

Cho biết: $R = 8,314 \text{ (J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}) = 0,082 \text{ (atm.L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$; $T(\text{K}) = 273 + t^\circ(\text{C})$;
 $h = 6,625.10^{-34} \text{ J.s}$; $c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$; $N_A = 6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $1 \text{ m} = 10^{12} \text{ pm}$;
 $1 \text{ eV} = 1,602.10^{-19} \text{ J}$; Ở 25°C : $2,303 \frac{RT}{F} = 0,0592$; $H = 1$; $N = 14$; $O = 16$; $\text{Cr} = 52$;

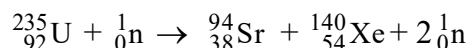
Câu 1. (2,0 điểm)

1.1. Một nguyên tử hiđro khi chuyển từ trạng thái kích thích ứng với $n = 5$ về trạng thái ứng với $n = 2$ phát ra một ánh sáng màu xanh.

Một ion He^+ ($Z_{\text{He}} = 2$) khi chuyển từ trạng thái kích thích ứng với $n = a$ về trạng thái ứng với $n = b$ sẽ phát ra ánh sáng màu xanh giống như của nguyên tử hiđro trên. Tìm giá trị của a và b .

1.2. Để vận hành nhà máy điện hạt nhân, người ta đưa vào lò phản ứng hỗn hợp gồm 3,25% $^{235}_{92}\text{U}$ và $^{238}_{92}\text{U}$ làm nhiên liệu. Trong tự nhiên chỉ có $^{235}_{92}\text{U}$ là có khả năng xảy ra phản ứng phân chia hạt nhân còn $^{238}_{92}\text{U}$ thì không.

a. Tính năng lượng giải phóng ra khi 3 kg $^{235}_{92}\text{U}$ bị phân chia. Biết phản ứng phân chia hạt nhân $^{235}_{92}\text{U}$ khi bắt một neutron xảy ra như sau:



Năng lượng liên kết hạt nhân quy về 1 nucleon của $^{235}_{92}\text{U}$; $^{94}_{38}\text{Sr}$ và $^{140}_{54}\text{Xe}$ lần lượt bằng 7,7 MeV; 8,7 MeV; 8,4 MeV.

b. Biết chu kỳ bán rã của ^{235}U và ^{238}U lần lượt là $7,04.10^8$ năm và $4,45.10^9$ năm. Tính thời gian tồn tại trung bình của từng đồng vị.

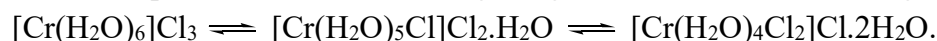
c. Giả sử rằng Urani chỉ có 2 đồng vị, thành phần phần trăm về số nguyên tử của đồng vị ^{235}U bằng 0,725%, còn lại của ^{238}U . Khi trái đất được tạo thành, số nguyên tử ^{235}U và ^{238}U bằng nhau. Hãy ước lượng tuổi của trái đất.

Câu 2. (2,0 điểm)

2.1. Crom rắn thuộc hệ tinh thể lập phương đều, có bán kính nguyên tử và mật độ lần lượt bằng 126 pm và $7,14 \text{ g/cm}^3$.

a. Xác định loại mạng tinh thể của crom chỉ dựa vào các dữ liệu trên.

b. Crom tạo được hợp chất $\text{CrCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$. Trong dung dịch nước tồn tại cân bằng như sau:



Giải thích liên kết trong phức chất theo thuyết VB và thuyết trường tinh thể. Xác định từ tính của phức chất đó.

2.2. Cho các chất sau: SO_3 , NH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_3$. Phản ứng của SO_3 lần lượt với NH_3 và $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ở pha khí chỉ hình thành hai sản phẩm **A** và **B**.

a. Vẽ cấu trúc hình học của **A** và **B**.

b. Trong hai sản phẩm, độ dài liên kết S–N là 191,2 pm và 195,7 pm; góc liên kết $\widehat{\text{NSO}}$ là $97,6^\circ$ và $100,1^\circ$ (chưa đúng theo thứ tự). Hãy gán giá trị đúng vào **A**, **B** và giải thích.

Câu 3. (2,0 điểm)

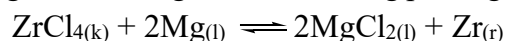
3.1.

a. Tại Thế vận hội mùa đông Sochi năm 2013 đã xảy ra một vấn đề thời sự lý thú, đó là ảnh hưởng của sự biến đổi khí hậu, làm nóng lên toàn cầu. Vì vậy việc chuẩn bị cho thi đấu thể thao mùa đông hết sức phức tạp và tốn kém. Người ta phải làm tuyết nhân tạo bằng cách nén hỗn hợp hơi nước và không khí đến áp suất cao rồi cho hỗn hợp khí đó phụt nhanh ra khỏi bình nén. Hãy dùng nhiệt động học giải thích quá trình đó.

b. Cũng vào mùa đông năm 2013, trên đỉnh núi Sa Pa của nước ta vào một buổi sáng lạnh gió, có sương tuyết tạo thành. Ở mặt phía Tây của đỉnh núi, nhiệt độ hạ xuống đến -6°C , áp suất của hơi nước trong khí quyển là 2,20 Torr. Ở mặt phía Đông của đỉnh núi, nhiệt độ hạ xuống đến -3°C , áp suất của hơi nước trong khí quyển là 3,80 Torr. Hãy cho biết trong điều kiện như vậy các hạt sương tuyết có tồn tại hay không? Vì sao?

Biết rằng: Entanpi nóng chảy của nước đá là $6,008 \text{ kJ.mol}^{-1}$; entanpi bay hơi của nước lỏng là $44,016 \text{ kJ.mol}^{-1}$; áp suất không khí ở đỉnh núi là 456 Torr; khi áp suất không khí bằng 760 Torr nước đá nóng chảy ở 0°C và sôi ở 100°C .

3.2. Trong công nghiệp, người ta thường điều chế Zr bằng phương pháp Kroll theo phản ứng sau:



Phản ứng được thực hiện ở 800°C trong môi trường khí argon (Ar) ở áp suất 1,0 atm. Các pha trong phản ứng không hòa lẫn vào nhau:

a. Thiết lập phương trình $\Delta G^{\circ} = f(T)$ cho phản ứng.

b. Chứng minh rằng phản ứng là tự phát trong điều kiện công nghiệp ở 800°C và áp suất của ZrCl_4 là 0,10 atm.

Cho biết các số liệu entanpi tạo thành $\Delta H_{\text{s}}^{\circ}$, entanpi thăng hoa $\Delta H_{\text{th}}^{\circ}$, entanpi nóng chảy $\Delta H_{\text{nc}}^{\circ}$ (tính bằng kJ.mol^{-1}) và entropy S° (đơn vị là $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) ở bảng sau:

Chất	$\Delta H_{\text{s}}^{\circ}$	$\Delta H_{\text{th}}^{\circ}$	$T_{\text{nc}} \text{ (K)}$	$T_{\text{th}} \text{ (K)}$	S°	$\Delta H_{\text{nc}}^{\circ}$
Zr (r)	0				39,0	
$\text{ZrCl}_4 \text{ (r)}$	-980	106		604	181	
Mg (r)	0		923		32,68	9
$\text{MgCl}_2 \text{ (r)}$	-641		981		89,59	43

Coi ΔH° và ΔS° của phản ứng là hằng số trong khoảng nhiệt độ khảo sát.

Câu 4. (2,0 điểm)

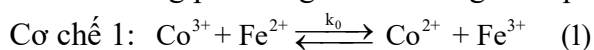
4.1. Ở 298K, trộn V mL dung dịch $\text{Co}^{3+} 10^{-3} \text{ M}$ với V mL dung dịch $\text{Fe}^{2+} 10^{-3} \text{ M}$ trong nước, thu được 2V mL dung dịch A (có môi trường axit).

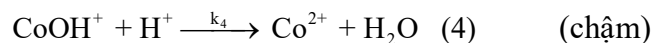
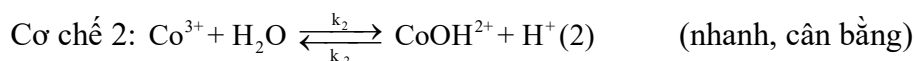
a. Kết quả xác định nồng độ Fe^{2+} tại các thời điểm khác nhau (tính từ lúc trộn) như sau:

t (s)	20	40	60	80	100
$[\text{Fe}^{2+}] (\times 10^{-4} \text{ M})$	2,78	1,92	1,47	1,19	1,00

Hãy chỉ ra rằng phản ứng giữa Co^{3+} và Fe^{2+} tuân theo quy luật động học bậc 2. Tính hằng số tốc độ phản ứng.

b. Khi thực hiện phản ứng trong môi trường có nồng độ H^{+} khác nhau người ta tìm được quan hệ giữa k và $[\text{H}^{+}]$ như sau: $k = 20,11 + \frac{44,9375}{[\text{H}^{+}]} (\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1})$. Để giải thích kết quả thực nghiệm người ta cho rằng phản ứng diễn ra đồng thời qua hai cơ chế:





b.1. Chỉ ra rằng các cơ chế đề xuất giải thích được kết quả thực nghiệm.

b.2. Biết giai đoạn 2 có $K_2 = \frac{k_2[\text{H}_2\text{O}]}{k_{-2}} = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{M}$. Tính k_0 và k_3 .

Cho $E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^0 = 1,817\text{V}$; $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771\text{V}$.

4.2. Mỗi năm khoảng 180 triệu tấn amoniac được sản xuất, khiến nó trở thành một trong những hóa chất quan trọng nhất. Hầu như tất cả amoniac được tổng hợp thông qua quá trình Haber-Bosch dựa trên phản ứng sau: $\text{N}_{2(\text{k})} + 3\text{H}_{2(\text{k})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{k})} \quad (1)$

Sử dụng một số dữ liệu nhiệt động lực học ở 298K thực hiện các yêu cầu sau:

	ΔH^0 (kJ/mol)	S^0 (J/molK)	C_p^0 (J/molK)
$\text{N}_{2(\text{k})}$	0	191,6	29,1
$\text{H}_{2(\text{k})}$	0	130,7	28,8
$\text{NH}_{3(\text{k})}$	- 45,9	192,8	

a. Tính tổng lượng nhiệt Q_1 toả ra trong quá trình sản xuất amoniac trên toàn thế giới ở điều kiện đẳng áp ở 298K theo đơn vị J.

b. Quá trình tổng hợp amoniac thường diễn ra ở 400°C để đạt được tốc độ phản ứng cao hơn. Tính K_p cho sự hình thành amoniac ở 400°C giả sử rằng ΔH và ΔS có cùng giá trị như ở 298K.

c. Trong thực tế, entanpi phản ứng phụ thuộc vào nhiệt độ. Cho các giá trị hằng số cân bằng của phản ứng (1):

T	K_p
600K	$2,11 \times 10^{-3}$
700K	$1,12 \times 10^{-4}$

Dựa vào các giá trị này, tính ΔH_{650} và C_p của NH_3 (sử dụng ΔH_{650} và ΔH_{298}). Giả sử rằng giá trị C_p của H_2 , N_2 và NH_3 không phụ thuộc vào nhiệt độ.

Câu 5. (2,0 điểm)

5.1. Một dung dịch được điều chế bằng cách trộn 25,00 mL dung dịch anilin 0,08 M; 25,00 mL dung dịch axit 4-clobenzensulfonic 0,06 M và 1 mL chất chỉ thị HIn $1,23 \cdot 10^{-4} \text{M}$. Dung dịch này sau đó được pha loãng tới 100,00 mL. Độ hấp thụ của dung dịch được đo ở 550 nm trong cuvet 5 cm là $A = 0,110$.

a. Tính pH của dung dịch đã pha loãng.

b. Xác định pK_a của chất chỉ thị (không sử dụng pH tính được ở ý **a**, giả sử pH = 5).

Cho biết các dữ kiện: $pK_b(\text{anilin}) = 9,37$; $pK_a(4\text{-clobenzensulfonic}) = 3,98$.

Độ hấp thụ mol ở 550 nm: $\epsilon_{550}(\text{HIn}) = 2,26 \cdot 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\epsilon_{550}(\text{In}^-) = 1,53 \cdot 10^4 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

5.2. Dung dịch X gồm $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,06M và $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,04M. Cho 25,00 mL dung dịch X trộn vào 25,00 mL dung dịch NaIO_3 0,12M và HIO_3 0,14M thu được dung dịch Y. Cho điện cực Cu nhúng vào dung dịch Y rồi ghép thành pin với điện cực Ag nhúng vào dung dịch Z gồm AgNO_3 0,01M và NaI 0,04M ở 25°C. Viết sơ đồ pin điện và tính suất điện động của pin ở 25°C.

Biết: pK_s của $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$, AgI lần lượt là 7,13; 12,61; 16,00.

$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,337\text{V}$; $E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = - 0,126\text{V}$; $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,799\text{V}$.

Câu 6. (2,0 điểm)

6.1. Nồng độ đường trong máu (pH = 7,4) thường được xác định bằng phương pháp Hagedorn-Jensen. Phương pháp này dựa vào phản ứng sắt(III) oxi hóa glucozơ thành axit gluconic. Quy trình phân tích như sau: Lấy 0,200 mL mẫu máu cho vào bình nón, thêm 5,00 mL dung dịch natri hexaxianoferat(III) 4,012 mmol/L và đun cách thủy. Xử lý dung dịch thu được bằng lượng dư dung dịch ZnCl_2 và sau đó bằng lượng dư KI có mặt CH_3COOH . Iot sinh ra được chuẩn độ bằng dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

a. Có thể dùng muối Fe(III) để thay cho natri hexaxianoferat(III) không? Tại sao?

b. Tính hằng số cân bằng của phản ứng: $2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 3\text{I}^- \rightleftharpoons 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{I}_3^-$.

Từ đó cho biết vai trò của ZnCl_2 và viết phương trình phản ứng.

c. Tính nồng độ của glucozơ (theo g/L) có trong mẫu máu, biết rằng phép chuẩn độ cần dùng 3,28 mL dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 4,00 mmol/L để đạt tới điểm tương đương.

Cho: $E_{\text{I}_3^-/\text{I}^-}^0 = 0,5355 \text{ V}$; $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,771 \text{ V}$; $T_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 3,8 \cdot 10^{-38}$.

Các phức $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ và $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ có hằng số bền tổng cộng lần lượt là $\beta_1 = 10^{35}$ và $\beta_2 = 10^{42}$.

6.2. 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 lại các chất thải. Dưới đây là một ví dụ:

Một trong các phương pháp để tách loại Cr(VI) trong nước thải của quá trình mạ điện là khử Cr(VI) về Cr(III) trong môi trường axit, sau đó điều chỉnh pH bằng kiềm để kết tủa $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Nếu nồng độ ban đầu Cr^{3+} trong nước thải (sau khi đã khử Cr(VI) về Cr(III)) là 10^{-3} M . Khi tăng pH của dung dịch (coi thể tích dung dịch không đổi), ban đầu sẽ tạo thành kết tủa $\text{Cr}(\text{OH})_3$ có tích số tan bằng 10^{-30} , sau đó kết tủa $\text{Cr}(\text{OH})_3$ sẽ tan ra do tạo thành ion $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ theo phản ứng sau:



Giả thiết Cr(III) chỉ tồn tại ở 3 dạng: dạng tan là Cr^{3+} và $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$; dạng kết tủa là $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Hãy xác định:

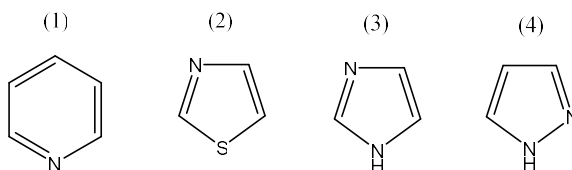
a. pH của dung dịch khi kết tủa $\text{Cr}(\text{OH})_3$ tan hoàn toàn thành $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$.

b. pH của dung dịch mà tại đó độ tan của Cr(III) là nhỏ nhất. Tính độ tan của Cr(III) tại pH này.

Câu 7. (2,0 điểm)

7.1.

a. Cho các chất sau:



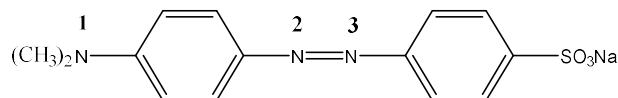
Với các giá trị nhiệt độ sôi không theo thứ tự: 115°C , 117°C , 187°C , 256°C .

Xếp giá trị nhiệt độ sôi trên vào các chất tương ứng. Giải thích.

b. Viết cấu trúc các dạng enol của diethyl malonat, etylaxeto axetat.

Sắp xếp theo thứ tự tăng dần độ bền các cấu trúc của etylaxeto axetat. Giải thích.

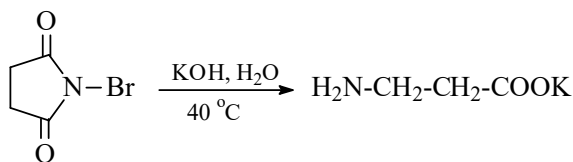
7.2. So sánh tính bazơ của các nguyên tử N trong phân tử metyl da cam. Giải thích.



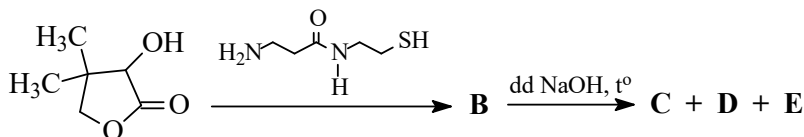
Câu 8. (2,0 điểm)

8.1.

a. Viết cơ chế phản ứng sau:



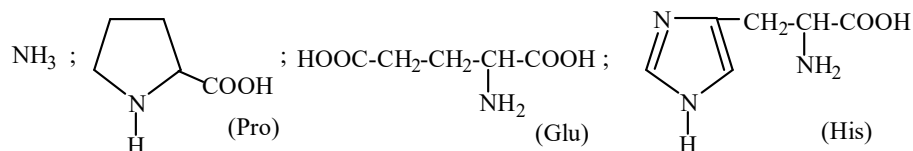
b. Viết công thức cấu tạo của các hợp chất hữu cơ **B**, **C**, **D**, **E** trong dãy chuyển hóa sau:



8.2. Oxi hoá hidrocarbon thơm **A** (C_8H_{10}) bằng oxi có xúc tác coban axetat cho sản phẩm **B**. Chất **B** có thể tham gia các phản ứng: với dung dịch NaHCO_3 giải phóng khí CO_2 ; với ethanol (dư) tạo thành **D**; đun nóng **B** với dung dịch NH_3 tạo thành **E**. Thủy phân **E** tạo thành **G**, đun nóng **G** ở nhiệt độ khoảng 160°C tạo thành **F**. Mặt khác, khi cho **B** phản ứng với khí NH_3 (dư) cũng tạo thành **F**. Hãy viết công thức cấu tạo của **B**, **E**, **G** và **F**.

Câu 9. (2,0 điểm)

9.1. **TRF** là tên viết tắt một hoocmôn điều khiển hoạt động của tuyến giáp. Thủy phân hoàn toàn 1 mol **TRF** thu được 1 mol mỗi chất sau:



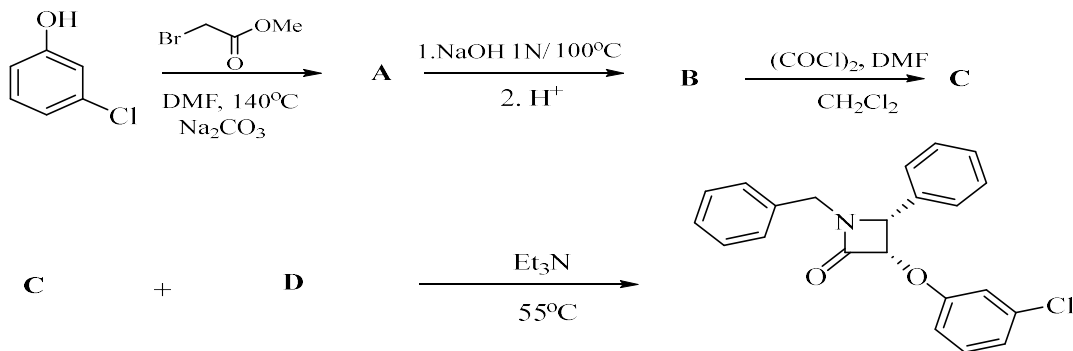
Trong hỗn hợp sản phẩm thủy phân không hoàn toàn **TRF** có dipeptit His-Pro. Phổ khối lượng cho biết phân tử khối của **TRF** là 362 đvC. Phân tử **TRF** không chứa vòng lớn hơn 5 cạnh.

a. Hãy xác định công thức cấu tạo và viết công thức Fisor của **TRF**.

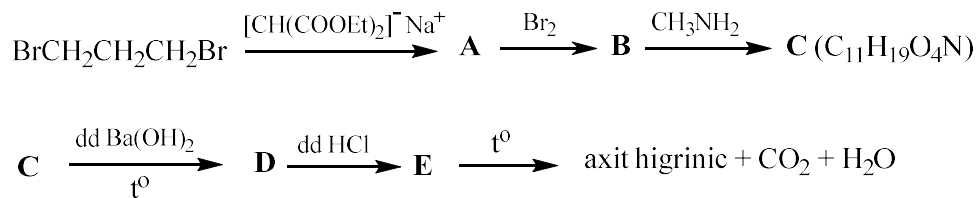
b. Biết **Glu** có các giá trị $\text{pK}_{a1} = 2,1$; $\text{pK}_{a2} = 4,07$; $\text{pK}_{a3} = 9,47$. Viết các cân bằng điện ly và giá trị pK_a thích hợp. Tính pH_I của **Glu**.

9.2.

a. Các hợp chất β -lactam có hoạt tính sinh học quý giá và được tổng hợp theo sơ đồ dưới đây. Viết cấu tạo của **A**, **B**, **C**, **D** trong sơ đồ tổng hợp.



b. Higrin **X** ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}$) là một ancaloit được tìm thấy trong cây Coca. **X** cho phản ứng iofom. Nếu oxi hóa **X** bằng CrO_3 sẽ tạo thành axit higrinic $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Axit higrinic $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ có thể tổng hợp bằng chuỗi các phản ứng sau:

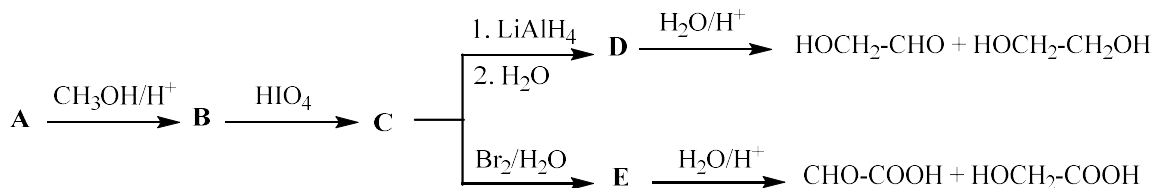


Xác định công thức cấu tạo của **A**, **B**, **C**, **D**, **E** và **X**.

Câu 10. (2,0 điểm)

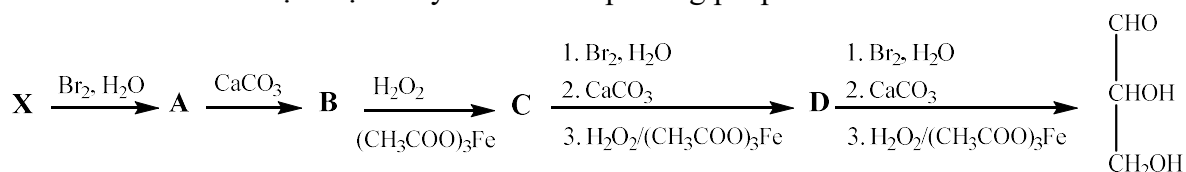
10.1.

a. Arabinopyranozơ **A** là một D-andopentozơ có cấu hình 2S, 3R, 4R. Thực hiện chuyển hóa sau:



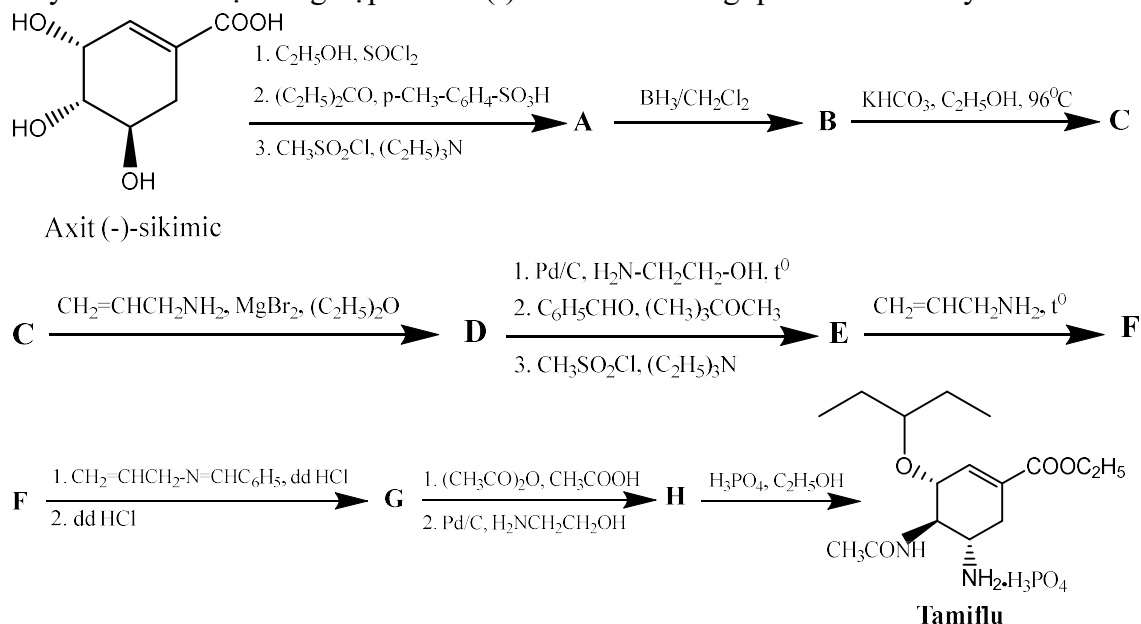
Xác định cấu trúc của **B**, **C**, **D** và **E**.

b. Monosaccarit **X** thực hiện chuyển hóa theo phương pháp Ruff như sau:



Xác định công thức cấu tạo của **X**, **A**, **B**, **C**.

10.2. Tamiflu được coi là chất kháng sinh điều trị người bệnh lây cúm gia cầm hữu hiệu nhất hiện nay. Tamiflu được tổng hợp từ axit (-)-sikimic có trong quả hồi theo chuyển hóa sau:



Xác định công thức các chất **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G**, **H** trong dãy chuyển hóa.

----- **HẾT** -----

* Thí sinh được dùng bảng tuần hoàn các nguyên tố hoá học.

* Thí sinh không được sử dụng tài liệu, cán bộ coi thi không giải thích gì thêm.

* Họ và tên thí sinh: Số báo danh: