

BÀI THI LÍ THUYẾT



Making science together!

2019-07-26



 Liberté • Égalité • Fraternité RÉPUBLIQUE FRANÇAISE	MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE ET DE LA JEUNESSE	MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR, DE LA RECHERCHE ET DE L'INNOVATION
--	---	--

Hướng dẫn chung

- Cuốn đề thi và trả lời phần lí thuyết này gồm 61 trang.
- Thí sinh được phép viết ngay khi có thông báo lệnh Start.
- Thí sinh có **5** tiếng để hoàn thành phần thi này.
- Tất cả kết quả và câu trả lời phải được viết rõ ràng bằng bút trong khung được thiết kế tương ứng. Viết ra ngoài khung này sẽ không được tính điểm.
- Nếu thí sinh cần giấy nháp, có thể dùng mặt sau của cuốn đề thi này. Lưu ý rằng, **phần viết nháp này sẽ không được tính điểm**.
- Chỉ sử dụng bút và máy tính được phát.
- Thí sinh chỉ có thể yêu cầu bản tiếng Anh chính thức của cuốn đề thi lí thuyết này cho việc làm rõ.
- Nếu thí sinh muốn ra khỏi phòng thí nghiệm (để sử dụng nhà vệ sinh, uống nước hoặc ăn nhẹ), giờ thì thích hợp. Một trợ lý phòng thí nghiệm sẽ đến để đi cùng.
- Với các câu hỏi nhiều lựa chọn : nếu thí sinh muốn thay đổi câu trả lời, tô kín ô trả lời sai, và chọn ô trống khác trong câu đó.
- Giám thị sẽ thông báo 30 phút trước khi lệnh “Stop” được thông báo.
- Thí sinh phải dừng làm bài ngay lập tức khi có lệnh “Stop”. Nếu tiếp tục làm sau 1/2 phút hoặc lâu hơn thì phần thi lí thuyết sẽ không được chấm điểm.
- Sau khi có lệnh “Stop”, thí sinh cho cuốn “Đề thi và trả lời bài thi lí thuyết” này vào trong phong bì và đợi tại chỗ. Giám thị sẽ đến để niêm phong bài thi trước mặt thí sinh và thu bài.

CHÚC MAY MẮN!

Mục lục

Bài thi lí thuyết gồm 9 bài độc lập, như dưới đây. Tỉ trọng mỗi bài được cho trong ngoặc kép.

Bài T1: Giếng thế một chiều và butadiene	(6%)	p. 8
Bài T2: Sản xuất Hydrogen bằng sự phân tách nước	(7%)	p. 13
Bài T3: Bạc clorua	(5%)	p. 19
Bài T4: Từ thuốc súng đến phát minh ra iodine	(7%)	p. 24
Bài T5: Các phức cho sự hình thành máy nano (nanomachines)	(8%)	p. 31
Bài T6: Khảo sát đặc tính của polymer đồng trùng hợp khối	(8%)	p. 40
Bài T7: Chuyển động vòng trong phân tử [2]catenane	(6%)	p. 48
Bài T8: Tổng hợp và xác định inositol	(6%)	p. 53
Bài T9: Tổng hợp levobupivacaine	(7%)	p. 58

Các hằng số và phương trình vật lý

Trong bài thi này, hoạt độ của các tiểu phân trong dung dịch nước được coi là xấp xỉ bằng nồng độ tương ứng tính theo mol L⁻¹. Để đơn giản hoá hơn nữa các công thức và biểu thức, nồng độ chuẩn $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ được chấp nhận.

Hằng số Avogadro:

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Hằng số khí lí tưởng:

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Áp suất chuẩn:

$$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Áp suất khí quyển:

$$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Không độ theo thang Celsius:

$$273.15 \text{ K}$$

Hằng số Faraday:

$$F = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

Watt:

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

Kilowatt giờ:

$$1 \text{ kWh} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Hằng số Planck:

$$h = 6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Tốc độ ánh sáng trong chân không:

$$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Điện tích nguyên tố:

$$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Electron-volt

$$1 \text{ eV} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Công suất dòng điện:

$$P = \Delta E \times I$$

Hiệu suất năng lượng:

$$\eta = P_{\text{obtained}}/P_{\text{applied}}$$

Quan hệ Planck-Einstein:

$$E = hc/\lambda = h \nu$$

Phương trình khí lí tưởng:

$$pV = nRT$$

Năng lượng tự do Gibbs:

$$G = H - TS$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

Chỉ số phản ứng Q cho một phản ứng

$a \text{ A(aq)} + b \text{ B(aq)} = c \text{ C(aq)} + d \text{ D(aq)}$:

$$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

Phương trình Henderson–Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Phương trình Nernst–Peterson:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

trong đó Q là chỉ số phản ứng của
bán phản ứng khử

$$\text{ở } T = 298 \text{ K, } \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$$

Định luật Beer–Lambert:

$$A = \epsilon lc$$

Định luật tốc độ dạng tích phân:

- Bậc không:

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$$

- Bậc một:

$$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$$

- Bậc hai:

$$1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$$

Thời gian nửa phản ứng bậc một:

$$\frac{\ln 2}{k}$$

Khối lượng mol trung bình số M_n :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Khối lượng mol trung bình khối M_w :

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

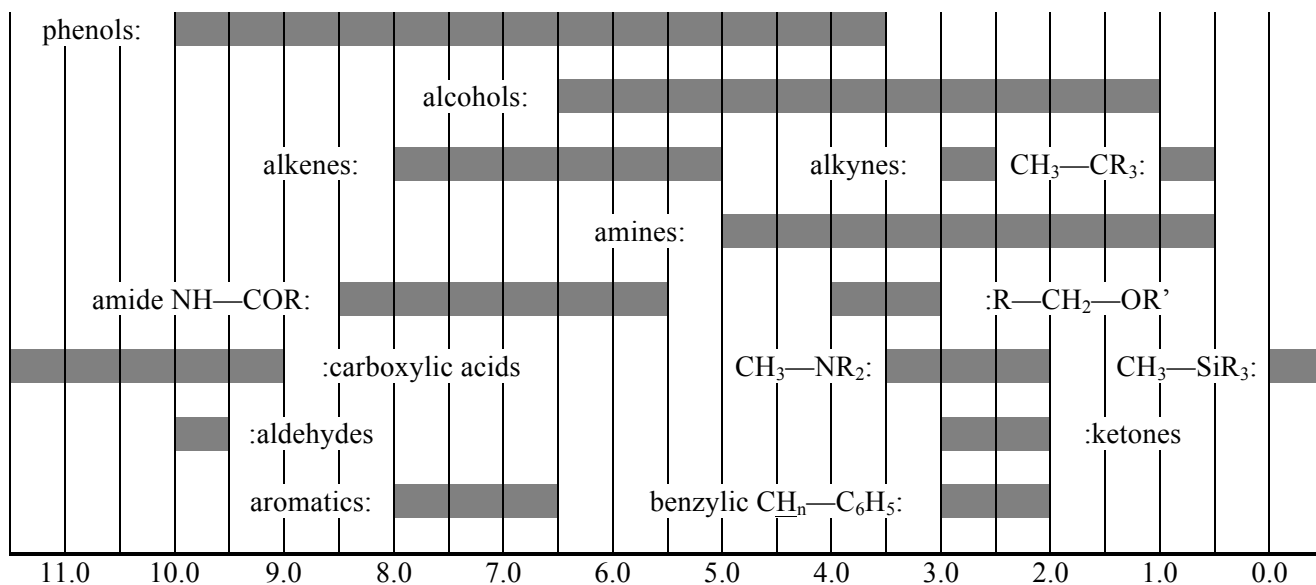
Chỉ số đa phân tán I_p :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

Bảng hệ thống tuần hoàn

1																											18				
1 H 1.008		2																												2 He 4.003	
3 Li 6.94		4 Be 9.01																5 B 10.81		6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18							
11 Na 22.99		12 Mg 24.31		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95												
19 K 39.10		20 Ca 40.08		21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80												
37 Rb 85.47		38 Sr 87.62		39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3												
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3		57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -												
87 Fr -		88 Ra -		89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -												
57 La 138.9		58 Ce 140.1		59 Pr 140.9		60 Nd 144.2		61 Pm -		62 Sm 150.4		63 Eu 152.0		64 Gd 157.3		65 Tb 158.9		66 Dy 162.5		67 Ho 164.9		68 Er 167.3		69 Tm 168.9		70 Yb 173.0		71 Lu 175.0			
89 Ac -		90 Th 232.0		91 Pa 231.0		92 U 238.0		93 Np -		94 Pu -		95 Am -		96 Cm -		97 Bk -		98 Cf -		99 Es -		100 Fm -		101 Md -		102 No -		103 Lr -			



^1H NMR**Độ chuyển dịch hoá học của Hydro (theo ppm / TMS)****Hằng số ghép đôi H-H (theo Hz)**

Loại Hydrogen	$ J_{ab} $ (Hz)
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$	4-20
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C}—\text{CR}_2\text{H}_b$	2-12 nếu quay tự do: 6-8 ax-ax (cyclohexane): 8-12 ax-eq hoặc eq-eq (cyclohexane): 2-5
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C}—\text{CR}_2—\text{CR}_2\text{H}_b$	nếu quay tự do: < 0.1 khác (cứng): 1-8
$\text{RH}_a\text{C}=\text{CRH}_b$	<i>cis</i> : 7-12 <i>trans</i> : 12-18
$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_a\text{H}_b$	0.5-3
$\text{H}_a(\text{CO})—\text{CR}_2\text{H}_b$	1-3
$\text{RH}_a\text{C}=\text{CR}—\text{CR}_2\text{H}_b$	0.5-2.5

eq = equatorial, ax = axial

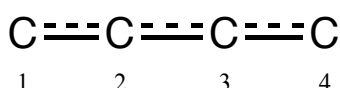
Bảng phổ IR

Loại dao động	σ (cm ⁻¹)	Cường độ
alcohol O—H (stretching)	3600-3200	mạnh
carboxylic acid O—H (stretching)	3600-2500	mạnh
N—H (stretching)	3500-3350	mạnh
$\equiv$ C—H (stretching)	3300	mạnh
=C—H (stretching)	3100-3000	yếu
C—H (stretching)	2950-2840	yếu
—(CO)—H (stretching)	2900-2800	yếu
C $\equiv$ N (stretching)	2250	mạnh
C $\equiv$ C (stretching)	2260-2100	biến đổi
aldehyde C=O (stretching)	1740-1720	mạnh
anhydride C=O (stretching)	1840-1800; 1780-1740	yếu; mạnh
ester C=O (stretching)	1750-1720	mạnh
ketone C=O (stretching)	1745-1715	mạnh
amide C=O (stretching)	1700-1500	mạnh
alkene C=C (stretching)	1680-1600	yếu
aromatic C=C (stretching)	1600-1400	yếu
CH ₂ (bending)	1480-1440	trung bình
CH ₃ (bending)	1465-1440; 1390-1365	trung bình
C—O—C (stretching)	1250-1050	mạnh
C—OH (stretching)	1200-1020	mạnh
NO ₂ (stretching)	1600-1500; 1400-1300	mạnh

Bài T1 6%	Câu hỏi	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Tổng
	Thang điểm	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
	Điểm												

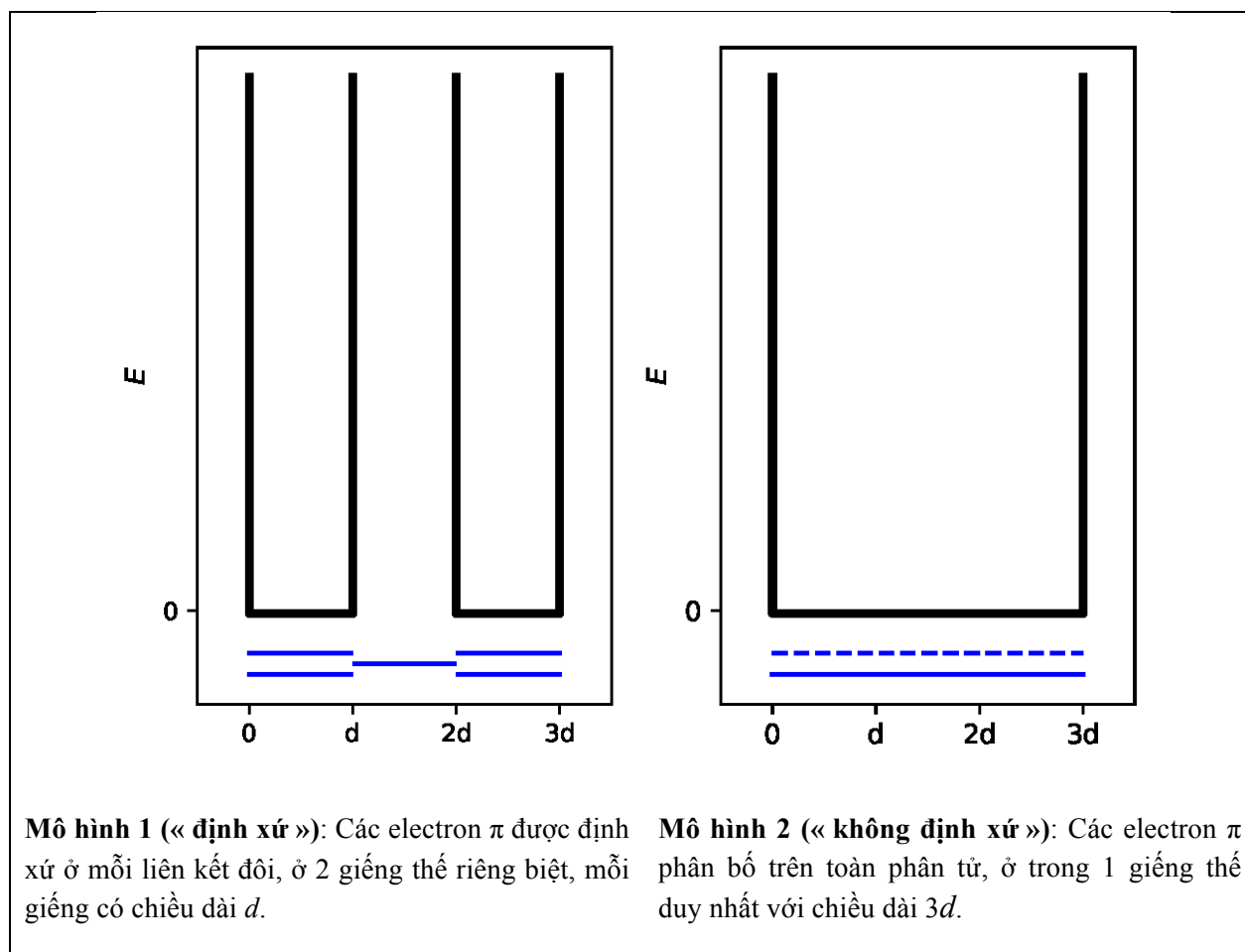
Bài T1: Giếng thế một chiều và butadien

Phân tử buta-1,3-diene thường được viết $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, với các liên kết đơn và đôi xen kẽ, tuy nhiên, các tính chất hóa học của nó không phù hợp với mô tả này và các electron π được mô tả tốt hơn bằng cách phân bố dọc theo ba liên kết:



Hệ phân tử này có thể được mô hình hóa như một hộp thế một chiều (1D) với các electron tự do. Năng lượng của một electron trong giếng thế với chiều dài L là: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$ trong đó n là một số nguyên dương **khác không**.

- Hai mô hình khác nhau được nghiên cứu, **về** ít nhất ba mức năng lượng thấp nhất E_n **cho mỗi mô hình** trong mỗi sơ đồ tương ứng, biểu diễn sự khác nhau về độ lớn năng lượng các mức qua độ cao từng mức năng lượng trong mỗi mô hình và giữa hai mô hình với nhau.



2. **Điền** các electron vào giản đồ mô hình 1 phía trên và viết **biểu thức** tổng năng lượng của hệ electron π trong mô hình 1, như là một hàm của h , m_e và d .

$$E(1) =$$

3. **Điền** các electron π vào giản đồ mô hình 2 phía trên và viết **biểu thức** tổng năng lượng của hệ electron π trong mô hình 2, như là một hàm của h , m_e và d .

$$E(2) =$$

Năng lượng liên hợp là tổng năng lượng của hệ π thực tế, trừ tổng năng lượng của các phân tử ethylene chứa cùng số electron.

4. **Viết biểu thức** tính năng lượng liên hợp ΔE_c của butadien, như là một hàm của h , m_e và d .

$$\Delta E_c =$$

Mô hình 1 và 2 là quá đơn giản. Một mô hình chi tiết hơn được đưa ra dưới đây.

5. **Vẽ** ba cấu trúc cộng hưởng khác nhau của butadien sử dụng công thức Lewis

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$			
--	--	--	--

Khi tính đến kích thước của các nguyên tử carbon, mô hình 2 được sửa thành mô hình 3 như sau:

- Chiều dài mới của giếng là L với 2 đầu ở vị trí 0 và L ;
- Các nguyên tử carbon được đặt tại các vị trí $L/8$; $3L/8$; $5L/8$ và $7L/8$.

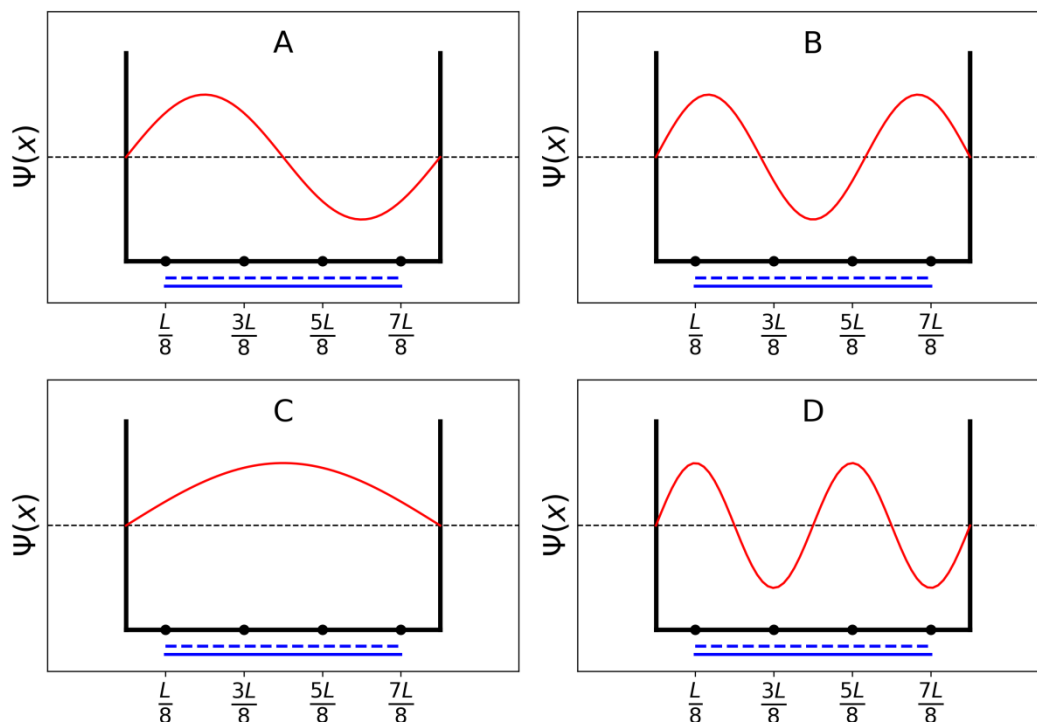
Với mỗi mức n , hàm sóng π là:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

và mật độ electron π cho hệ N electron π là:

$$\rho(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(x)|^2$$

Bốn hàm sóng orbital phân tử π , được mô tả dưới đây (thứ tự tùy ý)



6. **Sắp xếp** năng lượng của bốn hàm sóng π (E_A , E_B , E_C và E_D).

$< \quad < \quad <$

7. **Viết** kí hiệu các orbital (A, B, C, D) của phân tử butadien mà những orbital này bị chiếm bởi các electron.

8. Với mô hình 3, **hãy viết** giá trị của hàm sóng ψ_n với các orbitals bị chiếm ở vị trí 0, $L/4$ và $L/2$, cho $n = 1$ và $n = 2$, kết quả như một hàm của L .

$\psi_1(0) =$

$$\psi_1\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{2}\right) =$$

$$\psi_2(0) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{2}\right) =$$

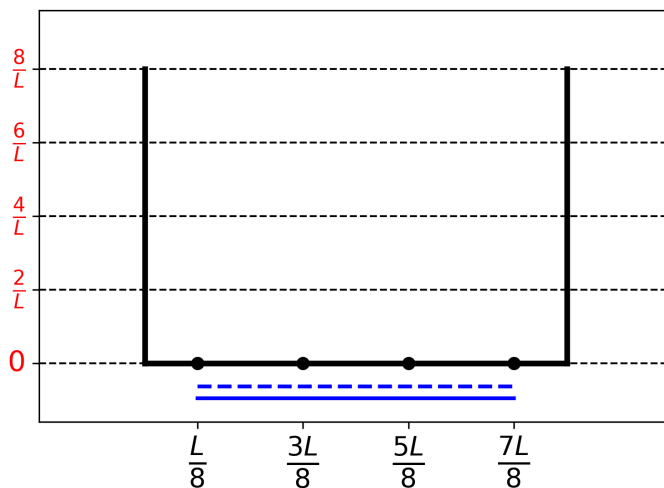
9. Với mô hình 3, **hãy viết** giá trị của mật độ electron π tại các vị trí 0, $L/4$ and $L/2$.

$$\rho(0) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{2}\right) =$$

10. Vẽ đường biểu diễn mật độ electron π trong khoảng từ 0 đến L .



11. Sắp xếp các liên kết CC (B1, B2, ..., B5) theo chiều tăng độ dài liên kết, sử dụng các kí hiệu = hoặc <:

- B1: C1C2 trong phân tử butadiene
- B2: C2C3 trong phân tử butadiene
- B3: C3C4 trong phân tử butadiene
- B4: CC trong phân tử ethane
- B5: CC trong phân tử ethene

Bài T2 7%	Câu hỏi	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Tổng
	Thang điểm	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
	Điểm											

Bài T2: Sản xuất hydrogen bằng sự phân tách nước

Dữ liệu:

Hợp chất	H ₂ (g)	H ₂ O(l)	H ₂ O(g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-285.8	-241.8	0
S_m° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	130.6	69.9	188.7	205.2

Hydrogen phân tử (H₂) có thể được sử dụng để thay thế cho nhiên liệu phát thải carbon dioxide. Do vậy, việc giảm chi phí và tác động tới môi trường của quá trình sản xuất này là một thách thức lớn. Việc sản xuất hydrogen bởi phân tách nước là một công nghệ đầy triển vọng.

1. **Viết và cân bằng** phương trình của phản ứng tách nước cho 1 mol nước lỏng.

2. Chỉ sử dụng các số liệu nhiệt động được cung cấp, **hãy chứng minh bằng số** xem phản ứng phân tách nước có thuận lợi hay không thuận lợi về mặt nhiệt động ở 298 K.

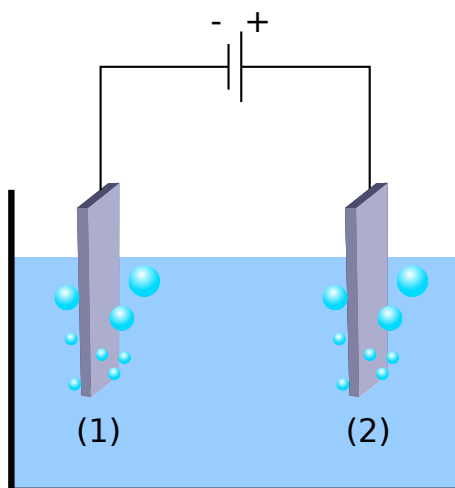
Các phép tính toán:

Phản ứng có thuận lợi về nhiệt động không?

☐ Yes/Có

☐ No/Không

Việc phân tách nước có thể được thực hiện bằng cách sử dụng phương pháp điện phân với hai điện cực trong bể chứa dung dịch axit, được kết nối với một nguồn điện (Hình 1). Bong bóng khí được hình thành ở cả hai điện cực.



Hình. 1 – Thiết bị điện phân tách hydrogen từ nước

3. **Viết và cân bằng** các nửa phản ứng điện hóa xảy ra ở mỗi điện cực.

Tại điện cực (1):

Tại điện cực (2):

4. Chỉ sử dụng dữ liệu nhiệt động được cung cấp (hoặc từ câu hỏi 2), **rút ra** điều kiện về hiệu điện thế $\Delta E_{\text{applied}}$ được áp vào hai điện cực, so sánh với giá trị ΔE_{th} để quá trình điện phân là thuận lợi về mặt nhiệt động ở 298 K, tất cả các chất phản ứng và sản phẩm đều ở trạng thái chuẩn. **Đánh dấu** vào điều kiện đúng và **đưa ra** kết quả là số với 3 chữ số sau dấu thập phân.

Các phép tính toán:

- ☐ $\Delta E_{\text{applied}} = \Delta E_{\text{th}}$
☐ $\Delta E_{\text{applied}} > \Delta E_{\text{th}}$ $\Delta E_{\text{th}} = \dots\dots\dots \text{ V}$ (kết quả với 3 con số sau dấu thập phân)
☐ $\Delta E_{\text{applied}} < \Delta E_{\text{th}}$

Nếu thí sinh không tính được ΔE_{th} , sử dụng giá trị 1.200 V cho các phần tiếp theo của bài này.

Trong thực tế, cần có một điện áp cao hơn để có thể quan sát thấy sự phân tách nước. Đối với cathode Pt, điện áp tối thiểu cần thiết để quan sát được sự phân tách nước, ΔE_{min} phụ thuộc vào bản chất của anode, như được hiển thị trong bảng dưới đây:

Anode	ΔE_{min} (V)
IrO _x	1.6
NiO _x	1.7
CoO _x	1.7
Fe ₂ O ₃	1.9

Sự khác nhau giữa ΔE_{th} và ΔE_{th} là nguyên nhân tổn thất điện của thiết bị.

5. **Viết** biểu thức tính hiệu suất năng lượng của thiết bị η_{elec} (phần năng lượng được sử dụng để tách nước), là một hàm của ΔE_{th} và ΔE_{min} . Giả thiết rằng cường độ dòng điện I là như nhau. **Tính** hiệu suất năng lượng điện phân nước khi sử dụng cathode Pt và anode Fe_2O_3 . **Hãy cho biết** anode nào là hiệu quả nhất.

$\eta_{elec} =$

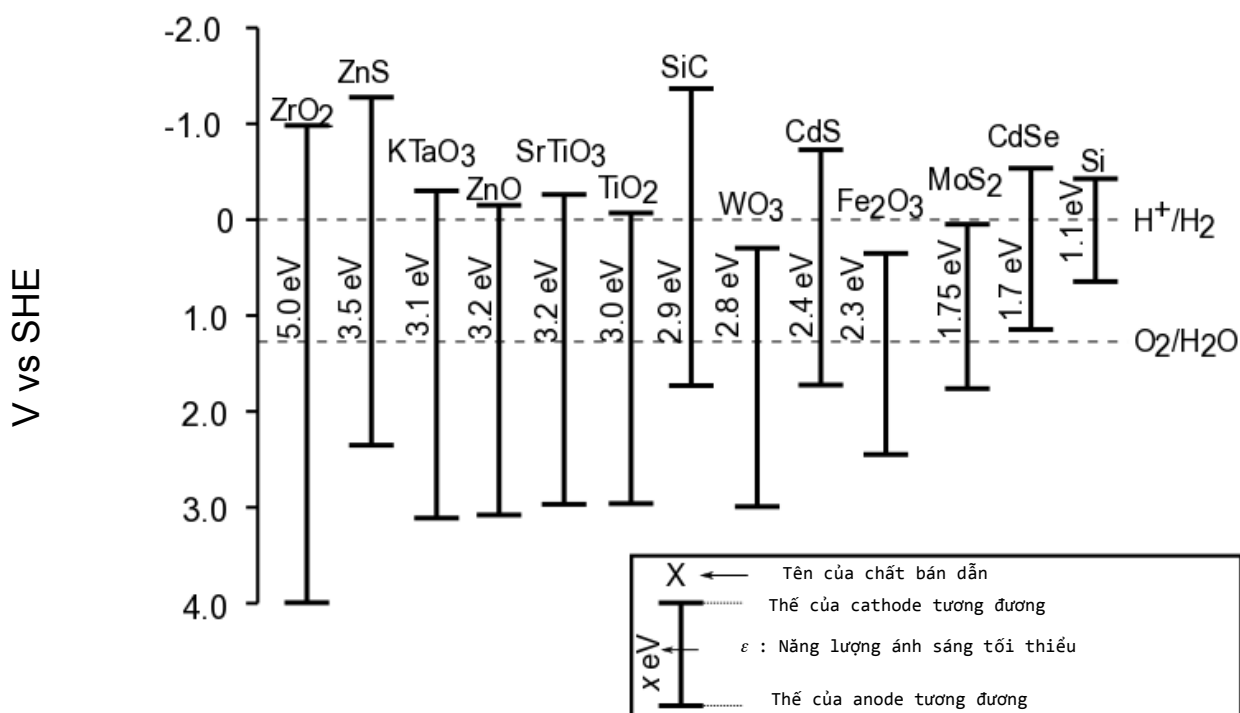
Hiệu suất năng lượng khi các điện cực Pt và Fe_2O_3 được sử dụng là:

$\eta_{elec} =$ %

Anode hiệu quả nhất là:

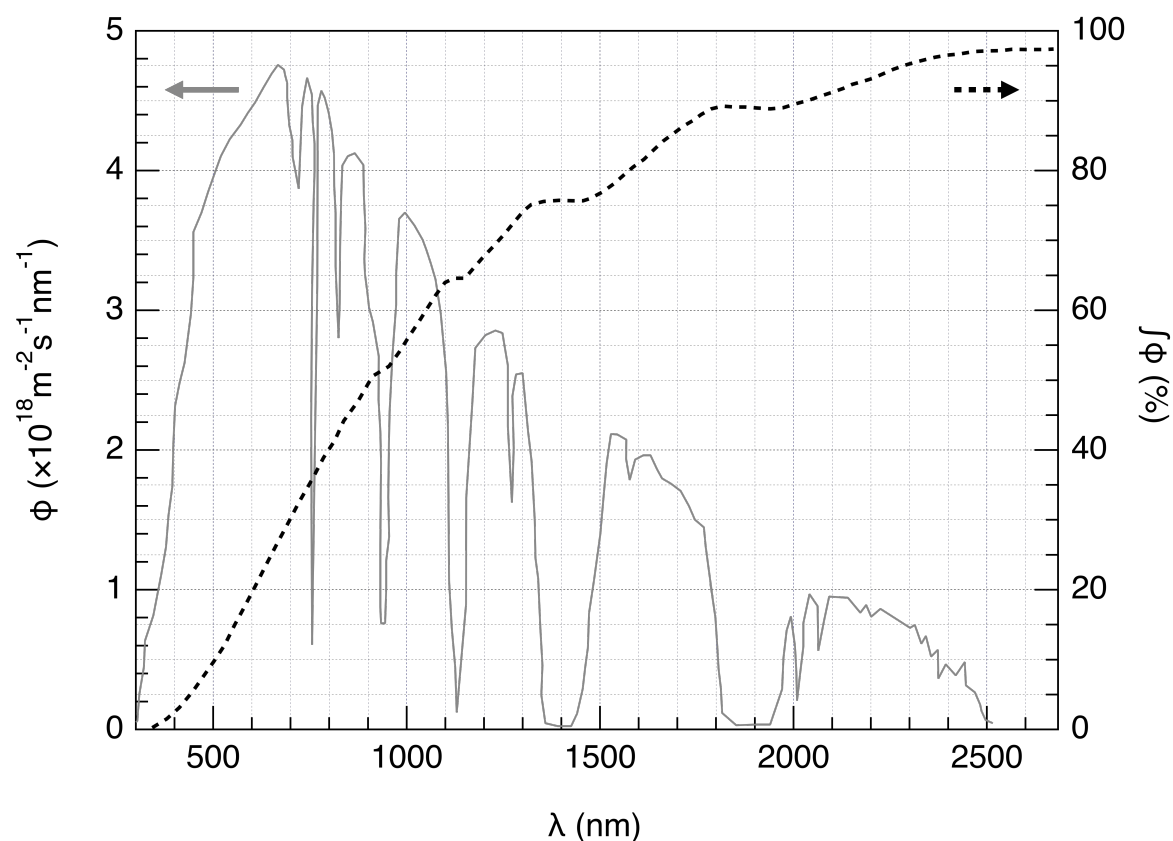
Nếu thí sinh không tính được η_{elec} , sử dụng giá trị $\eta_{elec} = 75\%$ cho các phần tiếp theo của bài này.

Một cách khác để điện phân nước là quá trình tách nước bằng quang xúc tác trực tiếp. Quá trình này sử dụng một chất bán dẫn, trong quá trình tách nước, chất này được hoạt hóa bằng cách hấp thụ ánh sáng.



Hình. 2 – Điều kiện hoạt hóa và các thế điện cực tương đương của các chất bán dẫn khác nhau. Các đường nét đứt tương ứng với thế oxy hóa và thế khử của nước ở pH = 0.

SHE = Điện cực hydrogen chuẩn



Hình 3. - Trục trái: Phân bố quang phổ của thông lượng photon ϕ của ánh sáng mặt trời. Thông lượng photon là số photon trên một đơn vị diện tích trên một đơn vị thời gian đến bề mặt chất bán dẫn. Trục phải và đường nét đứt: thông lượng photon tích lũy (là phần thông lượng photon có bước sóng nhỏ hơn).

6. **Ước tính** thông lượng photon tích lũy có thể hoạt hóa các chất bán dẫn sau: TiO_2 , CdS, Si. **Nêu rõ** cách tính toán bằng biểu thức và đơn vị được sử dụng để tính toán.

Giải thích / tính toán:

	Giá trị ước tính
TiO ₂	%
CdS	%
Si	%

Việc hoạt hóa chất bán dẫn sẽ làm thay đổi điện thế bề mặt, do đó một chất bán dẫn dưới tác dụng của ánh sáng có thể được coi là hai điện cực có thể khác nhau.

7. Sử dụng dữ liệu ở Hình 2, **hãy chọn** (các) chất bán dẫn mà khi được hoạt hóa, có thể đóng cả hai vai trò của cả anode và cathode cho phản ứng tách nước.

☐ ZrO ₂	☐ ZnO	☐ TiO ₂	☐ WO ₃
☐ CdS	☐ Fe ₂ O ₃	☐ CdSe	☐ Si

8. **Hãy chỉ ra** chất bán dẫn, được sử dụng như cả anode và cathod, được mong đợi sẽ là hiệu quả nhất cho quá trình phân tách nước khi được chiếu ánh sáng mặt trời.

Một nghiên cứu gần đây cho thấy, H₂ và O₂ thoát ra khi một chất bán dẫn được chiếu bằng ánh sáng mặt trời nhân tạo ở $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ tại $p\text{ atm}$. Sử dụng ánh sáng có công suất $P = 1,0\text{ kW m}^{-2}$ và điện cực quang với bề mặt $S = 16\text{ mm}^2$, tạo ra $V = 0,37\text{ cm}^3\text{ H}_2(\text{g})$ sau khoảng thời gian $\Delta t = 1$ giờ phản ứng.

9. **Tính** hiệu suất năng lượng η_{direct} của quá trình chuyển hóa.

Các phép tính toán:

$$\eta_{\text{direct}} = \quad \%$$

Nếu thí sinh không tính được η_{direct} , sử dụng giá trị $\eta_{\text{direct}} = 10\%$ cho các phần tiếp theo của bài này.

Do vậy có thể so sánh hai cách thức chuyển hóa năng lượng mặt trời thành hydrogen: quang xúc tác trực tiếp và quang-điện phân gián tiếp bằng cách kết hợp tấm pin quang điện với bình điện phân. Hiệu suất tấm pin quang điện hiện nay trên thị trường khoảng $\eta_{\text{panel}} = 20\%$.

10. **So sánh** hiệu suất năng lượng của hai cách thức này, η_{direct} và η_{indirect} khi sử dụng điện cực Fe_2O_3 và Pt cho quá trình điện phân nước.

Các phép tính toán:

☐ $\eta_{\text{direct}} > \eta_{\text{indirect}}$

☐ $\eta_{\text{direct}} \approx \eta_{\text{indirect}}$

☐ $\eta_{\text{direct}} < \eta_{\text{indirect}}$

Bài T3 5%	Câu hỏi	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Tổng
	Thang điểm	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
	Điểm													

Bài T3: Bạc clorua

Số liệu ở 298 K:

$$pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9.7; pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$$

$$\text{Hằng số bền của phức } [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+: \beta_n = 10^{7.2}$$

Thế điện cực tiêu chuẩn (tính theo thế điện cực hidro tiêu chuẩn):

$$\text{Thế điện cực tiêu chuẩn của } \text{Ag}^+/\text{Ag(s)}: E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0.80 \text{ V}$$

$$\text{Thế điều kiện của } \text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq}) \text{ (trong nước biển)}: E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0.75 \text{ V}$$

Phần A: Các trích dẫn từ bài giảng của Louis Joseph Gay-Lussac

Các trích dẫn về một số tính chất của silver chloride AgCl sau được lấy từ bài giảng của nhà hoá học và vật lý người Pháp, Louis Joseph Gay-Lussac (1778-1850).

Trích dẫn A: “Bây giờ, tôi sẽ nói về bạc clorua, một chất rắn màu trắng sữa. Nó được tạo ra dễ dàng bằng cách rót axit clohidric vào dung dịch nước của bạc nitrat.”

Tích dẫn B: “Muối này không có vị vì nó không tan trong nước.”

Trích dẫn C: “Hợp chất này hoàn toàn không tan trong rượu và thậm chí trong các axit trừ dung dịch HCl đặc.”

Trích dẫn D: “Mặt khác, bạc clorua tan nhiều trong dung dịch amoniac.”

Trích dẫn E: “Sau đó, chúng ta có thể làm xuất hiện lại bạc clorua bằng cách cho thêm axit để phản ứng với amoniac.”

Trích dẫn F: “Nếu bạn dùng một cái bát bằng bạc để đựng nước biển và cho nước bay hơi, thì sẽ thu được muối NaCl bị lẫn chất rắn màu trắng sữa.”

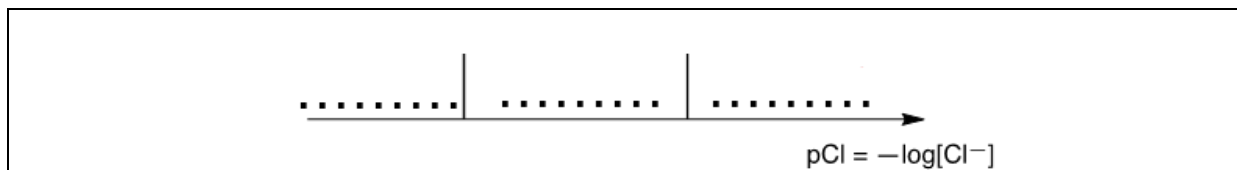
1. **Trích dẫn A:** Viết và cân bằng phương trình hoá học tạo ra AgCl(s).

2. **Trích dẫn B:** Tính độ tan s của AgCl(s) trong nước ở 298 K theo mol L^{-1} .

Tính toán:

$s =$ mol L^{-1}

3. **Trích dẫn C:** Trong dung dịch có nồng độ ion clorua cao, phức bạc clorua với tỉ lệ 1:2 được hình thành. Trên trục định lượng sau (với giá trị pCl tăng dần từ trái qua phải), **qui kết** mỗi vùng (được ngăn cách với nhau bởi vạch |) với từng dạng tồn tại chính của bạc (tính cả các dạng tồn tại trong dung dịch và dạng rắn).



Trích dẫn D: Khi thêm amoniac vào bạc clorua, hình thành phức có số phối trí n .

4. **Viết và cân bằng** phương trình tạo ra phức $[Ag(NH_3)_n]^+$ từ $AgCl$ và **tính** hằng số cân bằng của phản ứng.

Phương trình:

Tính toán:

$$K =$$

Nếu thí sinh không tính được K , sử dụng giá trị sau cho các tính toán tiếp theo $K = 10^{-3}$

5. Thêm dần amoniac vào nước chứa 0.1 mol $AgCl$ trong 1 L nước cho đến khi tan hết $AgCl$. Khi đó, nồng độ cân bằng của amoniac $[NH_3] = 1.78 \text{ mol L}^{-1}$. **Xác định** số phối tử của phức (giả thiết bỏ qua sự pha loãng thể tích).

Tính toán:

$$n =$$

6. **Viết và cân bằng** phương trình phản ứng xảy ra trong **trích dẫn E**.

7. Giả thiết nước biển có tính bazơ yếu và giàu khí oxi, khi ấy kim loại bạc có thể khử được khí oxi, **viết và cân bằng** phương trình ứng với sự hình thành của chất rắn được đề cập đến trong **trích dẫn F**. Hệ số tỉ lượng của oxi phân tử trong phương trình này là 1. **Tính** hằng số cân bằng của phản ứng ở 298 K.

Phương trình:

Tính toán:

$$K =$$

Phần B: Phương pháp Mohr

Phương pháp Mohr được dùng trong chuẩn độ đo quang để xác định Cl^- bằng Ag^+ khi có mặt potassium chromate (K_2CrO_4). Thêm 3 giọt ($\sim 0.5 \text{ mL}$) dung dịch K_2CrO_4 nồng độ $7.76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ vào $V_0 = 20.00 \text{ mL}$ dung dịch NaCl có nồng độ chưa biết là C_{Cl} . Dung dịch này được chuẩn độ bằng dung dịch AgNO_3 nồng độ $C_{\text{Ag}} = 0.050 \text{ mol L}^{-1}$, chất rắn **A** hình thành ngay khi bắt đầu chuẩn độ. Khi thể tích dung dịch AgNO_3 cho vào là $V_{\text{Ag}} = 4.30 \text{ mL}$ thì xuất hiện kết tủa màu đỏ (chất rắn **B**).

8. **Viết và cân bằng** phương trình của hai phản ứng xảy ra trong thí nghiệm trên. **Tính** các hằng số cân bằng của hai phản ứng.

$$K^{\circ}_1 =$$

$$K^{\circ}_2 =$$

9. **Xác định** các chất rắn.

Chất rắn **A**:

Chất rắn **B**:

10. **Tính** nồng độ của ion clorua C_{Cl} trong dung dịch NaCl

Tính toán:

$$C_{\text{Cl}} = \quad \text{mol L}^{-1}$$

Nếu không tính được C_{Cl} , sử dụng giá trị $C_{\text{Cl}} = 0.010 \text{ mol L}^{-1}$ cho các tính toán tiếp theo.

11. **Tính** thể tích tối thiểu $V_{\text{Ag}}(\text{min})$ để bắt đầu xuất hiện kết tủa AgCl(s) .

Tính toán:

$$V_{\text{Ag}}(\text{min}) = \quad \text{mL}$$

12. **Tính** nồng độ ion clorua còn lại $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ khi bắt đầu xuất hiện kết tủa Ag_2CrO_4 . Hãy so sánh hai giá trị nồng độ trong bài để khẳng định rằng dùng chỉ thị CrO_4^{2-} để xác định điểm dừng chuẩn độ là thích hợp.

Tính toán:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} = \quad \quad \quad \text{mol L}^{-1}$$

Khi dùng chỉ thị CrO_4^{2-} thì điểm dừng chuẩn độ là tốt vì:

Bài T4 7%	Câu hỏi	1	2	3	4	5	6	7	8	Tổng
	Thang điểm	6	9	8	5	6	2	2	12	50
	Điểm									

Bài T4: Từ thuốc súng đến phát minh ra iot

Vào thế kỉ 19, một chủ thầu người Pháp B. Courtois chuyên về sản xuất muối nitrate A ($M_A(NO_3)_m$), để làm thuốc súng. Thời kì đầu nó được nhập khẩu từ châu Á, về sau A được sản xuất từ muối nitrate B ($M_B(NO_3)_n$) bằng phản ứng trao đổi với hợp chất C được lấy từ tảo.

- Tìm** công thức hoá học của muối nitrate A và B biết rằng chúng là các muối khan của kim loại kiềm hoặc kiềm thổ (M_A và M_B). Một trong hai muối chứa không quá 1% về khối lượng (1 w%) các tạp chất, muối còn lại chứa tạp chất khoảng 9 ± 3 w% (không có kim loại trong tạp chất). Phần trăm khối lượng của kim loại M_A và M_B trong mẫu tương ứng là 38.4 w% và 22.4 w%. **Sử dụng** các tính toán để trả lời câu hỏi.

A:

và B:

Để điều chế **A**, 262.2 g chất rắn **C** được thêm vào dung dịch chứa 442.8 g chất **B**. **B** được cho lượng dư. Sau khi phản ứng, thu được 190.0 g kết tủa màu trắng **D**. Lọc và loại bỏ kết tủa, thu lấy dịch lọc và để bay hơi thu được hỗn hợp rắn **E**. Nung nóng hỗn hợp này đến khối lượng không đổi (chỉ còn chứa các muối nitrite, NO_2^-). Sản phẩm khí duy nhất tạo ra là oxygen: 60.48 L ở 0 °C và 1 atm (coi khí là khí lí tưởng).

2. **Tính** thành phần phần trăm về khối lượng (theo w%) các chất trong hỗn hợp **E**, giả thiết rằng hỗn hợp **E** chỉ chứa chất **A** và **B** và không có các tạp chất khác, và **C** ở dạng khan tinh khiết.

w% của **A**:

và của **B**:

3. Xác định công thức hoá học của hợp chất **C** và **D**, viết và cân bằng phương trình phản ứng giữa **B** và **C**.

C:

và **D:**

Phản ứng giữa **B** và **C**:

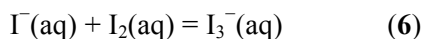
Năm 1811, trong khi đang làm việc với tro tảo biển, Courtois quan sát thấy là các bình đựng bằng đồng bị mòn nhanh hơn bình thường. Trong khi ông đang nghiên cứu hiện tượng này thì con mèo của ông chạy vào phòng thí nghiệm và làm đổ dung dịch sulfuric acid đặc lên đồng tro tảo khô: ngay lập tức, hơi màu tím bay ra khỏi bình (**1**, sulfuric acid là tác nhân oxi hoá): iodine (I_2) vừa được phát minh! I_2 gây ra sự ăn mòn đồng (**2**). Tuy nhiên, vì tác dụng của nó trong y học, nên Courtois đã mở xưởng sản xuất I_2 bằng phản ứng của tảo biển với chlorine Cl_2 (**3**).

Ngày nay, I_2 được điều chế từ hỗn hợp các chất (NO_3^- , I^- , H^+) (**4**) hoặc (IO_3^- , I^- , H^+) (**5**).

4. Viết và cân bằng các phương trình phản ứng từ **1-5**.

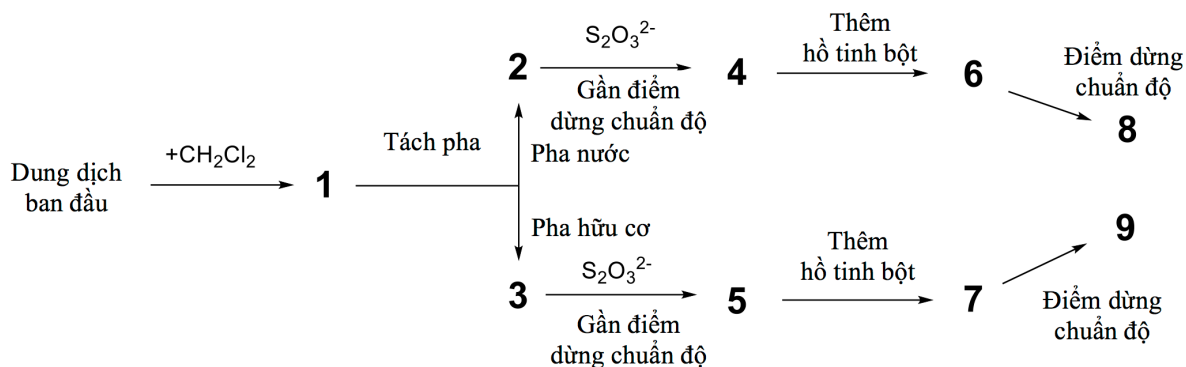
1
2
3
4
5

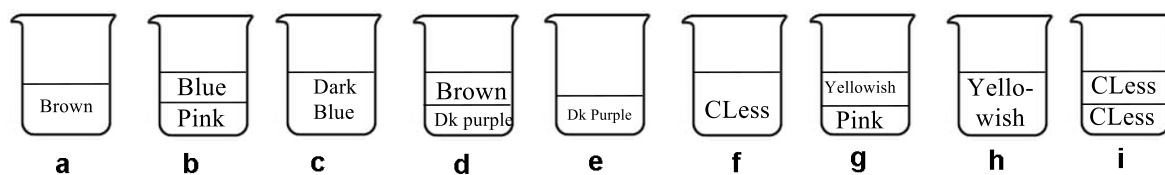
I_2 tan rất ít trong nước nhưng lại tan đáng kể khi có mặt ion I^- . Chúng kết hợp với nhau thành ion triiodide, I_3^- :



Cân bằng (6) được nghiên cứu bằng cách chiết I_2 với dung môi dichloromethane, CH_2Cl_2 . Khi đó, I^- và I_3^- không tan trong dung môi hữu cơ nhưng I_2 thì tan, sau khi chiết, nồng độ của I_2 trong dichloromethane cao gấp 15 lần nồng độ của nó trong nước.

Thực hiện thí nghiệm như sau: Lấy vài tinh thể I_2 rắn hoà tan vào 50.0 mL nước có sẵn 0.1112 g KI thu được dung dịch ban đầu. Sau đó, thêm 50.0 mL CH_2Cl_2 , lắc kĩ hỗn hợp cho đến khi đạt cân bằng. Sau khi tách pha, mỗi pha được chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn sodium thiosulphate pentahydrate $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (14.9080 g trong 1.000 L dung dịch) với chỉ thị hồ tinh bột, chuẩn độ pha hữu cơ hết 16.20 mL và chuẩn độ pha nước hết 8.00 mL dung dịch chuẩn. Các bước được biểu diễn trong sơ đồ dưới đây:





CLess = colourless Dk = dark

- a: Brown, nâu
 b: Blue/Pink, xanh/hồng
 c: Dark Blue, xanh đậm
 d: Brown/Dk purple, Nâu/tím đậm
 e: Dk Purple, tím đậm
 f: CLess, không màu
 g: Yellowish/Pink, vàng nhạt/hồng
 h: Yellowish, vàng nhạt
 i: CLess/CLess: không màu/không màu

5. **Tìm** các cặp tương ứng giữa các bước trong sơ đồ (1-9) với các hình mô tả chúng (a-i).

Bước	Hình
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. **Viết và cân bằng** các phương trình cho 2 phản ứng hoá học xảy ra ở pha nước trong quá trình chuẩn độ giữa các dạng của iodine I_2 với sodium thiosulfate $Na_2S_2O_3$.

7. **Tính** khối lượng I_2 đã dùng để pha dung dịch ban đầu.

$$m(\text{I}_2) = \quad \quad \quad \text{g}$$

8. **Tính** hằng số cân bằng K° của cân bằng (6).

$$K^{\circ} =$$

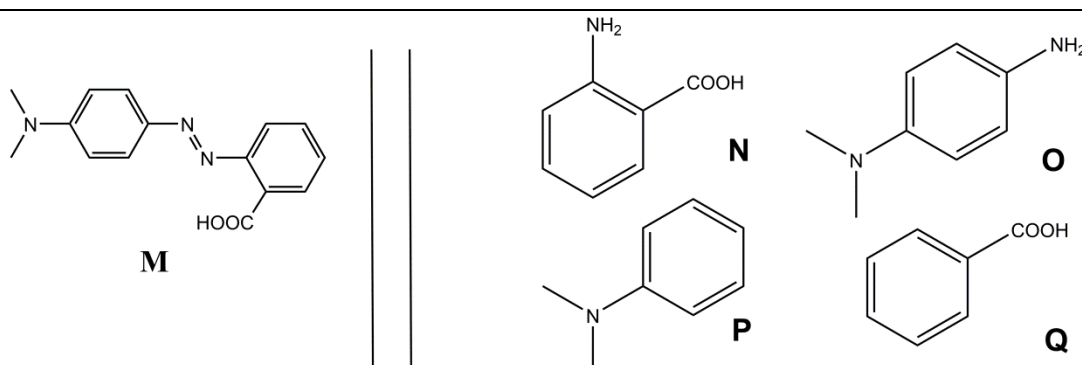
Bài T5 8%	Câu hỏi	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Tổng
	Thang điểm	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
	Điểm													

Bài T5: Các phức Azobenzene- β -cyclodextrin cho sự hình thành máy nano (nanomachines)

Nanomachines là các tổ hợp phân tử cho phép chuyển đổi một nguồn năng lượng thành chuyển động nano để ứng dụng cho quá trình vận chuyển thuốc. Rất nhiều nanomachines sử dụng phản ứng đồng phân hóa các hợp chất azo ($R-N=N-R'$) khi được chiếu xạ.

1. Vẽ các đồng phân lập thể của azobenzene ($C_6H_5-N=N-C_6H_5$) và vẽ một đường thẳng giữa hai nguyên tử carbon cách xa nhau nhất. So sánh hai khoảng cách này (d_{trans} và d_{cis})

<i>trans</i>	<i>cis</i>
So sánh: d_{trans} d_{cis}	



Hình. 1 – Các chất phản ứng có thể dùng để tổng hợp chất M.

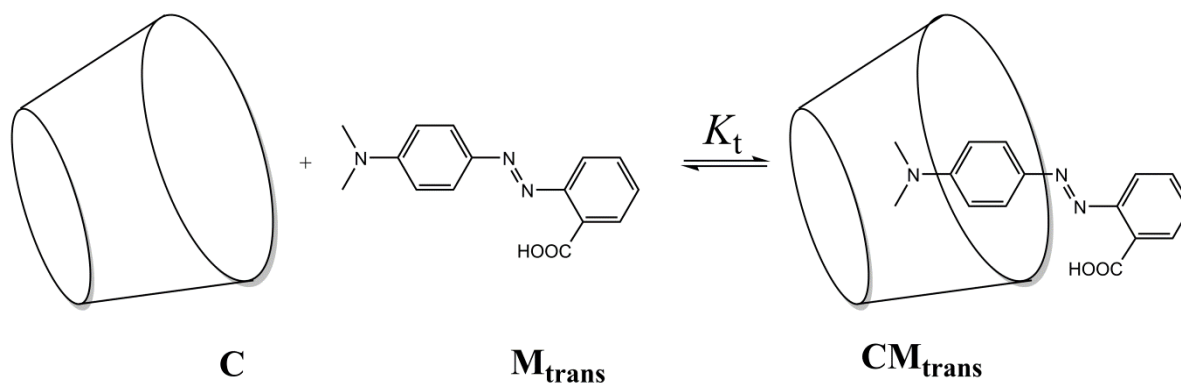
2. M có thể được tổng hợp theo hai bước từ các chất phản ứng đơn giản (Hình 1). Trong số các chất phản ứng được đề xuất (N đến Q), hãy chọn những chất có thể thu được M với sự chọn lọc vị trí cao. Sodium nitrite ($NaNO_2$) trong dung dịch axit clohydric lạnh được sử dụng như một tác nhân cho bước đầu tiên của quá trình tổng hợp.

Các chất phản ứng:

và

Xác định hằng số liên kết K_t

β -cyclodextrin (**C**, Hình 2) là một vòng 7 đơn vị đường glucose, có thể tạo thành các phức với các hợp chất azo. Trong các câu từ 3 đến 6, bằng phương pháp đo quang chúng ta sẽ xác định hằng số liên kết K_t của sự hình thành phức **CM_{trans}** như mô tả trong Hình 2.



Hình. 2 – Sự hình thành phức **CM_{trans}**

Một số dung dịch được chuẩn bị bằng cách trộn **C** và **M_{trans}** theo các tỷ lệ khác nhau để đạt được nồng độ ban đầu $[C]_0$ và $[M_{trans}]_0$. Trong đó $[M_{trans}]_0$ giống nhau ở tất cả các dung dịch, còn $[C]_0$ là khác nhau. Các phép đo quang được thực hiện ở cùng một bước sóng, theo dõi ΔA là hiệu của độ hấp thụ quang của từng dung dịch với dung dịch chỉ chứa **M_{trans}**. Kí hiệu các hệ số hấp thụ mol của **CM_{trans}** và **M_{trans}** tương ứng là $\epsilon_{CM_{trans}}$ và $\epsilon_{M_{trans}}$. L là chiều dài đường đi của tia tới qua mẫu. Độ hấp thụ quang của **C** (ϵ_C) không đáng kể.

3. **Chứng minh** rằng $\Delta A = \alpha \cdot [CM_{trans}]$ và biểu thị α theo (các) hằng số đã biết.

Chứng minh:

$$\alpha =$$

4. **Chứng minh rằng**, khi lượng **C** lớn hơn rất nhiều so với lượng **M_{trans}** (nghĩa là $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), thì nồng độ **C** có thể được xem như hằng số, $[C] \approx [C]_0$

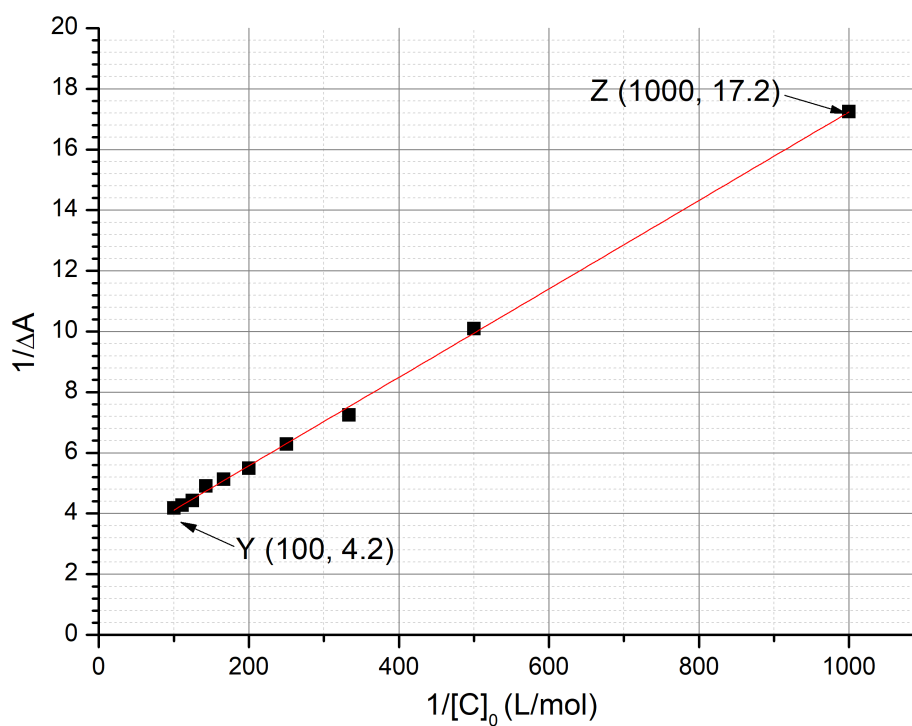
Chứng minh:

5. **Chứng minh rằng**, khi lượng **C** lớn hơn rất nhiều so với lượng **M_{trans}** (nghĩa là $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$) thì $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$ và **biểu diễn** β theo (các) hằng số và (các) nồng độ đầu.

Chứng minh:

$$\beta =$$

6. **Xác định** K_t dùng đường thực nghiệm sau (Hình 3).



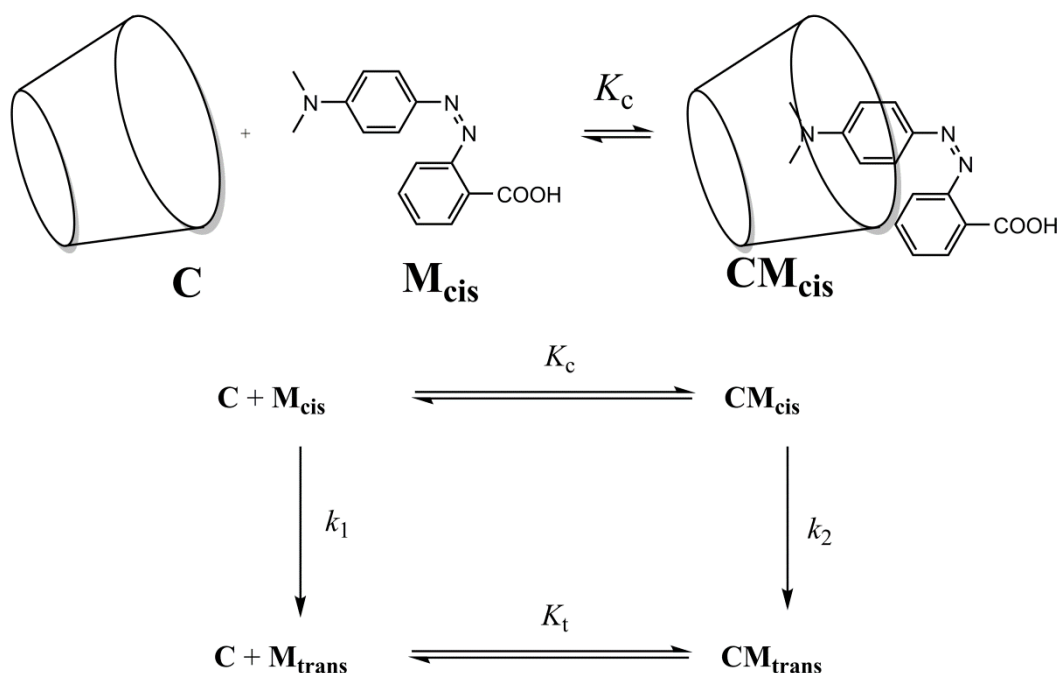
Hình 3 – Sự phụ thuộc của $1/\Delta A$ là hàm của $1/[C]_0$.

Các phép tính toán:

$$K_t =$$

Xác định hằng số liên kết K_c

Trong các câu từ 7 đến 9, bằng các nghiên cứu động học, chúng ta sẽ xác định hằng số liên kết K_c , tương ứng với sự hình thành phức bao với $\mathbf{M}_{\text{cis}}$, $\mathbf{CM}_{\text{cis}}$. Một mẫu chỉ chứa $\mathbf{M}_{\text{trans}}$ được chiếu xạ, tạo ra một lượng xác định $\mathbf{M}_{\text{cis}}$, $[\mathbf{M}_{\text{cis}}]_0$. $\mathbf{M}_{\text{cis}}$ (tự do hoặc trong phức) sau đó đồng phân hóa bởi nhiệt thành $\mathbf{M}_{\text{trans}}$. Khi không có C, quá trình đồng phân hóa theo động học bậc 1 với hằng số tốc độ k_1 . Tất cả các cân bằng phức đều nhanh hơn các quá trình đồng phân hóa. Sơ đồ động học tương ứng của thí nghiệm này được cho ở Hình 4.



Hình 4 - Sơ đồ động học cho quá trình đồng phân hóa $\mathbf{M}_{\text{cis}}$ với sự có mặt của C.

Tốc độ mất đi r của tổng $\mathbf{M}_{\text{cis}}$ (tự do và trong phức) được định nghĩa:

$$r = k_1[\mathbf{M}_{\text{cis}}] + k_2[\mathbf{CM}_{\text{cis}}]$$

Theo thực nghiệm, r tuân theo định luật động học bậc nhất:

$$r = k_{\text{obs}}([\mathbf{M}_{\text{cis}}] + [\mathbf{CM}_{\text{cis}}])$$

7. **Chứng minh** rằng $k_{\text{obs}} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2[\text{C}]}{1 + K_c[\text{C}]}$ và **hãy biểu diễn** γ và δ theo (các) hằng số đã biết.

Chứng minh:

$$\gamma = \quad \quad \quad \text{và} \quad \quad \quad \delta =$$

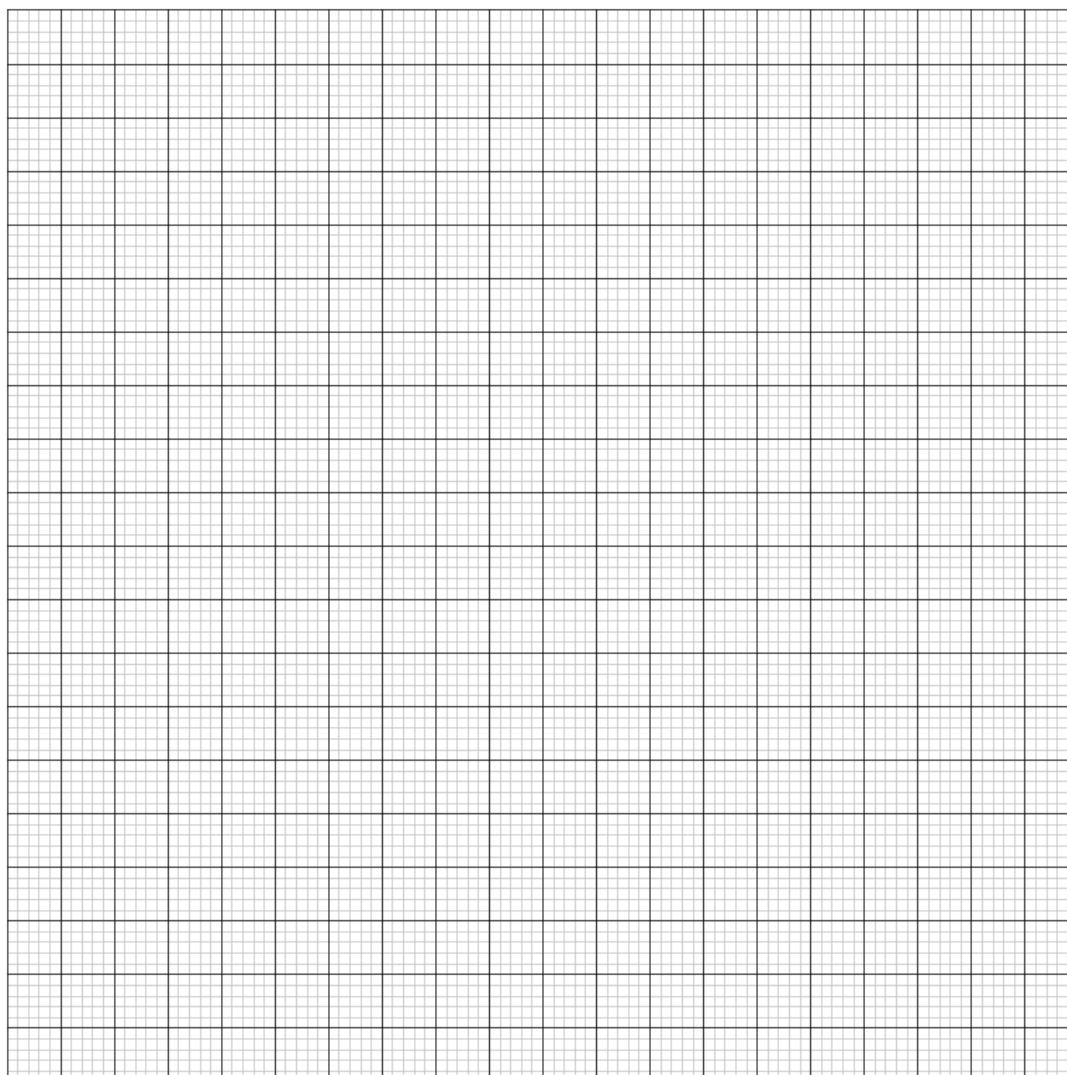
8. **Chọn** (những) điều kiện dưới đây để thời gian nửa phản ứng $t_{1/2}$ tương ứng với k_{obs} có thể được biểu thị bằng $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[C]_0)$, cho rằng $[C]_0 \gg [M_{\text{cis}}]_0$. **Chứng minh** cho câu trả lời bằng toán học.

- ☐ Quá trình đồng phân hóa rất chậm của M_{cis} trong cyclodextrin
☐ Quá trình đồng phân hóa rất chậm của M_{cis} tự do
☐ CM_{cis} rất bền
☐ CM_{trans} rất bền

Chứng minh:

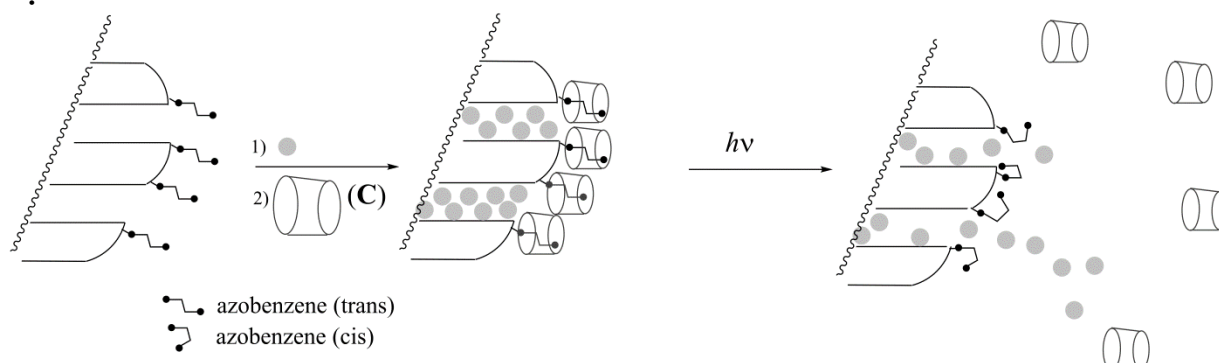
9. Giả sử (các) điều kiện trong câu 8 đều thỏa mãn, xác định K_c bằng hồi quy tuyến tính sử dụng dữ liệu dưới đây. Thí sinh có thể sử dụng máy tính hoặc vẽ đồ thị.

$[C]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)	$[C]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)
0	3.0	$3.0 \cdot 10^{-3}$	5.9
$1.0 \cdot 10^{-4}$	3.2	$5.0 \cdot 10^{-3}$	7.7
$5.0 \cdot 10^{-4}$	3.6	$7.5 \cdot 10^{-3}$	9.9
$1.0 \cdot 10^{-3}$	4.1	$1.0 \cdot 10^{-2}$	12.6



Phương trình hồi quy tuyến tính:

$$K_c =$$

Sự hình thành nanomachines

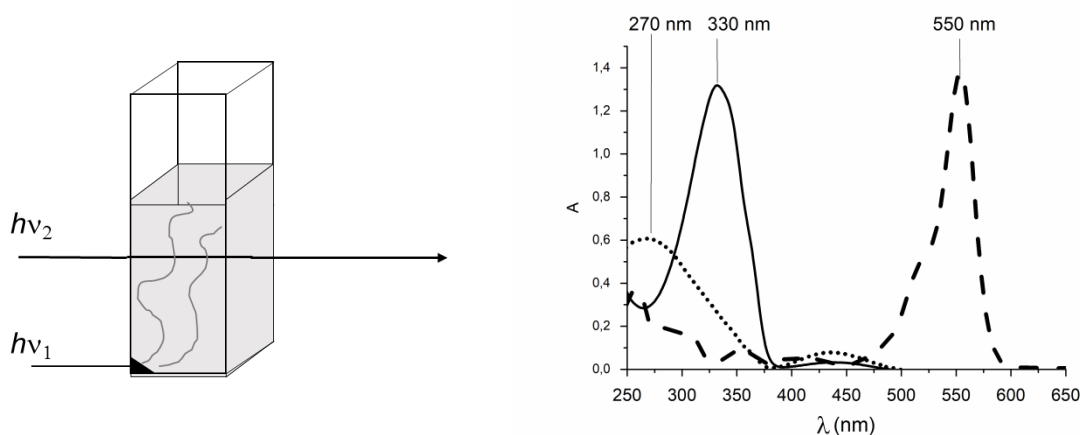
Hình. 5 - Sự phân tách phức azobenzene–cyclodextrin gây ra bởi quá trình đồng phân hoạt hóa bằng ánh sáng, cho phép phân phối thuốc nhuộm (hình cầu màu xám).

Một hợp chất azobenzene khác (mà có $K_c \ll K_t$), ban đầu ở dạng *trans*, được ghép lên bề mặt silica bởi liên kết cộng hóa trị (Hình 5). Các hốc silica được lấp đầy bằng thuốc nhuộm (rhodamine B, các vòng tròn màu xám trong Hình 5). Khi thêm C, một phức bao được hình thành, nó che các hốc silica và ngăn chặn sự giải phóng thuốc nhuộm.

10. **Chọn** điều kiện thích hợp nhất (chỉ một lựa chọn) để hốc silica ban đầu bị chặn khi có mặt C, nhưng lại giải phóng thuốc nhuộm khi được chiếu xạ.

- ☐ $K_t \gg 1$
☐ $K_t \gg 1$ và $K_c \ll 1$
☐ $K_t / K_c \ll 1$
☐ $K_t \gg 1$ và $K_c \gg 1$
☐ $K_c \ll 1$

Bột azobenzene-silica đã chứa chất nhuộm được đặt ở 1 góc của cuvet (Hình 6) để bột này không thể di chuyển trong dung dịch. Bột này sau đó được chiếu xạ ở bước sóng λ_1 để kích hoạt sự giải phóng thuốc nhuộm từ hốc silica (Hình 5). Để theo dõi sự giải phóng này bằng cách đo độ hấp thụ quang, chúng tôi đo độ hấp thụ của dung dịch ở bước sóng λ_2 .



Hình 6 - Trái: mô hình thí nghiệm được sử dụng để theo dõi sự giải phóng thuốc nhuộm; phải: phổ hấp thụ của *trans*-azobenzene (đường liền nét), *cis*-azobenzene (đường chấm chấm) và rhodamine B (đường nét đứt).

11. **Xác định** λ_1 .

$\lambda_1 =$ nm

12. **Xác định** λ_2 .

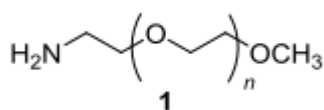
$\lambda_2 =$ nm

Bài	Câu hỏi	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Tổng
T6	Thang điểm	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
8%	Điểm										

Bài T6: Khảo sát đặc tính của polymer đồng trùng hợp khối (block-copolymer)

Block-copolyme, thu được bằng cách liên kết những (khối) polyme khác nhau, có những tính chất độc đáo, chẳng hạn như khả năng tự gắn kết. Trong bài thi này, chúng ta nghiên cứu sự tổng hợp và đặc tính của một hợp chất cao phân tử như vậy.

Nghiên cứu khối polymer thứ nhất



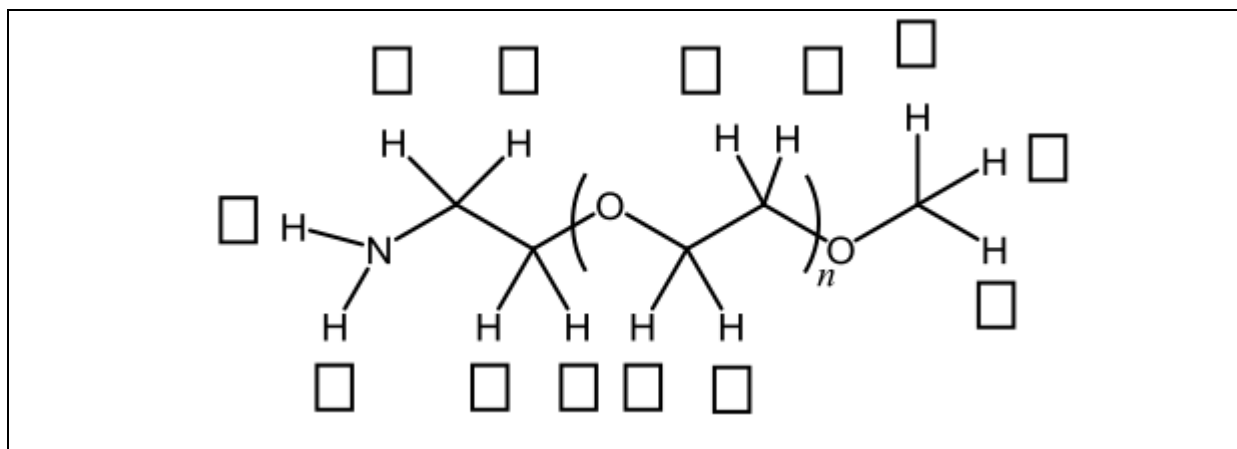
Trong phần này, chúng ta sẽ nghiên cứu polymer tan trong nước **1** (α -methoxy- ω -aminopolyethyleneglycol).

Phổ ^1H NMR của **1** ($\text{DMSO-}d_6$, 60°C , 500 MHz) gồm các tín hiệu sau:

Ký hiệu	δ (ppm)	Diện tích pic
a	2.7*	0.6
b	3.3	0.9
c	3.4	0.6
d	~ 3.5	133.7

Bảng 1, * cho biết trong sự có mặt của D_2O , tín hiệu 2.7 ppm biến mất.

1. **Gán** các tín hiệu ^1H NMR (a, b, c, d) từ bảng 1 với các proton tương ứng.



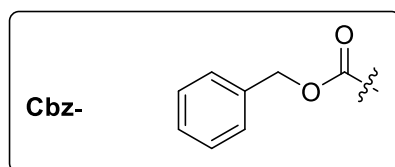
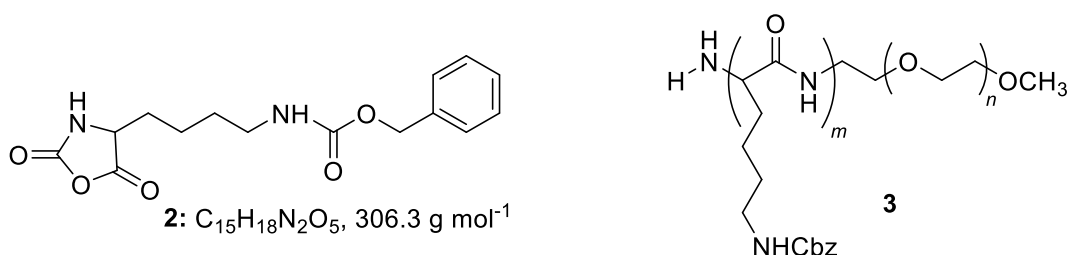
2. **Biểu diễn** mức độ trùng hợp trung bình n qua một hàm số với các biến số là diện tích $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$ của pic tín hiệu proton (NMR) của đơn vị lặp lại, và diện tích A_{OCH_3} của pic tín hiệu proton (NMR) của nhóm methyl cuối mạch. **Tính** n .

$$n =$$

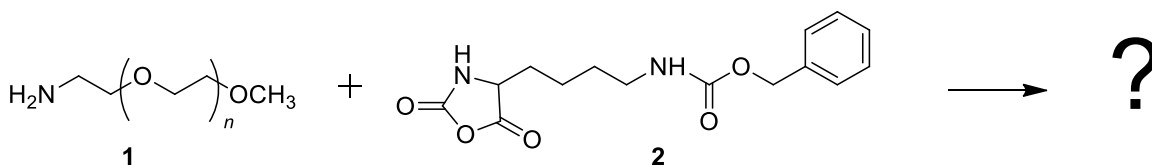
Nếu thí sinh không tính được n , sử dụng giá trị $n=100$ cho các phần còn lại của bài thi.

Nghiên cứu khối polymer đồng trùng hợp hai khối (diblock-copolymer)

Khối polymer thứ hai được tổng hợp bằng phản ứng giữa **1** và **2** (ϵ -(benzyloxycarbonyl)-lysine *N*-carboxyanhydride). Phản ứng này tạo thành block-copolymer **3**.

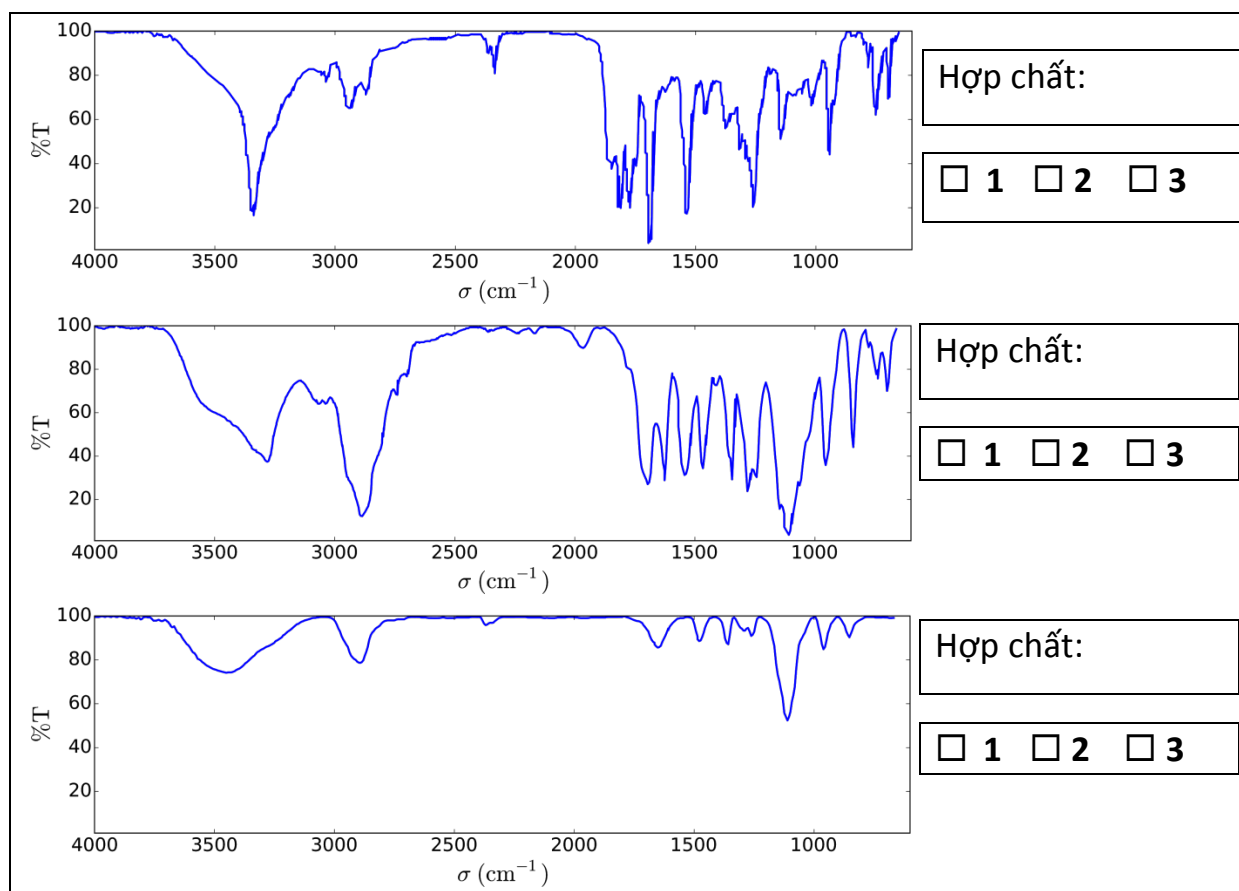


3. **Vẽ cấu tạo** của chất trung gian tạo thành trong bước đầu tiên của quá trình cộng hợp **1** vào **2**. Bước tiếp theo của cơ chế phản ứng tách ra phân tử khí **G**, và **3**. **Vẽ cấu trúc** của **G**.

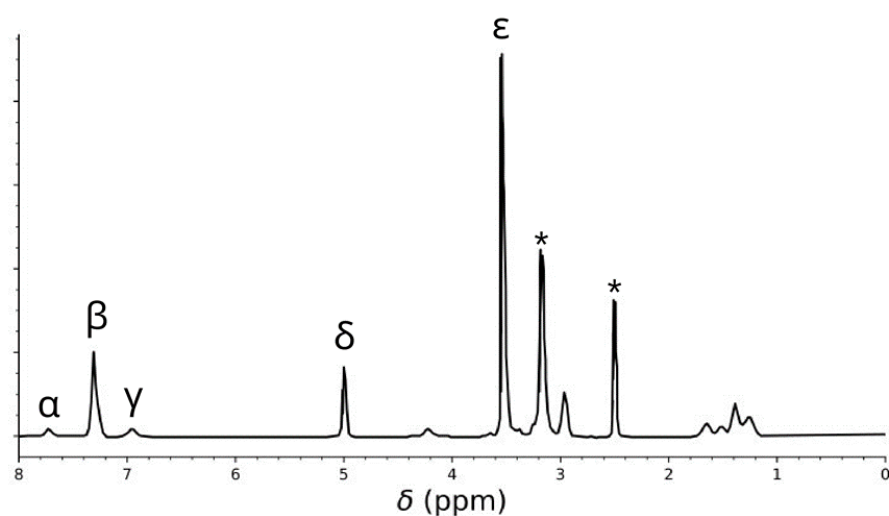


G:

4. Người ta tiến hành đo phổ hồng ngoại (IR) để khảo sát cấu tạo của các hợp chất trên. **Gán** ba phổ hồng ngoại dưới đây cho các hợp chất **1**, **2**, và **3**.



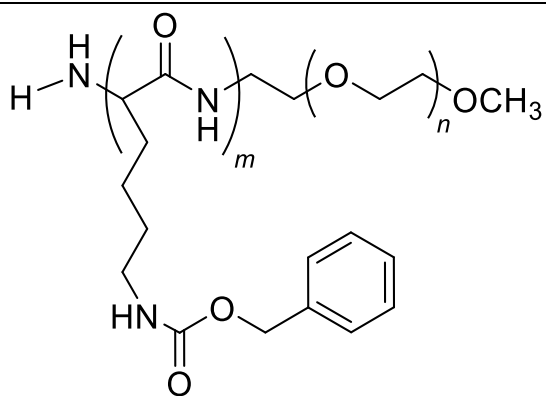
5. Phổ ^1H NMR của copolyme **3** (trong $\text{DMSO}-d_6$, ở 60°C , 500 MHz) được cho trong Hình 1. Sử dụng một số hoặc tất cả các tín hiệu NMR cũng như các diện tích pic trong Bảng 2, **tính toán chi tiết** khối lượng mol trung bình số M_n của **3**, lấy giá trị n từ câu hỏi 2. Đối với các tính toán của thí sinh, **khoanh** một vòng tròn xung quanh (những) nhóm nguyên tử thí sinh muốn sử dụng để tính và **gán** các ký hiệu tương ứng của chúng (α , β ...).



Bảng 2

Pic	Diện tích
α	22.4
β	119
γ	23.8
δ	47.6
ϵ	622

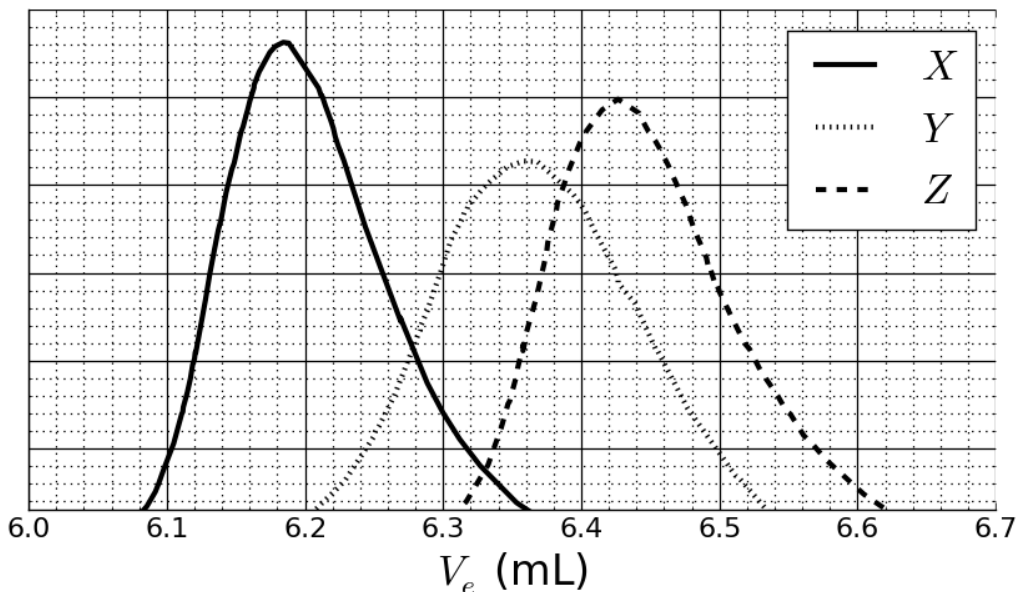
Hình 1 –những tín hiệu được đánh dấu * là của dung môi và nước.



$$M_n = \quad \text{kg mol}^{-1}$$

Thí sinh ghi kết quả đến hai số thập phân.

Phản ứng của **1** và **2** ở 40 °C tạo thành các copolymer **3a** sau 20 h, **3b** sau 25 h và **3c** sau 30 h. Kết quả sắc ký phân tử (Size-exclusion chromatography SEC) được cho trong Hình 2.



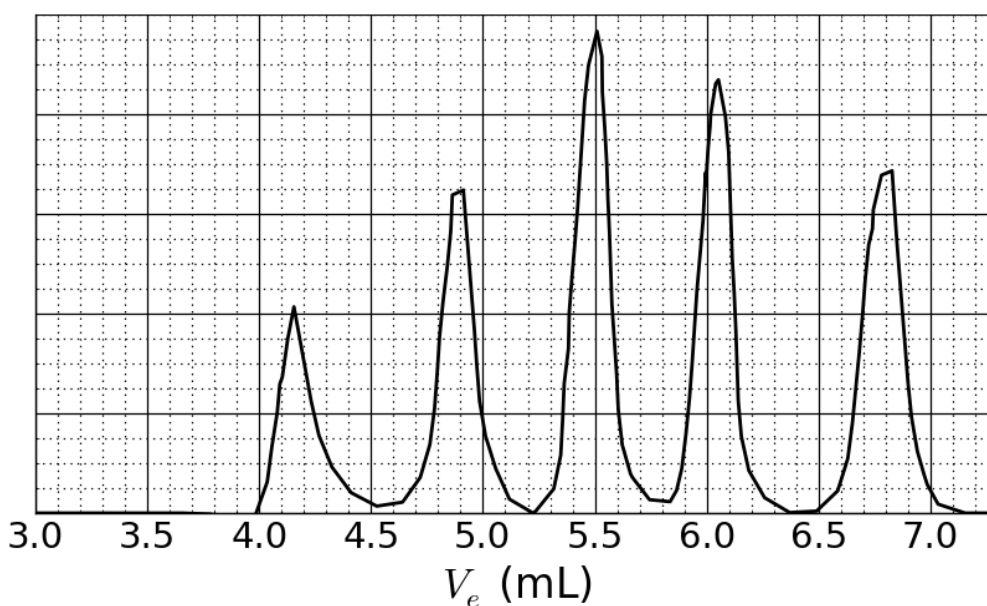
Hình 2- Sắc đồ SEC của **3a**, **3b** và **3c** biểu diễn trên trục thể tích rửa giải, V_e .

6. Gán các tín hiệu trong Hình 2 với các copolymer **3a**, **3b** và **3c**.

3a:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3b:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3c:	☐ X	☐ Y	☐ Z

Để dựng đường chuẩn, một hỗn hợp các polyme chuẩn có khối lượng đã biết (3, 30, 130, 700 và 7000 kg mol⁻¹) đã được khảo sát (Hình 3).

Giá trị log của khối lượng mol là hàm tuyến tính của thể tích rửa giải, V_e .

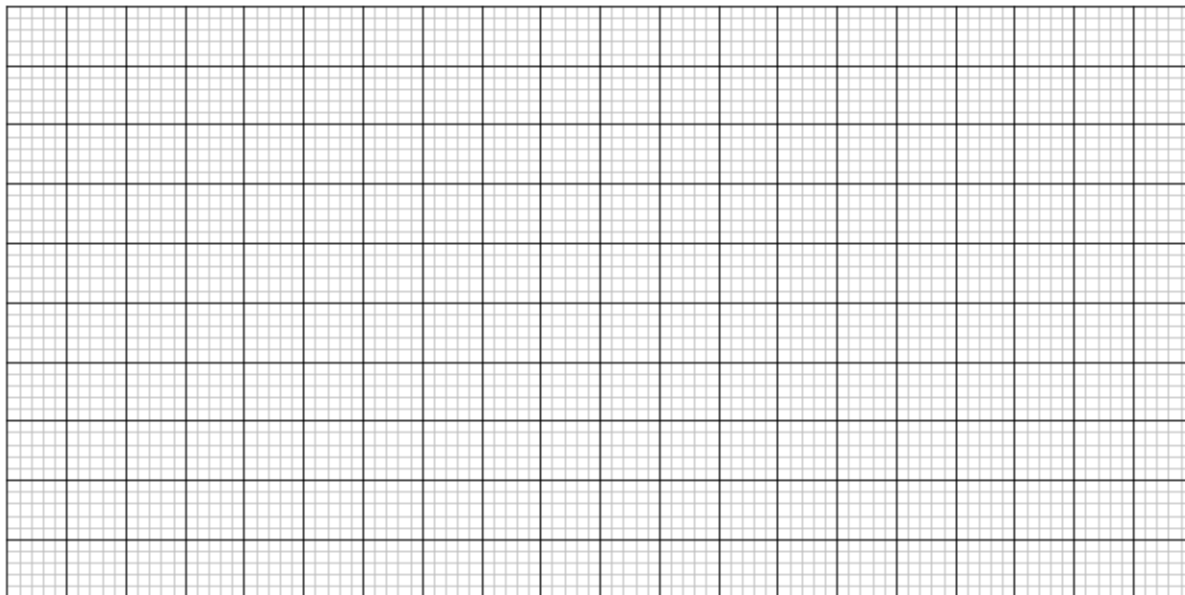


Hình 3-Sắc đồ SEC của hỗn hợp các chất chuẩn.

7. Dựa vào các đường cong SEC trong Hình 2 và 3, **xác định** V_e của polyme tương ứng với đường cong X và sử dụng nó để **ước tính** mức độ trùng hợp m của khối polymer thứ hai. Thí sinh cần **tính toán chi tiết** và có thể sử dụng máy tính hoặc vẽ đồ thị.

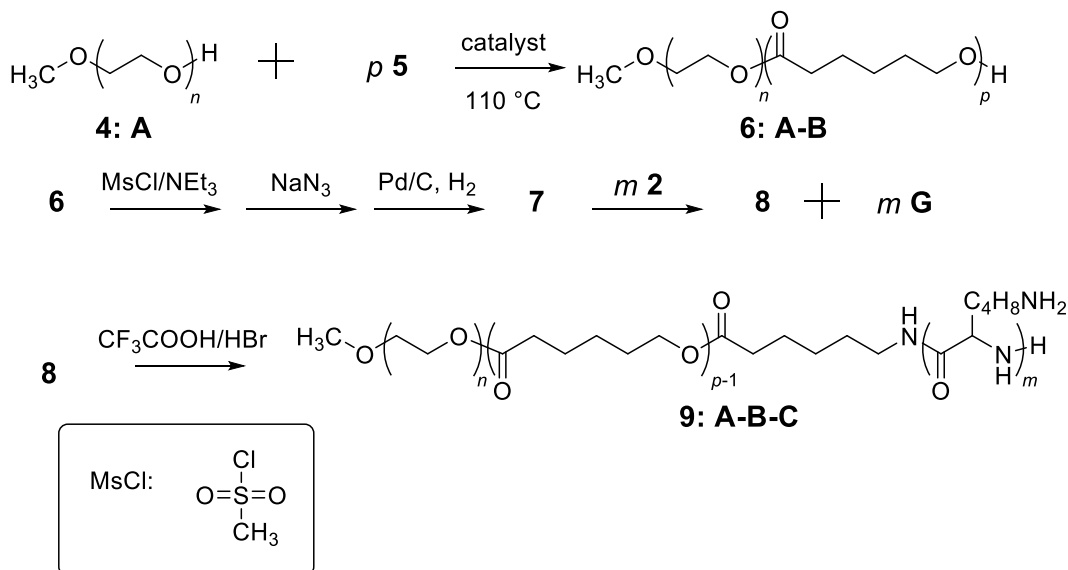
 $V_e =$

mL

 $m =$

Tổng hợp copolymer ba khối

Với định hướng ứng dụng sinh học, bao gồm sự hình thành các mixen, một copolyme ba khối **9** có thể được tổng hợp thông qua việc gắn thêm một khối ở giữa, **B**, sử dụng monome **5**.



8. Vẽ cấu tạo của **5**, **7** và **8**.

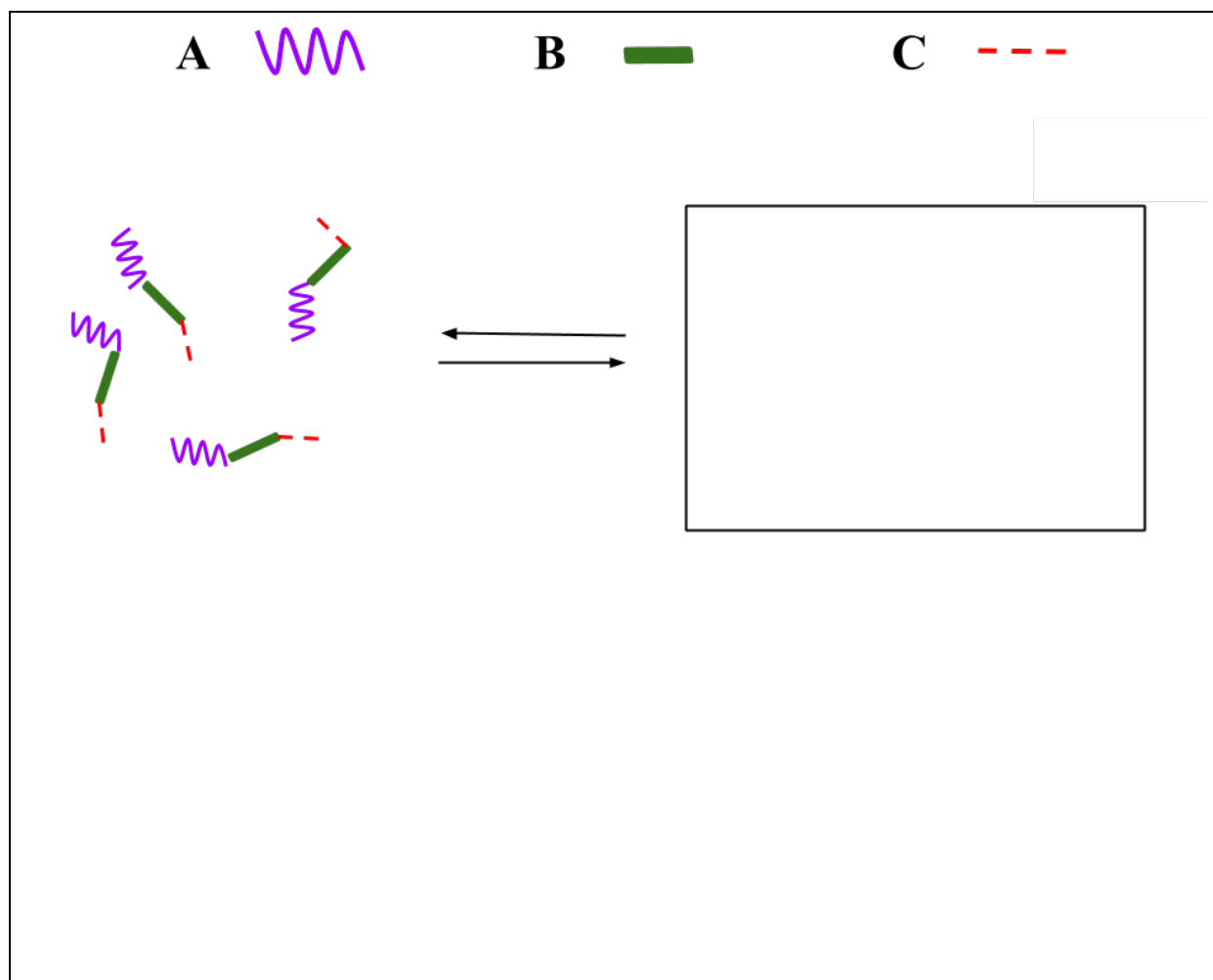
5 (Chỉ thu được **6:A-B** mà không có sản phẩm khác kèm theo)

7 (có một chất khí được tạo thành ở bước cuối)

8

9. Các copolyme khối vừa ưa nước vừa kỵ nước (amphiphilic), như **9: A-B-C**, có thể được ứng dụng trong y tế, vì chúng tự tập hợp thành các mixen trong nước (pH = 7), do đó được dùng làm chất mang thuốc. **Gán** mỗi khối của copolymer cho một thuộc tính ưa hoặc kỵ nước. **Vẽ** sơ đồ của mixen chỉ với 4 chuỗi polymer.

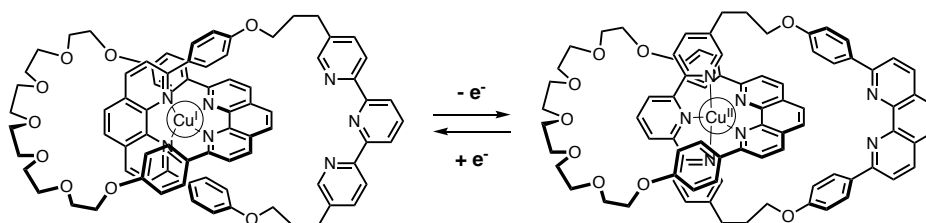
A:	☐ kỵ nước (hydrophobic)	☐ ưa nước (hydrophilic)
B:	☐ kỵ nước (hydrophobic)	☐ ưa nước (hydrophilic)
C:	☐ kỵ nước (hydrophobic)	☐ ưa nước (hydrophilic)



Bài	Câu hỏi	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Tổng
T7	Thang điểm	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
6%	Điểm												

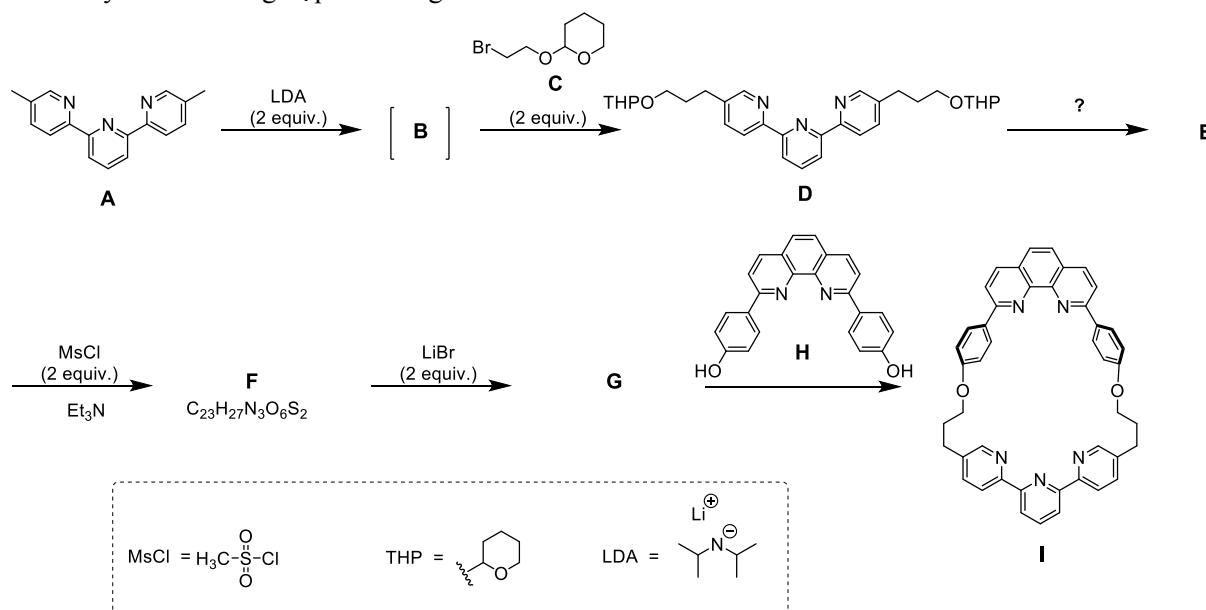
Bài T7: Chuyển động vòng trong phân tử [2]catenane

Năm 2016, giải thưởng Nobel về hóa học đã được trao cho Giáo sư J.-P. Sauvage, Ngài J. F. Stoddart và Giáo sư B. L. Feringa "về thiết kế và tổng hợp các máy phân tử". Một ví dụ trong số này là [2]catenane, một phân tử gồm hai vòng lồng vào nhau. Trong hệ thống này, một vòng lớn chứa phối tử phenanthroline (hai càng) và thứ vòng thứ hai chứa hai phối tử: phenanthroline và terpyridine (ba càng). Ion đồng được phối hợp bởi một phối tử từ mỗi vòng lớn. Tùy thuộc vào trạng thái oxy hóa của đồng (+ I hoặc + II) mà thu được hai cấu hình tương ứng (Hình 1).



Hình 1-Sự đa ổn định của một vòng trong [2]catenane.

Dưới đây là sơ đồ tổng hợp của vòng lớn:



1. Vẽ cấu tạo của **B**.

B

2. Vẽ cấu tạo của **E**, **F** và **G**.

E**F****G**

3. Từ các điều kiện phản ứng dưới đây, hãy **chọn** (các) điều kiện tạo thành **E** từ **D**:

- ☐ H^+ , H_2O
- ☐ OH^- , H_2O
- ☐ NaBH_4 , CH_3OH
- ☐ H_2 , Pd/C , THF

4. Trong phương án tổng hợp này, MsCl được sử dụng như là:

- ☐ nhóm dễ bị thay thế
- ☐ nhóm bảo vệ
- ☐ nhóm giảm hoạt tính
- ☐ nhóm định hướng

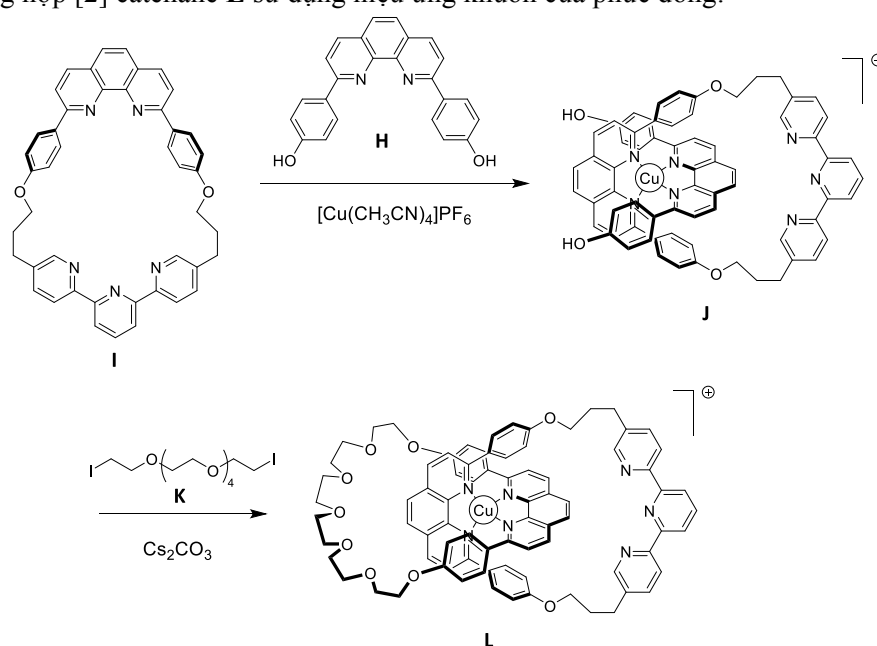
5. **G** thu được từ phản ứng giữa **F** và LiBr trong acetone. Đây là phản ứng:

- ☐ thế ái điện tử ở nhân thơm
- ☐ thế ái điện tử ở nhân thơm
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}1$
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}2$

6. **Vẽ** trạng thái chuyển tiếp của bước quyết định tốc độ của phản ứng $F \rightarrow G$, vẽ rõ cấu trúc ba chiều-3D. Chỉ cần miêu tả một trung tâm phản ứng. Chuỗi carbon chính có thể được biểu diễn dưới dạng nhóm thế R.

Trạng thái chuyển tiếp:

Quá trình tổng hợp [2] catenane **L** sử dụng hiệu ứng khuôn của phức đồng:



7. **Viết** cấu hình điện tử đầy đủ của Cu(0) ở trạng thái cơ bản. Hãy cho biết trạng thái oxi hóa của Cu trong phức **J** và viết cấu hình điện tử của Cu ở dạng ion tự do tương ứng với ion đồng trong phức **J**.

Cấu hình điện tử của Cu(0):

Trạng thái oxi hoá của Cu trong **J**:

Cấu hình điện tử của Cu trong **J**:

8. **Chọn** dạng hình học của ion đồng trong **L**. Giả thiết dạng hình học với các phối tử xung quanh tâm đồng là lý tưởng, **vẽ** giản đồ các mức năng lượng của các orbital d theo thuyết trường tinh thể. Điền các electron vào giản đồ này. **Chỉ ra** giá trị cực đại của spin (S) cho phức này.

Dạng hình học của Cu trong **L** là:

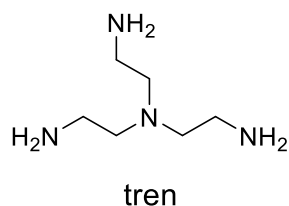
- ☐ Bát diện
☐ Tứ diện
☐ Vuông phẳng
☐ Lưỡng tháp tam giác

Giản đồ sự tách mức năng lượng và điền electron của các orbital d:

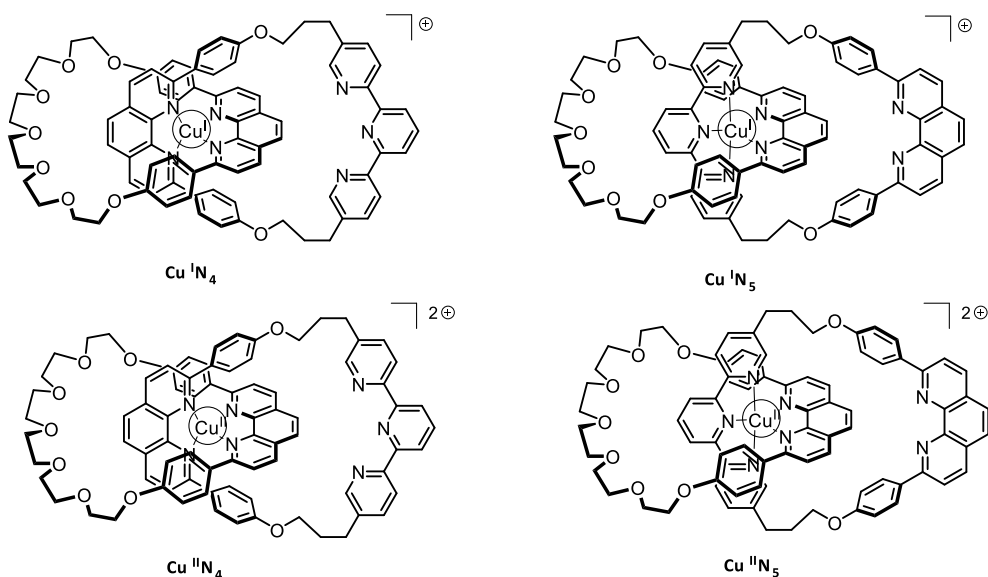
$S =$

9. Từ các hợp chất dưới đây, hãy chọn ra (những) chất có thể lấy ion đồng ra khỏi phức **L** để thu được [2]catenane tự do:

- ☐ CH_3CN
☐ NH_4PF_6
☐ KCN
☐ tren



Trong [2] catenane **L**, ion đồng có thể tồn tại ở hai trạng thái oxy hóa (+ I) hoặc (+ II), và mỗi trong số chúng thể hiện một khả năng phối trí khác nhau (số phối trí bốn- hoặc năm- tương ứng).



Hình 2-Các trạng thái [2]catenane **L**

Độ bền của phức Cu(I) có thể được suy ra bằng cách so sánh cấu trúc điện tử của chúng với cấu trúc của một khí hiếm.

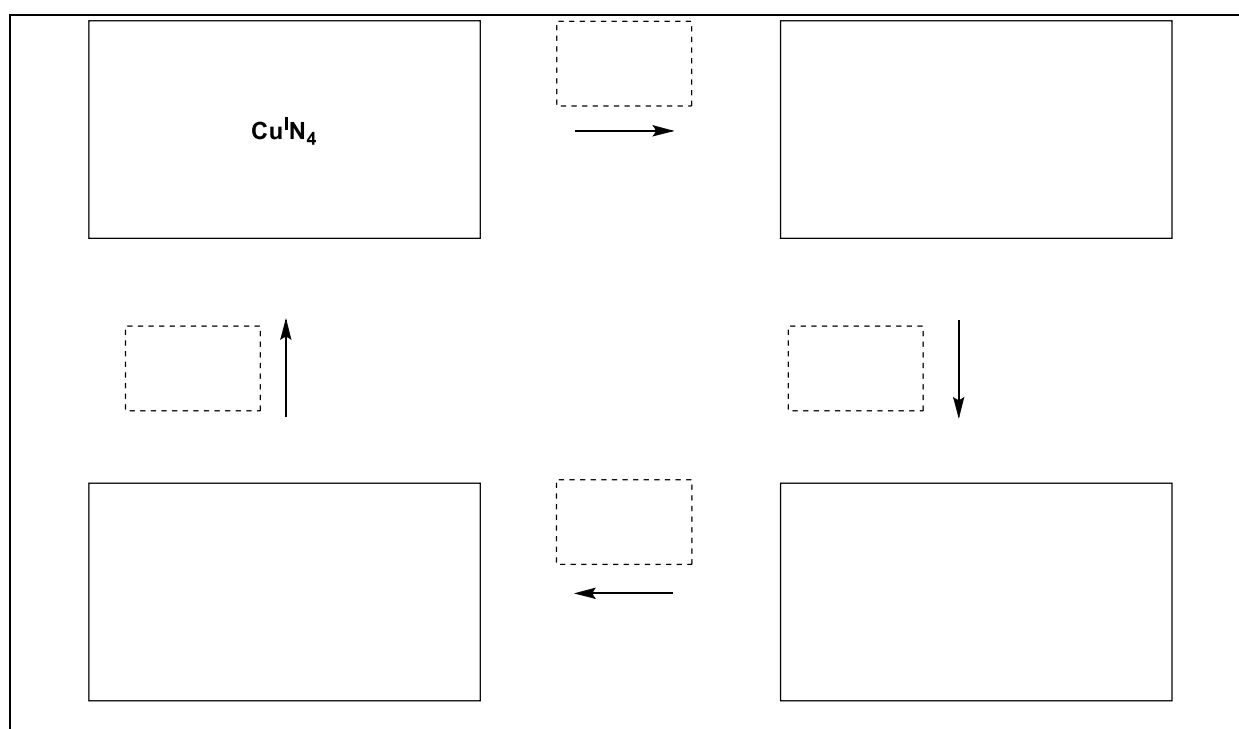
10. **Điền** vào chỗ trống bằng số và đánh dấu vào ô trống:

Phức $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ có tổng ... electron hoá trị quanh ion đồng trong cầu nội

Phức $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ có tổng ... electron hoá trị quanh ion đồng trong cầu nội

Phức $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ bền hơn ☐ / kém bền hơn ☐ phức $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$.

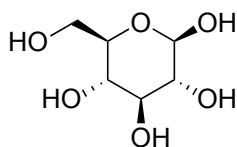
11. **Điền** vào các ô nét liền với các công thức của phức tương ứng trong Hình 2 và **hoàn thành** chuỗi chuyển hoá điện hóa của hệ thống bằng cách điền các ký hiệu sau trong các ô nét đứt:  (vòng xoay); $+e^-$; $-e^-$.



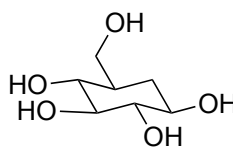
Bài T8	Câu hỏi	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Tổng
6%	Thang điểm	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Điểm																

Bài T8: Tổng hợp và xác định inositol

Trong bài tập này, chúng ta định nghĩa công thức cấu trúc 3D và công thức phối cảnh của β -glucose trong hình dưới đây.



cấu trúc 3D



công thức cấu dạng phối cảnh

Inositol là cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexol. Một số trong số các vòng 6 cạnh, đặc biệt là *myo*-inositol, tham gia vào nhiều quá trình sinh học.

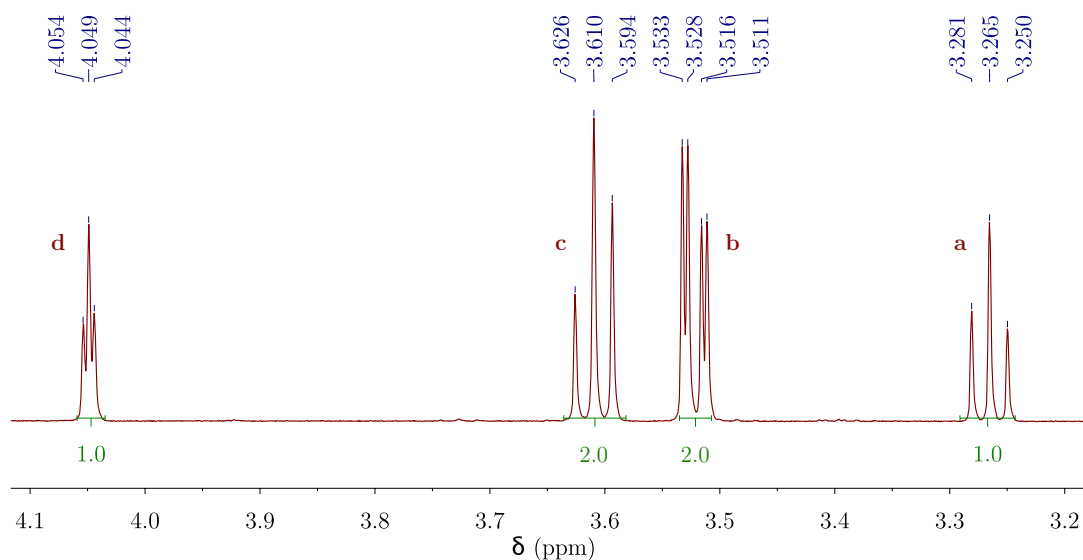
Cấu trúc của *myo*-inositol

1. Vẽ cấu tạo của inositol, không cần vẽ cấu trúc lập thể.

Họ các phân tử này chứa 9 đồng phân lập thể khác nhau, bao gồm cả các đồng phân đối xứng.

2. Vẽ tất cả các cấu trúc 3D của các đồng phân lập thể quang hoạt.

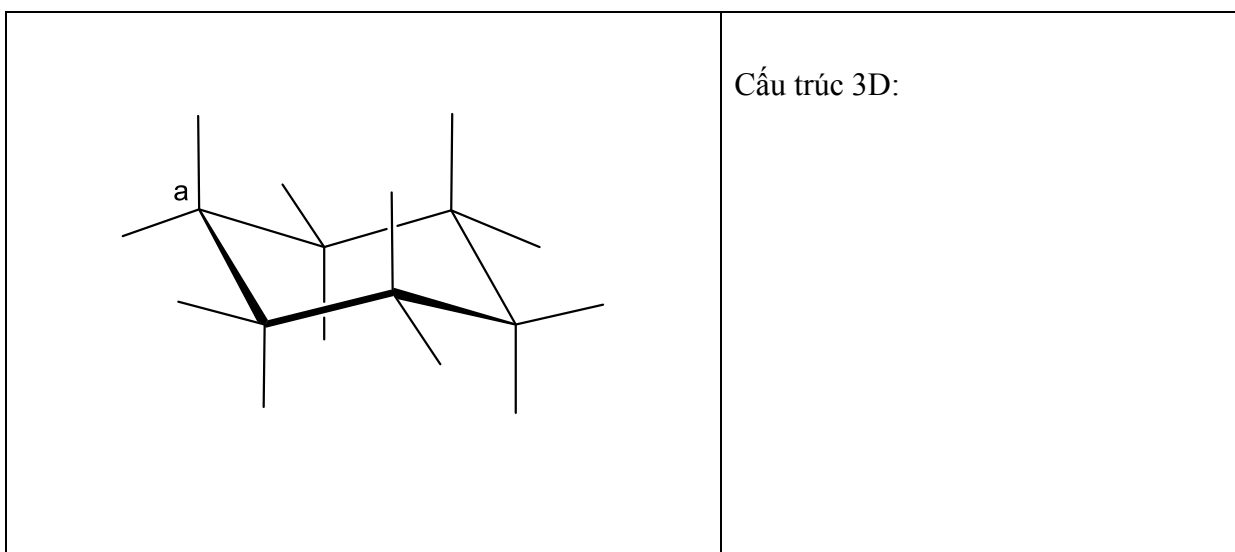
Cấu trúc của một inositol cụ thể, tên là *myo*-inositol, được nghiên cứu ở đây. Chỉ có một trong những cấu dạng ghế của chất này chiếm ưu thế và cấu trúc của nó có thể được suy ra từ phổ ^1H NMR dưới đây. Phổ này ghi ở 600 MHz trong D_2O . Phổ dưới đây gồm toàn bộ các tín hiệu thu được. Giá trị tích phân của các tín hiệu được ghi bên dưới.



3. **Viết** công thức phân tử của hợp chất chiếm ưu thế có nguồn gốc từ *myo*-inositol trong mẫu này với số lượng proton chính xác quan sát được trên phổ ^1H NMR.

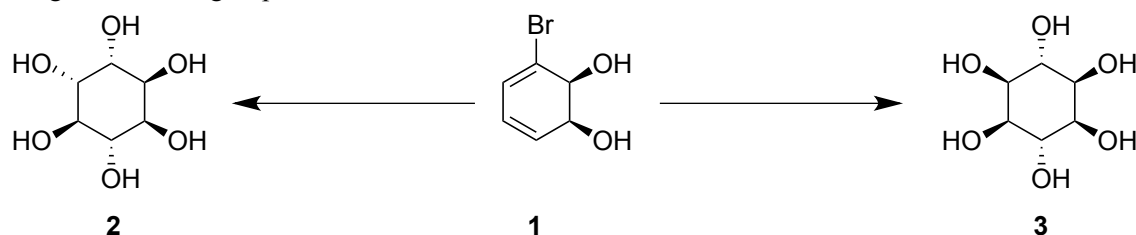
4. Dựa vào số lượng và giá trị tích phân của các tín hiệu proton, **hãy cho biết** số mặt phẳng đối xứng tồn tại trong phân tử này.

5. **Hoàn thành** công thức cấu dạng phối cảnh bên nhất của *myo*-inositol. Sau đó **ghi ký hiệu** cho mỗi hydro bằng chữ cái tương ứng (a, b, c hoặc d) trên cơ sở phổ NMR ở trên. Proton **a** gắn trên carbon **a** trên hình biểu diễn sau. **Vẽ** cấu trúc 3D của chất này.



Tổng hợp các inositol

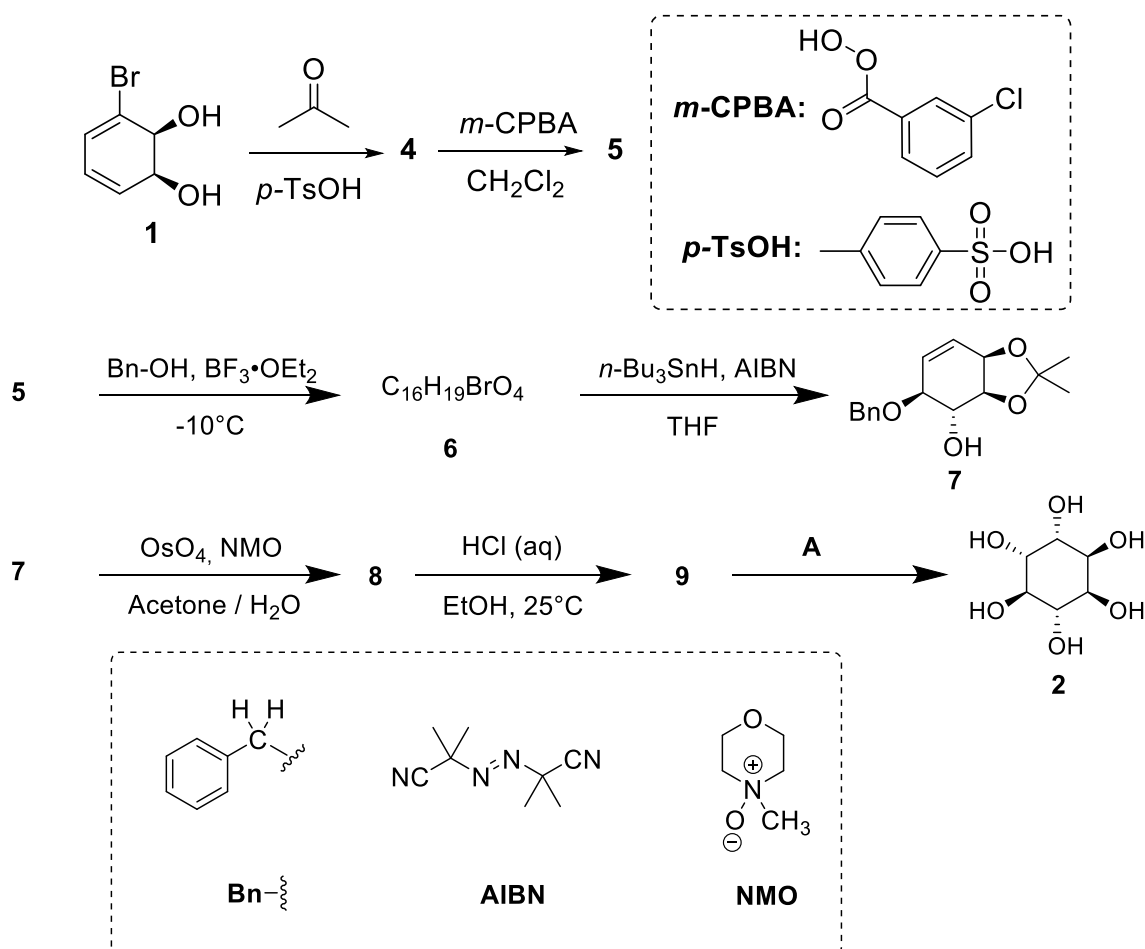
Với định hướng ứng dụng y học, người ta tổng hợp một số photphat inositol trên quy mô lớn. Chúng ta sẽ nghiên cứu tổng hợp inositol **2** từ bromodiol **1**.



6. **Chọn** (những) quan hệ cấu trúc đúng giữa **2** và **3**.

- ☐ cặp đối quang (enantiomers)
☐ cặp epimer (epimers)
☐ đồng phân đi-a (diastereomers)
☐ đồng phân trục (atropoisomers)

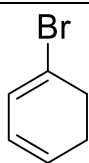
Inositol **2** có thể thu được từ hợp chất **1** sau 7 bước.



7. Vẽ cấu trúc 3D của **4**.

4

8. Phản ứng tạo thành **5** xảy ra trên liên kết đôi với mật độ electron cao nhất. Xem xét cấu trúc của 1-bromo-1,3-cyclohexadiene bên dưới, đây là một phần cấu trúc của **4**. **Khoanh tròn** liên kết đôi với mật độ electron cao nhất trong công thức dưới đây. Vẽ thêm một công thức của 1-bromo-1,3-cyclohexadiene để **biểu diễn** tất cả các hiệu ứng điện tử tạo bởi brom.



9. Vẽ cấu trúc 3D của đồng phân địa chính của **5**.

5

10. **Hãy cho biết** tổng số các đồng phân lập thể của **5** có thể thu được từ phản ứng này, bắt đầu từ hợp chất đối quang **1**.

11. Phản ứng **5** $\rightarrow$ **6** có thể tạo thêm một sản phẩm khác có cùng công thức phân tử, gọi là **6'**. Vẽ cấu trúc 3D của **6** và **6'**.

6

6'

12. Vẽ cấu trúc 3D của các đồng phân đĩa **8** và **9**.

8	9
----------	----------

13. Chọn (các) điều kiện đúng **A** để thu được **2**.

- ☐ H_2 , Pd/C
☐ K_2CO_3 , HF
☐ HCOOH, H_2O
☐ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

14. Nếu không có brom trong hợp chất **1**, sẽ thu được một đồng phân lập thể khác ngoài **2**. Xem rằng sự chọn lọc lập thể của các phản ứng xảy ra trong quá trình tổng hợp vẫn không thay đổi và quá trình tổng hợp tương đương như đối với **2**, vẽ cấu trúc 3D của đồng phân lập thể này và chỉ ra mối quan hệ của đồng phân này với **2**.

☐ đồng phân đối quang (enantiomers)
☐ đồng phân epime (epimers)
☐ đồng phân đĩa (diastereoisomers)
☐ đồng phân trục (atropoisomers)

15. Trong quá trình tổng hợp **2** từ **1**, hãy chọn (những) bước gỡ bỏ các nhóm bảo vệ hoặc nhóm định hướng.

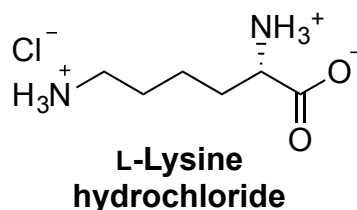
- ☐ **1** → **4**
☐ **4** → **5**
☐ **5** → **6**
☐ **6** → **7**
☐ **7** → **8**
☐ **8** → **9**
☐ **9** → **2**

Bài T9 7%	Câu hỏi	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Tổng
	Thang điểm	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
	Điểm														

Bài T9: Tổng hợp levobupivacaine

Phần I.

Bupivacaine là chất gây tê cục bộ (tên thương mại là Marcaine) nằm trong Danh sách các loại thuốc thiết yếu của Tổ chức Y tế Thế giới. Mặc dù thuốc này hiện đang được sử dụng dưới dạng hỗn hợp racemix, nhưng người ta đã chứng minh rằng đối quang của bupivacaine, là levobupivacaine, ít gây độc cho tim và do đó, an toàn hơn so với việc sử dụng hỗn hợp racemix. Levobupivacaine có thể được tổng hợp từ axit amin tự nhiên L-lysine.



1. **Chỉ ra** cấu hình tuyệt đối của trung tâm lập thể trong L-lysine.HCl và **chứng minh** câu trả lời bằng cách phân loại các nhóm thế theo thứ tự ưu tiên của chúng.

Cấu hình: ☐ R ☐ S	Thứ tự ưu tiên 1 > 2 > 3 > 4:
---	--

2. Tiên tố L trong L-lysine đề cập đến cấu hình tương đối. **Chọn** diễn đạt đúng:

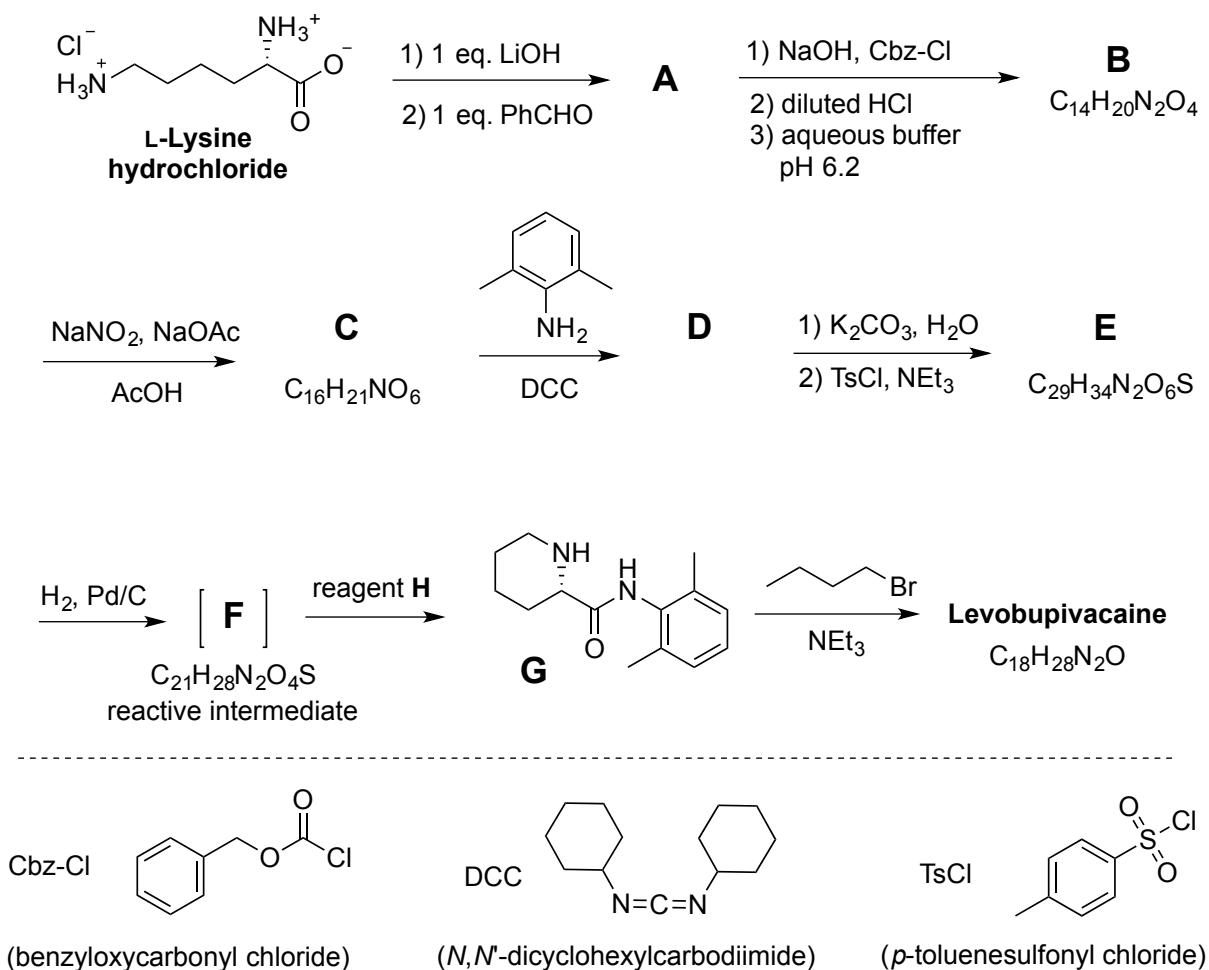
- ☐ Tất cả các L-amino acid tự nhiên đều quay trái.
☐ Các L-amino acid tự nhiên có thể quay trái hoặc quay phải.
☐ Tất cả các L-amino acid tự nhiên đều là (S).
☐ Tất cả các L-amino acid tự nhiên đều là (R).

Thông thường, các nhà hoá học chỉ muốn một trong các nhóm amin trong L-lysine phản ứng. Sử dụng muối Cu^{2+} với dung dịch kiềm dư có thể khoá chọn lọc khả năng phản ứng của một trong các nhóm amin. Sau khi phức được hình thành, chỉ có nhóm NH_2 không tạo phức có thể phản ứng.

3. Xem rằng L-lysine phản ứng như một phối tử hai càng và hai phân tử L-lysine kết hợp với một ion Cu^{2+} với sự có mặt của dung dịch kiềm, **vẽ** cấu trúc của phức chất trung gian.

Phức chất:

Một điểm rất thú vị là trong quá trình tổng hợp levobupivacaine được trình bày dưới đây, nhóm amin không tạo phức được nhắc ở trên vẫn phản ứng ngay cả khi không có muối Cu^{2+} .



eq.: đương lượng; dilute: loãng; aqueous buffer: dung dịch đệm;

reactive intermediate: chất trung gian hoạt động.

Từ thời điểm này, thí sinh có thể sử dụng các chữ viết tắt được đề xuất trong sơ đồ trên.

4. **Vẽ** cấu trúc của hợp chất **A**, bao gồm cả yếu tố lập thể tương ứng.

A

5. Sự chuyển hoá L-lysine thành **A** là (**chọn** (các) câu trả lời đúng):

- ☐ phản ứng chọn lọc đối quang.
☐ phản ứng đặc thù đối quang.
☐ phản ứng chọn lọc vị trí.

6. Vẽ các công thức cấu trúc từ **B–F**, bao gồm yếu tố lập thể tương ứng.

B $C_{14}H_{20}N_2O_4$	C $C_{16}H_{21}NO_6$
D	E $C_{29}H_{34}N_2O_6S$
F $C_{21}H_{28}N_2O_4S$	

7. Vai trò của DCC trong chuyển hoá từ **C** $\rightarrow$ **D** là gì?

- ☐ Nhóm bảo vệ của nhóm amino.
- ☐ Nhóm bảo vệ của nhóm hydroxy.
- ☐ Tác nhân hoạt hoá cho quá trình tạo thành liên kết amid.

8. TsCl được dùng trong tổng hợp để hoạt hoá:

- ☐ Phản ứng thế nucleophil của nhóm amino.
- ☐ Phản ứng thế electrophil của nhóm amino.
- ☐ Phản ứng thế nucleophil của nhóm hydroxy.
- ☐ Phản ứng thế electrophil của nhóm hydroxy.

9. **Đánh dấu** tất cả những tác nhân có thể dùng làm tác nhân **H**:

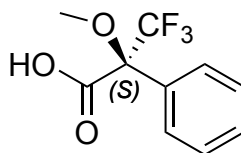
- | | |
|---|---|
| ☐ dung dịch HCl loãng | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K ₂ CO ₃ | ☐ H ₂ SO ₄ |
| ☐ dung dịch KMnO ₄ | ☐ dung dịch NaOH loãng |
| ☐ SOCl ₂ | ☐ PCl ₅ |

10. **Vẽ** cấu trúc của levobupivacaine, bao gồm yếu tố lập thể tương ứng.

Levobupivacaine C₁₈H₂₈N₂O

Phần II.

Quá trình tổng hợp levobupivacaine đòi hỏi phải sử dụng đối quang L-lysine tinh khiết. Một phương pháp phổ biến để xác định độ tinh khiết đối quang của aminoaxit là chuyển hoá chúng thành amit sử dụng axit Mosher (xem cấu trúc của đồng phân (*S*) bên dưới).



(*S*)-Mosher's acid

11. **Vẽ** cấu trúc của amit được hình thành khi nhóm α -amino của L-lysine phản ứng với (*S*)-Mosher's acid. Chỉ rõ cấu trúc lập thể của các trung tâm bất đối.

12. **Có bao nhiêu sản phẩm** sẽ được hình thành từ hỗn hợp racemix của lysine và (*S*)-Mosher's acid (xem xét rằng chỉ có nhóm α -amino của lysine phản ứng tạo dẫn xuất)?

- | |
|--|
| ☐ Hai đồng phân địa (Two diastereoisomers.) |
| ☐ Bốn đồng phân địa (Four diastereoisomers.) |
| ☐ Hỗn hợp racemic của hai đối quang. |
| ☐ Bốn hợp chất: hai đồng phân đối quang và hai đồng phân địa. |

13. **Chọn** (những) phương pháp có thể được sử dụng để xác định định lượng độ đối quang của lysine sau khi tạo dẫn xuất của nó với (*S*)-Mosher's acid:

- | |
|---|
| ☐ Phổ NMR. |
| ☐ Sắc khí lỏng. |
| ☐ Phổ khối lượng. |
| ☐ Phổ tử ngoại khả kiến. |