BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO **KÌ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA LỚP 12 THPT NĂM 2010**

HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC
Môn: HOÁ HỌC
Ngày thi: 11/03/2010

Câu 1. (*2,0 điểm*): **1.** *0,5 điểm;* **2.** *1,5 điểm.*

1. Urani có cấu hình electron [Rn] $5f^3 6d^1 7s^2$. Trong nguyên tử urani có bao nhiêu electron chưa ghép đôi? Số oxi hoá cực đại của urani có thể là bao nhiêu?

2. Một mẫu quặng urani tự nhiên có chứa 99,275 gam $^{238}_{92}U$; 0,720 gam $^{235}_{92}U$ và $3,372.10^{-5}$ gam $^{226}_{88}Ra$. Cho các giá trị chu kì bán hủy: $t_{1/2}(^{235}_{92}U) = 7,04.10^8$ năm, $t_{1/2}(^{238}_{92}U) = 4,47.10^9$ năm, $t_{1/2}(^{226}_{88}Ra) = 1600$ năm. Chấp nhận tuổi của Trái Đất là $4,55.10^9$ năm.

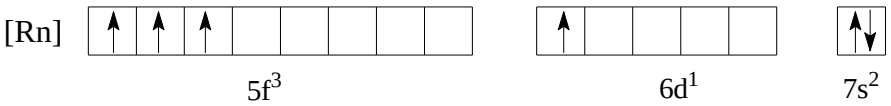
a. Tính tỉ lệ khối lượng của các đồng vị $^{235}_{92}U$ / $^{238}_{92}U$ khi Trái Đất mới hình thành**.**

b. Nếu chưa biết chu kì bán huỷ của $^{238}_{92}U$ thì giá trị này có thể tính như thế nào từ các dữ kiện đã cho?

($^{238}_{92}U$ có chu kì bán hủy rất lớn. Vì thế, chu kì bán hủy của nó không thể xác định bằng cách đo trực tiếp sự thay đổi hoạt độ phóng xạ mà dựa vào cân bằng phóng xạ, được thiết lập khi chu kì bán hủy của mẹ rất lớn so với chu kì bán hủy của các con cháu. Ở cân bằng phóng xạ thế kỉ, hoạt độ phóng xạ của mẹ và các con cháu trở thành bằng nhau. Hoạt độ phóng xạ là tích số của hằng số tốc độ phân rã với số hạt nhân phóng xạ).

Hướng dẫn chấm:

1. Urani có cấu hình electron [Rn] $5f^3 6d^1 7s^2$: Phân lớp f và phân lớp d của U còn các obitan trống nên số oxi hoá cao nhất là + 6.



2. Phân rã phóng xạ tuân theo quy luật động học bậc 1: $m = m_0.e^{-\lambda t} \rightarrow m_0 = m.\ e^{\lambda t} = m.\ e^{\frac{\ln 2}{t_{1/2}}t}$

trong đó λ là hằng số tốc độ phân rã phóng xạ, $t_{1/2}$ là chu kì bán hủy, m và m_0 lần lượt là khối lượng chất phóng xạ tại thời điểm t và tại t = 0.

a. Khối lượng đồng vị $^{238}_{92}U$ trong mẫu quặng ở cách đây $4,55.10^9$ năm được tính như sau:

$$m_0(^{238}_{92}U) = m(^{238}_{92}U)\ .\ e^{t.\frac{\ln 2}{4,47.10^9}} \qquad (1)$$

Tương tự, đối với đồng vị $^{235}_{92}U$: $$m_0(^{235}_{92}U) = m(^{235}_{92}U)\ .\ e^{t.\frac{\ln 2}{7,04.10^8}} \qquad (2)$$

Chia (2) cho (1): $$m_0(^{235}_{92}U)/\ m_0(^{238}_{92}U) = \frac{m(^{235}_{92}U)}{m(^{238}_{92}U)}\ \cdot\ e^{4,55.10^9.\ln 2.(\frac{1}{7,04.10^8} - \frac{1}{4,47.10^9})}$$

$$= \frac{0,720}{99,275}\ \cdot\ e^{4,55.10^9.\ln 2.(\frac{1}{7,04.10^8} - \frac{1}{4,47.10^9})} = 0,31.$$

(Hoặc: *thay m = 99,275 (g), t = $4,55.10^9$ năm vào (1), ta có:*

$$m_0(^{238}_{92}U) = 99,275.\ e^{4,55.10^9.\frac{\ln 2}{4,47.10^9}} = 202,38\ g$$

Khối lượng đồng vị $^{235}_{92}U$ trong mẫu quặng ở cách đây $4,55.10^9$ năm cũng tính tương tự:

Thay m = 0,72 (g), t = $4,55.10^9$ năm, ta có:

$$m_0(^{235}_{92}U) = 0,72\ .\ e^{4,55.10^9.\ln 2.\frac{1}{7,04.10^8}} = 63,46\ g$$

Như vậy tỉ lệ đồng vị $^{235}_{92}U/^{238}_{92}U$ khi Ttrái Đất mới hình thành là: 63,46 : 202,38 = 0,31).

b. $^{226}_{88}Ra$ có số khối nhỏ hơn một số nguyên lần 4 u so với $^{238}_{92}U$, vì thế $^{226}_{88}Ra$ là chất phóng xạ hình thành trong chuỗi phóng xạ khởi đầu từ $^{238}_{92}U$. $^{238}_{92}U$ có chu kì bán huỷ rất lớn so với $^{226}_{88}Ra$, trong hệ có cân bằng phóng xạ thế kỉ.

Ở cân bằng phóng xạ thế kỉ, ta có: $\lambda_1.N_1 = \lambda_n.N_n$ (3)

Trong đó: λ_1, λ_n lần lượt là hằng số tốc độ phân rã của mẹ ($^{238}_{92}U$) và cháu đời thứ n ($^{226}_{88}Ra$),

N_1, N_n lần lượt là số hạt nhân của mẹ ($^{238}_{92}U$) và cháu đời thứ n ($^{226}_{88}Ra$).

Từ (3) rút ra: $N_1.(\ln 2)/t_{1/2}(1) = N_n.(\ln 2)/t_{1/2}(n)$.

$$t_{1/2}(1) = \frac{N_1}{N_n} t_{1/2}(n) = \frac{m_1}{m_n} \cdot \frac{226}{238} t_{1/2}(n) = \frac{99{,}275 \cdot 226}{3{,}372.10^{-5} \cdot 238} \cdot 1600 = 4{,}47.10^9 \text{ năm.}$$

Câu 2. (*2,0 điểm*): **1.** *1,0 điểm;* **2.** *0,5 điểm;* **3.** *0,25 điểm;* **4.** *0,25 điểm.*

Cho các phân tử: xenon điflorua (1), xenon tetraflorua (2), xenon trioxit (3), xenon tetraoxit (4), bo triflorua (5), trimetylamin (6), axetamit (7).

1. Vẽ cấu trúc hình học phân tử (cả các cặp electron tự do (nếu có) của nguyên tử trung tâm) của các chất từ (1) đến (6).

2. Dự đoán góc liên kết ở mỗi phân tử nói trên.

3. Trong phân tử axetamit, 3 liên kết với nguyên tử nitơ đều nằm trong cùng một mặt phẳng. Vì sao?

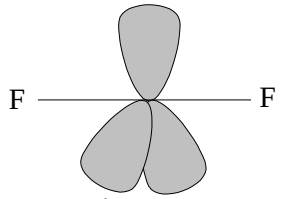
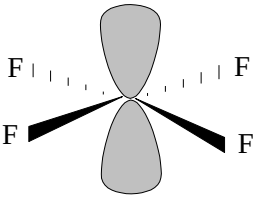
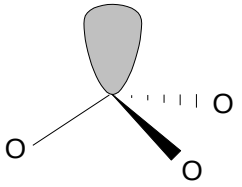
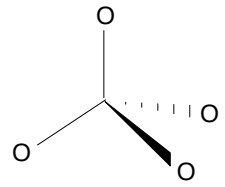
4. Hãy đề xuất một phương pháp thích hợp để điều chế: xenon điflorua (1), xenon tetraflorua (2), xenon trioxit (3).

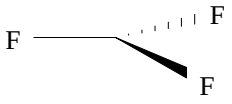
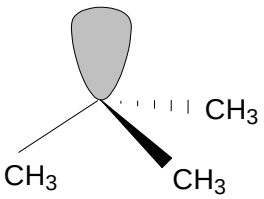
Hướng dẫn chấm:

1. 2.

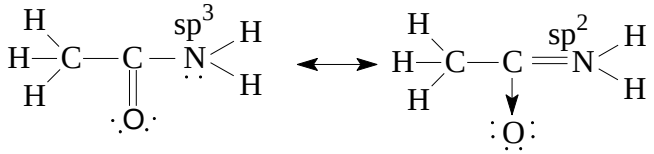
Câu 2. (*2,0 điểm*): **1.** *0,75 điểm;* **2.** *0,5 điểm;* **3.** *0,5 điểm;* **4.** *0,25 điểm.*

1.
2.

XeF_2:	XeF_4:	XeO_3:	XeO_4:
 Thẳng, 180°	 Vuông, 90°	 Chóp tam giác, < 109°28	 Tứ diện, 109°28

BF_3:	$(CH_3)_3N$:
 Tam giác phẳng, 120°	 Chóp tam giác, < 109°28

3. Ba liên kết với nguyên tử nitơ đều nằm trong cùng một mặt phẳng, vì liên kết giữa nitơ với cacbon mang một phần đặc điểm của liên kết đôi.



4. Xenon điflorua (1) và xenon tetraflorua (2) được điều chế bằng phản ứng giữa các đơn chất (có chiếu sáng thích hợp).

Điều chế xenon trioxit (3) bằng phản ứng thủy phân XeF_6 hoặc XeF_4:

$$XeF_6 + 3\ H_2O \rightarrow XeO_3 + 6\ HF$$

$$3\ XeF_4 + 6\ H_2O \rightarrow Xe + 2\ XeO_3 + 12\ HF$$

Câu 3. (*3,0 điểm*): **1.** *2,0 điểm;* **2.** *1,0 điểm.*

1. Khi phân tích nguyên tố các tinh thể ngậm nước của một muối tan **A** của kim loại **X**, người ta thu được các số liệu sau:

Nguyên tố	cacbon	oxi	lưu huỳnh	nitơ	hiđro
% khối lượng trong muối	0,00	57,38	14,38	0,00	3,62

Theo dõi sự thay đổi khối lượng của **A** khi nung nóng dần lên nhiệt độ cao, người ta thấy rằng, trước khi bị phân hủy hoàn toàn, **A** đã mất 32% khối lượng.

Trong dung dịch nước, **A** phản ứng được với hỗn hợp gồm PbO_2 và HNO_3 (nóng), với dung dịch $BaCl_2$ tạo thành kết tủa trắng không tan trong HCl.

Hãy xác định kim loại **X,** muối **A** và viết các phương trình phản ứng xảy ra. Biết **X** không thuộc họ Lantan và không phóng xạ.

2. Có một túi bột màu là hỗn hợp của 2 muối không tan trong nước. Để xác định thành phần của bột màu này, người ta tiến hành các thí nghiệm sau:

Bột màu + HCl đặc, t^o

Dung dịch **B**

Chia **B** thành 3 phần

Phần 1 + Na_2S → Kết tủa trắng **C**

Phần 2 + $K_4[Fe(CN)_6]$ → Kết tủa trắng **D**

Phần 3 + giấy tẩm $Pb(CH_3COO)_2$ → Kết tủa đen **E**

Cặn bột trắng

Cặn bột trắng + Na_2CO_3 (bão hoà) $\xrightarrow{\text{khuấy kĩ, } t^o}$ → Dung dịch **F** + kết tủa trắng **G**

F + $BaCl_2$, HCl → Kết tủa trắng **H**

G + CH_3COOH (đặc) → Dung dịch **I**

Chia **I** thành 2 phần

Phần 1 + $CaSO_4$(bão hoà), HCl → Kết tủa trắng **H**

Phần 2 + K_2CrO_4, NaOH (dư) → Kết tủa vàng **K**

Cho biết thành phần của bột màu và viết phương trình ion thu gọn của các phản ứng xảy ra.

Hướng dẫn chấm:

1. $n_H : n_O : n_S = \frac{3,62}{1,008} : \frac{57,38}{16} : \frac{14,38}{32,06} = 3,59 : 3,59 : 0,448 \rightarrow n_H : n_O : n_S = 8 : 8 : 1$

Vậy công thức đơn giản nhất cho biết tương quan số nguyên tử của các nguyên tố H, O, S trong **A** là $(H_8O_8S)_n$.

% khối lượng **X** trong **A** bằng 100% - (3,62 + 57,38 + 14,38)% = 24,62%

Với n = 1 → $M_X = \frac{24,62}{0,448} = 54,95$ (g/mol) → **X** là mangan (Mn).

Với n = 2 → M_X = 109,9 (g/mol) → Không có kim loại nào có nguyên tử khối như vậy.

Với n ≥ 3 → $M_X \geq 164,9$ (g/mol) → **X** thuộc họ Lantan hoặc phóng xạ (loại).

Vậy công thức đơn giản nhất của **A** là MnH_8O_8S.

Mặt khác, **X** phản ứng với $BaCl_2$ tạo thành kết tủa không tan trong HCl, mà trong **A** có 1 nguyên tử S, do đó **A** là muối sunfat hoặc muối hiđrosunfat: $MnH_8O_4SO_4$.

Khi đun nóng (**A** chưa bị phân hủy), 32% khối lượng **A** mất đi, trong đó M_A = 223,074 (g/mol) → 32%.M_A = 32%. 223,074 = 71,38 (g) ≈ 72 (g), tương đương với 4 mol H_2O.

→ % H (trong 4 mol H_2O) = $\frac{1,008.8}{223,074}.100 = 3,61\% \cong 3,62\%$.

Vậy **A** là muối mangan(II) sunfat ngậm 4 phân tử nước: $MnSO_4.4H_2O$.

Phương trình phản ứng:

1/ $MnSO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4\downarrow + MnCl_2$

2/ $2MnSO_4 + 5PbO_2 + 6HNO_3 \rightarrow 2HMnO_4 + 3Pb(NO_3)_2 + 2PbSO_4\downarrow + 2H_2O$

2. Bột màu là hỗn hợp của ZnS và $BaSO_4$ (Litopon). Các phản ứng:

$ZnS + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+}$ (**B**) $+ H_2S$ (**B**)

$Zn^{2+} + S^{2-} \rightarrow ZnS\downarrow$(**C**)

$3Zn^{2+} + 2K^+ + 2Fe(CN)_6^{4-} \rightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$ (**D**)

$H_2S + Pb^{2+} + 2CH_3COO^- \rightarrow 2CH_3COOH + PbS\downarrow$ (**E**)

$BaSO_4 + CO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$ (**F**) $+ BaCO_3\downarrow$ (**G**)

$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4\downarrow$ (**H**)

$BaCO_3 + 2CH_3COOH \rightarrow Ba^{2+}$ (**I**) $+ 2CH_3COO^- + H_2O + CO_2\uparrow$

$Ba^{2+} + CaSO_4$(bão hòa) $\rightarrow Ca^{2+} + BaSO_4\downarrow$ (**H**)

$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow BaCrO_4\downarrow$ (**K**)

Câu 4. (*2,25 điểm*): **1.** *0,75 điểm;* **2.** *0,75 điểm;* **3.** *0,75 điểm.*

Dung dịch **A** gồm $Fe(NO_3)_3$ 0,05 M; $Pb(NO_3)_2$ 0,10 M; $Zn(NO_3)_2$ 0,01 M.

1. Tính pH của dung dịch **A**.

2. Sục khí H_2S vào dung dịch **A** đến bão hoà ($[H_2S] = 0,10$ M), thu được hỗn hợp **B**. Những kết tủa nào tách ra từ hỗn hợp **B**?

3. Thiết lập sơ đồ pin bao gồm điện cực chì nhúng trong hỗn hợp **B** và điện cực platin nhúng trong dung dịch CH_3COONH_4 1 M được bão hoà bởi khí hiđro nguyên chất ở áp suất 1,03 atm. Viết phản ứng xảy ra trên từng điện cực và phản ứng trong pin khi pin làm việc.

Cho: $Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H^+$ $\quad lg{*}\beta_1 = -2,17$

$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + H^+$ $\quad lg{*}\beta_2 = -7,80$

$Zn^{2+} + H_2O \rightleftharpoons ZnOH^+ + H^+$ $\quad lg{*}\beta_3 = -8,96$

$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771$ V; $E^0_{S/H_2S} = 0,141$ V; $E^0_{Pb^{2+}/Pb} = -0,126$ V ; ở 25 ^oC: $2,303\frac{RT}{F}\ln = 0,0592\lg$

$pK_{S(PbS)} = 26,6$; $pK_{S(ZnS)} = 21,6$; $pK_{S(FeS)} = 17,2$. ($pK_S = -\lg K_S$, với K_S là tích số tan).

$pK_{a1(H_2S)} = 7,02$; $pK_{a2(H_2S)} = 12,90$; $pK_{a(NH_4^+)} = 9,24$; $pK_{a(CH_3COOH)} = 4,76$

Hướng dẫn chấm:

1.
$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H^+$ $\quad {*}\beta_1 = 10^{-2,17}$ (1)

$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + H^+$ $\quad {*}\beta_2 = 10^{-7,80}$ (2)

$Zn^{2+} + H_2O \rightleftharpoons ZnOH^+ + H^+$ $\quad {*}\beta_3 = 10^{-8,96}$ (3)

$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$ $\quad K_w = 10^{-14}$ (4)

So sánh (1) $\rightarrow$ (4): ${*}\beta_1.C_{Fe^{3+}} >> {*}\beta_2.C_{Pb^{2+}} >> {*}\beta_3.C_{Zn^{2+}} >> K_w \rightarrow$ tính pH_A theo (1):

$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H^+$ $\quad {*}\beta_1 = 10^{-2,17}$ (1)

C 0,05

[ ] 0,05 - x x x

$[H^+] = x = 0,0153$ M $\rightarrow pH_A = 1,82$.

2. Do $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771$ V > $E^0_{S/H_2S} = 0,141$ V nên:

1/ $2Fe^{3+} + H_2S \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + S\downarrow + 2H^+$ $\quad K_1 = 10^{21,28}$

0,05 - 0,05 0,05

2/ $Pb^{2+} + H_2S \rightleftharpoons PbS\downarrow + 2H^+$ $\quad K_2 = 10^{6,68}$

0,10 0,05

\- 0,25

3/ $Zn^{2+} + H_2S \rightleftharpoons ZnS\downarrow + 2H^+$ $\quad K_3 = 10^{1,68}$

4/ $Fe^{2+} + H_2S \rightleftharpoons FeS\downarrow + 2H^+$ $\quad K_4 = 10^{-2,72}$

K_3 và K_4 nhỏ, do đó cần phải kiểm tra điều kiện kết tủa của ZnS và FeS:

Vì môi trường axit $\rightarrow C'_{Zn^{2+}} = C_{Zn^{2+}} = 0,010$ M; $C'_{Fe^{2+}} = C_{Fe^{2+}} = C_{Fe^{3+}} = 0,050$ M.

Đối với H_2S, do $K_{a2} << K_{a1} = 10^{-7,02}$ nhỏ $\rightarrow$ khả năng phân li của H_2S trong môi trường axit không đáng kể, do đó chấp nhận $[H^+] = C_{H^+} = 0,25$ M $\rightarrow$ tính $C'_{S^{2-}}$ theo cân bằng:

$H_2S \rightleftharpoons S^{2-} + 2H^+$ $\quad K_{a1}.K_{a2} = 10^{-19,92}$

$$C'_{S^{2-}} = K_{a1}.K_{a2}\frac{[H_2S]}{[H^+]^2} = 10^{-19,92}\frac{0,1}{(0,25)^2} = 10^{-19,72}.$$

Ta có: $C'_{Zn^{2+}}.C'_{S^{2-}} < K_{S(ZnS)} \rightarrow$ ZnS không xuất hiện; $C'_{Fe^{2+}}.C'_{S^{2-}} < K_{S(FeS)} \rightarrow$ FeS không tách ra.

Như vậy trong hỗn hợp B, ngoài S, chỉ có PbS kết tủa.

3. $E_{PbS/Pb} = E_{Pb^{2+}/Pb} = E^0_{Pb^{2+}/Pb} + \frac{0,0592}{2}\lg[Pb^{2+}] = -0,126 + \frac{0,0592}{2}\lg\frac{K_{S(PbS)}}{[S^{2-}]} = -0,33$ V

$E_{Pt} = E_{2H^+/H_2} = \frac{0,0592}{2}\lg\frac{[H^+]^2}{p_{H_2}}$, trong đó $[H^+]$ được tính như sau:

$$CH_3COONH_4 \rightarrow NH_4^+ + CH_3COO^-$$
$$1 \qquad 1$$
$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \qquad K_a = 10^{-9,24} \quad (5)$$
$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^- \qquad K_b = 10^{-9,24} \quad (6)$$

Do $K_a = K_b$ và $C_{NH_4^+} = C_{CH_3COO^-} \rightarrow$ pH = 7,00 $\rightarrow [H^+] = 10^{-7}$

(có thể tính $[H^+]$ theo điều kiện proton hoặc tổ hợp 2 cân bằng (5) và (6))

Vậy: $E_{2H^+/H_2} = \frac{0,0592}{2}\lg\frac{[H^+]^2}{p_{H_2}} = \frac{0,0592}{2}\lg\frac{10^{-14}}{1,03} = -0,415$ V $< E_{PbS/Pb} = -0,33$ V

$\rightarrow$ điện cực chì là catot, điện cực platin là anot. Sơ đồ pin:

(-) $Pt(H_2) \mid CH_3COO^-$ 1M; NH_4^+ 1M $\parallel$ S; PbS; H_2S 1M; H^+ 0,25M; Fe^{2+} 0,05M; Zn^{2+} 0,01M $\mid$ Pb (+)
(p = 1,03 atm)

Trên catot: $PbS + 2H^+ + 2e \rightarrow Pb\downarrow + H_2S$

Trên anot :
$$2x \mid \begin{matrix} H_2 & \rightarrow & 2H^+ + 2e \\ H^+ + CH_3COO^- & \rightarrow & CH_3COOH \end{matrix}$$
$$H_2 + 2CH_3COO^- \rightarrow 2CH_3COOH + 2e$$

Phản ứng trong pin: $PbS + H_2 + 2H^+ + 2CH_3COO^- \rightarrow Pb\downarrow + H_2S + 2CH_3COOH$

Câu 5. (*1,25 điểm*). **1.** *0,25 điểm;* **2.** *0,25 điểm;* **3.** *0,5 điểm;* **4.** *0,25 điểm.*

Công đoạn đầu tiên của quá trình sản xuất silic có độ tinh khiết cao phục vụ cho công nghệ bán dẫn được thực hiện bằng phản ứng:

$$SiO_2(r) + 2C(r) \rightleftharpoons Si(r) + 2CO(k) \qquad (1)$$

1. Không cần tính toán, chỉ dựa vào sự hiểu biết về hàm entropi, hãy dự đoán sự thay đổi (tăng hay giảm) entropi của hệ khi xảy ra phản ứng (1).

2. Tính ΔS^0 của quá trình điều chế silic theo phản ứng (1), dựa vào các giá trị entropi chuẩn dưới đây:
$S^0_{SiO_2(r)} = 41,8$ J.K^{-1}.mol^{-1}; $S^0_{C(r)} = 5,7$ J.K^{-1}.mol^{-1}; $S^0_{Si(r)} = 18,8$ J.K^{-1}.mol^{-1}; $S^0_{CO(k)} = 197,6$ J.K^{-1}.mol^{-1}.

3. Tính giá trị ΔG^0 của phản ứng trên ở 25 ^{o}C. Biến thiên entanpi hình thành ở điều kiện tiêu chuẩn (ΔH^0_f) của SiO_2 và CO có các giá trị: $\Delta H^0_{f(SiO_2(r))} = -910,9$ kJ.mol^{-1}; $\Delta H^0_{f(CO(k))} = -110,5$ kJ.mol^{-1}.

4. Phản ứng (1) sẽ diễn ra ưu thế theo chiều thuận bắt đầu từ nhiệt độ nào?
(*Coi sự phụ thuộc của* ΔS *và* ΔH *vào nhiệt độ là không đáng kể*).

Hướng dẫn chấm:

1. Theo chiều thuận, phản ứng (1) tăng 2 mol khí. Trạng thái khí có mức độ hỗn loạn cao hơn trạng thái rắn, tức là có entropi lớn hơn. Vậy khi phản ứng xảy ra theo chiều thuận thì entropi của hệ tăng.

2. $\Delta S^0 = 2S^0_{CO(k)} + S^0_{Si(r)} - 2S^0_{C(r)} - S^0_{SiO_2(r)} = 2.197,6 + 18,8 - 2.5,7 - 41,8 = 360,8$ JK^{-1}

3. $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$, trong đó $\Delta H^0 = \Delta H^0_{f(Si_{(r)})} + 2\Delta H^0_{f(CO_{(k)})} - 2\Delta H^0_{f(C_{(r)})} - \Delta H^0_{f(SiO_{2(r)})}$

$$\Delta H^0 = 2.(-110,5) + 910,9 = 689,9 \text{ (kJ)}$$
$$\rightarrow \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 689,9 - 298 \,.\, 360,8.10^{-3} = 582,4 \text{ (kJ)}.$$

4. Phản ứng (1) sẽ diễn ra ưu thế theo chiều thuận khi ΔG bắt đầu có giá trị âm:

$$\Delta G = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 689,9 - T \,.\, 360,8.10^{-3} = 0 \rightarrow T = 1912 \text{ }^o\text{K}.$$

Vậy từ nhiệt độ lớn hơn 1912 ^{o}K, cân bằng (1) sẽ diễn ra ưu tiên theo chiều thuận.

Câu 6. (*1,5 điểm*): **1.** *0,75 điểm;* **2.** *0,75 điểm.*

Phản ứng oxi hoá ion I^- bằng ClO^- trong môi trường kiềm diễn ra theo phương trình:

$ClO^- + I^- \rightarrow Cl^- + IO^-$ (a) và tuân theo định luật tốc độ thực nghiệm $v = k[ClO^-][I^-][OH^-]^{-1}$.

Cho rằng phản ứng (a) xảy ra theo cơ chế: $ClO^- + H_2O \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} HClO + OH^-$ nhanh;

$I^- + HClO \xrightarrow{k_2} HIO + Cl^-$ chậm;

$OH^- + HIO \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} H_2O + IO^-$ nhanh.

1. Cơ chế trên có phù hợp với thực nghiệm động học hay không?

2. Khi $[I^-]_0$ rất nhỏ so với $[ClO^-]_0$ và $[OH^-]_0$ thì thời gian để nồng độ I^- còn lại 6,25% so với lúc ban đầu sẽ gấp bao nhiêu lần thời gian cần thiết để 75% lượng I^- ban đầu mất đi do phản ứng (a)?

Hướng dẫn chấm:

Định luật tốc độ thực nghiệm: $v = k[ClO^-][I^-][OH^-]^{-1}$ (1)

1. Tốc độ phản ứng quyết định bởi giai đoạn chậm, nên:

$$v = k_2[HClO][I^-] \quad (2)$$

Dựa vào cân bằng nhanh của giai đoạn 1, ta rút ra:

$$[HClO] = \frac{k_1}{k_{-1}}[ClO^-][H_2O][OH^-]^{-1} \quad (3)$$

Thay (3) vào (2) và với $[H_2O]$ = const, ta có:

$$v = k_2.\frac{k_1}{k_{-1}}[H_2O][ClO^-][I^-][OH^-]^{-1} \quad (4)$$

Đặt $k_2.\frac{k_1}{k_{-1}}[H_2O] = k \rightarrow$ (4) trở thành: $v = k[ClO^-][I^-][OH^-]^{-1}$ (1)

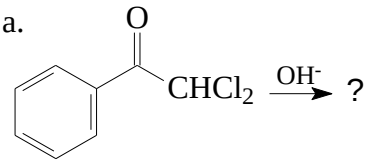
Từ cơ chế được đề nghị có thể rút ra biểu thức của định luật tốc độ thực nghiệm. Cơ chế này là phù hợp với thực nghiệm .

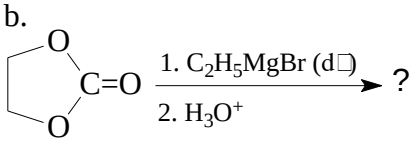
2. Khi $[I^-]_0 \ll [ClO^-]_0$ và $[OH^-]_0$, phản ứng (a) có thể xem là phản ứng bậc nhất. Trong phản ứng bậc nhất, thời gian phản ứng bán phần không phụ thuộc vào nồng độ đầu.

- Thời gian để 75% I^- tham gia phản ứng bằng 2 lần thời gian phản ứng bán phần: $t_1 = 2t_{1/2}$
- Thời gian để 6,25% I^- còn lại là: $t_2 = 4t_{1/2} \rightarrow t_2 = 2t_1$.

Câu 7. (*2,0 điểm*): **1.** *1,0 điểm;* **2.** *0,5 điểm;* **3.** *0,5 điểm.*

1. Viết công thức của sản phẩm tạo thành từ các phản ứng sau:

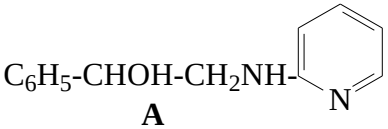
a. 

b. 

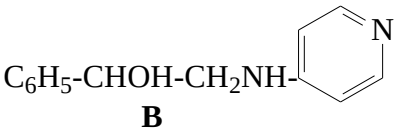
c. Pent-1-en + NBS, ánh sáng.

d. 1-Brommetyl-2-metylxiclopenten đun nóng trong ancol metylic.

2. So sánh (có giải thích) tính bazơ của các hợp chất **A** và **B** dưới đây:



A

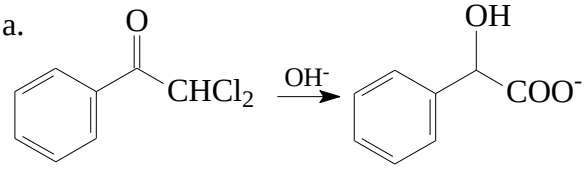


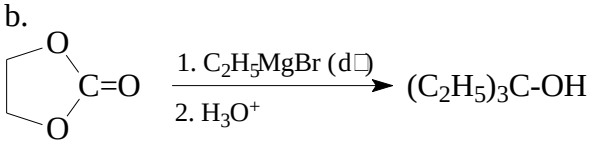
B

3. Cho benzen, piriđin, các chất hữu cơ mạch hở và chất vô cơ. Viết sơ đồ các phản ứng tổng hợp **A.**

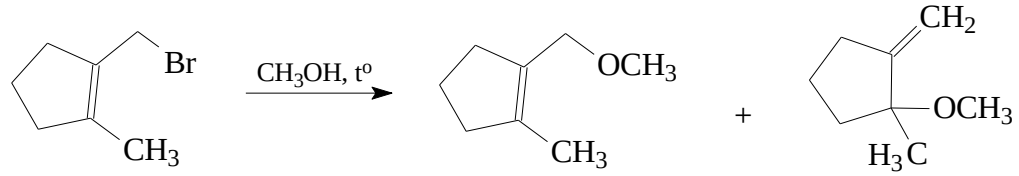
Hướng dẫn chấm:

1. Viết công thức của sản phẩm tạo thành từ các phản ứng:

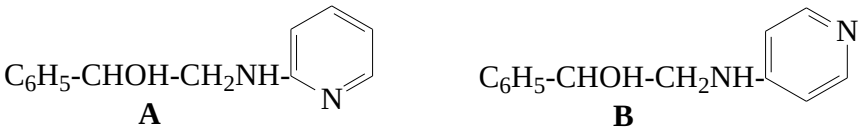
a. 

b. 

c. $CH_2 = CH\text{-}CH_2CH_2CH_3$ + NBS /as → $CH_2 = CH\text{-}CHBrCH_2CH_3$ (3-brompent-1-en)
+ $CH_3CH_2CH{=}CHCH_2Br$ (1-brompent-2-en)

d. 

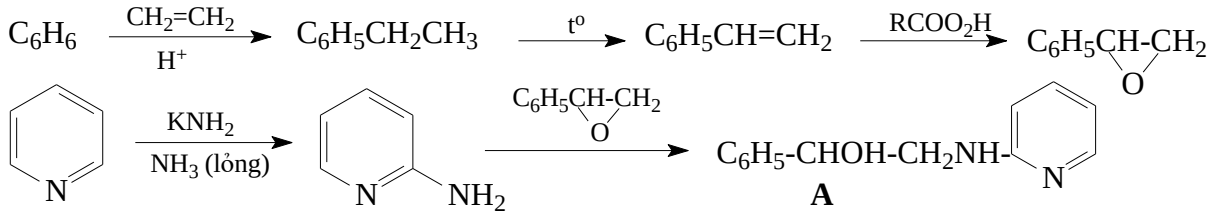
2. So sánh tính bazơ của các hợp chất **A** và **B**:



Ở **A**, tâm bazơ là nguyên tử N-piriđin chịu ảnh hưởng -I và +C của nhóm NH. Hiệu ứng không gian của mạch nhánh làm khó cho sự proton hóa.

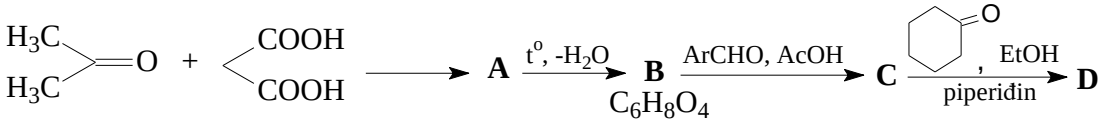
Ở **B**, tâm bazơ là nguyên tử N-piriđin chịu ảnh hưởng -I (yếu hơn vì ở cách xa hơn) và +C của nhóm NH. Mạch nhánh không gây hiệu ứng không gian. Vậy **A < B.**

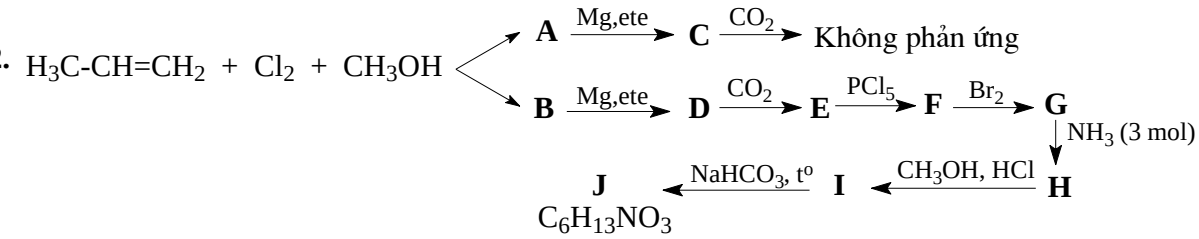
3. Cho benzen, piriđin, các chất mạch hở và chất vô cơ. Viết sơ đồ các phản ứng tổng hợp **A.**



Câu 8. (*2,0 điểm*): **1.** *1,0 điểm;* **2.** *1,0 điểm.*

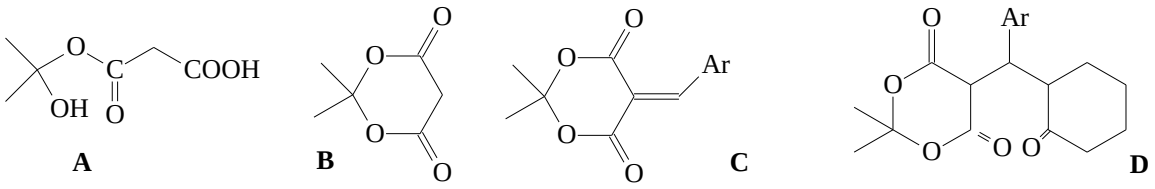
Hoàn thành dãy phản ứng chuyển hóa sau:

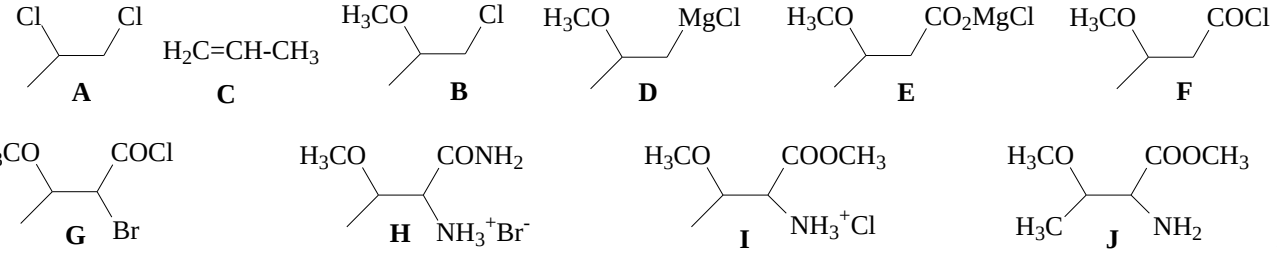
1. 

2. 

Hướng dẫn chấm:

Hoàn thành dãy phản ứng chuyển hóa:

1. 

2. 

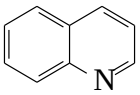
9. (*2,0 điểm*): **1.** *1,0 điểm;* **2.** *1,0 điểm.*

1. Một hợp chất **A** ($C_4H_{10}O$) cho phản ứng iođoform. Khi cho hỗn hợp của oxi và chất **A** (ở dạng khí) đi qua dây đồng nung đỏ thì thu được chất **B** (C_4H_8O). Phản ứng của **B** với vinylaxetilen có mặt bột

KOH (trong dung môi ete, 0-5 ^oC) cho chất **C** ($C_8H_{12}O$). Phản ứng của **C** với H_2SO_4 loãng trong axeton có mặt của $HgSO_4$ cho hai đồng phân cấu tạo **D** và **E** ($C_8H_{12}O$), hai chất này có thể tồn tại ở dạng đồng phân hình học (**D**$_1$, **D**$_2$ và **E**$_1$, **E**$_2$ tương ứng). Khi đun nóng **C** với H_2SO_4 10% (60 ^oC, 6 giờ), có mặt muối thuỷ ngân thì thu được chất **F** ($C_8H_{14}O_2$), không chứa nhóm -OH.

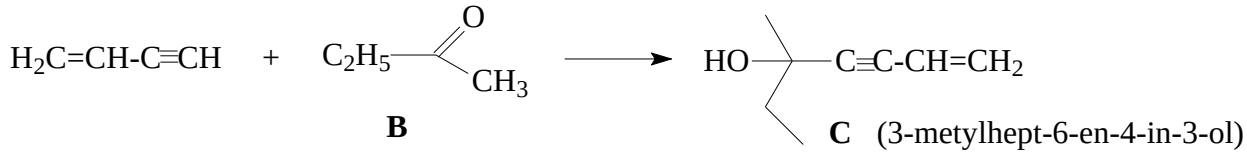
Viết công thức cấu tạo của **A**, **B**, **C**, **F** và vẽ cấu trúc của **D**$_1$, **D**$_2$, **E**$_1$, **E**$_2$.

2. Cho các chất: anilin, glyxerol, axit photphoric.

Viết sơ đồ các phương trình phản ứng để điều chế  (quinolin).

Hướng dẫn chấm:

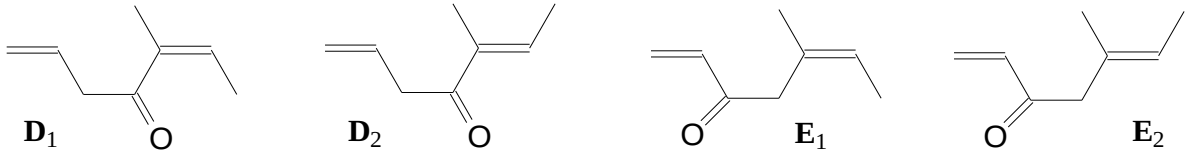
1. Chất **A** ($C_4H_{10}O$) là một ancol bậc 2 vì cho phản ứng iodoform và khi bị oxi hóa giảm đi 2H. Công thức của **A** là CH_3-CHOH-C_2H_5 ; **B** (C_4H_8O): CH_3-CO-C_2H_5 .



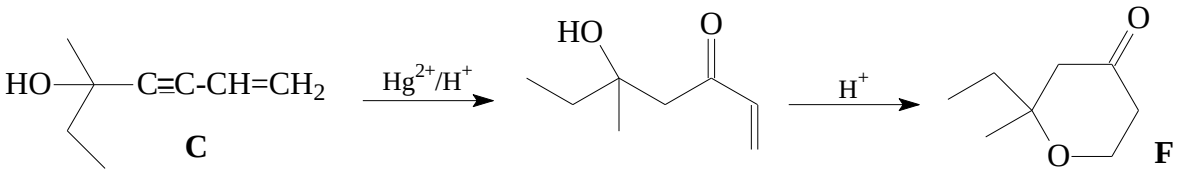
B **C** (3-metylhept-6-en-4-in-3-ol)

a. **C** + H_2SO_4 + Hg^{+2}: Xảy ra đehidrat hóa do H_2SO_4 và đồng thời hidrat hóa do Hg^{+2}.

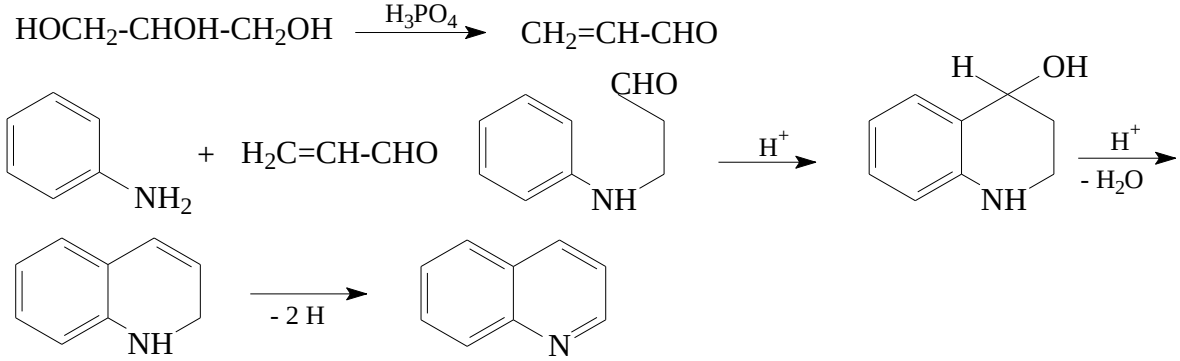
D: 3-metylhepta-2,6-dien-4-on. **E:** 5-metylhepta-1,5-dien-3-on.



b. **C** + Hg^{+2} + H_2SO_4 10%:

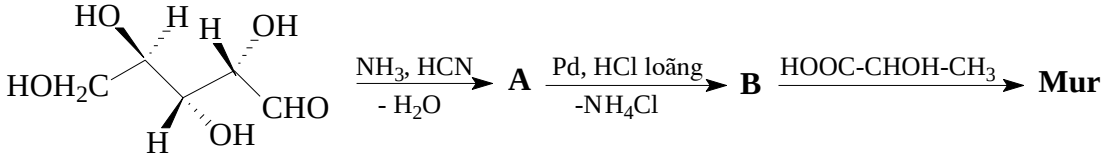


2. Điều chế quinolin.



Câu 10. (*2,0 điểm*): **1.** *0,5 điểm;* **2.** *0,5 điểm;* **3.** *1,0 điểm.*

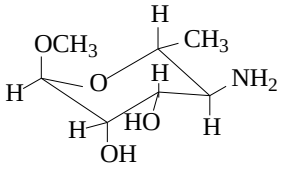
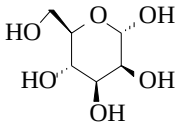
1. Axit muraminic (**Mur**) [3-O-(1'-cacboxyetyl)-D-glucosamin)] là thành phần của tế bào vi khuẩn được tạo thành khi cho **B** phản ứng với axit D-lactic. Viết công thức Fisơ (Fisher) của **A** và **Mur** được tạo thành trong dãy các phản ứng sau:



2. Inulin (một cacbohiđrat có trong rễ cây actisô) không phản ứng với thuốc thử Felinh; khi bị thuỷ phân có mặt α-glucoziđaza cho 2 mol glucozơ và một polisaccarit gồm các D-fructozơ kết cấu theo kiểu (2→1)-D-fructofuranozơ. Phân tử khối tương đối của inulin khoảng 5200 u.

Vẽ công thức Havooc (Haworth) của inulin.

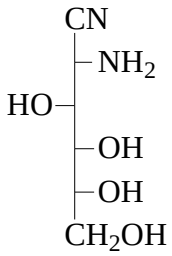
3. Phương pháp bảo vệ nhóm hiđroxyl (-OH) thường được sử dụng khi chuyển hoá giữa các monosaccarit.

Viết sơ đồ phản ứng để điều chế α-D-perosinamid  từ  và các chất cần thiết.

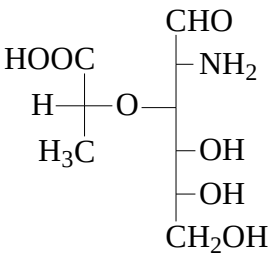
Hướng dẫn chấm:

1. Công thức Fisơ của **A** và **Mur**:

Sản phẩm ưu tiên khi nhóm -NH_2 định hướng *trans* so với nhóm -OH.

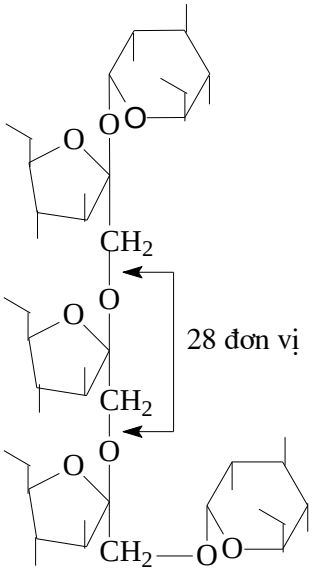


A



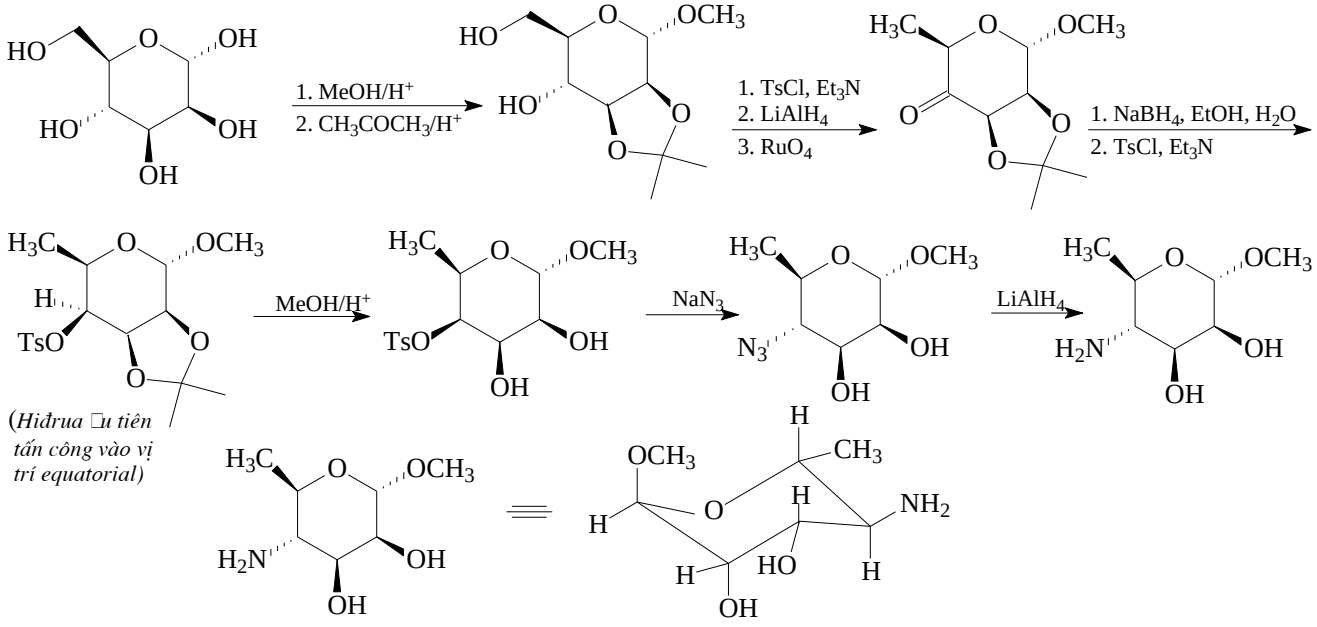
Mur

2. Công thức của Inulin:



(Hoặc vẽ 2 gốc glucozơ ở cùng một đầu)

3.



(*Hiđrua ưu tiên tấn công vào vị trí equatorial)*

----------HẾT----------