Câu	Nội dung	Điểm
Câu I *(3,0 điểm)*	**1.** Bước sóng dài nhất trong dãy phổ Balmer ứng với sự chuyển electron giữa hai mức năng lượng E_2 và E_3. $$\frac{hc}{\lambda_{32}} = E_3 - E_2 = -R_H\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{2^2}\right) = \frac{5}{36}R_H$$ Suy ra: $R_H = \frac{36}{5}.\frac{hc}{\lambda_{32}} = \frac{36}{5}.\frac{6{,}626.10^{-34}.3.10^8}{657{,}0.10^{-9}} = 2{,}1784.10^{-18}$ (J) = **13,598** (eV).	*(2/4 đ)*
	2. a) Quá trình phân cắt đồng li của phân tử H_2: $$H_2(k) \longrightarrow H(k) + H(k) \quad (1)$$ Hai nguyên tử H ở trạng thái cơ bản có năng lượng: $E_{H(n=1)} = -13{,}598\ (eV)$ Năng lượng cần cho quá trình (1): $$\Delta E_{(1)} = 2E_{H(n=1)} - E_{H_2} = 2.(-13{,}598) - (-31{,}675) = \mathbf{4{,}479\ (eV)}.$$	*(2/4 đ)*
	b) Quá trình phân cắt dị li của phân tử H_2: $$H_2(k) \longrightarrow H^+(k) + H^-(k) \quad (2)$$ Xét chu trình: $H_2(k) \xrightarrow{\Delta E_{(2)}} H^+(k) + H^-(k)$ $\Delta E_{(1)}$ ↘ ; IE ↑ $-e$; EA ↑ $+e$ $H(k) + H(k)$ Năng lượng ion hóa của nguyên tử H: $$IE = E_\infty - E_1 = -R_H\left(\frac{1}{\infty^2} - \frac{1}{1^2}\right) = R_H = 13{,}598\ (eV)$$ Năng lượng cần cho quá trình (2): $$\Delta E_{(2)} = \Delta E_{(1)} + IE + EA = 4{,}479 + 13{,}598 + (-0{,}757) = \mathbf{17{,}320\ (eV)}.$$	*(2/4 đ)*
	c) Quá trình tách một electron ra khỏi phân tử H_2: $$H_2(k) \longrightarrow H_2^+(k) + e(k) \quad (3)$$ Xét chu trình: $H_2(k) \xrightarrow{\Delta E_{(1)}} H(k) + H(k)$ $\Delta E_{(3)}$ ↓ $-e$; IE ↓ $-e$ $H_2^+(k) \xrightarrow{D_{H_2^+}} H^+(k) + H(k)$ Ta có: $\Delta E_{(3)} + D_{H_2^+} = \Delta E_{(1)} + IE$	

Scanned with CamScanner

	Năng lượng cần cho quá trình (3): $\Delta E_{(3)} = \Delta E_{(1)} + IE - D_{H_2^+} = 4,479 + 13,598 - 2,788 = \mathbf{15,289}$ **(eV).**	*(2/4 đ)*
	3. a) Năng lượng của photon có bước sóng 83,0 nm là $E_{photon} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626.10^{-34}.3.10^{8}}{83,0.10^{-9}} = 2,3949.10^{-18}$ (J) = 14,949 (eV). Do $\Delta E_{(1)} < E_{photon} < \Delta E_{(3)} < \Delta E_{(2)}$ nên sau khi hấp thụ photon **phân tử H_2 sẽ phân li thành hai nguyên tử H.**	*(1/4 đ)*
	b) Sau khi phân li thành hai nguyên tử H, phần năng lượng còn lại sẽ chuyển thành động năng và/hoặc năng lượng của (các) nguyên tử H ở trạng thái kích thích. <u>Trường hợp 1</u>: **cả hai nguyên tử H đều ở trạng thái cơ bản** Tổng động năng: $KE = E_{photon} - \Delta E_{(1)} = 14,949 - 4,479 = \mathbf{10,470}$ **(eV).**	*(1/4 đ)*
	<u>Trường hợp 2</u>: **1 nguyên tử H ở trạng thái cơ bản, nguyên tử H còn lại ở trạng thái kích thích thứ nhất** Năng lượng chuyển một nguyên tử H từ trạng thái cơ bản lên trạng thái kích thích thứ nhất: $\Delta E_{21} = E_2 - E_1 = -R_H\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{1^2}\right) = -13,598\left(\frac{1}{4} - 1\right) = 10,199$ (eV). Tổng động năng: $KE = E_{photon} - \Delta E_{(1)} - \Delta E_{21} = 14,949 - 4,479 - 10,199 = \mathbf{0,271}$ **(eV).**	*(1/4 đ)*
	<u>Trường hợp 3</u>: cả hai nguyên tử H đều ở trạng thái kích thích thứ nhất Năng lượng chuyển hai nguyên tử H từ trạng thái cơ bản lên trạng thái kích thích thứ nhất: $2\Delta E_{21} = 20,398\ (eV) > E_{photon}$ nên không tồn tại. <u>Trường hợp 4</u>: 1 nguyên tử H ở trạng thái cơ bản, nguyên tử H còn lại ở trạng thái kích thích thứ hai Năng lượng cần để chuyển một nguyên tử H từ trạng thái cơ bản lên trạng thái kích thích thứ hai: $\Delta E_{31} = E_3 - E_1 = -R_H\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{1^2}\right) = -13,598\left(\frac{1}{9} - 1\right) = 12,087\ (eV)$ Do $\Delta E_{31} = 12,087$ (eV) $> E_{photon} - \Delta E_{(1)} = 10,470$ (eV) nên không tồn tại. **Kết luận**: có hai trạng thái của hệ: i) cả hai nguyên tử H đều ở trạng thái cơ bản với tổng động năng 10,470 (eV) ii) 1 nguyên tử H ở trạng thái cơ bản, nguyên tử H còn lại ở trạng thái kích thích thứ nhất với tổng động năng 0,271 eV.	*(1/4 đ)*
Câu II *(3,0 điểm)*	**1.** $CH_4(k) + 2O_2(k) \longrightarrow CO_2(k) + 2H_2O(k)$ Coi quá trình cháy nhanh tới mức chưa có trao đổi nhiệt với môi trường bên ngoài, tức là quá trình cháy là đoạn nhiệt. Ta có sơ đồ: **Ban đầu** $CH_4(k)$: a (mol) $O_2(k)$: 2a (mol) $N_2(k)$: 8a (mol) T_1 = 298 K; P = 1 atm $Q = \Delta H = 0$ **Kết thúc** $CO_2(k)$: a (mol) $H_2O(k)$: 2a (mol) $N_2(k)$: 8a (mol) $T_2 = T_{max}$; P = 1 atm ΔH_1 **Kết thúc** $CO_2(k)$: a (mol) $H_2O(k)$: 2a (mol) $N_2(k)$: 8a (mol) T_1 = 298 K; P = 1 atm ΔH_2	*(2/4 đ)*

Scanned with CamScanner

$\Delta_r H^o_{298} = (\Delta_f H^o_{298(CO_2)} + 2\Delta_f H^o_{298(H_2O)} - \Delta_f H^o_{298(CH_4)} - 2\Delta_f H^o_{298(O_2)})$

$= -393,51 + 2(-241,82) - (-74,81) - 2(0) = -802,34$ (kJ.mol^{-1}).

Áp dụng định luật Hess ta có: $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$.

$\Rightarrow a\Delta_r H^o_{298} + a(C_{p(CO_2)} + 2C_{p(H_2O)} + 8C_{p(N_2)})(T_{max} - 298) = 0$

$\Rightarrow T_{max} = 298 + \dfrac{-(\Delta_r H^o_{298})}{(C_{p(CO_2)} + 2C_{p(H_2O)} + 8C_{p(N_2)})}$

$= 298 + \dfrac{802,34.10^3}{37,11 + 2.33,58 + 8.29,13} = 2676,64$ K.

Nhiệt độ lớn nhất mà ngọn lửa có thể đạt được là **2676,64 K.** *(2/4 đ)*

2. a) Entanpi chuẩn của phản ứng:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O(r) \longrightarrow CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O(r) + \frac{3}{2}H_2O(k) \qquad (*)$$

$\Delta_r H^o_{298} = \Delta_f H^o_{298(CaSO_4 \cdot 1/2H_2O)} + \dfrac{3}{2}\Delta_f H^o_{298(H_2O)} - \Delta_f H^o_{298(CaSO_4 \cdot 2H_2O)}$

$= -1575,0 + \dfrac{3}{2}(-241,82) - (-2021,0) = 83,27$ (kJ.mol^{-1}). *(1/4 đ)*

$\Delta C_p = C_{p(CaSO_4 \cdot 1/2H_2O)} + \dfrac{3}{2}C_{p(H_2O)} - C_{p(CaSO_4 \cdot 2H_2O)}$

$= 120,0 + \dfrac{3}{2}(33,58) - 186,0 = -15,63$ (J.K^{-1}.mol^{-1})

$\Delta_r H^o_{400} = \Delta_r H^o_{298} + \Delta C_p(400 - 298).10^{-3}$

$= 83,27 - 15,63.102.10^{-3} = 81,68$ (kJ.mol^{-1}). *(1/4 đ)*

b) + Xét chu trình sau cho 1 mol $CaSO_4 \cdot \dfrac{1}{2}H_2O$

$$[CaSO_4 \cdot 2H_2O(r)]_{298K} \xrightarrow{\Delta H^o} [CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O(r) + \frac{3}{2}H_2O(k)]_{400K}$$

$\Delta H_1 \searrow$ $\qquad$ $\uparrow \Delta H_2$

$$[CaSO_4 \cdot 2H_2O(r)]_{400K}$$

$\Delta H^o = \Delta H_1 + \Delta H_2 = C_{p(CaSO_4 \cdot 1/2H_2O)}(400 - 298) + \Delta H^o_{400}$

$= 186 \times 10^{-3} \times 102 + 81,68 = 100,65$ (kJ). *(2/4 đ)*

+ Xét chu trình sau cho 1 mol CH_4

$$[CH_4(k) + 2O_2(k) + 8N_2(k)]_{298K} \xrightarrow{\Delta H} [CO_2(k) + 2H_2O(k) + 8N_2(k)]_{400K}$$

$\Delta H_3 \searrow$ $\qquad$ $\nearrow \Delta H_4$

$$[CO_2(k) + 2H_2O(k) + 8N_2(k)]_{298K}$$

(1/4 đ)

Ta có: $\Delta H_3 = (\Delta_f H^o_{298(CO_2)} + 2\Delta_f H^o_{298(H_2O)} - \Delta_f H^o_{298(CH_4)} - 2\Delta_f H^o_{298(O_2)}) = -802,34$ (kJ).

$\Delta H_4 = (C_{p(CO_2)} + 2C_{p(H_2O)} + 8C_{p(N_2)})(400 - 298)$

$= (37,11 + 2 \times 29,36 + 8 \times 29,13) \times 10^{-3} \times 102 = 34,41$ (kJ).

$\Delta H = \Delta H_3 + \Delta H_4 = -802,34 + 34,41 = -769,93$ (kJ). *(2/4 đ)*

+ Nhiệt tỏa ra khi đốt cháy 1,0 kg khí metan là:

$$Q = |\Delta H|.\frac{m}{16} = 767,93.\frac{1000}{16} = 4,80.10^4 \text{ (kJ)}.$$

Scanned with CamScanner

	+ Khối lượng thạch cao nung thu được khi sử dụng 1,0 kg metan làm nhiên liệu: $m = 145\times0,8\times\frac{Q}{\Delta H^o} = 145\times0,8\times\frac{4,80.10^4}{100,65} = 55,32.10^3$ (gam) = 55,32 (kg). Vậy khối lượng thạch cao nung thu được là **55,32 (kg).**	*(1/4 đ)*
Câu III *(2,5 điểm)*	**1. a)** + Bán phản ứng xảy ra ở các điện cực:	
	Catot: $O_2(k) + 2H_2O(l) + 4e \rightarrow 4OH^-(dd)$	*(1/4 đ)*
	Anot: $C_2H_5OH(l) + 12OH^-(dd) \rightarrow 2CO_2(k) + 9H_2O(l) + 12e$	*(1/4 đ)*
	+ Phản ứng tổng cộng khi pin hoạt động: $C_2H_5OH(l) + 3O_2(k) \rightarrow 2CO_2(k) + 3H_2O(l)$	*(1/4 đ)*
	+ Sức điện động chuẩn của pin ở 298K. $\Delta_r H^o_{298} = 2\Delta_f H^o_{298}(CO_2) + 3\Delta_f H^o_{298}(H_2O) - \Delta_f H^o_{298}(C_2H_5OH) - 3\Delta_f H^o_{298}(O_2)$ $= 2(-393,51)+3(-285,83)-(-277,69)-3.0,00 = -1366,82$ (kJ·mol^{-1}). $\Delta_r S^o_{298} = 2S^o_{298}(CO_2) + 3S^o_{298}(H_2O) - S^o_{298}(C_2H_5OH) - 3S^o_{298}(O_2)$ $= 2.213,74 + 3.69,91 - 160,7 - 3.205,14 = -138,91$ (J·K^{-1}·mol^{-1}). $\Delta_r G^o_{298} = \Delta_r H^o_{298} - T.\Delta_r S^o_{298}$ $= -1366,82 - (-138,91).298.10^{-3} = -1325,42$ (kJ·mol^{-1}). Mặt khác: $\Delta_r G^o = -nFE^o_{pin} \Rightarrow E^o_{pin} = -\frac{-1325,42.10^3}{-12.96485} = \mathbf{1,145(V)}$.	*(2/4 đ)*
	b) + Khi oxi hóa 20,0 gam etanol với hiệu suất 40% thì năng lượng để thắp sáng bóng đèn (công có ích) là: $A = \Delta G = -1325,42\times\frac{20}{46}\times0,4 = -230,51$ (kJ). + Thời gian đèn sáng là: $t = \frac{A}{P} = \frac{230,51\times10^3}{1,5\times3600} = \mathbf{42,69}$ **(giờ).**	*(2/4 đ)*
	2. a) Bán phản ứng xảy ra trên các điện cực trong quá trình tích điện của pin: *Điện cực 1:* $LaNi_5(r) + 6H_2O(l) + 6e \longrightarrow LaNi_5H_6(r) + 6OH^-(dd)$ *Điện cực 2:* $Ni(OH)_2(r) + OH^-(dd) \longrightarrow NiO(OH)(r) + H_2O(l) + e$	*(1/4 đ)*
	b) Ở trạng thái pin không tích điện: $n_{Ni(OH)_2} = \frac{5}{58,69 + 17.2} = 0,0539$ (mol); $n_{LaNi_5} = \frac{5}{138,91 + 58,69.5} = 0,0116$ (mol) Do $n_{Ni(OH)_2} < 6.n_{LaNi_5}$ để pin sạc đầy tính theo phản ứng ở *điện cực 2*. Thời gian cần sạc đầy pin: $t = \frac{n_e.N_A.e_o}{I} = \frac{0,0539.6,022.10^{23}.1,602.10^{-19}}{3} \approx 1907$ (s) $\approx$ **31,8 (phút).**	*(1/4 đ)*
	Khối lượng *điện cực 1* khi pin sạc đầy: $m_{điện\ cực\ 1} = m_{LaNi_5} + m_H = 5,0 + 5,39.10^{-2} \approx \mathbf{5,054}$ **(gam).**	*(1/4 đ)*
Câu IV *(3,0 điểm)*	**1. a)** + Phương trình động học của phản ứng (**) có dạng: $v = k.[S_2O_8^{2-}]^x.[I^-]^y$ Do trong hai thí nghiệm $C^o(I^-) \gg C^o(S_2O_8^{2-}) = [S_2O_8^{2-}]_0$ nên $[I^-] \approx C^o(I^-) = [I^-]_0$ không đổi theo thời gian. Khi đó: $k.[I^-]^y = \mathbf{k'}$ và $v = \mathbf{k'}.[S_2O_8^{2-}]^x_t$.	*(1/4 đ)*
	+ Theo phương trình phản ứng: $[I_3^-]_t = [S_2O_8^{2-}]_{phản\ ứng} \Rightarrow [S_2O_8^{2-}]_t = [S_2O_8^{2-}]_0 - [S_2O_8^{2-}]_{phản\ ứng} = [S_2O_8^{2-}]_0 - [I_3^-]_t$	

Scanned with CamScanner

Giả sử phản ứng bậc 1 với $S_2O_8^{2-}$. Khi đó có mối liên hệ:

$$\ln\frac{[S_2O_8^{2-}]_0}{[S_2O_8^{2-}]_t} = k't \rightarrow k' = \frac{1}{t}.\ln\frac{[S_2O_8^{2-}]_0}{[S_2O_8^{2-}]_t}$$

+ Xét thí nghiệm 1, ta có bảng sau:

Thời gian (s)	0	20	40	60	80	100
$[S_2O_8^{2-}]_t$ (10^{-4}M)	20	17,4	15,1	13,1	11,4	9,9
k'_1 (s^{-1})	–	$6,96.10^{-3}$	$7,03.10^{-3}$	$7,05.10^{-3}$	$7,03.10^{-3}$	$7,03.10^{-3}$

Các giá trị k'_1 gần nhau nên giả thiết phản ứng bậc 1 với $S_2O_8^{2-}$ đúng và $\overline{k'_1} = 7,02.10^{-3}(s^{-1})$ *(1/4 đ)*

+ Xét thí nghiệm 2, ta có bảng sau:

Thời gian (s)	0	20	40	60	80	100
$[S_2O_8^{2-}]_t$ (10^{-4}M)	30	28	26,1	24,3	22,7	21,2
k'_2 (s^{-1})	–	$3,45.10^{-3}$	$3,48.10^{-3}$	$3,51.10^{-3}$	$3,49.10^{-3}$	$3,47.10^{-3}$

Các giá trị k'_2 gần nhau nên giả thiết phản ứng bậc 1 với $S_2O_8^{2-}$ đúng và $\overline{k'_2} = 3,48.10^{-3}(s^{-1})$

+ Từ hai thí nghiệm kết luận: **bậc riêng phần** của phản ứng **theo** $S_2O_8^{2-}$ **là bậc 1.** *(1/4 đ)*

+ Xác định bậc riêng phần của phản ứng theo I_3^-:

$$\frac{\overline{k'_1}}{\overline{k'_2}} = \frac{k.([I^-]_0)_1^y}{k.([I^-]_0)_2^y} = \frac{([I^-]_0)_1^y}{([I^-]_0)_2^y} \Rightarrow \frac{7,02.10^{-3}}{3,48.10^{-3}} = \frac{0,6^y}{0,3^y} \Rightarrow 2,02 = 2^y \Rightarrow y \approx 1.$$

Vậy **bậc riêng phần** của phản ứng **theo** I_3^- là **bậc 1.** *(1/4 đ)*

+ Bậc của phản ứng (**) là **bậc 2** với phương trình động học:

$$v = k.[I^-].[S_2O_8^{2-}]$$

+ Với hằng số tốc độ: $k = \frac{\overline{k'_1}}{([I^-]_0)_1} = \frac{7,02.10^{-3}}{0,6} = \mathbf{1,17.10^{-2}}$ $(\mathbf{M^{-1}\cdot s^{-1}})$.

(Thí sinh có thể tính k theo TN2: $k = 1,16.10^{-2}$ $(M^{-1}\cdot s^{-1})$ hoặc lấy giá trị trung bình kết quả tính k theo 2 TN: $k = 1,165.10^{-2}$ $(M^{-1}.s^{-1})$). *(1/4 đ)*

b) Áp dụng nguyên lí nồng độ dừng cho tiểu phân trung gian:

(1) $\frac{d[IS_2O_8^{3-}]}{dt} = k_1.[I^-].[S_2O_8^{2-}] - k_{-1}.[IS_2O_8^{3-}] - k_2.[IS_2O_8^{3-}] = 0$

(2) $\frac{d[I_2]}{dt} = k_3.[I^+].[I^-] - k_4.[I_2].[I^-] = 0$

(3) $\frac{d[I^+]}{dt} = k_2.[IS_2O_8^{3-}] - k_3.[I^+].[I^-] = 0$ *(2/4 đ)*

Từ (1) có:

$$k_1.[I^-].[S_2O_8^{2-}] = (k_{-1}+k_2).[IS_2O_8^{3-}] \Rightarrow [IS_2O_8^{3-}] = \frac{k_1}{k_{-1}+k_2}.[I^-].[S_2O_8^{2-}]$$

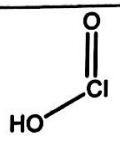
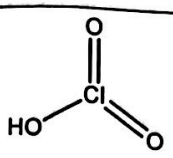
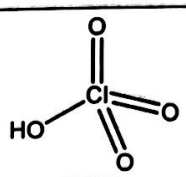
Từ (2) và (3) có: $k_2.[IS_2O_8^{3-}] = k_3.[I^+].[I^-] = k_4.[I_2].[I^-]$

Ta có: $v = \frac{d[I_3^-]}{dt} = k_4.[I_2].[I^-] = k_2.[IS_2O_8^{3-}] = k_2.\frac{k_1}{k_{-1}+k_2}.[I^-].[S_2O_8^{2-}]$

Scanned with CamScanner

	Vậy: $v=\frac{d[I_3^-]}{dt}=k.[I^-].[S_2O_8^{2-}]$ với $k=\frac{k_1.k_2}{k_{-1}+k_2}$ Như vậy, cơ chế đề xuất phù hợp với biểu thức tốc độ xác định được từ thực nghiệm.	*(1/4 đ)*
	2. a) Mối liên hệ giữa độ phóng xạ và khối lượng ^{210}Po: $A=\frac{\ln 2}{t_{1/2}}.N=\frac{\ln 2}{t_{1/2}}.\frac{m}{M}.N_A \Rightarrow m=\frac{t_{1/2}.M.A}{\ln 2.N_A}$ Như vậy, khối lượng ^{210}Po nhỏ nhất thiết bị đó phát hiện được là: $m_{min}=\frac{t_{1/2}.M.A_{min}}{\ln 2.N_A}=\frac{(138,4.24.3600).210.(10^{-4}.3,7.10^{10}.10^{-6})}{\ln 2.6,022.10^{23}}=\mathbf{2,23.10^{-14}}$ **(g).**	*(2/4 đ)*
	b) Mối liên hệ giữa thời gian và độ phóng xạ: $\ln\frac{A_0}{A}=\ln 2.\frac{t}{t_{1/2}}\rightarrow t=\frac{t_{1/2}}{\ln 2}.\ln\frac{A_0}{A}$ Thời gian ngắn nhất để mẫu thải được coi là an toàn phóng xạ: $t_{min}=\frac{t_{1/2}}{\ln 2}.\ln\frac{A_0}{A_{max}}$ Như vậy: $A_0=\frac{\ln 2}{t_{1/2}}.N_0=\frac{\ln 2}{t_{1/2}}.\frac{m_0(^{210}PoCl_2)}{M(^{210}PoCl_2)}.N_A$ $=\frac{\ln 2}{138,4.24.3600}.\frac{0,1.10^{-3}}{210+71}.6,022.10^{23}=1,242.10^{10}$ Bq $\approx 0,336$ Ci $\Rightarrow t_{min}=\frac{138,4}{\ln 2}.\ln\frac{0,336}{0,25.10^{-6}}=2817,6$ (ngày) $\approx$ **2818 (ngày).**	*(2/4 đ)*
Câu V *(4,5 điểm)*	**1. a)** + Công thức phân tử của **A1**, **A2** và **A3** đều có dạng $H_aO_bX_c$ **A1** $a:b:c=\frac{1,46}{1}:\frac{46,72}{16}:\frac{51,82}{M_X}\approx 1:2:\frac{35,5}{M_X}$ **A2** $a:b:c=\frac{1,18}{1}:\frac{56,81}{16}:\frac{42,01}{M_X}\approx 1:3:\frac{35,5}{M_X}$ **A3** $a:b:c=\frac{1,00}{1}:\frac{63,68}{16}:\frac{35,32}{M_X}\approx 1:4:\frac{35,5}{M_X}$ + Xét **A1** với công thức phân tử $H_aO_{2a}X_c$ (có thể làm tương tự với **A2** và **A3**) Gọi số oxi hóa của **X** trong **A1** là *n*, ta có: $(+1).a+(-2).2a+n.c=0$ nên $c=\frac{3a}{n}$ Do hàm lượng **X** trong **A1** là 67,62% nên: $\frac{c.M_X}{a+32a+c.M_X}=\frac{\frac{3a}{n}.M_X}{a+32a+\frac{3a}{n}.M_X}=\frac{M_X}{11n+M_X}=0,5182$ Suy ra: $M_X\approx 11,83n$ với $n=3$ thì $M_X\approx 35,5$ và **X** là Cl.	*(1/4 đ)*
	+ Từ đó xác định được **A1** là $HClO_2$, **A2** là $HClO_3$ và **A3** là $HClO_4$.	*(1/4 đ)*
	+ Tính axit tăng theo thứ tự $HClO_2 < HClO_3 < HClO_4$ do khi số nhóm oxo =O (nhóm hút electron) trong axit tăng lên, liên kết O–H trở nên phân cực mạnh hơn và dễ phân li ra H^+ hơn. Có thể giải thích: do số nhóm oxo =O trong axit tăng nên điện tích âm trên oxoanion tương ứng (ClO_2^-, ClO_3^- và ClO_4^-) được giải tỏa nhiều hơn. Do đó, oxoanion trở nên bền hơn, dẫn đến sự phân li ra H^+ thuận lợi hơn và tính axit tăng.	*(1/4 đ)*

Scanned with CamScanner

$HClO_2$ $HClO_3$ $HClO_4$

(Thí sinh không cần vẽ CTCT của axit. Sắp xếp đúng và giải thích hợp lí là được đủ điểm).

b) + Cl_2 phản ứng với KOH lạnh tạo ra **X1** phản ứng được với KI trong môi trường trung tính nên **X1** là **KClO**.

+ Khi đun nóng dung dịch chứa KClO, chất này dị li tạo ra **X2** không phản ứng với KI trong môi trường trung tính nhưng phản ứng trong môi trường axit nên **X2** là **$KClO_3$**.

+ **X2** bị oxi hóa thành **X3** nên **X3** là **$KClO_4$**. *(1/4 đ)*

+ Từ phương pháp điều chế **X4** có thể dự đoán **X4** là oxit của clo với công thức Cl_2O_x. Do % khối lượng của clo trong **X4** là 52,59 % nên $\frac{71}{71+16x} = 0{,}5259$. Xác định được $x = 4$ và **X4** là **ClO_2**.

+ **X4** (ClO_2) phản ứng với KOH tạo ra **X2** ($KClO_3$) và **X5** phản ứng được với axit HCl nên **X5** là **$KClO_2$**. *(1/4 đ)*

+ Phản ứng liên quan tới **X4**:

(1) $2KClO_3 + SO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2ClO_2 + 2KHSO_4$

(2) $2KClO_3 + H_2C_2O_4 + 2H_2SO_4 \longrightarrow 2ClO_2 + 2CO_2 + 2KHSO_4 + 2H_2O$

(3) $2ClO_2 + 2KOH \longrightarrow KClO_2 + KClO_3 + H_2O$

(4) $5KClO_2 + 4HCl \longrightarrow 4ClO_2 + 5KCl + 2H_2O$ *(2/4 đ)*

2. a) Phương trình hóa học cho phản ứng điều chế niken:

(1) $NiO + 2H^+ \longrightarrow Ni^{2+} + H_2O$

(2) $Fe_3O_4 + 10H^+ + NO_3^- \longrightarrow 3Fe^{3+} + NO_2\uparrow + 5H_2O$

(3) $2Co_3O_4 + 12H^+ \longrightarrow 6Co^{2+} + O_2\uparrow + 6H_2O$

(4) $CaCO_3 + 2H^+ \longrightarrow Ca^{2+} + CO_2\uparrow + H_2O$

(5) $2Fe^{3+} + 3CaCO_3 + 3H_2O \longrightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + 3Ca^{2+} + 3CO_2\uparrow$

(Y1)

(6) $2Co^{2+} + ClO^- + 4OH^- + H_2O \longrightarrow 2Co(OH)_3\downarrow + Cl^-$

(Y2)

(7) $Ni^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Ni(OH)_2\downarrow$ $\quad Co^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Co(OH)_2\downarrow$

(8) $Ni(OH)_2 \xrightarrow{t^o} NiO + H_2O$ $\quad Co(OH)_2 \xrightarrow{t^o} CoO + H_2O$

Y3 là NiO có lẫn lượng nhỏ CoO

(9) $NiO + H_2 \xrightarrow{t^o} Ni + H_2O$ $\quad CoO + H_2 \xrightarrow{t^o} Co + H_2O$

Y4 là Ni có lẫn lượng nhỏ Co. *(3/4 đ)*

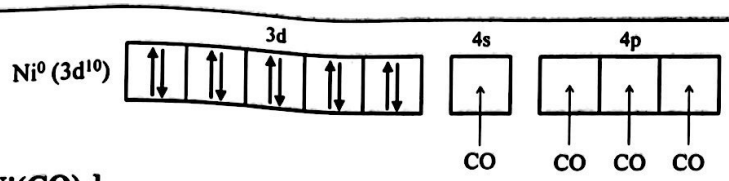
b) + Công thức phân tử của **Y5** là $Ni_x(CO)_y$

$\%m_{CO} = 28{,}12.\frac{28}{12} = 65{,}61\% \Rightarrow \%m_{Ni} = 34{,}39\%.$

Khi đó: $x : y = \frac{\%m_{Ni}}{58{,}69} : \frac{\%m_{CO}}{28} = 1 : 4$ và CTĐGN của **Y5** là $Ni(CO)_4$.

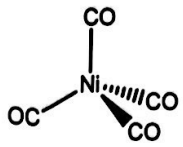
Xét hợp phần $Ni(CO)_4$ với Ni^0 hệ d^{10} và CO là phối tử cho 2 electron. Số electron quanh nguyên tử Ni là 10 + 4.2 = 18 (thỏa mãn quy tắc 18 electron) (xem Hình). Do đó, hợp phần $Ni(CO)_4$ bền.

Scanned with CamScanner



Vậy Y5 là $[Ni(CO)_4]$. *(1/4 đ)*

+ Cấu trúc: tứ diện đều



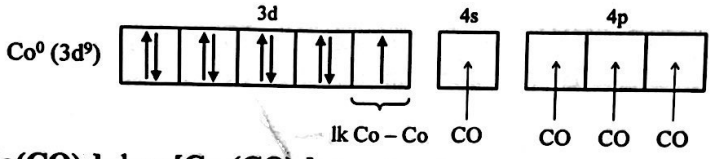
(Thí sinh phải vẽ đúng cấu trúc dạng tứ diện mới được điểm). *(1/4 đ)*

+ Công thức phân tử của **Y6** là $Co_x(CO)_y$

$\%m_{CO} = 28,08.\frac{28}{12} = 65,52\% \Rightarrow \%m_{Co} = 34,48\%.$

Khi đó: $x : y = \frac{\%m_{Co}}{58,93} : \frac{\%m_{CO}}{28} = 1:4$ và CTĐGN của **Y6** là $Co(CO)_4$.

Xét hợp phần $Co(CO)_4$ với Co^0 hệ d^9 và CO là phối tử cho 2 electron. Số electron xung quanh nguyên tử Ni là 9 + 4.2 = 17 (chưa thỏa mãn quy tắc 18 electron). Do đó, hợp phần $Co(CO)_4$ không bền và nguyên tử Co thiếu 1 electron để đạt được lớp vỏ 18 electron. Khi đó, hai hợp phần $Co(CO)_4$ đime hóa bằng cách hình thành 1 liên kết Co – Co (xem Hình).



Vậy Y6 là $[Co(CO)_4]_2$ hay $[Co_2(CO)_8]$. *(1/4 đ)*

+ Cấu trúc:



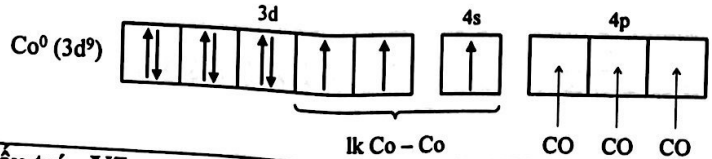
(Thí sinh chỉ cần vẽ được một trong hai cấu trúc trên là được đủ điểm). *(1/4 đ)*

+ Công thức phân tử của **Y7** là $Co_x(CO)_y$

$\%m_{CO} = 25,19.\frac{28}{12} = 58,78\% \Rightarrow \%m_{Co} = 41,22\%$

Khi đó: $x : y = \frac{\%m_{Co}}{58,93} : \frac{\%m_{CO}}{28} = 1:3$ và CTĐGN của **Y7** là $Co(CO)_3$.

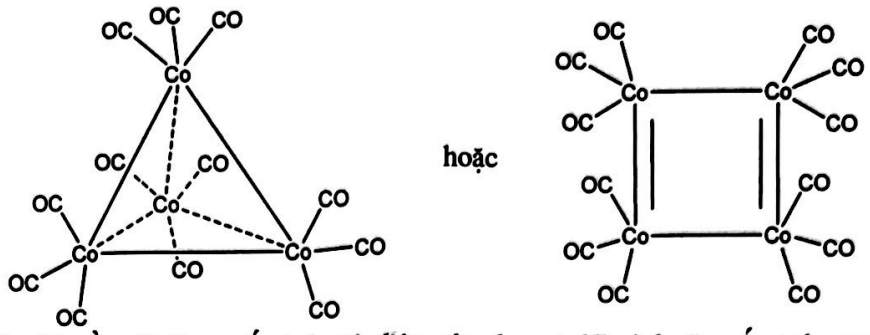
Xét hợp phần $Co(CO)_3$ với Co^0 hệ d^9 và CO là phối tử cho 2 electron. Số electron quanh nguyên tử Ni là 9 + 3.2 = 15 (chưa thỏa mãn quy tắc 18 electron). Do đó, hợp phần $Co(CO)_3$ không bền và nguyên tử Co thiếu 3 electron để đạt được lớp vỏ 18 electron. Khi đó, mỗi nguyên tử Co sẽ tạo 3 liên kết với (các) nguyên tử Co khác (xem Hình).



+ Biện luận cấu trúc **Y7** *(1/4 đ)*

Trường hợp 1: tạo liên kết Co≡Co. Khi đó, $Co(CO)_3$ đime hóa tạo $[Co_2(CO)_6]$. Với trường hợp này, $M_{Y7} < M_{Y6}$. Mà **Y7** và **Y6** có cấu tạo tương tự nên **Y7** sẽ dễ bay

Scanned with CamScanner

	hơi hơn **Y6** (không thỏa mãn điều kiện trong đề bài). Trường hợp 2: tạo liên kết Co–Co. Khi đó, $Co(CO)_3$ tetrame hóa tạo **$[Co_4(CO)_{12}]$** đơn vị $\{Co_4\}$ có dạng tứ diện. Trường hợp 3: tạo liên kết Co–Co và Co=Co. Khi đó, $Co(CO)_3$ sẽ kết nối với nhau tạo thành đơn vị $\{Co_n\}$ (n chẵn) mạch vòng với liên kết Co–Co và Co=Co xen kẽ. Dạng đơn giản nhất là **$[Co_4(CO)_{12}]$** với đơn vị $\{Co_4\}$ dạng hình vuông. + Cấu trúc:  *(Thí sinh chỉ cần vẽ đúng cấu trúc tứ diện của đơn vị $\{Co_4\}$ hoặc cấu trúc mạch vòng với liên kết Co–Co và Co=Co xen kẽ của đơn vị $\{Co_n\}$ (n chẵn) là được đủ điểm).*	*(1/4 đ)*
	3. a) + Tâm hình lập phương là một vị trí của Ni thỏa mãn điều kiện phối trí bát diện đều NiO_6 với khoảng cách Ni–O bằng $a/2$ (a là độ dài cạnh hình lập phương). + Vị trí tiếp theo của Ni là trung điểm của các cạnh hình lập phương. Do có 4 nguyên tử O trong cùng ô mạng (ở 2 đỉnh và tâm 2 mặt) và 2 nguyên tử O khác ở tâm mặt của 2 ô mạng bên cạnh với cùng khoảng cách Ni–O bằng $a/2$. + Kiểm tra: tỉ lệ Ni:O trong một ô mạng = $(1+12.\frac{1}{4}):(8.\frac{1}{8}+6.\frac{1}{2})=4:4=1:1$ **Kết luận:** các nguyên tử Ni ở **tâm ô mạng** và ở **trung điểm của mỗi cạnh**.	*(1/4 đ)*
	b) Khoảng cách gần nhất giữa 2 nguyên tử O = nửa độ dài đường chéo mặt nên: $2,97=a\sqrt{2}:2\Rightarrow a=4,20(\text{Å})$ Trong mỗi ô mạng có 4 phân tử NiO nên khối lượng riêng của NiO: $d=\frac{4.M_{NiO}}{N_A.a^3}=\frac{4.(58,69+16)}{6,022.10^{23}.(4,20.10^{-8})^3}=\mathbf{6,696}\ (\text{g.cm}^{-3})$.	*(1/4 đ)*
Câu VI *(4,0 điểm)*	**1. a)** Thành phần ban đầu của dung dịch: $C(H_3PO_4)=\frac{160.10^{-3}}{31}=5,16.10^{-3}$ (M); $C(CO_2)=\frac{1,10}{0,33\times 44}=7,58.10^{-2}$ (M). Do H_3PO_4 có $K_{a1} >> K_{a2} >> K_{a3}$; $(C.K_{a1})_{H_3PO_4} >> (C.K_{a1})_{H_2CO_3}$; $(C.K_{a1})_{H_3PO_4} >> K_W$ nên có thể bỏ qua cân bằng phân li nấc 2, 3 của H_3PO_4; bỏ qua sự phân li của H_2CO_3 và H_2O. Do vậy pH của dung dịch được quyết định bởi sự phân li nấc 1 của H_3PO_4. Xét cân bằng: $H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+ \quad K_{a1}=10^{-2,15}$ $C \quad 5,16.10^{-3}$ $[\,] \quad (5,16.10^{-3}-h) \quad h \quad h$ Giải phương trình: $K_{a1}=\frac{h^2}{5,16.10^{-3}-h}=10^{-2,15}\Rightarrow h=\mathbf{3,46.10^{-3}(M)}\Rightarrow \mathbf{pH=2,46}.$	*(2/4 đ)*
	b) Sau khi mở nắp chai coca–cola, khí CO_2 thoát ra ngoài. Tại thời điểm CO_2 trong nước cân bằng với CO_2 trong không khí thì nồng độ CO_2 còn lại là $[CO_2]=\frac{P_{CO_2}}{K_H}=\frac{3,85.10^{-4}}{30,2}=1,27.10^{-5}(\text{M})$; nồng độ của H_3PO_4 không thay đổi. Do CO_2 đóng góp H^+ không đáng kể, pH quyết định bởi sự phân li nấc 1 của H_3PO_4 nên khi nồng độ CO_2 giảm cũng không làm thay đổi pH của dung dịch.	

Scanned with CamScanner

Chú ý: có thể tính pH của dung dịch khi cân bằng với không khí. Tại thời điểm cân bằng với không khí:

$[CO_2]=\frac{P_{CO_2}}{K_H}=\frac{3,85.10^{-4}}{30,2}=1,27.10^{-5}$ (M); $C(H_3PO_4)=\frac{160.10^{-3}}{31}=5,16.10^{-3}$ (M).

Kết quả: **pH của dung dịch vẫn là 2,46.**

(Nếu thí sinh tính được nồng độ còn lại của CO_2 là $1,27.10^{-5}$ (M) và lập luận nồng độ CO_2 giảm nên pH giảm nhưng không đáng kể thì cho 1/4 điểm). *(2/4 đ)*

c) + Gọi V là thể tích dung dịch NaOH cần cho vào 10,0 mL nước coca–cola:

Thành phần ban đầu của dung dịch sau khi trộn là:

$C(H_3PO_4)=\frac{5,16\cdot10^{-3}.10}{10+V}=\frac{5,16\cdot10^{-2}}{10+V}$(M);

$C(CO_2)=\frac{1,27\cdot10^{-5}.10}{10+V}=\frac{1,27\cdot10^{-4}}{10+V}$(M);

$C(NaOH)=\frac{5,0\cdot10^{-3}\times V}{10+V}$ (M).

Do $C(CO_2) << C(H_3PO_4)$ nên coi như ảnh hưởng của CO_2 là không đáng kể.

+ Tại pH = 8,0 thì thành phần chính của hệ gồm $H_2PO_4^-$ và HPO_4^{2-}.

Phản ứng:

(1) $H_3PO_4 + OH^- \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_2O$

(2) $H_2PO_4^- + OH^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_2O$

Trong đó: $\frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]}=\frac{h}{K_{a2}}=\frac{10^{-8,0}}{10^{-7,21}}=0,162$

Giả sử sự phân li của $H_2PO_4^-$ và HPO_4^{2-} không đáng kể.

$\Rightarrow \frac{C(H_2PO_4^-)}{C(HPO_4^{2-})}=\frac{n(H_2PO_4^-)}{n(HPO_4^{2-})}=0,162$

Mặt khác $n(H_2PO_4^-) + n(HPO_4^{2-}) = n(H_3PO_4) = 0,0516$ (mmol).

$\Rightarrow n(H_2PO_4^-) = 7,20.10^{-3}$ (mmol); $n(HPO_4^{2-}) = 4,44.10^{-2}$ (mmol).

$\Rightarrow n(NaOH)=n(H_2PO_4^-)+2n(HPO_4^{2-})=0,096$ (mmol) $\Rightarrow V=\frac{0,096}{5.10^{-3}}=19,2$ (mL).

+ Kiểm tra lại giả thiết:

$C(H_2PO_4^-) = 2,47.10^{-4}$ M và $C(HPO_4^{2-}) = 1,52.10^{-3}$ M >> $[H^+]$ và $[OH^-]$

Giả thiết hợp lí. **Thể tích dung dịch NaOH là 19,20 mL.**

(Nếu thí sinh tính cả phản ứng của CO_2 với NaOH thì V = 19,22 (mL) ≈ 19,20 mL). *(4/4 đ)*

d) Dung tích của chai là 350,0 mL, trong đó phần dung dịch chiếm 330,0 mL còn 20,0 mL là phần khí.

Gọi áp suất riêng phần của khí CO_2 trong chai là P.

Ta có: $P = K_H.[CO_2] = 30,2.[CO_2]$

Bỏ qua sự phân li của H_2CO_3.

$\sum n_{CO_2} = n_{CO_2(dd)} + n_{CO_2(k)} = 0,330\times[CO_2]+\frac{P\times20,0\cdot10^{-3}}{0,08205\times298}$

$=0,330\times[CO_2]+\frac{30,2.[CO_2]\times20\cdot10^{-3}}{0,08205\times298}$

$=0,3547\times[CO_2]=0,025$ (mol).

$\Rightarrow [CO_2] = 0,0705$ (M) $\Rightarrow P = 30,2.[CO_2] =$ **2,13 (atm).** *(2/4 đ)*

Scanned with CamScanner

2. a) + Sau khi trộn:

$$C^{o}_{I^-} = C^{o}_{Cl^-} = \frac{0,012\times 10,0}{40,0} = 3,00.10^{-3}\,(M);$$

$$C^{o}_{Cr_2O_7^{2-}} = \frac{0,050\times 10,0}{40,0} = 1,25.10^{-2}\,(M).$$

+ Tại pH = 2,50 thì thế điều kiện của cặp $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ là:

$$E'_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = E^{o}_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} + \frac{0,0592}{6}\lg[H^+]^{14} = 1,330 + \frac{0,0592}{6}\lg(10^{-2,50})^{14} = 0,985\ (V).$$

Vì ở pH = 2,50 thì $E^{o}_{I_2(dd)/I^-} << E'_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} << E^{o}_{Cl_2(dd)/Cl^-}$ nên $Cr_2O_7^{2-}$ chỉ oxi hóa được I^- theo phản ứng:

(1) $\quad Cr_2O_7^{2-} + 6I^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3I_2 \quad K_1 = 7,80.10^{36}$

Sự oxi hóa Cl^- không đáng kể do cân bằng:

(1') $\quad Cr_2O_7^{2-} + 6Cl^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3Cl_2 \quad K'_1 = 9,85.10^{-30}$

có $K'_1 = 9,85.10^{-30}$ rất nhỏ.

Do K_1 rất lớn nên phản ứng xảy ra hoàn toàn.

+ Thành phần giới hạn: I_2: $1,50.10^{-3}$ M; Cr^{3+}: $1,00.10^{-3}$ M; $Cr_2O_7^{2-}$: $1,20.10^{-2}$ M, và Cl^-: $3,00.10^{-3}$ M. Trong đó, I_2 phân bố giữa pha nước với pha hữu cơ (Giả sử $[I_2]_{(H_2O)}$ nhỏ hơn độ tan của I_2 trong nước):

(2) $\quad I_{2(H_2O)} \rightleftharpoons I_{2(CHCl_3)} \quad K_{D2} = 122$

Ta có: $K_{D2} = \frac{[I_2]_{(CHCl_3)}}{[I_2]_{(H_2O)}} = 122 \Rightarrow [I_2]_{(CHCl_3)} = 122.[I_2]_{(H_2O)}$

Vì cân bằng (1) có K_1 rất lớn nên coi sự phân li ngược lại là không đáng kể. Như vậy, iot trong dung dịch nước tồn tại chính ở dạng I_2.

+ Để tách được 99,0% iot ra khỏi dung dịch nước thì:

$$\frac{n_{I_{2(CHCl_3)}}}{\sum n_{I_2}} = \frac{V\times 10^{-3}\times[I_2]_{(CHCl_3)}}{40,0\times 10^{-3}\times[I_2]_{(H_2O)} + V\times 10^{-3}\times[I_2]_{(CHCl_3)}} = 0,990$$

$$\Leftrightarrow \frac{V\times 10^{-3}\times 122\times[I_2]_{(H_2O)}}{40,0\times 10^{-3}\times[I_2]_{(H_2O)} + V\times 10^{-3}\times 122\times[I_2]_{(H_2O)}} = 0,990 \Leftrightarrow V = 32,46\ (mL).$$

$\Rightarrow [I_2]_{(H_2O)} = 1,5.10^{-5}\ (M) < 1,3.10^{-3}\ (M)$. Giả sử hợp lí.

Vậy để tách được 99,0% iot ra khỏi dung dịch nước cần **32,46 mL** clorofom. *(3/4 đ)*

b) + Với dung dịch **B** gồm KI 0,012 M và KBr 0,012 M. Sau khi trộn:

$$C^{o}_{I^-} = C^{o}_{Br^-} = \frac{0,012\times 10,0}{40,0} = 3,00.10^{-3}\,(M);\ C^{o}_{Cr_2O_7^{2-}} = \frac{0,050\times 10,0}{40,0} = 1,25.10^{-2}\,(M).$$

+ Tại pH = 2,50: $E'_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = 0,985$ (V).

$$E^{o}_{I_2(dd)/2I^-} << E'_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} < E^{o}_{Br_2/2Br^-}.$$

Do vậy $Cr_2O_7^{2-}$ oxi hóa hoàn toàn được I^- nhưng chỉ oxi hóa được một phần Br^-.

+ Dung dịch thu được sau khi $Cr_2O_7^{2-}$ oxi hóa hoàn toàn được I^- có thành phần giới hạn gồm: I_2: $1,50.10^{-3}$ M; Cr^{3+}: $1,00.10^{-3}$ M; $Cr_2O_7^{2-}$: $1,20.10^{-2}$ M, Br^-: $3,00.10^{-3}$ M.

+ Xét cân bằng:

(3) $\quad Cr_2O_7^{2-} + 6Br^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3Br_2 \quad K_3 = 7,33.10^{-11}$

[ ]' $\quad (1,20.10^{-2} - y) \quad (3,0.10^{-3} - 6y) \quad (10^{-3} + 2y) \quad 3y$

Scanned with CamScanner

Để tách được 99,0% iot thì thể tích clorofom cần dùng là **32,46 mL**.

Do Br_2 có cân bằng phân bố lên pha hữu cơ với $K_{D1} = \frac{[Br_2]_{(CHCl_3)}}{[Br_2]_{(H_2O)}} = 37$ nên:

$$40,0\times10^{-3}.3y = 40,0\times10^{-3}\times[Br_2]_{(H_2O)} + 32,46\times10^{-3}\times[Br_2]_{(CHCl_3)}$$
$$= 40,0\times10^{-3}\times[Br_2]_{(H_2O)} + 32,46\times10^{-3}\times37\times[Br_2]_{(H_2O)}$$

$\Rightarrow \quad [Br_2]_{(H_2O)} = 9,67\times10^{-2}y$.

Áp dụng định luật tác dụng khối lượng:

$$K_3 = \frac{[Cr^{3+}]^2.[Br_2]^3_{(H_2O)}}{[Cr_2O_7^{2-}].[Br^-]^6} = \frac{(10^{-3}+2y)^2.(9,67.10^{-2}y)^3}{(1,20.10^{-2}-y).(3,0.10^{-3}-6y)^6} = 7,33.10^{-11}$$

$\Rightarrow y = 8,88.10^{-7}$M.

$\Rightarrow [Br_2]_{(H_2O)} = 8,59.10^{-8}$ M.

$\Rightarrow [Br_2]_{(CHCl_3)} = 3,18.10^{-6}$ M.

+ Phần trăm brom bị chiết vào pha hữu cơ là:

$$\%chiết = \frac{32,46\times10^{-3}\times[Br_2]_{(CHCl_3)}}{40,0\times10^{-3}\times\frac{3,0.10^{-3}}{2}}.100(\%)$$
$$= \frac{32,46\times10^{-3}\times3,18.10^{-6}}{40,0\times10^{-3}\times\frac{3,0.10^{-3}}{2}}.100(\%) = 0,17(\%) < 1,0\%.$$

Vậy có thể tách riêng được iot. *(3/4 đ)*

*(Thí sinh có thể tính như sau: Để 1,0% brom chiết vào pha hữu cơ thì lượng clorofom cần dùng tính được là 193,17 mL. Do vậy lượng iot chiết được là > 99,0%; hoặc thí sinh cũng có thể tính lượng iot chiết được là 99,48% > 99,0%. Từ đó rút ra kết luận: **có thể tách riêng được iot**).*

Tổng điểm toàn bài	*80/4 đ*
Điểm quy đổi	**20,0 đ**

---------- **HẾT** ----------

Scanned with CamScanner