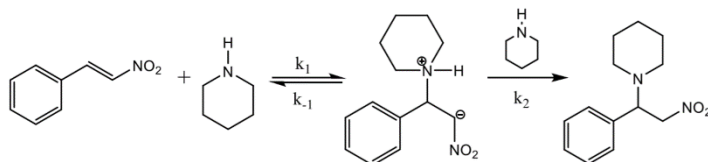


Thời gian làm bài: 180 phút
(HDC này gồm 08 câu, 15 trang)

Câu 1 (2,5 điểm) Tốc độ phản ứng.

1.1. Nghiên cứu về động học phản ứng Michael của β -nitrostyrene với piperidine và trạng thái chuyển tiếp của nó. Sơ đồ phản ứng như sau:



Phương trình tốc độ của phản ứng là:

$$v = \frac{k_1}{k_{-1}} \cdot k_2 \cdot [\beta\text{-nitrostyrene}] \cdot [\text{piperidine}]^2$$

a) Xác định bậc toàn phần của phản ứng và bậc riêng phần đối với β -nitrostyrene và piperidine.

b) Biết rằng giai đoạn đầu của phản ứng là một cân bằng thuận nghịch, giai đoạn thứ 2 được xúc tác bởi phân tử piperidine và là giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng. Cả hai giai đoạn đều là phản ứng cơ bản. Thiết lập phương trình tốc độ tạo thành sản phẩm. Tính hằng số tốc độ khả kiến.

1.2. Xét phản ứng sau: $\text{CH}_3\text{X} + \text{Y} \rightarrow \text{CH}_3\text{Y} + \text{X}$ (*)

Dữ liệu dưới đây cho hai thực nghiệm với phản ứng này tại 25°C .

Thực nghiệm 1: $[\text{Y}]_0 = 3,0\text{M}$		Thực nghiệm 2: $[\text{Y}]_0 = 4,5\text{M}$	
$[\text{CH}_3\text{X}]$ (mol/l)	t (giờ)	$[\text{CH}_3\text{X}]$ (mol/l)	t (giờ)
$7,08 \times 10^{-3}$	1,0	$4,50 \times 10^{-3}$	0
$4,52 \times 10^{-3}$	1,5	$1,70 \times 10^{-3}$	1,0
$2,23 \times 10^{-3}$	2,3	$4,19 \times 10^{-4}$	2,5
$4,76 \times 10^{-4}$	4,0	$1,11 \times 10^{-4}$	4,0
$8,44 \times 10^{-5}$	5,7	$2,81 \times 10^{-5}$	5,5
$2,75 \times 10^{-5}$	7,0		

Thực nghiệm cũng được tiến hành ở 85°C , giá trị hằng số vận tốc xác định được tại nhiệt độ này là $7,88 \times 10^8$ (thời gian đơn vị là giờ), với $[\text{CH}_3\text{X}]_0 = 1,0 \times 10^{-2}\text{M}$ và $[\text{Y}]_0 = 3,0\text{M}$.

a) Chứng minh phản ứng (*) có bậc 1 đối với CH_3X . Xác định phương trình định luật vận tốc và giá trị k cho phản ứng đó tại 25°C .

b) Xác định chu kỳ bán hủy tại 85°C .

c) Xác định năng lượng hoạt hóa E_a của phản ứng (*).

Câu 1	Nội dung	Điểm
1.1 (1,25 điểm)	a) Bậc phản ứng theo β -nitrostyrene : 1 Piperidine : 2 Toàn phần : 3	0,25
	b) Tốc độ tạo thành sản phẩm có dạng: $v = k_2 \cdot [\text{trung gian}] \cdot [\text{piperidine}]$ (1)	0,25

	$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[trunggian]}{[\beta - nitrostyrene].[piperidine]}$ Trong đó: $\rightarrow [trunggian] = \frac{k_1}{k_{-1}} . [\beta - nitrostyrene].[piperidine]$ Thế vào (1): $v = \frac{k_1}{k_{-1}} . k_2 [\beta - nitrostyrene].[piperidine]^2$ Hằng số tốc độ khả kiến: $k = \frac{k_1}{k_{-1}} . k_2$	0,25 0,25 0,25																								
1.2 (1,25 điểm)	a) Xét phương trình định luật vận tốc: $v = k.[CH_3X]^n[Y]^m$ (1) Trong cả hai thực nghiệm, Y được lấy dư nhiều so với X, nên [Y] coi như không đổi nên phương trình (1) có thể viết $v = k'.[CH_3X] \quad (k' = k[Y])$ <u>Xét thực nghiệm 1:</u> - Nếu phản ứng là bậc 1 đối với CH₃X thì phương trình động học có dạng: $\ln C = -kt + \ln C_0$ <table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="3">Thực nghiệm 1: [Y]₀=3,0M</th> </tr> <tr> <th>t (giờ)</th> <th>[CH₃X] (mol/l)</th> <th>ln[CH₃X]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1,0</td> <td>$7,08 \times 10^{-3}$</td> <td>-4,95</td> </tr> <tr> <td>1,5</td> <td>$4,52 \times 10^{-3}$</td> <td>-5,40</td> </tr> <tr> <td>2,3</td> <td>$2,23 \times 10^{-3}$</td> <td>-6,11</td> </tr> <tr> <td>4,0</td> <td>$4,76 \times 10^{-4}$</td> <td>-7,65</td> </tr> <tr> <td>5,7</td> <td>$8,44 \times 10^{-5}$</td> <td>-9,38</td> </tr> <tr> <td>7,0</td> <td>$2,75 \times 10^{-5}$</td> <td>-10,5</td> </tr> </tbody> </table> - Sử dụng máy tính để hồi quy tuyến tính ln[CH₃X] theo t ta được: $\ln[CH_3X] = -0,93t - 3,99$ với độ lệch r = -0,9998 (hợp lý) Điều đó có nghĩa rằng phương trình động học bậc nhất đối với [CH₃X] là phù hợp thực nghiệm.	Thực nghiệm 1: [Y] ₀ =3,0M			t (giờ)	[CH ₃ X] (mol/l)	ln[CH ₃ X]	1,0	$7,08 \times 10^{-3}$	-4,95	1,5	$4,52 \times 10^{-3}$	-5,40	2,3	$2,23 \times 10^{-3}$	-6,11	4,0	$4,76 \times 10^{-4}$	-7,65	5,7	$8,44 \times 10^{-5}$	-9,38	7,0	$2,75 \times 10^{-5}$	-10,5	0,25 0,25
Thực nghiệm 1: [Y] ₀ =3,0M																										
t (giờ)	[CH ₃ X] (mol/l)	ln[CH ₃ X]																								
1,0	$7,08 \times 10^{-3}$	-4,95																								
1,5	$4,52 \times 10^{-3}$	-5,40																								
2,3	$2,23 \times 10^{-3}$	-6,11																								
4,0	$4,76 \times 10^{-4}$	-7,65																								
5,7	$8,44 \times 10^{-5}$	-9,38																								
7,0	$2,75 \times 10^{-5}$	-10,5																								
	<u>Xét thực nghiệm 2:</u> Tương tự ta cũng có: $\ln[CH_3X] = -0,92t - 5,44$; $k'' = 0,92 \text{ giờ}^{-1}$. <table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="3">Thực nghiệm 2: [Y]₀=4,5M</th> </tr> <tr> <th>t (giờ)</th> <th>[CH₃X] (mol/l)</th> <th>ln[CH₃X]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>$4,50 \times 10^{-3}$</td> <td>-5,40</td> </tr> <tr> <td>1,0</td> <td>$1,70 \times 10^{-3}$</td> <td>-6,38</td> </tr> <tr> <td>2,5</td> <td>$4,19 \times 10^{-4}$</td> <td>-7,78</td> </tr> <tr> <td>4,0</td> <td>$1,11 \times 10^{-4}$</td> <td>-9,11</td> </tr> <tr> <td>5,5</td> <td>$2,81 \times 10^{-5}$</td> <td>-10,48</td> </tr> </tbody> </table> Như vậy: Thực nghiệm 1: $\ln[CH_3X] = -0,93t - 3,99$; $k' = 0,93 \text{ giờ}^{-1}$. Thực nghiệm 2: $\ln[CH_3X] = -0,92t - 5,44$; $k'' = 0,92 \text{ giờ}^{-1}$. Từ $\frac{k'}{k''} = \frac{0,93}{0,92} \approx 1 = \frac{k.(0,30)^m}{k.(0,45)^m} \Rightarrow m = 0$, phản ứng là bậc không theo Y. Phương trình định luật vận tốc: $v = k[CH_3X]$ với $k = 0,925 \text{ giờ}^{-1}$ tại 25°C.	Thực nghiệm 2: [Y] ₀ =4,5M			t (giờ)	[CH ₃ X] (mol/l)	ln[CH ₃ X]	0	$4,50 \times 10^{-3}$	-5,40	1,0	$1,70 \times 10^{-3}$	-6,38	2,5	$4,19 \times 10^{-4}$	-7,78	4,0	$1,11 \times 10^{-4}$	-9,11	5,5	$2,81 \times 10^{-5}$	-10,48	0,25			
Thực nghiệm 2: [Y] ₀ =4,5M																										
t (giờ)	[CH ₃ X] (mol/l)	ln[CH ₃ X]																								
0	$4,50 \times 10^{-3}$	-5,40																								
1,0	$1,70 \times 10^{-3}$	-6,38																								
2,5	$4,19 \times 10^{-4}$	-7,78																								
4,0	$1,11 \times 10^{-4}$	-9,11																								
5,5	$2,81 \times 10^{-5}$	-10,48																								
	b) $t_{1/2} = \ln 2/k = 8,8.10^{-10} \text{ (giờ}^{-1}\text{)}$	0,25																								
	c)	0,25																								

$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ $\Leftrightarrow \ln\left(\frac{7,88.10^8}{0,925}\right) = \frac{E_a}{8,3145 J / K.mol} \left(\frac{1}{298K} - \frac{1}{358K} \right)$ $\Rightarrow E_a = 3,04 \times 10^5 J = 3,04 \times 10^2 kJ$	
---	--

Câu 2 (2,5 điểm) Cân bằng và phản ứng trong dung dịch. Pin điện - Điện phân.

2.1. Dung dịch X chứa Al^{3+} nồng độ 0,100M và Fe^{3+} 0,050M.

a) Có thể chuẩn độ riêng Fe^{3+} trong dung dịch X bằng EDTA được không khi pH trong quá trình chuẩn độ được duy trì bằng 2. (Giả sử chuẩn độ riêng được khi hằng số bền điều kiện của phức hơn kém nhau $>10^4$ lần)?

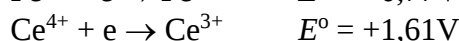
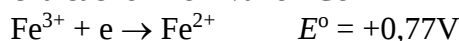
b) Tính nồng độ cân bằng của các cấu tử khi đã thêm 25,0 mL dung dịch EDTA 0,050 M vào 25,0 mL dung dịch X (pH của dung dịch luôn duy trì bằng 2).

Biết : EDTA có $pK_1 = 2,0$; $pK_2 = 2,67$; $pK_3 = 6,16$; $pK_4 = 10,26$;

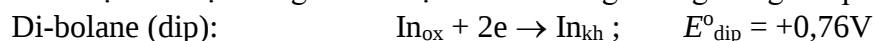
$$\lg\beta_{FeY^-} = 25,1; \lg\beta_{AlY^-} = 16,13; \lg^*\beta_{FeOH^{2+}} = -2,17; \lg^*\beta_{AlOH^{2+}} = -4,3.$$

EDTA: Ethylendiaminetetraacetic acid.

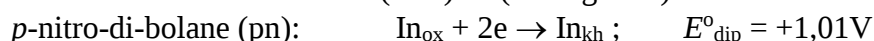
2.2. Giá trị E^0 cho các bán phản ứng của các ion Fe^{3+} và ion Ce^{4+} như sau:



Hai chất chỉ thị sau được dùng để xác định điểm tương đương trong các phép chuẩn độ oxy hóa – khử:



(Tím) (Không màu)



(Tím) (Không màu)

Cả hai chất chỉ thị trên đều đổi màu khi tỉ lệ nồng độ $[In_{ox}]/[In_{kh}] = 10$. Bằng tính toán, hãy cho biết chất chỉ thị nào ở trên thích hợp cho phép chuẩn độ Fe^{2+} bằng Ce^{4+} ?

Câu 2	Nội dung	Điểm
2.1 (1.25 d)	Mô tả các cân bằng trong dung dịch. Tính hằng số bền điều kiện của các phức với EDTA $\alpha_{Fe^{3+}} = \frac{1}{1 + \beta_{FeOH^{2+}} \cdot h^{-1}} = 0,597 \quad \alpha_{Al^{3+}} = \frac{1}{1 + \beta_{AlOH^{2+}} \cdot h^{-1}} = 0,995$ $\alpha_{Y^{4-}} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{h^4 + K_1 \cdot h^3 + K_1 \cdot K_2 \cdot h^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot h + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4} =$ $= \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4}{h^4 + K_1 \cdot h^3 + K_1 \cdot K_2 \cdot h^2} = 3,671 \cdot 10^{-14}$ $\beta'_{FeY^-} = \beta_{FeY^-} \cdot \alpha_{Fe} \cdot \alpha_Y = 2,759 \cdot 10^{11} = 10^{11,44}$ $\beta'_{AlY^-} = \beta_{AlY^-} \cdot \alpha_{Al} \cdot \alpha_Y = 4,927 \cdot 10^2 = 10^{2,69}.$ Hằng số bền điều kiện của FeY lớn hơn của AlY 10^9 lần nên hoàn toàn có thể chuẩn độ riêng Fe^{3+} bằng EDTA. - Khi thêm 25,0 mL dung dịch EDTA 0,05 M vào 25,0 mL dung dịch Al^{3+} 0,10 M và Fe^{3+} 0,05 M : Vì $CV = C^{01}V^0$ nên chỉ chuẩn độ Fe^{3+} TpGH : FeY^- 0,025 M, Al^{3+} 0,05 M Trong dung dịch chỉ có phản ứng tạo phức cạnh tranh $Al^{3+} + FeY \rightleftharpoons AlY + Fe^{3+}, \quad K' = 10^{-8,75}$	0,25 0,25 0,25 0,25

Xác định số nguyên tử trung bình $\bar{n}$ trong phân tử khí Se_n^- .

d) Giá trị $\bar{n}$ sẽ thay đổi như thế nào nếu:

i. Tăng áp suất

ii. Tăng nhiệt độ

Câu 3	Nội dung	Điểm
3.1 (1,5 điểm)	a) 0,75 điểm Xét quá trình: $Se_{8(r)} \xrightarrow{\Delta_r H_1^0} Se_{8(k)} \xrightarrow{\Delta_r H_2^0} 2Se_{4(k)} \xrightarrow{\Delta_r H_3^0} 4Se_{2(k)} \xrightarrow{\Delta_r H_4^0} \frac{4}{3} Se_{6(k)}$ Như vậy: $4/3 \cdot \Delta_f H_{Se_{6(k)}}^0 = \Delta_r H_1^0 + \Delta_r H_2^0 + \Delta_r H_3^0 + \Delta_r H_4^0$ $= 40,5 + 35,5 + 2.31,7 + 4/3 \cdot (-71,4) = 44,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ Suy ra, $\Delta_f H_{Se_{6(k)}}^0 = 33,15 \text{ kcal.mol}^{-1}$ Xét quá trình: $Se_{8(r)} \xrightarrow{\Delta_r H_5^0} \frac{8}{6} Se_{6(k)} \xrightarrow{\Delta_r H_6^0} \frac{8}{3} Se_{3(k)}$ Như vậy: $8/3 \cdot \Delta_f H_{Se_{3(k)}}^0 = \Delta_r H_5^0 + \Delta_r H_6^0 = 8/6.33,15 + 8/6.53,4$ Suy ra, $\Delta_f H_{Se_{3(k)}}^0 = 43,275 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Nhận xét: $\Delta_f H_{Se_{3(k)}}^0 > \Delta_f H_{Se_{6(k)}}^0$ do phân tử $Se_{3(k)}$ có dạng tam giác, các góc bị biến dạng, chịu sức căng lớn nên phân tử kém bền	0,25
	b) 0,25 điểm Phân tử $Se_{6(k)}$ có cấu tạo lục giác đều nên quá trình $3Se_{2(k)} \rightarrow Se_{6(k)}$ có: $\Delta_r H^0 = 3E_{Se-Se(Se_2)} - 6.E_{Se-Se(Se_6)} \Rightarrow E_{Se-Se(Se_2)} = 75 \text{ kcal.mol}^{-1}$	0,25
	c) 0,25 điểm Vì được đo trong cùng điều kiện nhiệt độ và áp suất nên tỉ lệ về áp suất cũng chính là tỉ lệ về số mol. Vì vậy, phân tử khối trung bình của phân tử khí Selen Se_n^- là $\bar{M} = \frac{12.8.79 + 10.7.79 + 9.8.6.79 + 8.7.5.79 + 6.1.4.79 + 2.3.79 + 1.5.2.79}{12 + 10 + 9.8 + 8.7 + 6.1 + 2 + 1.5} = 475,5$ g.mol⁻¹. Suy ra, $\bar{n} = 6,02$	0,25
	d) 0,25 điểm Tăng áp suất thì cân bằng chuyển dịch theo chiều làm giảm số mol khí nên phân tử selen có khối lượng phân tử lớn sẽ chiếm ưu thế, vì vậy, $\bar{n}$ sẽ tăng. Tăng nhiệt độ, cân bằng chuyển dịch theo chiều phản ứng thu nhiệt, phá vỡ liên kết tạo ra các phân tử selen có khối lượng phân tử nhỏ hơn, vì vậy, $\bar{n}$ giảm.	0,25

3.2. Khi đốt cháy 3,9 gam hơi benzen ở 25°C, 1 atm với một lượng oxi dư toả ra 163400 J, sản phẩm gồm CO_{2(k)} và H₂O(l).

a) Tính nhiệt toả ra khi đốt cháy 7,8 gam hơi benzen bằng oxi dư trong không khí ở 25°C, sản phẩm gồm CO_{2(k)} và H₂O(l).

b) Tính nhiệt độ của ngọn lửa 7,8 gam hơi benzen cháy ở áp suất 1 atm, 25°C trong không khí (chứa 20% oxi và 80% nitơ về thể tích). Biết tại nhiệt độ đó nước tạo ra ở thể khí.

Biết: $C_p^0(\text{CO}_2 \text{ khí}) = 26,80 + 42,3.10^{-3}T \text{ (J/mol.K)}$;

$C_p^0(\text{N}_2 \text{ khí}) = 27,10 + 6,00.10^{-3}T \text{ (J/mol.K)}$;

ΔH^0 bay hơi của nước lỏng ở 373 K là 40,66 (kJ/mol);

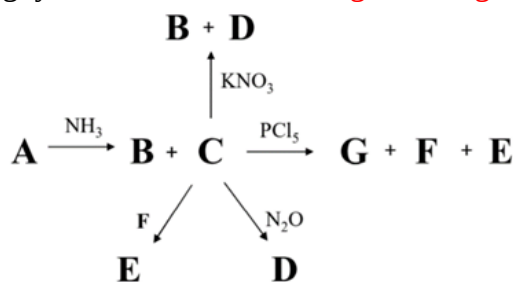
C_p^0 của nước lỏng là 75,3 (J/mol.K);

C_p^0 của nước khí là $30,2 + 1,00 \cdot 10^{-2}T$ (J/mol.K).

3.2 (1,0 điểm)	Nội dung	Điểm
	a) Ở 298K: $C_6H_6(l) + 7,5O_{2(k)} \rightarrow 6CO_{2(k)} + 3H_2O(l)$ - Nếu phản ứng này xảy ra ngoài không khí thì nhiệt toả ra: $Q_P = \Delta H = \frac{-163400}{\frac{3,9}{78}} = -3268000 \text{ J/mol} = -3268 \text{ kJ/mol}.$	0,25
	b) nhiệt độ ngọn lửa >373K (Nước tạo ra ở khí). Nhiệt toả ra do phản ứng đốt cháy 1 mol hơi benzen dùng để: - Tăng nhiệt độ của 7,5 mol N_2 (nếu có) và 6 mol CO_2 từ nhiệt độ đầu đến nhiệt độ ngọn lửa; - Tăng nhiệt độ của 3 mol nước lỏng từ 298K đến nhiệt độ sôi; - Chuyển pha 3 mol nước lỏng tại 373K; - Tăng nhiệt độ của 3 mol nước hơi từ 373K lên nhiệt độ ngọn lửa.	0,25
	Nếu đốt cháy benzen ngoài không khí thì: ΣC_P của N_2 và $CO_2 = 6C_{P_{CO_2}} + 4 \cdot \frac{15}{2} C_{P_{N_2}} = 973,8 + 0,4338 \cdot T$ $\Rightarrow -\Delta H = \int_{298}^T (973,8 + 0,4338 \cdot T) dT + \int_{298}^{373} 3C_{P_{H_2O(l)}} dT + 3\Delta H_{\text{hoà hơi } H_2O} + \int_{373}^T 3C_{P_{H_2O(l)}} dT$ $= \int_{298}^T (973,8 + 0,4338 \cdot T) dT + \int_{298}^{373} 3 \cdot 75,3 dT + 3 \cdot 40,66 \cdot 1000 + \int_{373}^T 3 \cdot (30,2 + 10^{-2}T) dT$ $\Rightarrow 3268 \cdot 1000 = 973,8 \cdot (T - 298) + 0,2169(T^2 - 298^2) + 225,9 \cdot (373 - 298) + 121980 +$ $90,6(T - 373) + 0,015 \cdot (T^2 - 373^2) = 1064,4T + 0,2319T^2 - 167889,0474$ $\Rightarrow 1064,4T + 0,2319T^2 - 3474412,223 = 0$ $\Rightarrow T = 2204,96 \text{ K}$	0,25

Câu 4 (2,5 điểm) Hóa nguyên tố (Kim loại, phi kim nhóm IVA, VA). Phức chất.

1. Amoniac lỏng được sử dụng rộng rãi làm dung môi cho các phản ứng mà gần như không thể thực hiện được trong nước. Một số các chuyển hóa được cho trong sơ đồ sau. Hợp chất C có thể được tạo thành bằng cách hòa tan oxit A trong amoniac lỏng. Phản ứng của C với KNO_3 ở $100^\circ C$ tạo thành hai hợp chất B và D. Sản phẩm rắn duy nhất của phản ứng giữa C với F là muối E. Tương tác của C với PCl_5 tạo thành ba chất rắn. A, G, E, D là các hợp chất lưỡng nguyên tố. **Biết % khối lượng oxy trong B là 28,57%.**



a) Xác định các chất A-G, biết rằng tất cả các phản ứng được thực hiện trong amoniac lỏng. Chú ý rằng chỉ các chất (A-G) là chất rắn ở $20^\circ C$.

b) Hòa tan G trong nước nóng thu được các muối X và Y có thành phần định tính giống nhau với tỉ lệ 2:1. Xác định công thức các chất X, Y.

4.2.

a) Các peroxide của Cr có số oxi hóa cao thường kém bền và dễ phân hủy, nhưng $\text{Cr}(\text{O}_2)_2[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_2)_2]$ thì lại rất bền. Phức chất này vẫn giữ được những đặc trưng cấu trúc của peroxide. Xác định số oxi hóa của Cr, vẽ cấu trúc của phức chất trên.

b) Phối tử L là một hợp chất hữu cơ được tổng hợp từ bipyridin và H_2O_2 . L có khối lượng phân tử là 188. Viết cấu tạo của L, biết bipyridin cũng có phản ứng tương tự pyridin:

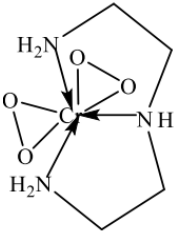
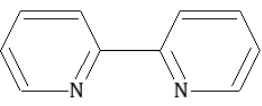
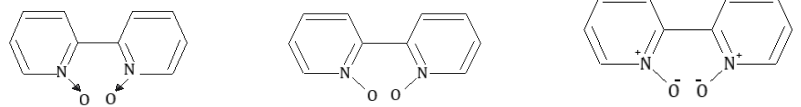


Phức chất của L với Fe có công thức là $\text{FeL}_m(\text{ClO}_4)_m \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (A). Phức chất của L với Cr có công thức là $\text{CrL}_x\text{Cl}_y(\text{ClO}_4)_z \cdot \text{H}_2\text{O}$ (B). Hàm lượng nguyên tố của A và B được xác định như sau:

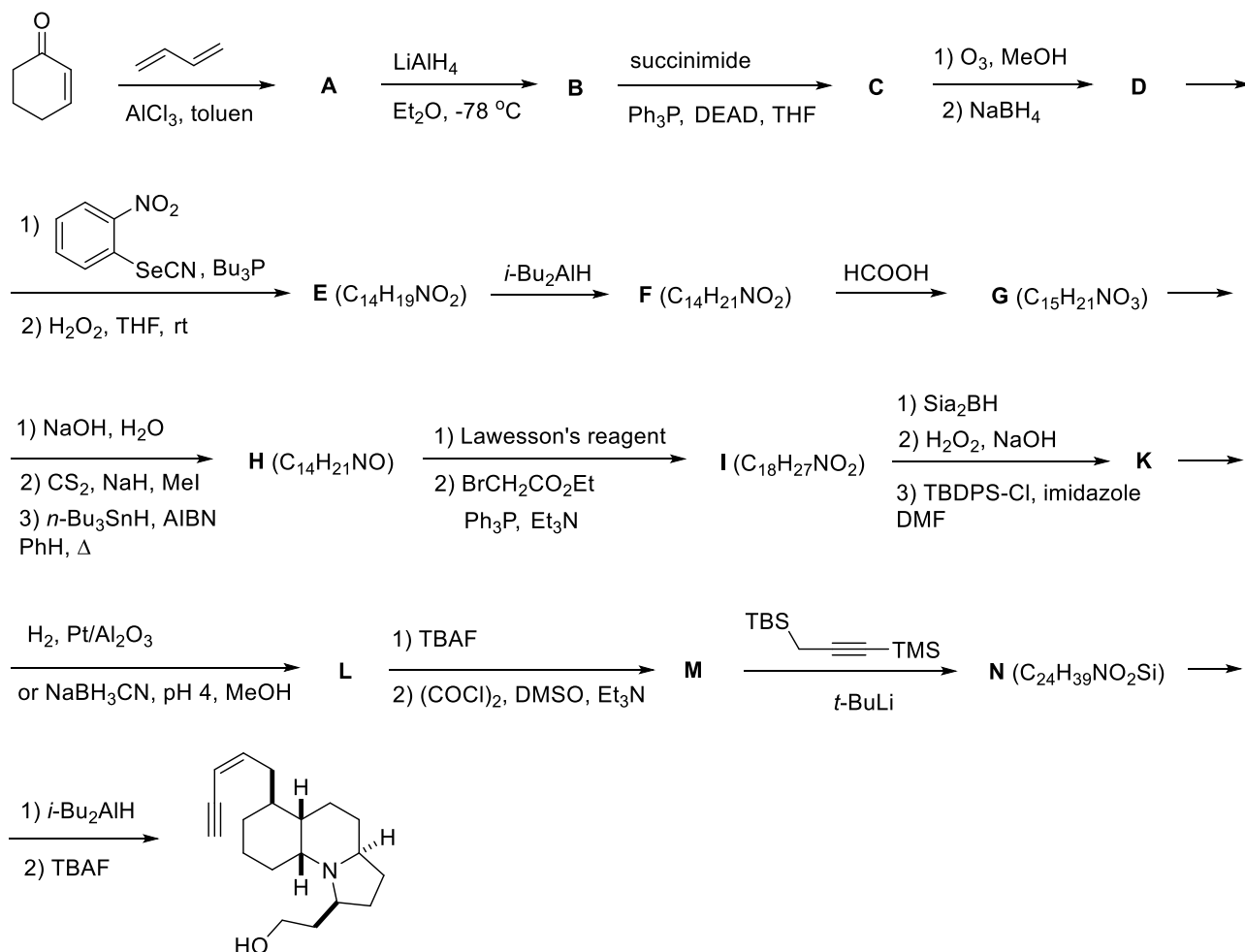
A: 5,47% Fe; 37,03% C; 3,09% H; 10,94% Cl; 8,64% N.

B: 8,44% Cr; 38,93% C; 2,92% H; 17,25% Cl; 9,08% N.

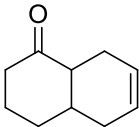
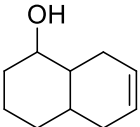
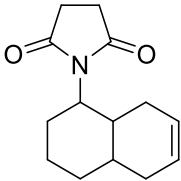
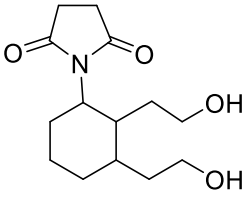
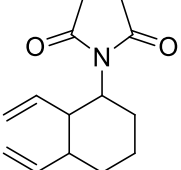
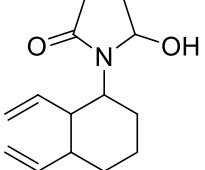
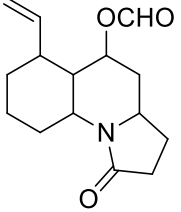
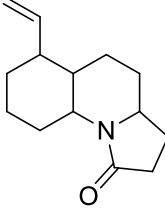
c) Xác định công thức phân tử, công thức cấu tạo của A, B. Biết giá trị momen từ của A là 6,13 và của B là 3,88.

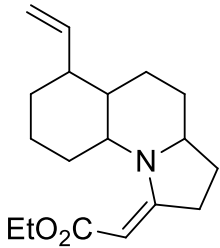
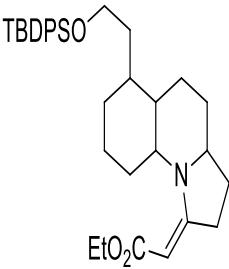
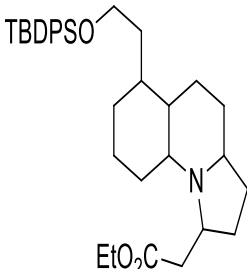
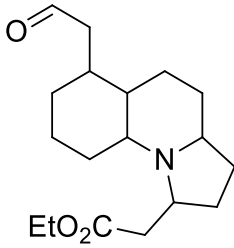
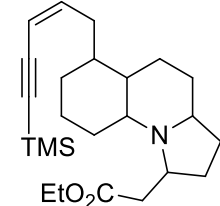
Câu 4	Hướng dẫn chấm	Điểm
4.1 (1,0 điểm)	a) A: K_2O; B: KOH; C: KNH_2; D: KN_3; E: KCl; F: NH_4Cl; G: P_3N_5. (Phương trình phản ứng: không yêu cầu HS viết) $\text{K}_2\text{O} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{KNH}_2 + \text{KOH}$ $2\text{KNH}_2 + \text{KNO}_3 \xrightarrow{100^\circ\text{C}} \text{KN}_3 + 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{KNH}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{KCl} + 2\text{NH}_3$ $\text{KNH}_2 + \text{PCl}_5 \rightarrow \text{P}_3\text{N}_5 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{KCl}$ $\text{KNH}_2 + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{KN}_3 + \text{H}_2\text{O}$ b) X: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; Y: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.	0,75/8 chất
4.2 (1,5 điểm)		0,25
a.	Cr có số oxi hóa +4 	0,25
b.	L được tổng hợp từ bipyridin và trong phản ứng bipyridin bị oxi hóa tương tự pyridin. $M_{\text{bipyridin}} = 156$; $M_L = 188 \Rightarrow M_L - M_{\text{bipyridin}} = 32 \Rightarrow$ công thức phân tử của L là $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$. Cấu tạo của bipyridin:  Cấu tạo của L là: (HS chỉ cần vẽ 1 trong các công thức dưới đây) 	0,25
c)	Phức chất của L với Fe có công thức là $\text{FeL}_m(\text{ClO}_4)_m \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (A) A: 5,47%Fe; 37,03%C; 3,09%H; 10,94%Cl; 8,64%N. $\frac{\%Fe}{56} : \frac{\%C}{12} : \frac{\%Cl}{35,5} = \frac{5,47}{56} : \frac{37,03}{12} : \frac{10,94}{35,5} = 0,0977 : 3,0858 : 0,3082 = 1 : 31 : 3$ Thay vào ta có $m \approx 3 \Rightarrow$ công thức của A là $\text{FeC}_{30}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{N}_6\text{O}_{21}$ hay $[\text{FeL}_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.	0,25

Gephyrotoxin là một hợp chất tự nhiên có ở da của loài ếch nhiệt đới *Dendrobates histrionicus* ở Colombia. Hợp chất này không độc và tác động tới hoạt động của hệ thần kinh. Gephyrotoxin được tổng hợp theo sơ đồ phản ứng sau:



Hãy xác định cấu trúc các hợp chất từ A đến N trong sơ đồ tổng hợp Gephyrotoxin.

Câu 6 (2,5 điểm)	Nội dung				Điểm
	 A	 B	 C	 D	A: 0,1đ B→N: 0,2đ/chất
	 E (C ₁₄ H ₁₉ NO ₂)	 F (C ₁₄ H ₂₁ NO ₂)	 G (C ₁₅ H ₂₁ NO ₃)	 H (C ₁₄ H ₂₁ NO)	

	 I ($C_{18}H_{27}NO_2$)	 K	 L	 M	
	 N ($C_{24}H_{39}NO_2Si$)				

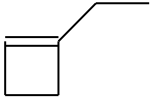
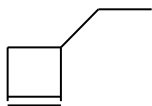
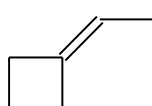
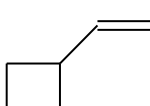
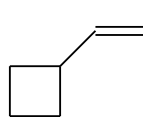
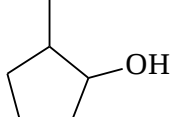
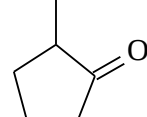
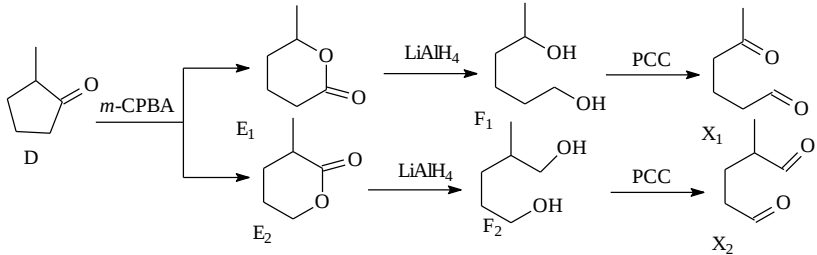
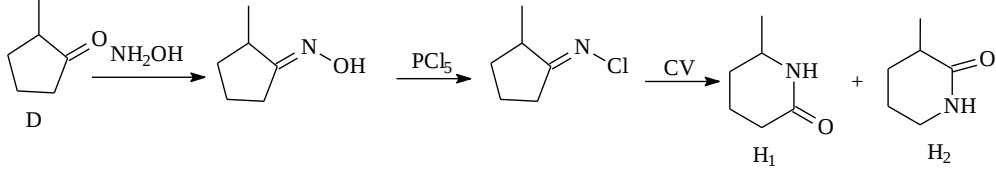
Câu 7 (2,5 điểm) Xác định cấu trúc các chất hữu cơ (mô tả sơ đồ tổng hợp bằng lời dẫn)

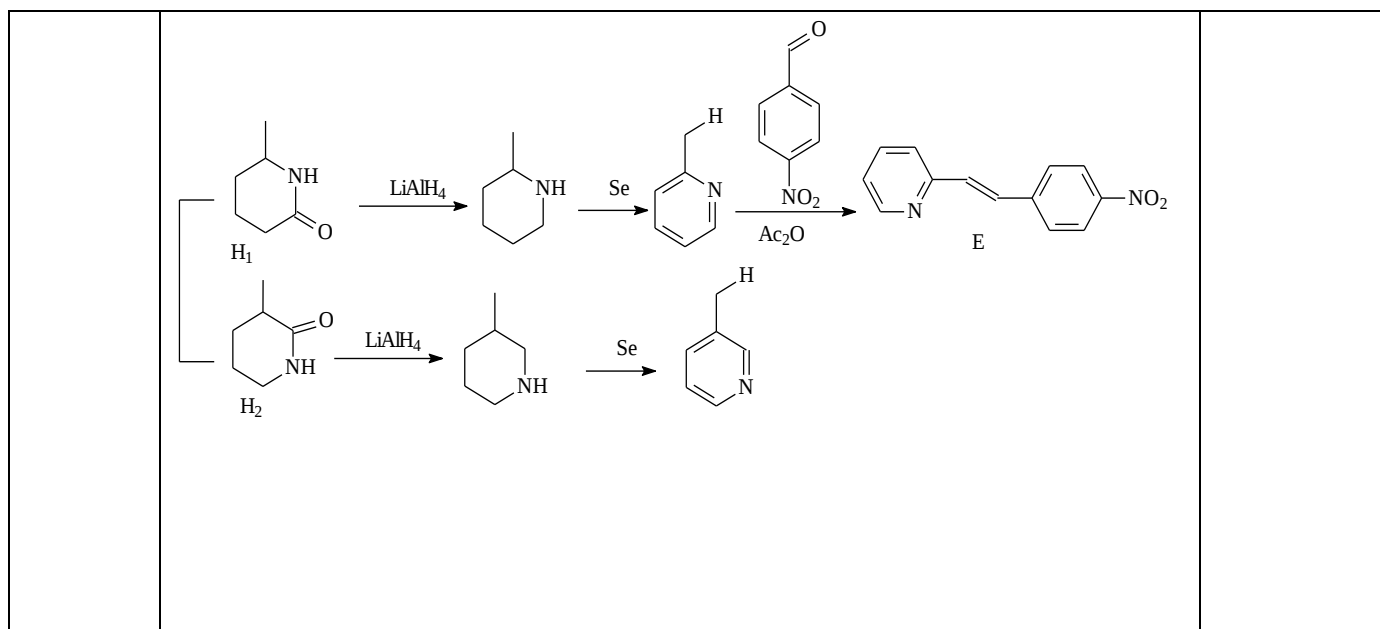
Hidrocarbon **A** (C_6H_{10}) không có đồng phân lập thể, 1 mol **A** chỉ làm mất màu 1 mol $KMnO_4$ (dung dịch nước) hoặc 1 mol Br_2 (trong dung dịch CCl_4) ở nhiệt độ thường. **A** phản ứng với lượng dư H_2 /xúc tác Ni tạo thành các hợp chất là đồng phân cấu tạo của nhau có cùng CTPT C_6H_{14} . Trong 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. Ché hóa **C** với CrO_3 /piridin thu được **D**.

7.1. Xử lý **D** với m-CPBA thu được 2 sản phẩm **E1** và **E2** là đồng phân cấu tạo của nhau có cùng CTPT $C_6H_{10}O_2$, trong đó **E1** là sản phẩm chính. Khử hóa **E1** và **E2** bằng $LiAlH_4$ thu được **F1** và **F2** có cùng CTPT $C_6H_{14}O_2$; **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 idofom. Xác định CTCT của các chất nêu trên.

7.2. Khi cho **D** tác dụng với hidroxiamin ở pH khoảng 5-6 thu được **G**. Xử lý **G** với PCl_5 thu được **H1** và **H2** là đồng phân cấu tạo của nhau có cùng CTPT $C_6H_{11}NO$, trong đó **H1** là sản phẩm chính. Cho **H1** hoặc **H2** phản ứng với $LiAlH_4$, rồi đun nóng sản phẩm thu được với xúc tác Se thu được sản phẩm tương ứng là **I1** và **I2** có cùng công thức C_6H_7N không làm mất màu dung $KMnO_4$ hoặc dung dịch Br_2/CCl_4 ở nhiệt độ thường. Hãy xác định CTCT của các chất nêu trên biết rằng **I1** phản ứng được với 4-nitrobenzandehit khi có mặt Ac_2O làm xúc tác cho **E** ($C_{13}H_{10}N_2O_2$).

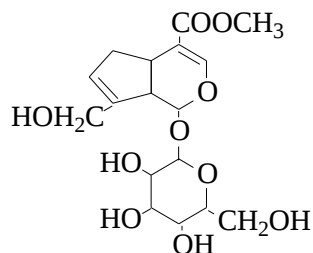
Câu 7 (2,5 điểm)	Nội dung	Điểm

7.1 (1,3 điểm)	Hidrocarbon A (C_6H_{10}, $\Delta = 2$) không có đồng phân lập thể, 1 mol A chỉ làm mất màu 1 mol $KMnO_4$ (dung dịch) hoặc 1 mol Br_2 (trong dung dịch 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 CTPT C_6H_{14} ($\Delta = 0$) $\Rightarrow$ A có 1 vòng 4 cạnh và có 1 liên kết đôi. $\Rightarrow$ Các CTCT có thể có của A là:  A₁  A₂  A₃  A₄ 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. Nên: A:  C:  D:  	9 chất D: 0,1đ Còn lại: 0,15đ/chất
7.2 (1,2 điểm)	 (G)	6 chất 0,2đ/chất



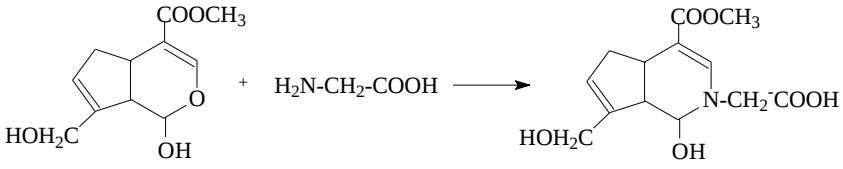
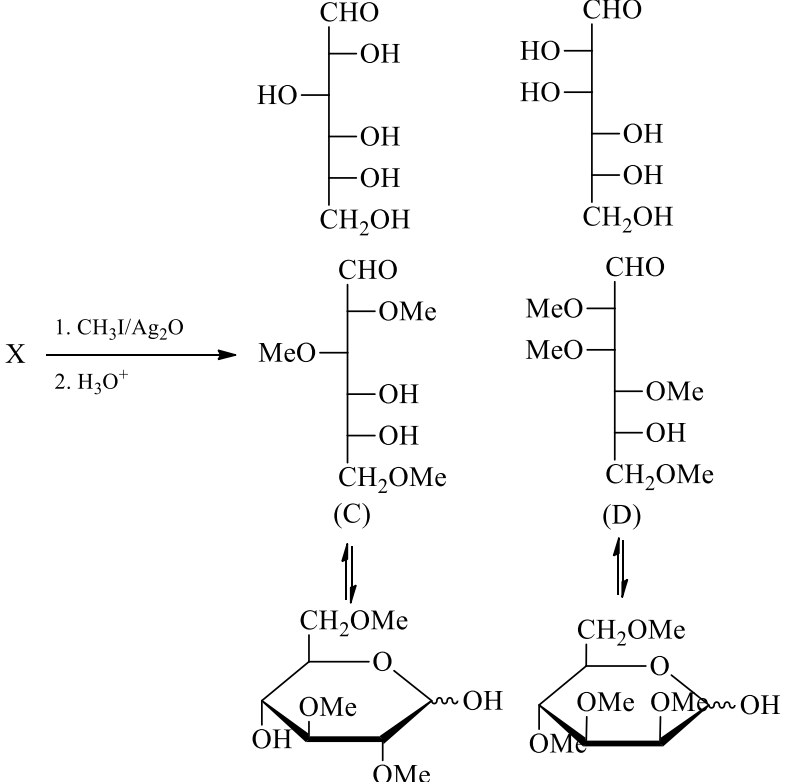
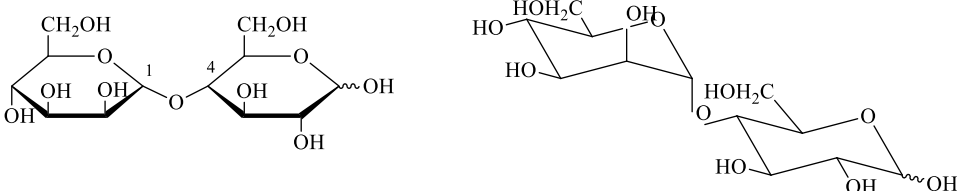
Câu 8 (2,5 điểm) Hóa học các hợp chất thiên nhiên (Cacbohidrat và các hợp chất hữu cơ chứa nito đơn giản)

8.1. Geniposit (hình dưới) là một hợp chất được tách ra từ quả dành dành. Thủy phân geniposit sinh ra hai sản phẩm là genipin và D-glucosơ. Genipin tham gia phản ứng tạo màu với gelatin (đây là cơ sở để phát hiện dấu vân tay trong kỹ thuật hình sự). Hãy viết sơ đồ phản ứng tạo genipin và phản ứng của genipin với một aminoaxit để giải thích hiện tượng trên.



8.2. Disacarit X là một đường có tính khử. Thủy phân hoàn toàn 1 mol X cho 1 mol D-glucosơ và 1 mol D-mannosơ. Metyl hóa hoàn toàn X bằng $\text{CH}_3\text{I}/\text{Ag}_2\text{O}$ thu được hợp chất B không còn tính khử. Đun nóng B trong dung dịch axit HCl loãng thu được C (2,3,6-tri-O-metyl của D-glucosơ) và D (2,3,4,6-tetra-O-metyl của D-mannosơ). Biết rằng X có liên kết α -1,4-glicozit. Xác định cấu trúc vòng Havooc, cấu dạng bền nhất và tên hệ thống của X.

Câu 8 (2,5 điểm)	Nội dung	Điểm
8.1 (1,5 điểm)	Phản ứng thủy phân geniposit thu được genipin và D-glucosơ	<i>Viết đúng sản phẩm 0,5 điểm</i>

	Gelatin (có trong da) cấu tạo từ các polipeptit, lấy đại diện là một aminoaxit như glyxin, ta có phương trình:  sản phẩm có màu để phát hiện dấu vân tay trong kỹ thuật hình sự.	Viết đúng sản phẩm 0,5 điểm Chỉ ra sản phẩm có màu 0,5đ
8.2 (1,0 điểm)	X là đường có tính khử $\Rightarrow$ X còn $-\text{OH}$ hemiaxetal Thủy phân hoàn toàn X cho 1 mol D-glucosơ và 1 mol D-mannosơ nên X tạo ra từ 1 phân tử glucosơ và 1 phân tử mannosơ liên kết α-1,4- glicozit 1 mol X $\rightarrow$ 1 mol D- glucosơ + 1 mol D-Mannosơ  Thứ tự liên kết là α-D- mannosơ và (α,β)-D-glucopiranosơ liên kết α-1,4-glicozit  4-O-(α-D-Mannopiranosyl)-(α,β) -D-Glucopiranosơ	Cấu trúc vòng: 0,5đ Cấu dạng bền nhất: 0,25đ Tên: 0,25đ

.....**HẾT**.....

Giáo viên ra đề và làm HDC

1. Trần Thị Liên, SĐT: 0913981122

2. Nguyễn Thị Thảo, SĐT: 036 2278702