

**TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN**  
**TRƯỜNG THPT CHUYÊN KHOA HỌC TỰ NHIÊN**

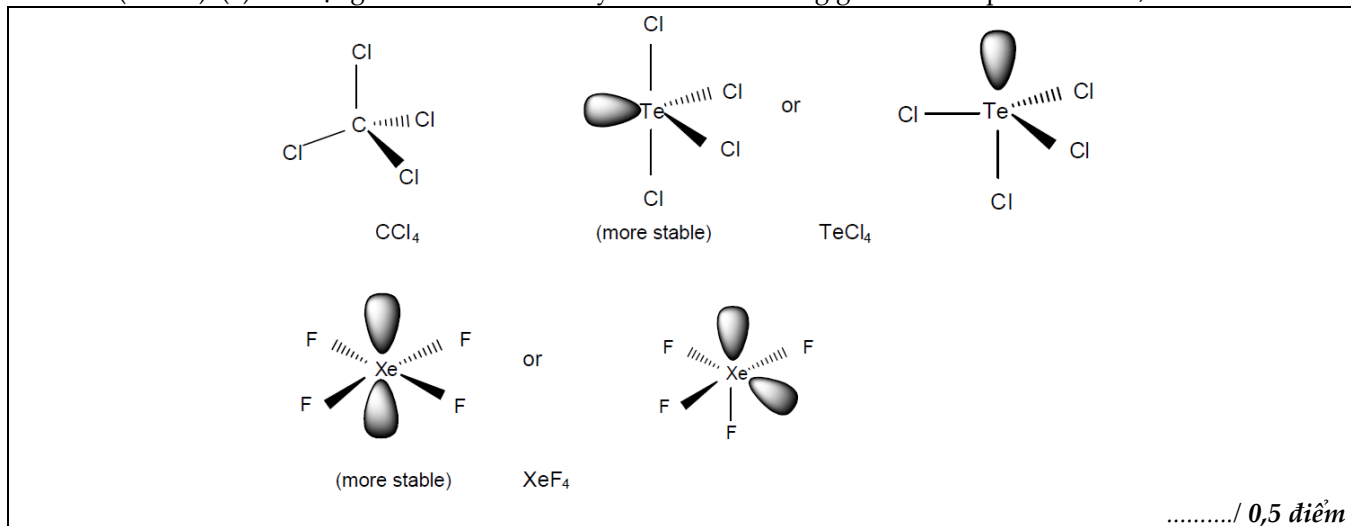


HUS High School For Gifted Students

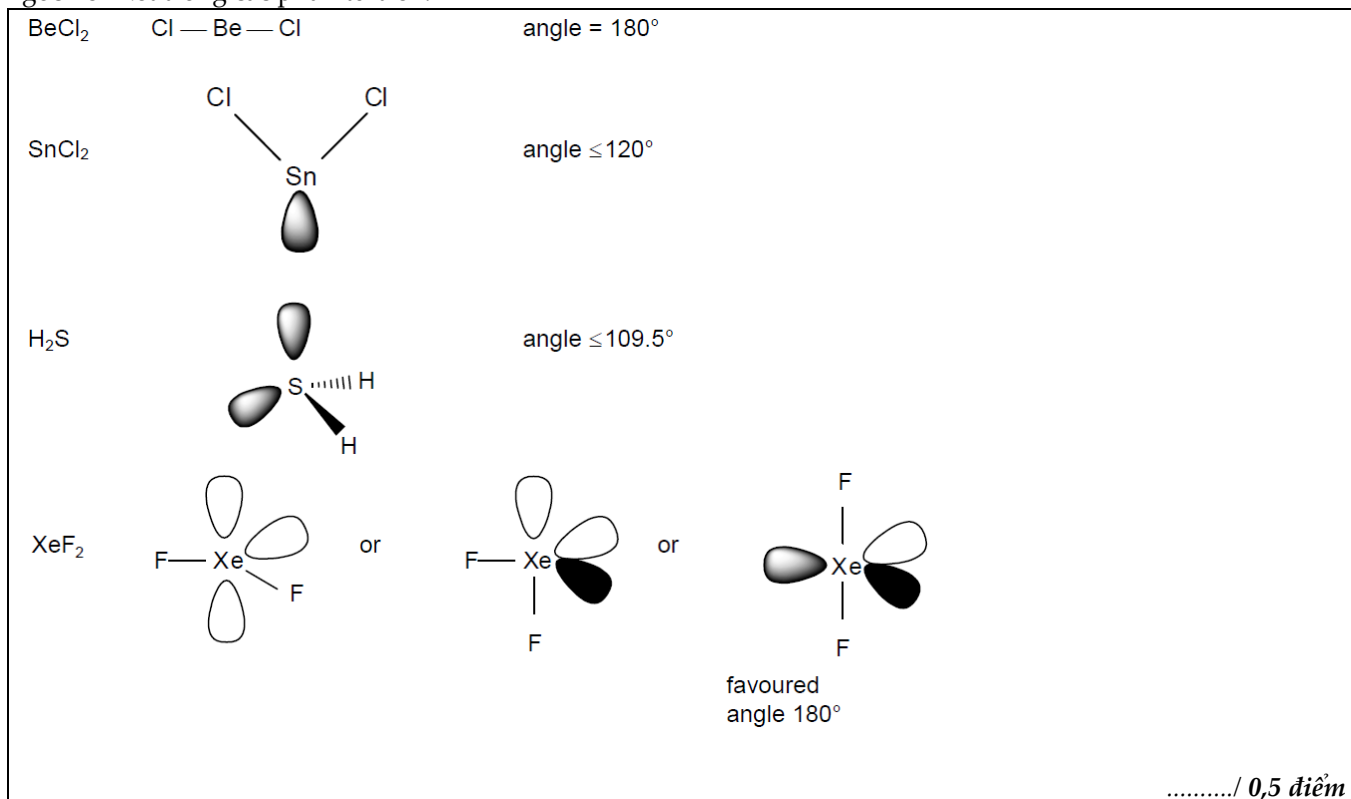
**ĐÁP ÁN- THANG ĐIỂM**  
**ĐỀ THI OLYMPIC CHUYÊN KHOA HỌC TỰ NHIÊN 2015**  
**MÔN HÓA HỌC**

*Ngày thứ nhất*

**Câu 1** (3 điểm) (a) Sử dụng mô hình VSEPR hãy vẽ cấu trúc không gian của các phân tử  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{TeCl}_4$  và  $\text{XeF}_4$ .



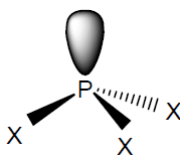
(b) Sử dụng mô hình VSEPR hãy vẽ cấu trúc không gian của các phân tử  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  và  $\text{XeF}_2$ . Dự đoán các góc liên kết trong các phân tử trên.



(c) Photpho tạo các trihalogenua  $\text{PX}_3$  với  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ .

i/ Hãy cho biết góc tối đa  $\text{XPX}$  theo mô hình VSEPR? Trong thực tế góc liên kết trong các trihalogenua nhỏ hơn góc tối đa. Hãy giải thích.

Góc  $\text{XPX}$  tối đa theo VSEPR:  $109,5^\circ$ .



Trong thực tế góc  $\text{XPX}$  nhỏ hơn  $109,5^\circ$ . Nguyên nhân là do cặp electron hóa trị tự do chiếm thể tích trong không gian nhiều hơn.

...../ 0,5 điểm

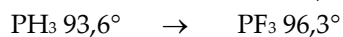
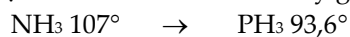
ii/ Hãy cho biết đi từ I đến F thì góc liên kết biến đổi như thế nào. Giải thích.

Đi từ I → F: góc liên kết giảm dần ( $102^\circ, 101,5^\circ, 100,3^\circ, 97,9^\circ$ ).

Giải thích: khi đi từ I đến F thì độ âm điện tăng dần, dẫn đến cặp electron liên kết nằm xa dần nguyên tử trung tâm (P), làm lực đẩy giữa các cặp electron này giảm, do đó góc liên kết giảm.

...../ 0,5 điểm

(d) Dựa vào mô hình VSEPR hãy giải thích sự thay đổi góc liên kết giữa các phân tử sau:



$\text{NH}_3/\text{PH}_3$  ( $107^\circ/93,6^\circ$ )

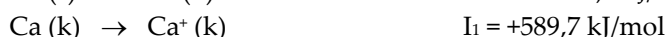
Do độ âm điện của nitơ lớn hơn của photpho.

$\text{PH}_3/\text{PF}_3$  ( $93,6^\circ/96,3^\circ$ )

Do cặp electron hóa trị tự do của flo có thể tạo liên kết  $\pi$  cho với obitan d trống của P.

...../ 1 điểm

**Câu 2** (3 điểm) Cho các số liệu sau liên quan đến canxi florua.



(a) Hãy tính năng lượng mạng lưới của canxi florua.

=>  $U_{\text{ml}} = -589,7 - 1145 - 178,2 - 1219,6 + 2 \times 322 - 79 \times 2 = -2646,5 \text{ kJ.mol}^{-1};$

...../ 1 điểm

Biết tích số tan của canxi florua ở  $25^\circ\text{C}$  là  $pK_{\text{sp}} = 10,52$ .

(b) Hãy tính độ tan của canxi florua trong nước cất ở  $25^\circ\text{C}$  theo g/L.

$$\text{CaF}_2 \text{ (r)} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{F}^-$$

S            2S

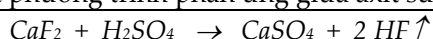
Có:  $K_{\text{sp}} = S(2S)^2 = 4S^3$

=>  $S = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}}{4}} = 1,96 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} = 15,3 \text{ mg.L}^{-1}$

...../ 0,5 điểm

Hiđro florua được điều chế bằng cách cho canxi florua tác dụng với axit sunfuric đặc ở  $200 - 250^\circ\text{C}$ .

(c) Hãy viết phương trình phản ứng giữa axit sunfuric với canxi florua.



...../ 0,5 điểm

(d) Hãy tính thể tích (theo ml) dung dịch axit sunfuric 96 % ( $d = 1,84 \text{ g/cm}^3$ ) cần dùng để điều chế 1000 L khí hiđro florua ở 1,013 bar và 200°C.

$$n_{HF} = \frac{1000L \times 1,013 \text{ Bar}}{0,08314 L \cdot \text{Bar} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1} \times 473K} = 25,76 \text{ mol}$$

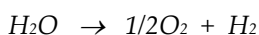
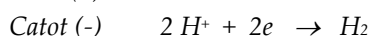
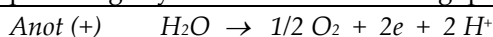
$$\Rightarrow n_{H_2SO_4} = \frac{n_{HF}}{2} = 12,88 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow V_{dd H_2SO_4} = \frac{12,88 \times 98}{0,96 \times 1,84} = 714,6 \text{ ml}$$

...../ 0,5 điểm

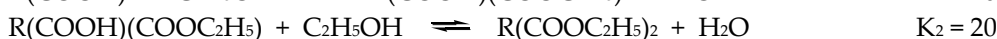
Flo được điều chế bằng cách điện phân nóng chảy hỗn hợp hiđro florua và kali florua. Clo được điều chế bằng cách điện phân dung dịch muối clorua.

(e) Hãy giải thích tại sao phương pháp điều chế clo trên không áp dụng được để điều chế flo. Hãy viết các bán phản ứng xảy ra ở anot và catot trong quá trình điện phân dung dịch natri florua.



...../ 0,5 điểm

**Câu 3** (2 điểm) Trộn một axit dicarboxylic với etanol theo tỉ lệ mol tương ứng là 1 : a (có mặt xúc tác). Xảy ra các phản ứng:



Hãy cho biết giá trị của a để hiệu suất tạo monoeste đạt cực đại. Hãy tính giá trị hiệu suất cực đại đó.

$$a = 1,05.$$

$$H_{max} = 1/3.$$

...../ 2 điểm

**Câu 4** (3 điểm) Phản ứng ở pha khí:  $A_2(k) + 2 B(k) \rightarrow 2 AB(k)$

được xúc tác bởi chất C. Hằng số tốc độ tổng cộng của phản ứng tăng tuyến tính (bậc nhất) theo nồng độ xúc tác. Các số liệu sau được đo ở 400 K với  $[C] = 0,050 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ :

Thí nghiệm	$[A_2] (\text{mol} \cdot L^{-1})$	$[B] (\text{mol} \cdot L^{-1})$	Tốc độ đầu ( $\text{mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ )
1	0,010	0,10	$1,600 \cdot 10^{-10}$
2	0,010	0,20	$3,200 \cdot 10^{-10}$
3	0,100	0,20	$1,012 \cdot 10^{-9}$

(a) Hãy xác định phương trình động học của phản ứng.

$$v = k_{tc}[A_2]^{1/2}[B].$$

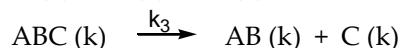
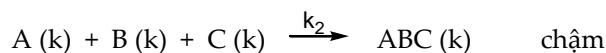
...../ 0,5 điểm

(b) Hãy tính hằng số tốc độ tổng cộng của phản ứng ( $k_{tc}$ ) ở 400 K.

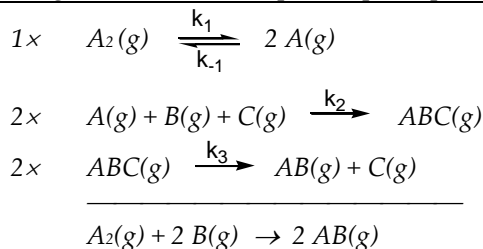
$$k_{tc} = 1,6 \cdot 10^{-8} M^{-1/2} \cdot s^{-1}$$

...../ 0,5 điểm

(c) Cơ chế của phản ứng trên được đề xuất như sau.



Hãy chứng minh cơ chế trên phù hợp với phương trình phản ứng tổng cộng.



...../ 0,5 điểm

(d) Hãy chứng minh cơ chế trên phù hợp với phương trình động học xác định được ở phần (a).

$$\begin{aligned} & k_1[A_2] = k_{-1}[A]^2 \\ \Rightarrow & [A] = \sqrt{\frac{k_1[A_2]}{k_{-1}}} \\ & v = k_2[A][B][C] = k_2 \sqrt{\frac{k_1[A_2]}{k_{-1}}} [B][C] = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [C][A_2]^{1/2} [B] = k_{overall}[A_2]^{1/2} [B] \\ & k_{overall} = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [C] \end{aligned}$$

...../ 0,5 điểm

(e) Hãy tính năng lượng phân li liên kết của  $A_2$  từ các số liệu sau:

- Ở 400 K, khi  $[A_2] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  thì  $[A] = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
- Khi thí nghiệm đầu tiên ở trên được thực hiện lặp lại ở 425 K thấy tốc độ đầu của phản ứng tăng gấp ba lần.
- Năng lượng hoạt hóa của bước chậm nhất là 45,0 kJ/ mol.

$$\begin{aligned} \text{Ở } 400K: \quad & A_2(g) \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} 2 A(g) \\ & K_{400K} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[A]^2}{[A_2]} = \frac{(4 \cdot 10^{-3})^2}{0,1} = 1,6 \cdot 10^{-4} \\ & k_{overall} = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [C] = 1,6 \cdot 10^{-8} \\ \Rightarrow & k_{2,400K} = \frac{k_{overall}}{\sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [C]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-8}}{\sqrt{1,6 \cdot 10^{-4}} \cdot 0,05} = 2,53 \cdot 10^{-5} \\ & \ln \frac{k_{2,425K}}{k_{2,400K}} = -\frac{E^*}{R} \left( \frac{1}{425} - \frac{1}{400} \right): \\ & \ln \frac{k_{2,425K}}{2,53 \cdot 10^{-5}} = -\frac{45 \cdot 10^3}{8,314} \left( \frac{1}{425} - \frac{1}{400} \right) \\ \Rightarrow & k_{2,425K} = 5,61 \cdot 10^{-5}; \end{aligned}$$

$$\text{Ở } 425\text{K}; k'_{\text{overall}} = k_{\text{overall}} \times 3 = 4,8 \cdot 10^{-8};$$

$$k'_{\text{overall}} = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [C]$$

$$\Rightarrow K_{425\text{K}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \left( \frac{k'_{\text{overall}}}{k_2 [C]} \right)^2 = \left( \frac{4,8 \cdot 10^{-8}}{5,61 \cdot 10^{-5} \times 0,05} \right)^2 = 2,93 \cdot 10^{-4}$$

$$\ln \frac{K_{425}}{K_{400}} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{425} - \frac{1}{400} \right)$$

$$\Rightarrow \ln \frac{2,93 \cdot 10^{-4}}{1,6 \cdot 10^{-4}} = -\frac{\Delta H^\circ}{8,314} \left( \frac{1}{425} - \frac{1}{400} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta H^\circ = 34,2 \text{ kJ/mol}$$

...../ 1 điểm

**Câu 5** (3 điểm) Nung 5,000 g hỗn hợp chứa  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  và  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$  ở nhiệt độ cao thu được 1,000 lit hỗn hợp các khí  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{O}_2$  ở 1,312 atm và 400,0 K. Khi nhiệt độ của hỗn hợp khí được làm lạnh xuống 300,0 K, áp suất trong bình giảm xuống còn 0,897 atm. Áp suất hơi nước ở nhiệt độ này là 27,0 tor. Khí trong bình được dùng để đốt cháy một lượng dư axetilen ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ). Biến thiên entanpy của quá trình đốt cháy là -7,796 kJ. Cho biết:

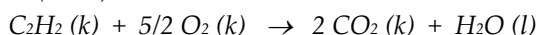
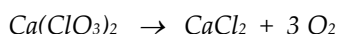
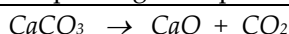
$$\Delta H^\circ_{\text{sn}}(\text{C}_2\text{H}_2(\text{k})) = 226,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta H^\circ_{\text{sn}}(\text{CO}_2(\text{k})) = -393,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta H^\circ_{\text{sn}}(\text{H}_2\text{O}(\text{k})) = -241,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta H^\circ_{\text{hh } 298\text{K}}(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 44,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

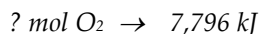
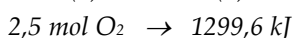
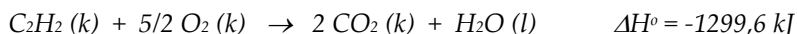
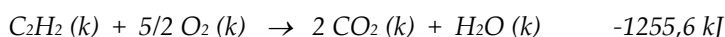
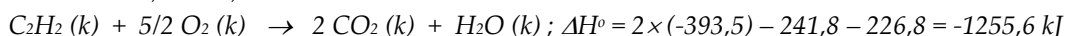
(a) Hãy viết các phương trình phản ứng xảy ra.



...../ 1 điểm

(b) Hãy tính thành phần phần trăm theo khối lượng của  $\text{CaCO}_3$  và  $\text{CaCl}_2$  trong hỗn hợp đầu.

$$n_{\text{O}_2} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,04 \text{ mol};$$



$$\Rightarrow n_{\text{O}_2} = 0,015 \text{ mol};$$

$$n_{\text{O}_2} + n_{\text{CO}_2} = (0,897 - 27/760) \times 1 / (0,082 \times 300) = 0,035 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow n_{\text{CO}_2} = 0,035 - 0,015 = 0,02 \text{ mol};$$

$$\Rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,04 - 0,035 = 0,005 \text{ mol};$$

$$\text{CaCO}_3 \quad 0,01 \text{ mol} \quad 1 \text{ gam} \quad 20,0\%$$

$$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \quad 0,005 \text{ mol} \quad 0,81 \text{ gam}$$

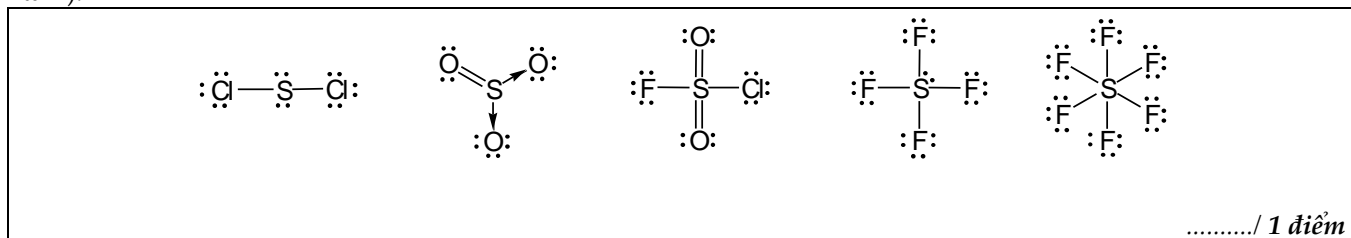
$$\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 \quad 0,005 \text{ mol} \quad 1,035 \text{ gam}$$

$$\text{CaCl}_2 \quad 2,155 \text{ gam} \quad 43,1\%$$

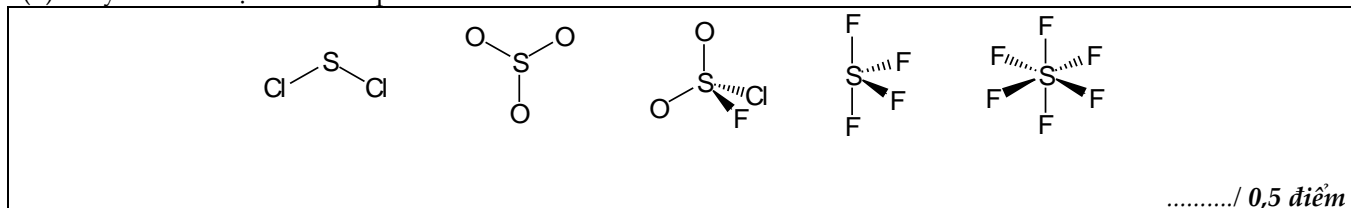
...../ 2 điểm

**Câu 6** (3 điểm) Lưu huỳnh tạo được một số hợp chất với oxi và các halogen. Các hợp chất này chủ yếu là hợp chất cộng hóa trị và dễ bị thủy phân trong nước.

(a) Hãy viết công thức Lewis của các phân tử  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{ClF}$ ,  $\text{SF}_4$  và  $\text{SBrF}_5$  (lưu huỳnh là nguyên tử trung tâm).



(b) Hãy vẽ hình học của năm phân tử trên.



Hợp chất X có chứa lưu huỳnh (mỗi phân tử có chứa một nguyên tử lưu huỳnh), oxi và một hoặc một số nguyên tử trong số các nguyên tử F, Cl, Br và I. Hòa tan một lượng nhỏ X vào nước. Nó bị thủy phân hoàn toàn và không xảy ra phản ứng oxi hóa - khử, các sản phẩm tạo thành đều tan trong nước. Dung dịch các thuốc thử sau (đều có nồng độ 0,1 M) được thêm vào các phần riêng rẽ chứa dung dịch thu được ở trên. Các kết quả thu được như sau:

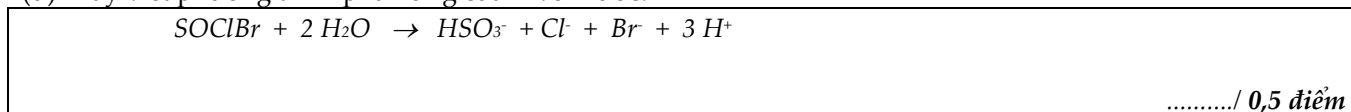
- Thêm  $\text{HNO}_3$  và  $\text{AgNO}_3$ : có kết tủa màu vàng.
- Thêm  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ : không có hiện tượng.
- Thêm  $\text{NH}_3$  để trung hòa dung dịch về pH = 7 và thêm  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ : không có hiện tượng.
- Thêm  $\text{KMnO}_4$  sau đó thêm  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ : thấy mất màu tím và xuất hiện kết tủa trắng.
- Thêm  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ : không thấy kết tủa xuất hiện.

Hòa tan hoàn toàn 7,190 g chất X vào nước tạo thành 250,0  $\text{cm}^3$  dung dịch. 25,00  $\text{cm}^3$  dung dịch này phản ứng với lượng vừa đủ  $\text{AgNO}_3$  thu được 1,452 g kết tủa.

(c) Hãy xác định công thức của X.

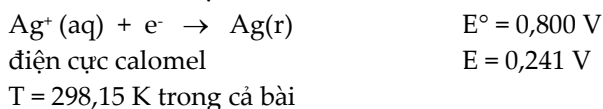


(d) Hãy viết phương trình phản ứng của X với nước.



**Câu 7** (3 điểm) Thí nghiệm sau được tiến hành để xác định tích số tan của bạc bromua: Trộn 20,0 mL dung dịch kali bromua 0,0100 mol/L với 20,0 mL dung dịch bạc nitrat 0,0100 mol/L trong một cốc thủy tinh. Nhúng điện cực calomel (điện cực so sánh) và điện cực chọn lọc ion bạc vào dung dịch trong cốc. Suất điện động giữa hai điện cực xác định được là 0,199 V.

(a) Hãy tính tích số tan của bạc bromua. Cho:



(b) Hãy tính  $\Delta G^\circ$  của phản ứng  $\text{AgBr (r)} \rightarrow \text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{Br}^- (\text{aq})$

Biết  $\text{AgBr(r)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(r)} + \text{Br}^-(\text{aq}) \quad E^\circ = 0,071 \text{ V}.$

$\Delta G^\circ = 70,3 \text{ kJ/mol}$

...../ 1 điểm

(c) Hãy xác định thế khử chuẩn của điện cực  $\text{AgI/ Ag, I}^-$ . Biết  $K_{\text{sp}}(\text{AgI}) = 8,12 \cdot 10^{-17}$ .

$E^\circ(\text{AgI/Ag}) = -0,152 \text{ V}$

...../ 1 điểm

---HẾT---