I. HƯỚNG DẪN CHUNG

1. Giám khảo chấm đúng như đáp án – thang điểm của Bộ Giáo dục và Đào tạo.
2. Nếu có câu nào, ý nào mà thí sinh trả lời khác so với đáp án nhưng đúng thì vẫn cho điểm tối đa của câu đó, ý đó theo thang điểm.
3. Giám khảo không quy tròn điểm thành phần, điểm của từng câu và điểm của bài thi.

II. ĐÁP ÁN – THANG ĐIỂM

Câu	Nội dung	Điểm
Câu I *(3,0 điểm)*	**1. a)** Theo định luận bảo toàn điện tích và bảo toàn số khối xác định được X là $^{17}_{8}O$ Theo định luật bảo toàn năng lượng và hệ thức $E = mc^2$ có: $$\Delta E = (m_{^{17}O} + m_{^{1}H} - m_{\alpha} - m_{^{14}N})c^2$$ $$\Rightarrow m_{^{17}O} = \frac{\Delta E}{c^2} + m_{\alpha} + m_{^{14}N} - m_{^{1}H} = \frac{-1,118}{931,5} + 4,0039 + 14,0075 - 1,0081 = \mathbf{17,0021\ u}$$	*(2/4 đ)*
	1. b) Tốc độ tối thiểu của hạt α: $$v_{min} = \sqrt{\frac{2KE_{min}}{m_{\alpha}}} = \sqrt{\frac{2\lvert\Delta E\rvert}{m_{\alpha}}(1+\frac{m_{\alpha}}{m_N})} = \sqrt{\frac{2\times1,118\times(3\times10^8)^2}{4,0039\times931,5}(1+\frac{m_{\alpha}}{m_N})} \approx \mathbf{8,33\times10^6\ m\,s^{-1}}$$	*(1/4 đ)*
	1. c) Do khả năng kết hợp rất mạnh của hạt α (He^{2+}) với electron để tạo ra He, nên hạt α là chất oxi hóa rất mạnh. Tế bào nơi bị tia α chiếu vào sẽ bị phá hủy bởi các phản ứng oxi hóa các chất hữu cơ tạo nên tế bào. Vì vậy, các hạt α có năng lượng thấp vẫn hết sức nguy hiểm với sinh vật.	*(1/4 đ)*
	2. a) Trong CaC_2 tồn tại cation Ca^{2+} và anion C_2^{2-} Cấu hình electron ở trạng thái cơ bản của anion C_2^{2-} theo thuyết MO: $\sigma_S^2\sigma_S^{*2}(\pi_x^2\pi_y^2)\sigma_z^2$ Anion C_2^{2-} có bậc liên kết C-C = 3 nên độ dài liên kết C-C trong CaC_2 gần với trong C_2H_2. Trong UC_2 tồn tại cation U^{4+} và anion C_2^{4-} Cấu hình electron ở trạng thái cơ bản của anion C_2^{4-} theo thuyết MO: $\sigma_S^2\sigma_S^{*2}(\pi_x^2\pi_y^2)\sigma_z^2(\pi_x^{*1}\pi_y^{*1})$ Anion C_2^{4-} có bậc liên kết C-C = 2 nên độ dài liên kết C-C trong UC_2 gần với trong C_2H_4. Trong LaC_2 tồn tại cation La^{3+} và anion C_2^{3-} Cấu hình electron ở trạng thái cơ bản của anion C_2^{3-} theo thuyết MO: $\sigma_S^2\sigma_S^{*2}(\pi_x^2\pi_y^2)\sigma_z^2(\pi^{*1})$ Anion C_2^{3-} có bậc liên kết C-C = 2,5 nên độ dài liên kết C-C trong LaC_2 ngắn hơn trong UC_2 nhưng dài hơn trong CaC_2.	*(5/4 đ)*
	2. b) Phản ứng thủy phân của CaC_2 tạo ra C_2H_2 là do sự thủy phân của anion C_2^{2-} $$C_2^{2-} + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + 2OH^-$$ Phản ứng thủy phân của UC_2 có thể coi là sự thủy phân của anion C_2^{4-} tạo ra C_2H_4 nhưng sản phẩm thủy phân có khí H_2 và C_2H_2. Điều này có thể giải thích bởi (i): anion	

Scanned with CamScanner

có điện tích âm lớn (4–) rất kém bền và (ii) sự có mặt của của các electron trên MO π^* làm cho C_2^{4-} trở nên kém bền, đặc biệt khi không có sự bền hóa bởi cation có điện tích dương lớn. Nói cách khác, ion này rất kém bền nên có xu hướng chuyển về dạng bền vững hơn là C_2^{2-} bằng cách nhường đi 2e trên MO π^*

$$C_2^{4-} \rightarrow C_2^{2-} + 2e^-$$

Khi đó, có các phản ứng:

$$C_2^{2-} + 2H_2O \rightarrow C_2H_2 + 2OH^-$$

$$e^- + H_2O \rightarrow H^{\cdot} + OH^-$$

$$H^{\cdot} + H^{\cdot} \rightarrow H_2$$

Ngoài ra, nguyên tử $H^{\cdot}$ sẽ kết hợp với C_2H_2 và các phản ứng thứ cấp khác theo cơ chế gốc sẽ xảy ra tạo thành hỗn hợp hiđrocacbon.

Với LaC_2, tương tự với UC_2, C_2^{3-} được mô tả tốt hơn ở dạng $(C_2^{2-} + e^-)$ và phản ứng thủy phân được giải thích tương tự như với UC_2. *(3/4 đ)*

Câu II *(3,0 điểm)*

1. a) Phản ứng cháy của propan:

$$C_3H_8(k) + 5O_2(k) \rightarrow 3CO_2(k) + 4H_2O(l)$$

Số mol propan = 0,704 : 44 = 16×10^{-3} mol

Nhiệt mà nhiệt lượng kế nhận bằng nhiệt sinh ra do phản ứng cháy của propan:

$$C_{NLK}\Delta T = -n_{propan(k)}\,\Delta_c U_{298,\,propan(k)}$$

Nhiệt đốt cháy đẳng tích tại 298 K của propan là:

$$\Delta_c U_{298,\,propan(k)} = -\frac{C_{NLK}\Delta T}{n_{propan(k)}} = -\frac{6834\times(303,18-298)\times10^{-3}}{16\times10^{-3}} = \mathbf{-2212,51\ kJ\ mol^{-1}}$$

Nhiệt đốt cháy đẳng áp tại 298 K của propan:

$$\Delta_c H_{298,\,propan(k)} = \Delta_c U_{298,\,propan(k)} + \Delta nRT$$

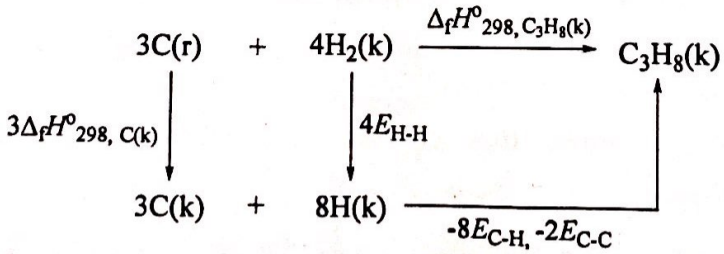
$$\Delta_c H_{298,\,propan(k)} = -2212,51 + (3-5-1)\times8,314\times10^{-3}\times298 = \mathbf{-2219,94\ kJ\ mol^{-1}}$$ *(1/4 đ)*

1. b) Ta có: $\Delta_c H^\circ_{298,\,propan(k)} = 3\Delta_f H^\circ_{298,\,CO_2(k)} + 4\Delta_f H^\circ_{298,\,H_2O(l)} - \Delta_f H^\circ_{298,\,propan(k)}$

$$\Rightarrow \Delta_f H^\circ_{298,\,propan(k)} = 3\Delta_f H^\circ_{298,\,CO_2(k)} + 4\Delta_f H^\circ_{298,\,H_2O(l)} - \Delta_c H^\circ_{298,\,propan(k)}$$

$$= 3\times(-393,51) + 4\times(-285,82) - (-2219,94) = -103,87\ kJ\cdot mol^{-1}$$

Thiết lập chu trình nhiệt động học:



$$\Delta_f H^\circ_{298,\,propan(k)} = 3\Delta_f H^\circ_{298,\,C(k)} + 4E_{H-H} - 2E_{C-C} - 8E_{C-H}$$

$$\Rightarrow E_{C-H} = \frac{1}{8}(3\Delta_f H^\circ_{298,\,C(k)} + 4E_{H-H} - 2E_{C-C} - \Delta_f H^\circ_{298,\,propan(k)})$$

$$\Rightarrow E_{C-H} = \frac{1}{8}[3\times715 + 4\times434,72 - 2\times345,81 - (-103,87)] = \mathbf{412,02\ kJ\ mol^{-1}}$$ *(2/4 đ)*

2. a) Khi mở vách ngăn, **entropy của hệ tăng** do tăng độ hỗn loạn của các khí (thể tích tăng lên) *(1/4 đ)*

2. b) Phản ứng cháy của propan :

$$C_3H_8(k) + 5O_2(k) + 20\,N_2(k) \rightarrow 3CO_2(k) + 20N_2(k) + 4H_2O(l)$$

0,025 0,125 0,075 0,1 (mol)

Trước khi phản ứng cháy xảy ra, tổng số mol khí trong bình (sau khi bỏ vách ngăn):

$n_đ$ = 0,025 mol C_3H_8 + 2 mol Ar + 1 mol O_2 + 4 mol N_2 = 7,025 mol

Scanned with CamScanner

Sau khi kết thúc sự cháy, tổng số mol khí trong bình (bỏ qua sự bay hơi của nước):

$n_c = 0,075$ mol $CO_2 + 2$ mol Ar + 0,875 mol O_2 + 4 mol $N_2 = 6,95$ mol

Do đốt cháy 0,025 mol propan cháy nên nhiệt đẳng tích:

$$Q_{V(298)} = \Delta_c U^\circ_{298,\,\text{propan}(k)} \times 0,025 = -2212,51 \times 0,025 = -55,31275 \text{ kJ}$$

Nhiệt này dùng để làm nóng bình và các khí:

$$-Q_{V(298)} = (n_{Ar}C^\circ_{V,Ar} + n_{O_2}C^\circ_{V,O_2} + n_{N_2}C^\circ_{V,N_2} + n_{CO_2}C^\circ_{V,CO_2} + n_{H_2O(l)}C^\circ_{V,H_2O(l)} + C_{TB})\Delta T$$

$$= [n_{Ar}(C^\circ_{P,Ar} - R) + n_{O_2}(C^\circ_{P,O_2} - R) + n_{N_2}(C^\circ_{P,N_2} - R) + n_{CO_2}(C^\circ_{P,CO_2} - R) + n_{H_2O(l)}C^\circ_{V,H_2O(l)} + C_{TB}]\Delta T$$

$$= \left[2 \times \frac{3}{2}R + 0,875 \times (29,34 - R) + 4 \times (29,13 - R) + 0,075 \times (37,11 - R) + 0,1 \times 75,31 + 1047,5\right]\Delta T$$

Thay số: $-Q_{V(298)} = 1183,79\Delta T = 55,31275 \Rightarrow \Delta T = 46,73$ K $\Rightarrow T_c = \mathbf{344,73\ K}$

Thể tích của bình phản ứng:

$$V = \frac{n_d RT}{P_d} = \frac{7,025 \times 8,314 \times 298}{10^5} = 0,174 \text{ m}^3$$

Áp suất cuối của hệ:

$$P_c = \frac{n_c RT}{V} = \frac{6,95 \times 8,314 \times 344,73}{0,174} = 114478 \text{ Pa} \approx \mathbf{1,14\ bar}$$

(3/4 đ)

3. a) Piston dịch chuyển rất chậm (thuận nghịch) và khoang B được giữ đẳng nhiệt nên công khoang B nhận được:

$$A_B = -nRT\ln\frac{V_c}{V_d} = -2,025 \times 8,314 \times 298 \times \ln\frac{1}{2} = 3477,577 \text{ J}$$

Như vậy, công do giãn nở khí ở khoang A thực hiện là **-3477,577 J.**

Thể tích khoang B ban đầu:

$$V_{B,d} = \frac{n_B RT}{P_{B,c}} = \frac{2,025 \times 8,314 \times 298}{10^5} = 0,05017 \text{ m}^3$$

Thể tích khoang A ban đầu:

$$V_{A,d} = 0,174 - 0,05017 \approx 0,124\ m^3$$

Thể tích khoang A sau khi nâng nhiệt:

$$V_{A,c} = V_{A,d} + \frac{V_{B,d}}{2} = 0,1239 + \frac{0,05017}{2} = 0,149 \text{ m}^3$$

Vì piston cân bằng khi áp suất hai khoang bằng nhau nên $P_{A,d} = P_{B,d}$ và $P_{A,c} = P_{B,c}$

Do khoang B được giữ đẳng nhiệt nên $\frac{P_{B,c}}{P_{B,d}} = \frac{V_{B,d}}{V_{B,c}} = 2 \Rightarrow \frac{P_{A,c}}{P_{A,d}} = 2$

Do số mol khí trong khoang A không đổi:

$$\frac{T_{A,c}}{T_{A,d}} = \frac{P_{A,c}}{P_{A,d}} \cdot \frac{V_{A,c}}{V_{A,d}} \Rightarrow T_{A,c} = T_{A,d}\frac{P_{A,c}}{P_{A,d}} \cdot \frac{V_{A,c}}{V_{A,d}} = 298 \times 2 \times \frac{0,149}{0,124} = \mathbf{716,16\ K}$$

(2/4 đ)

3. b) Vì khoang B chứa hỗn hợp khí lí tưởng, quá trình đẳng nhiệt nên:

$\Delta U_B = \mathbf{0}$ và $Q_B = -A_B = \mathbf{-3477,577\ J}$

(1/4 đ)

3. c) Biến thiên entropy của khí trong khoang A (5 mol không khí):

Do entropy là thông số trạng thái nên chỉ phụ thuộc trạng thái đầu và trạng thái cuối.

Quá trình biến đổi của khí trong khoang A có thể thực hiện qua 2 giai đoạn: đẳng tích và sau đó đẳng nhiệt. Do đó:

$$\Delta S_A = nC_v \ln\frac{T_{A,c}}{T_{A,d}} + nR\ln\frac{V_{A,c}}{V_{A,d}}$$

$$= \left[1 \times (29,335 - 8,314) + 4 \times (29,13 - 8,314)\right] \times \ln\frac{716,16}{298} + 5 \times 8,314 \ln\frac{0,149}{0,124} = 99,077 \text{ J K}^{-1}$$

Biến thiên entropy của khí trong khoang B (2 mol Ar và 0,025 mol C_3H_8):

Do quá trình đẳng nhiệt nên:

Scanned with CamScanner

$\Delta S_B = nR\ln\frac{V_{B,d}}{V_{B,c}} = 2,025\times 8,314\times\ln\frac{2}{1} = -11,67\ \text{J K}^{-1}$

Vậy, biến thiên entropy của toàn hệ:

$$\Delta S_{hệ} = \Delta S_A + \Delta S_B = 99,077 + (-11,67) = \mathbf{87,407\ J\ K^{-1}}$$

Vì quá trình thuận nghịch nhiệt động nên:

$$\Delta S_{môi\ trường} = -\Delta S_{hệ} = \mathbf{-87,407\ J\ K^{-1}}$$

(2/4 đ)

Câu III *(3,0 điểm)*

1. a) Pin điện hóa: Pb | $PbCl_2(r)$ | $Cl^-(dd)$ | $Cl_2(Pt)$

Anot: $Pb(r) + 2Cl^-(dd) - 2e \rightarrow PbCl_2(r)$

Catot: $Cl_2(k) + 2e \rightarrow 2Cl^-(dd)$

(1/4 đ)

1. b) Ta có:

$$E^\circ_{PbCl_2(r)/Pb(r)} = E^\circ_{Pb^{2+}(dd)/Pb(r)} + \frac{0,0592}{2}\log K_{s(PbCl_2)} = -0,126 + \frac{0,0592}{2}\log 10^{-4,77} = -0,267\ \text{V}$$

$$E^\circ_{pin} = E^\circ_{Cl_2(k)/Cl^-(dd)} - E^\circ_{PbCl_2(r)/Pb(r)} = 1,36 - (-0,267) = 1,627\ \text{V}$$

Công cực đại mà hệ thực hiện ở 298 K cho sự tiêu thụ 1 mol Pb:

$$A_{max,\,298} = -nFE^\circ_{298} = -2\times 96485\times 1,627\times 10^{-3} = \mathbf{-313,96\ kJ}$$

(1/4 đ)

1. c) E°_{298} trong biểu thức là $E^\circ_{298} = 1,627$ V

$$\Delta G^\circ_{298} = \mathbf{-313,96\ kJ\ mol^{-1}}$$

$$\Delta S^\circ_T = -\left(\frac{\partial \Delta G^\circ_T}{\partial T}\right)_P = nF\left(\frac{dE^\circ_T}{dT}\right)_P = nF[-4,99\times 10^{-4} - 2\times 3,45\times 10^{-5}(T-298)]$$

$$\Delta S^\circ_{298} = nF(-4,99\times 10^{-4}) = 2\times 96485\times(-4,99\times 10^{-4}) = \mathbf{-96,29\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$$

$$\Delta H^\circ_{298} = \Delta G^\circ_{298} + 298\Delta S^\circ_{298} = -313,96 + 298\times(-96,29)\times 10^{-3} = \mathbf{-342,65\ kJ\ mol^{-1}}$$

(3/4 đ)

1. d) Ở 298 K, phản ứng xảy ra trong pin là thuận nghich nhiệt động nên:

$$Q_{TN} = T\Delta S^\circ_{298} = 298\times(-96,29)\times 10^{-3} = \mathbf{-28,69\ kJ\ mol^{-1}}$$

$$\Delta U^\circ_{298} = Q_{TN} + A_{max} - \Delta nRT$$

$$\Delta U^\circ_{298} = -28,69 + (-313,96) - (-1\times 8,314\times 10^{-3}\times 298) = \mathbf{-340,17\ kJ\ mol^{-1}}$$

Ở 298 K, phản ứng không thuận nghịch nhiệt động:

$$A_{max} = 0 \text{ và } (Q_{KTN})_P = \Delta H^\circ_{298} = \mathbf{-342,65\ kJ\ mol^{-1}}$$

$$\Delta U^\circ_{298} = Q_{KTN} - \Delta nRT = -342,65 - (-1\times 8,314\times 10^{-3}\times 298) = \mathbf{-340,17\ kJ\ mol^{-1}}$$

(2/4 đ)

2. a) Tấm Cu lẫn tạp chất Ni và Co làm anot; tấm Cu tinh khiết làm catot của bình điện phân.

Tại anot có các quá trình oxi hóa:

$Cu(r) \rightarrow Cu^{2+}(dd) + 2e$ $\quad E^\circ_{Cu^{2+}(dd)/Cu(r)} = 0,34\text{V}$

$Ni(r) \rightarrow Ni^{2+}(dd) + 2e$ $\quad E^\circ_{Ni^{2+}(dd)/Ni(r)} = -0,23\text{V}$

$Co(r) \rightarrow Co^{2+}(dd) + 2e$ $\quad E^\circ_{Co^{2+}(dd)/Co(r)} = -0,28\text{V}$

$3H_2O(l) \rightarrow 2H_3O^+(dd) + 1/2O_2(k) + 2e$ $\quad E^\circ_{O_2(k)/H_2O(l)} = 1,23\text{V}$

Tại catot có các quá trình khử:

$H_3O^+(dd) + e \rightarrow 1/2H_2(k) + H_2O(l)$ $\quad E^\circ_{H_3O^+(dd)/H_2(k)} = 0\text{V}$

$Cu^{2+}(dd) + 2e \rightarrow Cu(r)$

(2/4 đ)

2. b) $E_{Cu^{2+}(dd)/Cu(r)} = 0,34 + \frac{0,0592}{2}\log[Cu^{2+}] = 0,34 + \frac{0,0592}{2}\log 0,5 = 0,331\text{V}$

Trong dung dịch hỗn hợp H_2SO_4 0,5M và $CuSO_4$ 0,5 M, tính được $[H^+] = 0,095$ M.

Khi đó:

$$E_{H^+(dd)/H_2(k)} = 0 + 0,0592\log[H^+] = 0,0592\log 0,095 = -0,06\text{V}$$

Scanned with CamScanner

$E_{O_2(k)/H_2O(l)} = 1,23 + 0,0592\log[H^+]^4 = 1,23 + 0,0592\log 0,095 = 1,17\ V$

Khoảng giới hạn thế: $1,17V > V_A > 0,331V$ và $0,331V > V_C > -0,06V$

Khi đó, đồng bị oxi hóa (hòa tan) ở anot:

$$Cu(r) \rightarrow Cu^{2+}(dd) + 2e$$

Ở catot, chỉ ion Cu^{2+} bị khử:

$$Cu^{2+}(dd) + 2e \rightarrow Cu(r)$$

Phương trình điện phân:

$$Cu(r) + Cu^{2+}(dd) \rightarrow Cu^{2+}(dd) + Cu\ (r)$$

Phương trình trên cho thấy lượng ion Cu^{2+} trong dung dịch không đổi trong quá trình điện phân. *(3/4 đ)*

Câu IV *(3,0 điểm)*

1. Trong môi trường đệm và nồng độ đầu của H_2O_2 lớn hơn nhiều so với nồng độ HR nên phản ứng được thực hiện trong điều kiện ***giả bậc.***

Phương trình định luật tốc độ cho phản ứng trong điều kiện nghiên cứu:

$$v = k'[HR]^a$$

Các giá trị k' và a được xác định từ số liệu thực nghiệm. Giả sử sự phụ thuộc tốc độ phản ứng phân hủy vào nồng độ HR là bậc 2. Ta có bảng số liệu sau:

t (phút)	0	12	62	96	160	320	400	575
$[HR].10^3$ (M)	8,69	8,50	7,70	7,30	6,50	5,20	4,77	3,95
$1/[HR](M^{-1})$	$1,15.10^2$	$1,18.10^2$	$1,30.10^2$	$1,37.10^2$	$1,54.10^2$	$1,92.10^2$	$2,1.10^2$	$2,53.10^2$
$k'(M^{-1}\cdot phút^{-1})$		0,2144	0,2386	0,2282	0,2423	0,2414	0,2364	0,2402

Giá trị trung bình $\overline{k'} = \mathbf{0,2345\ M^{-1}\ phút^{-1}}$ cho thấy giả thiết sự phụ thuộc tốc độ phản ứng phân hủy vào nồng độ HR là **bậc 2** hợp lý.

Chú ý: học sinh có thể sử dụng phương pháp bình phương tối thiểu, xác định $k' = 0,2401\ M^{-1}$ phút^{-1} *với* $R^2 = 0,9998$. *(3/4 đ)*

2. Tốc độ (trung bình) của sự hình thành sản phẩm **P** sau 45 giây:

$$(v_t)_P = \frac{1,25\times10^{-5}}{45} = 2,8\times10^{-7}\ M\ s^{-1}$$

Vì phản ứng của gốc $OH^\bullet$ với chất hữu cơ theo cơ chế gốc xảy ra rất nhanh và giả thiết nồng độ $OH^\bullet$ ổn định nên có thể coi tốc độ tạo thành chúng theo Bước 1 $(v_t)_{OH^\bullet}$ sẽ bằng tốc độ mất đi theo Bước 2:

$$(v_t)_{OH^\bullet} = 2k_1[H_2O_2] = k_2[HR][OH^\bullet]$$

Mặt khác, vì gốc $\mathbf{R1^\bullet}$ là tiểu phân trung gian hoạt động nên áp dụng nguyên lý trạng thái dừng:

$$\frac{d[\mathbf{R1^\bullet}]}{dt} = k_2[HR][OH^\bullet] - 2k_3[\mathbf{R1^\bullet}]^2 = 0 \Rightarrow k_2[HR][OH^\bullet] = 2k_3[\mathbf{R1^\bullet}]^2$$

Theo Bước 3, tốc độ tạo thành **P** $(v_t)_P$: $(v_t)_P = \frac{d[P]}{dt} = k_3[\mathbf{R1^\bullet}]^2$

Như vậy ta có: $(v_t)_{OH^\bullet} = 2k_1[H_2O_2] = k_2[HR][OH^\bullet] = 2k_3[\mathbf{R1^\bullet}]^2 = 2\frac{d[P]}{dt} = 2(v_t)_P$

Suy ra tốc độ tạo thành gốc $OH^\bullet$ theo Bước 1:

$$(v_t)_{OH^\bullet} = 2k_1[H_2O_2] = 2(v_t)_P = 2\times2,8\times10^{-7}\ M\cdot s^{-1} = \mathbf{5,6\times10^{-7}\ M\ s^{-1}}$$

Nồng độ của gốc $OH^\bullet$:

$$[OH^\bullet] = \frac{(v_t)_{OH^\bullet}}{k_2[HR]} \approx \frac{(v_t)_{OH^\bullet}}{k_2[HR]_o} = \frac{5,6\times10^{-7}}{(3,0\times10^7)\times(6,9\times10^{-3})} = \mathbf{2,7\times10^{-12}\ M}$$ *(5/4 đ)*

3. a) Tốc độ (trung bình) của sự hình thành sản phẩm **P**:

$$(v_t')_P = \frac{3,75\times10^{-5}}{45} = 8,3\times10^{-7}\ M\cdot s^{-1}$$

Scanned with CamScanner

Gốc OH tạo thành cả từ phản ứng quang phân của H_2O_2 và phản ứng Fenton:

$$(v_t')_{OH^\cdot} = 2k_1[H_2O_2] + k_4[Fe^{2+}][H_2O_2]$$

Tương tự như trên ta có: $(v_t')_{OH^\cdot} = 2k_1[H_2O_2] + k_4[Fe^{2+}][H_2O_2] = 2(v_t')_P$

Nồng độ Fe^{2+} trong hỗn hợp phản ứng:

$$[Fe^{2+}] = 2\frac{(v_t')_P - k_1[H_2O_2]}{k_4[H_2O_2]} = 2\frac{(v_t')_P - (v_t)_P}{k_4[H_2O_2]} = 2\times\frac{8,3\times10^{-7} - 2,8\times10^{-7}}{60\times3} = \mathbf{6,11\times10^{-9}\,M}$$ *(3/4 đ)*

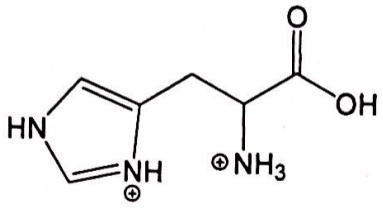
3. b) Tốc độ của sự hình thành **P**:

$$(v_t')_P = k_1[H_2O_2] + \frac{1}{2}.k_4[Fe^{2+}][H_2O_2]$$

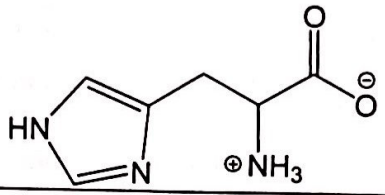
$$(v_t')_P = 2,8\times10^{-7} + \frac{1}{2}\times60\times(6,5\times10^{-9})\times3 = \mathbf{8,65\times10^{-7}\,M\,s^{-1}}$$ *(1/4 đ)*

Câu V *(4,0 điểm)*

1. a) Công thức cấu tạo dạng H_3A^{2+}:



Công thức cấu tạo dạng trung hòa điện:



(2/4 đ)

1. b) Dung dịch HA, $C = 0,010$ M.

Trong dung dịch có thể có các cân bằng:

(1) $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ $\quad K_{a3} = 10^{-9,17}$

(2) $HA + H_2O \rightleftharpoons H_2A^+ + OH^-$ $\quad K_{b2} = K_{a1}^{-1}.K_w = 10^{-8}$

(3) $H_2A^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3A^+ + OH^-$ $\quad K_{b3} = K_{a1}^{-1}.K_w = 10^{-12,18}$

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

Đánh giá các cân bằng: $K_{a3}.C \gg K_w$; $K_{b2}.C \gg K_w$; $K_{b2} \gg K_{b3}$, nên có thể bỏ qua các cân bằng (3) và (4) so với các cân bằng (1) và (2). Khi đó, hệ là hệ đệm là HA, các điều kiện thỏa mãn công thức tính pH gần đúng:

$$pH = \frac{pK_{a2} + pK_{a3}}{2} = \mathbf{7,59}$$

(Nếu học sinh tính theo cách khác đúng thì vẫn phải mô tả cân bằng mới được đủ điểm) *(3/4 đ)*

1. c) Thành phần ban đầu: H^+ *a* M, HA 0,010 M

Khi có mặt $HClO_4$ trong hệ, sẽ có các phản ứng sau:

(5) $HA + H^+ \rightarrow H_2A^+$

(6) $H_2A^+ + H^+ \rightarrow H_3A^{2+}$

Ở pH = 2, HA và A^- là không đáng kể, do vậy phản ứng (5) đã xảy ra hoàn toàn.

Nếu phản ứng (6) vừa đủ, thành phần của hệ là H_3A^{2+} 0,010M.

Khi đó có các cân bằng:

(7) $H_3A^{2+} \rightleftharpoons H_2A^+ + H^+$ $\quad K_{a1} = 10^{-1,82}$

(8) $H_2A^+ \rightleftharpoons HA + H^+$ $\quad K_{a2} = 10^{-6}$

(9) $HA \rightleftharpoons A^- + H^+$ $\quad K_{a3} = 10^{-9,17}$

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

Scanned with CamScanner

Do $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$; $K_{a1}.C \gg K_w$, nên cân bằng (7) quyết định pH của hệ

$$H_3A^{2+} \rightleftharpoons H_2A^{+} + H^{+} \qquad K_{a1} = 10^{-1,82}$$
$$[\,] \quad 0,01 - x \quad x \quad x$$

Theo định luật tác dụng khối lượng: $K_{a1} = \dfrac{x^2}{0,01-x} = 10^{-1,82} \rightarrow x = 6,88\times10^{-3} = 10^{-2,16} \rightarrow$ pH = 2,16.

Vậy khi pH = 2 < 2,16, phản ứng (6) dư H^+

Thành phần giới hạn là: H^+ $(a - 0,02)$ M ; H_3A^{2+} 0,01 M

Các cân bằng xảy ra tương tự như trên, và tính theo cân bằng (7)

$$H_3A^{2+} \rightleftharpoons H_2A^{+} + H^{+} \qquad K_{a1} = 10^{-1,82}$$
$$[\,] \quad 0,01 - x \quad x \quad a - 0,02 + x$$

Với $[H^+] = a - 0,02 + x = 0,01 \rightarrow x = 6,02.10^{-3} \rightarrow a + x = 0,03 \rightarrow \mathbf{a = 0,0240\ M}$

Nồng độ dạng trung hòa điện HA là

$$[HA] = 0,01\times\alpha_{HA} \text{ với } \alpha_{HA} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2 + hK_{a1} + K_{a1}K_{a2}}$$

Với $[H^+] = h = 0,01$ M, tính được $\mathbf{[HA] = 6,02\times10^{-7}\ M}$

(Giải theo điều kiện proton: mô tả sự cho nhận proton (1/4); viết đúng biểu thức điều kiện proton (1/4); tính đúng a và [HA] (1/4))

(3/4 đ)

2. a) Thành phần ban đầu của dung dịch Y là: H^+ 0,0016 M; H_3A^{2+} 0,004 M; Cu^{2+} 0,004 M.

Các cân bằng:

(11) $H_3A^{2+} \rightleftharpoons H_2A^{+} + H^{+}$ $\quad K_{a1} = 10^{-1,82}$

(12) $H_2A^{+} \rightleftharpoons HA + H^{+}$ $\quad K_{a2} = 10^{-6}$

(13) $HA \rightleftharpoons A^{-} + H^{+}$ $\quad K_{a3} = 10^{-9,17}$

(14) $Cu^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CuOH^{+} + H^{+}$ $\quad {}^{*}\beta_{CuOH^+} = 10^{-8}$

(15) $Cu^{2+} + A^{-} \rightleftharpoons CuA^{+}$ $\quad \beta_1 = 10^{10,11}$

(16) $Cu^{2+} + 2A^{-} \rightleftharpoons CuA_2$ $\quad \beta_2 = 10^{18,01}$

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

So sánh $K_{a1} >> K_{a2} >> K_{a3}$, $C_{H_3A^{2+}}K_{a1} >> K_w$ và $C_{Cu^{2+}} {}^{*}\beta$ nên cân bằng phân li nấc 1 của H_3A^{2+} là chủ yếu. pH của hệ được tính theo cân bằng (11)

$$H_3A^{2+} \rightleftharpoons H_2A^{+} + H^{+} \qquad K_{a1} = 10^{-1,82}$$
C 0,004 0,0016
[] $0,004 - y$ y $0,0016 + y$

Giải phương trình được: $y = 3,06\times10^{-3} \rightarrow \mathbf{pH = 2,33}$

$[A^-] = 0,004.\alpha_{A^-} = 0,004\times10^{-10,63} = 10^{-13,03}$ M

Giả thiết các quá trình tạo phức (15) và (16) là không đáng kể: $[Cu^{2+}] = C_{Cu^{2+}} = 0,004$ M $[CuA^+] = \beta_1[Cu^{2+}][A^-] = 10^{10,11}\times0,004\times10^{-13,03} = 4,83\times10^{-6}$ M

$[CuA_2] = \beta_2[Cu^{2+}][A^-]^2 = 10^{18,01}\times0,004\times10^{-13,03.2} = 3,57\times10^{-11}$ M

Giả thiết trên là thỏa mãn. % Cu^{2+} tạo phức với histidin là:

$$\%[Cu^{2+}\text{-histidin}] = \frac{4,83\times10^{-6}}{0,004}\times100\% = \mathbf{0,12\%}$$

(3/4 đ)

2. b) Thành phần ban đầu của dung dịch **Z**: H^+ 0,0016 M; H_3A^{2+} 0,004 M; Cu^{2+} 0,004M; NH_3 0,0136 M.

Phản ứng:

$$NH_3 + H^{+} \rightarrow NH_4^{+}$$
0,0136 0,0016

Scanned with CamScanner

	$Cu^{2+} + H_3A^{2+} + 3NH_3 \rightarrow CuA^+ + 3\,NH_4^+ \quad K = 10^{20,85}$ 0,004 0,004 0,012 0,0016 C – – – 0,004 0,0136 Thành phần giới hạn là: **CuA^+ 0,004 M; NH_4^+ 0,0136 M** Khi đó, trong dung dịch sẽ có các cân bằng (18) $CuA^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + A^-$ $\beta^{-1}_{CuA^+} = 10^{-10,11}$ (19) $Cu^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CuOH^+ + H^+$ $^*\beta_{CuOH^+} = 10^{-8}$ (20) $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$ $K = K^{-1}_{a3}.K_w = 10^{-4,83}$ (21) $NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$ $K_{NH_4^+} = 10^{-9,24}$ Các hằng số phân li phức là khá nhỏ nên có thể bỏ qua cân bằng (18) - (20), và chỉ có cân bằng (21) quyết định pH của hệ. Từ cân bằng (21), tính được **pH = 5,55** Tính toán cân bằng (18) theo hằng số cân bằng điều kiện: $\alpha_{Cu} = \frac{[H^+]}{^*\beta + [H^+]} = 1;\ \alpha_A = \frac{K_{a2}K_{a3}}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a2} + K_{a2}K_{a3}} = 10^{-4,2}$ $\beta' = \beta.\alpha_{Cu}.\alpha_A = 10^{10,11} \times 1 \times 10^{-4,2} = \mathbf{10^{5,91}}$ Giải cân bằng (18) theo β', ta có: $CuA^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + A^- \quad \beta'^{-1}_{CuA^+} = 10^{-5,91}$ [ ]' $0,004 - z$ z z Giải phương trình được $[Cu^{2+}] = z = 6,95\times10^{-5} = 10^{-4,16}$ M Kiểm tra $[CuA_2] = \beta_2 [Cu^{2+}] [A^-]^2 = 10^{18,01} \times 10^{-4,16} \times (10^{-4,2} \times 10^{-13,03})^2 = 2,51\times10^{-21}$ M Nồng độ các dạng tồn tại của Cu^{2+} trong dung dịch **Z** là: $[CuA^+] = 0,004 - z = 3,93\times10^{-3}$ M; $[CuA_2] = 2,51\times10^{-21}$ M ; $[Cu^{2+}] = 6,95\times10^{-5}$M; $[CuOH^+] = 2,20\times10^{-7}$ M. % Cu^{2+} tạo phức với histidin là: $\%[Cu^{2+}\text{-histidin}] = \frac{3,93\times10^{-3}}{0,004} \times 100\% = \mathbf{98,3\%}$ Do $[Cu^{2+}][OH^-]^2 = 10^{-4,16-8,45\times2} = 10^{-21,06} < K_{s(Cu(OH)_2)}$ nên **không có kết tủa $Cu(OH)_2$** **Vai trò** của NH_3: tăng pH của dung dịch, do đó tăng khả năng phân li ra dạng A^- để tạo phức với Cu^{2+}.	*(5/4 đ)*
Câu VI *(4,0 điểm)*	**6. a) A1** là $[Co(NH_3)_6]Cl_2$ hoặc $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ **A2** Tỉ lệ Co : N = $\frac{23,553}{59} : \frac{27,944}{14} = 1:5$ nên trong **A2** có 1 Co và 5 nhóm NH_3 Do $M_{A2} = \frac{59}{23,553} \times 100 \approx 250,5$ nên công thức của **A2** là $Co(NH_3)_5Cl_3$ Vì 0,014 mol **A2** phản ứng với Ag^+ dư tạo 0,028 mol AgCl nên **A2** là $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ **A3** Tỉ lệ Co : N = $\frac{19,281}{59} : \frac{22,876}{14} = 1:5$ nên trong **A3** có 1 Co và 5 anion CN^- Do $M_{A3} = \frac{59}{19,281} \times 100 \approx 306$ nên công thức của **A3** là $K_3[Co(CN)_5]$ **A4** Tỉ lệ Co : N = $\frac{17,771}{59} : \frac{25,301}{14} = 1:6$ nên trong **A4** có 1 Co và 6 anion CN^-	

Scanned with CamScanner

Do $M_{A3} = \frac{59}{17,771} \times 100 \approx 332$ nên công thức của **A4** là $K_3[Co(CN)_6]$

A5

Do $M_{A5} = \frac{59}{21,147} \times 100 \approx 279$ nên công thức của **A5** là $K_2[CoCl_4]$

A6

Tỉ lệ $Co : N = \frac{13,053}{59} : \frac{18,584}{14} = 1 : 6$ nên trong **A6** có 1 Co và 6 anion NO_2^-

Do $M_{A6} = \frac{59}{13,053} \times 100 \approx 452$ nên công thức của **A6** là $K_3[Co(NO_2)_6]$ *(3/4 đ)*

Phương trình phản ứng:

(1) $CoCl_2 + 6NH_3 \rightarrow [Co(NH_3)_6]Cl_2$ **(A1)**

(2) $4[Co(NH_3)_6]Cl_2 + O_2 + 4NH_4Cl \rightarrow 4[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + 8NH_3 + 2H_2O$ **(A2)**

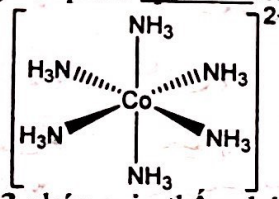
(3) $CoCl_2 + 5KCN \rightarrow K_3[Co(CN)_5] + 2KCl$ **(A3)**

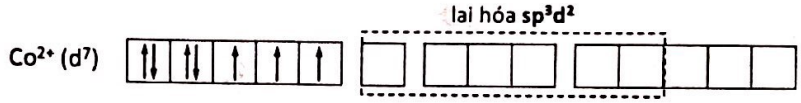
(4) $4K_3[Co(CN)_5] + O_2 + 4KCN + 2H_2O \rightarrow 4K_3[Co(CN)_6] + 4KOH$ **(A4)**

(5) $CoCl_2 + 2KCl \rightarrow K_2[CoCl_4]$ **(A5)**

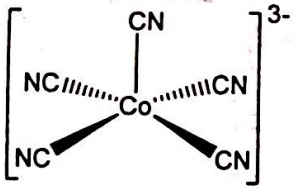
(6) $CoCl_2 + 7KNO_2 + H_2O \rightarrow K_3[Co(NO_2)_6] + NO + 2KCl + 2KOH$ **(A6)** *(3/4 đ)*

b) A1 phức <u>spin cao</u> chứa cation phức bát diện $[Co(NH_3)_6]^{2+}$

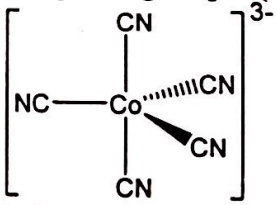


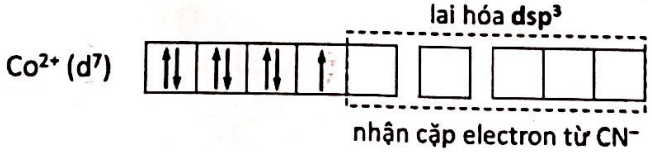


A3 phức <u>spin thấp</u> chứa anion phức chóp đáy vuông/lưỡng chóp tam giác $[Co(CN)_5]^{3-}$

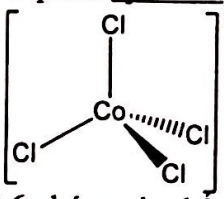


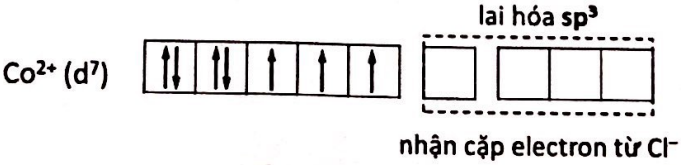
hoặc





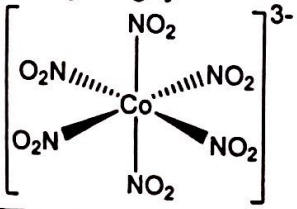
A5 phức <u>spin cao</u> chứa anion phức tứ diện $[CoCl_4]^{2-}$

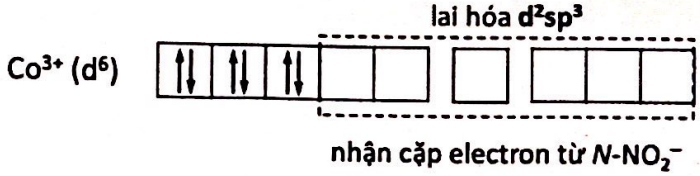




A6 phức <u>spin thấp</u> chứa anion phức bát diện $[Co(NO_2)_6]^{3-}$

Do độ dài tất cả các liên kết N-O như nhau nên tất cả các anion NO_2^- sẽ phối trí với ion Co^{3+} qua nguyên tử N.





(4/4 đ)

6. c) Do đều là phức chất đơn nhân, nghịch từ, được tách từ phản ứng oxi hóa $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ và có thành phần gần với **A2**, nên **X1, X2 & X3** đều là phức chất Co(III) với NH_3 và Cl^-. *(3/4 đ)*

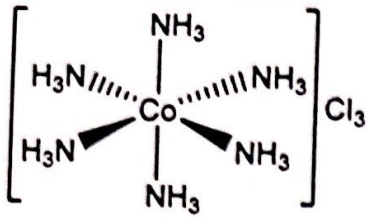
Scanned with CamScanner

Do dung dịch nước của từng phức chất đều tạo kết tủa trắng với $AgNO_3$, nên **X1**, **X2** và **X3** đều chứa Cl^- ở cầu ngoại.

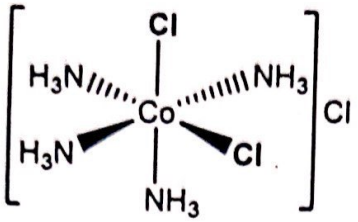
X2 và **X3** là đồng phân hình học nên có thành phần là $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$. Cấu trúc ion phức trong **X3** có tâm đối xứng nên **X3** là đồng phân *trans*, **X2** là đồng phân *cis*.

Bằng cách loại trừ cấu trúc của **A2**, **X2** và **X3**, xác định được **X1** là $[Co(NH_3)_6]Cl_3$

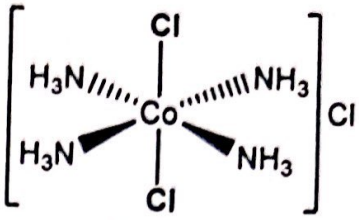
Cấu trúc **X1**, **X2** và **X3**:



X1



X2 (*cis*)



X3 (*trans*)

6. d) Tỉ lệ $C:N:O = \frac{18,634}{12}:\frac{21,738}{14}:\frac{4,969}{16} = 5:5:1$ nên CTPT của **X** là $K_xCo_2(CN)_{5n}O_n$

Tỉ lệ khối lượng kim loại và phi kim: $\frac{59\times 2+39\times x}{146\times n}=\frac{54,659}{45,341}\Rightarrow 118+39\times x=176\times n$

Từ tỉ lệ phối tử CN^- và kim loại Co dễ thấy nghiệm hợp lý: $n = 2$, $x = 6$

Vậy thành phần của **Y1** là $K_6[Co_2(CN)_{10}O_2]$

Do ion trung tâm có số phối trí 6 nên **Y1** là $K_6[(NC)_5CoO_2Co(CN)_5]$

Từ sự cân bằng điện tích trong phức chất, có hai trường hợp:

i. **Y1** là phức chất của Co(II) với phối tử oxi O_2

Phản ứng phân hủy trong dung dịch axit loãng:

$$[(NC)_5Co^{II}O{=}OCo^{II}(CN)_5]^{6-} + 2H_2O \xrightarrow{H^+} 2[Co^{II}(CN)_5(H_2O)]^{3-} + O_2$$

phức *thuận* từ

ii. **Y1** là phức chất của Co(III) với phối tử peoxit O_2^{2-}

Phản ứng phân hủy trong dung dịch axit loãng:

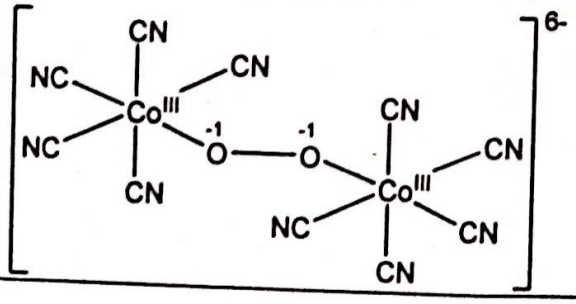
$$[(NC)_5Co^{III}O\text{-}OCo^{III}(CN)_5]^{6-} + 2H_2O + 2H^+ \longrightarrow 2[Co^{III}(CN)_5(H_2O)]^{2-} + H_2O_2$$

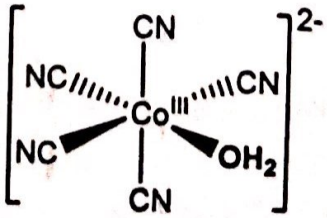
phức *nghịch* từ

Có thể thấy trường hợp sau phù hợp với dữ kiện cho trong bài.

Vậy **Y1**: $K_6[(NC)_5Co^{III}O\text{-}OCo^{III}(CN)_5]$ **Y2**: $K_2[Co^{III}(CN)_5(H_2O)]$

Cấu trúc anion phức trong **Y1** và **Y2**:





(3/4 đ)

Tổng điểm toàn bài	**20,0 đ**
	20,0 đ

---------- **HẾT** ----------

Scanned with CamScanner