BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA TRUNG HỌC PHỔ THÔNG NĂM HỌC 2021-2022

HƯỚNG DẪN CHẤM THI

Đề thi chính thức

Môn: **HOÁ HỌC**

Thời gian: **180** phút (*không kể thời gian giao đề*)

Ngày thi: **04/3/2022**

Hướng dẫn chấm thi gồm 14 trang

I. HƯỚNG DẪN CHUNG

1. Giám khảo chấm đúng như đáp án, biểu điểm của Bộ Giáo dục và Đào tạo.
2. Nếu thí sinh có cách trả lời khác đáp án nhưng đúng thì vẫn chấm theo biểu điểm của hướng dẫn chấm thi.
3. Giám khảo không quy tròn điểm thành phần của từng câu, điểm của bài thi.

II. ĐÁP ÁN, BIỂU ĐIỂM

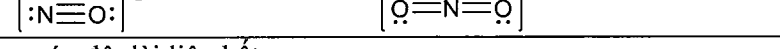
Câu	Nội dung
Chú ý: Nếu học sinh không ghi đơn vị của các đại lượng (trong trả lời kết quả) một cách hệ thống trong câu, thì trừ 2/8 điểm từ tổng số điểm của câu.	
I *(3,0 điểm)*	**1.a)** Điều kiện quang phổ phát xạ của **X** trong vùng nhìn thấy ứng với sự chuyển electron về trạng thái năng lượng E_4 ($n = 4$): $$380\times10^{-9} \le \lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{hc}{\frac{m_e Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\times\left(\frac{1}{4^2}-\frac{1}{n^2}\right)} \le 800\times10^{-9}$$ $$\Rightarrow 380\times10^{-9} \le \frac{6,626\times10^{-34}\times3\times10^{8}}{\frac{9,1\times10^{-31}\times\left(1,6\times10^{-19}\right)^4\times Z^2}{8\times\left(8,854\times10^{-12}\right)^2\times\left(6,626\times10^{-34}\right)^2}\times\left(\frac{1}{4^2}-\frac{1}{n^2}\right)} \le 800\times10^{-9}$$ $$\Rightarrow 380\times10^{-9} \le \frac{9,173\times10^{-8}}{Z^2\times\left(\frac{1}{4^2}-\frac{1}{n^2}\right)} \le 800\times10^{-9}$$ $$\Rightarrow 0,241 \ge Z^2\times\left(\frac{1}{4^2}-\frac{1}{n^2}\right) \ge 0,115$$ Ta có: $0,241 \ge Z^2\times\left(\frac{1}{4^2}-\frac{1}{n^2}\right) \ge Z^2\times\left(\frac{1}{4^2}-\frac{1}{5^2}\right) \Rightarrow 3,27 \ge Z$ Với $Z=2$: $0,241 \ge 2^2\times\left(\frac{1}{4^2}-\frac{1}{n^2}\right) \ge 0,115 \Rightarrow 21,08 \ge n \ge 5,44$ loại do nhiều hơn 1 vạch. Với $Z=3$: $0,241 \ge 3^2\times\left(\frac{1}{4^2}-\frac{1}{n^2}\right) \ge 0,115 \Rightarrow 5,29 \ge n \ge 4,48$ $\Rightarrow n = 5 \Rightarrow \lambda_{5\to4} = 453,0$ nm Vậy $\boldsymbol{Z = 3}$ và **X** là Li^{2+}. Bước sóng của vạch phổ đó là **453 nm**.
	b) Điều kiện quang phổ phát xạ của Li^{2+} trong vùng nhìn thấy ứng với sự chuyển electron về trạng thái năng lượng E_5 ($n = 5$): $$380\times10^{-9} \le \lambda = \frac{hc}{\Delta E} \le 800\times10^{-9}$$

$$\Rightarrow 380\times10^{-9} \le \frac{9{,}173\times10^{-8}}{3^2\times\left(\frac{1}{5^2}-\frac{1}{n^2}\right)} \le 800\times10^{-9} \Rightarrow 0{,}027 \ge \frac{1}{5^2}-\frac{1}{n^2} \ge 0{,}013$$

$\Rightarrow 8{,}77 \ge n \ge 6{,}09 \Rightarrow n = 7$ hoặc 8

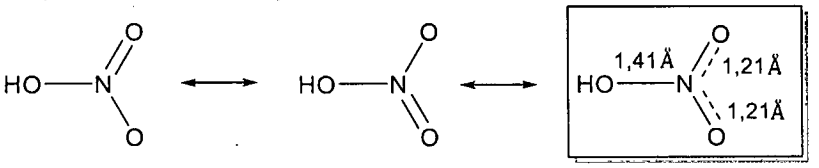
Có **02** vạch phổ trong vùng nhìn thấy khi electron trong **X** chuyển về trạng thái năng lượng E_5 ($n = 5$).

2.a) Công thức cấu tạo cho thấy bậc của liên kết N–O trong NO^+ và NO_2^+ lần lượt là 3 và 2. Do đó, độ dài liên kết N–O trong NO^+ ngắn hơn trong NO_2^+.

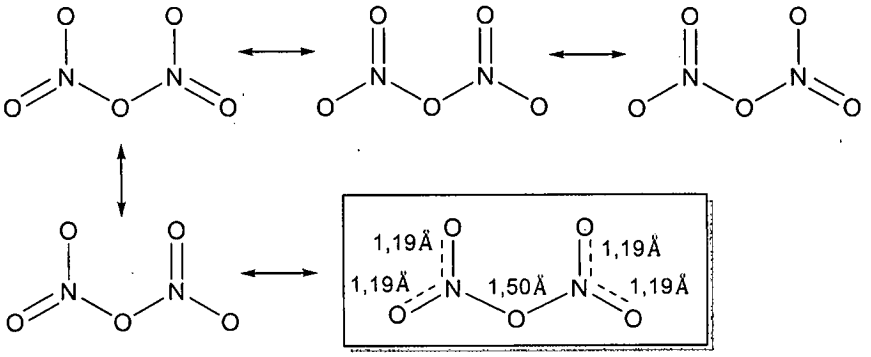


b) Cấu tạo và quy gán độ dài liên kết:

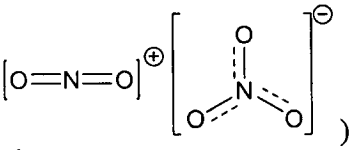
$HNO_3(k)$ (cấu tạo + độ dài liên kết)



$N_2O_5(k)$ (cấu tạo + độ dài liên kết)

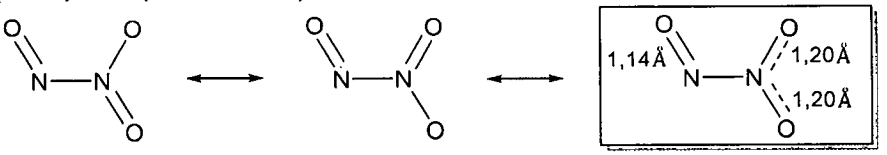


(Học sinh đề xuất cấu tạo sau của $N_2O_5(k)$ không được điểm

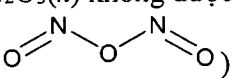


)

$N_2O_3(k)$ (cấu tạo + độ dài liên kết)



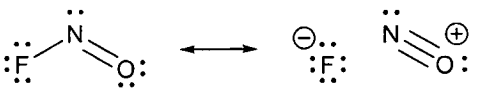
(Học sinh đề xuất cấu tạo sau của $N_2O_3(k)$ không được điểm



)

c) Nhận thấy, độ dài liên kết N–O trong FNO(k) rất gần với độ dài liên kết đôi N=O trong NO_2^+, độ dài liên kết N–O trong FNO(r) rất gần với độ dài liên kết ba N≡O trong NO^+.

Từ đó, có thể giải thích về sự khác biệt độ dài các liên kết trong FNO(k) và FNO(r) như sau: ở trạng thái khí, FNO tồn tại ở dạng phân tử với các liên kết cộng hoá trị và bậc liên kết của N=O là bậc 2. Ở trạng thái rắn, FNO tồn tại ở dạng ion $F^-[NO^+]$, trong đó có liên kết ba N≡O.



khí **rắn**

Từ đó, cũng dẫn tới sự thay đổi khoảng cách N–F.

(Chú ý: Học sinh giải thích theo cách khác hợp lý vẫn cho điểm tối đa)

II *(3,0 điểm)*

1. a) Xét cân bằng:

$$N_2O_4(k) \rightleftharpoons 2NO_2(k)$$

Khi cân bằng: áp suất tổng 1,9 bar và có 60% N_2O_4 bị phân li.

	$N_2O_4(k)$	$\rightleftharpoons$	$2NO_2(k)$
Ban đầu (bar):	x		0
Cân bằng (bar):	$0,4\times x$		$2\times0,6\times x$

Ta có:

$$0,4\times x + 1,2\times x = 1,9 \Rightarrow x = 1,1875$$

$$\Rightarrow P_{N_2O_4} = 0,475\,\text{bar};\ P_{NO_2} = 1,425\ \text{bar}\ \text{và}\ K = \frac{\left(\frac{1,425\ \text{bar}}{P^o}\right)^2}{\left(\frac{0,475\ \text{bar}}{P^o}\right)} = \mathbf{4,275}$$

b) i) Vì thể tích của bình *đột ngột* tăng gấp 2 nên áp suất riêng phần các khí giảm đi một nửa. Do đó, lúc đầu màu nâu của hỗn hợp khí trong xylanh sẽ nhạt đi. Sau đó, màu đậm dần lên do cân bằng chuyển dịch sang phía tạo NO_2.

(Chú ý: nếu học sinh không nêu được màu nhạt rồi mới đậm dần thì không được điểm)

ii) Áp suất riêng phần của mỗi khí sau khi cân bằng được thiết lập:

Khi thể tích tăng gấp đôi: $P_{N_2O_4} = 0,2375$ bar; $P_{NO_2} = 0,7125$ bar

	$N_2O_4(k)$	$\rightleftharpoons$	$2NO_2(k)$
Ban đầu (bar):	0,2375		0,7125
Cân bằng (bar):	$(0,2375 - x)$		$(0,7125 + 2x)$

$$K = \frac{\left(\frac{(0,7125+2x)\ \text{bar}}{P^o}\right)^2}{\left(\frac{(0,2375-x)\ \text{bar}}{P^o}\right)} = 4,275 \Rightarrow x = 0,0686$$

$$\Rightarrow \boldsymbol{P_{N_2O_4} = 0,1689\,\text{bar};\ P_{NO_2} = 0,8497\,\text{bar}}$$

2.a) Số mol N_2O_4 ban đầu = n $\Rightarrow$ số mol N_2O_4 phân li = $0,19\times n$ mol

Khi cân bằng được thiết lập:

$n_{N_2O_4} = 0,81\times n$ mol; $n_{NO_2} = 0,38\times n$ mol $\Rightarrow$ tổng số mol khí = $1,19\times n$ mol

Khối lượng khí không đổi, tỉ khối:

$$d = \frac{\frac{n\times M_{N_2O_4}}{1,19\times nRT}}{P} = \frac{92\ \text{g mol}^{-1}}{\frac{1,19\times8,314\ \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}\times298\ \text{K}\times10^3\text{L m}^{-3}}{10^5\text{Pa}}} = \mathbf{3,12\ g L^{-1}}$$

b)

$$K = \frac{\left(x_{NO_2}\times\frac{P_T}{P^o}\right)^2}{\left(x_{N_2O_4}\times\frac{P_T}{P^o}\right)} = \frac{\left(\frac{0,38\times n}{1,19\times n}\right)^2}{\left(\frac{0,81\times n}{1,19\times n}\right)} = 0,1498 \approx 0,15$$

(x : nồng độ phần mol; P_T: áp suất tổng)

c) $\ln\frac{K_{T_1}}{K_{T_2}} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \Rightarrow T_1 = \frac{1}{\frac{1}{T_2} - \frac{R}{\Delta_r H^\circ}\ln\frac{K_{T_1}}{K_{T_2}}}$

với $\Delta_r H^\circ = 2\times\Delta_f H^\circ_{NO_2} - \Delta_f H^\circ_{N_2O_4} = 57,2\ \text{kJ mol}^{-1}$

Do đó:

$$T_1 = \frac{1}{\frac{1}{298\ \text{K}} - \frac{8{,}314\ \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}}{57{,}2\times1000\ \text{J mol}^{-1}} \ln\frac{4{,}275}{0{,}150}} = 348{,}6\ \text{K} \Rightarrow \boldsymbol{T_1 = 348{,}6\ \text{K}}$$

3. a) Bắt đầu với:

$$n = \frac{PV}{RT_h} = \frac{1{,}900\times10^5\,\text{Pa}\times0{,}300\times10^{-3}\,\text{m}^3}{8{,}314\ \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}\times348{,}6\ \text{K}} = 0{,}0197\,\text{mol}$$

Giai đoạn 1: Giãn đẳng nhiệt thuận nghịch (T_h = const):

$$A_1 = -nRT_h \ln\frac{V_2}{V_1} = -0{,}0197\ \text{mol}\times8{,}314\ \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}\times348{,}6\ \text{K}\times\ln 2 = \boldsymbol{-39{,}576\ \text{J}}$$

Giai đoạn 2: Giãn đoạn nhiệt thuận nghịch ($q = 0$):

Khi cân bằng: $P_T = 0{,}8497\ \text{bar} + 0{,}1689\ \text{bar} = 1{,}0186\ \text{bar}$

$$n_{NO_2} = \frac{0{,}8497\times10^5\,\text{Pa}\times0{,}300\times2\times10^{-3}\,\text{m}^3}{8{,}314\ \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}\times348{,}6\ \text{K}} = \boldsymbol{0{,}0176\ \text{mol}}$$

$$n_{N_2O_4} = \frac{0{,}1689\times10^5\ \text{Pa}\times0{,}300\times2\times10^{-3}\,\text{m}^3}{8{,}314\ \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}\times348{,}6\ \text{K}} = \boldsymbol{0{,}0035\ \text{mol}}$$

Vì $q = 0$ nên $A_2 = \Delta U_2 = nC_v^o(T_c - T_h)$

$$\Rightarrow A_2 = (298\ \text{K} - 348{,}6\ \text{K})\times0{,}0035\,\text{mol}\times(77{,}28\ \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1} - 8{,}314\ \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1})$$
$$+ (298\ \text{K} - 348{,}6\ \text{K})\times0{,}0176\,\text{mol}\times(37{,}2\ \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1} - 8{,}314\ \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1})$$

$$\Rightarrow \boldsymbol{A_2 = -37{,}939\ \text{J}}$$

Chu trình thuận nghịch: 1 → 2 → 3 → 4 → 1

b) Điều kiện: $T_1 = T_h = 348{,}6$ K; $T_2 = T_c = 298$ K; 300 mL khí lí tưởng hai nguyên tử $P_T = 1{,}9$ bar → tổng số mol = 0,0197 mol.

(1) *Giai đoạn 1:* Giãn nở đẳng nhiệt ở $T_1 = T_h = 348{,}6$ K đến $V_2 = 2V_1$

$$A_1 = -nRT_h \ln\frac{V_2}{V_1} = -0{,}0197\,\text{mol}\times8{,}314\ \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}\times348{,}6\text{K}\times\ln 2 = \boldsymbol{-39{,}576\ \text{J}}$$

(2) *Giai đoạn 2:* Giãn nở đoạn nhiệt từ V_2, $T_h = 348{,}6$ K đến V_3, $T_c = 298$ K:

$$A_2 = 0{,}0197\,\text{mol}\times\frac{5}{2}\times8{,}314\ \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}\times(298\ \text{K} - 348{,}6\ \text{K}) = \boldsymbol{-20{,}719\ \text{J}}$$

(3) *Giai đoạn 3:* Nén đẳng nhiệt ở T_c = const từ V_3 đến thể tích V_4:

Áp dụng phương trình Poatxong cho 2 giai đoạn đoạn nhiệt thuận nghịch:

2 → 3: $V_2\times T_h^k = V_3\times T_c^k \Rightarrow \frac{V_3}{V_2} = \frac{T_h^k}{T_c^k}$

$$\Rightarrow \frac{V_4}{V_1} = \frac{V_3}{V_2} \Rightarrow \frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}$$

4 → 1: $V_1\times T_h^k = V_4\times T_c^k \Rightarrow \frac{V_4}{V_1} = \frac{T_h^k}{T_c^k}$

$$A_3 = 0{,}0197\,\text{mol}\times8{,}314\ \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}\times298\ \text{K}\times\ln 2 = \boldsymbol{33{,}831\ \text{J}}$$

(Nếu học sinh không chỉ ra được $\frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}$, học sinh chỉ được nửa số điểm của ý này.)

(4) *Giai đoạn 4:* Nén đoạn nhiệt từ thể tích (V_4, T_c) về (V_1, T_h): $q_4 = 0$

$$A_4 = 0{,}0197\,\text{mol}\times\frac{5}{2}\times8{,}314\ \text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}\times(348{,}6\ \text{K} - 298\ \text{K}) = \boldsymbol{20{,}719\ \text{J}}$$

Công trong cả chu trình: $\boldsymbol{A = -5{,}745\ \text{J}}$

So sánh tổng công sinh ra trong giai đoạn 1 và giai đoạn 2:

Với hỗn hợp khí (N_2O_4 và NO_2): $A = -39{,}576\ \text{J} + (-37{,}939\ \text{J}) = \boldsymbol{-77{,}515\ \text{J}}$

	Với khí lí tưởng hai nguyên tử: $A = -39,576\ \text{J} + (-20,719\ \text{J}) = \mathbf{-60,295\ J}$ Công do hỗn hợp khí (N_2O_4 và NO_2) sinh ra lớn hơn công do khí lí tưởng hai nguyên tử sinh ra (gấp 1,29 lần). *(Chú ý:* *- Nếu học sinh tính áp suất theo đơn vị atm vẫn cho điểm.* *- Nếu học sinh dùng sai đơn vị trong phương trình PV = nRT thì không được điểm.)*
III *(3,0 điểm)*	**1. a)** + Ở cathode: K^+ và H_2O, những phản ứng khử có thể có: $K^+(aq) + e^- \rightleftharpoons K(r)$ $\quad E^o(K^+/K) = -2,94$ V $2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(k)$ $\quad E^o(H^+/H_2) = 0,00$ V $E(K^+/K) = E^o(K^+/K) + 0,0592\,\text{V} \times \lg([K^+]/C^o) = -2,999\,\text{V}$ $E(H^+/H_2) = E^o(H^+/H_2) + \frac{0,0592\,\text{V}}{2} \times \lg\frac{([H^+]/C^o)^2}{P_{H_2}/P^o} = -0,414\,\text{V}$ $E(H^+/H_2) > E(K^+/K) \Rightarrow$ **sản phẩm ở cathode là H_2.** *(Nếu học sinh viết $2H_2O(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(k) + 2OH^-(aq)$ và tính đúng vẫn được điểm. Sản phẩm ở cathode có thêm OH^-)* + Ở anode: Những phản ứng oxi hoá có thể có: $2Cl^-(aq) \rightleftharpoons Cl_2(k) + 2e^-$ $\quad E^o(Cl_2/Cl^-) = 1,36$ V $2H_2O(l) \rightleftharpoons O_2(k) + 4H^+(aq) + 4e^-$ $\quad E^o(O_2, H^+/H_2O) = 1,23$ V $E(Cl_2/Cl^-) = E^o(Cl_2/Cl^-) + \frac{0,0592\,\text{V}}{2} \lg\frac{(P_{Cl_2}/P^o)}{([Cl^-]/C^o)^2} = 1,419$ V $E(O_2, H^+/H_2O) = E^o(O_2, H^+/H_2O) + \frac{0,0592\,\text{V}}{4} \times \lg\left[([H^+]/C^o)^4 \times (P_{O_2}/P^o)\right] = 0,816\,\text{V}$ $E(O_2, H^+/H_2O) < E(Cl_2/Cl^-) \Rightarrow$ H_2O bị oxi hoá $\Rightarrow$ **sản phẩm ở anode là O_2.** Hiệu điện thế lí thuyết tối thiểu: $U = E_a - E_c = E(O_2, H^+/H_2O) - E(H^+/H_2) = \mathbf{1,23\ V}$
	b) + Ở cathode: $E(K^+/K) = E^o(K^+/K) + 0,0592\,\text{V} \times \lg([K^+]/C^o) = -2,999\,\text{V}$ $E(H^+/H_2) = E^o(H^+/H_2) + \frac{0,0592\,\text{V}}{2} \times \lg\frac{([H^+]/C^o)^2}{(P_{H_2}/P^o)} - 0,60\,\text{V} = -1,014\,\text{V}$ $E(H^+/H_2) > E(K^+/K) \Rightarrow$ **sản phẩm ở cathode là H_2.** + Ở anode: $E(Cl_2/Cl^-) = E^o(Cl_2/Cl^-) + \frac{0,0592\,\text{V}}{2} \lg\frac{(P_{Cl_2}/P^o)}{([Cl^-]/C^o)^2} + 0,10\,\text{V} = 1,519\,\text{V}$ $E(O_2, H^+/H_2O) = E^o(O_2, H^+/H_2O) + \frac{0,0592\,\text{V}}{4} \times \lg\left[([H^+]/C^o)^4 \times (P_{O_2}/P^o)\right] + 0,83\,\text{V} = 1,647\,\text{V}$ $E(Cl_2/Cl^-) < E(O_2, H^+/H_2O) \Rightarrow$ **Cl^- bị oxi hoá $\Rightarrow$ sản phẩm ở anode là Cl_2.** Hiệu điện thế thực tế tối thiểu: $U' = E_a - E_c = E(Cl_2/Cl^-) - E(H^+/H_2) = \mathbf{2,533\ V}$
	2. a) i) Quá trình tạo thành $Cu(OH)_2$ trong nước biển: - Tính $E^o(O_2/OH^-)$: (1) $1/2O_2(k) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2O(l)$ $\quad \Delta_r G_1^o = -2FE_1^o$

(2) $H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq)$ $\Delta_r G_2^o = -RT\ln(K_W)$

(3) $1/2O_2(k) + H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^-(aq)$ $\Delta_r G_3^o = -2FE_3^o$

$$\Delta_r G_3^o = \Delta_r G_1^o + 2\Delta_r G_2^o \Rightarrow E_3^o = E^o(O_2/OH^-) = E_1^o + 2\frac{RT}{nF}\ln(K_w) = 0,402\,V$$

- Tính $E^o(Cu(OH)_2/Cu)$:

(4) $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(r)$ $\Delta_r G_4^o = -2FE_4^o$

(5) $Cu(OH)_2(r) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$ $\Delta_r G_5^o = -RT\ln K_s$, $K_S = 10^{-19,32}$

(6) $Cu(OH)_2(r) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(r) + 2OH^-(aq)$ $\Delta_r G_6^o = -2FE_6^o$

$$\Delta_r G_6^o = \Delta_r G_4^o + \Delta_r G_5^o \Rightarrow E_6^o = E^o(Cu(OH)_2/Cu) = E_4^o + \frac{RT}{nF}\ln(K_s) = -0,231\,V$$

- Phản ứng khử:

(3) $1/2O_2(k) + H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^-(aq)$ $\Delta_r G_3^o = -2FE_3^o$

- Phản ứng oxi hoá:

(6') $Cu(r) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons Cu(OH)_2(r) + 2e^-$ $\Delta_r G_{6'}^o = -\Delta_r G_6^o$

- Phản ứng tổng quát:

(7) $Cu(r) + H_2O(l) + 1/2O_2(k) \rightleftharpoons Cu(OH)_2(r)$ $\Delta_r G_7^o = -RT\ln K_7$

ii) Tính hằng số cân bằng của phản ứng (7)

$$\Delta_r G_7^o = \Delta_r G_3^o + \Delta_r G_{6'}^o = \Delta_r G_3^o - \Delta_r G_6^o$$

$$-RT\ln K_7 = -nFE_3^o - (-nFE_6^o) \Rightarrow \ln K_7 = \frac{nF}{RT}(E_3^o - E_6^o) = 49,31 \Rightarrow K_7 = \mathbf{2,6\times10^{21}}$$

b) i) + Trong môi trường nước biển, quá trình đồng bị ăn mòn:

(6') $Cu(r) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons Cu(OH)_2(r) + 2e^-$ $E^o(Cu(OH)_2/Cu) = -0,231$ V

+ Nếu Zn bị ăn mòn thì quá trình xảy ra như sau:

(10') $Zn(r) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons Zn(OH)_2(r) + 2e^-$

Tính $E^o(Zn(OH)_2/Zn)$:

(8) $Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(r)$ $\Delta_r G_8^o = -2FE_8^o$

(9) $Zn(OH)_2(r) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$ $\Delta_r G_9^o = -RT\ln K_S$, $K_S = 10^{-16,42}$

(10) $Zn(OH)_2(r) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(r) + 2OH^-$ $\Delta_r G_{10}^o = -2FE_{10}^o$

$$\Delta_r G_{10}^o = \Delta_r G_8^o + \Delta_r G_9^o \Rightarrow E_{10}^o = E^o(Zn(OH)_2/Zn) = E_8^o + \frac{RT}{nF}\ln(K_s) = -1,245\,V$$

Do $E^o(Zn(OH)_2/Zn) < E^o(Cu(OH)_2/Cu)$ nên kẽm có thể làm kim loại hy sinh.

ii) Pin điện hoá:

(anode) $Zn(r) \mid Zn(OH)_2(r) \mid OH^-(aq) \mid O_2(k) \mid Cu(r)$ (cathode)

iii) Phản ứng:

Anode: $Zn(r) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons Zn(OH)_2(r) + 2e^-$

Cathode: $O_2(k) + 4e^- + 2H_2O(l) \rightleftharpoons 4OH^-(aq)$

Phản ứng tổng: $2Zn(r) + O_2(k) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons 2Zn(OH)_2(r)$

$$E_{pin} = E(O_2/OH^-) - E(Zn(OH)_2/Zn)$$

Trong đó:

$$E(O_2/OH^-) = E^o(O_2/OH^-) + \frac{0,0592\,V}{4}\lg\frac{(P_{O_2}/P^o)}{([OH^-]/C^o)^4}$$

$$= 0,402\,V + \frac{0,0592\,V}{4}\lg\frac{0,21}{(10^{-6,1})^4} = 0,752\ V$$

	$E(\mathrm{Zn(OH)_2/Zn}) = E^o(\mathrm{Zn(OH)_2/Zn}) + \frac{0,0592\,\mathrm{V}}{2}\lg\frac{1}{\left([\mathrm{OH^-}]/C^o\right)^2}$ $= -1,245\,\mathrm{V} + \frac{0,0592\,\mathrm{V}}{2}\lg\frac{1}{\left(10^{-6,1}\right)^2} = -0,885\,\mathrm{V}$ $\Rightarrow E_{\text{pin}} = 0,752\,\mathrm{V} - (-0,885\,\mathrm{V}) =$ **1,637 V** *(Chú ý:* *- Học sinh có thể tính $E^o(O_2/OH^-)$ thông qua $E^o(O_2, H^+/H_2O)$.* *- Học sinh không được điểm nếu chỉ ghi các giá trị của E mà không có biểu thức tính và không diễn giải.* *- Học sinh tính trực tiếp K không qua $\Delta_r G^o$ vẫn được điểm.)*
IV *(3,0 điểm)*	**1.** $k_{-1} = \frac{k_1}{K} = \frac{0,4}{8} = 0,05\ \mathrm{s^{-1}}$ $x_{(t)} = \frac{a}{2}$ $K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{b + x_\infty}{a - x_\infty} = \frac{x_\infty}{a - x_\infty} \quad \Rightarrow \quad x_\infty = \frac{k_1 a}{k_1 + k_{-1}}$ $t = \frac{1}{(k_1 + k_{-1})}\ln\frac{x_\infty}{x_\infty - x} = \frac{1}{(k_1 + k_{-1})}\ln\frac{2k_1}{k_1 - k_{-1}} = \frac{1}{0,45s^{-1}}\ln\frac{0,8}{0,35} \Rightarrow t =$ **1,84 s**
	2. a) Biến đổi biểu thức động học: $v = \frac{k_2 \times [\mathbf{E}]_0 \times [\mathbf{S}]}{K_\mathrm{M} + [\mathbf{S}]} \Rightarrow \frac{1}{v} = \frac{K_\mathrm{M}}{k_2 \times [\mathbf{E}]_0} \times \frac{1}{[\mathbf{S}]} + \frac{1}{k_2 \times [\mathbf{E}]_0}$ Biểu diễn sự phụ thuộc của $\frac{1}{v}$ theo $\frac{1}{[\mathbf{S}]}$ xác định được: $\frac{K_\mathrm{M}}{k_2 \times [\mathbf{E}]_0} = 0,223$ và $\frac{1}{k_2 \times [\mathbf{E}]_0} = 24,84$ Từ đó: $K_\mathrm{M} = 8,97\times10^{-3}$ mol $\mathrm{L^{-1}}$. *(Học sinh có thể sử dụng phương pháp đại số hoặc phương pháp hồi quy để xác định các hệ số trong phương trình biểu diễn sự phụ thuộc của $\frac{1}{v}$ theo $\frac{1}{[\mathbf{S}]}$.)*
	b) $\mathbf{E} + \mathbf{S} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathbf{ES} \xrightarrow{k_2} \mathbf{E} + \mathbf{P}$ $\mathbf{I} + \mathbf{E} \rightleftharpoons \mathbf{EI} \qquad K_\mathbf{I} = \frac{[\mathbf{E}] \times [\mathbf{I}]}{[\mathbf{EI}]}$ $\frac{d[\mathbf{P}]}{dt} = k_2 \times [\mathbf{ES}]$ $\frac{d[\mathbf{ES}]}{dt} = k_1 \times [\mathbf{E}]_t \times [\mathbf{S}] - k_{-1} \times [\mathbf{ES}] - k_2 \times [\mathbf{ES}] = 0 \Rightarrow [\mathbf{ES}] = \frac{k_1 \times [\mathbf{E}]_t \times [\mathbf{S}]}{k_{-1} + k_2} = \frac{[\mathbf{E}]_t \times [\mathbf{S}]}{K_\mathrm{M}}$ $K_\mathbf{I} = \frac{[\mathbf{E}]_t \times [\mathbf{I}]}{[\mathbf{EI}]} \Rightarrow [\mathbf{EI}] = \frac{[\mathbf{E}]_t \times [\mathbf{I}]}{K_\mathbf{I}}$

$$[\mathbf{E}]_0 = [\mathbf{E}]_t + [\mathbf{ES}] + [\mathbf{EI}] = [\mathbf{E}]_t + \frac{[\mathbf{E}]_t \times [\mathbf{S}]}{K_M} + \frac{[\mathbf{E}]_t \times [\mathbf{I}]}{K_I} = [\mathbf{E}]_t \left(1 + \frac{[\mathbf{S}]}{K_M} + \frac{[\mathbf{I}]}{K_I}\right)$$

$$\Rightarrow [\mathbf{E}]_t = \frac{[\mathbf{E}]_0}{1 + \frac{[\mathbf{S}]}{K_M} + \frac{[\mathbf{I}]}{K_I}}$$

$$\Rightarrow [\mathbf{ES}] = \frac{[\mathbf{E}]_t \times [\mathbf{S}]}{K_M} = \frac{[\mathbf{E}]_0 \times [\mathbf{S}]}{K_M \times \left(1 + \frac{[\mathbf{S}]}{K_M} + \frac{[\mathbf{I}]}{K_I}\right)} = \frac{[\mathbf{E}]_0 \times [\mathbf{S}]}{K_M \times \left(1 + \frac{[\mathbf{I}]}{K_I}\right) + [\mathbf{S}]}$$

$$\Rightarrow v = \frac{d[\mathbf{P}]}{dt} = k_2 \times [\mathbf{ES}] = \frac{k_2 \times [\mathbf{E}]_0 \times [\mathbf{S}]}{K_M \times \left(1 + \frac{[\mathbf{I}]}{K_I}\right) + [\mathbf{S}]}$$

Nếu coi $[\mathbf{I}] \approx [\mathbf{I}]_0$ thì $v = \frac{d[\mathbf{P}]}{dt} = k_2 \times [\mathbf{ES}] = \frac{k_2 \times [\mathbf{E}]_0 \times [\mathbf{S}]}{K_M \times \left(1 + \frac{[\mathbf{I}]_0}{K_I}\right) + [\mathbf{S}]}$

ii) Tốc độ phản ứng giảm 65% so với khi không có **I**:

$$\frac{k_2 \times [\mathbf{E}]_0 \times [\mathbf{S}]}{K_M \times \left(1 + \frac{[\mathbf{I}]_0}{K_I}\right) + [\mathbf{S}]} = 0,35 \times \frac{k_2 \times [\mathbf{E}]_0 \times [\mathbf{S}]}{K_M + [\mathbf{S}]} \Rightarrow K_M \times \left(1 + \frac{[\mathbf{I}]_0}{K_I}\right) + [\mathbf{S}] = \frac{K_M + [\mathbf{S}]}{0,35}$$

$$\Rightarrow K_M \times \frac{[\mathbf{I}]_0}{K_I} = (K_M + [\mathbf{S}]) \times \frac{0,65}{0,35} \Rightarrow [\mathbf{I}]_0 = K_I \times \frac{0,65}{0,35} \times \left(1 + \frac{[\mathbf{S}]}{K_M}\right) = \mathbf{1,576 \times 10^{-3}\ mol\ L^{-1}}$$

iii) Tốc độ phản ứng giảm 25% so với khi không có **I**:

$$\frac{k_2 \times [\mathbf{E}]_0 \times [\mathbf{S}]}{K_M \times \left(1 + \frac{[\mathbf{I}]_0}{K_I}\right) + [\mathbf{S}]} = 0,75 \times \frac{k_2 \times [\mathbf{E}]_0 \times [\mathbf{S}]}{K_M + [\mathbf{S}]} \Rightarrow K_M \times \left(1 + \frac{[\mathbf{I}]_0}{K_I}\right) + [\mathbf{S}] = \frac{K_M + [\mathbf{S}]}{0,75}$$

$$\Rightarrow K_M \times \frac{[\mathbf{I}]_0}{K_I} = (K_M + [\mathbf{S}]) \times \frac{0,25}{0,75} \Rightarrow [\mathbf{S}] = K_M \times \left(\frac{0,75}{0,25} \times \frac{[\mathbf{I}]_0}{K_I} - 1\right) = \mathbf{0,0945\ mol\ L^{-1}}$$

Nồng độ cơ chất phải tăng: $(0,0945\ mol\ L^{-1})/(9,6 \times 10^{-3}\ mol\ L^{-1})$ = **9,8 lần**

Câu V *(4,0 điểm)*

1. a) Dung dịch **X** có các cân bằng sau (kí hiệu citric acid là H_3A):

(1)	H_3A	$\rightleftharpoons$	H_2A^-	+	H^+	$K_{a1} = 10^{-3,13}$
(2)	H_2A^-	$\rightleftharpoons$	HA^{2-}	+	H^+	$K_{a2} = 10^{-4,76}$
(3)	HA^{2-}	$\rightleftharpoons$	A^{3-}	+	H^+	$K_{a3} = 10^{-6,40}$
(4)	H_2O	$\rightleftharpoons$	H^+	+	OH^-	$K_w = 10^{-14}$

Ở pH = 2,40 thì:

$\frac{[H_2A^-]}{[HA^{2-}]} = \frac{h}{K_{a2}} = 10^{2,36} >> 1$ và $\frac{[HA^{2-}]}{[A^{3-}]} = \frac{h}{K_{a3}} = 10^{4,0} >> 1$ nên bỏ qua sự đóng góp ion H^+ của cân bằng (2) và (3).

Vì $[H^+] >> [OH^-]$ nên bỏ qua sự đóng góp ion H^+ của cân bằng (4).

Vậy, pH của dung dịch quyết định bởi cân bằng (1). Ta có:

$$K_{a1} = \frac{[H^+] \times [H_2A^-]}{[H_3A]} = \frac{(10^{-2,4})^2}{C - 10^{-2,40}} = 10^{-3,13}$$

Tính được C = **0,025 M**.

b) Đánh giá khả năng loại bỏ hoàn toàn $CaCO_3$ bằng dung dịch **X**.

Ta có: $n_{CaCO_3} = \frac{2,5}{100} = 0,025\ (mol) = n_{H_3A}$

Giả sử kết tủa tan hoàn toàn. Phản ứng hoà tan kết tủa có thể xảy ra như sau:

(1) $H_3A + CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+} + H_2O + CO_2 + HA^{2-}$

Sau phản ứng, dung dịch thu được gồm:

Ca^{2+}: 0,025 M; HA^{2-}: 0,025 M; ($H_2O + CO_2$): 0,025 M (nồng độ CO_2 nhỏ hơn độ tan nên khí CO_2 không thoát ra).

Các cân bằng trong dung dịch:

(2) $H_2O + CO_2 \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$ $\quad K'_{a1} = 10^{-6,35}$

(3) $HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$ $\quad K'_{a2} = 10^{-10,33}$

(4) $HA^{2-} \rightleftharpoons A^{3-} + H^+$ $\quad K_{a3} = 10^{-6,40}$

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

(6) $Ca^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CaOH^+ + H^+$ $\quad *\beta = 10^{-12,60}$

(7) $HA^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2A^- + OH^-$ $\quad K_{b2} = 10^{-9,24}$

(8) $H_2A^- + H_2O \rightleftharpoons H_3A + OH^-$ $\quad K_{b3} = 10^{-10,87}$

Do ($H_2O + CO_2$) có $K'_{a1} = 10^{-6,35} >> K'_{a2} = 10^{-10,33}$ và $K'_{a1} \times C_{CO2} = 1,12 \times 10^{-8} \approx C_{HA(2-)} \times K_{a3} = 9,95 \times 10^{-9} >> K_w > *\beta \times C_{Ca^{2+}} = 6,28 \times 10^{-15}$ nên cân bằng (2), (4) quyết định lực acid của hệ.

Mặt khác, $K_{b2} >> K_{b3}$ nên cân bằng (7) quyết định lực base của hệ.

Mức không: HA^{2-} và ($H_2O + CO_2$)

ĐKP: $h = [HCO_3^-] + [A^{3-}] - [H_2A^-]$

hay $h = 0,025 \times \dfrac{K'_{a1}}{K'_{a1} + h} + 0,025 \times \dfrac{K_{a2}K_{a3} - h^2}{h^2 + hK_{a2} + K_{a2}K_{a3}}$

Giải phương trình được $h = 4,02 \times 10^{-6}$ M $\Rightarrow$ **pH = 5,40**

$\Rightarrow [Ca^{2+}] = 0,025$ M và $[CO_3^{2-}] = 0,025 \times \alpha_{CO_3^{2-}} = 2,96 \times 10^{-8}$ M

$\Rightarrow [Ca^{2+}] \times [CO_3^{2-}] = 7,40 \times 10^{-10} < K_s$

Không có kết tủa xuất hiện ngược lại trong dung dịch $\Rightarrow$ hoà tan được hoàn toàn lượng cặn rắn.

(Chú ý: học sinh có thể tiếp cận theo các hướng khác, nhưng nếu hợp lý, và ra kết quả đúng thì vẫn cho đủ điểm.)

2. a) Các quá trình và cân bằng trong dung dịch **Y** (giả sử không có kết tủa $Fe(OH)_3$ tạo thành):

$Fe(NO_3)_3 \rightarrow Fe^{3+} + 3NO_3^-$

$Mg(NO_3)_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2NO_3^-$

$HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$

(1) $Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H^+$ $\quad *\beta = *\beta_1 = 10^{-2,17}$

(2) $Mg^{2+} + H_2O \rightleftharpoons MgOH^+ + H^+$ $\quad *\beta = *\beta_2 = 10^{-12,80}$

(3) $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $\quad K_W = 10^{-14,00}$

Do $*\beta_1 \times C_{Fe^{3+}} = 6,76 \times 10^{-4} >> *\beta_2 \times C_{Mg^{2+}} = 3,77 \times 10^{-14} > K_W$ nên bỏ qua cân bằng (2) và (3).

Xét cân bằng (1): $Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + H^+$

[ ] $0,10 - x$ $\qquad x$ $\qquad 0,01 + x$

$*\beta_1 = \dfrac{(0,01+x) \times x}{0,10 - x} = 10^{-2,17} \rightarrow x = 0,019$ M $\rightarrow h = 0,029$ M $\Rightarrow$ **pH = 1,54**

$\Rightarrow [Fe^{3+}] \times [OH^-]^3 = 0,10 \times \dfrac{10^{-1,54}}{10^{-2,17} + 10^{-1,54}} \times (10^{-12,46})^3 = 10^{-38,47} < K_s = 10^{-37,0}$ nên giả sử không có kết tủa $Fe(OH)_3$ là hợp lí.

b) + Khi kết tủa được hoàn toàn ion Fe^{3+} ra khỏi dung dịch:

$[Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] \le 10^{-6}$ M hay $[Fe^{3+}] \le 10^{-6} \times \dfrac{h}{*\beta_1 + h}$

$\Rightarrow 10^{-6} \times \dfrac{h}{*\beta_1 + h} \times \left(\dfrac{K_w}{h}\right)^3 \ge K_s \Leftrightarrow 10^{-6} \times \dfrac{h}{10^{-2,17} + h} \times \dfrac{10^{-42,0}}{h^3} \ge 10^{-37,0}$

$\Rightarrow h \le 3{,}84\times10^{-5}$ **M hay pH ≥ 4,42**

+ Để không xuất hiện kết tủa $Mg(OH)_2$: $[Mg^{2+}]\times[OH^-]^2 \le K_S$

hay $0{,}15\times\dfrac{h}{{}^*\beta_2+h}\times\left(\dfrac{K_W}{h}\right)^2 \le K_s \Leftrightarrow 0{,}15\times\dfrac{h}{10^{-12,8}+h}\times\dfrac{10^{-28,0}}{h^2}\le 10^{-10,90}$

$\Rightarrow h \ge 1{,}10\times10^{-9}$ **M hay pH ≤ 8,96**

Vậy khoảng pH cần điều chỉnh để có thể tách hoàn toàn được riêng Fe^{3+} ra khỏi dung dịch ở dạng $Fe(OH)_3$ là: **4,42 ≤ pH ≤ 8,96**.

c) + Gọi V_1 (mL) là thể tích dung dịch NH_3 2,00 M **tối thiểu** cần cho vào 1,00 mL dung dịch **Y** để kết tủa hoàn toàn Fe^{3+}.

Sau khi cho NH_3, thành phần ban đầu của dung dịch gồm:

$C_{NH_3}=\dfrac{2{,}00\times V_1}{1{,}00+V_1}$ M; $C_{Fe^{3+}}=\dfrac{0{,}10}{1{,}00+V_1}$ M; $C_{Mg^{2+}}=\dfrac{0{,}15}{1{,}00+V_1}$ M; $C_{H^+}=\dfrac{0{,}010}{1{,}00+V_1}$ M

- Tại thời điểm kết tủa hoàn toàn $Fe(OH)_3$, pH = 4,42.

Ở pH = 4,42, $h >> K_a(NH_4^+)$, ${}^*\beta_2$ nên $\Rightarrow NH_4^+$ và Mg^{2+} phân li không đáng kể.

Do $[H^+] = 10^{-4,42}$ M << nên H^+ dư không đáng kể.

Như vậy, coi như phản ứng (4) và (5) sau đây xảy ra vừa đủ.

(4) $Fe^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$ $K_1 = 10^{22,72} >> 1$

(5) $H^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+$

$\Rightarrow \dfrac{2{,}00\times V_1}{1{,}00+V_1}=3\times\dfrac{0{,}10}{1{,}00+V_1}+\dfrac{0{,}010}{1{,}00+V_1}\Rightarrow V_1 = 0{,}16$ mL

$\Rightarrow$ Số giọt dung dịch là $\dfrac{0{,}16}{0{,}03}=5{,}3$ giọt

Như vậy, tối thiểu cần dùng 6 giọt dung dịch NH_3 2,00 M để kết tủa được hoàn toàn Fe^{3+} ra khỏi dung dịch hỗn hợp **Y**.

+ Gọi V_2 (mL) là thể tích dung dịch NH_3 2,00 M **tối đa** có thể dùng để không có kết tủa $Mg(OH)_2$.

Sau khi cho NH_3, thành phần ban đầu của dung dịch gồm:

$C_{NH_3}=\dfrac{2{,}00\times V_2}{1{,}00+V_2}$ M; $C_{Fe^{3+}}=\dfrac{0{,}10}{1{,}00+V_2}$ M; $C_{Mg^{2+}}=\dfrac{0{,}15}{1{,}00+V_2}$ M; $C_{H^+}=\dfrac{0{,}010}{1{,}00+V_2}$ M

Để không có kết tủa $Mg(OH)_2$ thì giá trị pH lớn nhất thoả mãn điều kiện: $[Mg^{2+}]\times[OH^-]^2 = K_s = 10^{-10,9}$, tại thời điểm này sẽ có pH gần với giá trị 8,96.

– Giả sử ở thời điểm này NH_3 dư và có thể bỏ qua dạng $MgOH^+$.

Sau phản ứng, dung dịch gồm:

$C_{Mg^{2+}}=\dfrac{0{,}15}{1{,}00+V_2}$ M; $C_{NH_4^+}=\dfrac{0{,}31}{1{,}00+V_2}$ M; $C_{NH_3}=\dfrac{2{,}00\times V_2-0{,}31}{1{,}00+V_2}$ M và chứa kết tủa $Fe(OH)_3$.

Trong đó, $[Mg^{2+}] = C_{Mg^{2+}}=\dfrac{0{,}15}{1{,}00+V_2}$ M

$\Rightarrow [OH^-]=\sqrt{\dfrac{K_s}{[Mg^{2+}]}}=\sqrt{\dfrac{10^{-10,9}}{\dfrac{0{,}15}{1{,}00+V_2}}}=\sqrt{\dfrac{10^{-10,9}(1{,}00+V_2)}{0{,}15}}$ M

Do $K_a\times C_{NH_4^+} >> {}^*\beta_2\times C_{Mg^{2+}}$ nên pH quyết định bởi cặp NH_4^+/NH_3.

$$pH = pK_a + \lg\frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4^+}} = 9{,}24 + \lg\frac{2{,}00\times V_2-0{,}31}{0{,}31} = 14{,}0 - pOH$$

hay $9{,}24+\lg\dfrac{2{,}00\times V_2-0{,}31}{0{,}31}=14{,}0+\lg\sqrt{\dfrac{10^{-10,9}(1{,}00+V_2)}{0{,}15}}$

Giải phương trình, tính được $V_2 = 0,25$ mL.

Kiểm tra giả sử: $V_2 = 0,25$ mL $\Rightarrow [OH^-] = 1,02.10^{-5}$ (M) $\Rightarrow$ pH = 9,01 $\approx pK_a(NH_4^+)$ nên NH_3 dư là hợp lí.

$\frac{[MgOH^+]}{[Mg^{2+}]} = \frac{*\beta_2}{h} << 1 \Rightarrow$ bỏ qua dạng $MgOH^+$ là hợp lí.

$C_{NH_3} = 0,152$ M; $C_{NH_4^+} = 0,248$ M $>> [OH^-] = 10^{-4,99}$ M thoả mãn điều kiện sử dụng công thức tính pH của hệ đệm.

$\Rightarrow$ Số giọt dung dịch là $\frac{0,25}{0,03} = 8,3$ giọt

$\Rightarrow$ Để không có $Mg(OH)_2$ kết tủa thì có thể dùng tối đa là 8 giọt dung dịch NH_3.

Vậy để thí nghiệm tách riêng Fe^{3+} thành công thì số giọt dung dịch NH_3 2,00 M có thể dùng là từ 6 đến 8 giọt.

(Chú ý: Học sinh có thể giải tổng quát theo ĐKP hoặc theo ĐLBTĐT.)

Câu VI *(4,0 điểm)*

1.a) Xác định công thức hóa học của các chất từ **C1** đến **C11**.

C1	**C2**	**C3**	**C4**	**C5**	**C6**
$Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	$Cu(OH)_2$	Cu_2O	CuCl	Cu
C7	**C8**	**C9**	**C10**	**C11**	
CuO	$NaCuO_2$	$Cu_2S_2O_3$	Cu_2S	CuO_2	

(Chú ý: Học sinh chỉ cần ghi đúng công thức hóa học của các chất là được điểm.)

C1 là carbonate-base khan của đồng (II), chứa 55,30% đồng về khối lượng $\Rightarrow$ đặt công thức chung của **C1** là $(CuCO_3)_x[Cu(OH)_2]_y$

$\frac{63,5x + 63,5y}{123,5x + 97,5y} = \frac{55,30}{100} \Leftrightarrow \frac{x}{y} \approx \frac{2}{1} \Rightarrow$ **C1** là $(CuCO_3)_2[Cu(OH)_2]$ hay $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$

C2 được dự đoán là muối $Cu(NO_3)_2 \cdot xH_2O$.

$\frac{63,5}{187,5 + 18x} = \frac{26,29}{100} \Rightarrow x \approx 3 \Rightarrow$ **C2** là $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$

Cho $Cu(NO_3)_2$ tác dụng với dung dịch NaOH loãng thu được kết tủa **C3** màu lam nhạt $\Rightarrow$ **C3** là $Cu(OH)_2$.

$Cu(OH)_2$ tác dụng với hỗn hợp glucose và NaOH đun nóng, thu được kết tủa **C4** màu đỏ gạch $\Rightarrow$ **C4** là Cu_2O.

Cu_2O tan trong HCl đặc trong điều kiện không có khí O_2, thu được dung dịch không màu $\Rightarrow$ dung dịch này chứa phức chất $H[CuCl_2]$ (hoặc $H_2[CuCl_3]$, hoặc $H_3[CuCl_4]$).

Pha loãng dung dịch $H[CuCl_2]$ (hoặc $H_2[CuCl_3]$, hoặc $H_3[CuCl_4]$) $\Rightarrow$ xuất hiện kết tủa màu trắng **C5** $\Rightarrow$ **C5** là CuCl.

Đun sôi huyền phù CuCl trong điều kiện không có khí O_2, thu được kết tủa Cu màu đỏ và dung dịch $CuCl_2 \Rightarrow$ **C6** là Cu.

Nhiệt phân $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ thu được chất rắn **C7** màu đen $\Rightarrow$ **C7** là CuO.

Khi CuO tác dụng với Na_2O_2 trong khí quyển O_2, thu được muối **C8** màu xanh-đen, nghịch từ $\Rightarrow$ **C8** chứa ion $Cu^{3+} \Rightarrow$ **C8** là $NaCuO_2$.

Khi $Cu(NO_3)_2$ tác dụng với dung dịch $Na_2S_2O_3$ ở nhiệt độ thường, thu được kết tủa **C9** màu trắng $\Rightarrow$ ion Cu^{2+} bị $S_2O_3^{2-}$ khử thành ion $Cu^+ \Rightarrow$ **C9** là $Cu_2S_2O_3$.

C10 được dự đoán là sulfide của đồng và **C10** chứa 79,87% khối lượng đồng $\Rightarrow$ **C10** là Cu_2S.

C11 kém bền nhiệt, khi đun nóng nhẹ 1,00 g **C11** đến khối lượng không đổi, thu được khí không màu duy nhất và 0,83 g rắn CuO $\Rightarrow$ **C11** là oxide của đồng.

$$Cu_xO_y \xrightarrow{t^o} xCuO + \frac{(y-x)}{2}O_2$$

$$\frac{79,5x}{63,5x + 16y} = \frac{0,83}{1,00} \Rightarrow \frac{x}{y} \approx \frac{1}{2}$$

$\Rightarrow$ **C11** là CuO_2.

1.b) Các phương trình phản ứng xảy ra:

1) $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2 + 6HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2CO_2\uparrow + 4H_2O$

2) $Cu(NO_3)_2 + 2NaOH \longrightarrow Cu(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3$

3) $2Cu(OH)_2 + C_6H_{12}O_6 + NaOH \xrightarrow{t^o} Cu_2O\downarrow + C_6H_{11}O_7Na + 3H_2O$

4) $Cu_2O\downarrow + 4HCl_d \longrightarrow 2H[CuCl_2] + H_2O$

hoặc: $Cu_2O\downarrow + 6HCl_d \longrightarrow 2H_2[CuCl_3] + H_2O$

hoặc: $Cu_2O\downarrow + 8HCl_d \longrightarrow 2H_3[CuCl_4] + H_2O$

5) $H[CuCl_2] \xrightarrow{H_2O} CuCl\downarrow + HCl$

hoặc: $H_2[CuCl_3] \xrightarrow{H_2O} CuCl\downarrow + 2HCl$

hoặc: $H_3[CuCl_4] \xrightarrow{H_2O} CuCl\downarrow + 3HCl$

6) $2CuCl \xrightarrow{t^o} CuCl_2 + Cu\downarrow$

7) $Cu(NO_3)_2 \xrightarrow{t^o} CuO + 2NO_2\uparrow + \frac{1}{2}O_2\uparrow$

8) $2CuO + Na_2O_2 \xrightarrow{t^o, O_2} 2NaCuO_2$

9) $2Cu(NO_3)_2 + 3Na_2S_2O_3 \longrightarrow Cu_2S_2O_3\downarrow + 4NaNO_3 + Na_2S_4O_6$

10) $Cu_2S_2O_3\downarrow + H_2O \xrightarrow{t^o} Cu_2S\downarrow + H_2SO_4$

11) $2Cu + (NH_4)_2S \longrightarrow Cu_2S\downarrow + H_2\uparrow + 2NH_3$

12) $Cu(OH)_2 + H_2O_2 \xrightarrow{NaOH} CuO_2\downarrow + 2H_2O$

13) $CuO_2 \xrightarrow{t^o} CuO + \frac{1}{2}O_2\uparrow$

2.a) Xác định công thức phân tử của **D1**

$$C : H : O : N = \frac{11,40}{12} : \frac{2,85}{1} : \frac{15,20}{16} : \frac{6,65}{14} = 2 : 6 : 2 : 1$$

Như vậy, **D1** chứa thành phần $C_2H_6O_2N$ hay $(NO)(C_2H_5OH)$.

D1 là phức chất đơn nhân $\Rightarrow$ đặt công thức chung của **D1** là $(CuCl_2)[(NO)(C_2H_5OH)]_x$

$\frac{76x}{134,5} = \frac{36,1}{63,9} \Rightarrow x = 1 \Rightarrow$ công thức phân tử của **D1** là $[CuCl_2(NO)(C_2H_5OH)]$

* Biện luận số electron đóng góp vào liên kết phối trí của phối tử NO

D1 nghịch từ nên ion đồng trong **D1** có thể tồn tại ở dạng Cu^+ (d^{10}) hoặc Cu^{3+} (d^8).

- Nếu ion kim loại trung tâm là Cu^+, NO trong phức chất sẽ tồn tại ở dạng ion NO^+. Khi đó xung quanh ion trung tâm trong $[(Cu^+)(Cl^-)_2(NO^+)(C_2H_5OH)]$ có $10+2\times2+2+2=18$ electron (tuân theo quy tắc 18 electron của Sigdwich).

(Chú ý: Nếu học sinh biện luận theo cách sau cũng được đủ điểm:

- Nếu ion kim loại trung tâm là Cu^{2+} với 9 electron hoá trị, NO trong phức chất sẽ tồn tại ở dạng NO trung hoà. Do thành phần **D1** tuân theo quy tắc 18 electron nên phối tử NO trung hoà sẽ cho: $18-9-2\times2-2=3$electron. Như vậy, ngoài một liên kết phối trí giữa NO với ion Cu^{2+}, 1 electron độc thân của của NO sẽ ghép đôi với 1 electron độc thân của ion Cu^{2+} nên **D1** nghịch từ).

- Nếu ion kim loại trung tâm là Cu^{3+} thì NO trong phức chất sẽ tồn tại ở dạng ion NO^-. Khi đó xung quanh ion trung tâm trong $[(Cu^{3+})(Cl^-)_2(NO^-)(C_2H_5OH)]$ có $8+2\times2+2+2=16$ electron (không tuân theo quy tắc 18 electron của Sigdwich) $\Rightarrow$ loại

* Xác định công thức phân tử của **D2**.

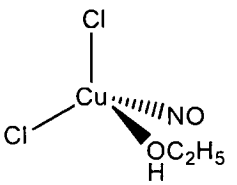
Trong **D2** có $\%m_C$ và $\%m_H$ đều bằng 0,00% nên **D2** không còn thành phần hữu cơ ethanol.

$$O : N = \frac{9,73}{16} : \frac{8,51}{14} = 1 : 1 \Rightarrow$$ **D2** chứa NO.

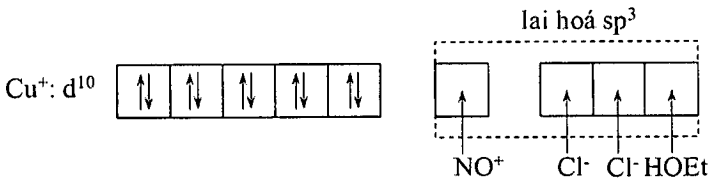
Từ sự biến đổi **D1** thành **D2** có thể dự đoán công thức đơn giản nhất của **D2** là $[Cu(NO)Cl_2]$ (thỏa mãn dữ kiện phân tích nguyên tố).
Vì sự tạo thành liên kết của phối tử NO trong hai phức chất **D1** và **D2** là giống nhau, nên trong **D2** chứa ion Cu^+ và phối tử NO^+. Quanh ion trung tâm trong hợp phần $[(Cu^+)(NO^+)(Cl^-)_2]$ có $10+2+2\times2=16$ electron. Để thoả mãn quy tắc 18 electron và phân tử khối nhỏ hơn 400 đvC, **D2** là dimer $[Cu(NO)Cl_2]_2$.

(*Chú ý: Nếu học sinh biện luận theo cách sau cũng được đủ điểm*:
Vì dạng tồn tại của NO trong phức chất **D1** và **D2** là giống nhau, nên trong **D2** chứa ion Cu^{2+} và phối tử NO trung hòa. Quanh ion trung tâm trong hợp phần $[(Cu^{2+})(NO)(Cl^-)_2]$ có $9+3+2\times2=16$ electron. Để thoả mãn quy tắc 18 electron và phân tử khối nhỏ hơn 400 đvC, **D2** là dimer $[Cu(NO)Cl_2]_2$).

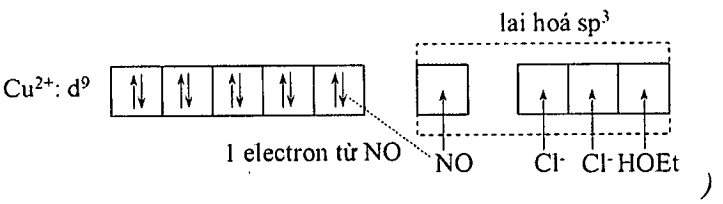
b) * Cấu trúc phân tử của **D1**:



* Giản đồ hình thành liên kết trong phức chất **D1** theo thuyết VB:

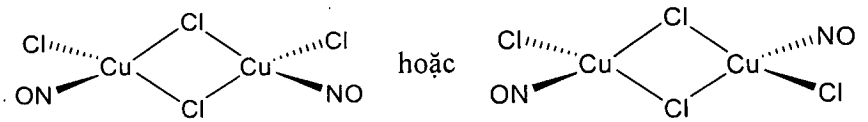


(*Học sinh biện luận theo cách sau cũng được đủ điểm:*



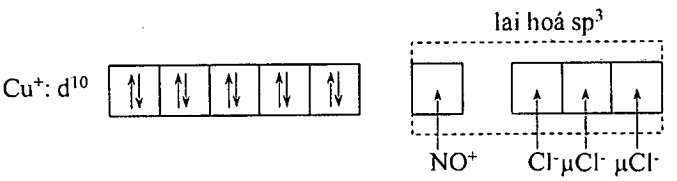
)

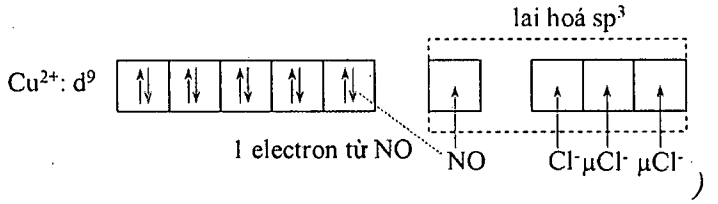
* Cấu trúc phân tử của **D2**:



(*Học sinh vẽ được một trong hai cấu trúc của **D2** là được đủ điểm*)

* Giản đồ hình thành liên kết trong phức chất **D2** theo thuyết VB:



	(*Học sinh mô tả theo cách sau cũng được đủ điểm:* )

HẾT

** Thí sinh không được sử dụng tài liệu;*

** Giám thị không giải thích gì thêm.*