

Câu 1. (2,0 điểm)

Cho phản ứng: $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{k}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{k}) + \text{Cl}_2(\text{k})$

Người ta tiến hành nung nóng 0,1 mol SO_2Cl_2 ở 600K trong bình phản ứng có dung tích 1 lít không đổi và đo áp suất của hỗn hợp các chất trong bình theo thời gian thì thu được các số liệu thực nghiệm sau:

t (giờ)	0	1	2	4	8
P (atm)	4,92	5,67	6,31	7,31	8,54

- Xác định bậc của phản ứng.
- Tính hằng số tốc độ và thời gian nửa phản ứng ở 600K.

Câu 2: (2,0 điểm) Tinh thể ReO_3 thuộc hệ lập phương, trong đó ion Re^{6+} chiếm các vị trí đỉnh của hình lập phương, ion O^{2-} chiếm vị trí trung điểm tất cả các cạnh của ô mạng.

Biết bán kính: $\text{O}^{2-} = 0,126 \text{ nm}$, $\text{Re}^{6+} = 0,061 \text{ nm}$. Nguyên tử khối: $\text{O} = 16$; $\text{Re} = 186$

- Hãy vẽ một ô mạng cơ sở của tinh thể ReO_3 , tính số nguyên tử Re và O trong một ô mạng và khối lượng riêng của tinh thể ReO_3 (gam/cm^3)
- Cation Li^+ có thể xâm nhập vào mạng lưới tinh thể ReO_3 ở ngay nhiệt độ phòng. Cation Li^+ có kích thước lớn nhất bằng bao nhiêu để khi xâm nhập vào mạng lưới tinh thể ReO_3 không làm thay đổi kích thước của ô mạng tinh thể?

Câu 3: (2,0 điểm) Dung dịch X gồm acid oxalic $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1M và axit yếu HA. Để trung hòa 10 ml dung dịch X cần 25 ml dung dịch NaOH 0,12M.

- Tính nồng độ mol HA trong dung dịch X.
- Tính pK_a của HA biết độ điện li của HA trong dung dịch X là $3,34 \cdot 10^{-2}\%$.

Cho $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ có $\text{pK}_{a1} = 1,25$; $\text{pK}_{a2} = 4,27$

Câu 4. (2,0 điểm)

- Viết cấu trúc lập thể và cho biết các dạng đồng phân có thể có của ion phức $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{en})\text{Cl}_2]^+$.
- Xét hai phức của cobalt sau:

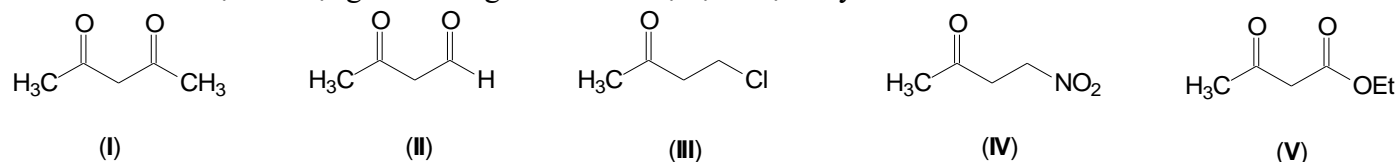
Phức chất	Dạng hình học	Năng lượng tách Δ_o (kJ/mol)	Từ tính
$[\text{CoF}_6]^{3-}$	phức bát diện	156	chất thuận từ
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	phức bát diện	265	chất nghịch từ

Hãy phân tích cấu trúc và tính chất của 2 phức trên theo phương pháp VB và phương pháp trường tinh thể.

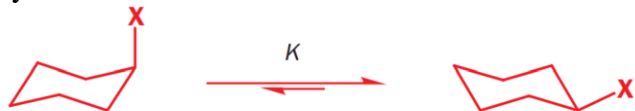
Biết $Z_{\text{Co}} = 27$, năng lượng ghép đôi electron $P = 210$ (kJ/mol).

Câu 5. (2,0 điểm)

1. Nguyên tử α -H cạnh nhóm carbonyl ($\text{C}=\text{O}$) khá linh động. Chọn nguyên tử H linh động nhất ở mỗi hợp chất sau và so sánh độ linh động của chúng. Giải thích sự lựa chọn này.



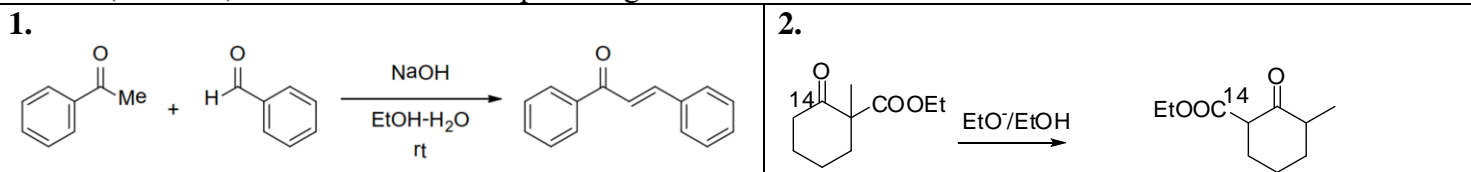
2. Cân bằng chuyển đổi giữa cấu dạng equatorial và cấu dạng axial của trường hợp 1 nhóm thế trong vòng cyclohexan



X	Hằng số cân bằng, K	% nhóm thế equatorial
Me	19	95
<i>i</i> -Pr	42	98
<i>t</i> -Bu	>3000	>99,9
OMe	27	73

Giải thích vì sao % nhóm thế equatorial tăng dần theo thứ tự $\text{Me} < \textit{i}\text{-Pr} < \textit{t}\text{-Bu}$ nhưng có sự bất thường về tỉ lệ cấu dạng equatorial: axial khi nhóm thế X là OMe?

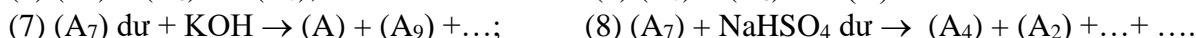
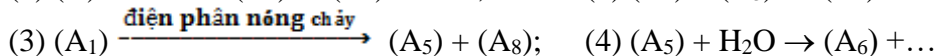
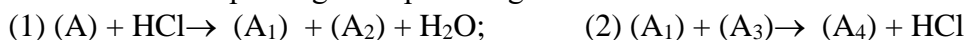
Câu 6. (2,0 điểm) Viết cơ chế cho các phản ứng sau:



Câu 7. (2,0 điểm) Chất A có CTPT là $C_8H_{16}O$, cho phản ứng Iodofom nhưng không cộng được H_2 . Khi đun A với H_2SO_4 đặc ở $170^\circ C$ ta thu được chất B và C (cả hai đều có CTPT là C_8H_{14}). Nếu oxi hóa B rồi để cacboxyl sản phẩm sẽ thu được metylxiclopentan. Chất B không có đồng phân hình học. Xác định CTCT của A,B,C và giải thích sự tạo ra chất C.

Câu 8: (2,0 điểm)

1. Cho sơ đồ các phương trình phản ứng:



a) Biết khi hòa tan 1,644 gam (A_5) trong dung dịch HCl dư, thu được 0,2688 lít khí (đktc). Xác định các chất A, A_1, \dots, A_9 và hoàn thành các phương trình phản ứng trên.

b) Trình bày phương pháp để tách lấy từng chất từ hỗn hợp X gồm: A, A_1 , NH_4Cl .

2. Hợp chất X có công thức phân tử $C_9H_8O_6$ có những tính chất sau:

- Tác dụng với dung dịch $NaHCO_3$ theo tỉ lệ $n_X : n_{NaHCO_3} = 1:1$

- Tác dụng với dd NaOH theo tỉ lệ $n_X : n_{NaOH} = 1:4$ thu được hai muối Y, Z (Z có cấu tạo đối xứng) và H_2O

- Tác dụng với Na theo tỉ lệ $n_X : n_{Na} = 1:3$

Xác định công thức cấu tạo các chất X, Y, Z. Viết các phương trình hóa học xảy ra (ghi điều kiện phản ứng).

Câu 9 (2,0 điểm)

1. Cho 2,16 gam hỗn hợp gồm Al và Mg tan hết trong dung dịch axit HNO_3 loãng, đun nóng nhẹ tạo ra dung dịch A và 448 ml (đo ở đktc) hỗn hợp khí B khô gồm 2 khí không màu, không đổi màu trong không khí. Tỷ khối của B so với oxi bằng 0,716 lần tỷ khối của CO_2 so với nitơ. Làm khan A một cách cẩn thận thu được chất rắn D, nung D đến khối lượng không đổi thu được 3,84 gam chất rắn E.

a) Viết phương trình phản ứng

b) Tính khối lượng chất D và % khối lượng mỗi kim loại trong hỗn hợp ban đầu.

2. Hoà tan hoàn toàn 2,88 gam kim loại M trong 100 gam dung dịch HNO_3 25,2%, thu được dung dịch Y (trong đó nồng độ của muối nitrat của M là 17,487 %) và khí Z. Cho 400 ml dung dịch NaOH 0,9M vào dung dịch Y, thu được dung dịch E và kết tủa G (không thấy có khí thoát ra). Cô cạn dung dịch E, thu được chất rắn F. Nung F ở nhiệt độ cao đến khối lượng không đổi thu được 24,26 gam chất rắn. Xác định tên kim loại M?

Câu 10 (2 điểm)

1. Cho hỗn hợp X gồm hai hợp chất hữu cơ (chỉ chứa C, H, O có mạch cacbon không phân nhánh) tác dụng vừa đủ với 60 gam dung dịch NaOH 20%, thu được một ancol đơn chức và hai muối của hai axit hữu cơ đơn chức kế tiếp nhau trong dãy đồng đẳng. Lấy toàn bộ lượng ancol thu được cho tác dụng với Na dư, thu được 3,36 lít khí (đktc). Mặt khác, nếu cho 15,42 gam hỗn hợp X tác dụng vừa đủ với NaOH, thu được 12,72 gam muối; còn nếu đốt cháy hết 30,84 gam hỗn hợp X cần 42,336 lít O_2 (đktc), thu được khí CO_2 và 22,68 gam H_2O . Xác định công thức cấu tạo và tính phần trăm khối lượng của mỗi chất hữu cơ trong hỗn hợp X?

2. Cho 5,52 gam chất hữu cơ A chứa C, H, O tác dụng với dung dịch NaOH vừa đủ sau đó chưng khô thì phần bay hơi chỉ có nước, phần chất rắn khan còn lại chứa hai muối của Na chiếm khối lượng 8,88 gam. Nung nóng hai muối này trong oxi dư, sau khi phản ứng hoàn toàn ta thu được 6,36 gam Na_2CO_3 , 4,928 lít khí CO_2 (đktc) và 1,8 gam H_2O . Tìm công thức phân tử, viết công thức cấu tạo có thể có của A thỏa mãn các tính chất trên (biết rằng công thức đơn giản nhất cũng là công thức phân tử).

----- Hết -----

Câu 1. (2,0 điểm)

Cho phản ứng: $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{k}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{k}) + \text{Cl}_2(\text{k})$

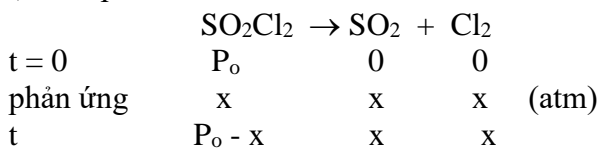
Người ta tiến hành nung nóng 0,1 mol SO_2Cl_2 ở 600K trong bình phản ứng có dung tích 1 lít không đổi và đo áp suất của hỗn hợp các chất trong bình theo thời gian thì thu được các số liệu thực nghiệm sau:

t (giờ)	0	1	2	4	8
P (atm)	4,92	5,67	6,31	7,31	8,54

- Xác định bậc của phản ứng.
- Tính hằng số tốc độ và thời gian nửa phản ứng ở 600K.

1. Giả sử phản ứng là bậc 1 \Rightarrow Phương trình động học $k = \frac{1}{t} \ln \frac{P_0}{P}$

(P_0 là áp suất của SO_2Cl_2 ở thời điểm ban đầu, P là áp suất của SO_2Cl_2 tại thời điểm t)



$\Rightarrow P_{\text{hỗn hợp}} = P_0 + x$; $P = P_0 - x = 2P_0 - P_{\text{hh}}$. Ta có bảng số liệu sau :

t(h)	0	1	2	4	8
P_{hh} (atm)	4,92	5,67	6,31	7,31	8,54
P (atm)	4,92	4,17	3,53	2,53	1,30

Thế các giá trị vào phương trình động học, ta có :

$$k_1 = \frac{1}{1} \ln \frac{4,92}{4,17} = 0,1654h^{-1} \quad k_2 = \frac{1}{2} \ln \frac{4,92}{3,53} = 0,1660h^{-1}$$

$$k_3 = \frac{1}{4} \ln \frac{4,92}{2,53} = 0,1663h^{-1} \quad k_4 = \frac{1}{8} \ln \frac{4,92}{1,3} = 0,1664h^{-1}$$

Vì $k_1 \approx k_2 \approx k_3 \approx k_4 \Rightarrow$ Phản ứng trên là bậc 1

2.

$$k = \frac{k_1 + k_2 + k_3 + k_4}{4} = 0,1660h^{-1}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,6931}{0,1660} = 4,1753h$$

Câu 2: (2,0 điểm)

Tinh thể ReO_3 thuộc hệ lập phương, trong đó ion Re^{6+} chiếm các vị trí đỉnh của hình lập phương, ion O^{2-} chiếm vị trí trung điểm tất cả các cạnh của ô mạng.

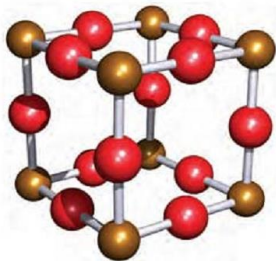
Biết bán kính: $\text{O}^{2-} = 0,126\text{nm}$, $\text{Re}^{6+} = 0,061\text{nm}$.

Nguyên tử khối: O = 16; Re = 186

1. Hãy vẽ một ô mạng cơ sở của tinh thể ReO_3 , tính số nguyên tử Re và O trong một ô mạng và khối lượng riêng của tinh thể ReO_3 (gam/cm^3)

2. Cation Li^+ có thể xâm nhập vào mạng lưới tinh thể ReO_3 ở ngay nhiệt độ phòng. Cation Li^+ có kích thước lớn nhất bằng bao nhiêu để khi xâm nhập vào mạng lưới tinh thể ReO_3 không làm thay đổi kích thước của ô mạng tinh thể ?

CÂU 2	NỘI DUNG	ĐIỂM
1	Vẽ ô mạng ReO_3	0,5



- Trong một ô mạng có

$$\text{Số ion Re}^{6+} = 8.1/8 = 1$$

$$\text{Số ion O}^{2-} = 12.1/4 = 3$$

- Độ dài cạnh $a = 2(r_{\text{Re}} + r_{\text{O}}) = 0,374\text{nm}$

- **Khối lượng riêng của tinh thể:**

$$D = \frac{M_{\text{ô mạng}}}{V_{\text{ô mạng}}} = \frac{(186 + 16.3) / 6,02.10^{23}}{(0,374.10^{-7})^3} = 7,43 \text{ gam / cm}^3$$

0,5

0,5

2

Tính bán kính ion lạ

Ion Li^+ xâm nhập sẽ chiếm vị trí trung tâm của ô mạng cơ sở. Do vậy khoảng cách từ tâm đến trung điểm mỗi cạnh tương ứng:

$$r_{\text{O}^{2-}} + r_{\text{Li}^+} = a / \sqrt{2} = 0,265 \text{ nm}$$

$$\Rightarrow r_{\text{Li}^+} = 0,139 \text{ nm}$$

0,5

Câu 3: (2,0 điểm)

Dung dịch X gồm $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,1M và axit yếu HA. Để trung hòa 10 ml dung dịch X cần 25 ml dung dịch NaOH 0,12M.

a. Tính nồng độ mol HA trong dung dịch X.

b. Tính pK_a của HA biết độ điện li của HA trong dung dịch X là $3,34.10^{-2}\%$.

Cho $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ có $\text{pK}_{a1} = 1,25$; $\text{pK}_{a2} = 4,27$;

Câu 3	Nội dung	Điểm
a	$C_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4} = \frac{0,1.10}{10+25} = \frac{1}{35} \text{ M}$ $C_{\text{HA}} = \frac{C_{\text{HA}}^0 \cdot 10}{10+25} = \frac{10C_{\text{HA}}^0}{35} \text{ M}; C_{\text{OH}^-} = \frac{1,2.25}{10+25} = \frac{6}{7} \text{ M}$ <p>PTPU:</p> $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\frac{1}{35} \quad \frac{2}{35}$ $\text{HA} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$ $\frac{10C_{\text{HA}}^0}{35} \quad \frac{10C_{\text{HA}}^0}{35}$ <p>Ta có: $\frac{2}{35} + \frac{10C_{\text{HA}}^0}{35} = \frac{6}{7} \Rightarrow C_{\text{HA}}^0 = 2,8 \text{ M}$</p>	1,0
b	<p>Ta có các cân bằng:</p> $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+ \quad K_{a1} = 10^{-1,25} \quad (1)$ $\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+ \quad K_{a2} = 10^{-4,27} \quad (2)$ $\text{HA} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+ \quad K_a \quad (3)$ $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad K_w = 10^{-14} \quad (4)$ <p>Ta thấy: $C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^0 \cdot K_{a1} \gg C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}^0 \cdot K_{a2} \gg K_w$</p>	1,0

<p>Giả sử có thể bỏ qua các cân bằng (2), (3), (4)</p> $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+ \quad K_{a1} = 10^{-1,25} \quad (1)$ $0,1 - x \quad \quad x \quad \quad x$ $\frac{x^2}{0,1 - x} = 10^{-1,25} \Rightarrow x = 0,05197\text{M}$ $K_a = \frac{0,05197 \cdot 2,8 \cdot 34 \cdot 10^{-5}}{2,8} = 10^{-4,7605} \text{ (thỏa mãn cách giải gần đúng)}$	
--	--

Câu 4. (2,0 điểm)

- Viết cấu trúc lập thể và cho biết các dạng đồng phân có thể có của ion phức $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{en})\text{Cl}_2]^+$.
- Xét hai phức của cobalt sau:

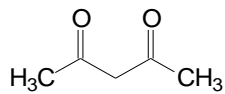
	Năng lượng tách Δ_0 (kJ/mol)	
$[\text{CoF}_6]^{3-}$ phức bát diện	156	chất thuận từ
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ phức bát diện	265	chất nghịch từ

Hãy phân tích cấu trúc và tính chất của 2 phức trên theo phương pháp VB và phương pháp trường tinh thể.
 Biết $Z_{\text{Co}} = 27$, năng lượng ghép đôi electron $P = 210$ (kJ/mol).

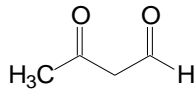
Câu	Nội dung	Điểm
4.1	<p>Có 3 đồng phân hình học, trong đó đồng phân (III) có đồng phân quang học</p> <p>(I) (II) (III)</p>	Mỗi CTCT 0,25đ
4.2	<p>Theo thuyết VB, cấu hình electron của Co^{3+}: $3d^6$.</p> <p>- Với phức chất $[\text{CoF}_6]^{3-}$ thuận từ. Do tương tác giữa Co^{3+} và F^- yếu nên cấu hình của Co^{3+} vẫn giữ nguyên như cũ:</p> <p>Lai hoá ngoài sp^3d^2</p> <p>- Với phức chất $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ nghịch từ. Do tương tác giữa Co^{3+} và NH_3 mạnh nên cấu hình electron của Co^{3+} bị dồn lại:</p> <p>Lai hoá ngoài d^2sp^3</p> <p>Theo thuyết trường tinh thể:</p> <p>- Với phức chất $[\text{CoF}_6]^{3-}$: $P > \Delta_0$ nên cấu hình electron của phức $t_{2g}^4 e_g^2$, phức spin cao và thuận từ.</p> <p>- Với phức $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ do $P < \Delta_0$ các electron được chuyển về mức năng lượng thấp có cấu hình electron t_{2g}^6. Đó là phức spin thấp và nghịch từ.</p>	0,25đ 0,25đ 0,25đ

Câu 5. (2,0 điểm)

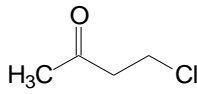
1. Nguyên tử α -H cạnh nhóm carbonyl (C=O) khá linh động. Chọn nguyên tử H linh động nhất ở mỗi hợp chất sau và so sánh độ linh động của chúng. Giải thích sự lựa chọn này.



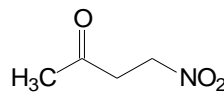
(I)



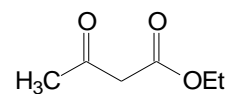
(II)



(III)

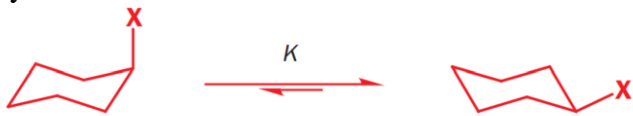


(IV)



(V)

2. Cân bằng chuyển đổi giữa cấu dạng equatorial và cấu dạng axial của trường hợp 1 nhóm thế trong vòng cyclohexan



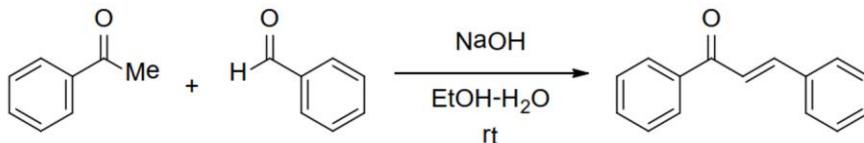
X	Hằng số cân bằng, K	% nhóm thế equatorial
Me	19	95
<i>i</i> -Pr	42	98
<i>t</i> -Bu	>3000	>99,9
OMe	27	73

Giải thích vì sao % nhóm thế equatorial tăng dần theo thứ tự Me < *i*-Pr < *t*-Bu nhưng có sự bất thường về tỉ lệ cấu dạng equatorial: axial khi nhóm thế X là OMe?

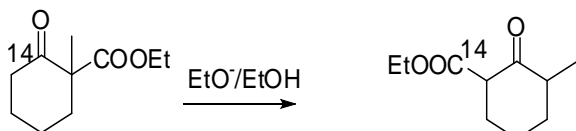
Câu	Nội dung	Điểm								
5.1	<p>Xếp các chất theo chiều tăng độ linh động-H.</p> <chem>CC(=O)CCCl < CC(=O)CC(=O)OCC < CC(=O)CC(=O)C < CC(=O)CC=O < CC(=O)CC[N+](=O)[O-]</chem> <p>(III) (V) (I) (II) (IV)</p> <p>Giải thích: các nhóm hút e có ảnh lớn đến độ linh động của α-H. (IV) có nhóm NO₂ là nhóm hút e mạnh (hiệu ứng -I) (II) có nhóm CHO là nhóm hút e yếu hơn NO₂ (I) có nhóm CH₃CO là nhóm hút e yếu hơn CHO (V) có nhóm C₂H₅CO là nhóm hút e yếu hơn CH₃CO (III) có nhóm CH₂Cl là nhóm hút e yếu nhất.</p>	<p>0,5đ</p> <p>0,25đ</p> <p>0,25đ</p>								
	<p>Bảng này cho thấy mức độ ưu tiên</p> <table border="1"> <tbody> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Tương tác 1,3-axial giữa Me và 2 nguyên tử H</td> <td>Khi nhóm <i>i</i>-Pr ở vị trí axial thì có 1 nguyên tử H quay trực tiếp vào vòng</td> <td>Khi nhóm <i>t</i>-Bu ở vị trí axial thì tương tác rất lớn giữa một nhóm methyl và các H trục</td> <td>Nhóm -OMe ở vị trí trục ít bị ảnh hưởng khi nhóm Me quay ra khỏi vòng để tránh tương tác 1,3-axial</td> </tr> </tbody> </table>					Tương tác 1,3-axial giữa Me và 2 nguyên tử H	Khi nhóm <i>i</i> -Pr ở vị trí axial thì có 1 nguyên tử H quay trực tiếp vào vòng	Khi nhóm <i>t</i> -Bu ở vị trí axial thì tương tác rất lớn giữa một nhóm methyl và các H trục	Nhóm -OMe ở vị trí trục ít bị ảnh hưởng khi nhóm Me quay ra khỏi vòng để tránh tương tác 1,3-axial	1,0
Tương tác 1,3-axial giữa Me và 2 nguyên tử H	Khi nhóm <i>i</i> -Pr ở vị trí axial thì có 1 nguyên tử H quay trực tiếp vào vòng	Khi nhóm <i>t</i> -Bu ở vị trí axial thì tương tác rất lớn giữa một nhóm methyl và các H trục	Nhóm -OMe ở vị trí trục ít bị ảnh hưởng khi nhóm Me quay ra khỏi vòng để tránh tương tác 1,3-axial							

Câu 6. (2,0 điểm) Viết cơ chế cho các phản ứng sau:

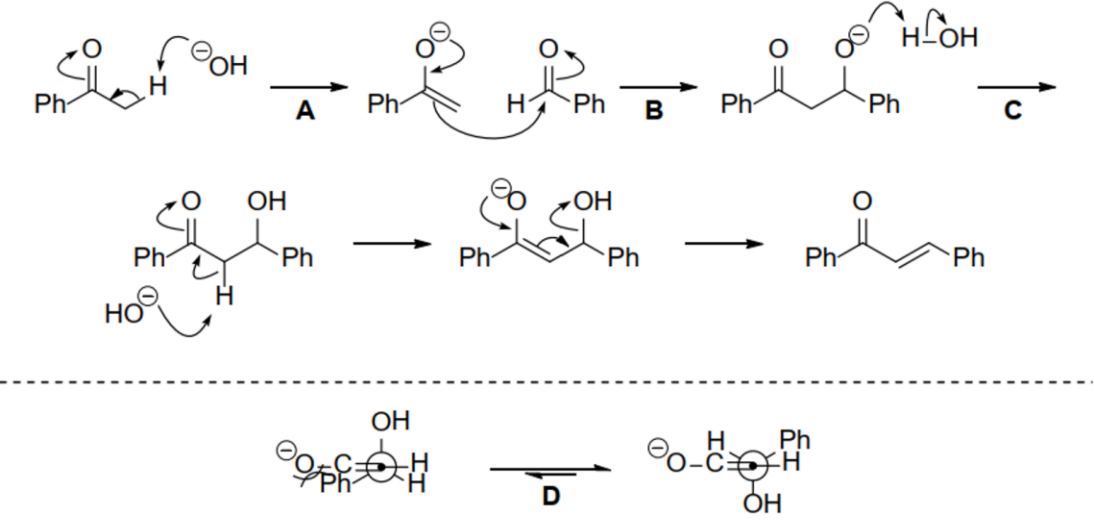
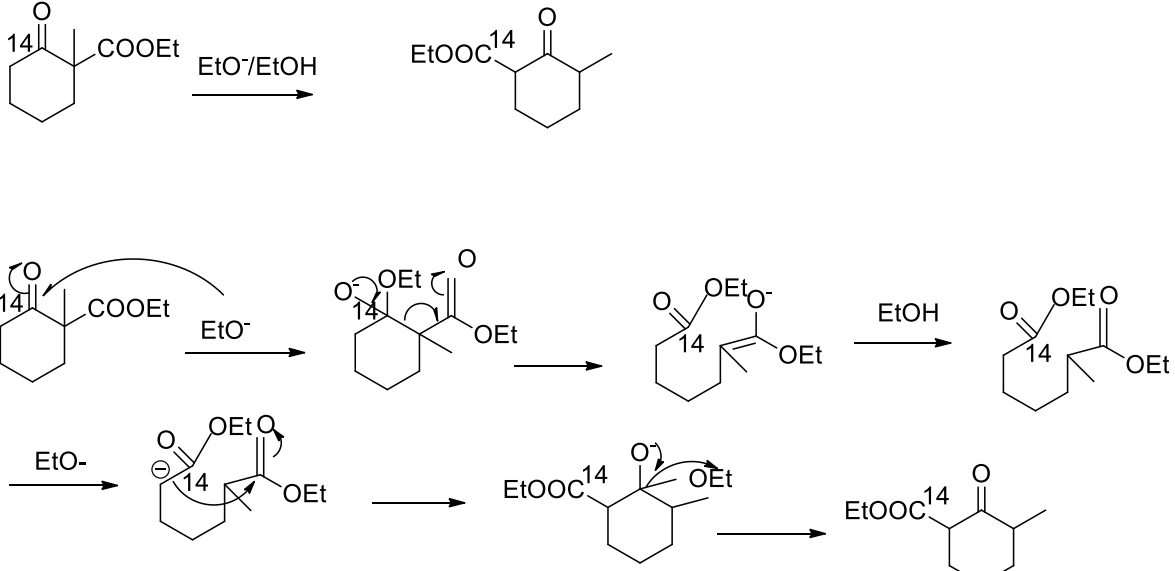
1.



2.



Hướng dẫn chấm

Câu 6	Nội dung	Điểm
1	 <p style="text-align: center;">Kohler, E. P.; Chadwell, H. M. <i>Org. Synth., Coll Vol. I</i> 1941, 78</p> <p>Aldol reaction. A: Deprotonation of the ketone to form an enolate. B: Attack of the enolate to an aldehyde C: Protonation and deprotonation followed by elimination of a hydroxy ion. D: Newman projection.</p>	1,0
2		1,0

Câu 7. Chất A có CTPT là $C_8H_{16}O$, cho phản ứng Iodofom nhưng không cộng được H_2 . Khi đun A với H_2SO_4 đặc ở $170^\circ C$ ta thu được chất B và C (cả hai đều có CTPT là C_8H_{14}). Nếu oxy hóa B rồi để cacboxyl sản phẩm sẽ thu được metylxiclopentan. Chất B không có đồng phân hình học. Xác định CTCT của A,B,C và giải thích sự tạo ra chất C.

Câu 7	Đáp án	Điểm
-------	--------	------

	<p>4. $Ba + 2H_2O \rightarrow Ba(OH)_2 + H_2$</p> <p>5. $2CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba(HCO_3)_2$</p> <p>6. $Ba(HCO_3)_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow 2BaCO_3 + 2H_2O$</p> <p>7. $Ba(HCO_3)_2 \text{ dư} + KOH \rightarrow BaCO_3 + KHCO_3 + H_2O$</p> <p>8. $Ba(HCO_3)_2 + 2NaHSO_4 \text{ dư} \rightarrow BaSO_4 + 2CO_2 + 2H_2O + Na_2SO_4$</p>	
	<p>b) Hỗn hợp X gồm $BaCO_3$; $BaCl_2$ và NH_4Cl.</p> <p>Cho hỗn hợp vào nước dư, lọc tách kết tủa thu được $BaCO_3$; phần dung dịch còn lại gồm $BaCl_2$ và NH_4Cl. Cô cạn cẩn thận phần dung dịch thu được chất rắn Y, đem đun nóng Y đến khối lượng không đổi thu được chất Z (chỉ chứa $BaCl_2$); phần hơi gồm NH_3 và HCl. Làm lạnh phần hơi thu được NH_4Cl.</p> <p>Phương trình:</p> $NH_4Cl \xrightarrow{t^0} NH_3 + HCl$ $NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$	0,25
2	<p>Hợp chất X có công thức phân tử $C_9H_8O_6$ có những tính chất sau:</p> <ul style="list-style-type: none"> - X tác dụng với dung dịch $NaHCO_3$ theo tỉ lệ $n_X : n_{NaHCO_3} = 1:1 \Rightarrow$ X phải có một nhóm chức - COOH - Mặt khác: X tác dụng với Na theo tỉ lệ $n_X : n_{Na} = 1:3 \Rightarrow$ ngoài 1 nhóm - COOH nó phải có thêm hai nhóm - OH (là ancol hoặc phenol) (chiếm tổng cộng 4 nguyên tử Oxi) - Hơn nữa X tác dụng với dd NaOH theo tỉ lệ $n_X : n_{NaOH} = 1:4$ (NaOH có thể tác dụng với các nhóm phù hợp: cacboxyl; este; phenol) thu được hai muối Y, Z (Z có cấu tạo đối xứng) và $H_2O \Rightarrow$ 2 nguyên tử Oxi còn lại phải trong chức este <p>Kết luận: công thức cấu tạo phù hợp của X để thỏa mãn công thức phân tử $C_9H_8O_6$; 2 nhóm - OH, 1 nhóm COOH; 1 chức este;</p> <p>tỉ lệ $n_X : n_{NaOH} = 1:4$ tạo 2 muối trong đó 1 muối Z có cấu tạo đối xứng là:</p> $HOCH_2 - C_6H_3 - OOC - COOH$ <div style="text-align: center;"> </div> <p>Hoặc $HOOC - COOCH_2 - C_6H_3(OH)_2$</p> <p>trong đó</p> <div style="text-align: center;"> <p>là vòng benzen</p> </div> <p>Phản ứng:</p> $HOCH_2 - C_6H_3 - OOC - COOH$ <p>- Với X là:</p> $HOCH_2 - C_6H_3 - OOC - COOH + NaHCO_3 \rightarrow HOCH_2 - C_6H_3 - OOC - COONa + H_2O$ <div style="text-align: center;"> </div> $2 HOCH_2 - C_6H_3 - OOC - COOH + 6Na \rightarrow 2 NaOCH_2 - C_6H_3 - OOC - COONa$ <div style="text-align: center;"> </div>	1,0

	<p> $\text{Al} - 3\text{e} \rightarrow \text{Al}^{3+}$. $2\text{N}^{5+} + 10\text{e} \rightarrow \text{N}_2$. 0,04 0,12 0,1 0,01 $\text{Mg} - 2\text{e} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$. $2\text{N}^{5+} + 8\text{e} \rightarrow \text{N}_2\text{O}$ 0,045 0,09 0,08 0,01 ta thấy : tổng số mol e nhường (0,21) > tổng số mol e thu (0,18) → chúng tỏ còn e một phần 0,21 - 0,18 = 0,03 mol đã tham gia phản ứng khác, không giải phóng khí. Đó là phản ứng $4\text{Mg} + 10\text{H}^+ + \text{NO}_3^- \rightarrow 4\text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$ $8\text{Al} + 30\text{H}^+ + 3\text{NO}_3^- \rightarrow 8\text{Al}^{3+} + 3\text{NH}_4^+ + 9\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ Vậy chất D gồm : $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (8,52 gam) ; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (6,66 gam) ; NH_4NO_3 (2,4 gam) có lượng = 15,48 gam. </p>	0,25
	Hỗn hợp ban đầu có 50% lượng mỗi kim loại.	0,25
2	<p> $n_{\text{HNO}_3} = \frac{100.25.2\%}{100\%.63} = 0,4 \text{ mol}$; $n_{\text{NaOH}} = 0,4.0,9 = 0,36 \text{ mol}$ M tác dụng với HNO_3 $(5x-2y)\text{M} + n(6x-2y)\text{HNO}_3 \rightarrow (5x-2y)\text{M}(\text{NO}_3)_n + a\text{N}_x\text{O}_y\uparrow + n(3x-y)\text{H}_2\text{O}$ Dung dịch Y có $\text{M}(\text{NO}_3)_a$ và có thể có HNO_3 còn dư; Khí Z là N_xO_y Dung dịch Y tác dụng với dung dịch NaOH, phản ứng theo phương trình ion rút gọn: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ $\text{M}^{n+} + n\text{OH}^- \rightarrow \text{M}(\text{OH})_n\downarrow$ Kết tủa G thu được là $\text{M}(\text{OH})_n$; Dung dịch E có NaNO_3 và $\text{M}(\text{NO}_3)_n$ còn dư hoặc NaOH còn dư. Nếu dung dịch E có NaNO_3 và $\text{M}(\text{NO}_3)_n \Rightarrow$ Cô cạn chỉ thu được NaNO_3 và $\text{M}(\text{NO}_3)_n$. Nung NaNO_3: $\text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2\uparrow$ $n_{\text{NaNO}_2} = n_{\text{NaOH}} = 0,36 \text{ mol} \Rightarrow m_{\text{NaNO}_2} = 0,36.69 = 24,84 \text{ gam} > 24,26$ gam \Rightarrow Không thỏa mãn \Rightarrow dung dịch E có NaNO_3 (b mol) và NaOH (c mol) \Rightarrow F có NaNO_3 và NaOH dư Nung chất rắn F thu được chất rắn có NaNO_2 (b mol) và NaOH (c mol), ta có: $69b + 40c = 24,26$ Bảo toàn nguyên tố Na: $b + c = 0,36$ $\Rightarrow b = 0,34$; $c = 0,02$. \Rightarrow số mol NO_3^- trong dung dịch còn lại là 0,34 mol \Rightarrow số mol NO_3^- bị khử là $0,4 - 0,34 = 0,06 \text{ mol}$ \Rightarrow Dung dịch Y có: $\begin{cases} \text{M}^{a+} : p \text{ (mol)} \\ \text{H}^+ : \\ \text{NO}_3^- : 0,34 \text{ mol} \end{cases}$ Vì $n_{\text{M}(\text{NO}_3)_a} = p \text{ mol} \Rightarrow$ số mol NO_3^- trong muối là $ap \text{ (mol)}$ \Rightarrow Số mol HNO_3 đã phản ứng là : $(ap + 0,06) \text{ mol}$ Theo phương trình phản ứng: $n_{\text{H}_2\text{O}}$ (sản phẩm) = $\frac{1}{2} n_{\text{HNO}_3}$(phản ứng) = $\frac{1}{2} (ap+0,06)$ Áp dụng ĐLBTKL cho phản ứng của M với HNO_3, ta có: $m_{\text{M}} + m_{\text{HNO}_3}$(phản ứng) = $m_{\text{M}(\text{NO}_3)_a} + m_{\text{N}_x\text{O}_y} + m_{\text{H}_2\text{O}}$ $\Rightarrow m_{\text{N}_x\text{O}_y} = m_{\text{M}} + m_{\text{HNO}_3}$(phản ứng) - $m_{\text{M}(\text{NO}_3)_a} - m_{\text{H}_2\text{O}}$ </p>	0,25

	$= 2,88 + 63.(ap+0,06) - 2,88 - 62ap - 18.0,5.(ap+0,06)$ $= (3,24 - 8ap) \text{ gam}$ $\Rightarrow m(\text{dd muối}) = 2,88 + 100 - (3,24 - 8ap) = (99,64 + 8ap) \text{ gam}$ $\Rightarrow \frac{2,88 + 62ap}{99,64 + 8ap} \cdot 100\% = 17,487\% \Rightarrow ap = 0,24 \Rightarrow p = \frac{0,24}{a} \text{ (mol)}$ $\Rightarrow M = \frac{2,88}{0,24} = 12a \Rightarrow a = 2; M = 24 \text{ là Mg.}$	0,25
--	--	------

Câu 10 (2 điểm)

1. Cho hỗn hợp X gồm hai hợp chất hữu cơ (chỉ chứa C, H, O có mạch cacbon không phân nhánh) tác dụng vừa đủ với 60 gam dung dịch NaOH 20%, thu được một ancol đơn chức và hai muối của hai axit hữu cơ đơn chức kế tiếp nhau trong dãy đồng đẳng. Lấy toàn bộ lượng ancol thu được cho tác dụng với Na dư, thu được 3,36 lít khí (đktc).

Mặt khác, nếu cho 15,42 gam hỗn hợp X tác dụng vừa đủ với NaOH, thu được 12,72 gam muối; còn nếu đốt cháy hết 30,84 gam hỗn hợp X cần 42,336 lít O_2 (đktc), thu được khí CO_2 và 22,68 gam H_2O . Xác định công thức cấu tạo và tính phần trăm khối lượng của mỗi chất hữu cơ trong hỗn hợp X?

2. Cho 5,52 gam chất hữu cơ A chứa C, H, O tác dụng với dung dịch NaOH vừa đủ sau đó chưng khô thì phần bay hơi chỉ có nước, phần chất rắn khan còn lại chứa hai muối của Na chiếm khối lượng 8,88 gam. Nung nóng hai muối này trong oxi dư, sau khi phản ứng hoàn toàn ta thu được 6,36 gam Na_2CO_3 , 4,928 lít khí CO_2 (đktc) và 1,8 gam H_2O . Tìm công thức phân tử, viết công thức cấu tạo có thể có của A thỏa mãn các tính chất trên (biết rằng công thức đơn giản nhất cũng là công thức phân tử).

10.1	<p>Theo đầu bài, hỗn hợp X + NaOH \rightarrow một ancol đơn chức và hai muối của hai axit hữu cơ đơn chức, kế tiếp nhau trong dãy đồng đẳng nên có hai trường hợp xảy ra:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Trường hợp 1: Hỗn hợp X gồm một axit hữu cơ và một este của axit là đồng đẳng kế tiếp. - Trường hợp 2: Hỗn hợp X gồm hai este đơn chức có chung gốc ancol và hai gốc axit đồng đẳng kế tiếp nhau, phân tử hai este hơn kém nhau 1 nhóm $-CH_2-$ 	0,125
	<p>* Xét trường hợp 1: Đặt công thức của axit là R_1COOH, công thức của este là R_2COOR. Các phương trình phản ứng: $R_1COOH + NaOH \rightarrow R_1COONa + H_2O$ $x \text{ mol} \quad \quad x$ $R_2COOR + NaOH \xrightarrow{t^0} R_2COONa + ROH$ $y \text{ mol} \quad \quad y \quad \quad \quad y$ Gọi x, y lần lượt là số mol của R_1COOH và R_2COOR ($x, y > 0$) $2ROH + 2Na \rightarrow 2RONa + H_2$ $y \quad \quad \quad y/2$ Ta có số mol NaOH phản ứng: $x + y = 0,3$ Số mol H_2: $0,5y = 0,15 \rightarrow y = 0,3 \text{ mol} \rightarrow x = 0$ vậy loại trường hợp này. * Xét trường hợp 2: Đặt công thức chung của hai este đơn chức là: $C_xH_yO_2$ (x là số nguyên tử C trung bình, y là số nguyên tử H trung bình) Gọi a là số mol hỗn hợp este đem đốt (trong 30,84 gam) Phản ứng đốt cháy: $C_xH_yO_2 + (x + y/4 - 1)O_2 \xrightarrow{t^0} xCO_2 + y/2H_2O$ (1) $a \text{ mol} \quad \quad \quad ax \quad \quad ay/2$</p>	0,125 0,125
	<p>Theo bài ra ta có: Số gam NaOH = $60 \times 20 / 100 = 12$ gam Số mol NaOH = 0,3 mol, số mol H_2 = 0,15 mol Từ (1) theo định luật bảo toàn khối lượng ta có: Khối lượng CO_2 = $30,84 + 1,89 \times 32 - 22,68 = 68,64$ gam</p>	0,125

