BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA
TRUNG HỌC PHỔ THÔNG
NĂM HỌC 2023-2024

HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC

Môn: **HÓA HỌC**
Ngày thi thứ nhất: **05/01/2024**
(Hướng dẫn chấm thi có 11 trang)

I. HƯỚNG DẪN CHUNG

1. Giám khảo chấm đúng như Đáp án – Thang điểm của Bộ Giáo dục và Đào tạo.
2. Nếu thí sinh có cách trả lời khác đáp án nhưng đúng thì giám khảo vẫn chấm điểm theo thang 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 – THANG ĐIỂM

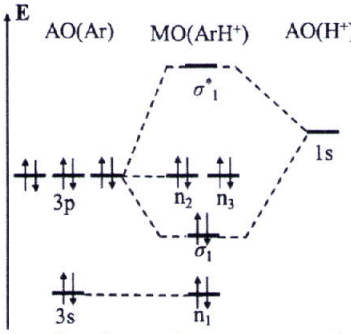
Câu	Nội dung
Chú ý: Nếu thí sinh không ghi đơn vị của các đại lượng một cách hệ thống trong câu, thì trừ 0,25 điểm từ tổng số điểm của câu.	
I *(3,0 điểm)*	**1.a)** Tại $d = 5$ Å: $V(d) = 4\times 0{,}930\ \text{kJ mol}^{-1}\left[\left(\frac{3{,}62\ \text{Å}}{5{,}00\ \text{Å}}\right)^{12} - \left(\frac{3{,}62\ \text{Å}}{5{,}00\ \text{Å}}\right)^{6}\right] = \mathbf{-\ 0{,}459\ kJ\ mol^{-1}}$ Tại $d = 5$ Å, $V < 0$ chứng tỏ tương tác hút chiếm ưu thế nên hai nguyên tử có xu hướng tiến lại gần nhau (để tạo hệ bền nhất). Tương tự, tại $d = 3{,}5$ Å: $V(d) = 4\times 0{,}930\ \text{kJ mol}^{-1}\left[\left(\frac{3{,}62\ \text{Å}}{3{,}50\ \text{Å}}\right)^{12} - \left(\frac{3{,}62\ \text{Å}}{3{,}50\ \text{Å}}\right)^{6}\right] = \mathbf{+\ 1{,}021\ kJ\ mol^{-1}}$ Tại $d = 3{,}5$ Å, $V > 0$ chứng tỏ tương tác đẩy chiếm ưu thế nên hai nguyên tử có xu hướng tiến ra xa nhau để giảm thế năng. **1.b)** Nhận xét: $V(d) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{d}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{d}\right)^{6}\right] < 0$ khi $\left(\frac{\sigma}{d}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{d}\right)^{6} < 0 \Leftrightarrow d > \sigma$ $V(d) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{d}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{d}\right)^{6}\right] > 0$ khi $\left(\frac{\sigma}{d}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{d}\right)^{6} > 0 \Leftrightarrow d < \sigma$ Khoảng cách nhỏ nhất mà hai nguyên tử có thể tiến lại gần nhau tương ứng với $V = 0$. Có: $V(d) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{d}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{d}\right)^{6}\right] = 0 \rightarrow \boldsymbol{d = \sigma}$ Bán kính *van der Waals* của Ar: $r_{vdW} = \frac{\sigma}{2} = \frac{3{,}62\ \text{Å}}{2} = \mathbf{1{,}81\ Å}$ **1.c)** Khoảng cách mà ở đó hệ hai nguyên tử Ar là bền nhất tương ứng với khoảng cách mà tại đó thế năng tương tác giữa hai nguyên tử đạt giá trị cực tiểu. Tại đó, đạo hàm của V theo d bằng 0: $V'(d) = 0 \Leftrightarrow 4\varepsilon\left(\frac{-12\sigma^{12}}{d^{13}} + \frac{6\sigma^{6}}{d^{7}}\right) = 0 \Leftrightarrow 24\varepsilon\frac{\sigma^{6}}{d^{7}}\left(\frac{-2\sigma^{6}}{d^{6}} + 1\right) = 0$

$$\Leftrightarrow \begin{bmatrix} d = 2^{1/6}\sigma \Leftrightarrow d = 2^{1/6} \times 3,62\,\text{Å} = 4,06\,\text{Å} \\ d = \infty \end{bmatrix}$$

Tại $d = \infty$, $V = 0$; tại $d = 2^{1/6}\sigma$, $V = -\varepsilon = -0,930$ kJ mol^{-1} < 0 (*đạo hàm bậc hai của V tại* $d = 2^{1/6}\sigma > 0$)

Vậy, tại $d = 2^{1/6}\sigma$ = **4,06 Å**, V nhỏ nhất và bằng **– 0,930 kJ mol^{-1}**

2.a) Do Ar (Z = 18) có năng lượng ion hóa thứ nhất cao hơn H, nên ArH^+ coi như tạo thành từ Ar và H^+. Sử dụng các AO hóa trị của hai tiểu phân để tổ hợp tạo thành các MO, trong đó AO 1*s* của H^+ tổ hợp với AO $3p_z$ của Ar (do trục liên kết là trục *Oz*). Giản đồ MO của ArH^+ như sau:



Cấu hình electron của ArH^+ là $(n_1)^2(\sigma_1)^2(n_2^2 = n_3^2)$; bậc liên kết N = (2 – 0)/2 = 1 > 0 ⇒tồn tại ion ArH^+.

2.b) Các phương trình phản ứng:

$$ArH^+ + CO \rightarrow Ar + HCO^+$$

$$ArH^+ + CO \rightarrow Ar + COH^+$$

Các ion đồng phân là HCO^+ và COH^+. Công thức Lewis và điện tích hình thức trên các nguyên tử như sau:

$$\mathbf{H-\overset{0}{C}\equiv\overset{+1}{O}:} \qquad \mathbf{:\overset{-1}{C}\equiv\overset{+2}{O}-H}$$

Dựa vào điện tích hình thức trên các nguyên tử, có thể dự đoán HCO^+ bền hơn COH^+ do các giá trị điện tích hình thức trên các nguyên tử nhỏ hơn.

Thí sinh có thể viết công thức sử dụng liên kết cho – nhận hoặc giải thích theo các cách khác phù hợp vẫn cho đủ điểm.

II *(2,5 điểm)*

1.a) Từ đồ thị, xác định được:

- Ở phổi, P = 14 kPa ứng với độ bão hòa oxygen của Hb: s = 0,98
(*giá trị s trong khoảng 0,95 < s < 1,00 vẫn chấp nhận*)
- Ở cơ, P = 5 kPa ứng với độ bão hòa oxygen của Hb: s = 0,75
(*giá trị s trong khoảng 0,74 < s <0,76 vẫn chấp nhận*)

Trong 100 mL máu từ phổi đến cơ:

- Lượng O_2 mà Hb liên kết ở phổi là: 0,1×150×0,061 = 0,915 mmol (*ứng với s = 0,98*)
- Lượng O_2 mà Hb liên kết ở cơ là: 0,915×0,75/0,98 = 0,700 mmol

⇒ Lượng O_2 giải phóng ở cơ là: 0,915 – 0,700 = **0,215 mmol**

1.b) Các cân bằng như sau:

(1) $Hb(aq) + O_2(k) \rightleftharpoons HbO_2(aq)$ $\qquad K_1 = \dfrac{[HbO_2]}{P \times [Hb]}$

(2) $HbO_2(aq) + O_2(k) \rightleftharpoons Hb(O_2)_2(aq)$ $\qquad K_2 = \dfrac{[Hb(O_2)_2]}{P \times [HbO_2]}$

(3) $Hb(O_2)_2(aq) + O_2(k) \rightleftharpoons Hb(O_2)_3(aq)$ $\qquad K_3 = \dfrac{[Hb(O_2)_3]}{P \times [Hb(O_2)_2]}$

(4) $Hb(O_2)_3(aq) + O_2(k) \rightleftharpoons Hb(O_2)_4(aq)$ $\qquad K_4 = \dfrac{[Hb(O_2)_4]}{P \times [Hb(O_2)_3]}$

Theo đề bài, có:

$$s = \frac{[O_{2,\mathrm{Hb}}]}{4\times C^0_{\mathrm{Hb}}} = \frac{[HbO_2]+2\times[Hb(O_2)_2]+3\times[Hb(O_2)_3]+4\times[Hb(O_2)_4]}{4\times([Hb]+[HbO_2]+[Hb(O_2)_2]+[Hb(O_2)_3]+[Hb(O_2)_4])} \quad (1)$$

Từ các cân bằng, có: $[HbO_2] = K_1P\times[Hb]$

$[Hb(O_2)_2] = K_1K_2P^2\times[Hb]$

$[Hb(O_2)_3] = K_1K_2K_3P^3\times[Hb]$

$[Hb(O_2)_4] = K_1K_2K_3K_4P^4\times[Hb]$

Thay vào (1), thu được biểu thức độ bão hòa oxygen của Hb như sau:

$$s = \frac{K_1P+2K_1K_2P^2+3K_1K_2K_3P^3+4K_1K_2K_3K_4P^4}{4\times(1+K_1P+K_1K_2P^2+K_1K_2K_3P^3+K_1K_2K_3K_4P^4)}$$

2.a) Xét dung dịch đệm có pH = 7,18, gồm $H_2PO_4^-$ 0,120 M và HPO_4^{2-} C_o M

Vì $K_{a1} = 10^{-2,15} >> h = 10^{-7,18} \approx K_{a2} = 10^{-7,21} >> K_{a3} = 10^{-12,32}$ nên trong dung dịch có các dạng tồn tại chính là $H_2PO_4^-$ và HPO_4^{2-} (bỏ qua dạng H_3PO_4, PO_4^{3-}).

Giả sử $C_o >> [OH^-] = 10^{-6,82}$ M, áp dụng công thức hệ đệm:

$$pH = pK_{a2} + \lg\frac{C_{HPO_4^{2-}}}{C_{H_2PO_4^-}} \text{ hay } 7,18 = 7,21 + \lg\frac{C_o}{0,120} \rightarrow \boldsymbol{C_o = 0,112\ M} >> 10^{-6,82}\ \text{M (giả sử đúng).}$$

Khi thêm H^+ với C = $1,00\times10^{-3}$ M, có phản ứng:

$$HPO_4^{2-} + H^+ \rightarrow H_2PO_4^-$$

Thành phần giới hạn là $H_2PO_4^-$ 0,121 M và HPO_4^{2-} 0,111 M

Áp dụng công thức hệ đệm, có:

$$pH = pK_{a2} + \lg\frac{C_{HPO_4^{2-}}}{C_{H_2PO_4^-}} \rightarrow pH = 7,21 + \lg\frac{0,111}{0,121} = 7,17$$

(thỏa mãn vì $[OH^-] = 10^{-6,83}$ M << $C_{HPO_4^{2-}}$, $C_{H_2PO_4^-}$)

2.b) Sau 5 ngày, pH của dung dịch là 7,00. Khi đó, có:

Vì $K_{a1} = 10^{-2,15} >> h = 10^{-7,00} \approx K_{a2} = 10^{-7,21} >> K_{a3} = 10^{-12,32}$ nên pH vẫn do hệ $H_2PO_4^-$ và HPO_4^{2-} quyết định. Xét phản ứng: $HPO_4^{2-} + H^+ \rightarrow H_2PO_4^-$

Sau phản ứng: $H_2PO_4^-$: $C_{H_2PO_4^-} = (0,120 + t\times5)$ M; HPO_4^{2-}: $C_{HPO_4^{2-}} = (0,112 - t\times5)$ M

Giả sử $C_{H_2PO_4^-}$ và $C_{HPO_4^{2-}}$ >> h = $10^{-7,00}$ M, có:

$$pH = pK_{a2} + \lg\frac{C_{HPO_4^{2-}}}{C_{H_2PO_4^-}} \text{ hay } 7,00 = 7,21 + \lg\frac{0,112-t\times5}{0,120+t\times5} \rightarrow \boldsymbol{t = 4,70\times10^{-3}\ mol}$$

Kiểm tra giả thiết: $C_{H_2PO_4^-}$ = 0,1435 M, $C_{HPO_4^{2-}}$ = 0,0885 M >> h → giả sử đúng.

Vậy, mỗi ngày, trung bình vi sinh vật giải phóng $4,70\times10^{-3}$ mol ion H^+.

Chú ý: Nếu sử dụng công thức hệ đệm mà không kiểm tra điều kiện thì trừ 0,125 điểm.

III *(3,0 điểm)*

1.a) Tại anode: $Pb(r) + HSO_4^-(aq) \rightarrow PbSO_4(r) + H^+(aq) + 2e^-$

Tại cathode: $PbO_2(r) + HSO_4^-(aq) + 3H^+(aq) + 2e \rightarrow PbSO_4(r) + 2H_2O(l)$

Phản ứng tổng cộng: $Pb(r) + PbO_2(r) + 2\,HSO_4^-(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow 2PbSO_4(r) + 2H_2O(l)$

1.b) Ở 25 °C = 298 K:

$E^\circ_{298} = 1,640 + 1,34\times10^{-3}\times298 = \mathbf{2,039\ V}$

$\Delta_rG^\circ_{298} = -nFE^\circ_{298} = -2\times96485\times2,039 = -393465,83\ \mathrm{J\,mol^{-1}} = \mathbf{-393,465\ kJ\ mol^{-1}}$

($\mathrm{mol^{-1}}$: tính cho một mol phản ứng)

$$\Delta_rG^\circ = -nFE^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \Rightarrow E^\circ = -\frac{\Delta H^\circ}{nF} + \frac{\Delta S^\circ}{nF}\times T$$

Từ phương trình phụ thuộc nhiệt độ của E° rút ra được:

$1,34\times10^{-3}=\dfrac{\Delta_rS^\circ}{nF}\Rightarrow\Delta_rS^\circ=1,34\times10^{-3}\times2\times96485=258,580\,J\,K^{-1}\,mol^{-1}$

$\Rightarrow T\Delta_rS^\circ=298\,K\times258,580\,J\,K^{-1}\,mol^{-1}=77056\,J\,mol^{-1}$ = **77,056 kJ mol^{-1}**

$\Delta_rH^\circ=\Delta G^\circ+T\Delta S^\circ=-393,465\,kJ\,mol^{-1}+77,056\,kJ\,mol^{-1}$= **–316,409 kJ mol^{-1}**

1.c) Khi sạc ăcquy, các quá trình xảy ra trên điện cực ngược lại với chiều xảy ra khi phóng điện:

Tại cathode: $PbSO_4(r)+H^+(aq)+2e\rightarrow Pb(r)+HSO_4^-(aq)$

Tại anode: $PbSO_4(r)+2H_2O(l)\rightarrow PbO_2(r)+HSO_4^-(aq)+3H^+(aq)+2e$

Khối lượng $PbSO_4$ bị khử về Pb và bị oxi hóa lên PbO_2 tại các điện cực trong quá trình sạc:

$m(PbSO_4)=\dfrac{1}{F}\times\dfrac{M}{n}\times I\times t\times2=\dfrac{1}{96485}\times\dfrac{303,2}{2}\times3600\times2\times2$ = **22,625 (g)**

2) Với ăcquy chì:

Công cực đại: $|\Delta_rG^\circ|$ = **393,465 kJ mol^{-1}**

$Pb(r)+PbO_2(r)+2\,HSO_4^-(aq)+2H^+(aq)\rightarrow2PbSO_4(r)+2H_2O(l)$

Khối lượng chất tham gia phản ứng (tính cho 1 mol phản ứng):

m = 1×M(Pb) + 1×M(PbO_2) + 2×M(H_2SO_4) = 207,2 + 239,2 + 2×98,0 = **642,4 g mol^{-1}**

$\Rightarrow w$(ăcquy) = 393,465/642,4 = **0,612 kJ g^{-1}**

(*) Với pin NiCd:

Công cực đại: $|\Delta_rG^\circ|=|-2\times96485\times1,30\times10^{-3}|$ = **250,861 kJ mol^{-1}**

$Cd(r)+2NiO(OH)(r)+2H_2O(l)\rightarrow Cd(OH)_2(r)+2Ni(OH)_2(r)$

Khối lượng chất tham gia phản ứng (tính cho 1 mol phản ứng):

m = 1×M(Cd) + 2×M(NiO(OH)) + 2×M(H_2O) = 112,4 + 2×91,7 + 2×18,0 = **331,8 g mol^{-1}**

$\Rightarrow w$(NiCd) = 250,861/331,8 = **0,756 kJ g^{-1}**

3) Với thể tích 48 lít xăng, xe di chuyển được quãng đường là 48×100/8 = 600 km

Năng lượng tương ứng cần cung cấp là 600×8/100 = 48 kWh = 48000 Wh

Khối lượng của bình ăcquy chì để cung cấp một năng lượng 48000 Wh là: 48000/50 = 960 (kg).

Khối lượng của bình xăng đầy = 10,0 + 48×5,30/8 = 41,8 (kg)

Vậy sự chênh lệch khối lượng là 960 – 41,8 = **918,2 kg**

4.a) Khi nạp điện:

Tại anode: $LiMn_2O_4\rightarrow Li_{1-x}Mn_2O_4+xLi^++xe$

Tại cathode: $C_6+xLi^++xe\rightarrow Li_xC_6$

Khi phóng điện:

Tại cathode: $Li_{1-x}Mn_2O_4+xLi^++xe\rightarrow LiMn_2O_4$

Tại anode: $Li_xC_6\rightarrow C_6+xLi^++xe$

4.b) 1 gam graphite tương đương với 1/12 = 0,0833 mol C

1 gam graphite liên kết với (0,0833× x/6)= 0,0138x mol Li

Số mol electron tương ứng là 0,0138 x mol $\Rightarrow$ điện lượng của pin là:

(0,0138x) × 96485 = 1339,5x (Coulomb) = (1339,5x) (A×s) = 1339,5x ×10^3 mA×(1/3600) h

= 372 mAh $\rightarrow$ $x\approx1$

IV *(3,0 điểm)*

1.a) Xác định nồng độ ROH tại thời điểm t = 30 phút.

Vì $k_1>>k_{-1}$ nên trong sự gần đúng thứ nhất phản ứng đầu tiên được coi là một chiều.

Gọi x và y tương ứng là nồng độ của ROH và ROC_6H_5 tại thời điểm t. Kí hiệu a và b tương ứng là nồng độ đầu của RCl và $C_6H_5O^-$

$$\begin{array}{ccccc} RCl & + & OH^- & \xrightarrow{k_1} & ROH + Cl^- \\ a-x-y & & a-x & & x \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccc} RCl & + & C_6H_5O^- & \xrightarrow{k_2} & ROC_6H_5 + Cl^- \\ a-x-y & & b-y & & y \end{array}$$

Vì $[OH^-]^o = [RCl]^o = 1{,}0$ M >> $[C_6H_5O^-]^o$ nên trong sự gần đúng thứ hai, coi RCl mất đi chủ yếu từ phản ứng đầu tiên, tức là $a-x-y \approx a-x$

$$\frac{d[ROH]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^2 \quad (*) \Rightarrow \frac{dx}{(a-x)^2} = k_1 dt \Rightarrow \int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = \int_0^t k_1 dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(a-x)}\Big|_0^x = k_1 t \Rightarrow \frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} = k_1 t \Rightarrow k_1 = \frac{x}{ta(a-x)}$$

Tại thời điểm t = 30 phút = 1800 s

$$k_1 = \frac{x}{ta(a-x)} \Rightarrow x = \frac{k_1 ta^2}{k_1 ta + 1} = \frac{1{,}15\times10^{-4}\,\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}\times1800\,\text{s}\times1{,}0^2\ \text{mol}^2\,\text{L}^{-2}}{1{,}15\times10^{-4}\,\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}\times1800\,\text{s}\times1{,}0\ \text{mol L}^{-1}+1}$$

$$x = 0{,}171\,\text{mol L}^{-1} \Rightarrow [ROH] = 0{,}171\,\text{mol L}^{-1}$$

1.b) Từ biểu thức tốc độ tạo thành của ROH và ROC_6H_5, rút ra được:

$$\frac{dy}{(b-y)} = \frac{k_2}{k_1}\frac{dx}{(a-x)} \Rightarrow \ln(b-y)\Big|_0^y = \frac{k_2}{k_1}\ln(a-x)\Big|_0^x$$

$$\Rightarrow \ln(b-y) - \ln(b) = \frac{k_2}{k_1}[\ln(a-x) - \ln(a)] \Rightarrow k_2 = k_1\frac{\ln\left(\frac{b}{b-y}\right)}{\ln\left(\frac{a}{a-x}\right)}$$

Từ $k_1 = \frac{x}{ta(a-x)} \Rightarrow ak_1 t = \frac{x}{a-x} \Rightarrow 1 + ak_1 t = \frac{x}{a-x} + \frac{a-x}{a-x} = \frac{a}{a-x}$

$$\Rightarrow k_2 = k_1\frac{\ln\left(\frac{b}{b-y}\right)}{\ln\left(1+atk_1\right)} = k_1\frac{\ln(b) - \ln(b-y)}{\ln(1+atk_1)}$$

Thay $b = 47{,}62\times10^{-4}$ mol L^{-1}, các giá trị tương ứng của $(b-y)$ (nồng độ của $C_6H_5O^-$ tại thời điểm t) và t vào ta có:

t, phút	2400	3600	5400	7200	9000
$[C_6H_5O^-]$, mol L^{-1}	0,004095	0,003834	0,003567	0,003291	0,003092
k_2, L mol^{-1} s^{-1}	$7{,}12\times10^{-5}$	$7{,}20\times10^{-5}$	$6{,}88\times10^{-5}$	$7{,}04\times10^{-5}$	$6{,}99\times10^{-5}$

Giá trị trung bình: $\boldsymbol{k_2 = 7{,}05\times10^{-5}\ \text{L mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}}$

Nhận xét: $k_2 < k_1$ *và* $[OH^-]^o = [RCl]^o = 1{,}0$ M >> $[C_6H_5O^-]^o$ *nên giả thiết* $a-x-y \approx a-x$ *trong ý* ***1.a*** *là hợp lý.*

1.c) Biểu thức tính $[ROC_6H_5]$:

$$k_2 = k_1\frac{\ln\left(\frac{b}{b-y}\right)}{\ln\left(1+atk_1\right)} = k_1\frac{\ln b - \ln(b-y)}{\ln\left(1+atk_1\right)} \Rightarrow \ln(b-y) = \ln b - \ln\left(1+atk_1\right)^{\frac{k_2}{k_1}}$$

$$b-y = \frac{b}{\left(1+atk_1\right)^{\frac{k_2}{k_1}}} \Rightarrow y = b - \frac{b}{\left(1+atk_1\right)^{\frac{k_2}{k_1}}}$$

Tại t = 30 phút: $y = 0{,}004762 - \dfrac{0{,}004762}{\left(1+1\times1800\times1{,}15\times10^{-4}\right)^{\frac{7{,}05\times10^{-5}}{1{,}15\times10^{-4}}}} = 5{,}18\times10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$

2) $\dfrac{d[H^\bullet]}{dt} = v_2 - v_3 - v_4 = 0 \Rightarrow v_2 = v_3 + v_4$ (1)

$\dfrac{d[Br^\bullet]}{dt} = 2v_1 - v_2 + v_3 + v_4 - 2v_5 = 0$ (2)

Suy ra $v_1 = v_5$: $k_1[Br_2] = k_5[^\bullet Br]^2 \Rightarrow [^\bullet Br] = \dfrac{k_1^{1/2}[Br_2]^{1/2}}{k_5^{1/2}}$ (3)

$k_2[Br^\bullet][H_2] = k_3[Br_2][H^\bullet] + k_4[HBr][H^\bullet]$

$\Rightarrow [H^\bullet] = \dfrac{k_2[Br^\bullet][H_2]}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]}$ (4)

Thay (3) vào (4): $[H^\bullet] = \dfrac{k_1^{1/2}k_2[H_2][Br_2]^{1/2}}{k_5^{1/2}(k_3[Br_2] + k_4[HBr])}$ (5)

Tốc độ tạo thành HBr:

$\dfrac{d[HBr]}{dt} = v_2 + v_3 - v_4 = v_2 + v_3 + v_3 - v_2 = 2v_3$

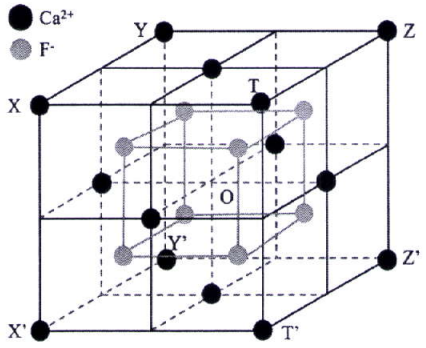
$\dfrac{d[HBr]}{dt} = 2k_3[H^\bullet][Br_2] = \dfrac{2k_3k_1^{1/2}k_2[H_2][Br_2]^{3/2}}{k_5^{1/2}(k_3[Br_2] + k_4[HBr])}$ (6)

Khi phản ứng mới bắt đầu [HBr] coi như ≈ 0, $k_4[HBr] << k_3[Br_2]$, do đó:

$\dfrac{d[HBr]}{dt} = \dfrac{2k_1^{1/2}k_2[H_2][Br_2]^{1/2}}{k_5^{1/2}}$

V *(4,5 điểm)*

1.a)



+ Độ dài hằng số mạng a:

$a\sqrt{3}/4 = (r_{Ca^{2+}} + r_{F^-}) = (120 + 118) = 238{,}0$ pm $\rightarrow$ a = 550 pm = **$5{,}50\times10^{-8}$ cm**

+ Độ đặc khít:

Thể tích của các ion trong một ô cơ sở:

V các ion $= 4\left(V_{Ca^{2+}} + 2V_{F^-}\right) = 4\times\dfrac{4}{3}\times\pi\times\left(r_{Ca^{2+}}^3 + 2r_{F^-}^3\right)$

$= 4\times4\dfrac{3{,}1416}{3}(120^3 + 2\times118^3) =$ **840×10^5 pm^3**

Độ đặc khít (P) = V ion/a^3 = $840\times10^5\times100\%/550^3$ = **50,5%**

+ Khối lượng riêng: D $= \dfrac{4\left(M_{Ca} + 2M_F\right)}{N\times a^3} = \dfrac{4(40{,}0 + 2\times19{,}0)}{6{,}022\times10^{23}\times5{,}50^3\times10^{-24}} =$ **3,11 g/cm^3**

1.b) Vì hằng số mạng không đổi:

$\dfrac{40{,}0\times(x-1) + 88{,}9\times x + 19{,}0\times(2+x)}{78{,}0} = \dfrac{3{,}38}{3{,}11} \Rightarrow x = 0{,}1 \rightarrow$ **$Ca_{0,9}Y_{0,1}F_{2,1}$**

1.c) Ngoài các hốc tứ diện, anion F^- còn có thể chiếm vị trí trung điểm các cạnh và tâm của ô mạng cơ sở (là các hốc lập phương tạo bởi F^- (hoặc hốc bát diện tạo bởi Ca^{2+}).

Kiểm tra kích thước hốc trống: $r_{hốc} + r_{F^-} = \dfrac{a\sqrt{3}}{4} = 120\,pm$ lớn hơn bán kính của F^-.

1.d) Số hốc lập phương còn trống: $1\times1 + 12\times1/4 = 4$ (hốc).

Do đó trong 1 ô mạng cơ sở có số ion F^-: $8 + 0{,}25\times4 = 9$ (ion).

Trong 1 ô mạng cơ sở có 4 đơn vị $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$, do đó: $x = \frac{9}{4} - 2 = \mathbf{0,25}$

→ công thức: $\mathbf{Ca_{0,75}Y_{0,25}F_{2,25}}$

Nếu thí sinh kết luận x = 0,25 mà không tính toán thì không cho điểm.

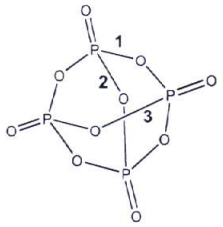
2.a) Xác định các chất và vẽ CTCT:

+ Xác định A1: $P:O = \frac{43,66}{31}:\frac{56,34}{16} = 2:5 \Rightarrow$ **A1: P_4O_{10}**

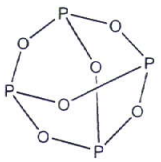
+ Xác định A2: $P:O = \frac{56,36}{31}:\frac{43,64}{16} = 2:3 \Rightarrow$ **A2: P_4O_6**

CTCT:

A1



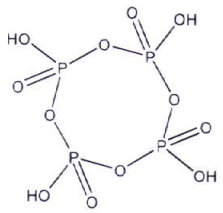
A2



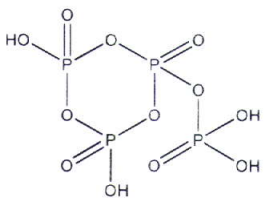
+ Xác định A3, A4: $P_4O_{10} + 2H_2O \rightarrow \mathbf{H_4P_4O_{12}} <=> \mathbf{(HPO_3)_4}$ cấu trúc vòng, có hai loại cấu trúc bền là vòng 8 (thủy phân liên kết 2, 3 trong **A1**) và vòng 6 (thủy phân liên kết 1, 2 trong **A1**).

CTCT hai đồng phân **A3** và **A4**:

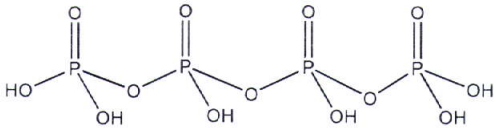
A3



A4



+ Xác định A5: $P_4O_{10} + 3H_2O \rightarrow \mathbf{H_6P_4O_{13}}$ (cấu trúc mạch thẳng)



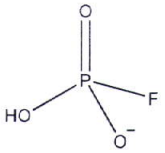
+ Xác định A8: Đặt công thức $Na_xH_yP_zO_tF_u$

Tỉ lệ: $z:t:u = \frac{19,62}{31}:\frac{50,63}{16}:\frac{12,03}{19} = 1:5:1$

Cho z = 1 → $23x + y = 158 - 31 - 16\times5 - 19 = 28 \rightarrow x = 1, y = 5$.

CTPT: **NaH_5PO_5F** → G là hợp chất muối: **$Na(HPO_3F).2H_2O$**

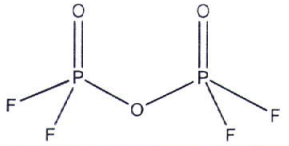
CTCT của anion **HPO_3F^-**



+ Xác định A9: $P_zO_tF_u$

Tỉ lệ: $z:t:u = \frac{33,33}{31}:\frac{25,81}{16}:\frac{40,86}{19} = 2:3:4 \rightarrow$ H: **$P_2O_3F_4$**

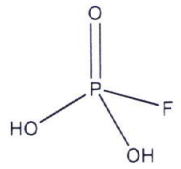
$$P_4O_{10} + 4HPO_2F_2 \rightarrow 2\mathbf{P_2O_3F_4} + 4HPO_3$$



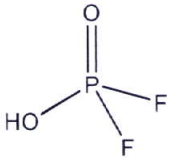
+ Xác định A6, A7 là: $P_4O_{10} + 4HF + 2H_2O \rightarrow 4\mathbf{H_2PO_3F}$

$P_4O_{10} + 8HF \rightarrow 4\mathbf{HPO_2F_2} + 2H_2O$

A6



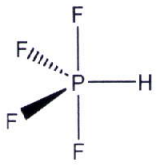
A7



+ Xác định A10: $H_yP_zF_u$

Tỉ lệ: $y : z : u = \frac{0,93}{1} = \frac{28,70}{31} = \frac{70,37}{19} = 1 : 1 : 4 \Rightarrow$ **A10: HPF_4**

$P_4O_6 + 16HF \rightarrow 4\mathbf{HPF_4} + 6H_2O$

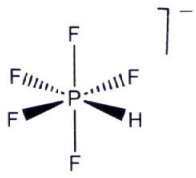


+ Xác định A11: $(Et_4N)_xH_yP_zF_t$

Tỉ lệ: $z : t = \frac{12,06}{31} : \frac{36,96}{19} = 1 : 5$

$\rightarrow 130x + y = 257–31–5\times19=131 \rightarrow x = 1, y = 1 \rightarrow$ **A11 : $Et_4N[HPF_5]$**

Cấu trúc của **A11**



*Chú ý: Thí sinh vẽ sai cấu trúc của **A10** (H ở vị trí axial) vẫn chấm điểm CTCT của **A10**.*
*Thí sinh chỉ viết công thức cấu tạo của **A11**, không cần vẽ cấu trúc.*

VI *(4,0 điểm)*

1.a) Xét dung dịch CO_3^{2-} $C_o = 0,020$ M. Trong dung dịch có các cân bằng sau:

(1) $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$ $\quad K_{b1} = K_w \times K_{a2} = 10^{-3,67}$

(2) $HCO_3^- \rightleftharpoons CO_{2(aq)} + OH^-$ $\quad K_{b2} = K_w \times K_{a1}^{-1} = 10^{-7,65}$

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

Vì $K_{b1} >> Kb2 \rightarrow$ Bỏ qua cân bằng (2) so với cân bằng (1)

$C_o \times K_{b1} = 4,28\times10^{-6} >> K_w = 10^{-14} \rightarrow$ Bỏ qua sự điện li của nước.

→ pH do cân bằng (1) quyết định. Xét cân bằng (1):

(1)	CO_3^{2-} +	H_2O	$\rightleftharpoons$	HCO_3^-	+ OH^-	$K_{b1} = 10^{-3,67}$
[ ]	$(0,020 - x)$			x	x	

Ta có: $K_{b1} = \frac{x^2}{0,020 - x} = 10^{-3,67} \rightarrow x = [OH^-] = 1,96\times10^{-3}$ M → pOH = 2,71→ **pH = 11,29**.

1.b) Sau khi thêm Na_2CO_3 vào mẫu nước cứng, ta có:

Ca^{2+} $\quad C^{01} = \frac{b}{1000\times100} \times \frac{19}{20} = 9,5b\times10^{-6}$ M; $\quad CO_3^{2-}$ $\quad C^{02} = \frac{0,020\times1}{20} = 1,00\times10^{-3}$ M;

Vì sau phản ứng xử lí thu được nước mềm và có kết tủa $CaCO_3$ nên ta có:

$$[Ca^{2+}] = 5,00\times10^{-4} \text{ M} \rightarrow [CO_3^{2-}] = \frac{K_s}{[Ca^{2+}]} = \frac{10^{-8,35}}{5,00\times10^{-4}} = \mathbf{8,93\times10^{-6}\ M}$$

Phản ứng xử lí nước cứng:

$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3 \downarrow \quad K_s^{-1} = 10^{8,35}$

Thành phần giới hạn (TPGH):

Ca^{2+}: $5{,}00\times10^{-4}$ M; CO_3^{2-}: $[C^{02}-(C^{01}-5{,}00\times10^{-4})]$ M; $CaCO_3$.

Vì $[CO_3^{2-}]\times K_{b1} = 1{,}91\times10^{-9} >> [CO_3^{2-}]\times K_{b2} = 2{,}00\times10^{-13}$; $K_w = 10^{-14}$ nên bỏ qua cân bằng thủy phân nấc 2 của CO_3^{2-} và sự điện li của nước.

Xét cân bằng chính sau:

(1)	CO_3^{2-} +	H_2O	$\rightleftharpoons$	HCO_3^-	+ OH^-	$K_{b1} = 10^{-3,67}$
[ ]	$8{,}93\times10^{-6}$			y	y	

Ta có: $K_{b1} = \dfrac{y^2}{8{,}93\times10^{-6}} = 10^{-3,67} \rightarrow y = [HCO_3^-] = 4{,}37\times10^{-5}$ M

$\rightarrow C_{CO_3^{2-}} = C^{02} - C^{01} + 5{,}00\times10^{-4} = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] = 8{,}93\times10^{-6} + 4{,}37\times10^{-5} = 5{,}26\times10^{-5}$ (M)

$\rightarrow C^{01} = \mathbf{1{,}45\times10^{-3}\ M}$ → Độ cứng ban đầu của mẫu nước là: $b = C^{01}/(9{,}5\times10^{-6}) = \mathbf{152{,}63\ mg/L}$

2.a) Sau khi trộn, ta có: Ni^{2+} $C^{01} = 1{,}05\times10^{-2}$ M; Cd^{2+} $C^{02} = 1{,}05\times10^{-2}$ M; CN^- $C^{03} = 0{,}42$ M

Vì $C^{03} >> C^{01}$, C^{02} và $\beta_4 = 17{,}92$; $\beta_4' = 10^{30,22}$ rất lớn nên các phản ứng sau đây coi như sau ra hoàn toàn.

Xét các phản ứng:

(1) $Ni^{2+} + 4CN^- \rightarrow Ni(CN)_4^{2-}$

(2) $Cd^{2+} + 4CN^- \rightarrow Cd(CN)_4^{2-}$

TPGH: $Ni(CN)_4^{2-}$: $1{,}05\times10^{-2}$ M; $Cd(CN)_4^{2-}$: $1{,}05\times10^{-2}$ M; CN^- 0,336 M

- Trong dung dịch có các cân bằng sau:

(3)	$Ni(CN)_4^{2-}$	$\rightleftharpoons$	$Ni^{2+} + 4CN^-$	$K_3 = \beta_4'^{-1} = 10^{-30,22}$
(4)	$Cd(CN)_4^{2-}$	$\rightleftharpoons$	$Cd^{2+} + 4CN^-$	$K_4 = \beta_4^{-1} = 10^{-17,92}$
(5)	$CN^- + H_2O$	$\rightleftharpoons$	$HCN + OH^-$	$K_b = K_w\times K_a^{-1} = 10^{-4,65}$
(6)	H_2O	$\rightleftharpoons$	$H^+ + OH^-$	$K_w = 10^{-14}$

Vì K_3, K_4 rất nhỏ và CN^- dư nên CN^- phân li ở cân bằng (3), (4) không ảnh hưởng đến pH của dung dịch. Mặt khác: Vì $C_{CN^-}\times K_b = 7{,}52\times10^{-6} >> K_w = 10^{-14}$ nên cân bằng (5) quyết định pH.

Xét cân bằng (5):

	CN^- +	H_2O	$\rightleftharpoons$	HCN +	OH^-	$K_b = 10^{-4,65}$
[ ]	$(0{,}336 - x)$			x	x	

Ta có: $K_b = \dfrac{x^2}{0{,}336 - x} = 10^{-4,65} \rightarrow x = [OH^-] = 2{,}73\times10^{-3}$ M → **pH = 11,44**

2.b) Sau khi thêm Na_2S thì dung dịch gồm:

$Ni(CN)_4^{2-}$: $C_1 = \dfrac{1{,}05\times10^{-2}\times2{,}00}{2{,}10} = 1{,}00\times10^{-2}$ M;

$Cd(CN)_4^{2-}$: $C_2 = \dfrac{1{,}05\times10^{-2}\times2{,}00}{2{,}10} = 1{,}00\times10^{-2}$ M;

CN^- : $C_3 = \dfrac{0{,}336\times2{,}00}{2{,}10} = 0{,}32$ M;

S^{2-}: $C_4 = \dfrac{0{,}10\times0{,}42}{2{,}10} = 2{,}00\times10^{-2}$ M

Giả sử trong hỗn hợp **R** có kết tủa CdS, phản ứng:

(1) $Cd(CN)_4^{2-} + S^{2-} \rightarrow CdS + 4CN^-$ $K_1 = 10^{8,18}$

Vì K_1 rất lớn nên coi phản ứng là hoàn toàn → TPGH trong hỗn hợp **R**:

$Ni(CN)_4^{2-}$ 0,0100 M; CN^- 0,360 M; S^{2-} 0,0100 M; CdS.

Khi đó, trong dung dịch có các cân bằng sau:

(2)	$Ni(CN)_4^{2-}$	$\rightleftharpoons$	$Ni^{2+} + 4CN^-$	$\beta_4^{-1} = 10^{-30,22}$
(3)	$CdS + 4CN^-$	$\rightleftharpoons$	$Cd(CN)_4^{2-} + S^{2-}$	$K_2 = \beta_4\times K_{s2} = 10^{-8,18}$
(4)	$S^{2-} + H_2O$	$\rightleftharpoons$	$HS^- + OH^-$	$K_{b1} = K_w\times K_{a2}^{-1} = 10^{-1,1}$

(5) $HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$ $K_{b2} = K_w \times K_{a1}^{-1} = 10^{-6,98}$

(6) $CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$ $K_b = K_w \times K_a^{-1} = 10^{-4,65}$

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

Vì:

- Phối tử CN^- dư và β_4^{-1} rất nhỏ nên coi phức chất $Ni(CN)_4^{2-}$ phân li không đáng kể.
- K_2 rất nhỏ và lượng S^{2-} còn dư nên giả thiết lượng S^{2-} tan ra ở cân bằng (4) không ảnh hưởng đến pH của dung dịch.
- $C_{S^{2-}} \times K_{b1} = 7,94\times10^{-4} >> C_{S^{2-}} \times K_{b2} = 10^{-8,98}$; $K_w = 10^{-14}$ nên cân bằng (4) và (6) quyết định pH của hệ.

Biểu thức bảo toàn OH^-:

$$[OH^-] = [HS^-] + [HCN]$$

$$[OH^-] = C_{S^{2-}} \frac{K_{b1}}{[OH^-] + K_{b1}} + C_{CN^-} \frac{K_b}{[OH^-] + K_b}$$

$$[OH^-] = 0,01\frac{10^{-1,1}}{[OH^-] + 10^{-1,1}} + 0,36\frac{10^{-4,65}}{[OH^-] + 10^{-4,65}}$$

→ $[OH^-] = 9,73\times10^{-3}$ M → **pH = 11,99.**

Khi đó, thành phần cân bằng như sau:

$[S^{2-}] = 1,095\times10^{-3}$ M; $[CN^-] = 0,359$ M; $[Ni(CN)_4^{2-}] = 0,0100$ M; CdS

- Gọi y là độ tan của CdS. Vì CN^- dư và $\beta_4' = 10^{17,92}$ rất lớn nên Cd^{2+} tan ra trong dung dịch chủ yếu ở dạng $[Cd(CN)_4^{2-}]$, nghĩa là: $y = [Cd(CN)_4^{2-}] = [Cd^{2+}]\times\beta_4'\times[CN^-]^4$ (I)

Vì trong hệ đang giả thiết có kết tủa nên $[Cd^{2+}] = K_{s2}/[S^{2-}] = 7,25\times10^{-24}$ M.

Từ (I), suy ra: $y = 1,00\times10^{-7}$ M << $C^{02} = 0,0100$ M → **CdS không tan hết.**

Suy ra, giả sử trong **R** có kết tủa là đúng.

Kiểm tra giả thiết: Độ tan của CdS $= y << C_{S^{2-}} = 0,0100$ M nên S^{2-} tan ra từ CdS không ảnh hưởng tới pH là đúng.

Nếu thí sinh đánh giá như sau thì vẫn cho đủ số điểm.

Vì :

- Phối tử CN^- dư và β_4^{-1} rất nhỏ nên coi phức chất $Ni(CN)_4^{2-}$ phân li không đáng kể.
- K_2 rất nhỏ và lượng S^{2-} còn dư nên giả thiết lượng S^{2-} tan ra ở cân bằng (4) không ảnh hưởng đến pH của dung dịch.
- $C_{S^{2-}} \times K_{b1} = 7,94\times10^{-4} >> C_{S^{2-}} \times K_{b2} = 10^{-8,98}$; $C_{CN^-} \times K_b = 8,06\times10^{-6}$; $K_w = 10^{-14}$ nên cân bằng (4) quyết định pH của hệ:

Xét cân bằng (4):

	S^{2-} +	H_2O ↔	HS^- +	OH^-	$K_{b1} = 10^{-1,1}$
[ ]	$(0,01 - x)$		x	x	

$$K_{b1} = \frac{x^2}{0,01 - x} = 10^{-1,1} \rightarrow x = [OH^-] = 8,98\times10^{-3}\text{ M} \rightarrow \textbf{pH = 11,95.}$$

Khi đó, thành phần cân bằng như sau:

$[S^{2-}] = (0,0100 - x) = 1,02\times10^{-3}$ M; $[CN^-] = 0,359$ M; $[Ni(CN)_4^{2-}] = 0,0100$ M; CdS

- Gọi y là độ tan của CdS. Vì CN^- dư và $\beta_4' = 10^{17,92}$ rất lớn nên Cd^{2+} tan ra trong dung dịch chủ yếu ở dạng $[Cd(CN)_4^{2-}]$, nghĩa là: $y = [Cd(CN)_4^{2-}] = [Cd^{2+}]\times\beta_4'\times[CN^-]^4$ (I)

Vì trong hệ đang giả thiết có kết tủa nên $[Cd^{2+}] = \frac{K_{s2}}{[S^{2-}]} = 7,79\times10^{-24}$ M.

Từ (I), suy ra: $y = 1,08\times10^{-7}$ M << $C^{02} = 0,0100$ M → **CdS không tan hết.**

	Suy ra, giả sử trong R có kết tủa là đúng. Kiểm tra giả thiết: Độ tan của CdS $= y << C_{S^{2-}} = 0{,}0100$ M nên S^{2-} tan ra từ CdS không ảnh hưởng tới pH là đúng.} Mặt khác: Từ cân bằng (2), ta có: $$[Ni^{2+}] = \frac{[Ni(CN)_4^{2-}]}{\beta_4 \times [CN^-]^4} = \frac{0{,}0100}{10^{30,22} \times 0{,}359^4} = 3{,}63\times10^{-31}\ M$$ Khi đó: $[Ni^{2+}]\times[S^{2-}] = 3{,}97\times10^{-34} < K_{s1} = 10^{-18,50}$ → **Không có kết tủa NiS.** Vậy, trong hỗn hợp **R** chỉ có kết tủa CdS. Khi đó, khối lượng CdS là: $m = (0{,}0100 - y)\times144{,}4\times2{,}1\times10^{-3} =$ **$3{,}03\times10^{-3}$ gam.**
	3.a) Khối lượng borax rắn cần dùng: $m = 0{,}05\times0{,}1\times381{,}2 =$ **1,906 gam** *Cách pha:* - Cân chính xác 1,906 gam borax rắn, chuyển vào cốc thủy tinh và hòa tan hoàn toàn bằng nước cất. - Chuyển hết lượng dung dịch vào bình định mức 100 mL; tráng cốc và đũa thủy tinh 2-3 lần và chuyển toàn bộ nước tráng vào bình định mức. - Thêm nước cất đến khoảng 2/3 bình, lắc đều; thêm tiếp nước cất và định mức đến vạch. - Đậy nắp và trộn đều dung dịch. *Thí sinh nêu được các ý chính sau sẽ cho đủ điểm:* *+ Cân chất rắn; hòa tan bằng nước cất* *+ Sử dụng bình định mức 100 mL để pha.* *+ Định mức đến vạch bằng nước cất, trộn đều dung dịch.*
	3.b) Cách đọc đúng là **cách I**
	3.c) Nồng độ HCl tính được từ kết quả chuẩn độ sẽ nhỏ hơn so với nồng độ thực. *Giải thích:* Khi pha trong bình định mức có thể tích nhỏ hơn 100 mL, nồng độ borax thực tế ($C_{thực}$) pha được sẽ cao hơn so với giá trị đã biết (C_o). Tuy nhiên, người làm thí nghiệm không biết giá trị thực, chỉ biết giá trị tính theo thể tích bình là 100 mL (C_o). Do đó, khi chuẩn độ V_o mL dung dịch borax chuẩn độ sẽ tiêu tốn thể tích HCl lớn hơn so với trường hợp bình định mức đúng 100 mL. Nghĩa là thể tích đọc được trên buret (V_T) lớn hơn so với thể tích HCl đúng (V_D) hay $V_T > V_D$. Khi tính toán, ta thấy: $$C_{HCl,\ tính} = \frac{2C_oV_o}{V_T} < C_{HCl,\ thực} = \frac{2C_oV_o}{V_D}$$ *Thí sinh có thể lập luận theo nồng độ, nếu đúng vẫn cho đủ điểm.*
	Tổng điểm toàn bài: 20,0 điểm