

HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC

Môn: HOÁ HỌC

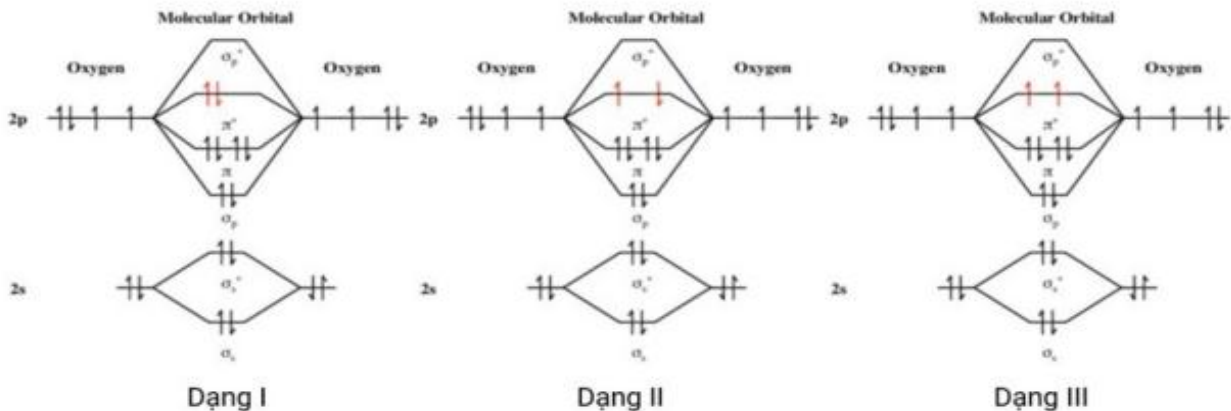
Ngày thi thứ nhất: 13/01/2019

Ngày thi thứ hai: 14/01/2019

Câu I (3 điểm)

I.1

a. (0,5 điểm) Các giản đồ MO của O₂.



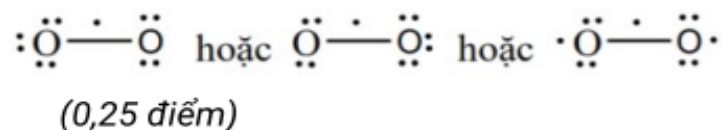
Ghi chú: Học sinh có thể viết thêm dạng 2 electron độc thân đều có $m_s = -1/2$. Chỉ cần viết được 2 dạng trong đó có dạng 0 và 2 electron độc thân là cho đủ điểm. Nếu viết được 1 dạng thì cho 0,25 điểm.

b. (0,5 điểm)

- Dạng III kém hoạt động hóa học nhất (0,25 điểm)
- Giải thích: trong các dạng trên, dạng III có năng lượng thấp nhất do theo quy tắc Hund, tổng spin của các electron trên HOMO π^* lớn nhất. (0,25 điểm)

c. (0,5 điểm)

- Cấu hình electron phân tử của O₂⁻ là $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^2(\pi_y^*)^1(\sigma_z^*)^0$ - Công thức đề xuất:



Ghi chú: Học sinh chỉ cần viết được một liên kết 1 electron và 1 liên kết hai electron là cho đủ số điểm.

Giải thích:

- + Với cặp MO σ_s và σ_s^* thì $n = 2-2=0 \rightarrow$ không tạo liên kết giữa cặp AO s.
- + Với cặp σ_z và σ_z^* thì $n = 2-0 = 2 \rightarrow$ tạo 1 liên kết σ 2 electron.
- + Với cặp π_x và π_x^* thì $n = 2-2 = 0 \rightarrow$ không tạo liên kết giữa cặp AO px.
- + Với cặp π_y và π_y^* thì $n = 2-1 = 1 \rightarrow$ tạo liên kết π 1 electron.

(Số electron trên π_x và π_y có thể đổi cho nhau) (0,25 điểm)

d. (0,5 điểm)

Cấu hình electron phân tử của O_2 là $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^1(\pi_y^*)^1$

- Khi nhận thêm 2 electron chuyển thành cấu hình $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^2(\pi_y^*)^2$ nên liên kết π bị phá vỡ, bậc liên kết bằng 1, chính là liên kết σ giữa 2 nguyên tử O, tương ứng với sự tạo thành sản phẩm H_2O_2 . (0,25 điểm)

- Khi nhận thêm 4 electron chuyển thành cấu hình $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^2(\pi_y^*)^2(\sigma_z^*)^2$, bậc liên kết bằng 0, tất cả các liên kết giữa 2 nguyên tử O bị cắt đứt hoàn toàn, tương ứng với sự tạo thành sản phẩm H_2O . (0,25 điểm)

I.2. 1,0 điểm

a. (0,5 điểm)

- O_3 hấp thụ năng lượng của photon để phá vỡ liên kết OO_2 , vậy tính được năng lượng phân li liên kết (trường hợp này chính là năng lượng liên kết):

$$E = \frac{hc}{\lambda} \cdot N_A = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}{330 \cdot 10^{-9}} = 362,74 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}.$$

(0,25 điểm)

- Ở bước sóng ngắn, 100 nm chẳng hạn, tương ứng với năng lượng lớn có thể ngay lập tức phá vỡ các liên kết nên không quan sát được bước sóng dài nhất có thể phá vỡ liên kết (cũng chính là tương ứng với năng lượng liên kết). (0,25 điểm)

b. (0,5 điểm)

Tầng ozon bảo vệ Trái Đất khỏi các photon năng lượng cao có bước sóng ngắn hơn 330 nm (nguy hiểm với các sinh vật sống) nhờ khả năng hấp thụ các photon này.

Câu II (3 điểm):

II.1. a. (2,25 điểm)

-Tại nhiệt độ gần 200°C :

$$\begin{aligned} \%m &= \frac{m_{R1}}{m_{CaC_2O_4 \cdot H_2O}} \cdot 100\% = \frac{M_{R1}}{M_{CaC_2O_4 \cdot H_2O}} \cdot 100\% = \frac{M_{R1}}{(128 + 18)} \cdot 100\% = 87,7\% \\ &\longrightarrow M_{R1} \approx 128 \Rightarrow M_{K1} = 18 \end{aligned}$$

Vì vậy: **K1** là H_2O và rắn **R1** là CaC_2O_4 (0,75 điểm)

- Tại nhiệt độ gần 510°C :

$$\begin{aligned} \%m &= \frac{m_{R2}}{m_{CaC_2O_4 \cdot H_2O}} \cdot 100 = \frac{M_{R2}}{M_{CaC_2O_4 \cdot H_2O}} \cdot 100 = \frac{M_{R2}}{146} \cdot 100 = 68,5\% \\ &\rightarrow M_{R2} = 100,01 \rightarrow M_{K2} = 28 \end{aligned}$$

Vậy dự đoán **K2** là CO và do đó **R2** là $CaCO_3$ (0,75 điểm)

- Tại nhiệt độ gần 780°C:

$$\%m = \frac{m_{R3}}{m_{CaC_2O_4 \cdot H_2O}} \cdot 100\% = \frac{M_{R3}}{M_{CaC_2O_4 \cdot H_2O}} \cdot 100\% = \frac{M_{R3}}{146} \cdot 100\% = 38,4\%$$
$$\rightarrow M_{R3} = 56,06 \rightarrow M_{K3} = 44$$

Vậy dự đoán **K3** là CO₂ và do đó **R3** là CaO (0,75 điểm)

b. (0,25 điểm)

Mỗi phản ứng trên đều có $\Delta H_{298}^0 > 0$ do chúng đều là phản ứng phân hủy (0,25 điểm)

II.2. (0,5 điểm)

a. (0,25 điểm)

Chất **A** kết tinh từ dung dịch nên ngậm nước, với công thức là CaC₂O₄.nH₂O. Dựa vào giản đồ phân tích nhiệt của canxi oxalat ngậm nước ở câu II.1: sự tách hoàn toàn nước kết tinh (nước trong phân tử muối ngậm nước) cần nhiệt độ gần 200°C. Nếu nung ở nhiệt độ cao hơn thì có thể tạo ra hỗn hợp và tổn năng lượng hơn. (0,25 điểm)

b. (0,25 điểm)

- **A** là CaC₂O₄.nH₂O; **B** là CaC₂O₄.

- Tính hàm lượng phần trăm CaCO₃:

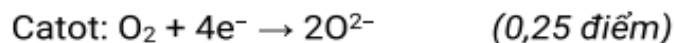
$$n_{CaCO_3} = n_{CaC_2O_4} = \frac{0,683(g)}{128(g)} = 5,336 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$
$$\%_{CaCO_3} = \frac{5,336 \cdot 10^{-3} (mol) \cdot 100(g \cdot mol^{-1})}{0,575(g)} \cdot 100 = 92,79\%$$

Câu III (3 điểm):

III.1. (0,5 điểm) $\Delta G^0 = -nF \Delta E^0 \rightarrow \Delta E^0 = -\Delta G^0/nF$

$$= 380 \cdot 10^3 / 4 \cdot 96485 \text{ (J/C)} = 0,9846 \text{ (V)}$$

III.2. (0,5 điểm) Các bán phản ứng:



III.3. (1,0 điểm) Phản ứng toàn phần $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$

1 mol CO tạo 2 mol e⁻, tương đương với điện lượng:

$$q = 2 \cdot 96485 \text{ (C)} = 192970 \text{ (C)} = 192970 \text{ (A} \cdot \text{s)} \text{ (0,25 điểm)}$$

Năng lượng tối đa tính cho 1 mol CO:

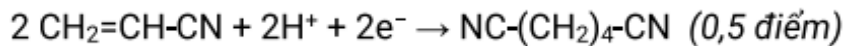
$$P = 0,9846 \cdot 192970 \text{ (V} \cdot \text{A} \cdot \text{s)} = 190000 \text{ W} \cdot \text{s} = 52,78 \text{ W} \cdot \text{h} \text{ (0,25 điểm)}$$

Mật độ năng lượng tối đa cho 1,0 kg CO: $(52,78 \cdot 1000)/28 = 1884,92 \text{ (W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1})$
(0,5 điểm)

(Giá trị này gấp hơn 10 lần mật độ năng lượng của một pin chì/ axit: 167 Wh/kg)
Nếu học sinh tính làm tròn và viết là 1885 ($\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$) thì vẫn cho đủ điểm.

III.4. (1,0 điểm)

a. Phản ứng tổng hợp điện hóa $\text{NC}-(\text{CH}_2)_4\text{-CN}$:



b. Giả sử hiệu suất quá trình tổng hợp điện hóa $\text{NC}-(\text{CH}_2)_4\text{-CN}$ sử dụng pin CO/O₂ là 100%.

1 mol $\text{NC}-(\text{CH}_2)_4\text{-CN}$ cần 2 mol electron, tương đương với 1 mol CO nhiên liệu cần sử dụng.

Khối lượng nhiên liệu CO cần cung cấp: $m_{\text{CO}} = \frac{1 \cdot M_{\text{CO}}}{M_{\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2}} = 0,26 \text{ tấn} \quad (0,5 \text{ điểm})$

Câu IV (3 điểm):

IV.1. (1,0 điểm)

- Phản ứng được xúc tác bởi axit, nhưng trong quá trình phản ứng, nồng độ xúc tác sẽ không đổi, vì thế phản ứng được thực hiện trong điều kiện **giả bậc**.
- Toluene (lỏng) được lấy rất dư, một lần nữa được thực hiện ở điều kiện **giả bậc**. Tổng quát, phương trình luật tốc độ cho phản ứng được viết như sau:

$$v = k [\text{Ph-CH}_3]^a [\text{xúc tác}]^b [\text{Cl}_2]^c$$

Ở mỗi một thí nghiệm $[\text{Ph-CH}_3]$ và $[\text{xúc tác}]$ luôn được giữ không đổi nên tốc độ $v = k' [\text{Cl}_2]^c$ với $k' = k [\text{Ph-CH}_3]^a [\text{xúc tác}]^b$ (0,25 điểm)

- Giả sử bậc riêng phần của clo là 1, phương trình động học dạng tích phân sẽ là:

$$k't = \ln \frac{[\text{Cl}_2]_0}{[\text{Cl}_2]_t}$$

Có thể xác định k' theo phương pháp thế, tính các k' ở từng thời điểm rồi lấy trung bình.

Thời gian (phút)	0	3	6	10	14	$\bar{k}'$ (phút ⁻¹)
$[\text{Cl}_2]$, mol·L ⁻¹	0,0775	0,0565	0,0410	0,0265	0,0175	
k'		0,1053	0,1061	0,1073	0,1063	0,1063

Giá trị của k' tính được hầu như xấp xỉ nhau, vậy giả thiết **bậc riêng phần của clo là 1 là đúng** và như vậy hằng số tốc độ biểu kiến của phản ứng là $0,1063 \text{ (phut}^{-1}\text{)}$. (0,5 điểm)

- Như vậy tính được tốc độ phản ứng tại $[\text{Cl}_2] = 0,05 \text{ mol/L}$; $v = k'[\text{Cl}_2] = 0,1063 \cdot 0,05 = 0,005315 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{phút}^{-1}$. (0,25 điểm)

IV.2. (0,5 điểm)

Bởi vì: $v = k[\text{Ph-CH}_3]^a[\text{Cl}_2]^b$, mà $k[\text{Ph-CH}_3]^a[\text{Cl}_2] = \text{const}$ là như nhau (tại cùng thời điểm $[\text{Cl}_2] = 0,05 \text{ mol/L}$) do đó: $v = \text{const}[\text{xúc tác}]^b$, từ đó có:

$$\frac{v_1}{v_2} = \left(\frac{[\text{xúc tác}]_1}{[\text{xúc tác}]_2} \right)^b \quad (0,25 \text{ điểm})$$

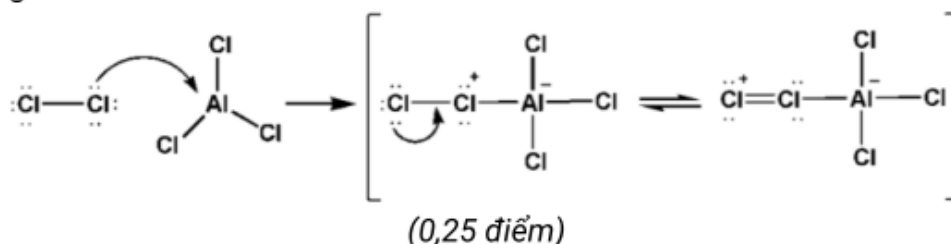
Bằng cách thay các giá trị đã cho trong bảng số liệu vào biểu thức trên, xác định

được b , chẳng hạn: $\frac{0,00144}{0,00265} = \left(\frac{0,05}{0,075} \right)^b \Rightarrow b = 1,5$

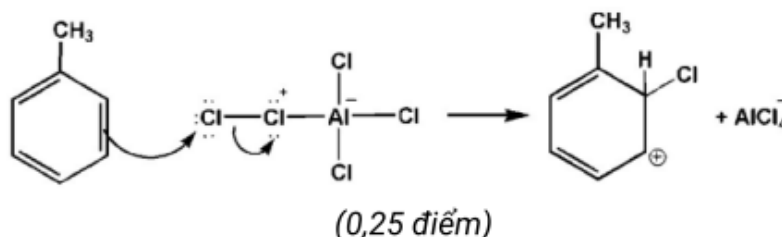
Vậy bậc riêng phần của xúc tác là 1,5 (0,25 điểm)

IV.3. (0,5 điểm)

Xúc tác có thể là 1 axit Lewis như AlCl_3 , FeCl_3 . Phản ứng tạo thành phức chất trung gian:



Sự tạo thành phức chất như trên sẽ làm xuất hiện một phần điện tích dương trên các nguyên tử Cl, làm tăng tính electrophil. Phản ứng diễn ra theo cơ chế thể electrophil. $[\text{AlCl}_4]^-$ hình thành do tương tác của phức trên với toluen.



Nếu học sinh viết $[\text{AlCl}_4]$ thì không cho điểm vì AlCl_3 không thể phản ứng với Cl_2

IV.4. (1,0 điểm)

$$\frac{d[Cl^\cdot]}{dt} = 2k_1[Cl_2] - 2k_{-1}[Cl^\cdot]^2 - k_2[Ph-CH_3][Cl^\cdot] + k_3[Ph-CH_2^\cdot][Cl_2] = 0 \quad (I)$$

$$\frac{d[Ph-CH_2^\cdot]}{dt} = k_2[Ph-CH_3][Cl^\cdot] - k_3[Ph-CH_2^\cdot][Cl_2] = 0 \quad (II)$$

Thay (II) $\rightarrow$ (I) $[Cl^\cdot]^2 = \frac{k_1[Cl_2]}{k_{-1}} = \frac{k_1[Ph-CH_3]}{k_{-1}}$

(vì nồng độ Cl_2 và $Ph-CH_3$ luôn bằng nhau)

$$\Rightarrow [Cl^\cdot] = \sqrt{\frac{k_1[Ph-CH_3]}{k_{-1}}} \quad (III)$$

(0,25 điểm)

- Từ phương trình (2) $\frac{-d[Ph-CH_3]}{dt} = k_2[Ph-CH_3][Cl^\cdot]$

kết hợp với (III) ta có:

$$\frac{-d[Ph-CH_3]}{dt} = k_2[Ph-CH_3] \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} [Ph-CH_3] = k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{\frac{1}{2}} [Ph-CH_3]^{\frac{3}{2}}$$

Vì giả thiết cho nồng độ chất ban đầu bằng nhau.

$$\frac{-d[Ph-CH_3]}{[Ph-CH_3]^{3/2}} = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} dt = k dt \quad \text{với } k = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}}$$

Từ đó có: $[Ph-CH_3]^{-1/2} = \frac{kt}{2} + [Ph-CH_3]_0^{-1/2} \quad (IV) \quad (0,25 \text{ điểm})$

Học sinh có thể biến đổi tiếp, nhưng chỉ cần viết đến biểu thức (IV) là cho đủ điểm.

Câu V (4 điểm):

V.1. (2,0 điểm)

a. (1,25 điểm)

Nguyên tử Fe có 8 electron hoá trị nằm thuộc các phân lớp 3d4s, do vậy nó có thể kết hợp với n phối tử CO để tạo phức chất đơn nhân $[\text{Fe}(\text{CO})_n]$. CO là phối tử cho 2 electron. Như vậy, tổng số electron hoá trị và electron liên kết của phức chất là 18 electron $\rightarrow 8 + 2n = 18 \rightarrow n = 5$. Vậy **X** là $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$. (0,5 điểm)

Nguyên tử Co có số lẻ electron hoá trị (9 electron) thuộc các phân lớp 3d4s, do vậy khi kết hợp với n phối tử CO để tạo phức chất đơn nhân thì tổng số electron hoá trị và electron liên kết của phức chất là số lẻ $(9 + 2.n)$, không đạt được cấu hình bền của khí hiếm. Do đó, Co(0) không tạo được phức chất cacbonyl đơn nhân bền. (0,25 điểm)

Y là phức chất đơn nhân, thỏa mãn quy tắc 18 electron $\rightarrow$ **Y** là $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{I})_2]$ (0,25 điểm)

Z là CO. (0,25 điểm)

(với phản ứng là $[\text{Fe}(\text{CO})_5] + \text{I}_2 \rightarrow [\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{I})_2] + \text{CO}$)

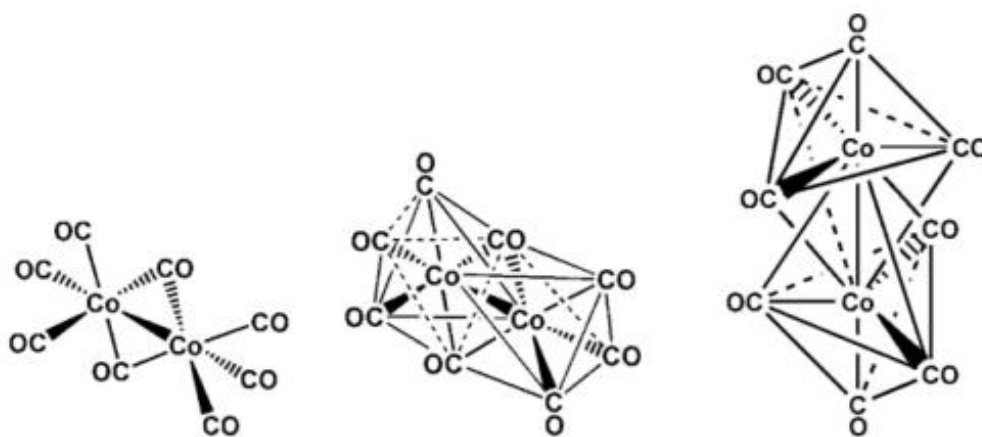
b. (0,75 điểm)

- Trong phức chất $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, mỗi nguyên tử Co có 9 electron hoá trị, 8 electron từ 4 phối tử CO và 1 electron từ liên kết Co-Co. Vậy mỗi nguyên tử Co có 18 electron nên phức chất $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ bền. (0,25 điểm)

Mô tả sự tạo thành liên kết và vẽ cấu trúc của phức chất $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$:

- Trong phân tử $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, mỗi nguyên tử Co tạo nên 6 liên kết: 4 liên kết σ -cho-nhận tạo nên từ cặp electron trên MO σ liên kết của CO, một liên kết σ -cho-nhận tạo nên từ cặp electron d của Co với MO π^* trống của CO và một liên kết σ tạo nên giữa hai nguyên tử Co. Như vậy, hai liên kết σ của mỗi cầu CO ở đây được coi là hai liên kết cho nhận ngược nhau: một từ CO và một từ kim loại. Liên kết giữa Co với các phân tử CO còn được làm bền nhờ liên kết π cho. (0,25 điểm)

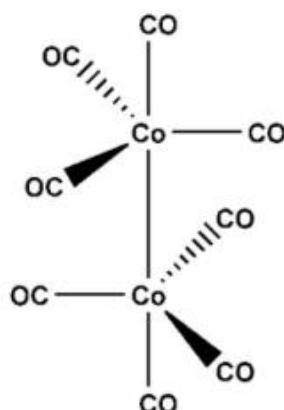
- Vẽ cấu trúc của phức chất $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$:



(0,25 điểm) (Chỉ cần vẽ được một trong 3 dạng trên)

Nếu học sinh giải thích theo lai hóa của Co dạng d^2sp^3 thì cũng cho đủ điểm.

Nếu học sinh giải thích theo lai hóa của Co dạng dsp^3 và vẽ dạng đồng phân sau thì cũng cho đủ điểm.



V.2. (2,0 điểm)

a. (1,0 điểm) Trong một ô cơ sở:

$$+ \text{Số ion } \text{O}^{2-} \text{ là: } 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4 \text{ ion}$$

$$+ \text{Số ion sắt là: } 1 + 12 \cdot \frac{1}{4} = 4 \text{ ion}$$

Để bảo đảm trung hoà điện tích trong một ô cơ sở thì công thức của oxit sắt phải là FeO. (0,5 điểm)

- Khối lượng riêng của **M** là:

$$D = \frac{4 \cdot M_M}{a^3 \cdot N_A} = \frac{4 \cdot 72}{(4,30 \cdot 10^{-8})^3 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} = 6,015 (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$$

(0,25 điểm)

- Tính bán kính của ion Fe^{2+} :

+ Xét cạnh của ô cơ sở:

$$R_{\text{Fe}^{2+}} + R_{\text{O}^{2-}} = \frac{a}{2} \Rightarrow R_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{a}{2} - R_{\text{O}^{2-}} = \frac{4,30}{2} - 1,40 = 0,75 \text{ \AA}.$$

(0,25 điểm)

b. (1,0 điểm) Theo bài ra, **N** chỉ khác **M** về số ion sắt mà giá trị khối lượng riêng của oxit sắt **N** nhỏ hơn so với **M**, trong khi kiểu cấu trúc và hằng số mạng không thay đổi nên tinh thể **N** bị thiếu sắt. Gọi công thức thực nghiệm của **N** là Fe_xO .

- Khối lượng của một ô cơ sở của **N** là: $m_N = D \cdot V = 5,70 \cdot (4,30 \cdot 10^{-8})^3 = 4,532 \cdot 10^{-22}$ gam

$$\Rightarrow \% \text{O} = \frac{4 \cdot 16}{4,532 \cdot 10^{-22} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} = 23,45\%.$$

$$\Rightarrow \frac{\% \text{Fe}}{\% \text{O}} = \frac{56 \cdot x}{16} = \frac{76,55\%}{23,45\%} \Rightarrow x = 0,9327 \quad (0,25 \text{ điểm})$$

- Công thức của **N** là $\text{Fe}_{0,9327}\text{O}$ (0,25 điểm)

- **N** có dạng $\text{Fe}_a^{\text{II}} \text{Fe}_b^{\text{III}} \text{O}$

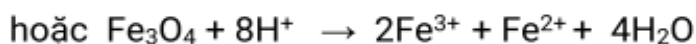
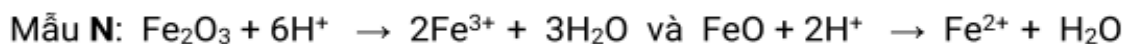
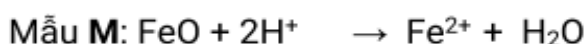
Để bảo toàn số nguyên tử và bảo toàn điện tích, ta có: $a + b = 0,9327$ và $2a + 3b = 2$

$$\Rightarrow a = 0,7981; b = 0,1346 \Rightarrow \text{Công thức của } \mathbf{N} \text{ là } \text{Fe}_{0,7981}^{\text{II}} \text{Fe}_{0,1346}^{\text{III}} \text{O} \quad (0,25 \text{ điểm})$$

(Nếu HS viết công thức của **N** ở dạng hỗn hợp các oxit phù hợp thì vẫn cho đủ điểm)

- Quy trình quy trình hóa học đơn giản để phân biệt (định tính) **M** và **N**:

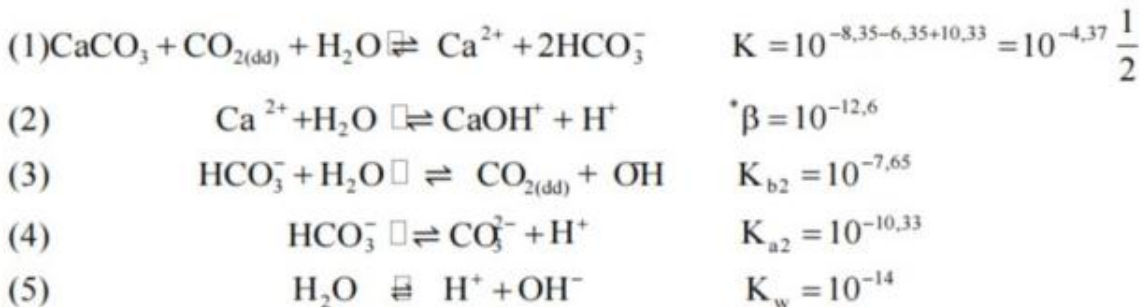
+ Lấy vào mỗi ống nghiệm một lượng nhỏ mẫu bột **M** hoặc **N**. Nhỏ từ từ dung dịch HCl loãng vào hai ống nghiệm trên đủ để hòa tan hoàn toàn **M**, **N**.



+ Dùng dung dịch SCN^- để nhận ra ion Fe^{3+} được tạo ra từ oxit **N** bằng hiện tượng có dung dịch màu đỏ máu xuất hiện: $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})_3]$

Câu VI (4 điểm)**VI.1 (2 điểm)****a. (1,0 điểm)**

Xét cân bằng sau:



(0,25 điểm)

- Vì các hằng số cân bằng của các cân bằng (2)-(5) rất nhỏ, không ảnh hưởng đến độ tan của CaCO_3 . Khi đó, độ tan của CaCO_3 được tính theo cân bằng (1).

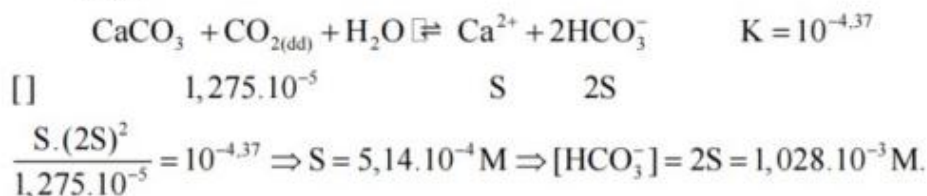
- Từ cân bằng $\text{CO}_{2(\text{dd})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{k})}$ với $K_H = 30,2$ và $p_{\text{CO}_2} = 3,85 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$. Ta có:

$$[\text{CO}_{2(\text{dd})}] = \frac{3,85 \cdot 10^{-4}}{30,2} = 1,275 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

(0,25 điểm)

- Gọi độ tan CaCO_3 là S.

Xét cân bằng (1):



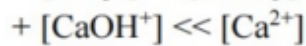
(0,25 điểm)

hoặc: $S = \sqrt[3]{\frac{10^{-4,37} [\text{CO}_2]}{4}}$

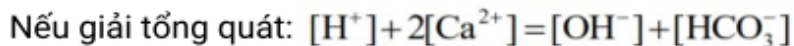
- Khi đó: $[\text{H}^+] = \frac{K_{a1} \cdot [\text{CO}_{2(\text{aq})}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 1,24 \cdot 10^{-8,35} \text{ M}$ hay pH 8,26

- Kiểm tra giả thiết:

+ $[\text{H}^+], [\text{OH}^-] = 8 \cdot 10^{-6,65} < 1,028 \cdot 10^{-3}$ (không so với $1,258 \cdot 10^{-5}$ vì đây là $[\text{CO}_{2(\text{aq})}]$): biểu thức tính pH trên là thỏa mãn.



- Vậy pH của nước biển là **8,26**. (0,25 điểm)



(bỏ qua thủy phân của Ca^{2+} và phân li axit của HCO_3^-)

$$\text{hay } 2S = [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = \frac{1,258 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-6,35}}{h} + \frac{K_w}{h} - h(*)$$

Bằng cách gần đúng trên thu được $2S = 1,024 \cdot 10^{-3} \rightarrow h = 5,4875 \cdot 10^{-9} = 10^{-8,26} \text{M}$ hay $\text{pH} = 8,26$.

b. (1,0 điểm)

(i) Từ tính toán trên, độ tan của CaCO_3 hiện nay: $S_{2019} = 5,14 \cdot 10^{-4} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

Tính tương tự, độ tan của CaCO_3 năm 1950: $S_{1950} = 4,80 \cdot 10^{-4} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

Độ tan của CaCO_3 năm 1900: $S_{1900} = 4,71 \cdot 10^{-4} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ (0,25 điểm)

- Giai đoạn 1950-2019:

$$\Delta S_1 = 3,4 \cdot 10^{-5} \text{M} \rightarrow \text{Số mol CaCO}_3 \text{ tan thêm: } n = \Delta S \cdot V = 3,4 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 10^{10} = 1,70 \cdot 10^6 (\text{mol})$$

$$\text{Khối lượng CaCO}_3 \text{ tan thêm: } m = 1,7 \cdot 10^6 \cdot 100 (\text{g}) = 170 \cdot 10^6 (\text{g}) = \mathbf{170 (\text{tấn})}$$

(0,25 điểm)

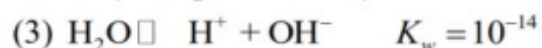
ii) Giai đoạn 1950-2019, khối lượng CaCO_3 tan trung bình là: $3,4 \cdot 10^{-5} \cdot 100 \cdot 10^{12-6}/69 = \mathbf{49,3 (\text{tấn} \cdot \text{năm}^{-1} \cdot \text{km}^{-3})}$. (0,25 điểm)

- Giai đoạn 1900-1950, khối lượng CaCO_3 tan trung bình: $9 \cdot 10^{-6} \cdot 100 \cdot 10^{12-6}/50 = \mathbf{18 \text{ tấn} \cdot \text{năm}^{-1} \cdot \text{km}^{-3}}$. Vậy lượng CaCO_3 hòa tan trung bình hàng năm trong nước biển tăng gấp 2,7 lần trong giai đoạn từ 1950 đến nay so với giai đoạn 1900-1950. (0,25 điểm)

VI.2. (2,0 điểm)

a. (0,5 điểm) Dung dịch phèn chua bão hòa chứa Al^{3+} $C^{01} = 0,1245 \text{ M}$; SO_4^{2-} $C^{02} = 0,2490 \text{ M}$; K^+ $C^{03} = 0,1245 \text{ M}$. Giả sử không tạo $\text{Al}(\text{OH})_3$ kết tủa.

- Các cân bằng: (1) $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+ \quad \beta = 10^{-4,3}$



(0,25 điểm)

Do nên bỏ qua sự điện li của nước. Chọn mức không là Al^{3+} và SO_4^{2-}

$$h = [\text{Al}(\text{OH})^{2+}] - [\text{HSO}_4^-] = C^{01} \frac{\beta}{\beta + h} - C^{02} \frac{h}{K_a + h}$$

Giải phương trình được $h = 4,78 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ hay $\text{pH} = 3,32$.

Kiểm tra $[\text{Al}^{3+}][\text{OH}]^3 = 0,1245 \cdot 10^{-3,32} / (10^{-3,32} + 10^{-4,3}) \cdot 10^{-10,68,3} = 10^{-32,99} < K_s$ (0,25 điểm)

b. Khi Al^{3+} kết tủa hoàn toàn, ta có: $[\text{Al}^{3+}] + [\text{Al}(\text{OH})^{2+}] = 10^{-6} \text{ M}$

Hay: $[\text{Al}^{3+}] = 10^{-6} \frac{h}{\beta + h} \rightarrow 10^{-6} \frac{h}{\beta + h} \frac{K_w^3}{h^3} = K_s \rightarrow h = 10^{-5,66} \text{ M}$

hay **pH = 5,66**. (0,25 điểm)

(i) Nước có $\text{pH} = x$ ($[\text{H}^+] = 10^{-x} = h_o$), mà nước chỉ chứa axit hoặc bazơ mạnh

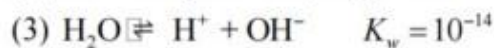
Nếu $\text{pH} < 7 \rightarrow C_{\text{H}^+}$ ban đầu là $C_{\text{o,H}} = h_o - \frac{K_w}{h_o}$

Nếu $\text{pH} > 7 \rightarrow C_{\text{OH}^-}$ ban đầu là $C_{\text{o,B}} = \frac{K_w}{h_o} - h_o$

Chọn mức không là H^+ $C_{\text{o,H}}$ (M), Al^{3+} C (M), SO_4^{2-} 2C (M), H_2O , trong đó

$$C = \frac{2y}{948.1000}$$

Các quá trình cho nhận proton



Biểu thức cho nhận proton

$$h = C_{\text{o,H}} + [\text{OH}^-] + [\text{Al}(\text{OH})^{2+}] - [\text{HSO}_4^-] + 3(C - 10^{-6}) \quad (*)$$

Hoặc $h = (h_o - \frac{K_w}{h_o}) + \frac{K_w}{h} + 10^{-6} \frac{\beta}{\beta + h} - 2C \frac{h}{K_a + h} + 3(C - 10^{-6})$ (0,25 điểm)

Nếu chọn mức không là OH^- $C_{\text{o,B}}$ (M), Al^{3+} C (M), SO_4^{2-} 2C (M), H_2O hoặc đi từ định luật bảo toàn điện tích thì cũng ra biểu thức tương tự Sắp xếp lại biểu thức ta có:

$$(3 - \frac{2h}{K_a + h})C = (h - \frac{K_w}{h}) - (h_o - \frac{K_w}{h_o}) + (3 - \frac{\beta}{\beta + h})10^{-6}$$

tại $\text{pH} = 5,66 = h$, bỏ qua sự proton hóa của SO_4^{2-} , bỏ qua sự phân li của nước, ta có:

$$3C = h - (h_o - \frac{K_w}{h_o}) + (3 - \frac{\beta}{\beta + h})10^{-6}$$

$$3C = 4,23 \cdot 10^{-6} - (h_o - \frac{K_w}{h_o}) \quad (**)$$

hoặc

$$3 \frac{2y}{9,48.10^5} = 4,23.10^{-6} - (10^{-x} - \frac{K_w}{10^{-x}})$$

(0,25 điểm)

Với $x = 6,5$ hay $h_o = 10^{-6,5}$, thay vào biểu thức (**) tính được $C = 1,315.10^{-6} \text{ M}$ và $y = 0,6233 \text{ g}$.

Khối lượng phen chua cần cho vào 3 m^3 nước là **1,87 g** (0,25 điểm)

(ii) Với lượng kết tủa bông keo là $15,6 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ nước và tổng lượng Al^{3+} còn lại trong dung dịch là 10^{-6} M thì tổng lượng Al^{3+} là:

$$C = 10^{-6} + \frac{15,6}{1000.78.1000} = 1,2.10^{-6} \text{ M}$$

(0,25 điểm)

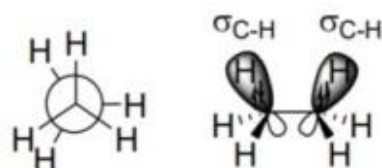
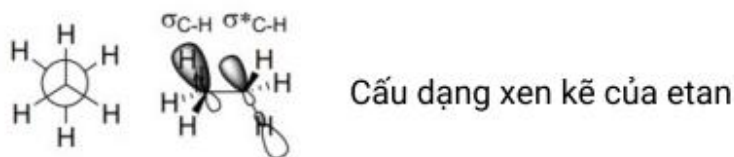
thay vào biểu thức (**) được $h_o = 6,46.10^{-7}$; **pH = 6,19** (0,25 điểm)

NGÀY THI THỨ HAI

Một số kí hiệu viết tắt: Ac: acetyl; AIBN: 2,2'-azobisisobutironitril; Bn: benzyl; Bu: butyl; CAS: $\text{Ce}(\text{NH}_4)_4(\text{SO}_4)_4$ (là chất oxi hóa 1e); DDQ: 2,3-diclo-5,6-dicyanobenzoquinon (là chất oxi hoá); DMF: N,N-dimetylformamid; DMSO: dimetylsulfoxid; Et: etyl; Me: metyl; NIS: N-iodosucinimid; NMO: N-metylmorpholin (là chất oxi hoá); PPA: acid poliphosphoric; PCC: piridinium clorocromat; Ph: phenyl; TBS: t-butyldiphenylsilyl; Ts: tosyl;

Câu I (4 điểm)

I.1. Phân tích cấu dạng xen kẽ và che khuất của etan: Tổng: 4/8 điểm



Thí sinh vẽ được cấu dạng xen kẽ và che khuất thì được 2/8 điểm (mỗi cấu dạng đúng được 1/8 điểm).

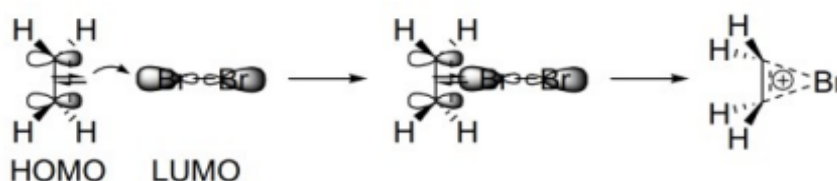
Thí sinh có thể giải thích bằng tương tác của các nguyên tử giống nhau với nhau.

Như trên giản đồ, cấu dạng xen kẽ của etan có sự tương tác bền hoá giữa cặp e trên liên kết σ_{C-H} với orbital trống σ^*_{C-H} . Trong khi đó, ở cấu dạng che khuất xuất hiện tương tác đẩy giữa 2 cặp e trên 2 liên kết σ_{C-H} . Vì thế cấu dạng xen kẽ bền hơn cấu dạng che khuất.

Thí sinh giải thích được sự xen phủ $\sigma_{C-H} - \sigma^*_{C-H}$ ở cấu dạng xen kẽ, tương tác đẩy $\sigma_{C-H} - \sigma_{C-H}$ ở cấu dạng che khuất thì được 1/8 điểm, từ đó kết luận được cấu dạng xen kẽ bền hơn cấu dạng che khuất thì được 1/8 điểm.

1.2. Tổng: 7/8 điểm

- Phản ứng cộng hợp Br_2 vào etilen theo cơ chế cộng AE, ở đó etilen đóng vai trò nucleophil, mang cặp e_{π} tấn công vào orbital σ^* trống của phân tử Br_2 . Vì thế hướng tấn công vuông góc với trục liên kết σ_{C-C} để xen phủ đạt cực đại.



Thí sinh chỉ ra được cơ chế cộng hợp AE thì được 1/8 điểm, vẽ được giản đồ orbital (không phải ghi HOMO/LUMO) thì được 1/8 điểm.

Thí sinh có thể giải thích do tương tác với orbital p trống của Br^+ với các orbital p của liên kết π .

- Phản ứng cộng hợp CN^- vào $C=O$ theo cơ chế cộng A_N , ở đó CN^- đóng vai trò nucleophil, mang cặp e tự do tấn công vào orbital $\pi^*_{C=O}$. Tuy rằng sự xen phủ đạt cực đại khi CN^- tấn công đồng trục với orbital p của nguyên tử C trong liên kết $C=O$, tạo thành góc 90° so với liên kết σ_{C-O} . Tuy nhiên, hướng tấn công trực diện này gặp lực đẩy của cặp e trên liên kết $\pi_{C=O}$. Tổ hợp hai hiệu ứng này làm lệch góc tấn công thành góc 107° .

Hướng tương tác xen phủ cực đại $n - \pi^*_{C=O}$	Tương tác đẩy $n - \pi_{C=O}$	Hiệu ứng tổng	Trạng thái chuyển tiếp

Thí sinh chỉ ra được cơ chế cộng hợp A_N thì được 1/8 điểm; vẽ và chỉ ra được tương tác xen phủ cực đại $n - \pi^*_{C=O}$ thì được 1/8 điểm; vẽ và chỉ ra được tương tác đẩy $n - \pi_{C=O}$ thì được 1/8 điểm; vẽ được giản đồ orbital tổng thì được 1/8 điểm và đưa đến kết luận hiệu ứng tổng tạo thành góc tấn công 107° thì được 1/8 điểm.

Thí sinh có thể giải thích do nguyên tử oxi giàu electron tạo lực đẩy với tác nhân CN^- làm sai lệch góc tương tác.

I.3. Trên cơ sở hiệu ứng hút e nên gán được giá trị pKa tương ứng như sau: Tổng: 7/8 điểm

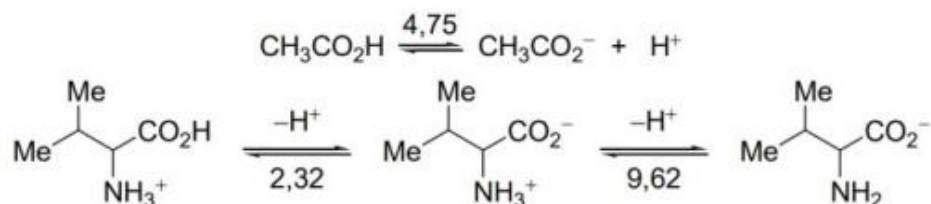
ion							
	6	5	2	3	7	4	1
pKa	-0,9	-0,4	7,5	7,9	8,33	10,8	14,5

Thí sinh chỉ ra được 1 giá trị pKa ứng với mỗi công thức ion đúng thì được 1/8 điểm.

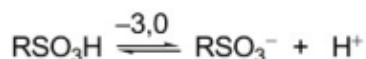
I.4. Tổng: 14/8 điểm

I.4.1 Xét cân bằng ion và dự đoán các giá trị pKa chưa biết dựa trên cấu trúc phân tử: 6/8 điểm

- Xét các cân bằng ion trong dung dịch của các acid đã biết giá trị pKa: 2/8 điểm

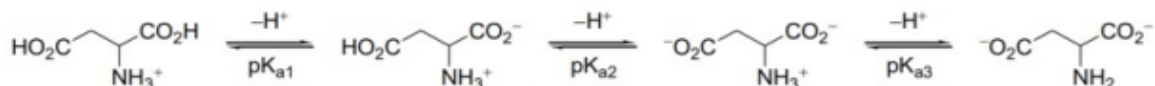


Hệ polymer sẽ có pKa gần với p-TsOH (-3,0) do có cấu trúc tương tự:



- Trên cơ sở cấu tạo phân tử tương quan với các giá trị pKa của acid acetic, valin, ta có thể dự đoán các giá trị pKa của acid aspatic, lysin và hệ polyme như sau:

- Đối với acid aspatic:



Thí sinh viết được cân bằng ion này thì được 1/8 điểm.

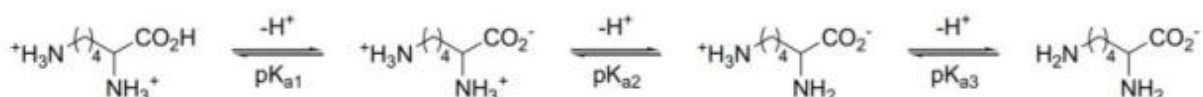
Nấc phân li của nhóm -CO₂H thứ nhất chịu hiệu ứng cảm ứng hút e của nhóm -NH₃⁺ ở vị trí α tương tự valin. Vì thế có thể dự đoán pKa₁ ~ 2,3 (thực tế là 1,88)

Nấc phân li của nhóm -CO₂H thứ hai vẫn chịu hiệu ứng cảm ứng hút e của nhóm -NH₃⁺ ở vị trí β nên yếu hơn nấc thứ nhất, nhưng lại mạnh hơn của acid acetic. Vì thế có thể dự đoán 2,3 < pKa₂ (thực tế là 3,65) < 4,7.

Nấc phân li của nhóm -NH₃⁺ tương tự nấc thứ 2 của valin. Vì thế có thể dự đoán pKa₃ ~ 9,6 (thực tế là 9,6).

Thí sinh dự đoán được đúng ít nhất hai giá trị pKa₁ và pKa₂ của acid aspatic thì được 1/8 điểm.

Đối với lysin:



Thí sinh viết được cân bằng ion này thì được 1/8 điểm.

Thí sinh viết được cân bằng ion này thì được 1/8 điểm.

Nấc phân li của nhóm $-\text{CO}_2\text{H}$ chịu hiệu ứng cảm ứng hút e của nhóm $-\text{NH}_3^+$ ở vị trí α tương tự valin. Vì thế có thể dự đoán $\text{pK}_{a1} \sim 2,3$ (thực tế là 2,18)

Nấc phân li của nhóm $-\text{NH}_3^+$ thứ nhất tương tự nấc thứ 2 của valin. Vì thế có thể dự đoán $\text{pK}_{a2} \sim 9,6$ (thực tế là 9,12).

Nấc phân li của nhóm $-\text{NH}_3^+$ thứ hai yếu hơn nấc thứ nhất, nhưng lại mạnh hơn nước. Vì thế có thể dự đoán $9,6 < \text{pK}_{a3}$ (thực tế là 10,53) < 14 .

Thí sinh dự đoán được đúng ít nhất hai giá trị pK_a2 và pK_a3 của lysin thì được 1/8 điểm.

I.4.2 Xét dạng tồn tại chủ yếu của hệ ở $\text{pH}=6,0$: 4/8 điểm

Đối với valin:

Như vậy, ở $\text{pH}=6,0$ gần điểm đẳng điện của valin ($\text{pI}=(2,32+9,62)/2=5,97$), nên phân tử valin chủ yếu ở dạng trung hòa.

Thí sinh chỉ ra đúng dạng tồn tại chủ yếu của valin ở $\text{pH}=6$ là ở dạng trung hòa thì được 1/8 điểm.

Đối với acid aspatic:

Điểm đẳng điện của acid aspatic có thể được dự đoán như sau: $(2,3+2,3)/2=2,3 < \text{pI}(\text{Asp})=(\text{pK}_{a1}+\text{pK}_{a2})/2 < (2,3+4,7)/2 =3,5$; Như vậy, giá trị $2,3 < \text{pI}(\text{Asp}) < 3,5$, suy ra ở $\text{pH}=6,0$ thì acid aspatic tồn tại chủ yếu ở dạng $^-\text{O}_2\text{CCH}_2(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$ mang điện âm (-1).

Thí sinh chỉ ra đúng dạng tồn tại chủ yếu của acid aspatic ở $\text{pH}=6$ là ở dạng anion thì được 1/8 điểm.

Đối với lysin:

Điểm đẳng điện của lysin có thể được dự đoán như sau: $(9,6+9,6)/2=9,6 < \text{pI}(\text{Lys})=(\text{pK}_{a2} + \text{pK}_{a3})/2 < (9,6+14)/2 =11,8$; Như vậy, giá trị $9,6 < \text{pI}(\text{Lys}) < 11,8$, suy ra ở $\text{pH}=6,0$ thì lysin tồn tại chủ yếu ở dạng $^+\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$ mang điện dương (+1).

Thí sinh chỉ ra đúng dạng tồn tại chủ yếu của acid lysin ở $\text{pH}=6$ là ở dạng cation thì được 1/8 điểm.

Đối với hệ polyme:

Do $\text{pK}_a \sim -3,0$ nên ở $\text{pH}=6,0$ thì pha polyme rắn chủ yếu tồn tại ở dạng polianion $(\text{R}-\text{SO}_3^-)_n$.

Thí sinh chỉ ra đúng dạng tồn tại chủ yếu của pha polime rắn ở pH=6 là ở dạng polianion hoặc anion thì được 1/8 điểm.

I.4.3 Dự đoán và giải thích trình tự ra khỏi cột tách của lysin, acid aspatic và valin: 4/8 điểm

- Acid aspatic chủ yếu tồn tại ở dạng ion âm $^{-}\text{O}_2\text{CCH}_2(\text{NH}_3^{+})\text{CO}_2^{-}$ trong khi pha polyme rắn cũng chủ yếu ở dạng polianion $(\text{R-SO}_3^{-})_n$ nên chủ yếu có tương tác đẩy với acid aspatic. Vì thế phân đoạn đầu tiên sẽ chủ yếu thu được acid aspatic;
- Valin chủ yếu tồn tại ở dạng trung hòa $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{NH}_3^{+})\text{CO}_2^{-}$ trong khi pha polyme rắn chủ yếu ở dạng polianion $(\text{R-SO}_3^{-})_n$ nên tương tác hút-đẩy cân bằng với valin. Vì thế phân đoạn thứ hai sẽ chủ yếu thu được valin;
- Lysin chủ yếu tồn tại ở dạng ion dương $^{+}\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_3^{+})\text{CO}_2^{-}$ trong khi pha polyme rắn chủ yếu ở dạng polianion $(\text{R-SO}_3^{-})_n$ nên chủ yếu có tương tác hút với lysin. Vì thế lysin sẽ bị giữ trên pha rắn lâu nhất và sẽ nhận được ở phân đoạn 3.

Thí sinh chỉ ra đúng tương tác của pha polyme rắn với mỗi acid được 1/8 điểm (tổng 3 tương tác là $3 \times 1/8$ điểm). Từ đó, thí sinh kết luận đúng trình tự thu được

các acid ở ba phân đoạn thì được 1/8 điểm. (Lưu ý, nếu thí sinh không làm các ý I.4.1, I.4.2 mà chỉ lập luận đúng I.4.3 thì vẫn cho đủ điểm của mục I.4.3)

Thí sinh viết được phương trình phân ly, chỉ rõ được mỗi dạng tồn tại của mỗi phân tử, polime thì được 0.25 điểm (nếu chỉ làm một trong 2 ý thì được 0.125 điểm một ý).

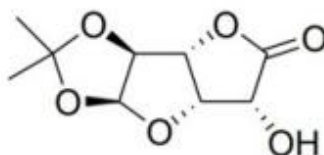
Chỉ ra tương tác của từng chất với polime thì được 0.125 điểm.

Chỉ ra từng thứ tự phân đoạn của mỗi chất thì được 0.125 điểm một chất.

Câu II (3điểm)

II.1. Tổng: 10/8 điểm

a. **8L** là đối quang của **8D** nên có cấu trúc như sau:



Thí sinh vẽ đúng cấu trúc của hợp chất **8L** thì được 1/8 điểm.

b. Các đồng phân bao gồm: 5/8 điểm

Cặp đối quang	Cặp đối quang	Cặp đối quang	Cặp đối quang	Đồng phân <i>meso</i>
Được điều chế cả từ 8D hay 8L				

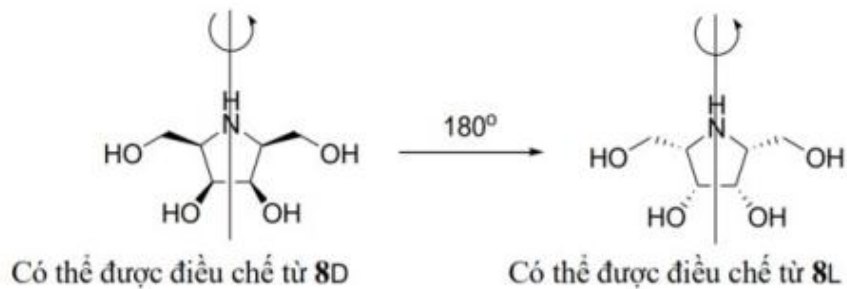
Thí sinh vẽ được mỗi cặp đối quang thì được 1/8 điểm (tổng 4/8 điểm) và hai đồng phân *meso* được 1/8 điểm. Nếu thí sinh vẽ thừa do không loại các trường hợp trùng nhau thì chấm điểm như sau: giả sử như vẽ được 16 công thức thì chỉ tính 10 công thức đúng nhân với (5/8)/16 điểm.

c. 4/8 điểm

Bốn hợp chất được tạo thành cả từ **8D** hay **8L** là bốn hợp chất S4, S5, S9, S10. Do có thể thay đổi cấu hình ở các tâm lập thể C2, C3 và C5 nhưng không thay đổi cấu

hình lập thể của C4 hay lập thể của C4 là xác định theo chất đầu là **8D** hay **8L**. Với 10 hợp chất ở trên, khi quay các chất 180° quanh trục thẳng đứng ta có kết quả sau:

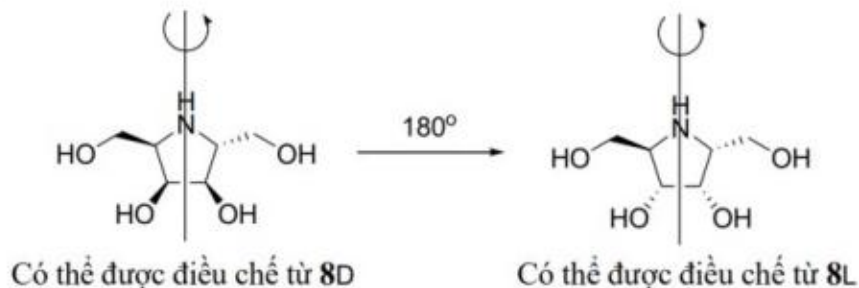
- Với đồng phân meso thứ nhất (S5):



Thí sinh chỉ ra đúng đồng phân meso được tạo bởi cả 8D và 8L thì được 1/8 điểm.

Thí sinh chỉ ra đúng đồng phân meso được tạo bởi cả 8D và 8L thì được 1/8 điểm.

- Với đồng phân S4:

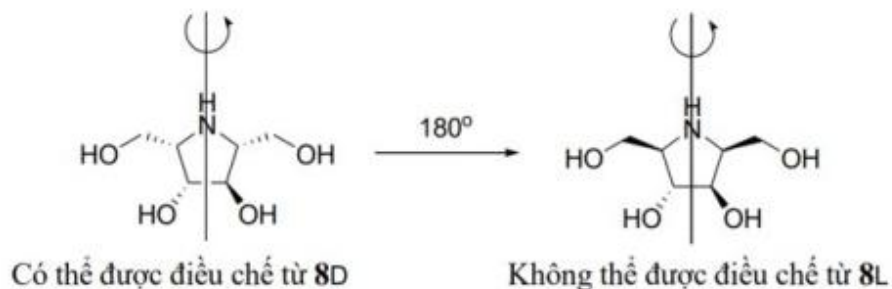


Thí sinh chỉ ra đúng đồng phân S4 (hoặc S9, S10) được tạo bởi cả 8D và 8L thì được 1/8 điểm.

- Các hợp chất S9, S10 cũng cho kết quả tương tự.

Thí sinh chỉ ra đúng hai đồng phân còn lại S9, S10 được tạo bởi cả 8D và 8L thì được $2 \times 1/8$ điểm.

- Với sáu hợp chất còn lại thì kết quả không như vậy, chẳng hạn với S1:

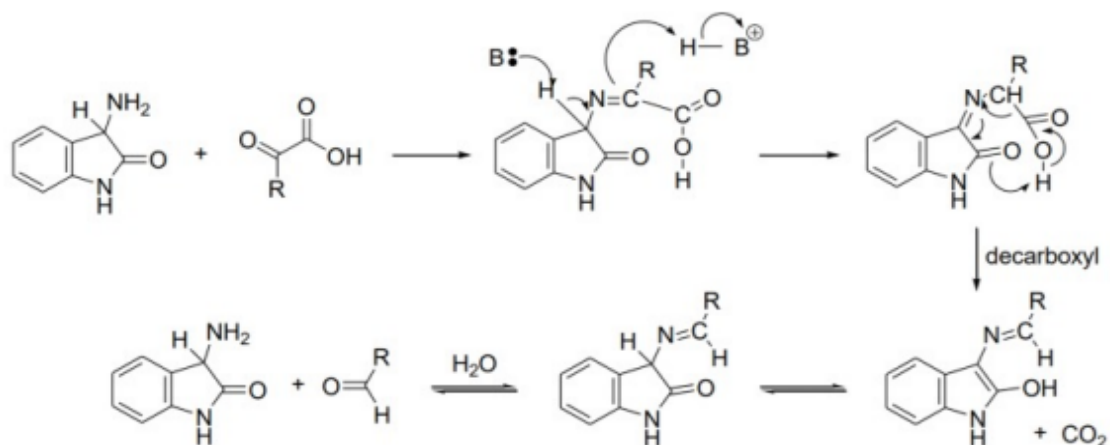


II.2. Tổng: 8/8 điểm

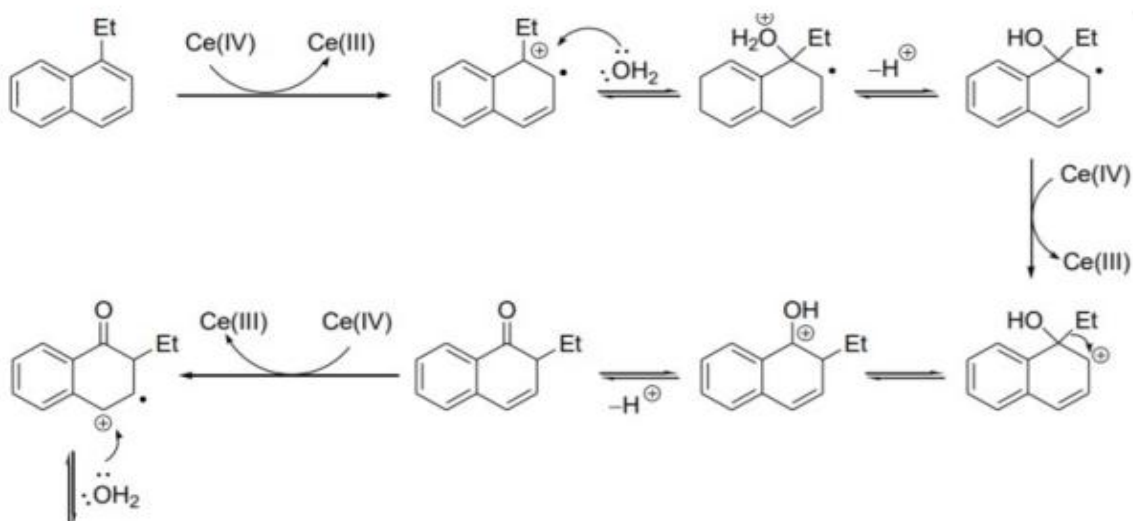
Thí sinh đề xuất được cơ chế hợp lí cho mỗi cơ chế thì được 2/8 điểm cho một cơ chế. Một cơ chế được xem là hợp lí khi thỏa mãn hai điều kiện sau: (1) sử dụng hết các tác nhân, điều kiện cho trong phản ứng và đi qua các phản ứng hoặc dạng chất trung gian đã được công nhận; (2) không có sự xung đột môi trường với tác nhân và chất trung gian: cụ thể phản ứng trong môi trường base mạnh thì không sinh ra H^+ ; trong môi trường acid mạnh thì không sinh ra carbanion.

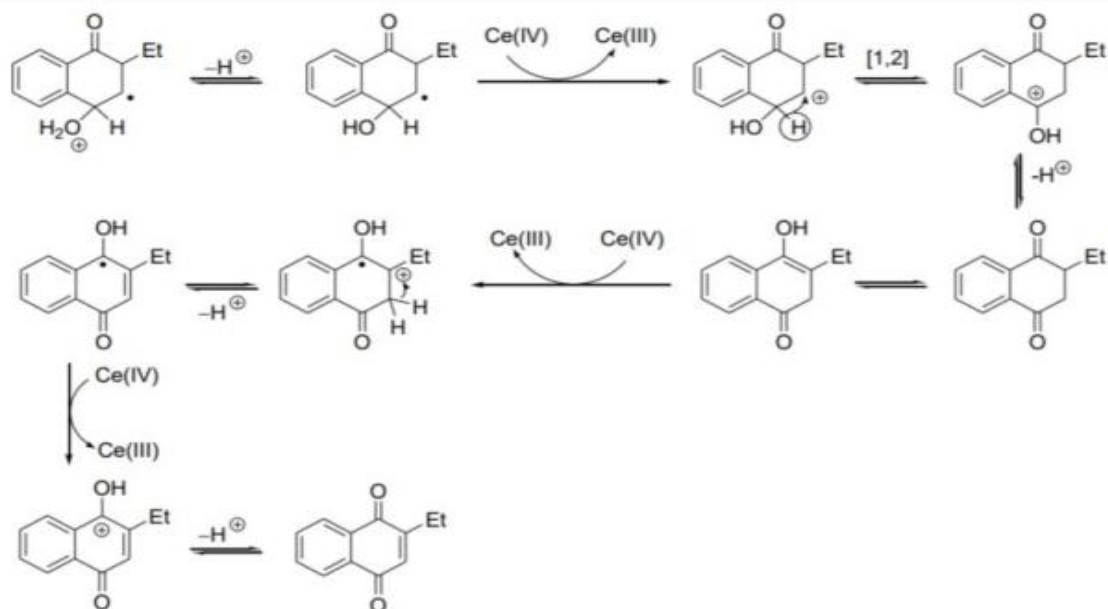
Nếu vi phạm mỗi điều kiện này thì trừ đi 1/8 điểm tương ứng.

a. Cơ chế đề xuất: 2/8 điểm

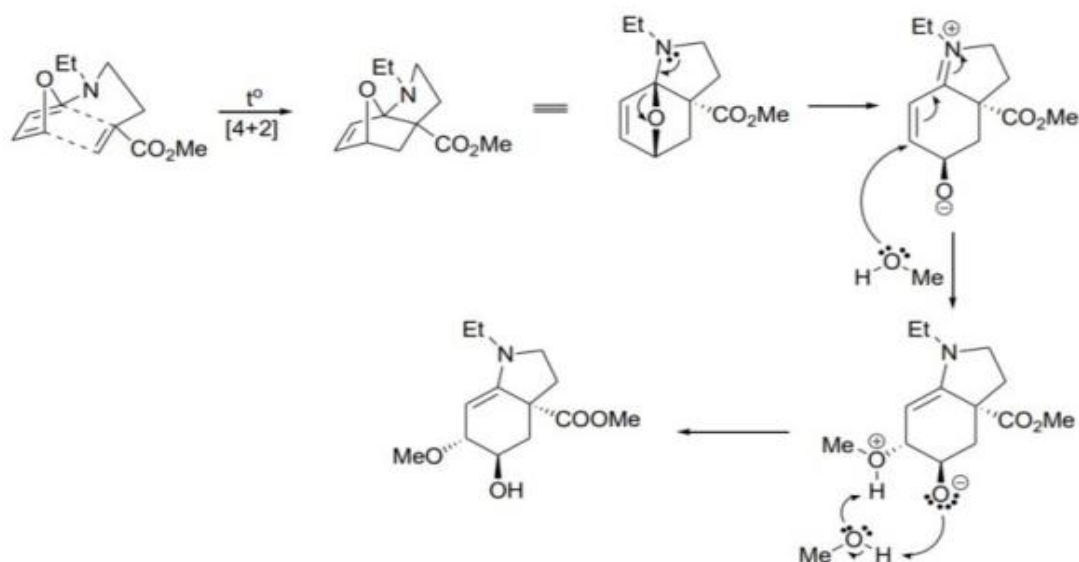


b. Cơ chế đề xuất: 2/8 điểm

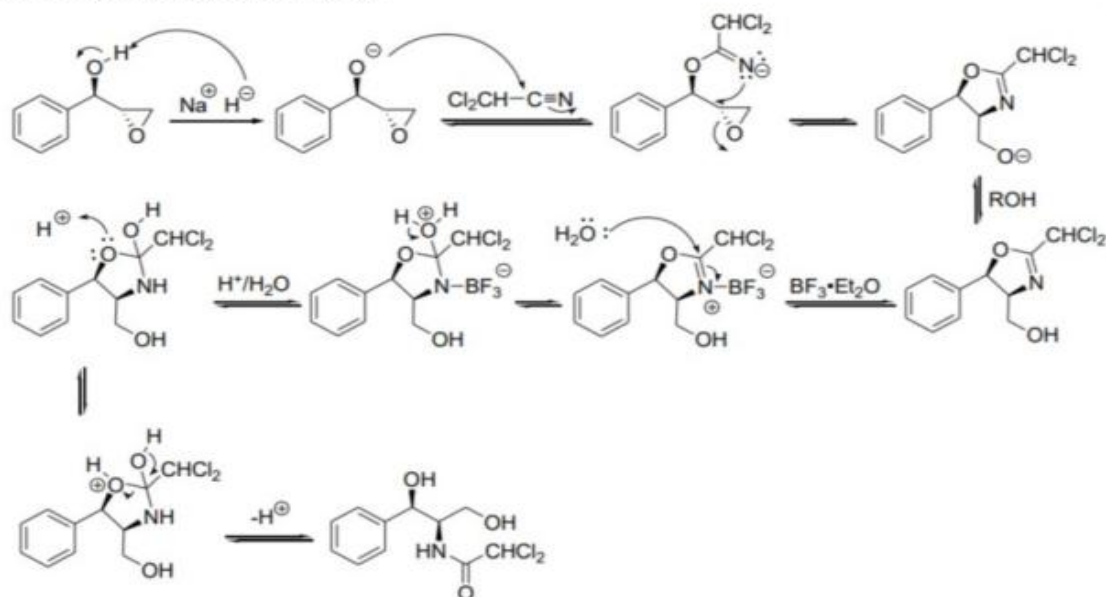




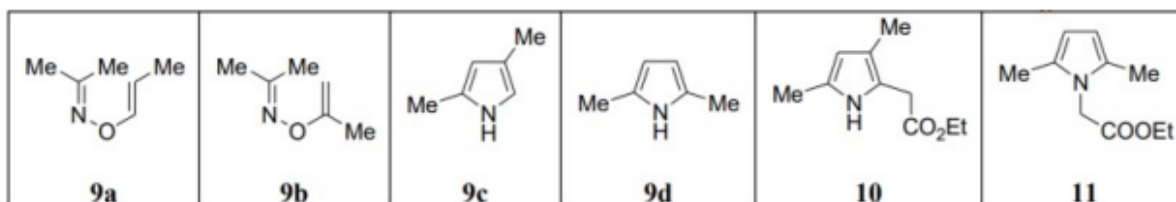
c. Cơ chế đề xuất: 2/8 điểm



d. Cơ chế đề xuất: 2/8 điểm

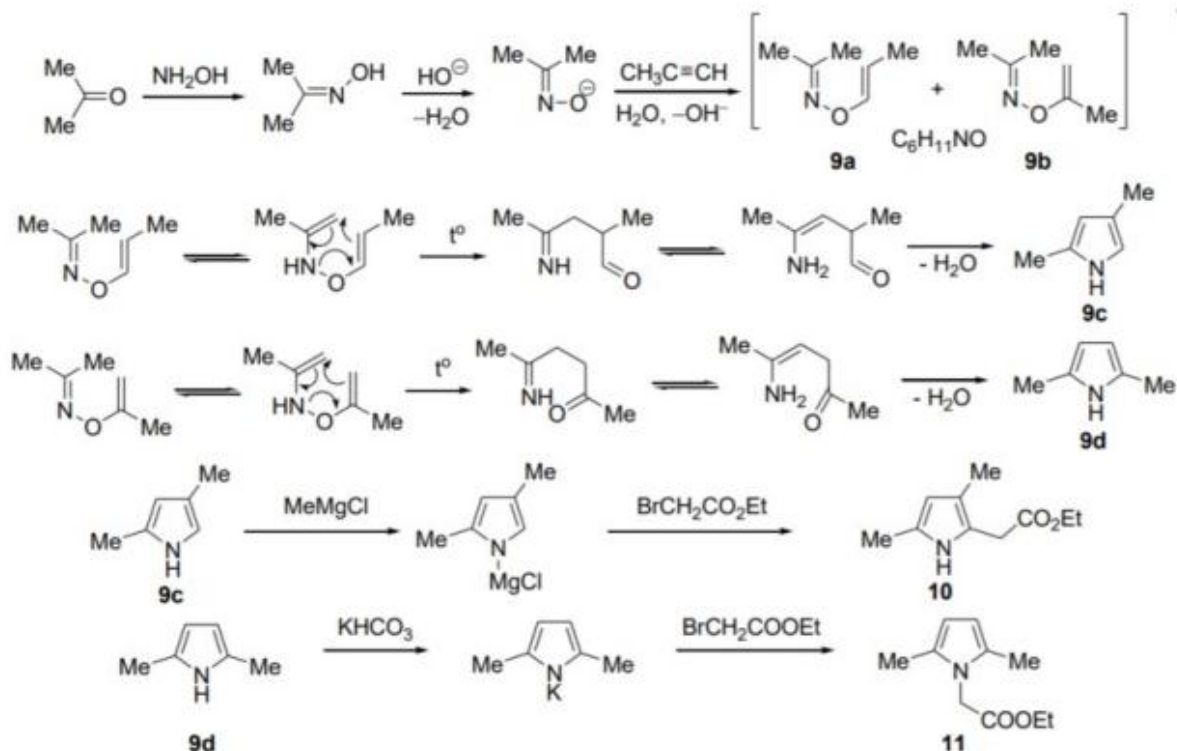


II.3 Tổng 6/8 điểm



Thí sinh vẽ đúng mỗi công thức cấu tạo được **9a, 9b, 9c, 9d, 10** hay **11** thì được 1/8 điểm/công thức.

Giải thích sự hình thành các sản phẩm: (Không tính điểm)

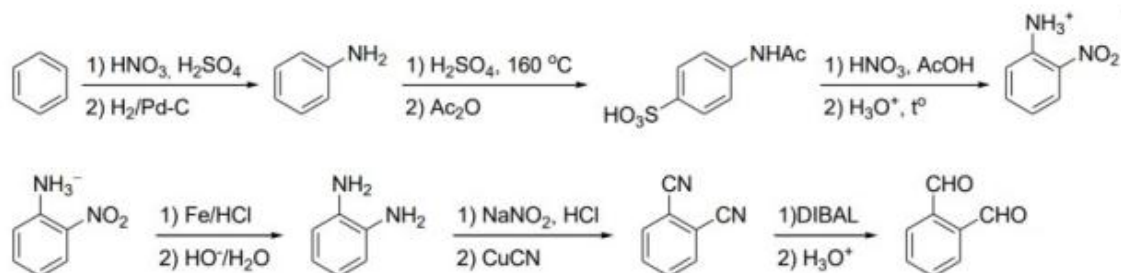


Câu III (3 điểm):

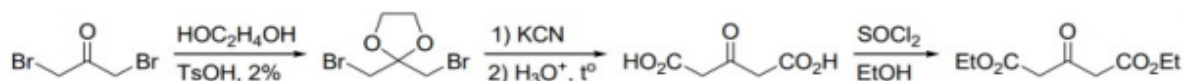
III.1. Tổng 8/8 điểm

a. Đề xuất sơ đồ tổng hợp 12: 4/8 điểm

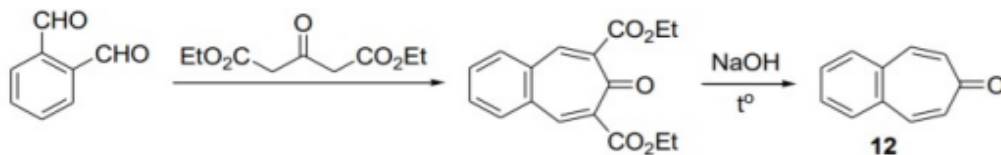
- Tổng hợp andehyd phtalic:



- Tổng hợp diethyl 3-oxopentanedioat:



- Tổng hợp 4,5-benzotropon (12):



Thí sinh đề xuất được sơ đồ tổng hợp **12** hợp lí thì được 4/8 điểm. Sơ đồ tổng được xem là hợp lí khi thỏa mãn các điều kiện sau: (1) sử dụng các phản ứng được công nhận và hóa chất bài cho; (2) chất tạo thành sau mỗi phản ứng đúng; (3) phản ứng phải có tính chọn lọc tương đối (thí dụ: phản ứng có sẵn nhóm thế trên nhân benzen định hướng meta như CN thì không chấp nhận dùng để điều chế sản phẩm thế ortho hay para, phản ứng cộng hợp H-X vào anken nếu không có peroxide thì không chấp nhận sản phẩm nghịch Markovnikov).

Nếu vi phạm điều kiện (1) hoặc (2) thì trừ đi 2/8 điểm tương ứng cho mỗi lần vi phạm. Nếu vi phạm điều kiện (3) thì trừ đi 1/8 điểm tương ứng cho mỗi lần vi phạm.

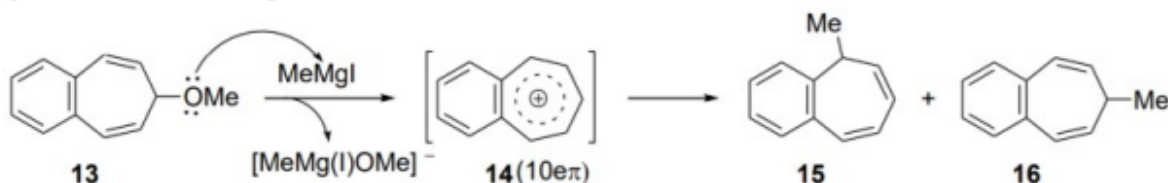
b. 4/8 điểm



Thí sinh vẽ đúng mỗi công thức cấu tạo của **13**, **15** hay **16** thì được 1/8 điểm/công thức.

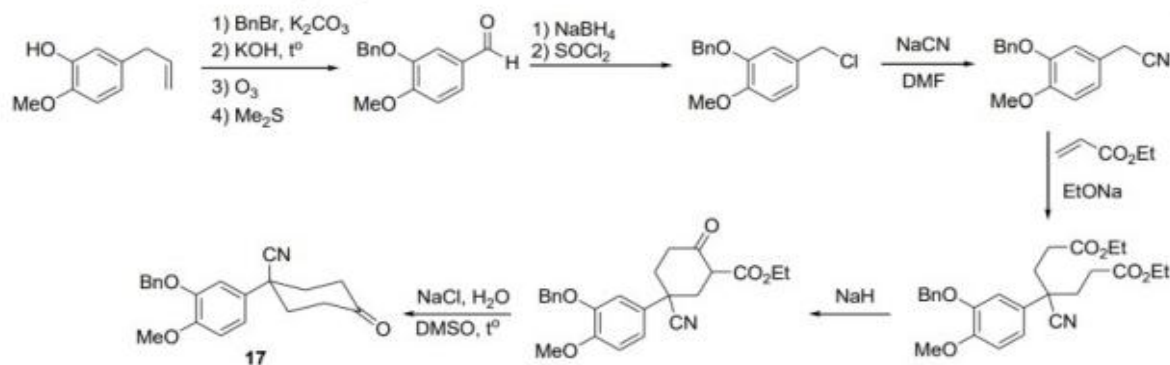
Cation **14** thỏa mãn điều kiện thơm $4 \times 2 + 2 = 10 \pi$ theo Huckel. Trong quá trình chuyển hoá **13** qua **14**, MeMgI đóng vai trò acid Lewis hỗ trợ tách nhóm MeO^- tạo thành tiểu phân **14** có tính thơm.

Thí sinh giải thích được sự hình thành **14** do tạo cation trung gian thơm và vẽ đúng CTCT của **14** thì được 1/8 điểm. Nếu chỉ vẽ công thức cấu tạo của **14** mà không giải thích thì không cho điểm.

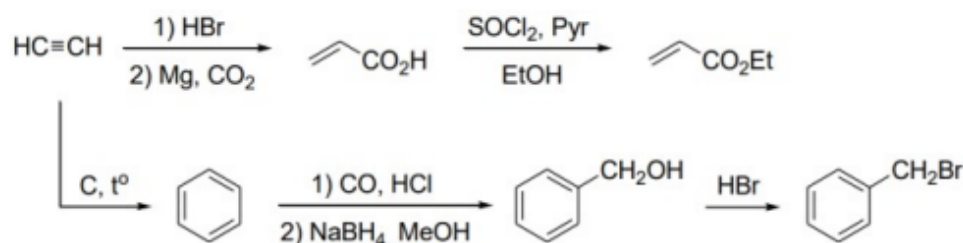
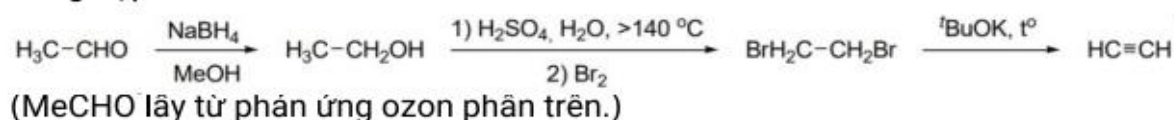


III.2 Tổng: 8/8 điểm

a. Đề xuất sơ đồ tổng hợp **17** như sau: 4/8 điểm



Tổng hợp các tác nhân:

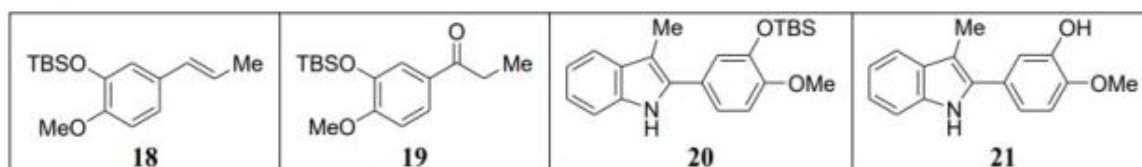


Thí sinh đề xuất được sơ đồ tổng hợp **17** hợp lí thì được 4/8 điểm. Sơ đồ tổng được xem là hợp lí khi thỏa mãn các điều kiện sau: (1) sử dụng các phản ứng được công nhận và hóa chất bài cho; (2) chất tạo thành sau mỗi phản ứng đúng; (3) phản ứng phải có tính chọn lọc tương đối (thí dụ: phản ứng có sẵn nhóm thế

trên nhân benzen định hướng meta như CN thì không chấp nhận dùng để điều chế sản phẩm thế ortho hay para, phản ứng cộng hợp H-X vào anken nếu không có peroxide thì không chấp nhận sản phẩm nghịch Markovnikov).

Nếu vi phạm điều kiện (1) hoặc (2) thì trừ đi 2/8 điểm tương ứng cho mỗi lần vi phạm. Nếu vi phạm điều kiện (3) thì trừ đi 1/8 điểm tương ứng cho mỗi lần vi phạm.

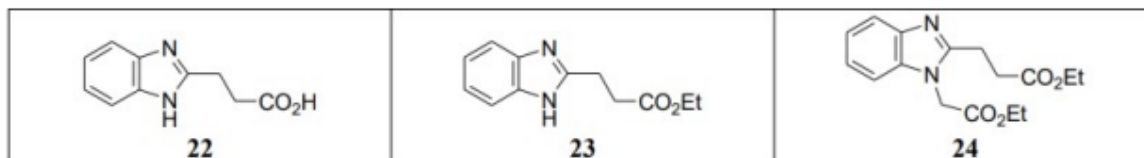
b. 4/8 điểm



Thí sinh vẽ đúng mỗi công thức cấu tạo của **18**, **19**, **20** hay **21** thì được 1/8 điểm/công thức.

III.3 Tổng 8/8 điểm

a. 3/8 điểm

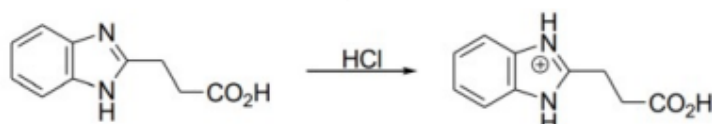


Thí sinh vẽ đúng mỗi công thức cấu tạo của **22**, **23** hay **24** thì được 1/8 điểm/công thức.

Hợp chất **22** viết dưới dạng muối vẫn cho đủ điểm.

b. 2/8 điểm

Đây là quá trình tinh chế dựa trên phản ứng acid/base. Chất **22** hình thành lẫn với tạp chất (có thể là sản phẩm oxi hoá phenylendiamin), khi proton hoá chuyển thành muối benzoimidazolium tan trong nước.



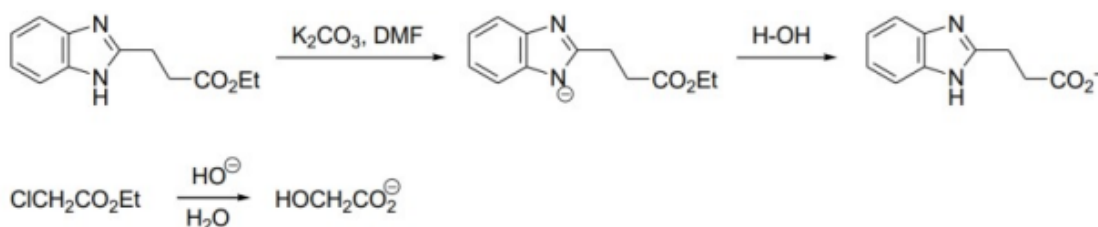
Thí sinh giải thích được phản ứng acid/base tạo thành muối tan trong nước và vẽ đúng công thức cấu tạo của muối benzoimidazolium thì được 2/8 điểm. Còn chỉ giải thích mà không viết cấu tạo, hoặc chỉ vẽ cấu tạo mà không giải thích thì chỉ được 1/8 điểm.

Nếu không giải thích mà chỉ vẽ phản ứng thì cũng được 2/8 điểm.

c. 3/8 điểm

K₂CO₃ khan đóng vai trò base tách H⁺ gắn với nguyên tử N trên vòng benzoimidazole, tạo thành tác nhân nucleophil cho phản ứng thế. K₂CO₃ và anion amid N⁻ đồng thời có tính base nên phản ứng cần được tiến hành ở điều kiện khan, tránh việc các chất này phản ứng với hydro linh động trong phân tử nước sinh ra

HO⁻ và tạo trở lại nhân 1H-benzo[d]imidazole giảm mạnh tính nucleophil. Đồng thời, anion HO⁻ gây ra các phản ứng cạnh tranh như thủy phân este và thay thế Cl.



Thí sinh giải thích được vai trò của K₂CO₃ (hoặc viết phản ứng) để tách proton trên N của vòng benzoimidazol thì được 1/8 điểm.

Thí sinh giải thích được vai trò của việc làm khan (hoặc viết phản ứng) để tránh tạo thành HO^- thì được 1/8 điểm.

Thí sinh viết phản ứng hoặc chỉ ra được ảnh hưởng của HO^- đến hệ phản ứng thì được 1/8 điểm.

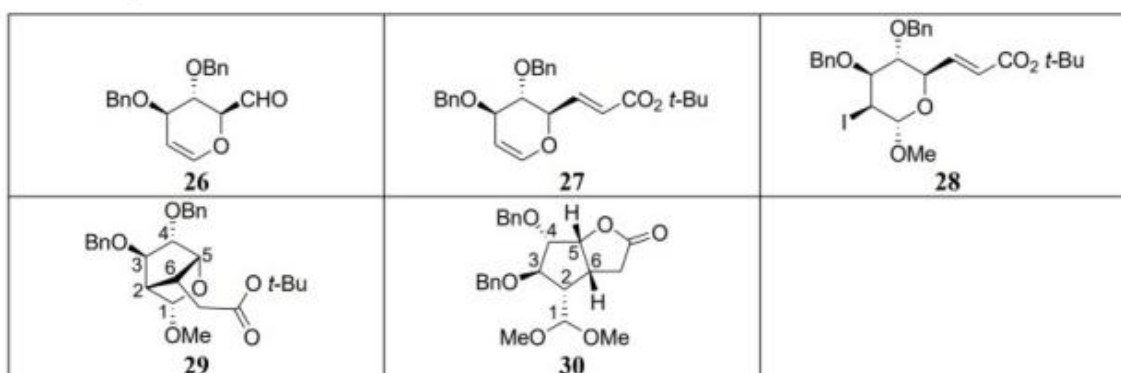
Sửa đổi thang điểm: Giải thích vai trò của K_2CO_3 thì được 0.25 điểm.

Nếu nói vai trò của K_2CO_3 là dùng để bẫy HCl hay dùng để tăng tính Nucleophile vẫn cho đủ điểm.

Vai trò của điều kiện khan (một trong 2 ý như đáp án cũ) đều được 0.125 điểm.

Câu IV (3 điểm)

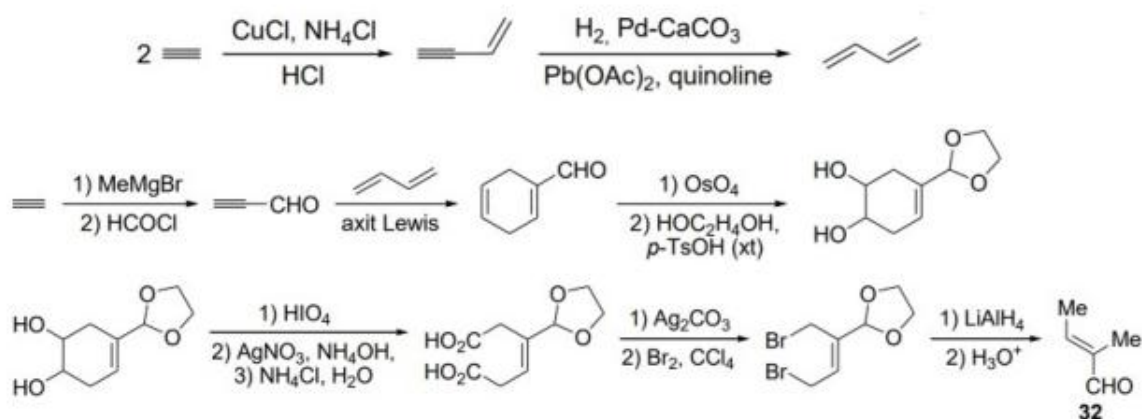
IV.1 Tổng: 5/8 điểm



Thí sinh vẽ đúng mỗi công thức cấu tạo của **26**, **27**, **28**, **29** hay cấu trúc của **30** thì được 1/8 điểm/công thức.

IV.2. Tổng: 12/8 điểm

a. Đề xuất sơ đồ tổng hợp như sau: 3/8 điểm

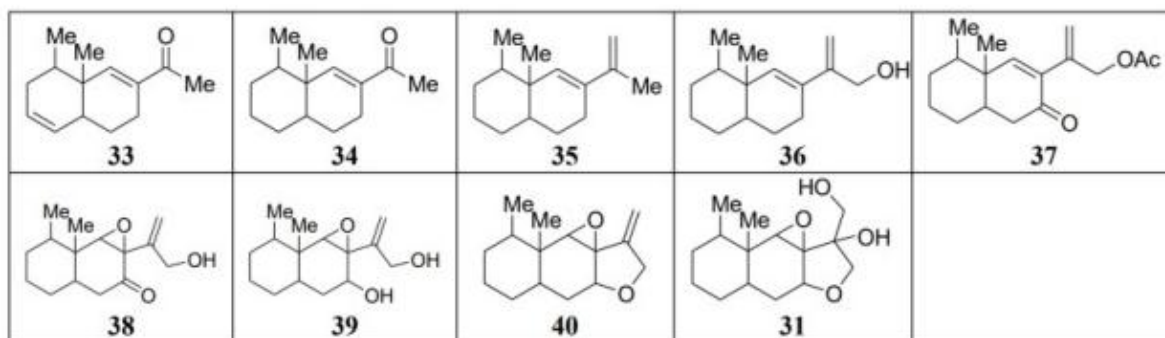


Thí sinh đề xuất được sơ đồ tổng hợp **32** hợp lí thì được 3/8 điểm. Sơ đồ tổng được xem là hợp lí khi thỏa mãn các điều kiện sau: (1) sử dụng các phản ứng được công nhận và hóa chất bài cho; (2) chất tạo thành sau mỗi phản ứng đúng; (3) điểm quyết định là điều chế được **32** với cấu hình E- nên phản ứng phải có tính chọn lọc tốt.

Nếu phản ứng đặc thù lập thể chỉ ra đồng phân Z- thì cho không điểm, nếu chọn lọc thấp thì trừ 2/8 điểm.

Nếu vi phạm điều kiện (1) hoặc (2) thì trừ đi 2/8 điểm tương ứng cho mỗi lần vi phạm.

b. 9/8 điểm



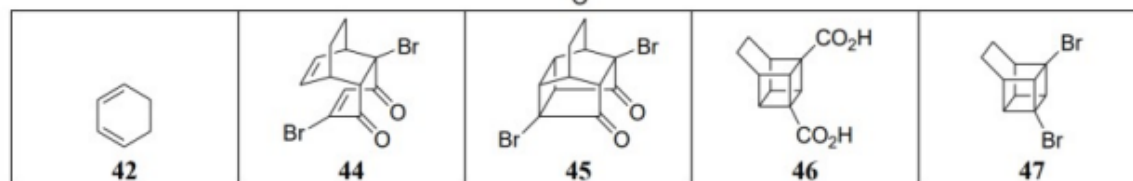
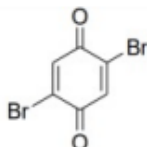
Thí sinh vẽ đúng mỗi công thức cấu tạo của chất **31**, các chất từ **33** đến **40** thì được 1/8 điểm/công thức.

IV.3. Tổng: 7/8 điểm

Hợp chất **41** là hợp chất bão hòa (no) có 2 mặt phẳng đối xứng, chứa 4 loại hydro và chỉ chứa cacbon bậc 2 và bậc 3 với tỉ lệ tương ứng 1:4, có CTPT $C_{10}H_{12}$, suy ra **41** có CTCT như sau:



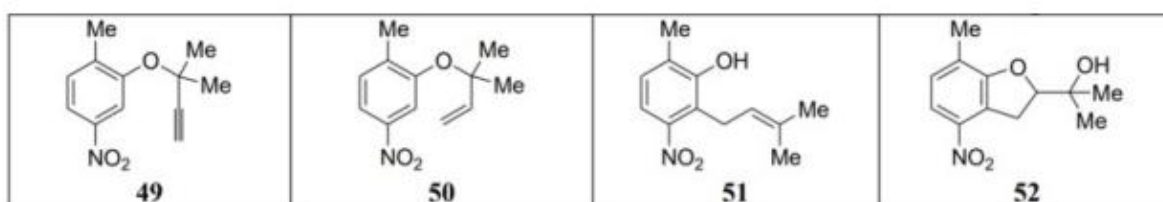
Hợp chất **43** ($C_6H_2Br_2O_2$) chỉ chứa C_{sp^2} và có tâm đối xứng, suy ra **43** có CTCT như sau:

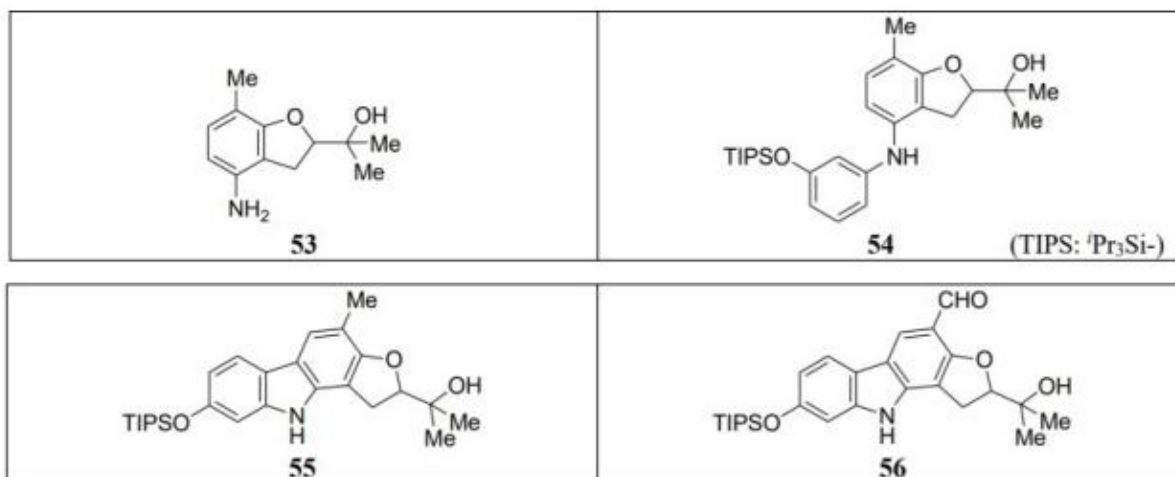


Thí sinh vẽ đúng mỗi công thức cấu tạo từ **41** đến **47** thì được 1/8 điểm/công thức.

Câu V(3 điểm)

V.1. Tổng: 8/8 điểm



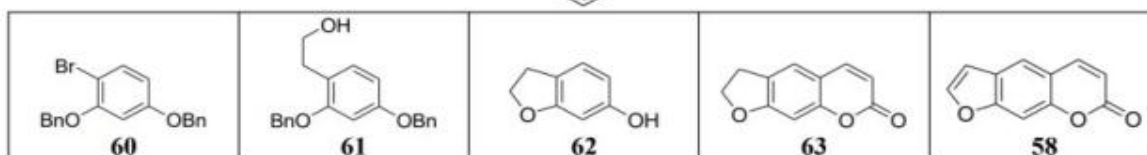
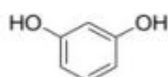


Thí sinh vẽ đúng mỗi công thức cấu tạo từ **49** đến **56** thì được 1/8 điểm/công thức.

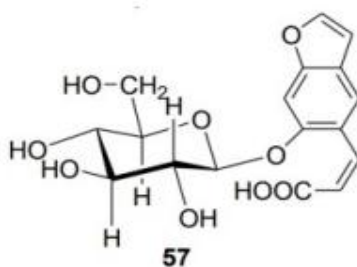
V.2. Tổng: 8/8 điểm

a. 7/8 điểm

Do hợp chất **59** ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) có tính thơm chứa 4 loại hydro trong phân tử, có phản ứng tạo màu đặc trưng với dung dịch FeCl_3 và không có phản ứng đặc trưng với phenylhydrazin, suy ra CTCT của **59** là:

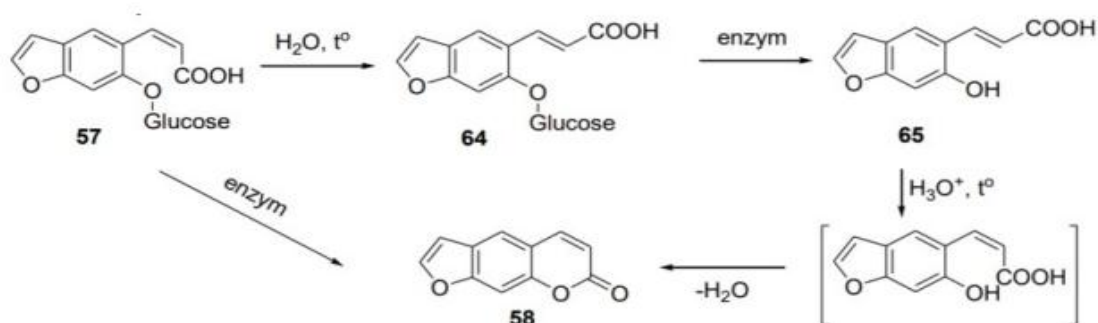


Từ cấu tạo của **58**, kết hợp với dữ kiện đầu bài, suy ra cấu trúc của **57** là:



Thí sinh vẽ đúng mỗi công thức cấu tạo từ **57** đến **63** thì được 1/8 điểm/công thức.

b. Quá trình chuyển từ **57** → **64** → **65** → **58**: 1/8 điểm

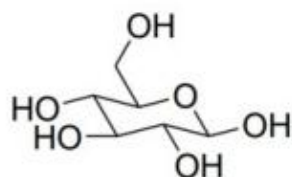


Thí sinh vẽ được sơ đồ từ **57** → **64** → **65** → **58** thì được 1/8 điểm

V.3. Tổng: 8/8 điểm

a. 7/8 điểm

Đường **67** là β -D-glucopyranose thỏa mãn điều kiện ở cấu dạng bền có các nhóm thế đều ở dạng equatorial. Bởi vậy, cấu trúc của **67** là:



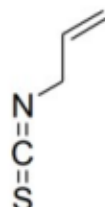
Trên cơ sở dữ liệu về thành phần phần trăm nguyên tố và giới hạn phân tử khối, ta xác định được công thức phân tử của **66**, **68** và **69** là:

CTPT của **66**: $C_{10}H_{16}KNO_9S_2$

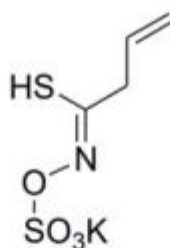
CTPT của **68**: $C_4H_6KNO_4S_2$

CTPT của **69**: C_4H_5NS

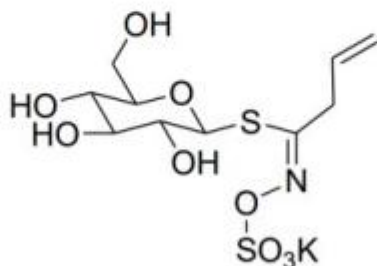
Isothiocyanat **69** mạch hở có tỉ lệ các loại hydro là 2:1:2, suy ra công thức cấu trúc của **69** là:



Như vậy, qua chuyển vị Beckmann, **68** chuyển thành **69** và tách ra $KHSO_4$, suy ra suy ra công thức cấu trúc của **68** là:



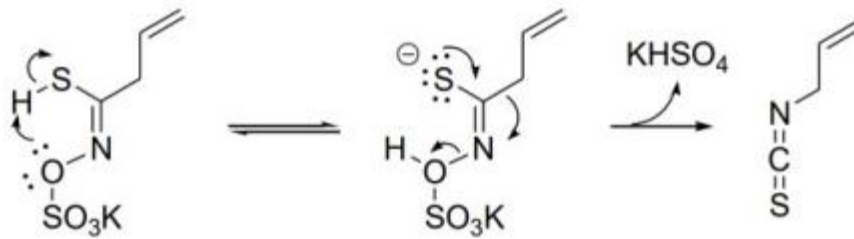
Từ các dữ liệu trên, suy ra cấu trúc của **66** là:



Thí sinh tính đúng mỗi CTPT của **66**, **68** hay **69** được 1/8 điểm/công thức.

Thí sinh vẽ đúng mỗi công thức cấu trúc từ **66** đến **69** thì được 1/8 điểm/công thức.

b. Cơ chế phản ứng chuyển từ **68 thành **69**: 1/8 điểm**

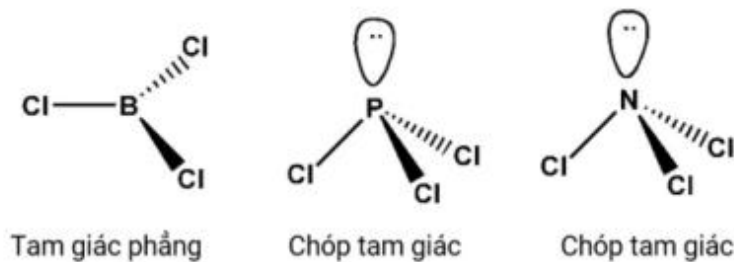


*Thí sinh vẽ được phản ứng chuyển vị từ **68** đến **69** thì được 1/8 điểm.*

Câu VI (4 điểm)

VI.1. (20/8 điểm)

a. Cấu trúc hình học: (6/8 điểm)



b. So sánh góc liên kết ClXCl (X = B, P, N) của các phân tử BCl₃, PCl₃, NCl₃ (6/8 điểm)

- Theo thuyết VSEPR, phân tử BCl₃ ở dạng AX₃E₀ nên có cấu trúc tam giác phẳng → góc liên kết ClBCl = 120°.

- Phân tử PCl₃ và NCl₃ đều có dạng AX₃E₁ nên có cấu trúc chóp tam giác nhưng liên kết N-Cl ngắn hơn P-Cl, độ âm điện của N > P nên các cặp electron liên kết sẽ gần N hơn. Do đó, lực đẩy giữa chúng lớn hơn nên góc liên kết lớn hơn.

Vậy góc liên kết ClXCl theo thứ tự tăng dần là ClPCl < ClNCl < ClBCl.

c. Vì kích thước của Br lớn hơn Cl nên liên kết P-Br kém bền hơn P-Cl. (4/8 điểm)

(Bán kính nguyên tử tham khảo: $r_P = 1,07 \text{ \AA}$; $r_{Cl} = 1,02 \text{ \AA}$, $r_{Br} = 1,20 \text{ \AA}$).

d. Cấu trúc hình học [PCl₄]⁺[PCl₆]⁻ (4/8 điểm)

VI.2. (12/8 điểm)

a. (4/8 điểm)

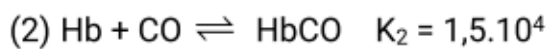
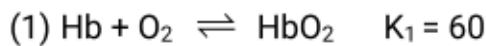
- Phức chất HbCO bền do:

+ Phức chất phức bát diện của Fe(II) nên nguyên tử trung tâm Fe bão hòa cầu phối trí.

+ Phức chất bát diện Fe(II) thỏa mãn quy tắc 18 electron.

+ Hiệu ứng đẩy electron của hệ vòng porphirin nên mật độ electron trên nguyên tử trung tâm Fe tăng lên làm cho liên kết π cho Fe $\rightarrow$ CO mạnh hơn.

b. (8/8 điểm)



Gọi nồng độ ban đầu $[\text{Hb}]_0 = a$ và nồng độ cân bằng $[\text{HbO}_2] = b$

$\Rightarrow$ Tại thời điểm cân bằng với 25% Hb chuyển thành HbCO: $[\text{HbCO}] = 0,25a$; $[\text{Hb}] = 0,75a - b$ Vậy:

$$K_1 = \frac{b}{(0,75a - b)P_{\text{O}_2}} \rightarrow b = 0,69485a$$

$$K_2 = \frac{0,25a}{(0,75a - b)P_{\text{CO}}} \rightarrow P_{\text{CO}} = 3,022 \cdot 10^{-4} \text{ (atm)}$$
$$\rightarrow \% \text{CO} = 0,030\%$$

Nếu thí sinh viết biểu thức K_C thì được 0,5 điểm.

●.....●