



ĐỀ THI CHÍNH THỨC

Môn: **HÓA HỌC**

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

Ngày thi thứ nhất: **25/12/2024**

Đề thi gồm **05 trang, 06 câu**

Cho: H = 1,0; Li = 6,9; C = 12,0; N = 14,0; O = 16,0; Al = 27,0; P = 31,0; S = 32,0; Cl = 35,5; Ni = 58,7; Zn = 65,38; I = 126,9; $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$; $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$; $m_e = 9,10 \times 10^{-31} \text{ kg}$; $0^\circ \text{C} = 273 \text{ K}$; $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0,082 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$; $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$.
Kí hiệu: s: rắn; l: lỏng; g: khí; aq: dung dịch nước; MO: orbital phân tử; HOMO: orbital phân tử bị chiếm có năng lượng cao nhất; LUMO: orbital phân tử chưa bị chiếm có năng lượng thấp nhất.

Câu I (3,0 điểm) Tìm hiểu về carbon dioxide và khí nhà kính

Carbon dioxide (CO₂) đóng vai trò quan trọng trong các quá trình tự nhiên và có ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực đời sống. CO₂ cũng được biết tới là tác nhân chính gây nên hiệu ứng nhà kính.

1. Xét phân tử CO₂ có cấu trúc thẳng, đối xứng, chứa hai liên kết đôi. Mô hình hạt chuyển động tự do trong hộp thế một chiều được sử dụng để tính gần đúng năng lượng các electron π (các electron tham gia hình thành liên kết π trong liên kết đôi) của phân tử CO₂. Theo mô hình này, các mức năng lượng (E_n) được tính theo công thức:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$$

trong đó: n là số lượng tử ($n = 1, 2, 3, \dots$); h là hằng số Planck; m_e là khối lượng của electron; L là chiều rộng của hộp thế, coi bằng độ dài liên kết C–O (dco).

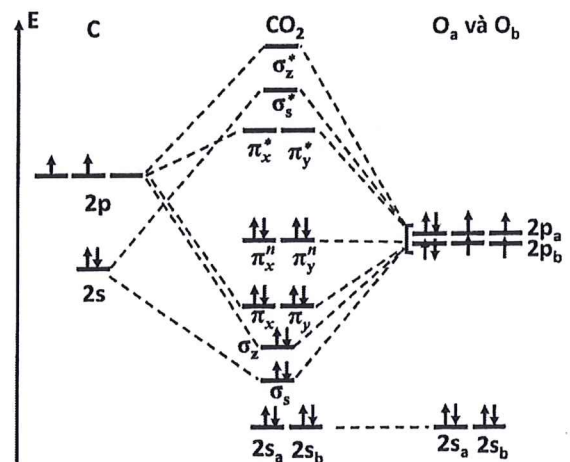
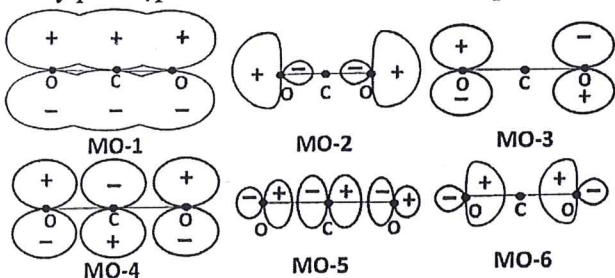
a) Vẽ giản đồ năng lượng và sơ đồ điền các electron π cho phân tử CO₂ theo mô hình trên.

b) Tính tổng năng lượng (theo J) các electron π ở trạng thái cơ bản của phân tử CO₂. Cho biết: dco = 1,162 Å.

2. Xét sự tạo thành các MO của CO₂ từ các orbital hóa trị của nguyên tử C và hai nguyên tử O (kí hiệu là O_a và O_b). Sử dụng giản đồ MO được cho ở Hình 1.1 để trả lời các câu hỏi phần I.2.

a) So sánh (có giải thích) độ dài liên kết C–O trong phân tử CO₂ và trong ion CO₃²⁻.

b) Lập luận để chỉ ra MO nào trong số các MO được kí hiệu từ MO-1 tới MO-6 (không theo thứ tự mức năng lượng) dưới đây phù hợp với HOMO và LUMO của phân tử CO₂.



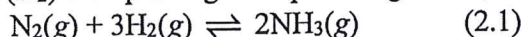
Hình 1.1: Giản đồ MO của CO₂; các mức năng lượng tương ứng 2s, 2p của O_a và O_b là bằng nhau

3. Ngoài CO₂, một số khí khác cũng gây nên hiệu ứng nhà kính, trong đó có methane (CH₄). Chỉ số GWP (Global Warming Potential) của một khí thường được sử dụng để đánh giá mức độ gây hiệu ứng nhà kính của 1 tấn khí đó so với ảnh hưởng của 1 tấn CO₂ trong cùng một khoảng thời gian (thường là 100 năm). Giá trị GWP càng lớn, mức độ gây hiệu ứng nhà kính của khí càng cao. GWP (trong 100 năm) của CO₂ và CH₄ tương ứng là 1,0 và 25,0. Hãy tính tỉ lệ giữa mức độ gây hiệu ứng nhà kính của việc thải trực tiếp CH₄ (từ sự phân giải kỵ khí của các chất hữu cơ) vào môi trường so với việc đốt cháy hoàn toàn chính lượng CH₄ đó. Bỏ qua ảnh hưởng của hơi nước.

Câu II (3,5 điểm) Ammonia: sản xuất và ứng dụng

Coi áp suất chuẩn $P^0 = 1 \text{ atm}$; các khí, hơi là khí lý tưởng.

1. Ammonia (NH_3) đóng vai trò quan trọng trong ngành công nghiệp hóa chất. Ammonia được tạo thành từ nitrogen (N_2) và hydrogen (H_2) theo phương trình phản ứng hóa học sau:



Hiểu biết các thông tin liên quan tới phản ứng này không những giúp tối ưu hóa quá trình sản xuất, tiết kiệm chi phí mà còn hạn chế những tác động tới môi trường.

a) Trong phòng thí nghiệm, phản ứng (2.1) được thực hiện ở nhiệt độ không đổi $T = 450 \text{ K}$ trong một bình kín, có nắp là một piston có thể di chuyển không ma sát. Các khí N_2 và H_2 ban đầu được lấy theo đúng hệ số tỉ lượng. Hằng số cân bằng K_P của phản ứng bằng 2,24. Khi cân bằng được thiết lập, tính toán để giải thích tác động nào dưới đây sẽ làm giảm lượng NH_3 :

i) Tăng nhiệt độ phản ứng lên 670 K. Bỏ qua ảnh hưởng của nhiệt độ tới biến thiên enthalpy và entropy của phản ứng.

ii) Giữ nguyên nhiệt độ 450 K và áp suất ngoài, nhưng nạp thêm 1,0 mol khí trơ argon (Ar) vào bình.

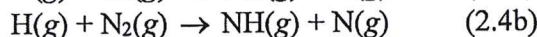
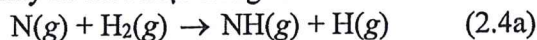
b) Một nhà máy thực hiện sản xuất ammonia từ N_2 và H_2 theo phương trình (2.1) ở nhiệt độ $T = 700 \text{ K}$ với lượng $\text{N}_2(\text{g})$ và $\text{H}_2(\text{g})$ ban đầu được lấy theo tỉ lệ số mol là 1:3. Hằng số cân bằng K_P của phản ứng ở 700 K bằng $1,0 \times 10^{-4}$. Khi hệ đạt cân bằng, áp suất riêng phần của NH_3 bằng 50 atm.

Khi tham quan nhà máy, một học sinh đưa ra nhận định: “Nếu thay đổi lượng chất ban đầu sao cho khi hệ đạt cân bằng, tỉ lệ số mol $\text{N}_2(\text{g})$: $\text{H}_2(\text{g})$ là 1:6 thì áp suất tổng của hệ sẽ giảm nhưng vẫn tạo ra được lượng NH_3 với áp suất riêng phần là 50 atm như khi trộn N_2 , H_2 theo tỉ lệ số mol 1:3”. Bằng tính toán, hãy chỉ ra nhận định này là đúng hay sai?

c) Theo một cơ chế được đề xuất cho phản ứng tổng hợp ammonia trong pha khí ở 1000 K, ban đầu N_2 và H_2 bị phân li thành các nguyên tử:



Sau đó, phản ứng tiếp tục xảy ra theo một trong hai bước sau:



Áp suất ban đầu của N_2 và H_2 tương ứng là 1 atm và 3 atm. Dựa trên sự phân li của N_2 và H_2 , hãy tính toán để dự đoán xem theo cơ chế trên, bước nào trong số hai bước (2.4a) hoặc (2.4b) sẽ xảy ra ưu tiên hơn về mặt động học?

2. Một trong số những ứng dụng chính của ammonia là sản xuất phân đạm. Trong một nhà máy sản xuất đạm $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, người ta cho hấp thụ $\text{NH}_3(\text{g})$ bằng dung dịch H_2SO_4 loãng trong một tháp phản ứng. $\text{NH}_3(\text{g})$ và dung dịch H_2SO_4 loãng được đưa vào tháp phản ứng qua hai đường khác nhau theo đúng hệ số tỉ lượng. Nhiệt độ ban đầu của $\text{NH}_3(\text{g})$ và dung dịch H_2SO_4 lần lượt là 75°C và 25°C . Coi hiệu suất phản ứng bằng 100%.

a) Tính lượng nhiệt cần dẫn ra khỏi tháp phản ứng (tính trên 1,0 mol $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{aq})$ tạo thành) để nhiệt độ sản phẩm thu được là 25°C .

b) Nếu tháp phản ứng không trao đổi nhiệt, tính nhiệt độ cuối của dung dịch sản phẩm biết nồng độ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ trong dung dịch sản phẩm là 1% về số mol. Bỏ qua sự bay hơi của nước. Coi nhiệt dung riêng của dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bằng nhiệt dung riêng của nước ($4,184 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Cho biết: Các giá trị nhiệt hình thành chuẩn ($\Delta_f H_{298}^\circ$) và nhiệt dung mol chuẩn (C_p°) để trả lời các câu hỏi phần II.2 được cho trong bảng.

Chất	$\text{NH}_3(\text{g})$	$\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{aq})$
$\Delta_f H_{298}^\circ, \text{ kJ mol}^{-1}$	-45,9	-909,3	-1174,3
$C_p^\circ, \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	35,1		

Câu III (2,5 điểm) Ăn mòn và bảo vệ kim loại

Trong thực tiễn, sự ăn mòn kim loại gây ra tổn thất to lớn về tài nguyên và chi phí để sửa chữa, thay thế các chi tiết bị ăn mòn của máy móc, thiết bị. Sản phẩm của quá trình ăn mòn kim loại phụ thuộc vào nhiều yếu tố như: pH, độ ẩm, lượng oxygen,... Do đó, cần áp dụng các biện pháp phù hợp để chống ăn mòn kim loại.

1. Trong môi trường ẩm, không có mặt oxygen, thép (thành phần gồm sắt và carbon) bị ăn mòn rất chậm so với trong không khí ẩm. Viết các nửa phản ứng và phản ứng tổng quát xảy ra trong quá trình ăn mòn thép trong hai trường hợp:

a) Trong môi trường ẩm, không có mặt oxygen.

b) Trong môi trường không khí ẩm.

2. Một trong số các phương pháp bảo vệ chống ăn mòn kim loại được sử dụng rộng rãi là phương pháp bảo vệ cathode. Trong phương pháp này, người ta nối hoặc cho kim loại cần được bảo vệ tiếp xúc với kim loại hoạt động hóa học mạnh hơn (kim loại hi sinh).

a) Hãy chỉ ra tất cả các phát biểu đúng trong số các phát biểu sau đây:

i) Sắt bị gỉ nhanh hơn khi tiếp xúc với kẽm và bị gỉ chậm hơn khi tiếp xúc với đồng.

ii) Kim loại hi sinh luôn có thế điện cực chuẩn cao hơn kim loại cần được bảo vệ.

iii) Các electron dịch chuyển từ kim loại hi sinh tới kim loại được bảo vệ.

iv) Nếu thanh kẽm không tiếp xúc hoặc không nối với thanh sắt thì thanh kẽm vẫn bị ăn mòn khi tiếp xúc với nước biển nhưng nó không bảo vệ được thanh sắt khỏi sự ăn mòn.

b) Trong một thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố tới khả năng sử dụng kẽm để bảo vệ chống ăn mòn thép, một khối kẽm có khối lượng 25,0 gam được gắn lên một thiết bị bằng thép đặt trong nước biển. Sau một thời gian, cân lại khối kẽm thấy khối lượng là 28,0 gam. Giả thiết rằng trong quá trình làm việc, toàn bộ sản phẩm oxi hóa kẽm là $Zn(OH)_2$ bám lên khối kẽm.

i) Tính % Zn đã bị oxi hóa.

ii) Tính thời gian (theo giờ) tối đa mà khối kẽm có thể sử dụng để bảo vệ thiết bị, biết dòng điện trung bình sinh ra là 25 mA.

3. Một con tàu có phần vỏ thép diện tích 1000 m^2 . Để bảo vệ phần vỏ thép này khỏi sự ăn mòn, cần dòng điện có mật độ trung bình là $2,5 \text{ mA/m}^2$.

a) Trong phương pháp bảo vệ cathode, người ta gắn các khối kẽm lên vỏ thép. Tính khối lượng kẽm cần sử dụng trong một năm (365 ngày) nếu lượng kẽm thất thoát bởi các quá trình khác là 10%.

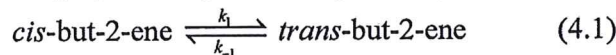
b) Trong phương pháp bảo vệ sử dụng dòng điện cưỡng bức, điện áp được duy trì là 5 V. Tính điện năng (theo kWh) tiêu thụ trong một năm để bảo vệ phần vỏ tàu ở trên.

c) Đánh giá ưu và nhược điểm của phương pháp bảo vệ cathode và phương pháp sử dụng dòng điện cưỡng bức, từ đó cho biết phạm vi ứng dụng phù hợp của từng phương pháp.

Câu IV (3,0 điểm) Động học của phản ứng thuận nghịch, đơn phân tử

Các phản ứng thuận nghịch, đơn phân tử đóng vai trò quan trọng trong hóa học hữu cơ. Việc hiểu và kiểm soát phản ứng không những giúp tối ưu hóa quá trình sản xuất mà còn tăng tính chọn lọc của phản ứng, tạo ra các sản phẩm với hiệu suất và tính chất mong muốn.

Phản ứng đồng phân hóa *cis*-but-2-ene và *trans*-but-2-ene trong pha khí là một phản ứng thuận nghịch, đơn phân tử, có hằng số cân bằng K , các hằng số tốc độ phản ứng thuận và nghịch tương ứng là k_1 và k_{-1} :

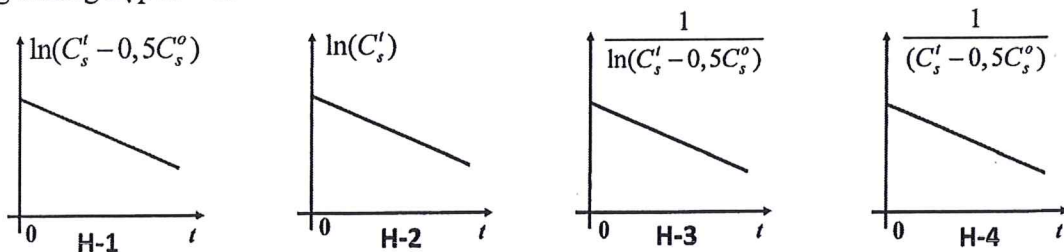


Ban đầu, trong hệ chỉ chứa *cis*-but-2-ene với nồng độ C_s^o (mol L^{-1}).

1. a) Viết biểu thức dạng vi phân biểu diễn tốc độ phản ứng.

b) Thiết lập biểu thức tính tỉ lệ nồng độ *cis*-but-2-ene tại thời điểm t (C_s^t) so với C_s^o theo t , K và k_{-1} .

c) Bằng tính toán, hãy chỉ ra đồ thị nào trong số các đồ thị được kí hiệu từ H-1 tới H-4 ở Hình 4.1 là đúng trong trường hợp $K = 1$.



Hình 4.1.

2. Ở nhiệt độ $T = 690 \text{ K}$, các giá trị $K = 1,14$; $k_1 = 1,6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

a) Tính thời gian (theo giờ) để lượng *cis*-but-2-ene ban đầu chuyển hóa được 30% so với lượng *cis*-but-2-ene chuyển hóa lớn nhất.

b) Tính tỉ lệ % đồng phân *trans*-but-2-ene trong hỗn hợp sau khi phản ứng xảy ra được 10 giờ.

Câu V (4,0 điểm) Từ các tiểu phân đơn giản tới mạng tinh thể phức tạp

Sự đa dạng và phong phú của các chất hóa học tạo ra một thế giới muôn màu đầy thú vị. Từ các nguyên tử, phân tử với cấu trúc và hình học đơn giản, tới những mạng tinh thể với thành phần phức tạp, việc hiểu rõ cấu trúc của chúng không những cung cấp thông tin cơ bản về liên kết hóa học, mà còn mở ra những triển vọng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau.

1. Iodine có kích thước nguyên tử lớn và độ âm điện nhỏ nhất trong số các halogen không phóng xạ. Phân tử I_2 có thể liên kết với ion Hal^- hoặc Hal^+ ($Hal = \text{halogen}$) để tạo ra nhiều loại ion polyhalogen hoặc interhalogen (chứa các halogen khác nhau). Hình học phân tử của các ion này có thể được dự đoán nhờ mô hình VSEPR.

a) Vẽ cấu trúc của ion I_3^- và I_3^+ . So sánh (có giải thích) độ dài liên kết I-I trong I_3^- và I_3^+ .

b) Viết công thức Lewis, vẽ cấu trúc và dự đoán giá trị các góc liên kết lý thuyết trong ion I_3^- và I_3^+ .

Cho biết: Ion I_3^- và I_3^+ đều có mạch không phân nhánh và chứa hai loại liên kết I-I.

c) Trong dung môi trơ, aluminium chloride ($AlCl_3$) có thể phản ứng với hỗn hợp Cl_2 và I_2 theo các tỉ lệ mol khác nhau, thu được hai hợp chất ion **X1**, **X2**. Kết quả phân tích hàm lượng Al và Cl của **X1**, **X2** cho trong bảng. Cho biết: **X1**, **X2** đều chứa 1 nguyên tử Al và chứa cùng một loại anion.

	X1	X2
% khối lượng Al	5,89	4,35
% khối lượng Cl	38,71	34,30

i) Xác định công thức hóa học của **X1**, **X2** và vẽ cấu trúc của cation có trong **X1**, **X2**.

ii) Viết phương trình phản ứng khi cho **X2** vào dung dịch HCl loãng và cho **X2** vào dung dịch KOH đặc.

2. Tinh thể NiO là tinh thể ion, có cấu trúc kiểu NaCl. Pha tạp NiO bởi Li tạo nên chất bán dẫn loại p, có nhiều tính chất quang lý thú vị, có khả năng xúc tác quang hóa cho phản ứng phân tách nước, khử CO_2 .

a) Tính chiều dài cạnh ô mạng cơ sở a (theo cm) và khối lượng riêng (theo $g\ cm^{-3}$) của tinh thể NiO. Cho biết: bán kính của các ion: $r(Ni^{2+}) = 69\ pm$; $r(O^{2-}) = 140\ pm$.

b) Một tinh thể NiO pha tạp Li bị khuyết tật (kí hiệu là **Y1**) có cấu trúc giống với NiO tinh khiết nhưng một số vị trí Ni^{2+} bị thay thế bởi ion Li^+ và một số vị trí Ni^{2+} bị khuyết (bị trống). **Y1** có công thức hóa học là Li_xNi_yO . Để xác định công thức hóa học của **Y1**, người ta tiến hành như sau: hòa tan 0,6790 gam **Y1** trong dung dịch HCl loãng có sẵn lượng dư KI, thu được dung dịch **Y2**. Lượng I_2 tạo thành trong **Y2** phản ứng vừa đủ với 14,00 mL $Na_2S_2O_3$ 0,100 M. Mặt khác, hòa tan 0,6790 gam **Y1** trong dung dịch H_2SO_4 loãng thu được dung dịch **Y3**. Thêm NaOH dư vào dung dịch **Y3** thu được kết tủa màu xanh **Y4**. Nung toàn bộ lượng **Y4** ở 400 °C trong khí quyển trơ tới khối lượng không đổi thu được 0,6499 gam chất rắn **Y5**.

i) Viết các phương trình phản ứng xảy ra. Xác định công thức hóa học của **Y1**.

ii) Tính phần trăm vị trí Ni^{2+} bị khuyết có trong tinh thể **Y1**.

Câu VI (4,0 điểm) Phosphoric acid và muối phosphate

1. Phosphoric acid là một acid ba nấc có các hằng số phân li: $pK_{a1} = 2,15$; $pK_{a2} = 7,21$; $pK_{a3} = 12,32$. Một nhóm học sinh thực hiện điều chế phosphoric acid trong phòng thí nghiệm theo các bước sau:

Bước 1: Cân 0,5258 gam phosphorus đỏ (đã sấy khô) cho vào chén sứ và thấm ướt bằng vài giọt nước cất.

Bước 2: Thêm từ từ từng lượng nhỏ dung dịch HNO_3 đặc vào chén sứ, đun nhẹ và khuấy cho đến khi phosphorus đỏ tan hết. Tiếp tục đun nhẹ đến khi không còn khí màu nâu thoát ra.

Bước 3: Thêm nước cất vào chén sứ đã để nguội, chuyển toàn bộ dung dịch thu được vào bình định mức 100 mL. Thêm nước cất đến vạch định mức và lắc đều.

Bước 4: Chuẩn độ 5,00 mL dung dịch ở bước 3 bằng dung dịch NaOH 0,108 M sử dụng chỉ thị methyl orange (pH đổi màu là 4,4). Lặp lại thí nghiệm 3 lần, thu được giá trị trung bình V_1 là 7,65 mL.

Bước 5: Lặp lại bước 4 nhưng thay chỉ thị methyl orange bằng chỉ thị phenolphthalein (pH đổi màu là 9,8). Sau 3 lần chuẩn độ, giá trị V_2 trung bình là 15,05 mL.

Hãy cho biết (không cần giải thích), mỗi phát biểu sau đây là ĐÚNG hay SAI và ghi kết quả vào bài làm:

a) Mục đích chính của việc thêm nước cất ở bước 1 là để pha loãng dung dịch HNO_3 .

b) Hiệu suất (làm tròn đến hàng đơn vị) của quá trình điều chế H_3PO_4 tính được trong thí nghiệm trên là 94%.

c) Nếu phosphorus đỏ bị ẩm thì hiệu suất phản ứng tính được từ các giá trị thực nghiệm ở trên sẽ nhỏ hơn hiệu suất thực.

d) Ở bước 2, nếu thay HNO_3 đặc bằng H_2SO_4 đặc thì sẽ thu được H_3PO_4 có độ tinh khiết cao hơn.

2. Trong dung dịch, tùy thuộc vào pH, ion phosphate tồn tại dưới những dạng khác nhau. Sự có mặt của ion phosphate có thể được kiểm tra nhanh bằng phản ứng hóa học đơn giản, sử dụng dung dịch AgNO_3 .

a) Để nhận biết ion phosphate trong dung dịch H_3PO_4 0,40 M, một học sinh tiến hành thêm 1 mL dung dịch AgNO_3 0,10 M vào 1 mL dung dịch H_3PO_4 0,40 M rồi điều chỉnh pH đến khi quan sát thấy có kết tủa màu vàng Ag_3PO_4 xuất hiện. Tính giá trị pH để bắt đầu xuất hiện kết tủa. Bỏ qua sự thay đổi thể tích khi điều chỉnh pH.

b) Một học sinh khác thực hiện thí nghiệm phân biệt hai dung dịch: dung dịch NaH_2PO_4 0,40 M và dung dịch chứa đồng thời H_3PO_4 0,20 M và NaH_2PO_4 0,20 M. Lấy lần lượt 1 mL mỗi dung dịch cho vào 2 ống nghiệm, rồi thêm vào mỗi ống nghiệm 1 mL dung dịch AgNO_3 0,10 M, lắc đều. Bằng tính toán, hãy cho biết trong thí nghiệm này có phân biệt được hai dung dịch trên không?

3. Các dung dịch muối phosphate được sử dụng làm môi trường trong nhiều thí nghiệm sinh hóa. Sự có mặt của một số anion khác có thể ảnh hưởng tới các phản ứng này nên cần tách loại. Một nhóm học sinh tìm hiểu khả năng dùng dung dịch AgNO_3 để tách ion bromide ra khỏi dung dịch Z chứa K_3PO_4 0,04 M và có lẫn tạp chất KBr $2,0 \times 10^{-4}$ M.

a) Bằng tính toán, chứng minh rằng khi thêm từ từ dung dịch AgNO_3 0,01 M vào 10 mL dung dịch Z thì AgBr sẽ tách ra trước Ag_3PO_4 . Coi việc thêm AgNO_3 không làm thay đổi đáng kể thể tích của Z.

b) Khi tiến hành thực nghiệm, nhóm học sinh nhận thấy rằng: “Ngoài việc sử dụng trực tiếp dung dịch AgNO_3 0,01 M thì có thể sử dụng dung dịch T gồm AgNO_3 0,01 M và NH_3 C° M cũng có khả năng tách bromide ra khỏi Z”. Nhóm học sinh đã duy trì giá trị C° phù hợp và tiến hành trộn 10 mL T vào 10 mL Z thì tách được 99% số mol Br^- ra khỏi Z. Tính giá trị C° mà nhóm học sinh đã sử dụng trong thí nghiệm.

Cho biết: ở 25 °C: H_3PO_4 có $\text{p}K_{\text{ai}} = 2,15; 7,21; 12,32$ (với $i = 1, 2, 3$); $\text{p}K_{\text{s}} (\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 16,05$; $\text{p}K_{\text{w}} = 14$; $\text{p}K_{\text{s}} (\text{AgBr}) = 12,27$; $\text{p}K_{\text{a}} (\text{NH}_4^+) = 9,24$; $\text{Ag}(\text{NH}_3)_j^+$ có $\lg\beta_j = 3,32; 7,24$ (với $j = 1, 2$). Bỏ qua sự thủy phân của Ag^+ .

-----HẾT-----

* Thí sinh **KHÔNG** được sử dụng tài liệu;

* Giám thị **KHÔNG** giải thích gì thêm.



Môn: HÓA HỌC

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

Ngày thi thứ hai: 26/12/2024

Đề thi gồm 06 trang, 06 câu

Các chữ và kí hiệu viết tắt: Ac: acetyl; Bn: benzyl; *n*-Bu: *n*-butyl; *s*-Bu: *sec*-butyl; *t*-Bu: *tert*-butyl; *p*-cymene: 4-isopropyltoluene; DCM: dichloromethane; DIBALH: diisobutylaluminium hydride; DIEA: diisopropylethylamine; DMAP: 4-dimethylaminopyridine; DME: dimethoxyethane; DMSO: dimethylsulfoxide; Et: ethyl; HMDS: hexamethyldisilazide; LDA: lithium diisopropylamide; Me: methyl; Ms: methanesulfonyl; PCC: pyridinium chlorochromate; PDC: pyridinium dichromate; Ph: phenyl; *i*-Pr: isopropyl; TBAF: tetrabutylammonium fluoride; TBHP: *tert*-butyl hydroperoxide; TES: triethylsilyl; Tf: trifluoromethanesulfonyl; 2-Th: 2-thienyl; THF: tetrahydrofuran; THP: tetrahydropyranyl; LiTMP: lithium 2,2,6,6-tetramethylpiperidide; TMS: trimethylsilyl; Tol: tolyl; Ts: 4-toluenesulfonyl.

Cho: H = 1,0; C = 12,0; N = 14,0; O = 16,0; Cl = 35,5; Cr = 52,0; Ag = 107,9; Ba = 137,3; Z_N = 7; Z_O = 8; Z_{Cl} = 17; Z_{Cr} = 24.

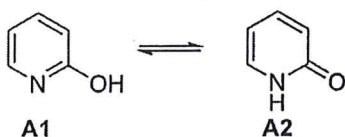
Bảng tín hiệu một số dao động hóa trị trên phổ hồng ngoại (IR):

Liên kết	Số sóng (cm ⁻¹)	Đặc điểm vân phổ	Liên kết	Số sóng (cm ⁻¹)	Đặc điểm vân phổ
-OH _{alcohol}	3650 ÷ 3200	Mạnh, tù	C=O	1780 ÷ 1650	Mạnh
-OH _{carboxylic acid}	3300 ÷ 2700	Mạnh, tù rộng	C=N _{imine, oxime}	1690 ÷ 1630	Trung bình
CO-H _{aldehyde}	2850 ÷ 2700	Yếu	C=C _{alkene, arene}	1680 ÷ 1500	Trung bình

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

Câu I (3,5 điểm) Cấu tạo và tính chất của hợp chất hữu cơ

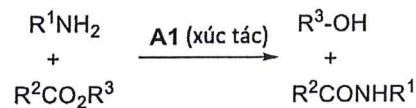
1. Cân bằng giữa 2-hydroxypyridine (**A1**) và 2-pyridone (**A2**) được nghiên cứu trong những dung môi khác nhau. Kết quả phân tích hàm lượng **A2** (% **A2**) ở trạng thái cân bằng được tổng hợp trong bảng sau:



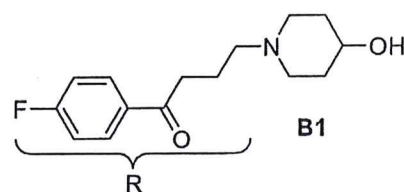
Dung môi	cyclohexane	CHCl ₃	H ₂ O
% A2	63%	86%	> 99%

a) Chỉ ra (có giải thích) ảnh hưởng của dung môi tới cân bằng trên.

b) **A1** có thể xúc tác cho các phản ứng giữa ester và amine tạo thành amide ở nhiệt độ cao. Chỉ ra vai trò của các nhóm chức của **A1** trong quá trình xúc tác cho phản ứng này. *Biết*: trong cơ chế phản ứng, **A1** chuyển hóa thành **A2**.

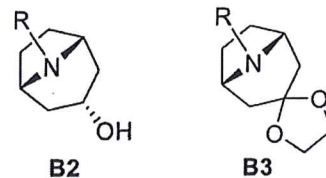


2. Dẫn xuất piperidine **B1**, được tổng hợp bởi Biel và các cộng sự, có hoạt tính an thần yếu. Hợp chất **B1** với vòng piperidine có cấu dạng linh hoạt, được cho là chưa phù hợp để phát triển thành thuốc. Các hợp chất **B2**, **B3** được tổng hợp nhằm khắc phục nhược điểm này.



a) Bỏ qua ảnh hưởng cấu trúc mạch 4-F-C₆H₄-CO-(CH₂)₃- (kí hiệu là R-), vẽ cấu dạng bền nhất ở dạng ghế và cấu dạng bền nhất ở dạng thuyền của **B1** và giải thích yếu tố làm bền hóa của từng cấu dạng.

b) Việc biến đổi cấu trúc **B1** bằng cách đưa cầu nối -CH₂CH₂- vào vòng piperidine tạo thành các hợp chất **B2**, **B3** có khung phân tử kém linh hoạt hơn. Bỏ qua ảnh hưởng cấu trúc mạch R-, lập luận và vẽ cấu dạng bền nhất của **B2**, **B3**.



c) Hợp chất **B3** có thể được tổng hợp trực tiếp từ **B4** (C₁₇H₂₀FNO₂) nhờ phản ứng tạo thành ketal chọn lọc.

i) Xác định công thức cấu tạo **B4**.

ii) Giải thích tính chọn lọc của phản ứng tạo **B3** từ **B4**.

iii) Viết sơ đồ chuyển hóa và điều kiện cần thiết để tổng hợp **B2** từ **B4** (bỏ qua yếu tố lập thể).

3. Khi cho hợp chất **C1** phản ứng với phenyl lithium rồi xử lí chất trung gian với MnO₂ thu được hợp chất **C2**. Trong điều kiện chiếu tia tử ngoại, **C2** phản ứng với khí CO₂ ở nhiệt độ phòng thu được **C4** (chứa hai vòng). **C4** cũng có thể tạo thành với hiệu suất thấp khi cho **C3** (đồng phân cấu tạo của **C2**) phản ứng với khí CO₂ ở nhiệt độ cao.

Dữ kiện phổ của **C1-C4** được tổng kết trong bảng sau:

Hợp chất	Phổ khối (m/z)	Phổ hồng ngoại (cm ⁻¹ và đặc điểm vân phổ)
C1	120 (peak ion phân tử)	2820 (yếu), 2710 (yếu), 1700 (mạnh)
C2	196 (peak ion phân tử)	1670 (mạnh)
C3	196 (peak ion phân tử)	~3300 (mạnh, tù)
C4	240 (peak ion phân tử)	~3000 (mạnh, tù rộng), 1710 (mạnh), 1670 (mạnh)

a) Chi dựa vào dữ kiện phổ của **C1**, lập luận và vẽ các công thức cấu tạo có thể có của **C1**.

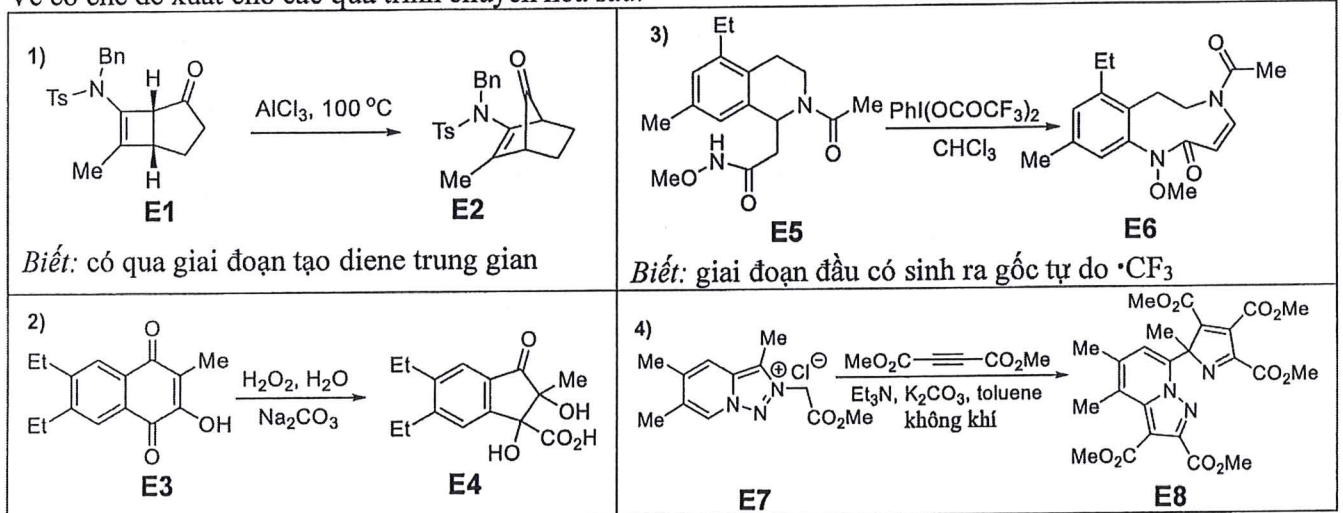
Biết: **C1** là dẫn xuất của benzene và chỉ chứa C, H và O trong phân tử.

b) Lập luận để xác định công thức cấu tạo của **C1**, **C2**, **C3** và **C4**.

Biết: chuyển hóa từ **C2** sang **C4** xảy ra qua giai đoạn tạo thành lưỡng gốc (>C[•]-O[•]).

Câu II (2,0 điểm) Cơ chế phản ứng hữu cơ

Vẽ cơ chế đề xuất cho các quá trình chuyển hoá sau:



Câu III (4,0 điểm) Hóa học của limonene

Limonene là một monoterpene lỏng không màu, là thành phần chính (chiếm khoảng 67 – 80%) trong tinh dầu bưởi. Limonene có tác dụng giảm đau đầu, tăng cường hệ miễn dịch, khử trùng, bảo quản thực phẩm,...

1. Một nhóm học sinh thực hiện tách tinh dầu bưởi trong phòng thí nghiệm theo các bước như sau:

Bước 1: Lấy 300 gam phần màu xanh của vỏ quả bưởi, cắt nhỏ, cho vào bình cầu có nhánh (không quá 2/3 dung tích bình). Cho nước vào bình cấp hơi nước rồi lắp bộ dụng cụ như Hình 3.1.

Bước 2: Thực hiện chưng cất lôi cuốn hơi nước trong 2,5 giờ bằng cách đun sôi bình cấp hơi nước để hơi nước đi qua bình chứa vỏ bưởi, cuốn theo tinh dầu và ngưng tụ ở sinh hàn.

Bước 3: Cho toàn bộ chất lỏng trong bình tam giác vào phễu chiết, thêm dung dịch NaCl bão hòa vào phễu chiết, lắc đều. Đặt phễu chiết lên giá đỡ 10 phút, tách lấy lớp tinh dầu ở phía trên vào bình tam giác khô.

Bước 4: Cho vào bình tam giác chứa tinh dầu một lượng vừa đủ MgSO₄ khan, lắc đều đến khi chất lỏng trong suốt, gạn lấy tinh dầu bưởi.

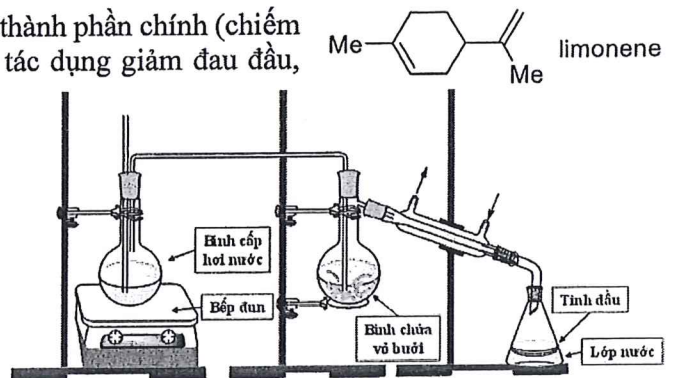
Hãy cho biết (*không cần giải thích*) mỗi phát biểu sau là **ĐÚNG** hay **SAI** và ghi kết quả vào bài làm:

a) Phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước dùng để tách tinh dầu bưởi ra khỏi hỗn hợp do tinh dầu bưởi không tan trong nước và dễ bay hơi với hơi nước.

b) Ở *bước 3*, thêm dung dịch NaCl bão hòa vào phễu chiết là để làm tăng khả năng hòa tan của tinh dầu bưởi trong nước.

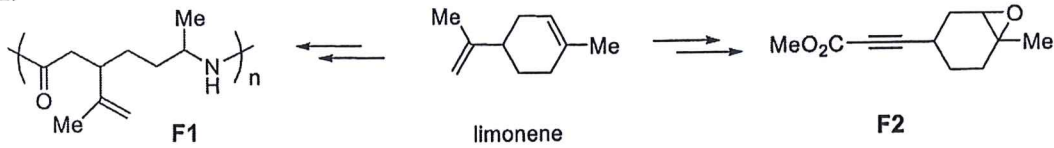
c) Ở *bước 3*, đặt phễu chiết lên giá đỡ 10 phút nhằm mục đích để phần tinh dầu bưởi còn phân bố trong nước di chuyển lên lớp tinh dầu ở phía trên.

d) MgSO₄ khan sử dụng trong *bước 4* có tác dụng hút nước để làm khô tinh dầu bưởi.

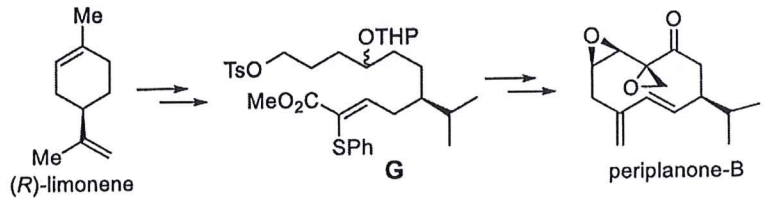


Hình 3.1: Bộ chưng cất tinh dầu bưởi

2. Từ limonene và các hợp chất hữu cơ không quá 4 nguyên tử carbon, đề xuất sơ đồ tổng hợp polymer **F1** và hợp chất **F2**.



3. Periplanone-B ($C_{15}H_{20}O_3$) là một hợp chất dẫn dụ sinh học được phân lập từ loài gián *Periplaneta americana* Châu Mỹ. Periplanone-B có thể được tổng hợp từ limonene qua chất trung gian **G** như sau:

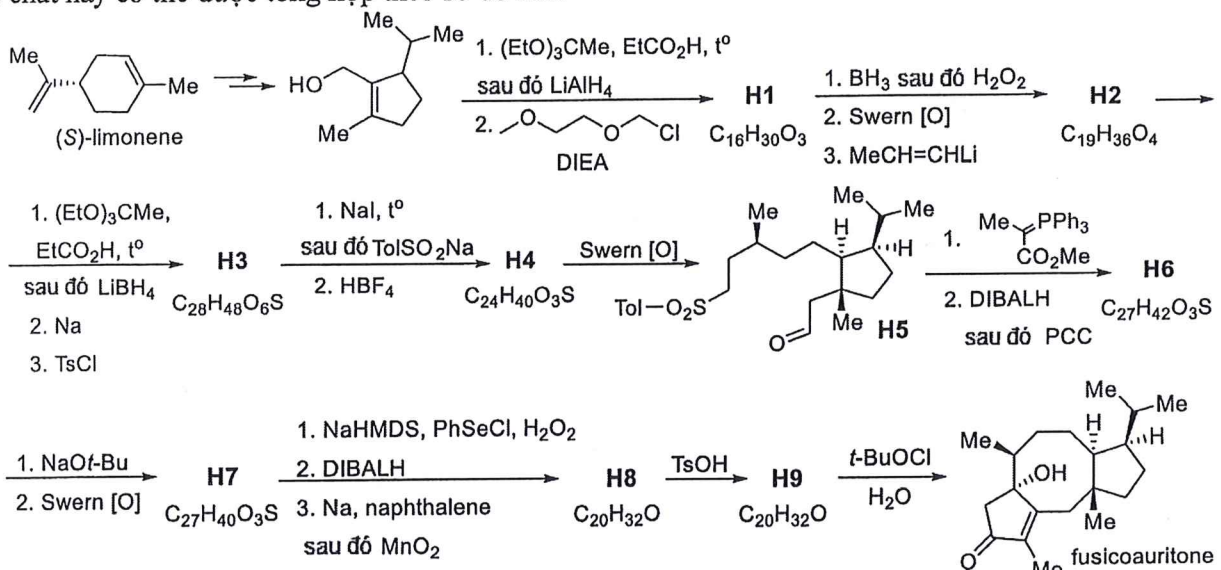


Đóng vòng hợp chất **G** bằng cách đun hồi lưu hỗn hợp **G** và NaHMDS trong DME thu được hợp chất **G1** ($C_{26}H_{38}O_4S$). Khử **G1** bởi $LiAlH_4$ rồi cho sản phẩm phản ứng với $PhCOCl$ trong DMAP/pyridine, tiếp theo thủy phân sản phẩm trong môi trường acid thu được **G2** ($C_{27}H_{34}O_3S$). Xử lý **G2** với Na/naphthalene trong THF ở $-78^\circ C$ thu được **G3** ($C_{14}H_{24}O$). Oxi hóa **G3** bằng PCC có mặt NaOAc trong DCM thu được **G4**. Cho **G4** phản ứng với $PhSSO_2Ph$ có mặt LiHMDS, oxi hóa sản phẩm thu được bằng $NaIO_4$ trong methanol thu được sản phẩm **G5** ($C_{20}H_{26}O_3S$). Đun hồi lưu hỗn hợp gồm **G5** và $CaCO_3$ trong toluene rồi xử lý sản phẩm với TBHP có mặt KH (potassium hydride) trong THF thu được **G6** ($C_{14}H_{20}O_2$). Khuấy hỗn hợp gồm **G6** và LiHMDS trong THF rồi thêm MoO_5 /pyridine vào bình phản ứng, sản phẩm trung gian được xử lý tiếp với TMSCl có mặt imidazole trong THF thu được **G7** ($C_{17}H_{28}O_3Si$). Cho **G7** phản ứng với Me_3SiI có mặt *n*-BuLi trong THF rồi xử lý sản phẩm với TBAF thu được **G8** ($C_{15}H_{22}O_3$). Xử lý **G8** với PCC trong DCM thu được periplanone-B.

Bỏ qua yếu tố lập thể, vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **G1** đến **G8**.

Biết: MoO_5 /pyridine là tác nhân oxi hóa C_α -H của nhóm carbonyl.

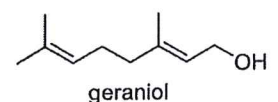
4. (+)-Fusicoauritone ($C_{20}H_{32}O_2$) là một diterpene có khả năng hoạt hóa huyết tương màng nhầy H^+ -ATPase. Hợp chất này có thể được tổng hợp theo sơ đồ sau:



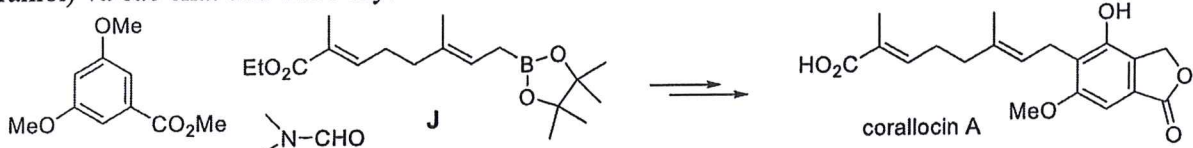
Bỏ qua yếu tố lập thể, vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **H1** đến **H4** và từ **H6** đến **H9**. Biết: Swern [O]: $(COCl)_2$, DMSO, Et_3N ; quá trình tạo thành **H1** và **H3** có bước chuyển vị [3,3]; từ **H8** sang **H9** có tạo vòng năm cạnh.

Câu IV (3,0 điểm) Nghiên cứu chuyển hóa geraniol

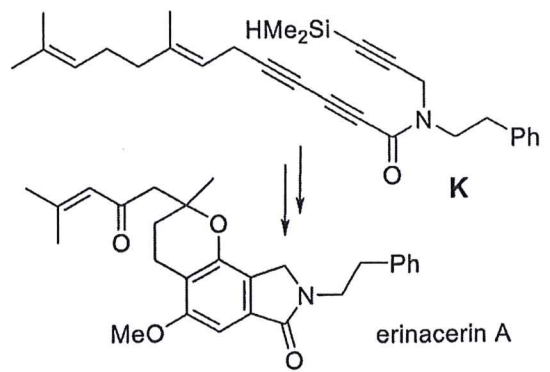
Geraniol là alcohol terpene có trong các tinh dầu của các loại cây có mùi thơm như: hoa hồng, sả palmarosa, sả java,...



1. Corallocin A là một meroterpenoid tìm thấy trong loài nấm *Hericium erinaceus* có tác dụng làm giảm sự căng thẳng thần kinh. Hãy lập sơ đồ tổng hợp corallocin A từ hợp chất **J** (được tổng hợp từ geraniol) và các chất cho dưới đây:

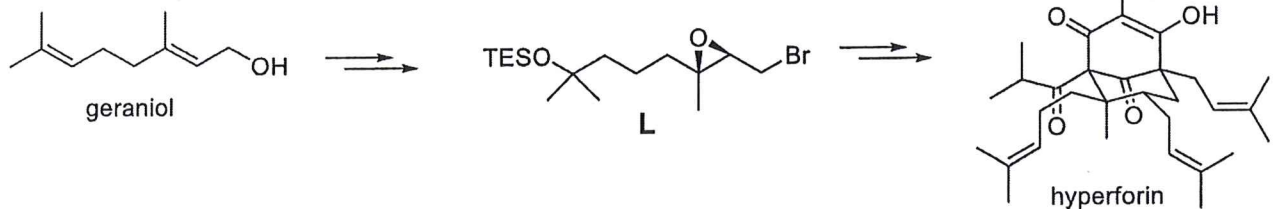


2. Từ geraniol tổng hợp được chất trung gian **K** rồi từ đó tổng hợp erinacerin A (có khả năng kháng tế bào ung thư) như sau: Đun nóng hợp chất **K** trong methanol ở 100 °C thu được hợp chất **K1** (C₂₉H₃₉NO₂Si). Xử lý **K1** với [RuCl₂(*p*-cymene)]₂ trong methanol/nước, thu lấy sản phẩm rồi cho phản ứng tiếp với H₂O₂ có mặt TBAF trong methanol/THF thu được **K2** (C₂₇H₃₃NO₃). Đun hồi lưu **K2** trong benzene có mặt TsOH thu được **K3** là đồng phân cấu tạo của **K2**. Sục khí oxygen vào dung dịch **K3** trong DCM có mặt methylene xanh trong điều kiện chiếu sáng, rồi thêm tiếp PPh₃ vào hỗn hợp thu được **K4** (C₂₇H₃₃NO₄). Oxi hóa **K4** bằng PDC trong DCM thu được erinacerin A.

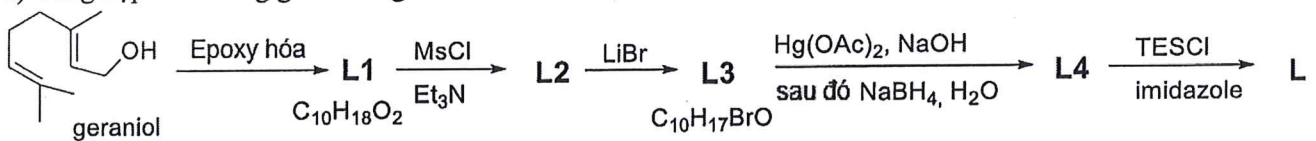


Bỏ qua yếu tố lập thể, vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **K1** đến **K4**. *Biết*: từ **K** thành **K1** có bước đóng vòng [4+2]; **K2** có chứa nhóm -OH; từ **K3** thành **K4** có phản ứng ene.

3. Hyperforin (C₃₅H₅₂O₄) là thuốc chống suy nhược, bổ gan, kháng khuẩn, điều trị bệnh lao,... Hyperforin có thể tổng hợp từ geraniol qua chất trung gian **L** như sau:

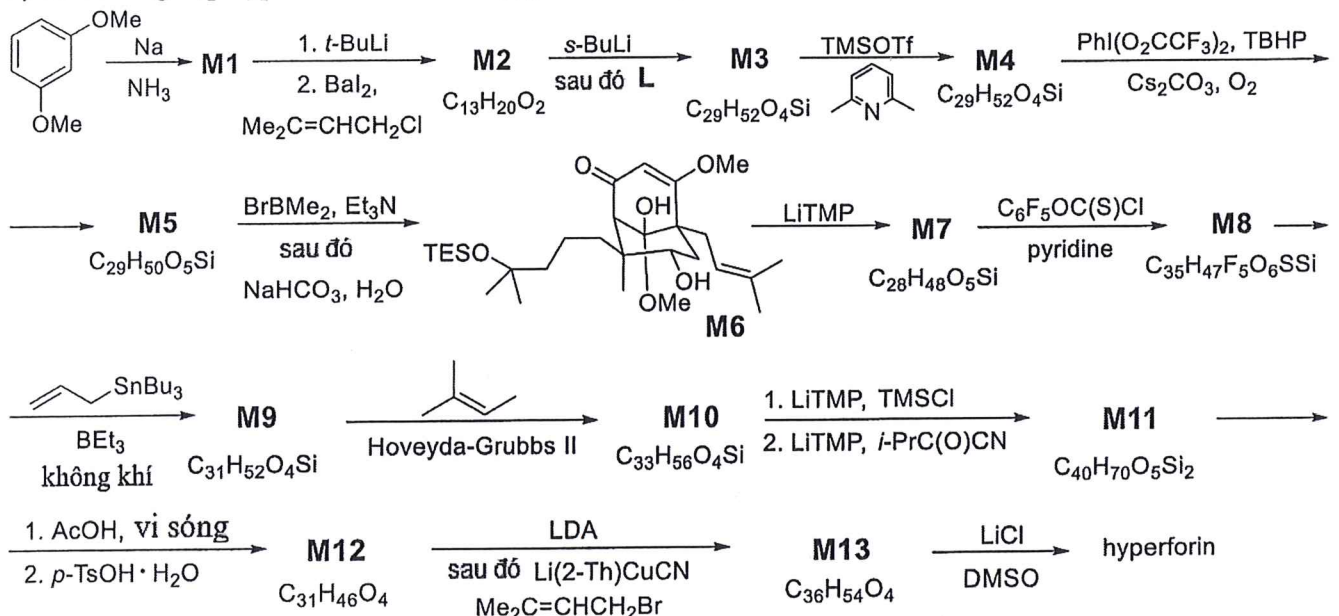


a) Tổng hợp chất trung gian **L** từ geraniol:



Bỏ qua yếu tố lập thể, vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **L1** đến **L4**.

b) Sơ đồ tổng hợp hyperforin từ chất trung gian **L**:



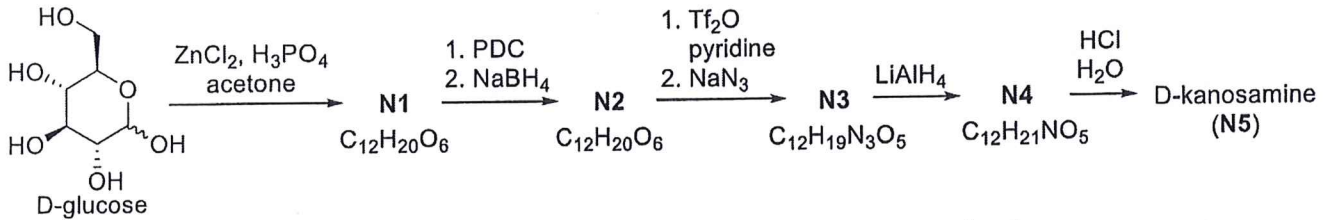
Bỏ qua yếu tố lập thể, vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **M1** đến **M5** và từ **M7** đến **M13**.

Biết: từ **M3** thành **M4** có sự hoạt hóa vòng epoxy sau đó mở vòng epoxy nội phân tử rồi tạo thành ketal; từ **M4** thành **M5** là quá trình oxi hóa chọn lọc nhóm -CH₂- allylic; tác nhân Hoveyda-Grubbs II xúc tác cho phản ứng ghép chéo (cross-metathesis); tác nhân LiTMP, TMSCl dùng để silyl hóa C_{sp2} ở vị trí α của nhóm C=O.

Câu V (3,5 điểm) Hóa sinh và hợp chất cao phân tử

1. Các nghiên cứu của Frost và cộng sự đã chỉ ra rằng một số hợp chất thiên nhiên có hoạt tính sinh học cao như mitomycin, rifamycin và ansamitocin có thể được hình thành theo con đường sinh tổng hợp aminoshikimate từ D-kanosamine (**N5**) (monosaccharide tạo thành khi thay thế nhóm -OH ở C³ của D-glucose bằng nhóm -NH₂ và giữ nguyên lập thể C³).

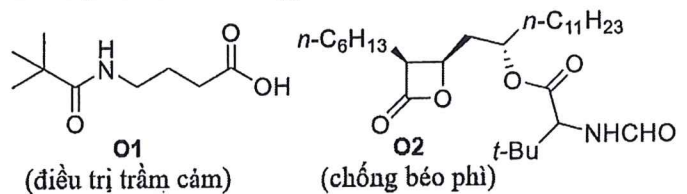
Nguyên liệu đầu D-kanosamine cho quá trình này được nhóm nghiên cứu tổng hợp hóa học theo sơ đồ sau:



- Vẽ cấu trúc lập thể của **N1**, **N2**, **N3**, **N4** và **N5**. Biết rằng: **N1**, **N2**, **N3** và **N4** đều tồn tại ở dạng D-furanose.
- Gọi tên mối quan hệ lập thể giữa **N1** và **N2**.
- Không sử dụng phương pháp oxi hóa rồi khử, đề xuất một hướng chuyển hóa khác nhằm tổng hợp **N2** từ **N1**.

2. Protein, hợp chất cao phân tử, đóng vai trò quan trọng trong nhiều quá trình sinh hóa của cơ thể. Bản chất và lực tương tác giữa phân tử thuốc và protein đóng vai trò quyết định tới hiệu quả và thời gian hoạt động của thuốc. Giả thiết tương tác chỉ xảy ra giữa mạch nhánh của các đơn vị amino acid trong phân tử protein với phân tử thuốc. Các câu hỏi trong phần này liên quan tới một số amino acid, phân tử thuốc **O1** và **O2** dưới đây.

Cấu tạo tổng quát	Amino acid	Mạch nhánh -R
	asparagine	-CH ₂ CONH ₂
	glutamic acid	-CH ₂ CH ₂ CO ₂ H
	lysine	-[CH ₂] ₄ -NH ₂
	serine	-CH ₂ OH
	valine	-CH(CH ₃) ₂



Biết: phân tử thuốc **O1** có thể tạo liên kết ion và phân tử thuốc **O2** tạo liên kết cộng hóa trị với những protein nhất định trong cơ thể; trong các amino acid trên, các nhóm carboxylic acid có pK_a từ 2 đến 5, các nhóm ammonium có pK_a từ 9 đến 11.

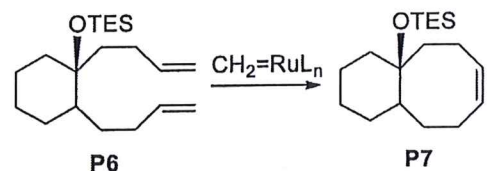
- Chỉ ra dạng tồn tại chủ yếu của valine, glutamic acid và lysine ở pH 7,4.
- Chỉ ra (có giải thích) đơn vị amino acid trong protein có thể tạo liên kết ion với **O1** trong môi trường sinh lí của cơ thể (giá trị pH ổn định ở 7,4).
- Đơn vị serine trong protein có thể tạo liên kết cộng hóa trị với **O2**. Vẽ cơ chế và sản phẩm của tương tác này (chỉ thể hiện phần cấu trúc mạch nhánh của serine).

3. Trong điều kiện thích hợp, tác nhân ruthenium carbene, CH₂=RuL_n (L_n là phối tử trơ), có thể xúc tác cho phản ứng mở vòng – polymer hóa một số cycloalkene để hình thành hợp chất polymer với cấu tạo độc đáo.

Tiến hành trùng hợp (*Z*)-cyclooctene (**P1**) dưới tác dụng của xúc tác CH₂=RuL_n thu được polymer **P2**. Khi thêm một lượng nhỏ (*Z*)-1,2-diol-5-cyclooctene (**P3**) trong quá trình trùng hợp (*Z*)-cyclooctene (**P1**) với xúc tác trên thu được sản phẩm polymer **P4** có chứa nhóm -OH. Xử lý **P4** với CrO₃/H₂SO₄ thu được polymer **P5** có chứa nhóm carboxylic acid.

Biết: ruthenium carbene tham gia phản ứng [2+2] với cycloalkene; tác nhân CrO₃/H₂SO₄ trong điều kiện phản ứng không oxi hóa nối đôi của **P4** và giả thiết mỗi phân tử **P4** chỉ chứa duy nhất một đơn vị **P3**.

- Vẽ công thức cấu tạo của polymer **P2**. Viết cơ chế cho sự hình thành **P2**.
- Vẽ công thức cấu tạo của polymer **P4** và **P5**.
- Xúc tác ruthenium carbene cũng được sử dụng trong phản ứng đóng vòng dẫn xuất diene **P6** để tạo thành cyclooctene **P7** theo sơ đồ bên. Chỉ ra (có giải thích) cần tiến hành phản ứng với nồng độ **P6** cao hay thấp để hạn chế sự polymer hóa có thể xảy ra trong phản ứng này.

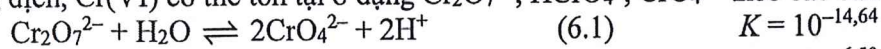


Câu VI (4,0 điểm) Hóa học các hợp chất chromium

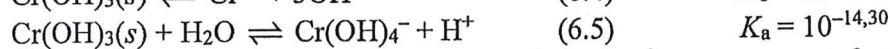
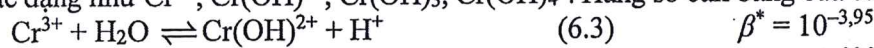
Chromium là kim loại chuyển tiếp điển hình, có nhiều ứng dụng trong công nghiệp luyện kim, mạ điện... Trong hợp chất, chromium có nhiều số oxi hóa, trong đó số oxi hóa điển hình nhất là +3 và +6. Phức chất chromium (III) trơ, phản ứng trao đổi phối tử của chúng xảy ra rất chậm, nên có thể phân lập được nhiều dạng đồng phân.

Biết: (s): rắn, (aq): dung dịch nước.

1. Trong dung dịch, Cr(VI) có thể tồn tại ở dạng $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- , CrO_4^{2-} theo các cân bằng sau:



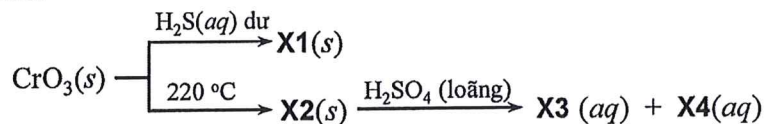
Khi tham gia phản ứng oxi hóa khử, Cr(VI) thường bị khử thành Cr(III). Tùy thuộc vào pH, sản phẩm khử có thể tồn tại ở các dạng như Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Hằng số cân bằng của các quá trình như sau:



Sử dụng các cân bằng thích hợp từ (6.1) đến (6.5) và thế khử chuẩn của cặp $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $\text{H}^+/\text{Cr}^{3+}$ ($E^0 = 1,33 \text{ V}$), tính thế của điện cực Pt nhúng vào dung dịch X gồm $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ $3,00 \times 10^{-2} \text{ M}$, Cr^{3+} $8,00 \times 10^{-3} \text{ M}$ có pH được duy trì cố định ở các giá trị pH = 2 và pH = 14.

2. Xét dãy chuyển hóa một số hợp chất chromium.

a) Xác định công thức hóa học các hợp chất của chromium từ X1 đến X4. Cho biết X2 chứa 54,93% khối lượng là Cr.



b) Cho CrO_3 tác dụng với SOCl_2 lỏng ở nhiệt độ thấp thu được hợp chất X5 màu đỏ ánh đen.

Hòa tan 1,571 gam X5 trong lượng dư dung dịch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ thu được 1,520 gam kết tủa vàng và dung dịch xanh lục nhạt. Sau khi lọc bỏ kết tủa, cho H_2O_2 dư vào dịch lọc rồi đun nóng thấy xuất hiện thêm 0,760 gam kết tủa vàng.

i) Bằng tính toán, xác định X5. Cho biết phân tử X5 chỉ chứa 1 nguyên tử Cr.

ii) Viết các phương trình phản ứng.

3. Phản ứng giữa CrCl_2 và dung dịch chứa NH_3 đặc và NH_4Cl đặc trong không khí thu được phức chất Y1, còn trong khí quyển trơ thu được phức chất Y2. Từ phản ứng của Y2 với dung dịch chứa NaNO_2 và NH_4Cl có thể phân lập được hai phức chất Y3 và Y4. Cho Y4 tác dụng với dung dịch $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ đặc thu được phức chất Y5. Đun nóng Y5 trong HCl đặc, rồi sấy sản phẩm thu được ở khoảng 120°C thu được phức chất Y6. Hòa tan m_1 gam mỗi phức chất vào nước rồi cho tác dụng ngay với dung dịch chứa lượng dư AgNO_3 thì thu được m_2 gam kết tủa AgCl . Hàm lượng Cr, Cl và tỉ lệ $m_2 : m_1$ của một số phức chất cho trong bảng sau:

	Y1	Y3	Y4	Y5	Y6
% khối lượng Cr	22,20	21,85	23,11	21,36	22,96
% khối lượng Cl	37,89	29,83	31,56	14,58	47,02
$m_2 : m_1$	1,53	1,21	1,27	0,59	0,63

Biết: Các phức chất đều ở dạng khan, có cấu trúc bát diện và không chứa nước trong cầu nội. Trừ Y1, các chất còn lại đều là phức chất đơn nhân. Phức chất Y2 chỉ chứa 1 loại phối tử. Phức chất Y3 có moment từ $\mu = 1,74 \mu_B$; với $\mu = \sqrt{n \times (n + 2)}$, trong đó: n là số electron độc thân.

a) Vẽ cấu trúc của các phức chất từ Y1 đến Y6.

b) Thực nghiệm cho thấy nguyên tử Cr trong Y3 có số oxi hóa +3, dựa vào đặc điểm cấu tạo, giải thích giá trị moment từ của Y3.

-----HẾT-----

* Thí sinh **KHÔNG** được sử dụng tài liệu;

* Giám thị **KHÔNG** giải thích gì thêm.



Môn: Hóa học
Ngày thi: 25/12/2024
Đáp án gồm 08 trang

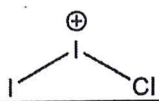
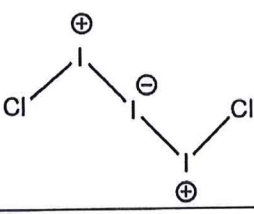
Câu	Ý	Nội dung	Điểm
I (3,0 điểm)	1	<p>a) Phân tử CO₂ có 2 liên kết đôi C=O chứa hai liên kết π nằm trong hai mặt phẳng vuông góc với nhau:</p> <p>Áp dụng mô hình hạt chuyển động tự do trong hộp thế một chiều cho 4 electron π (tham gia vào hình thành 2 liên kết đôi) của CO₂: 4 electron chuyển động trên hai hộp thế một chiều vuông góc với nhau, mỗi hộp thế có 2 electron. Giải đồ năng lượng và sơ đồ điền electron:</p>	1,25
	2	<p>b) Chiều rộng của một hộp thế (mỗi hộp thế chỉ chứa 1 liên kết đôi): $L = 1 \times d_{CO}$ Tổng năng lượng của 4 electron π của phân tử CO₂ ở trạng thái cơ bản: $E_{e-\pi} = 2 \times 2 \times E_1 = 4 \times E_1$, với E_1 là năng lượng ứng với $n = 1$:</p> $E_1 = \frac{1^2 \times (6,626 \times 10^{-34})^2}{8 \times 9,10 \times 10^{-31} \times (1,162 \times 10^{-10})^2} = 4,465 \times 10^{-18} \text{ J} \Rightarrow E_{e-\pi} = 1,786 \times 10^{-17} \text{ J}$	1,25
3	2	<p>a) Cấu hình electron của CO₂ và CO₂⁻ theo giản đồ MO đã cho ở hình 1.1: CO₂: $(2s_a 2s_b)^4 (\sigma_s)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x \pi_y)^4 (\pi_x^* \pi_y^*)^4$ CO₂⁻: $(2s_a 2s_b)^4 (\sigma_s)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x \pi_y)^4 (\pi_x^* \pi_y^*)^4 (\pi_x^* \pi_y^*)^1$ Khi CO₂ nhận thêm 1 electron để tạo thành CO₂⁻, electron được điền vào MO phản liên kết ⇒ bậc liên kết C–O giảm ⇒ độ dài liên kết tăng ⇒ $d_{CO_2^-} > d_{CO}$ trong CO₂</p>	0,50
	3	<p>b) Từ giản đồ MO đã cho của CO₂, nhận thấy: HOMO là các MO không liên kết π_x^n và π_y^n, có năng lượng bằng với năng lượng các AO 2p của các nguyên tử O_a và O_b ⇒ các MO này tạo ra từ (các) AO 2p của 2 nguyên tử O, nhưng các AO không tương tác để tạo MO liên kết hay phản liên kết ⇒ HOMO là MO-3. LUMO của CO₂ là các MO π_x^* và π_y^* tạo ra từ sự tổ hợp AO 2p của C và 2 nguyên tử O. Vì là MO phản liên kết nên phải là tổ hợp trái dấu của các AO ⇒ LUMO là MO-4. MO-1 là MO π_x hoặc π_y, do có sự tổ hợp cùng dấu của các AO 2p của C, O_a và O_b; các MO: MO-2; MO-5, MO-6 không phải là MO π mà là các MO σ, do các thùy của chúng nằm trên trục liên kết.</p>	
		- Đốt cháy 1 tấn CH ₄ : $n(\text{CH}_4) = 1000/16 = 62,5 \text{ kmol}$	

		$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ <p>Số mol CO_2 tạo thành: $n(\text{CO}_2) = n(\text{CH}_4) = 62,5 \text{ kmol}$ \Rightarrow khối lượng $\text{CO}_2 = 62,5 \times 44 = 2750 \text{ kg} = 2,75 \text{ tấn}$. - Ảnh hưởng của việc thải trực tiếp 1,0 tấn CH_4 so với đốt hoàn toàn tạo ra 2,75 tấn CO_2: $\frac{m(\text{CH}_4) \times \text{GWP}(\text{CH}_4)}{m(\text{CO}_2) \times \text{GWP}(\text{CO}_2)} = \frac{1,0 \times 25,0}{2,75 \times 1} = 9,09$</p>	
		Tổng điểm câu I	3,0
			2,5
II (3,5 điểm)	I	<p>a) i) Ở 450 K: $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -RT \ln K_p = -8,314 \times 450 \times \ln 2,24 = -3,017 \text{ kJ mol}^{-1} < 0$ Biến thiên số mol khí của phản ứng: $\Delta n = 2 - (3+1) = -2 < 0 \Rightarrow \Delta_r S^\circ < 0$ Đề $\Delta_r G^\circ < 0$ thì $\Delta_r H^\circ < 0$, tức là phản ứng tỏa nhiệt \Rightarrow khi tăng nhiệt độ, cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch \Rightarrow lượng NH_3 giảm. ii) Khi thêm 1 mol khí Ar vào hệ, áp suất ngoài không đổi, áp suất trong hệ tăng, đẩy piston dịch chuyển đến cân bằng với áp suất ngoài \Rightarrow thể tích của hệ (V) tăng lên. Các khí lí tưởng: $P = \frac{nRT}{V} \Rightarrow K_p = \frac{(n(\text{NH}_3))^2}{n(\text{N}_2)(n(\text{H}_2))^3} \left(\frac{V}{RT}\right)^2 = K_n \left(\frac{V}{RT}\right)^2$ Vì K_p không đổi (do T không đổi), khi V tăng thì K_n giảm \Rightarrow lượng NH_3 giảm.</p>	
		<p>b) Khi trộn N_2, H_2 theo tỉ lệ số mol 1 : 3 (theo hệ số tỉ lượng), ở trạng thái cân bằng: $\begin{array}{ccc} \text{N}_2(\text{g}) & + & 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \\ x \text{ (atm)} & & 3x \text{ (atm)} \quad 50 \text{ (atm)} \end{array}$ $K_p = \frac{(P_{\text{NH}_3} / P^\circ)^2}{(P_{\text{N}_2} / P^\circ) \times (P_{\text{H}_2} / P^\circ)^3} = \frac{(50)^2}{x(3x)^3} = 1,0 \times 10^{-4} \Rightarrow x = 31,02 \text{ atm}$ (để đơn giản, trong các biểu thức K_p biểu diễn dưới đây, không ghi P°) Áp suất tổng của hệ: $P_1 = 31,02 + 31,02 \times 3 + 50 = 174,08 \text{ atm}$ Nếu khi hệ đạt cân bằng, tỉ lệ N_2, H_2 là 1 : 6 và áp suất NH_3 vẫn là 50 atm: $\begin{array}{ccc} \text{N}_2(\text{g}) & + & 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \\ y \text{ (atm)} & & 6y \text{ (atm)} \quad 50 \text{ (atm)} \end{array}$ $K_p = \frac{(50)^2}{y(6y)^3} = 1,0 \times 10^{-4} \Rightarrow y = 18,44 \text{ atm}$ Áp suất tổng của hệ: $P_2 = 18,44 + 18,44 \times 6 + 50 = 179,08 \text{ atm} > P_1 \Rightarrow$ nhận định của học sinh là sai.</p>	
		<p>c) Áp suất của N_2 là 1 atm, của H_2 là 3 atm. $\begin{array}{ccc} \text{N}_2(\text{g}) & \rightleftharpoons & 2\text{N}(\text{g}) \\ (1-x) & & 2x \end{array} \quad K_p = 7,94 \times 10^{-44}$ $K_p = \frac{(2x)^2}{(1-x)} = 7,94 \times 10^{-44} \Rightarrow 2x = P_N = 2,82 \times 10^{-22} \text{ atm}$ Nồng độ $\text{N}(\text{g})$ (tiểu phân L^{-1}): $C_N = \frac{n}{V} \times N_A = \frac{P}{RT} \times N_A = \frac{2,82 \times 10^{-22}}{0,082 \times 1000} \times 6,022 \times 10^{23} = 2,07$ Tương tự, tính được nồng độ $\text{H}(\text{g})$ (tiểu phân L^{-1}): $\begin{array}{ccc} \text{H}_2(\text{g}) & \rightleftharpoons & 2\text{H}(\text{g}) \\ (3-y) & & 2y \end{array} \quad K_p = 5,01 \times 10^{-18}$</p>	

		$K_p = \frac{(2y)^2}{(3-y)} = 5,01 \times 10^{-18} \Rightarrow 2y = P_H = 3,88 \times 10^{-9} \text{ atm}$ $C_H = \frac{n}{V} \times N_A = \frac{P}{RT} \times N_A = \frac{3,88 \times 10^{-9}}{0,082 \times 1000} \times 6,02 \times 10^{23} = 2,85 \times 10^{13} \text{ (nguyên tử L}^{-1}\text{)}$ <p>Vì nồng độ $N(g)$, chỉ có 2,07 (nguyên tử L^{-1}) nên khả năng va chạm giữa các nguyên tử H với các phân tử N_2 sẽ cao hơn rất nhiều so với va chạm giữa N với $H_2 \Rightarrow$ bước (2.4b) sẽ ưu tiên hơn về phương diện động học.</p>	
	2	<p>a) $2NH_3(g) + H_2SO_4(aq) \rightarrow (NH_4)_2SO_4(aq)$ Lượng nhiệt tỏa ra khi tạo thành 1 mol $(NH_4)_2SO_4$ trong dung dịch ở 25 °C bao gồm lượng nhiệt tỏa ra của quá trình làm nguội $NH_3(g)$ và nhiệt tỏa ra của phản ứng xảy ra trong dung dịch: Để tạo ra 1 mol $(NH_4)_2SO_4(aq)$ ở 25 °C cần 2 mol $NH_3(g)$ ở 25 °C. Lượng nhiệt tỏa ra khi 2 mol $NH_3(g)$ làm nguội từ 75 °C xuống 25 °C là:</p> $\Delta H^\circ = \int_{348}^{298} nC_p dT = 2 \times 35,1 \times (298 - 348) = -3,51 \text{ kJ}$ <p>Lượng nhiệt tỏa ra khi tạo thành 1 mol $(NH_4)_2SO_4$ từ sự hấp thụ $NH_3(g)$ của $H_2SO_4(aq)$:</p> $\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_f H_{298}^\circ((NH_4)_2SO_4, aq) - \Delta_f H_{298}^\circ(H_2SO_4, aq) - 2\Delta_f H_{298}^\circ(NH_3, g)$ $= -1174,3 - (-909,3) - 2(-45,9) = -173,20 \text{ kJ mol}^{-1}$ <p>Lượng nhiệt tỏa ra khi tạo thành 1 mol $(NH_4)_2SO_4(aq) = -173,20 - 3,51 = -176,71 \text{ kJ}$</p> <p>b) Tháp phản ứng không trao đổi nhiệt \Rightarrow toàn bộ lượng nhiệt tỏa ra khi tạo thành $(NH_4)_2SO_4$ dùng để làm nóng dung dịch. Vì nồng độ dung dịch $(NH_4)_2SO_4$ là 1% về số mol, nên nếu một dung dịch sản phẩm chứa 1,0 mol $(NH_4)_2SO_4$ và 99,0 mol H_2O sẽ nhận lượng nhiệt tỏa ra khi tạo thành 1,0 mol $(NH_4)_2SO_4$ là 176,71 kJ (dung dịch chứa x mol $(NH_4)_2SO_4$ sẽ nhận lượng nhiệt là $176,71x$ kJ) $n(NH_4)_2SO_4 = 1,0 \text{ mol}; n(H_2O) = 99,0 \text{ mol}$ Khối lượng dung dịch: $m = 1,0 \times 132,0 + 99,0 \times 18,0 = 1914,0 \text{ gam}$ Lượng nhiệt tỏa ra trong quá trình tạo thành 1 mol $(NH_4)_2SO_4$ là 176,71 kJ sẽ làm nóng dung dịch từ nhiệt độ 298 K (25 °C) lên nhiệt độ T_2: $176,71 \times 10^3 = 4,184 \times 1914 \times (T_2 - 298) \Rightarrow T_2 = 320,1 \text{ }^\circ\text{C}$</p>	1,0
	Tổng điểm câu II		3,50
III (2,5 điểm)	1	<p>Các bán phản ứng và phản ứng của quá trình ăn mòn điện hóa Fe:</p> <p>a) Trong môi trường âm (không có oxygen): Cathode: $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ Anode: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ <i>Phản ứng tổng quát:</i> $Fe + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H_2$</p> <p>b) Trong môi trường không khí ẩm: Cathode: $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ Anode: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ <i>Phản ứng tổng quát:</i> $2Fe + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_2$ Nếu dư oxygen, $Fe(OH)_2$ tiếp tục bị oxi hóa thành $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ (gỉ sắt): $4Fe + 3O_2 + 2nH_2O \rightarrow 2Fe_2O_3 \cdot nH_2O$</p>	0,5
	2	<p>a) Các phát biểu ĐÚNG là <i>iii</i>) và <i>iv</i>) b) Cathode: $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ Anode: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ <i>Phản ứng tổng quát:</i> $2Zn + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Zn(OH)_2$ <i>i</i>) Khối lượng tăng lên do Zn bị oxi hóa thành $Zn(OH)_2$. Khối lượng tăng lên bằng khối lượng của $m(Zn(OH)_2) - m(Zn) = 34x$, với x là số mol Zn bị oxi hóa.</p>	1,0

		$34x = 28,0 - 25,0 = 3,0 \text{ gam} \Rightarrow x = 0,0882 \text{ mol}$ $\% \text{ Zn bị oxi hóa là: } \frac{0,0882 \times 65,38}{25,0} \times 100\% = 23,08\%$ <i>ii)</i> Khối kẽm làm việc cho tới khi toàn bộ lượng Zn bị oxi hóa hết: $n(\text{electron}) = 2 \times n(\text{Zn}) = 2 \times 25,0 / 65,38 = 0,765 \text{ mol}$ Điện lượng sinh ra: $Q = n(\text{electron}) \times F = I \times t \Rightarrow$ thời gian làm việc tối đa: $t = \frac{n \times F}{I} = \frac{0,765 \times 96485}{25 \times 10^{-3}} = 2951514 \text{ s} = 819,9 \text{ giờ}$	
	3	a) Tổng điện lượng sinh ra trong một năm: $Q = I \times t = (2,5 \times 10^{-3} \times 1000) \times (365 \times 24 \times 3600) = 78,84 \times 10^6 \text{ Coulomb}$ Tổng số mol electron tương ứng là: $n(\text{electron}) = Q/F = 78,84 \times 10^6 / 96485 = 817,12 \text{ mol}$ $m(\text{Zn}) = n(\text{Zn}) \times M(\text{Zn}) = (817,12 / 2) \times 65,38 = 26,71 \text{ kg}$ Vì lượng Zn thất thoát là 10% nên lượng Zn tham gia bảo vệ chống ăn mòn là 90% \Rightarrow $m(\text{Zn})$ cần dùng là: $26,71 / 0,90 = 29,68 \text{ kg}$ b) Điện năng $W = U \times I \times t = U \times Q = 5 \times 78,84 \times 10^6 = 394,2 \times 10^6 \text{ Ws} = 109,5 \text{ kWh}$ c) - Ưu, nhược điểm của hai phương pháp: + Phương pháp bảo vệ cathode: tiêu tốn vật liệu (kim loại hi sinh), nhưng không tiêu hao năng lượng ngoài. + Phương pháp sử dụng dòng điện cưỡng bức: không tiêu tốn vật liệu nhưng tiêu tốn năng lượng. - Phạm vi ứng dụng: - Phương pháp bảo vệ cathode phù hợp/ưu tiên hơn khi bảo vệ các thiết bị di động như tàu, thuyền trên biển (trong môi trường ẩm). - Phương pháp sử dụng dòng điện cưỡng bức phù hợp/ưu tiên hơn khi dùng để bảo vệ những thiết bị cố định; trong môi trường khắc nghiệt, khô.	1,0
		Tổng điểm câu III	2,50
			2,0
IV (3,0 điểm)	I	a) Biểu thức dạng vi phân biểu diễn tốc độ phản ứng $\frac{dC'_s}{dt} = -k_1 C'_s + k_{-1} C'_{trans} = -k_1 C'_s + k_{-1} (C_s^o - C'_s) = -(k_1 + k_{-1}) C'_s + k_{-1} C_s^o$	
		b) Thiết lập biểu thức tính tỉ lệ nồng độ <i>cis-but-2-ene</i> tại thời điểm t (C'_s) so với C_s^o theo t, K, k_1 và k_{-1} $\frac{dC'_s}{dt} = -(k_1 + k_{-1}) C'_s + k_{-1} C_s^o = -(1+K) k_{-1} C'_s + k_{-1} C_s^o = -k_{-1} [(1+K) C'_s - C_s^o]$ $\frac{dC'_s}{(1+K) C'_s - C_s^o} = -k_{-1} dt \Rightarrow \int_{C_s^o}^{C'_s} \frac{dC'_s}{(1+K) C'_s - C_s^o} = \int_0^t -k_{-1} dt$ $\Rightarrow \frac{1}{1+K} [\ln((1+K) C'_s - C_s^o) - \ln((1+K) C_s^o - C_s^o)] = -k_{-1} t$ $\Rightarrow \frac{1}{1+K} [\ln((1+K) C'_s - C_s^o) - \ln K C_s^o] = -k_{-1} t$ $\Rightarrow \ln \frac{(1+K) C'_s - C_s^o}{K C_s^o} = -k_{-1} t (K+1) \Rightarrow \ln \left(\frac{1+K}{K} \frac{C'_s}{C_s^o} - \frac{1}{K} \right) = -k_{-1} t (K+1)$ $\Rightarrow \left(\frac{1+K}{K} \right) \frac{C'_s}{C_s^o} = \frac{1}{K} + \exp[-k_{-1} t (K+1)] \Rightarrow \frac{C'_s}{C_s^o} = \frac{1}{K+1} + \frac{K}{K+1} \exp[-k_{-1} t (K+1)]$	
		c) Với $K = 1$:	

		$\ln \frac{(1+K)C'_s - C_s^o}{KC_s^o} = -k_{-1}t(K+1) \Rightarrow \ln \frac{2C'_s - C_s^o}{C_s^o} = -2k_{-1}t \Rightarrow \ln \frac{C'_s - 0,5C_s^o}{0,5C_s^o} = -2k_{-1}t$ $\Rightarrow \ln(C'_s - 0,5C_s^o) = \ln 0,5C_s^o - 2k_{-1}t$ <p>Vậy đồ thị đúng là H-1</p>	
	2	<p>a) Đặt $[cis]$ là nồng độ cân bằng của <i>cis</i>-but-2-ene. Nồng độ cân bằng của <i>trans</i>-but-2-ene = $C_s^o - [cis]$</p> $K = \frac{[trans]}{[cis]} = \frac{C_s^o - [cis]}{[cis]} \Rightarrow [cis] = \frac{C_s^o}{K+1}$ <p>Lượng <i>cis</i>-but-2-ene chuyển hóa lớn nhất = $C_s^o - [cis] = C_s^o - \frac{C_s^o}{K+1} = \frac{KC_s^o}{K+1}$</p> <p>Nếu lượng <i>cis</i>-but-2-ene chuyển hóa bằng 30% so với lượng chuyển hóa lớn nhất thì lượng <i>cis</i>-but-2-ene tại thời điểm t là</p> $C'_s = C_s^o - \frac{0,3KC_s^o}{K+1} = \frac{C_s^o + 0,7KC_s^o}{K+1}$ $\frac{C'_s}{C_s^o} = \frac{1}{K+1} + \frac{0,7K}{K+1} = \frac{1}{K+1} + \frac{K}{K+1} \exp[-k_{-1}t(K+1)] \Rightarrow 0,7 = \exp[-k_{-1}t(K+1)]$ $K = 1,14; k_1 = 1,6 \times 10^{-6} s^{-1}; k_{-1} = \frac{k_1}{K} = \frac{1,60 \times 10^{-6}}{1,14} = 1,404 \times 10^{-6} s^{-1}$ <p>thay vào có $t = 32,98$ giờ</p>	1,0
		<p>b) Sau khi phản ứng xảy ra được 10 giờ:</p> $\frac{C'_s}{C_s^o} = \frac{1}{K+1} + \frac{K}{K+1} \exp[-k_{-1}t(K+1)]$ $= \frac{1}{1,14+1} + \frac{1,14}{1,14+1} \exp[-1,404 \times 10^{-6} \times 36000 \times (1,14+1)] = 0,9454$ $C'_s = 0,9454C_s^o \Rightarrow C'_{trans} = 0,0546C_s^o \Rightarrow \text{tỉ lệ \% đồng phân } trans \text{ trong hỗn hợp là } 5,46\%.$	
		Tổng điểm câu IV	3,0
V (4,0 điểm)	I	<p>a) Cấu trúc ion I_3^-, I_3^+:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> \ominus </div> <div style="text-align: center;"> \oplus </div> </div> <p>Liên kết trong I_3^- dài hơn trong I_3^+. <i>Giải thích:</i> Trong I_3^-, I^- cho electron vào MO σ_z^* của I_2 làm tăng mật độ electron trên MO phản liên kết \Rightarrow tăng độ dài liên kết I-I; trong I_3^+, I_2 cho electron ở MO π_x^*, π_y^* vào orbital trống của I^+ nên làm giảm mật độ electron trên MO phản liên kết \Rightarrow giảm độ dài liên kết I-I. <i>Nếu thí sinh giải thích theo cách khác hợp lý vẫn cho đủ điểm.</i></p>	
		<p>b) Cấu trúc ion I_5^- và I_5^+:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> \ominus </div> <div style="text-align: center;"> \oplus </div> </div> <p>Góc liên kết: 1 góc $< 109^\circ$ và 2 góc $\sim 180^\circ$ 2 góc $< 109^\circ$ và 1 góc $\sim 180^\circ$</p>	

	<p>c) Từ giá trị hàm lượng Al và Cl xác định được CTPT của X1, X2 X1 : AlCl₅I₂ ứng với CTCT: [I₂Cl]⁺[AlCl₄]⁻ X2 : AlCl₆I₃ ứng với CTCT: [I₃Cl₂]⁺[AlCl₄]⁻ Nếu thí sinh chỉ xác định CTPT và vẽ cấu trúc cation vẫn cho đủ điểm Cấu trúc</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div>	
	<p>Phản ứng 10[I₃Cl₂]⁺[AlCl₄]⁻ + 18H₂O → 10Al³⁺ + 60Cl⁻ + 12I₂ + 6IO₃⁻ + 36H⁺ [I₃Cl₂]⁺[AlCl₄]⁻ + 10OH⁻ → [Al(OH)₄]⁻ + 6Cl⁻ + 2I⁻ + IO₃⁻ + 3H₂O Nếu thí sinh xác định đúng sản phẩm nhưng không cân bằng thì được nửa tổng số điểm.</p>	2,0
2		2,0
	<p>a) $a = 2[r(\text{Ni}^{2+}) + r(\text{O}^{2-})] = 418 \text{ pm} = 4,18 \times 10^{-8} \text{ cm}$ $d_{\text{NiO}} = \frac{4 \times (58,7 + 16)}{6,022 \times 10^{23} \times (4,18 \times 10^{-8})^3} = 6,79 \text{ g cm}^{-3}$</p> <p>b) i) $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O} + 2\text{H}^+ + (2 - x - 2y)\text{I}^- \longrightarrow x\text{Li}^+ + y\text{Ni}^{2+} + \frac{(2 - x - 2y)}{2}\text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{O} + (x + 2y)\text{H}^+ \longrightarrow x\text{Li}^+ + y\text{Ni}^{2+} + \frac{(2 - x - 2y)}{4}\text{O}_2 + \frac{(x + 2y)}{2}\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2$ $\text{Ni}(\text{OH})_2 \xrightarrow{400^\circ\text{C}} \text{NiO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ Khi thay thế Ni²⁺ bằng Li⁺ và khuyết Ni²⁺, để cân bằng điện, một phần Ni²⁺ đã bị oxi hóa lên Ni³⁺. Trong 0,6790 gam Y1 có: $n_{\text{Ni}^{3+}} = 2n_{\text{I}_2} = n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 0,014 \times 0,1 = 1,4 \times 10^{-3} \text{ mol}$ $\sum n_{\text{Ni}} = n_{\text{NiO}} = \frac{0,6499}{(58,7 + 16)} = 8,7 \times 10^{-3} \text{ mol}$ $\Rightarrow n_{\text{Ni}^{2+}} = 8,7 \times 10^{-3} - 1,4 \times 10^{-3} = 7,3 \times 10^{-3} \text{ mol}$ Gọi x là số mol Li⁺, y là số mol O²⁻ ta có: $\begin{cases} 2y - x = 1,4 \times 10^{-3} \times 3 + 7,3 \times 10^{-3} \times 2 = 0,0188 \\ 16y + 6,9x = 0,6790 - 8,7 \times 10^{-3} \times 58,7 = 0,16831 \end{cases}$ $y = 0,01; x = 1,2 \times 10^{-3} \Rightarrow$ Như vậy công thức hóa học của Y1: Li_{0,12}Ni_{0,87}O ii) Trong tinh thể NiO, số vị trí Ni²⁺ = O²⁻ \Rightarrow số vị trí khuyết = 1 - 0,12 - 0,87 = 0,01 \Leftrightarrow 1,0%</p>	
	Tổng điểm câu V	4,0
VI (4,0 điểm)	1	1,0
	<p>a) Sai b) Đúng c) Đúng d) Sai</p>	
	2	1,5
	<p>a) Sau khi trộn, xét hệ gồm: Ag⁺ C^o₁ = 0,05 M; H₃PO₄: C^o₂ = 0,20 M Sau khi điều chỉnh pH, hệ đã xuất hiện kết tủa Ag₃PO₄ nên: [Ag⁺]³ × [PO₄³⁻] ≥ K_s Khi bắt đầu xuất hiện kết tủa thì [Ag⁺] ≈ 0,05 M (bỏ qua sự thủy phân của Ag⁺) Khi đó: [PO₄³⁻] ≥ $\frac{K_s}{[\text{Ag}^+]^3} = 7,13 \times 10^{-13} \text{ M}$</p>	

	$\Rightarrow \alpha_{PO_4^{3-}} = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{h^3 + h^2K_{a1} + hK_{a1}K_{a2} + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} = \frac{[PO_4^{3-}]}{C_2^0} \geq 3,57 \times 10^{-12}$ <p>với $h = [H^+] \rightarrow h \leq 9,04 \times 10^{-5} \text{ M}$ hay $\text{pH} \geq 4,05$. Vậy $\text{pH}_{\min} = 4,05$.</p>	
	<p>b) Xét dung dịch sau khi trộn Ag^+ với H_2PO_4^-: Ag^+: $C_1^0 = 0,05 \text{ M}$; H_2PO_4^-: $C_2^0 = 0,20 \text{ M}$ Vì $C_2^0 \times K_{a2} = 1,23 \times 10^{-8} \gg K_w = 10^{-14}$ và $K_{a2} \gg K_{a3}$ nên H_2PO_4^- quyết định lực acid, bỏ qua dạng PO_4^{3-}:</p> <p>(1) $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ $K_{a2} = 10^{-7,21}$ Mặt khác, $C_2^0 \times K_b = 0,02 \times 10^{-11,85} = 2,83 \times 10^{-13} > K_w$ nên H_2PO_4^- quyết định lực base: (2) $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^-$ $K_b = 10^{-11,85}$</p> <p>Khi đó: $\text{pH} \approx \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) = 4,68$</p> <p>Vì dung dịch có tổng nồng độ phosphorous ban đầu tương tự như thí nghiệm phần (a) và $\text{pH} = 4,68 > \text{pH}_{\min} = 4,05$ nên dung dịch sau khi trộn Ag^+ với dung dịch H_2PO_4^- có xuất hiện kết tủa vàng Ag_3PO_4.</p> <p>- Xét dd khi trộn Ag^+ với dung dịch chứa hỗn hợp H_3PO_4 và H_2PO_4^-: Ag^+: $C_1^0 = 0,05 \text{ M}$; H_3PO_4: $C_2^0 = 0,1 \text{ M}$; H_2PO_4^-: $C_3^0 = 0,1 \text{ M}$ Vì $C_2^0 \times K_{a1} = 7,08 \times 10^{-4} \gg K_w = 10^{-14}$ và $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$ nên pH do sự phân li nấc 1 của H_3PO_4 quyết định. Xét cân bằng:</p> <p>$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ $K_{a1} = 10^{-2,15}$ [] $(0,10 - x) \quad x \quad (0,10 + x)$ $K_{a1} = \frac{x \times (0,10 + x)}{(0,10 - x)} = 10^{-2,15} \rightarrow x = [H^+] = 6,25 \times 10^{-3} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 2,20$</p> <p>Vì dung dịch có tổng nồng độ phosphorous ban đầu tương tự như phần (a) và $\text{pH} = 2,20 < \text{pH}_{\min} = 4,05$ nên dung dịch sau khi trộn Ag^+ với dung dịch chứa hỗn hợp H_3PO_4 và H_2PO_4^- không xuất hiện kết tủa vàng Ag_3PO_4.</p> <p>Kết luận: Phân biệt được hai dung dịch.</p>	
3		1,5
	<p>a) Xét hỗn hợp thu được khi đưa Ag^+ vào dung dịch Z. Giả sử chưa xét đến sự tạo kết tủa trong hệ. Vì PO_4^{3-} có $K_{b1} = 10^{-1,68} \gg K_{b2} = 10^{-6,79} \gg K_{b3} = 10^{-11,85}$ và $C_2^0 \times K_{b1} = 8,36 \times 10^{-4} \gg K_w$ nên pH do cân bằng thủy phân nấc 1 của PO_4^{3-} quyết định.</p> <p>Xét cân bằng: $\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^-$ $K_{b1} = 10^{-1,68}$ [] $(0,04 - x) \quad x \quad x$ $K_{b1} = \frac{x^2}{0,04 - x} = 10^{-1,68} \rightarrow x = [\text{OH}^-] = 2,03 \times 10^{-2} \text{ M} \rightarrow [\text{PO}_4^{3-}] = 1,97 \times 10^{-2} \text{ M}$. Khi đó:</p> <p>- Để kết tủa AgBr xuất hiện thì $[\text{Ag}^+]_{(1)} = \frac{K_{s1}}{[\text{Br}^-]} = \frac{10^{-12,27}}{2 \times 10^{-4}} = 2,69 \times 10^{-9} \text{ M}$</p> <p>- Để kết tủa Ag_3PO_4 xuất hiện thì $[\text{Ag}^+]_{(2)} = \sqrt[3]{\frac{K_{s2}}{[\text{PO}_4^{3-}]}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-16,05}}{1,97 \times 10^{-2}}} = 1,65 \times 10^{-5} \text{ M}$</p> <p>Vì $[\text{Ag}^+]_{(1)} < [\text{Ag}^+]_{(2)}$ nên khi thêm Ag^+ vào dung dịch Z thì kết tủa AgBr sẽ xuất hiện trước Ag_3PO_4.</p>	
	<p>b) Xét hệ sau khi trộn gồm: Ag^+: $C_1^0 = 5,00 \times 10^{-3} \text{ M}$; Br^-: $C_2^0 = 1,00 \times 10^{-4} \text{ M}$; PO_4^{3-}: $C_3^0 = 0,02 \text{ M}$; NH_3: $C_0/2 \text{ M}$ Khi Br^- tạo kết tủa hết 99% số mol, tức là có phản ứng:</p> <p>(1) $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr}$</p> <p>Tại thời điểm này: $[\text{Br}^-] = 10^{-4} \times 1\% = 10^{-6} \text{ M} \rightarrow [\text{Ag}^+] = \frac{K_{s1}}{[\text{Br}^-]} = \frac{10^{-12,27}}{10^{-6}} = 10^{-6,27} \text{ M}$</p> <p>TPGH gồm: $\text{AgBr} \downarrow$; Ag^+: $C_1 \approx 4,90 \times 10^{-3} \text{ M}$; PO_4^{3-}: $C_2 = 0,02 \text{ M}$; NH_3: $C_3 = C_0/2 \text{ M}$ Giả sử $C_3 \times K_b = C_3 \times 10^{-4,76} \ll C_2 \times K_{b1} = 0,02 \times 10^{-1,68} = 4,18 \times 10^{-4} (*) \rightarrow$ môi trường do PO_4^{3-} quyết định.</p>	

	<p>Vì PO_4^{3-} có $K_{b1} = 10^{-1,68} \gg K_{b2} = 10^{-6,79} \gg K_{b3} = 10^{-11,85}$ và $C_0 \times K_{b1} = 4,18 \times 10^{-4} \gg K_w$ nên pH do cân bằng thủy phân bậc 1 của PO_4^{3-} quyết định.</p> <p>Xét cân bằng:</p> $(2) \quad \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^- \quad K_{b1} = 10^{-1,68}$ $[\quad] \quad (0,02 - x) \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad \qquad x$ <p>$K_{b1} = \frac{x^2}{0,02 - x} = 10^{-1,68} \rightarrow x = [\text{OH}^-] = 1,25 \times 10^{-2} \text{ M} \rightarrow [\text{PO}_4^{3-}] = 7,49 \times 10^{-3} \text{ M}$</p> <p>Khi đó: $[\text{Ag}^+]^3 \times [\text{PO}_4^{3-}] = (10^{-6,27})^3 \times (7,49 \times 10^{-3}) = 1,16 \times 10^{-21} < K_{s2}$ nên không có kết tủa Ag_3PO_4.</p> <p>Ta lại có: Vì $[\text{Ag}^+] = 10^{-6,27} \text{ M} \ll C_1 = 4,90 \times 10^{-3} \text{ M}$ và $\beta_2 = 10^{7,24} \gg \beta_1 = 10^{3,32}$ nên lượng Ag^+ dư chủ yếu tạo phức bậc 2, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Nghĩa là:</p> $(3) \quad \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \quad \beta_2 = 10^{7,24} \gg 10^2$ <p>$\rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 4,90 \times 10^{-3} \text{ M}$. Từ $[\text{Ag}^+] = 10^{-6,27} \text{ M}$</p> <p>$\rightarrow [\text{NH}_3] = \sqrt{\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{\beta_2 \times [\text{Ag}^+]}} = \sqrt{\frac{4,90 \times 10^{-3}}{10^{7,24} \times 10^{-6,27}}} = 2,29 \times 10^{-2} \text{ M}$</p> <p>Với $[\text{NH}_3] = 2,29 \times 10^{-2} \text{ M}$ thì giả sử (*) đúng.</p> <p>Khi đó: $[\text{NH}_4^+] = \frac{K_b \times [\text{NH}_3]}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-4,76} \times 2,29 \times 10^{-2}}{1,25 \times 10^{-2}} = 3,18 \times 10^{-5} \text{ M} \ll [\text{NH}_3]$</p> <p>Bảo toàn nồng độ đầu cho NH_3, ta được:</p> $C_0/2 = [\text{NH}_3] + 2 \times [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 2,29 \times 10^{-2} + 2 \times 4,90 \times 10^{-3} = 3,27 \times 10^{-2} \text{ M}$ <p>$\rightarrow C_0 = 6,54 \times 10^{-2} \text{ M}$.</p>	
	Tổng điểm câu VI	4,0
	Tổng điểm toàn bài (I + II + III + IV + V + VI)	20,00

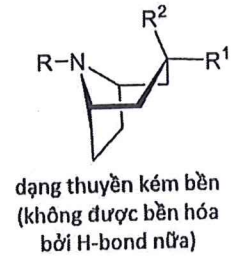
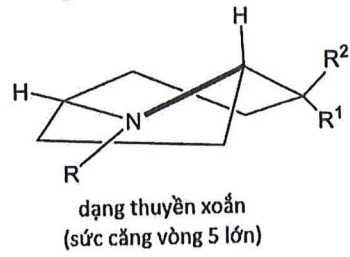
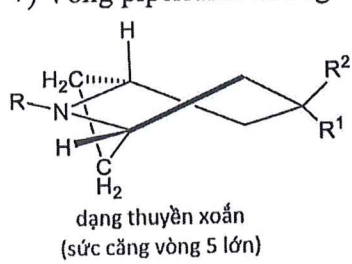
-----HẾT-----



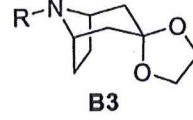
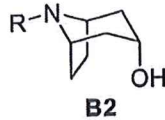
Môn: Hóa học
Ngày thi: 26/12/2024
Đáp án gồm 11 trang

Câu	Ý	Nội dung	Điểm
I (3,5 điểm)	1	<p>a) Tăng tính phân cực của dung môi, cân bằng dịch chuyển về phía A2. Giải thích: Tính phân cực A2 của lớn hơn A1. A2 có thể tồn tại ở hai dạng cấu trúc cộng hưởng chính A2 và A2'.</p> <div style="text-align: center;"> <p>A1 A2 A2'</p> </div> <p>Cấu trúc cộng hưởng A2' (hình thành hệ thơm bền và lưỡng cực) giải thích cho tính phân cực lớn của A2 (so với A1). Dung môi càng phân cực càng có xu hướng bền hóa A2 hơn A1. Do đó, tăng tính phân cực của dung môi, cân bằng dịch chuyển về phía hình thành A2.</p> <p>b) Nhóm chức -OH có thể đóng vai trò Bronsted acid để hoạt hóa nhóm C=O của ester (tăng tính electrophile). Nguyên tử N của vòng pyridine có thể đóng vai trò base. Cơ chế minh họa:</p> <div style="text-align: center;"> </div>	0,75
	2	<p>a) B1 có thể tồn tại ở cả cấu dạng ghế, thuyền (và thuyền xoắn). Ở cấu dạng ghế, các nhóm thế (-R và -OH) đều định hướng equatorial để tránh tương tác 1,3-diaxial. Ở cấu dạng thuyền, tồn tại liên kết hydrogen nội phân tử bền hóa nó.</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p>b) Việc đưa cầu nối -CH₂CH₂- làm cho B2 và B3 có cấu dạng cố định hơn. +) Vòng piperidine tồn tại chủ yếu ở một cấu dạng ghế (*).</p> <div style="text-align: center;"> <p>chiếm ưu thế sức căng lớn</p> </div>	1,25

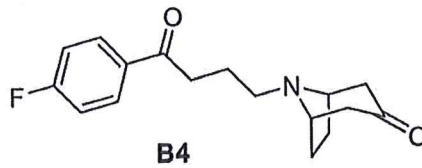
+) Vòng piperidine không có xu hướng tồn tại ở dạng thuyền xoắn (***) hoặc thuyền (**).



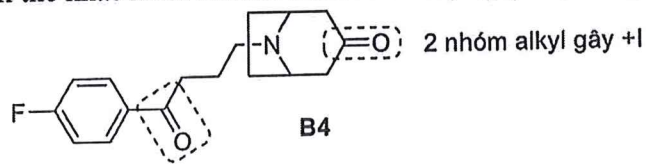
Cấu dạng bền nhất của **B2** và **B3** là các dạng ghế sau:



c) i) công thức cấu tạo của **B4**.

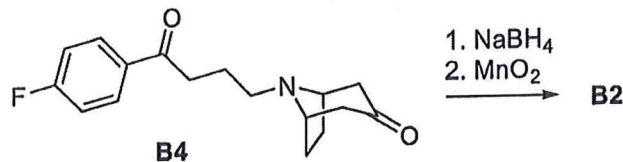


ii) Giải thích: Nhóm thế khác nhau của hai nhóm carbonyl gây hiệu ứng điện tử khác nhau.



Do ảnh hưởng +C > +I nên carbonyl trong vòng piperidine có tính electrophile mạnh hơn nhóm carbonyl ở vị trí benzylic. Phản ứng bảo vệ ketal (cộng nucleophile) ưu tiên xảy ra ở tâm electrophile mạnh hơn.

iii) Điều kiện chuyển hóa: 1. NaBH₄ hoặc NaBH₃(OAc)₃ hoặc LiAlH₄ (dư), 2. MnO₂.



3

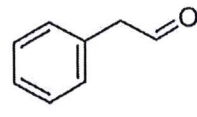
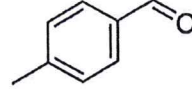
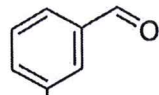
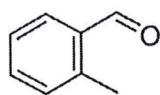
1,5

a) Dựa vào dữ kiện phổ hồng ngoại: => nhóm chức -CHO

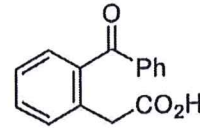
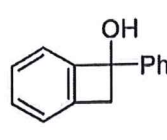
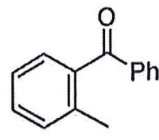
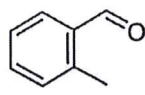
Dựa vào dữ kiện phổ khối: PTK = 120 => CTPT: C₈H₈O hoặc C₇H₄O₂

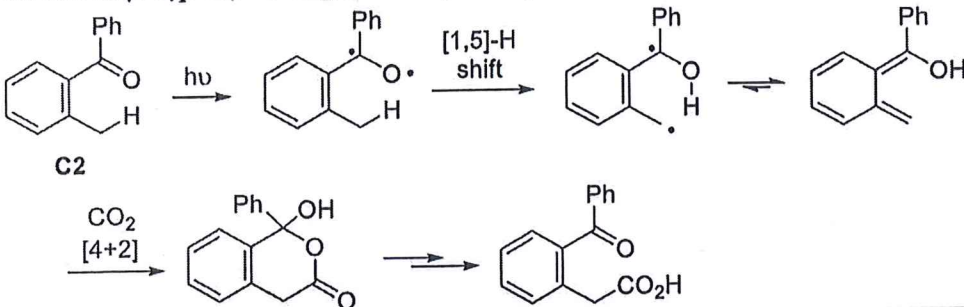
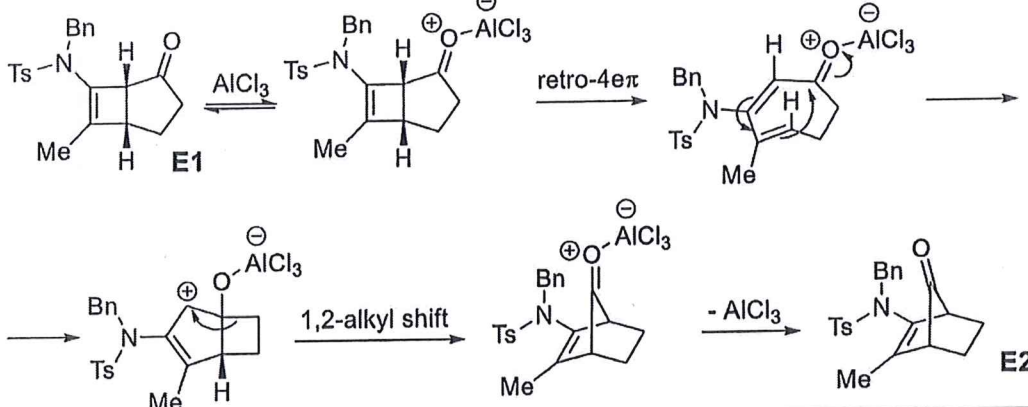
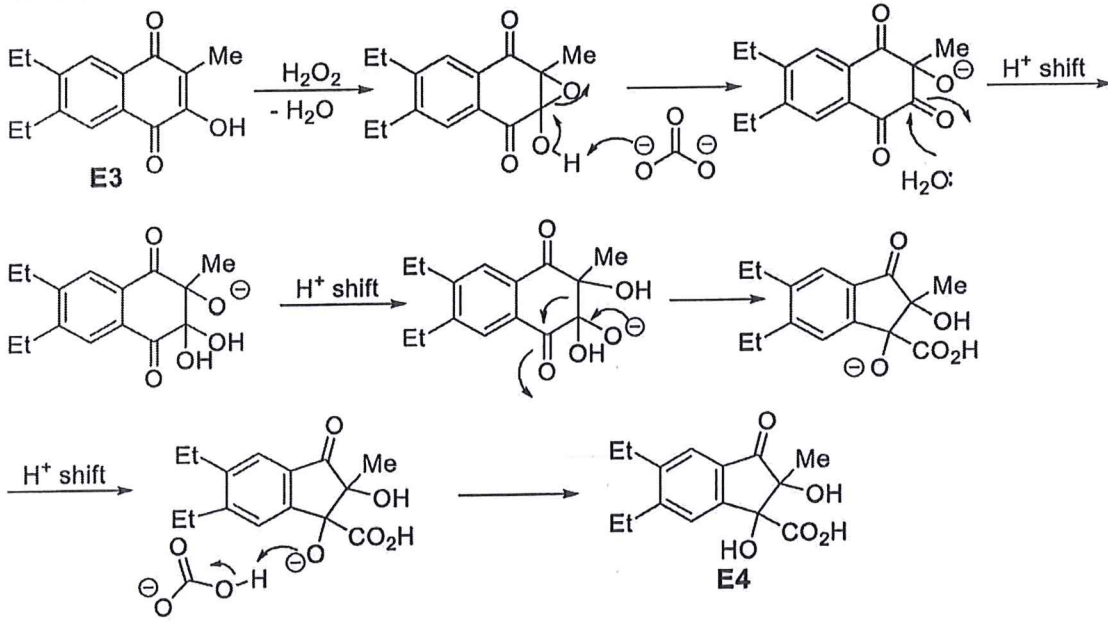
C1 là dẫn xuất benzene nên CTPT đúng: C₈H₈O

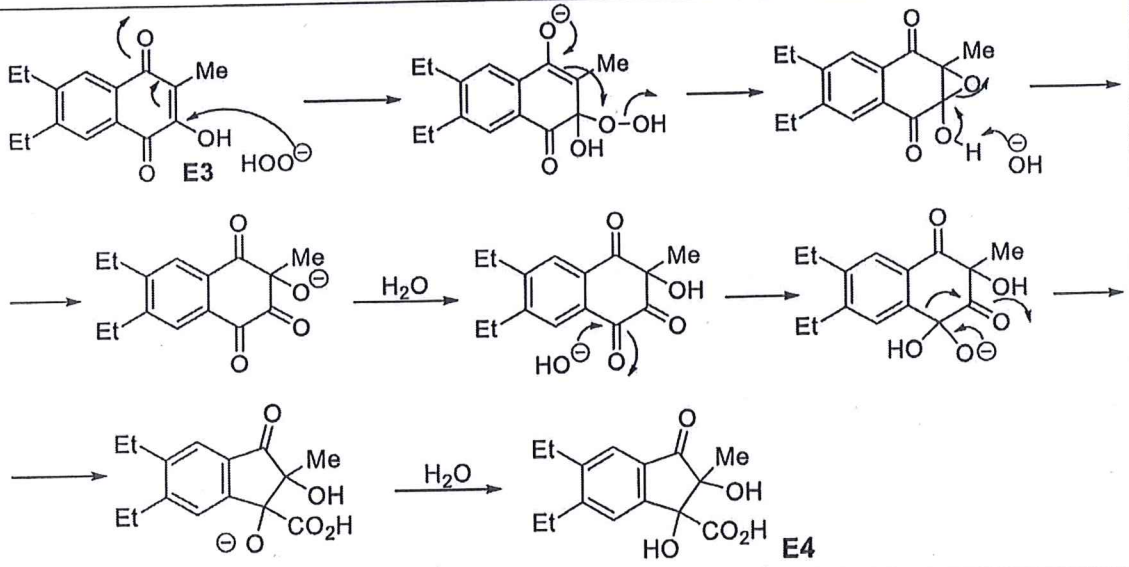
Công thức cấu tạo có thể có:



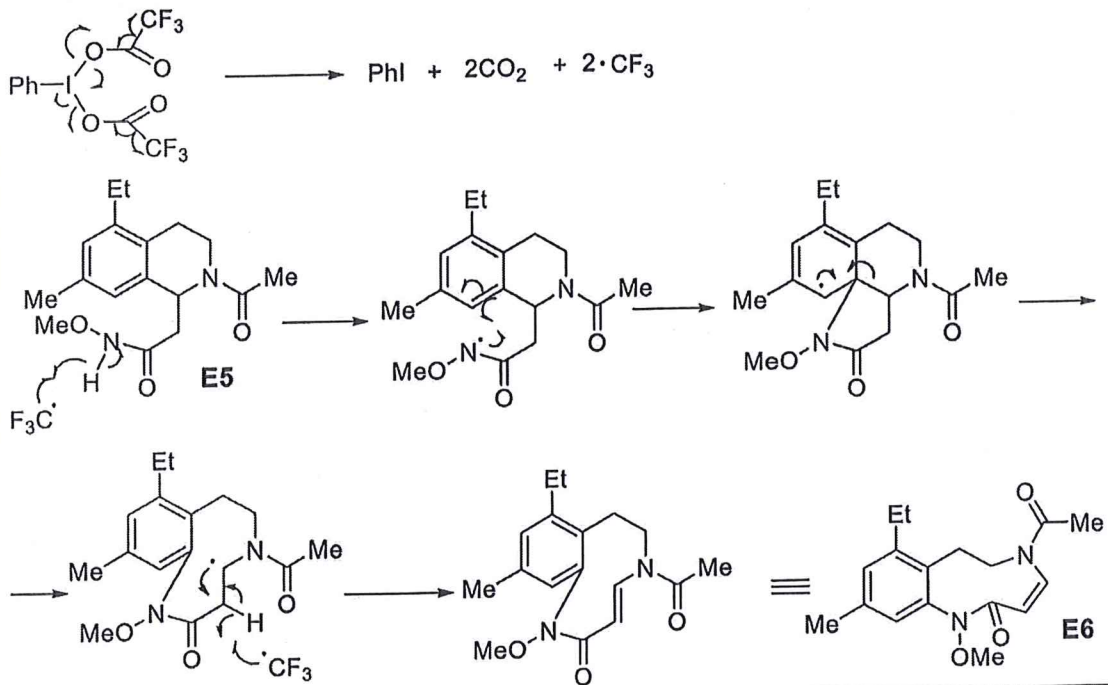
b) CTCT **C1**, **C2**, **C3** và **C4**:



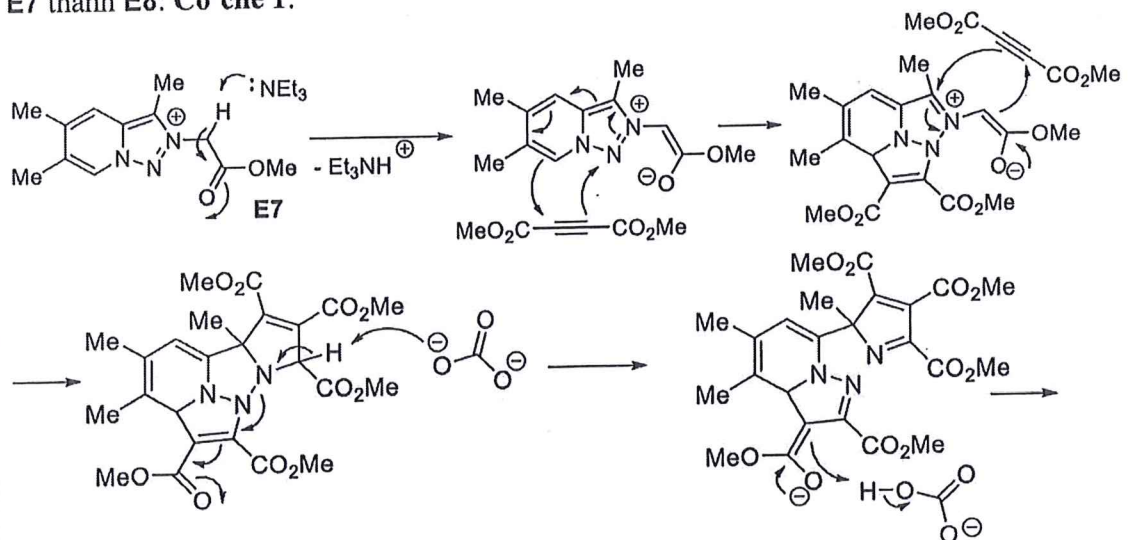
	<p>Cơ chế hoặc lập luận tương tự để chọn đúng C2:</p>  <p>C2</p>	
Tổng điểm câu I		3,5
II (2,0 điểm)	<p>1 Cơ chế E1 thành E2:</p> 	0,5
2	<p>E3 thành E4</p> <p>Cơ chế 1:</p>  <p>Cơ chế 2:</p> $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{HOO}^-$	0,5

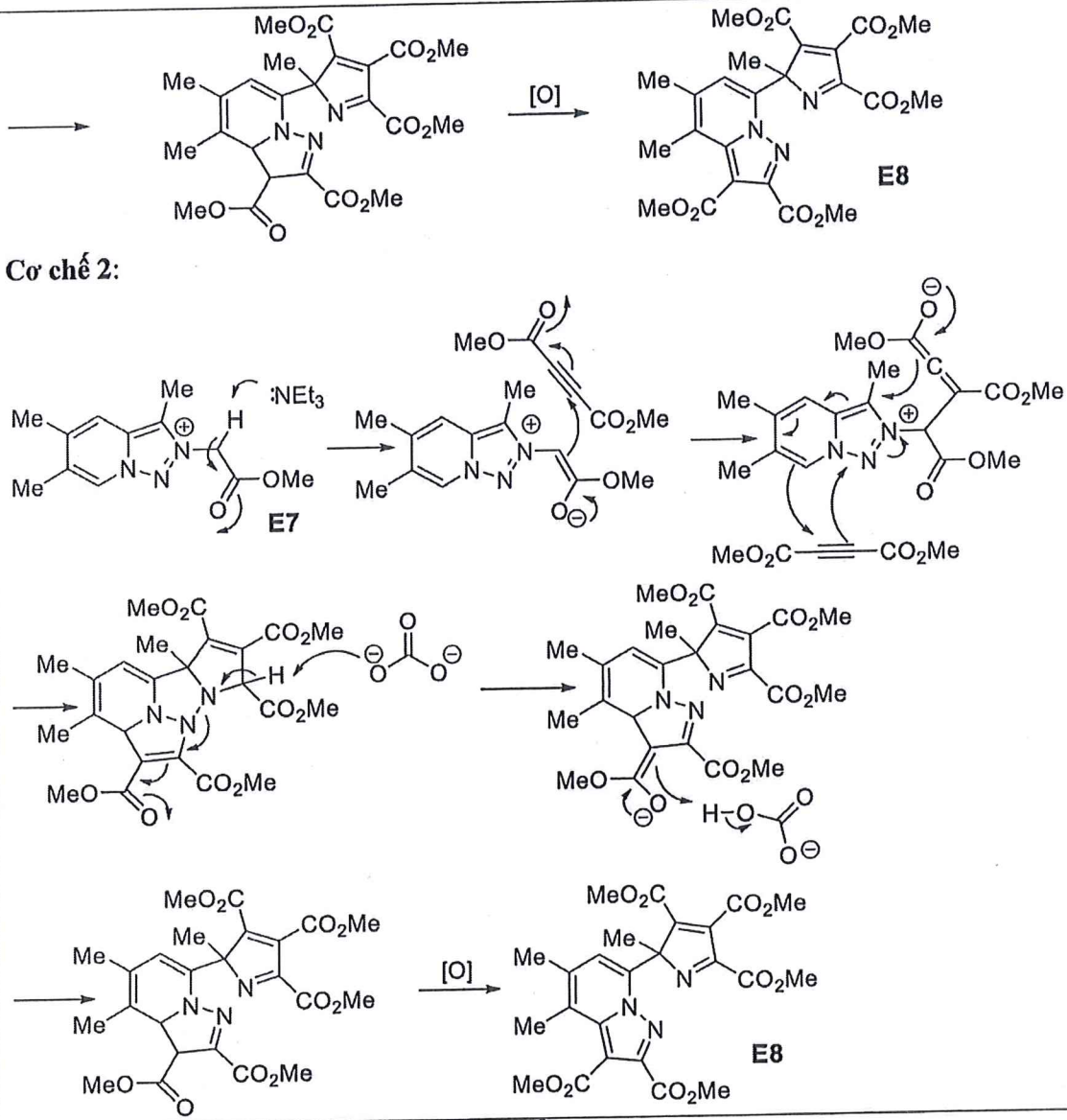


3 Cơ chế E5 thành E6:



4 E7 thành E8: Cơ chế 1:





Tổng điểm câu II

2,0

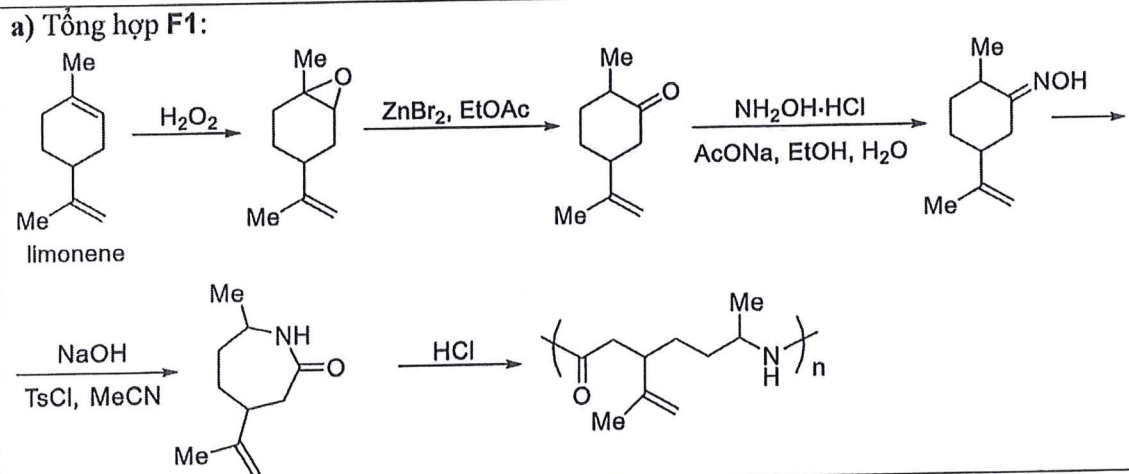
1 a) Đúng b) Sai c) Đúng d) Đúng

1,0

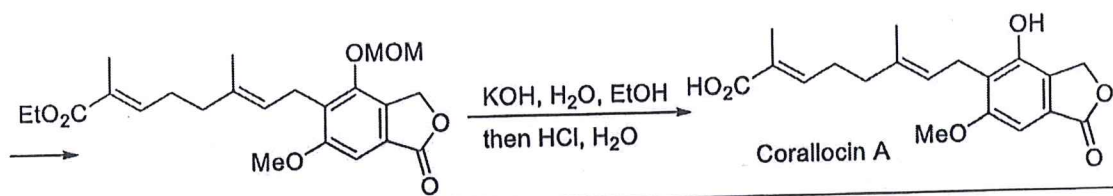
2

1,0

III
(4,0
điểm)



	<p>Reaction scheme for the synthesis of F2 from limonene:</p> <p>1. Limonene $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2}$ Epoxide intermediate</p> <p>2. Epoxide intermediate $\xrightarrow[2. \text{Ph}_3\text{P}]{1. \text{O}_3}$ Ketone intermediate</p> <p>3. Ketone intermediate $\xrightarrow[3. \text{LDA}]{2. (\text{EtO})_2\text{POCl}}$ Alkyne intermediate</p> <p>4. Alkyne intermediate $\xrightarrow[2. \text{ClCO}_2\text{Me}]{1. \text{NaH}, -78^\circ\text{C}}$ F2</p>	
3	<p>Cấu tạo các chất từ G1 đến G8</p> <p> G1: $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_4\text{S}$ G2: $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{S}$ G3: $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}$ G4: $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$ G5: $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{S}$ G6: $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$ G7: $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{Si}$ G8: $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_3$ </p>	1,0
4	<p>Cấu tạo các chất H1 đến H8</p> <p> H1: $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_3$ H2: $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_4$ H3: $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}_6\text{S}$ H4: $\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{S}$ H6: $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}_3\text{S}$ H7: $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{S}$ H8: $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$ H9: $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$ </p>	1,0
Tổng điểm câu III		4,0
IV (3,0 điểm)	<p>1 Sơ đồ tổng hợp Corallocin A</p> <p> 1. $\text{MeO-C}_6\text{H}_3(\text{OMe})-\text{CO}_2\text{Me} \xrightarrow[\text{DMF}]{\text{POCl}_3}$ $\text{MeO-C}_6\text{H}_3(\text{OMe})-\text{CHO}-\text{CO}_2\text{Me}$ 2. $\text{MeO-C}_6\text{H}_3(\text{OMe})-\text{CHO}-\text{CO}_2\text{Me} \xrightarrow[\text{DCM}]{\text{AlCl}_3}$ $\text{MeO-C}_6\text{H}_3(\text{OMe})-\text{OH}-\text{CHO}-\text{CO}_2\text{Me}$ 3. $\text{MeO-C}_6\text{H}_3(\text{OMe})-\text{OH}-\text{CHO}-\text{CO}_2\text{Me} \xrightarrow[\text{DCM}]{\text{NIS}, \text{AlCl}_3}$ $\text{MeO-C}_6\text{H}_3(\text{OMe})-\text{OH}-\text{CHO}-\text{CO}_2\text{Me}$ (with a different substitution pattern) 4. $\text{MeO-C}_6\text{H}_3(\text{OMe})-\text{OH}-\text{CHO}-\text{CO}_2\text{Me} \xrightarrow[2. \text{MOMCl}, \text{Et}_3\text{N}, \text{DMF}]{1. \text{NaBH}_4, \text{MeOH} \text{ then } \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}}$ $\text{MeO-C}_6\text{H}_3(\text{OMe})-\text{OH}-\text{CHO}-\text{CO}_2\text{Me}$ (with a different substitution pattern) 5. $\text{MeO-C}_6\text{H}_3(\text{OMe})-\text{OH}-\text{CHO}-\text{CO}_2\text{Me} \xrightarrow[\text{CsF}, \text{PdCl}_2(\text{dppf}) \cdot \text{DCM}]{\text{J}}$ Corallocin A </p>	0,5



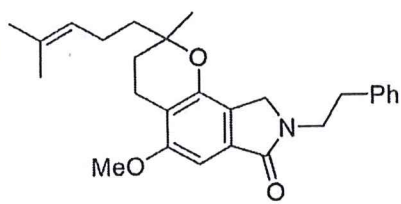
2 Cấu tạo các chất từ K1 đến K4:



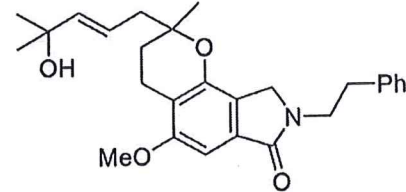
K1: $C_{29}H_{39}NO_2Si$



K2: $C_{27}H_{33}NO_3$



K3: $C_{27}H_{33}NO_3$

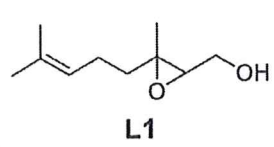


K4: $C_{27}H_{33}NO_4$

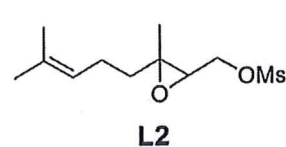
0,5

3

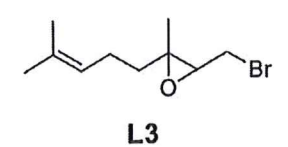
a) Cấu tạo các chất L1 đến L4:



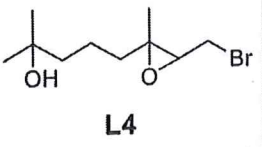
L1



L2



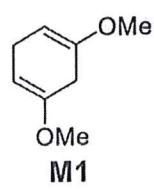
L3



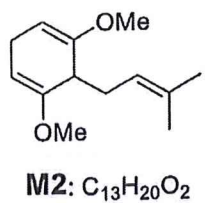
L4

2,0

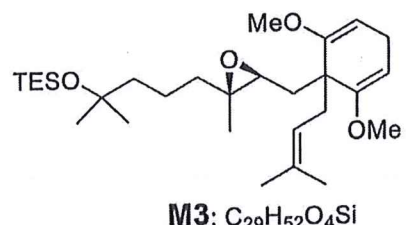
b) Cấu tạo các chất từ M1 đến M13:



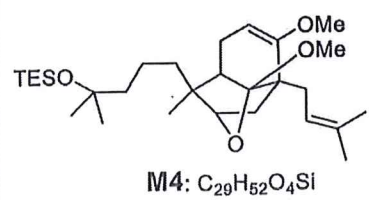
M1



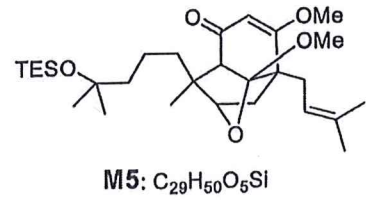
M2: $C_{13}H_{20}O_2$



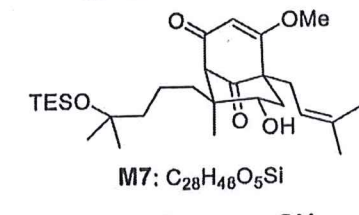
M3: $C_{29}H_{52}O_4Si$



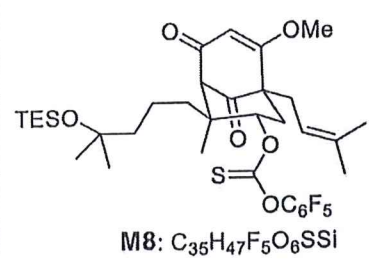
M4: $C_{29}H_{52}O_4Si$



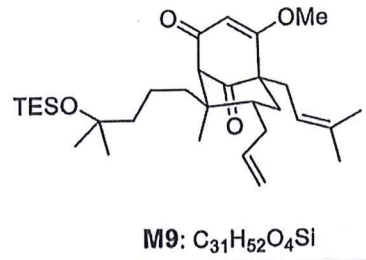
M5: $C_{29}H_{50}O_5Si$



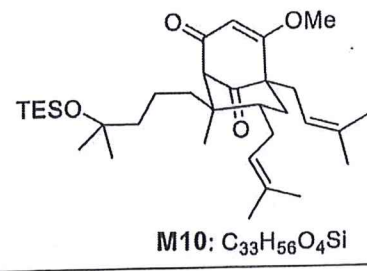
M7: $C_{28}H_{46}O_5Si$



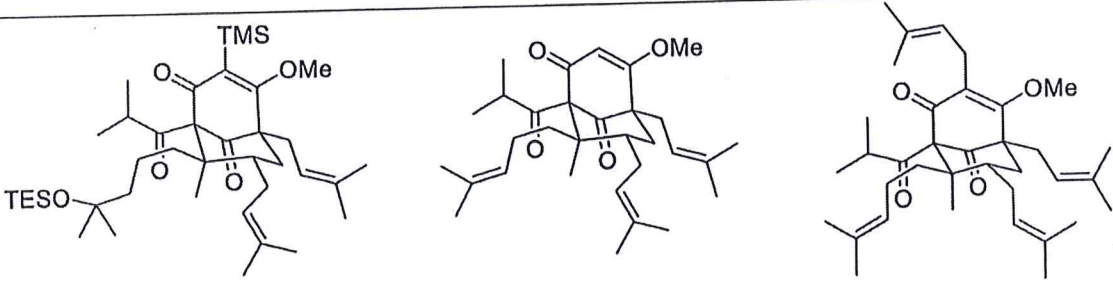
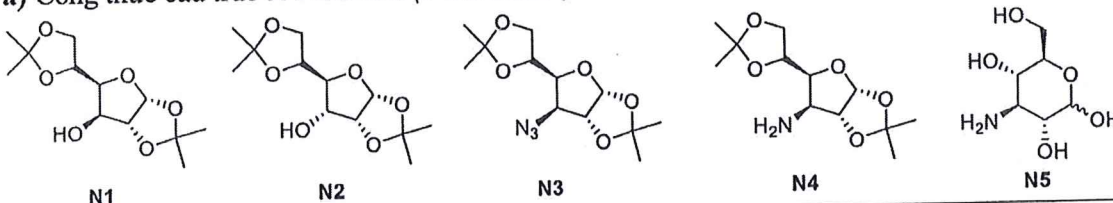
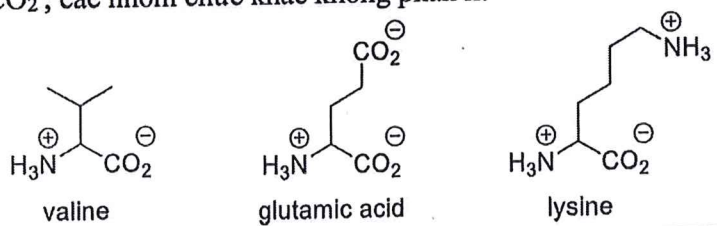

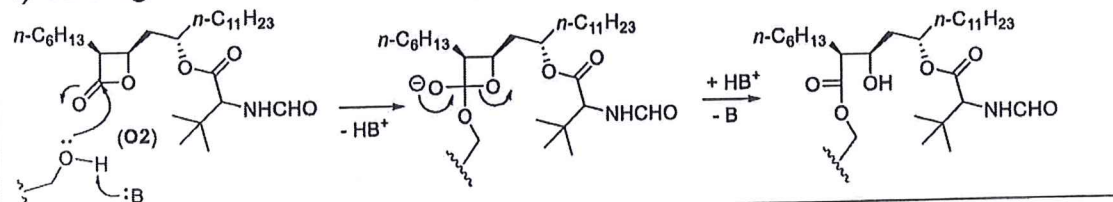
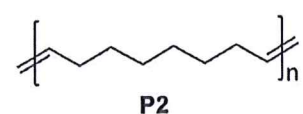
M8: $C_{35}H_{47}F_5O_6SSi$

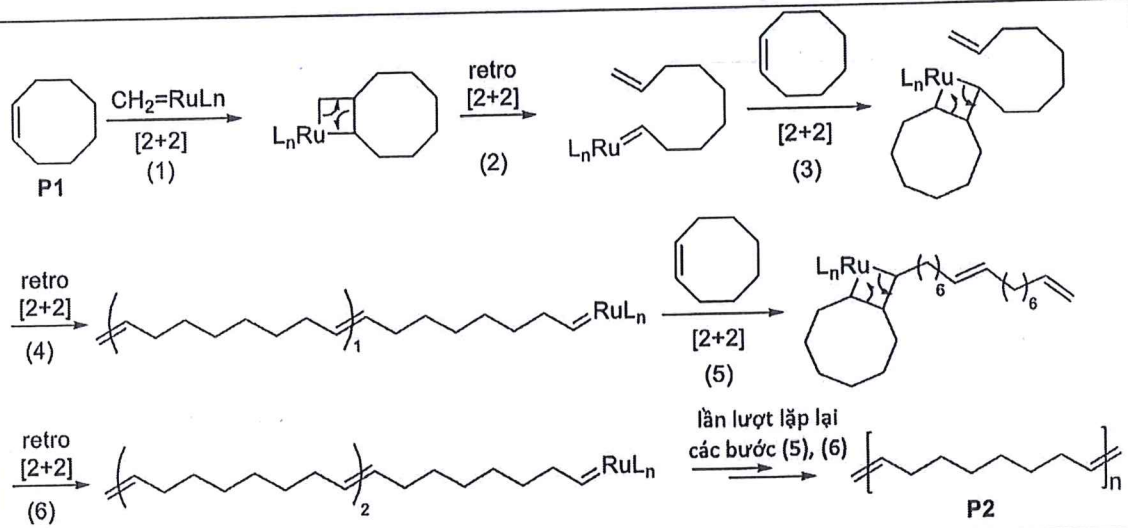


M9: $C_{31}H_{52}O_4Si$

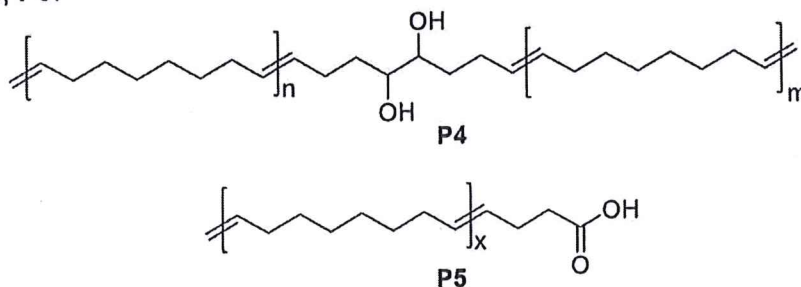


M10: $C_{33}H_{56}O_4Si$

		 <p>M11: $C_{40}H_{70}O_5Si_2$ M12: $C_{31}H_{46}O_4$ M13: $C_{36}H_{54}O_4$</p>	
		Tổng điểm câu IV	3,0
V (3,5 điểm)	1	<p>a) Công thức cấu trúc N1 đến N5. (5 x 1/8 điểm)</p>  <p>N1 N2 N3 N4 N5</p>	1,0
		<p>b) N1 và N2 là đồng phân epimer (hoặc đồng phân dia).</p> <p>c) Đảo nghịch cấu hình ở C^3 của N1, sử dụng phản ứng S_N2. Các lựa chọn minh họa: +) Mitsunobue: 1. AcOH, EtO₂C-N=N-CO₂Et, Ph₃P ; 2. MeONa, MeOH. +) 1. TsCl, pyridine; 2. KOH aq.</p>	
	2	<p>a) Ở pH 7,4: nhóm $-NH_3^+$ không phân li và tồn tại ở dạng $-NH_3^+$; nhóm $-CO_2H$ phân li và tồn tại ở dạng $-CO_2^-$; các nhóm chức khác không phân li.</p>  <p>valine glutamic acid lysine</p> <p>b) Ở pH 7,4: O1 tồn tại ở dạng carboxylate</p>  <p>O1 tạo liên kết ion với hợp phần dương điện của protein. Đơn vị amino acid mang điện tích dương ở mạch nhánh ở pH 7,4 là Lys (xem câu a)</p> <p>c) O2 đóng vai trò là tác nhân electrophile (vòng β-lactone có tính electrophile mạnh nhất)</p> 	1,25
	3	<p>a) CTCT P2:</p>  <p style="text-align: center;">P2</p> <p>Cơ chế:</p>	



b) CTCT P4, P5:



c) Cần nồng độ P6 thấp để khống chế động học của phản ứng, nhằm hạn chế phản ứng liên phân tử (phản ứng oligomer, phản ứng polimer hóa) và ưu tiên phản ứng nội phân tử (phản ứng đóng vòng).

Tổng điểm câu V

3,5

1,0

VI
(4,0
điểm)

1

a) Khi duy trì X ở pH = 2 thì $h = 10^{-2}$ M và $[\text{OH}^-] = 10^{-12}$ M
- Xét các dạng Cr(VI): Vì $h = 10^{-2} \gg K_a = 10^{-6,5}$ nên $[\text{HCrO}_4^-] \gg [\text{CrO}_4^{2-}]$, bỏ qua nồng độ của CrO_4^{2-} so với HCrO_4^-

Xét cân bằng chính: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HCrO}_4^-$ $K_2 = 10^{-1,64}$
[] (0,03 - x) 2x

$$K = \frac{4x^2}{0,03 - x} = 10^{-1,64} \rightarrow x = 1,06 \times 10^{-2} \text{ M} \rightarrow [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 1,94 \times 10^{-2} \text{ M}$$

→ ở pH = 2, Cr(VI) tồn tại chủ yếu ở các dạng $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ và HCrO_4^- .

- Xét các dạng Cr(III):

$$[\text{Cr}^{3+}] = C^0 \times \frac{h}{h + \beta_1^*} = 8,00 \times 10^{-3} \times \frac{10^{-2}}{10^{-2} + 10^{-3,95}} = 7,91 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Cr}(\text{OH})^{2+}] = 8,88 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Kiểm tra: $[\text{Cr}^{3+}] \times [\text{OH}^-]^3 = 3,77 \times 10^{-39} < K_s = 6,31 \times 10^{-31} \rightarrow$ không có kết tủa $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

→ ở pH = 2, Cr^{3+} là chủ yếu, các dạng $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ và $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ không đáng kể.

- Áp dụng phương trình Nernst cho bán phản ứng: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

$$E = 1,33 + \frac{0,0592}{6} \lg \frac{1,94 \times 10^{-2} \times (10^{-2})^{14}}{(7,91 \times 10^{-3})^2} = 1,078 \text{ V}$$

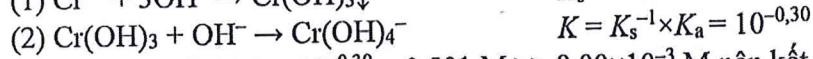
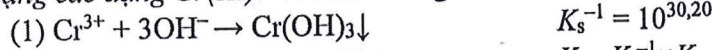
b) Khi duy trì X ở pH = 14 thì $h = 10^{-14}$ M và $[\text{OH}^-] = 1 \text{ M}$

- Với dạng các dạng Cr(VI): Vì $h = 10^{-14} \ll K_a = 10^{-6,5}$ nên $[\text{HCrO}_4^-] \ll [\text{CrO}_4^{2-}]$, bỏ qua nồng độ của HCrO_4^- so với CrO_4^{2-} .

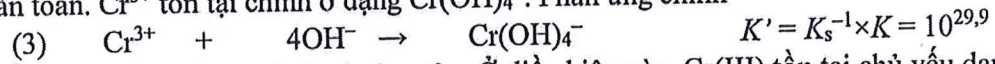
Cân bằng chính (3): $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + 2\text{CrO}_4^{2-}$ $K = K_1 \times K_w^{-2} = 10^{13,36}$

Vì K rất lớn \rightarrow phản ứng coi như hoàn toàn. Ở điều kiện này, Cr(VI) tồn tại chủ yếu dạng CrO_4^{2-} 0,06 M; OH^- 1 M (cố định).

- Với dạng các dạng Cr(III) : Vì môi trường base mạnh nên có phản ứng sau:

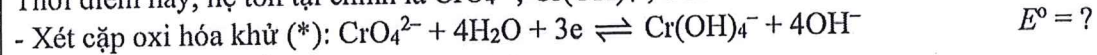


$\rightarrow [\text{Cr(OH)}_4^-]_{\max} = K/[\text{OH}^-] = 10^{-0,30} = 0,501 \text{ M} \gg 8,00 \times 10^{-3} \text{ M}$ nên kết tủa Cr(OH)_3 đã tan hoàn toàn. Cr^{3+} tồn tại chính ở dạng Cr(OH)_4^- . Phản ứng chính

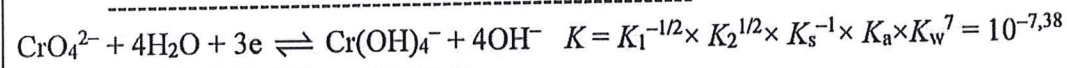
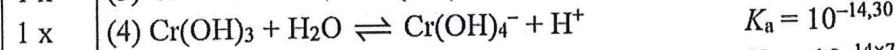
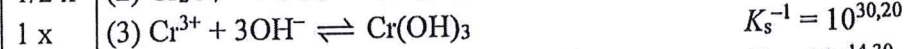
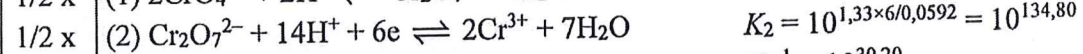
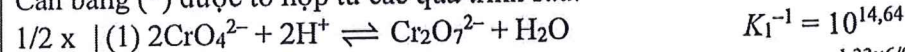


Vì K' rất lớn \rightarrow phản ứng coi như hoàn toàn. Ở điều kiện này, Cr(III) tồn tại chủ yếu dạng Cr(OH)_4^- 0,008 M; OH^- 1 M (cố định).

Thời điểm này, hệ tồn tại chính là CrO_4^{2-} ; Cr(OH)_4^- ; OH^-

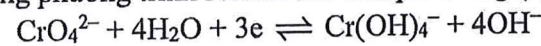


Cân bằng (*) được tổ hợp từ các quá trình sau:



$$\rightarrow E^\circ = -7,38 \times 0,0592 / 3 = -0,146 \text{ V}$$

Áp dụng phương trình Nernst cho bán phản ứng (*):



$$E = -0,146 + \frac{0,0592}{3} \lg \frac{0,06}{0,008 \times 1^4} = -0,129 \text{ V}$$

2

a) Đặt công thức X_2 là Cr_aO_b : $M_{\text{X}_2} = 94,66a$; với $a = 3$ ứng với công thức Cr_3O_8
X1: Cr(OH)_3 **X2:** Cr_3O_8 ($\text{Cr}^{\text{V}}_2\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_8$)
X3: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ **X4:** $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

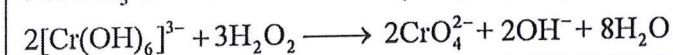
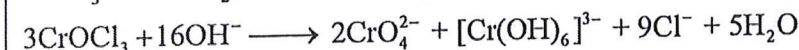
b) Kết tủa vàng là BaCrO_4 , dung dịch lục nhạt là Cr(OH)_6^{3-}

$$\text{Tổng số mol CrO}_4^{2-} = \frac{1,520 + 0,760}{253,3} = 9,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$M_{\text{X}_5} = \frac{1,571}{9 \times 10^{-3}} = 174,5, \text{ vậy X}_5 \text{ là CrOCl}_3$$

Số oxi hóa của Cr trong X_5 là +5 phù hợp với tỉ lệ phản ứng tách $3\text{Cr}^{+5} \rightarrow 2\text{Cr}^{+6} + \text{Cr}^{+3}$

Phản ứng



3

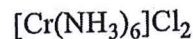
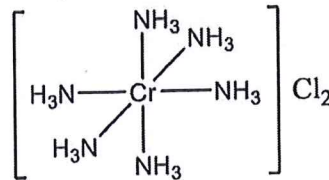
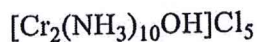
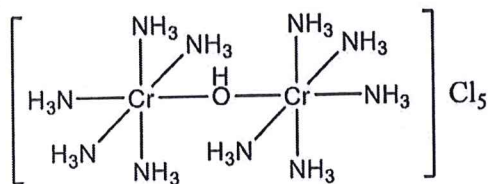
a) Số Cl^- ở cầu ngoại = $\frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{M_y}{M_{\text{AgCl}}}$

Từ các phản ứng, dự đoán trừ Y_2 , các phức chất còn lại là phức chất Cr(III)

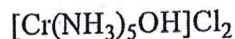
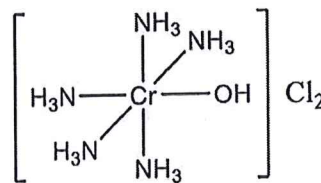
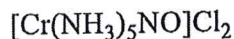
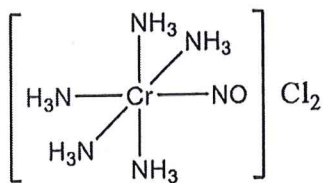
	Y1	Y3	Y4	Y5	Y6
%mCr	22,20	21,85	23,11	21,36	22,96
%mCl	37,89	29,83	31,56	14,58	47,02
Tỉ lệ Cl/Cr	5:2	2	2	1	3

M	468,5	238,0	225,0	243,4	226,5
Số Cl ⁻ cầu ngoại	5	2	2	1	1
Số phối tử anion -1 trong cầu nội	1	1	1	2	2

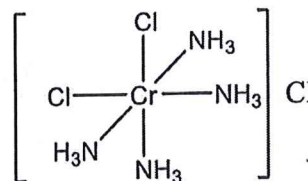
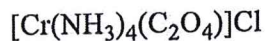
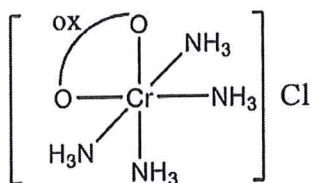
Y1, Y2:



Y3, Y4:



Y5, Y6:



b) Y3: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]\text{Cl}_2$ $\mu_{\text{spin}} \approx \sqrt{1(1+2)} = 1,73 \mu_B \rightarrow 1$ electron độc thân

Gán số oxi hóa:

Nguyên tử Cr	Phối tử NO
+3	-1

NO⁻ nhường electron với O₂. Liên kết π tạo thành do sự xen phủ giữa orbital d của Cr³⁺ và MO π*_xπ*_y của NO⁻ và 2 electron độc thân của Cr³⁺ (d³) cặp đôi với 2 electron độc thân của NO⁻. Do đó, Y3 chỉ còn 1 electron độc thân.

Tổng điểm câu VI

4,0

Tổng điểm toàn bài (I+II+III+IV+V+VI)

20,0