

Hướng dẫn chấm

**Bài 1 (2,25 điểm)**

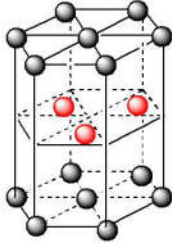
1. Viết phương trình hoá học của các phản ứng xảy ra trong các thí nghiệm sau (nếu có):

- Sục khí Cl<sub>2</sub> vào dung dịch FeBr<sub>2</sub>.
- Sục khí SO<sub>2</sub> vào dung dịch KMnO<sub>4</sub>.
- Cho Mg tan hoàn toàn trong dung dịch HNO<sub>3</sub> loãng nhưng không có khí thoát ra
- Sục khí NO<sub>2</sub> vào dung dịch KOH.
- Cho Al vào dung dịch gồm NaNO<sub>3</sub> và NaOH tạo ra 2 khí.

1.	$3\text{Cl}_2 + 2\text{FeBr}_2 \rightarrow 2\text{FeCl}_3 + 2\text{Br}_2$	0,25 điểm
	$5\text{SO}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$	0,25 điểm
	$4\text{Mg} + 10\text{HNO}_3 \rightarrow 4\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	0,25 điểm
	$2\text{NO}_2 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,25 điểm
	$8\text{Al} + 3\text{NaNO}_3 + 5\text{NaOH} + 18\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{NH}_3$	0,25 điểm
	$2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2$	

2. Kim loại titan có cấu trúc mạng tinh thể lục phương, khối lượng riêng bằng 4,51 g/cm<sup>3</sup> và khối lượng nguyên tử bằng 47,9 g/mol.

- Tính thể tích của một ô đơn vị.
- Tính giá trị hằng số mạng c và a. Biết tỉ số c = 1,58a.

2.	<p><b>a.</b>                  Ô cơ sở là lăng trụ đáy thoi.                  Số nguyên tử trong một ô cơ sở là:</p> $n = \frac{1}{12} \cdot 4 + \frac{1}{6} \cdot 4 + 1 = 2 \text{ (nguyên tử)}$ <p>Mặt khác: <math>d = \frac{m}{V} = \frac{n \cdot M_{\text{Ti}}}{V \cdot N_A}</math></p> <p>→ Thể tích một ô đơn vị: <math>V = \frac{n \cdot M_{\text{Ti}}}{D \cdot N_A}</math></p>		0,25 điểm
	<p>→ <math>V = \frac{2 \cdot 47,9}{4,51 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} = 3,53 \cdot 10^{-23} \text{ (cm}^3\text{)}</math></p> <p><b>b.</b> Theo hình vẽ bên: <math>AH = \sqrt{AB^2 - BH^2} = \sqrt{a^2 - \frac{a^2}{4}} = \frac{a\sqrt{3}}{2}</math></p> <p>→ <math>S_{\Delta ABC} = \frac{1}{2} AH \cdot BC = \frac{1}{2} \cdot \frac{a\sqrt{3}}{2} \cdot a = \frac{a^2\sqrt{3}}{4}</math></p>		

$\rightarrow S_{\text{đáy}} = 2 S_{\Delta ABC} = \frac{a^2 \sqrt{3}}{2}$ $\rightarrow V_{10} = S_{\text{đáy}} \cdot c = \frac{ca^2 \sqrt{3}}{2} = 3,53 \cdot 10^{-23} \rightarrow c \cdot a^2 = 4,08 \cdot 10^{-23}$ <p>Theo bài: <math>c = 1,58a \rightarrow a = 2,96 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 2,96 \text{ \AA}</math> và <math>c = 4,67 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 4,67 \text{ \AA}</math></p>	0,25 điểm
--	-----------

3. Thực nghiệm cho biết cả ba hợp chất  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{SiHBr}_3$  đều có cấu tạo tứ diện với ba trị số góc liên kết tại tâm không theo thứ tự là  $110^\circ$ ;  $111^\circ$ ;  $112^\circ$  (không kể tới H khi xét các góc này). Dựa vào mô hình sự đẩy giữa các cặp e hóa trị (VSEPR) và độ âm điện, hãy gán trị số góc liên kết thích hợp cho mỗi chất và giải thích. Biết độ âm điện của H là 2,20;  $\text{CH}_3$  là 2,27;  $C_{\text{sp}^3}$  là 2,47; Si là 2,24; Br là 2,50.

3.	<p> <math>\text{SiHBr}_3</math> (1)                      <math>\text{CHBr}_3</math> (2)                      <math>\text{CH}(\text{CH}_3)_3</math> (3) </p> <p>- Góc liên kết được tạo thành bởi trục của đám mây electron của 2 orbital tạo thành liên kết. Sự phân bố mật độ electron của các đám mây này phụ thuộc vào độ âm điện của nguyên tử trung tâm (C hay Si) và phối tử (Br, <math>\text{CH}_3</math>).</p> <p>- Cả 3 hợp chất trên, nguyên tử trung tâm A đều có lai hóa <math>\text{sp}^3</math>. Sự khác nhau về trị số của các góc chỉ phụ thuộc vào độ âm điện tương đối giữa các nguyên tử liên kết.</p> <p>- Khi so sánh 2 góc <math>\text{Br} - \text{C} - \text{Br}</math> ở (2) với góc <math>\text{Br} - \text{Si} - \text{Br}</math> ở (1), liên kết Si-Br phân cực hơn liên kết C-Br nên góc <math>\text{Br} - \text{C} - \text{Br}</math> có trị số lớn hơn góc <math>\text{Br} - \text{Si} - \text{Br}</math>.</p> <p>Vậy góc ở tâm của (2) &gt; (1)</p> <p>- Khi so sánh 2 góc <math>\text{Br} - \text{C} - \text{Br}</math> ở (1) và <math>\text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH}_3</math> ở (2).</p> <p>Các đôi electron liên kết xa tâm, tương tác đẩy yếu</p> <p>(2) Độ âm điện của <math>C_{\text{sp}^3}</math> lớn hơn của <math>\text{CH}_3</math>, liên kết <math>\text{C} - \text{CH}_3</math> phân cực về phía C, các đôi electron liên kết gần tâm, tương tác đẩy mạnh</p> <p>Vậy góc ở tâm của (3) &gt; (2)</p> <p>- Ở hai so sánh trên ta thấy rằng trị số các góc tăng dần theo thứ tự sau:</p> <p style="text-align: center;">Góc ở (3) &lt; Góc ở (1) &lt; Góc ở (2)</p> <p>- Giá trị góc ở tâm các phân tử</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td><math>\text{SiHBr}_3</math> (1)</td> <td><math>\text{CHBr}_3</math> (2)</td> <td><math>\text{CH}(\text{CH}_3)_3</math> (3)</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;"><math>111^\circ</math></td> <td style="text-align: center;"><math>112^\circ</math></td> <td style="text-align: center;"><math>110^\circ</math></td> </tr> </table>	$\text{SiHBr}_3$ (1)	$\text{CHBr}_3$ (2)	$\text{CH}(\text{CH}_3)_3$ (3)	$111^\circ$	$112^\circ$	$110^\circ$	0,25 điểm
$\text{SiHBr}_3$ (1)	$\text{CHBr}_3$ (2)	$\text{CH}(\text{CH}_3)_3$ (3)						
$111^\circ$	$112^\circ$	$110^\circ$						
		0,25 điểm						

Bài 2 (1,75 điểm)

1. Cho 14,4g hỗn hợp Fe, Mg, Cu (số mol mỗi kim loại bằng nhau) tác dụng hết với dung dịch HNO<sub>3</sub> lấy dư thu được dung dịch X và 2,688 lít (đktc) hỗn hợp gồm 4 khí N<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> trong đó 2 khí N<sub>2</sub> và NO<sub>2</sub> có số mol bằng nhau. Cô cạn cẩn thận dung dịch X thu được 58,8 gam muối khan. Tìm số mol HNO<sub>3</sub> đã phản ứng.

<p>1.</p>	<p>Gọi x là số mol mỗi kim loại ta có: <math>56x + 24x + 64x = 14,4 \Rightarrow x = 0,1</math></p> <p>Khối lượng muối nitrat kim loại là: <math>242.0,1 + 148.0,1 + 188.0,1 = 57,8</math> gam</p> <p><math>&lt; 58,8</math> gam (trái với giả thiết bài toán) <math>\Rightarrow</math> Trong muối rắn thu được có NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> và có khối lượng là: <math>58,8 - 57,8 = 1</math> (gam)</p> <p><math>\Rightarrow</math> Số mol NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> = <math>1/80 = 0,0125</math> (mol)</p> <p>Vì hỗn hợp 4 khí trên NO<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> trong đó số mol N<sub>2</sub> bằng số mol NO<sub>2</sub> ta coi 2 khí này là một khí N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> <math>\Leftrightarrow</math> NO.N<sub>2</sub>O cho nên hỗn hợp bốn khí được coi là hỗn hợp 2 khí NO và N<sub>2</sub>O với số mol lần lượt là a và b</p> <p>Như vậy, ta có sơ đồ:</p> <p>Fe, Mg, Cu <math>\xrightarrow{+HNO_3}</math> Fe<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + NO, N<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O</p> <p>Ta có quá trình cho nhận e</p> <p>Fe <math>\rightarrow</math> Fe<sup>+3</sup> + 3e (1);    Mg <math>\rightarrow</math> Mg<sup>2+</sup> + 2e (2);    Cu <math>\rightarrow</math> Cu<sup>2+</sup> + 2e (3)</p> <p>0,1                    0,3                    0,1                    0,2                    0,1                    0,2</p> <p>Tổng số mol e cho: <math>0,3 + 0,2 + 0,2 = 0,7</math> (mol)</p> <p>4H<sup>+</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 3e <math>\rightarrow</math> NO + 2H<sub>2</sub>O (4)</p> <p>4a                    3a                    a</p> <p>10H<sup>+</sup> + 2NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 8e <math>\rightarrow</math> N<sub>2</sub>O + 5H<sub>2</sub>O (5)</p> <p>10b                    8b                    b</p> <p>10H<sup>+</sup> + 2NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 8e <math>\rightarrow</math> NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> + 3H<sub>2</sub>O (6)</p> <p>0,125                    0,1                    0,0125</p> <p>Tổng số mol e nhận là: <math>3a + 8b + 0,1</math></p> <p>Vậy ta có hệ phương trình:</p> $\begin{cases} a+b = 0,12 \\ 3a+8b+0,1 = 0,7 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} a+b = 0,12 \\ 3a+8b = 0,6 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} a = 0,072 \\ b = 0,048 \end{cases}$ <p>Theo các phương trình (4), (5), (6)</p> <p>Tổng số mol HNO<sub>3</sub> đã dùng là : <math>4a + 10b + 0,125 = 0,893</math> (mol)</p>	<p>0,25 điểm</p> <p>0,25 điểm</p> <p>0,25 điểm</p>
-----------	--	--

3. a. Tính pH của dung dịch A gồm NaCN 0,120 M; NH<sub>3</sub> 0,150 M và KOH 5,00.10<sup>-3</sup> M. Cho biết pK<sub>a</sub> của HCN là 9,35; của NH<sub>4</sub><sup>+</sup> là 9,24

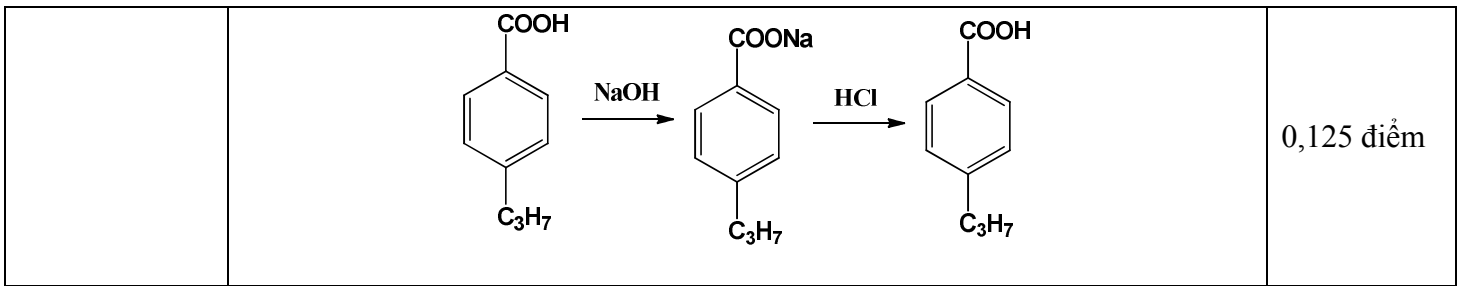
b. Trộn 100ml dung dịch NaOH 0,102M với 100ml dung dịch NaHCO<sub>3</sub> 0,100M. Tính pH của dung dịch sau khi trộn. Cho biết K<sub>b</sub>(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) = 10<sup>-3,67</sup> và K<sub>b</sub>(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) = 10<sup>-7,65</sup>.

2.	a.	
----	----	--



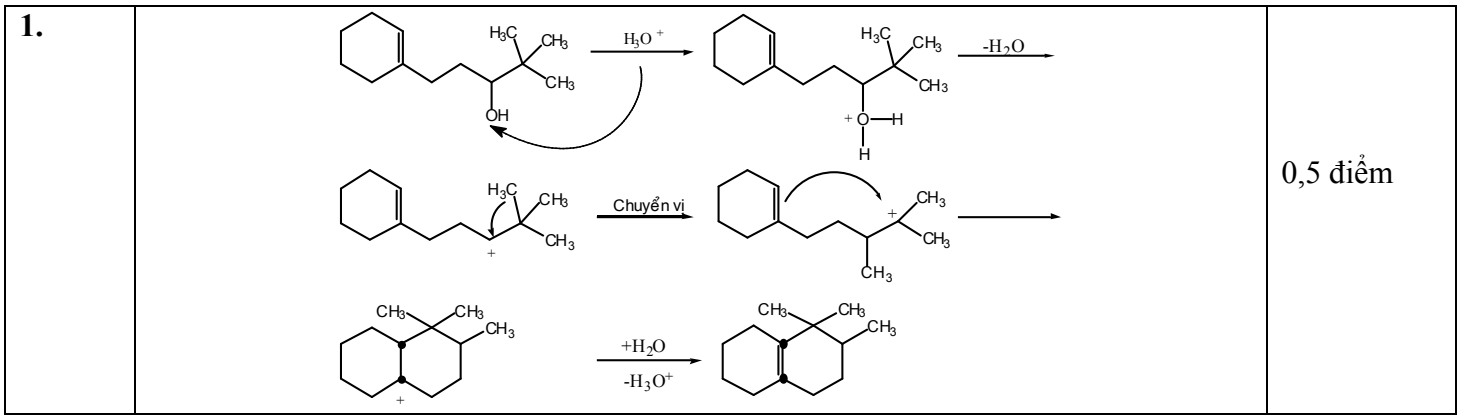
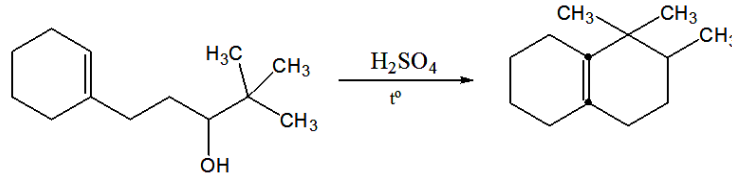






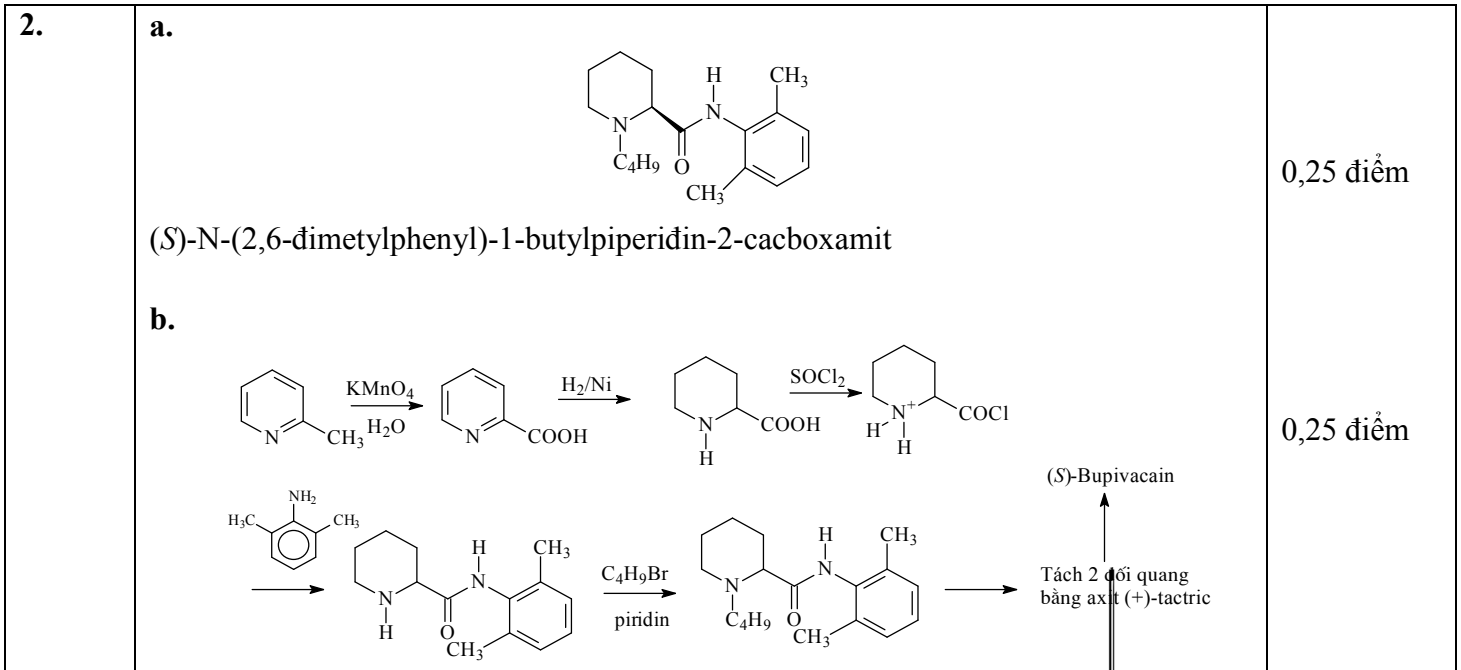
**Bài 4 (2,0 điểm)**

1. Dùng cơ chế giải thích sự chuyển hóa sau:



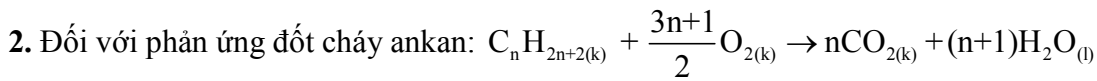
2. Bupivacain ( $C_{18}H_{28}N_2O$ ) là amit của axit 1-butylpiperidin-2-cacboxylic với 2,6-dimetylanilin ở dạng (*S*) được dùng làm thuốc gây tê cục bộ.

- a. Viết công thức cấu hình và gọi tên hệ thống của (*S*)-bupivacain.
- b. Tổng hợp (*S*)-bupivacain từ 2-metylpiridin và các hóa chất cần thiết khác.









Người ta tìm được quan hệ:  $\Delta H_{\text{pur}}^\circ = -(636,7n + 244,8) \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Từ các dữ kiện ở 298K cho dưới đây hãy chứng minh quan hệ trên.

- Nhiệt thăng hoa chuẩn của  $C_{(\text{than chì})}$ :  $719 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .
- Nhiệt phân li chuẩn của  $H_2$ :  $435 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .
- Nhiệt hình thành chuẩn của  $CO_2$  khí và  $H_2O$  lỏng lần lượt là:  $-392,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$  và  $-285,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .
- Năng lượng liên kết (giả sử không phụ thuộc vào n):  $E_{C-C} = 360 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ;  $E_{C-H} = 418 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

<b>2.</b>	<p>Để tính nhiệt của phản ứng: <math>C_nH_{2n+2(k)} + \frac{3n+1}{2}O_{2(k)} \rightarrow nCO_{2(k)} + (n+1)H_2O_{(l)} \quad (1)</math></p> <p>ta cần tính nhiệt sinh của <math>C_nH_{2n+2}</math> (<math>\Delta H_s^\circ</math>) theo chu trình sau:</p> <div style="text-align: center; margin: 20px 0;"> <math display="block">\begin{array}{ccc} nC_{(tc)} + (n+1)H_2 &amp; \xrightarrow{\Delta H_s^\circ} &amp; C_nH_{2n+2(k)} \\ \downarrow &amp; &amp; \swarrow \\ nC_{(k)} + (2n+2)H_{(k)} &amp; &amp; \end{array}</math> </div> <p>Theo định luật Hess, ta có:</p> $\Delta H_s^\circ = n.\Delta H_{\text{thăng hoa}}^\circ + (n+1).E_{H-H} - (n-1).E_{C-C} - (2n+2)E_{C-H}$ <p>Hay <math>\Delta H_s^\circ = 719n + 435(n+1) - 360(n-1) - 418(2n+2) = -42n - 41 \text{ kJ.mol}^{-1}</math>.</p> <p>Từ (1) ta có: <math>\Delta H_{\text{pur}}^\circ = -392,9n - 285,8(n+1) + 42n + 41 = -(636,7n + 244,8) \text{ kJ.mol}^{-1}</math> (đpcm).</p>	0,25 điểm
		0, 5 điểm

3. Đốt cháy hoàn toàn 0,33 mol hỗn hợp X gồm metyl propionat ( $C_2H_5COOCH_3$ ), metyl axetat ( $CH_3COOCH_3$ ) và 2 hidrocarbon mạch hở cần vừa đủ 1,27 mol  $O_2$ , tạo ra 14,4 gam  $H_2O$ . Nếu cho 0,33 mol X vào dung dịch  $Br_2$  dư thì số mol  $Br_2$  phản ứng tối đa là a mol. Tính a.

<b>3.</b>	<p>+ Sơ đồ phản ứng:</p> <div style="text-align: center; margin: 20px 0;"> </div> <p> <math display="block">\left\{ \begin{array}{l} C_nH_{2n}O_2 : x \text{ mol} \\ C_mH_{2m+2-2k} : y \text{ mol} \end{array} \right\}_{0,33 \text{ mol}}</math> </p> <p> <math display="block">\begin{cases} \text{GT: } x + y = 0,33 \\ \text{BT H: } nx + (m+1-k)y = 0,8 \\ \text{BT E: } (6n-4)x + (6m+2-2k)y = 4.1,27 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x + y = 0,33 \\ 6[nx + (m+1-k)y] = 6.0,8 \\ (6n-4)x + (6m+2-2k)y = 4.1,27 \end{cases}</math> </p> <p> <math display="block">\Rightarrow \begin{cases} x + y = 0,33 \\ 4(x+y) - 4ky = -0,28 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} ky = 0,4 \\ n_{Br_2 \text{ pư max}} = ky = 0,4 \text{ mol} \end{cases}</math> </p>	0,75 điểm
-----------	--	-----------

**Lưu ý:**

- Thí sinh có thể giải nhiều cách, nếu đúng vẫn được điểm tối đa.

- *Nếu thí sinh giải đúng trọn kết quả của 1 ý theo yêu cầu đề ra thì cho điểm trọn ý mà không cần tính điểm từng bước nhỏ; nếu từng ý giải không hoàn chỉnh, có thể cho một phần của tổng điểm tối đa dành cho ý đó; điểm chiết phải được tổ thống nhất; điểm toàn bài chính xác đến 0,25 điểm.*