BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

HƯỚNG DẪN CHẤM THI
Đề thi chính thức

KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA
TRUNG HỌC PHỔ THÔNG
NĂM HỌC 2022 - 2023

Môn: **HOÁ HỌC**

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

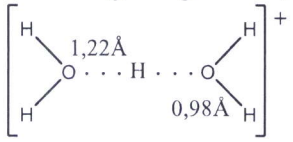
Ngày thi: **24/02/2023**

Hướng dẫn chấm thi gồm **10** trang

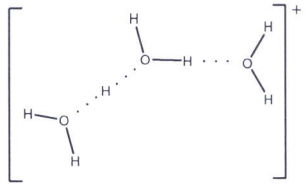
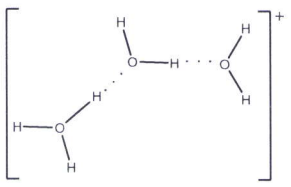
I. HƯỚNG DẪN CHUNG

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 thí sinh không ghi đơn vị của các đại lượng một cách hệ thống trong câu trả lời, thì trừ 1/4 điểm từ tổng số điểm của câu.	
Câu I *(3,0 điểm)*	**1.a)** Khi electron trong nguyên tử H chuyển từ mức năng lượng n_c về $n = 1$: $\Delta E = -\frac{1,312\times10^3\times10^3}{N_A}\left(\frac{1}{n_c^2}-\frac{1}{1^2}\right)=\frac{hc}{\lambda}\Rightarrow\left(1-\frac{1}{n_c^2}\right)=\frac{hcN_A}{\lambda\times1,312\times10^3\times10^3}$ $1-\frac{1}{n_c^2}=\frac{6,626\times10^{-34}\times3\times10^8\times6,02\times10^{23}}{102,57\times10^{-9}\times1,312\times10^3\times10^3}=0,8892\Rightarrow n_c=3$ Ở mức $n = 1$, chỉ có giá trị $l = 0$, nên trạng thái ban đầu của nguyên tử H phải có $l = 1$. Cấu hình electron của nguyên tử H ở trạng thái ban đầu là **$3p^1$** **1.b)** Electron có thể chuyển từ $n = 3$ về mức năng lượng thấp hơn khác là $n = 2$. Theo quy tắc chọn lọc $\Delta l = \pm1$, electron từ *3p* ($l = 1$) chỉ chuyển về được *2s* ($l = 0$). Cấu hình electron của nguyên tử H ở mức năng lượng thấp hơn khác là **$2s^1$** *Thí sinh vẽ cấu hình electron dưới dạng ô lượng tử vẫn cho điểm tối đa. Nếu xác định thừa các trạng thái của nguyên tử H thì không cho điểm toàn bộ ý.* **1.c)** Năng lượng ion hóa (IE) nguyên tử H từ trạng thái ứng với $n = 110$ là: $IE = E_\infty - E_{110} = 0-\left(-\frac{1,312\times10^3\times10^3}{N_A}\frac{1}{110^2}\right)=1,800\times10^{-22}\,\text{J}$ Năng lượng nguyên tử H nhận được từ va chạm nhiệt ở 0 °C: $\varepsilon = k_B\times T = 1,381\times10^{-23}\times273 = 3,770\times10^{-21}\,\text{J}$ Do ε > IE , nên va chạm nhiệt có thể gây ra sự ion hóa nguyên tử H ở trạng thái ứng với $n = 110$.
	2.a) Phương trình bậc một mô tả mối liên hệ giữa E_{lkH} và q_H: $E_{lkH} = -19,29 + 275,94\times q_H$ (kJ mol^{-1}) hoặc $q_H = 0,0722 + 0,0036\times E_{lkH}$ **2.b)** *i*) Ion $H_5O_2^+$ có hai liên kết hydrogen tương đương nhau và bốn liên kết cộng hóa trị O–H tương đương nhau. Từ dữ liệu về độ dài liên kết O–H và khoảng cách O–O, suy ra các nguyên tử tham gia tạo hai liên kết hydrogen O ··· H ··· O phải thẳng hàng. Cấu tạo của $H_5O_2^+$:  Giải thích: Liên kết hydrogen O···H··· O trong $H_5O_2^+$ là tương tác liên phân tử, yếu hơn liên kết cộng hóa trị O–H thông thường trong H_2O do mật độ electron giữa các nguyên tử trong liên kết thấp hơn. Do đó liên kết O···H dài hơn liên kết O–H. *Nếu thí sinh vẽ cấu tạo dạng H_2O···H···OH_2 nhưng mô tả và quy gán đúng độ dài liên kết vẫn cho điểm tối đa. Nếu vẽ dạng góc thì không được điểm.*

ii) Từ ý **a)** nhận thấy điện tích trên nguyên tử H tham gia tạo liên kết hydrogen càng cao (liên kết X–H càng phân cực) thì năng lượng liên kết hydrogen càng lớn. E_{lkH} trong $H_5O_2^+$ cao hơn E_{lkH} trong bảng do điện tích dương trên nguyên tử H cao hơn (có thể coi là proton mang điện tích +1 bị hydrate hóa).
2.c) Vì khoảng cách giữa hai nguyên tử O trong $H_7O_3^+$ bằng 2,43 Å, xấp xỉ bằng khoảng cách giữa hai nguyên tử O trong $H_5O_2^+$ nên trong $H_7O_3^+$ có liên kết hydrogen mạnh kiểu O···H··· O tương tự như trong $H_5O_2^+$ hoặc có thể là liên kết hydrogen mạnh kiểu H_3O^+···OH_2 (nguyên tử H trong H_3O^+ có điện tích dương lớn); và liên kết hydrogen thông thường dạng H_2O···OH_2 có năng lượng liên kết thấp hơn, độ dài liên kết lớn hơn, do đó khoảng cách giữa hai nguyên tử O lớn hơn.
Công thức cấu tạo của $H_7O_3^+$:

$H_5O_2^+$. H_2O:  hoặc $H_3O^+.2H_2O$: 

Nếu thí sinh vẽ 1 nguyên tử H liên kết với 3 phân tử nước thì không được điểm.

Câu II *(4,0 điểm)*

1. Xét các phản ứng:

$CH_3OH\ (k) + 1/2O_2\ (k) \rightarrow HCHO\ (k) + H_2O\ (h)$ (1)

$H_2O\ (h) \rightarrow H_2O\ (l)$ (1')

$CH_3OH\ (k) + 1/2O_2(k) \rightarrow HCHO\ (k) + H_2O\ (l)$ (1b)

$\Delta_r H(1b) = \Delta_r H(1) + \Delta_r H(1')$

$\Delta_r S(1b) = \Delta_r S(1) + \Delta_r S(1')$

$\Delta_r H$ (1') âm, do quá trình ngưng tụ tỏa nhiệt, nên $\Delta_r H$ (1b) âm hơn $\Delta_r H(1)$ hay $\Delta_r H$ (1b) $< \Delta_r H(1)$

$\Delta_r S$ (1') âm, do $H_2O(l)$ có entropy nhỏ hơn $H_2O(h)$, nên $\Delta_r S$ (1b) âm hơn $\Delta_r S$ (1)hay $\Delta_r S$ (1b)$< \Delta_r S(1)$

(Nếu học sinh chỉ đưa ra kết quả mà không giải thích thì không cho điểm toàn bộ ý)

2.a) *i)*

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \Rightarrow \int_{T_1}^{T} d\ln K = \frac{1}{R}\int_{T_1}^{T} \frac{\Delta_r H^0}{T^2} dT$$

$$\int_{T_1}^{T} d\ln K = \frac{1}{R}\int_{T_1}^{T} \frac{\Delta_r H^0_{T_1} + \Delta C_p^0 (T - T_1)}{T^2} dT \Rightarrow \int_{T_1}^{T} d\ln K = \frac{1}{R}\left[\int_{T_1}^{T} \frac{\Delta_r H^0_{T_1}}{T^2} dT + \Delta C_p^0 \int_{T_1}^{T} \frac{1}{T} dT - \Delta C_p^0 \times T_1 \int_{T_1}^{T} \frac{1}{T^2} dT\right]$$

$$\ln K_T - \ln K_{T_1} = \frac{1}{R}\left[\Delta_r H^0_{T_1}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right) + \Delta C_p^0\left(\ln\frac{T}{T_1} - T_1\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right)\right)\right]$$

$$\ln K_T = \ln K_{T_1} + \frac{1}{R}\left[\Delta_r H^0_{T_1}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right) + \Delta C_p^0\left(\ln\frac{T}{T_1} + \frac{T_1}{T} - 1\right)\right]$$

$\Rightarrow$ đpcm

ii)

$$\Delta_r H^0_{298}(1) = \Delta_f H^0_{298}(\mathrm{HCHO,k}) + \Delta_f H^0_{298}(\mathrm{H_2O,h}) - \Delta_f H^0_{298}(\mathrm{CH_3OH,k})$$

$$= (-108,60) + (-241,83) - (-201,00) = -149,43\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}} = -149430\ \mathrm{J\,mol^{-1}}$$

$$\Delta C_p^0(1) = C_p^0 \times (HCHO,k) + C_p^0 \times (H_2O,h) - C_p^0 \times (CH_3OH,k) - 0,5 \times C_p^0(O_2,k)$$

$$= 35,40 + 33,60 - 44,10 - 0,5 \times 29,40 = 10,20\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$$

Thay vào phương trình ở trên thu được ln $K_{700}(1)$ =33,856 $\Rightarrow$ **$K_{700}(1) = 5,05 \times 10^{14}$**

Tương tự, đối với phản ứng (2):

$\Delta_r H^0_{298}(2)$= 92400 J mol^{-1} = 92,40 kJ mol^{-1}

$$\Delta C_p^0(2) = C_p^0(HCHO,k) + C_p^0(H_2,k) - C_p^0(CH_3OH,k)$$

$$= 35,40 + 28,84 - 44,10 = 20,14\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$$

ln $K_{700}(2)$ = –2,020 $\Rightarrow$ **$K_{700}(2)$ = 0,1327**

2.b) Khí ban đầu: CH_3OH: x (mol); O_2: 0,5 mol; N_2: 2,0 mol được đưa vào buồng phản ứng từ 2 đường khác nhau, gặp xúc tác ở 700 K sẽ có các phản ứng sau:

$CH_3OH\ (k) + 1/2O_2\ (k) \rightarrow HCHO\ (k) + H_2O\ (h)$ (1)

$CH_3OH\ (k) \rightarrow HCHO\ (k) + H_2\ (k)$ (2)

Ở 700 K, vì $K_{700}(1)$ rất lớn nên có thể coi phản ứng (1) xảy ra hoàn toàn. $K_{700}(2)$ nhỏ nên phản ứng (2) xảy ra đạt đến cân bằng ở nhiệt độ phản ứng.

$$\Delta_r H_T^0(1) = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^{T} \Delta_r C_p^0 dT = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta_r C_p^0 \times \Delta T$$

$$\Delta_r H_{700}^0(1) = -149430 + 10,2 \times (700 - 298) = -145329,6\ \text{J mol}^{-1} = -145,33\ \text{kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_{700}^0(2) = 92400 + 20,14 \times (700 - 298) = 100496,3\ \text{J mol}^{-1} = 100,50\ \text{kJ mol}^{-1}$$

Gọi y là số mol HCHO được sinh ra từ phản ứng (2). Hỗn hợp khí cân bằng ở 700K gồm:

N_2: 2 mol, H_2O: 1 mol, HCHO: (1+y) mol, H_2: y mol, CH_3OH: $(x-1-y)$ mol.

Tổng số mol khí trong hệ: $(3+x+y)$ mol

Phương trình cân bằng nhiệt:

$$\Delta_r H_{700}(1) + y \times \Delta_r H_{700}(2) + [0,5 \times C_P(O_2,k) + 2,0 \times C_P(N_2,k) + x \times C_P(CH_3OH,k)] \times \Delta T = 0$$

$$x \times C_P(CH_3OH,k) \times \Delta T + y \times \Delta_r H_{700}(2) = -\Delta_r H_{700}(1) - [0,5 \times C_P(O_2,k) + 2,0 \times C_P(N_2,k)] \times \Delta T$$

$$\Delta_r H_{700}(1) = -145329,6\ \text{J mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_{700}(2) = 100496,3\ \text{J mol}^{-1}$$

$$\Delta T = 700 - 298 = 402\ K$$

$$17728,2x + 100496,3y = 116023,8$$

$$x = \frac{116023,8 - 100496,3y}{17728,2}$$

- Với phản ứng (2):

$$K(2) = \frac{(1+y)y}{(x-1-y)(3+x+y)} \frac{p}{p^0} = 0,1327$$, vì $p^o = 1$ bar:

Thay x từ phương trình cân bằng nhiệt vào phương trình K(2) của phản ứng (2):

$$-3,134y^2 + 12,888y - 7,026 = 0$$

$y = 0,6469$ mol; $x = 2,8770$ mol

Thành phần hỗn hợp cân bằng:

N_2: 2,0 mol (30,66%), H_2O: 1,0 mol (15,33%), HCHO: 1,6469 mol (25,24%), H_2: 0,6469 mol (9,92%), CH_3OH: 1,2300 mol (18,85%).

2.c) Lượng nhiệt tỏa ra khi làm nguội đẳng áp hỗn hợp khí từ 700 K xuống 298 K:

$$Q = [1,2300 \times C_p^0(CH_3OH) + 1,6469 \times C_p^0(HCHO) + 0,6469 \times C_p^0(H_2) +$$

$$+1,0 \times C_p^0(H_2O) + 2,0 \times C_p^0(N_2)] \times (298 - 700) = -89645,9\ \text{J}$$

Thể tích buồng cấp nhiệt $V = 3,1416 \times (1,3\ \text{m})^2 \times 2,0\ \text{m} = 10,619\ \text{m}^3$

Số mol không khí ban đầu: $n_d = \frac{PV}{RT} = \frac{10,619\ \text{m}^3 \times 1,013 \times 10^5\ \text{Pa}}{8,314\ \text{J}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 298\ \text{K}} = 434,16\ \text{mol}$

Buồng cấp nhiệt kín: V = const

$C^0{}_P\,(\text{không khí}) = 29,16\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1}$

$$C_V^0 = C_P^0 - R = 29,16\ \text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1} - 8,314\ \text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1} = 20,846\ \text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Nhiệt độ T2:

$$Q_V = nC_V^0 \Delta T = 434,16\ \text{mol} \times 20,846\ \text{J K}^{-1}\ \text{mol}^{-1} \times (T_2 - 298)\ \text{K} = 89645,9\ \text{J}$$

$$\Rightarrow T_2 = 307,9\ \text{K} = 34,9\ ^\circ\text{C}$$

Nếu lấy $Q_t = 5 \times 10^3$ kJ thì T_2 = 850,4 K (577,4°C)

3.a) Trong một lồng clathrate:

	- Số phân tử nước = 20 phân tử, do dodecahedron có 20 điểm giao = 20 đỉnh là 20 nguyên tử O. - Số liên kết hydrogen = số cạnh = 30 liên kết - Số mặt = 12 mặt **3.b)** $CH_4\ (k) + 2O_2(k) \rightarrow CO_2(k) + 2H_2O\ (l)$ Thiêu nhiệt của CH_4: $\Delta H^0_{298} = -890{,}57\ kJ\ mol^{-1} = -890570\ J\ mol^{-1}$ Để có 89645,9 J năng lượng cần: 0,1007 mol CH_4. Vì hiệu suất đốt cháy là 80%, nên số mol CH_4 cần là 0,1258 mol. Thể tích CH_4 là: $V = \frac{0{,}1258\ mol \times 8{,}314\ J\ K^{-1}\ mol^{-1} \times 298\ K}{10^5\ Pa} = 3{,}12 \times 10^{-3}\ m^3$ Thể tích methane hydrate là: $V = \frac{3{,}12 \times 10^{-3}\ m^3}{164} = 1{,}90 \times 10^{-5}\ m^3$ Nếu sử dụng giá trị $Q_t = 5{,}0 \times 10^3$ kJ thì cần 5,614 mol CH_4 tương đương với 0,139 m^3 methane. Thể tích methane hydrate là $8{,}476 \times 10^{-4}\ m^3$. Hiệu suất 80% nên cần $1{,}059 \times 10^{-3}\ m^3$.
Câu III *(3,0 điểm)*	**1.a)** Anode: $CH_3OH\ (l) + 6OH^-_{(aq)} \rightarrow 5H_2O(l) + CO_2(k) + 6e$ Cathode: $O_2(k) + 2H_2O(l) + 4e \rightarrow 4OH^-_{(aq)}$ *Hoặc:* Anode: $CH_3OH\ (l) + H_2O_{(aq)} \rightarrow 6H^+_{(aq)} + CO_2(k) + 6e$ Cathode: $O_2(k) + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O(l)$ **1.b)** *i)* $\Delta G^0 = -nFE^0$. Biến thiên của các đại lượng nhiệt động xác định ở điều kiện cân bằng nhiệt động nên xúc tác không làm thay đổi sức điện động lý thuyết của pin. *ii)* Xét các phản ứng $CH_3OH\ (l) + 3/2O_2 \rightarrow CO_2(k) + 2H_2O\ (l)$ (1) $H_2O\ (l) \rightarrow H_2O\ (h)$ (1') $CH_3OH\ (l) + 3/2O_2 \rightarrow CO_2(k) + 2H_2O\ (h)$ (2) Có: $E^0(2) = E^0(1) - \frac{2}{nF}\Delta G^0(1')$ Nếu pin làm việc ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ sôi của nước, thể hơi kém bền hơn ở thể lỏng, $\Delta G^0(1') > 0$ nên $E^0(2)$ giảm so với $E^0(1)$. Nếu pin làm việc ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ sôi của nước, thể hơi sẽ bền hơn thể lỏng, $\Delta G^0(1') < 0$, nên $E^0(2)$ tăng so với $E^0(1)$. *Nếu thí sinh biện luận trường hợp pin làm việc ở 298 K và rút ra được $E^0(2)$ giảm so với $E^0(1)$ vẫn cho điểm tối đa. Nếu chỉ trả lời là "không" hay "có" mà không giải thích, thì không cho điểm toàn bộ ý 1.b)*
	2.a) $CH_3OH\ (l) + 3/2O_2(k) \rightarrow 2H_2O(l) + CO_2(k)$ Công cực đại: $\Delta_r G^0_{298} = \Delta_r H^0_{298} - T\Delta_r S^0_{298}$ $\Delta_r G^0_{298} = -726{,}07\ kJ\ mol^{-1} - 298\ K \times (-80{,}845) \times 10^{-3}\ kJ\ K^{-1} mol^{-1} = -701{,}978\ kJ\ mol^{-1}$ Công cực đại = $\lvert \Delta_r G^0_{298} \rvert = 701{,}978\ kJ\ mol^{-1}$ *(mol^{-1}: tính cho một mol phản ứng)* $\Delta_r G^0_{298} = -nFE^0 \Rightarrow E^0 = -\frac{-701{,}978 \times 10^3}{96485 \times 6} = 1{,}213\ V$
	2.b) Nhiệt kèm theo quá trình khi pin làm việc Q = TΔS Ở nhiệt độ 298 K: Q = 298 × (–80,845) = –24,092 kJ mol^{-1} **2.c)** Có: $\Delta G^0 = -nFE^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \Rightarrow E^0 = \frac{\Delta S^0}{nF}T - \frac{\Delta H^0}{nF}$ Với pin nhiên liệu trong bài: $E^0 = -1{,}3965 \times 10^{-4} T + 1{,}2542$ Khi $\Delta_r S^o$ gần 0 thì E^o ít phụ thuộc vào nhiệt độ.

2.d) Tại T = 80 + 273 = 353 K $\Rightarrow E^o = \frac{353\times(-80,845)}{6\times96485} - \frac{(-726,07\times10^3)}{6\times96485} = 1,205\,V$

2.đ) Hiệu suất tại điều kiện chuẩn:

$$HS = \frac{\Delta_r G^0_{298}}{\Delta_r H^0_{298}}\times100\% = \frac{-701,978}{-726,07}\times100\% = 96,68\%$$

3. a) - Vì kim loại thường có lớp oxide ở ngoài nên cần đánh giấy ráp để loại bỏ lớp oxide này.
- Thể tích V_1, V_2 không chính xác sẽ gây sai số trực tiếp đến tính nồng độ của các chất trong cân bằng tạo phức.

3.b) Ta có:

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E^0_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0,0592}{2}\ln[Zn^{2+}];\ E_{Cu^{2+}/Cu} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,0592}{2}\ln[Cu^{2+}]$$

Vì $E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34\,V > E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76\ V$ nên dễ thấy $Zn\,|\,Zn^{2+}$ đóng vai trò anode là hợp lý. Nếu muốn anode là $Cu\,|\,Cu^{2+}$ thì $E_{Zn^{2+}/Zn} > E_{Cu^{2+}/Cu}$ tức là:

$$\ln\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} > \frac{2\left(E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E^0_{Zn^{2+}/Zn}\right)}{0,0592} = 37,16 \Rightarrow [Zn^{2+}] > 1,38\times10^{16}[Cu^{2+}]$$: không thực hiện được trong phòng thí nghiệm.

Sơ đồ pin như sau:

(anode) $Zn|Zn^{2+}, C_2||Cu^{2+}, C_1|Cu$ (cathode)

Để đo sức điện động của pin cần mắc đối xung: nối dấu (+) trên vôn kế với cathode của pin và nối dấu (-) trên vôn kế với anode của pin. Do đó, cần nối cathode (P1) với đầu dây đỏ; anode (P2) nối với đầu dây xanh.

- Dụng cụ Y là cầu muối, có vai trò kết nối dung dịch giữa hai bán nguyên tố để dòng ion dịch chuyển, kết hợp với dòng electron dịch chuyển bên ngoài từ anode sang cathode tạo thành mạch khép kín.

Nếu học sinh chỉ nói nối P1 với đầu đỏ, P2 với đầu xanh mà không giải thích vì P1 là cathode và P2 là anode thì không cho điểm.

Câu IV *(3,0 điểm)*

1. Đặt $k'' = kC^{n1}_{H^+}C^{n3}_X \Rightarrow v = k''C^{n2}_{Ph1}$

Do sự phụ thuộc của $\ln C_{Ph1}$ vào t là tuyến tính nên phản ứng có bậc 1 với Ph1 $\Rightarrow$ n2 =1

Ở pH = 5,0:

$$\left.\begin{array}{l} C_0(X) = 0,20\ M,\ k'' = 0,5461\ \text{phút}^{-1} \\ C_0(X) = 0,45\ M,\ k'' = 1,2241\ \text{phút}^{-1} \end{array}\right\} \Rightarrow n3 = 1$$

Đặt $k' = kC^{n1}_{H^+} = \frac{k''}{C^{n3}_X} \Rightarrow \overline{k'} = 2,725\,M^{-1}\,\text{phút}^{-1}$

2.a) Vì các chất phản ứng được lấy theo đúng hệ số tỉ lượng trong phương trình hóa học nên:

$C_X = 2C_{Ph1}$

Bậc của phản ứng không đổi nên: $v = k'C_{Ph1}C_X = 2k'C^2_{Ph1}$ với $k' = kC^{n1}_{H^+}$

Gọi C là nồng độ của Ph1 tại thời điểm t thì có:

$$-\frac{dC}{dt} = 2k'C^2$$

$$\Rightarrow \int_{C_o}^{C} -\frac{dC}{C^2} = \int_0^t 2k'dt \Rightarrow k' = \frac{1}{2t}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_o}\right) \quad (a)$$

Theo biểu thức độ hấp thụ quang:

$$A_o = (2\varepsilon_1 + \varepsilon_2)\times C_o \times l$$

$$A_\infty = \varepsilon_3 \times C_o \times l$$

$$A_t = [(2\varepsilon_1 \times C + \varepsilon_2 \times C + \varepsilon_3 \times (C_o - C)]\times l = (2\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \varepsilon_3)\times C \times l + \varepsilon_3 \times C_o \times l$$

Từ đó có thể viết: $A_t = \left(\frac{A_o}{C_o} - \frac{A_\infty}{C_o}\right)\times C + A_\infty \quad \Rightarrow \frac{C_o}{C} = \frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty}$ (b)

Từ (a) và (b) suy ra: $k' = \frac{1}{2tC_o}\left(\frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty} - 1\right)$

b) Ta có bảng sau:

t (phút)	2,5	5,0	10	15	20
k' (M^{-1} phút^{-1})	2,667	2,705	2,736	2,788	2,734

$\Rightarrow k' = 2{,}726\ M^{-1}$ phút^{-1}

Ở thí nghiệm 1 và 2: $k' = kC_{H^+}^{n1} = 2{,}725\ M^{-1}$ phút^{-1} với pH = 5,0

Ở thí nghiệm 3: $k' = kC_{H^+}^{n1} = 2{,}726\ M^{-1}$ phút^{-1} với pH = 5,5

Ở hai pH khác nhau cùng ra một giá trị $kC_{H^+}^{n1}$ nên bậc phản ứng với H^+ bằng 0 (n1 = 0).

Phương trình luật tốc độ đầy đủ: $v = kC_{H^+}^0 C_{Ph1} C_X$; $\overline{k} = 2{,}7255\ M^{-1}$ phút^{-1}

3. *Để đơn giản hóa, trong ý này, nồng độ C của các phức chất được kí hiệu bằng ngoặc [ ] và lược bỏ móc vuông của phức chất trong các phương trình động học.*

Bước 1 thuận nghịch, nhanh nên không là bước quyết định tốc độ phản ứng.

- *Trường hợp 1:* Nếu bước 2 là bước chậm quyết định tốc độ phản ứng.

$v = k_2[ML_4X^{2-}]$

Vì bước 1 thuận nghịch, nhanh đạt cân bằng, áp dụng nguyên lý cân bằng ổn định cho (1) để rút ra biểu thức tính $[ML_4X]^{2-}$

$$[ML_4X^{2-}] = \frac{k_1[ML_4^{2-}][X]}{k_{-1}} = K(1)[ML_4^{2-}][X]$$

$$v = K_1k_2[ML_4^{2-}][X]$$

$\Rightarrow$ phù hợp với qui luật tìm ra từ thực nghiệm.

Nếu thí sinh biện luận dựa trên nguyên lý nồng độ ổn định: Giả sử $[ML_4X]^{2-}$ là tiểu phân trung gian hoạt động, áp dụng nguyên lý nồng độ ổn định cho $[ML_4X]^{2-}$

$$\frac{d[ML_4X^{2-}]}{dt} = k_1[ML_4^{2-}][X] - k_{-1}[ML_4X^{2-}] - k_2[ML_4X^{2-}] = 0$$

$$[ML_4X^{2-}] = \frac{k_1[ML_4^{2-}][X]}{k_{-1} + k_2} \Rightarrow v = \frac{k_1k_2}{k_{-1} + k_2}[ML_4^{2-}][X]$$

Vì bước (1) nhanh đạt cân bằng nên $k_{-1} >> k_2$, $v = K_1k_2[ML_4^{2-}][X]$

(*trường hợp này nếu không biện luận để đưa về kết quả cuối cùng thì không có điểm do $[ML_4X]^{2-}$ được tạo thành nhiều từ bước 1 nhưng lại tiêu thụ chậm theo bước 2 nên không áp dụng được nguyên lý nồng độ ổn định cho $[ML_4X]^{2-}$*)

- *Trường hợp 2:* Nếu bước 3 là bước chậm, quyết định tốc độ phản ứng.

$v = k_3[ML_3X^-][X]$

Nếu bước 3 chậm quyết định tốc độ phản ứng, $[ML_3X]^-$ được tạo thành nhiều ở bước 2 và tiêu thụ chậm ở bước 3 nên không áp dụng nguyên lý nồng độ ổn định cho tiểu phân này. Áp dụng nguyên lý cân bằng ổn định:

$$K_2 = \frac{[ML_3X^-][L]}{[ML_4X^{2-}]}$$

$$[ML_3X^-] = \frac{K_2[ML_4X^{2-}]}{[L]} = \frac{K_2K_1[ML_4^{2-}][X]}{[L]} \quad \Rightarrow \quad v = k_3\frac{K_1K_2[ML_4^{2-}][X]^2}{[L]}$$

$\Rightarrow$ không phù hợp với qui luật động học tìm ra từ thực nghiệm.

- *Trường hợp 3:* Nếu bước 4 là bước chậm, quyết định tốc độ phản ứng:

$v = k_4[ML_3X_2^-]$

Tương tự, áp dụng nguyên lý cân bằng ổn định cho $[ML_3X_2]^-$

$$K_3 = \frac{[ML_3X_2^-]}{[ML_3X^-][X]} \Rightarrow [ML_3X_2^-] = K_3[ML_3X^-][X] \quad \Rightarrow \quad v = k_4K_3[ML_3X^-][X]$$

$$v = k_4 \frac{K_1 K_2 K_3 [ML_4^{2-}][X]^2}{[L]}$$

$\Rightarrow$ không phù hợp với qui luật động học thực nghiệm.

Kết luận: trường hợp 1 với bước 2 là bước quyết định tốc độ phản ứng là phù hợp với qui luật động học thực nghiệm. Cơ chế đề xuất sẽ như sau:

$[ML_4]^{2-} + X \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} [ML_4X]^{2-}$ nhanh (Bước 1)

$[ML_4X]^{2-} \xrightarrow{k_2} [ML_3X]^- + L^-$ chậm (Bước 2)

$[ML_3X]^- + X \xrightarrow{k_3} [ML_3X_2]^-$ nhanh (Bước 3)

$[ML_3X_2]^- \xrightarrow{k_4} [ML_2X_2] + L^-$ nhanh (Bước 4)

Trong các trường hợp 2, 3, nếu thí sinh giả thiết $[ML_3X]^-$ và $[ML_3X_2]^-$ là tiểu phân trung gian hoạt động và áp dụng nguyên lý nồng độ ổn định nhưng biện luận được kết quả cuối cùng không phù hợp với thực nghiệm vẫn được đủ điểm. Thí sinh phải làm đủ 3 trường hợp mới được điểm tối đa cho ý 3.

Câu V *(3,0 điểm)*

1.a) Vì **A1** chứa nitrogen và là chất khí ở điều kiện thường phản ứng được với hydrogen nên **A1** có thể là N_2. Khi đó khí **A2**, acid **A3**, muối **A4**, sản phẩm **A5**, khí **A6** lần lượt là: NH_3; HNO_3, NH_4NO_3, $NaNH_2$, N_2O, **A7** là muối của Na với anion chứa nitrogen (có thể là muối NO_2, NO_3^-, N_3^-....). Theo bài ra **A7** chứa 64,62% nitrogen về khối lượng nên **A7** là NaN_3. Như vậy **A1** là N_2 là phù hợp.

Vì NH_3 dư + F_2 $\rightarrow$ **A8** (chứa 19,72% nitrogen về khối lượng) nên **A8** là NF_3

NF_3 + Cu $\rightarrow$ **A9** (chỉ chứa hai nguyên tố với tỉ lệ 1 : 2) và từ **A9** thu được **A10** (có cấu trúc trans và momen lưỡng cực bằng 0) nên **A9** là N_2F_4 và **A10** là *trans*-N_2F_2

Vậy: **A1**: N_2; **A2**: NH_3; **A3**: HNO_3 **A4**: NH_4NO_3; **A5**: $NaNH_2$; **A6**: N_2O; **A7**: NaN_3; **A8**: NF_3; **A9**: N_2F_4; **A10**: *trans*-N_2F_2

b) $2NaNH_2 + N_2O \xrightarrow{187\,^oC} NaN_3 + NH_3 + NaOH$

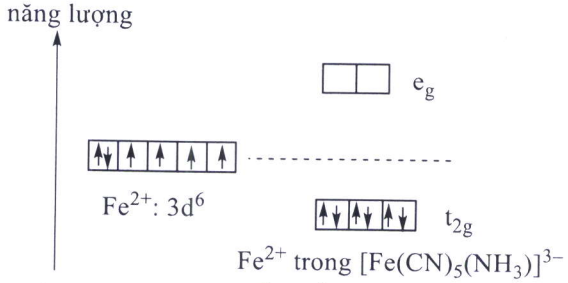
$4NH_3$ (dư) + $3F_2$ $\xrightarrow{\text{xúc tác}}$ $NF_3 + 3NH_4F$

$2NF_3$ + Cu $\xrightarrow{398^o\,C}$ $N_2F_4 + CuF_2$

$2N_2F_4 + 2AlCl_3 \xrightarrow{-70\,^oC}$ *trans*-$N_2F_2 + 2AlF_3 + N_2 + 3Cl_2$

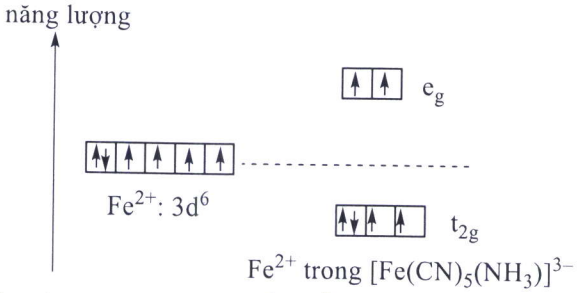
Không cân bằng phương trình thì trừ nửa số điểm

2. a) *i)* - Ở áp suất thấp, phức chất $[Fe(CN)_5(NH_3)]^{3-}$ nghịch từ nên sự tách mức năng lượng các orbital *d* của nguyên tử trung tâm trong trường tinh thể như sau:



Cấu hình electron của nguyên tử trung tâm: $(t_{2g})^6(e_g)^0$

- Ở áp suất cao, phức chất $[Fe(CN)_5(NH_3)]^{3-}$ thuận từ nên sự tách mức năng lượng các orbital *d* của nguyên tử trung tâm trong trường tinh thể như sau:



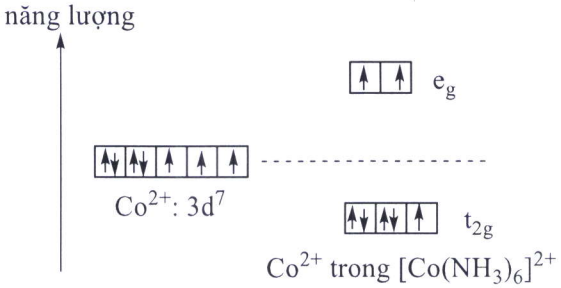
Cấu hình electron của nguyên tử trung tâm: $(t_{2g})^4(e_g)^2$

Viết sự phân bố electron vào các AO trên giản đồ mà không viết $(t_{2g})^6(e_g)^0$ *và* $(t_{2g})^4(e_g)^2$ *vẫn được đủ điểm.*

ii) Sự chuyển electron giữa các mức năng lượng orbital *d* của nguyên tử trung tâm trong phức chất $[Fe(CN)_5(NH_3)]^{3-}$ ở áp suất thấp là không được phép về mặt spin vì độ bội ***M*** bị thay đổi từ 1 lên 3 nhưng được phép về spin ở áp suất cao vì độ bội ***M*** không thay đổi và đều bằng 5.

Nếu không giải thích thì chỉ được nửa số điểm.

b) $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ là phức chất spin cao nên sự tách mức năng lượng của nguyên tử trung tâm trong trường tinh thể như sau:



Chuyển mức *d-d* của ion Co^{2+} được phép về mặt spin vì độ bội ***M*** không bị thay đổi và đều bằng 4.

3. Từ công thức phân tử cho thấy **P1** chứa phối tử CO_3^{2-} và NH_3, khi **P1** tác dụng với HNO_3 thì phức chất **P2** và **P3** có thể chứa các loại phối tử là CO_3^{2-}, NH_3, H_2O và NO_3^-. Vì **P2** và **P3** là phức chất bát diện đều nên mỗi phức chất này chỉ chứa một loại phối tử, cầu ngoại của 2 phức chất này chỉ chứa NO_3^- nên chúng là các phức chất cation. Vì phản ứng sinh ra khí CO_2 do đó **P2** và **P3** tạo ra có thể là $[Co(H_2O)_6](NO_3)_3$ (chứa 16,69% Co về khối lượng) và $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ (chứa 16,98 % Co về khối lượng).

Từ dữ kiện đầu bài **P3** chứa 16,98% Co về khối lượng nên **P3** là $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$. Vì **P1** chứa cầu nội của phức chất **P3** nên Co còn lại trong **P1** phải là Co^{3+}, do vậy **P2** là $[Co(H_2O)_6](NO_3)_3$ và **P1** là $[Co(NH_3)_6][Co(CO_3)_3]$.

Vậy công thức hóa học: **P1:** $[Co(NH_3)_6][Co(CO_3)_3]$, **P2**:$[Co(H_2O)_6](NO_3)_3$; **P3**: $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$

P1 có 1 đồng phân phối trí với công thức hóa học: $[Co(CO_3)(NH_3)_4][Co(CO_3)_2(NH_3)_2]$.

Nếu viết thiếu móc vuông trong tất các phức chất thì được nửa số điểm.

Câu VI *(4,0 điểm)*

1.a) Dung dịch H_2A nồng độ: $C = \dfrac{0,8307}{166,132 \times 0,1} = 0,05$ M

Các cân bằng

$H_2A \rightleftharpoons HA^- + H^+$ $\quad K_{a1} = 10^{-2,95}$ (1)

$HA^- \rightleftharpoons A^{2-} + H^+$ $\quad K_{a2} = 10^{-5,41}$ (2a)

hoặc $H_2A \rightleftharpoons A^{2-} + 2H^+$ $\quad K_{a1}K_{a2} = 10^{-8,36}$ (2b)

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

Mô tả ít nhất 2 cân bằng trong đó phải có 1 và 2a hoặc 2b thì được đủ điểm

Cách 1:

Đánh giá $K_{a1} >> K_{a2}$ và $K_{a1}C >> K_w$; nên cân bằng (1) là chính

Tính theo cân bằng (1)

	H_2A	$\rightleftharpoons$	$HA^- + H^+$	$K_{a1} = 10^{-2,95}$
C	0,05			
[ ]	$0,05 - x$	x	x	$\rightarrow x = 0,00695 \Rightarrow$ pH = 2,16 (2,158)

Cách 2:

Theo định luật bảo toàn điện tích hoặc theo điều kiện proton

$[H^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-]$

$$[H^+] = \frac{[H^+]K_{a_1} + 2K_{a_1}K_{a_2}}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a_1} + K_{a_1}K_{a_2}} 0,05 + \frac{K_W}{[H^+]} \rightarrow [H^+] = 0,00695 \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 2,16$$

1.b) Thiết lập biểu thức % đóng góp của các cân bằng

Sự đóng góp H^+ từ cân bằng (2a) ứng với $[A^{2-}]$; sự đóng góp H^+ từ cân bằng 1 ứng với tổng ($[HA^-] + [A^{2-}]$); sự đóng góp của cân bằng (3) ứng với $[OH^-]$

% đóng góp của cân bằng (1) $= \frac{[HA^-]+[A^{2-}]}{[H^+]}100\%$; % đóng góp của cân bằng (2a) $= \frac{[A^{2-}]}{[H^+]}100\%$

% đóng góp của cân bằng (3) $= \frac{[OH^-]}{[H^+]}100\%$

Nếu cân bằng mô tả là (2b)

% đóng góp của cân bằng (1) $= \frac{[HA^-]}{[H^+]}100\%$; % đóng góp của cân bằng (2b) $= \frac{2[A^{2-}]}{[H^+]}100\%$

% đóng góp của cân bằng (3) $= \frac{[OH^-]}{[H^+]}100\%$

Nếu các biểu thức và cân bằng mô tả là không khớp nhau thì chỉ được nửa số điểm

Tính % và đánh giá (chủ yếu hay không đáng kể)

$[HA^-] \approx 0{,}00695$ $[A^{2-}] = C\times\alpha_{A^{2-}} = 3{,}89\times10^{-6}$ M $[OH^-] = 1{,}44\times10^{-12}$

% đóng góp của cân bằng (1) $= \frac{[HA^-]+[A^{2-}]}{0{,}00695}100\% \approx 100\%$; chủ yếu

% đóng góp của cân bằng (2a) $= \frac{[A^{2-}]}{0{,}00695}100\% \approx 0{,}06\%$; không đáng kể

% đóng góp của cân bằng (3) $= \frac{[OH^-]}{0{,}00695}100\% \approx 2\times10^{-8}\%$; không đáng kể

Nếu cân bằng mô tả là (2b)

% đóng góp của cân bằng (1) $= \frac{[HA^-]}{0{,}00695}100\% \approx 100\%$; chủ yếu

% đóng góp của cân bằng (2b) $= \frac{2[A^{2-}]}{0{,}00695}100\% \approx 0{,}12\%$; không đáng kể

2.a)

Hỗn hợp chỉ thị đổi màu theo pH từ đỏ (pH < 4,4) → da cam (đỏ+vàng) (4,4 – 6,2) → vàng (6,2 – 8) → da cam (hồng+vàng) (8 – 10) → đỏ da cam (hoặc đỏ hoặc da cam hoặc đỏ + vàng) (pH>10).

Nếu chỉ nêu sự biến đổi màu không gắn với khoảng pH thì chỉ cho nửa số điểm.

2.b) Tính giới hạn pH của dung dịch thu được ở bước 1

Phản ứng: $HB + H^+ \rightarrow H_2B^+$

Thành phần sau bước 1: H^+ dư và H_2B^+

$C(H^+)$ dư > $(10\times0{,}25 - 10\times0{,}02)/20 = 0{,}0025$ M;

Cân bằng:

$H_2B^+ \rightleftharpoons HB + H^+$ K_{a1}

$HB \rightleftharpoons B^- + H^+$ K_{a2}

$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$ K_w

$[H^+] > C(H^+)$ dư → pH < 2,6 → khi thêm chỉ thị methyl đỏ và phenolphthalein thì màu của dung dịch đầu bước 3 là màu đỏ

Tính giới hạn pH của dung dịch ở cuối bước 3

Phản ứng: $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

$H_2B^+ + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + B^-$

Thành phần cuối bước 3: OH^- dư và B^-

$C(OH^-)$ dư > $(15\times0{,}035 - 10\times0{,}025 - 10\times0{,}02)/35 = 2{,}14\times10^{-3}$ M;

Cân bằng:

$B^- + H_2O \rightleftharpoons HB + OH^-$ K_{b1}

$HB + H_2O \rightleftharpoons H_2B^+ + OH^-$ K_{b2}

$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$ K_w

$[OH^-] > C(OH^-) \rightarrow pH > 11,3 \rightarrow$ Màu của dung dịch cuối bước 3 là màu đỏ/đỏ da cam/da cam/(đỏ+vàng)

Màu của dung dịch trong bước 3 sẽ biến đổi từ đỏ – da cam – vàng – da cam – đỏ/đỏ da cam/da cam/(đỏ+vàng)

Nếu thí sinh chỉ đưa ra sự biến đổi màu như ý ***a*** *mà không tính toán thì không cho điểm*

c) Hỗn hợp gồm: 10,9 mL dung dịch NaOH 0,035 M, 10 mL dung dịch HB C M, 10 mL dung dịch HCl 0,025 M; hỗn hợp có thành phần ban đầu trước khi phản ứng là:

$C_{(NaOH)} = 0,035 \times 10,9/30,9$ M

$C_{(HCl)} = 0,025 \times 10/30,9$ M

$C_{(HB)} = 10 \times C/30,9$ M

Khi chỉ thị phenolphthalein (kí hiệu là HIn) tồn tại 80% ở dạng base, trong dung dịch tồn tại cân bằng của chỉ thị là:

$HIn \rightleftharpoons In^- + H^+$ $K_a = 10^{-9,4}$

Theo định luật tác dụng khối lượng:

$$K_a = \frac{[In^-]}{[HIn]}[H^+] \rightarrow [H^+] = \frac{[HIn]}{[In^-]}K_a = \frac{2}{8}10^{-9,4} = 9,95 \times 10^{-11} = 10^{-10,0} \text{ M}$$

Theo định luật bảo toàn điện tích:

$[H^+] + [Na^+] + [H_2B^+] = [OH^-] + [B^-] + [Cl^-]$

pH = 10,0 nên bỏ qua $[H^+]$, $[H_2B^+]$ so với $[Na^+]$; $[Na^+] = C(NaOH)$; $[Cl^-] = C(HCl)$

$$C_{(NaOH)} = [OH^-] + \frac{K_{a_2}}{K_{a_2} + [H^+]} \times \frac{10C}{30,9} + C_{(HCl)};\ C = (C_{(NaOH)} - C_{(HCl)} - [OH^-]) \times \frac{K_{a_2} + [H^+]}{K_{a_2}} \times \frac{30,9}{10}$$

$$C = \left(\frac{0,035 \times 10,9 - 0,025 \times 10}{30,9} - 10^{-4}\right) \times \frac{10^{-9,6} + 10^{-10}}{10^{-9,6}} \times \frac{30,9}{10} = 0,018 \text{ M}$$

Nồng độ của HB trong dung dịch **Y** là C = 0,018 M

3.a) Giải thích: Dung dịch vừa pha cần được để trong bình kín để tránh CO_2 trong không khí hòa tan vào dung dịch phản ứng với NaOH.

3.b) - Buret, pipet là dụng cụ đo thể tích chính xác.

- Buret đựng dung dịch NaOH

3.c)

i) Hai cách làm đều không ảnh hưởng đến kết quả tính nồng độ NaOH được tính từ kết quả chuẩn độ, vì giá trị 7,54 là đã bao gồm cả giọt dung dịch còn treo ở đầu buret.

ii) Sai số tương đối là (0,05/7,54)×100% = 0,7%

HẾT