BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

ĐỀ THI CHÍNH THỨC

KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA
TRUNG HỌC PHỔ THÔNG
NĂM HỌC 2023-2024

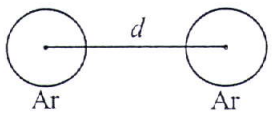
Môn: **HÓA HỌC**
Thời gian: **180** phút *(không kể thời gian giao đề)*
Ngày thi thứ nhất: **05/01/2024**
(Đề thi gồm 04 trang, có 06 câu)

Cho: H = 1,0; Li = 6,9; B =10,8; C = 12,0; N = 14,0; O = 16,0; F = 19,0; Na = 23,0; P = 31,0; S = 32,0; Ar = 39,9; Ca = 40,0; Mn = 54,9; Ni = 58,7; Co = 58,9; Y = 88,9; Cd = 112,4; Pb = 207,2; $Z_H = 1$; $Z_C = 6$; $Z_O = 8$; $Z_{Ar} = 18$; $Z_{Mn} = 25$; $e = 1{,}6\times10^{-19}$ C; $F = 96485$ C mol^{-1}; $R = 8{,}314$ J K^{-1} mol^{-1}; $N_A = 6{,}022\times10^{23}$ mol^{-1}; ở 298 K: $\frac{2{,}303RT}{F} = 0{,}0592$; 0 °C = 273 K; 1 pm = 10^{-12} m.

Kí hiệu: *r*: rắn; *l*: lỏng; *k*: khí; *aq*: dung dịch nước.

Câu I *(3,0 điểm)*

1. Xét hệ gồm hai nguyên tử argon (Ar) ở trạng thái cơ bản, mỗi nguyên tử được coi là một khối cầu, khoảng cách (d) giữa hai nguyên tử bằng khoảng cách giữa tâm của hai khối cầu (xem *Hình 1*). Coi như không có tương tác bên ngoài nào tác dụng lên hệ.



Hình 1

Sự phụ thuộc của thế năng tương tác ($V(d)$) giữa hai nguyên tử khí hiếm vào khoảng cách d có thể được xác định theo phương trình Lennard – Jones như sau:

$$V(d) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{d}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{d}\right)^{6}\right]$$

trong đó ε và σ là các thông số đặc trưng cho từng khí hiếm. Đối với Ar, $\varepsilon = 0{,}930$ kJ mol^{-1} và $\sigma = 3{,}62$ Å. Nếu $V(d) < 0$, các nguyên tử có xu hướng tiến lại gần nhau; nếu $V(d) > 0$, các nguyên tử có xu hướng tiến ra xa nhau.

a) Tính thế năng tương tác giữa hai nguyên tử Ar ở các khoảng cách $d = 5{,}00$ Å và 3,50 Å. Hãy cho biết ở những khoảng cách đó, các nguyên tử có xu hướng tiến lại gần hay tiến ra xa nhau.

b) Bán kính van der Waals (r_{vdw}) của Ar là một nửa khoảng cách nhỏ nhất mà hai nguyên tử Ar có thể tiến lại gần nhau. Dựa vào phương trình Lennard – Jones, xác định r_{vdw} (Å) của nguyên tử Ar.

c) Xác định khoảng cách mà tại đó hệ hai nguyên tử Ar là bền nhất. Tính giá trị thế năng tương tác (kJ mol^{-1}) tại khoảng cách đó.

2. Mặc dù được coi là trơ về mặt hóa học nhưng một số hợp chất của Ar đã được khám phá, trong đó có ArH^+. Ion này được tìm thấy trong vũ trụ lần đầu tiên vào năm 2013.

a) Áp dụng thuyết orbital phân tử (MO), vẽ giản đồ MO và từ đó giải thích sự tồn tại của ion ArH^+.

Cho biết: trục liên kết là trục *Oz* nối giữa hai hạt nhân nguyên tử; năng lượng ion hóa thứ nhất của H và Ar lần lượt là 13,6 eV và 15,8 eV.

b) Trong pha khí, ion ArH^+ có thể tham gia phản ứng nhường H^+ cho carbon monoxide tạo ra hai ion (đều có điện tích 1+) là đồng phân của nhau.

i) Viết phương trình phản ứng minh họa.

ii) Vẽ công thức Lewis của hai ion trên và dự đoán (có giải thích) đồng phân nào bền hơn?

Câu II *(2,5 điểm)*

1. Hemoglobin (Hb) là một protein trong máu người, có chức năng vận chuyển khí oxygen (O_2). Mỗi phân tử Hb có thể liên kết tối đa với 4 phân tử O_2. Để đánh giá khả năng liên kết của Hb với O_2, có thể sử dụng đại lượng "độ bão hòa oxygen của Hb", kí hiệu là s. Đại lượng s được tính bằng tỉ lệ giữa lượng O_2 đã liên kết với Hb so với lượng O_2 tối đa mà Hb có thể liên kết.

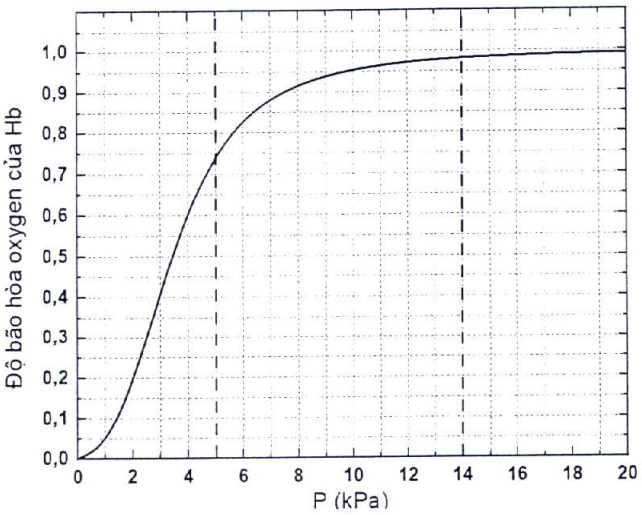
a) Độ bão hòa oxygen của Hb trong máu phụ thuộc vào nhiều yếu tố như: pH, nhiệt độ, ... Từ thực nghiệm, có thể xây dựng đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của s vào áp suất riêng phần (P) của $O_2(k)$ (xem *Hình 2*). Dựa vào đồ thị, tính lượng khí O_2 (mmol) giải phóng ở cơ bởi 100 mL máu đi từ phổi tới cơ (coi oxygen không bị mất trên đường vận chuyển).

Cho biết: nồng độ Hb trong máu người bình thường là 150 g L^{-1}; ở phổi, trung bình 1,0 gam Hb liên kết được với 0,061 mmol O_2; áp suất riêng phần của $O_2(k)$ ở phổi và ở cơ tương ứng là 14 kPa và 5 kPa.

b) Nếu chỉ xét tới các phản ứng giữa $Hb(aq)$ với $O_2(k)$ để tạo thành các phức chất $Hb(O_2)_n(aq)$ (với n = 1; 2; 3 và 4) có các hằng số bền từng nấc tương ứng là K_1, K_2, K_3 và K_4, hãy:

i) Viết các cân bằng tạo phức chất $Hb(O_2)_n$ ứng với các hằng số K_1, K_2, K_3 và K_4.

ii) Thiết lập biểu thức tính s theo K_1, K_2, K_3, K_4 và áp suất riêng phần (P) của $O_2(k)$.



Hình 2. Sự phụ thuộc của độ bão hòa oxygen của Hb trong máu vào áp suất riêng phần của O_2

2. pH của một số hệ sinh hóa có thể được duy trì bởi hệ đệm phosphate (PBS). Cho dung dịch PBS có pH = 7,18 chứa $H_2PO_4^-$ 0,120 M và HPO_4^{2-} C_o M. Tiến hành hai thí nghiệm với dung dịch PBS như sau:

a) *Thí nghiệm 1*: Thêm $1{,}00\times10^{-3}$ mol HCl vào 1 lít dung dịch PBS. Tính pH của dung dịch khi hệ cân bằng.

b) *Thí nghiệm 2*: Lấy 1 lít dung dịch PBS để tạo môi trường cho quá trình lên men của vi sinh vật. Trong quá trình hoạt động, trung bình mỗi ngày, các vi sinh vật giải phóng t mol ion H^+ vào dung dịch. Sau 5 ngày làm thí nghiệm, pH của môi trường được xác định là 7,00. Tính giá trị của t. Coi sự thay đổi pH của môi trường chỉ do lượng H^+ của vi sinh vật giải phóng ra; các thành phần khác trong môi trường nuôi cấy không được tính tới.

Cho biết: ở điều kiện các thí nghiệm trên, H_3PO_4 có pK_{a1} = 2,15; pK_{a2} = 7,21 và pK_{a3} = 12,32. Bỏ qua sự thay đổi thể tích và sự điện li của nước khi tính toán.

Câu III *(3,0 điểm)*

1. Ắcquy chì được sử dụng phổ biến trong nhiều phương tiện giao thông. Ắcquy chì gồm điện cực chì và điện cực chì có phủ PbO_2 nhúng trong chất điện li là dung dịch H_2SO_4 (nồng độ khoảng 30%). Xét một ắcquy chì có sức điện động chuẩn E^o (V) phụ thuộc vào nhiệt độ T (K) theo phương trình:

$$E^o = 1{,}640 + 1{,}34\times10^{-3}\times T$$

a) Viết các bán phản ứng xảy ra trên mỗi điện cực và phản ứng tổng cộng xảy ra trong ắcquy chì khi phóng điện. Biết rằng, sulfuric acid chỉ là acid mạnh ở nấc thứ nhất.

b) Tính Δ_rG^o, Δ_rH^o và $T\Delta_rS^o$ (kJ mol^{-1}) của phản ứng xảy ra khi ắcquy phóng điện ở nhiệt độ 25 °C.

c) Để nạp điện cho ắcquy, người ta sử dụng dòng điện một chiều có cường độ 2,0 A trong 1,0 giờ. Tính khối lượng $PbSO_4$ (gam) đã phản ứng trong quá trình này. Coi hiệu suất nạp điện là 100%.

2. Bên cạnh ắcquy chì, còn có một số loại pin khác có thể sạc lại, ví dụ như pin nickel–cadmium (NiCd). Phản ứng tổng cộng xảy ra trong pin NiCd theo phương trình hóa học sau:

$$Cd(r) + 2NiO(OH)(r) + 2H_2O(l) \longrightarrow Cd(OH)_2(r) + 2Ni(OH)_2(r)$$

Một ắcquy chì và một pin NiCd được thử nghiệm cung cấp năng lượng cho xe điện với mục tiêu thu được nhiều công, nhưng khối lượng của pin là tối thiểu. Gọi w là tỉ số giữa công cực đại và khối lượng chất tham gia phản ứng của ắcquy hoặc pin. Tính w (kJ g^{-1}) của ắcquy chì (ở ý **III.1**) và của pin NiCd ở 25 °C.

Cho biết: ở 25 °C, E^o của pin NiCd bằng 1,30 V. Bỏ qua khối lượng các thành phần khác của pin hoặc ắcquy không xuất hiện dưới dạng chất phản ứng trong phương trình tổng cộng.

3. Để di chuyển một quãng đường 100 km, một ô tô cần năng lượng là 8,0 kWh tương đương năng lượng cung cấp bởi 8,0 lít (5,30 kg) xăng. Bình xăng có khối lượng vỏ bình là 10,0 kg và có dung tích 48,0 lít được đổ đầy xăng. Giả sử thay thế toàn bộ bình xăng đầy này bằng ắcquy chì có mật độ năng lượng (tính theo khối lượng bình ắcquy) là 50 Wh kg^{-1} để cung cấp năng lượng tương đương. Tính sự chênh lệch khối lượng của bình ắcquy và bình xăng đầy.

4. Hiện nay, pin ion lithium được sử dụng phổ biến do gọn nhẹ và có mật độ năng lượng cao. Xét một pin ion lithium gồm một điện cực dương làm từ $LiMn_2O_4$ và một điện cực âm làm từ graphite. Các nguyên tử Li có thể xâm nhập vào giữa các lớp của graphite tạo thành hợp chất có công thức dạng Li_xC_6. Phản ứng tổng cộng xảy ra khi pin nạp điện và phóng điện như sau:

$$LiMn_2O_4 + C_6 \underset{\text{phóng điện}}{\overset{\text{nạp điện}}{\rightleftharpoons}} Li_{1-x}Mn_2O_4 + Li_xC_6$$

a) Viết các bán phản ứng xảy ra trên mỗi điện cực khi pin nạp điện và phóng điện.

b) Dung lượng điện của một pin có thể đo theo đơn vị mAh. Xác định giá trị của x nếu dung lượng điện lí thuyết của một pin ion lithium tính trên 1,0 gam graphite là 372 mAh.

Câu IV *(3,0 điểm)*

1. Xét các phản ứng sơ cấp xảy ra song song như sau:

$$RCl + OH^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ROH + Cl^-$$

$$RCl + C_6H_5O^- \xrightarrow{k_2} ROC_6H_5 + Cl^-$$

Nồng độ đầu của các chất: $[OH^-]_o = [RCl]_o = 1{,}0$ mol L^{-1}; hằng số tốc độ phản ứng $k_1 = 1{,}15\times10^{-4}$ L mol^{-1} s^{-1}; $k_{-1} = 1{,}04\times10^{-7}$ L mol^{-1} s^{-1}; C_6H_5 = phenyl.

Theo dõi sự phụ thuộc nồng độ của $C_6H_5O^-$ theo thời gian (t) thu được kết quả như sau:

t (phút)	0	40	60	90	120	150
$[C_6H_5O^-]\times10^4$ (mol L^{-1})	47,62	40,95	38,34	35,67	32,91	30,92

a) Tính nồng độ ROH tại thời điểm $t = 30$ phút.

b) Xác định hằng số tốc độ phản ứng k_2 khi đơn vị nồng độ là mol L^{-1} và đơn vị thời gian là giây (s).

c) Tính nồng độ ROC_6H_5 tại thời điểm $t = 30$ phút.

2. Cơ chế dây chuyền của phản ứng $Br_2(k) + H_2(k) \rightarrow 2HBr(k)$ được đề xuất như sau:

Khơi mào: $Br_2 \xrightarrow{k_1} 2Br^\bullet$ (1)

Phát triển mạch: $Br^\bullet + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H^\bullet$ (2)

$H^\bullet + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br^\bullet$ (3)

$H^\bullet + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br^\bullet$ (4)

Tắt mạch: $2Br^\bullet \xrightarrow{k_5} Br_2$ (5)

trong đó k_i (i = 1; 2; ...; 5) tương ứng là hằng số tốc độ của các bước từ (1) tới (5).

Áp dụng nguyên lí nồng độ dừng cho các tiểu phân trung gian phản ứng, thiết lập phương trình tốc độ tạo thành HBr tại thời điểm bắt đầu phản ứng.

Câu V *(4,5 điểm)*

1. Tinh thể CaF_2 có cấu trúc kiểu fluorite. Trong ô mạng cơ sở, cation Ca^{2+} chiếm vị trí nút mạng lập phương tâm diện, còn anion F^- chiếm tất cả các hốc tứ diện. CaF_2 rắn có thể hòa tan một lượng nhỏ YF_3 thu được tinh thể $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$. Trong đó, cation Y^{3+} có bán kính gần với Ca^{2+}, thay thế một phần Ca^{2+} trong mạng tinh thể CaF_2. Do đó, trong tinh thể $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$, anion F^- sẽ chiếm tất cả các hốc tứ diện tạo bởi các cation và chiếm thêm một số hốc trống khác.

a) Tính độ dài hằng số mạng a (cm), độ đặc khít (%) và khối lượng riêng (g cm^{-3}) của tinh thể CaF_2. Cho biết bán kính của các ion: $r(Ca^{2+}) = 120{,}0$ pm; $r(F^-) = 118{,}0$ pm.

b) Một tinh thể $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ có khối lượng riêng là 3,38 (g cm^{-3}). Giả thiết hằng số mạng của tinh thể này bằng hằng số mạng của tinh thể CaF_2 tính được ở trên. Xác định giá trị x.

c) Ngoài vị trí các hốc tứ diện, chỉ rõ vị trí các hốc trống khác trong ô mạng cơ sở của tinh thể $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ có thể bị chiếm bởi anion F^-.

d) Nếu trong tinh thể $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$, anion F^- chiếm tất cả các hốc tứ diện và 25% số hốc trống khác thì giá trị x bằng bao nhiêu?

2. Phosphorus trắng tác dụng với oxygen tạo thành hai hợp chất **A1** và **A2**. Khi cho 1 mol **A1** kết hợp với 2 mol H_2O thu được chất **A3** hoặc **A4** (**A3** và **A4** là hai đồng phân bền), còn khi cho 1 mol **A1** kết hợp với 3 mol H_2O thì thu được chất **A5** mạch không phân nhánh. Chất **A1** tác dụng với dung dịch HF đặc có thể thu được hai acid **A6** và **A7**. Cho **A6** tác dụng với NaOH loãng theo tỉ lệ mol 1:1, thu được tinh thể chất **A8**. Đun hồi lưu hỗn hợp **A7** với **A1** rồi chưng cất phân đoạn thì thu được **A9**. Khi cho **A2** tác dụng với HF lỏng ở nhiệt độ thấp thu được chất khí **A10**, còn khi **A2** phản ứng với hỗn hợp HF lỏng và $[(C_2H_5)_4N]F$ thì thu được chất rắn **A11**.

Cho biết: mỗi phân tử **A3**, **A4** và **A5** có 4 nguyên tử P; mỗi phân tử **A6** và **A7** có 1 nguyên tử P. Phần trăm khối lượng các nguyên tố P, O và F trong một số hợp chất như sau:

	A1	**A2**	**A8**	**A9**	**A10**	**A11**
%P	43,66	56,36	19,62	33,33	28,70	12,06
%O	56,34	43,64	50,63	25,81	0	0
%F	0	0	12,03	40,86	70,37	36,96

a) Xác định công thức cấu tạo của phân tử hoặc ion có chứa phosphorus trong các chất từ **A1** đến **A11**.

b) Áp dụng thuyết lực đẩy giữa các cặp electron vỏ hóa trị (thuyết **VSEPR**), vẽ cấu trúc của **A10**.

Câu VI *(4,0 điểm)*

1. Sodium carbonate (Na_2CO_3) là hóa chất thường dùng để làm mềm nước cứng theo phương pháp hóa học. Độ cứng của nước có thể được tính theo số mg $CaCO_3$ trong 1 lít nước, trong đó độ cứng không vượt quá 60 mg L^{-1} là nước mềm.

a) Từ Na_2CO_3 rắn, pha 1 lít dung dịch Na_2CO_3 0,020 M (dung dịch **Y**). Tính pH của **Y**.

b) Để xử lí một mẫu nước cứng vĩnh cửu có độ cứng *b* (mg $CaCO_3$/L), người ta cho 1 lít **Y** vào 19 lít mẫu nước cứng, lắc đều, thu được nước mềm với nồng độ cân bằng của Ca^{2+} là $5{,}00\times10^{-4}$ M và có kết tủa $CaCO_3$. Giả thiết rằng, mẫu nước cứng chứa Ca^{2+} và các ion khác; các ion khác này không ảnh hưởng đến các cân bằng trong hệ. Tính giá trị của *b*.

Cho biết: ở 25 °C, pK_s ($CaCO_3$) = 8,35; ($H_2O + CO_2(aq)$) có pK_{a1} = 6,35; pK_{a2} = 10,33; pK_w (H_2O) = 14,00. Bỏ qua ảnh hưởng của CO_2 và sự thủy phân của Ca^{2+} đến các cân bằng trong hệ.

2. Cho dung dịch **Z** gồm $Ni(NO_3)_2$ $2{,}10\times10^{-2}$ M và $Cd(NO_3)_2$ $2{,}10\times10^{-2}$ M. Tiến hành thí nghiệm nhận biết ion Cd^{2+} trong **Z** như sau:

Bước 1: Cho 1,00 mL dung dịch KCN 0,84 M vào 1,00 mL **Z**, lắc đều, thu được dung dịch **Q**.

Bước 2: Thêm tiếp 0,10 mL dung dịch Na_2S 0,42 M vào **Q**, lắc đều. Khi hệ cân bằng, thu được hỗn hợp **R**.

(*Lưu ý: dung dịch cyanide rất độc; thí nghiệm với cyanide và sulfide phải được thực hiện trong tủ hút*).

a) Xác định pH của dung dịch **Q** thu được ở *Bước 1*.

b) Bằng tính toán, chứng minh rằng kết tủa trong hỗn hợp **R** chỉ là CdS. Tính khối lượng (gam) kết tủa CdS thu được.

Cho biết: Thí nghiệm này chỉ xem xét các phức chất $Ni(CN)_4^{2-}$ và $Cd(CN)_4^{2-}$. Ở 25°C, $lg\beta_4$ ($Ni(CN)_4^{2-}$) = 30,22; $lg\beta_4$ ($Cd(CN)_4^{2-}$) = 17,92; pK_s (NiS) = 18,50; pK_s (CdS) = 26,10; pK_a (HCN) = 9,35; H_2S có pK_{a1} = 7,02; pK_{a2} = 12,90; pK_w (H_2O) = 14,00. Bỏ qua sự thủy phân của Ni^{2+}, Cd^{2+} trong dung dịch.

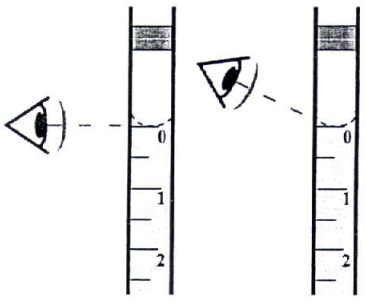
3. Tiến hành pha dung dịch borax có nồng độ C_o = 0,050 M từ chất rắn $Na_2B_4O_7{\cdot}10H_2O$ trong bình định mức 100,0 mL. Dùng pipet lấy chính xác 10,0 mL dung dịch borax vào bình tam giác, thêm 2 giọt chỉ thị methyl red rồi chuẩn độ bằng dung dịch HCl C_x M đến khi dung dịch chuyển sang màu đỏ thì dừng. Đọc và ghi lại thể tích HCl trên buret. Phản ứng chuẩn độ xảy ra như sau:

$$B_4O_7^{2-} + 2H^+ + 5H_2O \rightarrow 4H_3BO_3$$

a) Tính khối lượng $Na_2B_4O_7{\cdot}10H_2O$ cần dùng và trình bày ngắn gọn cách pha dung dịch borax từ chất rắn.

b) *Hình 3* mô tả cách đọc thể tích dung dịch trong pipet khi lấy borax vào bình tam giác (*để dễ quan sát, chất lỏng được mô tả có màu*). Hãy chọn cách quan sát đúng trong *Hình 3* (chọn **Cách I** hoặc **Cách II**).

c) Nếu bình định mức pha dung dịch borax có thể tích nhỏ hơn 100 mL (lỗi do quá trình sản xuất) thì dẫn đến sai số trong phép xác định nồng độ HCl. Giả sử chỉ xem xét đến sự sai lệch thể tích của bình định mức, hãy cho biết nồng độ HCl xác định được từ kết quả chuẩn độ cao hơn hay thấp hơn so với giá trị thực? Giải thích.



(Cách I) **(Cách II)**

Hình 3. Cách đọc thể tích dung dịch trong pipet

---------- HẾT ----------

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

* *Giám thị KHÔNG giải thích gì thêm.*

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

ĐỀ THI CHÍNH THỨC

KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA
TRUNG HỌC PHỔ THÔNG
NĂM HỌC 2023-2024

Môn: **HÓA HỌC**
Thời gian: **180** phút *(không kể thời gian giao đề)*
Ngày thi thứ hai: **06/01/2024**
(Đề thi gồm 06 trang, có 06 câu)

Các chữ và kí hiệu viết tắt: Ac: acetyl; Boc: *tert*-butoxycarbonyl; Bn: benzyl; *n*-Bu: *n*-butyl; ^{t}Bu: *tert*-butyl; Bz: benzoyl; Cbz: benzyloxycarbonyl; DBU: 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene; DIBALH: diisobutylaluminium hydride; DMAP: 4-dimethylaminopyridine; DMF: *N*,*N*-dimethylformamide; DMSO: dimethylsunfoxide; Et: ethyl; IBX: iodosobenzoic acid; KHMDS: potassium hexamethyldisilazide; LDA: lithium diisopropylamide; LHMDS: lithium hexamethyldisilazide; *m*CPBA: *m*-chloroperbenzoic acid; Me: methyl; Ms: mesyl; NBS: *N*-bromosuccinimide; NIS: N-iodosuccinimide; PCC: pyridinium chlorochromate; Ph: phenyl; ^{i}Pr: *iso*-propyl; TBA: tetrabutylammonium; TBS: *tert*-butyldimethylsilyl; TEMPO: 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl free radical; TES: triethylsilyl; TIPS: triisopropylsilyl; Tf: trifluoromethanesulfonyl; TFA: trifluoroacetic acid; THF: tetrahydrofuran; TMS: trimethylsilyl; Tol: tolyl; Ts: tosyl; *l*: lỏng.
Cho: H = 1,0; C = 12,0; N = 14,0; O = 16,0; Na = 23,0; K = 39,1; Mn = 54,9; Zn = 65,4; Br = 79,9; I = 126,9; $Z_H = 1$; $Z_C = 6$; $Z_O = 8$; $Z_{Na} = 11$; $Z_{Mn} = 25$; $Z_{Br} = 35$; $Z_I = 53$.
Các quy trình tổng hợp hữu cơ có đủ các chất vô cơ, dung môi, xúc tác, điều kiện cần thiết và bỏ qua yếu tố lập thể.

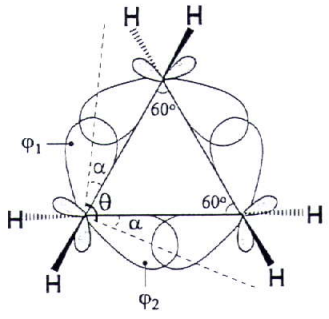
Câu I *(3,5 điểm)*

1. Sức căng là một tính chất lí thú của các cycloalkane. Xét các cycloalkane có dạng tổng quát là $(CH_2)_n$, với $n \geq 3$. Sức căng tính trên một nhóm CH_2 (kí hiệu là SC) có thể xác định dựa trên thiêu nhiệt (nhiệt cháy) chuẩn ($\Delta_c H^\circ_{298}$) của cycloalkane theo công thức: $SC = \left|\frac{\Delta_c H^\circ_{298}}{n}\right| - |A|$, trong đó A là giá trị thiêu nhiệt chuẩn tính cho một nhóm CH_2 trong trường hợp sức căng bằng 0; A có thể được xác định từ thiêu nhiệt chuẩn của các alkane mạch không phân nhánh, khác nhau về số lượng nhóm CH_2. Cho rằng thiêu nhiệt chuẩn của các alkane được tính bằng tổng đóng góp của các nhóm CH_3 và CH_2 có trong phân tử.

a) Sử dụng số liệu trong bảng sau, xác định sức căng trên một nhóm CH_2 (kcal mol^{-1}) của cyclopropane và cyclopentane, từ đó liên hệ với độ bền của chúng.

Chất	cyclopropane	cyclopentane	propane	*n*-butane	*n*-pentane	*n*-hexane
$\Delta_c H^\circ_{298}$ (kcal mol^{-1})	– 499,76	– 793,40	– 530,59	– 687,62	– 845,12	– 1002,39

b) Trong cyclopropane, mỗi nguyên tử C sử dụng orbital (AO) 2s tổ hợp với các AO 2p tạo thành các AO lai hóa, tương tự như sự tạo thành các orbital phân tử. Do sức căng nên hai AO lai hóa tham gia tạo liên kết C–C (kí hiệu φ_1, φ_2) bị lệch khỏi trục nối giữa hai hạt nhân nguyên tử C một góc là α (*xem sơ đồ bên*). Gọi θ là góc tạo bởi các trục của φ_1 và φ_2. Giá trị của θ (độ) có thể được xác định theo công thức: $\cos\theta = \frac{s\%}{s\% - 100\%}$, trong đó s% là phần trăm đóng góp của AO 2s vào mỗi AO lai hóa φ_1 và φ_2.



Xác định giá trị α (độ), biết phần trăm đóng góp của AO 2s vào mỗi AO lai hóa của nguyên tử C tham gia tạo liên kết C–H là 31,94%.

c) Trên cơ sở cấu trúc của cyclopropane và cyclobutane, giải thích tại sao cyclopropane và cyclobutane có sức căng gần bằng nhau (chênh lệch 1,4 kcal mol^{-1}) mặc dù góc C–C–C của cyclopropane nhỏ hơn nhiều so với góc tương ứng trong cyclobutane.

2. Cho các giá trị pK_a sau: 4,54; 4,06 và 2,97.

a) Gán các giá trị pK_a này cho ba đồng phân cấu tạo của hydroxybenzoic acid.

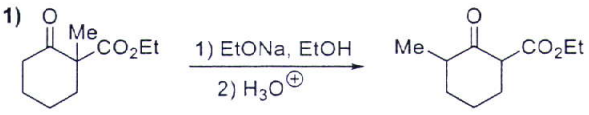
b) Biết pK_a của benzoic acid là 4,19. Giải thích nguyên nhân dẫn đến sự khác biệt về tính acid của ba đồng phân hydroxybenzoic acid trong tương quan với benzoic acid.

3. Các phản ứng đặc trưng của dẫn xuất halogen là phản ứng thế nucleophile và phản ứng tách loại.

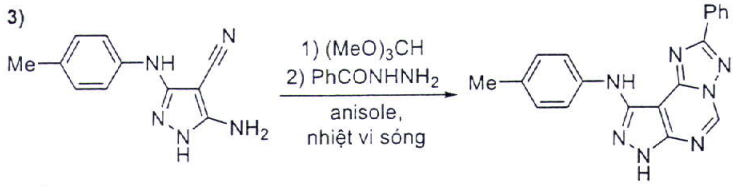
a) Khi đun nóng 3-chloro-3-methylcyclohex-1-ene trong dung môi methanol, thu được hỗn hợp sản phẩm có công thức phân tử $C_8H_{14}O$ và C_7H_{10}. Vẽ công thức cấu tạo và cơ chế phản ứng tạo thành các sản phẩm này.

b) Trong số các đồng phân lập thể của 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane ($C_6H_6Cl_6$) có một đồng phân tham gia phản ứng tách loại với base chậm hơn rất nhiều so với các đồng phân còn lại. Vẽ cấu trúc của đồng phân này và giải thích tại sao phản ứng tách loại với base xảy ra chậm.

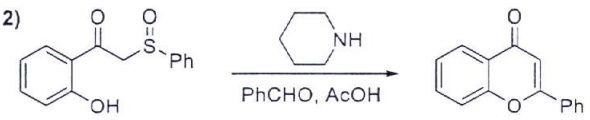
Câu II *(2,0 điểm)* Vẽ cơ chế đề xuất cho các quá trình chuyển hoá sau:

1) 

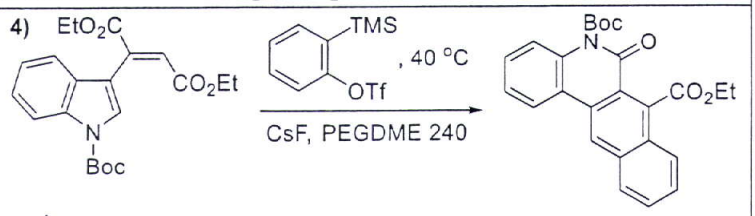
Biết: phản ứng có tạo enolate được bền hóa.

3) 

Biết: anisole là dung môi phản ứng.

2) 

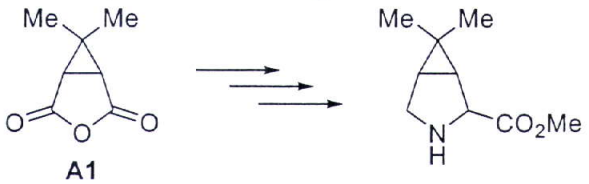
Biết: chỉ cần dùng piperidine và AcOH với lượng nhỏ.

4) 

Biết: PEGDME 240 là dung môi ether; phản ứng qua giai đoạn tạo benzyne:

Câu III *(3,0 điểm)*

1. Trong quá trình tổng hợp một loại thuốc chữa bệnh viêm gan C, chất trung gian **A10** được điều chế từ chất **A1** theo quy trình được mô tả dưới đây:



A1

A10: chất trung gian trong điều chế thuốc chữa bệnh viêm gan C

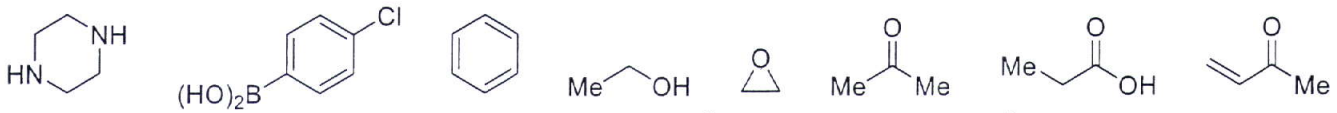
Cho **A1** phản ứng với allylic alcohol (CH_2=$CHCH_2OH$) có mặt của DBU (một base hữu cơ), thu được **A2**. Phản ứng của **A2** với NH_4HCO_3 và Boc_2O trong dung môi THF tạo thành **A3** ($C_{10}H_{15}NO_3$). Khử hóa **A3** bằng $LiAlH_4$ thu được **A4**. Bảo vệ nhóm chức trong **A4** bằng phản ứng với CbzCl, K_2CO_3 trong nước thu được **A5**. Oxi hóa **A5** bằng hỗn hợp TEMPO, NaClO, KBr và $NaHCO_3$ thu được **A6** ($C_{15}H_{19}NO_3$) có chứa nhóm aldehyde. Xử lí **A6** với acetic acid trong ethanol thu được **A7** ($C_{17}H_{23}NO_3$), cho **A7** phản ứng với hỗn hợp Me_3SiCN, BF_3•Et_2O tạo ra **A8** ($C_{16}H_{18}N_2O_2$). Cho **A8** tác dụng với NaOMe trong methanol, sau đó xử lí với dung dịch nước của HCl thu được **A9**. Khử hóa **A9** bằng hydrogen với xúc tác Pd/C trong dung môi methanol thu được **A10**.

Bỏ qua yếu tố lập thể, vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **A2** đến **A9**.

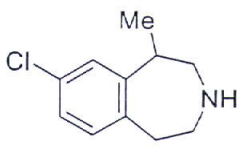
2. Cho hệ tác nhân và nguyên liệu cơ bản sau:

pyridine Et_3N LDA $LiBH_4$ Et_3SiH BH_3•Et_2O $AlCl_3$ AcCl Tf_2O $(Boc)_2O$

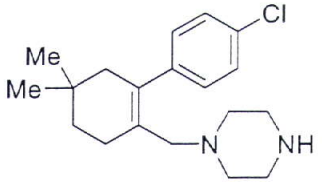
NH_3 NaH MeLi $NaBH_4$ $NaBH_3CN$ CF_3CO_2H $(Ph_3P)_4Pd$ PCC MsCl MeOCOCl



Chọn từ các tác nhân và nguyên liệu cơ bản trên (có thể sử dụng thêm các chất vô cơ, dung môi, xúc tác và điều kiện cần thiết khác), đề xuất sơ đồ tổng hợp chất **A11** (thành phần thuốc chữa bệnh béo phì) và **A12** (chất trung gian trong quy trình điều chế thuốc chữa bệnh ung thư máu).



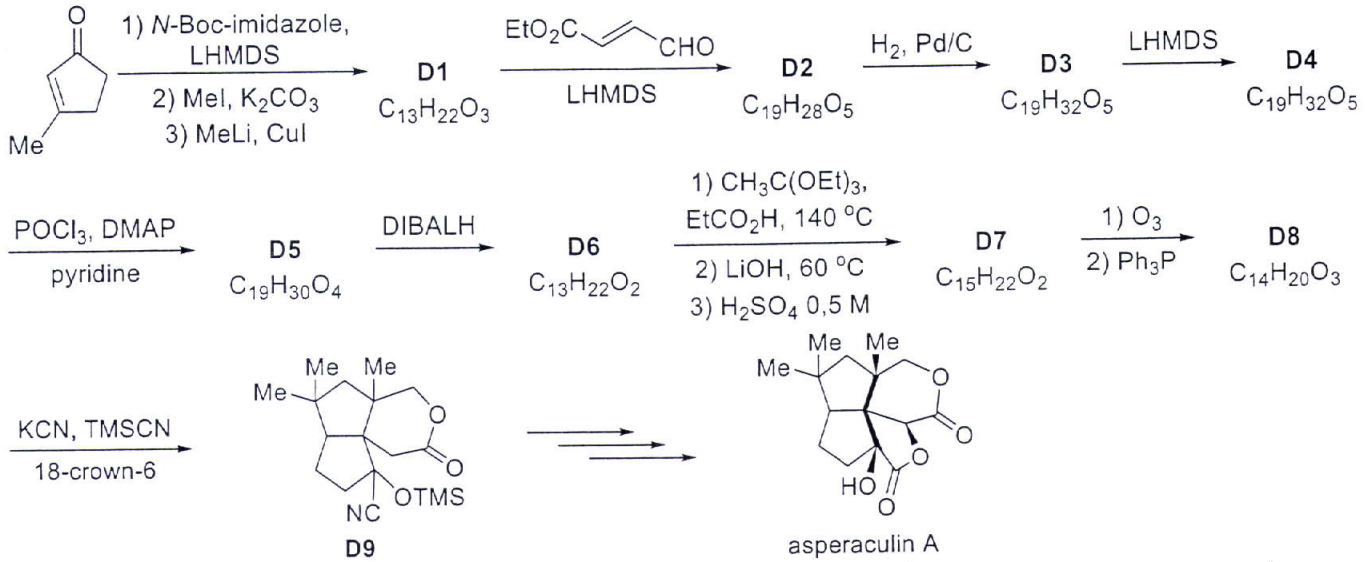
A11: thành phần thuốc chữa bệnh béo phì



A12: chất trung gian trong điều chế thuốc chữa bệnh ung thư máu

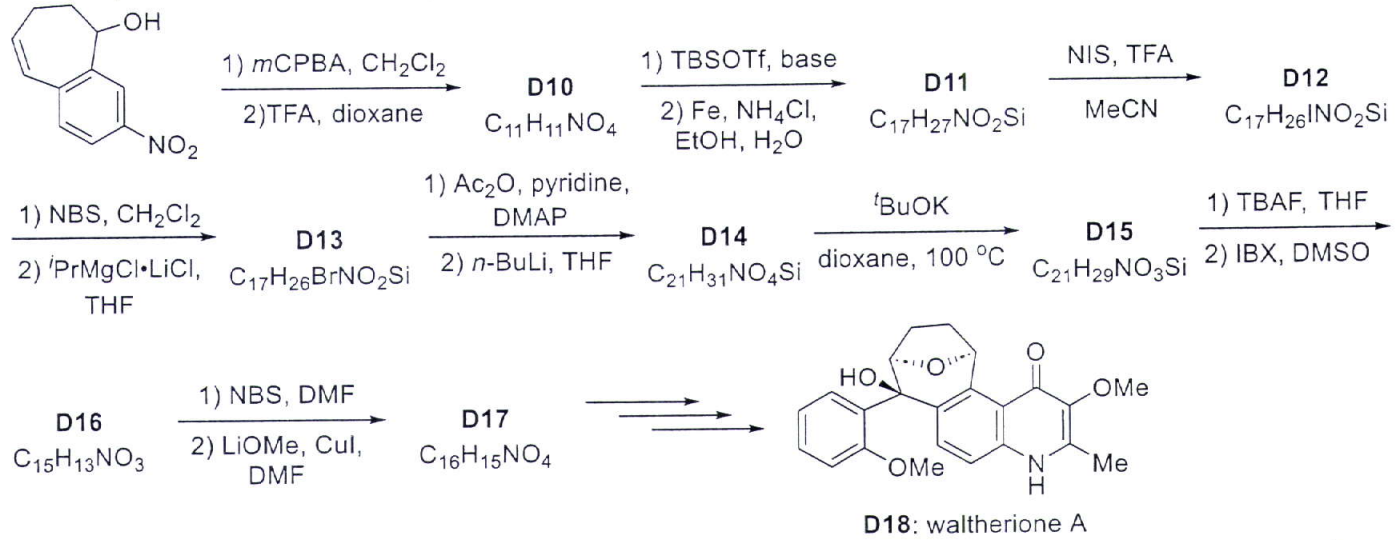
Câu IV *(4,0 điểm)*

1. Asperaculin A, phân lập từ nấm biển *Aspergillus aculeatus*, được tổng hợp bởi các nhà hóa học tại Đại học Tokyo, Nhật Bản theo sơ đồ sau:



Bỏ qua yếu tố lập thể, vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **D1** đến **D8**. *Biết*: từ **D6** → **D7** có bước chuyển vị [3,3].

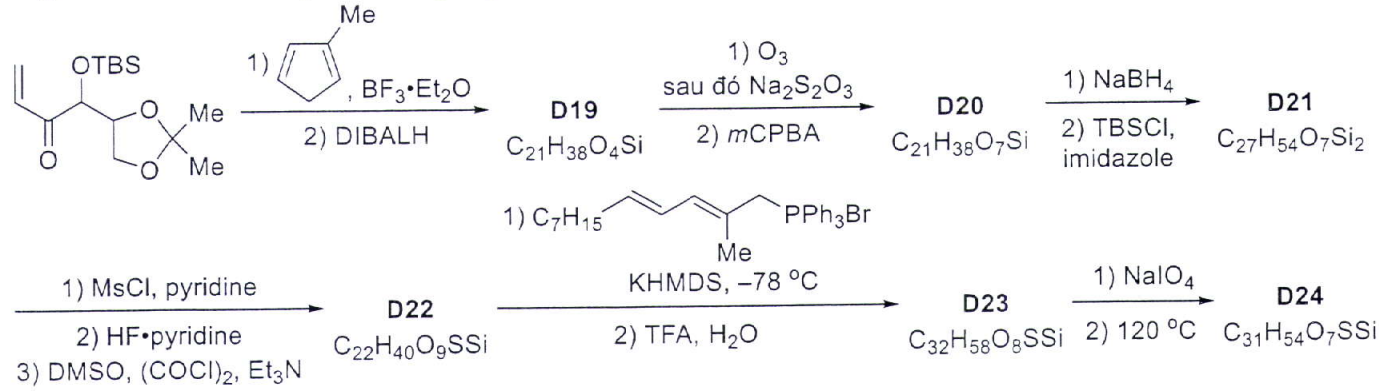
2. Waltherione A (**D18**) được phân lập từ *Melochia umbellata*. Các nhà hóa học tại Đại học Kanazawa, Nhật Bản và Đại học North Carolina, Hoa Kỳ đã tổng hợp **D18** theo sơ đồ sau:

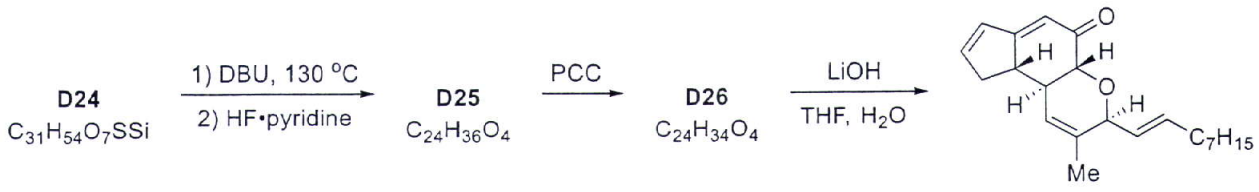


D18: waltherione A

Bỏ qua yếu tố lập thể, vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **D10** đến **D17**. *Biết*: hỗn hợp Ac_2O, base có thể acyl hóa nhóm NH_2 hai lần; hỗn hợp IBX, DMSO oxi hóa nhóm OH thành nhóm C=O tương ứng.

3. (+)-Penostatin C (**D27**) được tạo ra bởi nhiều loại nấm nội sinh, có hoạt tính gây độc nhiều dòng tế bào ung thư. Hợp chất thiên nhiên này được tổng hợp bởi các nhà hóa học tại Đại học Sichuan, Trung Quốc theo sơ đồ sau:

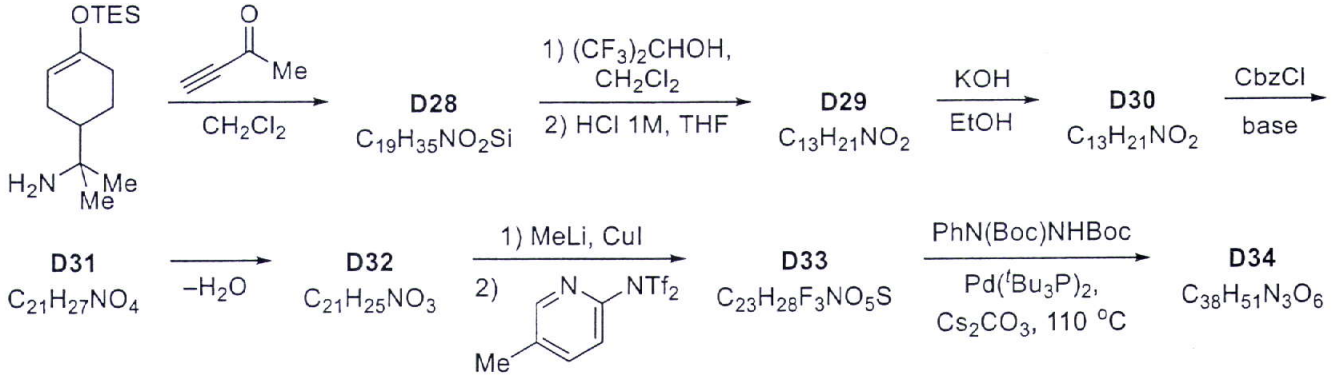




D27: (+)-penostatin C

Bỏ qua yếu tố lập thể, vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **D19** đến **D26**. *Biết*: DMSO, $(COCl)_2$ và Et_3N là hệ tác nhân oxi hóa alcohol; từ **D24** → **D25** có bước tách loại.

4. (–)-Alloaristoteline (**D36**) có trong một loại thảo dược của Chile, có tiềm năng làm thuốc cai nghiện và chữa bệnh trầm cảm. (–)-Alloaristoteline được các nhà hóa học ở Đại học Hanyang, Hàn Quốc tổng hợp theo sơ đồ sau:

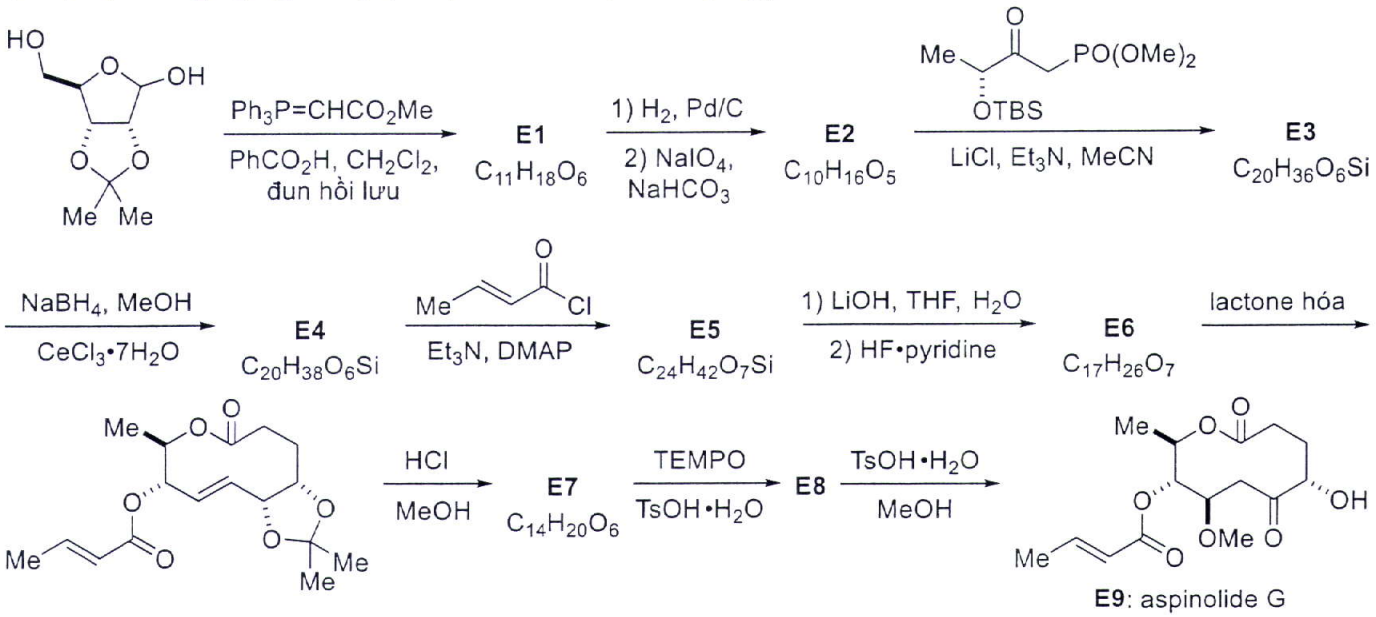


D36: (–)-alloaristoteline

Bỏ qua yếu tố lập thể, vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **D28** đến **D35**. *Biết:* hỗn hợp $(CF_3)_2CHOH$ và CH_2Cl_2 xúc tiến cho phản ứng cộng Michael.

Câu V *(2,5 điểm)*

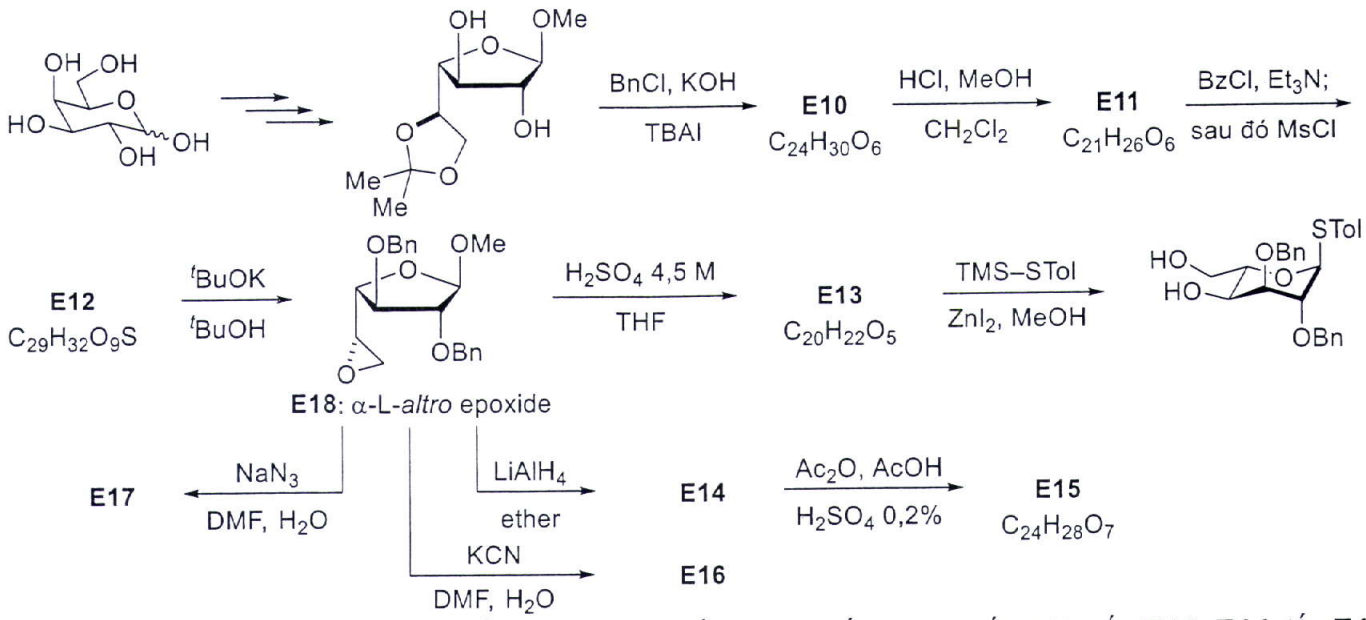
1. Aspinolide G (**E9**) là một lactone vòng 10 cạnh, phân lập từ các loại nấm, được tổng hợp bởi các nhà hóa học tại Đại học Nông nghiệp Tokyo, Nhật Bản đi từ 2,3-*O*-isopropylidene-D-ribose theo sơ đồ sau:



E9: aspinolide G

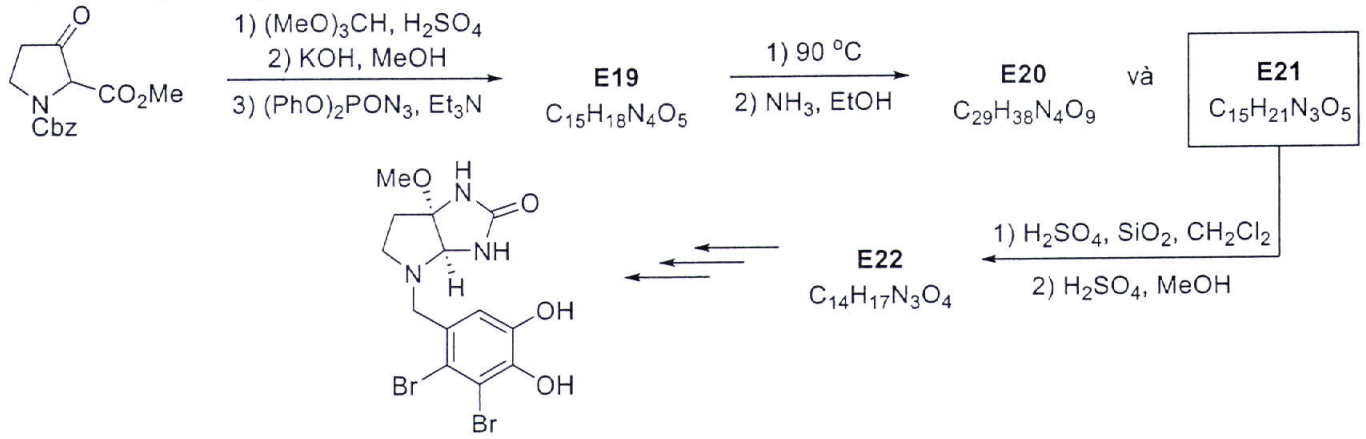
Bỏ qua yếu tố lập thể, vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **E1** đến **E8**.

2. L-altrose là đường có giá thành rất cao, có thể chuyển hóa thành nhiều phân tử sinh học thiết yếu nhưng lại rất khó phân lập trong tự nhiên. Một số dẫn xuất của dãy đường L-*altro* đã được các nhà hóa học Đài Loan (Trung Quốc) điều chế và chuyển hóa từ đường D-galactose qua α-L-*altro* epoxide (**E18**) theo sơ đồ sau:



Bỏ qua yếu tố lập thể, vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **E10** đến **E17**. *Biết*: **E10** đến **E12**, **E14** đến **E17** là dẫn xuất của furan.

3. Colensolide A (**E23**) được phân lập từ tảo đỏ vào năm 2009. Colensolide A được tổng hợp bởi các nhà hóa học Đại học bang Michigan, Hoa Kỳ như sau:



E23: colensolide A

Bỏ qua yếu tố lập thể, vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **E19** đến **E22**.

Câu VI *(5,0 điểm)*

1.a) Cho giản đồ Latimer của manganese trong môi trường acid:

$$MnO_4^- \xrightarrow{0,56} MnO_4^{2-} \xrightarrow{2,27} MnO_2 \xrightarrow{0,95} Mn^{3+} \xrightarrow{1,50} Mn^{2+} \xrightarrow{-1,18} Mn$$

Tính toán để chứng minh rằng ở điều kiện chuẩn, ion Mn^{3+} không bền trong môi trường acid.

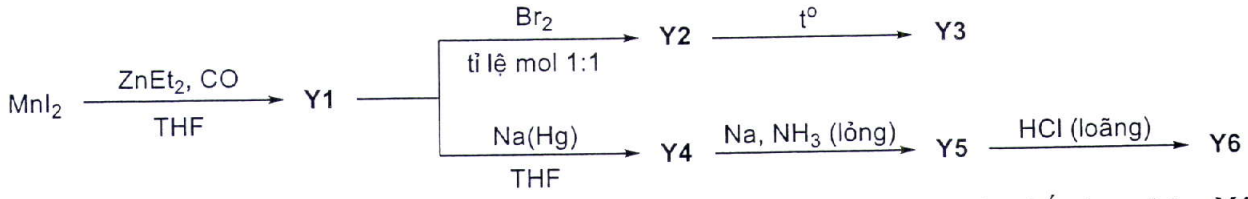
b) Hợp chất **X** là một oxide của manganese, có nhiều trong quặng hausmannite. Hòa tan hoàn toàn 0,2744 gam **X** trong H_2SO_4 loãng dư khi có mặt H_2O_2. Đun sôi cẩn thận để lượng H_2O_2 dư phân hủy hết. Thêm vào dung dịch lượng dư ZnO bột. Chuẩn độ hỗn hợp thu được bằng dung dịch $KMnO_4$ 0,10 M thấy hết 24,0 mL.

i) Tính toán để xác định công thức hóa học của **X**.

ii) Viết phương trình hóa học cho các phản ứng xảy ra và cho biết vai trò của ZnO trong quy trình chuẩn độ bằng $KMnO_4$ ở trên.

c) Khi cho chất **X** (xác định được ở ý **VI.1.b**) tác dụng với lượng dư dung dịch acetic acid loãng, thu được dung dịch chứa muối **X1** và chất rắn **X2**. Cho **X** tác dụng với dung dịch HNO_3 loãng dư, thu được dung dịch chứa muối **X3** và chất rắn **X4**. Đun nóng **X** trong hỗn hợp HNO_3 đặc và H_3PO_4 đặc thu được muối **X5** (kết tủa màu xanh xám) và khí NO. Xác định công thức hóa học của **X1**, **X2**, **X3**, **X4** và **X5**. Viết phương trình hóa học cho các phản ứng xảy ra.

d) Xét chuỗi biến hóa các hợp chất của manganese dưới đây:



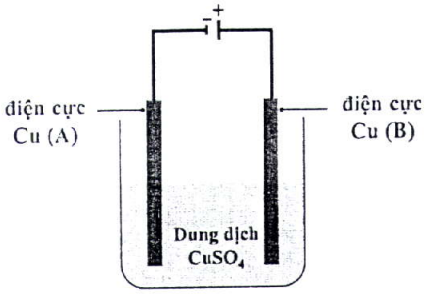
Cho biết: các phức chất đều thỏa mãn quy tắc 18 electron; **Y2**, **Y4**, **Y5** là phức chất đơn nhân; **Y1**, **Y4**, **Y5** chỉ chứa phối tử CO; **Y3** và **Y6** lần lượt chứa 22,24% và 32,70% khối lượng là manganese; **Y6** là phức chất trung hòa, chứa 2 loại phối tử CO với tỉ lệ bằng nhau. Trong **Y6**, các nguyên tử Mn là tương đương. Không tính đến liên kết Mn–Mn, manganese trong **Y6** có cấu trúc bát diện.

i) Xác định công thức hóa học các chất **Y1, Y2, Y4** và **Y5**.

ii) Vẽ một cấu trúc của mỗi chất **Y3** và **Y6**.

iii) Viết phương trình hóa học tạo thành **Y1** từ MnI_2; **Y6** từ **Y5** trong chuỗi biến hóa trên.

2. Một học sinh tiến hành thí nghiệm điện phân 100 mL dung dịch $CuSO_4$ 0,5 M, sử dụng bộ dụng cụ được mô tả như hình bên. Cho rằng, trong thí nghiệm: hiệu điện thế được giữ cố định; đảm bảo nước không bị điện phân ở cả hai điện cực; bỏ qua sự bay hơi của nước trong quá trình điện phân.



a) Sau một thời gian điện phân, điện cực Cu (**A**) hay điện cực Cu (**B**) có khối lượng tăng lên? Giải thích.

b) Giá trị pH của dung dịch $CuSO_4$ thay đổi thế nào trong quá trình điện phân? Giải thích.

c) Tốc độ điện phân là khối lượng kim loại Cu tạo thành trong một đơn vị thời gian. Hãy cho biết (có giải thích) tốc độ điện phân sẽ thay đổi thế nào trong mỗi trường hợp sau:

i) Thêm Na_2SO_4 rắn vào dung dịch điện phân.

ii) Thay 100 mL dung dịch $CuSO_4$ 0,5 M bằng 100 mL dung dịch $CuSO_4$ có nồng độ nhỏ hơn.

---------- HẾT ----------

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

* *Giám thị KHÔNG giải thích gì thêm.*

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA
TRUNG HỌC PHỔ THÔNG
NĂM HỌC 2023-2024

HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC

Môn: **HÓA HỌC**
Ngày thi thứ nhất: **05/01/2024**
(Hướng dẫn chấm thi có 11 trang)

I. HƯỚNG DẪN CHUNG

1. Giám khảo chấm đúng như Đáp án – Thang điểm của Bộ Giáo dục và Đào tạo.
2. Nếu thí sinh có cách trả lời khác đáp án nhưng đúng thì giám khảo vẫn chấm điểm theo thang 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 – THANG ĐIỂM

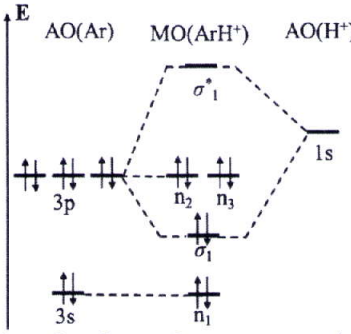
Câu	Nội dung
Chú ý: Nếu thí sinh không ghi đơn vị của các đại lượng một cách hệ thống trong câu, thì trừ 0,25 điểm từ tổng số điểm của câu.	
I *(3,0 điểm)*	**1.a)** Tại $d = 5$ Å: $V(d) = 4\times 0{,}930\ \text{kJ mol}^{-1}\left[\left(\frac{3{,}62\ \text{Å}}{5{,}00\ \text{Å}}\right)^{12} - \left(\frac{3{,}62\ \text{Å}}{5{,}00\ \text{Å}}\right)^{6}\right] = \mathbf{-\ 0{,}459\ kJ\ mol^{-1}}$ Tại $d = 5$ Å, $V < 0$ chứng tỏ tương tác hút chiếm ưu thế nên hai nguyên tử có xu hướng tiến lại gần nhau (để tạo hệ bền nhất). Tương tự, tại $d = 3{,}5$ Å: $V(d) = 4\times 0{,}930\ \text{kJ mol}^{-1}\left[\left(\frac{3{,}62\ \text{Å}}{3{,}50\ \text{Å}}\right)^{12} - \left(\frac{3{,}62\ \text{Å}}{3{,}50\ \text{Å}}\right)^{6}\right] = \mathbf{+\ 1{,}021\ kJ\ mol^{-1}}$ Tại $d = 3{,}5$ Å, $V > 0$ chứng tỏ tương tác đẩy chiếm ưu thế nên hai nguyên tử có xu hướng tiến ra xa nhau để giảm thế năng. **1.b)** Nhận xét: $V(d) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{d}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{d}\right)^{6}\right] < 0$ khi $\left(\frac{\sigma}{d}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{d}\right)^{6} < 0 \Leftrightarrow d > \sigma$ $V(d) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{d}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{d}\right)^{6}\right] > 0$ khi $\left(\frac{\sigma}{d}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{d}\right)^{6} > 0 \Leftrightarrow d < \sigma$ Khoảng cách nhỏ nhất mà hai nguyên tử có thể tiến lại gần nhau tương ứng với $V = 0$. Có: $V(d) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{d}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{d}\right)^{6}\right] = 0 \rightarrow \boldsymbol{d = \sigma}$ Bán kính *van der Waals* của Ar: $r_{vdW} = \frac{\sigma}{2} = \frac{3{,}62\ \text{Å}}{2} = \mathbf{1{,}81\ Å}$ **1.c)** Khoảng cách mà ở đó hệ hai nguyên tử Ar là bền nhất tương ứng với khoảng cách mà tại đó thế năng tương tác giữa hai nguyên tử đạt giá trị cực tiểu. Tại đó, đạo hàm của V theo d bằng 0: $V'(d) = 0 \Leftrightarrow 4\varepsilon\left(\frac{-12\sigma^{12}}{d^{13}} + \frac{6\sigma^{6}}{d^{7}}\right) = 0 \Leftrightarrow 24\varepsilon\frac{\sigma^{6}}{d^{7}}\left(\frac{-2\sigma^{6}}{d^{6}} + 1\right) = 0$

$$\Leftrightarrow \left[\begin{array}{l} d = 2^{1/6}\sigma \Leftrightarrow d = 2^{1/6} \times 3,62\,\text{Å} = 4,06\,\text{Å} \\ d = \infty \end{array}\right.$$

Tại $d = \infty$, $V = 0$; tại $d = 2^{1/6}\sigma$, $V = -\varepsilon = -0,930$ kJ mol^{-1} < 0 (*đạo hàm bậc hai của V tại* $d = 2^{1/6}\sigma > 0$)

Vậy, tại $d = 2^{1/6}\sigma$ = **4,06 Å**, V nhỏ nhất và bằng **– 0,930 kJ mol^{-1}**

2.a) Do Ar (Z = 18) có năng lượng ion hóa thứ nhất cao hơn H, nên ArH^+ coi như tạo thành từ Ar và H^+. Sử dụng các AO hóa trị của hai tiểu phân để tổ hợp tạo thành các MO, trong đó AO 1*s* của H^+ tổ hợp với AO $3p_z$ của Ar (do trục liên kết là trục *Oz*). Giản đồ MO của ArH^+ như sau:



Cấu hình electron của ArH^+ là $(n_1)^2(\sigma_1)^2(n_2^2 = n_3^2)$; bậc liên kết N = (2 – 0)/2 = 1 > 0 ⇒tồn tại ion ArH^+.

2.b) Các phương trình phản ứng:

$$ArH^+ + CO \rightarrow Ar + HCO^+$$

$$ArH^+ + CO \rightarrow Ar + COH^+$$

Các ion đồng phân là HCO^+ và COH^+. Công thức Lewis và điện tích hình thức trên các nguyên tử như sau:

$$\mathbf{H-\overset{0}{C}\equiv\overset{+1}{O}:} \qquad \mathbf{:\overset{-1}{C}\equiv\overset{+2}{O}-H}$$

Dựa vào điện tích hình thức trên các nguyên tử, có thể dự đoán HCO^+ bền hơn COH^+ do các giá trị điện tích hình thức trên các nguyên tử nhỏ hơn.

Thí sinh có thể viết công thức sử dụng liên kết cho – nhận hoặc giải thích theo các cách khác phù hợp vẫn cho đủ điểm.

II *(2,5 điểm)*

1.a) Từ đồ thị, xác định được:

- Ở phổi, P = 14 kPa ứng với độ bão hòa oxygen của Hb: s = 0,98
(*giá trị s trong khoảng 0,95 < s < 1,00 vẫn chấp nhận*)
- Ở cơ, P = 5 kPa ứng với độ bão hòa oxygen của Hb: s = 0,75
(*giá trị s trong khoảng 0,74 < s <0,76 vẫn chấp nhận*)

Trong 100 mL máu từ phổi đến cơ:

- Lượng O_2 mà Hb liên kết ở phổi là: 0,1×150×0,061 = 0,915 mmol (*ứng với s = 0,98*)
- Lượng O_2 mà Hb liên kết ở cơ là: 0,915×0,75/0,98 = 0,700 mmol

⇒ Lượng O_2 giải phóng ở cơ là: 0,915 – 0,700 = **0,215 mmol**

1.b) Các cân bằng như sau:

(1) $Hb(aq) + O_2(k) \rightleftharpoons HbO_2(aq)$ $\qquad K_1 = \dfrac{[HbO_2]}{P \times [Hb]}$

(2) $HbO_2(aq) + O_2(k) \rightleftharpoons Hb(O_2)_2(aq)$ $\qquad K_2 = \dfrac{[Hb(O_2)_2]}{P \times [HbO_2]}$

(3) $Hb(O_2)_2(aq) + O_2(k) \rightleftharpoons Hb(O_2)_3(aq)$ $\qquad K_3 = \dfrac{[Hb(O_2)_3]}{P \times [Hb(O_2)_2]}$

(4) $Hb(O_2)_3(aq) + O_2(k) \rightleftharpoons Hb(O_2)_4(aq)$ $\qquad K_4 = \dfrac{[Hb(O_2)_4]}{P \times [Hb(O_2)_3]}$

Theo đề bài, có:

$$s = \frac{[O_{2,Hb}]}{4 \times C^0_{Hb}} = \frac{[HbO_2] + 2\times[Hb(O_2)_2] + 3\times[Hb(O_2)_3] + 4\times[Hb(O_2)_4]}{4\times([Hb] + [HbO_2] + [Hb(O_2)_2] + [Hb(O_2)_3] + [Hb(O_2)_4])} \quad (1)$$

Từ các cân bằng, có: $[HbO_2] = K_1P\times[Hb]$

$[Hb(O_2)_2] = K_1K_2P^2\times[Hb]$

$[Hb(O_2)_3] = K_1K_2K_3P^3\times[Hb]$

$[Hb(O_2)_4] = K_1K_2K_3K_4P^4\times[Hb]$

Thay vào (1), thu được biểu thức độ bão hòa oxygen của Hb như sau:

$$s = \frac{K_1P + 2K_1K_2P^2 + 3K_1K_2K_3P^3 + 4K_1K_2K_3K_4P^4}{4\times(1 + K_1P + K_1K_2P^2 + K_1K_2K_3P^3 + K_1K_2K_3K_4P^4)}$$

2.a) Xét dung dịch đệm có pH = 7,18, gồm $H_2PO_4^-$ 0,120 M và HPO_4^{2-} C_o M

Vì $K_{a1} = 10^{-2,15} >> h = 10^{-7,18} \approx K_{a2} = 10^{-7,21} >> K_{a3} = 10^{-12,32}$ nên trong dung dịch có các dạng tồn tại chính là $H_2PO_4^-$ và HPO_4^{2-} (bỏ qua dạng H_3PO_4, PO_4^{3-}).

Giả sử $C_o >> [OH^-] = 10^{-6,82}$ M, áp dụng công thức hệ đệm:

$$pH = pK_{a2} + \lg\frac{C_{HPO_4^{2-}}}{C_{H_2PO_4^-}} \text{ hay } 7,18 = 7,21 + \lg\frac{C_o}{0,120} \rightarrow \boldsymbol{C_o = 0,112\ M} >> 10^{-6,82}\ M \text{ (giả sử đúng).}$$

Khi thêm H^+ với C = $1,00\times10^{-3}$ M, có phản ứng:

$$HPO_4^{2-} + H^+ \rightarrow H_2PO_4^-$$

Thành phần giới hạn là $H_2PO_4^-$ 0,121 M và HPO_4^{2-} 0,111 M

Áp dụng công thức hệ đệm, có:

$$pH = pK_{a2} + \lg\frac{C_{HPO_4^{2-}}}{C_{H_2PO_4^-}} \rightarrow pH = 7,21 + \lg\frac{0,111}{0,121} = 7,17$$

(thỏa mãn vì $[OH^-] = 10^{-6,83}$ M << $C_{HPO_4^{2-}}$, $C_{H_2PO_4^-}$)

2.b) Sau 5 ngày, pH của dung dịch là 7,00. Khi đó, có:

Vì $K_{a1} = 10^{-2,15} >> h = 10^{-7,00} \approx K_{a2} = 10^{-7,21} >> K_{a3} = 10^{-12,32}$ nên pH vẫn do hệ $H_2PO_4^-$ và HPO_4^{2-} quyết định. Xét phản ứng: $HPO_4^{2-} + H^+ \rightarrow H_2PO_4^-$

Sau phản ứng: $H_2PO_4^-$: $C_{H_2PO_4^-} = (0,120 + t\times5)$ M; HPO_4^{2-}: $C_{HPO_4^{2-}} = (0,112 - t\times5)$ M

Giả sử $C_{H_2PO_4^-}$ và $C_{HPO_4^{2-}}$ >> h = $10^{-7,00}$ M, có:

$$pH = pK_{a2} + \lg\frac{C_{HPO_4^{2-}}}{C_{H_2PO_4^-}} \text{ hay } 7,00 = 7,21 + \lg\frac{0,112 - t\times5}{0,120 + t\times5} \rightarrow \boldsymbol{t = 4,70\times10^{-3}\ mol}$$

Kiểm tra giả thiết: $C_{H_2PO_4^-} = 0,1435$ M, $C_{HPO_4^{2-}} = 0,0885$ M >> h → giả sử đúng.

Vậy, mỗi ngày, trung bình vi sinh vật giải phóng $4,70\times10^{-3}$ mol ion H^+.

Chú ý: Nếu sử dụng công thức hệ đệm mà không kiểm tra điều kiện thì trừ 0,125 điểm.

III *(3,0 điểm)*

1.a) Tại anode: $Pb(r) + HSO_4^-(aq) \rightarrow PbSO_4(r) + H^+(aq) + 2e^-$

Tại cathode: $PbO_2(r) + HSO_4^-(aq) + 3H^+(aq) + 2e \rightarrow PbSO_4(r) + 2H_2O(l)$

Phản ứng tổng cộng: $Pb(r) + PbO_2(r) + 2\,HSO_4^-(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow 2PbSO_4(r) + 2H_2O(l)$

1.b) Ở 25 °C = 298 K:

$E^\circ_{298} = 1,640 + 1,34\times10^{-3}\times298 = \mathbf{2,039\ V}$

$\Delta_rG^\circ_{298} = -nFE^\circ_{298} = -2\times96485\times2,039 = -393465,83\ J\,mol^{-1} = \mathbf{-393,465\ kJ\ mol^{-1}}$

(mol^{-1}: tính cho một mol phản ứng)

$$\Delta_rG^\circ = -nFE^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \Rightarrow E^\circ = -\frac{\Delta H^\circ}{nF} + \frac{\Delta S^\circ}{nF}\times T$$

Từ phương trình phụ thuộc nhiệt độ của E° rút ra được:

$1,34\times10^{-3} = \dfrac{\Delta_r S^\circ}{nF} \Rightarrow \Delta_r S^\circ = 1,34\times10^{-3}\times2\times96485 = 258,580\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$

$\Rightarrow T\Delta_r S^\circ = 298\ K\times258,580\ J\ K^{-1}\ mol^{-1} = 77056\ J\ mol^{-1}$ = **77,056 kJ mol^{-1}**

$\Delta_r H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ = -393,465\ kJ\ mol^{-1} + 77,056\ kJ\ mol^{-1}$ = **–316,409 kJ mol^{-1}**

1.c) Khi sạc ăcquy, các quá trình xảy ra trên điện cực ngược lại với chiều xảy ra khi phóng điện:

Tại cathode: $PbSO_4(r) + H^+(aq) + 2e \rightarrow Pb(r) + HSO_4^-(aq)$

Tại anode: $PbSO_4(r) + 2H_2O(l) \rightarrow PbO_2(r) + HSO_4^-(aq) + 3H^+(aq) + 2e$

Khối lượng $PbSO_4$ bị khử về Pb và bị oxi hóa lên PbO_2 tại các điện cực trong quá trình sạc:

$m(PbSO_4) = \dfrac{1}{F}\times\dfrac{M}{n}\times I\times t\times2 = \dfrac{1}{96485}\times\dfrac{303,2}{2}\times3600\times2\times2$ = **22,625 (g)**

2) Với ăcquy chì:

Công cực đại: $|\Delta_r G^\circ|$ = **393,465 kJ mol^{-1}**

$Pb(r) + PbO_2(r) + 2\,HSO_4^-(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow 2PbSO_4(r) + 2H_2O(l)$

Khối lượng chất tham gia phản ứng (tính cho 1 mol phản ứng):

$m = 1\times M(Pb) + 1\times M(PbO_2) + 2\times M(H_2SO_4) = 207,2 + 239,2 + 2\times98,0$ = **642,4 g mol^{-1}**

$\Rightarrow w$(ăcquy) = 393,465/642,4 = **0,612 kJ g^{-1}**

(*) Với pin NiCd:

Công cực đại: $|\Delta_r G^\circ| = |-2\times96485\times1,30\times10^{-3}|$ = **250,861 kJ mol^{-1}**

$Cd(r) + 2NiO(OH)(r) + 2H_2O(l) \rightarrow Cd(OH)_2(r) + 2Ni(OH)_2(r)$

Khối lượng chất tham gia phản ứng (tính cho 1 mol phản ứng):

$m = 1\times M(Cd) + 2\times M(NiO(OH)) + 2\times M(H_2O) = 112,4 + 2\times91,7 + 2\times18,0$ = **331,8 g mol^{-1}**

$\Rightarrow w$(NiCd) = 250,861/331,8 = **0,756 kJ g^{-1}**

3) Với thể tích 48 lít xăng, xe di chuyển được quãng đường là 48×100/8 = 600 km

Năng lượng tương ứng cần cung cấp là 600×8/100 = 48 kWh = 48000 Wh

Khối lượng của bình ăcquy chì để cung cấp một năng lượng 48000 Wh là: 48000/50 = 960 (kg).

Khối lượng của bình xăng đầy = 10,0 + 48×5,30/8 = 41,8 (kg)

Vậy sự chênh lệch khối lượng là 960 – 41,8 = **918,2 kg**

4.a) Khi nạp điện:

Tại anode: $LiMn_2O_4 \rightarrow Li_{1-x}Mn_2O_4 + xLi^+ + xe$

Tại cathode: $C_6 + xLi^+ + xe \rightarrow Li_xC_6$

Khi phóng điện:

Tại cathode: $Li_{1-x}Mn_2O_4 + xLi^+ + xe \rightarrow LiMn_2O_4$

Tại anode: $Li_xC_6 \rightarrow C_6 + xLi^+ + xe$

4.b) 1 gam graphite tương đương với 1/12 = 0,0833 mol C

1 gam graphite liên kết với (0,0833× x/6)= 0,0138x mol Li

Số mol electron tương ứng là 0,0138 x mol $\Rightarrow$ điện lượng của pin là:

(0,0138x) × 96485 = 1339,5x (Coulomb) = (1339,5x) (A×s) = 1339,5x ×10^3 mA×(1/3600) h

= 372 mAh $\rightarrow$ $x \approx 1$

IV *(3,0 điểm)*

1.a) Xác định nồng độ ROH tại thời điểm t = 30 phút.

Vì $k_1 >> k_{-1}$ nên trong sự gần đúng thứ nhất phản ứng đầu tiên được coi là một chiều.

Gọi x và y tương ứng là nồng độ của ROH và ROC_6H_5 tại thời điểm t. Kí hiệu a và b tương ứng là nồng độ đầu của RCl và $C_6H_5O^-$

$$\begin{array}{ccccc} RCl & + & OH^- & \xrightarrow{k_1} & ROH + Cl^- \\ a-x-y & & a-x & & x \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccc} RCl & + & C_6H_5O^- & \xrightarrow{k_2} & ROC_6H_5 + Cl^- \\ a-x-y & & b-y & & y \end{array}$$

Vì $[OH^-]^o = [RCl]^o = 1{,}0$ M >> $[C_6H_5O^-]^o$ nên trong sự gần đúng thứ hai, coi RCl mất đi chủ yếu từ phản ứng đầu tiên, tức là $a-x-y \approx a-x$

$$\frac{d[ROH]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x)^2 \quad (*) \Rightarrow \frac{dx}{(a-x)^2} = k_1 dt \Rightarrow \int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = \int_0^t k_1 dt$$

$$\Rightarrow \frac{1}{(a-x)}\Big|_0^x = k_1 t \Rightarrow \frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} = k_1 t \Rightarrow k_1 = \frac{x}{ta(a-x)}$$

Tại thời điểm t = 30 phút = 1800 s

$$k_1 = \frac{x}{ta(a-x)} \Rightarrow x = \frac{k_1 ta^2}{k_1 ta + 1} = \frac{1{,}15\times10^{-4}\,\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}\times1800\,\text{s}\times1{,}0^2\ \text{mol}^2\,\text{L}^{-2}}{1{,}15\times10^{-4}\,\text{L mol}^{-1}\text{s}^{-1}\times1800\,\text{s}\times1{,}0\ \text{mol L}^{-1}+1}$$

$$x = 0{,}171\,\text{mol L}^{-1} \Rightarrow [ROH] = 0{,}171\,\text{mol L}^{-1}$$

1.b) Từ biểu thức tốc độ tạo thành của ROH và ROC_6H_5, rút ra được:

$$\frac{dy}{(b-y)} = \frac{k_2}{k_1}\frac{dx}{(a-x)} \Rightarrow \ln(b-y)\Big|_0^y = \frac{k_2}{k_1}\ln(a-x)\Big|_0^x$$

$$\Rightarrow \ln(b-y) - \ln(b) = \frac{k_2}{k_1}[\ln(a-x) - \ln(a)] \Rightarrow k_2 = k_1\frac{\ln\left(\frac{b}{b-y}\right)}{\ln\left(\frac{a}{a-x}\right)}$$

Từ $k_1 = \frac{x}{ta(a-x)} \Rightarrow ak_1 t = \frac{x}{a-x} \Rightarrow 1 + ak_1 t = \frac{x}{a-x} + \frac{a-x}{a-x} = \frac{a}{a-x}$

$$\Rightarrow k_2 = k_1\frac{\ln\left(\frac{b}{b-y}\right)}{\ln(1+atk_1)} = k_1\frac{\ln(b) - \ln(b-y)}{\ln(1+atk_1)}$$

Thay $b = 47{,}62\times10^{-4}$ mol L^{-1}, các giá trị tương ứng của $(b-y)$ (nồng độ của $C_6H_5O^-$ tại thời điểm t) và t vào ta có:

t, phút	2400	3600	5400	7200	9000
$[C_6H_5O^-]$, mol L^{-1}	0,004095	0,003834	0,003567	0,003291	0,003092
k_2, L mol^{-1} s^{-1}	$7{,}12\times10^{-5}$	$7{,}20\times10^{-5}$	$6{,}88\times10^{-5}$	$7{,}04\times10^{-5}$	$6{,}99\times10^{-5}$

Giá trị trung bình: $\boldsymbol{k_2 = 7{,}05\times10^{-5}\ \text{L mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}}$

Nhận xét: $k_2 < k_1$ *và* $[OH^-]^o = [RCl]^o = 1{,}0$ M >> $[C_6H_5O^-]^o$ *nên giả thiết* $a-x-y \approx a-x$ *trong ý* ***1.a*** *là hợp lý.*

1.c) Biểu thức tính $[ROC_6H_5]$:

$$k_2 = k_1\frac{\ln\left(\frac{b}{b-y}\right)}{\ln(1+atk_1)} = k_1\frac{\ln b - \ln(b-y)}{\ln(1+atk_1)} \Rightarrow \ln(b-y) = \ln b - \ln(1+atk_1)^{\frac{k_2}{k_1}}$$

$$b-y = \frac{b}{(1+atk_1)^{\frac{k_2}{k_1}}} \Rightarrow y = b - \frac{b}{(1+atk_1)^{\frac{k_2}{k_1}}}$$

Tại t = 30 phút: $y = 0{,}004762 - \dfrac{0{,}004762}{\left(1+1\times1800\times1{,}15\times10^{-4}\right)^{\frac{7{,}05\times10^{-5}}{1{,}15\times10^{-4}}}} = 5{,}18\times10^{-4}\ \text{mol L}^{-1}$

2) $\dfrac{d[H^\bullet]}{dt} = v_2 - v_3 - v_4 = 0 \Rightarrow v_2 = v_3 + v_4$ (1)

$\dfrac{d[Br^\bullet]}{dt} = 2v_1 - v_2 + v_3 + v_4 - 2v_5 = 0$ (2)

Suy ra $v_1 = v_5$: $k_1[Br_2] = k_5[^\bullet Br]^2 \Rightarrow [^\bullet Br] = \dfrac{k_1^{1/2}[Br_2]^{1/2}}{k_5^{1/2}}$ (3)

$k_2[Br^\bullet][H_2] = k_3[Br_2][H^\bullet] + k_4[HBr][H^\bullet]$

$\Rightarrow [H^\bullet] = \dfrac{k_2[Br^\bullet][H_2]}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]}$ (4)

Thay (3) vào (4): $[H^\bullet] = \dfrac{k_1^{1/2}k_2[H_2][Br_2]^{1/2}}{k_5^{1/2}(k_3[Br_2] + k_4[HBr])}$ (5)

Tốc độ tạo thành HBr:

$\dfrac{d[HBr]}{dt} = v_2 + v_3 - v_4 = v_2 + v_3 + v_3 - v_2 = 2v_3$

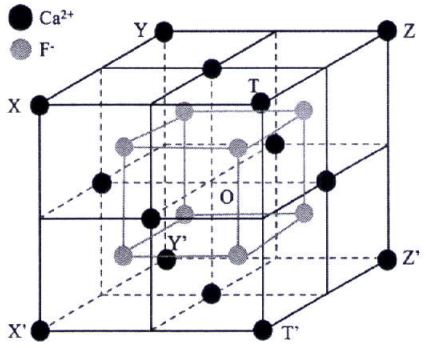
$\dfrac{d[HBr]}{dt} = 2k_3[H^\bullet][Br_2] = \dfrac{2k_3k_1^{1/2}k_2[H_2][Br_2]^{3/2}}{k_5^{1/2}(k_3[Br_2] + k_4[HBr])}$ (6)

Khi phản ứng mới bắt đầu [HBr] coi như ≈ 0, $k_4[HBr] << k_3[Br_2]$, do đó:

$\dfrac{d[HBr]}{dt} = \dfrac{2k_1^{1/2}k_2[H_2][Br_2]^{1/2}}{k_5^{1/2}}$

V *(4,5 điểm)*

1.a)



+ Độ dài hằng số mạng a:

$a\sqrt{3}/4 = (r_{Ca^{2+}} + r_{F^-}) = (120 + 118) = 238{,}0$ pm $\rightarrow$ a = 550 pm = **$5{,}50\times10^{-8}$ cm**

+ Độ đặc khít:

Thể tích của các ion trong một ô cơ sở:

$V \text{ các ion} = 4\left(V_{Ca^{2+}} + 2V_{F^-}\right) = 4\times\dfrac{4}{3}\times\pi\times\left(r_{Ca^{2+}}^3 + 2r_{F^-}^3\right)$

$= 4\times4\dfrac{3{,}1416}{3}(120^3 + 2\times118^3) =$ **840×10^5 pm^3**

Độ đặc khít (P) = V ion/a^3 = $840\times10^5\times100\%/550^3$ = **50,5%**

+ Khối lượng riêng: $D = \dfrac{4\left(M_{Ca} + 2M_F\right)}{N\times a^3} = \dfrac{4(40{,}0 + 2\times19{,}0)}{6{,}022\times10^{23}\times5{,}50^3\times10^{-24}} =$ **3,11 g/cm^3**

1.b) Vì hằng số mạng không đổi:

$\dfrac{40{,}0\times(x-1) + 88{,}9\times x + 19{,}0\times(2+x)}{78{,}0} = \dfrac{3{,}38}{3{,}11} \Rightarrow x = 0{,}1 \rightarrow$ **$Ca_{0,9}Y_{0,1}F_{2,1}$**

1.c) Ngoài các hốc tứ diện, anion F^- còn có thể chiếm vị trí trung điểm các cạnh và tâm của ô mạng cơ sở (là các hốc lập phương tạo bởi F^- (hoặc hốc bát diện tạo bởi Ca^{2+}).

Kiểm tra kích thước hốc trống: $r_{hốc} + r_{F^-} = \dfrac{a\sqrt{3}}{4} = 120\,pm$ lớn hơn bán kính của F^-.

1.d) Số hốc lập phương còn trống: $1\times1 + 12\times1/4 = 4$ (hốc).

Do đó trong 1 ô mạng cơ sở có số ion F^-: $8 + 0{,}25\times4 = 9$ (ion).

Trong 1 ô mạng cơ sở có 4 đơn vị $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$, do đó: $x = \frac{9}{4} - 2 = \mathbf{0,25}$

→ công thức: $\mathbf{Ca_{0,75}Y_{0,25}F_{2,25}}$

Nếu thí sinh kết luận x = 0,25 mà không tính toán thì không cho điểm.

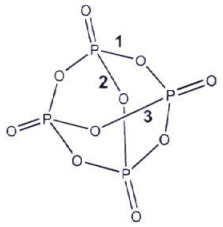
2.a) Xác định các chất và vẽ CTCT:

+ Xác định A1: $P:O = \frac{43,66}{31} : \frac{56,34}{16} = 2:5 \Rightarrow$ **A1: P_4O_{10}**

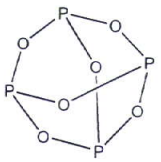
+ Xác định A2: $P:O = \frac{56,36}{31} : \frac{43,64}{16} = 2:3 \Rightarrow$ **A2: P_4O_6**

CTCT:

A1



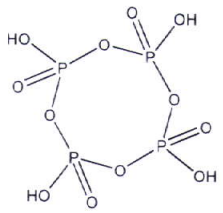
A2



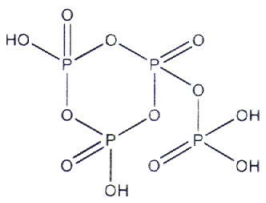
+ Xác định A3, A4: $P_4O_{10} + 2H_2O \rightarrow \mathbf{H_4P_4O_{12}} <=> \mathbf{(HPO_3)_4}$ cấu trúc vòng, có hai loại cấu trúc bền là vòng 8 (thủy phân liên kết 2, 3 trong **A1**) và vòng 6 (thủy phân liên kết 1, 2 trong **A1**).

CTCT hai đồng phân **A3** và **A4**:

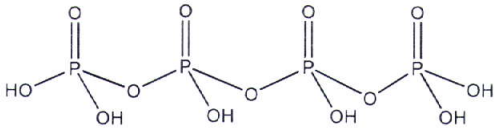
A3



A4



+ Xác định A5: $P_4O_{10} + 3H_2O \rightarrow \mathbf{H_6P_4O_{13}}$ (cấu trúc mạch thẳng)



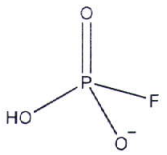
+ Xác định A8: Đặt công thức $Na_xH_yP_zO_tF_u$

Tỉ lệ: $z:t:u = \frac{19,62}{31} : \frac{50,63}{16} = \frac{12,03}{19} = 1:5:1$

Cho z = 1 → $23x + y = 158 - 31 - 16\times5 - 19 = 28 \rightarrow x = 1, y = 5$.

CTPT: **NaH_5PO_5F** → G là hợp chất muối: **$Na(HPO_3F).2H_2O$**

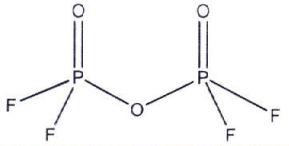
CTCT của anion **HPO_3F^-**



+ Xác định A9: $P_zO_tF_u$

Tỉ lệ: $z:t:u = \frac{33,33}{31} : \frac{25,81}{16} : \frac{40,86}{19} = 2:3:4 \rightarrow$ H: **$P_2O_3F_4$**

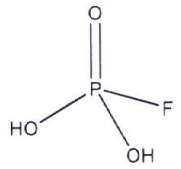
$$P_4O_{10} + 4HPO_2F_2 \rightarrow 2\mathbf{P_2O_3F_4} + 4HPO_3$$



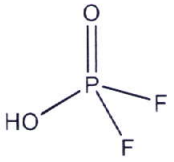
+ Xác định A6, A7 là: $P_4O_{10} + 4HF + 2H_2O \rightarrow \mathbf{4H_2PO_3F}$

$P_4O_{10} + 8HF \rightarrow \mathbf{4HPO_2F_2} + 2H_2O$

A6



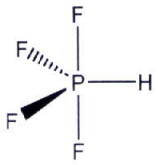
A7



+ Xác định A10: $H_yP_zF_u$

Tỉ lệ: $y : z : u = \frac{0,93}{1} = \frac{28,70}{31} = \frac{70,37}{19} = 1 : 1 : 4$ => **A10: HPF_4**

$P_4O_6 + 16HF \rightarrow \mathbf{4HPF_4} + 6H_2O$

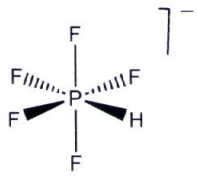


+ Xác định A11: $(Et_4N)_xH_yP_zF_t$

Tỉ lệ: $z : t = \frac{12,06}{31} : \frac{36,96}{19} = 1 : 5$

$\rightarrow 130x + y = 257–31–5\times19=131 \rightarrow x = 1, y = 1 \rightarrow$ **A11 : $Et_4N[HPF_5]$**

Cấu trúc của **A11**



*Chú ý: Thí sinh vẽ sai cấu trúc của **A10** (H ở vị trí axial) vẫn chấm điểm CTCT của **A10**.*
*Thí sinh chỉ viết công thức cấu tạo của **A11**, không cần vẽ cấu trúc.*

VI *(4,0 điểm)*

1.a) Xét dung dịch CO_3^{2-} $C_o = 0,020$ M. Trong dung dịch có các cân bằng sau:

(1) $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$ $\quad K_{b1} = K_w \times K_{a2} = 10^{-3,67}$

(2) $HCO_3^- \rightleftharpoons CO_{2(aq)} + OH^-$ $\quad K_{b2} = K_w \times K_{a1}^{-1} = 10^{-7,65}$

(3) $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $\quad K_w = 10^{-14}$

Vì $K_{b1} >> Kb2 \rightarrow$ Bỏ qua cân bằng (2) so với cân bằng (1)

$C_o \times K_{b1} = 4,28\times10^{-6} >> K_w = 10^{-14} \rightarrow$ Bỏ qua sự điện li của nước.

→ pH do cân bằng (1) quyết định. Xét cân bằng (1):

(1)	CO_3^{2-} +	H_2O	$\rightleftharpoons$	HCO_3^-	+ OH^-	$K_{b1} = 10^{-3,67}$
[ ]	$(0,020 - x)$			x	x	

Ta có: $K_{b1} = \frac{x^2}{0,020 - x} = 10^{-3,67} \rightarrow x = [OH^-] = 1,96\times10^{-3}$ M → pOH = 2,71→ **pH = 11,29**.

1.b) Sau khi thêm Na_2CO_3 vào mẫu nước cứng, ta có:

Ca^{2+} $\quad C^{01} = \frac{b}{1000\times100} \times \frac{19}{20} = 9,5b\times10^{-6}$ M; $\qquad CO_3^{2-}$ $\quad C^{02} = \frac{0,020\times1}{20} = 1,00\times10^{-3}$ M;

Vì sau phản ứng xử lí thu được nước mềm và có kết tủa $CaCO_3$ nên ta có:

$$[Ca^{2+}] = 5,00\times10^{-4} \text{ M} \rightarrow [CO_3^{2-}] = \frac{K_s}{[Ca^{2+}]} = \frac{10^{-8,35}}{5,00\times10^{-4}} = \mathbf{8,93\times10^{-6}\ M}$$

Phản ứng xử lí nước cứng:

$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3 \downarrow \qquad K_s^{-1} = 10^{8,35}$

Thành phần giới hạn (TPGH):

Ca^{2+}: $5{,}00\times10^{-4}$ M; CO_3^{2-}: $[C^{02}-(C^{01}-5{,}00\times10^{-4})]$ M; $CaCO_3$.

Vì $[CO_3^{2-}]\times K_{b1} = 1{,}91\times10^{-9} >> [CO_3^{2-}]\times K_{b2} = 2{,}00\times10^{-13}$; $K_w = 10^{-14}$ nên bỏ qua cân bằng thủy phân nấc 2 của CO_3^{2-} và sự điện li của nước.

Xét cân bằng chính sau:

(1)	CO_3^{2-} +	H_2O	$\rightleftharpoons$	HCO_3^-	+ OH^-	$K_{b1} = 10^{-3,67}$
[ ]	$8{,}93\times10^{-6}$			y	y	

Ta có: $K_{b1} = \dfrac{y^2}{8{,}93\times10^{-6}} = 10^{-3,67} \rightarrow y = [HCO_3^-] = 4{,}37\times10^{-5}$ M

$\rightarrow C_{CO_3^{2-}} = C^{02} - C^{01} + 5{,}00\times10^{-4} = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] = 8{,}93\times10^{-6} + 4{,}37\times10^{-5} = 5{,}26\times10^{-5}$ (M)

$\rightarrow C^{01} = \mathbf{1{,}45\times10^{-3}\ M}$ → Độ cứng ban đầu của mẫu nước là: $b = C^{01}/(9{,}5\times10^{-6}) = \mathbf{152{,}63\ mg/L}$

2.a) Sau khi trộn, ta có: Ni^{2+} $C^{01} = 1{,}05\times10^{-2}$ M; Cd^{2+} $C^{02} = 1{,}05\times10^{-2}$ M; CN^- $C^{03} = 0{,}42$ M

Vì $C^{03} >> C^{01}$, C^{02} và $\beta_4 = 17{,}92$; $\beta_4' = 10^{30,22}$ rất lớn nên các phản ứng sau đây coi như sau ra hoàn toàn.

Xét các phản ứng:

(1) $Ni^{2+} + 4CN^- \rightarrow Ni(CN)_4^{2-}$

(2) $Cd^{2+} + 4CN^- \rightarrow Cd(CN)_4^{2-}$

TPGH: $Ni(CN)_4^{2-}$: $1{,}05\times10^{-2}$ M; $Cd(CN)_4^{2-}$: $1{,}05\times10^{-2}$ M; CN^- 0,336 M

- Trong dung dịch có các cân bằng sau:

(3)	$Ni(CN)_4^{2-}$	$\rightleftharpoons$	$Ni^{2+} + 4CN^-$	$K_3 = \beta_4'^{-1} = 10^{-30,22}$
(4)	$Cd(CN)_4^{2-}$	$\rightleftharpoons$	$Cd^{2+} + 4CN^-$	$K_4 = \beta_4^{-1} = 10^{-17,92}$
(5)	$CN^- + H_2O$	$\rightleftharpoons$	$HCN + OH^-$	$K_b = K_w\times K_a^{-1} = 10^{-4,65}$
(6)	H_2O	$\rightleftharpoons$	$H^+ + OH^-$	$K_w = 10^{-14}$

Vì K_3, K_4 rất nhỏ và CN^- dư nên CN^- phân li ở cân bằng (3), (4) không ảnh hưởng đến pH của dung dịch. Mặt khác: Vì $C_{CN^-}\times K_b = 7{,}52\times10^{-6} >> K_w = 10^{-14}$ nên cân bằng (5) quyết định pH.

Xét cân bằng (5):

	CN^- +	H_2O	$\rightleftharpoons$	HCN +	OH^-	$K_b = 10^{-4,65}$
[ ]	$(0{,}336 - x)$			x	x	

Ta có: $K_b = \dfrac{x^2}{0{,}336 - x} = 10^{-4,65} \rightarrow x = [OH^-] = 2{,}73\times10^{-3}$ M → **pH = 11,44**

2.b) Sau khi thêm Na_2S thì dung dịch gồm:

$Ni(CN)_4^{2-}$: $C_1 = \dfrac{1{,}05\times10^{-2}\times2{,}00}{2{,}10} = 1{,}00\times10^{-2}$ M;

$Cd(CN)_4^{2-}$: $C_2 = \dfrac{1{,}05\times10^{-2}\times2{,}00}{2{,}10} = 1{,}00\times10^{-2}$ M;

CN^- :$C_3 = \dfrac{0{,}336\times2{,}00}{2{,}10} = 0{,}32$ M;

S^{2-}: $C_4 = \dfrac{0{,}10\times0{,}42}{2{,}10} = 2{,}00\times10^{-2}$ M

Giả sử trong hỗn hợp **R** có kết tủa CdS, phản ứng:

(1) $Cd(CN)_4^{2-} + S^{2-} \rightarrow CdS + 4CN^-$ $K_1 = 10^{8,18}$

Vì K_1 rất lớn nên coi phản ứng là hoàn toàn → TPGH trong hỗn hợp **R**:

$Ni(CN)_4^{2-}$ 0,0100 M; CN^- 0,360 M; S^{2-} 0,0100 M; CdS.

Khi đó, trong dung dịch có các cân bằng sau:

(2)	$Ni(CN)_4^{2-}$	$\rightleftharpoons$	$Ni^{2+} + 4CN^-$	$\beta_4^{-1} = 10^{-30,22}$
(3)	$CdS + 4CN^-$	$\rightleftharpoons$	$Cd(CN)_4^{2-} + S^{2-}$	$K_2 = \beta_4\times K_{s2} = 10^{-8,18}$
(4)	$S^{2-} + H_2O$	$\rightleftharpoons$	$HS^- + OH^-$	$K_{b1} = K_w\times K_{a2}^{-1} = 10^{-1,1}$

(5) $HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$ $K_{b2} = K_w \times K_{a1}^{-1} = 10^{-6,98}$

(6) $CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$ $K_b = K_w \times K_a^{-1} = 10^{-4,65}$

(7) $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ $K_w = 10^{-14}$

Vì:

- Phối tử CN^- dư và β_4^{-1} rất nhỏ nên coi phức chất $Ni(CN)_4^{2-}$ phân li không đáng kể.
- K_2 rất nhỏ và lượng S^{2-} còn dư nên giả thiết lượng S^{2-} tan ra ở cân bằng (4) không ảnh hưởng đến pH của dung dịch.
- $C_{S^{2-}} \times K_{b1} = 7,94\times10^{-4} >> C_{S^{2-}} \times K_{b2} = 10^{-8,98}$; $K_w = 10^{-14}$ nên cân bằng (4) và (6) quyết định pH của hệ.

Biểu thức bảo toàn OH^-:

$$[OH^-] = [HS^-] + [HCN]$$

$$[OH^-] = C_{S^{2-}} \frac{K_{b1}}{[OH^-] + K_{b1}} + C_{CN^-} \frac{K_b}{[OH^-] + K_b}$$

$$[OH^-] = 0,01\frac{10^{-1,1}}{[OH^-] + 10^{-1,1}} + 0,36\frac{10^{-4,65}}{[OH^-] + 10^{-4,65}}$$

→ $[OH^-] = 9,73\times10^{-3}$ M → **pH = 11,99.**

Khi đó, thành phần cân bằng như sau:

$[S^{2-}] = 1,095\times10^{-3}$ M; $[CN^-] = 0,359$ M; $[Ni(CN)_4^{2-}] = 0,0100$ M; CdS

- Gọi y là độ tan của CdS. Vì CN^- dư và $\beta_4' = 10^{17,92}$ rất lớn nên Cd^{2+} tan ra trong dung dịch chủ yếu ở dạng $[Cd(CN)_4^{2-}]$, nghĩa là: $y = [Cd(CN)_4^{2-}] = [Cd^{2+}]\times\beta_4'\times[CN^-]^4$ (I)

Vì trong hệ đang giả thiết có kết tủa nên $[Cd^{2+}] = K_{s2}/[S^{2-}] = 7,25\times10^{-24}$ M.

Từ (I), suy ra: $y = 1,00\times10^{-7}$ M << $C^{02} = 0,0100$ M → **CdS không tan hết.**

Suy ra, giả sử trong **R** có kết tủa là đúng.

Kiểm tra giả thiết: Độ tan của CdS $= y << C_{S^{2-}} = 0,0100$ M nên S^{2-} tan ra từ CdS không ảnh hưởng tới pH là đúng.

Nếu thí sinh đánh giá như sau thì vẫn cho đủ số điểm.

Vì :

- Phối tử CN^- dư và β_4^{-1} rất nhỏ nên coi phức chất $Ni(CN)_4^{2-}$ phân li không đáng kể.
- K_2 rất nhỏ và lượng S^{2-} còn dư nên giả thiết lượng S^{2-} tan ra ở cân bằng (4) không ảnh hưởng đến pH của dung dịch.
- $C_{S^{2-}} \times K_{b1} = 7,94\times10^{-4} >> C_{S^{2-}} \times K_{b2} = 10^{-8,98}$; $C_{CN^-} \times K_b = 8,06\times10^{-6}$; $K_w = 10^{-14}$ nên cân bằng (4) quyết định pH của hệ:

Xét cân bằng (4):

	S^{2-} +	H_2O ↔	HS^- +	OH^-	$K_{b1} = 10^{-1,1}$
[ ]	$(0,01 - x)$		x	x	

$$K_{b1} = \frac{x^2}{0,01 - x} = 10^{-1,1} \rightarrow x = [OH^-] = 8,98\times10^{-3}\text{ M} \rightarrow \textbf{pH = 11,95.}$$

Khi đó, thành phần cân bằng như sau:

$[S^{2-}] = (0,0100 - x) = 1,02\times10^{-3}$ M; $[CN^-] = 0,359$ M; $[Ni(CN)_4^{2-}] = 0,0100$ M; CdS

- Gọi y là độ tan của CdS. Vì CN^- dư và $\beta_4' = 10^{17,92}$ rất lớn nên Cd^{2+} tan ra trong dung dịch chủ yếu ở dạng $[Cd(CN)_4^{2-}]$, nghĩa là: $y = [Cd(CN)_4^{2-}] = [Cd^{2+}]\times\beta_4'\times[CN^-]^4$ (I)

Vì trong hệ đang giả thiết có kết tủa nên $[Cd^{2+}] = \frac{K_{s2}}{[S^{2-}]} = 7,79\times10^{-24}$ M.

Từ (I), suy ra: $y = 1,08\times10^{-7}$ M << $C^{02} = 0,0100$ M → **CdS không tan hết.**

	Suy ra, giả sử trong R có kết tủa là đúng. Kiểm tra giả thiết: Độ tan của CdS $= y << C_{S^{2-}} = 0{,}0100$ M nên S^{2-} tan ra từ CdS không ảnh hưởng tới pH là đúng.} Mặt khác: Từ cân bằng (2), ta có: $$[Ni^{2+}] = \frac{[Ni(CN)_4^{2-}]}{\beta_4 \times [CN^-]^4} = \frac{0{,}0100}{10^{30,22} \times 0{,}359^4} = 3{,}63\times10^{-31}\ \text{M}$$ Khi đó: $[Ni^{2+}]\times[S^{2-}] = 3{,}97\times10^{-34} < K_{s1} = 10^{-18,50}$ → **Không có kết tủa NiS.** Vậy, trong hỗn hợp **R** chỉ có kết tủa CdS. Khi đó, khối lượng CdS là: $m = (0{,}0100 - y)\times144{,}4\times2{,}1\times10^{-3} =$ **$3{,}03\times10^{-3}$ gam.**
	3.a) Khối lượng borax rắn cần dùng: $m = 0{,}05\times0{,}1\times381{,}2 =$ **1,906 gam** *Cách pha:* - Cân chính xác 1,906 gam borax rắn, chuyển vào cốc thủy tinh và hòa tan hoàn toàn bằng nước cất. - Chuyển hết lượng dung dịch vào bình định mức 100 mL; tráng cốc và đũa thủy tinh 2-3 lần và chuyển toàn bộ nước tráng vào bình định mức. - Thêm nước cất đến khoảng 2/3 bình, lắc đều; thêm tiếp nước cất và định mức đến vạch. - Đậy nắp và trộn đều dung dịch. *Thí sinh nêu được các ý chính sau sẽ cho đủ điểm:* *+ Cân chất rắn; hòa tan bằng nước cất* *+ Sử dụng bình định mức 100 mL để pha.* *+ Định mức đến vạch bằng nước cất, trộn đều dung dịch.*
	3.b) Cách đọc đúng là **cách I**
	3.c) Nồng độ HCl tính được từ kết quả chuẩn độ sẽ nhỏ hơn so với nồng độ thực. *Giải thích:* Khi pha trong bình định mức có thể tích nhỏ hơn 100 mL, nồng độ borax thực tế ($C_{thực}$) pha được sẽ cao hơn so với giá trị đã biết (C_o). Tuy nhiên, người làm thí nghiệm không biết giá trị thực, chỉ biết giá trị tính theo thể tích bình là 100 mL (C_o). Do đó, khi chuẩn độ V_o mL dung dịch borax chuẩn độ sẽ tiêu tốn thể tích HCl lớn hơn so với trường hợp bình định mức đúng 100 mL. Nghĩa là thể tích đọc được trên buret (V_T) lớn hơn so với thể tích HCl đúng (V_D) hay $V_T > V_D$. Khi tính toán, ta thấy: $$C_{HCl,\ tính} = \frac{2C_oV_o}{V_T} < C_{HCl,\ thực} = \frac{2C_oV_o}{V_D}$$ *Thí sinh có thể lập luận theo nồng độ, nếu đúng vẫn cho đủ điểm.*
	Tổng điểm toàn bài: 20,0 điểm

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA
TRUNG HỌC PHỔ THÔNG
NĂM HỌC 2023-2024

HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC

Môn: **HÓA HỌC**

Ngày thi thứ hai: **06/01/2024**

(Hướng dẫn chấm thi có 11 trang)

I. HƯỚNG DẪN CHUNG

1. Giám khảo chấm đúng như Đáp án – Thang điểm của Bộ Giáo dục và Đào tạo.

2. Nếu thí sinh có cách trả lời khác đáp án nhưng đúng thì giám khảo vẫn chấm điểm theo thang điểm của Hướng dẫn chấm thi.

3. Giám khảo không quy tròn điểm thành phần của từng câu, điểm của bài thi.

Các chữ và kí hiệu viết tắt: Ac: acetyl; Boc: *tert*-butoxycarbonyl; Bn: benzyl; ^{t}Bu: *tert*-butyl; Bz: benzoyl; Cbz: benzyloxycarbonyl; DBU: 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene; DIBALH: diisobutylaluminium hydride; DMAP: 4-dimethylaminopyridine; DMF: *N,N*-dimethylformamide; DMSO: dimethylsunfoxide; Et: ethyl; KHMDS: potassium hexamethyldisilazide; LDA: lithium diisopropylamide; LHMDS: lithium hexamethyldisilazide; *m*CPBA: *m*-chloroperbenzoic acid; Me: methyl; Ms: mesyl; PCC: pyridinium chlorochromate; Ph: phenyl; PIFA: bis(trifluoroacetoxy)iodobenzene; PMB: *p*-methoxybenzyl; ^{i}Pr: *iso*-propyl; TBA: tetrabutylammonium; TBS: *tert*-butyldimethylsilyl; TEMPO: 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl free radical; TES: triethylsilyl; TIPS: triisopropylsilyl; Tf: trifluoromethanesulfonyl; TFA: trifluoroacetic acid; THF: tetrahydrofuran; TMS: trimethylsilyl; Tol: tolyl; Ts: tosyl; *l*: lỏng.

Cho: H = 1,0; C = 12,0; N = 14,0; O = 16,0; Na = 23,0; Mn = 54,9; Zn = 65,4; Br = 79,9; I = 126,9; $Z_H = 1$; $Z_C = 6$; $Z_O = 8$; $Z_{Na} = 11$; $Z_{Mn} = 25$; $Z_{Br} = 35$; $Z_I = 53$.

Các quy trình tổng hợp hữu cơ có đủ các chất vô cơ, dung môi, xúc tác, điều kiện cần thiết và bỏ qua yếu tố lập thể.

II. ĐÁP ÁN – THANG ĐIỂM

<table>
<tr><th>Câu</th><th>Nội dung</th></tr>
<tr><td>I (3,5 điểm)</td><td>
1.a) Để xác định A, sử dụng các số liệu thiêu nhiệt chuẩn của các alkane: sự chênh lệch của thiêu nhiệt chuẩn giữa 2 alkane liền kề nhau, hơn kém nhau 1 nhóm CH_2, chính là thiêu nhiệt chuẩn tính cho 1 nhóm CH_2
<table>
<tr><td>Alkane</td><td>propane</td><td>n-butane</td><td>n-pentane</td><td>n-hexane</td></tr>
<tr><td>$\Delta_c H^0_{298}$</td><td>– 530,59</td><td>– 687,62</td><td>– 845,12</td><td>– 1002,39</td></tr>
<tr><td>$|A|$ =, kcal mol^{-1}</td><td>-</td><td>157,03</td><td>157,50</td><td>157,27</td></tr>
</table>
Giá trị trung bình của $|A| = 157{,}3$ kcal mol^{-1}
$SC\ (\text{cyclopropane}) = \left|\frac{-499{,}76}{3}\right| - 157{,}3 = 9{,}29\ \text{kcal mol}^{-1}$
$SC\ (\text{cyclopentane}) = \left|\frac{-793{,}40}{5}\right| - 157{,}3 = 1{,}38\ \text{kcal mol}^{-1}$
Vì SC của cyclopropane lớn hơn của cyclopentane nên vòng cyclopropane kém bền hơn cyclopentane.
Nếu thí sinh sử dụng phương pháp hồi quy tuyến tính, xác định giá trị thiêu nhiệt chuẩn của các nhóm CH_3 và CH_2 vẫn cho điểm tối đa.
</td></tr>
<tr><td></td><td>1.b) Có 2 liên kết C – H giống nhau, tổng %s trong đóng góp trong 2 AO lai hóa tạo 2 liên kết C – H này là 2 × 31,94% = 63,88%</td></tr>
</table>

Có 2 liên kết C – C giống nhau, %s trong mỗi AO lai hóa tham gia tạo liên kết là (100% – 63,88%)/2 = 18,06 %

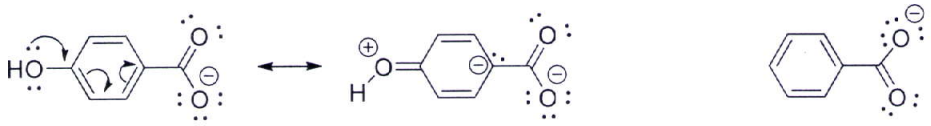
$$\cos\theta = \frac{18,06}{18,06-100} = -0,220 \Rightarrow \theta = 102,71^\circ$$

$$\alpha = (102,71-60)/2 = 21,35^\circ$$

1.c) Sức căng của vòng là tổ hợp của hai loại tương tác: sức căng (nội) vòng và tương tác đẩy giữa các liên kết C–H. Góc C–C–C trong cyclopropane nhỏ hơn so với góc tương ứng của cyclobutane dẫn đến sức căng nội vòng của cyclopropane lớn hơn so với cyclobutane. Tuy nhiên, trong cyclobutane có nhiều hơn 2 liên kết C–H so với cyclopropane dẫn đến tương tác đẩy giữa chúng (*torisonal strain*) trong cyclobutane cao hơn. Hai yếu tố này dẫn đến việc cyclopropane và cyclobutane có sức căng gần bằng nhau.

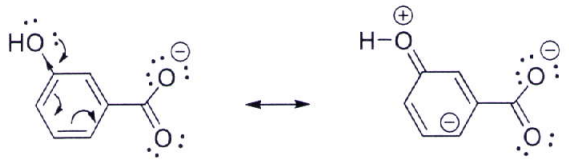
2.a) 4,54: p*K*a của *p*-hydroxybenzoic acid;
4,06: p*K*a của *m*-hydroxybenzoic acid;
2,97: p*K*a của *o*-hydroxybenzoic acid;

2.b) Ở dạng base liên hợp *p*-hydroxybenzoate, nhóm HO đẩy electron về nguyên tử carbon liên kết trực tiếp với nhóm COO^- theo hiệu ứng liên hợp (+C) làm tăng ***tương tác đẩy tĩnh điện giữa hai trung tâm điện âm gần nhau***. Mặt khác, hiệu ứng –I của nhóm OH lại yếu vì ở xa nhóm COO^- khiến cho base liên hợp này không được bền hóa nhiều bởi hiệu ứng –I. Bởi vậy, *p*-hydroxybenzoic acid có tính acid yếu hơn benzoic acid và yếu nhất trong số ba đồng phân.



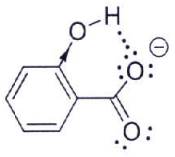
p-hydroxybenzoate benzoate

Ở dạng base liên hợp *m*-hydroxybenzoate, nhóm HO không đẩy electron về nguyên tử carbon liên kết trực tiếp với nhóm COO^- như trường hợp base liên hợp *p*-hydroxybenzoate, dẫn đến base liên hợp này không bị giảm độ bền bởi tương tác đẩy tĩnh điện nhiều như với trường hợp đồng phân *para*. Đồng thời, hiệu ứng cảm ứng hút electron (–I) của liên kết C–O(H) phenol ở gần nhóm COO^- hơn so với đồng phân *para*- góp phần làm giải tỏa bớt điện tích âm trong hệ *m*-hydroxybenzoate. Do đó, *m*-hydroxybenzoic acid có tính acid mạnh hơn benzoic acid.



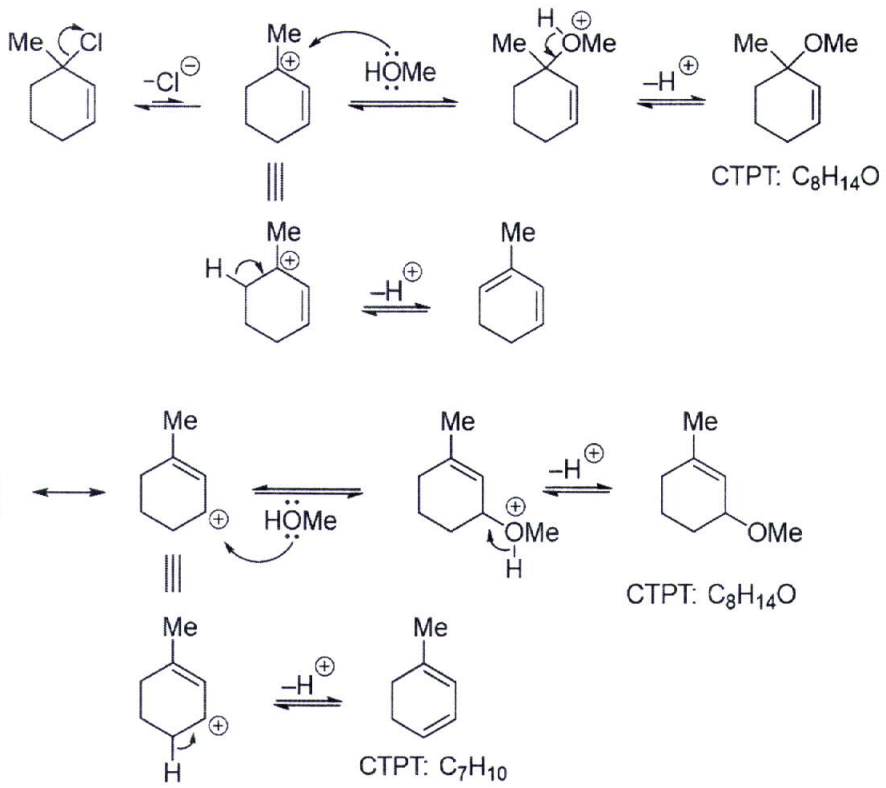
m-hydroxybenzoate

Ở dạng base liên hợp *o*-hydroxybenzoate, hiệu ứng liên hợp (+C) của nhóm OH làm giảm bền hệ benzoate tương tự như đồng phân *para*-. Tuy nhiên nhóm OH lại có hiệu ứng hút electron (–I) mạnh hơn do ở gần với nhóm COO^- hơn so với hai đồng phân còn lại và đặc biệt tạo liên kết hydrogen nội phân tử với nhóm COO^- làm bền hóa dạng base liên hợp này hơn. Tổng các hiệu ứng này dẫn đến *o*-hydroxybenzoic acid có tính acid mạnh hơn so với benzoic acid và mạnh nhất trong số ba đồng phân.



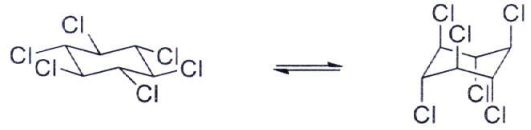
o-hydroxybenzoate

3.a) Có hai đồng phân $C_8H_{14}O$ chủ yếu thu được từ phản ứng thế S_N1 và hai đồng phân C_7H_{10} chủ yếu thu được từ phản ứng tách loại E1.



Thí sinh vẽ sơ đồ trình bày sự hình thành theo hướng hình thành sản phẩm methylenecyclohexene (kém bền hơn) thì vẫn cho đủ điểm.

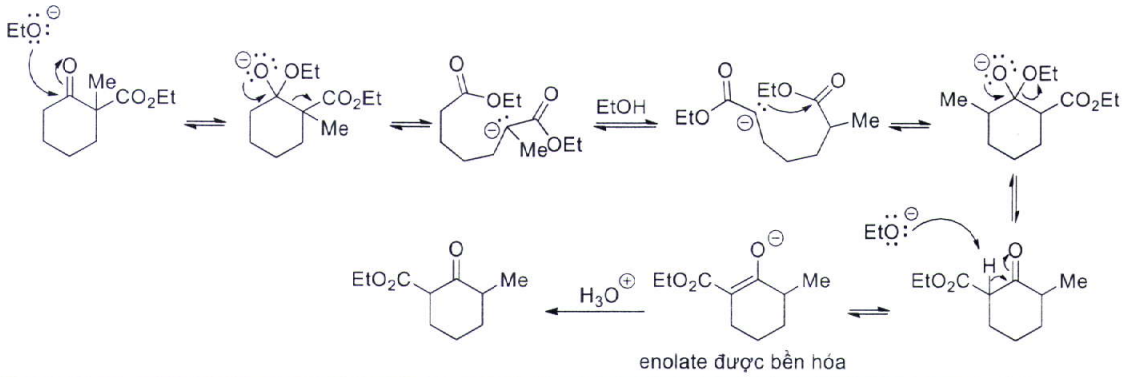
3.b) Để phản ứng tách với base (theo cơ chế E2) xảy ra thuận lợi trong vòng cyclohexane, liên kết C–H và C–Cl ở hai nguyên tử C cạnh nhau cần ở tương quan *trans diaxial* (*anti*). Tuy nhiên, đồng phân dưới đây dù ở cấu dạng nào cũng không chứa liên kết C–H và C–Cl ở tương quan *trans diaxial* nên đồng phân này tham gia phản ứng tách E2 ra chậm hơn rất nhiều so với các đồng phân khác.



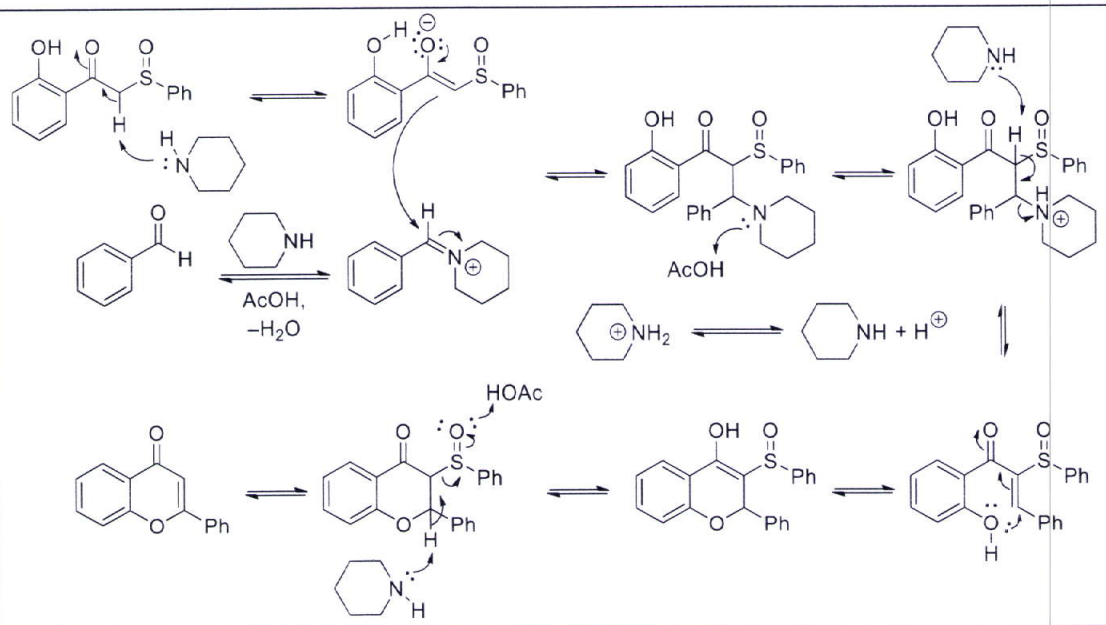
không chứa đồng thời liên kết *trans diaxial* C–H và C–Cl

II *(2,0 điểm)*

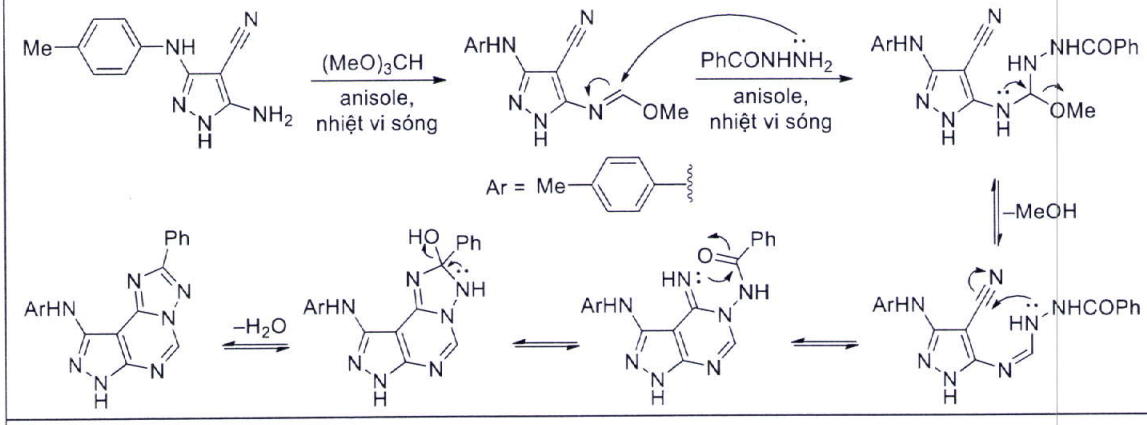
1.



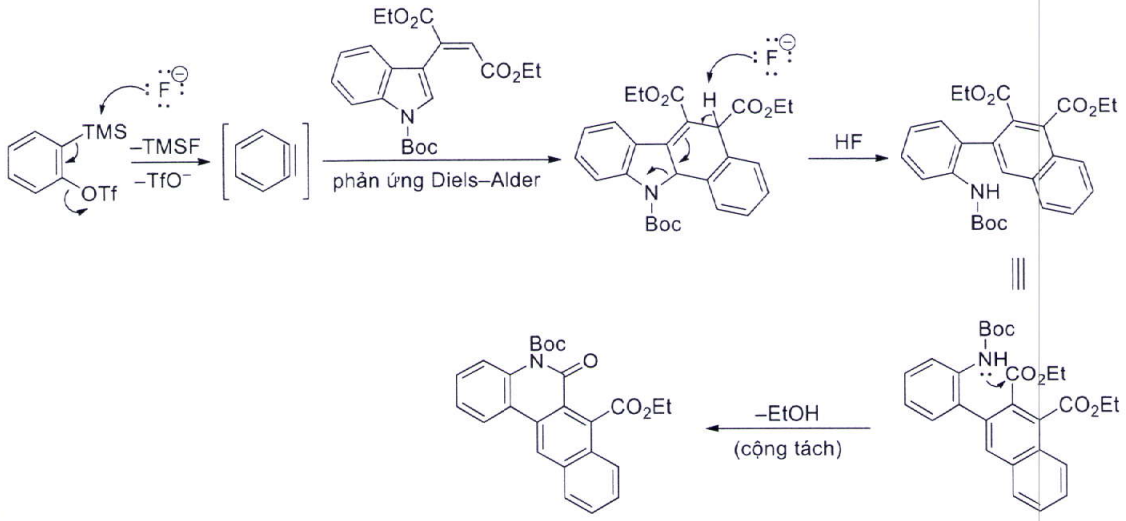
2.



3.

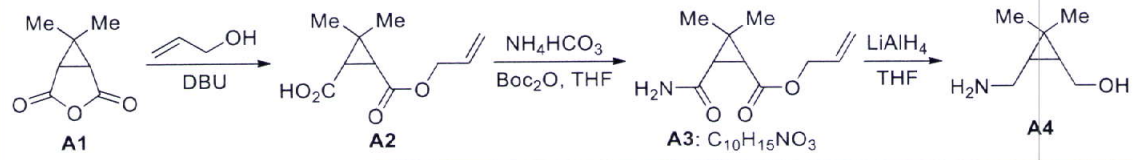


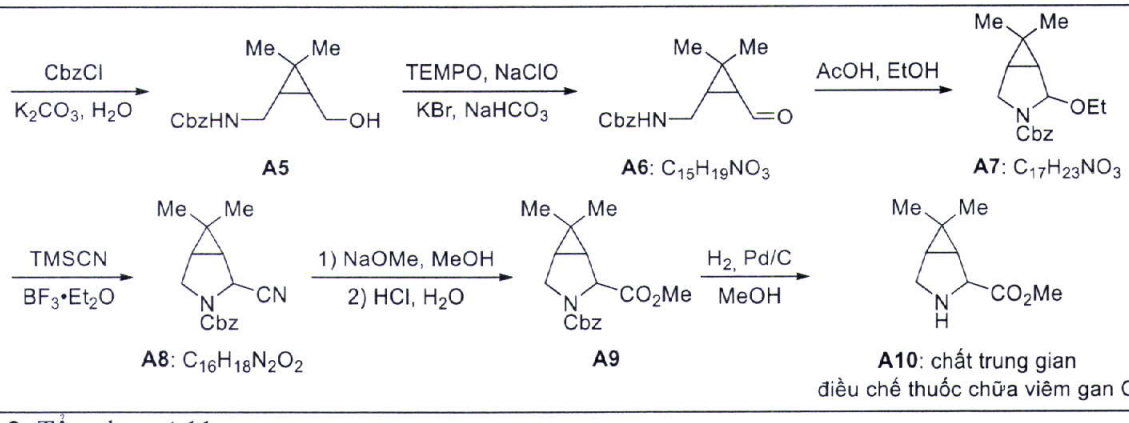
4.



III *(3,0 điểm)*

1.



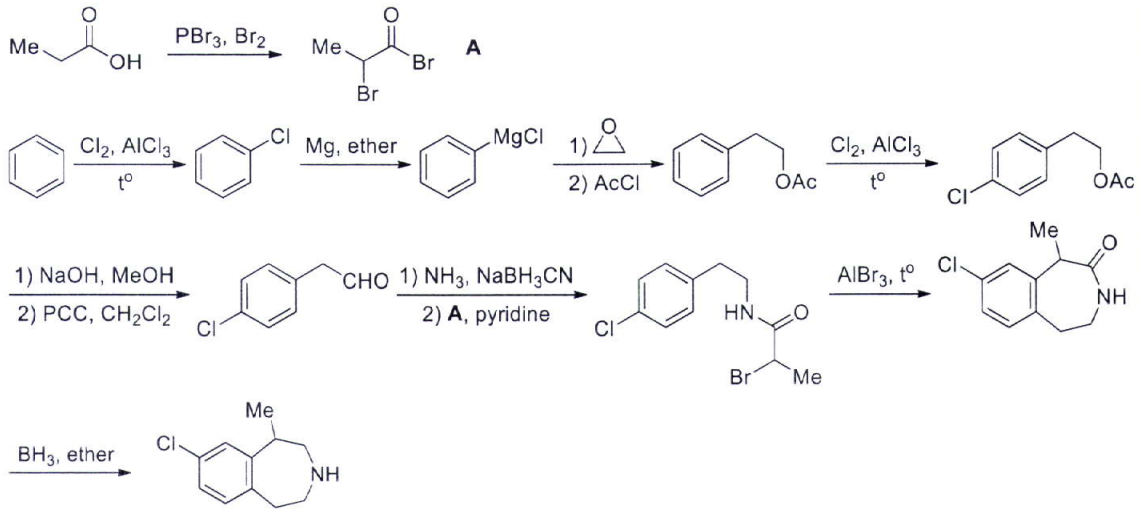


A5 **A6**: $C_{15}H_{19}NO_3$ **A7**: $C_{17}H_{23}NO_3$

A8: $C_{16}H_{18}N_2O_2$ **A9**

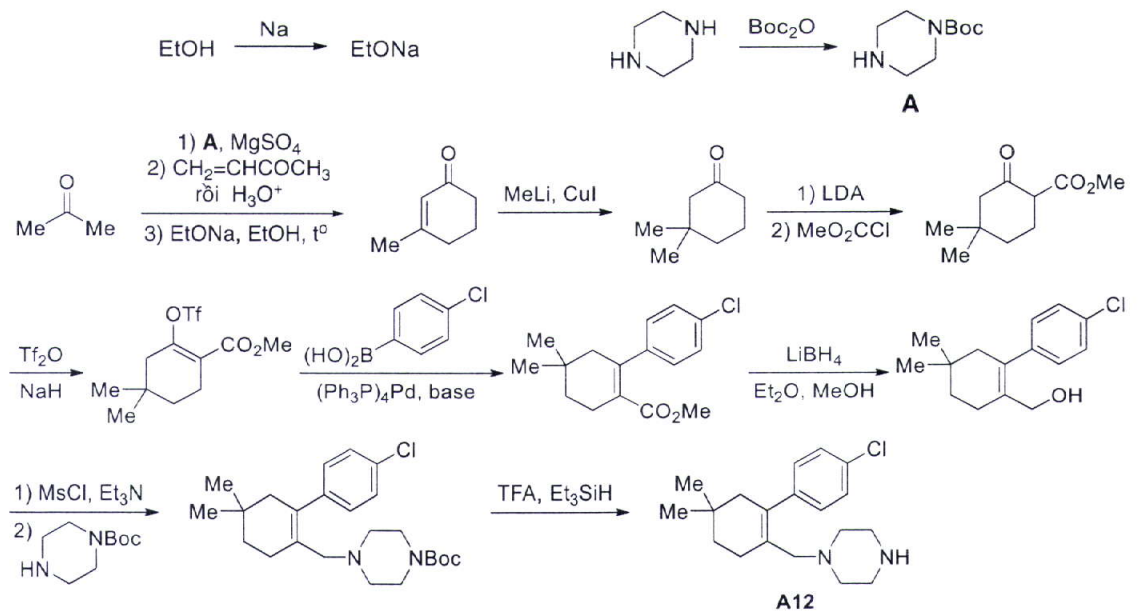
A10: chất trung gian điều chế thuốc chữa viêm gan C

2. Tổng hợp **A11**:



A11

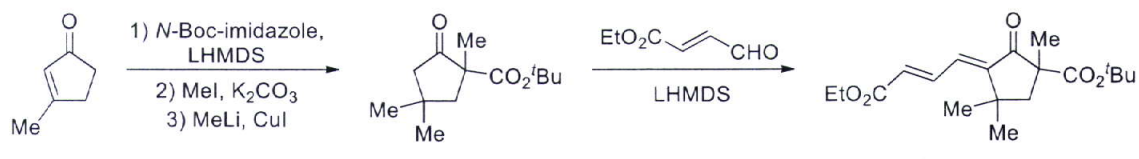
Tổng hợp **A12**:



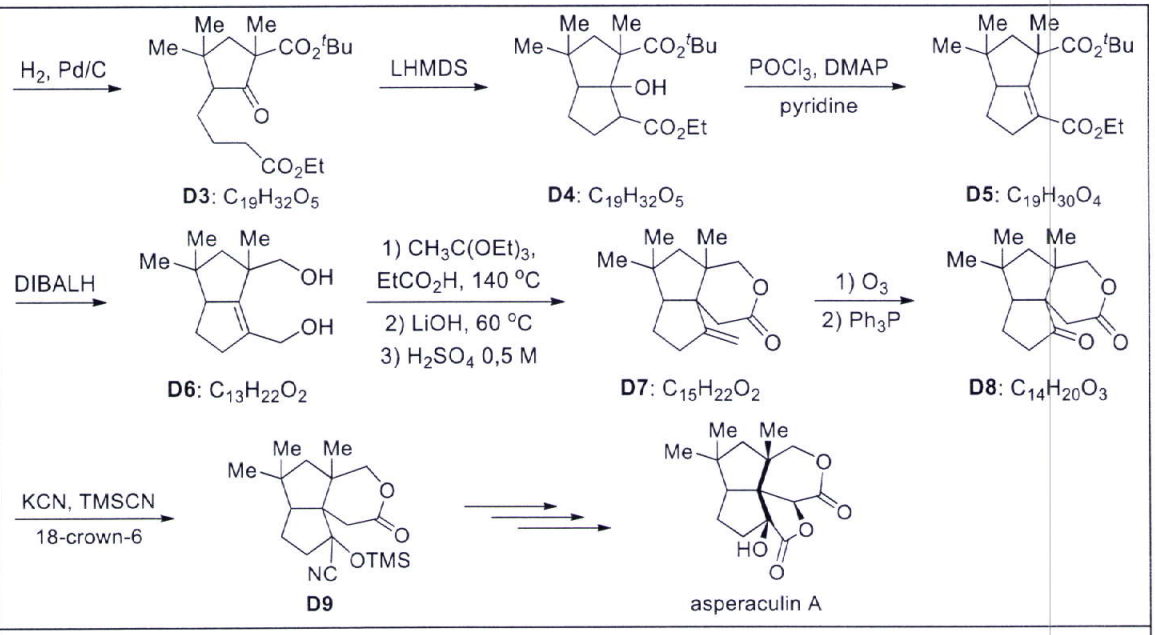
A12

IV *(4,0 điểm)*

1.



D1: $C_{13}H_{22}O_3$ **D2**: $C_{19}H_{28}O_5$

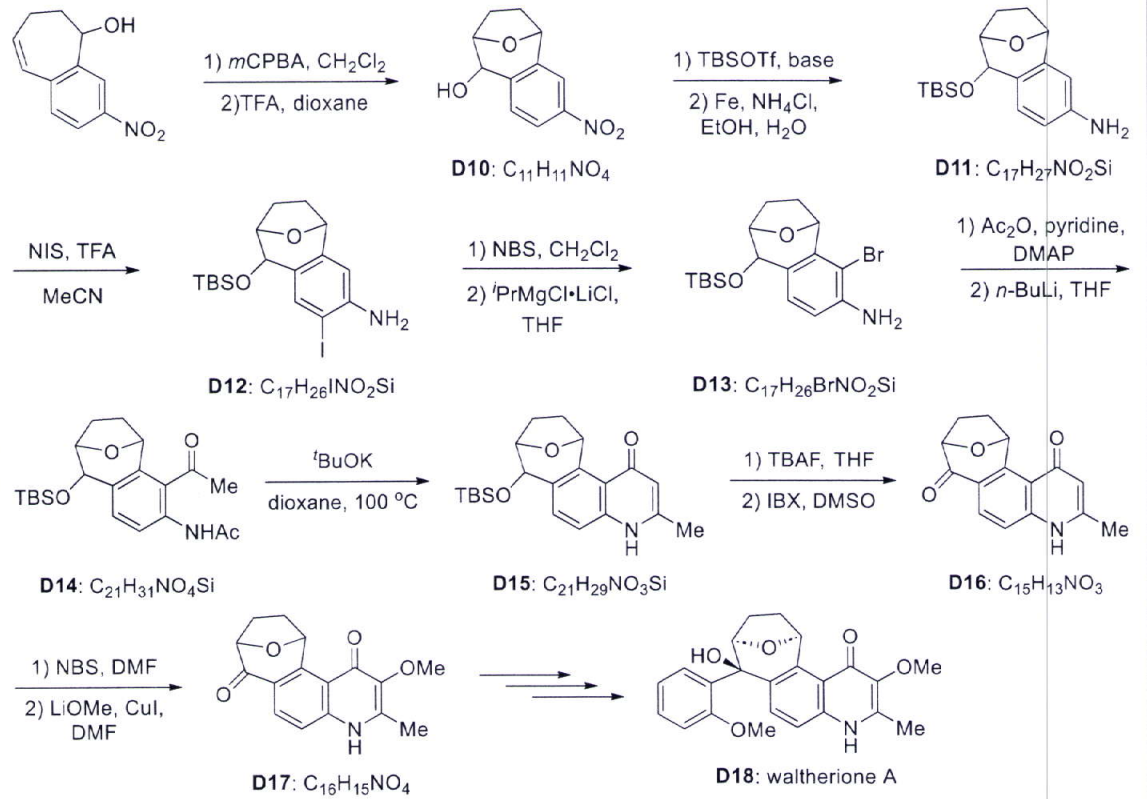


D3: $C_{19}H_{32}O_5$ **D4**: $C_{19}H_{32}O_5$ **D5**: $C_{19}H_{30}O_4$

D6: $C_{13}H_{22}O_2$ **D7**: $C_{15}H_{22}O_2$ **D8**: $C_{14}H_{20}O_3$

D9 asperaculin A

2.



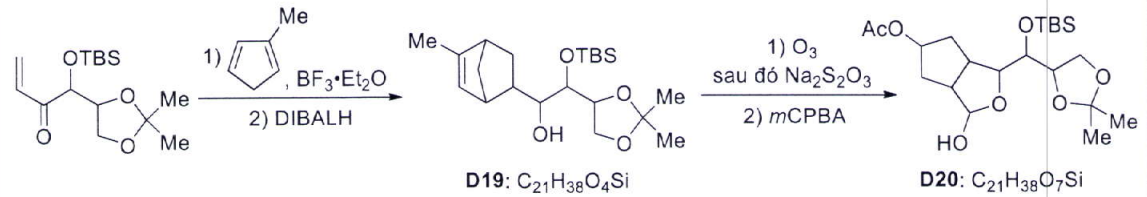
D10: $C_{11}H_{11}NO_4$ **D11**: $C_{17}H_{27}NO_2Si$

D12: $C_{17}H_{26}INO_2Si$ **D13**: $C_{17}H_{26}BrNO_2Si$

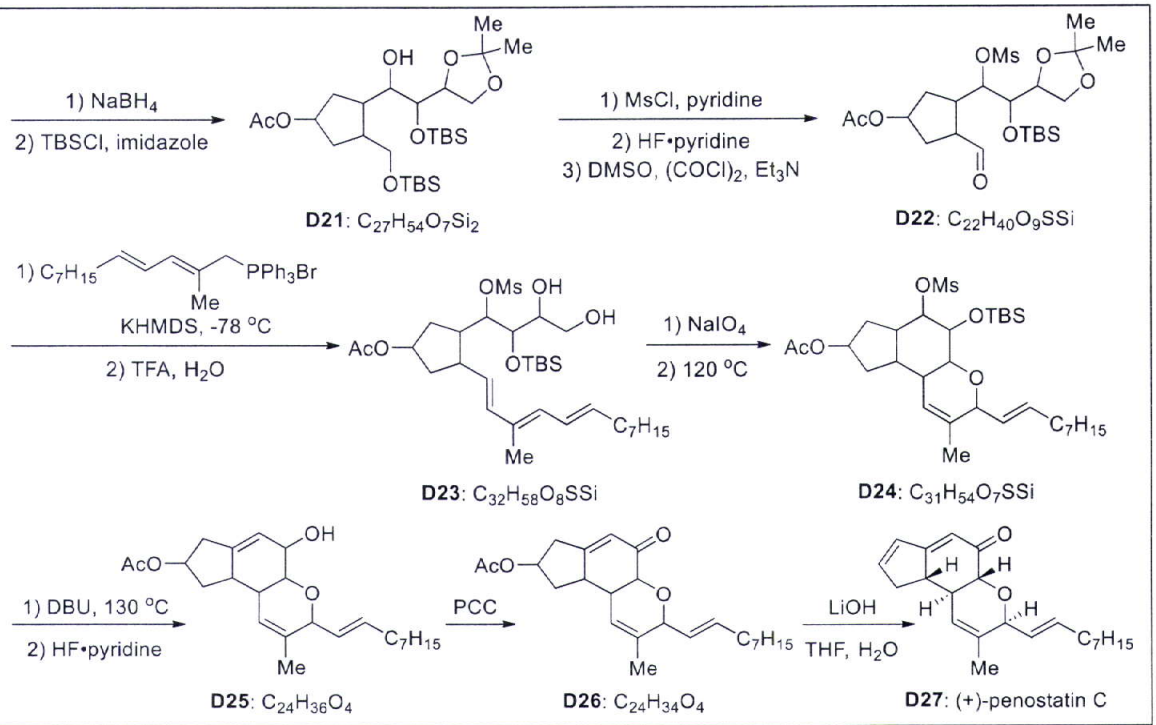
D14: $C_{21}H_{31}NO_4Si$ **D15**: $C_{21}H_{29}NO_3Si$ **D16**: $C_{15}H_{13}NO_3$

D17: $C_{16}H_{15}NO_4$ **D18**: waltherione A

3. *Thí sinh có thể vẽ cấu tạo sản phẩm* **D20** *dưới dạng aldehyde/alcohol tự do.*

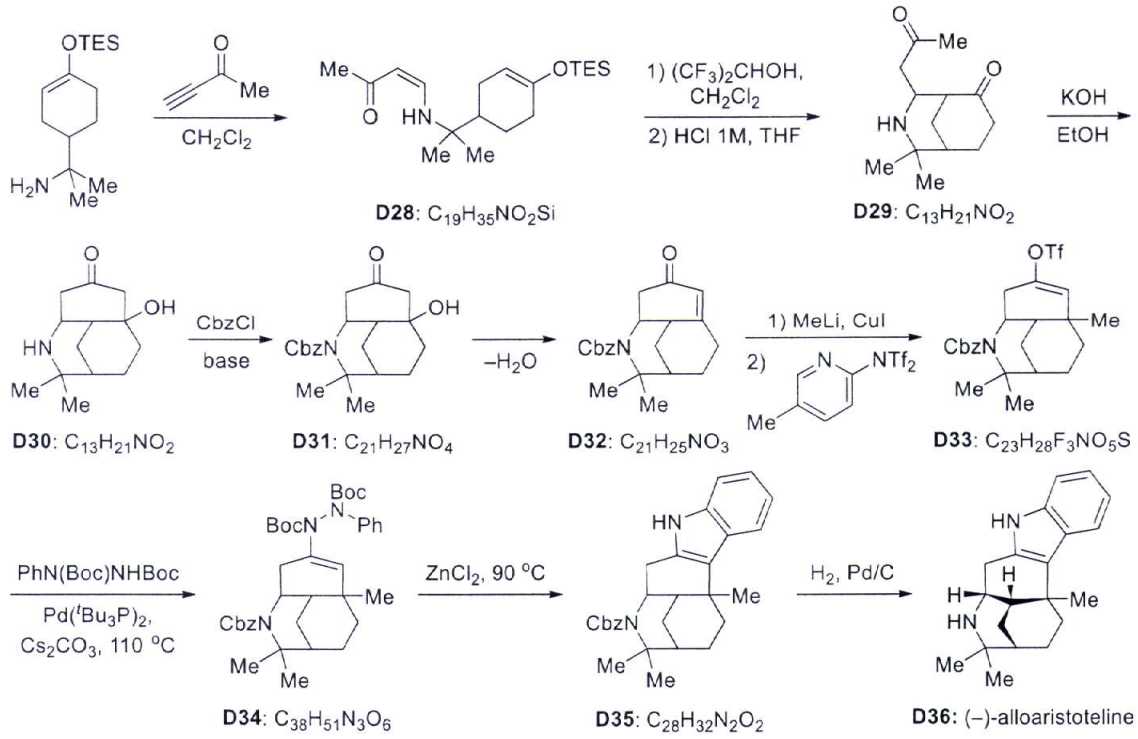


D19: $C_{21}H_{38}O_4Si$ **D20**: $C_{21}H_{38}O_7Si$



D21: $C_{27}H_{54}O_7Si_2$ **D22**: $C_{22}H_{40}O_9SSi$ **D23**: $C_{32}H_{58}O_8SSi$ **D24**: $C_{31}H_{54}O_7SSi$ **D25**: $C_{24}H_{36}O_4$ **D26**: $C_{24}H_{34}O_4$ **D27**: (+)-penostatin C

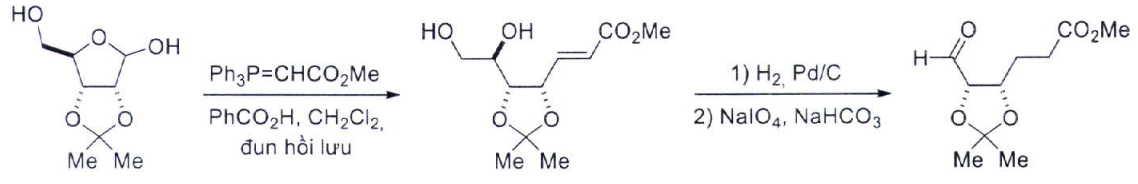
4.



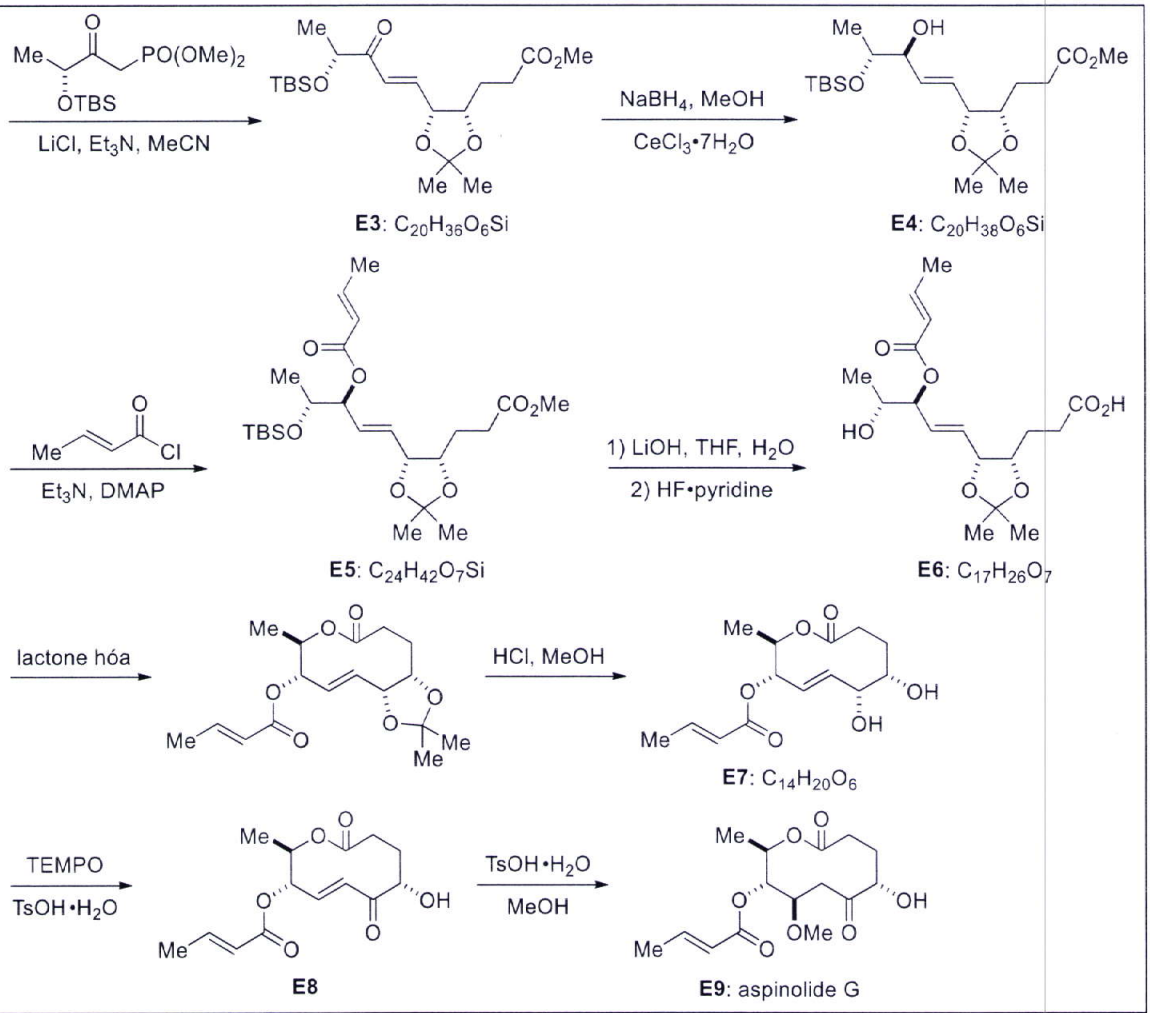
D28: $C_{19}H_{35}NO_2Si$ **D29**: $C_{13}H_{21}NO_2$ **D30**: $C_{13}H_{21}NO_2$ **D31**: $C_{21}H_{27}NO_4$ **D32**: $C_{21}H_{25}NO_3$ **D33**: $C_{23}H_{28}F_3NO_5S$ **D34**: $C_{38}H_{51}N_3O_6$ **D35**: $C_{28}H_{32}N_2O_2$ **D36**: (–)-alloaristoteline

V *(2,5 điểm)*

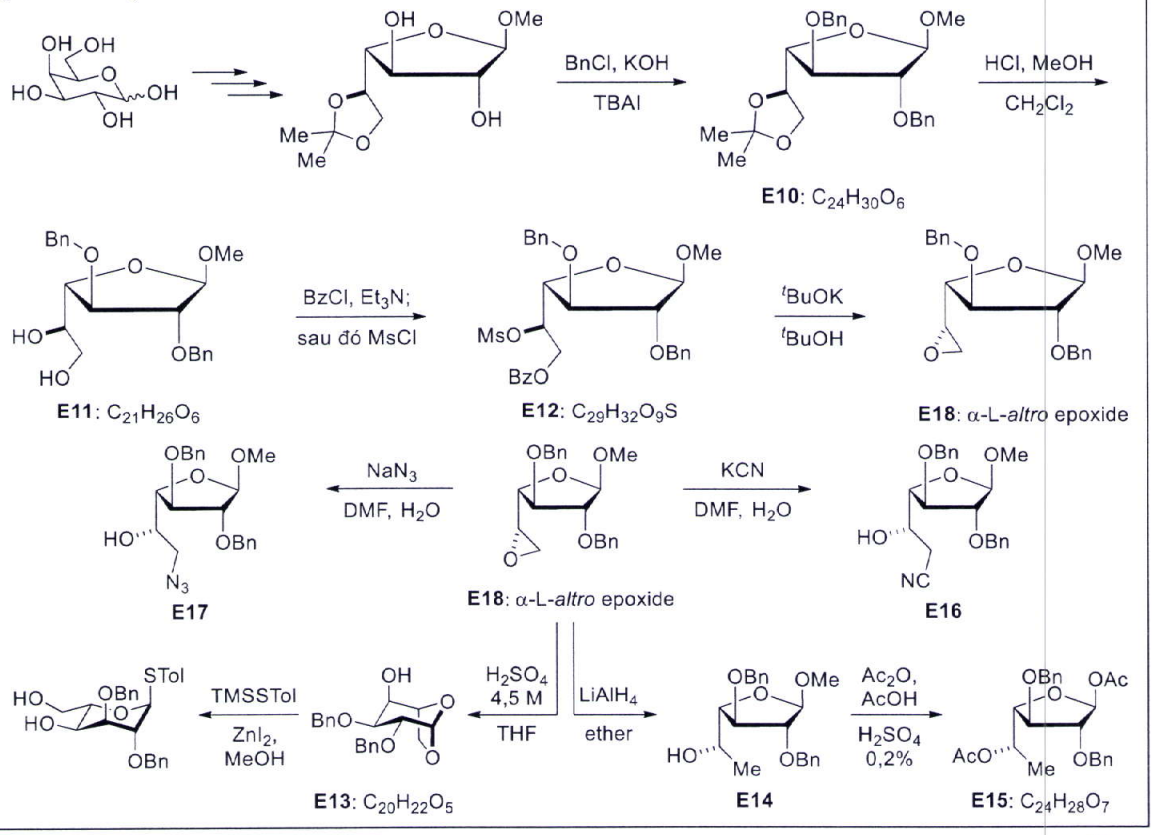
1. *Cấu trúc lập thể để minh họa đặc trưng cấu trúc của đường. Thí sinh chỉ cần vẽ* ***cấu tạo*** *sản phẩm theo yêu cầu của đề bài.*



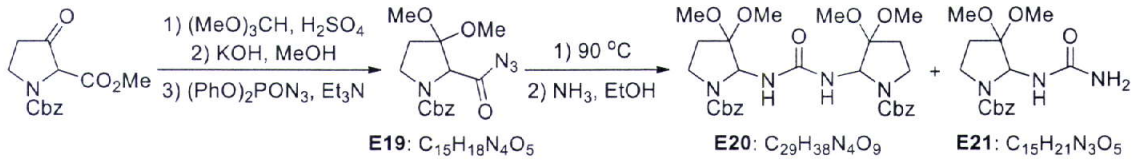
E1: $C_{11}H_{18}O_6$ **E2**: $C_{10}H_{16}O_5$



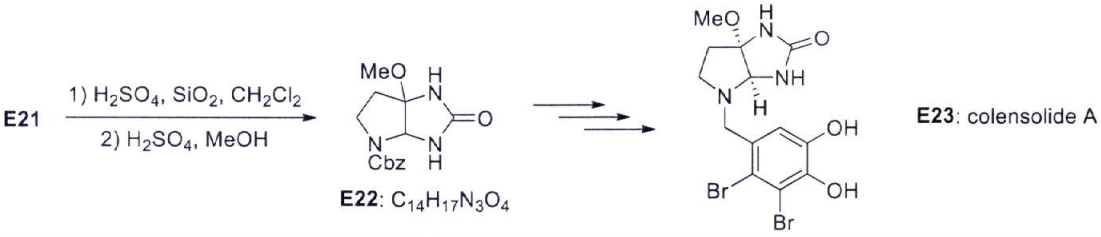
2. *Cấu trúc lập thể để minh họa đặc trưng cấu trúc của đường. Thí sinh chỉ cần vẽ* ***cấu tạo*** *sản phẩm theo yêu cầu của đề bài.*



3.



E19: $C_{15}H_{18}N_4O_5$ **E20**: $C_{29}H_{38}N_4O_9$ **E21**: $C_{15}H_{21}N_3O_5$



E22: $C_{14}H_{17}N_3O_4$ **E23**: colensolide A

VI *(5,0 điểm)*

1.a)

Xét 2 nửa phản ứng khử:

$Mn^{3+} + e \longrightarrow Mn^{2+}$ (1) $\Delta G_1^o = -1 \times F \times 1,50$

$MnO_2 + e + 4H^+ \longrightarrow Mn^{3+} + 2H_2O$ (2) $\Delta G_2^o = -1 \times F \times 0,95$

Xét phản ứng phân hủy Mn^{3+}, là tổ hợp của (1) – (2):

$2Mn^{3+} + 2H_2O \longrightarrow Mn^{2+} + MnO_2 + 4H^+$ $\Delta G^o = -1 \times F \times (1,50 - 0,95) < 0$

Phản ứng trên có $\Delta G^o < 0$ nên Mn^{3+} không bền trong môi trường acid (có thể bị phân hủy tạo thành Mn^{2+} và MnO_2).

1.b)

i) Tính toán để xác định công thức hóa học của **X**.

Gọi công thức của manganese oxide là: Mn_xO_y

Bảo toàn mol electron: $2 \times x \dfrac{0,2744}{54,9x + 16y} = 3 \times n_{KMnO_4} = 3 \times 0,1 \times 0,024 = 7,2 \times 10^{-3}$

=> x = 3, y = 4 => **X: Mn_3O_4**

ii) Phương trình hóa học các phản ứng xảy ra:

$2Mn_xO_y + 2xH_2SO_4 + (2y - 2x)H_2O_2 \longrightarrow 2xMnSO_4 + (2y - 2x)O_2 + 2yH_2O$ (1)

Hoặc $Mn_3O_4 + 3H_2SO_4 + H_2O_2 \longrightarrow 3MnSO_4 + O_2 + 4H_2O$

$ZnO + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2O$ (2)

$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$ (3)

$3MnSO_4 + 2KMnO_4 + 2H_2O \longrightarrow 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$ (4)

- Vai trò của ZnO: Trung hòa lượng acid H_2SO_4 sinh ra, tạo môi trường acid yếu, thuận lợi cho quá trình oxi hóa Mn^{2+} bằng $KMnO_4$ để tạo MnO_2.

1.c) **X1: $Mn(OAc)_2$** **X2: Mn_2O_3** **X3: $Mn(NO_3)_2$**
X4: MnO_2 **X5: $MnPO_4$**

Phương trình phản ứng:

$Mn_3O_4 + 2HOAc(loãng) \longrightarrow Mn(OAc)_2 + Mn_2O_3 + H_2O$

$Mn_3O_4 + 4HNO_3(loãng) \longrightarrow 2Mn(NO_3)_2 + MnO_2 + 2H_2O$

$3Mn_3O_4 + HNO_3 + 9H_3PO_4 \longrightarrow 9MnPO_4\downarrow + NO + 14H_2O$

1.d)

i) Xác định các chất từ **Y1** đến **Y6**.

Y1: $[Mn_2(CO)_{10}]$ **Y2: $[Mn(CO)_5Br]$**
Y4: $Na[Mn(CO)_5]$ **Y5: $Na_3[Mn(CO)_4]$**

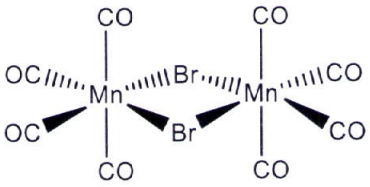
Y3 có công thức $Mn_x(CO)_yBr_z$

$$M_{Y3} = \frac{54,9x}{0,2224} = 246,8x$$

Với x = 1 => y = 4, z = 1 => **Y3**: $[Mn(CO)_4Br]_n$

Vẽ cấu trúc của **Y3**:

Trong đơn vị **[Mn(CO)$_4$Br]**, Mn có 16 electron nên thiếu 2 electron, để thỏa mãn quy tắc 18 electron nên phải đime qua cầu Br^- ⇒ **Y3 : [Mn(CO)$_4$Br]$_2$**



Chú ý: Nếu thí sinh vẽ cấu trúc trimer, tetramer ... qua cầu Br^- vẫn cho đủ điểm.

Nếu thí sinh vẽ cấu trúc trimer, tetramer ... qua liên kết Mn-Mn thì không cho điểm.

Y6 có công thức $Mn_x(CO)_yH_tNa_u$

$$M_{Y6} = \frac{54,9x}{0,3270} = 167,9x$$

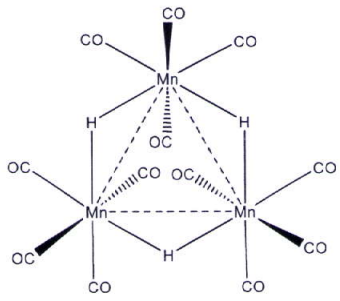
Với x = 1 => y = 4, t = 1, u = 0 => **Y6** : $[HMn(CO)_4]_n$

Trong đơn vị **[HMn(CO)$_4$]**, Mn có 16 electron ⇒ mỗi Mn phải tạo 2 liên kết Mn-Mn để thỏa mãn 18 electron. Xung quanh Mn có 5 phối tử ⇒có 1 phối tử là cầu nối để thỏa mãn số phối trí là 6 (bát diện).

- Nếu CO là phối tử cầu nối ⇒có 3 loại CO (vị trí *trans* với CO đầu mút, CO cầu nối và H) ⇒loại.
- Nếu H là phối tử cầu nối ⇒có 2 loại CO (vị trí *trans* với CO đầu mút và H cầu nối) ⇒thỏa mãn.

Y6 : [HMn(CO)$_4$]$_3$

Vẽ cấu trúc của **Y6**.



Chú ý: Nếu thí sinh vẽ cấu trúc tetramer và đảm bảo chứa cầu nối H vẫn cho đủ điểm.

ii) Viết ptpư điều chế chất **Y1**, **Y6**:

$$2MnI_2 + 2ZnEt_2 + 10CO \xrightarrow{THF} Mn_2(CO)_{10} + 2ZnI_2 + 2C_4H_{10}$$

Nếu thí sinh viết phương trình phản ứng:

$$2MnI_2 + ZnEt_2 + 10CO \xrightarrow{THF} Mn_2(CO)_{10} + ZnI_2 + 2C_2H_5I$$

thì trừ 0,125 điểm.

$$3[Mn(CO)_4]^{3-} + 9H^+ \longrightarrow [HMn(CO)_4]_3 + 3H_2$$

2.a) Sau một thời gian điện phân, điện cực Cu (A) có khối lượng tăng lên.

Giải thích:

Ở điện cực anode (+): Cu *(r)* → Cu^{2+}*(dd)* + 2e

Ở điện cực cathode (–): Cu^{2+}*(dd)* + 2e → Cu*(r)*

	2.b) Giá trị pH của dung dịch $CuSO_4$ không thay đổi trong quá trình điện phân, vì: *i*) không có quá trình nước điện phân ở hai điện cực; *ii*) nồng độ Cu^{2+} trong dung dịch không đổi do sinh ra ở anode và mất đi ở cathode.
	2.c) *i*) - Thêm vào dung dịch điện phân Na_2SO_4 rắn, lúc đầu làm tăng tốc độ điện phân, vì Na_2SO_4 phân li làm tăng nồng độ ion (Na^+, SO_4^{2-}) $\Rightarrow$ tăng độ dẫn điện $\Rightarrow$ tăng cường độ dòng điện (do tăng tốc độ trao đổi electron ở điện cực) $\Rightarrow$ tăng tốc độ điện phân. - Sau đó, nếu lượng Na_2SO_4 cho vào trở nên quá lớn, tốc độ điện phân có thể giảm do làm giảm sự khuếch tán của ion Cu^{2+} tới điện cực. *Chú ý: Thí sinh chỉ cần giải thích được một trong hai yếu tố ảnh hưởng trên.* *ii*) Khi giảm nồng độ $CuSO_4$ trong dung dịch điện phân làm giảm tốc độ điện phân vì làm giảm nồng độ các ion Cu^{2+}, SO_4^{2-} $\Rightarrow$ giảm độ dẫn điện $\Rightarrow$ giảm cường độ dòng điện.
	Tổng điểm toàn bài: 20,0 điểm