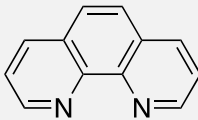
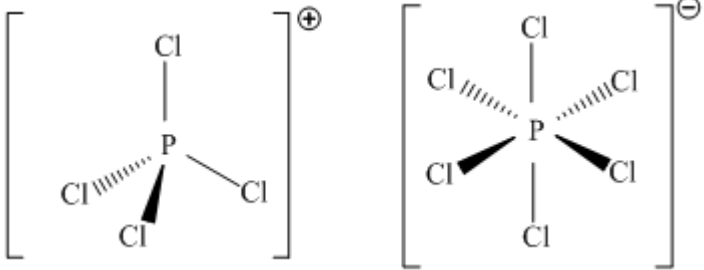
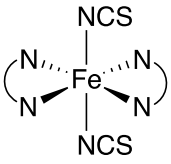
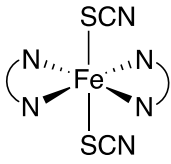
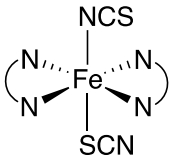
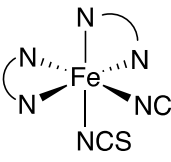
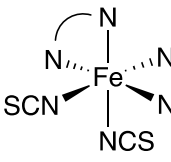
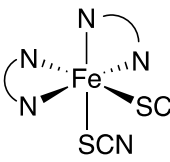
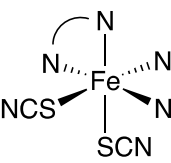
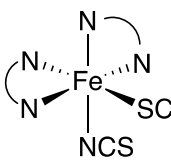
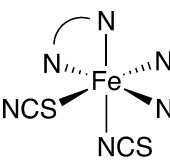
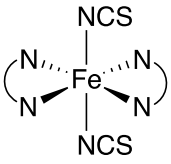
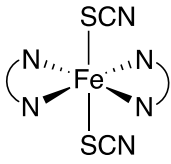
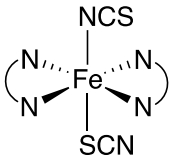
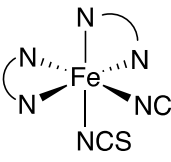
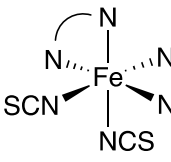
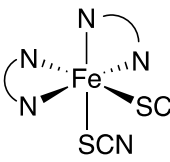
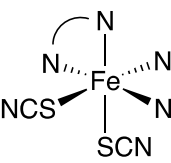
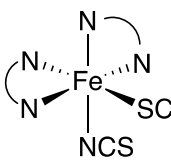
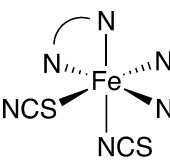
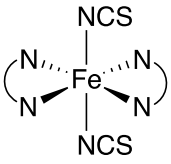
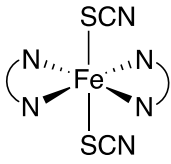
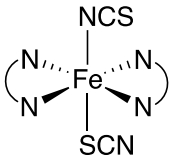
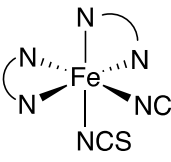
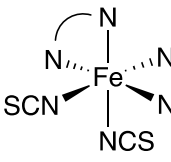
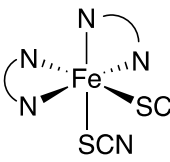
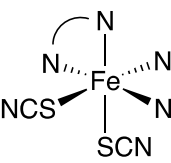
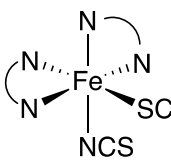
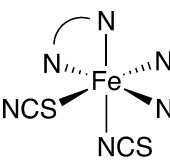


Câu	Nội dung	Điểm
Câu 1	1.1. a) Ở trạng thái rắn, PCl_5 tồn tại dưới dạng hợp chất ion $[\text{PCl}_4^+][\text{PCl}_6^-]$. Vẽ cấu trúc hai ion này. b) Ở trạng thái rắn, PBr_5 lại không tồn tại dạng hợp chất ion như PCl_5 là $[\text{PBr}_4^+][\text{PBr}_6^-]$. Hãy giải thích tại sao và dự đoán dạng hợp chất ion của PBr_5. c) Methyl isothiocyanate, H_3CNCS và silyl isothiocyanate, H_3SiNCS, có cấu trúc phân tử khác nhau. Vẽ cấu trúc của chúng và đưa ra lý do cho sự khác nhau đó. 1.2. Cho n mol khí lí tưởng đơn nguyên tử thực hiện chu trình thuận nghịch A-B-C-D-E-F-A trên giản đồ p-V. Trong đó A-B, C-D và E-F là các quá trình đẳng nhiệt; B-C, D-E và F-A là các quá trình đoạn nhiệt. Nhiệt độ của các quá trình đẳng nhiệt A-B là T_1, C-D là T_2 và E-F là T_3 ($T_1 > T_2 > T_3$). Biết rằng trong các quá trình giãn nở đẳng nhiệt A-B và C-D, thể tích khí sau khi giãn nở tăng m lần so với thể tích khí trước khi giãn nở. Cho hằng số khí lí tưởng là R. Hãy xác định: a) Tỉ số V_F/V_E giữa các thể tích khí ở trạng thái F và E theo m. b) Công của khí khi thực hiện một chu trình trên theo n, m, R, T_1, T_2, T_3. c) Nhiệt lượng khí nhận được trong một chu trình theo n, m, R, T_1, T_2. d) Hiệu suất của chu trình theo T_1, T_2, T_3. 1.3. Phản ứng của FeCl_2 với phenanthroline (phen) và KNCS cho một phức sắt (II) bát diện $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ (A). Ở nhiệt độ của nitrogen lỏng thì A có momen từ là 0,0 BM nhưng lại có momen từ gần bằng 4,9 BM ở nhiệt độ phòng.  phenanthroline a) Vẽ các đồng phân cấu trúc có thể có của A. b) Sử dụng thuyết trường tinh thể, hãy giải thích từ tính của A trong mỗi trường hợp.	4 (32/8)
1.1 (1,25đ)	1.1. a) Cấu trúc hai ion là: 	4/8

	b) Để hình thành ion PBr_6^-, 6 nguyên tử Br phải được sắp xếp xung quanh nguyên tử P, bán kính nguyên tử của Br lớn hơn P nên cấu trúc này không hợp lý về mặt lập thể.	2/8														
	Ở dạng rắn, PBr_5 sẽ tồn tại dạng $[\text{PBr}_4^+][\text{Br}^-]$.	1/8														
	c) Cấu trúc của hai chất như sau: $\text{Me}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ $\text{H}_3\text{Si}^{\ominus}=\text{N}^{\oplus}=\text{C}=\text{S}$	2/8														
	Trong hợp chất silyl, cặp electron tự do của nguyên tử N sẽ tham gia xen phủ với orbital d trống của nguyên tử Si tạo thành liên kết pi kiểu p-d. Nên nguyên tử N gần như là lai hóa sp, phân tử có dạng thẳng.	1/8														
1.2 (1,25đ)	a) Trong các quá trình đoạn nhiệt: $TV^{\gamma-1} = \text{const} \Rightarrow T$ tỉ lệ thuận với $V^{1-\gamma}$ Như vậy trong các quá trình BC, DE và FA: $\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_B}{V_C}\right)^{1-\gamma}; \frac{T_2}{T_3} = \left(\frac{V_D}{V_E}\right)^{1-\gamma}; \frac{T_3}{T_1} = \left(\frac{V_F}{V_A}\right)^{1-\gamma}$	3/8														
	Nhân vế với vế 3 phương trình trên ta có: $1 = \left(\frac{V_B}{V_C} \frac{V_D}{V_E} \frac{V_F}{V_A}\right)^{1-\gamma} \rightarrow 1 = \left(m^2 \frac{V_F}{V_E}\right)^{1-\gamma} \rightarrow \frac{V_F}{V_E} = \frac{1}{m^2}$	1/8														
	b) Trong các quá trình đoạn nhiệt: $Q = 0$. Do đó: $\Delta U = W = nC_v(T_s - T_t)$ <table><tr><td>Quá trình</td><td>W</td></tr><tr><td>AB (Đẳng nhiệt)</td><td>$-nRT_1\ln(m)$</td></tr><tr><td>BC (Đoạn nhiệt)</td><td>$nC_v(T_2 - T_1)$</td></tr><tr><td>CD (Đẳng nhiệt)</td><td>$-nRT_2\ln(m)$</td></tr><tr><td>DE (Đoạn nhiệt)</td><td>$nC_v(T_3 - T_2)$</td></tr><tr><td>EF (Đẳng nhiệt)</td><td>$2nRT_3\ln(m)$</td></tr><tr><td>FA (Đoạn nhiệt)</td><td>$nC_v(T_1 - T_3)$</td></tr></table>	Quá trình	W	AB (Đẳng nhiệt)	$-nRT_1\ln(m)$	BC (Đoạn nhiệt)	$nC_v(T_2 - T_1)$	CD (Đẳng nhiệt)	$-nRT_2\ln(m)$	DE (Đoạn nhiệt)	$nC_v(T_3 - T_2)$	EF (Đẳng nhiệt)	$2nRT_3\ln(m)$	FA (Đoạn nhiệt)	$nC_v(T_1 - T_3)$	1/8
Quá trình	W															
AB (Đẳng nhiệt)	$-nRT_1\ln(m)$															
BC (Đoạn nhiệt)	$nC_v(T_2 - T_1)$															
CD (Đẳng nhiệt)	$-nRT_2\ln(m)$															
DE (Đoạn nhiệt)	$nC_v(T_3 - T_2)$															
EF (Đẳng nhiệt)	$2nRT_3\ln(m)$															
FA (Đoạn nhiệt)	$nC_v(T_1 - T_3)$															
	Công trong 1 chu trình là: $W = nR(2T_3 - T_1 - T_2)\ln(m)$	1/8														
	c) Trong các quá trình đẳng nhiệt: $\Delta U = 0$. Do đó: $Q = -W = nRT\ln \frac{V_s}{V_t}$ <table><tr><td>Quá trình</td><td>Q</td></tr><tr><td>AB (Đẳng nhiệt)</td><td>$nRT_1\ln(m)$</td></tr><tr><td>BC (Đoạn nhiệt)</td><td>0</td></tr><tr><td>CD (Đẳng nhiệt)</td><td>$nRT_2\ln(m)$</td></tr><tr><td>DE (Đoạn nhiệt)</td><td>0</td></tr><tr><td>EF (Đẳng nhiệt)</td><td>$-2nRT_3\ln(m)$</td></tr><tr><td>FA (Đoạn nhiệt)</td><td>0</td></tr></table>	Quá trình	Q	AB (Đẳng nhiệt)	$nRT_1\ln(m)$	BC (Đoạn nhiệt)	0	CD (Đẳng nhiệt)	$nRT_2\ln(m)$	DE (Đoạn nhiệt)	0	EF (Đẳng nhiệt)	$-2nRT_3\ln(m)$	FA (Đoạn nhiệt)	0	1/8
Quá trình	Q															
AB (Đẳng nhiệt)	$nRT_1\ln(m)$															
BC (Đoạn nhiệt)	0															
CD (Đẳng nhiệt)	$nRT_2\ln(m)$															
DE (Đoạn nhiệt)	0															
EF (Đẳng nhiệt)	$-2nRT_3\ln(m)$															
FA (Đoạn nhiệt)	0															
	Nhiệt hấp thụ bởi khí: $Q_{>0} = nR(T_1 + T_2)\ln(m)$	1/8														
	d) Hiệu suất của chu trình: $\eta = \frac{ W }{Q_{>0}} = 1 - \frac{2T_3}{T_1+T_2}$	2/8														

1.3 (1,5đ)	a) Phối tử NCS có thể tạo liên kết phối trí qua nguyên tử lưu huỳnh hoặc nitrogen, còn phối tử phenanthroline đóng vai trò là phối tử 2 càng phối trí qua 2 nguyên tử nitrogen. Ta có các đồng phân phức bát diện như sau: <table><tr><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td></td><td></td><td></td></tr></table>										9/8
											
											
											
	b) Ở nhiệt độ thấp, momen từ của A bằng 0,0 BM nên A không có electron độc thân; còn ở nhiệt độ cao giá trị momen từ bằng 4,9 BM nên A có 4 electron độc thân ($\mu = \sqrt{n(n+2)}$). Giản đồ tách các mức năng lượng orbital d trong phức A ở hai nhiệt độ như sau: <table><tr><td> e_g — — ↑↓ ↑↓ ↑↓ </td><td> e_g ↑ ↑ ↑↓ ↑ ↑ </td></tr><tr><td> Nhiệt độ thấp Phức d⁶ spin thấp </td><td> Nhiệt độ cao Phức d⁶ spin cao </td></tr></table> (Tính được số electron độc thân và vẽ giản đồ tương ứng: 1 trường hợp 2/8; đủ 2 trường hợp 3/8)	e_g — — ↑↓ ↑↓ ↑↓	e_g ↑ ↑ ↑↓ ↑ ↑	Nhiệt độ thấp Phức d⁶ spin thấp	Nhiệt độ cao Phức d⁶ spin cao	3/8					
e_g — — ↑↓ ↑↓ ↑↓	e_g ↑ ↑ ↑↓ ↑ ↑										
Nhiệt độ thấp Phức d⁶ spin thấp	Nhiệt độ cao Phức d⁶ spin cao										

Câu	Nội dung	Điểm
Câu 2	2.1. Phương án thực hành: Bột đá mài có thành phần là Na_2CO_3, CaCO_3 và Na_2HPO_4. Khối lượng CO_3^{2-} và HPO_4^{2-} trong một mẫu bột đá mài được xác định như sau: (1) Thêm 16,00 mL dung dịch HCl nồng độ 1,150 M vào một mẫu bột đá mài có trong cốc, được đầy bằng mặt kính đồng hồ thủy tinh. Sau khi kết thúc giai đoạn thoát khí mạnh, (2) đun nóng dung dịch cho tới khi khí thoát ra hết (giả sử chỉ có CO_2 thoát ra). (3) Thêm dung dịch $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ vào cốc đựng mẫu để kết tủa hoàn toàn Ca^{2+}. (4) Lọc tách kết tủa, phần dịch lọc được pha loãng thành 100,0 mL dung dịch A. Thực hiện các thí nghiệm sau: - Thí nghiệm 1: Chuẩn độ 10,00 mL dung dịch A bằng dung dịch NaOH 0,0625 M với chỉ thị methyl da cam đến khi dung dịch chuyển sang màu vàng ($\text{pH} = 4,4$) thì hết 9,52 mL dung dịch NaOH. - Thí nghiệm 2: Tiến hành tương tự thí nghiệm 1, nhưng thay methyl da cam bằng thymolphthalein, thì khi dung dịch chuyển sang màu xanh ($\text{pH} = 10,0$) hết 16,32 mL dung dịch NaOH. a) Giả thiết lượng dư oxalate ở bước (3) không đáng kể. Biện luận, xác định thành phần của hệ tại thời điểm chất chỉ thị chuyển màu trong thí nghiệm 1, thí nghiệm 2. Cho biết thành phần của dung dịch A. Viết phương trình hóa học của các phản ứng xảy ra trong quy trình trên. b) Tính khối lượng CO_3^{2-} và HPO_4^{2-} trong mẫu bột đá mài (giả thiết lượng dư oxalate không đáng kể và bỏ qua sai số do chỉ thị). c) Lập luận và cho biết kết quả xác định khối lượng CO_3^{2-} và HPO_4^{2-} ở ý b) sẽ thay đổi thế nào nếu: i) Thay methyl da cam bằng bromocresol lục trong thí nghiệm 1 (vẫn dùng thymolphthalein trong thí nghiệm 2), biết rằng bromocresol lục chuyển màu tại $\text{pH} = 5,4$. ii) Không thực hiện bước (2). Cho biết: H_3PO_4 có $\text{pK}_{a1} = 2,15$; $\text{pK}_{a2} = 7,21$; $\text{pK}_{a3} = 12,32$; H_2CO_3 có $\text{pK}_{a1} = 6,35$; $\text{pK}_{a2} = 10,33$. 2.2. Cho hai pin điện hoá có sơ đồ: Pin 1: $\text{Pt}, \text{H}_2 (1 \text{ atm}) \mid \text{HCl } 10^{-3} \text{ M} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$ Pin 2: $\text{Pt}, \text{H}_2 (1 \text{ atm}) \mid \text{NaOH } 10^{-3} \text{ M}, \text{NaCl } 10^{-3} \text{ M} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$ Sức điện động của các pin tương ứng là E_1 và E_2. Biết: $E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = 0,2682 \text{ V}$. a) Viết phương trình hoá học của phản ứng xảy ra tại các điện cực và phản ứng tổng quát khi các pin làm việc. b) Tính E_1 và thiết lập mối liên hệ giữa E_2 và $K_{\text{H}_2\text{O}}$ ở 25°C. c) Nối hai điện cực calomel của hai pin với nhau để tạo thành một pin kép. Ở 25°C, sức điện động của pin này là 0,4726 V. Xác định $K_{\text{H}_2\text{O}}$ ở nhiệt độ này.	4 (32/8)
2.1 (2,0đ)	a) Biện luận: Gọi thể tích của dung dịch NaOH dùng để chuẩn độ 10,00 mL dung dịch A đến khi methyl da cam và thymolphthalein đổi màu lần lượt là V_1 (mL) và V_2 (mL). - Khi chuẩn độ dung dịch A đến $\text{pH} = 4,40 \approx \text{pH}_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} \approx (2,15 + 7,21) \div 2 = 4,68 \rightarrow$ đã chuẩn độ được nấc 1 của $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$ Thành phần chính tại điểm đổi màu methyl da cam là H_2PO_4^-. - Khi thymolphthalein đổi màu: $\text{pH} = 10 \approx \text{pH}_{\text{HPO}_4^{2-}} \approx (7,21 + 12,32) \div 2 = 9,765 \rightarrow$ đã chuẩn độ được nấc 2 của $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$ Thành phần chính tại điểm đổi màu thymolphthalein là HPO_4^{2-}.	2/8 2/8

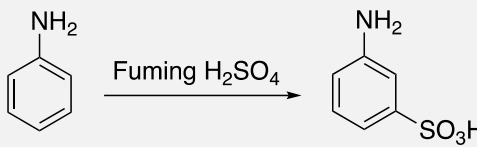
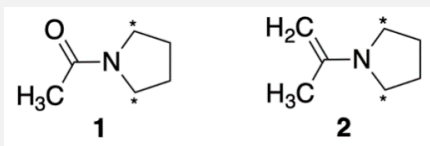
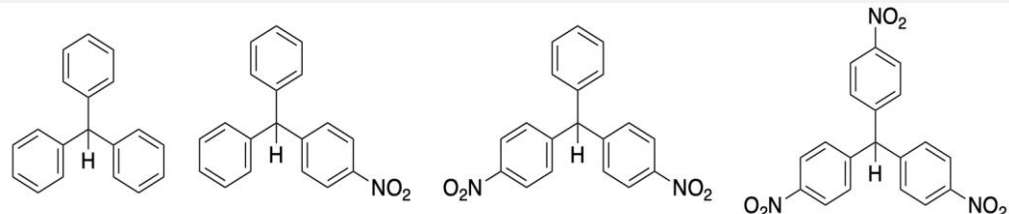
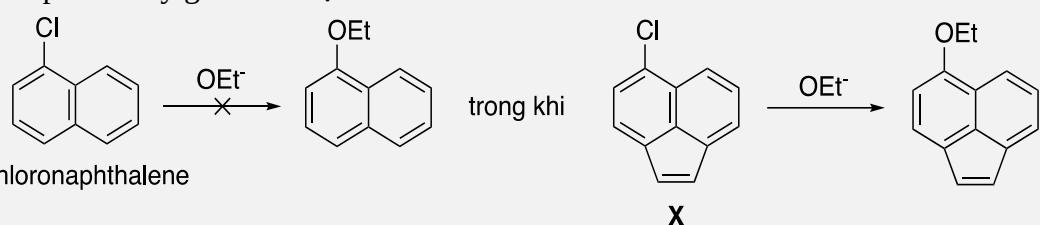
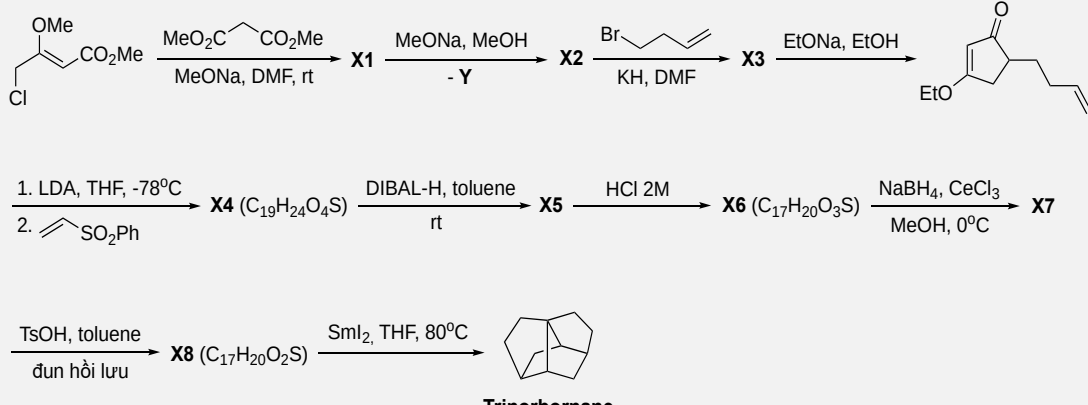
	- Vì $V_2 - V_1 = 16,32 - 9,52 = 6,8 \text{ (mL)} < V_1 = 9,52 \text{ (mL)}$ chứng tỏ thành phần của dung dịch A gồm HCl dư và H_3PO_4 .	1/8
	Các phản ứng xảy ra: (1): $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (1) $\text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$ (2) (4): $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4$ (3)	1/8
	TN1: $\text{H}^+(\text{dư}) + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (4) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ (5) TN2: $\text{H}^+(\text{dư}) + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (6) $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ (7)	1/8
	b) Từ (1) và (2): Tổng số mol HCl dùng để hoà tan mẫu là: $n_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl}(\text{dư})} + 2n_{\text{CO}_3^{2-}} + 2n_{\text{HPO}_4^{2-}}$ (8)	1/8
	Từ TN1: $n_{\text{NaOH}(1)} = C_{\text{NaOH}} \times V_1 \times 10^{-3} = n_{\text{HCl}(\text{dư})} + n_{\text{HPO}_4^{2-}}$ (9)	1/8
	Từ TN2: $n_{\text{NaOH}(2)} = C_{\text{NaOH}} \times V_2 \times 10^{-3} = n_{\text{HCl}(\text{dư})} + 2n_{\text{HPO}_4^{2-}}$ (10)	1/8
	Từ (8) và (10): $m_{\text{CO}_3^{2-}} = 60,0,5 \cdot \left(1,15 \cdot 16 - 0,0625 \cdot 16,32 \cdot \frac{100}{10} \right) \cdot 10^{-3} = 0,246 \text{ (gam)}$	2/8
	Từ (9) và (10): $m_{\text{HPO}_4^{2-}} = 96 \cdot \frac{0,0625 \cdot (16,32 - 9,52) \cdot 100}{10} \cdot 10^{-3} = 0,408 \text{ (gam)}$	2/8
	c) i) Nếu thay methyl da cam bằng bromocresol lục, thì tại thời điểm chuyển màu: do $\text{pH}_{\text{bromocresol lục}} = 5,4 > \text{pH}_{\text{methyl da cam}} = 4,4$ nên V_1 tăng, trong khi ở phép chuẩn độ thứ 2 vẫn dùng thymolphthalein nên V_2 không đổi. Do đó khối lượng HPO_4^{2-} giảm còn khối lượng CO_3^{2-} không đổi.	1/8
	ii) Nếu không loại CO_2 ở bước (2): Khi methyl da cam chuyển màu: $[\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{HCO}_3^-] = 10^{-4,4}/10^{-6,35}$, ở điểm cuối chuẩn độ thứ nhất, H_2CO_3 chưa bị chuẩn độ, do đó V_1 không đổi. Trong khoảng $4,4 < \text{pH} < 10$, H_2CO_3 bị trung hoà nên V_2 tăng. Do đó khối lượng HPO_4^{2-} tăng còn khối lượng CO_3^{2-} giảm.	1/8
2.2	a) Các phản ứng:	
(2,0đ)	Pin 1: Tại anode (-): $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}$ Tại cathode (+): $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	1/8
	Tổng quát: $\text{H}_2 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	1/8
	Pin 2: Tại anode (-): $\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$ Tại cathode (+): $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	1/8
	Tổng quát: $\text{H}_2 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	1/8
	b) Sức điện động của pin 1 ở 25°C: $E_1 = E_1^0 - \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Cl}^-]^2}{P_{\text{H}_2}} = E^0(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) - E^0(2\text{H}^+/\text{H}_2) - 0,0592 \lg \frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{P_{\text{H}_2}}$ $E_1 = 0,2682 - 0,0592 \lg \frac{(10^{-3})^2}{1} = 0,6234 \text{ (V)}$	4/8

	Sức điện động của pin 2 ở 25°C: $E_2 = E_2^\circ - \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[\text{Cl}^-]^2}{[\text{OH}^-]^2 P_{\text{H}_2}} = E^\circ(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) - E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) - \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[\text{Cl}^-]^2}{[\text{OH}^-]^2 P_{\text{H}_2}}$ $E_2 = 0,2682 - 0,0592 \lg K_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{0,0592}{2} \lg \frac{(10^{-3})^2}{(10^{-3})^2 \times 1} = 0,2682 - 0,0592 \lg K_{\text{H}_2\text{O}} \text{ (V)}$	4/8
	c) Khi nối hai điện cực calomel của hai pin ta sẽ thu được pin kép là pin nồng độ, khi đó điện cực hydrogen của pin 1 sẽ trở thành điện cực dương, điện cực hydrogen của pin 2 sẽ trở thành điện cực âm (Do nồng độ H^+ trong pin 1 lớn hơn trong pin 2).	1/8
	Sức điện động của pin kép: $E = E_{\text{hydrogen, pin 1}} - E_{\text{hydrogen, pin 2}} = E_2 - E_1$ $E = 0,2682 - 0,0592 \lg K_{\text{H}_2\text{O}} - 0,6234 = 0,4726 \text{ (V)}$ Từ đó tính được $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,04 \cdot 10^{-14}$.	2/8 1/8

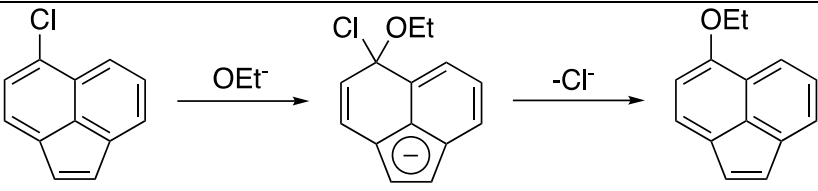
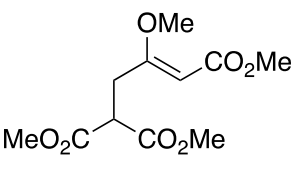
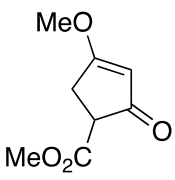
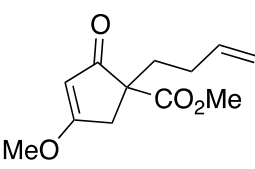
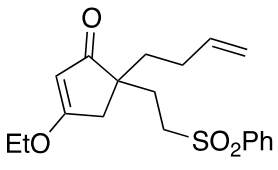
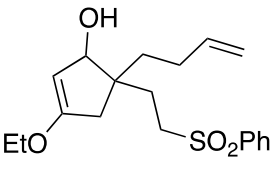
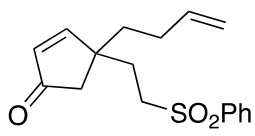
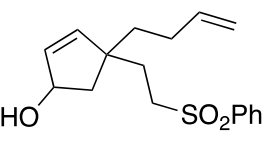
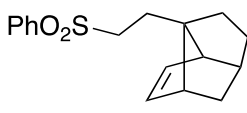
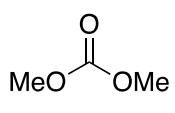
Câu	Nội dung	Điểm
Câu 3	3.1. Một hợp kim gồm Cr, Fe, Co và Ni. Người ta phân tích hàm lượng các kim loại trong mẫu hợp kim theo quy trình sau: Cân 1,40 gam hợp kim, hoà tan hết vào dung dịch HNO₃ đặc, nóng, rồi thêm NaOH dư vào thu được dung dịch A và kết tủa B. Lọc tách kết tủa, rồi thêm dung dịch H₂O₂ dư vào dung dịch nước lọc, cô cạn. Lấy chất rắn thu được hoà tan hoàn toàn trong dung dịch H₂SO₄ loãng. Thêm một lượng dư KI vào dung dịch vừa thu được. Sau khi phản ứng xảy ra hoàn toàn, chuẩn độ lượng I₂ sinh ra bằng dung dịch Na₂S₂O₃ 0,20 M thấy tốn hết 30,00 mL. Kết tủa B được khuấy đều trong dung dịch NH₃ dư tới phản ứng hoàn toàn, thu được kết tủa C và dung dịch D. Nung kết tủa C trong không khí ở 400°C đến khối lượng không đổi thì thu được 0,96 gam chất rắn E. Thêm lượng dư KOH và K₂S₂O₈ vào dung dịch D, đun nóng tới phản ứng hoàn toàn thì thu được một oxide màu đen F có khối lượng 0,81 gam và dung dịch G. Hoà tan hết 0,81 gam chất F trong dung dịch HNO₃, thu được dung dịch H và 109,96 mL khí O₂ (ở 25°C, 1 atm). a) Viết các phương trình phản ứng xảy ra. b) Xác định % về khối lượng các nguyên tố trong mẫu hợp kim trên. 3.2. Khi đun nóng phosphorus trắng với dung dịch KOH thì thoát ra một khí không màu, làm hóa đen giấy ẩm tẩm AgNO₃. Từ dung dịch còn lại, tách được muối M1. Mặt khác khi cho phosphorus trắng phản ứng với dung dịch KMnO₄ trong KOH đặc ở nhiệt độ thấp, từ dung dịch tách được muối M2. Khi cho M1, M2 tác dụng riêng lẻ với acid H₂SO₄ loãng, dư thu được acid A1 và acid A2 tương ứng. Dung dịch chứa 2,025 gam A2 phản ứng vừa đủ với 20,0 mL dung dịch KMnO₄ 0,250 M trong môi trường acid. Biết phần trăm khối lượng phosphorus trong A2 là 38,272%; còn trong A1 (%mp = 46,970%; %mO = 48,485%). A1 và A2 nghịch từ, phổ ³¹P-NMR của A1 và A2 chỉ có một tín hiệu (trong phân tử có một nguyên tử phosphorus hoặc có các nguyên tử phosphorus tương đương). a) Xác định CTPT và vẽ công thức cấu tạo của A1, A2. b) Viết tất cả các phương trình phản ứng đã xảy ra.	4 (32/8)
3.1 (2,0đ)	a) Hoà tan hợp kim Cr, Fe, Co và Ni trong HNO₃: $\text{Cr} + 6\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe} + 6\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{Co} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ni} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ Thêm NaOH dư: $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 3\text{NaNO}_3$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{NaNO}_3$ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Co}(\text{OH})_2 + 2\text{NaNO}_3$ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{NaNO}_3$ Oxy hoá dung dịch nước lọc bằng H₂O₂: $2\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2\text{NaOH} + 8\text{H}_2\text{O}$ Hoà tan chất rắn thu được trong H₂SO₄ loãng rồi chuẩn độ iodine: $2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{KI} + 7\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{I}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$ Hoà tan kết tủa B: $\text{Co}(\text{OH})_2 + 6\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_2$	2/8 2/8 1/8 2/8 1/8

	$\text{Ni(OH)}_2 + 6\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ni(NH}_3)_6](\text{OH})_2$ Vậy kết tủa C là Fe(OH)_3, nung C thu được E. $2\text{Fe(OH)}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	
	Oxy hoá dung dịch D: $2[\text{Co(NH}_3)_6](\text{OH})_2 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{KOH} \rightarrow 2[\text{Co(NH}_3)_6](\text{OH})_3 + 2\text{K}_2\text{SO}_4$	1/8
	Kết tủa màu đen F là hợp chất Ni có số oxy hoá cao (III hoặc IV) do nó là sản phẩm tạo thành khi đun $[\text{Ni(NH}_3)_6](\text{OH})_2$ với $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Các hợp chất này đều có tính oxy hoá mạnh, khi tan trong dung dịch HNO_3 sẽ đóng vai trò là chất oxy hoá, nó sẽ oxy hoá nước thành O_2 (chất khử duy nhất có trong hệ) và bị khử về Ni(II). Xác định số oxy hoá của Ni trong hợp chất F: Gọi số oxy hoá của Ni trong F là n, và số mol chất F (giả sử đơn nhân) là x thì số mol $\text{O}_2 = (n-2).x/4 = 0,0045 \text{ mol}$ hay $x = 0,018/(n-2)$. Do đó $M_F = 0,81(n-2)/0,018 = 45.(n-2)$ Với $n = 3$, $M_F = 45 < M_{\text{Ni}}$ (loại); $n = 4$, $M_F = 90$ phù hợp với công thức NiO_2; $n = 5$ không tồn tại với Ni. Vậy công thức chất F là NiO_2	1/8
	Các phương trình phản ứng là: $[\text{Ni(NH}_3)_6](\text{OH})_2 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{KOH} \rightarrow \text{NiO}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NiO}_2 + 4\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{Ni(NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	1/8
	b) Số mol Cr = $1/3$ số mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,2.30.10^{-3}/3 = 0,002 \text{ (mol)}$ nên khối lượng Cr là: $0,002.52 = 0,104 \text{ (gam)}$	1/8
	Chất rắn E sau khi nung là Fe_2O_3 nặng $0,96 \text{ gam} = 0,006 \text{ mol}$. Vậy khối lượng Fe = $0,672 \text{ (gam)}$.	1/8
	NiO_2 với số mol là $0,81/90 = 0,009 \text{ (mol)}$. Do vậy $m_{\text{Ni}} = 0,009.58 = 0,522 \text{ (gam)}$.	1/8
	Khối lượng Co = $1,40 - 0,104 - 0,672 - 0,522 = 0,102 \text{ (gam)}$.	1/8
	Vậy % khối lượng của Cr = $7,43\%$; Fe = $48,0\%$; Ni = $37,29\%$; Co = $7,29\%$.	1/8
3.2 (2,0đ)	a) Giả sử A1 có công thức là $\text{H}_x\text{P}_y\text{O}_z$ với số oxi hóa trung bình của P là n. Do $\%m_P = 46,970\%$; $\%m_O = 48,485\%$; nên $\%m_H = 4,545\%$. Suy ra: $x : y : z = 3 : 1 : 2 \rightarrow \text{CTPT của A1: } (\text{H}_3\text{PO}_2)_n$	2/8
	Số oxi hóa +1 của P thỏa mãn tính nghịch từ của A1 nên A1 là H_3PO_2.	1/8
	Công thức cấu tạo của A1 là: $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HO} - \text{P} - \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	1/8
	Tương tự với A1, giả sử A2 có công thức là $\text{H}_x\text{P}_y\text{O}_z$ với số oxi hóa trung bình của P là n. Do P chiếm $38,272\%$ khối lượng A2 nên: $\frac{31y}{x + 31y + 16z} = 0,38272 \rightarrow x + 31y + 16z = 81y \rightarrow x + 16z = 50y \quad (5)$	1/8
	A2 phản ứng với KMnO_4 trong môi trường acid Quá trình trao đổi electron:	2/8

$\text{MnO}_4^- + 5\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} \quad n(\text{MnO}_4^-) = 0,005 \text{ mol} \rightarrow n(\text{e trao đổi}) = 0,025 \text{ mol} \quad (6)$ $\text{P}^{+n} \rightarrow \text{P}^{+5} + (5 - n)\text{e}$ $n(\text{A2}) = \frac{2,025}{M(\text{A2})} = \frac{2,025}{81y} = \frac{0,025}{y} \rightarrow n(\text{e trao đổi}) = \frac{0,025}{y} \cdot y \cdot (5 - n) = 0,025 \cdot (5 - n) \quad (7)$ Từ (6) và (7) ta có: $0,025 \cdot (5 - n) = 0,025 \rightarrow n = 4$ $\rightarrow x + 4y = 2z \text{ (A2 trung hoà điện tích)} \quad (8)$	
Từ (5) và (8) có: $x : y : z = 2 : 1 : 3 \rightarrow \text{CTPT của A2: } (\text{H}_2\text{PO}_3)_n$	1/8
Do số oxi hóa trung bình +4 của P nên dạng monome H_2PO_3 không thỏa mãn tính nghịch từ do có electron độc thân $\rightarrow$ dimer hóa và CTPT của A2 là $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$.	1/8
Do chỉ có một tín hiệu cộng hưởng trên phổ ^{31}P -NMR nên A2 sẽ có cấu tạo đối xứng. Công thức cấu tạo của A2 là: $\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HO} - \text{P} - \text{P} - \text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	1/8
b) Phương trình hoá học của các phản ứng: $\text{P}_4 + 3\text{KOH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{KH}_2\text{PO}_2 + \text{PH}_3 \uparrow$ $\text{PH}_3 + 8\text{AgNO}_3 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 8\text{Ag} + \text{H}_3\text{PO}_4 + 8\text{HNO}_3$ $2\text{KH}_2\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$ $\text{P}_4 + 16\text{KMnO}_4 + 24\text{KOH} \rightarrow 2\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 16\text{K}_2\text{MnO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 2\text{K}_2\text{SO}_4$ $5\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 10\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$	6/8

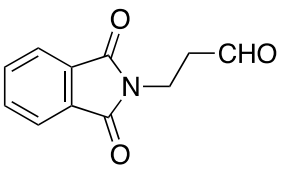
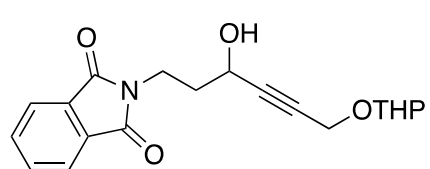
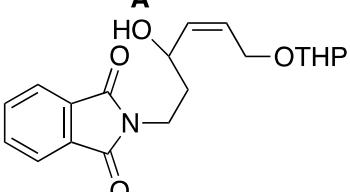
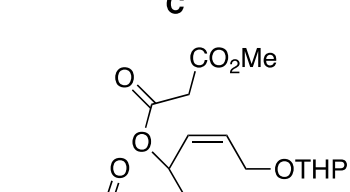
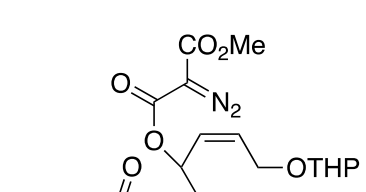
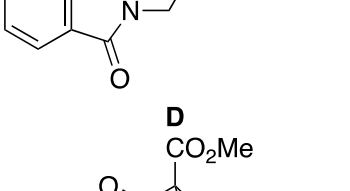
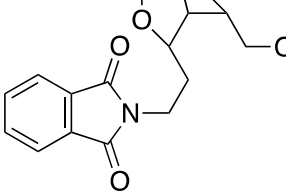
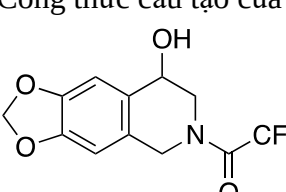
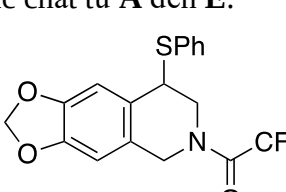
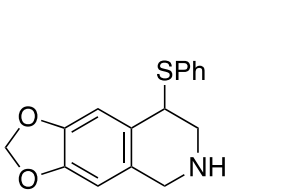
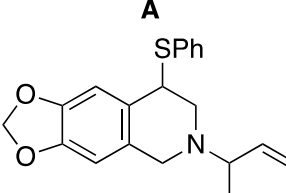
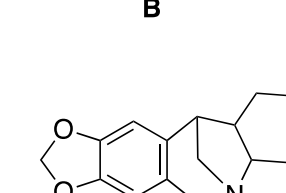
Câu	Nội dung	Điểm
Câu 4	4.1. a) Khi xử lí aniline với sulfuric acid bốc khói, phản ứng thế electrophile trên nhân thơm xảy ra tại vị trí <i>meta</i> thay vì diễn ra tại vị trí <i>ortho/para</i>, mặc dù bản thân nhóm amino là nhóm định hướng <i>ortho/para</i>. Hãy giải thích nghịch lí này.  b) Kết quả đo NMR cho thấy rằng các nhóm α-methylene (đánh dấu *) của N-acetylpyrrolidine 1 không tương đương nhau, trong khi các nhóm α-methylene trong N-(2-propenyl)-pyrrolidine 2 thì tương đương nhau. Hãy giải thích hiện tượng này.  c) Cho các chất sau đây và các giá trị pKa tương ứng. Hãy giải thích tại sao thêm một nhóm NO₂ thì tính acid tăng mạnh, nhưng khi thêm 2 nhóm, rồi 3 nhóm thì tính acid lại tăng không nhiều?  pK_a 30,8 16,8 14,4 12,7 d) Khi xử lí 1-chloronaphthalene với ion ethoxide, không có phản ứng thế nucleophile xảy ra. Tuy nhiên, khi xử lí chất X dưới đây với ethoxide thì lại xảy ra phản ứng thế nucleophile. Hãy giải thích tại sao.  1-chloronaphthalene trong khi X 4.2. Dưới đây là quy trình tổng hợp Trinorbornane, một hydrocarbon có cấu trúc độc đáo được công bố năm 2017 trên tạp chí Hiệp hội Hoá học Hoàng gia Anh Quốc.  Trinorbornane Bỏ qua yếu tố lập thể, vẽ công thức cấu tạo của các chất từ X1 đến X8 và Y. Cho biết: Y có khối lượng mol bằng 90 g/mol.	3,25 (26/8)

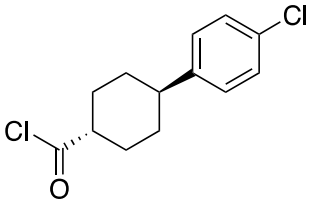
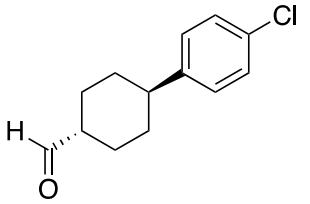
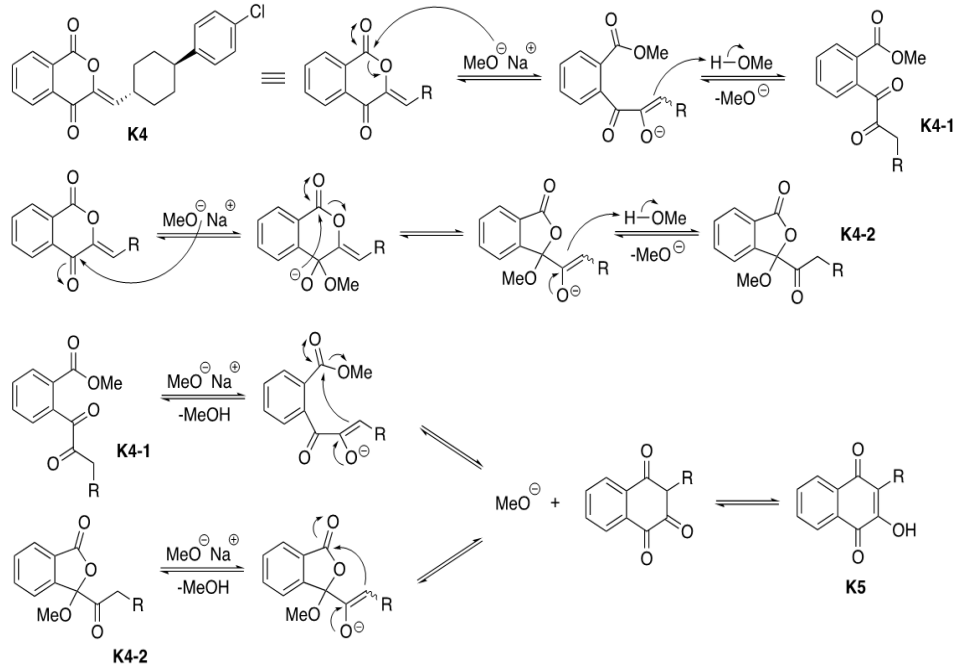
4.1. (1,0đ)	a) Do bản thân aniline cũng có tính base nên khi xử lí với H₂SO₄ nhóm amino sẽ bị proton hoá tạo thành nhóm NH₃⁺. Nguyên tử nitrogen không còn đôi electron cộng hưởng vào nhân thơm, ngoài ra nitrogen còn mang điện tích dương nên sẽ mất khả năng đẩy electron và trở thành nhóm hút electron, phản ứng thế electrophile trên nhân thơm xảy ra tại vị trí <i>meta</i>.	
	nhóm thế hoạt hoá nhóm thế phản hoạt hoá	1/8 1/8
	b) Cả 1 và 2 đều có thể biểu diễn qua hai cấu trúc cộng hưởng dưới đây. Đối với trường hợp X = O, do O có độ âm điện lớn nên mức độ đóng góp của cấu trúc cộng hưởng thứ hai cũng lớn, dẫn tới liên kết C–N mang đặc tính của cả liên kết đơn và liên kết đôi, cản trở khả năng quay tự do. Vì vậy đối với N-acetylpyrrolidine 1, các nhóm α-methylene không tương đương với nhau.	1/8
	Đối với N-(2-propenyl)-pyrrolidine 2, X = CH₂ với nguyên tử C có độ âm điện không lớn nên mức độ đóng góp của dạng cộng hưởng thứ hai gần như bằng 0, do đó liên kết C–N chỉ mang đặc tính của liên kết đơn và có thể quay tự do, làm cho các nhóm α-methylene tương đương với nhau. c) Quá trình phân li acid tạo thành carbanion:	1/8
	Để tránh tương tác không gian giữa các nguyên tử hydrogen, 2 trong 3 vòng phenyl sẽ quay vuông góc với vòng phenyl còn lại và do đó, chỉ có vòng phenyl còn lại này có khả năng bền hoá điện tích âm trên nguyên tử carbon nhờ cộng hưởng.	1/8
	Khi thêm 1 nhóm NO₂, nhóm này sẽ bền hoá điện tích âm trên carbon do là nhóm hút electron mạnh bằng cộng hưởng. Nhưng khi thêm tiếp các nhóm NO₂ vào các vòng phenyl còn lại, do cấu trúc vuông góc nên các nhóm này không bền hoá điện tích âm nhờ cộng hưởng nữa mà chỉ làm bền nhờ hiệu ứng cảm ứng nên tính acid tăng không nhiều.	1/8
	d) Phản ứng của X với ethoxide xảy ra theo cơ chế S_NAr (cộng-tách). Nguyên nhân do điện tích âm của hợp chất trung gian được giải toả bởi vòng 5 cạnh nhờ tạo thành hệ thơm bền.	1/8
	Đối với 1-chloronaphthalene, điện tích âm không được giải toả, do đó không xảy ra phản ứng khi xử lí với ethoxide.	1/8

	 X điện tích âm được giải toả do tạo hệ thơm			
4.2. (2,25đ)	 X1	 X2	 X3	2/8 mỗi chất
	 X4	 X5	 X6	
	 X7	 X8	 Y	

Câu	Nội dung	Điểm
Câu 5	5.1. Hastanecine là một alkaloid có mặt trong một số loài thực vật và có tác dụng phòng vệ cho cây. a) Hastanecine được sinh tổng hợp (biosynthesis) theo sơ đồ sau: Hastanecine <i>Cho biết:</i> B chứa vòng 5 cạnh; Ea là enzyme xúc tác acid-base cho phản ứng ngưng tụ, đóng vòng và dehydrate hoá; Pyridoxalphosphate là enzyme deaminase; NADPH có vai trò như NaBH₄; Eox là enzyme oxy hoá. Vẽ cấu tạo các chất từ A đến E. b) Sơ đồ tổng hợp Hastanecine theo con đường hoá học được trình bày dưới đây. Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ A đến H (bỏ qua yếu tố lập thể). dl - Hastanecine 5.2. Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ A đến E trong sơ đồ chuyển hoá dưới đây. <i>Cho biết:</i> ZnI₂ được sử dụng làm Lewis acid trong giai đoạn tạo thành chất B. 5.3. Atovaquone là một dược chất được sử dụng để điều trị chứng xuất huyết. Atovaquone được tổng hợp từ đồng phân lập thể K1 của 4-(4-chlorophenyl)cyclohexane-1-carboxylic acid theo sơ đồ sau:	4,75 (38/8)

	<chem>ClC1=CC=C(C=C1)[C@H]2CCCC[C@@H]2C(=O)O</chem> (K1) $\xrightarrow[\text{EtOAc, } 55^\circ\text{C}]{\text{DMF (cat), ClC(=O)C(=O)Cl}}$ <chem>ClC1=CC=C(C=C1)[C@H]2CCCC[C@@H]2C(=O)OC(=O)C(=O)Cl</chem> (K2, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}$) $\xrightarrow[\text{EtOAc, } 20^\circ\text{C}]{\text{H}_2, \text{Pd/C (cat), quinaldine}}$ <chem>ClC1=CC=C(C=C1)[C@H]2CCCC[C@@H]2C(=O)OC(=O)C(=O)C</chem> (K3, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ClO}$) $\xrightarrow[\text{AcOH, } 38^\circ\text{C}]{\text{3-chloro-4-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-2H-benzo[b][1,4]dioxin-5(1H)-one, isobutylamine}}$ <chem>ClC1=CC=C(C=C1)[C@H]2CCCC[C@@H]2C(=O)OC(=O)C1=CC=C2C(=O)OC1=CC=C2</chem> (K4) $\xrightarrow[2. \text{AcOH, H}_2\text{O}]{1. \text{NaOMe, MeOH}}$ <chem>O=C1C(=O)C(=O)C2=CC=CC=C2[C@H]1C(=O)C3CCCC[C@@H]3C4=CC=C(C=C4)Cl</chem> (Atovaquone (K5)) a) Vẽ công thức cấu tạo của các hợp chất K2 và K3. b) Khi chuyển hoá hợp chất K4 trong điều kiện nêu trên, ngoài sản phẩm Atovaquone còn thu được các chất K4-1 và K4-2 sau: <chem>COC(=O)C(=O)C1=CC=C(C=C1)C(=O)C2CCCC[C@@H]2C3=CC=C(C=C3)Cl</chem> (K4-1) <chem>COC(=O)C(=O)C1=CC=C(C=C1)C(=O)C2CCCC[C@@H]2C3=CC=C(C=C3)Cl</chem> (K4-2) Đề nghị cơ chế phản ứng giải thích sự hình thành Atovaquone, K4-1 và K4-2.	
5.1 (2,25d)	a) Công thức cấu tạo của các chất từ A đến E: <chem>NCCCCCN</chem> (A) <chem>NCC1CCCN1</chem> (B) <chem>OCC1CCCN1</chem> (C) <chem>O=CCC1CCCN1</chem> (D) <chem>O=C(O)CC1CCCN1</chem> (E)	2/8 mỗi chất = 10/8 điểm

	b) Công thức cấu tạo của các chất từ A đến H:  A  B  C  D  E  F  G  H	Mỗi chất 1/8 = 8/8 điểm
5.2 (1,25đ)	Công thức cấu tạo của các chất từ A đến E:  A  B  C  D  E	Mỗi chất 2/8 .5 = 10/8 Điểm

5.3 (1,25d)	a)  K2  K3 b) Cơ chế phản ứng giải thích sự hình thành Atovaquone, K4-1 và K4-2. 	Mỗi chất 2/8 . 2= 4/8 điểm 2/8 2/8 2/8
------------------------	--	--

.....**HẾT**.....