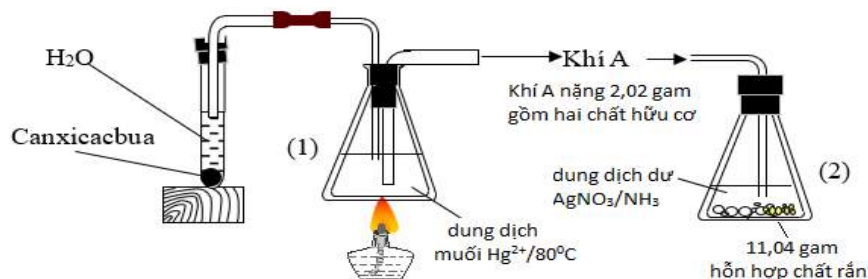


**Câu 1: (3,00 điểm)**

1. Bố trí một sơ đồ thí nghiệm như hình vẽ:



Biết rằng ở bình (2) có các điều kiện phản ứng đầy đủ và phản ứng xảy ra hoàn toàn. Sản phẩm và khí dư đều thoát hết khỏi bình (1). Hiệu suất của phản ứng hợp nước trong bình (1)?

2. Hòa tan hỗn hợp rắn X gồm  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $a$  mol) và  $\text{Cu}$  ( $0,5a$  mol) vào dung dịch Y gồm  $\text{NaHSO}_4$  ( $4a$  mol) và  $\text{HCl}$  ( $6a$  mol) thu được dung dịch Z (bỏ qua sự thủy phân của các muối trong dung dịch). Chia dung dịch Z thành 3 phần bằng nhau. Tiến hành các thí nghiệm sau:

- Thí nghiệm 1: Cho dung dịch  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  dư vào phần 1 thu được  $n_1$  mol kết tủa (trong điều kiện không có không khí).

- Thí nghiệm 2: Cho dung dịch  $\text{NaNO}_3$  dư vào phần 2 thu được  $n_2$  mol khí  $\text{NO}$  (sản phẩm khử duy nhất của  $\text{N}^{+5}$ ).

Thí nghiệm 3: Cho thanh  $\text{Fe}$  dư vào phần 3 thu được thì lượng sắt bị tan là  $n_3$  mol.

Biết các phản ứng xảy ra hoàn toàn.

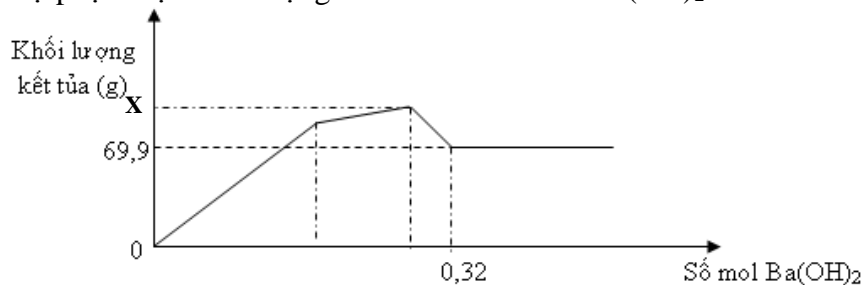
a) Viết các phương trình phản ứng xảy ra.

b) Tính các giá trị  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  theo  $a$ .

**Câu 2: (3,00 điểm)**

1. Hợp chất A là este chỉ chứa một loại nhóm chức. A được tạo bởi axit X và ancol Y, đều là các hợp chất no. Trong phân tử của A có chứa hai vòng độc lập (từ 6 cạnh trở lên). Công thức đơn giản của A là  $(\text{C}_{11,25}\text{H}_{13,75}\text{O}_{7,5})_n$ . Xác định CTPT của A, từ đó xác định CTCT của X, Y, A tương ứng.

2. Nhỏ từ từ dung dịch  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  đến dư vào dung dịch hỗn hợp  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  và  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ta có đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc khối lượng kết tủa theo số mol  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  như sau:



Hãy xác định giá trị của  $x$  dựa trên đồ thị trên, giải thích.

**Câu 3: (4,0 điểm)**

1. Hỗn hợp X gồm một axit cacboxylic đơn chức, một axit cacboxylic hai chức (hai axit đều mạch hở, có cùng số liên kết  $\pi$ ) và hai ancol đơn chức thuộc cùng dãy đồng đẳng. Đốt cháy hoàn toàn  $m$  gam X, thu được 2,912 lít  $\text{CO}_2$  (đktc) và 2,7 gam  $\text{H}_2\text{O}$ . Thực hiện phản ứng este hóa  $m$  gam X (giả sử hiệu suất các phản ứng đều bằng 100%), thu được 3,36 gam sản phẩm hữu cơ chỉ chứa este. Xác định CTCT và phần trăm khối lượng của từng axit cacboxylic trong X?

2. Hòa tan hết 15,84 gam hỗn hợp X gồm Mg, Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và MgCO<sub>3</sub> trong dung dịch chứa 1,08 mol NaHSO<sub>4</sub> và 0,32 mol HNO<sub>3</sub>, kết thúc phản ứng thu được dung dịch Y chỉ chứa các muối trung hòa có khối lượng 149,16 gam và 2,688 lít (đktc) hỗn hợp khí Z gồm hai khí có tỉ khối so với He bằng 11. Cho dung dịch NaOH đến dư vào dung dịch Y, lấy kết tủa nung ngoài không khí đến khối lượng không đổi, thu được 13,6 gam rắn khan. Tính phần trăm khối lượng của Al đơn chất có trong hỗn hợp X?

**Câu 4. (2 điểm)**

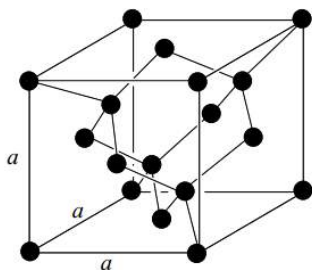
1. Tính dẻo và dễ uốn cong của kim loại là những đặc tính cực kỳ quan trọng trong xây dựng hiện đại. Dạng bền nhiệt động của thiếc kim loại ở 298K và áp suất thường là thiếc trắng. Loại thiếc này có các tính chất cơ học điển hình của kim loại và vì vậy có thể sử dụng làm vật liệu xây dựng. Ở nhiệt độ thấp hơn, thiếc xám, một loại thù hình của thiếc trắng lại bền nhiệt động hơn. Bởi vì thiếc xám giòn hơn nhiều so với thiếc trắng, vì vậy các thành phần xây dựng bằng thiếc nếu để lâu ở nhiệt độ thấp sẽ trở nên hư hại, dễ gãy. Bởi vì sự hư hại này tương tự như một loại bệnh, nên người ta gọi sự hư hại này là “bệnh dịch thiếc”.

a) Sử dụng bảng số liệu dưới đây, tính nhiệt độ tại đó thiếc xám cân bằng với thiếc trắng (tại áp suất 1 bar = 10<sup>5</sup> Pascal).

Chất	$\Delta H^0$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$S^0$ (j.mol <sup>-1</sup> .k <sup>-1</sup> )
Thiếc xám	-2,016	44,14
Thiếc trắng	0	51,18

b) Thiếc trắng có ô mạng cơ sở khá phức tạp, ở dạng bốn phương, a = b = 583,2 pm và c = 318,1 pm với 4 nguyên tử Sn trong 1 ô mạng cơ sở. Tính khối lượng riêng của thiếc trắng theo g/cm<sup>3</sup>.

c) Cho rằng thiếc xám có cấu trúc lập phương tâm mặt được gọi là *cấu trúc kim cương* (hình dưới)



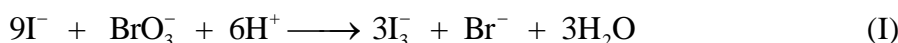
Khảo sát một mẫu thiếc xám bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (sử dụng bức xạ Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 154,18$  pm). Góc phản xạ nhỏ nhất, gây bởi sự nhiễu xạ từ họ các mặt phẳng (111), được quan sát thấy ở  $2\theta = 23,74^\circ$ . Tính khối lượng riêng của thiếc xám theo g/cm<sup>3</sup>.

2. Hãy giải thích vì sao:

- a. Có sự khác biệt về cấu tạo phân tử và tính chất axit – bazơ của hai chất N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> và N(SiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>
- b. CCl<sub>4</sub> có tính trung hoà, rất trơ với H<sub>2</sub>O còn SiCl<sub>4</sub> có tính axit và dễ bị thủy phân.
- c. Không tồn tại phân tử NF<sub>5</sub> nhưng AsF<sub>5</sub> có thể tồn tại được?

**Câu 5. (2 điểm)**

1. Trong môi trường axit, I<sup>-</sup> bị oxi hóa bởi BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> theo phản ứng:



Thực nghiệm cho biết, ở một nhiệt độ xác định, biểu thức tốc độ của phản ứng có dạng:

$$v = -\frac{d[BrO_3^-]}{dt} = k[H^+]^2[BrO_3^-][I^-] \quad (II)$$

với k là hằng số tốc độ của phản ứng.

- a) Cho biết bậc của phản ứng (I)? Bậc của phản ứng bằng bao nhiêu nếu phản ứng được thực hiện trong dung dịch đệm có pH = 3?
- b) Nếu thực hiện phản ứng trong dung dịch đệm có pH < 7 thì năng lượng hoạt hóa của phản ứng có thay đổi không? Tại sao?

2. Cho cân bằng: Me<sub>3</sub>DBMe<sub>3</sub> (k)  $\rightleftharpoons$  Me<sub>3</sub>D (k) + BMe<sub>3</sub> (k), trong đó B là nguyên tố bo, Me là nhóm CH<sub>3</sub>. Ở 100 °C, thực nghiệm thu được kết quả như sau:

Với hợp chất Me<sub>3</sub>NBMe<sub>3</sub> (D là nito): K<sub>p1</sub> = 4,720.10<sup>4</sup> Pa;  $\Delta S_1^0 = 191,3$  JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>.

Me<sub>3</sub>PBMe<sub>3</sub> (D là photpho): K<sub>p2</sub> = 1,280.10<sup>4</sup> Pa;  $\Delta S_2^0 = 167,6$  JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>.

- a. Cho biết hợp chất nào khó phân li hơn? Vì sao?
- b. Trong hai liên kết N–B và P–B, liên kết nào bền hơn?

**Câu 6: (2 điểm)**

1. a. Lập sơ đồ pin xác định tích số tan của AgI. Viết phương trình mỗi điện cực và phản ứng xảy ra trong pin.

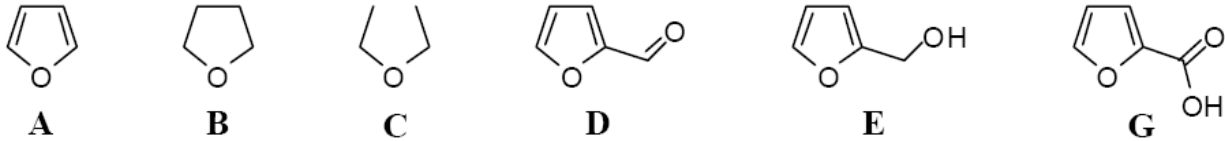
b. Tính độ tan (S) của AgI trong nước ở 25°C.

2. Thiết lập pin có sự oxi hóa Fe<sup>2+</sup> thành Fe<sup>3+</sup>, khử Au<sup>3+</sup> về Au<sup>+</sup>. Tính K<sub>cb</sub> và ΔE<sup>o</sup><sub>pin</sub>.

Cho các giá trị thế khử E<sup>o</sup>(Ag<sup>+</sup>/Ag) = 0,80 V; E<sup>o</sup>(AgI/Ag) = -0,15 V; E<sup>o</sup>(Au<sup>3+</sup>/Au<sup>+</sup>) = 1,26 V; E<sup>o</sup>(Fe<sup>2+</sup>/Fe) = -0,037 V; E<sup>o</sup>(Fe<sup>3+</sup>/Fe) = 0,44 V.

**Câu 7 (2,0 điểm):**

1. Cho các hợp chất sau:



a) Hãy chỉ rõ các đặc điểm cấu trúc cho thấy A là hợp chất thơm. So sánh khả năng phản ứng thế electrophin của A với benzen và cho biết vị trí phản ứng ưu tiên ở A. Giải thích?

b) So sánh (có giải thích) momen lưỡng cực của A, B và C về độ lớn.

c) So sánh (có giải thích) nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi của dãy hợp chất trên.

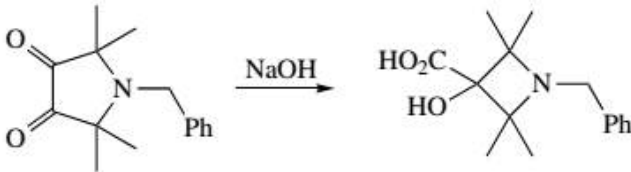
2. Metyl hóa hoàn toàn hợp chất hữu cơ (X) thu được dẫn xuất Y. Thủy phân Y nhờ β-glycozidaza thu được 3 chất: 2,3,4,6-tetra-O-metyl của monosaccarit A; 2,3,4-tri-O-metyl của monosaccarit B; C. Các thông tin về A và B như sau:

Khử hóa bằng NaBH<sub>4</sub> monosaccarit A cho một hexaol không quang hoạt; còn khi cắt mạch Ruff hai lần liên tiếp rồi oxi hóa với HNO<sub>3</sub>, A chuyển thành axit D-tactic. Các monosaccarit A và B chỉ khác ở C4. Vẽ cấu trúc của phân đisaccarit, ghi cấu hình của các liên kết glycozit trong chất X.

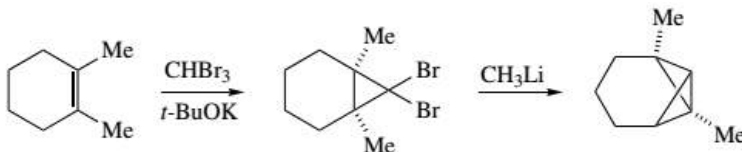
**Câu 8: (2 điểm)**

1. Giải thích cơ chế của các phản ứng sau:

a.

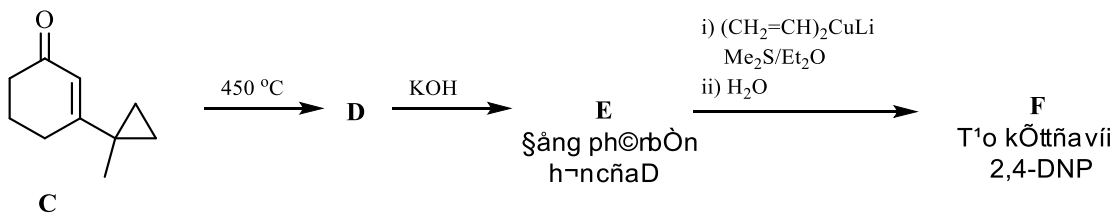


b.

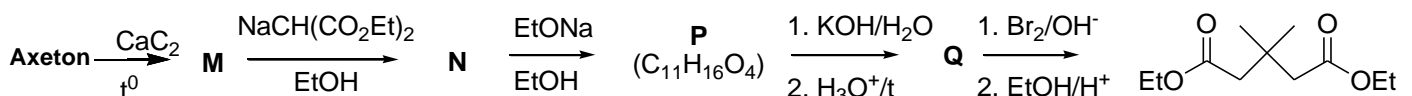


2. Hoàn thành sơ đồ, xác định các chất trong sơ đồ

a.

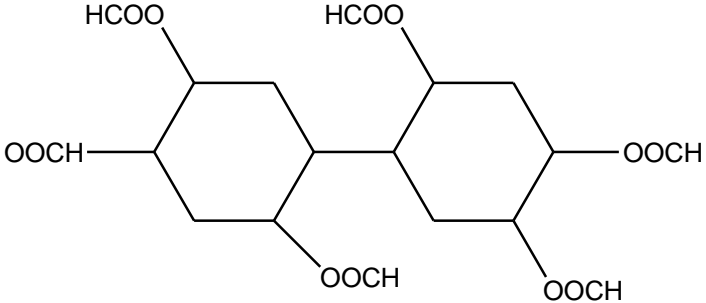
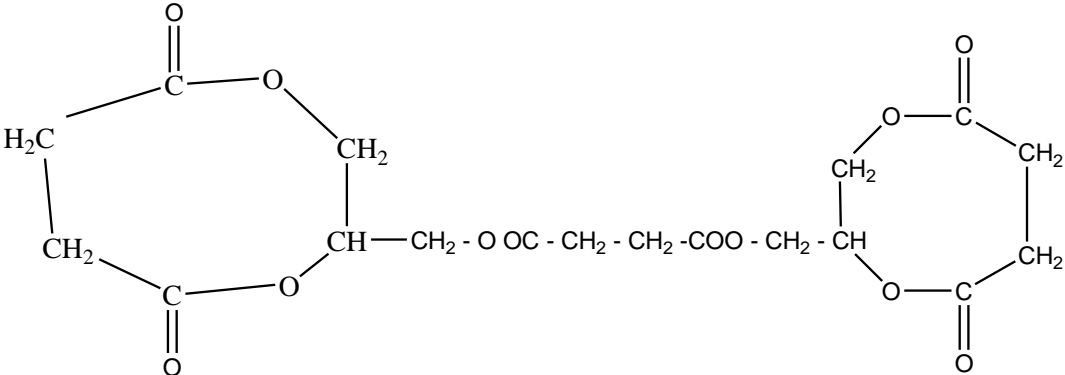


b.



-----Hết-----

Câu	Ý	Nội dung	Điểm	
1	1	Ptpr: $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$ $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{HgSO}_4} \text{CH}_3\text{CHO}$ Khí A là $\text{C}_2\text{H}_2$ dư ( $x$ mol); $\text{CH}_3\text{CHO}$ ( $y$ mol) $\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{AgNO}_3 + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{Ag}_2\text{C}_2\downarrow + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ $x \qquad \qquad \qquad x \text{ mol}$ $\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{AgNO}_3 + 3\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ag}\downarrow + \text{CH}_3\text{COONH}_4 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ $y \qquad \qquad \qquad 2y$ Ta có hệ: $26x + 44y = 2,02$ $240x + 216y = 11,04$ Giải ra ta được: $x = 0,01$ ; $y = 0,04$ . $H = \frac{0,04}{0,01 + 0,04} \cdot 100\% = 80\%$	0,5	
		2	Ptpr: $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ $a \qquad 8a \qquad 2a \qquad a$ $2\text{Fe}^{3+} + \text{Cu} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ $a \qquad 0,5a$ dd Z có: $\text{Fe}^{2+}$ : $2a$ mol; $\text{Fe}^{3+}$ : $a$ mol; $\text{Cu}^{2+}$ $0,5a$ mol; $\text{SO}_4^{2-}$ $4a$ mol; $\text{Cl}^-$ $6a$ mol; $\text{H}^+$ $2a$ mol Chia Z thành 3 phần bằng nhau TN1: Cho $\text{Ba(OH)}_2$ dư thì kết tủa gồm: $\text{BaSO}_4$ $4a/3$ ; $\text{Fe(OH)}_2$ : $2a/3$ ; $\text{Fe(OH)}_3$ : $a/3$ và $\text{Cu(OH)}_2$ $0,5a/3$ . Vậy tổng số mol kết tủa $n_1 = 2,5a$ (mol)	0,5
			TN2: Thêm $\text{NaNO}_3$ dư thì $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$ <span style="margin-left: 100px;"><math>4\text{H}^+ + \text{NO}_3^- + 3e \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}</math></span> $2a/3$ <span style="margin-left: 100px;"><math>2a/3</math></span> Phản ứng tính theo $\text{H}^+$ nên $n_2 = n_{\text{NO}} = a/6$ mol	0,5
			TN3: Cho Fe dư vào: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$ <span style="margin-left: 100px;"><math>\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}</math></span> <span style="margin-left: 100px;"><math>a/3 \quad a/3</math></span> <span style="margin-left: 100px;"><math>\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}</math></span> <span style="margin-left: 100px;"><math>0,5a \quad a</math></span> <span style="margin-left: 100px;"><math>2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2</math></span> <span style="margin-left: 100px;"><math>2a/3 \quad 2a/3</math></span> Tổng $n_e$ nhận = $2a$ mol nên $n_3 = n_{\text{Fe tan}} = a$ mol	0,5
			Tổng $n_e$ nhận = $2a$ mol nên $n_3 = n_{\text{Fe tan}} = a$ mol	
2	1	Vì chỉ có chức este nên $(\text{C}_{11,25}\text{H}_{13,75}\text{O}_{7,5})_n$ có thể viết thành $\text{C}_{7,5n}\text{H}_{13,75n}(\text{COO})_{3,75n}$ (I) Vì X, Y là các hợp chất no nên A là este no, do đó 2 vòng có trong A là 2 vòng no, tương đương 2 liên kết $\pi$ . Vậy CT của A có dạng $\text{C}_p\text{H}_{2p-2}(\text{COO})_t$ (II) Áp dụng công thức (II) đối với chất A được viết ở dạng (I) ta có: $p = 7,5n$ ; $t = 3,75n \Rightarrow n = 1,6$ . Công thức phân tử của A là $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$ . A là este 6 lần. Đặt công thức của X là $\text{R}(\text{COOH})_n$ ; của Y là $\text{R}'(\text{OH})_m$ . Ta có: $m\text{R}(\text{COOH})_n + n\text{R}'(\text{OH})_m \rightarrow \text{R}_m(\text{COO})_{m,n}\text{R}'_n + m.n\text{H}_2\text{O}$	0,5	

	<p>m.n = 6 nên ta có bảng</p> <table border="1" data-bbox="269 142 800 222"> <tr> <td><math>n_{\text{axit}}</math></td> <td>1</td> <td>2</td> <td>3</td> <td>6</td> </tr> <tr> <td><math>m_{\text{rượu}}</math></td> <td>6</td> <td>3</td> <td>2</td> <td>1</td> </tr> </table> <p>Có 4 trường hợp phải xét:</p>	$n_{\text{axit}}$	1	2	3	6	$m_{\text{rượu}}$	6	3	2	1	
$n_{\text{axit}}$	1	2	3	6								
$m_{\text{rượu}}$	6	3	2	1								
	<p>TH1: A tạo bởi axit no đơn chức và rượu no 6 chức dạng <math>(\text{RCOO})_6\text{R}'</math>          Với 18C và 2 vòng 6 cạnh thì R là H thì CTCT dạng <math>(\text{HCOO})_6\text{C}_{12}\text{H}_{16}</math> với ancol là 2 vòng no 6 cạnh          viết 1 CTCT thể hiện dạng cấu tạo của A ( còn nhiều đồng phân khác)</p> 	0,25										
	<p>TH2: A tạo bởi axit 2 chức và ancol 3 chức. Lập luận tìm ra axit là <math>\text{C}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2</math> và rượu <math>\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3</math>. Este có thể là:</p> 	0,25										
	<p>TH3: A tạo bởi axit no 3 lần và ancol no 2 lần. Ta tìm được axit <math>\text{C}_3\text{H}_5(\text{COOH})_3</math> và Y là <math>\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2</math>. Este có thể</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH}_2 \\   \qquad \qquad   \\ \text{CH} - \text{COO} - \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH} - \text{COO} - \text{CH}_2 \\   \qquad \qquad   \\ \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH}_2 \end{array}$	0,25										
	<p>TH4: axit 6 chức và ancol đơn chức bị loại, không thỏa mãn</p>	0,25										
2	<p>Gọi mol <math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math> là a; <math>\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3</math> là b mol thì</p> $n_{\text{Al}^{3+}} = 2b; n_{\text{SO}_4^{2-}} = a + 3b$ <p>Khi quá trình tạo lượng kết tủa không đổi có nghĩa <math>\text{Al}(\text{OH})_3</math> đã tan hết, kết tủa chỉ còn <math>\text{BaSO}_4</math>. Hay <math>n_{\text{SO}_4^{2-}} = n_{\downarrow} = a + 3b = \frac{69,9}{233} = 0,3\text{mol}</math> (1)</p>	0,25										


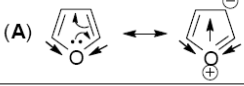
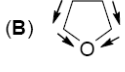
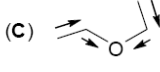
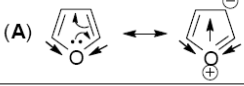
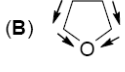
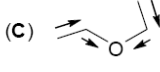
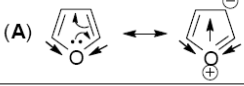
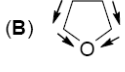
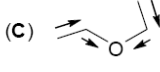
	<p>Tại điểm bắt đầu lượng kết tủa không đổi chính là điểm mà <math>\text{Al(OH)}_3</math> vừa bị tan hoàn toàn, lúc đó dùng mol <math>\text{Ba(OH)}_2</math> là 0,32 mol hay mol <math>\text{OH}^- = 0,64</math> mol</p> $\text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Al(OH)}_4^-$ <p>0,16 ← 0,64 mol</p> <p>Vậy <math>n_{\text{Al}^{3+}} = 2b = 0,16 \Rightarrow b = 0,08\text{mol}</math>. Thay vào (1) : a = 0,06 mol</p> <p>Vì có 2 quá trình tạo kết tủa <math>\text{BaSO}_4</math> và <math>\text{Al(OH)}_3</math> đồng thời nên lượng kết tủa cực đại có thể xét hai trường hợp sau:</p>		
	<p><b>TH1:</b> kết tủa cực đại gồm <math>\text{Al(OH)}_3</math> cực đại và 1 lượng <math>\text{BaSO}_4</math>.</p> $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al(OH)}_3$ <p>0,16 → 0,48 → 0,16 mol</p> <p>Lúc này mol <math>\text{OH}^- = 0,48</math> hay mol <math>\text{Ba}^{2+} = 0,24</math> mol <math>\Rightarrow n_{\text{BaSO}_4} = 0,24\text{mol}</math></p> <p>Vậy <math>m_{\downarrow} = m_{\text{BaSO}_4} + m_{\text{Al(OH)}_3} = 0,24.233 + 0,16.78 = 68,4\text{gam}</math></p>	<b>0,5</b>	
	<p><b>TH2:</b> kết tủa cực đại gồm <math>\text{BaSO}_4</math> cực đại và 1 lượng <math>\text{Al(OH)}_3</math></p> $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4$ <p>0,3     0,3     0,3 mol</p> <p>Lúc này, mol <math>\text{Ba}^{2+} = 0,3</math> mol, hay mol <math>\text{OH}^- = 0,6</math> mol</p> $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al(OH)}_3$ <p>0,16 → 0,48 → 0,16 mol</p> $\text{Al(OH)}_3 + \text{OH}^- \rightarrow \text{Al(OH)}_4^-$ <p>0,12 ← (0,6-0,48)</p> <p><math>\Rightarrow m_{\text{Al(OH)}_3} = (0,16 - 0,12).78 = 3,12\text{gam}</math></p> <p>Vậy <math>m_{\downarrow\text{max}} = m_{\text{BaSO}_4} + m_{\text{Al(OH)}_3} = 0,3.233 + 3,12 = 73,02\text{gam}</math></p>	<b>0,5</b>	
	<p>Kết tủa <b>TH2</b> &gt; <b>TH1</b> nên lượng kết tủa cực đại chính là <math>x = 73,02\text{gam}</math></p>	<b>0,25</b>	
<b>3</b>	<b>1</b>	<p>HS trình bày cách làm, chi tiết, đúng cho điểm tối đa.</p> <p>Đầu tiên ta có: <math>\begin{cases} n_{\text{CO}_2} = 0,13 \\ n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,15 \end{cases} \rightarrow</math> Ancol phải là no, đơn chức.</p> <p>Thực hiện este hóa chỉ thu được este <math>\rightarrow n_{\text{OH}} = n_{\text{COOH}} = a(\text{mol})</math></p> <p><math>\xrightarrow{\text{BTKL}} 0,13.12 + 0,15.2 + 48a = 3,36 + 18a \rightarrow a = 0,05(\text{mol})</math></p>	<b>0,5</b>
		<p>Gọi X <math>\begin{cases} \text{A: RCOOH: a} \\ \text{B: HOOC-R'-COOH: b} \\ \text{C: ancol: c} \end{cases} \rightarrow a + 2b = c</math></p> <p>Đương nhiên số liên kết <math>\pi</math> trong các axit phải không nhỏ hơn 2. Ta sẽ biện luận rằng nó cũng không thể vượt quá 2.</p> <p>Vì nếu trong A, B có 3 liên kết <math>\pi</math> để số mol <math>\text{H}_2\text{O} &gt;</math> số mol <math>\text{CO}_2</math></p> <p><math>\rightarrow</math> ta phải có <math>c &gt; 2(a+b)</math> (điều này là vô lý) <math>\rightarrow</math> A, B có hai liên kết <math>\pi</math>.</p>	<b>0,5</b>

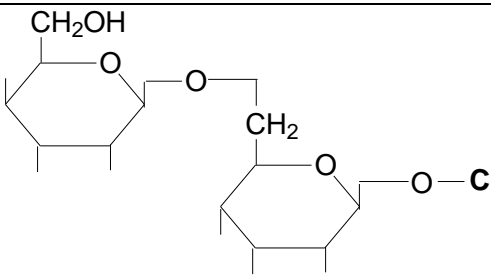
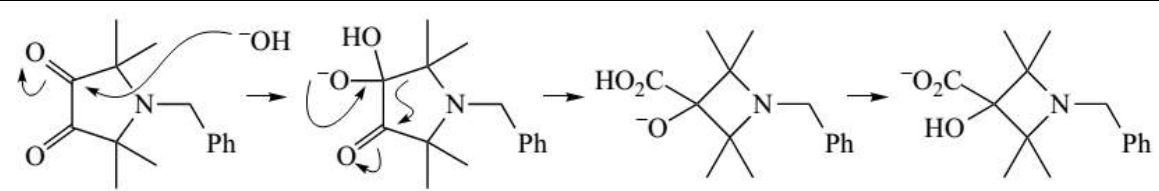
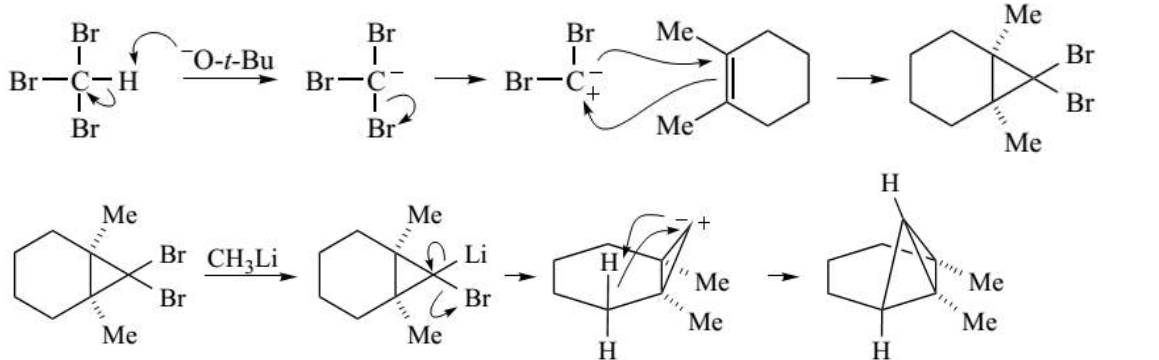
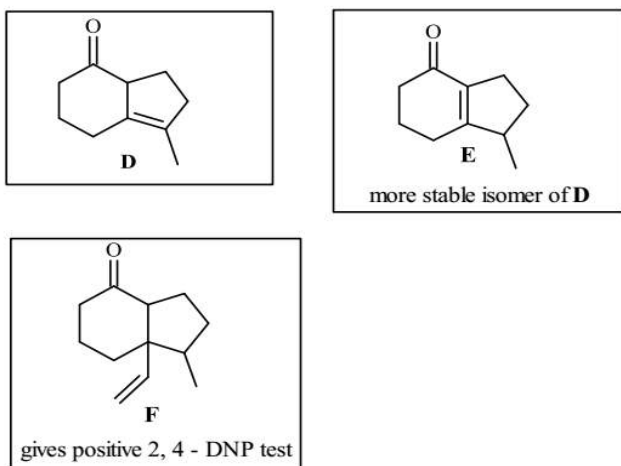
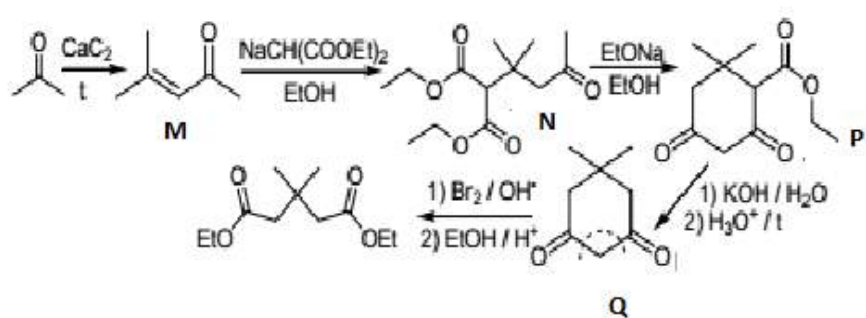
		<p> <math display="block">\begin{cases} A: C_n H_{2n-2} O_2 : a \\ B: C_m H_{2m-2} O_4 : b \longrightarrow a + 2b = 0,05 \\ C: C_p H_{2p+2} O : 0,05 \end{cases}</math> </p> <p>Ta đã biết số mol <math>CO_2 \rightarrow</math> Ta sẽ dồn H, O sao cho số mol <math>CO_2 =</math> số mol <math>H_2O</math> (ào) mục đích để BTKL.</p> <p> <math display="block">\xrightarrow{BTKL} m_x = 3,36 + 18.0,05 = 0,13.14 + 30a + 62b + 18.0,05</math> </p> <p> <math display="block">\longrightarrow 30a + 62b = 1,54 \longrightarrow \begin{cases} a = 0,01 \\ b = 0,02 \end{cases}</math> </p> <p><b>Biện luận:</b> Làm trội số nguyên tử C.</p> <p>+ Các bạn cần phải để ý tới <math>n_{CO_2} = 0,13(\text{mol}) \rightarrow</math> Nếu các ancol có nhiều hơn 2 nguyên tử C <math>\rightarrow</math> Vô lý ngay.</p> <p>+ Và <math>\begin{cases} C_{\min}^A = 3 \\ C_{\min}^B = 2 \end{cases} \longrightarrow n_{CO_2}^{A+B} \geq 3.0,01 + 2.0,02 = 0,07(\text{mol})</math></p> <p>Nếu ta tăng thêm 1 nguyên tử C trong A hay B cũng sẽ làm số mol <math>CO_2</math> vô lý ngay</p> <p> <math display="block">\longrightarrow \begin{cases} CH_2 = CH - COOH : 0,01 \\ HOOC - COOH : 0,02 \end{cases} \longrightarrow \%CH_2 = CH - COOH = \frac{0,01.72}{4,26} = 16,9\%</math> </p>	1,0
	2	<p><i>HS trình bày cách làm, chi tiết, đúng cho điểm tối đa.</i></p> <p>Z : <math>CO_2</math> ; <math>N_2O</math></p> <p>Gọi số mol <math>H_2O</math> sinh ra là x</p> <p><math>15,84 + 1,08 \cdot 120 + 0,32 \cdot 63 = 149,16 + 0,12 \cdot 44 + 18x \Rightarrow x = 0,62 \Rightarrow</math> số mol <math>NH_4^+ = 0,04</math></p> <p>Dung dịch Y : <math>Mg^{2+} : 0,34 (=13,6:40)</math>; <math>Na^+ : 1,08</math>; <math>NH_4^+ : 0,04</math>; <math>Al^{3+} : a</math>; <math>SO_4^{2-} : 1,08</math>; <math>NO_3^- : 3a - 0,36</math></p> <p><math>\Rightarrow a = 0,16</math></p> <p>Gọi p là số mol <math>CO_2 : (0,12 - p) \cdot 10 + 0,04 \cdot 10 + (15,84 - 0,34 \cdot 24 - 0,16 \cdot 27 - 44p) : 16 \cdot 2 = 1,08 + 0,32 \Rightarrow p = 0,04</math></p> <p><math>\%Al = (0,16 - (15,84 - 0,34 \cdot 24 - 0,16 \cdot 27 - 60p) : 16 \cdot 2 : 3) \cdot 27 \cdot 100 : 15,84 = 17,045\%</math></p>	2,0
4	1	<p>a. Hai pha thiếc nằm cân bằng với nhau nếu <math>\Delta G^0 = 0</math> cho Sn(trắng) <math>\rightarrow</math> Sn(xám)</p> <p>Từ đó dễ dàng tìm được <math>T = 13,2^\circ C</math>.</p>	0,25
		<p>b. Thể tích của 1 ô mạng cơ sở dạng bốn phương là <math>583,2 \text{ pm} \times 583,2 \text{ pm} \times 318,1 \text{ pm} = 1.082.10^8 \text{ pm}^3 = 1,082.10^{-22} \text{ cm}^3</math>. Vì 1 ô mạng cơ sở có 4 nguyên tử Sn, từ đó tính được khối lượng riêng của thiếc trắng là <math>7,287 \text{ g.cm}^{-3}</math>.</p>	0,5
		<p>c. Từ định luật Bragg, <math>n\lambda = 2d\sin\theta</math>. Với góc phản xạ nhỏ nhất, <math>n = 1 \rightarrow d = \lambda / (2\sin\theta) = 374,8 \text{ pm}</math>. Khoảng cách giữa các mặt (111) gần nhau nhất trong ô mạng cơ sở lập phương là <math>a\sqrt{3}</math> với <math>a</math> là độ dài cạnh ô mạng cơ sở. Như vậy, <math>a = d\sqrt{3} = 649,1 \text{ pm}</math>, <math>V = a^3 = 2,735 \text{ pm}^3 = 2,735.10^{-22} \text{ cm}^3</math>. Theo hình vẽ, có 9 nguyên tử Sn trong 1 ô mạng cơ sở <math>\rightarrow</math> khối lượng riêng của thiếc xám là <math>5,766 \text{ g.cm}^{-3}</math>.</p>	0,5
	2	<p>a. <math>N(CH_3)_3</math> có cấu trúc tháp, N ở trạng thái lai hoá <math>sp^3</math>, phân tử có tính bazơ.</p> <p><math>N(SiH_3)_3</math> có obitan 3d trống của Si xen phủ với obitan p của N tạo ra liên kết <math>\pi</math> p-d ; N lai hoá <math>sp^2</math> phân tử có cấu trúc phẳng, không còn tính bazơ do có sự chuyển dịch e từ N sang Si.</p>	0,25
		<p>b. <math>CCl_4</math> các nguyên tử đã bão hoà e nên bền, trơ. <math>SiCl_4</math> còn obitan d trống của Si có thể nhận thêm e nên có tính axit và dễ bị thủy phân.</p>	0,25
		<p>c. Không tồn tại <math>NF_5</math> vì không có phân lớp d trống để có sự kích thích electron từ phân lớp 2s <math>\rightarrow</math> 2d nên không thể có 5 electron độc thân. Có tồn tại phân tử <math>AsF_5</math> vì As có phân lớp 4d</p>	0,25

		trống nên As có thể có 5 electron độc thân ở trạng thái kích thích.	
5	1	<p>a) Từ biểu thức: <math>v = -\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = k[\text{H}^+]^2[\text{BrO}_3^-][\text{I}^-]</math></p> <p>Suy ra bậc của phản ứng: <math>n = 2 + 1 + 1 = 4</math>.</p> <p>Trong dung dịch đệm có pH = 3 <math>\rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ M}</math></p> <p>Khi đó <math>v = -\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = k[\text{H}^+]^2[\text{BrO}_3^-][\text{I}^-] = k[10^{-3}]^2[\text{BrO}_3^-][\text{I}^-] = 10^{-6}k[\text{BrO}_3^-][\text{I}^-] = k'[\text{BrO}_3^-][\text{I}^-]</math></p> <p>Suy ra phản ứng có bậc <math>n' = 1 + 1 = 2</math>.</p> <p>b) Ta có: <math>k'_{T_1} = 10^{-6}k_{T_1} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT_1}\right)</math></p> <p><math>k'_{T_2} = 10^{-6}k_{T_2} = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT_2}\right)</math></p> <p><math>\rightarrow \frac{k'_{T_2}}{k'_{T_1}} = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)</math></p> <p><math>\rightarrow</math> Việc thực hiện ở pH = 3 không ảnh hưởng đến năng lượng hoạt hóa, <math>E_a</math>, của phản ứng.</p> <p><i>Hoặc học sinh có thể giải thích theo cách khác như sau:</i></p> <p>Việc thực hiện phản ứng trong dung dịch đệm ở pH = 3, nghĩa là <math>[\text{H}^+]</math> được giữ không đổi, hoàn toàn không ảnh hưởng đến bản chất của phản ứng, do đó, năng lượng hoạt hóa <math>E_a</math> của phản ứng không thay đổi.</p>	0,25 0,25 0,25
2		<p><math>\text{Me}_3\text{DBMe}_3(\text{k}) \rightleftharpoons \text{Me}_3\text{D}(\text{k}) + \text{BMe}_3(\text{k}) \quad (1)</math></p> <p>a. Ta có: <math>\Delta G^0 = -RT \ln K</math>, trong đó <math>K = \frac{K_p}{P_0^{\Delta n(k)}}</math>. Từ cân bằng (1) <math>\rightarrow \Delta n(k) = 1</math></p> <p>Đối với hợp chất <math>\text{Me}_3\text{NBMe}_3</math>: <math>K_1 = \frac{K_{p1}}{P_0} = \frac{K_{p1}}{1,000 \cdot 10^5} = \frac{4,720 \cdot 10^4}{1,000 \cdot 10^5} = 0,472</math></p> <p><math>\rightarrow \Delta G_1^0 = -8,3145 \cdot 373,15 \cdot \ln 0,472 = 2329,33 \text{ (J/mol)}</math>.</p> <p>Tương tự đối với hợp chất <math>\text{Me}_3\text{PBMe}_3</math>: <math>K_2 = \frac{K_{p2}}{P_0} = \frac{K_{p2}}{1,000 \cdot 10^5} = \frac{1,280 \cdot 10^4}{1,000 \cdot 10^5} = 0,128</math></p> <p><math>\rightarrow \Delta G_2^0 = -8,3145 \cdot 373,15 \cdot \ln 0,128 = 6376,29 \text{ (J/mol)}</math>.</p> <p><math>\Delta G_1^0 &lt; \Delta G_2^0 \rightarrow</math> hợp chất <math>\text{Me}_3\text{PBMe}_3</math> khó phân li hơn</p> <p>b. <math>\Delta H^0 = \Delta G^0 + T \Delta S^0 \rightarrow \Delta H_1^0 = 2329,33 + 373,15 \cdot 191,3 = 73712,93 \text{ (J/mol)}</math></p> <p><math>\Delta H_2^0 = 6376,29 + 373,15 \cdot 167,6 = 68916,23 \text{ (J/mol)}</math></p> <p><math>\rightarrow \Delta H_1^0 &gt; \Delta H_2^0 \rightarrow</math> liên kết N-B bền hơn.</p>	0,25 0,25 0,25



6	1	<p>a. Vì <math>E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 &gt; E_{\text{I}^-/\text{AgI}}^0</math>, pin điện có sơ đồ:</p> <p style="text-align: center;">(-) <b>Ag, AgI(r)   Ag<sup>+</sup>(aq), I<sup>-</sup>(aq)   Ag(r) (+)</b></p> <p>Phản ứng ở cực âm: <math>\text{Ag(r)} + \text{I}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgI(r)} + \text{e}</math></p> <p>Phản ứng ở cực dương: <math>\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag(r)}</math></p> <p>Phản ứng xảy ra trong pin: <math>\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI(r)}</math></p> $T_{\text{AgI}} = a_{\text{Ag}^+(\text{aq})} \cdot a_{\text{I}^-(\text{aq})} = \frac{1}{K}$ <p>Trong đó T là tích số tan, a là hoạt độ, K là hằng số cân bằng của phản ứng (1).</p> $E_{\text{pin}}^0 = E^0_{(+)} - E^0_{(-)} = 0,80 - (-0,15) = 0,95 \text{ V}$ $\Delta G^0 = -F \cdot E_{\text{pin}}^0 = -0,95F = -RT \ln K$ $\lg K = 0,95/0,059 = 16 \quad K = 10^{16}$ $T_{\text{AgI}} = 10^{-16}$ <p>b. <math>T_{\text{AgI}} = s^2</math>; trong đó s là độ tan của AgI trong nước nguyên chất</p> $s = (T_{\text{AgI}})^{1/2} = 10^{-8} \text{ mol/L}$	0,25 0,25 0,25 0,25
7	2	<p>Trước tiên cần tính thế khử chuẩn của cặp <math>\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}</math></p> $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe} \quad E^0(1) = -0,037 \text{ V}, \Delta G^0(1) = -3FE^0(1)$ $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe} \quad E^0(2) = -0,440 \text{ V}, \Delta G^0(2) = -2FE^0(2)$ $\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} \quad E^0(3) = \frac{-\Delta G^0(3)}{F} = -\frac{\Delta G^0(1) - \Delta G^0(2)}{F} = 3E^0(1) - 2E^0(2) = 0,77\text{V}$ <p><math>E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+}^0 &gt; E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0</math> nên pin điện có sơ đồ:</p> <p style="text-align: center;">(-) <b>Pt   Fe<sup>3+</sup>(aq) 1M, Fe<sup>2+</sup>(aq) 1M    Au<sup>3+</sup>(aq) 1M, Au<sup>+</sup>(aq) 1M   Pt (+)</b></p> <p>Phản ứng ở cực âm: <math>\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}</math></p> <p>Phản ứng ở cực dương: <math>\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Au}^+(\text{aq})</math></p> <p>Phản ứng trong pin: <math>\text{Au}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Au}^+(\text{aq}) + 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq})</math></p> $E_{\text{pin}}^0 = E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+}^0 - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,49 \text{ V}$ $\Delta G_{\text{pin}}^0 = -RT \ln K = -2FE_{\text{pin}}^0 = 0,49 \text{ V} \rightarrow K = 10^{\frac{2 \times 0,49}{0,059}} = 3,98.10^{16}$	0,25 0,25 0,5
7	1a	<p>Ở A cả 4 nguyên tử C và O đều ở trạng thái lai hóa sp<sup>2</sup></p> <p>- 4A<sub>op</sub> của 4 nguyên tử C chứa 4 e và một A<sub>Op</sub> chứa 2 không liên kết của nguyên tử O xen phủ kín với nhau.</p> <p>-Số e tham gia hệ liên hợp thỏa mãn quy tắc Hucken (4n+2). Vậy A là hợp chất thơm</p> <p>- Mật độ e ở mỗi vị trí của A (6e/5 vị trí) lớn hơn mỗi vị trí trong vòng benzen (6e/6 vị trí).</p> <p>Nên A dễ tham gia phản ứng thế electrophin hơn benzen</p> <p>Sự tạo thành phức s ở vị trí 2( ở giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng) bền hơn ở vị trí 3 do điện tích dương được giải tỏa ở nhiều vị trí hơn</p>	0,25 0,25

								
<b>1b</b>	<p><b>Độ lớn momen lưỡng cực B &gt; C &gt; A</b></p> <table border="1" data-bbox="293 304 1352 657"> <tr> <td data-bbox="293 304 678 401"> <p>(A) </p> </td> <td data-bbox="678 304 1005 401"> <p>(B) </p> </td> <td data-bbox="1005 304 1352 401"> <p>(C) </p> </td> </tr> <tr> <td data-bbox="293 401 678 657"> <p>Hiệu ứng -I của O làm nguyên tử này tích điện âm, nhưng hiệu ứng liên hợp thơm ngược chiều lại làm giảm mật độ e π của nó. Vì O có độ âm điện lớn nên sự giảm đó không làm đổi chiều của momen lưỡng cực. Tổng hợp lại thì phía O vẫn là đầu mang điện tích âm của lưỡng cực nhưng độ lớn giảm nhiều.</p> </td> <td data-bbox="678 401 1005 657"> <p>Hiệu ứng -I của O làm cho nó tích điện âm và là đầu âm của lưỡng cực. Các hợp phần của momen lưỡng cực đều hướng về phía O nên tổng hợp lại thành một momen lớn nhất.</p> </td> <td data-bbox="1005 401 1352 657"> <p>Hiệu ứng không gian khiến hai nhóm methyl không ở gần nhau làm cho các hợp phần của momen lưỡng cực không luôn hướng về phía O. Tổng hợp lại momen lưỡng cực của C có độ lớn nhỏ hơn của B nhưng lớn hơn của A.</p> </td> </tr> </table>	<p>(A) </p>	<p>(B) </p>	<p>(C) </p>	<p>Hiệu ứng -I của O làm nguyên tử này tích điện âm, nhưng hiệu ứng liên hợp thơm ngược chiều lại làm giảm mật độ e π của nó. Vì O có độ âm điện lớn nên sự giảm đó không làm đổi chiều của momen lưỡng cực. Tổng hợp lại thì phía O vẫn là đầu mang điện tích âm của lưỡng cực nhưng độ lớn giảm nhiều.</p>	<p>Hiệu ứng -I của O làm cho nó tích điện âm và là đầu âm của lưỡng cực. Các hợp phần của momen lưỡng cực đều hướng về phía O nên tổng hợp lại thành một momen lớn nhất.</p>	<p>Hiệu ứng không gian khiến hai nhóm methyl không ở gần nhau làm cho các hợp phần của momen lưỡng cực không luôn hướng về phía O. Tổng hợp lại momen lưỡng cực của C có độ lớn nhỏ hơn của B nhưng lớn hơn của A.</p>	0,25
<p>(A) </p>	<p>(B) </p>	<p>(C) </p>						
<p>Hiệu ứng -I của O làm nguyên tử này tích điện âm, nhưng hiệu ứng liên hợp thơm ngược chiều lại làm giảm mật độ e π của nó. Vì O có độ âm điện lớn nên sự giảm đó không làm đổi chiều của momen lưỡng cực. Tổng hợp lại thì phía O vẫn là đầu mang điện tích âm của lưỡng cực nhưng độ lớn giảm nhiều.</p>	<p>Hiệu ứng -I của O làm cho nó tích điện âm và là đầu âm của lưỡng cực. Các hợp phần của momen lưỡng cực đều hướng về phía O nên tổng hợp lại thành một momen lớn nhất.</p>	<p>Hiệu ứng không gian khiến hai nhóm methyl không ở gần nhau làm cho các hợp phần của momen lưỡng cực không luôn hướng về phía O. Tổng hợp lại momen lưỡng cực của C có độ lớn nhỏ hơn của B nhưng lớn hơn của A.</p>						
<b>1c</b>	<p><b>Nhiệt độ nóng chảy G &gt; E &gt; D &gt; A &gt; B &gt; C</b>  <b>Nhiệt độ sôi: G &gt; E &gt; D &gt; B &gt; C &gt; A</b></p> <p>Giải thích: <b>G, E, D</b> có phân tử khối lớn hơn và có nhiều nhóm phân cực hơn so với <b>A, B, C</b>; <b>G</b> tạo nhiều liên kết hydro liên phân tử mạnh hơn E nên nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi đều biến đổi theo thứ tự <b>G &gt; E &gt; D &gt; A, B, C</b>.</p> <p>ở trạng thái rắn, lực liên kết VandeVan phụ thuộc chủ yếu vào khoảng cách của phân tử nên nhiệt độ nóng chảy giảm theo thứ tự <b>A &gt; B &gt; C</b></p> <p>-Ở trạng thái sôi, vì momen lưỡng cực <b>B &gt; C &gt; A</b> nên nhiệt độ sôi cũng giảm theo thứ tự <b>B &gt; C &gt; A</b></p>	0,25						
<b>2</b>	<p>Do X bị thủy phân với β-glycozidaza nên liên kết giữa monosaccarit <b>A</b> và <b>B</b>; giữa disaccarit (<b>A,B</b>) và phần aglycon (<b>C</b>) đều là liên kết β-glycozit.</p> <p>Dựa vào sản phẩm metyl hóa biết được vị trí liên kết: <b>A</b>(C<sub>1</sub>) liên kết với <b>B</b> (C<sub>6</sub>)</p> <p>Chỉ có galactozơ khi bị khử hóa cho hexaol không quang hoạt và sau khi cắt mạch Ruff 2 lần, tiếp theo oxi hóa bằng HNO<sub>3</sub> cho axit D-tactic.</p> <p>Do đó <b>A</b> là galactozơ và <b>B</b> là glucozơ (khác với <b>A</b> ở C<sub>4</sub>).</p> <p>Công thức galactozơ, glucozơ.</p> <table data-bbox="454 1575 1266 1827"> <tr> <td style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{CHO} \\   \\ \text{---} \\   \\ \text{---} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}</math> <p>galactozơ- (<b>A</b>)</p> </td> <td style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{CHO} \\   \\ \text{---} \\   \\ \text{---} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}</math> <p>glucozơ- (<b>B</b>)</p> </td> <td style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{---} \\   \\ \text{---} \\   \\ \text{COOH} \end{array}</math> <p>axit D-tactic</p> </td> </tr> </table>	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\   \\ \text{---} \\   \\ \text{---} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ <p>galactozơ- (<b>A</b>)</p>	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\   \\ \text{---} \\   \\ \text{---} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ <p>glucozơ- (<b>B</b>)</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{---} \\   \\ \text{---} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>axit D-tactic</p>	0,5			
$\begin{array}{c} \text{CHO} \\   \\ \text{---} \\   \\ \text{---} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ <p>galactozơ- (<b>A</b>)</p>	$\begin{array}{c} \text{CHO} \\   \\ \text{---} \\   \\ \text{---} \\   \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ <p>glucozơ- (<b>B</b>)</p>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{---} \\   \\ \text{---} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ <p>axit D-tactic</p>						
	<p>Cấu trúc của phần disaccarit và cấu hình của liên kết glycozit trong chất disaccarit X là:</p>	0,5						

		 <p>6-O-(β-D-galactopyranosyl)- β-D-glucopyranosid.</p>	
8	1a		0,5
	1b		0,5
	2a	 <p>D</p> <p>E more stable isomer of D</p> <p>F gives positive 2, 4 - DNP test</p>	0,5
	2b	 <p>M</p> <p>N</p> <p>P</p> <p>Q</p>	0,5