



Washington, D.C. - USA



# Theoretical Problems

44th International  
Chemistry Olympiad  
July 26, 2012  
United States  
of America

# Chỉ dẫn chung

- Viết tên và số báo danh trên đầu tất cả các trang trong phiếu bài làm.
- Bài thi gồm 8 câu, 32 trang.
- Thí sinh có 5 giờ để làm bài thi. Chỉ được bắt đầu làm bài khi có lệnh START.
- Chỉ sử dụng bút và máy tính được cấp.
- Tất cả các kết quả trả lời mỗi câu hỏi phải được viết trong khung quy định của phiếu trả lời. Làm khác quy định sẽ không được chấm điểm. Nếu cần giấy nháp thì sử dụng mặt sau tờ giấy thi.
- Khi cần thiết, phải viết các tính toán có liên quan vào trong khung tương ứng của bài thi. Câu trả lời chỉ được điểm tối đa khi có đáp số đúng đồng thời có nêu rõ cách tính toán.
- Khi làm xong bài thi, phải đặt tất cả các trang bài làm trong phong bì được cấp. Không dán kín phong bì.
- Phải **dừng** làm bài khi có lệnh **STOP**.
- Không rời khỏi chỗ làm bài khi chưa được phép của giám thị.
- Có thể đề nghị giám thị cho xem bản Tiếng Anh đề thi chính thức của đề thi này, nhưng chỉ để đối chiếu.

# Các hằng số và công thức cần thiết

Số Avogadro,  $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Hằng số Boltzmann,  $k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

Hằng số khí,  $R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Vận tốc ánh sáng,  $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Hằng số Planck,  $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Khối lượng electron,  $m_e = 9.10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Áp suất chuẩn,  $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Áp suất khí quyển,  $P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$

Không độ C, ,  $273.15 \text{ K}$

1 nanometer ( $nm$ ) =  $10^{-9} \text{ m}$

1 picometer ( $pm$ ) =  $10^{-12} \text{ m}$

Phương trình đường tròn,  $x^2 + y^2 = r^2$

Diện tích đường tròn,  $\pi r^2$

Chu vi đường tròn,  $2\pi r$

Thể tích khối cầu,  $4\pi r^3/3$

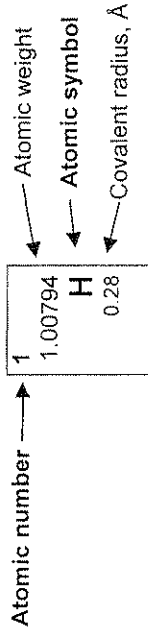
Diện tích khối cầu,  $4\pi r^2$

Định luật Bragg về nhiễu xạ:  $\sin \theta = n\lambda/2d$

Name:

Code: VNM

1	1	1.00794 H 0.28	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
2	3	6.941 Li	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
		9.01218 Be																		
3	11	22.9898 Na	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	
		24.3050 Mg																		
4	19	39.0983 K	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
		40.078 Ca																		
5	37	85.4678 Rb	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
		87.62 Sr																		
6	55	132.905 Cs	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	
		137.327 Ba																		
7	87	(223.02) Fr	88	89-103 Ac-Lr	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	
		(226.03) Ra																		
		2.25																		



57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
138.906 La	140.115 Ce	140.908 Pr	144.24 Nd	(144.91) Pm	150.36 Sm	151.965 Eu	157.25 Gd	158.925 Tb	162.50 Dy	164.930 Ho	167.26 Er	168.934 Tm	173.04 Yb	174.04 Lu
1.87	1.83	1.82	1.81	1.83	1.80	2.04	1.79	1.76	1.75	1.74	1.73	1.72	1.94	1.72
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
(227.03) Ac	232.038 Th	231.036 Pa	238.029 U	(237.05) Np	(244.06) Pu	(243.06) Am	(247.07) Cm	(247.07) Bk	(251.08) Cf	(252.08) Es	(257.10) Fm	(258.10) Md	(259.1) No	(260.1) Lr
1.88	1.80	1.56	1.38	1.55	1.59	1.73	1.74	1.72	1.99	2.03				

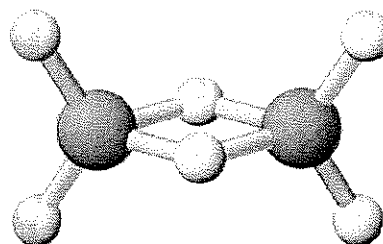
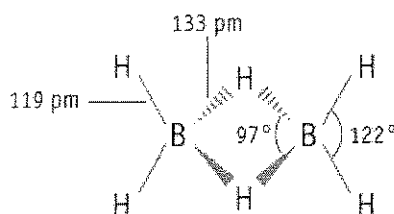
## BÀI 1

7.5% tổng số điểm

a-i	a-ii	a-iii	b	c	Bài 1	
4	2	2	2	10	20	7.5%

## a. Bo hidrua và các hợp chất khác của bo

Hóa học của bo hidrua được phát triển đầu tiên bởi Alfred Stock (1876-1946). Hơn 20 loại phân tử bo hidrua trung hòa với công thức chung  $B_xH_y$  đã được tìm thấy. Bo hidrua đơn giản nhất là  $B_2H_6$  (điboran).



i. Hãy dùng những số liệu dưới đây để rút ra công thức phân tử của hai thành viên khác (A and B) trong dãy các bo hidrua.

Hợp chất	Trạng thái (ở 25 °C, 1 bar)	Phần trăm khối lượng của bo	Khối lượng mol (g/mol)
A	Lỏng	83.1	65.1
B	Rắn	88.5	122.2

A = \_\_\_\_\_                      B = \_\_\_\_\_

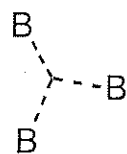
Name:

Code: VNM

ii. William Lipscomb đã nhận giải Nobel Hóa học năm 1976 về “nghiên cứu cấu trúc các bo hidrua để làm sáng tỏ những vấn đề của liên kết hóa học”. Lipscomb phát hiện rằng trong *tất cả các bo hidrua, mỗi nguyên tử B liên kết với ít nhất một nguyên tử H bằng 2 electron như thường lệ (B-H)*. Ngoài ra, ông còn phát hiện thấy một số dạng liên kết phụ khác và đưa ra một sơ đồ mô tả cấu trúc của các boran với chuỗi 4 con số *styx*, trong đó:

s = số cầu B–H–B trong phân tử

t = số liên kết 3 tâm BBB trong phân tử



y = số liên kết 2 tâm B–B trong phân tử

x = số nhóm BH<sub>2</sub> trong phân tử

Chẳng hạn chuỗi bốn chữ số *styx* đối với B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> là 2002. Hãy đưa ra cấu trúc của tetraborane (B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) có chuỗi chữ số *styx* là 4012.

Name:

Code: VNM

iii. Một hợp chất của bo với cacbon, clo và oxi có công thức  $B_4CCl_6O$ . Các phép đo phổ chỉ ra rằng trong phân tử này có chứa 2 dạng nguyên tử bo khác nhau, một có dạng hình học tứ diện, một có dạng tam giác phẳng, với tỉ lệ dạng tứ diện/tam giác phẳng bằng 1:3, ngoài ra trong phân tử có một liên kết ba CO. Hãy viết công thức cấu tạo của  $B_4CCl_6O$ .

Công thức cấu tạo:

Name:

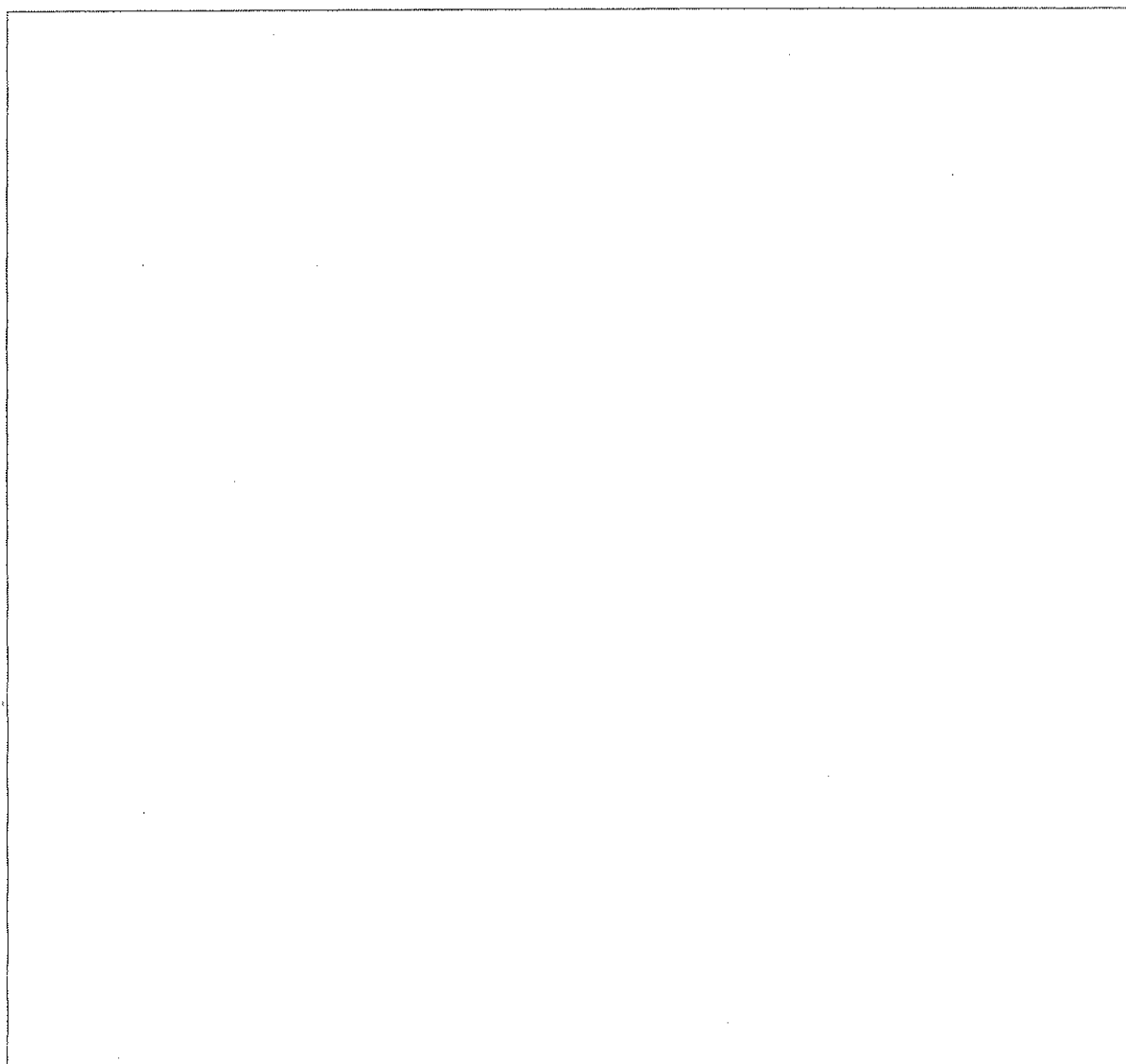
Code: VNM

**b. Nhiệt hóa học của các hợp chất của bo**

Dựa vào các thông tin cho dưới đây hãy tính entanpi phân li liên kết đơn B-B trong  $B_2Cl_4$ (khí):

Liên kết	Entanpi phân li liên kết (kJ/mol)
B-Cl	443
Cl-Cl	242

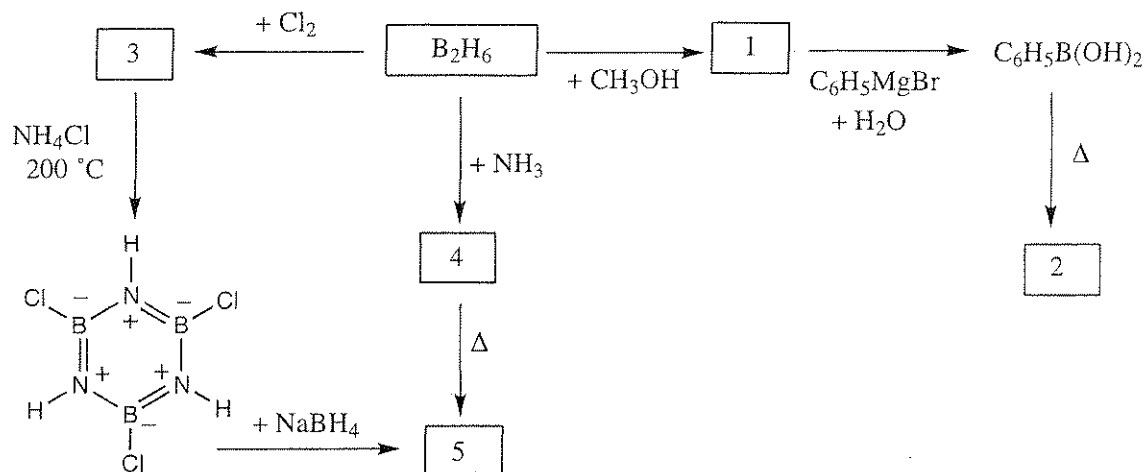
Hợp chất	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)
$BCl_3$ (khí)	-403
$B_2Cl_4$ (khí)	-489





**c. Hóa học của Diboran**

Hãy viết công thức cấu tạo của các hợp chất ghi bằng chữ số trong sơ đồ dưới đây. Tất cả các hợp chất này đều có chứa bo.

**CHÚ THÍCH**

- Hợp chất 5 có điểm sôi là  $55^\circ C$ .
- Trong tất cả các phản ứng, các tác nhân phản ứng được dùng dư.
- Khi hòa tan 0.312 g hợp chất 2 trong 25.0 g benzen người ta thấy độ hạ băng điểm bằng  $0.205^\circ C$ . Hằng số nghiệm lạnh của benzen là  $5.12^\circ C/molan$ .

Name:

Code: VNM

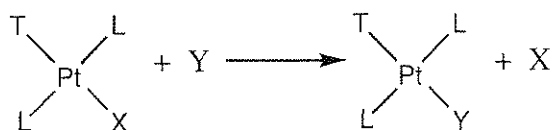
Hợp chất số	Cấu tạo phân tử của hợp chất
1	
2	
3	
4	
5	

## BÀI 2

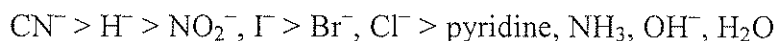
7.8% tổng số điểm

a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	Bài 2	7.8%
4	4	6	1	5	20	

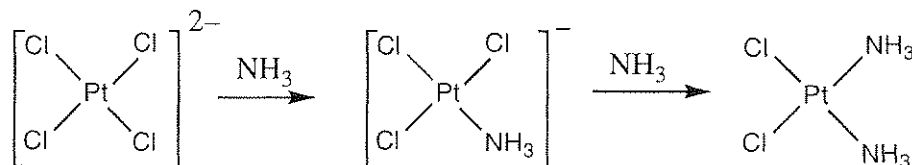
Các hợp chất của platinum (II), các đồng phân và hiệu ứng *Trans*.  
Platin và các kim loại cùng nhóm tạo thành các phức vuông phẳng. Cơ chế của các phản ứng của chúng được nghiên cứu rất nhiều. Chẳng hạn, người ta biết rằng phản ứng thế vào các phức này xảy ra với việc giữ nguyên cấu hình hóa học lập thể.



Người ta cũng biết rằng tốc độ thay thế phối tử X bởi một phối tử Y trong phân tử chịu ảnh hưởng của bản chất của phối tử T nằm ở vị trí *trans* so với X. Hiện tượng ấy được gọi là *hiệu ứng trans*. Khi T là một trong những phân tử hoặc ion trong dãy dưới đây, tốc độ thế vào vị trí *trans* so với nó giảm từ trái sang phải.



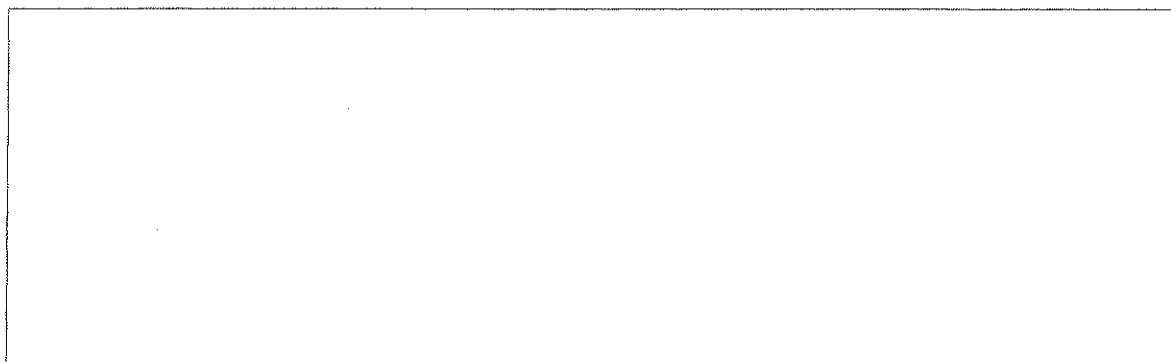
Sự điều chế *cis*- và *trans*-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> phụ thuộc vào hiệu ứng *trans*. Sự điều chế đồng phân *cis* của hợp chất trên (một chất dùng trong điều trị ung thư với tên gọi là cisplatin) được thực hiện bằng phản ứng của K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> với ammoniac.



Name:

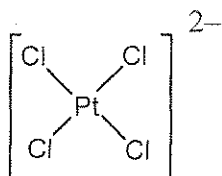
Code: VNM

i. Hãy vẽ tất cả các đồng phân lập thể của các hợp chất platin (II) vuông phẳng có công thức  $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$  (trong đó  $\text{py} = \text{pyridin}, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ).

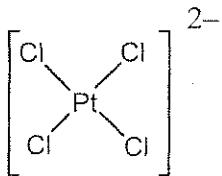


ii. Viết sơ đồ phản ứng (bao gồm cả các chất trung gian, nếu có) mô tả quá trình điều chế từng đồng phân lập thể của  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$  bằng phản ứng trong dung dịch nước với các tác nhân phản ứng  $\text{PtCl}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_3$ , và  $\text{NO}_2^-$ . Hiệu ứng *trans* quyết định động học của các phản ứng này.

đồng phân *cis*:

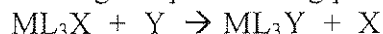


đồng phân *trans*:



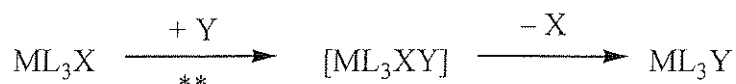
**b. Nghiên cứu động học của phản ứng thế vào các phức vuông phẳng**

Phản ứng thế phối tử X trong các phức vuông phẳng bằng phối tử Y

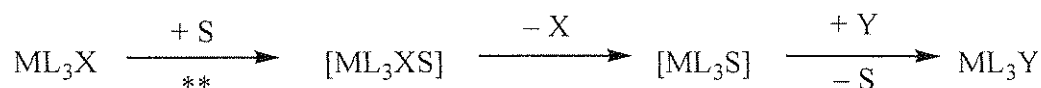


có thể xảy ra đồng thời theo hai cơ chế dưới đây:

- *Thế trực tiếp:* Phối tử Y tấn công vào kim loại trung tâm tạo thành phức có số phối trí 5 rồi phức này nhanh chóng loại bỏ phối tử X để tạo thành sản phẩm  $ML_3Y$ .

Giai đoạn \*\* là giai đoạn quyết định tốc độ, hằng số tốc độ của giai đoạn này là  $k_Y$ .

- *Sự thế với xúc tác của dung môi:* Một phân tử dung môi S tấn công vào kim loại trung tâm tạo thành  $ML_3XS$ , sản phẩm trung gian này loại bỏ X tạo thành  $ML_3S$ , rồi Y nhanh chóng thay thế S tạo thành  $ML_3Y$ .

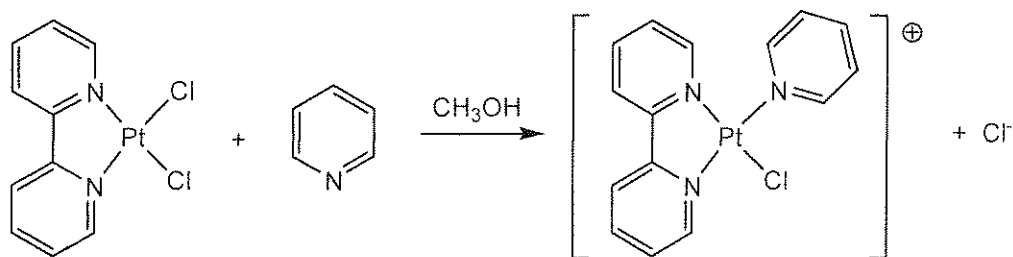
Giai đoạn \*\* là giai đoạn quyết định tốc độ, hằng số tốc độ của giai đoạn này là  $k_S$ .

Tốc độ tổng cộng của phản ứng thế sẽ là:

$$\text{Rate} = k_S[ML_3X] + k_Y[Y][ML_3X]$$

Khi  $[Y] \gg [ML_3X]$ , thì  $\text{Rate} = k_{\text{obs}}[ML_3X]$ .

Các giá trị  $k_S$  và  $k_Y$  phụ thuộc vào tác nhân phản ứng và dung môi. Một trong các ví dụ là sự thay thế phối tử  $Cl^-$  trong phức vuông phẳng platin (II) có công thức  $ML_2X_2$  bằng pyridin ( $C_5H_5N$ ) (áp dụng sơ đồ phản ứng của  $ML_3X$  cho  $ML_2X_2$ .)



Dữ kiện về phản ứng tiến hành ở 25 °C trong dung môi methanol, khi  $[pyridine] \gg$  nồng độ phức platin, được cho trong bảng dưới đây:

Name:

Code: VNM

Nồng độ của pyridine (mol/L)	$k_{\text{obs}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
0.122	$7.20 \times 10^{-4}$
0.061	$3.45 \times 10^{-4}$
0.030	$1.75 \times 10^{-4}$

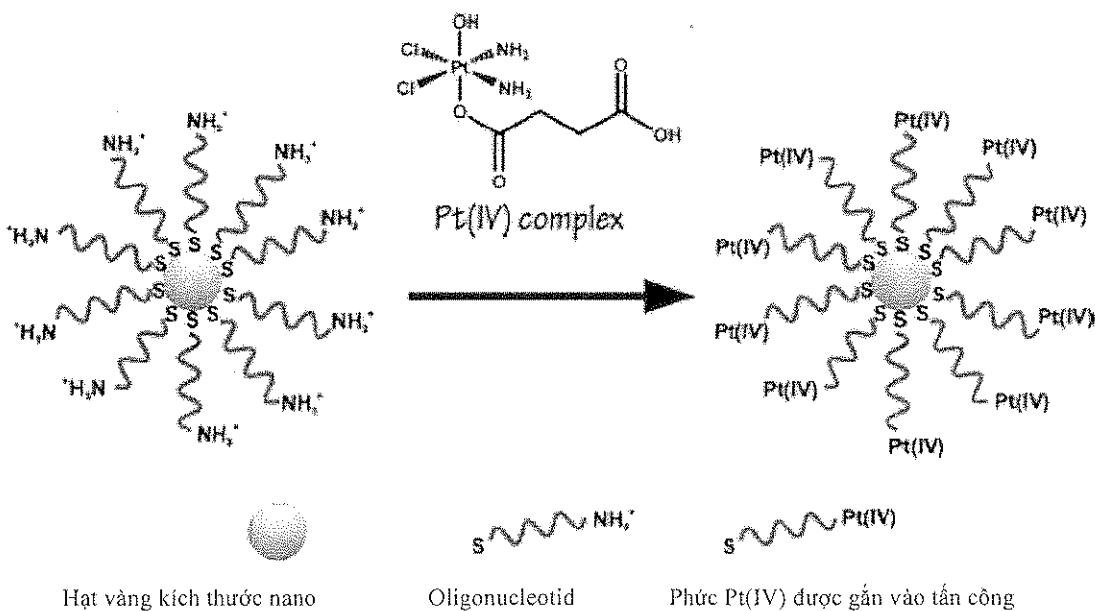
i. Tính các giá trị  $k_s$  và  $k_y$ . Ghi rõ đơn vị tương ứng của mỗi hằng số.  
Nếu thích dùng đồ thị thì bạn có thể dùng bảng chia ô dưới đây.


ii. Với  $[\text{pyridine}] = 0.10 \text{ mol/L}$ , phát biểu nào dưới đây là đúng? (Đánh dấu vào ô có câu trả lời đúng)

<input type="checkbox"/>	Phần lớn sản phẩm thay thế pyridine được hình thành theo cơ chế thế có xúc tác dung môi ( $k_s$ ).
<input type="checkbox"/>	Phần lớn sản phẩm thay thế pyridine được hình thành theo cơ chế thế trực tiếp
<input type="checkbox"/>	Cả hai cơ chế tạo ra những lượng sản phẩm tương đương với nhau
<input type="checkbox"/>	Không thể đưa ra kết luận gì về tỉ lệ của các sản phẩm tạo ra bởi hai cơ chế.

### c. Một tác nhân hóa trị liệu

Để các phân tử thuốc cisplatin tiếp cận tốt hơn với các tế bào ung thư, nhóm nghiên cứu ở MIT của giáo sư Lippard gắn một phức platin(IV) vào các oligonucleotid liên kết với các hạt vàng kích thước nano.



Trong các thí nghiệm người ta dùng các hạt nano vàng có đường kính 13 nm. Gắn với mỗi hạt là 90 nhóm oligonucleotide. 98% các nhóm này, mỗi nhóm sẽ liên kết với một phức Pt(IV). Cho rằng bình phản ứng dùng để xử lí các tế bào bằng tác nhân là các hạt nano đã đính thêm phức Pt(IV) có thể tích 1.0 mL và dung dịch có nồng độ (quy ra Pt) là  $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ . **Hãy tính khối lượng vàng và platin dùng cho thí nghiệm này.** (Khối lượng riêng của vàng là  $19.3 \text{ g/cm}^3$ )

Name:

Code: VNM

**Khối lượng platinum**

**Khối lượng vàng**



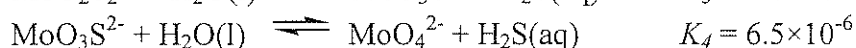
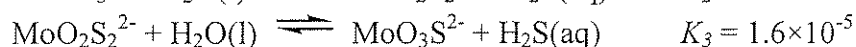
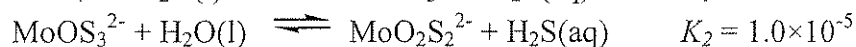
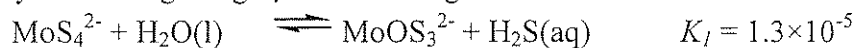
## Bài 3

## 7.5 % Tổng số điểm

a	b	c-i	c-ii	Bài 3	7.5%
4	12	6	12	34	

Các ion thiomolybdate được tạo thành từ các ion molybdate,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , bằng cách thay thế các nguyên tử oxi bởi các nguyên tử lưu huỳnh. Trong tự nhiên, các ion thiomolybdate được tìm thấy ở những nơi như các vùng nước sâu của Biển Đen, nơi mà sự khử sinh học sunfat sinh ra  $\text{H}_2\text{S}$ . Sự chuyển hóa molybdate thành thiomolybdate dẫn đến sự mất nhanh lượng Mo trong nước biển vào lớp trầm tích phía dưới, làm suy giảm lượng Mo trong đại dương, một nguyên tố vi lượng cần thiết cho cuộc sống.

Các cân bằng sau đây biểu diễn quan hệ nồng độ của các ion molybdate và thiomolybdate trong dung dịch nước loãng



- a. Nếu ở trạng thái cân bằng một dung dịch chứa  $\text{MoO}_4^{2-}$   $1 \times 10^{-7}$  M và  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$   $1 \times 10^{-6}$  M thì nồng độ của  $\text{MoS}_4^{2-}$  sẽ bằng bao nhiêu?

Name:

Code: VNM

Các dung dịch chứa  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  và  $\text{MoS}_4^{2-}$  cho các pic hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến tại bước sóng 395 nm và 468 nm. Các ion khác, cũng như  $\text{H}_2\text{S}$ , hấp thụ ánh sáng không đáng kể trong vùng bước sóng khả kiến. Hệ số hấp thụ phân tử ( $\epsilon$ ) tại hai bước sóng trên được cho trong bảng sau:

	$\epsilon$ tại 468 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\epsilon$ tại 395 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$\text{MoS}_4^{2-}$	11870	120
$\text{MoOS}_3^{2-}$	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

- b. Một dung dịch *không* ở trạng thái cân bằng gồm một hỗn hợp của  $\text{MoS}_4^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  và  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  và không chứa các dạng khác của Mo. Tổng nồng độ của tất cả các dạng tồn tại của Mo là  $6.0 \times 10^{-6}$  M. Trong một cuvet loại 10.0 cm, độ hấp thụ của dung dịch tại bước sóng 468 nm là 0.365 và tại 395 nm là 0.213. Tính nồng độ của cả 3 anion của Mo trong hỗn hợp này.

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ : \_\_\_\_\_

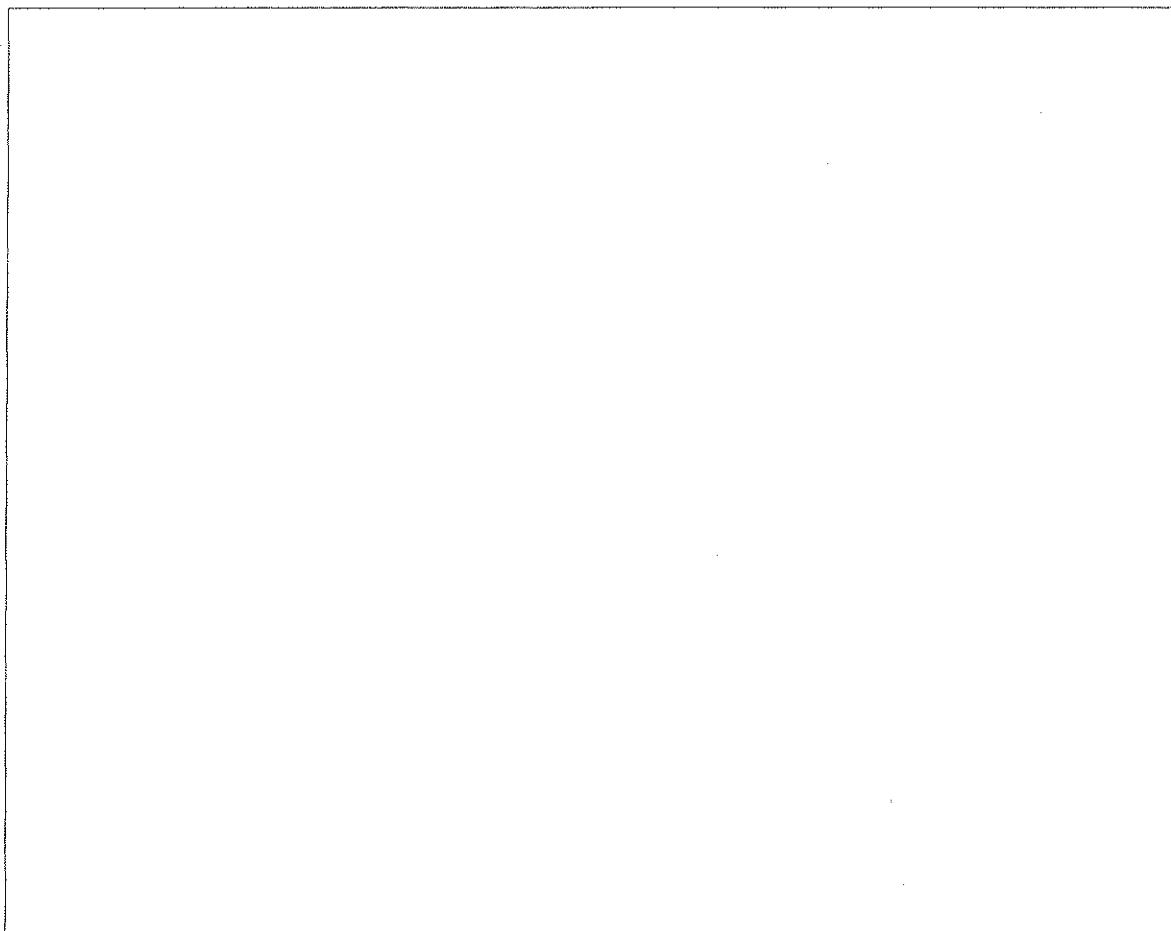
$\text{MoOS}_3^{2-}$ : \_\_\_\_\_

$\text{MoS}_4^{2-}$ : \_\_\_\_\_

Name:

Code: VNM

- c. Một dung dịch ban đầu chứa  $\text{MoS}_4^{2-}$   $2.0 \times 10^{-7}$  M bị thủy phân trong một hệ kín. Sản phẩm  $\text{H}_2\text{S}$  được tích lũy cho đến khi hệ đạt đến cân bằng. Tính nồng độ cân bằng của  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  và của cả 5 anion của Mo (gồm  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ ,  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  và  $\text{MoS}_4^{2-}$ ). Bỏ qua khả năng  $\text{H}_2\text{S}$  có thể bị ion hóa thành  $\text{HS}^-$  ở điều kiện pH đã cho. (Viết 6 phương trình độc lập được 1/3 số điểm, tính đúng nồng độ của sáu cấu tử được 2/3 số điểm.)
- i. Viết 6 phương trình độc lập để xác định nồng độ của sáu cấu tử.



Name:

Code: VNM

ii. Tính nồng độ của 6 cấu tử trên bằng cách tính gần đúng hợp lý, viết kết quả với 2 chữ số có nghĩa.

$\text{H}_2\text{S}$ _____	$\text{MoO}_4^{2-}$ _____	$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ _____
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ _____	$\text{MoOS}_3^{2-}$ _____	$\text{MoS}_4^{2-}$ _____

## BÀI 4

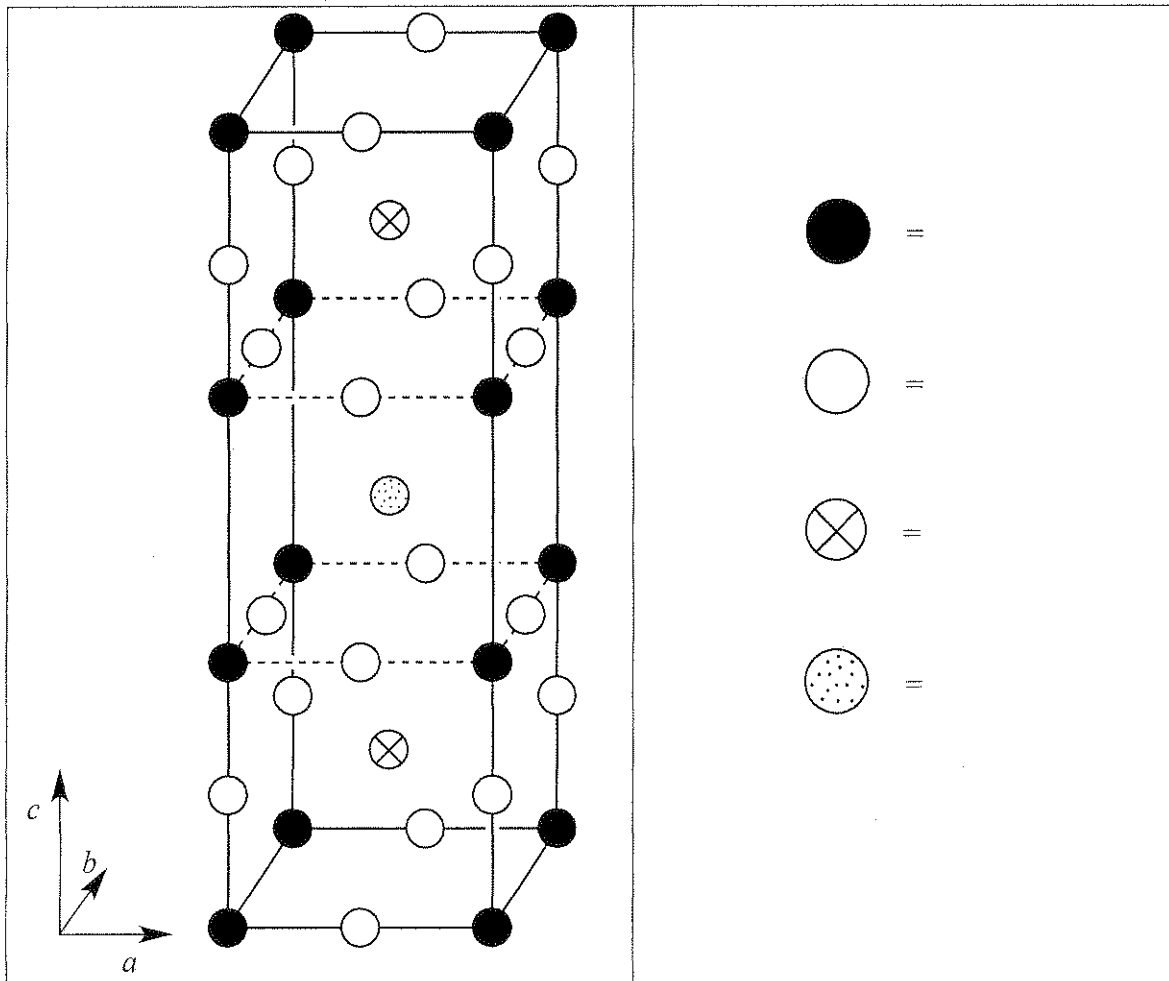
7.8% Tổng số điểm

a	b	c	d-i	d-ii	d-iii	d-iv	e-i	e-ii	Bài 4	
12	14	10	4	2	2	4	4	8	60	7.8%

Vào những năm 1980, một loạt các vật liệu gốm có tính siêu dẫn ở nhiệt độ khoảng 90 K được phát hiện. Một trong số đó chứa yttrium, barium, đồng, oxi và được gọi là "YBCO". Công thức hợp thức của hợp chất này có dạng  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,

nhưng thành phần thực tế của hợp chất biến đổi thể hiện theo công thức  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 < \delta < 0.5$ ).

a. Hình dưới đây thể hiện một ô mạng cơ sở của tinh thể YBCO lý tưởng. Hãy xác định mỗi ký hiệu vòng tròn ứng với nguyên tố nào bên trong cấu trúc.



Name:

Code: VNM

Cấu trúc thực sự của vật liệu là trực thoi (orthorhombic) với ( $a \neq b \neq c$ ), nhưng rất gần với tứ phương (tetragonal) với  $a \approx b \approx (c/3)$ .

b. Một mẫu YBCO có  $\delta = 0.25$  được nghiên cứu bằng nhiễu xạ tia X với bức xạ Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 154.2$  pm). Pic nhiễu xạ ở góc nhỏ nhất ứng với  $2\theta = 7.450^\circ$ . Giả sử rằng  $a = b = (c/3)$ , hãy tính giá trị của a và c.

$a =$

$c =$

c. Xác định khối lượng riêng của vật liệu YBCO (có  $\delta = 0.25$ ) theo đơn vị  $\text{g cm}^{-3}$ . Nếu trong phần (b) chưa tính được giá trị của a và c thì sử dụng giá trị  $a = 500$ . pm,  $c = 1500$ . pm để tính trong phần này.

Khối lượng riêng =

Name:

Code: VNM

**d.** Khi hòa tan YBCO trong dung dịch HCl 1.0 M quan sát thấy có sự hình thành các bọt khí trong dung dịch (phân tích sắc ký cho thấy các bọt khí này là  $O_2$ ). Sau khi đun trong khoảng 10 phút để loại bỏ hết khí trong dung dịch, thêm vào dung dịch một lượng dư KI, dung dịch chuyển sang màu vàng nâu. Dung dịch này có thể được chuẩn độ với dung dịch thiosulfate với chỉ thị hồ tinh bột. Nếu YBCO được thêm trực tiếp vào dung dịch chứa đồng thời KI và HCl có cùng nồng độ 1.0 M trong bầu khí quyển Ar thì dung dịch chuyển sang màu vàng nâu nhưng không thấy tạo thành khí.

**i.** Viết và cân bằng phương trình ion thu gọn của phản ứng hòa tan  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  trong HCl có hình thành khí  $O_2$ .

**ii.** Viết và cân bằng phương trình ion thu gọn của phản ứng khi dung dịch trong (i) phản ứng với lượng dư KI trong dung dịch axit sau khi khí oxy đã bị loại bỏ hết khỏi dung dịch.

Name:

Code: VNM

iii. Viết và cân bằng phương trình ion thu gọn của phản ứng khi dung dịch từ (ii) được chuẩn độ bằng thiosulfate ( $S_2O_3^{2-}$ ).

iv. Viết và cân bằng phương trình ion thu gọn của phản ứng khi  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  được hòa tan trong dung dịch HCl chứa lượng dư KI trong khí quyển Ar.



Name:

Code: VNM

e. Điều chế hai mẫu YBCO giống hệt nhau với giá trị  $\delta$  chưa xác định. Mẫu thứ nhất được hòa tan trong 5 mL dung dịch HCl 1.0 M có tạo thành khí  $O_2$ . Sau khi đun để loại bỏ khí, dung dịch được làm nguội rồi được thêm vào 10 mL dung dịch KI 0.7 M trong khí quyển Ar. Chuẩn độ dung dịch này bằng dung dịch thiosulfate với chỉ thị hồ tinh bột thì cần  $1.542 \times 10^{-4}$  mol thiosulfate. Mẫu YBCO thứ hai được thêm trực tiếp vào 7 mL dung dịch có nồng độ KI là 1.0 M và HCl là 0.7 M trong khí quyển Ar. Chuẩn độ dung dịch này bằng dung dịch thiosulfate với chỉ thị hồ tinh bột thì cần  $1.696 \times 10^{-4}$  mol thiosulfate.

i. Hãy tính số mol Cu trong mỗi mẫu YBCO.

ii. Hãy tính giá trị  $\delta$  cho các mẫu YBCO nói trên.

$\delta =$

## BÀI 5

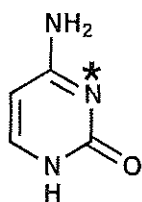
7.0 % Tổng số điểm

a-i	a-ii	b	c	d	e	f	Bài 5	
2	4	4	2	12	6	4	34	7.0%

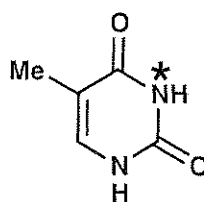
Axit deoxyribonucleic (DNA) là một trong các phân tử cơ bản của sự sống. Bài này sẽ xét các cách mà cấu trúc phân tử DNA có thể bị biến đổi theo cách tự nhiên và theo các cách mà con người nghĩ ra.

a. Xét các bazơ pyrimidine là cytosine (C) và thymine (T). Trong phản ứng ankylation chuỗi đơn DNA, nguyên tử N-3 (đánh dấu \*) của một trong hai bazơ này thường là vị trí thể hiện tính nucleophilic, trong khi ở bazơ kia nguyên tử này lại không có tính nucleophilic.

i. **Chọn** (bằng cách khoanh tròn) bazơ nào, C hay T có nguyên tử N-3 thể hiện tính nucleophilic cao hơn.



C



T

(i)

C

T

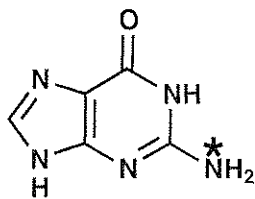
ii. **Vẽ** hai cấu trúc cộng hưởng của phân tử mà bạn đã chọn để minh chứng cho câu trả lời trên. Viết tất cả các điện tích quy ước có giá trị khác không (zero) trên các nguyên tử ở trong các công thức này.

(ii)

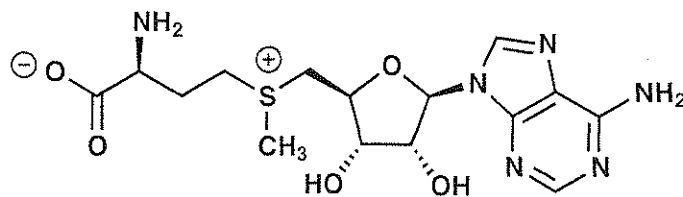
Name:

Code: VNM

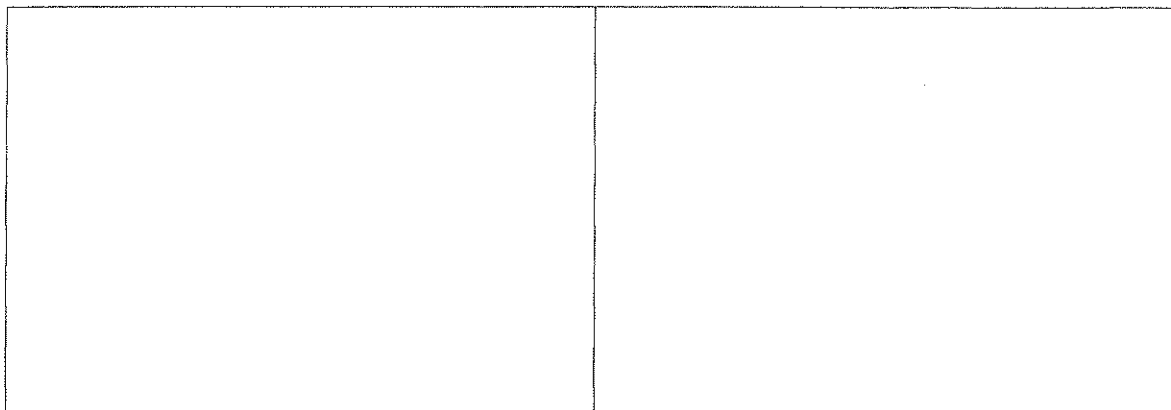
b. Một cách biến đổi phổ biến của DNA trong tự nhiên là phản ứng methyl hóa vị trí được đánh dấu (\*) của guanine (G) bằng S-adenosyl methionine (SAM). Vẽ cấu trúc hai sản phẩm của phản ứng giữa guanine và SAM.



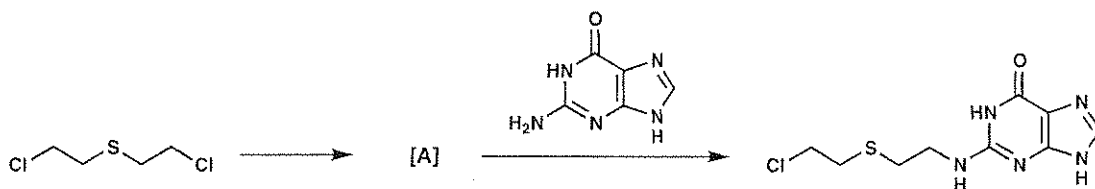
G



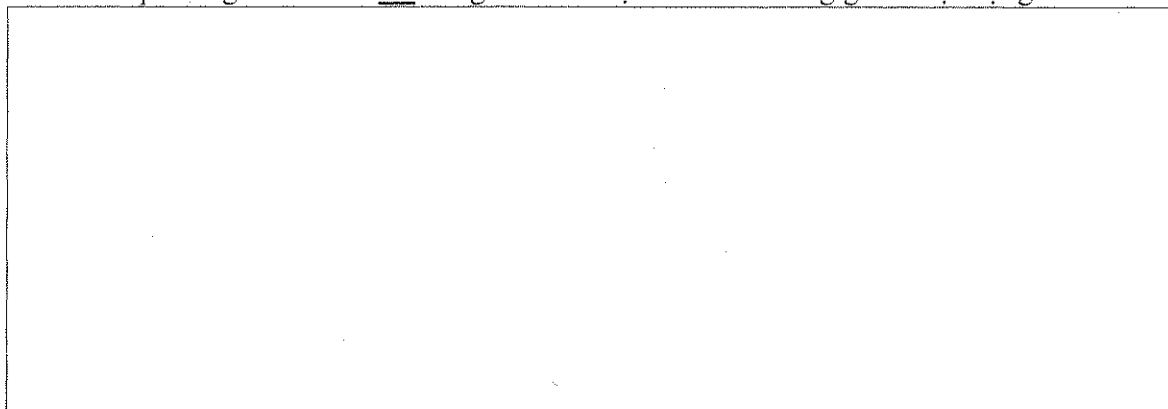
SAM



c. Một trong số các tác nhân alkyl hóa DNA được con người điều chế sớm nhất là khí mù tạc.



Trong sơ đồ phản ứng trên, đầu tiên khí mù tạc biến đổi nội phân tử, tạo thành một chất trung gian hoạt động A, sau đó chất này alkyl hóa trực tiếp DNA cho một sản phẩm axit nucleic như đã nêu ở phương trình trên. Vẽ công thức cấu tạo của chất trung gian hoạt động A.

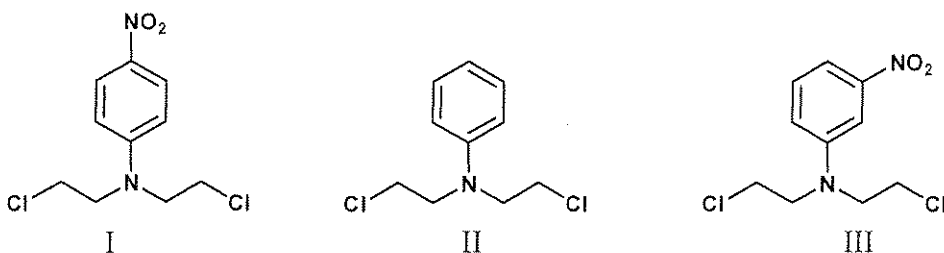


Name:

Code: VNM

d. Các chất mù tạc chứa nitơ cũng phản ứng theo cách tương tự như mù tạc chứa lưu huỳnh ở mục c. Khả năng phản ứng của hợp chất này có thể biến đổi tùy theo nhóm thế thứ ba ở trên nguyên tử nitơ. Khả năng phản ứng của các mù tạc chứa nitơ tăng theo sự tăng tính nucleophin của nguyên tử nitơ trung tâm. Trong số các mù tạc nitơ dưới đây hãy **chọn** hợp chất nào có khả năng phản ứng cao nhất và hợp chất nào có khả năng phản ứng thấp nhất.

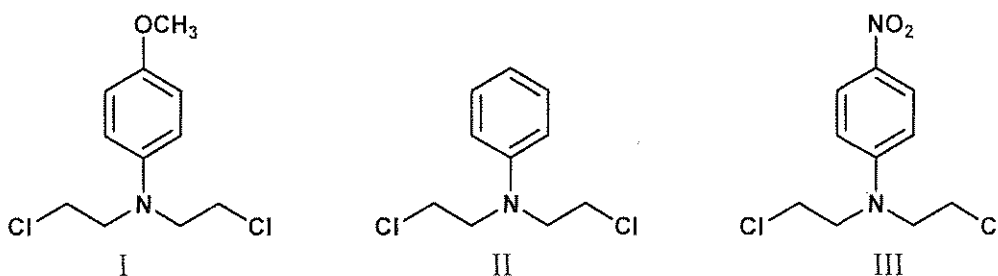
i.



**KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG CAO NHẤT:**

**KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG THẤP NHẤT:**

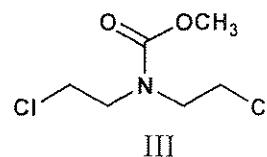
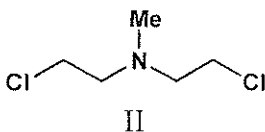
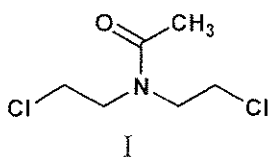
ii.



**KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG CAO NHẤT:**

**KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG THẤP NHẤT:**

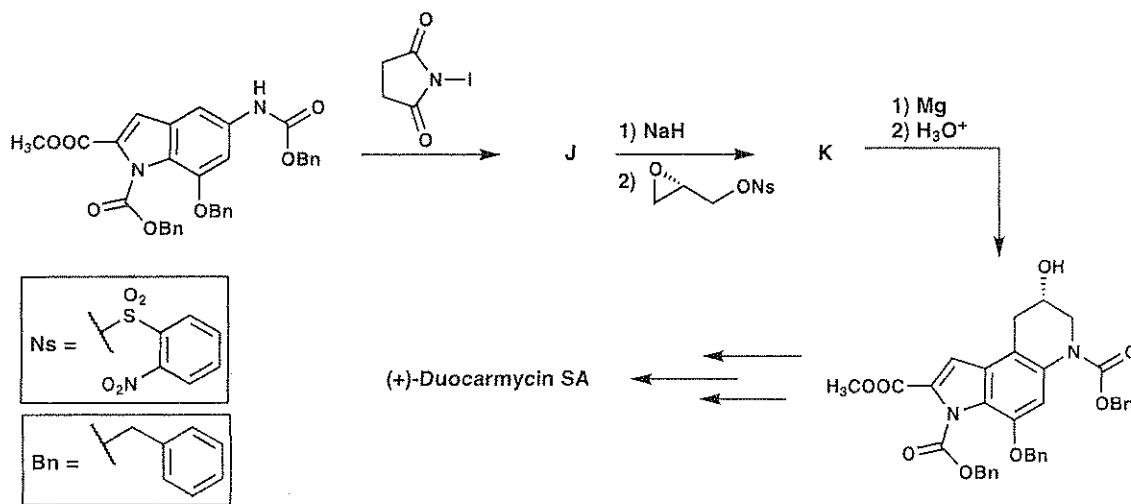
iii.



**KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG CAO NHẤT:**

**KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG THẤP NHẤT:**

e. Một số các chất thiên nhiên có tác dụng như chất ankyll hóa DNA. Chúng được sử dụng làm chất trị liệu ung thư do có hoạt tính chống khối u. Một nhóm các chất có tính chất này là các duocarmycin. Sơ đồ dưới đây chỉ ra các bước của quá trình tổng hợp toàn phần bất đối của hợp chất thiên nhiên này. Vẽ công thức cấu trúc của các chất **J** và **K**.

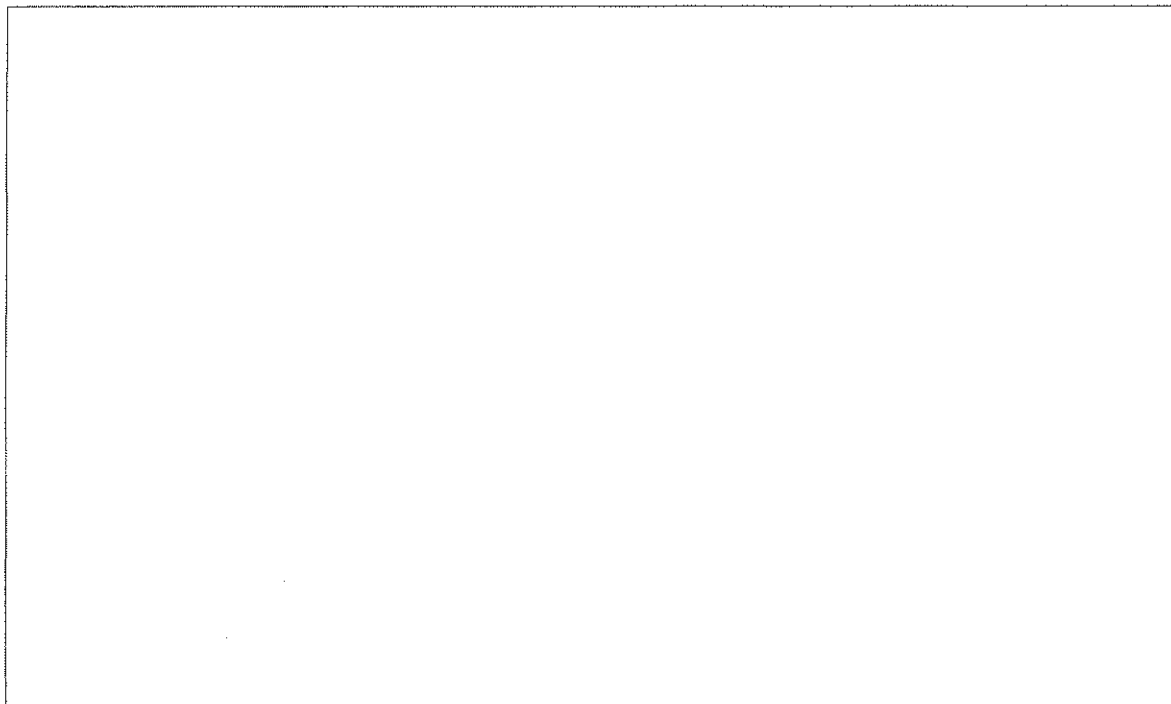
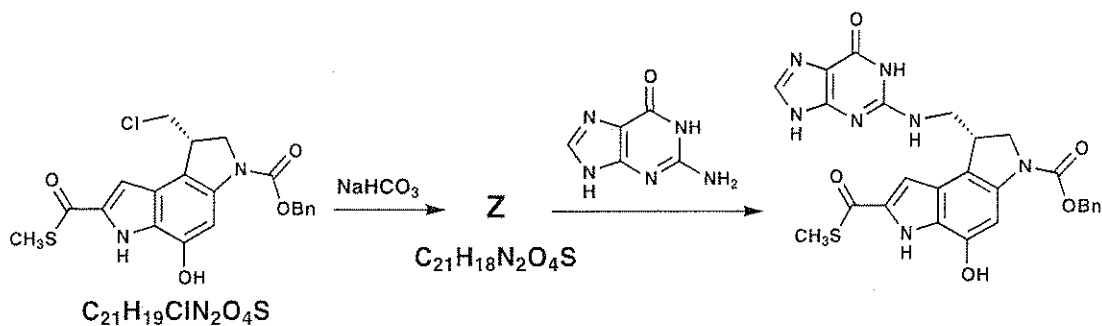


J	K

Name:

Code: VNM'

f. Người ta cũng điều chế các phân tử nhỏ có cấu trúc tương tự để nghiên cứu cách mà trong đó các duocarmycin hoạt động. Dưới đây dẫn ra một ví dụ như vậy, đó là phân tử thioeste. Vẽ công thức cấu trúc của chất trung gian hoạt động **Z**.

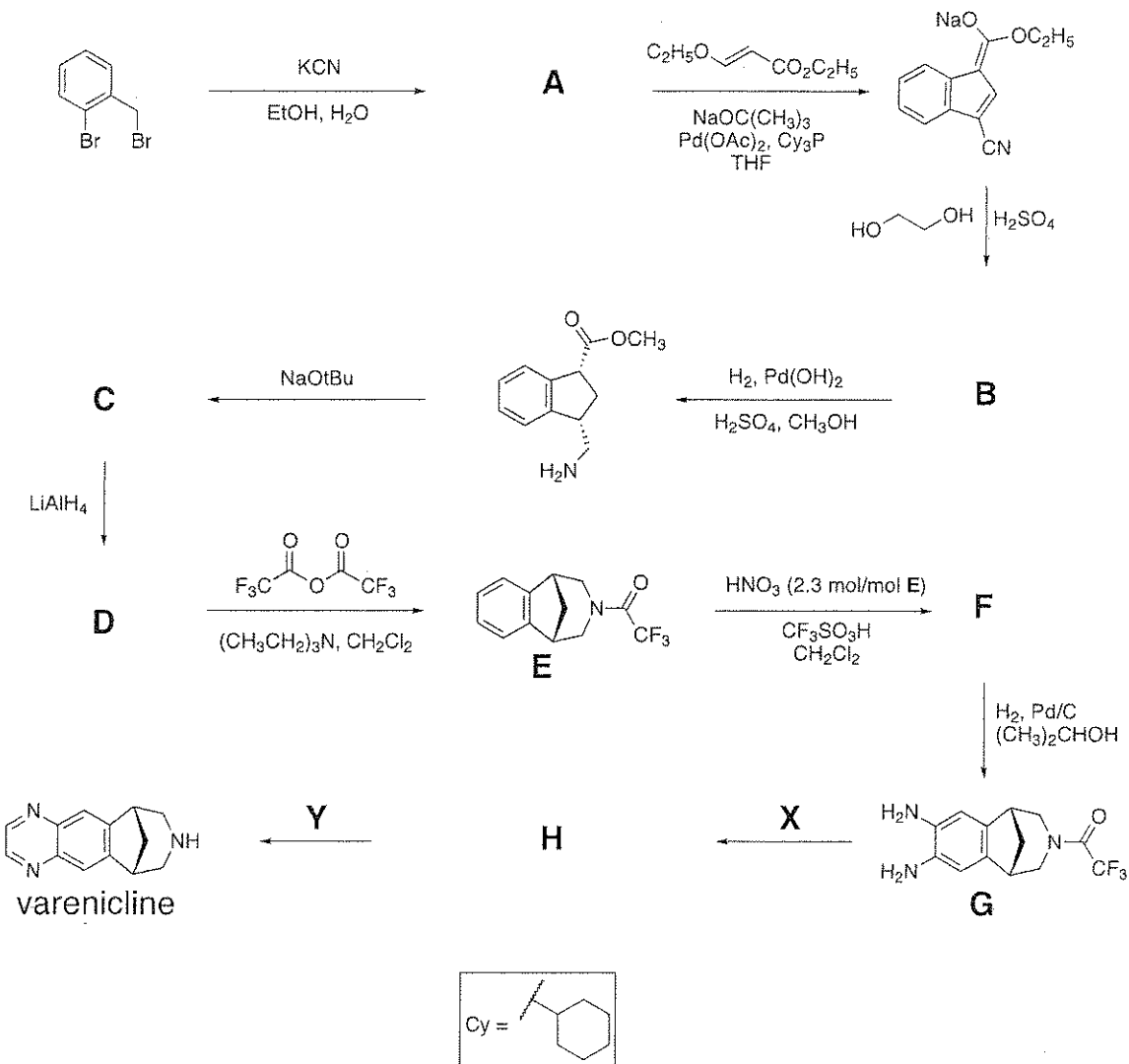


## BÀI 6

6.6 % Tổng số điểm

a	b	c	D	Bài 6	
2	4	6	8	20	6.6%

Varenicline đã được phát triển thành thuốc uống dùng trong điều trị chứng nghiện thuốc lá; nó có thể được tổng hợp theo con đường dẫn ra dưới đây. Tất cả các hợp chất kí hiệu bằng chữ cái (từ A đến H) đều trung tính, không có điện tích.

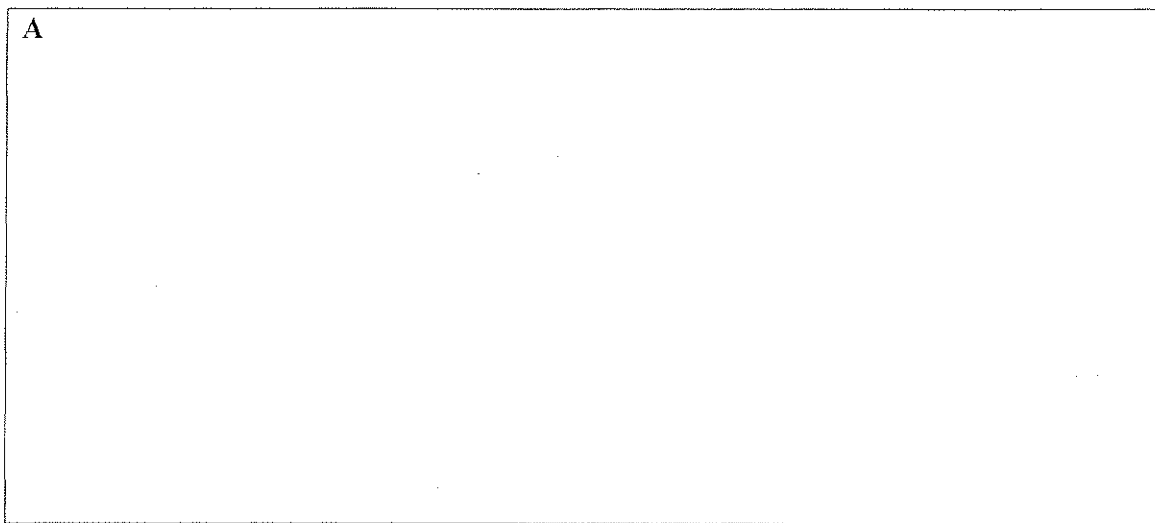


Name:

Code: VNM

a. Viết công thức cấu tạo của hợp chất A.

A



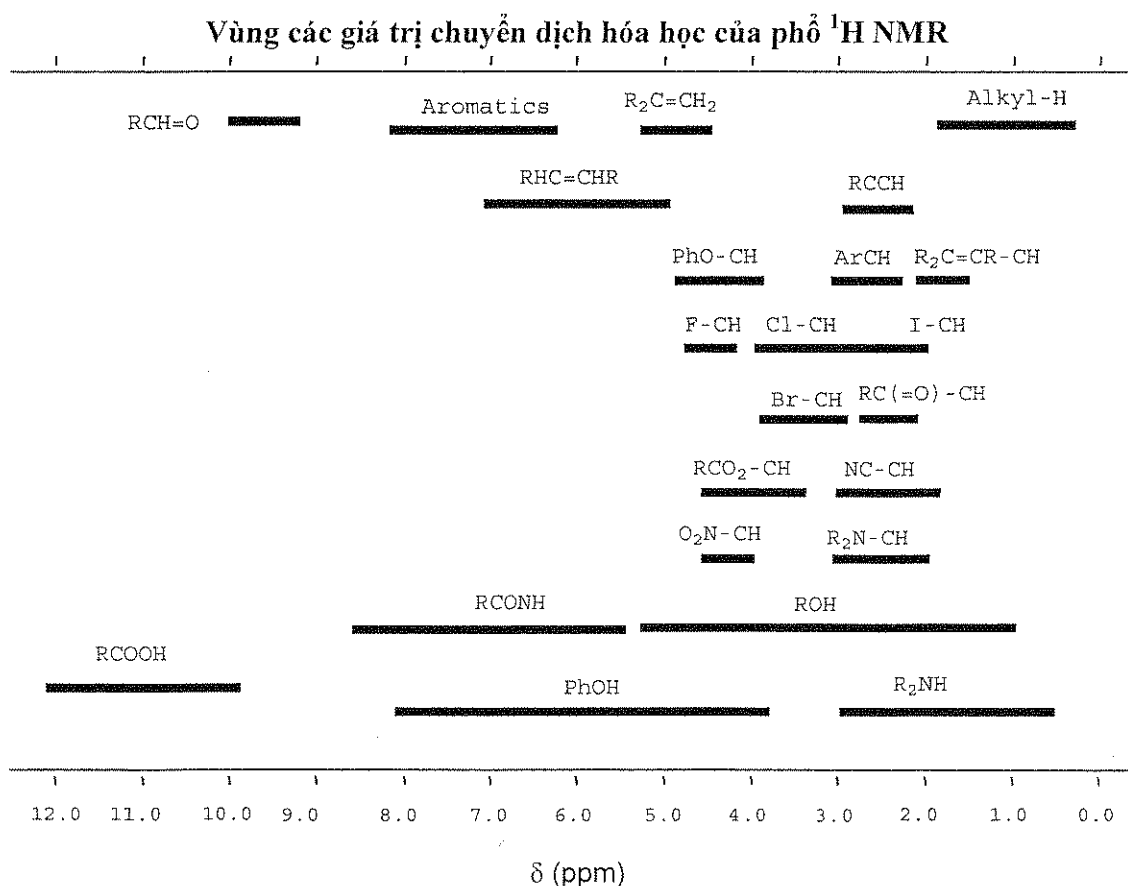


Name:

Code: VNM

b. Viết công thức cấu tạo của hợp chất **B**, phù hợp với các dữ liệu phổ  $^1\text{H-NMR}$  như sau:  $\delta$  7.75 (singlet, 1H), 7.74 (doublet, 1H,  $J = 7.9$  Hz), 7.50 (doublet, 1H,  $J = 7.1$  Hz), 7.22 (multiplet, 2 H không tương đương), 4.97 (triplet, 2H,  $J = 7.8$  Hz), 4.85 (triplet, 2H,  $J = 7.8$  Hz).

**B**



Name:

Code: VNM

c. Viết công thức cấu trúc cho các hợp chất **C**, **D** và **F**

<b>C</b>	<b>D</b>
<b>F</b>	

d. Viết công thức của các tác nhân **X** và **Y** dùng để chuyển hợp chất **G** thành *varenicline*, và công thức cấu trúc của chất trung gian **H** trong sơ đồ tổng hợp trên.

<b>X</b>	<b>Y</b>
<b>H</b>	

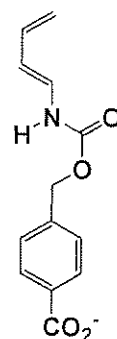
## BÀI 7

7.5 % Tổng số điểm

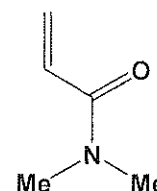
a	b	c	d	e	f	Bài 7	
9	15	8	6	8	6	52	7.5%

Một enzym nhân tạo được thiết kế để gắn kết hai phân tử chất phản ứng (diene và dienophile) dưới đây, và được dùng để xúc tác cho phản ứng Diels-Alder giữa hai chất này.

a. Có tám sản phẩm có thể tạo thành từ phản ứng Diels-Alder khi hai phân tử này phản ứng với nhau không có enzyme tham gia.

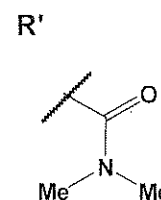
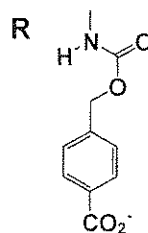


diene



dienophile

i. Vẽ vào ô dưới đây công thức cấu trúc của hai sản phẩm **bất kì** là các **đồng phân vị trí** của nhau. Sử dụng đường đậm liền (—) và đường rời (.....) để thể hiện hóa lập thể của mỗi sản phẩm trong các công thức của bạn vẽ ra. Sử dụng **R** và **R'** như dưới đây để biểu diễn các nhóm thế trong phân tử mà không tham gia trực tiếp vào phản ứng này.



--	--

Name:

Code: VNM.

ii. Vẽ vào ô dưới đây công thức cấu trúc của hai sản phẩm **bất kỳ** là các đồng phân **đối quang** của nhau. Sử dụng đường đậm liền (—) và đường rời (.....) để biểu diễn hóa lập thể của mỗi sản phẩm trong các công thức của bạn vẽ ra. Sử dụng **R** và **R'** như ở mục (i).

--	--

iii. Vẽ vào ô dưới đây công thức cấu trúc của hai sản phẩm **bất kỳ** là các đồng phân **phi đối quang** (đồng phân dia) của nhau. Sử dụng đường đậm liền (—) và đường rời (.....) để thể hiện hóa lập thể của mỗi sản phẩm trong các công thức của bạn vẽ ra. Sử dụng **R** và **R'** như ở mục (i).

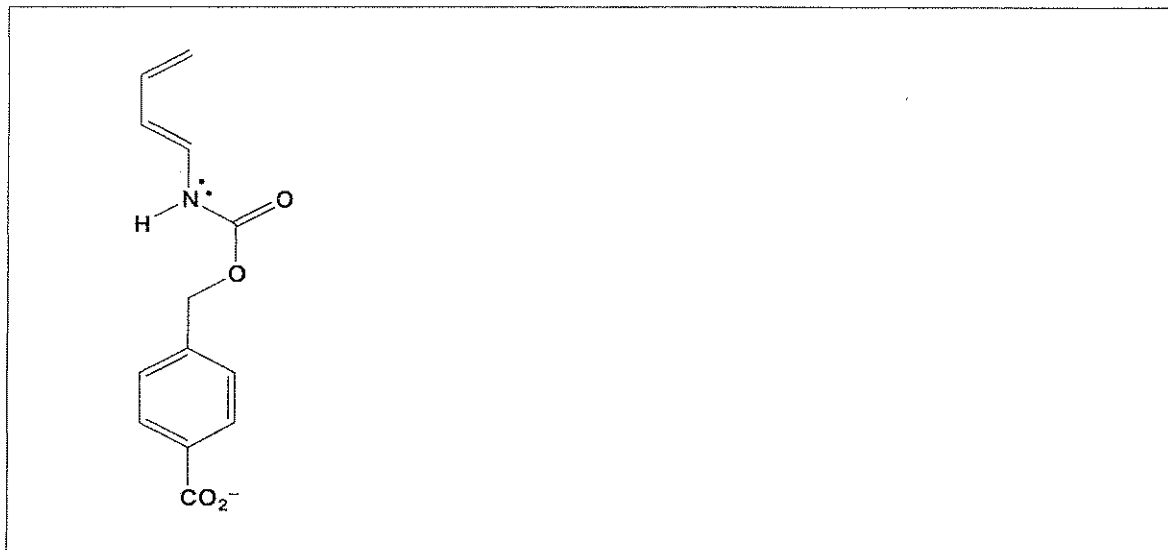
--	--

Name:

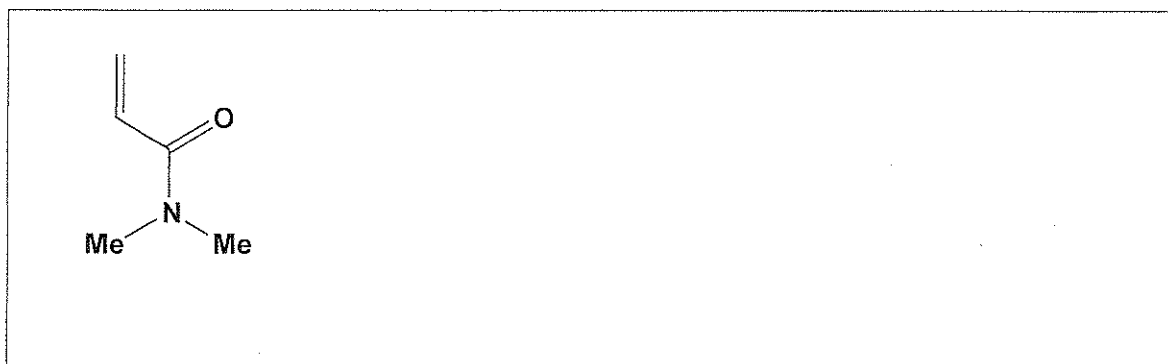
Code: VNM

b. Tốc độ và sự chọn lọc vùng (vị trí) của phản ứng Diels-Alder phụ thuộc vào mức độ bù trừ electron giữa hai chất tham gia phản ứng. Cấu trúc của diene và dienophile lấy từ mục a được cho dưới đây.

i. Trong công thức phân tử diene dưới đây, khoanh tròn nguyên tử carbon nào được gia tăng mật độ electron, và do vậy nó có thể tác dụng như là một chất cho electron trong phản ứng này. Vẽ vào ô sau một cấu trúc cộng hưởng của diene này để khẳng định câu trả lời của bạn. Viết tất cả các điện tích quy ước có giá trị khác không (zero) ở trên các nguyên tử trong cấu trúc cộng hưởng này.



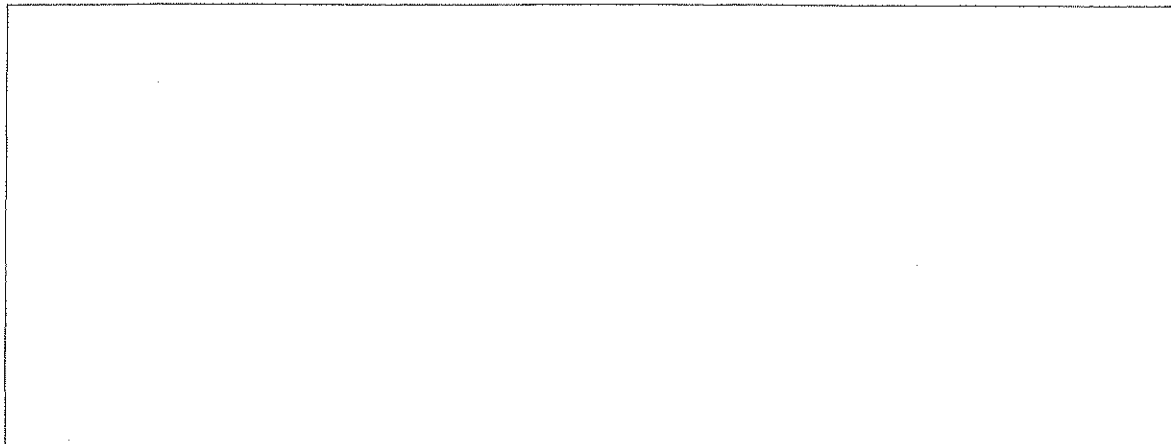
ii. Trong công thức phân tử dienophile dưới đây, khoanh tròn nguyên tử carbon nào bị giảm mật độ electron, và do vậy nó có thể tác dụng như là một chất nhận electron trong phản ứng này. Vẽ vào ô sau một cấu trúc cộng hưởng của dienophile này để khẳng định câu trả lời của bạn. Viết tất cả các điện tích quy ước có giá trị khác không (zero) ở trên các nguyên tử trong cấu trúc cộng hưởng này.



Name:

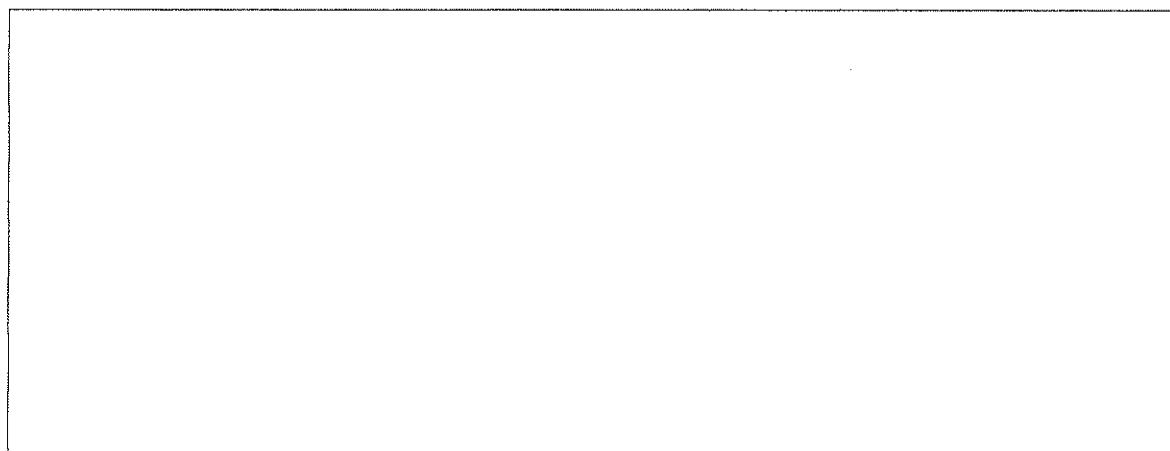
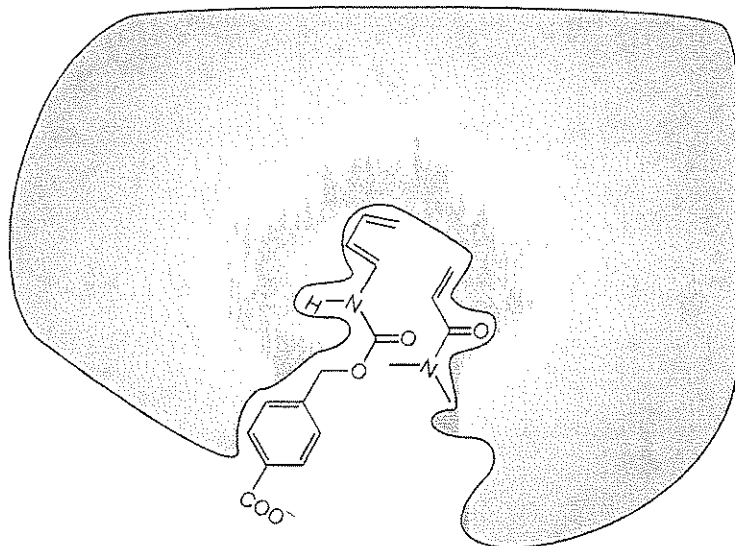
Code: VNM

iii. Dựa vào kết quả về điện tích rút ra từ các mục (i) và (ii), hãy vẽ cấu trúc thể hiện đúng về vị trí cho một sản phẩm chính của phản ứng Diels-Alder giữa diene và dienophile đã cho khi không có xúc tác tham gia. Trong hình vẽ, bạn không cần biểu diễn hóa lập thể của sản phẩm.



c. Hình vẽ dưới đây chỉ ra các chất tham gia phản ứng Diels-Alder khi chúng liên kết với nhau trước khi chúng chuyển sang trạng thái chuyển tiếp để tạo ra sản phẩm ở vùng (tâm) hoạt động của enzym nhân tạo. Vùng màu xám biểu diễn mặt cắt ngang enzym. Dienophile nằm **phía dưới** mặt phẳng cắt ngang, còn diene nằm **phía trên** mặt phẳng cắt ngang, khi hai phân tử này gắn kết ở vùng hoạt động.

Vẽ vào ô dưới đây cấu trúc của sản phẩm của phản ứng xúc tác enzym. Khi vẽ công thức này, hãy thể hiện hóa lập thể của sản phẩm trong hình vẽ của bạn và sử dụng **R** và **R'** như ở câu hỏi **a**.



Name:

Code: VNM

d. Xét các phát biểu sau về enzyme (nhân tạo hoặc tự nhiên). Đối với mỗi phát biểu, nếu đúng thì khoanh tròn vào chữ “True”, nếu sai khoanh vào chữ “False”.

i. Các enzyme gắn kết vào trạng thái chuyển tiếp chặt hơn so với gắn kết vào các chất tham gia phản ứng hoặc vào các sản phẩm của phản ứng.

**True**            **False**

ii. Các enzyme làm thay đổi hằng số cân bằng của phản ứng thuận lợi cho việc tạo ra sản phẩm.

**True**            **False**

iii. Xúc tác enzyme luôn làm tăng entropy hoạt hóa của phản ứng so với entropy hoạt hóa của phản ứng không được xúc tác bởi enzyme.

**True**            **False**



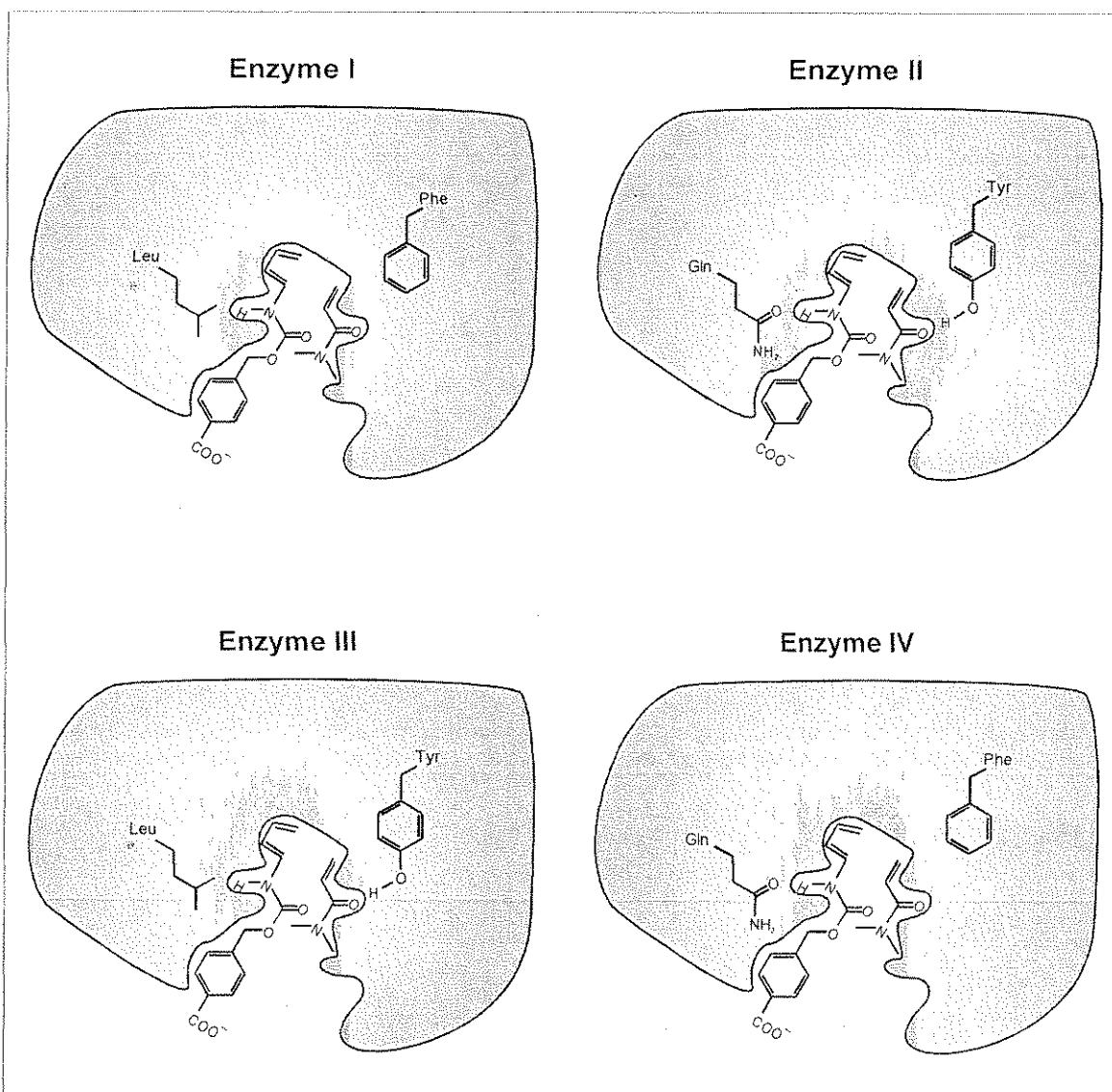
Name:

Code: VNM

e. Người ta điều chế các dạng cải biến của enzyme nhân tạo, có hoạt độ xúc tác khác nhau (trong hình dưới đây đưa ra các enzyme I, II, III và IV). Ở mỗi enzyme khác nhau này có hai gốc amino axit khác nhau nằm ở vùng hoạt động. Biết rằng các nhóm thể hiện chức năng enzyme phải nằm gần đoạn vừa khớp của tác nhân khi chúng tạo ra trạng thái chuyển tiếp ở tâm hoạt động của enzyme.

So với tốc độ của phản ứng không được xúc tác bởi enzyme, enzyme nào trong số bốn enzyme ở hình dưới sẽ làm tăng mạnh nhất tốc độ của phản ứng Diels-Alder?

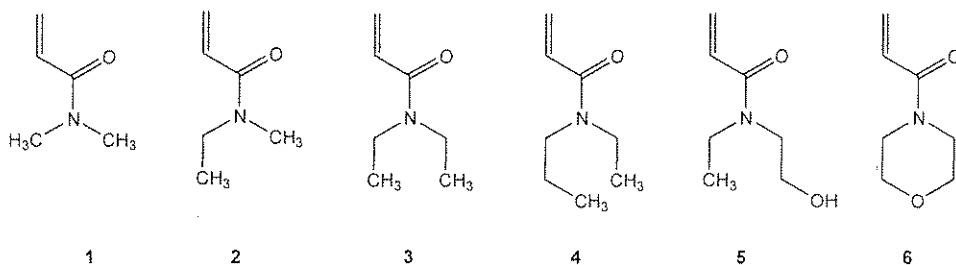
Enzyme:



Name:

Code: VNM

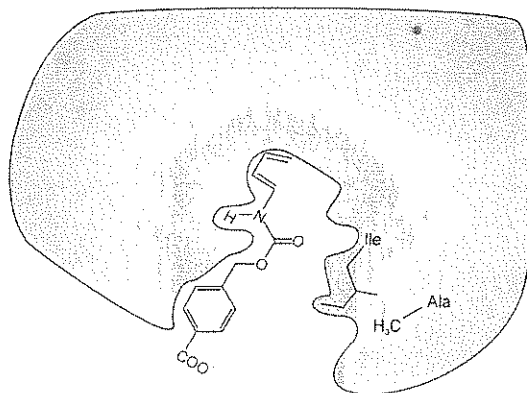
f. Người ta khảo sát tính đặc hiệu của các enzyme nhân tạo **V** và **VI** (xem các công thức ở dưới) với các dienophile **1-6** dưới đây.



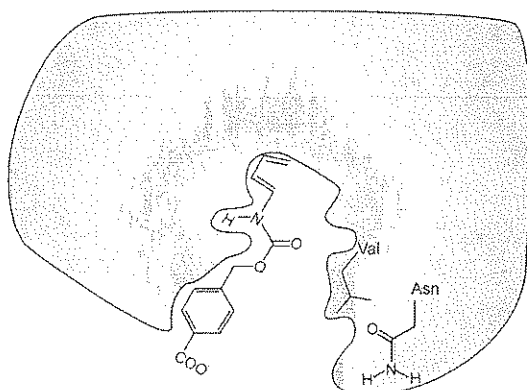
Dienophile **1** phản ứng nhanh nhất khi được xúc tác bởi **enzyme nhân tạo V** (xem hình dưới). Tuy nhiên, **enzyme nhân tạo VI** xúc tác mạnh nhất cho phản ứng của một dienophile khác. Dienophile nào trong số sáu dienophile kể trên sẽ phản ứng nhanh nhất trong phản ứng Diels-Alder khi được xúc tác bởi **enzyme VI**?

Dienophile:

Enzyme V



Enzyme VI

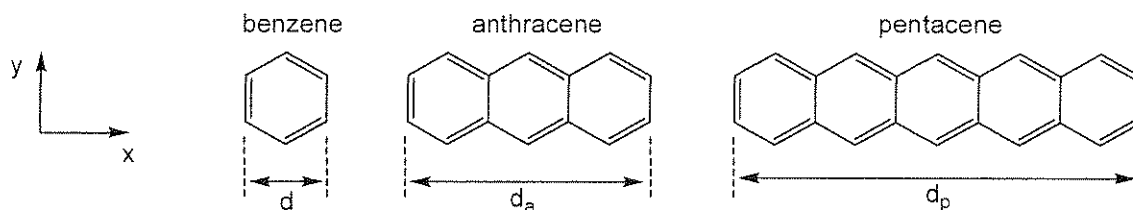


## BÀI 8

8.3% tổng số điểm

a	b-i	b-ii	b-iii	b-iv	b-v	c-i	c-ii	c-iii	bài 8	
2	3	4	6	4	2	5	8	2	36	8.3%

Các hợp chất hydrocarbon đa vòng thơm (PAHs) là các tác nhân ô nhiễm không khí, chúng là thành phần của các diod hữu cơ phát quang và của các môi trường giữa các vì sao. Bài này đề cập đến một loại hợp chất được gọi là hydrocarbon đa vòng thơm xếp thẳng hàng (PAHs thẳng hàng), trong đó các vòng benzen được nối liên tục thành những chuỗi có độ dài khác nhau. Các ví dụ cụ thể là benzene, anthracene và pentacene được trình bày trong hình vẽ dưới đây. Tính chất vật lý và hóa học của các hợp chất này phụ thuộc vào mức độ không định chỗ (giải tỏa) của các electron  $\pi$  trong toàn phân tử.



a. Chiều rộng của một vòng benzen là  $d = 240$  pm, dùng giá trị này để xác định giá trị kích thước chiều ngang theo phương trục ( $x$ ) của anthracene ( $d_a$ ) và pentacene ( $d_p$ ).

Anthracene,  $d_a =$

Pentacene,  $d_p =$

b. Giả định một cách đơn giản rằng, các electron  $\pi$  của benzene được mô hình hóa theo dạng bị hạn chế trong một hộp vuông. Theo mô hình này, các electron  $\pi$  liên hợp của PAHs có thể được coi như các hạt tự do trong một hộp chữ nhật 2 chiều trong mặt phẳng  $x$ - $y$ .

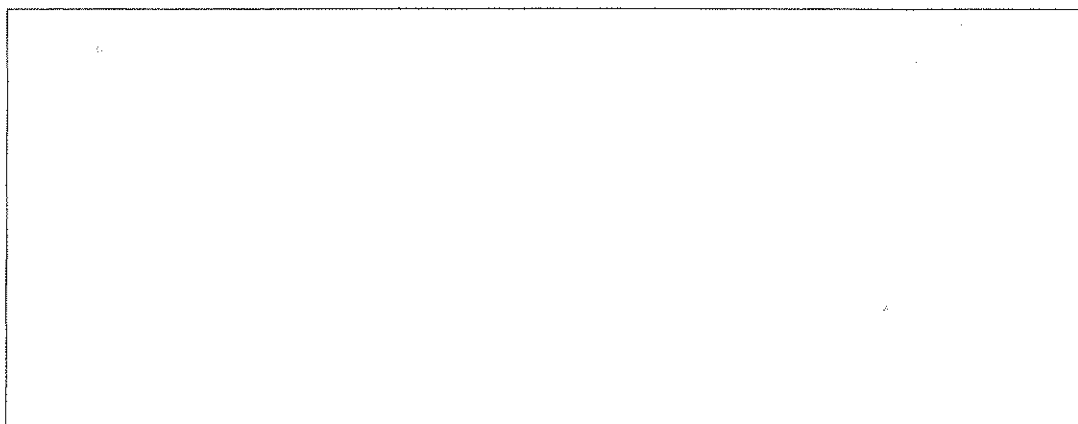
Đối với các electron trong hộp thế hai chiều theo các trục  $x$  và  $y$ , trạng thái năng lượng lượng tử của các electron được tính bởi công thức

$$E = \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

Trong phương trình này,  $n_x$  và  $n_y$  là các số lượng tử ứng với trạng thái năng lượng và có giá trị là các số nguyên trong khoảng từ 1 tới  $\infty$ ,  $h$  là hằng số Planck,  $m_e$  là khối lượng electron,  $L_x$  và  $L_y$  là kích thước của hộp thế.

Trong bài này, hãy coi các electron  $\pi$  của PAHs như những hạt trong hộp thế hai chiều. Trong trường hợp này, hai số lượng tử  $n_x$  và  $n_y$  là **độc lập với nhau**.

- i. Trong bài này, giả sử rằng một phân tử benzene có kích thước  $x$  và  $y$  cùng bằng độ dài  $d$ . Hãy thiết lập công thức tổng quát cho các năng lượng lượng tử hóa của các PAHs thẳng hàng như là một hàm của các số lượng tử  $n_x$  và  $n_y$ , độ dài  $d$ , số vòng benzen trong chuỗi  $w$ , và các hằng số  $h$  và  $m_e$ .



- ii. Giản đồ các mức năng lượng dưới đây của pentacene mô tả một cách định tính các năng lượng và các số lượng tử  $n_x, n_y$  cho tất cả các mức bị chiếm bởi các electron  $\pi$  và các mức năng lượng thấp nhất không bị chiếm, với các electron có spin ngược chiều được thể hiện bằng các mũi tên hướng lên và hướng xuống. Các mức năng lượng được mô tả bằng các số lượng tử  $(n_x; n_y)$ .

Pentacene:

— (3; 2)  
 $\uparrow\downarrow$  (9; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (2; 2)  
 $\uparrow\downarrow$  (1; 2)  
 $\uparrow\downarrow$  (8; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (7; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (6; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (5; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (4; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (3; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (2; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (1; 1)

Name:

Code: VNM

Giản đồ các mức năng lượng của anthracene được mô tả dưới đây. Lưu ý rằng một số mức năng lượng có thể có cùng năng lượng. Hãy điền vào giản đồ năng lượng các số chính xác các mũi tên hướng lên và hướng xuống thể hiện các electron  $\pi$  trong anthracene. Xác định và điền các giá trị thích hợp của các số lượng tử  $n_x, n_y$  vào chỗ trống bên trong dấu ngoặc.

Anthracene:

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )    \_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

iii. Sử dụng mô hình này để xây dựng giản đồ năng lượng cho benzene và điền electron vào các mức năng lượng thích hợp. Giản đồ phải thể hiện được mức năng lượng thấp nhất không bị chiếm. Điền các giá trị số lượng tử  $n_x, n_y$  thích hợp cho mỗi mức năng lượng. Không được giả thiết rằng mô hình hạt trong hộp thể vuông sử dụng trong trường hợp này cho các mức năng lượng bằng với mức năng lượng cho bởi các mô hình khác.

Name:

Code: VNM

iv. Thông thường, hoạt tính của PAHs tương quan tỷ lệ nghịch với độ chênh lệch năng lượng  $\Delta E$  giữa mức năng lượng cao nhất bị chiếm bởi các electron  $\pi$  và mức năng lượng thấp nhất không bị chiếm.

Hãy tính độ chênh lệch năng lượng  $\Delta E$  (theo đơn vị Joules) cho benzene, anthracene và pentacene. Sử dụng kết quả trong mục ii) và iii) tương ứng cho anthracene hoặc benzene, hoặc dùng (2, 2) cho mức năng lượng cao nhất bị chiếm và (3, 2) cho mức năng lượng thấp nhất không bị chiếm cho hai phân tử này (các giá trị này có thể không phải là các giá trị thật).

$\Delta E$  cho benzene:

$\Delta E$  cho anthracene:

$\Delta E$  cho pentacene:

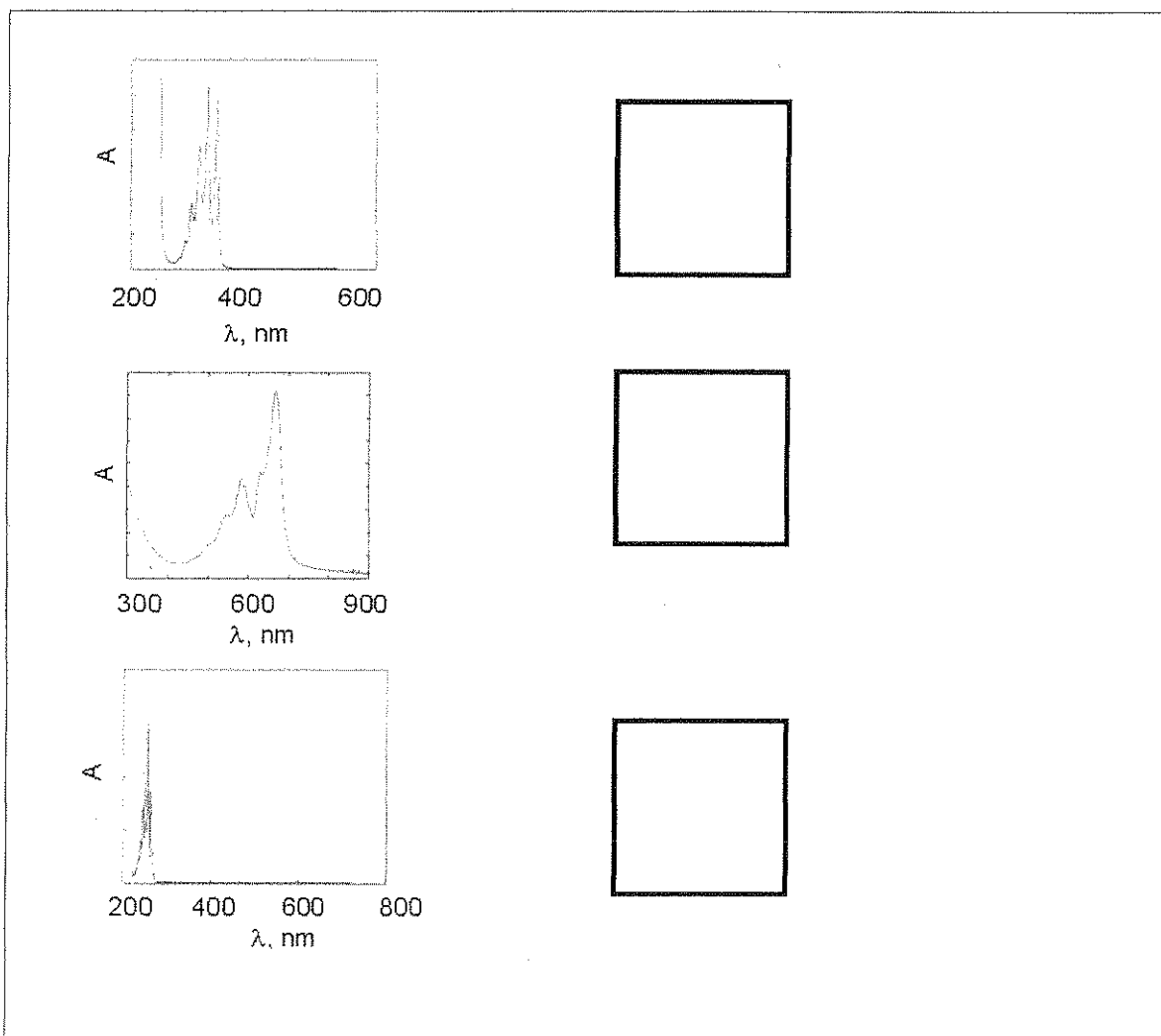
Name:

Code: VNM

Sắp xếp benzene (**B**), anthracene (**A**), và pentacene (**P**) theo thứ tự tăng dần hoạt tính bằng cách đặt các ký hiệu chữ từ trái sang phải trong phần trả lời phía dưới.

Hoạt tính kém nhất -----> Hoạt tính mạnh nhất

v. Giảm đồ quang phổ hấp thụ electron (biểu diễn độ hấp thụ phân tử theo bước sóng) của benzene (**B**), anthracene (**A**), và pentacene (**P**) được trình bày dưới đây. Dựa trên sự hiểu biết định tính về mô hình hạt trong hộp thế, hãy xác định giảm đồ nào là ứng với phân tử nào, điền các ký hiệu vào các ô tương ứng bên phải giảm đồ.

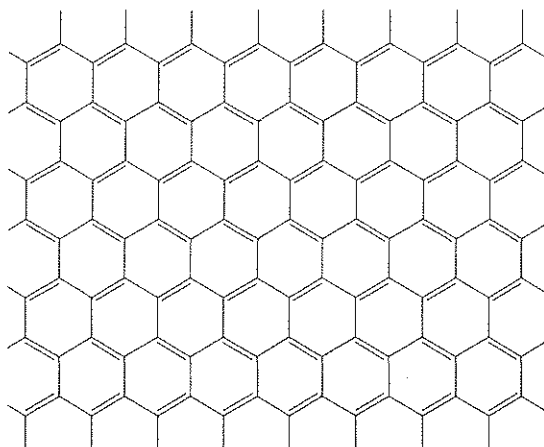


c. Graphene là một tấm gồm các nguyên tử carbon sắp xếp hai chiều theo dạng tổ ong. Nó có thể được coi là trường hợp giới hạn trên của hợp chất hydrocarbon đa vòng thơm với chiều dài vô hạn theo cả hai phương. Giải Nobel Vật lý 2010 được trao cho Andrei Geim và Konstantin Novoselov do những thí nghiệm mang tính đột phá về graphene.

Name:

Code: **VNM**

Xét một tấm graphene phẳng có kích thước  $L_x=25$  nm và  $L_y=25$  nm. Một phần của tấm này được mô tả như sau.

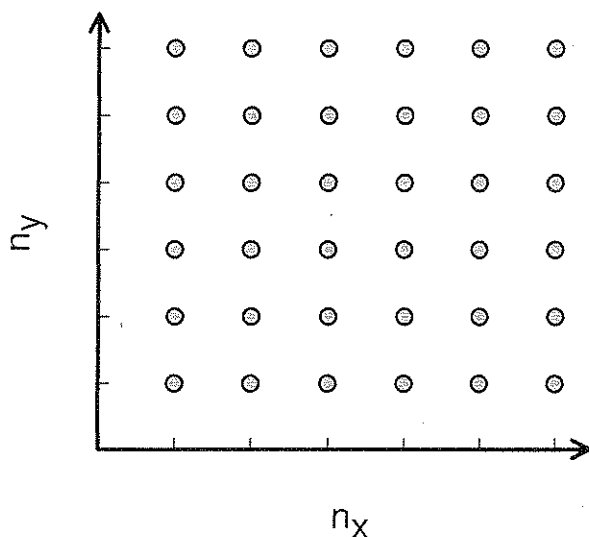


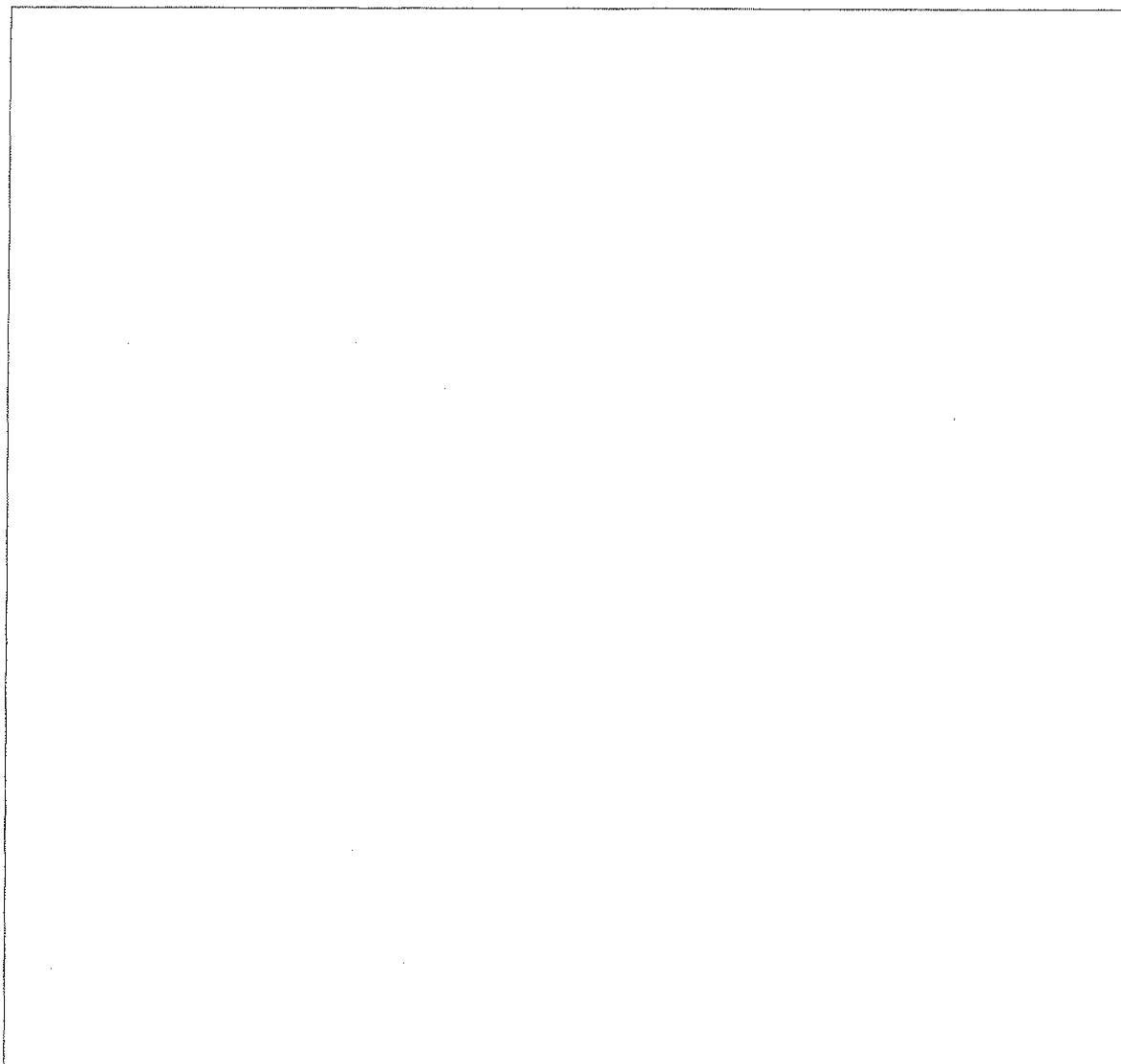
i. Diện tích của một đơn vị hình lục giác gồm 6 nguyên tử carbon là  $\sim 52400$  pm<sup>2</sup>. Hãy tính số electron  $\pi$  trong tấm graphene ( $25$  nm  $\times$   $25$  nm). Trong bài này, có thể bỏ qua các electron ở ngoài các cạnh (các electron nằm ngoài các hình lục giác nguyên vẹn).



ii. Có thể coi electron  $\pi$  trong graphene như các electron tự do trong hộp thế hai chiều.

Trong những hệ có số electron lớn, không tồn tại một mức đơn lẻ của năng lượng cao nhất bị chiếm. Thay vào đó, có nhiều trạng thái có năng lượng gần bằng nhau mà phía trên chúng là các mức năng lượng không bị chiếm. Những trạng thái bị chiếm cao nhất này được gọi là mức Fermi. Mức Fermi trong graphene gồm nhiều sự kết hợp của các số lượng tử  $n_x$  và  $n_y$ . Hãy xác định năng lượng của mức Fermi của tấm graphene hình vuông  $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$  dựa theo mức năng lượng được điền đầy thấp nhất. Mức năng lượng được điền đầy thấp nhất có giá trị khác 0, tuy nhiên, giá trị này khá nhỏ và có thể được coi bằng 0. Để giải bài này có thể mô tả các trạng thái lượng tử  $(n_x, n_y)$  như là các điểm trong mạng lưới 2 chiều (như hình vẽ phía dưới) và có thể xem xét cách các mức năng lượng được điền đầy với các cặp electron. Số lượng electron có thể lấy từ phần (i) hoặc có thể dùng giá trị 1000 (giá trị này có thể không phải là giá trị thật).





iii. Độ dẫn điện của các hợp chất kiểu graphene có mối tương quan tỷ lệ nghịch với độ chênh lệch năng lượng giữa các mức năng lượng thấp nhất không bị chiếm và các mức năng lượng cao nhất bị chiếm. Sử dụng sự hiểu biết về electron  $\pi$  trong PAHs và graphene để dự đoán xem, tại một nhiệt độ xác định, độ dẫn điện của tấm graphene hình vuông kích thước  $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$  là bằng, nhỏ hơn hay lớn hơn độ dẫn điện của một tấm graphene kích thước  $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ . Khoanh tròn lựa chọn trong phần phiếu trả lời.

nhỏ hơn	bằng	lớn hơn
---------	------	---------