

Câu 1: (2,5 điểm) Tốc độ phản ứng

Tại 25°C phản ứng $2 \text{N}_2\text{O}_5 (\text{k}) \rightleftharpoons 4 \text{NO}_2 (\text{k}) + \text{O}_2 (\text{k})$ có hằng số tốc độ $k = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \text{s}^{-1}$; biểu thức tính tốc độ phản ứng $v = k \cdot C_{\text{N}_2\text{O}_5}$. Phản ứng trên xảy ra trong bình kín thể tích 20,0 lit không đổi. Ban đầu lượng N_2O_5 cho vừa đầy bình. Ở thời điểm khảo sát, áp suất riêng của N_2O_5 là 0,070 atm. Giả thiết các khí đều là khí lí tưởng.

1. Tính tốc độ: a) tiêu thụ N_2O_5 ; b) hình thành NO_2 ; O_2 .

2. Tính số phân tử N_2O_5 đã bị phân tích sau 30 giây.

3. Nếu phản ứng trên có phương trình $\text{N}_2\text{O}_5 (\text{k}) \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2 (\text{k}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{k})$ thì trị số tốc độ phản ứng, hằng số tốc độ phản ứng có thay đổi không? Giải thích.

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

1. Dung dịch A gồm $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0,060 M và AgNO_3 0,012 M.

a) Thêm từng giọt K_2CrO_4 vào dung dịch A cho đến dư. Có hiện tượng gì xảy ra?

b) Thêm 50,0 ml K_2CrO_4 0,270 M vào 100,0 ml dung dịch A.

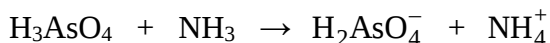
Tính nồng độ các ion trong hỗn hợp thu được.

Cho: $\text{BaCrO}_4 \downarrow + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{HCrO}_4^- + \text{OH}^-$; $K = 10^{-17,43}$

$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{HCrO}_4^- + \text{OH}^-$; $K = 10^{-19,50}$ pK_a của HCrO_4^- bằng 6,50.

2. Trình bày sơ đồ nhận biết và phương trình ion của các phản ứng đã xảy ra khi nhận biết các cation trong dung dịch X gồm Ba^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , NO_3^- .

3. a. Hãy trình bày cách thiết lập sơ đồ pin sao cho khi pin hoạt động thì xảy ra phản ứng:



b. Tính sức điện động của pin ở điều kiện tiêu chuẩn (E°_{pin}).

c. Biết $C_{\text{H}_3\text{AsO}_4} = 0,025 \text{ M}$; $C_{\text{NH}_3} = 0,010 \text{ M}$.

i) Tính sức điện động của pin.

ii) Tính thế của từng điện cực khi hệ đạt trạng thái cân bằng.

Cho: $\text{pK}_{\text{a}(\text{H}_3\text{AsO}_4)} = 2,13; 6,94; 11,50$; $\text{pK}_{\text{a}(\text{NH}_4^+)} = 9,24$ ($\text{pK}_a = -\lg K_a$, với K_a là hằng số phân li axit). $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$;

ở 25 °C: $2,303 \frac{RT}{F} = 0,0592$.

Câu 3: (2,5 điểm) Nhiệt động học và cân bằng hoá học

Cho các đại lượng nhiệt động học sau:

	$\text{H}_3\text{PO}_4(\text{dd})$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-(\text{dd})$	$\text{HPO}_4^{2-}(\text{dd})$	$\text{PO}_4^{3-}(\text{dd})$	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
$\Delta H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	- 1288	- 1296	- 1292	- 1277	- 56
$\Delta S^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	158	90	- 33	- 220	81

1. Tính ΔG° của phản ứng trung hoà từng nấc H_3PO_4 bằng OH^- .

2. Tính hằng số phân ly axit bậc nhất của H_3PO_4 .

3. Trộn lẫn dung dịch H_3PO_4 0,10 M và NaOH 0,10 M, thu được 25,0 mL dung dịch hỗn hợp hai muối NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 và nhiệt lượng toả ra là 90,0 J. Tính thể tích hai dung dịch đã đem trộn lẫn.

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

1. Một nguyên tố X có khả năng phản ứng với canxi cho chất Y. Mặt khác X tan được trong dung dịch kiềm tạo ra một hợp chất A và khí B đều có chứa nguyên tố X. A phản ứng với clorua vôi thu được một kết tủa C. Kết tủa này sẽ chuyển thành Y khi xử lý với nhôm ở nhiệt độ cao. Hòa tan chất Y trong dung dịch HCl loãng thu được B. Biết rằng khi xử lý C với SiO_2 và than cốc thu được X, còn trong trường hợp không có than cốc thu được D. D tan được trong cả dung dịch axit loãng và kiềm loãng.

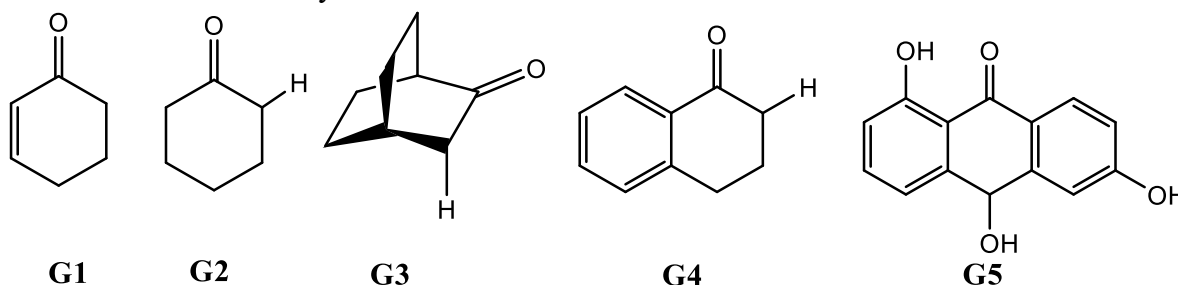
- Lập luận xác định cấu trúc các chất chưa biết và viết các phương trình phản ứng xảy ra.
- Đơn chất X tồn tại một dạng thù hình kém bền với không khí và dễ thăng hoa. Vẽ cấu trúc dạng thù hình này và giải thích tại sao nó lại kém bền với không khí?

2.

- Dựa trên cấu trúc của phức chất và sự sắp xếp electron của ion trung tâm, hãy dự đoán tính oxy hóa khử của các ion phức bát diện sau đây: $[\text{Ti}(\text{aq})]^{3+}$; $[\text{Cr}(\text{aq})]^{2+}$.
- Xếp các ion dưới đây thành 2 dãy: Dãy tạo nhiều hợp chất có màu và dãy tạo thành nhiều hợp chất không có màu. Giải thích: Cu^{2+} , Cu^+ , Cd^{2+} , Rh^{4+} , W^{6+} , V^{2+} .

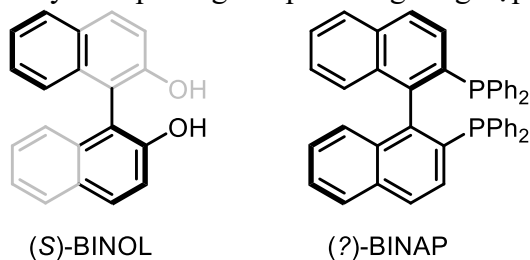
Câu 5 (2,5 điểm) Đại cương hữu cơ

1. Các dẫn chất carbonyl cũng thể hiện tính acid Bronsted nhờ sự cho proton để tạo base liên hợp bền vững. Cho các dẫn chất carbonyl sau:



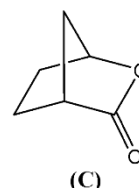
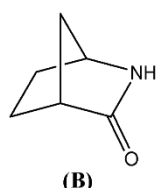
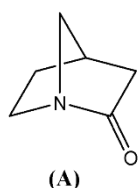
- Vẽ base liên hợp bền nhất của G1
- Cho giá trị pK_a (ứng với nhóm-CH-) của G2, G3 và G4 trong dung môi DMSO (xếp ngẫu nhiên) là 24,7; 26,4; 28,1. Gán giá trị pK_a cho từng chất G2, G3 và G4.
- Vẽ sản phẩm tạo thành khi cho G5 tác dụng với NaOH theo tỷ lệ 1:1.

2. (S)-BINOL và (?) -BINAP là các hợp chất hữu cơ phổ biến thường dùng để làm phối tử cho kim loại chuyển tiếp trong các phản ứng tổng hợp bất đối xứng. Cấu trúc của các chất này được biểu diễn bên dưới.



- Hãy đưa ra ít nhất 2 yếu tố trong cấu trúc phân tử tạo nên thủ tính của (S)-BINOL?
- Hãy xác định cấu hình lập thể tuyệt đối của (?) -BINAP?

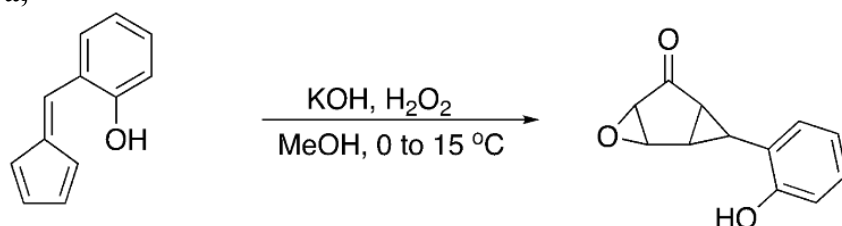
3. So sánh độ dài liên kết $\text{C}=\text{O}$ trong ba hợp chất A, B, C và giải thích:



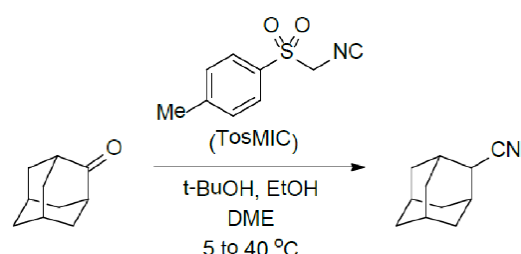
Câu 6 (2,5 điểm) Sơ đồ tổng hợp hữu cơ. Cơ chế phản ứng hóa hữu cơ.

1. Trình bày cơ chế của phản ứng sau:

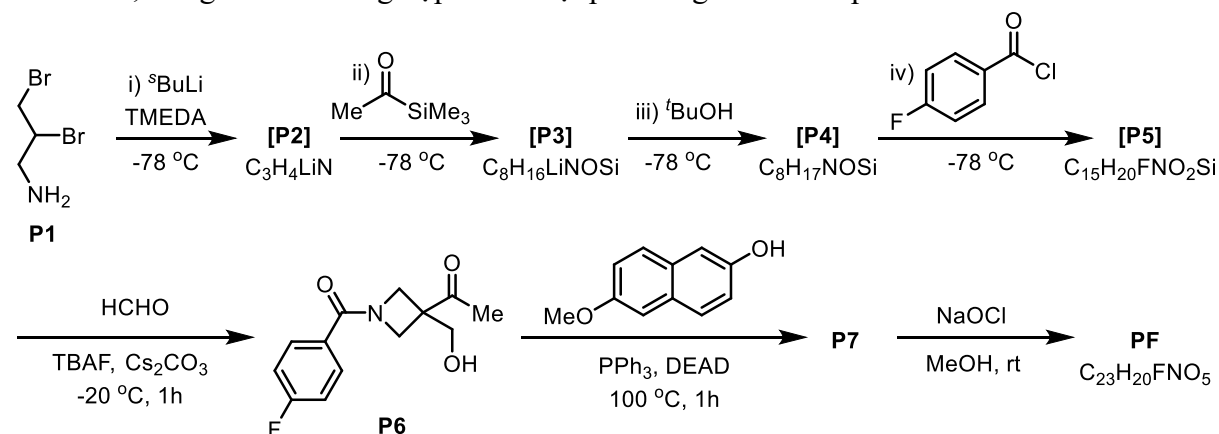
a,



b,



2. Phản ứng đa thành phần từ lâu đã được ứng dụng vào trong tổng hợp Hóa dược. Trong phản ứng đa thành phần, các thành phần cấu tạo thành phân tử đích sẽ được cho vào nồi phản ứng cùng một lúc hay cho vào lần lượt theo thứ tự. Một chất đối vận thụ thể prostaglandin chứa vòng azetidines, PF, được tổng hợp thông qua bốn bước, trong đó bước tổng hợp P6 là một phản ứng bốn thành phần.



Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ [P2] đến [P5], P7 và PF.

-Cho biết [P2] là một bicyclo, [P3] là một monocyclo, cả [P2] và [P3] đều là muối của lithium.

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

Hợp chất carbonyl có khả năng tạo thành lưỡng gốc tự do dưới tác dụng của ánh sáng tử ngoại với bước sóng phù hợp. Lưỡng gốc tự do này ở trạng thái thuận từ (triplet) giống carbene và có khả năng phân mảnh hay thực hiện quá trình chuyển nguyên tử hydrogen nội phân tử để tạo thành các sản phẩm khác nhau. Hợp chất A1 ($C_7H_{14}O$) được xử lý bằng tia UV có khả năng thu được hỗn hợp các chất A2 ($C_7H_{14}O$), A3 (C_3H_6O) và A4 (C_4H_8), trong đó A3 và A4 luôn tạo thành với hàm lượng bằng nhau. Biết rằng:

- A2 có vòng 4 cạnh.

- Khi thực hiện phản ứng bromine hóa A3 thì chỉ thu được một sản phẩm monobromine A5 (C_3H_5OBr) duy nhất.

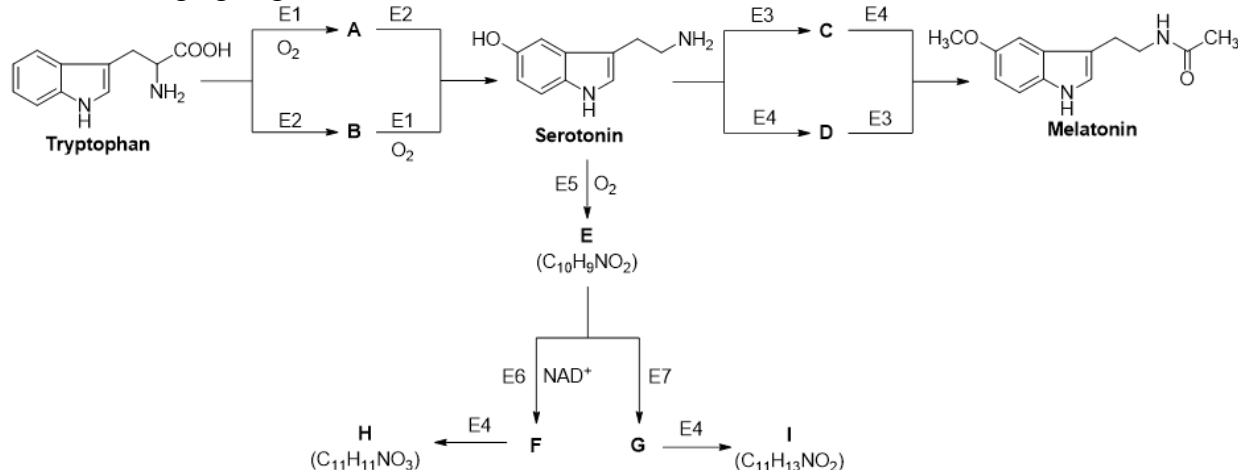
- A4 có tốc độ phản ứng với Br₂ nhanh nhất trong số các đồng phân của nó.

a. Xác định cấu tạo của các chất từ A1 đến A5.

b. Đề nghị cơ chế chuyển hóa A1 thành các sản phẩm A2 đến A4.

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

Trong cơ thể người, tryptophan chuyển hóa thành melatonin, một chất có vai trò điều hòa hoạt động ngủ nghỉ và một số chất nội sinh khác theo sơ đồ sau:



Bảng bên dưới cho biết tên các nhóm enzyme có thể tương ứng với các kí hiệu từ E1 – E7 nhưng được sắp xếp không theo thứ tự.

Kí hiệu nhóm enzyme	Tên nhóm enzyme
E1	Monoamine oxidase
E2	N-acetyltransferase
E3	Decarboxylase
E4	Hydroxylase
E5	Reductase
E6	O-methyltransferase
E7	Dehydrogenase

Cho biết tên các nhóm enzyme tương ứng với các kí hiệu từ E1 – E7 và hoàn thành sơ đồ phản ứng trên.

-----HẾT-----

Người soạn đề: **Nguyễn Thị Mai Phương**
SDT: 0915151001

TRƯỜNG THPT CHUYÊN
NGUYỄN TRÃI
HƯỚNG DẪN CHẤM

ĐỀ THI ĐỀ XUẤT DUYÊN HẢI BẮC BỘ
Môn: HÓA HỌC – LỚP 11

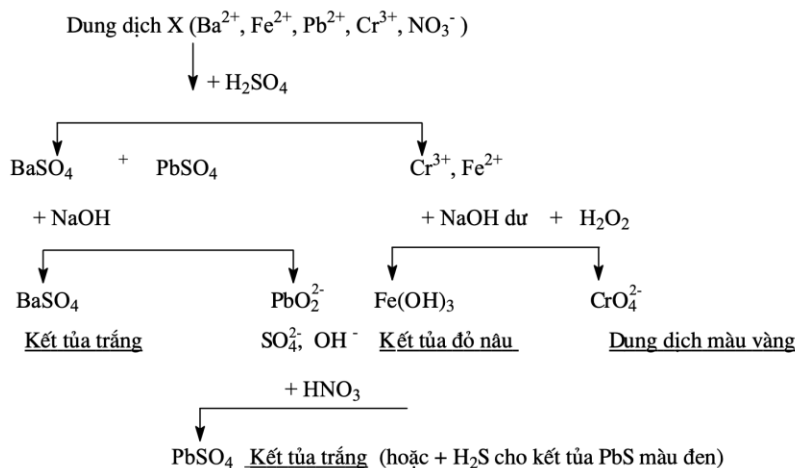
-----***-----

Câu	Hướng dẫn chấm	Điểm
1.1	$p_i V = n_i RT \rightarrow C_{N_2O_5} = \frac{n_{N_2O_5}}{V} = \frac{P_i}{RT} = \frac{0,07}{0,082 \times 298} = 2,8646.10^{-3} \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}$ $V_{\text{phản ứng}} = k C_{N_2O_5} = 1,8.10^{-5} \times 2,8646.10^{-3} = 5,16.10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}.s^{-1}.$ Từ phương trình $2N_2O_5(k) \rightarrow 4NO_2(k) + O_2(k)$ $V_{\text{phản ứng}} = -\frac{1}{2} \times \frac{dC_{N_2O_5}}{dt} = +\frac{1}{4} \times \frac{dC_{NO_2}}{dt} = +\frac{dC_{O_2}}{dt}$ $V_{\text{tiêu thụ}}(N_2O_5) = -\frac{dC_{N_2O_5}}{dt} = -2V_{\text{phản ứng}} = -2 \times 5,16.10^{-8} = -1,032.10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}.s^{-1}.$ Dấu - để chỉ “tiêu thụ N_2O_5 tức mất đi N_2O_5 hay giảm N_2O_5” $V_{\text{hình thành}}(NO_2) = 4V_{\text{phản ứng}} = 4 \times 5,16.10^{-8} = 2,064.10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}.s^{-1}.$ $V_{\text{hình thành}}(O_2) = V_{\text{phản ứng}} = 5,16.10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}.s^{-1}$	0,5 0,5 0,5
1.2	Số phân tử N_2O_5 đã bị phân huỷ = $V_{\text{tiêu thụ}}(N_2O_5) \times V_{\text{binh}} \times t \times N_0$ (số avogadro) $= 1,032.10^{-7} \cdot 20,0 \cdot 30,0 \cdot 6,023.10^{23} \approx 3,7.10^{19} \text{ phân tử}$	0,5
1.3	Nếu phản ứng trên có phương trình: $N_2O_5(k) \rightarrow 2NO_2(k) + 1/2 O_2(k)$ thì tốc độ phản ứng, cũng như hằng số tốc độ phản ứng đều không đổi (tại nhiệt độ T xác định), vì: - k chỉ phụ thuộc nhiệt độ. - Khi $k = \text{const}$; $C_{N_2O_5} = \text{const}$ thì $V = \text{const}$	0,5
2.1	a) Hiện tượng: Có kết tủa $BaCrO_4$ và Ag_2CrO_4. Xét thử tự xuất hiện các kết tủa: Để bắt đầu có $BaCrO_4 \downarrow$: $C_{CrO_4^{2-}} > \frac{K_s(BaCrO_4)}{C_{Ba^{2+}}}$ (1) Để bắt đầu có $Ag_2CrO_4 \downarrow$: $C_{CrO_4^{2-}} > \frac{K_s(Ag_2CrO_4)}{C_{Ag^+}^2}$ (2) Để tính tích số tan K_s cần tổ hợp cân bằng: $\begin{array}{lcl} BaCrO_4 \downarrow \rightleftharpoons Ba^{2+} + CrO_4^{2-} & K_{s1} \\ H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- & K_w \\ CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCrO_4^- & K_{a^{-1}} \end{array}$ Được: $BaCrO_4 + H_2O \rightleftharpoons Ba^{2+} + HCrO_4^- + OH^- \quad K_1$ Có: $K_1 = K_{s1} \cdot K_w \cdot K_{a^{-1}}$ Suy ra: $K_{s1} = \frac{K_1 \cdot K_a}{K_w} = \frac{10^{-17,43} \cdot 10^{-6,5}}{10^{-14}} = 10^{-9,93}$ $\begin{array}{lcl} Ag_2CrO_4 \downarrow \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-} & K_{s2} \\ H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- & K_w \\ CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCrO_4^- & K_{a^{-1}} \end{array}$ Được: $Ag_2CrO_4 + H_2O \rightleftharpoons 2Ag^+ + HCrO_4^- + OH^- \quad K_2$ $K_2 = 10^{-19,5}$	0,25

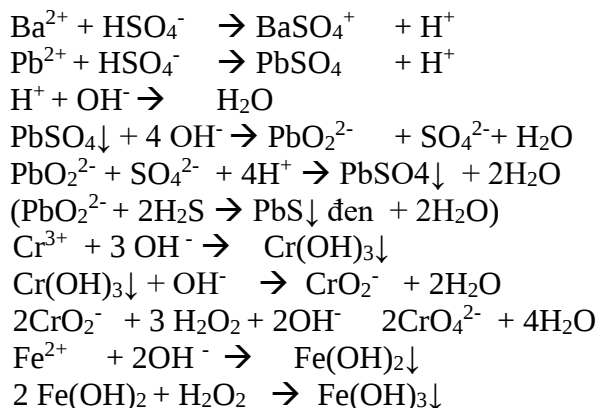
Suy ra: $K_{s_2} = \frac{K_2 \cdot K_a}{K_w} = \frac{10^{-19,5} \cdot 10^{-6,5}}{10^{-14}} = 10^{-12}$ Từ (1): $C_{CrO_4^{2-} (BaCrO_4)} > \frac{10^{-9,93}}{0,06} = 1,96 \cdot 10^{-9} M$ Từ (2): $C_{CrO_4^{2-} (Ag_2CrO_4)} > \frac{10^{-9,93}}{(0,012)^2} = 6,94 \cdot 10^{-9} M$ $C_{CrO_4^{2-} (BaCrO_4)} < C_{CrO_4^{2-} (Ag_2CrO_4)}$ nhưng không nhiều, vì vậy sẽ có hiện tượng kết tủa vàng của $BaCrO_4$ xuất hiện trước một ít, sau đó đến kết tủa vàng nâu (đỏ gạch của Ag_2CrO_4 và $BaCrO_4$ vàng cùng xuất hiện b. Sau khi thêm K_2CrO_4 $C_{CrO_4^{2-}} = \frac{0,27 \cdot 50}{150} = 0,09M$ $C_{Ag^+} = \frac{0,012 \cdot 100}{150} = 0,008M$ $C_{Ba^{2+}} = \frac{0,06 \cdot 100}{150} = 0,04M$ Các phản ứng: $\begin{array}{ccc} Ba^{2+} & + & CrO_4^{2-} \longrightarrow BaCrO_4 \downarrow \\ 0,046 & & 0,090 \\ & - & 0,050 \\ 2 Ag^+ & + & CrO_4^{2-} \longrightarrow Ag_2CrO_4 \downarrow \\ 0,0080 & & 0,050 \\ & - & 0,046 \end{array}$ Thành phần sau phản ứng : $BaCrO_4 \downarrow$; $Ag_2CrO_4 \downarrow$; $CrO_4^{2-} (0,046 M)$. $Ag_2CrO_4 \downarrow \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-} \quad 10^{-12}$ $BaCrO_4 \downarrow \rightleftharpoons Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \quad 10^{-9,93}$ Nồng độ CrO_4^{2-} dư khá lớn, có thể coi nồng độ CrO_4^{2-} do 2 kết tủa tan ra là không đáng kể. $CrO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCrO_4^- + OH^- \quad K_b = 10^{-7,5}$ C 0,046 [] (0,046 - x) x x	0,25
$\frac{x^2}{0,046 - x} = 10^{-7,5} \rightarrow x = 3,8 \cdot 10^{-5} \ll 0,046;$ $[CrO_4^{2-}] = 0,046M$ $[Ag^+] = \sqrt{\frac{10^{-12}}{0,046}} = 4,46 \cdot 10^{-6} M$ $[Ba^{2+}] = \frac{10^{-9,93}}{0,046} = 2,55 \cdot 10^{-9} M$ $[Ba^{2+}]$ và $[Ag^+]$ đều $\ll [CrO_4^{2-}]$, chứng tỏ nồng độ CrO_4^{2-} do 2 kết tủa tan ra là không đáng kể. Vậy trong dung dịch có: $[Ba^{2+}] = 2,55 \cdot 10^{-9}M$; $[Ag^+] = 4,66 \cdot 10^{-6}M$;	0,25

$[\text{CrO}_4^{2-}] = 0,046\text{M}$; $[\text{OH}^-] = 3,8 \cdot 10^{-5}\text{M}$; $[\text{H}^+] = 2,63 \cdot 10^{-10}\text{M}$;
 $[\text{K}^+] = C_{\text{K}^+} = 0,18\text{M}$; $C_{\text{NO}_3^-} = 0,088\text{M}$.

2.

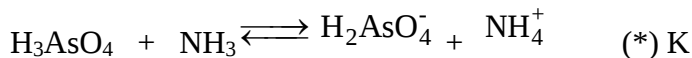
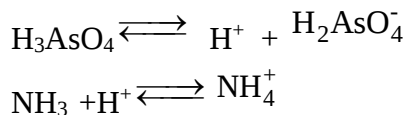


0,25



0,25

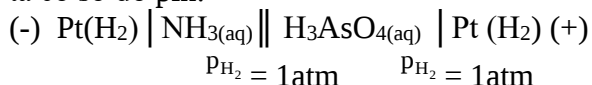
3. a. Phản ứng xảy ra trong pin được tổ hợp từ các cân bằng sau:



Như vậy các cân bằng trên đều liên quan đến quá trình cho - nhận H^+ , do đó có thể chọn điện cực hiđro để thiết lập pin. Vì giá trị thế của điện cực hiđro ($E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$) phụ thuộc vào $[\text{H}^+]$:

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}}$$

nên điện cực platin nhúng trong dung dịch H_3AsO_4 (có $[\text{H}^+]$ lớn hơn) có thể dương hơn, sẽ là catot. Ngược lại điện cực platin nhúng trong dung dịch NH_3 sẽ là anot. Vậy ta có sơ đồ pin:



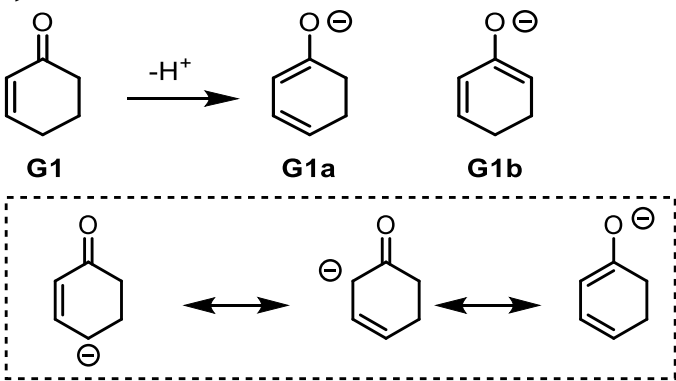
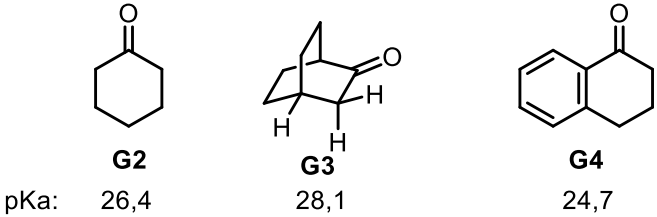
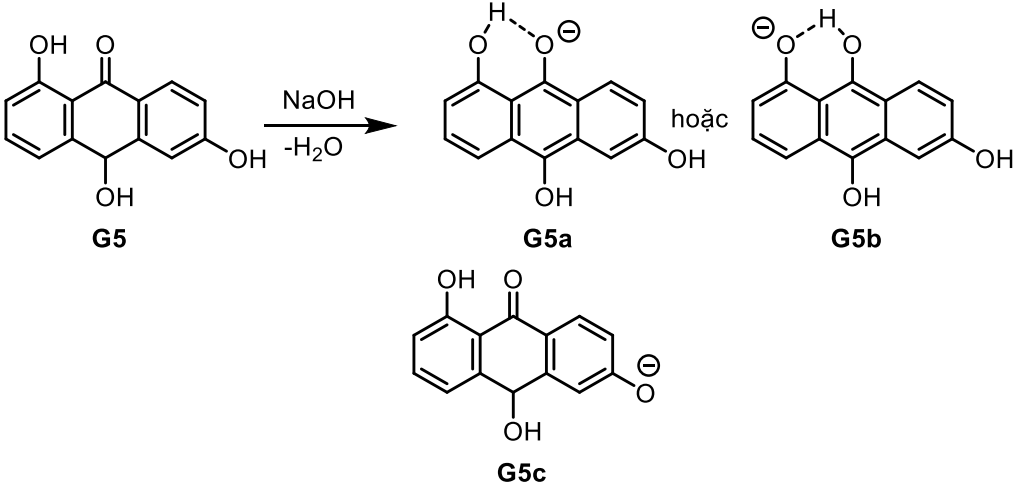
b. Quá trình oxi hóa xảy ra trên anot:

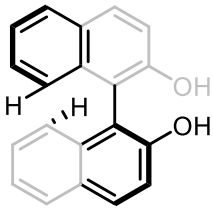
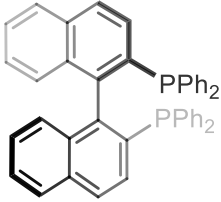
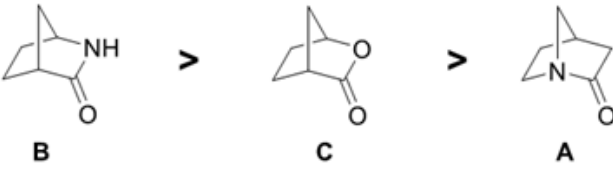
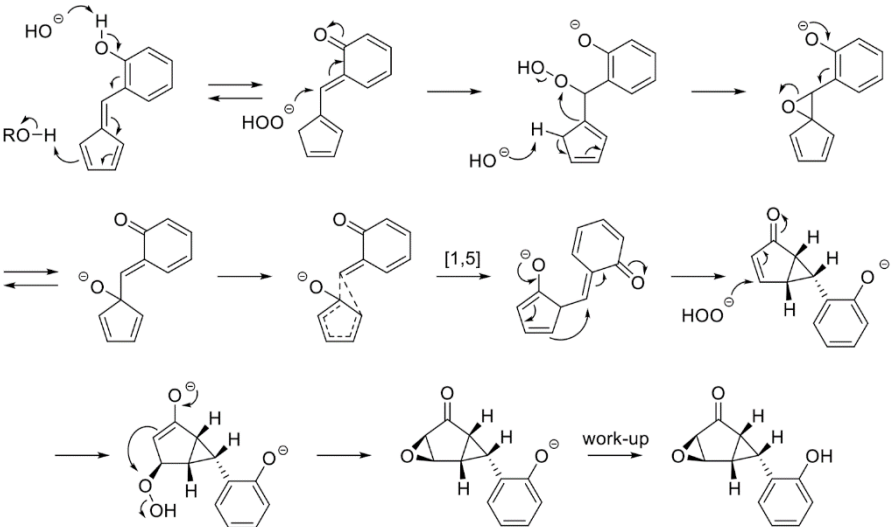
0,25

$\begin{array}{l} \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e} \quad K = 1 \\ \hline 2\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ \quad (K_a^{-1})^2 = (10^{9,24})^2 \\ \hline 2\text{NH}_3 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_4^+ + 2\text{e} \quad K_1 = 10^{-2.E_a^0/0,0592} \quad (1) \\ \hline \rightarrow E_a^0 = \frac{9,24 \cdot 2 \cdot 0,0592}{-2} = -0,547 \text{ (V)} \end{array}$ Quá trình khử xảy ra trên catot: $\begin{array}{l} 2\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_4^- \quad (K_{a1})^2 = (10^{-2,13})^2 \\ \hline 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2 \quad K = 1 \\ \hline 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{AsO}_4^- \quad K_2 = 10^{2.E_c^0/0,0592} \quad (2) \\ \hline \rightarrow E_c^0 = \frac{-2,13 \cdot 2 \cdot 0,0592}{2} = -0,126 \text{ (V)} \end{array}$ Vậy $E_{\text{pin}}^0 = E_c^0 - E_a^0 = 0,421 \text{ (V)}$. (Hoặc từ (*) ta có: $K = K_{a1} \cdot (K_a)^{-1} = 10^{E/0,0592} \rightarrow E_{\text{pin}}^0 = E = 0,421 \text{ (V)}$) c. Do sự phân li của nước trong dung dịch NH_3 0,010 M và trong dung dịch H_3AsO_4 0,025 M không đáng kể, nên: i) Tại dung dịch của nửa pin trái: $\begin{array}{l} \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \quad K_b = 10^{-4,76} \\ \text{[]} \quad 0,010-x \quad \quad \quad x \quad \quad x \end{array}$ $\rightarrow [\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = x = 4,08 \cdot 10^{-4} \text{ (M)}; [\text{NH}_3] = 9,59 \cdot 10^{-3} \text{ (M)}; [\text{H}^+] = 2,45 \cdot 10^{-11} \text{ (M)}$ Từ (1), ta có: $E_a = E_a^0 + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[\text{NH}_4^+]^2}{[\text{NH}_3]^2 \cdot p_{\text{H}_2}}$ Vì $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ nên: $E_a = -0,547 + \frac{0,0592}{2} \lg \left(\frac{4,08 \cdot 10^{-4}}{9,59 \cdot 10^{-3}} \right)^2 = -0,63 \text{ (V)}$ (Hoặc $E_a = 0,0592 \cdot \lg[\text{H}^+]$) Đổi với H_3AsO_4, vì $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$ nên tại dung dịch của nửa pin phải: $\begin{array}{l} \text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_4^- \quad K_{a1} = 10^{-2,13} \\ \text{[]} \quad 0,025-x \quad \quad \quad x \quad \quad x \end{array}$ $\rightarrow [\text{H}_2\text{AsO}_4^-] = [\text{H}^+] = x = 0,0104 \text{ (M)}; [\text{H}_3\text{AsO}_4] = 0,0146 \text{ (M)}$ Từ (2), ta có: $E_c = E_c^0 + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4]^2}{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]^2 \cdot p_{\text{H}_2}}$ $\rightarrow E_c = -0,126 + \frac{0,0592}{2} \lg \left(\frac{0,0146}{0,0104} \right)^2 \approx -0,12 \text{ (V)}$ (Hoặc $E_c = 0,0592 \cdot \lg[\text{H}^+]$) $\rightarrow E_{\text{pin}} = -0,12 + 0,63 = 0,51 \text{ (V)}$ ii) Khi hệ đạt trạng thái cân bằng thì thế của 2 điện cực bằng nhau: $E_c = E_a$	0,25 0,25
---	-------------------------

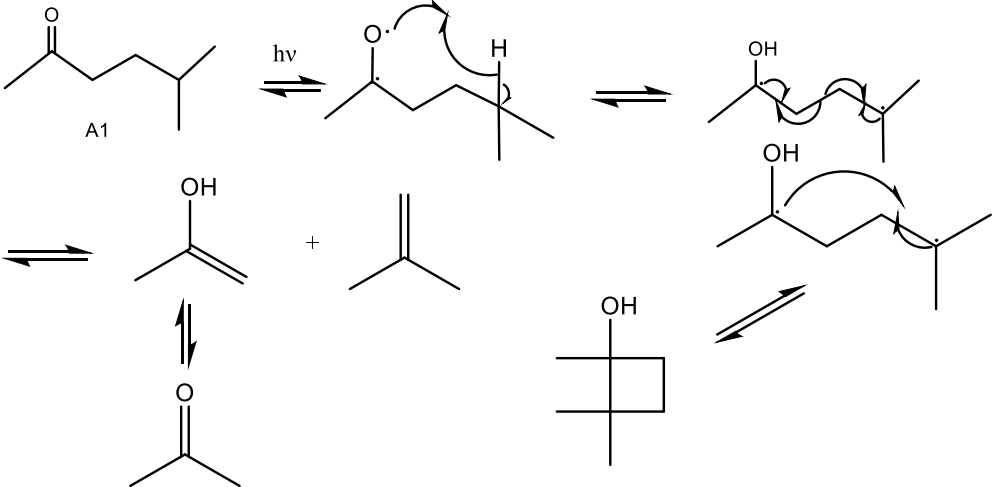
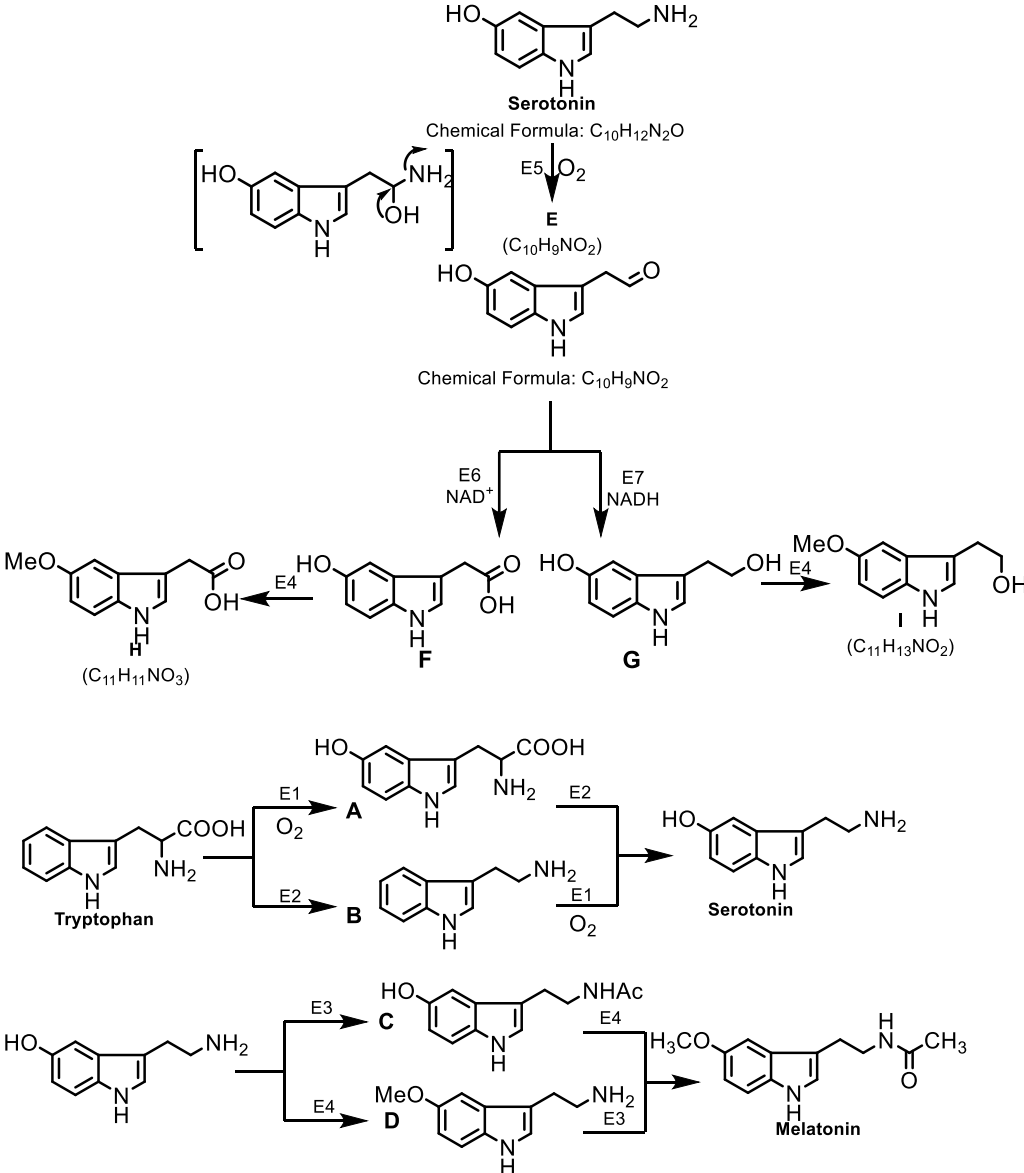
[illegible]

	$\Delta G_1^0 = -RT \ln K$ $\Rightarrow K = \exp(-\Delta G_1^0/RT) = \exp(67900/(8,314.298)) = 7,9.10^{11}$ $K_{a1} = K.K_w = 7,9.10^{11}.10^{-14}$ $K_{a1} = 7,9.10^{-3}$ 3. Gọi x, y lần lượt là số mol NaH_2PO_4 và Na_2HPO_4 sinh ra. $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \quad \Delta H_1^0 = -64 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\begin{matrix} x & x & x \\ \text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{OH}^- & \rightarrow & \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \end{matrix} \quad \Delta H^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0 = -116 \text{ kJ.mol}^{-1}$ $\begin{matrix} y & 2y & y \end{matrix}$ Ta có: $\begin{cases} 64.x + 116.y = 0,09 \\ \frac{x+y}{0,1} + \frac{x+2y}{0,1} = 0,025 \end{cases}$ $\Rightarrow x = y = 5.10^{-4}$ Vậy: $V(\text{dung dịch H}_3\text{PO}_4) = (x+y)/0,1 = 0,01 \text{ (L)} = 10 \text{ (mL)}$ $V(\text{dung dịch NaOH}) = (x+2y)/0,1 = 0,015 \text{ (L)} = 15 \text{ (mL)}$	0,5 0,5
4	1 a. Do X phản ứng được với Ca nên X phải là một phi kim. Trong dung dịch kiềm X hòa tan sinh ra một muối tan và một khí. Nguyên tố X có mặt trong cả hai thành phần ấy. Trong hợp chất khí tồn tại liên kết X – H. Như vậy chỉ có thể có ba khả năng là silan, photphin và amoniac. X sinh ra khi cho than cốc tác dụng với muối C (có chứa X) và SiO_2 nên X chỉ có thể là photpho. Các phản ứng xảy ra như sau: (Có thể viết dạng ion thu gọn) $\begin{aligned} \text{P}_4 + 3\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O} &\rightarrow 3\text{NaH}_2\text{PO}_2 + \text{PH}_3 \\ \text{P}_4 + 6\text{Ca} &\rightarrow 2\text{Ca}_3\text{P}_2 \\ 2\text{NaH}_2\text{PO}_2 + 4\text{CaOCl}_2 &\rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaCl}_2 + 2\text{NaCl} + 4\text{HCl} \\ 2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 10\text{C} + 6\text{SiO}_2 &\rightarrow 6\text{CaSiO}_3 + 10\text{CO} + \text{P}_4 \\ 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 16\text{Al} &\rightarrow 3\text{Ca}_3\text{P}_2 + 8\text{Al}_2\text{O}_3 \\ \text{Ca}_3\text{P}_2 + 6\text{HCl} &\rightarrow 3\text{CaCl}_2 + 2\text{PH}_3 \\ 2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{SiO}_2 &\rightarrow 6\text{CaSiO}_3 + \text{P}_4\text{O}_{10} \\ \text{P}_4\text{O}_{10} + 6\text{H}_2\text{O} &\rightarrow 4\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ (trong dung dịch axit loãng)} \\ \text{P}_4\text{O}_{10} + 12\text{NaOH} &\rightarrow 4\text{Na}_3\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} \end{aligned}$ (có thể viết phản ứng tạo muối axit). b. - Dạng thù hình kém bền với không khí của X là P_4 (phôt pho trắng) dễ thăng hoa do trong tinh thể các phân tử liên kết với nhau bằng liên kết Van der Waals giữa các phân tử không cực. - P_4 phản ứng ngay với oxi khi tiếp xúc do liên kết trong phân tử rất kém bền, góc liên kết PPP bị bẻ cong ép từ 90° về 60°. 2. a. Ti là nguyên tố phân nhóm IVB, đứng gần đầu dãy 3d nên số oxy hóa cao bền. Phức bát diện $[\text{Ti}(\text{aq})]^{3+}$, ion trung tâm có cấu hình e là: $d_{\gamma}^1 d_{\gamma}^0$, do vậy ion Ti^{3+} dễ dàng nhường 1e để tạo Ti^{4+} đạt cấu hình bền của khí hiếm. Ion Ti^{3+} có tính khử đặc trưng.	0,25 1 0,25

	Với phức bát diện $[\text{Cr}_{(\text{aq})}]^{2+}$: có $\Delta_B < P$, nên đây là phức spin cao, ion trung tâm có cấu hình e là $d_{\varepsilon}^3 d_{\gamma}^1$. Do dư 1 electron so với cấu hình bán bão hòa d_{ε}^3 nên có xu hướng mất 1e chuyển về phức $[\text{Cr}_{(\text{aq})}]^{3+}$. Do vậy, ion Cr^{2+} cũng có tính khử đặc trưng. b. Dãy ion tạo nhiều hợp chất có màu: $\text{Cu}^{2+}(3^{d9})$; $\text{Rh}^{4+}(4^{d5})$; $\text{V}^{2+}(3^{d3})$ Dãy ion tạo nhiều hợp chất không có màu: $\text{Cu}^{+}(3^{d10})$; $\text{Cd}^{2+}(4^{d10})$; $\text{W}^{6+}(4f^{14})$ Màu của một hợp chất (hay vật thể) là do một phần ánh sáng nhìn thấy bị chất (vật thể) đó hấp phụ, phần còn lại bị phản chiếu hay truyền qua chất (vật thể) vào mắt ta gây ra cảm giác màu. Theo thuyết trường tinh thể, nguyên tử chất tạo phức bị giảm sự suy biến các phân lớp d, f trong trường tinh thể của các phối tử. Sự giảm suy biến này tạo ra năng lượng tách trường tinh thể. Năng lượng này thường nằm trong vùng bước sóng của ánh sáng khả kiến. Do vậy, các ion có electron chưa bão hòa trên các phân lớp d, f sẽ dễ tạo hợp chất có màu.	0,25 0,25 0,25 0,25
5.1	a,  G1a do có nhiều công thức cộng hưởng hơn b,  c, 	0,25 0,25 0,5 Nếu vẽ G5c cho 0,25
5.2	a,	

	1 Do tương tác của các C-H aryl làm cho 2 vòng thơm nằm trong hai mặt phẳng chéo nhau trong không gian, tạo cấu trúc ba chiều (tương tự allene)  (S)-BINOL 2 Năng lượng hoạt hóa của sự quay quanh trục liên kết C-C rất cao và không thể diễn ra ở điều kiện nhiệt độ phòng, như vậy quá trình racemic hóa không thể diễn ra, tạo thành hai đồng phân quang học (hai đối phân). b,  (R)-BINAP	0,5 0,5
5.3	 Do sự cộng hưởng p-$\pi\pi$ làm cho C=O mang một phần tính chất của liên kết đơn. Trong đó N có sự cộng hưởng tốt hơn O, do độ âm điện của N bé hơn O, nên liên kết C=O của B dài hơn C. Trong hợp chất A thì nguyên tử N ở đầu cầu nên không thể tham gia cộng hưởng do cơ cấu cầu cứng nên không có sự đồng phẳng xen phủ tạo cộng hưởng p-π được, vì vậy C=O trong A hoàn toàn có tính chất của nối đôi riêng biệt nên có độ dài ngắn nhất.	0,5
6.1	a. 	0,5

	b.	0,5
6.2	[P2] C_3H_4LiN [P3] $C_8H_{16}LiNOSi$ [P4] $C_8H_{17}NOSi$ [P5] $C_{15}H_{20}FNO_2Si$ P7 PF $C_{23}H_{20}FNO_5$	0,25x4 chất = 1,0 điểm 0,5
7	a, A4 A3 A1 A2 A5	2,0
	b,	0,5

		
8	 E1 Hydroxylase E2 Decarboxylase E3 N-acyltransferase E4 O-methyltransferase E5 Monoamine oxidase (MAO) E6 Dehydrogenase E7 Reductase	Mỗi chất đúng 0,2x7 = 1,8 điểm đúng 1 enzyme được 0,1x7 = 0,7 điểm