



ĐỀ CHÍNH THỨC

(Đề thi gồm 04 trang)

Câu 1 (2,5 điểm).

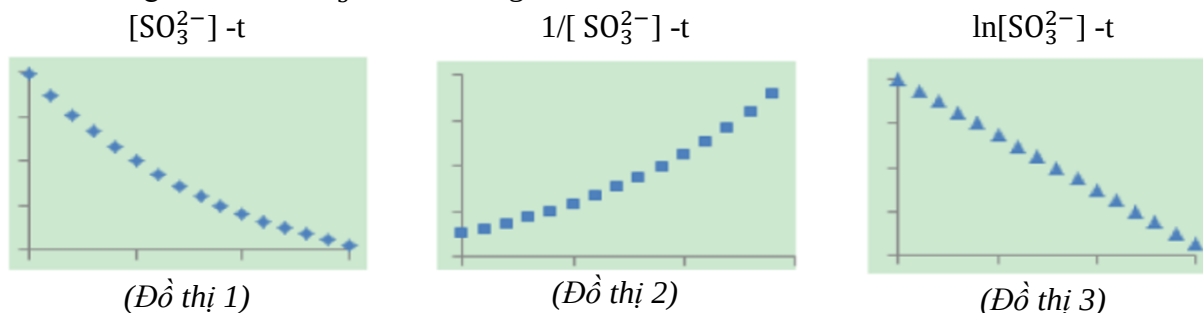
1.1. Với phản ứng: $2\text{SO}_3^{2-} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$ (1)

Biểu thức tốc độ toàn phần có thể được biểu diễn như sau: $-\frac{d[\text{SO}_3^{2-}]}{dt} = k \cdot [\text{SO}_3^{2-}]^a [\text{O}_2]^b$

Nếu oxi dư, biểu thức tốc độ có thể được biểu diễn lại như sau: $-\frac{d[\text{SO}_3^{2-}]}{dt} = k' \cdot [\text{SO}_3^{2-}]^a$

Trong đó: $k' = k \cdot [\text{O}_2]^b$

Tiến hành đo nồng độ sunfit $[\text{SO}_3^{2-}]$ theo thời gian t và nhận được ba đồ thị sau:



a) Xác định bậc phản ứng theo sunfit.

Tiến hành đo k' theo các nồng độ oxi khác nhau và thu được kết quả như sau:

$[\text{O}_2]$	212,0	390,7	652,2	979,2
k'	741,3	955,0	1230,3	1584,9

b) Xác định bậc riêng phần theo O_2 .

1.2. Phản ứng: $2\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{3+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^+$

có phương trình định luật tốc độ phản ứng dạng: $r = \frac{k[\text{Fe}^{2+}]^2[\text{Ti}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}] + k'[\text{Fe}^{3+}]}$. Hãy dự đoán cơ chế của phản ứng.

1.3. Đối với phản ứng: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ có biểu thức tốc độ phản ứng $v = k \cdot [\text{A}] \cdot [\text{B}]$

Trộn 2 thể tích bằng nhau của dung dịch chất A và dung dịch chất B có cùng nồng độ 1,0 M:

- Nếu thực hiện phản ứng ở nhiệt độ 300 K thì sau 2 giờ nồng độ của C bằng 0,215 M. Tính hằng số tốc độ của phản ứng.

- Nếu thực hiện phản ứng ở 370 K thì sau 1,33 giờ nồng độ của A giảm đi 2 lần. Tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng (theo kJ/mol). Cho $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$

Câu 2 (2,5 điểm).

2.1. Hóa học xanh (Green chemistry) luôn hướng tới các quá trình sản xuất sạch hơn, giảm thiểu ô nhiễm môi trường, tách loại, thu hồi, tái sử dụng các chất thải. Dưới đây là một ví dụ:

Để tách loại các kim loại nặng Cr(VI), Ni(II) từ nước thải mạ điện, người ta tiến hành khử Cr(VI) về Cr(III) bằng FeSO_4 trong môi trường axit, sau đó dùng kiềm để kết tủa các hydroxit $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ tại các pH thích hợp nhằm thu hồi, tái sử dụng lại hydroxit của các kim loại này.

Giả thiết nồng độ ban đầu của các ion Cr(VI) và Ni(II) trong nước thải đều bằng 10^{-3} M ; lượng FeSO_4 lấy vừa đủ để khử Cr(VI) về Cr(III) (coi thể tích dung dịch nước thải không đổi). Hãy xác định các giá trị pH sau đây đối với từng hydroxit kim loại:

- pH_{bd} của dung dịch khi bắt đầu xuất hiện kết tủa hydroxit kim loại.

- pH_{ht} của dung dịch khi kết tủa hoàn toàn hydroxit kim loại. (Các hydroxit kim loại được xem như kết tủa hoàn toàn khi nồng độ ion kim loại còn lại trong dung dịch nhỏ hơn hoặc bằng $10^{-6}M$).

Cho tích số tan K_s của $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ lần lượt bằng 10^{-38} , 10^{-30} , 10^{-15} . $K_w = 10^{-14}$

2.2. Ắc quy chì được nhà hoá học Pháp Louis Gaston Plante phát minh vào năm 1859. Ở trạng thái hoạt động, điện cực bên trái của ắc quy (với thế điện cực âm hơn) tạo thành từ chì kim loại, còn điện cực bên phải là chì (IV) oxit. Chất điện li là dung dịch H_2SO_4 có nồng độ phần trăm 20-30%.

a) Thiết lập sơ đồ pin đơn giản nhất ứng với ắc quy chì.

Cho các thế điện cực chuẩn: $E_{PbSO_4, SO_4^{2-}/Pb}^0 = -0,359V$; $E_{PbO_2, H^+, SO_4^{2-}/PbSO_4}^0 = 1,682V$ và $E_{Pb^{2+}/Pb}^0 = -0,126V$.

b) Viết phương trình hoá học cho phản ứng tổng cộng xảy ra trong pin và tính suất điện động chuẩn của pin điện hoá.

c) Tính năng lượng Gibbs chuẩn của phản ứng tổng cộng và hằng số cân bằng của phản ứng tại $25^\circ C$.

d) Tại mặt phân cách “Pb | chất điện li”, xảy ra tương tác hoá học tạo ra chì (II) sunfat. Viết phương trình hoá học cho phản ứng xảy ra.

Câu 3 (2,5 điểm).

3.1. Xét phản ứng: $TiO_2(s) + 2C_{(graphite,s)} + 2Cl_2(g) \rightarrow 2CO(g) + TiCl_4(l)$.

Có $\Delta_r H^0(298K) = -80,01 kJ.mol^{-1}$. Cho biết các dữ kiện sau ở $25^\circ C$:

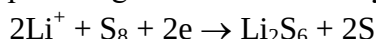
Chất	$TiO_2(s)$	$Cl_2(g)$	$C_{(graphite,s)}$	$CO(g)$	$TiCl_4(l)$
$\Delta_f H^0(kJ.mol^{-1})$	-945	0	0	-110,5	?
$C_{p,m}(J.K^{-1}.mol^{-1})$	55,06	33,91	8,53	29,12	145,2

a) Tính $\Delta_r H^0$ ở $135,8^\circ C$.

b) Tính $\Delta_f H^0$ của $TiCl_4(l)$ ở $25^\circ C$.

Giả sử các giá trị nhiệt dung riêng không phụ thuộc vào nhiệt độ.

3.2. Li_2S_6 là dạng polysulfua được nghiên cứu nhiều nhất, phản ứng hình thành chất này như sau:



Li_2S_6 tồn tại hai dạng cấu trúc: (I) và (II), sự phân ly của Li_2S_6 trong dung môi điện phân DME (1,2-dimethoxyethane) được mô tả ở sơ đồ bên (gồm cân bằng của các dạng Li_2S_6 , LiS_6^- , S_6^{2-} và LiS_3^* trong DME)

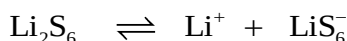
trong DME)

Năng lượng Gibbs phân ly ($kJ.mol^{-1}$) của các quá trình trong DME ($25^\circ C$ và 1 bar):

$\Delta G_{d1}^0(I)$	$\Delta G_{d1}^0(II)$	ΔG_{d2}^0	$\Delta G_{dr}^0(I)$	$\Delta G_{dr}^0(II)$
20,68	18,92	100,55	45,13	43,37

a) Tính tỷ lệ nồng độ Li_2S_6 tương ứng với hai dạng cấu trúc (I) và (II).

b) Tính hằng số phân ly biểu kiến của cân bằng:



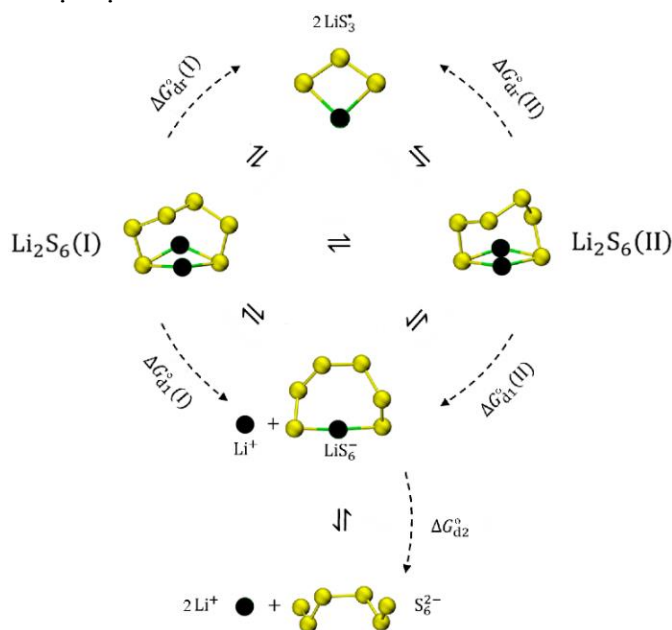
c) Sắp xếp nồng độ cân bằng của các cấu tử Li_2S_6 , LiS_6^- , S_6^{2-} và LiS_3^* theo thứ tự giảm dần.

Câu 4 (2,5 điểm).

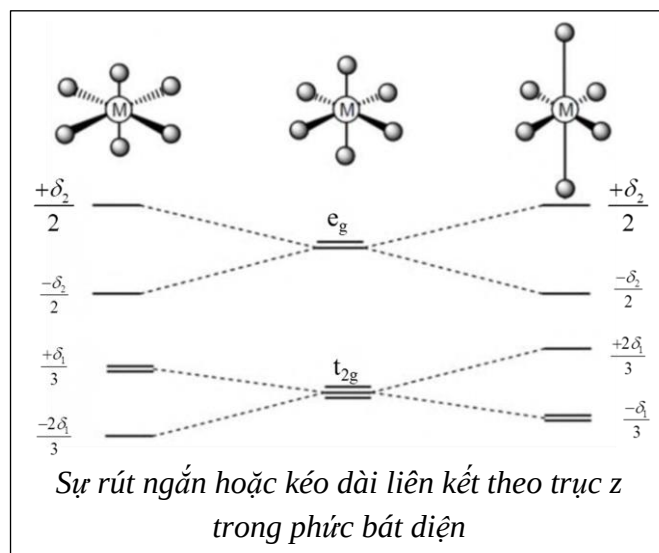
4.1. Một nguyên tố **X** có khả năng phản ứng với canxi cho chất **Y**. Mặt khác **X** tan được trong dung dịch kiềm tạo ra một hợp chất **A** và khí **B** đều có chứa nguyên tố **X**. **A** phản ứng với clorua vôi thu được một kết tủa **C**. Kết tủa này sẽ chuyển thành **Y** khi xử lý với nhôm ở nhiệt độ cao. Hòa tan chất **Y** trong dung dịch HCl loãng thu được **B**. Biết rằng khi xử lý **C** với SiO_2 và than cốc thu được **X**, còn trong trường hợp không có than cốc thu được **D**. **D** tan được trong cả dung dịch axit loãng và kiềm loãng.

a) Lập luận xác định cấu trúc các chất chưa biết và viết các phương trình phản ứng xảy ra.

b) Đơn chất **X** tồn tại một dạng thù hình kém bền với không khí và dễ thăng hoa. Vẽ cấu trúc dạng thù hình này và giải thích tại sao nó lại kém bền với không khí?



4.2. Trong đa số trường hợp, dạng hình học của các phức bát diện không tương ứng với hình bát diện đối xứng lý tưởng, mà sẽ bị biến dạng. Hiện tượng này được giải thích bởi hiệu ứng Jahn-Teller, lý thuyết này phát biểu rằng phân tử với các orbital có năng lượng bằng nhau có xu hướng bị biến dạng hình học và do đó năng lượng của phân tử sẽ giảm khi cấu hình electron thay đổi. Trong hình bên, δ_1 và δ_2 là năng lượng tách mức biến dạng trong các orbital của các nhóm t_{2g} và e_g .



a) Trong hình bên, hãy gán các obitan d của kim loại vào mỗi giản đồ tương ứng.

b) Bằng việc tính năng lượng bền hoá khi biến dạng (so với khi chưa biến dạng), hãy cho biết các phức bát diện nào sau đây có xu hướng biến dạng và cho biết sự rút ngắn hoặc kéo dài liên kết theo trục z xảy ra với các phức này:

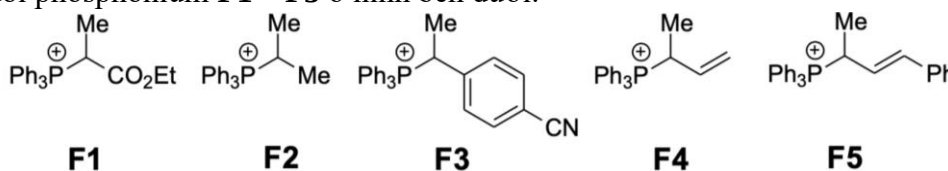
i) $[\text{CrCl}_6]^{4-}$ (spin cao).

ii) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ (spin thấp).

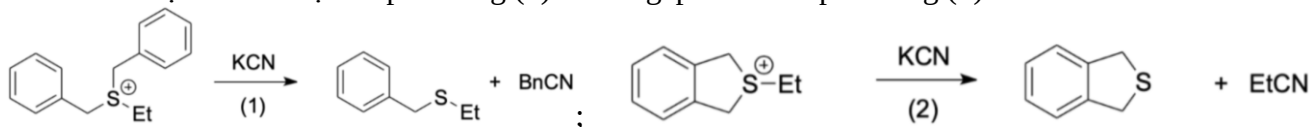
iii) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (spin cao).

Câu 5 (2,5 điểm).

5.1. Gán các giá trị pK_a đo được trong dung môi DMSO: 9,3; 13,0; 15,6; 18,5; 21,2 (không theo thứ tự) cho các hợp chất muối phosphonium **F1** – **F5** ở hình bên dưới.

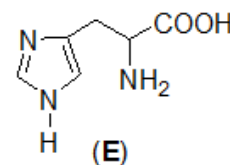


5.2. Giải thích tại sao tốc độ của phản ứng (1) nhanh gấp 8000 lần phản ứng (2)?



5.3. Cho cấu tạo của hợp chất hữu cơ **E** như hình bên.

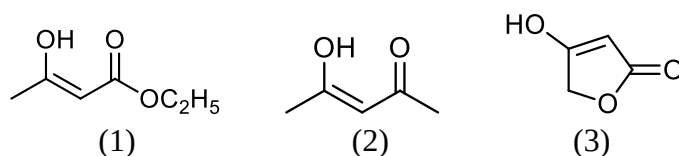
Hãy chỉ rõ trạng thái lai hóa của từng nguyên tử N ở cấu tạo **E** và ghi giá trị pK_a (ở 25°C): 1,8; 6,0; 9,2 vào từng trung tâm axit trong công thức tương ứng với **E**. Giải thích.



5.4. Một số hợp chất 1,3-đicarbonyl có dạng enol như hình bên:

a) So sánh tính axit của chất (1) và chất (2).

b) Giải thích vì sao chất (3) cũng là este nhưng có tính axit mạnh hơn chất (2) và mạnh hơn rất nhiều (100000 lần) so với chất (1)?

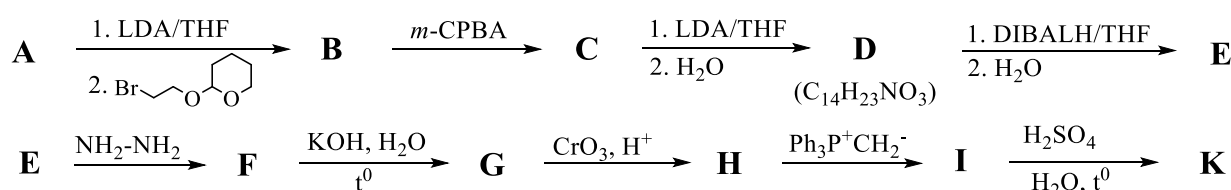
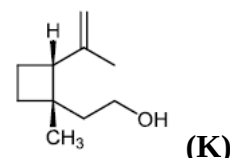


5.5. Vẽ giản đồ theo MO- π và chỉ rõ LUMO, HOMO trong phân tử buta-1,3-đien

Câu 6 (2,5 điểm).

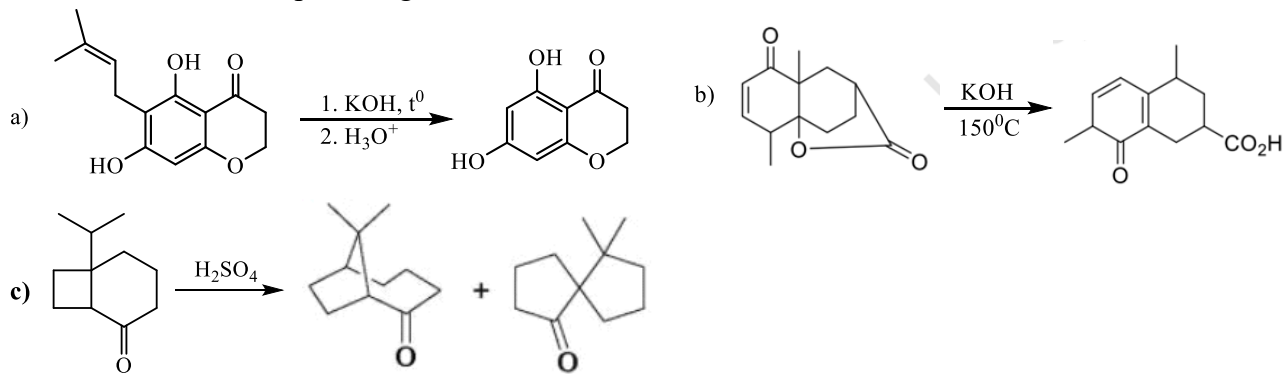
6.1. Công thức của (+)-Grandisol (**K**) một chất dụ dẫn của loài bọ cái, sống trên cây bông được cho như hình bên.

Hỗn hợp racemic Grandisol được điều chế từ hept-5-enitrin (**A**) làm chất đầu theo sơ đồ sau:



Xác định công thức cấu tạo các chất chưa biết (không cần biểu diễn hóa lập thể), viết cơ chế phản ứng của chuyển hóa từ **C** $\rightarrow$ **D**.

6.2. Đề xuất cơ chế cho các phản ứng sau:



Câu 7 (2,5 điểm).

7.1. Hidrocarbon **A** (C_6H_{10}) không có đồng phân lập thể, 1 mol **A** chỉ làm mất màu 1 mol $KMnO_4$ (trong nước) hoặc 1 mol Br_2 (trong CCl_4) ở nhiệt độ thường. **A** phản ứng với lượng dư H_2 /xúc tác Ni tạo thành các hợp chất là đồng phân cấu tạo của nhau có cùng công thức phân tử C_6H_{14} . Trong dung dịch axit H_3PO_4 50%, **A** chuyển thành **C** ($C_6H_{12}O$) không làm mất màu dung dịch $KMnO_4$ hoặc dung dịch Br_2/CCl_4 ở nhiệt độ thường. Chết hóa **C** với CrO_3 /piridin thu được **D**. Xử lý **D** với *m*-CPBA thu được 2 sản phẩm **E1** và **E2** là đồng phân cấu tạo của nhau có cùng công thức phân tử $C_6H_{10}O_2$, trong đó **E1** là sản phẩm chính. Khử hóa **E1** và **E2** bằng $LiAlH_4$ thu được **F1** và **F2** có cùng công thức phân tử $C_6H_{14}O_2$; **F1** hoặc **F2** phản ứng với PCC hoặc $C_5H_5N.SO_3$ thu được sản phẩm tương ứng **X1** và **X2**, trong đó **X1** có phản ứng iđôfom. Xác định công thức cấu tạo của các chất nêu trên.

7.2. Hợp chất **X** ($C_{10}H_{18}O$) được phân lập từ một loại tinh dầu ở Việt Nam. **X** không làm mất màu nước brom và dung dịch thuốc tím loãng, cũng không tác dụng với hiđro khi có xúc tác niken, nhưng lại tác dụng với axit clohidric đậm đặc sinh ra 1-clo-4-(1-clo-1-metyletyl)-1-metylciclohexan.

a) Hãy đề xuất cấu trúc của X.

b) Hợp chất **Y** ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$) có trong một loại tinh dầu ở Nam Mỹ. Từ **Y** có thể tổng hợp được **X** bằng cách đun nóng với axit.

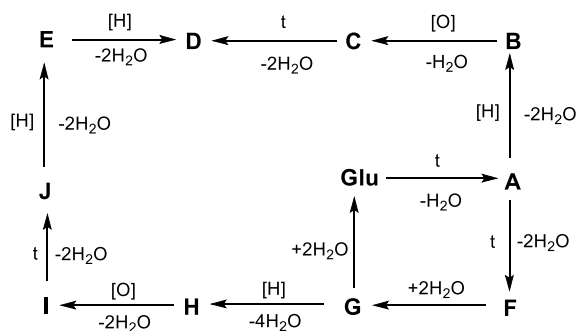
- Viết công thức cấu tạo và gọi tên **Y**.

- Dùng công thức cấu trúc, viết sơ đồ phản ứng và trình bày cơ chế đầy đủ của phản ứng tổng hợp **X** từ **Y**.

Câu 8 (2,5 điểm).

8.1. D-andotetrozo **A** khi phản ứng với axit nitric cho hợp chất không hoạt động quang học. Khi **A** phản ứng với HCN, tiếp theo với dung dịch Ba(OH)₂ cho hai axit andonic epime **B** và **C**. Các axit andonic này nằm trong cân bằng với các γ -andolacton **D** và **E** tương ứng của chúng. Xử lý hỗn hợp này với Na - Hg và nước ở pH 3-5 thu được các chất **F** và **G** tương ứng. Oxi hóa **F** bằng axit nitric thu được axit andaric không hoạt động quang học **H**, trong khi thực hiện phản ứng này với **G** thu được axit andaric hoạt động quang học **I**. Cho biết cấu trúc các chất từ **A** đến **I**.

8.2. Xác định các chất hữu cơ A, B, C, D, E, F, G, H, I, J trong sơ đồ chuyển hóa sau:



Biết rằng:

- [H] = khử hóa; [O] = oxi hóa; t = đun nóng;
- C cũng là một amino axit có trong tự nhiên;
- D, E, F, J có hệ 3 vòng ngưng tụ;
- D và J là các đồng phân cấu tạo.

-----HẾT-----

Họ và tên thí sinh: Số báo danh:

Lưu ý: - Thí sinh **không** được sử dụng tài liệu nào khác ngoài bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học.
- Cán bộ coi thi **không** giải thích gì thêm.