

Câu 1. (4,00 điểm)

Hấp thụ hoàn toàn 0,010 mol khí H_2S vào nước cất, thu được 100,0 mL dung dịch **A**.

a) Tính nồng độ cân bằng của các ion trong dung dịch **A**.

b) Trộn 10,0 mL dung dịch **A** với 10,0 mL dung dịch $FeCl_2$ 0,02 M, thu được 20,0 mL dung dịch

B. Có kết tủa xuất hiện từ dung dịch **B** hay không?

c) Tính giá trị pH của dung dịch **B** để có thể tách được ion Fe^{2+} hoàn toàn ra khỏi dung dịch dưới dạng kết tủa, biết rằng ion Fe^{2+} được coi là tách hoàn toàn ra khỏi dung dịch khi nồng độ còn lại của sắt(II) trong dung dịch là 10^{-6} M.

Cho biết: $pK_S(FeS) = 17,2$; $pK_{a1}(H_2S) = 7,02$; $pK_{a2}(H_2S) = 12,90$; $*\beta(FeOH^+) = 10^{-5,92}$;

Câu 2.(4,00 điểm)

1. Một dung dịch hỗn hợp A gồm HCl 0,1M và H_3PO_4 0,1M.

a. Tính pH của dung dịch.

b. Tính thể tích dung dịch NaOH 0,1M cần để chuẩn độ 100 ml dung dịch A đến pH = 4,4.

(Cho H_3PO_4 có $pK_{a1} = 2,15$; $pK_{a2} = 7,21$; $pK_{a3} = 12,40$).

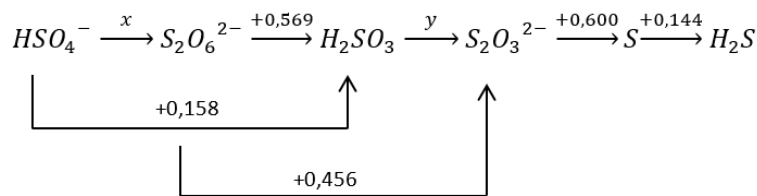
2. Dung dịch X gồm HA 0,02M ; HClO 0,100M và NH_4^+ 0,2M. $pH_x = 2,745$.

a) Tính $K_a(HA)$, biết $pK_a(HClO) = 7,53$; $pK_a(NH_4^+) = 9,24$

b) Số lần pha loãng dung dịch X là bao nhiêu lần để độ điện ly của HA thay đổi 4 lần ?

Câu 3. (4,00 điểm)

1. Dưới đây là giản đồ Latimer của một chuỗi tiểu phân chứa lưu huỳnh ở pH = 0. Các giá trị thế tính theo Volt:



a. Xác định các giá trị x, y còn thiếu.

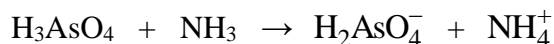
b. Cho biết S^0 (đơn chất) bền hay không bền.

c. Viết phương trình tự oxi hóa khử của $S_2O_3^{2-}$ dựa theo các tiểu phân được cho trong giản đồ Latimer.

d. Tính ΔG^0 và từ đó tính hằng số cân bằng của phản ứng tự oxi hóa – khử ở 25°C.

Cho : $F = 96500$; $\ln = 2,303\lg$; $R = 8,314(J/K)$

2. a. Hãy trình bày cách thiết lập sơ đồ pin sao cho khi pin hoạt động thì xảy ra phản ứng:

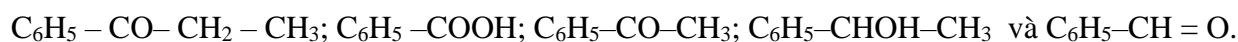


b. Tính sức điện động của pin ở điều kiện tiêu chuẩn (E_{pin}^0).

Cho: $pK_{ai}(H_3AsO_4) = 2,13$; 6,94; 11,50; $pK_{a(NH_4^+)} = 9,24$ ($pK_a = -\lg K_a$, với K_a là hằng số phân li axit).

$p_{H_2} = 1 \text{ atm}$; ở 25 °C: $2,303 \frac{RT}{F} = 0,0592$.

Câu 4. (2 điểm) Trong 5 lọ không chứa nhãn chứa riêng rẽ 5 hợp chất thơm là

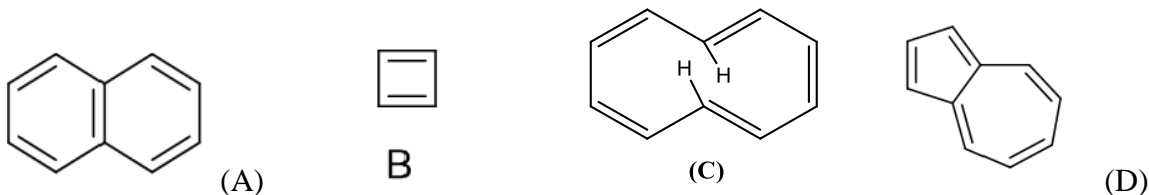


Dựa vào các kết quả thí nghiệm sau đây, hãy cho biết mỗi chất được kí hiệu bằng các chữ cái (A,B,C,D,E) ứng với công thức cấu tạo nào. Viết các phương trình phản ứng xảy ra.

- Cho vào mỗi chất một giọt hỗn hợp $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ và lắc đều. Sau vài phút thấy A, C biến đổi dung dịch thành xanh lục
- Cho vào mỗi chất 1 ít dung dịch NaOH loãng thì chỉ riêng B tan được.
- Khi cho tác dụng với Iot trong dung dịch kiềm thì A và E cho kết tủa vàng
- C, D, E đều tác dụng với 2,4- đinitrophenylhidrazin cho kết tủa màu đỏ da cam.

Câu 5. (3 điểm)

1. Chất nào sau đây có tính thơm:

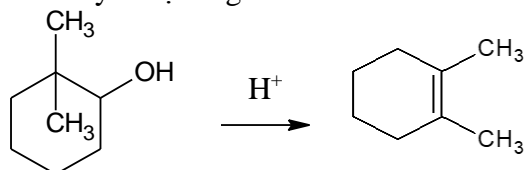


2. So sánh tính axit của:

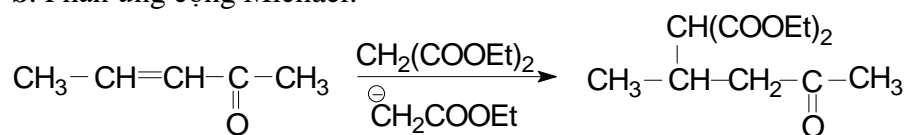
- a. Axit bixiclo [1.1.1] pentan-1-cacboxylic (A) và axit 2,2-đimetyl propanoic (B)
- b. $C_6H_5CO_2H$ (E), $C_6H_5CO_3H$ (F) và $C_6H_5SO_3H$ (G)

3. Trình bày cơ chế của phản ứng sau:

a. Chuyển vị Wagner-Meerwein:



b. Phản ứng cộng Michael:



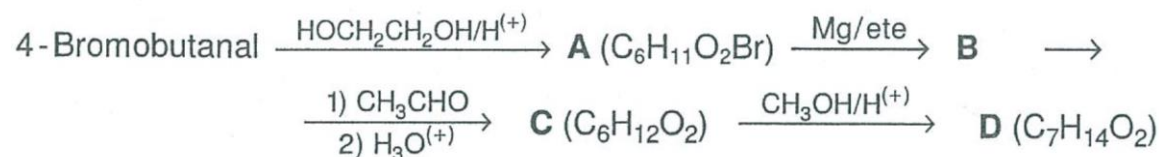
Câu 6. (3 điểm)

1. Một monoterpenoit mạch hở A có công thức phân tử $C_{10}H_{18}O$ (khung cacbon gồm hai đơn vị isopren nối với nhau theo qui tắc đầu-đuôi). Oxi hoá A thu được hỗn hợp các chất A1, A2 và A3. Chất A1 (C_3H_6O) cho phản ứng iodoform và không làm mất màu nước brom. Chất A2 ($C_2H_2O_4$) phản ứng được với Na_2CO_3 và với $CaCl_2$ cho kết tủa trắng không tan trong axit axetic; A2 làm mất màu dung dịch $KMnO_4$ loãng. Chất A3 ($C_5H_8O_3$) cho phản ứng iodoform và phản ứng được với Na_2CO_3 .

a. Viết công thức cấu tạo của A1, A2 và A3.

b. Vẽ công thức các đồng phân hình học của A và gọi tên theo danh pháp IUPAC.

2. Xác định công thức cấu tạo các chất A, B, C, D trong dãy sau:




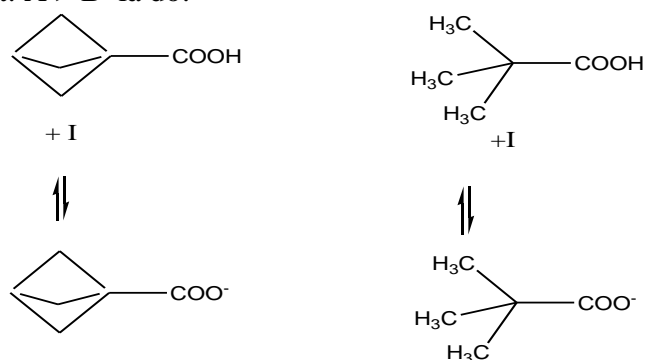
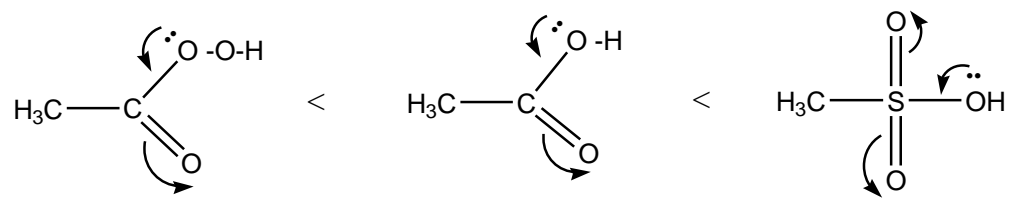
----- Hết -----

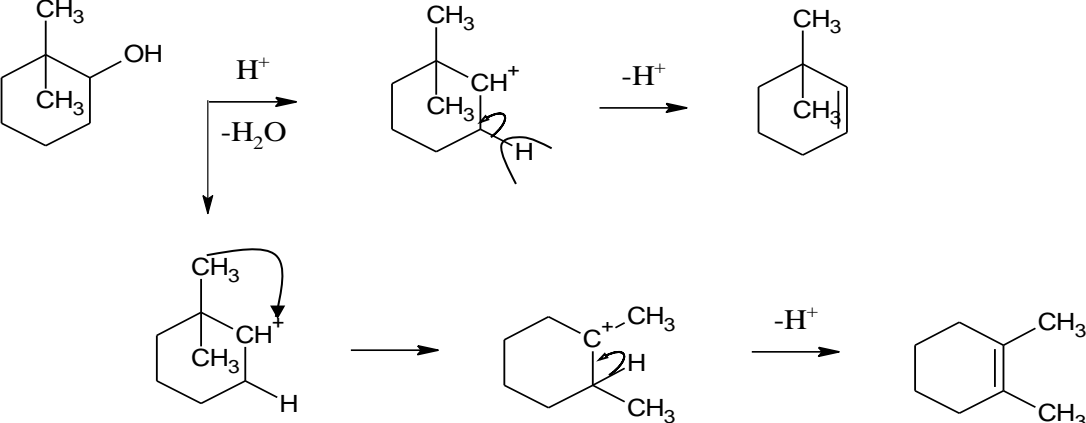
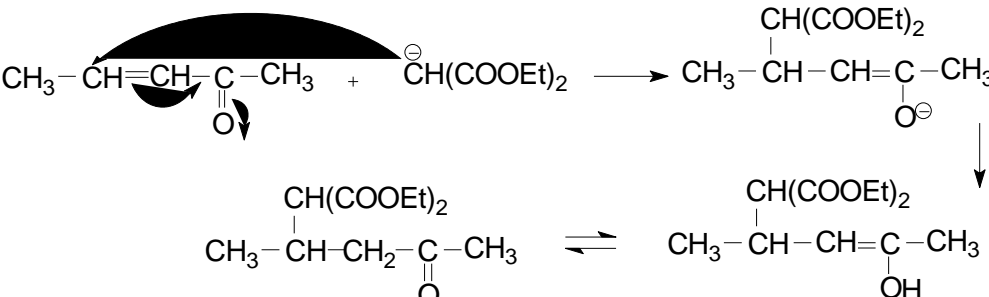
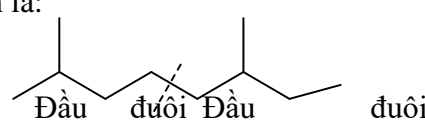
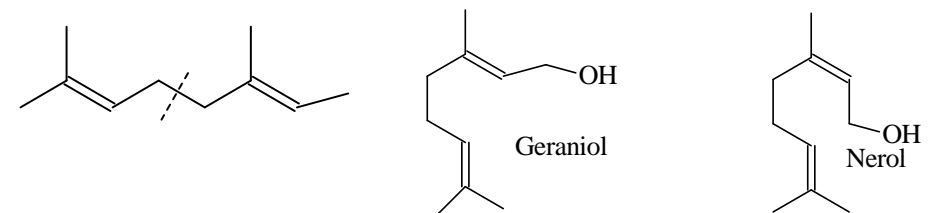
HƯỚNG DẪN CHẤM MÔN HÓA HỌC
ĐỀ THI NĂNG KHIẾU 10 HÓA – LẦN 5
Năm học 2021- 2022

CÂU	Ý	HƯỚNG DẪN – ĐÁP ÁN	Điểm
1	a	<p>Nồng độ của H₂S trong dung dịch A: C = 0,10 M. Do K_{a1}(H₂S) >> K_{a2}(H₂S) và C.K_{a1}(H₂S) >> K_w, do vậy có thể bỏ qua cân bằng phân li bậc 2 của H₂S và cân bằng phân li của H₂O. Cân bằng chính quyết định pH trong dung dịch là:</p> $\begin{array}{ccccccc} \text{H}_2\text{S} & \rightleftharpoons & \text{H}^+ & + & \text{HS}^- & & K_{a1} = 10^{-7,02} \\ [] & & (0,1 - x) & & x & & x \end{array}$ <p>⇒ [H⁺] = [HS⁻] = x = 10^{-4,01}; [S²⁻] = 10^{-12,9} M.</p>	1,0
	b	<p>Sau khi trộn: C(Fe²⁺) = 0,01 M; C(H₂S) = 0,05 M. Nhận xét: Do K_{a1}(H₂S) >> K_{a2}(H₂S); C.K_{a1}(H₂S) ≈ C. *β(FeOH⁺) >> K_w, do vậy có thể bỏ qua cân bằng phân li bậc 2 của H₂S và cân bằng phân li của H₂O. Các cân bằng chính quyết định pH trong dung dịch là:</p> $\begin{array}{ccccccc} \text{H}_2\text{S} & \rightleftharpoons & \text{H}^+ & + & \text{HS}^- & & K_{a1} = 10^{-7,02} \\ \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} & \rightleftharpoons & \text{H}^+ & + & \text{FeOH}^+ & & * \beta = 10^{-5,92} \end{array}$ <p>[H⁺] = [HS⁻] + [FeOH⁺] → [H⁺] = C(H₂S). K_{a1}/([H⁺] + K_{a1}) + C([Fe²⁺]). *β/([H⁺] + *β) Thay K_{a1} = 10^{-7,02}, *β = 10^{-5,92} vào phương trình trên → [H⁺] = 1,26.10⁻⁴ M → [Fe²⁺] = C([Fe²⁺]).[H⁺]/([H⁺] + *β) = 9,905.10⁻³ M. → [S²⁻] = C(H₂S). K_{a1} K_{a2}/([H⁺]² + [H⁺]K_{a1} + K_{a1} K_{a2}) = 3,78.10⁻¹⁴ M; → [Fe²⁺].[S²⁻] = 9,905.10⁻³. 3,78.10⁻¹⁴ = 10^{-16,426} > K_s(FeS) → Có kết tủa FeS xuất hiện.</p>	2,0
	c	<p>Tại thời điểm kết tủa hoàn toàn Fe²⁺ thì [Fe²⁺] + [FeOH⁺] = 10⁻⁶ M [Fe²⁺](1 + $\frac{*b}{h}$) = 10⁻⁶ M → [Fe²⁺] = 10⁻⁶. $\frac{h}{h + *b}$ = 10⁻⁶. $\frac{h}{h + 10^{-5,92}}$ Mặt khác: $[\text{S}^{2-}] = (0,05 - 0,01) \cdot \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{h^2 + K_{a1} \cdot h + K_{a1} \cdot K_{a2}} = 0,04 \cdot \frac{10^{-19,92}}{h^2 + 10^{-7,02} \cdot h + 10^{-19,92}}$ [Fe²⁺].[S²⁻] = K_s = 10^{-17,2}. ⇒ 0,04. $\frac{10^{-19,92}}{h^2 + 10^{-7,02} \cdot h + 10^{-19,92}}$ 10⁻⁶. $\frac{h}{h + 10^{-5,92}}$ = 10^{-17,2} → h = 10^{-5,09} → pH = 5,09.</p>	1,0
2	2.1	<p>a. HCl → H⁺ + Cl⁻ H₃PO₄ ⇌ H⁺ + H₂PO₄⁻ (1) K_{a1} H₂PO₄⁻ ⇌ H⁺ + HPO₄²⁻ (2) K_{a2} HPO₄²⁻ ⇌ H⁺ + PO₄³⁻ (3) K_{a3} H₂O ⇌ H⁺ + OH⁻ (4) K_w K_{a1} >> K_{a2} >> K_{a3} bỏ qua (2), (3) C_{HCl} >> K_w bỏ qua (4). Do đó phương trình (1) là chủ yếu Bảo toàn proton $[\text{H}^+] = C_{\text{Cl}^-} + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = C_{\text{Cl}^-} + \frac{K_{a1} \cdot C_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{K_{a1} + [\text{H}^+]} = 0,1 + \frac{10^{-2,15} \cdot 0,1}{10^{-2,15} + [\text{H}^+]}$ $[\text{H}^+] = 10^{0,9737} \Rightarrow \text{pH} = 0,9737$</p>	1

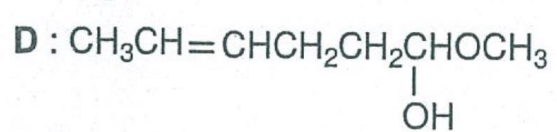
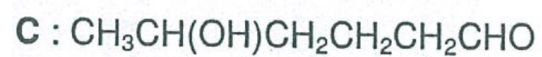
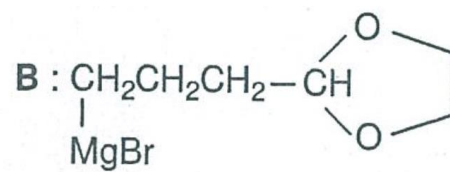
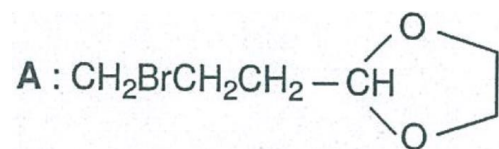
	<p>b. $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ 0,01 mol 0,01 mol Giả sử NaOH trung hoà vừa hết nấc 1 của H_3PO_4 thì dung dịch bao gồm NaCl và NaH_2PO_4. Gần đúng: $\text{pH} = (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2})/2 = 4,68 > 4,4$. Do đó, NaOH chưa trung hoà hết nấc 1 của H_3PO_4. Dung dịch thu được là dung dịch đệm gồm NaH_2PO_4 và H_3PO_4</p> $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ <p>0,01 mol a mol 0,01 - a 0 a</p> $\text{pH} = \text{pK}_{a1} + \lg \frac{[\text{NaH}_2\text{PO}_4]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$ $4,4 = 2,15 + \lg \frac{a}{0,01 - a} \leftrightarrow a = 9,944 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ $n_{\text{NaOH}} = 0,01 + 9,944 \cdot 10^{-3} = 0,019944 \text{ mol}$ $V_{\text{NaOH}} = \frac{n}{C} = 0,199,44(l) = 199,44 \text{ ml}$	1
2.2	<p>Các cân bằng:</p> $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^- \quad K_a \quad (1)$ $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^- \quad K_{a1} = 10^{-7,53} \quad (2)$ $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_3 \quad K_{a2} = 10^{-9,24} \quad (3)$ $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad K_w = 10^{-14} \quad (4)$ <p>a) $\text{pH} = 2,745 \Rightarrow$ bỏ qua cân bằng (2),(3) và (4)</p> $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] \Rightarrow 10^{-2,745} = 0,02 \times \frac{K_a}{K_a + 10^{-2,745}}$ $K_a = 10^{-3,75}$	1
	<p>b) Ban đầu $\alpha_{\text{HA}} = \frac{10^{-2,745}}{0,02} = 0,0899$</p> <p>Sau pha loãng $\alpha_{\text{HA}} = 0,0899 \cdot 4 = \frac{10^{-3,75}}{10^{-3,75} + [\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}^+]}{C_{\text{HA}}}$</p> <p>Suy ra $C_{\text{HA}} = 8,796 \cdot 10^{-4} \text{ (M)}$</p> <p>Vậy cần pha loãng $\frac{0,02}{8,796 \cdot 10^{-4}} = \mathbf{22,74 \text{ lần}}$</p>	1
3	3.1	0,5
	<p>a)</p> $x = \frac{2,0,158 - 0,569}{1} = -0,253 \text{ V}$ $y = \frac{3,0,456 - 0,569}{2} = 0,400 \text{ V}$	
	b) Do $E^0(\text{S}^0/\text{S}^{2-}) < E^0(\text{S}^{+2}/\text{S}^0)$ nên S^0 bền, không bị tự oxi hóa khử	0,5
	c) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{S}$	0,5
	<p>d) $\Delta E^0 = 0,6 - 0,4 = 0,2 \text{ V}$ $\Delta G^0 = -nF\Delta E^0 = -38600 \text{ (J)} \Rightarrow 38600 = RT \ln K \rightarrow$ $\ln K = \frac{38600}{8,314 \cdot 298} = 15,58 \Rightarrow K = 5,8 \cdot 10^6$</p>	0,5

3.2	<p>a. Phản ứng xảy ra trong pin được tổ hợp từ các cân bằng sau:</p> $\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_4^-$ $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$ <hr/> $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{NH}_4^+ \quad K \quad (*)$ <p>Như vậy các cân bằng trên đều liên quan đến quá trình cho - nhận H^+, do đó có thể chọn điện cực hydro để thiết lập pin. Vì giá trị thế của điện cực hydro ($E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$) phụ thuộc vào</p> $[\text{H}^+]: E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}$ <p>nên điện cực platin nhúng trong dung dịch H_3AsO_4 (có $[\text{H}^+]$ lớn hơn) có thể dương hơn, sẽ là catot. Ngược lại điện cực platin nhúng trong dung dịch NH_3 sẽ là anot. Vậy ta có sơ đồ pin:</p> $(-)\text{Pt}(\text{H}_2) \quad p_{\text{H}_2} = 1\text{atm} \mid \text{NH}_3(\text{aq}), \text{NH}_4^+ \parallel \text{H}_3\text{AsO}_4(\text{aq}), \text{H}_2\text{AsO}_4^- \mid \text{Pt}(\text{H}_2) \quad p_{\text{H}_2} = 1\text{atm} \quad (+)$	1,0
4	<p>b. Quá trình oxi hóa xảy ra trên anot:</p> $\begin{array}{l} \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e} \quad K = 1 \\ \text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ \quad \text{NH}_4^+ (K_a^{-1})^2 = (10^{9,24})^2 \end{array}$ <hr/> $2 \text{NH}_3 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_4^+ + 2\text{e} \quad K_1 = 10^{-2 \cdot E_a^0 / 0,0592} \quad (1)$ $\rightarrow E_a^0 = \frac{9,24 \cdot 2 \cdot 0,0592}{-2} = -0,547 \text{ (V)}$ <p>Quá trình khử xảy ra trên catot:</p> $\begin{array}{l} \text{H}_3\text{AsO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_4^- \quad (K_{a1})^2 = (10^{-2,13})^2 \\ 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2 \quad K = 1 \end{array}$ <hr/> $2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{AsO}_4^- \quad K_2 = 10^{2 \cdot E_c^0 / 0,0592} \quad (2)$ $\rightarrow E_c^0 = \frac{-2,13 \cdot 2 \cdot 0,0592}{2} = -0,126 \text{ (V)}$ <p>Vậy $E_{\text{pin}}^0 = E_c^0 - E_a^0 = 0,421 \text{ (V)}$. (Hoặc từ (*) ta có: $K = K_{a1} \cdot (K_a)^{-1} = 10^{E/0,0592} \rightarrow E_{\text{pin}}^0 = E = 0,421 \text{ (V)}$)</p>	1,0
4	<p>+) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ oxi hoá rượu, andehit.</p> $3\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">da cam xanh lục</p> $3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ <p>+) Chất tan trong dung dịch NaOH loãng là axit benzoic.</p> $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$ <p>+) I_2/NaOH phản ứng đặc trưng nhận ra hai nhóm chức:</p> $\begin{array}{c} \text{—C—CH}_3 \quad \text{và} \quad \text{—CH—CH}_3 \\ \parallel \qquad \qquad \qquad \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{OH} \end{array}$ <p>Phản ứng:</p> $\begin{array}{c} \text{R—CH—CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array} + \text{I}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{R—C—CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} + 2\text{HI}$ $\begin{array}{c} \text{R—C—CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} + 3\text{I}_2 + 4\text{NaOH} \longrightarrow \text{R—COONa} + \text{CHI}_3 \downarrow + 3\text{NaI} + 3\text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">vàng</p>	1,0

		+) 2,4 - đinitrophenylhidrazin nhận ra hợp chất cacbonyl. $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array} + \text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array} + \text{H}_2\text{O}$	
		Do vậy: A: C ₆ H ₅ - CH(OH)- CH ₃ B: C ₆ H ₅ - COOH C: C ₆ H ₅ - CHO D: C ₆ H ₅ - CO - C ₂ H ₅ E: C ₆ H ₅ - CO - CH ₃	1,0
5	5.1	Theo Huckel, hợp chất thơm có cấu trúc vòng phẳng, liên hợp kín và số e tham gia liên hợp là 4n+2. Vậy nên: - A thơm do liên hợp kín và thỏa mãn quy tắc Huckel - B không thơm do không thỏa mãn quy tắc Huckel - C không thơm do không phẳng. - D thơm (thỏa mãn quy tắc Huckel 4n + 2), dường như do 2 ion thơm dung hợp với nhau:  anion C ₅ H ₅ cation tropili	0,25 X4
	5.2	a. Tính axit: A > B là do:  Bị solvat hóa tốt hơn Bị solvat hóa kém do hiệu ứng không gian	0,5
		b. Tính axit: 	0,5

<p>5.3</p>		<p>0,5</p>
	$\text{CH}_2(\text{COOEt})_2 + \ominus\text{CH}_2\text{COOEt} \rightleftharpoons \ominus\text{CH}(\text{COOEt})_2 + \text{CH}_3\text{COOEt}$ 	<p>0,5</p>
<p>6.1</p>	<p>a. A là hợp chất mạch hở nên có 2 nối đôi A1 tham gia phản ứng iodoform nên A1 là hợp chất methyl xeton $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{I}_2 / \text{KOH} \longrightarrow \text{CHI}_3 + \text{CH}_3\text{COONa}$ A2 phản ứng với Na_2CO_3 nên đây là một axit, dựa vào công thức phân tử đây là một diacid $\text{HOOC-COOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{NaOOC-COONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ A3, $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$, cho phản ứng iodoform, phản ứng được với Na_2CO_3. A3 vừa có nhóm chức methyl xeton vừa có nhóm chức axit A1: CH_3COCH_3; A2: HOOC-COOH và A3: $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$</p> <p>b. A monoterpen mạch hở gồm 2 đơn vị isopren nối với nhau theo qui tắc đầu đuôi, nên có bộ khung carbon là:</p>  <p>Dựa vào cấu tạo của A1, A2, A3 nên xác định được vị trí các liên kết đôi trong mạch carbon:</p> <p>Vì có sự hình thành axit oxalic nên A có thể là:</p>  <p>(E)-3,7-dimetyl octa-2,6-dienol Geraniol Nerol</p> <p>(Z)-3,7-dimetyl octa-2,6-dienol</p>	<p>1,0</p>

6.2



1,0