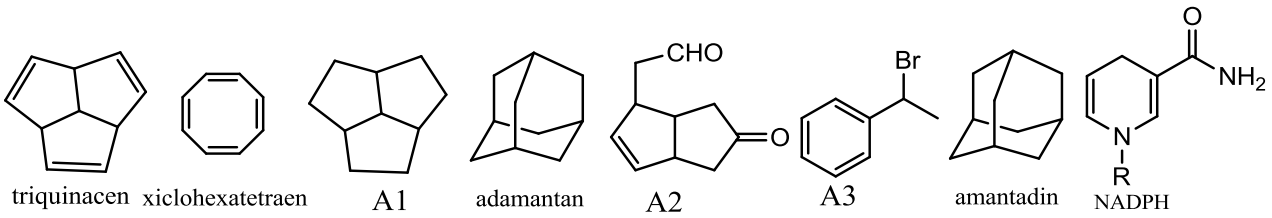
Kì thi HSG Quốc gia 2017

Ngày thi thứ hai

Câu 1

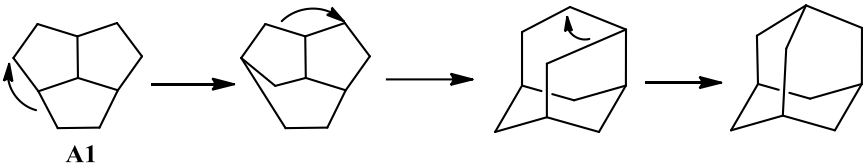
1. Cho các chất sau đây:



a) Đề xuất cơ chế phản ứng chuyển vị bởi nhiệt từ **A1** tạo thành adamantan.
b) Đề xuất sơ đồ tổng hợp triquinacen và **A1** từ **A2.**
c) Đề xuất sơ đồ tổng hợp amantadin (thuốc kháng virut do ức chế kênh bơm proton) từ ađamantan.
d) Đề xuất cơ chế tạo A3 từ phản ứng của xicllooctatetraen với HBr.
e) Giải thích tại sao tác nhân sinh học NADPH có tính khử tương tự $NaBH_4$.

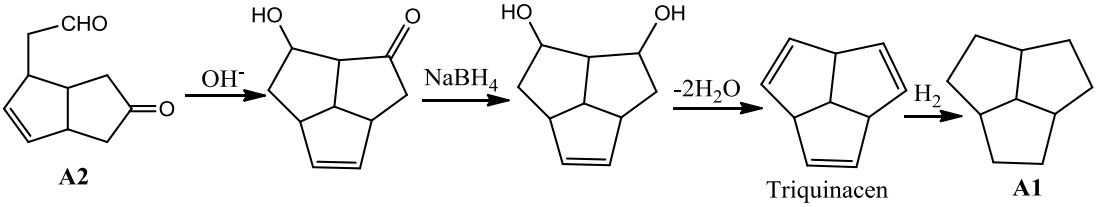
Hướng dẫn chấm

a) Cơ chế phản ứng chuyển vị nhiệt từ A1 tạo thành ađamantan

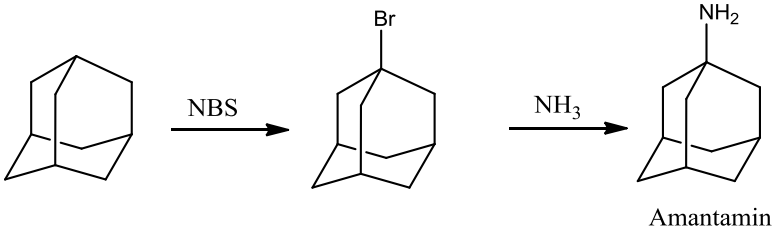


A1

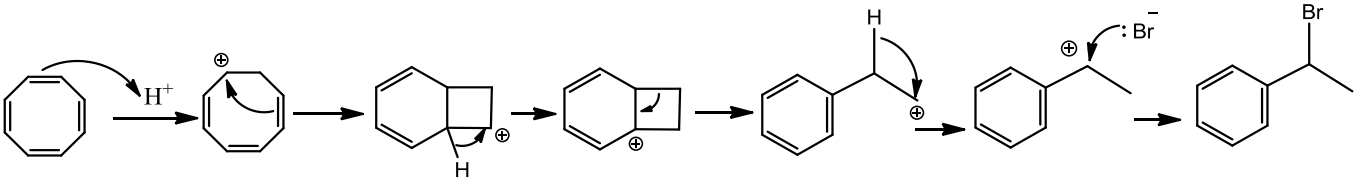
b) Tổng hợp triquinacen và **A1** từ **A2**



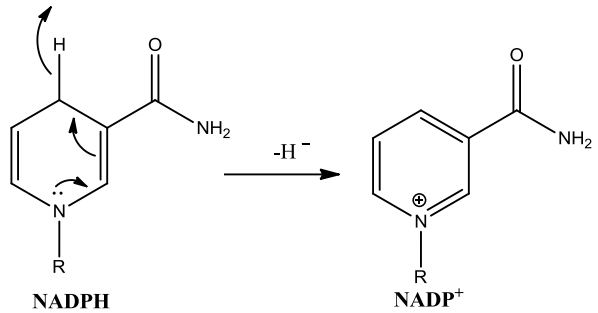
c) Tổng hợp Amantađin



d) Cơ chế phản ứng của xicllooctatetraen với HBr tạo thành **A3**

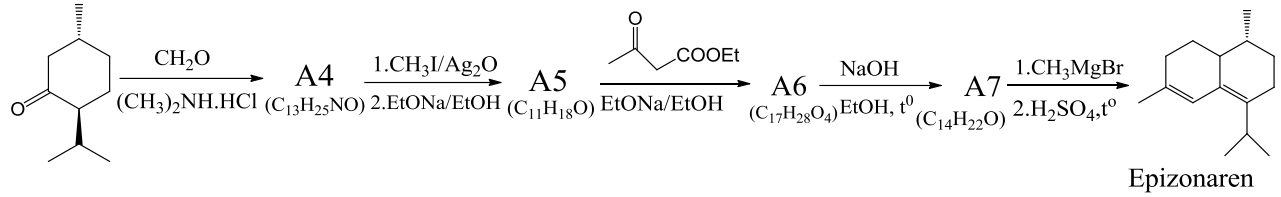


e) Giải thích tính khử của **NADPH**



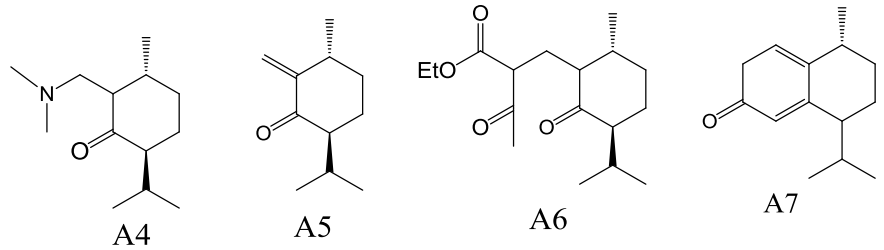
Khi NADPH tách ion hyđrua tạo thành trung gian $NADP^+$ có tính thơm bền vững về mặt năng lượng và điện tích nhờ sự tham gia của đôi điện tử không phân chia của nguyên tử Nitơ trong vòng.

2. Hidrocacbon epizonaren ($C_{15}H_{24}$) được phân lập từ tinh dầu loài Salvia fruticosa Mill (Labiatae). Epizonaren được sử dụng trong công nghệ chất thơm. Con đường tổng hợp hóa học epizonaren như sau:



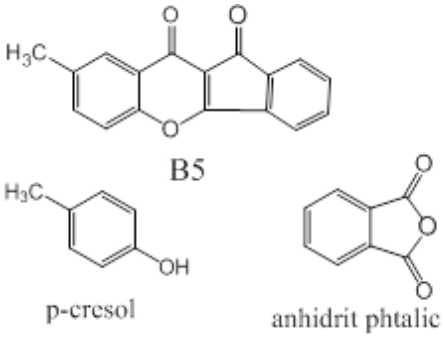
Xác định cấu tạo các chất **A1**, **A5**, **A6**, và **A7**. Không cần xét đến hóa lập thể.

Hướng dẫn chấm:



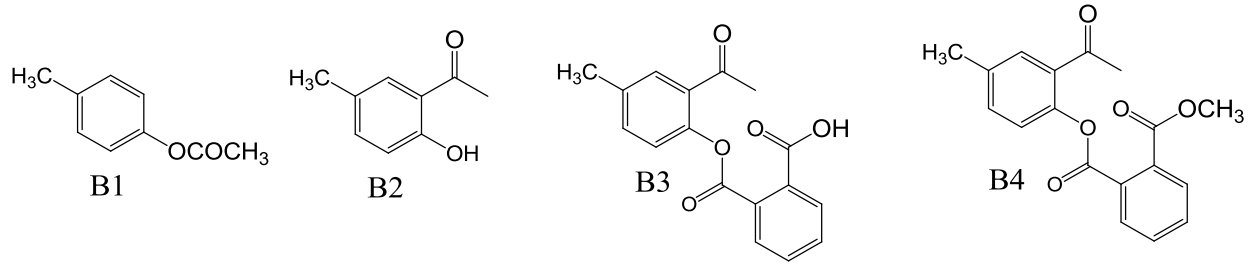
3. Cho p-cresol phản ứng với anhiđrit axetic, thu được **B1**. Đồng phân hóa **B1** với sự có mặt của $AlCl_3$ thu được **B2**. Cho **B2** phản ứng với anhiđrit phtalic, thu được **B3**. Thực hiện phản ứng este hóa **B3** bằng CH_2N_2, thu được **B4**. Trong điều kiện xúc tác bazơ (KOH/piriđin), **B4** chuyển thành **B5** lần lượt qua các giai đoạn ngưng tụ Claisen, hemiaxetal hóa và tách nước.

Xác định cấu tạo các chất **B1**, **B2**, **B3** và **B4**.



Hướng dẫn chấm:

Cấu tạo các chất như sau:

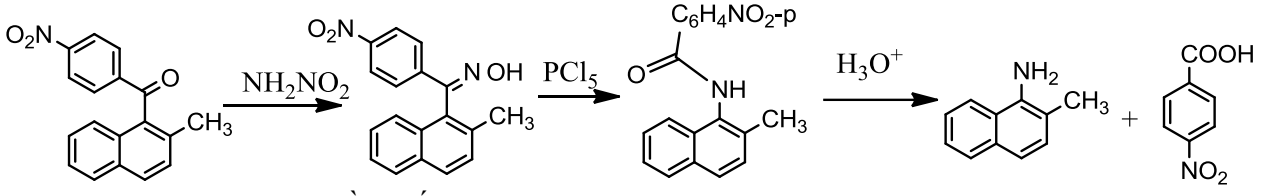


Câu 2

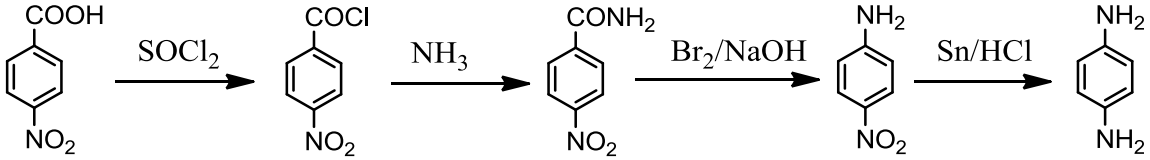
1. Từ 2-metyl-1-(4-nitrobenzoyl)naphtalen, viết sơ đồ điều chế axit p-nitrobenzoic và 2-metyl-1-naphtylamin, biết trong tổng hợp cần dùng NH_2OH. Từ axit p-nitrobenzoic, viết sơ đồ điều chế p-phenylendiamin.

Hướng dẫn chấm:

+ Từ 2-metyl-1-(4-nitro benzoyl)naphtalen, điều chế axit p-nitrobenzoic và 2-metyl-1-naphtylamin:



+ Từ axit p-nitrobenzoic điều chế p-phenylenđiamin

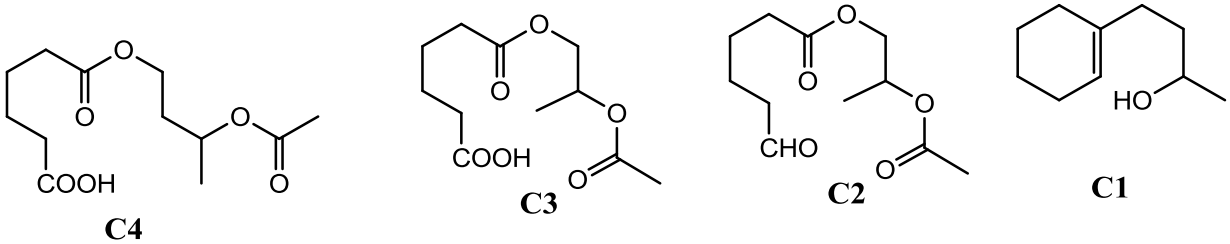


2. Hợp chất **C1** ($C_{10}H_{18}O$) phản ứng với CH_3MgBr, tạo khí metan; phản ứng với PCC, tạo thành axeton; phản ứng với $KMnO_4$ loãng, lạnh tạo thành chất $C_{10}H_{20}O_3$. Axetyl hóa **C1** bằng CH_3COCl, sau đó ozon phân/ khử hóa, thu được **C2** ($C_{12}H_{20}O_4$). Oxi hóa **C2** bằng nước brom thu được **C3** ($C_{12}H_{20}O_3$). Chất **C3** tham gia phản ứng chuyển vị Baeyer Villiger với m-CPBA (tỉ lệ mol 1:1) thu được nhiều đồng phân trong đó có **C4** ($C_{12}H_{20}O_6$). Thủy phân **C4** với H_2SO_4/H_2O, thu được axit ađipic $HOOC(CH_2)_4COOH$, butan-1,3-điol và axit axetic.

Xác định các chất **C1**, **C2**, **C3** và **C4**.

Hướng dẫn chấm:

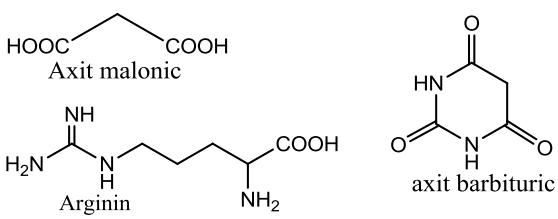
Từ sản phẩm axit ađipic HOOC-$(CH_2)_4$-COOH, butanđiol-1,3 và axit axetic, theo dữ kiện **C1** phản ứng với PCC tạo thành xeton, suy ra đầu ancol bậc 2 của butanđiol-1,3 có sẵn từ chất đầu **C1**. Vì vậy, cấu tạo của **C4** hoàn toàn xác định. Từ đó xác định được cấu tạo các chất **C1**, **C2**, **C3**.



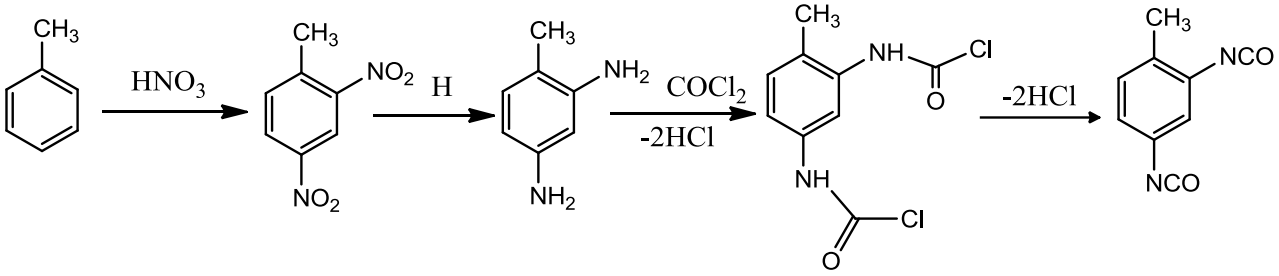
3. a) Vật liệu xốp poliuretan được sử dụng rộng rãi. Đề xuất sơ đồ tổng hợp poliuretan từ toluen và etilen glicol. Biết rằng bước cuối cùng là phản ứng của etilen glicol với toluen-2,4-điisoxianat (chứa nhóm chức NCO).

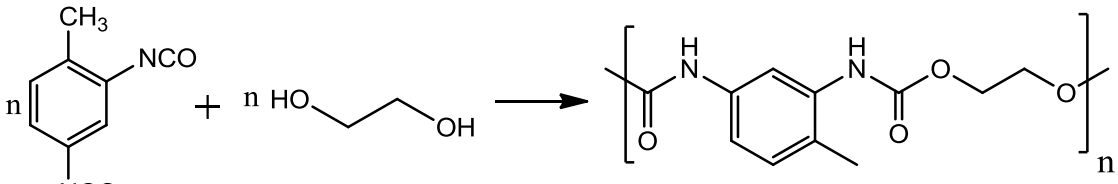
b) Amino axit arginin chuyển hóa bởi enzym arginaza thành **D1** và onithin **(D2)**. Trong cơ thể người, **D2** tham gia đào thải axit benzoic dưới dạng hợp chất **D3** ($C_{19}H_{20}N_2O_4$). **D1** phản ứng với axit malonic tạo thành axit barbituric là hợp phần của riboflavin.

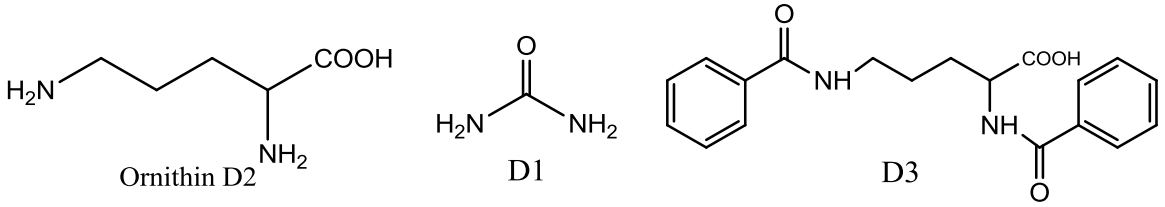
Xác định các chất **D1**, **D2** và **D3**.



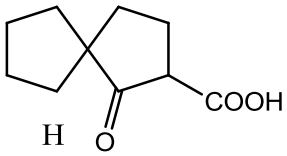
Hướng dẫn chấm







4. Hợp chất **A** ($C_8H_{16}O_2$) không tác dụng với H_2/Ni đun nóng. Cho **A** tác dụng với HIO_4, thu được **A1** (C_3H_6O) có khả năng tham gia phản ứng iođofom và **A2** (C_5H_8O). Đun nóng **A** có mặt H_2SO_4, thu được chất **B** ($C_8H_{14}O$) chứa vòng 6 cạnh. Cho **B** phản ứng với 2,4-đinitrophenylhiđrazin, thu được **C**; cho **B** phản ứng với H_2/Ni đun nóng thu được chất **D**. Đun nóng **D** với H_2SO_4 đặc, thu được **E** (C_8H_{14}). Ozon phân **E**, sau đó khử hóa ozonit với Zn/HCl hoặc oxi hóa với H_2O_2, đều thu được **F** ($C_8H_{14}O_2$). F tham gia phản ứng iođofom sau đó axit hóa, thu được **G** ($C_6H_{10}O_4$).



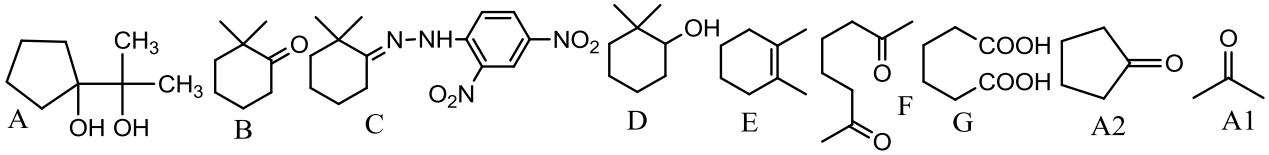
a) Xác định cấu tạo các chất **A**, **A1**, **A2**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F** và **G**. Đề xuất cơ chế từ **A** sang **B**.

b) Đề xuất phương pháp điều chế β-xetoeste **H** từ **A2** (C_5H_8O) và etanol.

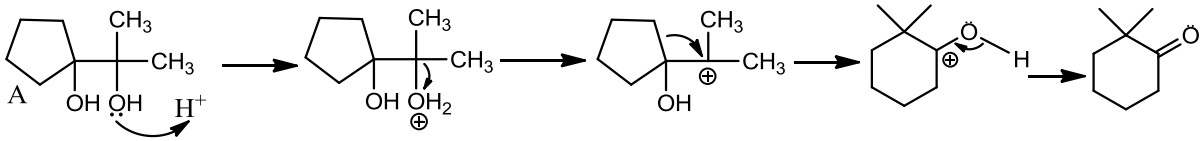
Hướng dẫn chấm:

a) Xác định cấu tạo các chất **A**, **A1**, **A2**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F** và **G:**

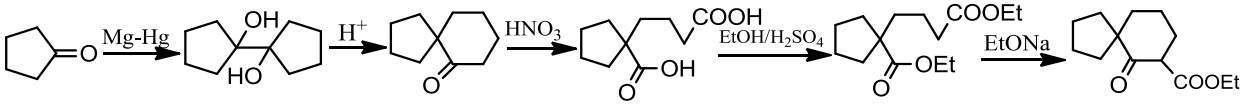
A ($C_8H_{16}O_2$) không tác dụng với H_2/Ni nên độ bất bão hòa bằng 1 và không chứa vòng xiclopropan và xiclobutan, A tác dụng với HIO_4, thu được A_1 (C_3H_6O) và A_2 (C_5H_8O) nên A có cấu tạo điol có nhánh đimetyl. A có cấu tạo như sau:



Đề xuất cơ chế chuyển hóa từ **A** sang **B**



b) Đề xuất phương pháp chuyển **A2** (C_5H_8O) và etanol thành β-xetoeste **H.**



Câu 3

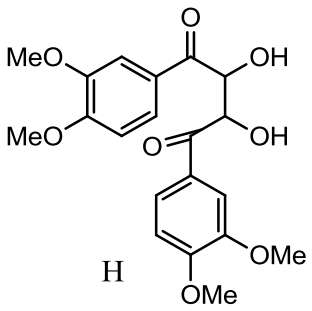
1. Hợp chất **A** ($C_{20}H_{20}O_7$) là hợp phần wasabiside-E (phân lập từ rễ cây mù tạt). Một mol **A** phản ứng với 2 mol Ac_2O/piriđin, thu được chất **B** ($C_{24}H_{24}O_9$). Oxi hóa **B** bằng $KHSO_5$/KBr, thu được chất **C** ($C_{24}H_{22}O_{10}$). Metyl hóa hoàn toàn **A**, rồi oxi hóa bằng $KHSO_5$/KBr, thu được **D** ($C_{22}H_{22}O_8$). Cho **C** phản ứng với m-CPBA, sau đó thủy phân bằng dung dịch kiềm, rồi axit hóa, thu được **E** ($C_7H_8O_3$) và **F** ($C_6H_8O_7$). Nếu thay nhóm metoxi trong **E** bằng hiđro, thu được hiđroquinon (benzen-1,4-điol). Cho **F** phản ứng với CrO_3/H_2SO_4, thu được $(HOOC)_2CH\text{-}CH(COOH)_2$. Thủy phân **D** bằng dung dịch NaOH, rồi axit hóa; cho sản phẩm thủy phân phản ứng với CrO_3/AcOH, thu được **G**. Cho **G** phản ứng với hỗn hợp Ag_2O và Br_2, rồi thủy phân sản phẩm tạo thành bằng dung dịch kiềm, thu được **H**. Oxi hóa 1 mol **H** bằng HIO_4, thu được tối đa 2 mol axit 3,4-đimetoxibenzoic và 2 mol HCOOH.

Xác định cấu tạo của các chất **A, B, C, D, E, F, G** và **H.**

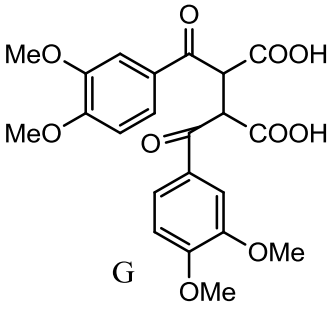
Hướng dẫn chấm:

Xác định cấu tạo các chất A, B, C, D, E, F, G và H

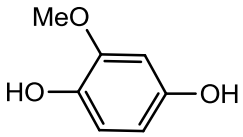
- Tìm hợp chất H: khi oxi hóa 1 mol HIO_4 thì thu được tối đa 2 mol axit 3,4-đimetoxibenzoic và 2 mol HCOOH, do đó, xác định cấu của H.



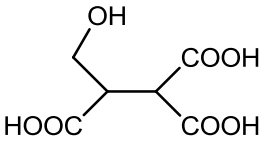
H



G

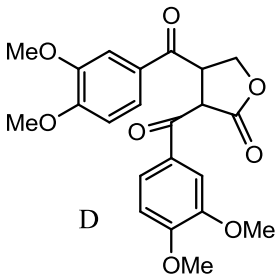


E

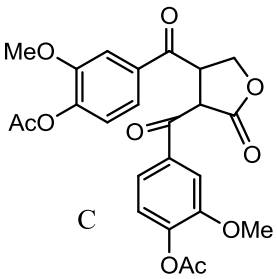


F

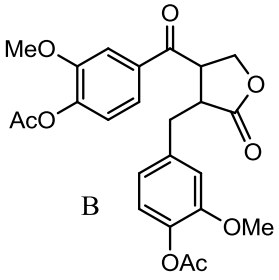
- Tìm hợp chất G: G phản ứng với hỗn hợp Ag_2O và Br_2 rồi thủy phân tạo thành H, nên hai nhóm OH của hợp chất H sẽ là nhóm COOH trong phản ứng G.
- Tìm hợp chất E Nếu loại nhóm metoxxi trong E thì thu được hiđroquinon. Vì vậy, E là metoxihđroquinon.
- Tìm hợp chất F: Hợp chất F có độ bất bão hòa: N = (6.2 + 2 -8) : 2 = 3. Sau khi oxi hóa bằng CrO_3 trong sự có mặt của H_2SO_4 thu được hợp chất có độ bất bão hòa N = 4. Do đó, hợp chất F ban đầu có bộ khung như hợp chất $HOOC)_2CH\text{-}CH(COOH)_2$, nhưng thay một nhóm COOH bằng nhóm CH_2OH.
- Tìm hợp chất C. hợp chất C có khối lượng phân tử 470 g/mol, sau khi oxi hóa rồi thủy phân thu được hợp chất E (M = 140 g/mol) và F (M = 192 g/mol), vì thế nhiều khả năng, hợp chất C được tạo ra từ 2 mol hợp chất E và 1 mol hợp chất F. Điều này được khẳng định khi xử lí hợp chất D và đối chiếu với hợp chất G.
- Từ đó xác định được công thức cấu tạo của D, C, B và A.



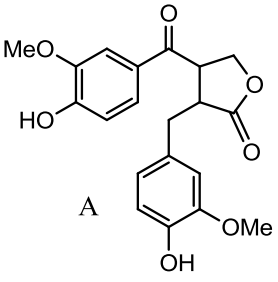
D



C



B



A

2. Bengamit **(X)** có công thức $C_{17}H_{30}N_2O_6$ là hợp chất thiên nhiên trung tính được tách ra từ loài hải miên. Ozon phân **X**, sau đó khử hóa ozonit với Zn/HCl, thu được 2-metylpropanal và **X1**. Thủy phân hoàn toàn **X1** bằng dung dịch kiềm, thu được lysin $H_2N[CH_2]_4CH(NH_2)COOH$ có cấu hình (S) và

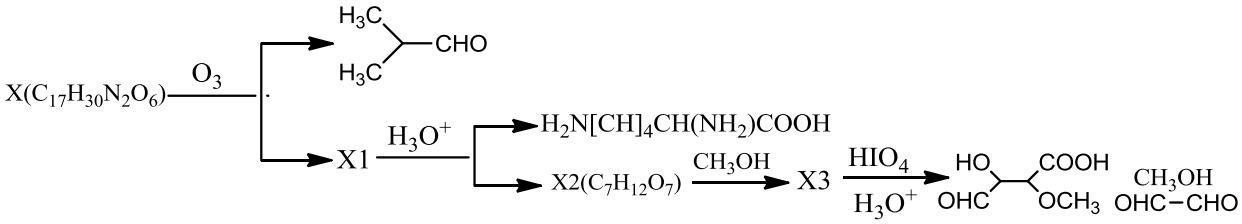
X2 ($C_7H_{12}O_7$). Nhóm hemiaxetal của **X2** phản ứng với CH_3OH/HCl, thu được **X3** ($C_8H_{14}O_7$). Cho **X3** phản ứng với HIO_4 dư, sau đó thủy phân, thu được các sản phẩm: axit (2R, 3R)-3hiđroxi-2-metoxi-4-oxobutanoic, etanđial và metanol.

a) Xác định cấu tạo các chất **X1, X2, X3** và **X**. Biểu diễn mỗi tâm lập thể bằng kí hiệu Z, E, R, S và (*).

b) Tính tổng số đồng phân lập thể của chất **X** (bao gồm các đồng phân hình học và quang học).

Hướng dẫn chấm:

Tóm tắt bài:



a) Xác định cấu tạo **X3**.

Do **X3** có phản ứng với HIO_4 dư sau đó thủy phân tạo thành các sản phẩm (2R,3R)-3-hiđroxy-2-metoxy-4-oxobutanoic, etanđial và metanol nên **X3** là xetal và có 2 nhóm OH cạnh nhau.

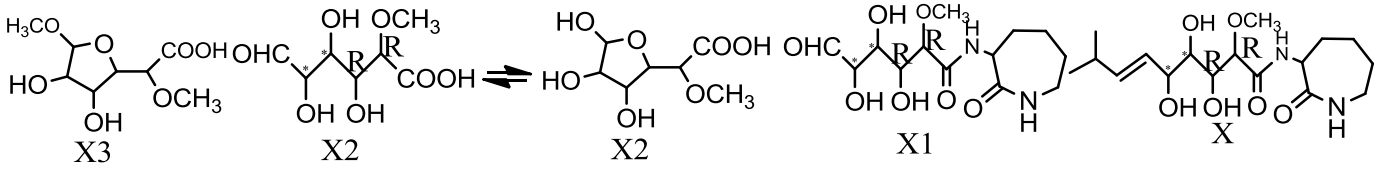
- Xác định cấu tạo **X1**, **X2**.

Do X2 phản ứng với metanol có mặt HCl thu được X3 ($c_8H_{14}O_7$) nên X2 là xetan của X3.

- Xác định cấu tạo của X ($C_{17}H_{30}N_2O_6$)

Vị trí hai nhóm cacbonyl sinh ra sau quá trình ozon hóa là vị trí của nối đôi tương ứng. Từ độ không no bằng 4, từ tính chất trung tính của X nên X chứa hai nhóm C=O, một nối đôi C=C và một amit vòng no bằng 4, từ tính chất trung tính của X nên X chứa hai nhóm C=O, một nối đôi C=C và một amit vòng.

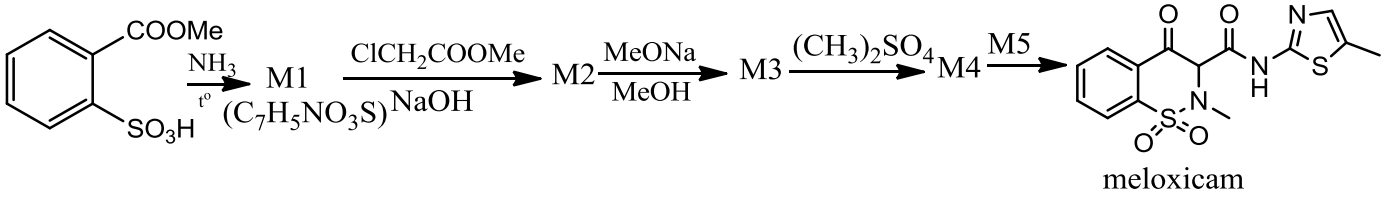
Cấu tạo của các chất được tóm tắt dưới đây:



b) Tính số đồng phân lập thể của chất X (bao gồm các đồng phân hình học và quang học).

Vì chất X có 3 trung tâm lập thể chưa xác định nên số đồng phân lập thể là: $2^3 = 8$ đồng phân.

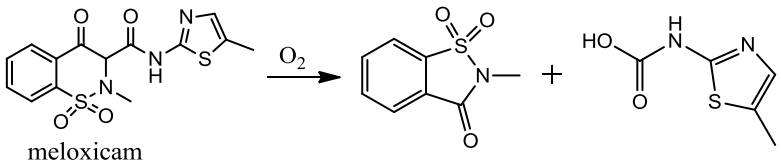
3. Meloxicam là thuốc chữa bệnh bệnh viêm và thoái khợp. Sơ đồ tổng hợp meloxicam như sau:



a) Xác định cấu tạo các chất M1, M2, M3, M4 và M5. Tổng hợp chất M5 từ thioure (NH_2CSNH_2).

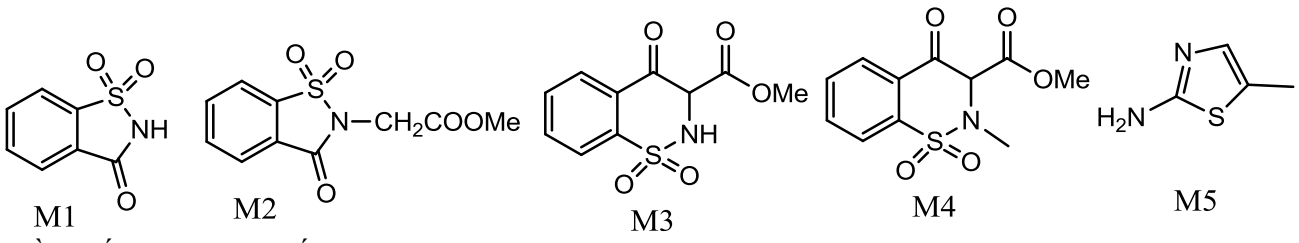
b) Meloxicam bị đào thải theo cơ chế oxi hóa bởi oxi phân tử với xúc tác sinh học theo sơ đồ bên.

Hoàn thành cơ chế chuyển hóa đào thải meloxicam.

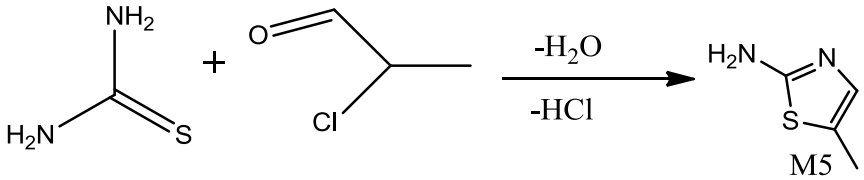


Hướng dẫn chấm:

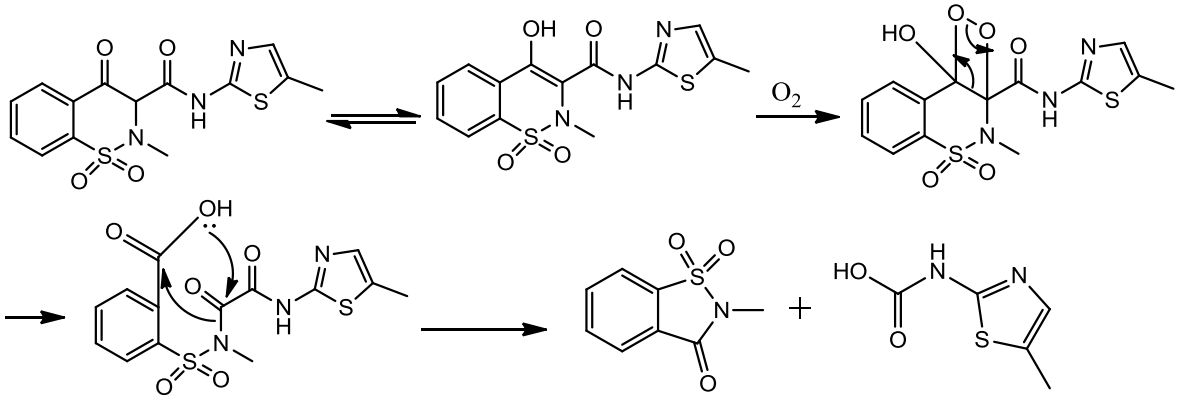
a) Xác định cấu tạo các chất **M1, M2, M3, M4, M5.**



Điều chế M5 từ hợp chất thioure (H_2NCSNH_2).



b) Hoàn thành cơ chế chuyển hóa đào thải của meloxicam.

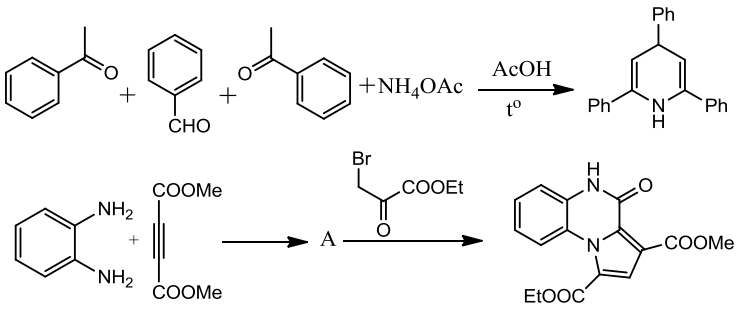


4. Phản ứng đa tác nhân là phương pháp tiên tiến để tổng hợp các dị vòng thơm.

a) Dị vòng 1,4-đihiđro piriđin tạo thành qua các giai đoạn ngưng tụ anđol, tạo imin, cộng Michael và ngưng tụ aza-anđol theo sơ đồ bên.

Đề xuất cơ chế của phản ứng.

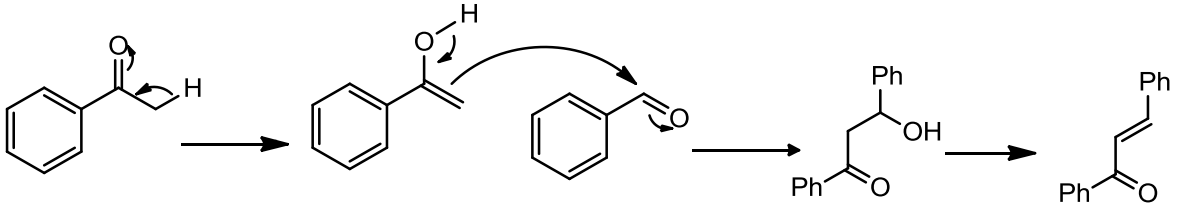
b) Hợp chất đa dị vòng chứa pyrazin hình thành theo sơ đồ bên. Đề xuất cơ chế phản ứng.



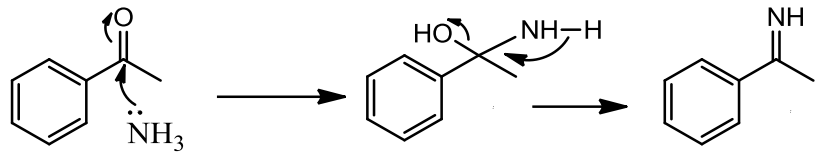
Hướng dẫn chấm:

a) Đề xuất cơ chế của phản ứng:

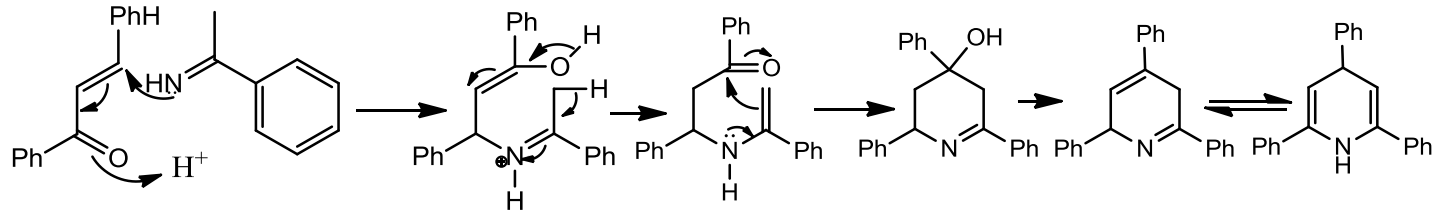
+ Giai đoạn ngưng tụ anđol, tạo imin, cộng michael và ngưng tụ aza-anđol theo sơ đồ bên. Đề xuất cơ chế phản ứng.



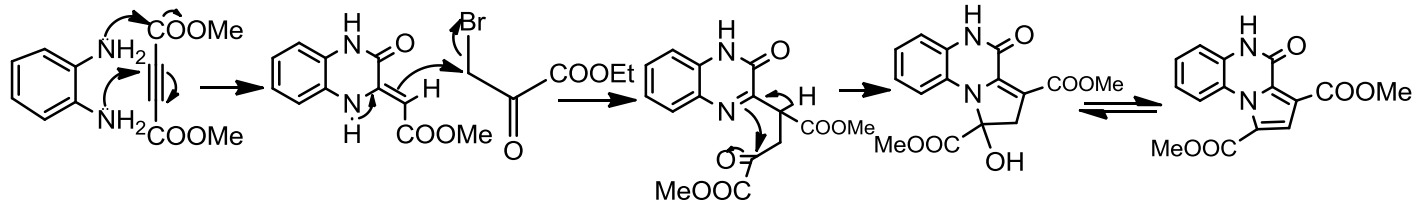
+ Giai đoạn tạo imin:



+ Giai đoạn cộng Michael và ngưng tụ aza-anđol

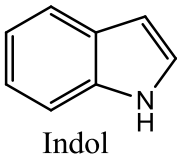


b)



Câu 4

1. Dị vòng thơm inđol là hợp phần truyền tín hiệu kích hoạt các hoạt động của tế bào như serotonin (truyền dẫn xung thần kinh), axit 3-inđolylaxetic (kích thích sinh trưởng cây non và chồi rất mạnh thông qua tín hiệu thụ thể), Calis (điều trị rối loạn cương dương thông qua tín hiệu thụ thể đặc hiệu trên tế bào biểu mô thành mạch máu),… Chuyển động của electron π trong inđol tương tự hạt trong giếng thế tròn, gây ra tính thơm và các trạng thái "chấm lượng tử'' thu phát năng lượng dưới dạng vi tín hiệu điện tử.



Indol

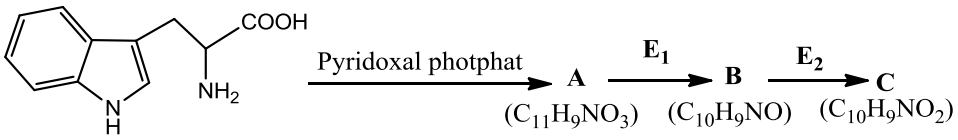
a) Giả thiết năng lượng của các electron π trong hệ vòng thơm inđol tính theo mô hình hạt trong giếng thế tròn, năng lượng E_n tính theo biểu thức bên. Trong đó n là số lượng tử chính (n = 0, ± 1, ± 2, ± 3,…0; h là hằng số Planck, h = 6,6261.10^{-34}J.s.=, m_e là khối lượng electron, m_e = 9,1094.10^{-31}Kg, π = 3,1416; r(m) là bán kính của giếng thế tròn.

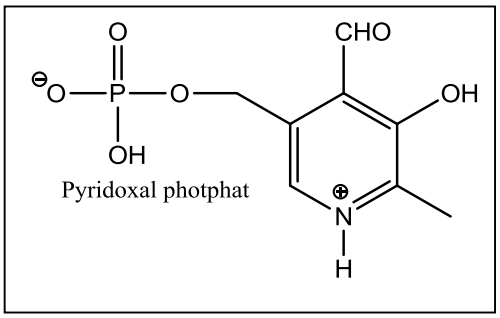
$$E_n = \frac{n^2h^2}{8m_e\pi^2r^2}$$

Tính chu vi và bán kính chuyển động của các electron π. Giả thiết chu vi chuyển động của electron π bằng chu vi giếng thế tròn và bằng chiều dài mạch liên hợp; độ dài liên kết trung bình giữa cacbon và cacbon là 1,4 $\overset{o}{A}$; độ dài liên kết trung bình giữa cacbon và nitơ là 1,25 $\overset{o}{A}$.

- Tính bước sóng λ (nm) của photon kích thích 1 electron từ HOMO lên LUMO. Biết c = 2,9979.10^8(m/s).

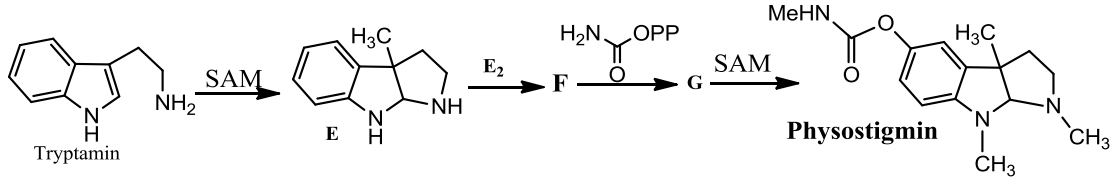
b) Quá trình sinh chuyển hóa tryptophan theo sơ đồ sau:

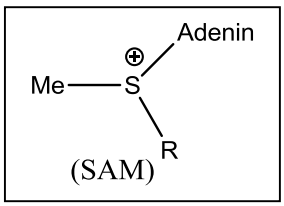




Biết rằng **E₁** là enzym đecacboxyl hóa, **E₂** là enzym oxi hóa, pyriđoxal photphat là tác nhân loại amin. Xác định cấu tạo các chất **A**, **B**, và **C**.

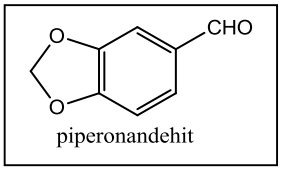
c) Tryptophan bị đecacboxyl hóa tạo thành tryptamin và chuyển hóa thành physostigmin theo sơ đồ sau:





Biết rằng, **E2** là enzym oxi hóa, **SAM** có vai trò như tác nhân hóa học CH_3I, PP là gốc điphotphat. Xác định các chất **F** và **G**. Đề xuất cơ chế chuyển hóa **D** thành **E**.

d) Chất **K** là hoạt chất để bào chế thuốc Calis. Chất **K** được tổng hợp như sau: cho etyl este của trytophan phản ứng với piperonanđehit có xúc tác axit, thu được sản phẩm đóng vòng Pictet Spengler **H** phản ứng với CH_3NH_2, thu được chất **I**. Cho **I** phản ứng với $ClCH_2COCl$, thu được chất **K** ($C_{22}H_{19}N_3O_4$). Xác định công thức cấu tạo các chất **H**, **I** và **K**.



piperonandehit

Hướng dẫn chấm:

a) Chu vi chuyển động của các electron π: $2.L_{C\text{-}N} + 7.L_{C\text{-}C} = 2.1,25 + 7.1,4 = 12,3$ ($\mathring{A}$)

- Bán kính của giếng thế tròn: $r.2.\pi = r.2.3,1416 = 12,3 \Rightarrow r = 1,96\,\mathring{A}$
- hệ có 10 electron π, phân bố vào các obitan như sau:

n = 0:	2 electron
n = $\pm$1:	4 electron
n = $\pm$ 2:	4 electron

- Vậy mức HOMO ứng với n = $\pm$2; mức LUMO ứng với n = $\pm$3.
- Hiệu hai mức năng lượng HOMO và LUMO tương ứng với năng lượng photon cần kích thích:

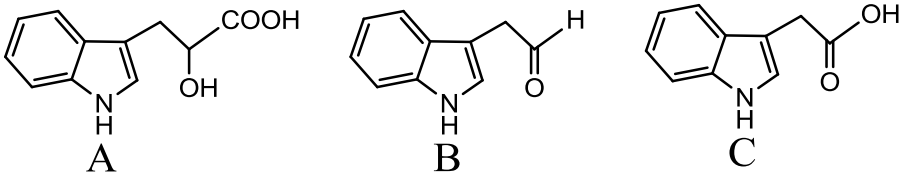
$$\Delta E = E_{HOMO} - E_{LUMO} = \frac{h^2}{8m_e\pi^2 r^2}(n^2_{LUMO} - n^2_{HOMO}) = \frac{(6,6261.10^{-34})^2}{8.9,1094.10^{-34}.3,1416^2.(1,96.10^{-10})^2}(9-4) = 7,495.10^{-19}\,J$$

- Bước sóng cần thiết để kích thích electron:

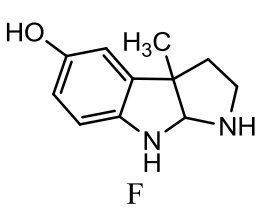
$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,6261.10^{-34}.2,9979.10^8}{\lambda} = 7,945.10^{-19}$$

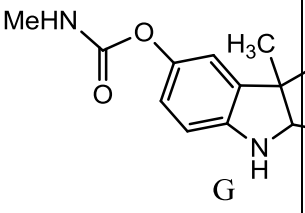
- Vậy, $\lambda = 2,5.10^{-7}$ (m) = 250 nm.

b) Xác định các chất A, B, và C

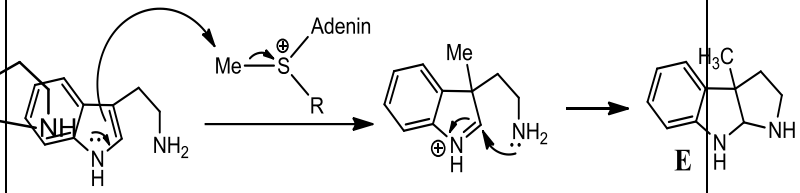


c) Xác định cấu tạo của các chất **F** và **G**:

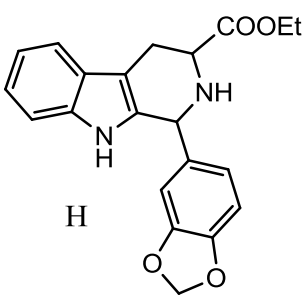


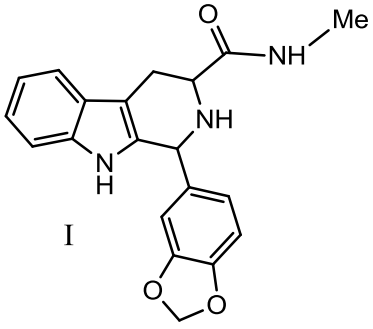


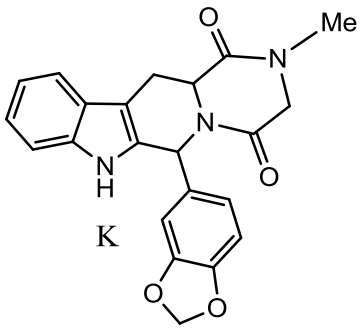
Đề xuất cơ chế chuyển hóa từ từ **D** thành **E**:



d) Xác định cấu tạo các chất **H**, **I**, **K**.

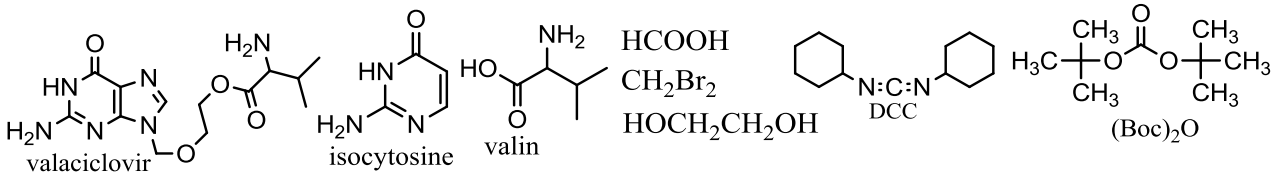






2. Aciclovir là thuốc khánh virut Herpes. Tiền thuốc của aciclovir là valaciclovir.

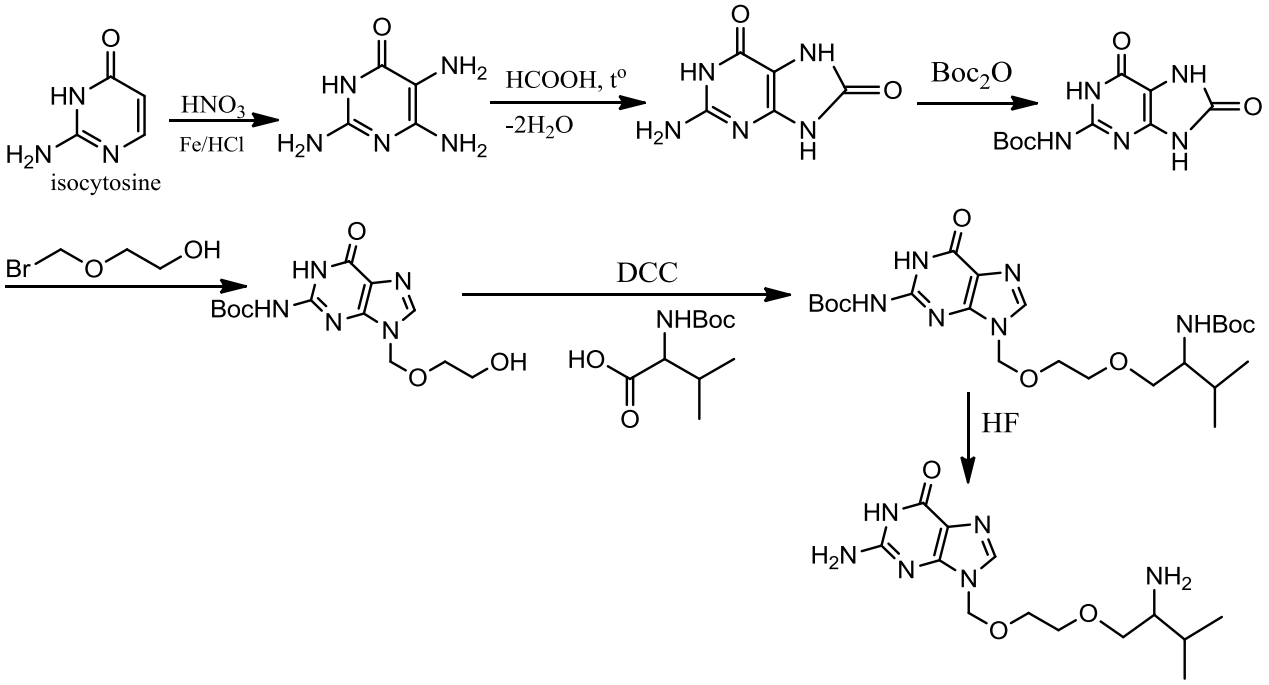
a) Hoàn thành sơ đồ tổng hợp valaciclovir từ các chất cho dưới đây:

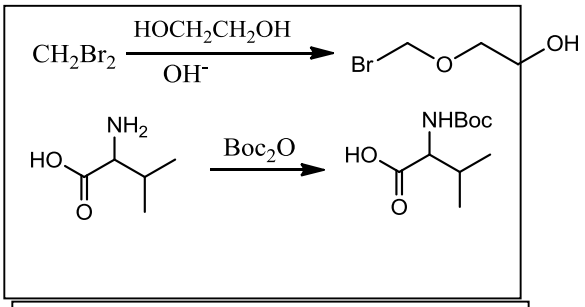


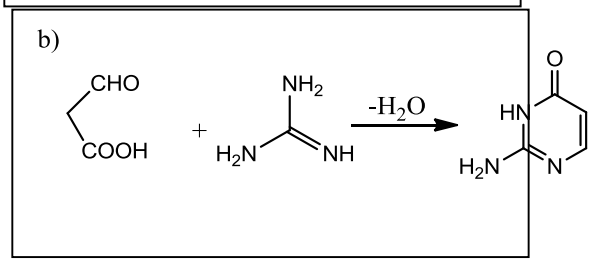
b) Đề xuất sơ đồ tổng hợp dị vòng isocytosine từ hợp chất có ba nguyên tử cacbon và hợp chất chứa nitơ.

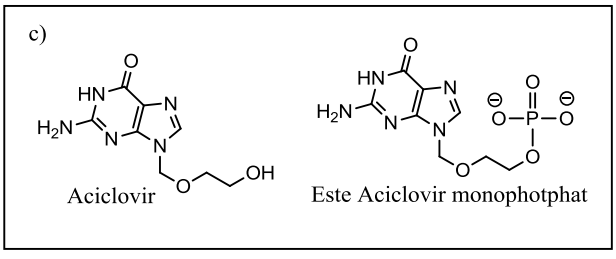
c) Tiền thuốc valaciclovir bị thủy phân thành aciclovir sau chuyển thành aciclovir monophotphat ($C_8H_{10}N_5O_6P^{2-}$) và đi vào quá trình diệt virut. Xác định cấu tạo của aciclovir và aciclovir monophotphat.

Hướng dẫn chấm:

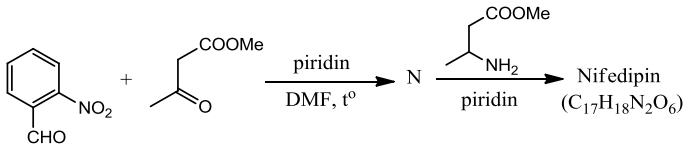




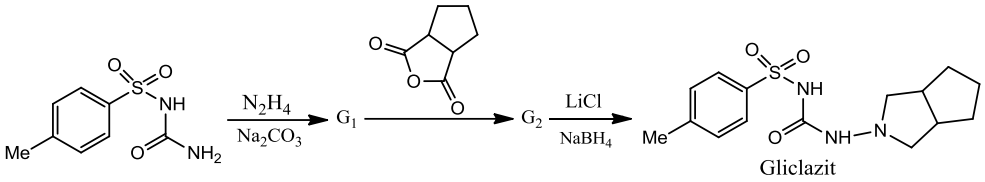




3. a) nifeđipin là hoạt chất để bào chế thuốc trị bệnh cao huyết áp theo cơ chế chẹn kênh canxi trong tế bào cơ trơn. Nifeđipin được tổng hợp theo quy trình theo sơ đồ bên.
Xác định cấu tạo các chất N và Nifeđipin.

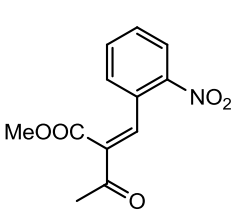


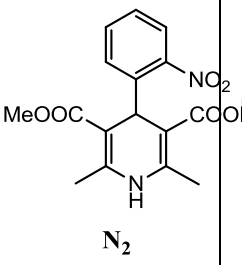
b) Gliclazit là hoạt chất dễ bào chế thuốc đường huyết. Gliclazit được tổng hợp theo quy trình theo sơ đồ bên.
Xác định cấu tạo các chất **G1** và **G2**.



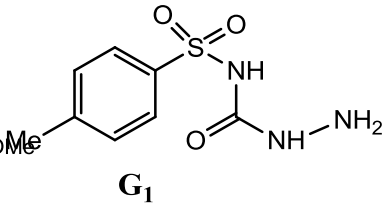
Hướng dẫn chấm

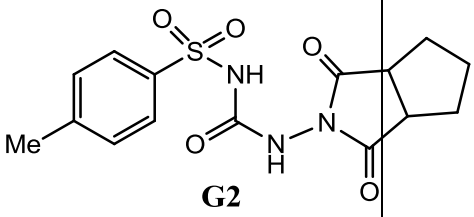
a) Xác định cấu trúc tạo các chất N_1 và N_2





b) Xác định cấu tạo các chất G_1 và G_2





Câu 5

1. Thực hiện quy trình giãn nở đẳng nhiệt 2 mol khí argon (coi là lí tưởng) ở 400 K từ thể tích 5,0 dm^3 đến thể tích gấp 5 lần. tính công và nhiệt của quá trình. Giải thích ý nghĩa của các giá trị công và nhiệt thu được.

2. Cho các phản ứng 2A →B, được tiến hành trong điều kiện đẳng tích. Sự phụ thuộc của nồng độ chất B theo thời gian được cho trong bảng. Xác định bậc và hằng số tốc độ của phản ứng.

t (phút)	0	10	20	30	40	∞
[B] (mol.L^{-1})	0	0,089	0,153	0,200	0,230	0,312

3. Để xác định giá trị pH của dung dịch X gồm HB 0,135 M, 0,050 M và NH_4Cl 0,065 M, tiến hành thí nghiệm sau: nhỏ vài giọt dung dịch chất chỉ thị HIn (pK_a = 4,533) vào dung dịch X (giả sử thể tích và pH của dung dịch X không đổi), rồi đo độ háp thụ quang a của dung dịch thu được trong cuvet có bề dày lớp dung dịch l = 1 cm ở hai lớp có bước sóng $\lambda_1 = 490nm$ và $\lambda_2 = 625nm$ (giả sử chỉ có HIn và In^- hấp thụ photon tại hai bước sóng này). Kết qủa, giá trị A tại hai bước sóng tương ứng lần lượt là 0,157 và 0,222. Biết rằng, độ hấp thụ quang A của dung dịch tuân theo định luật Lambert-Beer ($A = \varepsilon.l.C$) và có tính chất cộng tính (A = A_1 + A_2 + A_3).

Hệ số hấp thụ mol phân tử, ε (L.$mol^{-1}cm^{-1}$) của HIn và In^- tại các bước sóng 490 nm và 625 nm cho trong bảng sau:

	ε (HIn) (L.$mol^{-1}.l^{-1}.cm^{-1}$)	ε (In^-) (L.$mol^{-1}.l^{-1}.cm^{-1}$)
$\lambda_1 = 490nm$	$9,04.10^2$	$1,08.10^2$
$\lambda_2 = 625nm$	$3,52.10^2$	$1,65.10^3$

a) Tính pH của dung dịch X và hằng số phân li của axit (K_a) của axit HB.

b) Sục khí NH_3 vào 50,0 mL dung dịch X đến pH = 9,24 thì hết a mol (thể tích dung dịch X không đổi). Tính a.

Cho biết; $pK_a(NH_4^+)$ = 9,24; $pK_w(H_2O)$ = 14,0.

Hướng dẫn chấm

1. Công giãn nở đẳng nhiệt

$A = -nRT.\ln\frac{V_2}{V_1} = 2.8,3145.400.\ln\frac{25}{5} = -10705(J) = -10,705(kJ)$. Hệ sinh công nên công có giá trị âm.

Vì khí lí tưởng thực hiện quá trình giãn nở đẳng nhiệt nên $\Delta U = 0$. Theo nguyên lí 1, $\Delta U = Q + A = 0$, do đó $Q = -W = 10,705kJ$. Vì trong quá trình giãn nở đẳng nhiệt nội năng không thay đổi nên muốn sinh công hệ phải nhận nhiệt từ bên ngoài, vì thế nhiệt được tính là dương.

2. Theo hệ số tỉ lượng trong phương trình tổng quát $[B]_O = [A]_0/2$ nên $[A]_O$ = 0,624 mol/L và [A] = $[A]_o$ -2[B].

Lập bảng số liệu như sau:

t (phút)	0	10	20	30	40
[B] mol/L	0	0,089	0,153	0,200	0,230
[A] mol/L	0,624	0,446	0,318	0,224	0,164

- Quan sát sự giảm nồng độ A theo thời gian thấy, thời gian để [A] giảm ½ là 20 phút và không phụ thộc nồng độ đầu. Như vậy bậc của A là bậc 1 và cũng là bậc chung của phản ứng.

- Từ $\frac{d[A]}{dt} = -k_A.[A]$, lấy tích phân sẽ có $\ln\frac{[A]_o}{[A]} = k_A t$.

Dựa vào thời gian bán hủy thì $k_A = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{20} = 0,0346\ phut^{-1} = 5,776.10^{-4}\ giay^{-1}$

Vì tốc độ chung của phản ứng $v = -\frac{1}{2}\frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{2}k[A]$, nên $k = \frac{k_A}{2} = 2,89.10^{-4}\ giay^{-1}$

3. a) Trong dung dịch Y có tồn tại cân bằng phân li của chỉ thị HIn:

$HIn \rightleftharpoons H^+ + In^-$ $K_a(HIn)$ (1)

Do chỉ có chỉ thị HIn và In^- hấp thụ proton nên áp dụng định luật Lambert-Beer cho hai cấu tử thu được các biểu thức tại mỗi bước sóng sau;

Tại $\lambda_1 = 490nm$:

$A_1 = \varepsilon_{HIn}.I.[HIn] + \varepsilon_{In^-}.I.[In^-] = 9,04.10^2.[HIn] + 1,08.10^2.[In^-] = 0,157$ (2)

$\lambda_2 = 625nm$:

$A_2 = \varepsilon_{HIn}.I.[HIn] + \varepsilon_{In^-}.I.[In^-] = 3,52.10^2.[HIn] + 1,65.10^3.[In^-] = 0,222$ (3)

Từ (2) và (3) suy ra: $[HIn] = 1,617.10^{-4}$ (M); $[In^-] = 1,00.10^{-4}$ (M)

Từ cân bằng (1), tính được:

$$\left[H^+\right] = \frac{[HIn].K_a(HIn)}{\left[In^-\right]} = \frac{1,617.10^{-4}.2,93.10^{-3}}{1,00.10^{-4}} = 4,74.10^{-5}(M)$$

$$\Rightarrow pH_Y = 4,32$$

* Tính K_a của axit HX: vì pH = 4,32 nên có thể bỏ qua sự phân li của H_2O.

Các cân bằng trong dung dịch Y:

$HX \rightleftharpoons H^+ + X^-$ $K_a(HX)$

$NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3$ $K_a(NH_4^+) = 10^{-9,24}$

Ta có, theo định luật bảo toàn proton:

$[H^+] = [X^-] - 0,05 + [NH_3]$

$$10^{-4,32} = (0,135 + 0,05)\frac{K_a}{K_a + 10^{-4,32}} - 0,05 + 0,065\frac{10^{-9,24}}{10^{-9,24} + 10^{-4,32}}$$

$\Rightarrow K_a = 1,77.10^{-5}$

Chú ý: Thí sinh công có thể lập luận để bỏ qua sự phân li của NH_4^+ và tính K_a như sau:

Tại pH = 4,32, bỏ qua cân bằng phân li của H_2O.

$$[NH_3] = C_{NH_4^+}\frac{K_a}{K_a + 10^{-4,32}} = 0,065\frac{10^{-9,24}}{10^{-9,24} + 10^{-4,32}} = 7,815.10^{-7} \ll 10^{-4,32}$$

Nên tính K_a theo cân bằng phân li của axit HX:

	HX $\rightleftharpoons$	H^+ +	X^-	$K_a(HX)$
[ ]	$0,135 - 10^{-4,32}$	$10^{-4,32}$	$0,05 + 10^{-4,32}$	

b) Tại pH = 9,24; ta có:

$$\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = \frac{[H^+]}{K_a(NH_4^+)} = \frac{10^{-9,24}}{10^{-9,24}} = 1 \Rightarrow [NH_4^+] = \left[NH_3\right]$$

$$\frac{[HX]}{[HX]+[X^-]} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a} = \frac{10^{-9,24}}{10^{-9,24} + 1,77.10^{-5}} = 3,25.10^{-5} \ll 1$$

Như vậy, coi như toàn bộ HY đã chuyển thành Y^- theo phản ứng:

	HX +	NH_3 $\rightleftharpoons$	NH_4^+ +	Y^-	$K = 3,08.10^4$
Trước phản ứng	0,135		0,065	0,050	
Sau phản ứng					

Sau phản ứng, $[NH_4^+] = [NH_3] = 0,200$ M

Vậy số mol NH_3 sục vào 50 mL dung dịch Y là:

$a = 0,05(0,135 + 0,200) = 1,675.10^{-2}$ (mol)