

ĐỀ THI CHÍNH THỨC

Môn: HOÁ HỌC

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

Ngày thi thứ nhất: 13/01/2019

(Đề thi có 03 trang, gồm 06 câu)

BẢN CHÍNH

Cho: $H = 1$; $C = 12$; $N = 14$; $O = 16$; $Al = 27$; $Ca = 40$; $Fe = 56$; $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; $e_0 = 1,602\cdot 10^{-19} \text{ C}$; $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$; $N_A = 6,022\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $h = 6,626\cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; $c = 3\cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Câu I (3,0 điểm)

I.1. Trong thực tế, oxi phân tử (O_2) có thể tồn tại ở các dạng với cấu trúc electron khác nhau: có 2 electron độc thân hoặc không có electron độc thân. Biết $Z_O = 8$.

a. Vẽ giản đồ orbital phân tử (MO) của các dạng nêu trên.

b. Trong các dạng O_2 nêu trên, dạng nào kém hoạt động hoá học nhất? Nêu các lí do để giải thích.

c. Để so sánh với công thức cấu tạo theo thuyết liên kết hóa trị (thuyết VB) của cùng một phân tử, từ giản đồ MO có thể đề xuất công thức cấu tạo “kiểu MO” như sau: gọi n^{lk} là số electron thuộc MO liên kết Ψ^{lk} , n^{plk} là số electron thuộc MO phản liên kết Ψ^{plk} (Ψ^{lk} và Ψ^{plk} được tạo ra từ cùng một cặp AO ban đầu), $n = n^{lk} - n^{plk}$ là số electron tham gia liên kết “kiểu MO”. Nếu $n = 2$ thì tương ứng với liên kết 2 electron, kí hiệu là 1 gạch (-); nếu $n = 1$ thì tương ứng với liên kết 1 electron, kí hiệu là 1 dấu chấm (·). Hãy đề xuất và giải thích công thức cấu tạo “kiểu MO” cho anion O_2^- ở trạng thái cơ bản.

d. Tùy theo điều kiện phản ứng, một phân tử O_2 trong dung dịch nước có thể bị khử bởi một quá trình 2 electron để tạo thành H_2O_2 hoặc một quá trình 4 electron để tạo thành H_2O . Sử dụng giản đồ MO để chỉ ra cơ sở của các quá trình này.

I.2. Một kĩ thuật thực nghiệm để xác định năng lượng phân li liên kết OO_2 (trong phân tử ozon) được thực hiện như sau: chiếu chùm sáng đơn sắc qua một mẫu khí O_3 , giảm dần bước sóng từ giá trị ban đầu 750 nm. Sự quan sát cho thấy, khi giảm bước sóng tới 330 nm thì xuất hiện quá trình phân li $O_3 \rightarrow O_2 + O$.

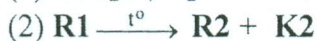
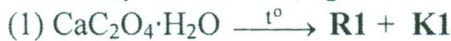
a. Xác định năng lượng phân li liên kết ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) của OO_2 . Vì sao không bắt đầu đo từ bước sóng ngắn (100 nm chẳng hạn) rồi tăng dần bước sóng?

b. Liên hệ để chỉ ra vai trò bảo vệ Trái Đất của tầng ozon.

Câu II (3,0 điểm)

II.1. Trong phương pháp phân tích nhiệt, một chất rắn khối lượng m_1 được gia nhiệt, thu được chất rắn mới khối lượng m_2 (khối lượng m_2 thay đổi theo từng giai đoạn phản ứng) và chất khí hoặc hơi. Giản đồ phân tích nhiệt cho biết sự biến đổi khối lượng của chất rắn theo nhiệt độ: trục tung biểu thị phần trăm khối lượng chất rắn còn lại so với khối lượng ban đầu ($\%m = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100\%$), trục hoành biểu thị nhiệt độ nung.

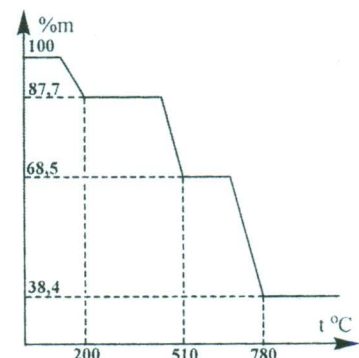
Giản đồ phân tích nhiệt (hình bên) của canxi oxalat ngậm nước $CaC_2O_4\cdot H_2O$ trong môi trường khí trơ cho thấy ba giai đoạn phản ứng có kèm theo thay đổi khối lượng của các chất rắn:



Kí hiệu **R** cho các chất rắn, **K** cho các chất khí hoặc hơi. Biết tỉ lệ mol các chất trong cả 3 phản ứng đều là 1:1:1.

a. Dựa vào các kết quả từ giản đồ phân tích nhiệt, xác định công thức phân tử của các chất **R1**, **R2**, **R3**, **K1**, **K2** và **K3**.

b. Dự đoán và giải thích dấu của biến thiên entanpy chuẩn ở 298K các phản ứng (1), (2) và (3).



II.2. Để xác định hàm lượng canxi cacbonat trong một mẫu đá vôi (giả thiết chỉ chứa CaCO_3 và tạp chất trơ), trước tiên, một chuỗi các phản ứng được thực hiện để kết tủa toàn bộ Ca^{2+} về dạng muối oxalat (A). Tiếp theo, toàn bộ lượng A được tách khỏi dung dịch và làm khô ở nhiệt độ phòng. Nung A ở 200°C đến khối lượng không đổi, thu được một chất rắn B duy nhất. Theo quy trình trên, từ 0,575 gam mẫu đá vôi thu được 0,683 gam B.

- Lí giải vì sao chọn nhiệt độ nung kết tủa A là 200°C ?
- Phần trăm khối lượng CaCO_3 trong mẫu đá vôi trên là bao nhiêu?

Câu III (3,0 điểm)

Một loại pin nhiên liệu oxit kim loại sử dụng chất điện li rắn là hỗn hợp $\text{CeO}_2, \text{Gd}_2\text{O}_3$. Ở 800°C , hỗn hợp oxit này cho phép ion O^{2-} di chuyển giữa hai điện cực. Pin này sử dụng nhiên liệu CO. Biết phản ứng toàn phần xảy ra trong pin: $2\text{CO}_{(k)} + \text{O}_{2(k)} \rightarrow 2\text{CO}_{2(k)}$ (*)

III.1. Tính sức điện động của pin ở 800°C , biết năng lượng tự do Gibbs của phản ứng (*) ở điều kiện này là -380 kJ .

III.2. Viết các bán phản ứng xảy ra ở các điện cực của pin.

III.3. Tính mật độ năng lượng dự trữ ($\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$) của nhiên liệu CO. Cho biết $1\text{ W} = 1\text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$.

III.4. Năng lượng thu được từ pin nhiên liệu có thể được sử dụng cho các mục đích khác nhau trong giao thông, công nghiệp hoá học,... Trong công nghiệp, NC-(CH_2)₄-CN (một tiền chất của NH_2 -(CH_2)₄- NH_2 là nguyên liệu cho sản xuất nylon) được tổng hợp điện hoá từ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$ trong môi trường axit.

- Viết phương trình phản ứng tổng hợp điện hoá NC-(CH_2)₄-CN.
- Tính khối lượng (tấn) nhiên liệu CO vừa đủ để cung cấp năng lượng cho phản ứng tổng hợp điện hoá 1,0 tấn NC-(CH_2)₄-CN.

Giả thiết hiệu suất các quá trình đều là 100%.

Câu IV (3,0 điểm)

Phản ứng clo hoá toluen ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$ hay Ph- CH_3) có thể xảy ra theo các cơ chế khác nhau tùy thuộc vào điều kiện phản ứng.

IV.1. Trong thí nghiệm dưới đây, toluen (lỏng, được lấy rất dư) phản ứng với clo khi đun nóng và có mặt một xúc tác axit (nồng độ axit là $0,117\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Nhiệt độ của phản ứng được giữ không đổi. Động học của phản ứng được nghiên cứu qua sự định lượng nồng độ Cl_2 trong hỗn hợp phản ứng sau từng khoảng thời gian:

Thời gian (phút)	0	3	6	10	14
$[\text{Cl}_2]$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,0775	0,0565	0,0410	0,0265	0,0175

Hãy xác định bậc riêng phần của Cl_2 và tốc độ phản ứng ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{phút}^{-1}$) tại thời điểm nồng độ Cl_2 trong hỗn hợp phản ứng là $0,0500\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

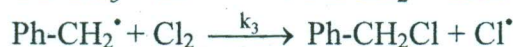
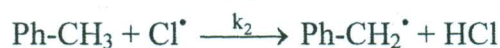
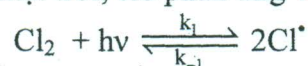
IV.2. Lập lại các thí nghiệm clo hoá toluen trong điều kiện rất dư toluen và tại một nhiệt độ không đổi, chỉ thay đổi nồng độ chất xúc tác. Tại cùng thời điểm nồng độ Cl_2 (trong hỗn hợp phản ứng) là $0,0500\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, tốc độ phản ứng đo được với 3 nồng độ xúc tác khác nhau được cho ở bảng dưới đây:

Nồng độ xúc tác ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,050	0,075	0,100
Tốc độ phản ứng ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{phút}^{-1}$)	0,00144	0,00265	0,00408

Hãy xác định bậc riêng phần của chất xúc tác.

IV.3. Sự có mặt của xúc tác thích hợp làm tăng tính electrophil của phân tử clo do sự tạo thành một phức chất trung gian. Hãy đề xuất một chất xúc tác và vẽ công thức cấu tạo Lewis của phức chất trung gian đó.

IV.4. Dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời, clo phản ứng với toluen theo cơ chế đề xuất như sau:



Dựa trên cơ chế này, tìm biểu thức tính nồng độ Ph- CH_3 theo thời gian. Biết nồng độ ban đầu của Cl_2 và Ph- CH_3 trong hỗn hợp là bằng nhau.

Câu V (4,0 điểm)

V.1. Trong một số trường hợp, theo quy tắc 18 electron của Sidgwich, một phức chất sẽ được dự đoán là bền nếu các nguyên tử hoặc ion kim loại chuyển tiếp trung tâm đạt được cấu hình 18 electron $(n-1)d^{10}ns^2np^6$ như của khí hiếm. Dựa vào quy tắc này:

a. Giải thích tại sao Fe(0) có thể tạo phức chất đơn nhân bền với CO (phức chất **X**), trong khi không quan sát thấy điều tương tự ở Co(0)? Cho **X** phản ứng với I_2 theo tỉ lệ mol 1:1 thu được phức chất đơn nhân **Y** và khí **Z**. Xác định công thức hóa học của **Y** và **Z**.

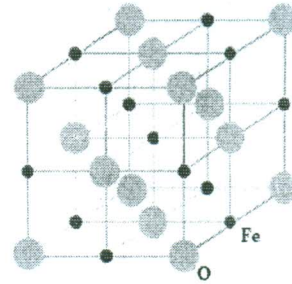
b. Giải thích tại sao Co(0) lại tạo được phức chất hai nhân bền với CO có công thức là $[Co_2(CO)_8]$. Mô tả sự tạo thành liên kết và vẽ cấu trúc hình học của phức chất này.

Biết: $Z_C = 6, Z_{Fe} = 26; Z_{Co} = 27$.

V.2. Một ô mạng lập phương của oxit sắt **M** có hằng số mạng là 4,30 Å được mô tả ở hình bên.

a. Xác định công thức hoá học của **M**. Tính khối lượng riêng ($g \cdot cm^{-3}$) của **M** và bán kính của ion sắt (Å). Cho biết bán kính của ion O^{2-} là 1,40 Å.

b. Trong quá trình tổng hợp **M**, thu được oxit sắt **N** có cùng kiểu ô mạng và hằng số mạng như của **M**, nhưng thiếu hụt một số lượng ion sắt. Khối lượng riêng của **N** đo được là $5,70 g \cdot cm^{-3}$. Xác định công thức hoá học của **N**. Đề xuất quy trình hoá học đơn giản để phân biệt (định tính) **M** và **N**.



Câu VI (4,0 điểm)

VI.1. Hàm lượng khí CO_2 trong không khí ảnh hưởng lớn tới pH của nước biển. Khi lượng khí CO_2 tăng thì pH của nước biển giảm, ảnh hưởng nghiêm trọng tới các via san hô (có thành phần chính là $CaCO_3$). Nước biển luôn tồn tại cân bằng với $CaCO_3$ rắn và CO_2 trong không khí.

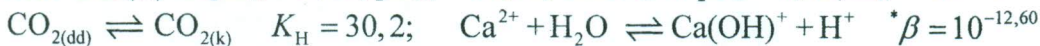
a. Tính pH của nước biển hiện nay. Biết hàm lượng khí CO_2 trung bình trong khí quyển hiện tại (năm 2019) là 0,0385% về thể tích.

b. Hàm lượng khí CO_2 trung bình trong khí quyển năm 1900 là 0,0295%, năm 1950 là 0,0314% về thể tích.

(i) Xác định khối lượng $CaCO_3$ đã tan ra từ năm 1950 đến 2019 tính cho $10 km^2$ nước biển có độ sâu là 5 m.

(ii) So sánh tốc độ tan trung bình của $CaCO_3$ vào nước biển ($tân \cdot năm^{-1} \cdot km^{-3}$) trong giai đoạn 50 năm từ 1900 đến 1950 và giai đoạn 69 năm từ 1950 đến nay.

Biết: $CO_{2(dd)} \text{ có } pK_{a1} = 6,35; pK_{a2} = 10,33; CaCO_3 \text{ có } pK_s = 8,35; K_w = 10^{-14}$.



Các phép tính được thực hiện ở 25 °C, áp suất khí quyển là 1 atm và giả thiết hệ trên không bị ảnh hưởng bởi các yếu tố khác.

VI.2. Phèn chua ($K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$; $M = 948 g \cdot mol^{-1}$) là chất thường được sử dụng để làm trong nước sinh hoạt nhờ quá trình tạo $Al(OH)_3$ kết tủa bông keo kéo theo các chất rắn lơ lửng trong nước.

a. Tính pH của dung dịch phèn chua bão hòa ở 25 °C, biết độ tan của phèn chua ở nhiệt độ này là $59,0 g \cdot L^{-1}$.

b. Để làm trong nước sinh hoạt có $pH = x$ (gây bởi sự ô nhiễm axit mạnh hoặc bazơ mạnh), một lượng y gam phèn chua được hòa tan vào $1,0 m^3$ nước sinh hoạt để tạo kết tủa bông keo $Al(OH)_3$ và tổng nồng độ các dạng ion nhôm còn lại trong dung dịch bằng $10^{-6} M$ (coi như kết tủa hoàn toàn Al^{3+}).

(i) Thiết lập biểu thức tính y theo x . Áp dụng tính số gam phèn chua cần cho vào một bể chứa $3,0 m^3$ nước sinh hoạt có pH là 6,50.

(ii) Cho rằng để làm trong nước sinh hoạt một cách hiệu quả thì lượng $Al(OH)_3$ kết tủa bông keo tối thiểu phải là $15,6 mg \cdot m^{-3}$ nước. Xác định pH tối thiểu của nước sinh hoạt để có thể sử dụng hiệu quả phèn chua.

Biết: $Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)^{2+} + H^+ \quad \beta = 10^{-4,3}; pK_{a,HSO_4^-} = 2,00; pK_{s,Al(OH)_3} = 32,40; K_w = 10^{-14}$ và giả thiết hệ trên không bị ảnh hưởng bởi các yếu tố khác.

----- HẾT -----

* Thí sinh không được sử dụng tài liệu;

* Cán bộ coi thi không giải thích gì thêm.