cấu tạo "kiểu MO" như sau: gọi n^{lk} là số electron thuộc MO liên kết Ψ^{lk}, n^{plk} là số electron thuộc MO phản liên kết Ψ^{plk} (Ψ^{lk} và Ψ^{plk} được tạo ra từ cùng một cặp AO ban đầu), $n = n^{lk} - n^{plk}$ là số electron tham gia liên kết "kiểu MO". Nếu n = 2 thì tương ứng với liên kết 2 electron, kí hiệu là 1 gạch (–); nếu n = 1 thì tương ứng với liên kết 1 electron, kí hiệu là 1 dấu chấm (·). Hãy đề xuất và giải thích công thức cấu tạo "kiểu MO" cho anion O_2^- ở trạng thái cơ bản.

d. Tuỳ theo điều kiện phản ứng, một phân tử O_2 trong dung dịch nước có thể bị khử bởi một quá trình 2 electron để tạo thành H_2O_2 hoặc một quá trình 4 electron để tạo thành H_2O. Sử dụng giản đồ MO để chỉ ra cơ sở của các quá trình này.

I.2. Một kĩ thuật thực nghiệm để xác định năng lượng phân li liên kết OO_2 (trong phân tử ozon) được thực hiện như sau: chiếu chùm sáng đơn sắc qua một mẫu khí O_3, giảm dần bước sóng từ giá trị ban đầu 750 nm. Sự quan sát cho thấy, khi giảm bước sóng tới 330 nm thì xuất hiện quá trình phân li $O_3 \rightarrow O_2 + O$.

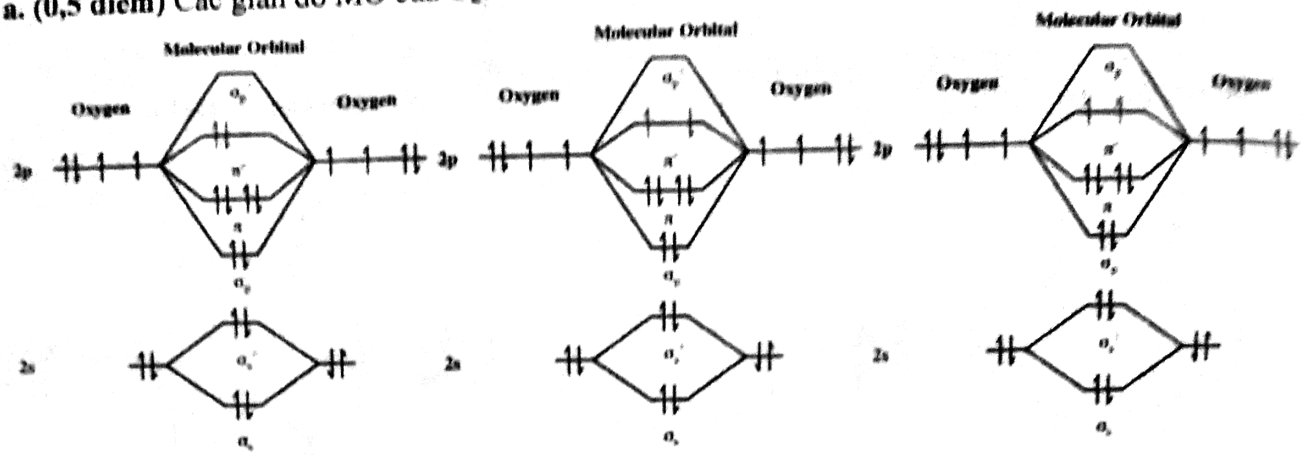
a. Xác định năng lượng phân li liên kết ($kJ \cdot mol^{-1}$) của OO_2. Vì sao không bắt đầu đo từ bước sóng ngắn (100 nm chẳng hạn) rồi tăng dần bước sóng?

b. Liên hệ để chỉ ra vai trò bảo vệ Trái Đất của tầng ozon.

Hướng dẫn chấm

I.1. 2,0 điểm

a. (0,5 điểm) Các giản đồ MO của O_2.



Dạng I Dạng II Dạng III

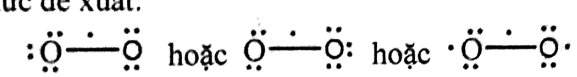
Ghi chú: Học sinh có thể viết thêm dạng 2 electron độc thân đều có m_s = -1/2. Chỉ cần viết được 2 dạng trong đó có dạng 0 và 2 electron độc thân là cho đủ điểm. Nếu viết được 1 dạng thì cho 0,25 điểm.

b. (0,5 điểm)

- Dạng III kém hoạt động hóa học hơn cả *(0,25 điểm)*
- Dạng III là trạng thái cơ bản. *(0,125 điểm)*
- Dạng I và II là O_2 ở trạng thái kích thích nên có năng lượng cao hơn dạng III. Vì vậy, theo định luật Hess khi các dạng O_2 tham gia phản ứng, sinh ra cùng sản phẩm thì năng lượng kèm theo phản ứng của dạng III kém âm nhất. *(0,125 điểm)*

c. (0,5 điểm)

- Cấu hình electron phân tử của O_2^- là $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^2(\pi_y^*)^1(\sigma_z^*)^0$
- Công thức đề xuất:

 hoặc hoặc *(0,25 điểm)*

Ghi chú: Học sinh chỉ cần viết được một liên kết 1 electron và 1 liên kết hai electron là cho đủ số điểm.

Giải thích:

+ Với cặp MO σ_s và σ^*_s thì n = 2−2=0 → không tạo liên kết giữa cặp AO s.
+ Với cặp σ_z và σ^*_z thì n = 2−0 = 2 → tạo 1 liên kết σ 2 electron.
+ Với cặp π_x và π_x^* thì n = 2−2 = 0 → không tạo liên kết giữa cặp AO p_x.
+ Với cặp π_y và π_y^* thì n = 2−1 = 1 → tạo liên kết π 1 electron.

(Số electron trên π_x và π_y có thể đổi cho nhau) *(0,25 điểm)*

d. (0,5 điểm)

Cấu hình electron phân tử của O_2 là $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^1(\pi_y^*)^1$

- Khi nhận thêm 2 electron chuyển thành cấu hình $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^2(\pi_y^*)^2$ nên liên kết π bị phá vỡ, bậc liên kết bằng 1, chính là liên kết σ giữa 2 nguyên tử O, tương ứng với sự tạo thành sản phẩm H_2O_2. *(0,25 điểm)*
- Khi nhận thêm 4 electron chuyển thành cấu hình $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^2(\pi_y^*)^2(\sigma_z^*)^2$, bậc liên kết bằng 0, tất cả các liên kết giữa 2 nguyên tử O bị cắt đứt hoàn toàn, tương ứng với sự tạo thành sản phẩm H_2O. *(0,25 điểm)*

I.2. 1,0 điểm

a. (0,5 điểm)

- O_3 hấp thụ năng lượng của photon để phá vỡ liên kết OO_2, vậy tính được năng lượng phân li liên kết (trường hợp này chính là năng lượng liên kết):

$$E = \frac{hc}{\lambda}.N_A = \frac{6,626.10^{-34}.3.10^8.6,022.10^{23}}{330.10^{-9}} = 362,74 \text{ (kJ·mol}^{-1}\text{)}.$$ *(0,25 điểm)*

- Ở bước sóng ngắn, 100 nm chẳng hạn, tương ứng với năng lượng lớn có thể ngay lập tức phá vỡ các liên kết nên không quan sát được bước sóng dài nhất có thể phá vỡ liên kết (cũng chính là tương ứng với năng lượng liên kết). *(0,25 điểm)*

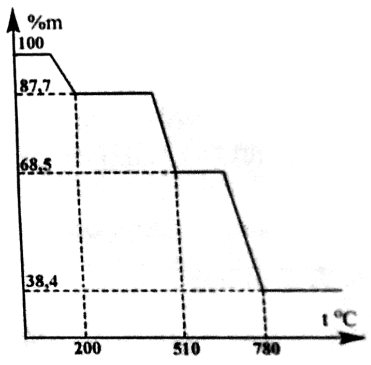
b. (0,5 điểm)

Tầng ozon bảo vệ Trái Đất khỏi các photon năng lượng cao có bước sóng ngắn hơn 330 nm (nguy hiểm với các sinh vật sống) nhờ khả năng hấp thụ các photon này.

Câu II *(3,0 điểm)*

II.1. Trong phương pháp phân tích nhiệt, một chất rắn khối lượng m_1 được gia nhiệt, thu được chất rắn mới khối lượng m_2 (khối lượng m_2 thay đổi theo từng giai đoạn phản ứng) và chất khí hoặc hơi. Giản đồ phân tích nhiệt cho biết sự biến đổi khối lượng của chất rắn theo nhiệt độ: trục tung biểu thị phần trăm khối lượng chất rắn còn lại so với khối lượng ban đầu ($\%m = \frac{m_2}{m_1}100\%$), trục hoành biểu thị nhiệt độ nung.

Giản đồ phân tích nhiệt (hình bên) của canxi oxalat ngậm nước $CaC_2O_4{\cdot}H_2O$ trong môi trường khí trơ cho thấy ba giai đoạn phản ứng có kèm theo thay đổi khối lượng của các chất rắn:



(1) $CaC_2O_4{\cdot}H_2O \xrightarrow{t^o}$ **R1** + **K1**

(2) **R1** $\xrightarrow{t^o}$ **R2** + **K2**

(3) **R2** $\xrightarrow{t^o}$ **R3** + **K3**

Kí hiệu **R** cho các chất rắn, **K** cho các chất khí hoặc hơi. Biết tỉ lệ mol các chất trong cả 3 phản ứng đều là 1:1:1.

a. Dựa vào kết quả từ giản đồ phân tích nhiệt, xác định công thức phân tử của các chất **R1**, **R2**, **R3**, **K1**, **K2** và **K3**.

b. Dự đoán và giải thích dấu của biến thiên entanpy chuẩn ở 298K các phản ứng (1), (2) và (3).

II.2. Để xác định hàm lượng canxi cacbonat trong một mẫu đá vôi (giả thiết chỉ chứa $CaCO_3$ và tạp chất trơ), trước tiên, một chuỗi các phản ứng được thực hiện để kết tủa toàn bộ Ca^{2+} về dạng muối oxalat (**A**). Tiếp theo, toàn bộ lượng **A** được tách khỏi dung dịch và làm khô ở nhiệt độ phòng. Nung **A** ở 200 °C đến khối lượng không đổi, thu được một chất rắn **B** duy nhất. Theo quy trình trên, từ 0,575 gam đá vôi thu được 0,683 gam **B**.

a. Lí giải vì sao chọn nhiệt độ nung kết tủa **A** là 200 °C?

b. Phần trăm khối lượng $CaCO_3$ trong mẫu đá vôi trên là bao nhiêu?

Hướng dẫn chấm

II.1.

a. (1,5 điểm)

-Tại nhiệt độ gần 200°C:

$$\%m = \frac{m_{R1}}{m_{CaC_2O_4.H_2O}}.100\% = \frac{M_{R1}}{M_{CaC_2O_4.H_2O}}.100\% = \frac{M_{R1}}{(128+18)}.100\% = 87,7\%$$

$$\longrightarrow M_{R1} \approx 128 \Rightarrow M_{K1} = 18$$

Vì vậy: **K1** là H_2O và rắn **R1** là CaC_2O_4 *(0,5 điểm)*

- Tại nhiệt độ gần 510°C:

$$\%m = \frac{m_{R2}}{m_{CaC_2O_4.H_2O}}.100 = \frac{M_{R2}}{M_{CaC_2O_4.H_2O}}.100 = \frac{M_{R2}}{146}.100 = 68,5\%$$

$$\rightarrow M_{R2} = 100,01 \rightarrow M_{K2} = 28$$

Vậy dự đoán **K2** là CO và do đó **R2** là $CaCO_3$ *(0,5 điểm)*

- Tại nhiệt độ gần 780°C:

$$\%m = \frac{m_{R3}}{m_{CaC_2O_4.H_2O}}.100\% = \frac{M_{R3}}{M_{CaC_2O_4.H_2O}}.100\% = \frac{M_{R3}}{146}.100\% = 38,4\%$$

$$\rightarrow M_{R3} = 56,06 \rightarrow M_{K3} = 44$$

Vậy dự đoán **K3** là CO_2 và do đó **R3** là CaO *(0,5 điểm)*

b. (0,5 điểm)

Mỗi phản ứng trên đều có $\Delta H^o_{298} > 0$ do:

- Ở 298K, phản ứng không tự diễn ra nên $\Delta G^o_{298} > 0$ *(0,125 điểm)*
- Phản ứng phân hủy chất rắn và tạo khí, làm tăng entropy nên $\Delta S^o_{298} > 0$ *(0,125 điểm)*

Vì $\Delta G^o_{298} = \Delta H^o_{298} - 298.\Delta S^o_{298} \Rightarrow \Delta H^o_{298} = \Delta G^o_{298} + 298.\Delta S^o_{298} > 0$ (vì là tổng của hai số dương). *(0,25 điểm)*

(Nếu HS chỉ trả lời cả 3 phản ứng đều có $\Delta H^o_{298} > 0$ nhưng không giải thích thì chỉ cho 0,125 điểm)

II.2. (1,0 điểm)

a. (0,5 điểm)

Chất **A** kết tinh từ dung dịch nên ngậm nước, với công thức là $CaC_2O_4.H_2O$. Dựa vào giản đồ phân tích nhiệt của canxi oxalat ngậm nước ở câu **II.1**: sự tách hoàn toàn nước kết tinh (nước trong phân tử muối ngậm nước) cần nhiệt độ gần 200°C. Nếu nung ở nhiệt độ cao hơn thì có thể tạo ra hỗn hợp và tốn năng lượng hơn. *(0,5 điểm)*

b. (0,5 điểm)

- **A** là $CaC_2O_4 \cdot H_2O$; **B** là CaC_2O_4. *(0,25 điểm)*

- Tính hàm lượng phần trăm $CaCO_3$:

$$n_{CaCO_3} = n_{CaC_2O_4} = \frac{0,683(g)}{128(g)} = 5,336.10^{-3}\,mol$$

$$\%_{CaCO_3} = \frac{5,336.10^{-3}(mol).100(g \cdot mol^{-1})}{0,575(g)}.100 = 92,79\%$$

(0,25 điểm)

Câu III *(3,0 điểm)*

Một loại pin nhiên liệu oxit kim loại sử dụng chất điện li rắn là hỗn hợp CeO_2, Gd_2O_3. Ở 800 °C, hỗn hợp oxit này cho phép ion O^{2-} di chuyển giữa hai điện cực. Pin này sử dụng nhiên liệu CO. Biết phản ứng toàn phần xảy ra trong pin: $2CO_{(k)} + O_{2(k)} \rightarrow 2CO_{2(k)}$ (*)

III.1. Tính sức điện động của pin ở 800 °C, biết năng lượng tự do Gibbs của phản ứng (*) ở điều kiện này là −380 kJ.

III.2. Viết các bán phản ứng xảy ra ở các điện cực của pin.

III.3. Tính mật độ năng lượng dự trữ ($W \cdot h \cdot kg^{-1}$) của nhiên liệu CO. Cho biết 1 W = 1 $J \cdot s^{-1}$.

III.4. Năng lượng thu được từ pin nhiên liệu có thể được sử dụng cho các mục đích khác nhau trong giao thông, công nghiệp hoá học,... Trong công nghiệp, $NC\text{-}(CH_2)_4\text{-}CN$ (một tiền chất của $NH_2\text{-}(CH_2)_4\text{-}NH_2$ là nguyên liệu cho sản xuất nylon) được tổng hợp điện hoá từ CH_2=CH-CN trong môi trường axit.

a. Viết phương trình phản ứng tổng hợp điện hoá $NC\text{-}(CH_2)_4\text{-}CN$.

b. Tính khối lượng (tấn) nhiên liệu CO vừa đủ để cung cấp năng lượng cho phản ứng tổng hợp điện hoá 1,0 tấn $NC-(CH_2)_4-CN$.
Giả thiết hiệu suất các quá trình đều là 100%.

Hướng dẫn chấm

III.1. **(0,5 điểm)** $\Delta G^o = -nF\Delta E^o \rightarrow \Delta E^o = -\Delta G^o/nF = 380.10^3/4.96485\ (J/C) = 0,9846\ (V)$

III.2. **(0,5 điểm)** Các bán phản ứng:

Catot: $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$ *(0,25 điểm)*

Anot: $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$ *(0,25 điểm)*

III.3. **(1,0 điểm)** Phản ứng toàn phần $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$

1 mol CO tạo 2 mol e^-, tương đương với điện lượng:

$q = 2.96485\ (C) = 192970\ (C) = 192970\ (A{\cdot}s)$ *(0,25 điểm)*

Năng lượng tối đa tính cho 1 mol CO:

$P = 0,9846.192970\ (V{\cdot}A{\cdot}s) = 190000\ W{\cdot}s = 52,78\ W{\cdot}h$ *(0,25 điểm)*

Mật độ năng lượng tối đa cho 1,0 kg CO: $(52,78 .1000)/28 = 1884,92\ (W{\cdot}h{\cdot}kg^{-1})$ *(0,5 điểm)*

(Giá trị này gấp hơn 10 lần mật độ năng lượng của một pin chì/ axit: 167 Wh/kg)

Nếu học sinh tính làm tròn và viết là 1885 ($W{\cdot}h{\cdot}kg^{-1}$) thì vẫn cho đủ điểm.

III.4. **(1,0 điểm)**

a. Phản ứng tổng hợp điện hóa $NC-(CH_2)_4-CN$:

$2\ CH_2{=}CH{-}CN + 2H^+ + 2e^- \rightarrow NC-(CH_2)_4-CN$ *(0,5 điểm)*

b. Giả sử hiệu suất quá trình tổng hợp điện hóa $NC-(CH_2)_4-CN$ sử dụng pin CO/O_2 là 100%.

1 mol $NC-(CH_2)_4-CN$ cần 2 mol electron, tương đương với 1 mol CO nhiên liệu cần sử dụng.

Khối lượng nhiên liệu CO cần cung cấp: $m_{CO} = \dfrac{1.M_{CO}}{M_{C_6H_8N_2}} = 0,26$ tấn *(0,5 điểm)*

Câu IV *(3,0 điểm)*

Phản ứng clo hoá toluen ($C_6H_5-CH_3$ hay $Ph-CH_3$) có thể xảy ra theo các cơ chế khác nhau tuỳ thuộc vào điều kiện phản ứng.

IV.1. Trong thí nghiệm dưới đây, toluen (lỏng, được lấy rất dư) phản ứng với clo khi đun nóng và có mặt một xúc tác axit (nồng độ axit là 0,117 $mol{\cdot}L^{-1}$). Nhiệt độ của phản ứng được giữ không đổi. Động học của phản ứng được nghiên cứu qua sự định lượng nồng độ Cl_2 trong hỗn hợp phản ứng sau từng khoảng thời gian:

Thời gian (phút)	0	3	6	10	14
$[Cl_2]$ ($mol{\cdot}L^{-1}$)	0,0775	0,0565	0,0410	0,0265	0,0175

Hãy xác định bậc riêng phần của Cl_2 và tốc độ phản ứng ($mol{\cdot}L^{-1}{\cdot}phút^{-1}$) tại thời điểm nồng độ Cl_2 trong hỗn hợp phản ứng là 0,0500 $mol{\cdot}L^{-1}$.

IV.2. Lặp lại các thí nghiệm clo hoá toluen trong điều kiện rất dư toluen và tại một nhiệt độ không đổi, chỉ thay đổi nồng độ chất xúc tác. Tại cùng thời điểm nồng độ Cl_2 (trong hỗn hợp phản ứng) là 0,0500 $mol{\cdot}L^{-1}$, tốc độ phản ứng đo được với 3 nồng độ xúc tác khác nhau được cho ở bảng dưới đây:

Nồng độ xúc tác ($mol{\cdot}L^{-1}$)	0,050	0,075	0,100
Tốc độ phản ứng ($mol{\cdot}L^{-1}{\cdot}phút^{-1}$)	0,00144	0,00265	0,00408

Hãy xác định bậc riêng phần của chất xúc tác.

IV.3. Sự có mặt của xúc tác thích hợp làm tăng tính electrophil của phân tử clo do sự tạo thành một phức chất trung gian. Hãy đề xuất một chất xúc tác và vẽ công thức cấu tạo Lewis của phức chất trung gian đó.

IV.4. Dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời, clo phản ứng với toluen theo cơ chế đề xuất như sau:

$$Cl_2 + h\nu \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2Cl^{\bullet}$$

$$Ph{-}CH_3 + Cl^{\bullet} \xrightarrow{k_2} Ph{-}CH_2^{\bullet} + HCl$$

$$Ph{-}CH_2^{\bullet} + Cl_2 \xrightarrow{k_3} Ph{-}CH_2Cl + Cl^{\bullet}$$

Dựa trên cơ chế này, tìm biểu thức tính nồng độ Ph-CH_3 theo thời gian. Biết nồng độ ban đầu của Cl_2 và Ph-CH_3 trong hỗn hợp là bằng nhau.

Hướng dẫn chấm

IV.1. (1,0 điểm)

- Phản ứng được xúc tác bởi axit, nhưng trong quá trình phản ứng, nồng độ xúc tác sẽ không đổi, vì thế phản ứng được thực hiện trong điều kiện ***giả bậc***.
- Toluene (lỏng) được lấy rất dư, một lần nữa được thực hiện ở điều kiện ***giả bậc***. Tổng quát, phương trình luật tốc độ cho phản ứng được viết như sau:

$v = k\,[Ph\text{-}CH_3]^a[\text{xúc tác}]^b[Cl_2]^c$

Ở mỗi một thí nghiệm [Ph-CH_3] và [xúc tác] luôn được giữ không đổi nên tốc độ

$v = k'[Cl_2]^c$

với $k' = k[Ph\text{-}CH_3]^a[\text{xúc tác}]^b$ *(0,25 điểm)*

- Giả sử bậc riêng phần của clo là 1, phương trình động học dạng tích phân sẽ là:

$$k't = \ln\frac{[Cl_2]_o}{[Cl_2]_t}$$

Có thể xác định ***k'*** theo phương pháp thế, tính các ***k'*** ở từng thời điểm rồi lấy trung bình.

Thời gian (phút)	0	3	6	10	14	$\overline{k'}$ ($phut^{-1}$)
$[Cl_2]$, $mol\cdot L^{-1}$	0,0775	0,0565	0,0410	0,0265	0,0175	
k'		0,1053	0,1061	0,1073	0,1063	**0,1063**

Giá trị của k' tính được hầu như xấp xỉ nhau, vậy giả thiết ***bậc riêng phần của clo là 1 là đúng*** và như vậy hằng số tốc độ biểu kiến của phản ứng là 0,1063 ($phut^{-1}$). *(0,5 điểm)*

- Như vậy tính được tốc độ phản ứng tại $[Cl_2] = 0,05$ mol/L; $v = k'[Cl_2] = 0,1063.0,05 =$ **0,005315** $mol\cdot L^{-1}\cdot phút^{-1}$. *(0,25 điểm)*

IV.2. (0,5 điểm)

Bởi vì: $v = k[Ph\text{-}CH_3]^a[Cl_2][\text{xúc tác}]^b$, mà $k[Ph\text{-}CH_3]^a[Cl_2] = \text{const}$ là như nhau (tại cùng thời điểm $[Cl_2] = 0,05$ mol/L) do đó:

$v = \text{const}[\text{xúc tác}]^b$, từ đó có: $\frac{v_1}{v_2} = (\frac{[\text{xúc tác}]_1}{[\text{xúc tác}]_2})^b$ *(0,25 điểm)*

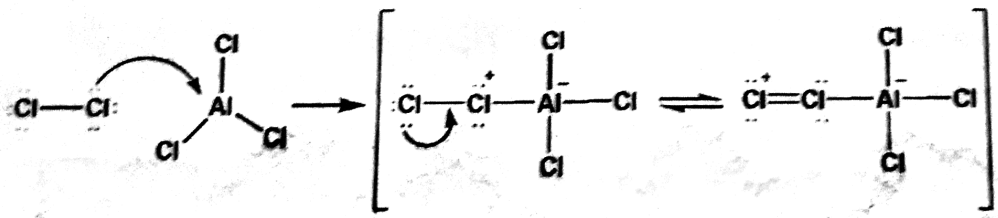
Bằng cách thay các giá trị đã cho trong bảng số liệu vào biểu thức trên, xác định được b, chẳng hạn:

$$\frac{0,00144}{0,00265} = (\frac{0,05}{0,075})^b \Rightarrow b = 1,5$$

Vậy bậc riêng phần của xúc tác là 1,5 *(0,25 điểm)*

IV.3. (0,5 điểm)

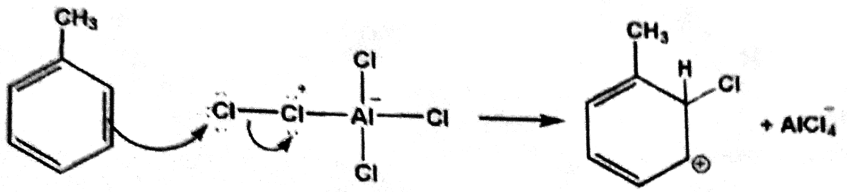
Axit phải là 1 axit Lewis như $AlCl_3$, $FeCl_3$. Phản ứng tạo thành phức chất trung gian:



(0,25 điểm)

Sự tạo thành phức chất như trên sẽ làm xuất hiện một phần điện tích dương trên các nguyên tử Cl, làm tăng tính electrophil. Phản ứng diễn ra theo cơ chế thế electrophil.

$[AlCl_4]^-$ hình thành do tương tác của phức trên với toluen.



(0,25 điểm)

Nếu học sinh viết $[AlCl_4]^-$ thì không cho điểm vì $AlCl_3$ không thể phản ứng với Cl_2 để tạo Cl^+ + $[AlCl_4]^-$.

IV.4. (1,0 điểm)

$$\frac{d[Cl^\cdot]}{dt} = 2k_1[Cl_2] - 2k_{-1}[Cl^\cdot]^2 - k_2[Ph-CH_3][Cl^\cdot] + k_3[Ph-CH_2^\cdot][Cl_2] = 0 \text{ (I)}$$

$$\frac{d[Ph-CH_2^\cdot]}{dt} = k_2[Ph-CH_3][Cl^\cdot] - k_3[Ph-CH_2^\cdot][Cl_2] = 0 \text{ (II)}$$

(0,5 điểm)

Thay (II) $\rightarrow$ (I) :

$$[Cl^\cdot]^2 = \frac{k_1[Cl_2]}{k_{-1}} = \frac{k_1[Ph-CH_3]}{k_{-1}} \text{ (vì nồng độ } Cl_2 \text{ và Ph-}CH_3 \text{ luôn bằng nhau)}$$

$$\Rightarrow [Cl^\cdot] = \sqrt{\frac{k_1[Ph-CH_3]}{k_{-1}}} \text{ (III)}$$

(0,25 điểm)

- Từ phương trình (2): $\frac{-d[Ph-CH_3]}{dt} = k_2[Ph-CH_3][Cl^\cdot]$ kết hợp với (III) ta có:

$$\frac{-d[Ph-CH_3]}{dt} = k_2[Ph-CH_3]\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}[Ph-CH_3]} = k_2\left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}}[Ph-CH_3]^{\frac{3}{2}}.$$

Vì giả thiết cho nồng độ chất ban đầu bằng nhau.

$$\frac{-d[Ph\text{-}CH_3]}{[Ph\text{-}CH_3]^{3/2}} = k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}dt = kdt \qquad \text{với } k = k_2\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}$$

Từ đó có: $[Ph-CH_3]^{-1/2} = \frac{kt}{2} + [Ph-CH_3]_o^{-1/2}$ *(IV)* *(0,25 điểm)*

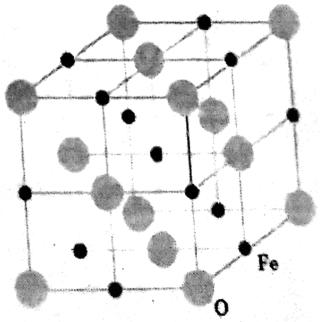
Học sinh có thể biến đổi tiếp, nhưng chỉ cần viết đến biểu thức (IV) là cho đủ điểm.

Câu V *(4,0 điểm)*

V.1. Trong một số trường hợp, theo quy tắc 18 electron của Sidgwich, một phức chất sẽ được dự đoán là bền nếu các nguyên tử hoặc ion kim loại chuyển tiếp trung tâm đạt được cấu hình 18 electron $(n-1)d^{10}ns^2np^6$ như của khí hiếm. Dựa vào quy tắc này:

a. Giải thích tại sao Fe(0) có thể tạo phức chất đơn nhân bền **X** với CO, trong khi không quan sát thấy điều tương tự ở Co(0)? Cho **X** phản ứng với I_2 theo tỉ lệ mol 1:1 thu được phức chất đơn nhân **Y** và khí **Z**. Xác định công thức hóa học của **Y** và **Z**.

b. Giải thích tại sao Co(0) lại tạo được phức chất hai nhân bền với CO có công thức là $[Co_2(CO)_8]$. Mô tả sự tạo thành liên kết và vẽ cấu trúc hình học của phức chất này.



Cho biết: $Z_C = 6$; $Z_{Fe} = 26$; $Z_{Co} = 27$.

V.2. Một ô mạng lập phương của oxit sắt **M** có hằng số mạng là 4,30 Å được mô tả ở hình bên.

a. Xác định công thức hoá học của **M**. Tính khối lượng riêng ($g \cdot cm^{-3}$) của **M** và bán kính của ion sắt (Å). Cho biết bán kính của ion O^{2-} là 1,40 Å.

b. Trong quá trình tổng hợp **M**, thu được oxit sắt **N** có cùng kiểu ô mạng và hằng số mạng như của **M**, nhưng thiếu hụt một số lượng ion sắt. Khối lượng riêng của **N** đo được là 5,70 $g \cdot cm^{-3}$. Xác định công thức hoá học của **N**. Đề xuất quy trình hoá học đơn giản để phân biệt (định tính) **M** và **N**.

Hướng dẫn chấm

V.1. (2,0 điểm)

a. (1,25 điểm)

Nguyên tử Fe có 8 electron hoá trị nằm thuộc các phân lớp *3d4s*, do vậy nó có thể kết hợp với n phối tử CO để tạo phức chất đơn nhân $[Fe(CO)_n]$. CO là phối tử cho 2 electron. *(0,25 điểm)*

Như vậy, tổng số electron hoá trị và electron liên kết của phức chất là 18 electron → 8+ 2n =18 → n = 5. Vậy **X** là $[Fe(CO)_5]$. *(0,25 điểm)*

Nguyên tử Co có số lẻ electron hoá trị (9 electron) thuộc các phân lớp 3d4s, do vậy khi kết hợp với n phối tử CO để tạo phức chất đơn nhân thì tổng số electron hoá trị và electron liên kết của phức chất là số lẻ (9+2.n), không đạt được cấu hình bền của khí hiếm. Do đó, Co(0) không tạo được phức chất cacbonyl đơn nhân bền. *(0,25 điểm)*

Y là phức chất đơn nhân, thỏa mãn quy tắc 18 electron → **Y** là $[Fe(CO)_4(I)_2]$ *(0,25 điểm)*

Z là CO. *(0,25 điểm)*

(với phản ứng là $[Fe(CO)_5] + I_2 \rightarrow [Fe(CO)_4I_2] + CO$)

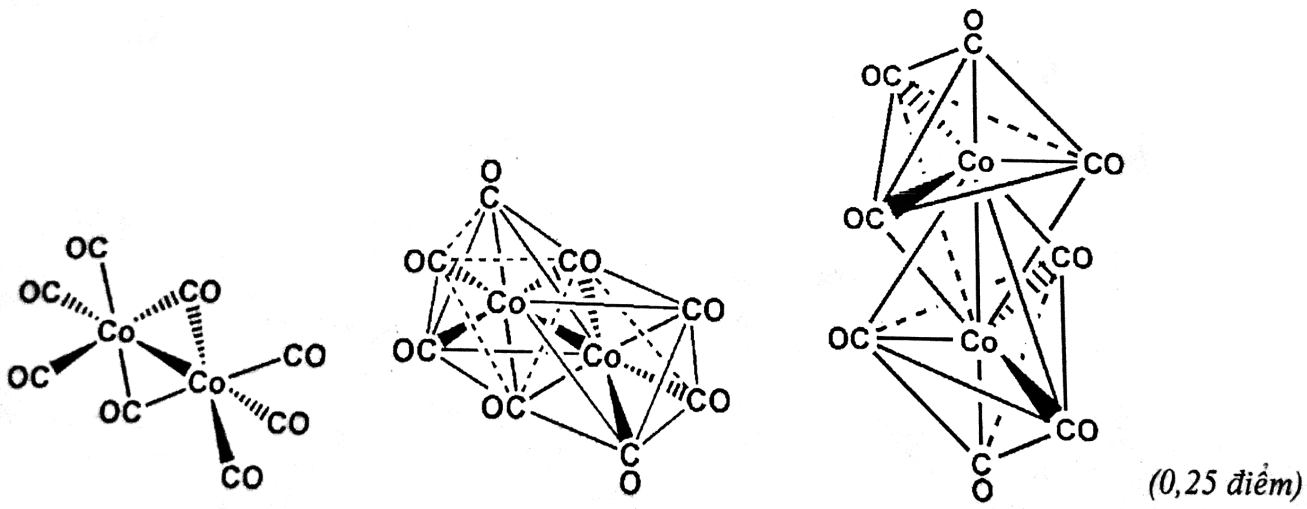
b. (3/4 điểm)

- Trong phức chất $[Co_2(CO)_8]$, mỗi nguyên tử Co có 9 electron hoá trị, 8 electron từ 4 phối tử CO và 1 electron từ liên kết Co-Co. Vậy mỗi nguyên tử Co có 18 electron nên phức chất $[Co_2(CO)_8]$ bền. *(0,25 điểm)*

Mô tả sự tạo thành liên kết và vẽ cấu trúc của phức chất $[Co_2(CO)_8]$:

- Trong phân tử $[Co_2(CO)_8]$, mỗi nguyên tử Co tạo nên 6 liên kết: 4 liên kết σ-cho-nhận tạo nên từ cặp electron trên MO σ liên kết của CO, một liên kết σ cho-nhận tạo nên từ cặp electron d của Co với MO π^* trống của CO và một liên kết σ tạo nên giữa hai nguyên tử Co. Như vậy, hai liên kết σ của mỗi cầu CO ở đây được coi là hai liên kết cho nhận ngược nhau: một từ CO và một từ kim loại. Liên kết giữa Co với các phân tử CO không phải cầu còn được làm bền nhờ liên kết π cho. *(0,25 điểm)*

- Vẽ cấu trúc của phức chất $[Co_2(CO)_8]$:

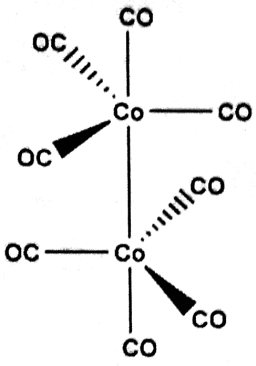


(0,25 điểm)

(Chỉ cần vẽ được một trong 3 dạng trên)

Nếu học sinh giải thích theo lai hóa của Co dạng d^2sp^3 thì cũng cho đủ điểm.

Nếu học sinh giải thích theo lai hóa của Co dạng dsp^3 và vẽ dạng đồng phân sau thì cũng cho đủ điểm.



V.2. (2,0 điểm)

a. (1,0 điểm) Trong một ô cơ sở:

+ Số ion O^{2-} là: $8.\frac{1}{8}+6.\frac{1}{2}=4$ ion

+ Số ion sắt là: $1+12.\frac{1}{4}=4$ ion

$\Rightarrow$ Để bảo đảm trung hoà điện tích trong một ô cơ sở thì công thức của oxit sắt phải là FeO. *(0,5 điểm)*

- Khối lượng riêng của **M** là:

$$D=\frac{4.M_M}{a^3.N_A}=\frac{4.72}{(4,30.10^{-8})^3.6,022.10^{23}}=6,015(g\cdot cm^{-3})$$ *(0,25 điểm)*

- Tính bán kính của ion Fe^{2+}:

+ Xét cạnh của ô cơ sở:

$$R_{Fe^{2+}}+R_{O^{2-}}=\frac{a}{2}\Rightarrow R_{Fe^{2+}}=\frac{a}{2}-R_{O^{2-}}=\frac{4,30}{2}-1,40=0,75\,\text{Å}.$$ *(0,25 điểm)*

b. (1,0 điểm) Theo bài ra, **N** chỉ khác M về số ion sắt mà giá trị khối lượng riêng của oxit sắt **N** nhỏ hơn so với **M,** trong khi kiểu cấu trúc và hằng số mạng không thay đổi nên tinh thể oxit sắt **N** bị thiếu sắt. Gọi công thức thực nghiệm của **N** là Fe_xO.

- Khối lượng của một ô cơ sở của **N** là: $m_N = D.V = 5,70 . (4,30.10^{-8})^3 = 4,532.10^{-22}$ gam

$$\Rightarrow \%O=\frac{4.16}{4,532.10^{-22}.6,022.10^{23}}=23,45\%.$$ *(0,25 điểm)*

$$\Rightarrow \frac{\%Fe}{\%O}=\frac{56.x}{16}=\frac{76,55\%}{23,45\%}\Rightarrow x=0,9327$$

- Công thức của **N** là $\mathbf{Fe_{0,9327}O}$ *(0,25 điểm)*

- **N** có dạng $\overset{II}{Fe}_a\overset{III}{Fe}_bO$. Để bảo toàn số nguyên tử và bảo toàn điện tích, ta có:

$$a + b = 0,9327 \text{ và } 2a + 3b = 2$$

$\Rightarrow a = 0,7981; b = 0,1346 \Rightarrow$ Công thức của **N** là $\overset{II}{Fe}_{0,7981}\overset{III}{Fe}_{0,1346}O$ *(0,25 điểm)*

(Nếu HS viết công thức của N ở dạng hỗn hợp các oxit phù hợp thì vẫn cho đủ điểm)

- Quy trình quy trình hóa học đơn giản để phân biệt (định tính) **M** và **N**:

+ Lấy vào mỗi ống nghiệm một lượng nhỏ mẫu bột **M** hoặc **N**. Nhỏ từ từ dung dịch HCl loãng vào hai ống nghiệm trên đủ để hòa tan hoàn toàn **M, N**.

Mẫu M: $FeO + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2O$

Mẫu N: $Fe_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 3H_2O$ và $FeO + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2O$

hoặc $Fe_3O_4 + 8H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + Fe^{2+} + 4H_2O$

+ Dùng dung dịch SCN^- để nhận ra ion Fe^{3+} được tạo ra từ oxit **N** bằng hiện tượng có dung dịch màu đỏ máu xuất hiện. $Fe^{3+} + 3SCN^- \rightarrow [Fe(SCN)_3]$ *(0,25 điểm)*

(Nếu HS dùng dung dịch kiềm để nhận biết thì cho 0,125 điểm)

Câu VI *(4,0 điểm)*

VI.1. Hàm lượng khí CO_2 trong không khí ảnh hưởng lớn tới pH của nước biển. Khi lượng khí CO_2 tăng thì pH của nước biển giảm, ảnh hưởng nghiêm trọng tới các vỉa san hô (có thành phần chính là $CaCO_3$). Nước biển luôn tồn tại cân bằng với $CaCO_3$ rắn và CO_2 trong không khí.

a. Tính pH của nước biển hiện nay. Biết hàm lượng khí CO_2 trung bình trong khí quyển hiện tại (năm 2019) là 0,0385% về thể tích.

b. Hàm lượng khí CO_2 trung bình trong khí quyển năm 1900 là 0,0295%, năm 1950 là 0,0314% về thể tích.

(i) Xác định khối lượng $CaCO_3$ đã tan ra từ năm 1950 đến 2019 tính cho 10 km^2 nước biển có độ sâu là 5 m.

(ii) So sánh tốc độ tan trung bình của $CaCO_3$ vào nước biển (tấn·năm^{-1}·km^{-3}) trong giai đoạn 50 năm từ 1900 đến 1950 và giai đoạn 69 năm từ 1950 đến nay.

Biết: $CO_{2(dd)}$ có $pK_{a1} = 6,35$; $pK_{a2} = 10,33$; $CaCO_3$ có $pK_s = 8,35$; $K_w = 10^{-14}$.

$CO_{2(dd)} \rightleftharpoons CO_{2(k)}$ $K_H = 30,2$; $Ca^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Ca(OH)^+ + H^+$ $^*\beta = 10^{-12,60}$

Các phép tính được thực hiện ở 25 °C, áp suất khí quyển là 1 atm và giả thiết không bị ảnh hưởng bởi các yếu tố khác.

VI.2. Phèn chua ($K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$; M = 948 g·mol^{-1}) là chất thường được sử dụng để làm trong nước sinh hoạt nhờ quá trình tạo $Al(OH)_3$ kết tủa bông keo kéo theo các chất rắn lơ lửng trong nước.

a. Tính pH của dung dịch phèn chua bão hòa ở 25 °C, biết độ tan của phèn chua ở nhiệt độ này là 59,0 g·L^{-1}.

b. Để làm trong nước sinh hoạt có pH = x, một lượng y gam phèn chua được hòa tan vào 1,0 m^3 nước sinh hoạt để tạo kết tủa bông keo $Al(OH)_3$ và tổng nồng độ các dạng ion nhôm còn lại trong dung dịch bằng 10^{-6} M (coi như kết tủa hoàn toàn Al^{3+}). Giả thiết không có quá trình nào khác.

(i) Thiết lập biểu thức tính y theo x. Áp dụng tính số gam phèn chua cần cho vào một bể chứa 3,0 m^3 nước sinh hoạt có pH là 6,50.

(ii) Cho rằng để làm trong nước sinh hoạt một cách hiệu quả thì lượng $Al(OH)_3$ kết tủa bông keo tối thiểu phải là 15,6 mg·m^{-3} nước. Xác định pH tối thiểu của nước sinh hoạt để có thể sử dụng hiệu quả phèn chua.

Biết: $Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)^{2+} + H^+$ $^*\beta = 10^{-4,3}$; $pK_{a,HSO_4^-} = 2,00$; $pK_{s,Al(OH)_3} = 32,40$; $K_w = 10^{-14}$.

Hướng dẫn chấm

VI.1. (2,0 điểm)

a. (1,0 điểm)

Xét cân bằng sau:

(1) $CaCO_3 + CO_{2(aq)} + H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2HCO_3^-$ $K = 10^{-8,35-6,35+10,33} = 10^{-4,37}$

(2) $Ca^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CaOH^+ + H^+$ $^*\beta = 10^{-12,6}$

(3) $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_{2(aq)} + OH^-$ $K_{b2} = 10^{-7,65}$ *(0,25 điểm)*

(4) $HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$ $K_{a2} = 10^{-10,33}$

(5) $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $K_w = 10^{-14}$

- Vì các hằng số cân bằng của các cân bằng (2)-(5) rất nhỏ, không ảnh hưởng đến độ tan của $CaCO_3$. Khi đó, độ tan của $CaCO_3$ được tính theo cân bằng (1).

- Từ cân bằng $CO_{2(aq)} \rightleftharpoons CO_{2(k)}$ với $K_H = 30,2$ và $p_{O_2} = 3,85.10^{-4}$ atm.

Ta có:

$[CO_{2(aq)}] = \frac{}{30,2} = 1,275.10^{-5}$ M *(0,25 điểm)*

- Gọi độ tan $CaCO_3$ là S.

Xét cân bằng (1):

$$CaCO_3 + CO_{2(aq)} + H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2HCO_3^- \qquad K = 10^{-4,37}$$

[ ]		$1,275.10^{-5}$	S	2S

$$\frac{S.(2S)^2}{1,275.10^{-5}} = 10^{-4,37} \Rightarrow S = 5,14.10^{-4}\,M \Rightarrow [HCO_3^-] = 2S = 1,028.10^{-3}\,M.$$ *(0,25 điểm)*

hoặc $S = \sqrt[3]{\frac{10^{-4,37}[CO_2]}{4}}$

- Khi đó: $[H^+] = \frac{K_{a1}.[CO_{2(aq)}]}{[HCO_3^-]} = 1,24.10^{-8,35}\,M$ hay $pH = 8,26$.

- Kiểm tra giả thiết:

+ $[H^+].[OH^-] = 8.10^{-6,65} < 1,024.10^{-3}$ (không so với $1,258.10^{-5}$ vì đây là $[CO_{2(aq)}]$): biểu thức tính pH trên là thỏa mãn.

+ $[CO_3^{2-}] << [HCO_3^-]$

+ $[CaOH^+] << [Ca^{2+}]$

- Vậy pH của nước biển là **8,26**. *(0,25 điểm)*

Nếu giải tổng quát:

$[H^+] + 2[Ca^{2+}] = [OH^-] + [HCO_3^-]$ (bỏ qua thủy phân của Ca^{2+} và phân li axit của HCO_3^-)

$$\text{hay } 2S = [HCO_3^-] + [OH^-] - [H^+] = \frac{1,258.10^{-5}.10^{-6,35}}{h} + \frac{K_w}{h} - h\ (*)$$

Bằng cách gần đúng trên thu được $2S = 1,024.10^{-3} \rightarrow h = 5,4875.10^{-9} = 10^{-8,26}$M hay pH = 8,26.

b. (1,0 điểm)

(i) Từ tính toán trên, độ tan của $CaCO_3$ hiện nay: $S_{2019} = 5,14.10^{-4}$ $(mol.L^{-1})$

Tính tương tự, độ tan của $CaCO_3$ năm 1950: $S_{1950} = 4,80.10^{-4}$ $(mol.L^{-1})$

Độ tan của $CaCO_3$ năm 1900: $S_{1900} = 4,71.10^{-4}$ $(mol.L^{-1})$ *(0,25 điểm)*

- Giai đoạn 1950-2019:

$\Delta S_1 = 3,4.10^{-5}$ M → Số mol $CaCO_3$ tan thêm: $n = \Delta S.V = 3,4.10^{-5}.5.10^{10} = 1,70.10^6$ (mol)

Khối lượng $CaCO_3$ tan thêm: $m = 1,7.10^6.100$ (g) $= 170.10^6$(g) = **170 (tấn)** *(0,25 điểm)*

ii) *Giai đoạn 1950-2019*, khối lượng $CaCO_3$ tan trung bình là: $3,4.10^{-5}.100.10^{12-6}/69 =$ **49,3** $(tấn.năm^{-1}.km^{-3})$. *(0,25 điểm)*

- Giai đoạn 1900-1950, khối lượng $CaCO_3$ tan trung bình: $9.10^{-6}.100.10^{12-6}/50 =$ **18** $tấn.năm^{-1}.km^{-3}$. Vậy lượng $CaCO_3$ hòa tan trung bình hàng năm trong nước biển tăng gấp 2,7 lần trong giai đoạn từ 1950 đến nay so với giai đoạn 1900-1950. *(0,25 điểm)*

VI.2. (2,0 điểm)

a. (0,5 điểm) Dung dịch phèn chua bão hòa chứa Al^{3+} $C^{01} = 0,1245$ M; SO_4^{2-} $C^{02} = 0,2490$ M; K^+ $C^{03} = 0,1245$ M.

Giả sử không tạo $Al(OH)_3$ kết tủa.

- Các cân bằng:

(1) $Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)^{2+} + H^+ \qquad {}^*\beta = 10^{-4,3}$

(2) $SO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + OH^- \qquad K_b = 10^{-12}$

(3) $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14}$ *(0,25 điểm)*

Do $C_{Al(III)}\,{}^*\beta \gg K_w$ nên bỏ qua sự điện li của nước. Chọn mức không là Al^{3+} và SO_4^{2-}

$h = [Al(OH)^{2+}] - [HSO_4^-] = C^{01}\frac{{}^*\beta}{{}^*\beta + h} - C^{02}\frac{h}{K_a + h}$.

Giải phương trình được h = $4,78.10^{-4}$ M hay **pH = 3,32**.

Kiểm tra $[Al^{3+}][OH^-]^3 = 0,1245.10^{-3,32}/(10^{-3,32} + 10^{-4,3}).10^{-10,68.3} = 10^{-32,99} < K_s$ *(0,25 điểm)*

b. (1,5 điểm) Khi Al^{3+} kết tủa hoàn toàn, ta có: $[Al^{3+}] + [Al(OH)^{2+}] = 10^{-6}$M.

Hay $[Al^{3+}] = 10^{-6}\frac{h}{{}^*\beta + h} \rightarrow 10^{-6}\frac{h}{{}^*\beta + h}\frac{K_w^3}{h^3} = K_s \rightarrow$ h = $10^{-5,66}$ M hay **pH = 5,66**. *(0,25 điểm)*

(i) Nước có pH = x ($[H^+] = 10^{-x} = h_o$), mà nước chỉ chứa axit hoặc bazơ mạnh

Nếu pH <7 → C_{H+} ban đầu là $C_{o,H} = h_o - \frac{K_w}{h_o}$

Nếu pH >7→ C_{OH^-} ban đầu là $C_{o,B} = \frac{K_w}{h_o} - h_o$

Chọn mức không là H^+ $C_{o,H}$ (M), Al^{3+} C (M), SO_4^{2-} $2C$ (M), H_2O, trong đó $C = \frac{2.y}{948.1000}$

Các quá trình cho nhận proton

(1) $Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)^{2+} + H^+$

(2) $Al^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + 3H^+$

(3) $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $\quad K_w = 10^{-14}$

(4) $SO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + OH^-$ $\quad K_b = 10^{-12}$

Biểu thức cho nhận proton

$h = C_{o,H} + [OH^-] + [Al(OH)^{2+}] - [HSO_4^-] + 3(C - 10^{-6})$ (*)

hoặc $h = (h_o - \frac{K_w}{h_o}) + \frac{K_w}{h} + 10^{-6}\frac{{}^*\beta}{{}^*\beta + h} - 2C\frac{h}{K_a + h} + 3(C - 10^{-6})$ *(0,25 điểm)*

Nếu chọn mức không là OH^- $C_{o,B}$ (M), Al^{3+} C (M), SO_4^{2-} 2C (M), H_2O hoặc đi từ định luật bảo toàn điện tích thì cũng ra biểu thức tương tự

Sắp xếp lại biểu thức ta có:

$(3 - \frac{2h}{K_a + h})C = (h - \frac{K_w}{h}) - (h_o - \frac{K_w}{h_o}) + (3 - \frac{{}^*\beta}{{}^*\beta + h})10^{-6}$

tại pH = 5,66=h, bỏ qua sự proton hóa của SO_4^{2-}, bỏ qua sự phân li của nước, ta có:

$3C = h - (h_o - \frac{K_w}{h_o}) + (3 - \frac{{}^*\beta}{{}^*\beta + h})10^{-6}$

$3C = 4,23.10^{-6} - (h_o - \frac{K_w}{h_o})$ (**)

hoặc

$3\frac{2y}{9,48.10^5} = 4,23.10^{-6} - (10^{-x} - \frac{K_w}{10^{-x}})$ *(0,25 điểm)*

Với x = 6,5 hay $h_o = 10^{-6,5}$, thay vào biểu thức (**) tính được C = $1,315.10^{-6}$ M và y= 0,6233 g.

Khối lượng phèn chua cần cho vào 3 m^3 nước là **1,87 g** *(0,25 điểm)*

(ii) Với lượng kết tủa bông keo là 15,6 mg·m^{-3} nước và tổng lượng Al^{3+} còn lại trong dung dịch là 10^{-6} M thì tổng lượng Al^{3+} là:

$C = 10^{-6} + \frac{15,6}{1000.78.1000} = 1,2.10^{-6}$ M *(0,25 điểm)*

thay vào biểu thức (**) được $h_o = 6,46.10^{-7}$; **pH = 6,19** *(0,25 điểm)*

——————— HẾT ———————