

ĐỀ THI CHÍNH THỨC

Môn: HOÁ HỌC

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

Ngày thi: 04/3/2022

Đề thi gồm 04 trang, 06 câu

Cho: H = 1; C = 12; N = 14; O = 16; S = 32; Cl = 35,5; Ca = 40; Cu = 63,5; $Z_N = 7$; $Z_O = 8$; $Z_F = 9$; $Z_{Cu} = 29$; $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C; $m_e = 9,1 \cdot 10^{-31}$ kg; $c = 3 \cdot 10^8$ m s⁻¹; $F = 96485$ C mol⁻¹; $R = 8,314$ J K⁻¹ mol⁻¹;

$\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ C² J⁻¹ m⁻¹; $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J s; 1 bar = 10⁵ Pa; ở 298 K: $\frac{2,303RT}{F} = 0,0592$.

Kí hiệu thể của chất: thể rắn: *r*; thể lỏng: *l*; thể khí: *k*.

Câu I (3,0 điểm)

1. X là ion một electron. Năng lượng E_n của electron trong X được tính bằng biểu thức:

$$E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2}$$

trong đó, m_e là khối lượng electron, Z là số đơn vị điện tích hạt nhân, e là điện tích electron, ϵ_0 là hằng số điện môi của chân không, h là hằng số Planck, n là số lượng tử chính ($n = 1, 2, 3, \dots$).

a) Sự chuyển electron từ các trạng thái năng lượng cao hơn về trạng thái năng lượng E_4 ($n = 4$) chỉ cho một vạch ở vùng nhìn thấy trong số các tín hiệu quang phổ của X. Xác định Z và bước sóng (theo nm) của vạch phổ đó.

b) Tính số vạch phổ trong vùng nhìn thấy khi electron của X chuyển từ các trạng thái năng lượng cao hơn về trạng thái năng lượng E_5 ($n = 5$).

Biết ánh sáng nhìn thấy có bước sóng trong khoảng từ 380 nm đến 800 nm.

2. Liên kết N–O phổ biến trong các hợp chất của nitrogen.

a) Độ dài liên kết N–O trong ion NO⁺ (1,06 Å) ngắn hơn độ dài liên kết N–O trong ion NO₂⁺ (1,15 Å). Giải thích.

b) Độ dài của các liên kết N–O trong một số phân tử ở thể khí như sau:

Phân tử	HNO ₃	N ₂ O ₅	N ₂ O ₃
Độ dài liên kết N–O (Å)	1,41; 1,21	1,50; 1,19	1,20; 1,14

Vẽ cấu tạo và quy gán độ dài liên kết N–O trong các phân tử HNO₃, N₂O₅ và N₂O₃.

c) Giải thích sự khác biệt về độ dài các liên kết trong FNO ở thể khí và thể rắn được cho trong bảng sau:

	FNO(<i>k</i>)	FNO(<i>r</i>)
Độ dài liên kết N–F (Å)	1,52	1,65
Độ dài liên kết N–O (Å)	1,13	1,08

Câu II (3,0 điểm)

Hoá học về sự chuyển dịch cân bằng: N₂O₄(*k*, không màu) ⇌ 2NO₂(*k*, màu nâu đỏ) (1).

1. Nạp một lượng N₂O₄ vào một xylanh chân không bằng thủy tinh trong suốt được đóng kín bởi một piston được giữ cố định. Nhiệt độ trong xylanh được giữ không đổi ở T_1 . Khi cân bằng được thiết lập, áp suất tổng trong xylanh là 1,9 bar. Tại thời điểm này, 60,0% lượng N₂O₄ ban đầu đã phân li thành NO₂.

a) Tính hằng số cân bằng của (1) ở nhiệt độ T_1 .

b) Tiếp theo, piston được dịch chuyển đột ngột để thể tích của hỗn hợp khí trong xylanh tăng gấp đôi (nhiệt độ T_1 luôn được giữ không đổi).

i) Sử dụng nguyên lí dịch chuyển cân bằng Le Chatelier để dự đoán sự thay đổi màu sắc của hỗn hợp khí trong xylanh.

ii) Xác định áp suất riêng phần (theo bar) của từng khí trong hỗn hợp tại trạng thái cân bằng mới.

2. Lặp lại thí nghiệm ở phần 1.a) nhưng nhiệt độ trong xylanh được giữ không đổi ở 298 K và piston có thể tự dịch chuyển. Nạp một lượng N₂O₄ vào xylanh. Khi N₂O₄ phân li, piston dịch chuyển chống lại áp suất bên ngoài 1,0 bar (được giữ không đổi). Khi piston dừng lại, 19,0% lượng N₂O₄ ban đầu đã phân li thành NO₂.

- a) Xác định khối lượng riêng (theo $g L^{-1}$) của hỗn hợp khí trong xylanh khi piston dừng chuyển động.
 b) Xác định hằng số cân bằng của (1) ở điều kiện thí nghiệm.
 c) Xác định nhiệt độ T_1 (theo Kelvin) trong thí nghiệm ở phần 1.

3. Một động cơ nhiệt sử dụng khí để sinh công. Động cơ này làm việc theo một chu trình gồm bốn giai đoạn thuận nghịch (chu trình A): giãn đẳng nhiệt ở nhiệt độ T_h (nhiệt độ nguồn nóng) đến thể tích gấp đôi (giai đoạn 1); tiếp theo giãn đoạn nhiệt đến nhiệt độ T_c (nhiệt độ nguồn lạnh) (giai đoạn 2); sau đó nén đẳng nhiệt (giai đoạn 3); và cuối cùng nén đoạn nhiệt để trở về trạng thái đầu với nhiệt độ T_h (giai đoạn 4).

a) Dựa trên sự dịch chuyển cân bằng (1) khi thay đổi các điều kiện như áp suất và nhiệt độ, N_2O_4 có thể được sử dụng như nguồn sinh công trong một số động cơ làm việc mô phỏng theo chu trình trên, trong đó hai giai đoạn giãn nở là:

– Giai đoạn 1: 300 mL hỗn hợp khí ở trạng thái cân bằng với áp suất tổng và nhiệt độ T_1 như trong thí nghiệm ở phần 1.a) được giãn nở thuận nghịch đẳng nhiệt đến thể tích gấp đôi.

– Giai đoạn 2: sau khi đạt cân bằng, hỗn hợp khí tiếp tục được giãn nở đoạn nhiệt thuận nghịch đến nhiệt độ 298 K.

Giả thiết trong mỗi quá trình giãn nở, số mol của hỗn hợp khí không đổi cho tới khi sự giãn nở kết thúc. Xác định công được sinh ra trong giai đoạn 1 và giai đoạn 2.

b) Nếu thay hỗn hợp khí ở phần 3.a) bằng 300 mL khí lí tưởng hai nguyên tử ở nhiệt độ T_1 và áp suất 1,9 bar là trạng thái đầu để thực hiện chu trình thuận nghịch A với $T_h = T_1$ và $T_c = 298 K$.

i) Tính công trong mỗi giai đoạn và trong toàn bộ chu trình.

ii) So sánh tổng công sinh ra trong giai đoạn 1 và 2 ở phần 3.a) với giai đoạn 1 và 2 ở phần 3.b).

Cho biết: các giá trị nhiệt hình thành chuẩn ($\Delta_f H_{298 K}^\circ$) và nhiệt dung đẳng áp (C_p°) của các khí không đổi trong khoảng nhiệt độ thí nghiệm và được cho trong bảng sau:

	$\Delta_f H_{298 K}^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	C_p° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
$NO_2(k)$	33,18	37,20
$N_2O_4(k)$	9,16	77,28

Các thí nghiệm được thực hiện ở điều kiện sao cho trong xylanh chỉ có hỗn hợp hai khí N_2O_4 và NO_2 . Giả thiết các khí, hỗn hợp khí xử sự như khí lí tưởng.

Câu III (3,0 điểm)

1. Điện phân là một phương pháp điện hoá được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực công nghiệp như mạ điện, tinh chế kim loại, làm giàu kim loại, sản xuất hoá chất,...

Tiến hành điện phân dung dịch KCl 0,10 M ở pH = 7,0.

a) Tính hiệu điện thế lí thuyết tối thiểu cần áp vào hai điện cực để quá trình điện phân bắt đầu xảy ra. Dự đoán sản phẩm ở anode và cathode khi áp hiệu điện thế lí thuyết tối thiểu.

b) Trên thực tế, để có quá trình điện phân bắt đầu xảy ra, người ta phải áp vào cathode một thế nhỏ hơn ($E_c(\text{thực tế}) = E_c(\text{lí thuyết}) - \eta_c$) và áp vào anode một thế lớn hơn ($E_a(\text{thực tế}) = E_a(\text{lí thuyết}) + \eta_a$) so với thế lí thuyết. Tính hiệu điện thế thực tế tối thiểu cần áp vào hai điện cực để quá trình điện phân bắt đầu xảy ra. Chỉ ra sản phẩm ở anode và cathode khi áp hiệu điện thế thực tế tối thiểu.

Cho biết: ở điều kiện điện phân trên:

	$H_2(k)$	$K(r)$	$Cl_2(k)$	$O_2(k)$
η_c (V)	0,60	0,00	-	-
η_a (V)	-	-	0,10	0,83

2. Trong môi trường nước biển (pH = 7,9) và có oxygen hoà tan, đồng kim loại (Cu) bị ăn mòn và hình thành đồng(II) hydroxide.

a) Hãy viết nửa phản ứng oxi hoá, nửa phản ứng khử và phản ứng tổng của quá trình tạo thành $Cu(OH)_2$ trong nước biển. Xác định hằng số cân bằng của phản ứng tổng.

b) Để bảo vệ các thiết bị bằng đồng trong môi trường nước biển khỏi sự ăn mòn, người ta thường áp dụng một số phương pháp như sơn phủ bề mặt, điện hoá (dùng kim loại hi sinh),... Trong thực tế, kẽm thường được chọn làm kim loại hi sinh.

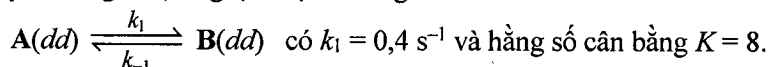
i) Dùng tính toán, chứng minh kẽm có thể làm kim loại hi sinh.

ii) Viết sơ đồ pin điện hoá mô phỏng quá trình bảo vệ đồng kim loại bằng kẽm kim loại.

iii) Viết nửa phản ứng xảy ra ở anode, cathode và phản ứng tổng xảy ra trong pin. Tính sức điện động của pin.
 Cho biết: Ở 298 K: $E^\circ(\text{Cl}_2(k)/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$; $E^\circ(\text{O}_2(k), \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$; $E^\circ(\text{K}^+/\text{K}) = -2,94 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2(k)) = 0,00 \text{ V}$; $\text{Cu}(\text{OH})_2$ có $pK_s = 19,32$; $\text{Zn}(\text{OH})_2$ có $pK_s = 16,42$; $pK_w = 14,00$. Cho rằng áp suất của oxygen trong nước biển là 0,21 bar. Cho áp suất của các khí sản phẩm thoát ra trên các điện cực đều là 1,0 bar. Các thí nghiệm được thực hiện ở 298 K. $P^\circ = 1,0 \text{ bar}$.

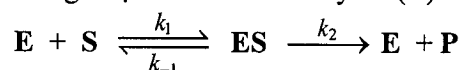
Câu IV (3,0 điểm)

1. Cho phản ứng thuận nghịch bậc 1 – 1 giữa A và B như sau:



Ban đầu, nồng độ của B bằng 0. Hãy xác định thời gian phản ứng để nồng độ B bằng nồng độ A.

2. Một trong các cơ chế của phản ứng được xúc tác bởi enzyme (E) là cơ chế Michaelis – Menten:



Dựa trên cơ chế này, biểu thức tính tốc độ phản ứng (v) của cơ chất S được xúc tác bởi enzyme E được xác lập như sau:

$$v = \frac{k_2 \times [\text{E}]_0 \times [\text{S}]}{K_M + [\text{S}]} \text{ với } K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

trong đó, $[\text{E}]_0$ là nồng độ đầu của enzyme; K_M là hằng số Michaelis.

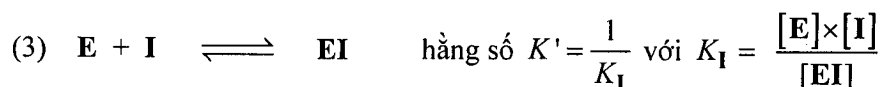
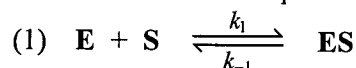
a) Trong các tế bào sinh học, sự thủy phân của adenosine triphosphate (ATP) được xúc tác bởi enzyme ATPase giải phóng năng lượng giúp cơ thể thực hiện vận động, hoạt động não bộ, thần kinh và tổng hợp protein,...

Trong một thí nghiệm thủy phân ATP (kí hiệu là S) ở 20 °C với xúc tác là enzyme ATPase (kí hiệu là E), tốc độ của phản ứng phụ thuộc vào nồng độ cơ chất S được đưa ra trong bảng sau:

[S] (mol L ⁻¹)	0,0035	0,0102	0,024	0,045	0,074
v (mol L ⁻¹ s ⁻¹)	0,0113	0,0214	0,0293	0,0336	0,0359

Xác định hằng số Michaelis (K_M) của phản ứng thủy phân ATP.

b) Enzyme có hoạt tính xúc tác rất cao nhưng thường bị ức chế bởi một số chất, các chất này được kí hiệu chung là I. Giả thiết cơ chế của phản ứng thủy phân ATP khi có mặt I như sau:



i) Dựa vào cơ chế đã cho với giả thiết bước (2) là bước quyết định tốc độ phản ứng, chứng minh biểu thức tính tốc độ phản ứng thủy phân ATP được xúc tác bởi ATPase khi có mặt I là:

$$v = \frac{dP}{dt} = \frac{k_2 \times [\text{E}]_0 \times [\text{S}]}{K_M \times \left(1 + \frac{[\text{I}]}{K_I}\right) + [\text{S}]}$$

ii) Với nồng độ S là $9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ và $K_I = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Xác định nồng độ I để tốc độ phản ứng giảm 65% so với khi không có I.

iii) Nếu thêm I với nồng độ tìm được ở ii) thì nồng độ S phải tăng lên bao nhiêu lần so với nồng độ S ở ii) để tốc độ phản ứng chỉ giảm 25% so với khi không có I.

Sử dụng gần đúng $[\text{I}] \approx [\text{I}]_0$ cho tính toán.

Câu V (4,0 điểm)

1. Citric acid hay acid chanh là acid 3 nấc có nhiều trong quả chanh. Hàm lượng citric acid trong nước cốt chanh khoảng 65 g L^{-1} . Sau khi pha loãng nước cốt chanh, thu được dung dịch X có giá trị pH đo được là 2,40.

a) Tính nồng độ mol L⁻¹ của citric acid trong dung dịch X (ghi giá trị nồng độ đến 3 chữ số sau dấu phẩy). Coi như các thành phần khác trong dung dịch X không ảnh hưởng đến kết quả tính toán.

b) Các vật dụng dùng để đun, dụng nước nóng, ... sau một thời gian dài sử dụng thường có cặn rắn bám ở đáy. Thành phần chủ yếu của cặn là CaCO_3 nên có thể sử dụng nước chanh để loại bỏ cặn. Trong một bình đun nước có 2,5 g cặn CaCO_3 .

Có thể loại bỏ (hoà tan) hoàn toàn được lượng cặn nêu trên bằng 1,00 L dung dịch X hay không? Giải thích bằng tính toán.

Cho biết: Ở 298 K: citric acid có $pK_{a1} = 3,13$; $pK_{a2} = 4,76$; $pK_{a3} = 6,40$; $(\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2)$ có $pK_{a1} = 6,35$; $pK_{a2} = 10,33$; CaCO_3 có $pK_s = 8,35$; $*\beta(\text{CaOH}^+) = 10^{-12,60}$; $pK_w = 14,00$; độ tan của CO_2 trong nước là $3,0 \cdot 10^{-2}$ M. Để đơn giản, bỏ qua sự tạo phức của ion Ca^{2+} với ion citrate. Thí nghiệm được thực hiện ở 298 K. Citric acid không phản ứng với vật liệu làm bình đun nước.

2. Trong phân tích định tính, để nhận biết sự có mặt của ion Fe^{3+} và ion Mg^{2+} trong dung dịch, ion Fe^{3+} thường được tách riêng dưới dạng $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kết tủa bằng cách điều chỉnh pH của dung dịch, ion Mg^{2+} còn lại trong dung dịch.

Cho dung dịch Y gồm $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,100 M; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 0,150 M và HNO_3 0,0100 M.

a) Tính pH của dung dịch Y.

b) Một ion được coi là kết tủa và tách riêng ra khỏi dung dịch nếu tổng nồng độ các dạng tồn tại của ion đó trong dung dịch $\leq 10^{-6}$ M, còn ion khác chưa kết tủa. Tính khoảng pH cần điều chỉnh để tách riêng ion Fe^{3+} ra khỏi dung dịch dưới dạng $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kết tủa từ dung dịch Y. Giả sử việc điều chỉnh pH không làm thay đổi thể tích của dung dịch Y.

c) Cho từ từ từng giọt dung dịch NH_3 2,00 M vào 1,00 mL dung dịch Y để tách riêng ion Fe^{3+} . Tính số giọt dung dịch NH_3 tối thiểu và tối đa có thể dùng để tách riêng được ion Fe^{3+} ra khỏi dung dịch Y. Coi thể tích các giọt dung dịch đều là 0,030 mL.

Cho biết: Ở 298 K: NH_4^+ có $pK_a = 9,24$; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ có $pK_s = 10,90$; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ có $pK_s = 37,00$; $*\beta(\text{MgOH}^+) = 10^{-12,80}$; $*\beta(\text{FeOH}^{2+}) = 10^{-2,17}$; $pK_w = 14,00$. Thí nghiệm được thực hiện ở 298 K.

Câu VI (4,0 điểm)

1. C1 là hợp chất đồng(II) carbonate-base khan, màu xanh lam, chứa 55,30% đồng về khối lượng. Khi cho C1 tác dụng với HNO_3 loãng, thu được dung dịch màu xanh lam nhạt; kết tinh dung dịch này, thu được tinh thể C2 màu xanh lục chứa 26,29% đồng về khối lượng. Khi C2 tác dụng với dung dịch NaOH loãng, thu được kết tủa C3 màu lam nhạt. Cho C3 tác dụng với dung dịch hỗn hợp glucose và NaOH đun nóng, thu được kết tủa C4 màu đỏ gạch. Hòa tan C4 trong HCl đặc ở điều kiện không có khí O_2 , thu được dung dịch không màu; pha loãng dung dịch này, xuất hiện kết tủa màu trắng C5. Đun sôi huyền phù C5 trong điều kiện không có khí O_2 , thu được kết tủa C6 màu đỏ. Mặt khác, khi nhiệt phân C2 thu được chất rắn C7 màu đen. Khi cho C7 tác dụng với Na_2O_2 trong khí quyển O_2 , thu được muối C8 màu xanh-đen, nghịch từ. Cho C2 tác dụng với dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ở nhiệt độ thường, thu được kết tủa C9 màu trắng; tiếp tục đun nóng hỗn hợp phản ứng, kết tủa C9 chuyển thành kết tủa C10 màu đen chứa 79,87% đồng về khối lượng. Hợp chất C10 cũng thu được khi ngâm C6 trong dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ một thời gian ở điều kiện không có khí O_2 . Huyền phù C4 trong dung dịch NaOH tác dụng chậm với H_2O_2 đặc, lạnh, thu được kết tủa C11 màu vàng-xanh. Khi đun nóng nhẹ 1,00 g C11 đến khối lượng không đổi, thu được một chất khí không màu và 0,83 g chất rắn C7.

a) Xác định công thức hóa học của các chất từ C1 đến C11.

b) Viết phương trình hoá học của các phản ứng trong thí nghiệm trên.

2. Sục khí NO vào dung dịch CuCl_2 trong ethanol khan, từ hỗn hợp phản ứng tách được phức chất D1 đơn nhân và nghịch từ. Ở điều kiện thường, phức chất D1 chuyển chậm thành phức chất D2 nghịch từ. Kết quả phân tích hàm lượng nguyên tố C, H, O, N trong D1 và D2 được cho trong bảng sau:

	%m _C	%m _H	%m _O	%m _N
D1	11,40	2,85	15,20	6,65
D2	0,00	0,00	9,73	8,51

a) Xác định công thức phân tử của D1 và D2. Biết phức chất D1 và D2 tuân theo quy tắc 18 electron của Sigdwich, khối lượng phân tử của D2 nhỏ hơn 400 đvC và sự tạo thành liên kết của phối tử NO trong hai phức chất D1 và D2 là giống nhau.

b) Vẽ cấu trúc phân tử của D1 và D2. Sử dụng thuyết liên kết hoá trị (thuyết VB) mô tả sự tạo thành liên kết phối trí trong D1 và D2.

----- HẾT -----

- Thí sinh **KHÔNG** được sử dụng tài liệu;
- Giám thị **KHÔNG** giải thích gì thêm.

HƯỚNG DẪN CHẤM THI

Môn: HOÁ HỌC

Đề thi chính thức

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

Ngày thi: 04/3/2022

Hướng dẫn chấm thi gồm 14 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
<p>Chú ý: Nếu học sinh không ghi đơn vị của các đại lượng (trong trả lời kết quả) một cách hệ thống trong câu, thì trừ 2/8 điểm từ tổng số điểm của câu.</p>	
I (3,0 điểm)	<p>1.a) Điều kiện quang phổ phát xạ của X trong vùng nhìn thấy ứng với sự chuyển electron về trạng thái năng lượng E_4 ($n = 4$):</p> $380 \times 10^{-9} \leq \lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{hc}{\frac{m_e Z^2 e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \times \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right)} \leq 800 \times 10^{-9}$ $\Rightarrow 380 \times 10^{-9} \leq \frac{6,626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{\frac{9,1 \times 10^{-31} \times (1,6 \times 10^{-19})^4 \times Z^2}{8 \times (8,854 \times 10^{-12})^2 \times (6,626 \times 10^{-34})^2} \times \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right)} \leq 800 \times 10^{-9}$ $\Rightarrow 380 \times 10^{-9} \leq \frac{9,173 \times 10^{-8}}{Z^2 \times \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right)} \leq 800 \times 10^{-9}$ $\Rightarrow 0,241 \geq Z^2 \times \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right) \geq 0,115$ <p>Ta có: $0,241 \geq Z^2 \times \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right) \geq Z^2 \times \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{5^2} \right) \Rightarrow 3,27 \geq Z$</p> <p>Với $Z = 2$: $0,241 \geq 2^2 \times \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right) \geq 0,115 \Rightarrow 21,08 \geq n \geq 5,44$ loại do nhiều hơn 1 vạch.</p> <p>Với $Z = 3$: $0,241 \geq 3^2 \times \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right) \geq 0,115 \Rightarrow 5,29 \geq n \geq 4,48$</p> $\Rightarrow n = 5 \Rightarrow \lambda_{5 \rightarrow 4} = 453,0 \text{ nm}$ <p>Vậy $Z = 3$ và X là Li^{2+}. Bước sóng của vạch phổ đó là 453 nm.</p> <p>b) Điều kiện quang phổ phát xạ của Li^{2+} trong vùng nhìn thấy ứng với sự chuyển electron về trạng thái năng lượng E_5 ($n = 5$):</p> $380 \times 10^{-9} \leq \lambda = \frac{hc}{\Delta E} \leq 800 \times 10^{-9}$

$$\Rightarrow 380 \times 10^{-9} \leq \frac{9,173 \times 10^{-8}}{3^2 \times \left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right)} \leq 800 \times 10^{-9} \Rightarrow 0,027 \geq \frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \geq 0,013$$

$$\Rightarrow 8,77 \geq n \geq 6,09 \Rightarrow n = 7 \text{ hoặc } 8$$

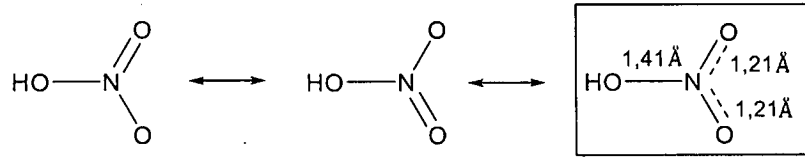
Có 02 vạch phổ trong vùng nhìn thấy khi electron trong X chuyển về trạng thái năng lượng E_5 ($n = 5$).

2.a) Công thức cấu tạo cho thấy bậc của liên kết N–O trong NO^+ và NO_2^+ lần lượt là 3 và 2. Do đó, độ dài liên kết N–O trong NO^+ ngắn hơn trong NO_2^+ .

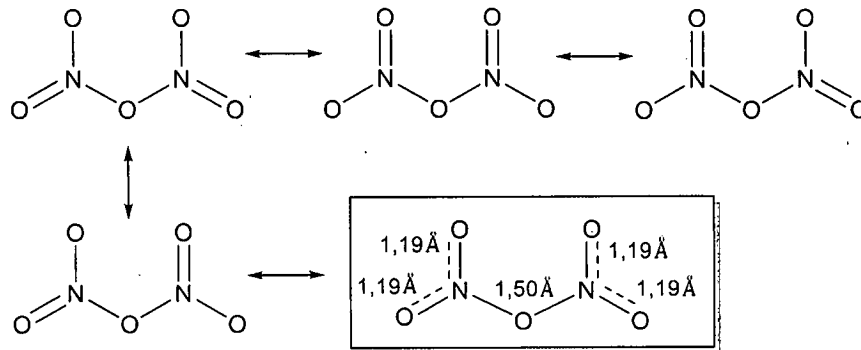


b) Cấu tạo và quy gán độ dài liên kết:

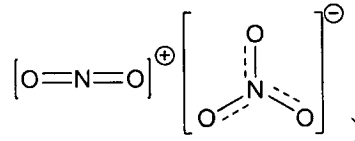
$\text{HNO}_3(k)$ (cấu tạo + độ dài liên kết)



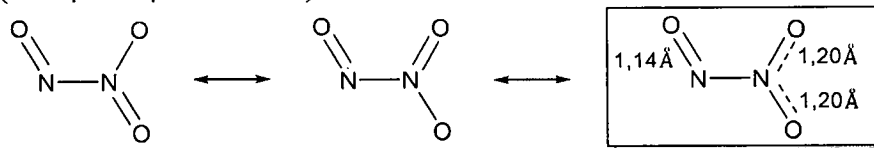
$\text{N}_2\text{O}_5(k)$ (cấu tạo + độ dài liên kết)



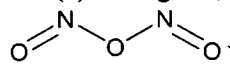
(Học sinh đề xuất cấu tạo sau của $\text{N}_2\text{O}_5(k)$ không được điểm)



$\text{N}_2\text{O}_3(k)$ (cấu tạo + độ dài liên kết)

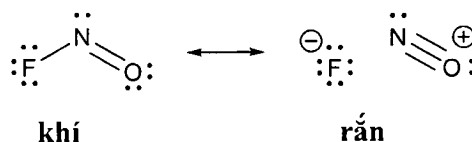


(Học sinh đề xuất cấu tạo sau của $\text{N}_2\text{O}_3(k)$ không được điểm)



c) Nhận thấy, độ dài liên kết N–O trong $\text{FNO}(k)$ rất gần với độ dài liên kết đôi N=O trong NO_2^+ , độ dài liên kết N–O trong $\text{FNO}(r)$ rất gần với độ dài liên kết ba N≡O trong NO^+ .

Từ đó, có thể giải thích về sự khác biệt độ dài các liên kết trong $\text{FNO}(k)$ và $\text{FNO}(r)$ như sau: ở trạng thái khí, FNO tồn tại ở dạng phân tử với các liên kết cộng hoá trị và bậc liên kết của N=O là bậc 2. Ở trạng thái rắn, FNO tồn tại ở dạng ion $\text{F}[\text{NO}^+]$, trong đó có liên kết ba N≡O.

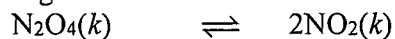


Từ đó, cũng dẫn tới sự thay đổi khoảng cách N–F.

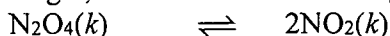
(Chú ý: Học sinh giải thích theo cách khác hợp lý vẫn cho điểm tối đa)

II
(3,0
điểm)

1. a) Xét cân bằng:



Khi cân bằng: áp suất tổng 1,9 bar và có 60% N_2O_4 bị phân li.



Ban đầu (bar): x 0

Cân bằng (bar): $0,4 \times x$ $2 \times 0,6 \times x$

Ta có:

$$0,4 \times x + 1,2 \times x = 1,9 \Rightarrow x = 1,1875$$

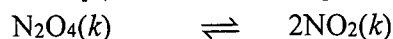
$$\Rightarrow P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,475 \text{ bar}; P_{\text{NO}_2} = 1,425 \text{ bar} \text{ và } K = \frac{\left(\frac{1,425 \text{ bar}}{P^\circ}\right)^2}{\left(\frac{0,475 \text{ bar}}{P^\circ}\right)} = 4,275$$

b) i) Vì thể tích của bình *đốt ngốt* tăng gấp 2 nên áp suất riêng phần các khí giảm đi một nửa. Do đó, lúc đầu màu nâu của hỗn hợp khí trong xylanh sẽ nhạt đi. Sau đó, màu đậm dần lên do cân bằng chuyển dịch sang phía tạo NO_2 .

(Chú ý: nếu học sinh không nêu được màu nhạt rồi mới đậm dần thì không được điểm)

ii) Áp suất riêng phần của mỗi khí sau khi cân bằng được thiết lập:

Khi thể tích tăng gấp đôi: $P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,2375 \text{ bar}$; $P_{\text{NO}_2} = 0,7125 \text{ bar}$



Ban đầu (bar): $0,2375$ $0,7125$

Cân bằng (bar): $(0,2375 - x)$ $(0,7125 + 2x)$

$$K = \frac{\left(\frac{(0,7125 + 2x) \text{ bar}}{P^\circ}\right)^2}{\left(\frac{(0,2375 - x) \text{ bar}}{P^\circ}\right)} = 4,275 \Rightarrow x = 0,0686$$

$$\Rightarrow P_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,1689 \text{ bar}; P_{\text{NO}_2} = 0,8497 \text{ bar}$$

2.a) Số mol N_2O_4 ban đầu = $n \Rightarrow$ số mol N_2O_4 phân li = $0,19 \times n$ mol

Khi cân bằng được thiết lập:

$n_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,81 \times n$ mol; $n_{\text{NO}_2} = 0,38 \times n$ mol \Rightarrow tổng số mol khí = $1,19 \times n$ mol

Khối lượng khí không đổi, tỉ khối:

$$d = \frac{n \times M_{\text{N}_2\text{O}_4}}{1,19 \times nRT} = \frac{92 \text{ g mol}^{-1}}{1,19 \times 8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times 10^3 \text{ L m}^{-3}} = 3,12 \text{ g L}^{-1}$$

$$P = 10^5 \text{ Pa}$$

b)

$$K = \frac{\left(x_{\text{NO}_2} \times \frac{P_T}{P^\circ}\right)^2}{\left(x_{\text{N}_2\text{O}_4} \times \frac{P_T}{P^\circ}\right)} = \frac{\left(\frac{0,38 \times n}{1,19 \times n}\right)^2}{\left(\frac{0,81 \times n}{1,19 \times n}\right)} = 0,1498 \approx 0,15$$

(x : nồng độ phần mol; P_T : áp suất tổng)

$$\text{c) } \ln \frac{K_{T_1}}{K_{T_2}} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \Rightarrow T_1 = \frac{1}{\frac{1}{T_2} - \frac{R}{\Delta_r H^\circ} \ln \frac{K_{T_1}}{K_{T_2}}}$$

với $\Delta_r H^\circ = 2 \times \Delta_f H_{\text{NO}_2}^\circ - \Delta_f H_{\text{N}_2\text{O}_4}^\circ = 57,2 \text{ kJ mol}^{-1}$

Do đó:

$$T_1 = \frac{1}{\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{57,2 \times 1000 \text{ J mol}^{-1}} \ln \frac{4,275}{0,150}} = 348,6 \text{ K} \Rightarrow T_1 = 348,6 \text{ K}$$

3. a) Bắt đầu với:

$$n = \frac{PV}{RT_h} = \frac{1,900 \times 10^5 \text{ Pa} \times 0,300 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 348,6 \text{ K}} = 0,0197 \text{ mol}$$

Giai đoạn 1: Giãn đẳng nhiệt thuận nghịch ($T_h = \text{const}$):

$$A_1 = -nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1} = -0,0197 \text{ mol} \times 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 348,6 \text{ K} \times \ln 2 = -39,576 \text{ J}$$

Giai đoạn 2: Giãn đoạn nhiệt thuận nghịch ($q = 0$):

Khi cân bằng: $P_T = 0,8497 \text{ bar} + 0,1689 \text{ bar} = 1,0186 \text{ bar}$

$$n_{\text{NO}_2} = \frac{0,8497 \times 10^5 \text{ Pa} \times 0,300 \times 2 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 348,6 \text{ K}} = 0,0176 \text{ mol}$$

$$n_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{0,1689 \times 10^5 \text{ Pa} \times 0,300 \times 2 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 348,6 \text{ K}} = 0,0035 \text{ mol}$$

Vì $q = 0$ nên $A_2 = \Delta U_2 = nC_v^0(T_c - T_h)$

$$\begin{aligned} \Rightarrow A_2 &= (298 \text{ K} - 348,6 \text{ K}) \times 0,0035 \text{ mol} \times (77,28 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \\ &\quad + (298 \text{ K} - 348,6 \text{ K}) \times 0,0176 \text{ mol} \times (37,2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \\ \Rightarrow A_2 &= -37,939 \text{ J} \end{aligned}$$

Chu trình thuận nghịch: 1 → 2 → 3 → 4 → 1

b) Điều kiện: $T_1 = T_h = 348,6 \text{ K}$; $T_2 = T_c = 298 \text{ K}$; 300 mL khí lí tưởng hai nguyên tử $P_T = 1,9 \text{ bar} \rightarrow$ tổng số mol = 0,0197 mol.

(1) Giai đoạn 1: Giãn nở đẳng nhiệt ở $T_1 = T_h = 348,6 \text{ K}$ đến $V_2 = 2V_1$

$$A_1 = -nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1} = -0,0197 \text{ mol} \times 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 348,6 \text{ K} \times \ln 2 = -39,576 \text{ J}$$

(2) Giai đoạn 2: Giãn nở đoạn nhiệt từ $V_2, T_h = 348,6 \text{ K}$ đến $V_3, T_c = 298 \text{ K}$:

$$A_2 = 0,0197 \text{ mol} \times \frac{5}{2} \times 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (298 \text{ K} - 348,6 \text{ K}) = -20,719 \text{ J}$$

(3) Giai đoạn 3: Nén đẳng nhiệt ở $T_c = \text{const}$ từ V_3 đến thể tích V_4 :

Áp dụng phương trình Poatxong cho 2 giai đoạn đoạn nhiệt thuận nghịch:

$$\begin{aligned} 2 \rightarrow 3: \quad V_2 \times T_h^k &= V_3 \times T_c^k \Rightarrow \frac{V_3}{V_2} = \frac{T_h^k}{T_c^k} \\ &\Rightarrow \frac{V_4}{V_1} = \frac{V_3}{V_2} \Rightarrow \frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2} \end{aligned}$$

$$4 \rightarrow 1: \quad V_1 \times T_h^k = V_4 \times T_c^k \Rightarrow \frac{V_4}{V_1} = \frac{T_h^k}{T_c^k}$$

$$A_3 = 0,0197 \text{ mol} \times 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \ln 2 = 33,831 \text{ J}$$

(Nếu học sinh không chỉ ra được $\frac{V_4}{V_3} = \frac{V_1}{V_2}$, học sinh chỉ được nửa số điểm của ý này.)

(4) Giai đoạn 4: Nén đoạn nhiệt từ thể tích (V_4, T_c) về (V_1, T_h): $q_4 = 0$

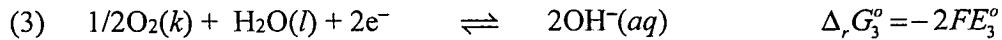
$$A_4 = 0,0197 \text{ mol} \times \frac{5}{2} \times 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (348,6 \text{ K} - 298 \text{ K}) = 20,719 \text{ J}$$

Công trong cả chu trình: **$A = -5,745 \text{ J}$**

So sánh tổng công sinh ra trong giai đoạn 1 và giai đoạn 2:

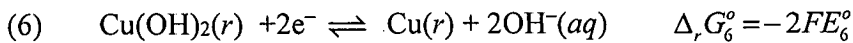
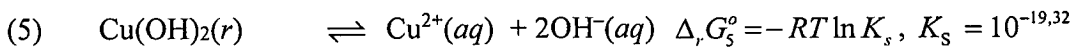
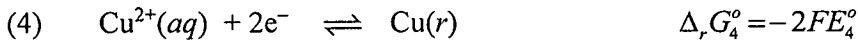
Với hỗn hợp khí (N_2O_4 và NO_2): **$A = -39,576 \text{ J} + (-37,939 \text{ J}) = -77,515 \text{ J}$**

	<p>Với khí lí tưởng hai nguyên tử: $A = -39,576 \text{ J} + (-20,719 \text{ J}) = -60,295 \text{ J}$</p> <p>Công do hỗn hợp khí (N_2O_4 và NO_2) sinh ra lớn hơn công do khí lí tưởng hai nguyên tử sinh ra (gấp 1,29 lần).</p> <p>(Chú ý: - Nếu học sinh tính áp suất theo đơn vị atm vẫn cho điểm. - Nếu học sinh dùng sai đơn vị trong phương trình $PV = nRT$ thì không được điểm.)</p>
III (3,0 điểm)	<p>1. a) + Ở cathode: K^+ và H_2O, những phản ứng khử có thể có:</p> $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}(\text{s}) \quad E^\circ(\text{K}^+/\text{K}) = -2,94 \text{ V}$ $2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) \quad E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$ $E(\text{K}^+/\text{K}) = E^\circ(\text{K}^+/\text{K}) + 0,0592 \text{ V} \times \lg\left(\frac{[\text{K}^+]}{C^\circ}\right) = -2,999 \text{ V}$ $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \times \lg\left(\frac{[\text{H}^+]/C^\circ}{P_{\text{H}_2}/P^\circ}\right) = -0,414 \text{ V}$ <p>$E(\text{H}^+/\text{H}_2) > E(\text{K}^+/\text{K}) \Rightarrow$ sản phẩm ở cathode là H_2.</p> <p>(Nếu học sinh viết $2\text{H}_2\text{O}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$ và tính đúng vẫn được điểm. Sản phẩm ở cathode có thêm OH^-)</p> <p>+ Ở anode: Những phản ứng oxi hoá có thể có:</p> $2\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \quad E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$ $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \quad E^\circ(\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ V}$ $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \lg\left(\frac{P_{\text{Cl}_2}/P^\circ}{[\text{Cl}^-]/C^\circ}\right) = 1,419 \text{ V}$ $E(\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) = E^\circ(\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,0592 \text{ V}}{4} \times \lg\left([\text{H}^+]/C^\circ\right)^4 \times (P_{\text{O}_2}/P^\circ) = 0,816 \text{ V}$ <p>$E(\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) < E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$ bị oxi hoá \Rightarrow sản phẩm ở anode là O_2.</p> <p>Hiệu điện thế lí thuyết tối thiểu:</p> $U = E_a - E_c = E(\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) - E(\text{H}^+/\text{H}_2) = 1,23 \text{ V}$
	<p>b) + Ở cathode:</p> $E(\text{K}^+/\text{K}) = E^\circ(\text{K}^+/\text{K}) + 0,0592 \text{ V} \times \lg\left(\frac{[\text{K}^+]}{C^\circ}\right) = -2,999 \text{ V}$ $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \times \lg\left(\frac{[\text{H}^+]/C^\circ}{P_{\text{H}_2}/P^\circ}\right) - 0,60 \text{ V} = -1,014 \text{ V}$ <p>$E(\text{H}^+/\text{H}_2) > E(\text{K}^+/\text{K}) \Rightarrow$ sản phẩm ở cathode là H_2.</p> <p>+ Ở anode:</p> $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \lg\left(\frac{P_{\text{Cl}_2}/P^\circ}{[\text{Cl}^-]/C^\circ}\right) + 0,10 \text{ V} = 1,519 \text{ V}$ $E(\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) = E^\circ(\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) + \frac{0,0592 \text{ V}}{4} \times \lg\left([\text{H}^+]/C^\circ\right)^4 \times (P_{\text{O}_2}/P^\circ) + 0,83 \text{ V} = 1,647 \text{ V}$ <p>$E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) < E(\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) \Rightarrow \text{Cl}^-$ bị oxi hoá \Rightarrow sản phẩm ở anode là Cl_2.</p> <p>Hiệu điện thế thực tế tối thiểu:</p> $U = E_a - E_c = E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - E(\text{H}^+/\text{H}_2) = 2,533 \text{ V}$
	<p>2. a) i) Quá trình tạo thành $\text{Cu}(\text{OH})_2$ trong nước biển: - Tính $E^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-)$:</p> $(1) \quad 1/2\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta_r G_1^\circ = -2FE_1^\circ$



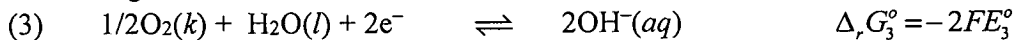
$$\Delta_r G_3^\circ = \Delta_r G_1^\circ + 2\Delta_r G_2^\circ \Rightarrow E_3^\circ = E^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-) = E_1^\circ + 2 \frac{RT}{nF} \ln(K_w) = 0,402 \text{ V}$$

- Tính $E^\circ(\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu})$:

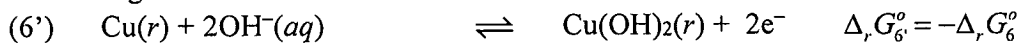


$$\Delta_r G_6^\circ = \Delta_r G_4^\circ + \Delta_r G_5^\circ \Rightarrow E_6^\circ = E^\circ(\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}) = E_4^\circ + \frac{RT}{nF} \ln(K_s) = -0,231 \text{ V}$$

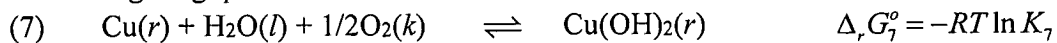
- Phản ứng khử:



- Phản ứng oxi hoá:



- Phản ứng tổng quát:



ii) Tính hằng số cân bằng của phản ứng (7)

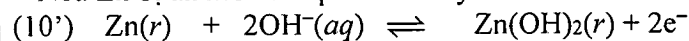
$$\Delta_r G_7^\circ = \Delta_r G_3^\circ + \Delta_r G_6'^\circ = \Delta_r G_3^\circ - \Delta_r G_6^\circ$$

$$-RT \ln K_7 = -nFE_3^\circ - (-nFE_6^\circ) \Rightarrow \ln K_7 = \frac{nF}{RT} (E_3^\circ - E_6^\circ) = 49,31 \Rightarrow K_7 = 2,6 \times 10^{21}$$

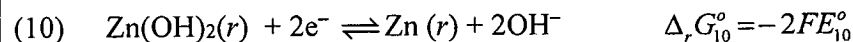
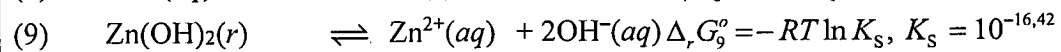
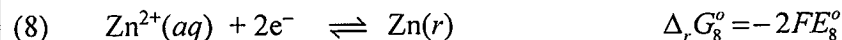
b) i) + Trong môi trường nước biển, quá trình đồng bị ăn mòn:



+ Nếu Zn bị ăn mòn thì quá trình xảy ra như sau:



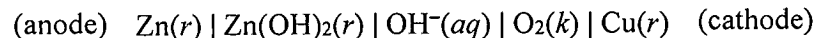
Tính $E^\circ(\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn})$:



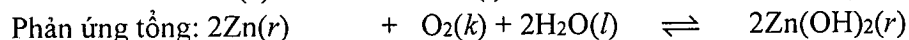
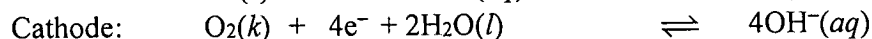
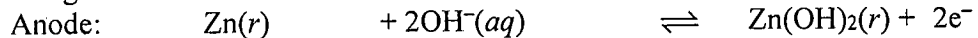
$$\Delta_r G_{10}^\circ = \Delta_r G_8^\circ + \Delta_r G_9^\circ \Rightarrow E_{10}^\circ = E^\circ(\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}) = E_8^\circ + \frac{RT}{nF} \ln(K_s) = -1,245 \text{ V}$$

Do $E^\circ(\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}) < E^\circ(\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu})$ nên kẽm có thể làm kim loại hy sinh.

ii) Pin điện hoá:



iii) Phản ứng:



$$E_{\text{pin}} = E(\text{O}_2/\text{OH}^-) - E(\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn})$$

Trong đó:

$$E(\text{O}_2/\text{OH}^-) = E^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-) + \frac{0,0592 \text{ V}}{4} \lg \frac{(P_{\text{O}_2} / P^\circ)}{([\text{OH}^-]/C^\circ)^4}$$

$$= 0,402 \text{ V} + \frac{0,0592 \text{ V}}{4} \lg \frac{0,21}{(10^{-6,1})^4} = 0,752 \text{ V}$$

$$E(\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}) = E^\circ(\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{Zn}) + \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \lg \frac{1}{([\text{OH}^-]/C^\circ)^2}$$

$$= -1,245 \text{ V} + \frac{0,0592 \text{ V}}{2} \lg \frac{1}{(10^{-6,1})^2} = -0,885 \text{ V}$$

$$\Rightarrow E_{\text{pin}} = 0,752 \text{ V} - (-0,885 \text{ V}) = 1,637 \text{ V}$$

(Chú ý:

- Học sinh có thể tính $E^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-)$ thông qua $E^\circ(\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O})$.

- Học sinh không được điểm nếu chỉ ghi các giá trị của E mà không có biểu thức tính và không diễn giải.

- Học sinh tính trực tiếp K không qua $\Delta_r G^\circ$ vẫn được điểm.)

IV
(3,0
điểm)

$$1. k_{-1} = \frac{k_1}{K} = \frac{0,4}{8} = 0,05 \text{ s}^{-1}$$

$$x_{(t)} = \frac{a}{2}$$

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{b + x_\infty}{a - x_\infty} = \frac{x_\infty}{a - x_\infty} \Rightarrow x_\infty = \frac{k_1 a}{k_1 + k_{-1}}$$

$$t = \frac{1}{(k_1 + k_{-1})} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} = \frac{1}{(k_1 + k_{-1})} \ln \frac{2k_1}{k_1 - k_{-1}} = \frac{1}{0,45 \text{ s}^{-1}} \ln \frac{0,8}{0,35} \Rightarrow t = 1,84 \text{ s}$$

2. a) Biến đổi biểu thức động học:

$$v = \frac{k_2 \times [\text{E}]_0 \times [\text{S}]}{K_M + [\text{S}]} \Rightarrow \frac{1}{v} = \frac{K_M}{k_2 \times [\text{E}]_0} \times \frac{1}{[\text{S}]} + \frac{1}{k_2 \times [\text{E}]_0}$$

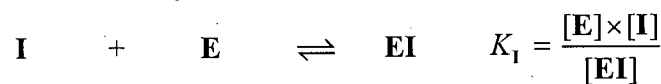
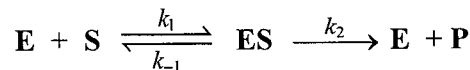
Biểu diễn sự phụ thuộc của $\frac{1}{v}$ theo $\frac{1}{[\text{S}]}$ xác định được:

$$\frac{K_M}{k_2 \times [\text{E}]_0} = 0,223 \text{ và } \frac{1}{k_2 \times [\text{E}]_0} = 24,84$$

Từ đó: $K_M = 8,97 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

(Học sinh có thể sử dụng phương pháp đại số hoặc phương pháp hồi quy để xác định các hệ số trong phương trình biểu diễn sự phụ thuộc của $\frac{1}{v}$ theo $\frac{1}{[\text{S}]}$.)

b)



$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2 \times [\text{ES}]$$

$$\frac{d[\text{ES}]}{dt} = k_1 \times [\text{E}]_t \times [\text{S}] - k_{-1} \times [\text{ES}] - k_2 \times [\text{ES}] = 0 \Rightarrow [\text{ES}] = \frac{k_1 \times [\text{E}]_t \times [\text{S}]}{k_{-1} + k_2} = \frac{[\text{E}]_t \times [\text{S}]}{K_M}$$

$$K_1 = \frac{[\text{E}]_t \times [\text{I}]}{[\text{EI}]} \Rightarrow [\text{EI}] = \frac{[\text{E}]_t \times [\text{I}]}{K_1}$$

$$[E]_0 = [E]_t + [ES] + [EI] = [E]_t + \frac{[E]_t \times [S]}{K_M} + \frac{[E]_t \times [I]}{K_I} = [E]_t \left(1 + \frac{[S]}{K_M} + \frac{[I]}{K_I} \right)$$

$$\Rightarrow [E]_t = \frac{[E]_0}{1 + \frac{[S]}{K_M} + \frac{[I]}{K_I}}$$

$$\Rightarrow [ES] = \frac{[E]_t \times [S]}{K_M} = \frac{[E]_0 \times [S]}{K_M \times \left(1 + \frac{[S]}{K_M} + \frac{[I]}{K_I} \right)} = \frac{[E]_0 \times [S]}{K_M \times \left(1 + \frac{[I]}{K_I} \right) + [S]}$$

$$\Rightarrow v = \frac{d[P]}{dt} = k_2 \times [ES] = \frac{k_2 \times [E]_0 \times [S]}{K_M \times \left(1 + \frac{[I]}{K_I} \right) + [S]}$$

Nếu coi $[I] \approx [I]_0$ thì $v = \frac{d[P]}{dt} = k_2 \times [ES] = \frac{k_2 \times [E]_0 \times [S]}{K_M \times \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right) + [S]}$

ii) Tốc độ phản ứng giảm 65% so với khi không có I:

$$\frac{k_2 \times [E]_0 \times [S]}{K_M \times \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right) + [S]} = 0,35 \times \frac{k_2 \times [E]_0 \times [S]}{K_M + [S]} \Rightarrow K_M \times \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right) + [S] = \frac{K_M + [S]}{0,35}$$

$$\Rightarrow K_M \times \frac{[I]_0}{K_I} = (K_M + [S]) \times \frac{0,65}{0,35} \Rightarrow [I]_0 = K_I \times \frac{0,65}{0,35} \times \left(1 + \frac{[S]}{K_M} \right) = 1,576 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

iii) Tốc độ phản ứng giảm 25% so với khi không có I:

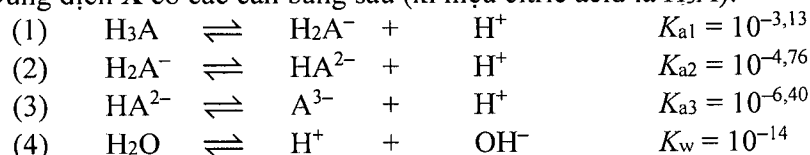
$$\frac{k_2 \times [E]_0 \times [S]}{K_M \times \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right) + [S]} = 0,75 \times \frac{k_2 \times [E]_0 \times [S]}{K_M + [S]} \Rightarrow K_M \times \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right) + [S] = \frac{K_M + [S]}{0,75}$$

$$\Rightarrow K_M \times \frac{[I]_0}{K_I} = (K_M + [S]) \times \frac{0,25}{0,75} \Rightarrow [S] = K_M \times \left(\frac{0,75}{0,25} \times \frac{[I]_0}{K_I} - 1 \right) = 0,0945 \text{ mol L}^{-1}$$

Nồng độ cơ chất phải tăng: $(0,0945 \text{ mol L}^{-1}) / (9,6 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}) = 9,8 \text{ lần}$

Câu V
(4,0 điểm)

1. a) Dung dịch X có các cân bằng sau (kí hiệu citric acid là H₃A):



Ở pH = 2,40 thì:

$$\frac{[\text{H}_2\text{A}^-]}{[\text{HA}^{2-}]} = \frac{h}{K_{a2}} = 10^{2,36} \gg 1 \text{ và } \frac{[\text{HA}^{2-}]}{[\text{A}^{3-}]} = \frac{h}{K_{a3}} = 10^{4,0} \gg 1 \text{ nên bỏ qua sự đóng góp ion H}^+$$

của cân bằng (2) và (3).

Vì $[\text{H}^+] \gg [\text{OH}^-]$ nên bỏ qua sự đóng góp ion H⁺ của cân bằng (4).

Vậy, pH của dung dịch quyết định bởi cân bằng (1). Ta có:

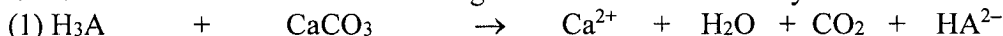
$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{H}_2\text{A}^-]}{[\text{H}_3\text{A}]} = \frac{(10^{-2,4})^2}{C - 10^{-2,40}} = 10^{-3,13}$$

Tính được $C = 0,025 \text{ M}$.

b) Đánh giá khả năng loại bỏ hoàn toàn CaCO₃ bằng dung dịch X.

$$\text{Ta có: } n_{\text{CaCO}_3} = \frac{2,5}{100} = 0,025 \text{ (mol)} = n_{\text{H}_3\text{A}}$$

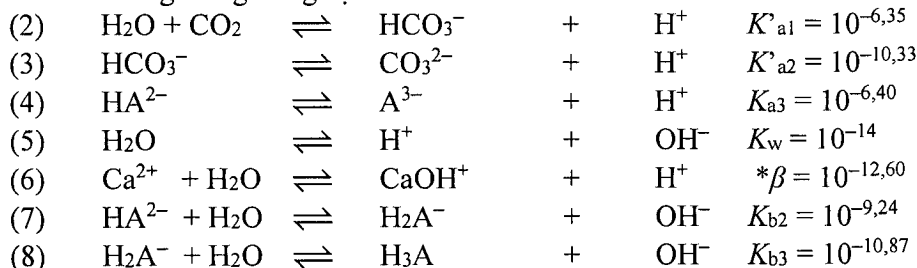
Giả sử kết tủa tan hoàn toàn. Phản ứng hoà tan kết tủa có thể xảy ra như sau:



Sau phản ứng, dung dịch thu được gồm:

Ca^{2+} : 0,025 M; HA^{2-} : 0,025 M; $(\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2)$: 0,025 M (nồng độ CO_2 nhỏ hơn độ tan nên khí CO_2 không thoát ra).

Các cân bằng trong dung dịch:



Do $(\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2)$ có $K'_{a1} = 10^{-6,35} \gg K'_{a2} = 10^{-10,33}$ và $K'_{a1} \times C_{\text{CO}_2} = 1,12 \times 10^{-8} \approx C_{\text{HA}^{2-}} \times K_{a3} = 9,95 \times 10^{-9} \gg K_w > * \beta \times C_{\text{Ca}^{2+}} = 6,28 \times 10^{-15}$ nên cân bằng (2), (4) quyết định lực acid của hệ. Mặt khác, $K_{b2} \gg K_{b3}$ nên cân bằng (7) quyết định lực base của hệ.

Mức không: HA^{2-} và $(\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2)$

ĐKP: $h = [\text{HCO}_3^-] + [\text{A}^{3-}] - [\text{H}_2\text{A}^-]$

$$\text{hay } h = 0,025 \times \frac{K'_{a1}}{K'_{a1} + h} + 0,025 \times \frac{K_{a2}K_{a3} - h^2}{h^2 + hK_{a2} + K_{a2}K_{a3}}$$

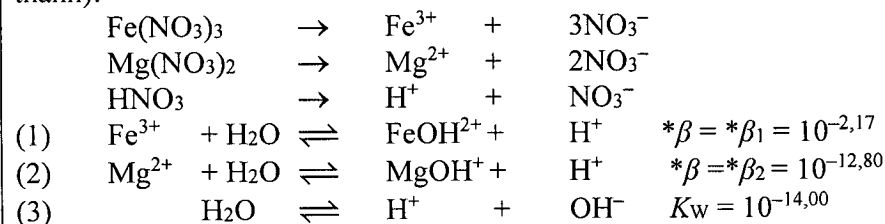
Giải phương trình được $h = 4,02 \times 10^{-6}$ M \Rightarrow **pH = 5,40**

$\Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = 0,025$ M và $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,025 \times \alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = 2,96 \times 10^{-8}$ M

$\Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{CO}_3^{2-}] = 7,40 \times 10^{-10} < K_s$

Không có kết tủa xuất hiện ngược lại trong dung dịch \Rightarrow hoà tan được hoàn toàn lượng cần rắn.
(Chú ý: học sinh có thể tiếp cận theo các hướng khác, nhưng nếu hợp lý, và ra kết quả đúng thì vẫn cho đủ điểm.)

2. a) Các quá trình và cân bằng trong dung dịch Y (giả sử không có kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ tạo thành):



Do $* \beta_1 \times C_{\text{Fe}^{3+}} = 6,76 \times 10^{-4} \gg * \beta_2 \times C_{\text{Mg}^{2+}} = 3,77 \times 10^{-14} > K_w$ nên bỏ qua cân bằng (2) và (3).

Xét cân bằng (1): $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$

$$* \beta_1 = \frac{(0,01+x) \times x}{0,10-x} = 10^{-2,17} \rightarrow x = 0,019 \text{ M} \rightarrow h = 0,029 \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 1,54$$

$\Rightarrow [\text{Fe}^{3+}] \times [\text{OH}^-]^3 = 0,10 \times \frac{10^{-1,54}}{10^{-2,17} + 10^{-1,54}} \times (10^{-12,46})^3 = 10^{-38,47} < K_s = 10^{-37,0}$ nên giả sử

không có kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ là hợp lý.

b) + Khi kết tủa được hoàn toàn ion Fe^{3+} ra khỏi dung dịch:

$$[\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeOH}^{2+}] \leq 10^{-6} \text{ M hay } [\text{Fe}^{3+}] \leq 10^{-6} \times \frac{h}{* \beta_1 + h}$$

$$\Rightarrow 10^{-6} \times \frac{h}{* \beta_1 + h} \times \left(\frac{K_w}{h} \right)^3 \geq K_s \Leftrightarrow 10^{-6} \times \frac{h}{10^{-2,17} + h} \times \frac{10^{-42,0}}{h^3} \geq 10^{-37,0}$$

$$\Rightarrow h \leq 3,84 \times 10^{-5} \text{ M hay pH} \geq 4,42$$

+ Để không xuất hiện kết tủa $\text{Mg}(\text{OH})_2$: $[\text{Mg}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 \leq K_s$

$$\text{hay } 0,15 \times \frac{h}{\beta_2 + h} \times \left(\frac{K_w}{h} \right)^2 \leq K_s \Leftrightarrow 0,15 \times \frac{h}{10^{-12,8} + h} \times \frac{10^{-28,0}}{h^2} \leq 10^{-10,90}$$

$$\Rightarrow h \geq 1,10 \times 10^{-9} \text{ M hay pH} \leq 8,96$$

Vậy khoảng pH cần điều chỉnh để có thể tách hoàn toàn được riêng Fe^{3+} ra khỏi dung dịch ở dạng $\text{Fe}(\text{OH})_3$ là: $4,42 \leq \text{pH} \leq 8,96$.

c) + Gọi V_1 (mL) là thể tích dung dịch NH_3 2,00 M **tối thiểu** cần cho vào 1,00 mL dung dịch Y để kết tủa hoàn toàn Fe^{3+} .

Sau khi cho NH_3 , thành phần ban đầu của dung dịch gồm:

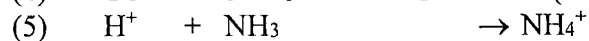
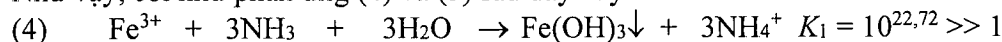
$$C_{\text{NH}_3} = \frac{2,00 \times V_1}{1,00 + V_1} \text{ M}; C_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{0,10}{1,00 + V_1} \text{ M}; C_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{0,15}{1,00 + V_1} \text{ M}; C_{\text{H}^+} = \frac{0,010}{1,00 + V_1} \text{ M}$$

- Tại thời điểm kết tủa hoàn toàn $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{pH} = 4,42$.

Ở $\text{pH} = 4,42$, $h \gg K_a(\text{NH}_4^+)$, β_2 nên $\Rightarrow \text{NH}_4^+$ và Mg^{2+} phân li không đáng kể.

Do $[\text{H}^+] = 10^{-4,42} \text{ M} \ll$ nên H^+ dư không đáng kể.

Như vậy, coi như phản ứng (4) và (5) sau đây xảy ra vừa đủ.



$$\Rightarrow \frac{2,00 \times V_1}{1,00 + V_1} = 3 \times \frac{0,10}{1,00 + V_1} + \frac{0,010}{1,00 + V_1} \Rightarrow V_1 = 0,16 \text{ mL}$$

$$\Rightarrow \text{Số giọt dung dịch là } \frac{0,16}{0,03} = 5,3 \text{ giọt}$$

Như vậy, tối thiểu cần dùng 6 giọt dung dịch NH_3 2,00 M để kết tủa được hoàn toàn Fe^{3+} ra khỏi dung dịch hỗn hợp Y.

+ Gọi V_2 (mL) là thể tích dung dịch NH_3 2,00 M **tối đa** có thể dùng để không có kết tủa $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Sau khi cho NH_3 , thành phần ban đầu của dung dịch gồm:

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{2,00 \times V_2}{1,00 + V_2} \text{ M}; C_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{0,10}{1,00 + V_2} \text{ M}; C_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{0,15}{1,00 + V_2} \text{ M}; C_{\text{H}^+} = \frac{0,010}{1,00 + V_2} \text{ M}$$

Để không có kết tủa $\text{Mg}(\text{OH})_2$ thì giá trị pH lớn nhất thỏa mãn điều kiện: $[\text{Mg}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 = K_s = 10^{-10,9}$, tại thời điểm này sẽ có pH gần với giá trị 8,96.

- Giả sử ở thời điểm này NH_3 dư và có thể bỏ qua dạng MgOH^+ .

Sau phản ứng, dung dịch gồm:

$$C_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{0,15}{1,00 + V_2} \text{ M}; C_{\text{NH}_4^+} = \frac{0,31}{1,00 + V_2} \text{ M}; C_{\text{NH}_3} = \frac{2,00 \times V_2 - 0,31}{1,00 + V_2} \text{ M và chứa kết tủa } \text{Fe}(\text{OH})_3.$$

$$\text{Trong đó, } [\text{Mg}^{2+}] = C_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{0,15}{1,00 + V_2} \text{ M}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_s}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{10^{-10,9}}{0,15}} = \sqrt{\frac{10^{-10,9} (1,00 + V_2)}{0,15}} \text{ M}$$

Do $K_a \times C_{\text{NH}_4^+} \gg \beta_2 \times C_{\text{Mg}^{2+}}$ nên pH quyết định bởi cặp $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{NH}_4^+}} = 9,24 + \lg \frac{2,00 \times V_2 - 0,31}{0,31} = 14,0 - \text{pOH}$$

$$\text{hay } 9,24 + \lg \frac{2,00 \times V_2 - 0,31}{0,31} = 14,0 + \lg \sqrt{\frac{10^{-10,9} (1,00 + V_2)}{0,15}}$$

Giải phương trình, tính được $V_2 = 0,25$ mL.
 Kiểm tra giả sử: $V_2 = 0,25$ mL \Rightarrow $[\text{OH}^-] = 1,02 \cdot 10^{-5}$ (M) \Rightarrow pH = 9,01 \approx pKa(NH₄⁺) nên NH₃ dư là hợp lí.

$$\frac{[\text{MgOH}^+]}{[\text{Mg}^{2+}]} = \frac{\beta_2}{h} \ll 1 \Rightarrow \text{bỏ qua dạng MgOH}^+ \text{ là hợp lí.}$$

$C_{\text{NH}_3} = 0,152$ M; $C_{\text{NH}_4^+} = 0,248$ M \gg $[\text{OH}^-] = 10^{-4,99}$ M thỏa mãn điều kiện sử dụng công thức tính pH của hệ đệm.

$$\Rightarrow \text{Số giọt dung dịch là } \frac{0,25}{0,03} = 8,3 \text{ giọt}$$

\Rightarrow Đề không có Mg(OH)₂ kết tủa thì có thể dùng tối đa là 8 giọt dung dịch NH₃.
 Vậy để thí nghiệm tách riêng Fe³⁺ thành công thì số giọt dung dịch NH₃ 2,00 M có thể dùng là từ 6 đến 8 giọt.

(Chú ý: Học sinh có thể giải tổng quát theo ĐKP hoặc theo ĐLBTDĐT.)

Câu VI
(4,0 điểm)

1.a) Xác định công thức hóa học của các chất từ C1 đến C11.

C1	C2	C3	C4	C5	C6
Cu ₃ (OH) ₂ (CO ₃) ₂	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Cu(OH) ₂	Cu ₂ O	CuCl	Cu
C7	C8	C9	C10	C11	
CuO	NaCuO ₂	Cu ₂ S ₂ O ₃	Cu ₂ S	CuO ₂	

(Chú ý: Học sinh chỉ cần ghi đúng công thức hóa học của các chất là được điểm.)

C1 là carbonate-base khan của đồng (II), chứa 55,30% đồng về khối lượng \Rightarrow đặt công thức chung của **C1** là (CuCO₃)_x[Cu(OH)₂]_y

$$\frac{63,5x + 63,5y}{123,5x + 97,5y} = \frac{55,30}{100} \Leftrightarrow \frac{x}{y} \approx \frac{2}{1} \Rightarrow \text{C1 là } (\text{CuCO}_3)_2[\text{Cu}(\text{OH})_2] \text{ hay } \text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$$

C2 được dự đoán là muối Cu(NO₃)₂·xH₂O.

$$\frac{63,5}{187,5 + 18x} = \frac{26,29}{100} \Rightarrow x \approx 3 \Rightarrow \text{C2 là } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

Cho Cu(NO₃)₂ tác dụng với dung dịch NaOH loãng thu được kết tủa **C3** màu lam nhạt \Rightarrow **C3** là Cu(OH)₂.

Cu(OH)₂ tác dụng với hỗn hợp glucose và NaOH đun nóng, thu được kết tủa **C4** màu đỏ gạch \Rightarrow **C4** là Cu₂O.

Cu₂O tan trong HCl đặc trong điều kiện không có khí O₂, thu được dung dịch không màu \Rightarrow dung dịch này chứa phức chất H[CuCl₂] (hoặc H₂[CuCl₃], hoặc H₃[CuCl₄]).

Pha loãng dung dịch H[CuCl₂] (hoặc H₂[CuCl₃], hoặc H₃[CuCl₄]) \Rightarrow xuất hiện kết tủa màu trắng **C5** \Rightarrow **C5** là CuCl.

Đun sôi huyền phù CuCl trong điều kiện không có khí O₂, thu được kết tủa Cu màu đỏ và dung dịch CuCl₂ \Rightarrow **C6** là Cu.

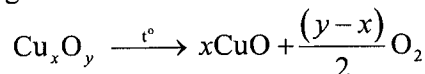
Nhiệt phân Cu(NO₃)₂·3H₂O thu được chất rắn **C7** màu đen \Rightarrow **C7** là CuO.

Khi CuO tác dụng với Na₂O₂ trong khí quyển O₂, thu được muối **C8** màu xanh-đen, nghịch từ \Rightarrow **C8** chứa ion Cu³⁺ \Rightarrow **C8** là NaCuO₂.

Khi Cu(NO₃)₂ tác dụng với dung dịch Na₂S₂O₃ ở nhiệt độ thường, thu được kết tủa **C9** màu trắng \Rightarrow ion Cu²⁺ bị S₂O₃²⁻ khử thành ion Cu⁺ \Rightarrow **C9** là Cu₂S₂O₃.

C10 được dự đoán là sulfide của đồng và **C10** chứa 79,87% khối lượng đồng \Rightarrow **C10** là Cu₂S.

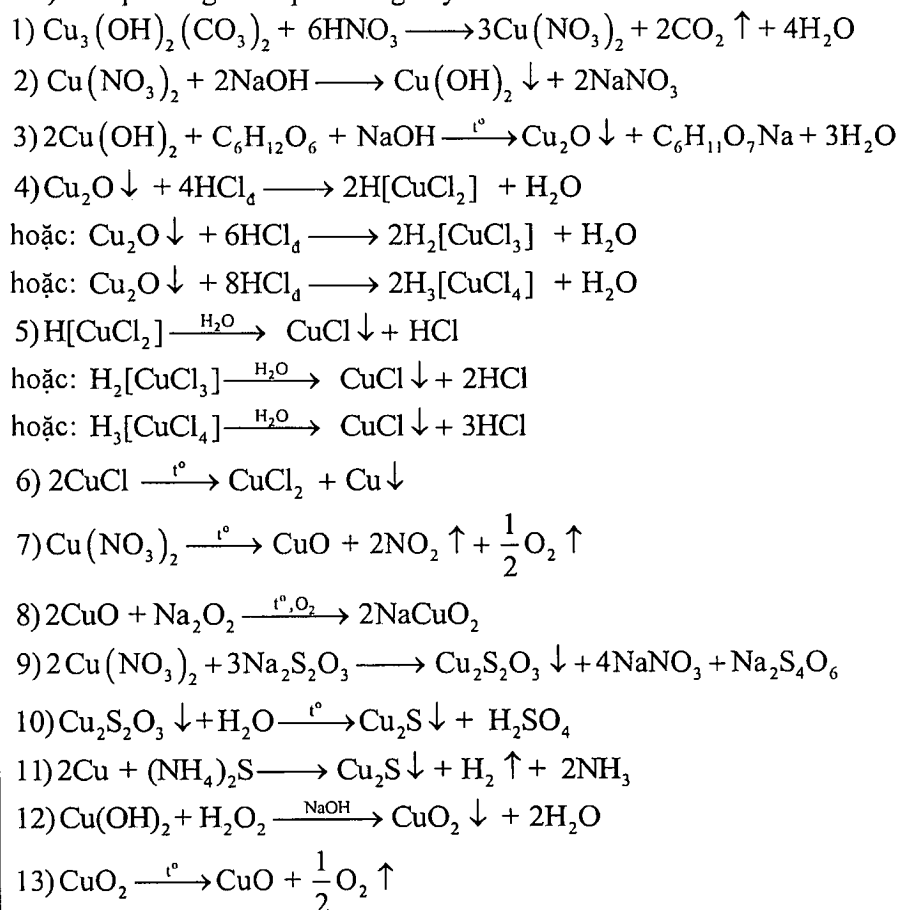
C11 kém bền nhiệt, khi đun nóng nhẹ 1,00 g **C11** đến khối lượng không đổi, thu được khí không màu duy nhất và 0,83 g rắn CuO \Rightarrow **C11** là oxide của đồng.



$$\frac{79,5x}{63,5x + 16y} = \frac{0,83}{1,00} \Rightarrow \frac{x}{y} \approx \frac{1}{2}$$

\Rightarrow **C11** là CuO₂.

1.b) Các phương trình phản ứng xảy ra:



2.a) Xác định công thức phân tử của D1

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} : \text{N} = \frac{11,40}{12} : \frac{2,85}{1} : \frac{15,20}{16} : \frac{6,65}{14} = 2 : 6 : 2 : 1$$

Như vậy, **D1** chứa thành phần $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2\text{N}$ hay $(\text{NO})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$.

D1 là phức chất đơn nhân \Rightarrow đặt công thức chung của **D1** là $(\text{CuCl}_2)[(\text{NO})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]_x$

$$\frac{76x}{134,5} = \frac{36,1}{63,9} \Rightarrow x = 1 \Rightarrow \text{công thức phân tử của D1 là } [\text{CuCl}_2(\text{NO})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]$$

* Biện luận số electron đóng góp vào liên kết phối trí của phối tử NO

D1 nghịch từ nên ion đồng trong **D1** có thể tồn tại ở dạng Cu^+ (d^{10}) hoặc Cu^{3+} (d^8).

- Nếu ion kim loại trung tâm là Cu^+ , NO trong phức chất sẽ tồn tại ở dạng ion NO^+ . Khi đó xung quanh ion trung tâm trong $[(\text{Cu}^+)(\text{Cl}^-)_2(\text{NO}^+)(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]$ có $10 + 2 \times 2 + 2 + 2 = 18$ electron (tuân theo quy tắc 18 electron của Sigdwich).

(Chú ý: Nếu học sinh biện luận theo cách sau cũng được đủ điểm:

- Nếu ion kim loại trung tâm là Cu^{2+} với 9 electron hoá trị, NO trong phức chất sẽ tồn tại ở dạng NO trung hoà. Do thành phần **D1** tuân theo quy tắc 18 electron nên phối tử NO trung hoà sẽ cho: $18 - 9 - 2 \times 2 - 2 = 3$ electron. Như vậy, ngoài một liên kết phối trí giữa NO với ion Cu^{2+} , 1 electron độc thân của của NO sẽ ghép đôi với 1 electron độc thân của ion Cu^{2+} nên **D1** nghịch từ).

- Nếu ion kim loại trung tâm là Cu^{3+} thì NO trong phức chất sẽ tồn tại ở dạng ion NO^- . Khi đó xung quanh ion trung tâm trong $[(\text{Cu}^{3+})(\text{Cl}^-)_2(\text{NO}^-)(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]$ có $8 + 2 \times 2 + 2 + 2 = 16$ electron (không tuân theo quy tắc 18 electron của Sigdwich) \Rightarrow loại

* Xác định công thức phân tử của **D2**.

Trong **D2** có $\%m_C$ và $\%m_H$ đều bằng 0,00% nên **D2** không còn thành phần hữu cơ ethanol.

$$\text{O} : \text{N} = \frac{9,73}{16} : \frac{8,51}{14} = 1 : 1 \Rightarrow \text{D2 chứa NO.}$$

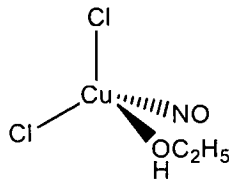
Từ sự biến đổi **D1** thành **D2** có thể dự đoán công thức đơn giản nhất của **D2** là $[\text{Cu}(\text{NO})\text{Cl}_2]$ (thỏa mãn đủ kiện phân tích nguyên tố).

Vì sự tạo thành liên kết của phối tử NO trong hai phức chất **D1** và **D2** là giống nhau, nên trong **D2** chứa ion Cu^+ và phối tử NO^+ . Quanh ion trung tâm trong hợp phần $[(\text{Cu}^+)(\text{NO}^+)(\text{Cl}^-)_2]$ có $10 + 2 + 2 \times 2 = 16$ electron. Để thỏa mãn quy tắc 18 electron và phân tử khối nhỏ hơn 400 đvC, **D2** là dimer $[\text{Cu}(\text{NO})\text{Cl}_2]_2$.

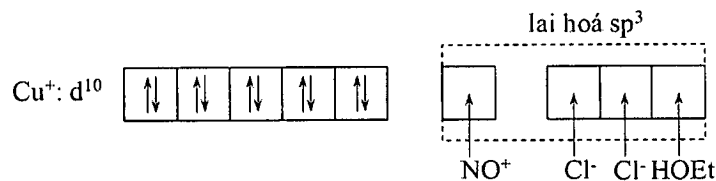
(Chú ý: Nếu học sinh biện luận theo cách sau cũng được đủ điểm:

Vì dạng tồn tại của NO trong phức chất **D1** và **D2** là giống nhau, nên trong **D2** chứa ion Cu^{2+} và phối tử NO trung hòa. Quanh ion trung tâm trong hợp phần $[(\text{Cu}^{2+})(\text{NO})(\text{Cl}^-)_2]$ có $9 + 3 + 2 \times 2 = 16$ electron. Để thỏa mãn quy tắc 18 electron và phân tử khối nhỏ hơn 400 đvC, **D2** là dimer $[\text{Cu}(\text{NO})\text{Cl}_2]_2$).

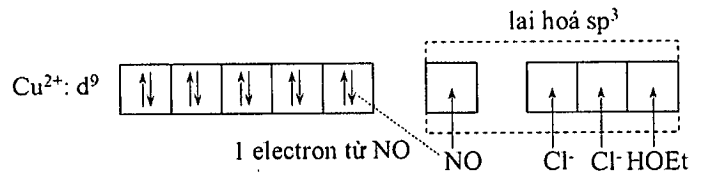
b) * Cấu trúc phân tử của **D1**:



* Giản đồ hình thành liên kết trong phức chất **D1** theo thuyết VB:



(Học sinh biện luận theo cách sau cũng được đủ điểm:

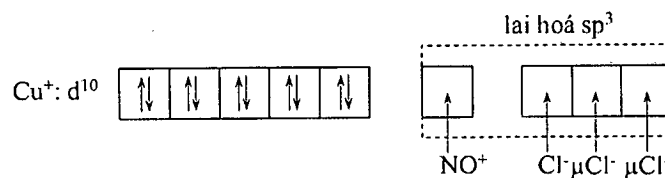


* Cấu trúc phân tử của **D2**:

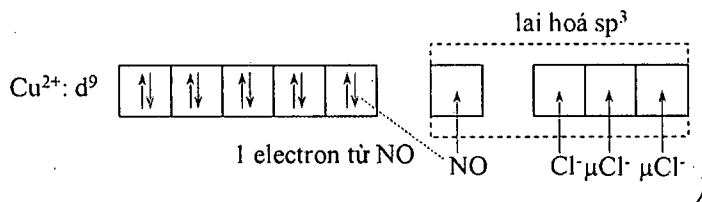


(Học sinh vẽ được một trong hai cấu trúc của **D2** là được đủ điểm)

* Giản đồ hình thành liên kết trong phức chất **D2** theo thuyết VB:



(Học sinh mô tả theo cách sau cũng được đủ điểm:



HẾT

- * Thí sinh không được sử dụng tài liệu;
- * Giám thị không giải thích gì thêm.

ĐỀ THI CHÍNH THỨC

Môn: HOÁ HỌC

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

Ngày thi: 05/3/2022

Đề thi gồm 05 trang, 06 câu

Các chữ và kí hiệu viết tắt: Ac: acetyl; Bn: benzyl; ^tBu: *tert*-butyl; cod: 1,5-cyclooctadiene; *m*CPBA: *meta*-chloroperoxybenzoic acid; CuTC: copper (I)-thiophen-2-carboxylate; Cy: cyclohexyl; DIBAL-H: diisobutylaluminum hydride; DMAP: 4-dimethylaminopyridine; DMP: Dess-Martin periodinane (chất oxi hoá alcohol); DMSO: dimethylsulfoxide; Et: ethyl; DTBMP: 2,6-di*tert*butyl-4-methylpyridine; HMPA: hexamethylphosphoramide; LAH: lithium aluminium hydride; LDA: lithium diisopropylamide; LiHMDS: lithium hexamethyldisilazide; Me: methyl; NBS: *N*-bromosuccinimide; PCC: pyridinium chlorochromate; pyr: pyridine; Ph: phenyl; ⁱPr: *iso*-propyl; TBAF: tetra-*n*-butylammonium fluoride; TBS (hay TBDMS): *tert*-butyldimethylsilyl; TMS: trimethylsilyl; Ts: tosyl; THF: tetrahydrofuran; xt: xúc tác.

Cho: H = 1,01; C = 12,01; O = 16,00; F = 19,00; Br = 79,90; I = 126,90.

Trong các quy trình tổng hợp hữu cơ, có đủ các chất vô cơ, dung môi, xúc tác và điều kiện cần thiết.

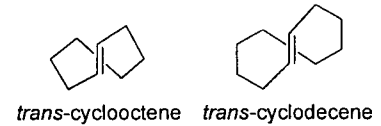
Câu I (3,5 điểm)

1. Vẽ 01 công thức cấu trúc của hợp chất có chứa 01 trung tâm bất đối và chứa số lượng nguyên tử carbon ít nhất có thể cho mỗi dãy sau:

- Alkane
- Cycloalkane
- Cycloalkene

2. Vẽ các cấu trúc lập thể tương ứng và từ đó giải thích các hiện tượng sau:

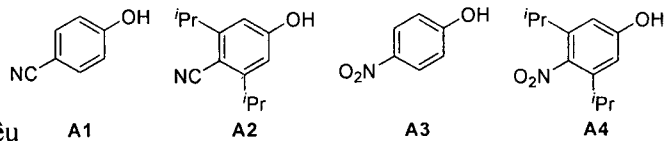
- trans*-Cyclooctene có thể làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực.
- trans*-Cyclodecene không làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực.



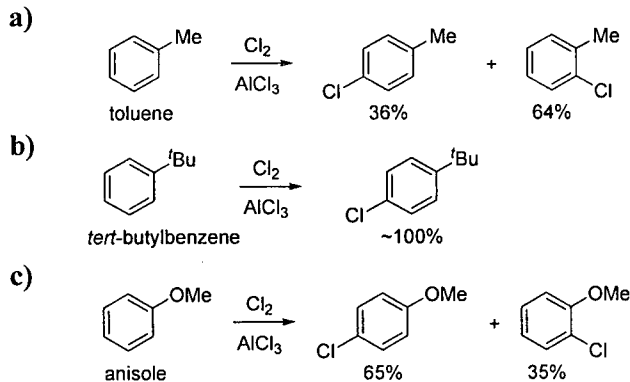
3. Cho các phenol **A1-A4**.

Căn cứ trên các hiệu ứng cấu trúc, hãy giải thích:

- Tại sao hợp chất **A1** và **A2** có giá trị *pKa* gần bằng nhau?
- Tại sao hợp chất **A3** lại có giá trị *pKa* thấp hơn nhiều so với hợp chất **A4**?

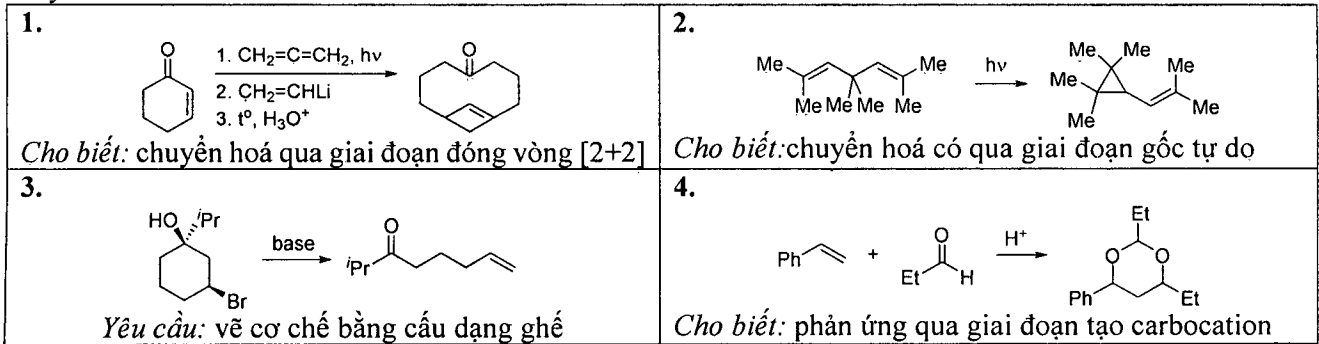


4. Toluene, *tert*-butylbenzene và anisole đều chứa nhóm thế hoạt hoá, định hướng nhóm thế tiếp theo vào vị trí *ortho*- và *para*- của nhân benzene. Giải thích lý do tạo thành sản phẩm *ortho*-, *para*- của các phản ứng clo hoá xúc tác với tỉ lệ % như sau:



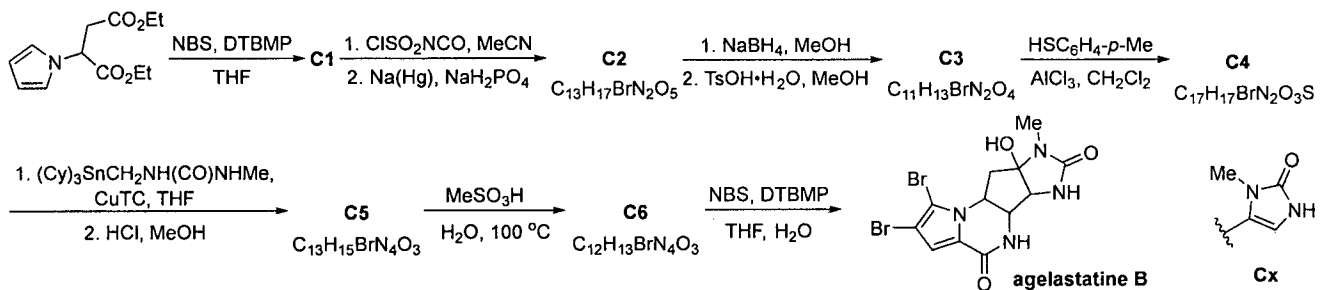
5. Hợp chất **B1** (C₆H₁₂O) không quang hoạt và không phải là biến thể racemix. **B1** không phản ứng với dung dịch nước Br₂ hay dung dịch KMnO₄ loãng lạnh và hầu như không tham gia phản ứng hydro hoá với xúc tác Ni ở 298 K. Đun **B1** trong sự có mặt của H₂SO₄ tạo thành **B2** (C₆H₁₀) là hỗn hợp hai đồng quang. Ozon phân một đồng quang trong **B2** thu được keto-aldehyde quang hoạt, mạch hở **B3** (C₆H₁₀O₂) tương ứng. Vẽ công thức cấu tạo của **B1**, vẽ 01 công thức cấu trúc của **B2** và công thức cấu trúc của sản phẩm **B3** tương ứng.

Câu II (2,0 điểm) Để có hiểu biết sâu sắc về phản ứng hoá học, cần hiểu và nghiên cứu cơ chế phản ứng. Cơ chế phản ứng là các bước chuyển chi tiết từ chất phản ứng đến sản phẩm. Vẽ cơ chế đề xuất cho các quá trình chuyển hoá sau:



Câu III (4,0 điểm) Tổng hợp hữu cơ là lĩnh vực nền tảng trong hoá học hữu cơ. Giải Nobel năm 1965 đã được trao cho Giáo sư Woodward và giải Nobel năm 1990 đã được trao cho Giáo sư Corey cùng ở Đại học Harvard, Hoa Kỳ để ghi nhận những đóng góp to lớn của hai ông cho lĩnh vực này. Hiện nay, việc phân lập, tổng hợp các hợp chất thiên nhiên vẫn đang nhận được sự quan tâm rất lớn từ các nhà khoa học.

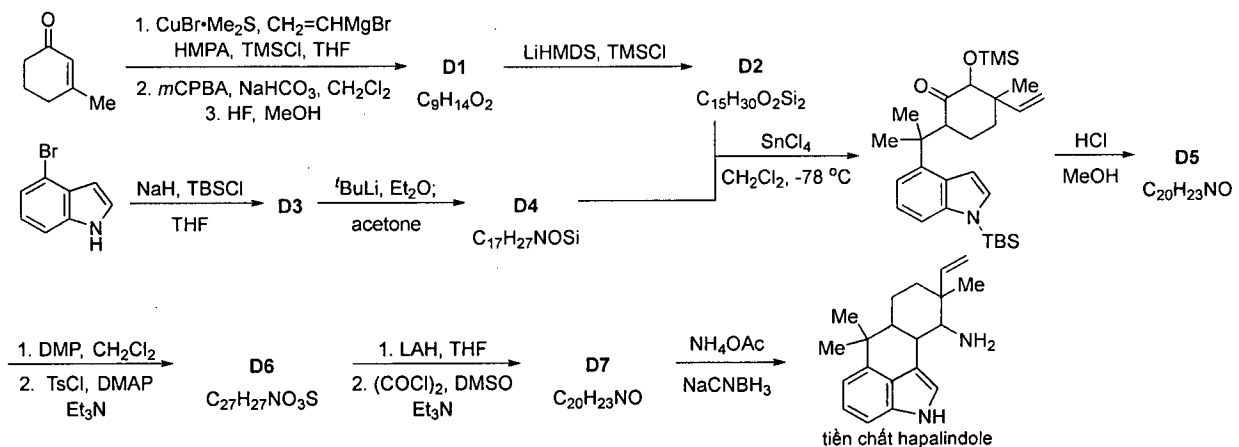
1. Các agelastatine được phân lập từ loài *Agelas dendromorpha* vào năm 1993 và được tổng hợp bởi nhiều nhóm nghiên cứu. Nhóm của Giáo sư Movassaghi ở Viện Công nghệ Massachusetts (MIT), Hoa Kỳ đã tổng hợp thành công egelastatine B theo sơ đồ sau:



Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **C1-C6**.

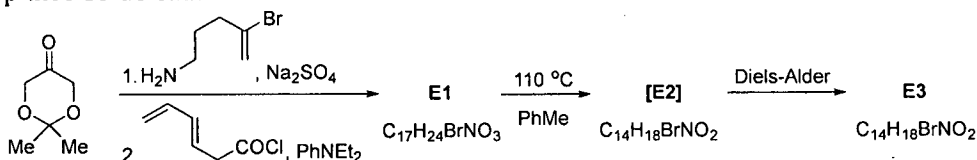
Cho biết: **C2** chứa nhóm -CONH₂, **C5** chứa hợp phần **Cx**.

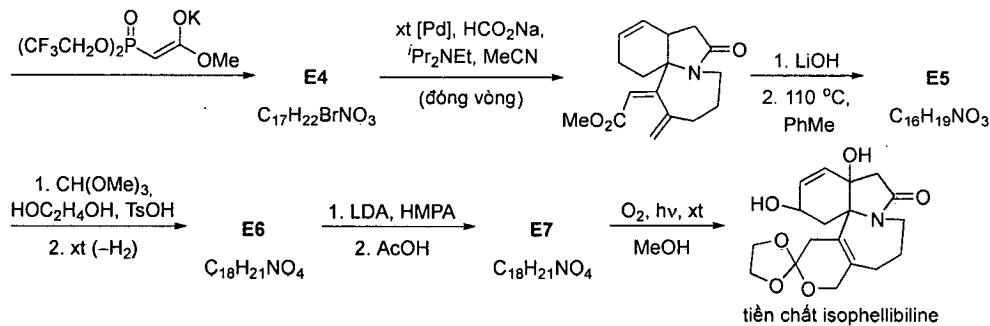
2. Các hapalindole được phân lập từ loài tảo lam *Hapalosiphon fontinalis* vào năm 1984 và được tổng hợp bởi nhiều nhóm nghiên cứu. Nhóm của Giáo sư Williams ở Đại học bang Colorado, Hoa Kỳ đã tổng hợp tiền chất của hapalindole theo sơ đồ sau:



Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **D1-D7**.

3. Isophelliline thuộc lớp chất *homoerythrinan* alkaloid không thơm, được tổng hợp đầu tiên năm 2012 bởi nhóm nghiên cứu của Giáo sư Funk ở Đại học bang Pennsylvania, Hoa Kỳ. Tiền chất của isophelliline được tổng hợp theo sơ đồ sau:

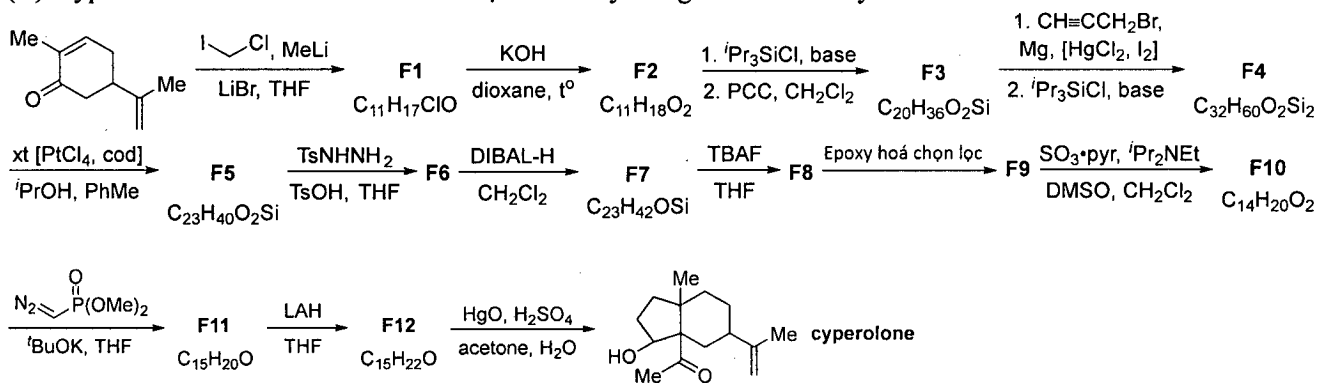




Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **E1-E7**.

Cho biết: **E6** có liên kết C=C liên hợp với nhóm C=O, còn **E7** không chứa liên kết C=C liên hợp với nhóm C=O.

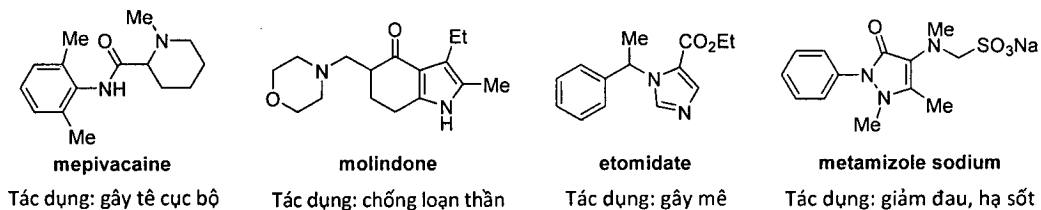
4. Cyperolone thuộc dãy chất cyperane được phân lập từ loài cỏ hạt Nhật Bản *Cyperus rotundus* vào năm 1966. Nghiên cứu bởi nhóm nghiên cứu của Giáo sư Kirsch, Đại học kỹ thuật Munich, Đức đã mở rộng khả năng điều chế dãy chất cyperane nhằm mục đích nghiên cứu hoạt tính sinh học của chúng. Công trình tổng hợp (+)-cyperolone của nhóm GS. Kirsch được trình bày trong sơ đồ dưới đây:



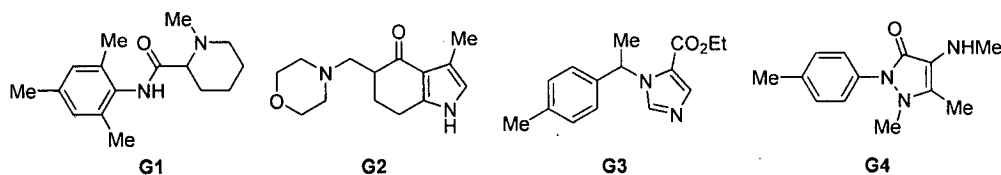
Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **F1-F12**.

Cho biết: từ **F2** \rightarrow **F3** có bước oxi hoá $-\text{CH}=\text{CR}_1-\text{C}(\text{OH})\text{R}_2\text{R}_3$ bằng PCC tạo thành $-\text{CO}-\text{CR}_1=\text{CR}_2\text{R}_3$; xt[PtCl₄, cod] hoạt động như acid Lewis và có khả năng hoạt hoá alkyne; **F4** chứa nhóm HC \equiv CCH₂-; từ **F4** \rightarrow **F5** có bước chuyển vị qua carbocation; hỗn hợp SO₃·pyr, ⁱPr₂NEt, DMSO để oxi hoá alcohol bậc một.

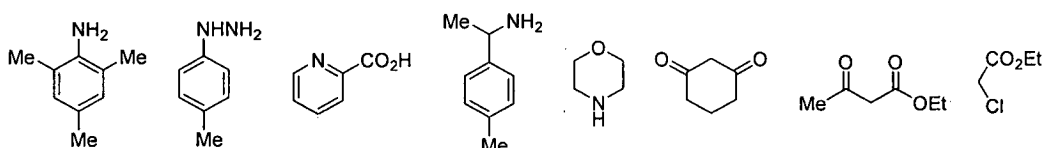
Câu IV (3,0 điểm) Các chất sau là hoạt chất có trong thành phần của một số loại thuốc thiết yếu:



Người ta thường tổng hợp các hợp chất có cấu trúc tương tự, tạo thành các thư viện chất để mở rộng nghiên cứu hoạt tính của các hệ chất tương ứng, từ đó, tìm ra các chất có tiềm năng để làm thuốc. Viết sơ đồ với đầy đủ điều kiện cần thiết để tổng hợp các chất **G1**, **G2**, **G3** và **G4** lần lượt có cấu trúc tương tự mepivacaine, molindone, etomidate và metamizole sodium.

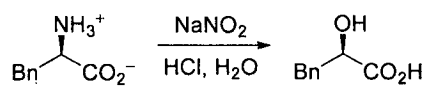


Thí sinh có thể sử dụng các hợp chất đơn chức không chứa quá 3 nguyên tử carbon trong phân tử và các chất sau làm nguồn cung cấp carbon:

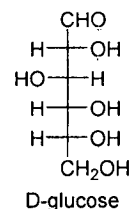


Câu V (3,5 điểm)

1. Các α -hydroxyacid bất đối có thể được điều chế bằng cách chuyển hoá các amino acid với sodium nitrite trong nước. Phản ứng tạo thành sản phẩm có cùng cấu hình với chất đầu. Vẽ cơ chế đề xuất của quá trình chuyển hoá này.



2. Sợi polymer bán tổng hợp cellulose acetate được điều chế bằng cách cho cellulose phản ứng với lượng dư anhydride acetic. Quá trình kéo sợi cellulose acetate được tiến hành bằng cách hoà tan chất này trong dung môi như acetone hay dichloromethane và chuyển vào máy phun tạo sợi trong không khí ẩm để bay hơi dung môi. Cho biết: cellulose được tạo bởi liên kết β -1,4'-glucosidic của các phân tử D-glucose.



a) Vẽ công thức cấu trúc một đoạn mạch chứa 3 đơn vị đường của cellulose acetate.

b) Hãy cho biết tại sao cellulose acetate tan trong acetone trong khi cellulose thì không.

c) Một học sinh mặc áo bảo hộ dài tay bằng sợi cellulose acetate vào phòng thí nghiệm. Học sinh này rửa dụng cụ bằng acetone và không may bị đổ acetone ướt tay phải áo bảo hộ. Vì acetone không phải là chất có độc tính cao nên anh ta không để ý. Sau 10 phút, tay phải áo bảo hộ của học sinh có thành lớp xốp trắng. Hãy cho biết tại sao chất tương như vô hại như acetone lại làm hỏng áo bảo hộ của học sinh?

3. Khi đun (1-bromo-1-methylpropyl)benzene trong nước, người ta thu được hỗn hợp trong đó tách được 3 chất gồm **H1**, **H2** và **H3**. Kết quả phân tích phổ khối lượng, phân tích nguyên tố và nghiên cứu đặc trưng lập thể của ba chất này được trình bày trong bảng sau:

Chất	Khối lượng mol phân tử (g/mol)	Phần trăm khối lượng carbon và hydrogen (%)	Số trung tâm bất đối
H1	213,11	C: 56,36; H: 6,15	01 trung tâm bất đối
H2	132,20	C: 90,85; H: 9,15	không có trung tâm bất đối
H3	150,22	C: 79,96; H: 9,39	01 trung tâm bất đối

a) Vẽ công thức cấu trúc của (*R*)-(1-bromo-1-methylpropyl)benzene.

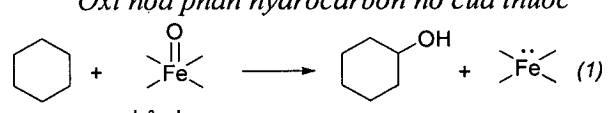
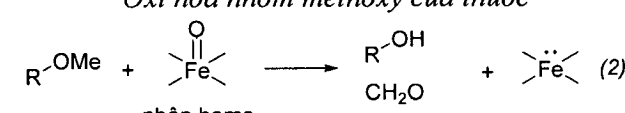
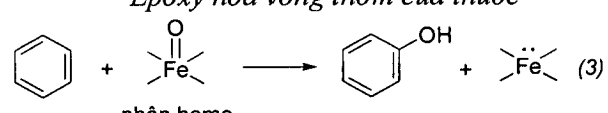
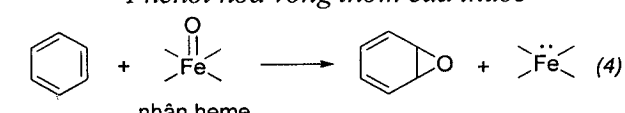
b) Vẽ cấu tạo của **H1** và đề xuất điều chỉnh điều kiện phản ứng để **H1** gần như không còn trong hỗn hợp thu được sau phản ứng.

c) Vẽ cấu tạo **H2** và vẽ cơ chế đề xuất tạo thành **H2**.

d) Hãy đề xuất điều chỉnh điều kiện phản ứng để thu được chủ yếu **H2**.

e) Vẽ cấu tạo **H3** và vẽ cơ chế đề xuất tạo thành **H3**.

4. Sự chuyển hoá thuốc trong cơ thể được thực hiện bởi hệ enzyme đặc thù gọi là các cytochrome. Một trong số chúng là cytochrome P450 (viết tắt là CYP₄₅₀). Nhóm heme chứa ion sắt trong enzyme này đóng vai trò tâm oxi hoá. Trong quá trình chuyển hoá thuốc, phức sắt lấy electron từ thuốc. Có nhiều cơ chế được đề xuất trong đó có cơ chế oxi hoá theo gốc tự do. Một số chuyển hoá thường gặp được trình bày dưới đây:

<p>Oxi hoá phần hydrocarbon no của thuốc</p>  <p>nhân heme</p>	<p>Oxi hoá nhóm methoxy của thuốc</p>  <p>nhân heme</p>
<p>Epoxy hoá vòng thơm của thuốc</p>  <p>nhân heme</p>	<p>Phenol hoá vòng thơm của thuốc</p>  <p>nhân heme</p>

Vẽ cơ chế đề xuất cho các quá trình (1), (2), (3) và (4) qua giai đoạn tạo gốc tự do.

Lưu ý: Cấu trúc của CYP₄₅₀ được vẽ thu gọn chỉ còn tâm sắt (nhân heme) hoạt động.

Câu VI (4,0 điểm)

1. Từ phản ứng của iod và flo ở -45°C tách được **X1** chứa khoảng 31% flo về khối lượng. Ở nhiệt độ phòng, **X1** phân huỷ thành iod và **X2**. **X2** phản ứng với flo ở 280°C tạo thành **X3**.

a) Biết mỗi phân tử **X1**, **X2** và **X3** chỉ chứa một nguyên tử iod. Xác định công thức phân tử của **X1**, **X2** và **X3**.

b) So sánh momen lưỡng cực của phân tử **X2** và **X3**. Giải thích.

c) Chất lỏng **X2** có khả năng dẫn điện. Khi hoà tan KF hoặc BF₃ vào **X2**, dung dịch thu được có độ dẫn điện cao hơn nhiều so với **X2**. Viết các phương trình hoá học giải thích các dữ kiện này.

d) Khi phản ứng với lượng nhỏ nước, **X2** tạo thành **Y1**, sau đó **Y1** tiếp tục phản ứng với nước tạo thành **Y2**. Hai hợp chất này đều tạo thành từ ba nguyên tố. Mỗi phân tử **Y1** và **Y2** chỉ chứa một nguyên tử iod. **Y2** chứa 71,3% iod về khối lượng. Xác định công thức phân tử; vẽ cấu trúc của **Y1** và **Y2**.

đ) **X3** là tác nhân flo hoá rất mạnh. **X3** phản ứng với SiO_2 tạo ra **Y3**. Phản ứng này xảy ra nhanh hơn khi có mặt lượng vết nước. Biết **Y3** có thành phần nguyên tố tương tự **Y1**. Phần trăm khối lượng flo trong **Y3** là khoảng 40%. Số oxi hoá của iod trong **Y3** và **X3** như nhau.

Xác định công thức phân tử và vẽ cấu trúc của **Y3**. Viết phương trình hoá học của phản ứng giữa **X3** với SiO_2 và phương trình hoá học giải thích vai trò xúc tác của nước cho phản ứng này.

e) Cho **Y3** phản ứng với lượng dư KOH. Axit hoá hỗn hợp sau phản ứng bằng HNO_3 đặc, tách được axit **Z1** ở dạng khan, có cấu tạo đơn phân tử. Đun nóng **Z1** ở áp suất thấp, thu được axit **Z2** ở dạng khan, có cấu tạo polime. Phần trăm khối lượng iod trong **Z1** và **Z2** lần lượt là 55,7% và 66,1%. Phân tử **Z1** tạo thành từ ba nguyên tố và chỉ chứa một nguyên tử iod. Số phối trí của iod trong **Z1** và **Z2** là như nhau.

Xác định công thức hoá học; vẽ cấu trúc của **Z1** và **Z2**.

Cho biết: dạng hình học của các phân tử phù hợp với dự đoán theo thuyết VSEPR (thuyết về sự đẩy giữa các cặp electron ở lớp vỏ hóa trị).

2. Phương án thí nghiệm:

Để xác định lại nồng độ của acetic acid trong mẫu giấm có nồng độ khoảng 5%, các bước thí nghiệm được tiến hành như sau:

(1) Pha loãng 10,00 mL mẫu giấm trên bằng nước cất, thu được 100,00 mL dung dịch **X**.

(2) Chuẩn độ 10,00 mL dung dịch **X** bằng dung dịch NaOH chuẩn với chỉ thị thích hợp.

a) Viết phương trình phản ứng chuẩn độ.

b) Cho một số dụng cụ chính sử dụng cho phép chuẩn độ bao gồm bình tam giác (bình chuẩn độ), bình định mức, pipet và buret đều mới chỉ được tráng rửa bằng nước máy. Trước khi sử dụng, cần tráng rửa lại các dụng cụ này. Hãy trình bày ngắn gọn cách tráng rửa các dụng cụ đó (chỉ cần nêu tráng rửa bằng gì và thứ tự tráng rửa của từng dụng cụ).

c) Trình bày ngắn gọn cách pha loãng mẫu giấm ở bước (1).

đ) Trong phòng thí nghiệm có các dung dịch NaOH chuẩn với nồng độ như sau: NaOH 1,00 M; NaOH 0,100 M; NaOH 0,0200 M. Để thực hiện phép chuẩn độ, dung dịch NaOH 0,100 M được lựa chọn để làm chất chuẩn. Chỉ ra lí do cho sự lựa chọn đó. Biết rằng buret sử dụng để đựng chất chuẩn trong thí nghiệm này là loại có dung tích 25 mL.

đ) Có thể dùng (những) chỉ thị nào trong số các chỉ thị được cho trong bảng sau trong phép chuẩn độ trên? Giải thích ngắn gọn (không cần tính toán). Nêu sự đổi màu của dung dịch tại điểm cuối chuẩn độ tương ứng khi sử dụng (các) chỉ thị đó.

Chỉ thị	pH đổi màu	Màu dạng acid	Màu dạng base
Metyl da cam	4,4	đỏ	vàng
Bromphenol xanh	4,6	vàng	tím
Metyl đỏ	6,2	đỏ	vàng
Phenol đỏ	8,0	vàng	đỏ
Phenolphthalein	9,0	không màu	hồng

e) Kết quả chuẩn độ 10,00 mL dung dịch **X** khi sử dụng dung dịch chuẩn NaOH 0,100 M được ghi trong bảng sau:

	Lần 1	Lần 2	Lần 3
V_{NaOH} (mL)	8,50	8,45	8,55

Chấp nhận sai số chuẩn độ không đáng kể, các thành phần khác trong mẫu giấm không ảnh hưởng đến kết quả chuẩn độ.

Tính nồng độ phần trăm của acid acetic trong mẫu giấm trên. Biết khối lượng riêng của mẫu giấm đo được là $D = 1,050 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

----- HẾT -----

- Thí sinh **KHÔNG** được sử dụng tài liệu;
- Giám thị **KHÔNG** giải thích gì thêm.

HƯỚNG DẪN CHẤM THI

Đề thi chính thức

Môn: HOÁ HỌC

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

Ngày thi: 05/3/2022

Hướng dẫn chấm thi gồm 12 trang

I. HƯỚNG DẪN CHUNG

- Giám khảo chấm đúng như đáp án – thang điểm của Bộ Giáo dục và Đào tạo.
- Nếu có câu nào, ý nào mà thí sinh trả lời khác so với đáp án nhưng đúng thì vẫn cho điểm tối đa của câu đó, ý đó theo thang điểm.
- Giám khảo không quy tròn điểm thành phần, điểm của từng câu và điểm của bài thi.

Các chữ và kí hiệu viết tắt: Ac: acetyl; Bn: benzyl; ^tBu: *tert*-butyl; cod: 1,5-cyclooctadiene; *m*CPBA: *meta*-chloroperoxybenzoic acid; CuTC: copper (I)-thiophen-2-carboxylate; Cy: cyclohexyl; DIBAL-H: diisobutylaluminum hydride; DMAP: 4-dimethylaminopyridine; DMP: Dess-Martin periodinane (chất oxi hoá alcohol); DMSO: dimethylsulfoxide; Et: ethyl; DTBMP: 2,6-ditertbutyl-4-methylpyridine; HMPA: hexamethylphosphoramide; LAH: lithium aluminium hydride; LDA: lithium diisopropylamide; LiHMDS: lithium hexamethyldisilazide; Me: methyl; NBS: *N*-bromosuccinimide; PCC: pyridinium chlorochromate; pyr: pyridine; Ph: phenyl; ⁱPr: *iso*-propyl; TBAF: tetra-*n*-butylammonium fluoride; TBS (hay TBDMS): *tert*-butyldimethylsilyl; TMS: trimethylsilyl; Ts: tosyl; THF: tetrahydrofuran; xt: xúc tác.

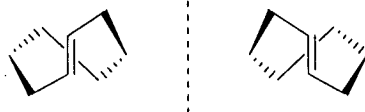
Cho: H = 1,01; C = 12,01; O = 16,00; F = 19,00; Br = 79,90; I = 126,90.

Trong các quy trình tổng hợp hữu cơ, có đủ các chất vô cơ, dung môi, xúc tác và điều kiện cần thiết.

II. ĐÁP ÁN, BIỂU ĐIỂM

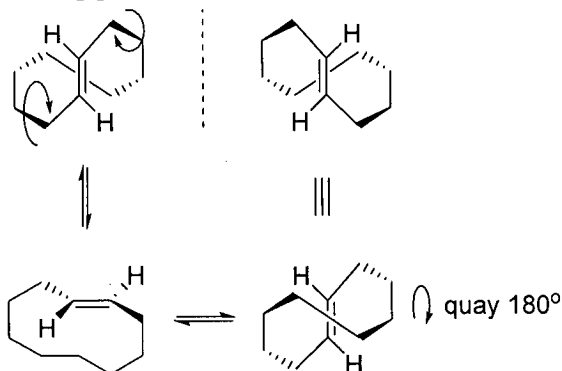
Câu	Nội dung
I (3.5 điểm)	<p>1. Vẽ 01 công thức cấu trúc của hợp chất có chứa 01 trung tâm bất đối và chứa số lượng nguyên tử carbon ít nhất có thể cho mỗi dãy sau:</p> <p>a) Alkane</p> <div style="text-align: center;"> <p>hay</p> </div> <p>b) Cycloalkane</p> <div style="text-align: center;"> <p>(hoặc đồng phân đối quang)</p> </div> <p>c) Cycloalkene</p> <div style="text-align: center;"> <p>(hoặc đồng phân đối quang của chúng)</p> <p>Nếu thí sinh vẽ đồng phân sau thì vẫn cho đủ điểm:</p> <div style="text-align: center;"> </div> </div> <p>Lưu ý: Thí sinh vẽ các công thức cấu trúc sử dụng đồng vị của hydrogen hay carbon để giảm số lượng nguyên tử carbon vẫn được đủ điểm. Một số ví dụ dưới đây:</p> <div style="text-align: center;"> <p>(alkane) (cycloalkane) (cycloalkene)</p> </div>
	<p>2. Vẽ các cấu trúc lập thể tương ứng và từ đó giải thích các hiện tượng sau:</p> <p>a) <i>trans</i>-Cyclooctene có thể làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực.</p>

Đáp án: *trans*-cyclooctene tồn tại dưới hai dạng đồng phân đối quang. Do vòng nhỏ nên hai đồng phân này không chuyển qua lại được. Vì thế nên *trans*-cyclooctene làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực.



b) *trans*-cyclodecene không làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực.

Đáp án: *trans*-cyclodecene cũng tồn tại dưới hai dạng đồng phân đối quang. Tuy nhiên, do vòng đủ lớn nên khi quay liên kết, đối quang này chuyển thành đối quang kia. Mà hai đối quang năng lượng bằng nhau nên luôn tồn tại hỗn hợp cân bằng 50:50 của chúng, hỗn hợp racemic. Vì vậy, *trans*-cyclodecene không làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực.

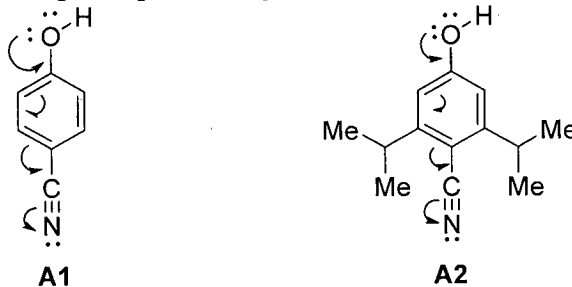


Thí sinh phải vẽ hình minh họa mới được điểm. Nếu chỉ giải thích mà không vẽ hình thì cho nửa số điểm. Nếu chỉ vẽ hình và ghi chú mà không lập luận thì vẫn được đầy đủ điểm.

3. Cho các phenol **A1-4**.

Căn cứ trên các hiệu ứng cấu trúc, hãy giải thích:

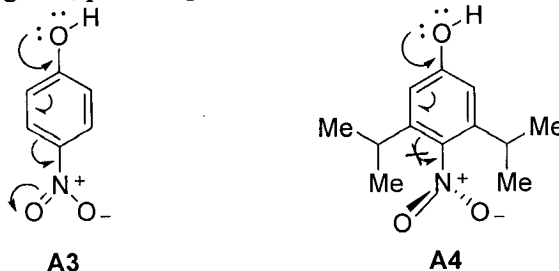
a) Tại sao hợp chất **A1** và **A2** có giá trị pK_a tương đương nhau?



Đáp án: Do C ở nhóm CN ở lai hoá sp , nhóm CN có dạng thẳng và thể tích nhỏ, nên sự liên hợp tạo hiệu ứng $-C$ mạnh với phenol không bị ảnh hưởng lập thể bởi hai nhóm *iso*-propyl (gây hiệu ứng $+I$ yếu hơn rất nhiều so với hiệu ứng $-C$ của nhóm CN). Vì thế ảnh hưởng $-C$ lên hai vòng phenol của các nhóm $-CN$ là tương đương nhau dẫn đến độ linh động của H phenolic trong **A1** và **A2** là tương đương nhau $\Rightarrow pK_a$ của **A1** và **A2** tương đương nhau.

Nếu thí sinh vẽ cân bằng acid-base và lập luận trên cơ sở hiệu ứng $-C$ hay cấu trúc cộng hưởng quyết định đến độ bền của base liên hợp thì vẫn cho đủ điểm.

b) Tại sao hợp chất **A3** lại có giá trị pK_a thấp hơn nhiều so với hợp chất **A4**?

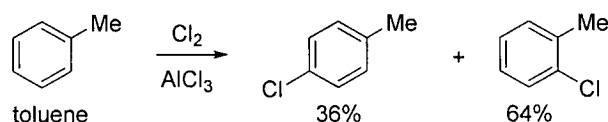


Đáp án: Trong trường hợp **A3** nguyên tử N trong nhóm $-NO_2$ ở lai hoá sp^2 , nhóm $-NO_2$ phẳng. Để có sự liên hợp giữa nhóm $-NO_2$ với nhân benzene thì nhóm $-NO_2$ phải đồng phẳng với nhân benzene (để có sự xen phủ cực đại giữa hệ orbital π của nhân thơm với hệ π của nhóm $-NO_2$). Khi đó nhóm $-NO_2$ sẽ gây hiệu ứng $-C$ mạnh, hút điện tử làm phân cực mạnh liên kết O-H, làm H phenolic linh động. Tuy

nhiên, trong **A4** khi nhóm $-\text{NO}_2$ đồng phẳng với nhân benzene thì sẽ chịu tương tác không gian mạnh của hai nhóm *iso*-propyl nên nhóm $-\text{NO}_2$ sẽ lệch khỏi mặt phẳng với nhân benzene, dẫn đến việc nhóm này không liên hợp được với nhân benzene nên không tạo được hiệu ứng hút electron $-C$ như trong **A3**, vì thế liên kết OH phenolic của **A4** kém phân cực hơn nên pK_a của **A3** sẽ thấp hơn nhiều pK_a của **A3**.
 Nếu thí sinh vẽ cân bằng acid-base và lập luận trên cơ sở hiệu ứng $-C$ hay cấu trúc cộng hưởng hoặc xen phủ orbital quyết định đến độ bền của base liên hợp thì vẫn cho đủ điểm.

4. Giải thích lý do tạo thành sản phẩm *ortho*-, *para*- của các phản ứng chlorine hoá vào nhân thơm với tỉ lệ % như sau:

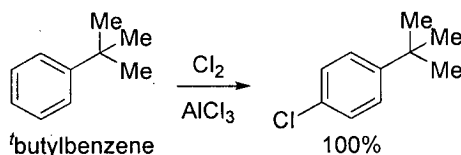
a)



Đáp án: Do nhóm $-\text{CH}_3$ có thể tích nhỏ, có hiệu ứng đẩy electron kém qua hiệu ứng cảm ứng. Vì thế, xác suất tạo thành sản phẩm thể *ortho*- cao hơn *para*- (tỉ lệ gần 2:1).

Thí sinh vẽ cơ chế, phân tích cấu trúc bền hoá các sản phẩm trung gian để lập luận thì vẫn cho đủ điểm.

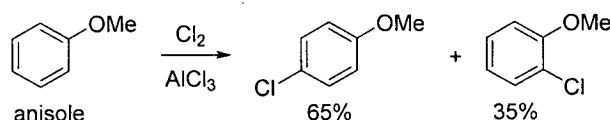
b)



Đáp án: Do ^tBu : $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ có thể tích rất lớn nên ngăn cản sự tấn công của tác nhân vào vị trí *ortho*- nên trường hợp này chỉ thu được sản phẩm thể *para*-.

Thí sinh vẽ cơ chế, phân tích cấu trúc bền hoá các sản phẩm trung gian và ảnh hưởng không gian để lập luận thì vẫn cho đủ điểm.

c.



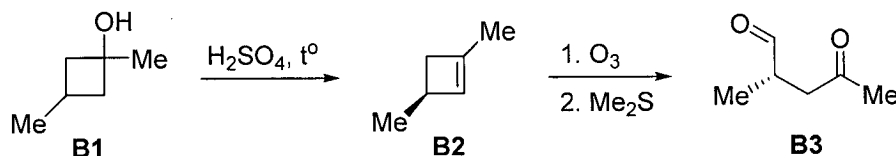
Đáp án: Do nhóm $-\text{OCH}_3$ là nhóm đẩy electron mạnh qua hiệu ứng liên hợp, nhưng lại gây hiệu ứng không gian làm giảm khả năng tấn công vào vị trí *ortho*-. Bởi vậy, trường hợp này tỉ lệ sản phẩm thể *para*- cao hơn *ortho*-.

Thí sinh vẽ cơ chế, phân tích cấu trúc bền hoá các sản phẩm trung gian và ảnh hưởng không gian để lập luận thì vẫn cho đủ điểm.

5.

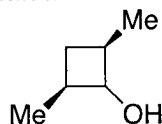
Vẽ công thức cấu tạo của **B1**, vẽ 01 công thức cấu trúc của **B2** và công thức cấu trúc của sản phẩm **B3** tương ứng.

Đáp án:



Nếu chỉ vẽ cấu tạo của **B2**, **B3** (không kèm lập thể) thì chỉ được nửa số điểm mỗi cấu tạo đúng. Nếu vẽ sai tương quan cấu trúc **B2** và **B3** thì chỉ cho đủ điểm cho **B2**, và nửa điểm cho **B3**.

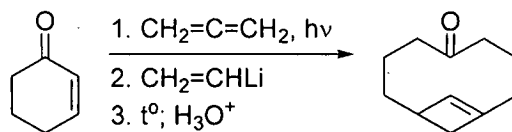
Nếu thí sinh vẽ đồng phân **B1** như sau thì vẫn cho đủ điểm:



II
(2,0
điểm)

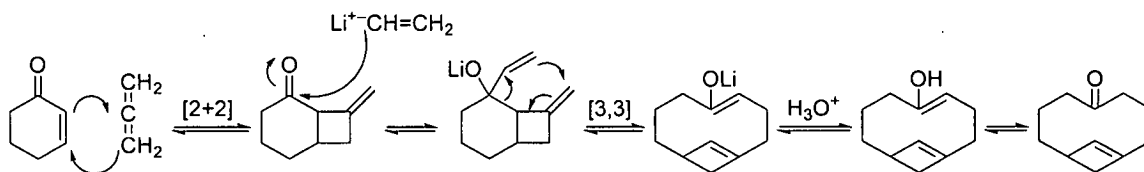
Đề xuất cơ chế cho các quá trình chuyển hoá sau:

1. (4/8 điểm)

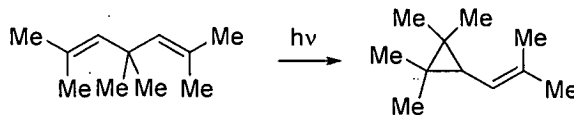


Cho biết: chuyển hoá qua giai đoạn đóng vòng [2+2]

Đáp án:

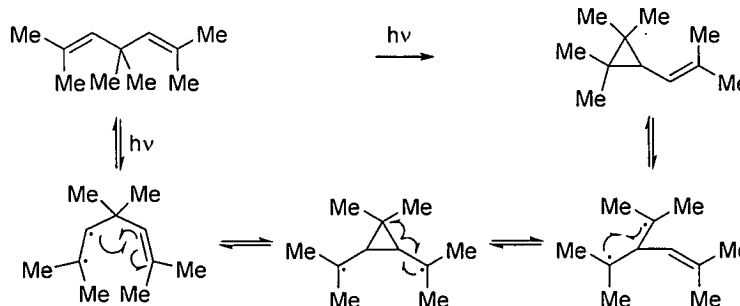


2. (4/8 điểm)

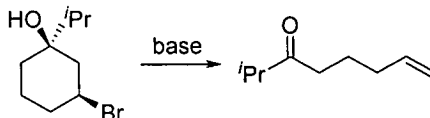


Cho biết: chuyển hoá có qua giai đoạn gốc tự do

Đáp án:



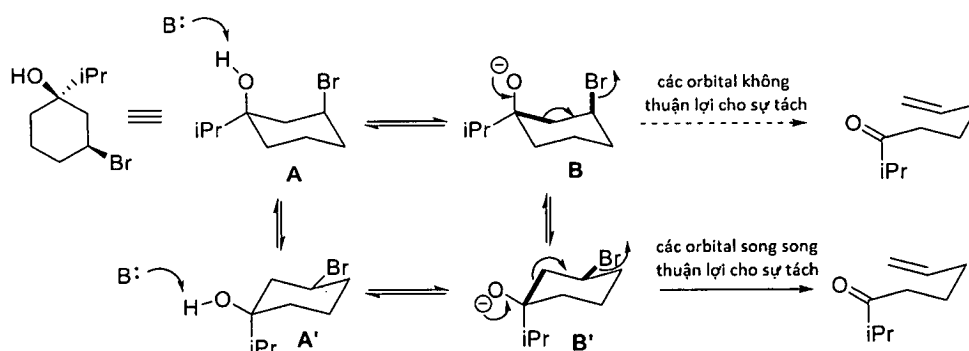
3. (4/8 điểm)



Yêu cầu: vẽ cơ chế bằng cấu dạng ghế

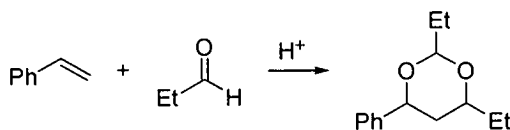
Thí sinh phải chuyển sang cấu dạng ghế và viết đúng cơ chế mới được đủ điểm. Nếu chỉ để nguyên cấu tạo thì không được điểm.

Đáp án:



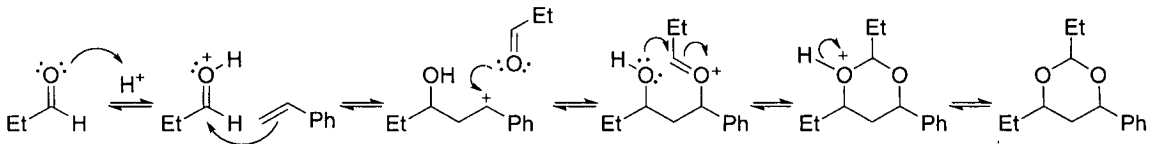
(Nét đậm để chỉ ra tương quan song song hay không của các orbital. Thí sinh không cần đánh dấu sự song song này. Thí sinh viết cơ chế ra sản phẩm bằng phản ứng phân mảnh trung gian B vẫn được đầy đủ điểm).

4. (4/8 điểm)



Cho biết: Phản ứng qua giai đoạn tạo carbocation

Đáp án:

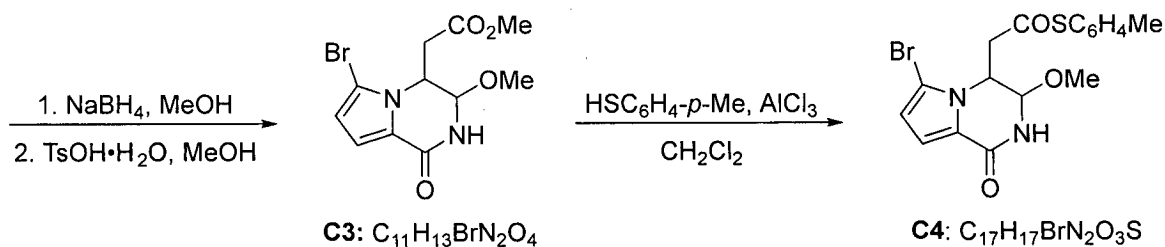
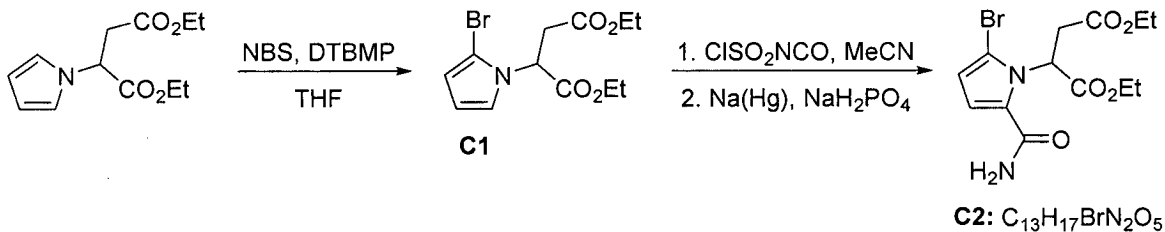


1. Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **C1-C6**.

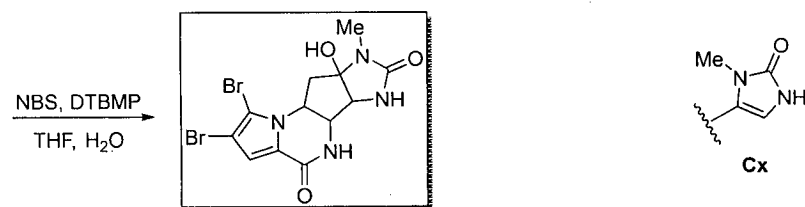
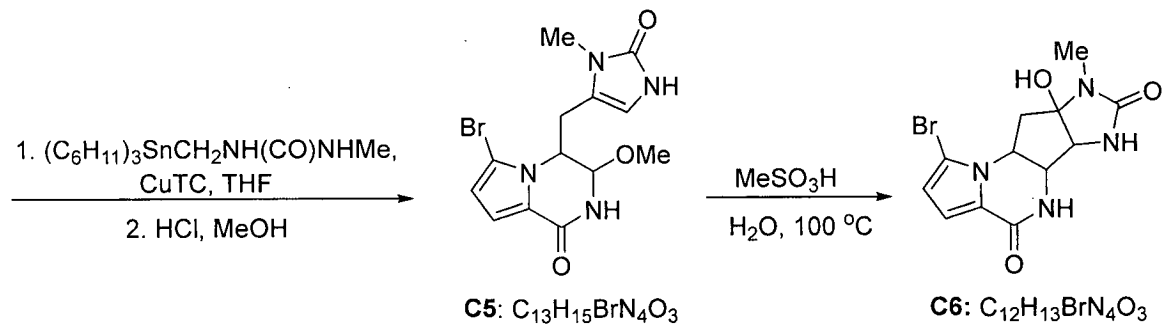
Cho biết: **C2** chứa nhóm $-\text{CONH}_2$, **C5** chứa hợp phần **Cx**.

Mỗi công thức cấu tạo đúng được 1/8 điểm.

Đáp án:



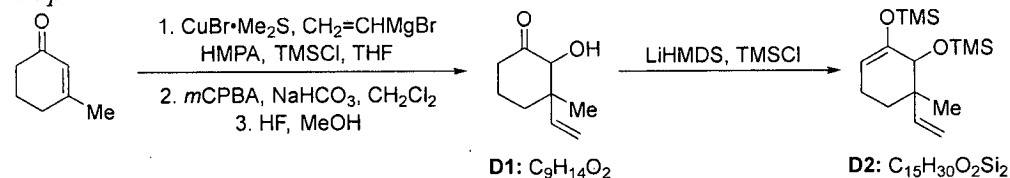
III
(4,0
điểm)

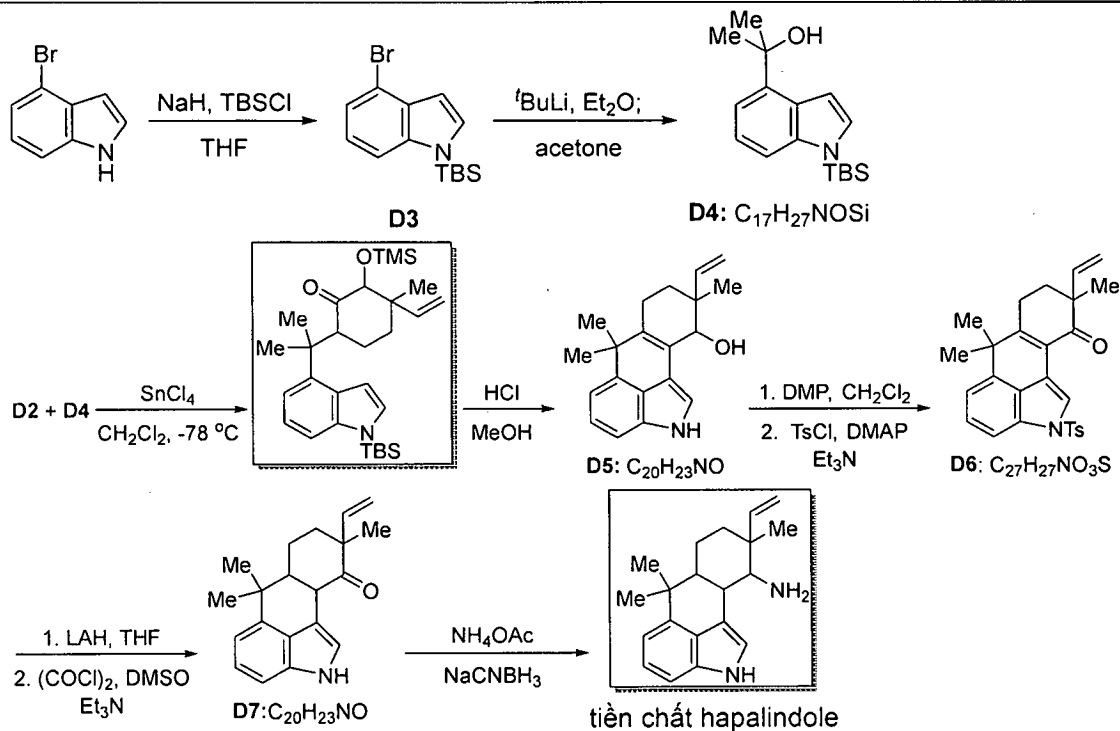


2. Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **D1-D7**.

Mỗi công thức cấu tạo đúng được 1/8 điểm.

Đáp án:



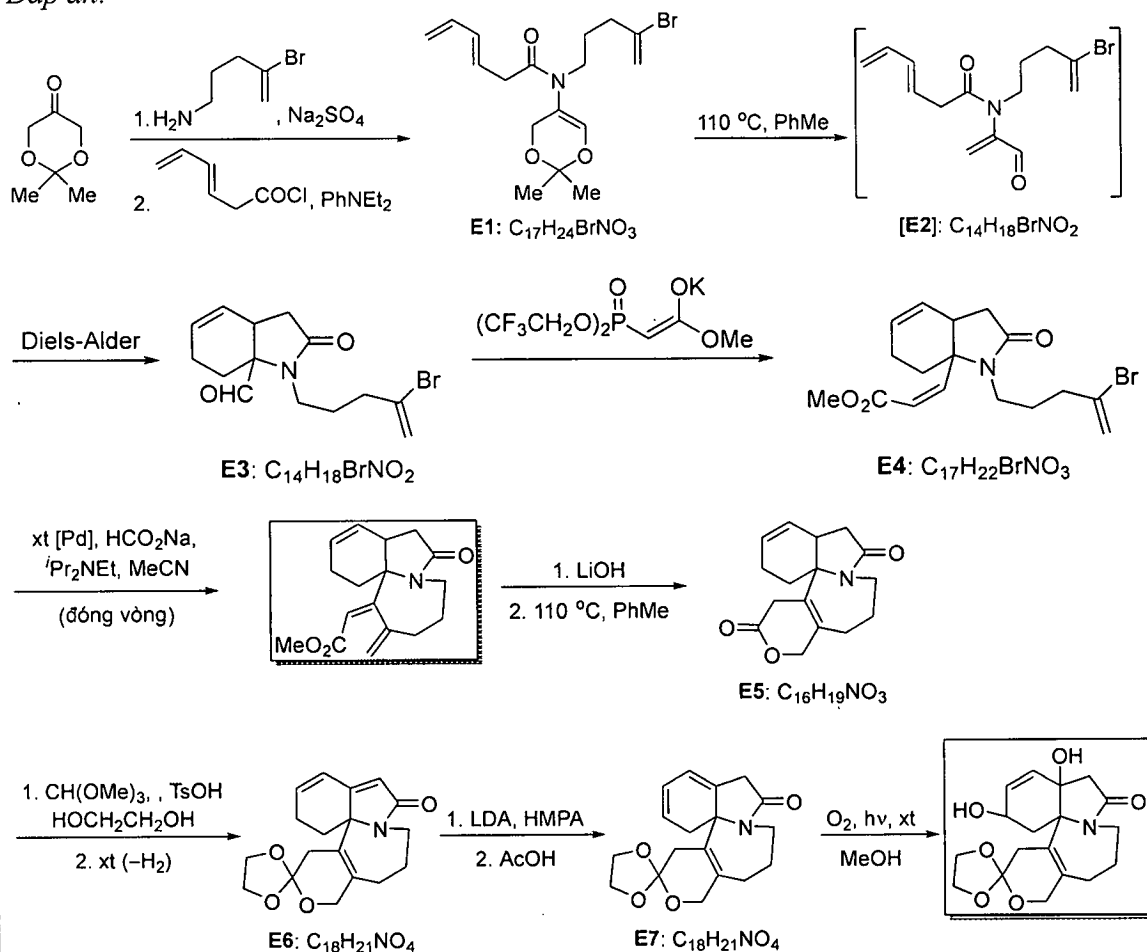


3. Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ E1-E7.

Cho biết: **E6** có liên kết C=C liên hợp với nhóm C=O, còn **E7** không chứa liên kết C=C liên hợp với nhóm C=O.

Mỗi công thức cấu tạo đúng được 1/8 điểm.

Đáp án:

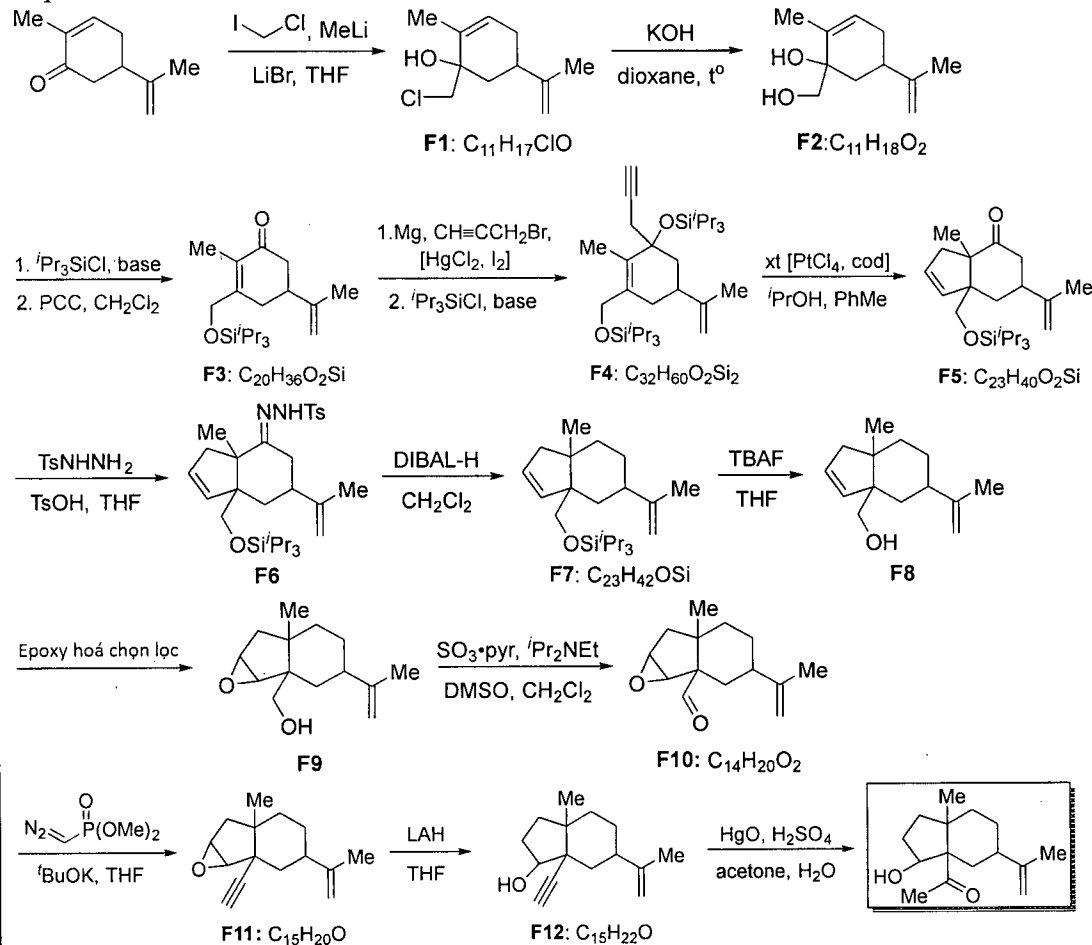


4. Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ F1-F12.

Cho biết: từ **F2** → **F3** có bước oxi hoá $-\text{CH}=\text{CR}_1-\text{C}(\text{OH})\text{R}_2\text{R}_3$ bằng PCC tạo thành $-\text{CO}-\text{CR}_1=\text{CR}_2\text{R}_3$; xt $[\text{PtCl}_4, \text{cod}]$ có khả năng hoạt hoá alkyne (hoạt động như acid Lewis); từ **F4** → **F5** có bước chuyển vị qua carbocation; hỗn hợp $\text{SO}_3 \cdot \text{pyr}$, $i\text{Pr}_2\text{NEt}$, DMSO để oxi hoá alcohol bậc nhất.

Mỗi công thức cấu tạo đúng được 1/8 điểm.

Đáp án:

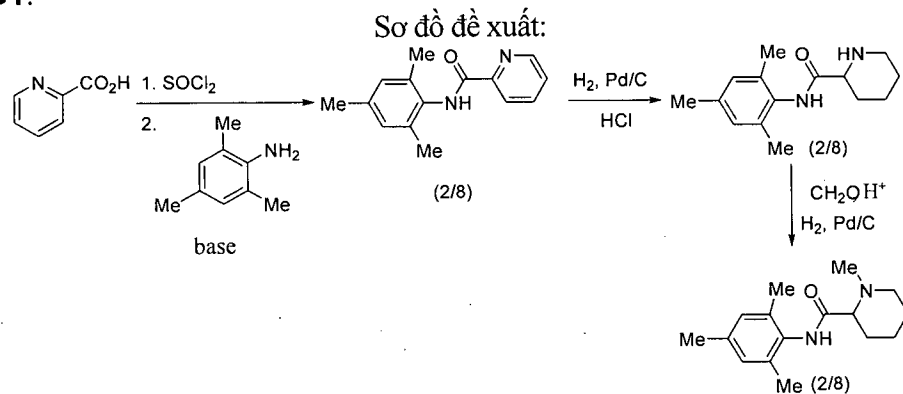


IV
(3,0
điểm)

Lưu ý khi chấm câu IV:

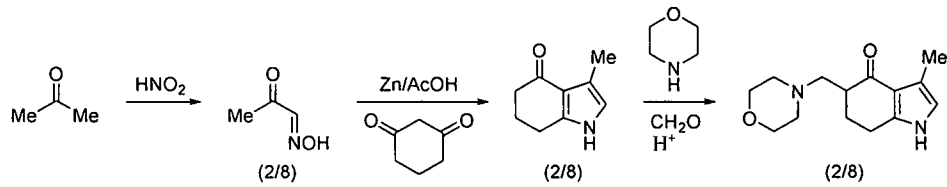
- Các sơ đồ đề xuất điều chế trong đáp án chỉ mang tính gợi ý về nguyên tắc. Thí sinh có thể đề xuất cách khác nhưng đúng thì vẫn được đủ điểm.
- Các chuyển hoá trong sơ đồ cần ghi đủ tác nhân, xúc tác (nếu có) và điều kiện phản ứng cần thiết (nếu có). Với mỗi chuyển hoá ghi thiếu tác nhân, xúc tác, điều kiện cần thiết hoặc không xảy ra thì trừ điểm.

Tổng hợp chất **G1**:



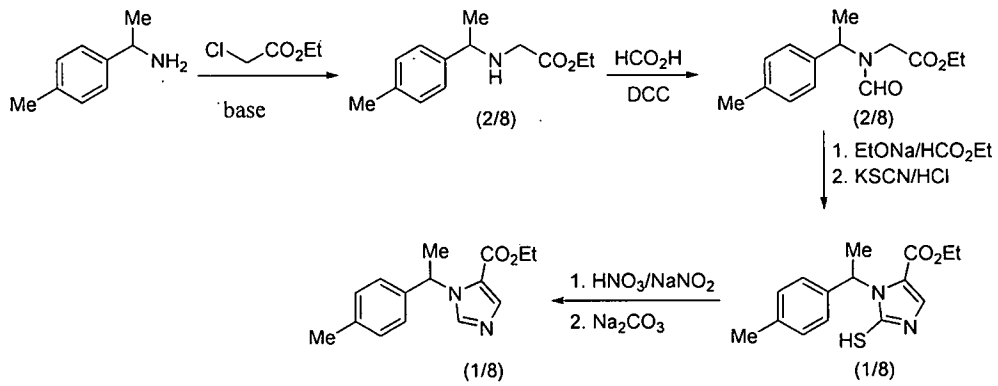
Tổng hợp G2:

Sơ đồ đề xuất:



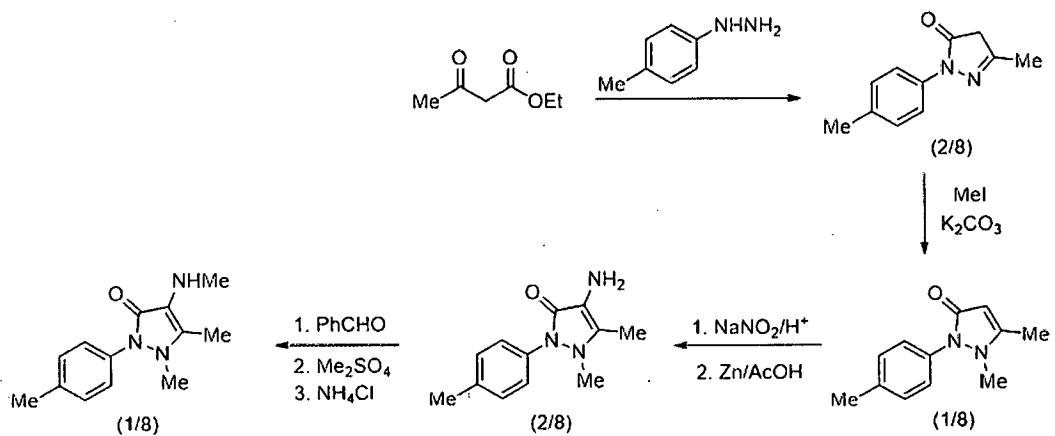
Tổng hợp chất G3:

Sơ đồ đề xuất:



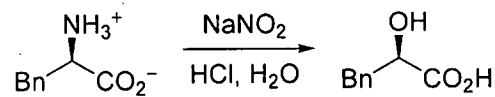
Tổng hợp chất G4:

Sơ đồ đề xuất:

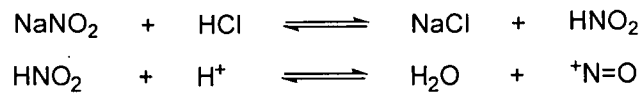


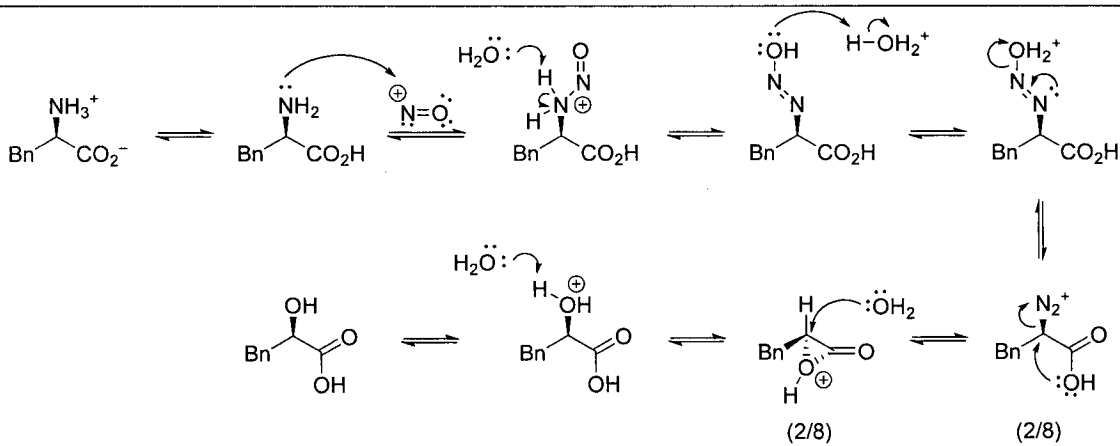
V
(3,5
điểm)

1. Đề xuất cơ chế của quá trình chuyển hoá này.



Đáp án: Quá trình chuyển hoá:



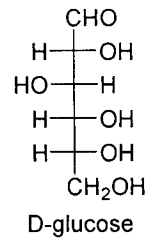
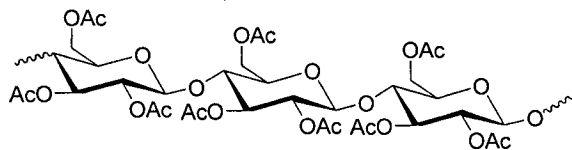


Thí sinh vẽ đúng cấu trúc lập thể mới được điểm.

2.

a) Vẽ công thức cấu trúc một đoạn mạch chứa 3 đơn vị đường của cellulose acetate.

Đáp án:



b) Cellulose acetate tan trong acetone trong khi cellulose thì không.

Đáp án:

Khi ở dạng cellulose ban đầu, cellulose còn các nhóm OH phân cực, tạo liên kết hydrogen mạng phân tử tạo thành hệ thống bền và phân cực. Vì thế cellulose không tan trong acetone. Khi chuyển thành cellulose acetate, các nhóm -OH bị chuyển thành nhóm -OAc kém phân cực và không còn khả năng tạo liên kết hydro mạng phân tử nên dễ tan trong dung môi hữu cơ như acetone.

c) Acetone làm hỏng áo bảo hộ của học sinh vì:

Đáp án:

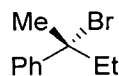
Vì cellulose acetate tan trong acetone nên thành phần này trong vải tay áo của học sinh bị hoà tan trong acetone, phá vỡ cấu trúc dạng sợi. Sau khi acetone bay hơi, cellulose acetate ở lại nhưng không còn cấu trúc dạng sợi mà kết tinh thành dạng tinh thể xốp trắng, như vậy tay áo học sinh bị hỏng.

3.

a) Vẽ công thức cấu trúc của (R)-(1-bromo-1-methylpropyl)benzene

Đáp án:

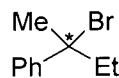
Cấu trúc của (R)-(1-bromo-1-methylpropyl)benzene



b) Vẽ cấu tạo của H1 và đề xuất điều chỉnh điều kiện phản ứng để H1 gần như không còn trong hỗn hợp thu được sau phản ứng.

Đáp án:

H1 là:



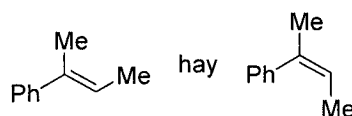
$C_{10}H_{13}Br$; MW: 213,11
C: 56.36%; H: 6.15%; Br: 37.49%

Chất phản ứng là vừa là bromide benzylic bậc 3, lại không dùng thêm tác nhân nào nên chủ yếu xảy ra phản ứng theo cơ chế S_N1 hoặc $E1$. Vì thế, để G1 phản ứng gần như hoàn toàn thì cách đơn giản nhất là nâng nhiệt độ phản ứng và/hoặc kéo dài thời gian phản ứng. (Thí sinh có thể đề xuất thêm dùng tác nhân như muối bạc hoặc kiềm... thì vẫn cho đủ điểm).

c) Vẽ cấu tạo H2 và đề xuất cơ chế tạo thành H2.

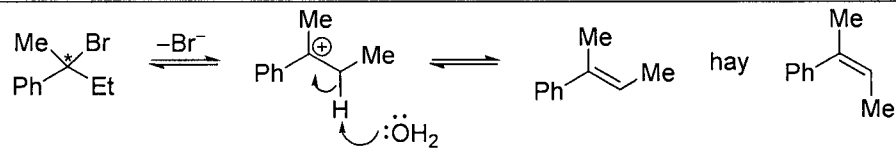
Đáp án:

H2 là sản phẩm tách alkene.



$C_{10}H_{12}$; MW: 132,20
C: 90.85%; H: 9.15%

Cơ chế hình thành sản phẩm tách $E1$



d) Hãy đề xuất điều chỉnh điều kiện phản ứng để thu được chủ yếu **H2**.

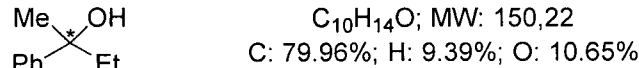
Đáp án:

G2 được tạo thành bởi phản ứng E1 như vậy cần tăng nhiệt độ phản ứng để E1 thuận lợi hơn so với S_N1 ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$).

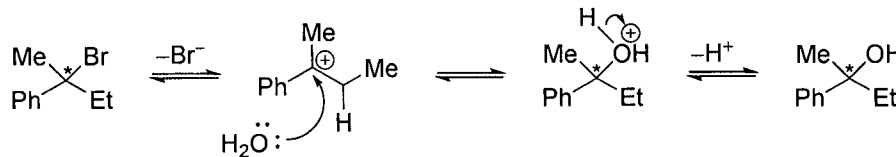
d) Vẽ cấu tạo **H3** và đề xuất cơ chế tạo thành **H3**.

Đáp án:

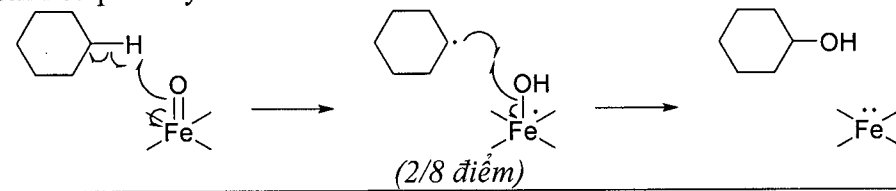
H3 là benzylic alcohol.



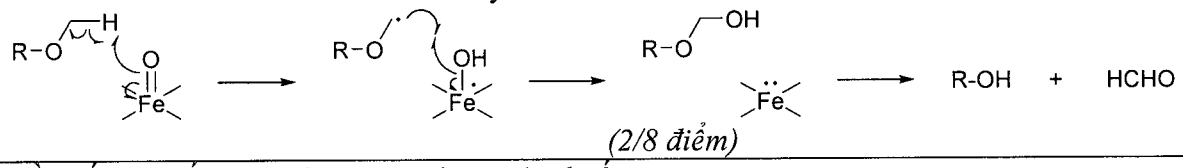
H3 được tạo thành từ cơ chế thế S_N1



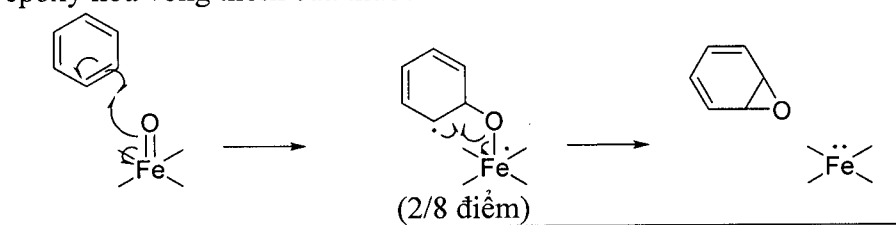
4. Đề xuất cơ chế oxi hoá phân hydrocarbon no của thuốc:



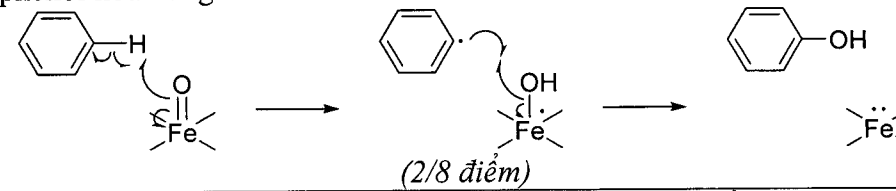
Đề xuất cơ chế oxi hoá nhóm methoxy của thuốc:



Đề xuất cơ chế epoxy hoá vòng thơm của thuốc:



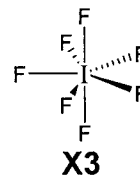
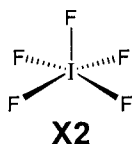
Đề xuất cơ chế phenol hoá vòng thơm của thuốc:



Lưu ý: Thí sinh viết cơ chế theo phản ứng SET (trao đổi đơn điện tử) để tạo ra trung gian carbocation gốc vẫn được đầy đủ điểm nếu hợp lý.

VI
(4,0 điểm)
 1. a) **X1**, **X2** và **X3** là hợp chất chứa hai nguyên tố I và F.
 Do % khối lượng của F trong **X1** là khoảng 31%, xác định được **X1** là IF₃.
 Phản ứng phân huỷ **X1** thành I₂ và **X2** là phản ứng dị li. Mà I₂ có chứa iod ở trạng thái oxi hoá thấp hơn trạng thái oxi hoá +3 của iod trong IF₃, nên số oxi hoá của iod trong **X2** có thể là +5 hoặc +7.
 Mà **X2** phản ứng với F₂ ở 280 °C tạo ra **X3** là phản ứng oxi hoá **X2** nên số oxi hoá của iod trong **X3** là +7 và trong **X2** là +5.
 Vậy: **X1**: IF₃ **X2**: IF₅ **X3**: IF₇

b) **X2** và **X3** có cấu trúc như hình. Từ cấu trúc, **X2** là phân tử phân cực trong khi **X3** là phân tử không phân cực. Do đó, momen lưỡng cực của **X2** cao hơn momen lưỡng cực của **X3**.



c) Khả năng dẫn điện của **X2** do cân bằng tự phân li: $2 \text{IF}_5 \rightleftharpoons \text{IF}_4^+ + \text{IF}_6^- (*)$

Khi hoà tan KF trong **X2**: $\text{KF} + \text{IF}_5 \rightarrow \text{K}^+ \text{IF}_6^-$

Khi hoà tan BF₃ trong **X2**: $\text{BF}_3 + \text{IF}_5 \rightarrow \text{IF}_4^+ \text{BF}_4^-$

Phản ứng của IF₅ với KF hoặc BF₃ tạo ra lượng ion nhiều hơn so với lượng ion tạo ra từ cân bằng (*) nên độ dẫn điện của dung dịch thu được tăng lên nhiều so với độ dẫn điện của IF₅ ban đầu.

d) **Y1** và **Y2** là sản phẩm thủy phân của IF₅. **Y1** và **Y2** tạo thành từ cùng 3 nguyên tố là I, F và O.

Công thức phân tử của **Y2**: IO_xF_y

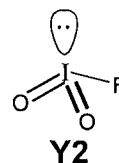
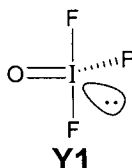
Phần trăm khối lượng của iod trong **Y2** là 71,3% nên:

$$\frac{126,9}{126,9 + 16x + 19y} = 0,713 \Rightarrow 16x + 19y \approx 51 \Rightarrow x = 2, y = 1$$

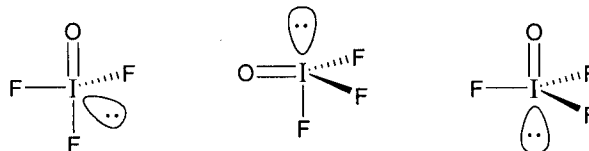
Vậy, **Y2**: IO₂F

Do IF₅ thủy phân thành **Y1** rồi IO₂F nên **Y1** là IOF₃.

Cấu trúc của **Y1** và **Y2**:



(Học sinh vẽ đúng cấu trúc lập thể mới được điểm. Với **Y1** nếu học sinh vẽ (các) cấu trúc sau không được điểm)



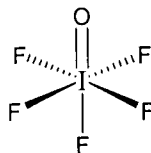
đ) **Y3** có thành phần nguyên tố tương tự **Y1** nên công thức của **Y3**: IO_xF_y

Phần trăm khối lượng của flo trong **Y2** là khoảng 40% nên:

$$\frac{19y}{126,9 + 16x + 19y} \approx 0,4 \Rightarrow 126,9 + 16x \approx 28,5y \Rightarrow x = 1, y = 5$$

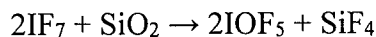
Vậy, **Y3**: IOF₅

Với điều kiện số oxi hoá của iod trong **X3** và **Y3** như nhau, cấu trúc của **Y3**:

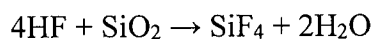
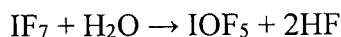


(Học sinh vẽ đúng cấu trúc lập thể mới được điểm)

Phương trình phản ứng:



Vai trò xúc tác của nước:

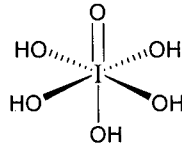


e) Công thức của **Z1**: H_xIO_y

Phần trăm khối lượng của iod trong **Z1** là 55,7% nên:

$$\frac{126,9}{x + 126,9 + 16y} = 0,557 \Rightarrow x + 16y \approx 101 \Rightarrow x = 5, y = 6$$

Vậy, **Z1**: H_5IO_6 . Cấu trúc của **Z1**:



(Học sinh vẽ đúng cấu trúc lập thể mới được điểm)

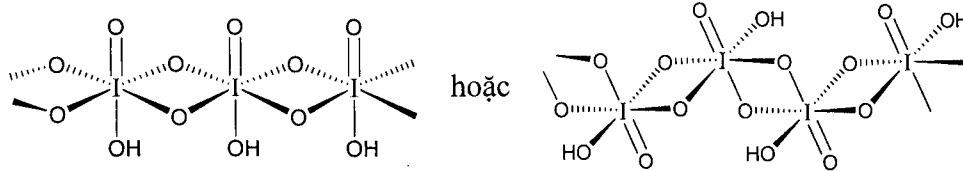
Phản ứng tách nước của **Z1** tạo ra **Z2** có cấu trúc polime.

Công thức đơn giản nhất của **Z2**: H_xIO_y

Phần trăm khối lượng của iod trong **Z2** là 66,1% nên:

$$\frac{126,9}{x + 126,9 + 16y} = 0,661 \Rightarrow x + 16y \approx 65 \Rightarrow x = 1, y = 4$$

Vậy, **Z2**: $(\text{HIO}_4)_n$. Do số phối trí của iod trong **Z2** và **Z1** như nhau nên cấu trúc của **Z2** là:



(Học sinh vẽ được 1 trong 2 cấu trúc là được đủ điểm. Học sinh vẽ được cấu trúc khác thể hiện được tính lập lại của monome cũng được đủ điểm).

2. a) Phản ứng chuẩn độ:



b)

- Bình tam giác (bình chuẩn độ): tráng rửa bằng nước cất.
- Bình định mức: tráng rửa bằng nước cất.
- Pipet: tráng rửa bằng nước cất rồi tráng lại bằng chính dung dịch được hút bằng pipet.
- Burret: tráng rửa bằng nước cất rồi tráng lại bằng chính dung dịch được đựng trong burret.

c) + Dùng pipet hút chính xác 10,00 mL giấm ăn vào bình định mức 100 mL, thêm nước cất đến gần vạch định mức rồi dùng công tơ hút nhỏ từng giọt nước cất đến vạch định mức.
+ Đậy nắp, lắc để trộn đều.

d) Học sinh **A** sử dụng dung dịch NaOH 0,100 M để làm chất chuẩn cho phép chuẩn độ trên vì tương ứng với nồng độ giấm ăn khoảng 5% thì nồng độ của CH_3COOH khoảng 0,87 M, vậy nồng độ của acid acetic trong dung dịch **X** khoảng 0,087 M. Nên nếu dùng dung dịch NaOH 0,100 M thì thể tích dung dịch NaOH tiêu tốn khoảng 8,7 mL, phù hợp với việc sử dụng burret 25 mL đựng chất chuẩn. Nếu sử dụng trực tiếp dung dịch NaOH 1,00 M thì thể tích dung dịch chất chuẩn tiêu tốn khoảng 0,87 mL là quá nhỏ dẫn đến sai số lớn còn nếu sử dụng dung dịch NaOH 0,010 M thì thể tích NaOH tiêu tốn cỡ 43,5 mL vượt quá dung tích của burret 25 mL.

d) Trong phép chuẩn độ trên, sản phẩm tạo thành là CH_3COO^- có môi trường bazơ nên phải chọn chỉ thị đổi màu trong môi trường bazơ. Do vậy có thể chọn chất chỉ thị là phenol đỏ hoặc phenolphthalein. Khi sử dụng chỉ thị là phenol đỏ thì tại điểm kết thúc chuẩn độ, dung dịch đổi từ vàng sang màu đỏ. Khi sử dụng chỉ thị là phenolphthalein thì tại điểm kết thúc chuẩn độ, dung dịch xuất hiện màu hồng.

e) Từ kết quả chuẩn độ, tính được thể tích trung bình 3 lần làm TN là $V_{\text{NaOH}} = 8,50 \text{ mL}$
 \Rightarrow Nồng độ CH_3COOH trong dung dịch **X** là 0,085 M.
 \Rightarrow Nồng độ phần trăm của CH_3COOH trong mẫu giấm ăn là 4,86%.

----- HẾT -----