

ĐỀ THI CHÍNH THỨC

Môn: HOÁ HỌC

Thời gian làm bài: 180 phút (không kể thời gian giao đề)

Ngày thi thứ nhất: 25/12/2025

Đề thi gồm 05 trang, có 06 câu

Cho: H = 1,0; C = 12,0; N = 14,0; O = 16,0; F = 19,0; Na = 23,0; Al = 27,0; Si = 28,0; S = 32,0; Cl = 35,5; K = 39,0; Ca = 40,0; Mn = 55,0; Fe = 56,0; I = 127,0; $Z_H = 1$; $Z_C = 6$; $Z_N = 7$; $Z_O = 8$; $Z_S = 16$; $Z_{Fe} = 26$; $Z_I = 53$; $e = 1,602 \times 10^{-19}$ C; $F = 96485$ C mol $^{-1}$; $h = 6,625 \times 10^{-34}$ J s; $c = 3,0 \times 10^8$ m s $^{-1}$; $R = 8,314$ J K $^{-1}$ mol $^{-1}$; $N_A = 6,022 \times 10^{23}$ mol $^{-1}$; ở 298 K: $\frac{2,303RT}{F} = 0,0592$ V; 0 °C = 273 K; 1 eV = $1,602 \times 10^{-19}$ J; 1 nm = 10^{-9} m.

Kí hiệu: s: rắn; l: lỏng; g: khí; aq: dung dịch nước; MO: orbital phân tử; AO: orbital nguyên tử.

Câu I (3,0 điểm) Khám phá hydrogen trong môi trường liên sao

Môi trường liên sao (ISM) là không gian giữa các ngôi sao, chứa chủ yếu khí và bụi, trong đó hydrogen là nguyên tố phổ biến nhất.

1. Sử dụng các AO hoá trị của nguyên tử H, xây dựng giản đồ MO cho phân tử H₂ và vẽ hình dạng (có chỉ rõ dấu) của MO liên kết, MO phản liên kết.

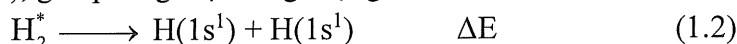
2. Trong ISM, phân tử H₂ tồn tại chủ yếu trong các đám mây phân tử, nơi có nhiệt độ và mật độ phân tử thấp. Cho rằng, sự phân li H₂ thành các nguyên tử H xảy ra theo cơ chế gồm hai giai đoạn như sau:

- **Giai đoạn 1:** Phân tử H₂ ở trạng thái cơ bản (trạng thái **A1**) hấp thụ photon có năng lượng phù hợp ($h\nu$) để chuyển lên trạng thái kích thích H₂^{*}:



Hai trạng thái kích thích đầu tiên được kí hiệu lần lượt là **A2** và **A3** với năng lượng cao hơn trạng thái **A1** tương ứng là 11,2 eV và 12,3 eV.

- **Giai đoạn 2:** Phần lớn số phân tử H₂^{*} phát xạ photon để quay về trạng thái **A1**, một phần bị phân li thành các nguyên tử H (có cấu hình electron 1s¹), giải phóng một năng lượng ΔE :



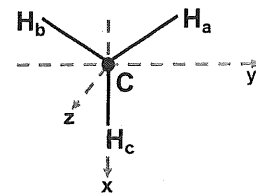
Coi: ΔE giải phóng ở giai đoạn (1.2) chuyển hoàn toàn thành động năng của hai nguyên tử H(1s¹) và mỗi nguyên tử nhận được năng lượng như nhau; phân tử H₂^{*} có động năng ban đầu bằng 0.

a) Tính tốc độ (theo m s⁻¹) của một nguyên tử H(1s¹) tạo thành do sự phân li một phân tử H₂^{*} từ trạng thái **A2** và **A3**.

b) Hãy cho biết (có giải thích), khi chiếu chùm photon có bước sóng 250 nm vào phân tử H₂ ở trạng thái cơ bản có xảy ra sự phân li thành các nguyên tử H không?

Cho biết: Năng lượng phân li liên kết của phân tử H₂ ở trạng thái cơ bản là 4,47 eV.

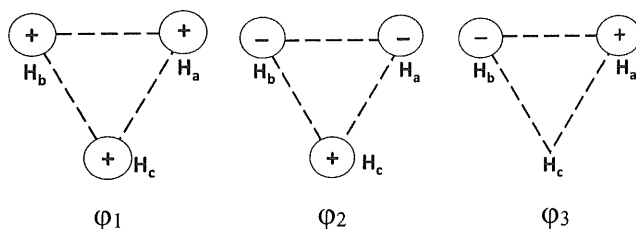
3. Ion CH₃⁺ là một sản phẩm tạo thành từ phản ứng của H₂ với các tiểu phân khác trong ISM. Ion CH₃⁺ có cấu trúc tam giác đều, nằm trong mặt phẳng xOy. Nguyên tử C nằm ở gốc tọa độ và ba nguyên tử H (kí hiệu là H_a, H_b, H_c) nằm ở các vị trí được minh họa trên **Hình 1.1**, trong đó H_c nằm trên trục Ox.



Hình 1.1. Cấu trúc của CH₃⁺

a) Áp dụng thuyết lai hoá, giải thích sự hình thành liên kết hoá học trong CH₃⁺ và vẽ sơ đồ xen phủ các AO để tạo thành liên kết.

b) Sự tổ hợp các AO 1s của ba nguyên tử H tạo thành các orbital ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 được biểu diễn như sau:



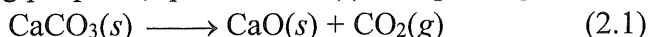
Hãy cho biết ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 có thể tương tác (xen phủ) với các AO hoá trị nào của nguyên tử carbon?

Câu II (3,0 điểm) Sản xuất và ứng dụng calcium oxide

Bỏ qua sự phụ thuộc của nhiệt dung mol chuẩn C_p° vào nhiệt độ; giá trị của C_p° và $\Delta_f H_{298}^\circ$ của các chất được cho trong bảng sau:

Chất	$\text{CaCO}_3(s)$	$\text{CaO}(s)$	$\text{CO}_2(g)$	$\text{CO}(g)$	$\text{O}_2(g)$	$\text{N}_2(g)$
$\Delta_f H_{298}^\circ, \text{ kJ mol}^{-1}$	-1206,9	-635,6	-393,5	-110,5	0	0
$C_p^\circ, \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	82,34	41,84	36,11	28,95	29,10	29,00

1. Calcium oxide (CaO) được sử dụng rộng rãi trong sản xuất xi măng, thép, ... Trong công nghiệp, CaO được sản xuất chủ yếu bằng phương pháp nhiệt phân $\text{CaCO}_3(s)$ theo phương trình hoá học sau:



Một nhà máy sản xuất CaO từ CaCO_3 (coi như không chứa tạp chất) theo công nghệ lò nung liên tục. CaCO_3 được cho vào lò nung, đi qua khu vực gia nhiệt, phân hủy thành $\text{CaO}(s)$ và $\text{CO}_2(g)$. Bỏ qua sự thất thoát nhiệt ra môi trường và coi lượng nhiệt tiêu hao làm nóng thiết bị là không đáng kể; các quá trình được thực hiện trong điều kiện đẳng áp $P^\circ = 1 \text{ bar} \approx 1 \text{ atm}$.

a) Đưa vào lò nung 1,0 tấn $\text{CaCO}_3(s)$ ở 25°C . Phản ứng phân hủy $\text{CaCO}_3(s)$ xảy ra hoàn toàn. Các sản phẩm ra khỏi lò nung có nhiệt độ 900°C . Tính lượng nhiệt **Q1** (theo kJ) cần cung cấp cho lò nung.

b) Trong một quy trình sản xuất, người ta đưa 1,0 tấn CaCO_3 ở 25°C vào lò nung cùng với $\text{O}_2(g)$, $\text{CO}(g)$ và một số khí khác. Khí CO cháy tạo thành $\text{CO}_2(g)$. Cho rằng:

- Hỗn hợp khí (ở 900°C) được đưa vào lò nung có thành phần về số mol: 75,0% N_2 ; 2,0% O_2 ; 9,0% CO và 14,0% CO_2 . Tỷ lệ cấp khí là 20,0 kmol khí trên 1,0 kmol CaCO_3 .
- Các phản ứng xảy ra hoàn toàn; tất cả oxygen trong hỗn hợp khí được tiêu thụ trong phản ứng đốt cháy CO .
- Các sản phẩm ra khỏi lò nung có nhiệt độ 900°C .

Tính lượng nhiệt **Q2** (theo kJ) cần cung cấp cho lò nung theo quy trình sản xuất trên.

2. Phần lớn bê tông dùng trong xây dựng được làm từ xi măng Portland. Xi măng Portland được sản xuất bằng cách nung hỗn hợp đất sét với đá vôi để thu được clinker, sau đó thêm các phụ gia khác.

Trong một lò sản xuất xi măng Portland, nguyên liệu nạp vào gồm đất sét đã được sấy khô và đá vôi với phần trăm khối lượng lần lượt là 19,5% và 80,5%. Thành phần khối lượng của đất sét và đá vôi như sau:

- Đất sét sấy khô: 73,5% SiO_2 ; 17,0% Al_2O_3 ; 7,0% Fe_2O_3 ; 1,2% K_2O và 1,3% Na_2O .
- Đá vôi: 95,0% CaCO_3 và 5,0% tạp chất trơ.

Khi nhiệt độ đạt khoảng 900°C thì CaCO_3 bị phân hủy hoàn toàn thành CaO và CO_2 . Khi nhiệt độ tiếp tục tăng lên khoảng 1450°C , CaO phản ứng với các chất trong đất sét tạo thành $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ và $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Khí CO_2 (coi là khí lí tưởng) sinh ra không tham gia phản ứng hoá học nào và thoát ra khỏi lò với lưu lượng là 1350 m^3 (ở 1000°C , 1 atm) trong một giờ.

Tính tốc độ cấp (theo kg giờ^{-1}) của mỗi nguyên liệu đất sét và đá vôi. Tính hàm lượng (theo % khối lượng) của CaO và của Fe_2O_3 trong hỗn hợp chất rắn thu được sau khi nung.

Câu III (2,0 điểm) Công nghệ chlorine – kiềm: màng ngăn và không màng ngăn

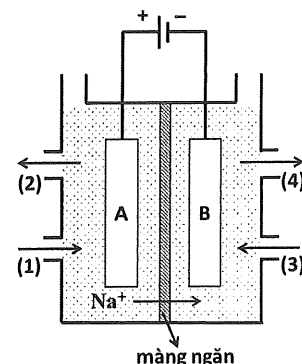
Công nghệ chlorine – kiềm là công nghệ điện phân dung dịch NaCl để tạo ra đồng thời Cl_2 và NaOH – các hóa chất cơ bản cho nhiều ngành công nghiệp.

1. Trên Hình 3.1 minh họa một hệ điện phân dung dịch NaCl bão hòa với điện cực trơ (kí hiệu **A** và **B**) và sử dụng màng ngăn. Màng ngăn chỉ cho các ion Na^+ đi qua nhờ tương tác với các nhóm $-\text{SO}_3\text{H}$ trong cấu trúc của màng. Nếu dung dịch NaCl có lẫn các ion Mg^{2+} và Ca^{2+} thì hiệu quả của màng ngăn sẽ giảm. Do đó, trong quy trình này cần sử dụng NaCl có độ tinh khiết cao.

a) Viết phương trình các bán phản ứng xảy ra trên các điện cực trong quá trình điện phân.

b) Hãy chỉ ra tất cả các phát biểu đúng trong số các phát biểu sau đây?

- Ở điện cực **B** xảy ra quá trình khử nước tạo thành hydrogen.
- Việc thêm một lượng nhỏ Na_2CO_3 vào dung dịch trước khi bơm vào bể anode rồi lọc cặn nhằm mục đích chính là tăng nồng độ Na^+ .
- Trong quá trình điện phân, dung dịch ở khu vực cathode có $\text{pH} > 7$.
- Dung dịch bơm vào qua khe (3) của bể điện phân là dung dịch NaCl bão hòa.



Hình 3.1. Sơ đồ hệ điện phân dung dịch NaCl có màng ngăn

c) Từ giá trị $\Delta_f G_{298}^\circ$ của phản ứng: $2\text{NaCl}(aq) + 2\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow 2\text{NaOH}(aq) + \text{Cl}_2(g) + \text{H}_2(g)$, tính hiệu điện thế lý thuyết (ở điều kiện chuẩn, 298 K) giữa hai điện cực của hệ điện phân. Biết $\Delta_f H_{298}^\circ$ và S_{298}° của các chất như sau:

Chất	$\text{H}_2\text{O}(l)$	$\text{NaCl}(aq)$	$\text{NaOH}(aq)$	$\text{Cl}_2(g)$	$\text{H}_2(g)$
$\Delta_f H_{298}^\circ, \text{kJ mol}^{-1}$	-285,8	-407,3	-469,2	0	0
$S_{298}^\circ, \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	70,0	115,5	48,1	223,1	130,7

d) Trong công nghệ chlorine – kiềm, cần áp một hiệu điện thế thực tế lớn hơn so với giá trị tính được ở ý III.1.c. Đề xuất 2 lý do để giải thích.

2. Trong phòng thí nghiệm, các nhà khoa học đã thực hiện chu trình điện phân sử dụng điện cực làm từ vật liệu Na_xMnO_2 để tạo ra Cl_2 , NaOH và H_2 mà không dùng màng ngăn. Mỗi chu trình bao gồm hai bước được thực hiện lần lượt như sau:

- *Bước 1*: Nhúng điện cực làm từ Na_xMnO_2 và một điện cực trơ (Pt/Ti) vào dung dịch NaOH 1,0 M rồi tiến hành điện phân. Trong quá trình này, một phần sodium thoát ra khỏi Na_xMnO_2 , thu được điện cực Y.

- *Bước 2*: Sau khi điện phân ở *Bước 1*, điện cực Y được lấy ra, rửa sạch. Nhúng điện cực này cùng với một điện cực trơ khác (RuO_2/Ti) vào dung dịch NaCl bão hòa và tiến hành điện phân.

Hai bước trên được lặp lại nhiều lần nhờ điện cực làm từ Na_xMnO_2 giải phóng và tái nạp sodium trong mỗi chu trình.

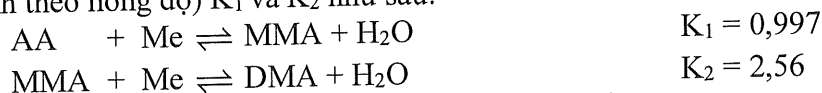
a) Cho rằng, khi toàn bộ lượng sodium thoát ra thì 1,0 g Na_xMnO_2 trao đổi một điện lượng là 121 mAh. Xác định giá trị của x.

b) Viết phương trình các bán phản ứng xảy ra trên các điện cực (chỉ rõ cathode, anode) ở hai bước nêu trên.

Câu IV (4,0 điểm) Phản ứng ester hoá adipic acid và methanol

Dimethyl adipate (DMA) được coi là một dung môi xanh có khả năng thay thế dung môi hữu cơ truyền thống trong một số ứng dụng công nghiệp. DMA được tổng hợp bằng phản ứng ester hoá giữa adipic acid ($\text{HOOC}[\text{CH}_2]_4\text{COOH}$, kí hiệu là AA) với methanol (CH_3OH , kí hiệu là Me). Sản phẩm trung gian trong quá trình này là monomethyl adipate ($\text{HOOC}[\text{CH}_2]_4\text{COOCH}_3$, kí hiệu là MMA).

1. Adipic acid và methanol ban đầu được lấy theo tỉ lệ mol tương ứng là 1 : m (m > 1). Tiến hành phản ứng ester hoá có mặt xúc tác. Sau một thời gian, thu được hỗn hợp đồng nhất trong đó các cân bằng được thiết lập với các hằng số cân bằng (tính theo nồng độ) K_1 và K_2 như sau:



Hãy cho biết với tỉ lệ trộn 1 : m bằng bao nhiêu thì hiệu suất (η) tạo ra sản phẩm trung gian MMA là lớn nhất? Tính hiệu suất lớn nhất tạo thành MMA.

2. Để nghiên cứu động học của phản ứng ester hoá giữa AA và Me trong phòng thí nghiệm, người ta thiết lập các điều kiện sao cho phản ứng được coi là xảy ra một chiều, theo hai bước. Như vậy, phản ứng có thể coi là phản ứng nối tiếp một chiều bậc một giả định với các hằng số tốc độ biểu kiến k_1^{obs} và k_2^{obs} như sau:



Phản ứng ester hoá giữa AA với lượng dư rất lớn Me được tiến hành ở 60 °C, có mặt xúc tác. Nồng độ ban đầu của AA là $C^0(\text{AA}) = 0,6250 \text{ M}$. Thực hiện phản ứng trong hệ ổn nhiệt, sau mỗi khoảng thời gian nhất định, xác định nồng độ ester DMA (C_{DMA}) và tổng nồng độ các nhóm $-\text{COOH}$ (C_{AI}) của hỗn hợp trong bình phản ứng. Các kết quả được trình bày trong bảng sau:

t, phút	$C_{\text{DMA}}, \text{mol L}^{-1}$	$C_{\text{AI}}, \text{mol L}^{-1}$	t, phút	$C_{\text{DMA}}, \text{mol L}^{-1}$	$C_{\text{AI}}, \text{mol L}^{-1}$
0	0	1,2500	16	0,6032	0,0222
1	0,0300	0,9955	18	0,6120	0,0132
2	0,0985	0,7873	20	0,6173	0,0078
3	0,1692	0,6193	21	0,6191	0,0059
4	0,2445	0,4850	22	0,6204	0,0046
5	0,3133	0,3785	23	0,6215	0,0035
8	0,4652	0,1773	24	0,6223	0,0027
10	0,5290	0,1060	25	0,6229	0,0021
13	0,5782	0,0487	30	0,6250	0

Xác định các hằng số tốc độ phản ứng k_1^{obs} và k_2^{obs} từ dữ liệu thực nghiệm thu được.

Câu V (4,0 điểm) Các hợp chất của sắt

Sắt (iron, Fe) là một trong những nguyên tố kim loại phổ biến nhất trên Trái Đất. Do có xu hướng thể hiện nhiều số oxi hoá khác nhau nên sắt tạo ra một số lượng đa dạng các hợp chất. Nghiên cứu cấu trúc và tính chất các hợp chất của sắt cung cấp nhiều thông tin hữu ích trong lý thuyết hoá học hiện đại và mở ra ứng dụng trong nhiều lĩnh vực.

1. **X1**, **X2** và **X3** là các hợp chất của sắt. Anion của **X1**, **X2** và **X3** đều chứa 4 nguyên tử oxygen. Số oxi hoá của sắt trong các hợp chất này tăng dần theo chiều **X1** < **X3** < **X2**. Khi nung Fe_2O_3 với K_2O trong luồng khí O_2 nóng ở 450°C thu được muối rắn màu tím **X1** (phản ứng 5.1). Sục khí Cl_2 qua huyền phù $\text{Fe}(\text{OH})_3$ trong dung dịch KOH đặc thu được muối rắn màu tím đỏ **X2** (phản ứng 5.2). Nung **X2** với KOH ở 600°C thu được **X3** (phản ứng 5.3). Trong nước, **X1** và **X3** đều bị phân huỷ tạo thành **X2** nhưng không có khí thoát ra (phản ứng 5.4 và 5.5). **X2** là chất oxi hoá mạnh. Hoà tan **X2** trong dung dịch H_2SO_4 loãng thì **X2** bị phân huỷ, thu được khí không màu (phản ứng 5.6). Moment từ spin μ của **X2** bằng $2,83 \mu_B$. Xác định công thức hoá học của **X1**, **X2** và **X3** và viết các phương trình phản ứng từ 5.1 tới 5.6.

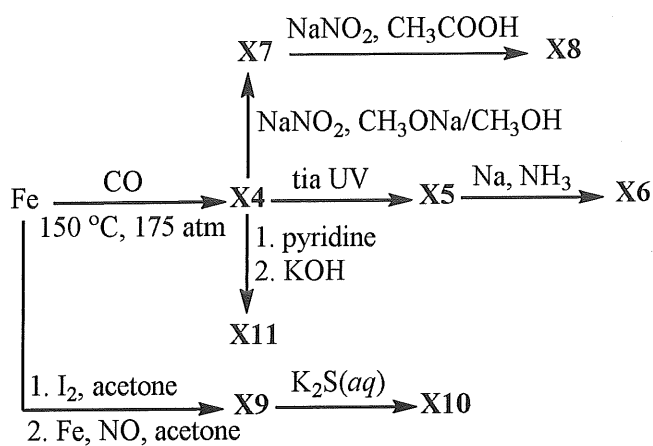
Cho biết: μ được tính theo công thức $\mu = \sqrt{n(n+2)} (\mu_B)$ với n là số electron độc thân.

2. Trong phòng thí nghiệm, các phức chất của sắt từ **X4** tới **X11** được tổng hợp theo sơ đồ ở Hình 5.1. Thành phần các phức chất từ **X4** tới **X11** đều tuân theo quy tắc 18 electron.

a) **X4** và **X6** là các phức chất đơn nhân (chỉ có một nguyên tử trung tâm). Phức chất **X5** có hai loại nguyên tử carbon với tỉ lệ là 1 : 2. Phần trăm khối lượng sắt trong **X5** là 30,77%. Xác định công thức hoá học của **X4**, **X5**, **X6** và vẽ cấu trúc của **X5**.

b) **X7** và **X8** là các phức chất đơn nhân. **X7** chứa anion phức, trong khi **X8** là phức chất trung hòa. Nguyên tử trung tâm trong **X7** và **X8** có cùng số phối trí. Phần trăm khối lượng của carbon và nitrogen trong **X7** lần lượt là 18,65% và 7,25%. Xác định công thức hoá học của **X7** và **X8**. Vẽ cấu trúc của **X8** và anion phức trong **X7**.

c) **X9** là phức chất trung hòa. **X10** và **X11** chứa anion phức. Đặc điểm cấu tạo của phức chất **X9** tương tự cầu nội trong phức chất **X10**. Phần trăm khối lượng sắt và nitrogen trong **X9** lần lượt là 23,05% và 11,52%, trong **X10** là 29,95% và 14,97%. Anion phức của **X11** chứa hai loại nguyên tử Fe với tỉ lệ là 1 : 3. Phần trăm khối lượng của sắt và oxygen trong **X11** tương ứng là 33,63% và 31,23%. Khối lượng mol của **X9** nhỏ hơn 500 g mol^{-1} , của **X11** nhỏ hơn 700 g mol^{-1} . Xác định công thức hoá học của **X9**, **X10** và **X11**. Vẽ cấu trúc của **X9** và anion phức trong **X10** và **X11**.



Hình 5.1. Sơ đồ tổng hợp các phức chất của sắt

Câu VI (4,0 điểm) Chuẩn độ acid – base: từ phòng thí nghiệm tới ứng dụng thực tiễn

Cho biết: Ở 25°C , $(\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{aq}))$ có $\text{pK}_{a1} = 6,38$ và $\text{pK}_{a2} = 10,32$; $\text{pK}_w(\text{H}_2\text{O}) = 14,00$; khoảng pH chuyển màu của phenolphthalein là 8,0 – 9,6; của methyl orange là 3,1 – 4,4.

1. Tính pH của dung dịch Na_2CO_3 0,10 M và pH của dung dịch NaHCO_3 0,10 M.

2. Dung dịch NaOH được sử dụng phổ biến trong chuẩn độ acid – base. Khi bảo quản dung dịch này cần lưu ý tránh tiếp xúc với không khí do phản ứng của NaOH với các khí tạo ra các muối, phổ biến là carbonate. Bạn Việt tìm hiểu phương pháp xác định thành phần của dung dịch chứa NaOH và muối carbonate hoặc hydrogencarbonate. Việt lấy 5 dung dịch được đánh số ngẫu nhiên từ **DD1** tới **DD5** gồm: dung dịch NaOH ; dung dịch NaHCO_3 ; dung dịch Na_2CO_3 ; dung dịch chứa Na_2CO_3 và NaOH ; dung dịch chứa Na_2CO_3 và NaHCO_3 . Việt tiến hành xác định thành phần mỗi dung dịch theo phương án 1 như sau:

- Chuẩn độ 10,00 mL mỗi dung dịch bằng dung dịch HCl 0,1058 M với chỉ thị phenolphthalein thì tiêu tốn V_{phe} mL dung dịch HCl .

- Thêm tiếp vài giọt chỉ thị methyl orange và chuẩn độ tiếp, ghi lại thể tích dung dịch HCl tiêu tốn là V_{met} mL.

Kết quả được tổng hợp trong bảng bên (dấu “-” nghĩa là không thực hiện được phép chuẩn độ).

Dung dịch	DD1	DD2	DD3	DD4	DD5
V_{phe} , mL	8,20	7,25	5,75	-	8,20
V_{met} , mL	8,20	15,50	6,25	7,35	16,40

a) Biện luận để xác định các chất tan có trong mỗi dung dịch từ **DD1** tới **DD5** và tính nồng độ (các) chất tan có trong **DD3**.

b) Tiếp theo, Việt lấy một dung dịch chứa Na_2CO_3 và NaOH , kí hiệu là **DD6** và xác định nồng độ các chất tan theo *phương án 1* như trên. Sau đó, Việt tiếp tục xác định theo *phương án 2* như sau:

- Chuẩn độ 10,00 mL dung dịch **DD6** bằng dung dịch HCl 0,1058 M với chỉ thị methyl orange thì tiêu tốn V_1 mL.
- Lấy 10,00 mL dung dịch **DD6** cho vào bình nón, thêm một lượng dư dung dịch BaCl_2 , lắc đều, chuẩn độ bằng dung dịch HCl 0,1058 M với methyl orange thì tiêu tốn V_2 mL.

Thiết lập biểu thức xác định nồng độ mol của các chất tan có trong **DD6** theo *phương án 2* và đánh giá (có giải thích) *phương án 1* hay *phương án 2* cho kết quả chính xác hơn?

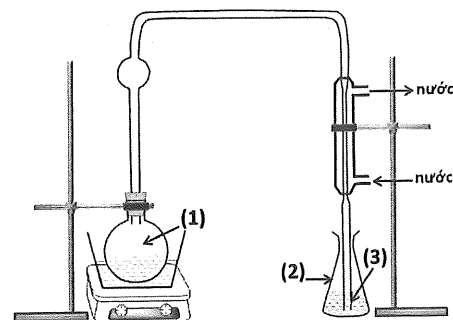
3. Chuẩn độ acid – base là cơ sở của phương pháp Kjeldahl, một phương pháp phổ biến để xác định hàm lượng protein trong thực phẩm. Trong một quy trình phân tích hàm lượng protein trong mẫu ngũ cốc theo phương pháp Kjeldahl, người ta tiến hành như sau:

- *Bước 1*: Cho 1,2486 g bột ngũ cốc vào bình (1) chứa 15 mL dung dịch H_2SO_4 đặc, thêm xúc tác, đun sôi hỗn hợp trong 2 giờ. Toàn bộ lượng nitrogen trong protein coi như chuyển hoá thành NH_4^+ .

- *Bước 2*: Làm nguội bình (1) chứa dung dịch thu được sau *Bước 1* đến nhiệt độ phòng. Loại bỏ xúc tác, sau đó cho thêm 200 mL nước cất, đá bọt và 25,0 g NaOH . Nhanh chóng lắp bình cầu vào hệ thống chưng cất như minh họa ở *Hình 6.1*.

- *Bước 3*: Chưng cất để thu khí NH_3 vào bình (2) chứa 50,0 mL dung dịch HCl 0,0935 M. Đầu ống (3) đặt ở dưới mặt dung dịch HCl .

- *Bước 4*: Sau khi quá trình chưng cất kết thúc, làm nguội bình (2) chứa dung dịch đến nhiệt độ phòng. Chuẩn độ toàn bộ dung dịch ở bình (2) với chỉ thị methyl red bằng dung dịch NaOH 0,0588 M thì tiêu tốn 36,85 mL dung dịch NaOH .



Hình 6.1. Sơ đồ hệ chưng cất

Biết rằng phần trăm khối lượng nguyên tố nitrogen của protein trong ngũ cốc là 17,54%. Từ kết quả phân tích theo quy trình trên, tính được phần trăm khối lượng protein trong mẫu ngũ cốc ban đầu là h%.

a) Hãy chỉ rõ (*không cần giải thích*) mỗi phát biểu sau đây là **ĐÚNG** hay **SAI** và ghi kết quả vào bài làm:

i) Protein là hợp chất cao phân tử chứa một hay nhiều chuỗi polypeptide.

ii) Vai trò của H_2SO_4 ở *Bước 1* là oxi hoá nitrogen trong protein thành NH_4^+ .

iii) Dung dịch thu được trong bình (2) ngay sau *Bước 3* có môi trường gần như trung tính do NH_4^+ là acid yếu.

iv) Giá trị của h là 16,03. (*Kết quả các phép tính trung gian không được làm tròn, chỉ kết quả cuối cùng được làm tròn đến hàng phần trăm*)

b) Liệt kê tất cả các thao tác hạn chế sự thất thoát của NH_3 đã được mô tả trong quy trình phân tích ở trên.

----- HẾT -----

* Thí sinh **KHÔNG** được sử dụng tài liệu;

* Giám thị **KHÔNG** giải thích gì thêm.

ĐỀ THI CHÍNH THỨC

Môn: HOÁ HỌC

Thời gian làm bài: 180 phút (không kể thời gian giao đề)

Ngày thi thứ hai: 26/12/2025

Đề thi gồm 05 trang, có 06 câu

Các chữ và kí hiệu viết tắt: aa: amino acid; Ac: acetyl; Ar: aryl; 9-BBN: 9-borabicyclo[3.3.1]nonane; Boc: *tert*-butoxycarbonyl; *t*-Bu: *tert*-butyl; Bz: benzoyl; Cbz: benzyloxycarbonyl; DBU: 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene; DCM: dichloromethane; DIAD: diisopropyl azodicarboxylate; DMF: *N,N*-dimethylformamide; DMS: dimethylsulfide; DMSO: dimethylsulfoxide; dppf: diphenylphosphinoferrocene (phối tử); DPPA: diphenylphosphoryl azide; Et: ethyl; IBX: *o*-iodoxybenzoic acid; LDA: lithium diisopropylamide; LiHMDS: lithium hexamethyldisilazide; Me: methyl; MPO: 4-methoxypyridine *N*-oxide; NMO: *N*-methylmorpholine *N*-oxide; PCC: pyridinium chlorochromate; Ph: phenyl; PMHS: polymethylhydrosiloxane; PPTS: pyridinium *p*-toluenesulfonate; PTK: phân tử khối; py: pyridine; TBAF: tetrabutylammonium fluoride; TBS: *tert*-butyldimethylsilyl; TIPS: triisopropylsilyl; Tf: trifluoromethanesulfonyl; TFA: trifluoroacetic acid; THF: tetrahydrofuran; TMEDA: *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine; TMS: trimethylsilyl; Ts: *p*-toluenesulfonyl.

Cho: H = 1,0; Li = 7,0; C = 12,0; N = 14,0; O = 16,0; Na = 23,0; Al = 27,0; S = 32,0; Cl = 35,5; K = 39,0; 1 μm = 10^{-6} m; 1 nm = 10^{-9} m; $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Bảng tín hiệu một số dao động hoá trị trên phổ hồng ngoại (IR).

Liên kết	Số sóng (cm^{-1})	Đặc điểm vân phổ	Liên kết	Số sóng (cm^{-1})	Đặc điểm vân phổ
$-\text{O}-\text{H}_{\text{alcohol/phenol}}$	3650 – 3200	Mạnh, tù	Liên kết bội của C_{sp}	2300 – 2000	Trung bình/yếu
$-\text{O}-\text{H}_{\text{carboxylic acid}}$	3300 – 2700	Mạnh, tù rộng	$-\text{CO}-\text{H}_{\text{aldehyde}}$	2850 – 2700	Yếu
$-\text{N}-\text{H}_{\text{amine/amide}}$	3500 – 3130	Mạnh/trung bình	$>\text{C}=\text{O}$	1820 – 1650	Mạnh

Câu I (3,5 điểm) Cấu tạo và tính chất của hợp chất hữu cơ

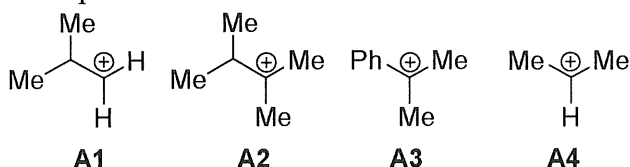
1. a) Gán giá trị (không cần giải thích) nhiệt độ nóng chảy hoặc nhiệt độ sôi tương ứng với mỗi chất sau:

i) Cho các chất nonane, decane, heptane, octane và nhiệt độ nóng chảy (không tương ứng) của chúng là -91°C , -57°C , -53°C , -30°C .

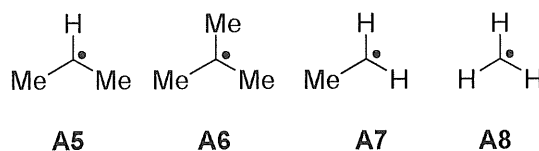
ii) Cho các chất butan-1-ol, butanal, propanoic acid, butan-1-amine và nhiệt độ sôi (không tương ứng) của chúng là 75°C , 77°C , 118°C , 141°C .

b) Sắp xếp (không cần giải thích) các tiểu phân sau theo thứ tự **tăng dần** độ bền từ trái sang phải.

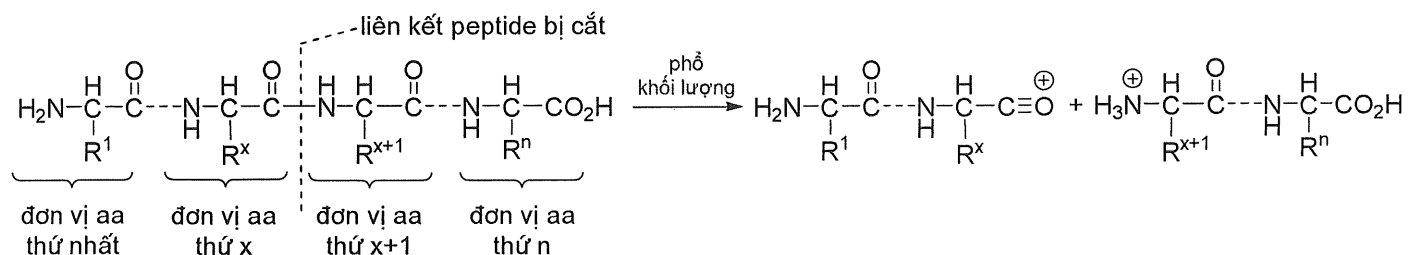
i) Tiểu phân carbocation:



ii) Tiểu phân gốc tự do:



2. Phổ khối lượng là phương pháp hiệu quả để xác định cấu tạo peptide và protein. Trong điều kiện phân tích phổ khối lượng thích hợp, phân tử peptide chủ yếu bị phân cắt liên kết peptide $-\text{CO}-\text{NH}-$ để tạo thành các phân mảnh chính như ví dụ dưới đây:



Phạm vi câu hỏi chỉ tập trung vào cách phân cắt peptide như trên và các α -amino acid được cho dưới đây:

Amino acid	Công thức cấu tạo	PTK	Amino acid	Công thức cấu tạo	PTK
Gly	$\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	75	Met	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	149
Ala	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	89	Phe	$\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	165
Val	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	117	Tyr	$p\text{-HO-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	181

a) Tiến hành phân tích tripeptide Val-Gly-Ala (PTK = 245) bằng kỹ thuật phổ khối lượng ở trên thu được các phân mảnh chính có giá trị m/z : 90, 100, 147 và 157.

Vẽ công thức cấu tạo của các phân mảnh có giá trị m/z là 90, 100, 147 và 157.

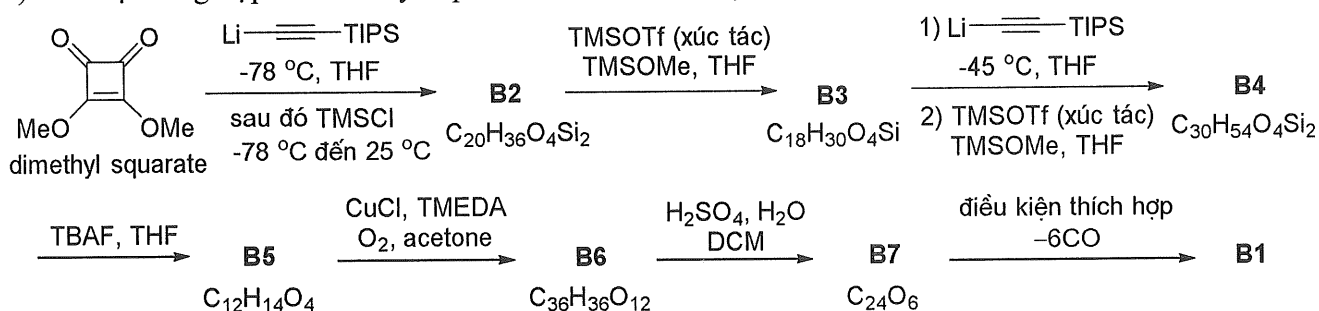
b) Pentapeptide **R** là một chất nội sinh đóng vai trò chất truyền dẫn thần kinh tác động tới thụ thể opioid trong não và điều hòa cảm giác đau trong cơ thể người. Khi nghiên cứu cấu tạo pentapeptide **R** bằng kỹ thuật phổ khối lượng ở trên xác định được PTK của **R** là 573 và thu được các phân mảnh chính có giá trị m/z : 150, 164, 221, 278, 297, 354, 411 và 425.

Dựa trên dữ kiện phân mảnh thu được, lập luận và xác định công thức cấu tạo của pentapeptide **R**.

3. Than chì và kim cương là những dạng thù hình phổ biến của carbon. Trong những năm gần đây, các nhà khoa học đã tổng hợp thành công trong phòng thí nghiệm dạng thù hình mới **B1** của carbon. Phân tử **B1** có PTK là 216 và có cấu tạo đơn vòng với hai loại liên kết khác nhau.

a) Xác định công thức phân tử và vẽ công thức cấu tạo của phân tử **B1**.

b) **B1** được tổng hợp từ dimethyl squarate theo sơ đồ chuyển hoá sau:

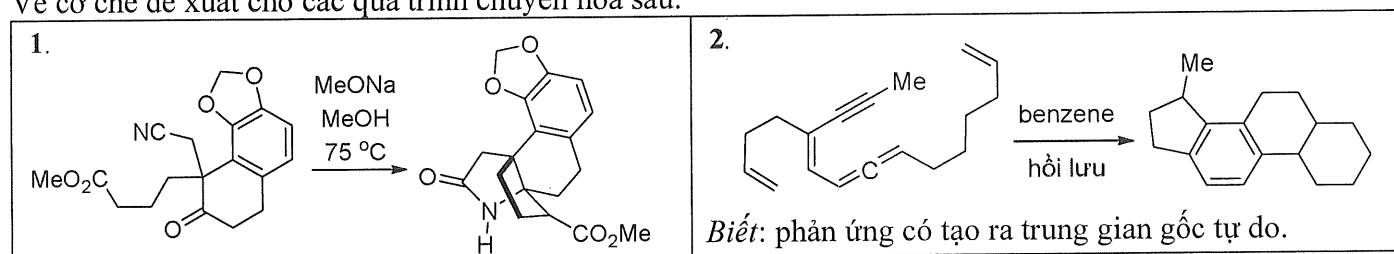


Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **B2** đến **B7**.

Biết: trên phổ hồng ngoại của **B3** có tín hiệu đặc trưng ở 1780 cm^{-1} (mạnh); **B3**, **B4**, **B5** và **B6** có nhóm chức ketal.

Câu II (2,0 điểm) Cơ chế phản ứng hữu cơ

Vẽ cơ chế đề xuất cho các quá trình chuyển hoá sau:



Câu III (3,0 điểm) Hoá học của quinidine

1. Quinidine (**D1**, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$) là hợp chất alkaloid được phân lập từ vỏ cây *Cinchona*, có khả năng điều trị triệu chứng loạn nhịp tim.

Từ **D1** và squaric acid, các nhà hoá học đã tổng hợp xúc tác hữu cơ squaramide **S1** ($\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{N}_4\text{O}_3$) qua các bước chuyển hoá sau: Xử lý **D1** lần lượt với DIAD, Ph_3P và DPPA rồi với Ph_3P và nước, thu được **D2**

($\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}$). Đun nóng squaric acid và trimethyl orthoformate trong methanol thu được **S2** ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$). Cho **S2** phản ứng với (3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)methanamine trong methanol ở nhiệt độ phòng, thu được **S3** ($\text{C}_{14}\text{H}_9\text{F}_6\text{NO}_3$). Tiếp tục xử lý **S3** với **D2** trong methanol thu được **S1**.

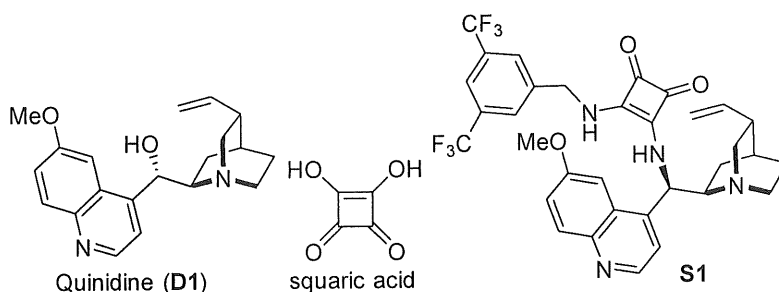
a) Xác định và gán cấu hình (*R*)/(*S*) cho các tâm bất đối có trong phân tử **S1**.

b) Vẽ cấu trúc của **D2** và công thức cấu tạo của **S2**, **S3**.

c) Hợp chất **S1** đóng vai trò xúc tác kép nhờ sở hữu cả tâm base và tâm acid trong phân tử. Xác định các tâm xúc tác này và biểu diễn tương tác giữa **S1** với $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NO}_2$ để giải thích cho cơ chế làm tăng tính electrophile của $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NO}_2$.

2. Alkaloid **D3**, đồng phân *diastereomer* của **D1**, cũng được phân lập từ vỏ cây *Cinchona*. Khi cho **D1** hoặc **D3** phản ứng với dung dịch AcOH ở $100\text{ }^\circ\text{C}$, rồi trung hòa hỗn hợp sau phản ứng bằng dung dịch NaOH đều thu được cùng một sản phẩm **D4**. Hợp chất **D4** là đồng phân cấu tạo của **D1** và **D3**; trên phổ hồng ngoại của **D4**, xuất hiện các tín hiệu đặc trưng ở 3290 cm^{-1} (trung bình), 1690 cm^{-1} (mạnh).

Vẽ các cấu trúc có thể có của **D3** và cấu trúc của **D4** phù hợp với dữ kiện thực nghiệm trên.



3. Quinidine (**D1**) được tổng hợp từ quinidinone (**D5**, $C_{20}H_{22}N_2O_2$) bằng phản ứng với tác nhân lithium aluminium hydride ($LiAlH_4$) theo quy trình thí nghiệm sau:

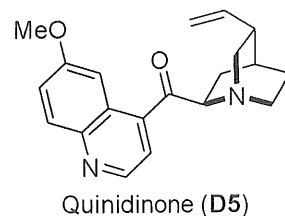
- *Bước 1*: Hòa tan 1,00 g **D5** vào 50 mL THF trong bình cầu 100 mL và làm lạnh dung dịch xuống $0^\circ C$. Dung dịch được khuấy và thêm từ từ 0,59 g $LiAlH_4$ trong 15 phút và hỗn hợp tiếp tục được khuấy ở $0^\circ C$ trong 2 giờ.

- *Bước 2*: Hỗn hợp sau phản ứng được xử lý lần lượt với 40 mL dung dịch HCl 2 M và 20 mL dung dịch NaOH 8 M ở $0^\circ C$. Toàn bộ hỗn hợp sau đó được chuyển vào phễu chiết, rồi thêm 50 mL diethyl ether, lắc đều, để yên và tách lấy lớp hữu cơ. Lớp hữu cơ được làm khan bằng Na_2SO_4 , sau đó lọc bỏ chất rắn, thu lấy dung dịch hữu cơ. Dung dịch hữu cơ được loại bỏ dung môi, thu được sản phẩm **D1** ở dạng thô.

- *Bước 3*: Sản phẩm thô **D1** được tinh chế bằng phương pháp sắc ký cột, thu được 0,54 g chất rắn màu trắng **D1**. Hiệu suất của quá trình tổng hợp là q%.

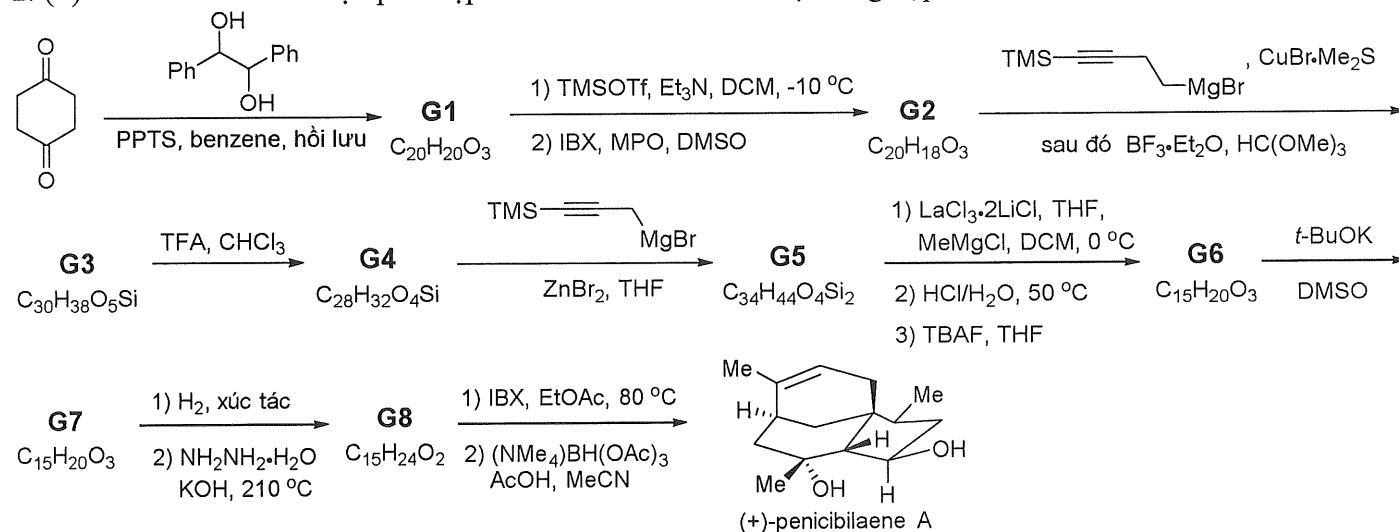
Hãy chỉ rõ (*không cần giải thích*) mỗi phát biểu sau là **ĐÚNG** hay **SAI** và ghi kết quả vào bài làm:

- Vai trò của tác nhân $LiAlH_4$ ở *Bước 1* là nhường proton vào nhóm carbonyl của **D5**.
- Ở *Bước 2*, xử lý với dung dịch NaOH 8 M nhằm mục đích chính là đảm bảo sản phẩm **D1** không bị proton hoá và hạn chế sự phân tán vào dung dịch nước.
- Ngoài phương pháp sắc ký cột, phương pháp kết tinh cũng phù hợp để tinh chế **D1**.
- Giá trị của q là 53,7. (*Kết quả các phép tính trung gian không được làm tròn, chỉ kết quả cuối cùng được làm tròn đến hàng phần mười*)



Câu IV (4,0 điểm) Tổng hợp toàn phần hợp chất thiên nhiên

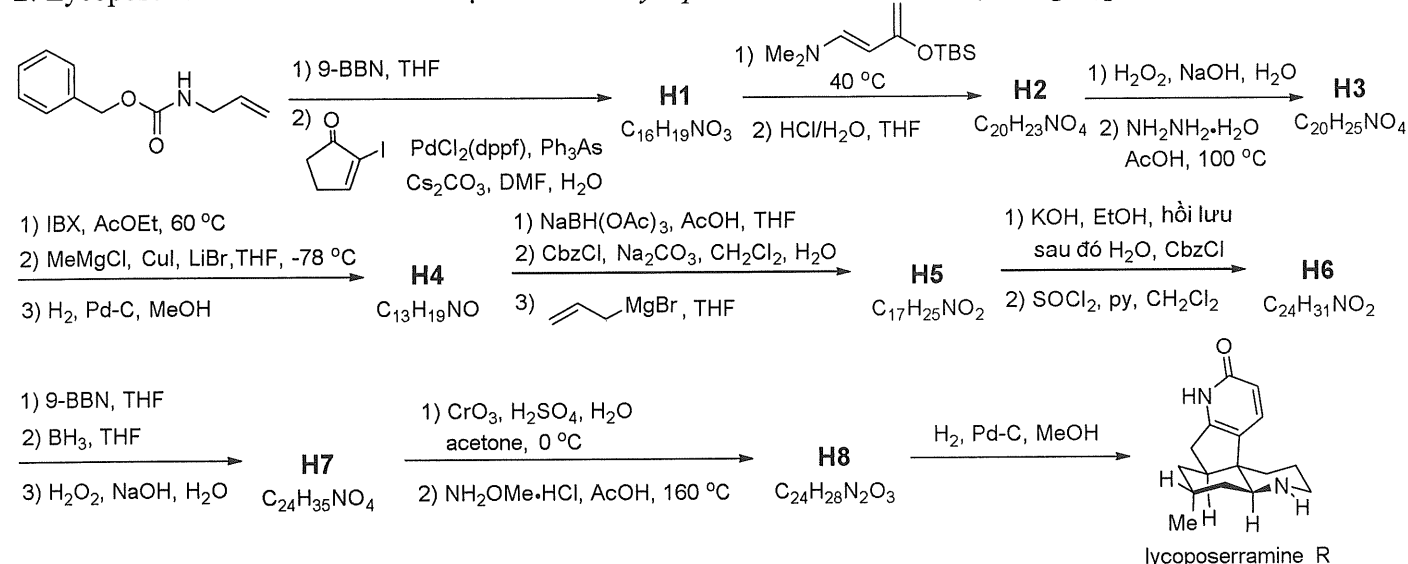
1. (+)-Penicibilaene A được phân lập từ nấm *Penicilium* và được tổng hợp theo sơ đồ sau:



Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **G1** đến **G8**.

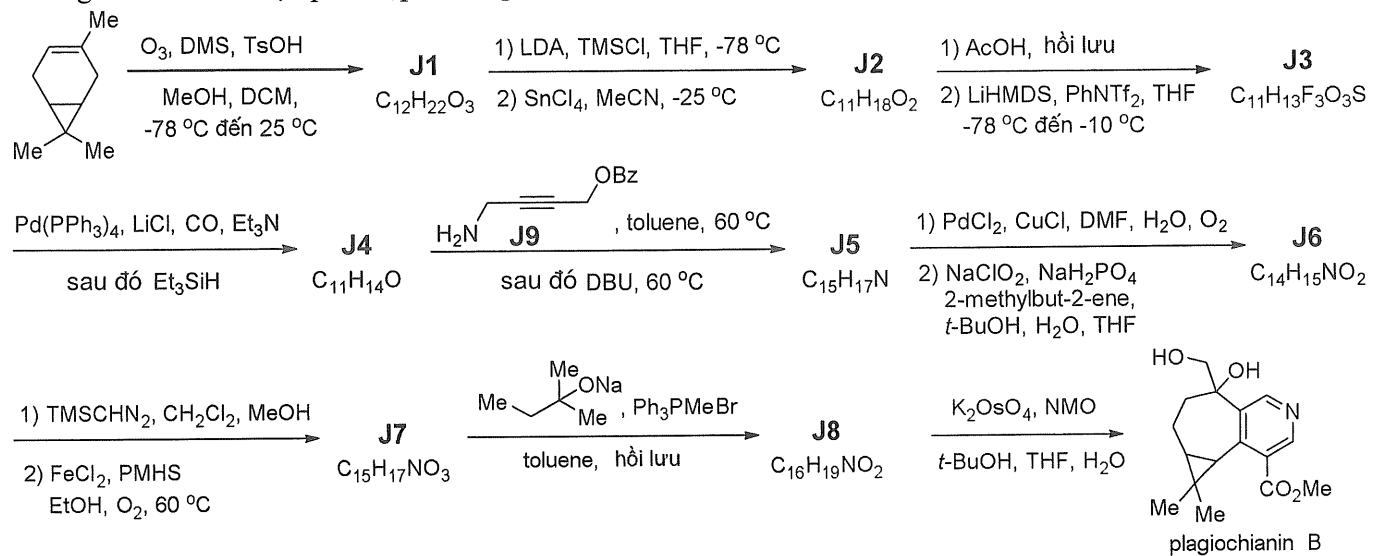
Biết: từ G6 sang G7 có phản ứng ene và sự đồng phân hoá vị trí của một liên kết bội.

2. Lycoposerramine R là alkaloid được tách ra từ *Lycopodium serratum* và được tổng hợp theo sơ đồ sau:



Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **H1** đến **H8**.

3. Plagiochianin B được phân lập từ *Plagiochila duthiana* và được tổng hợp theo sơ đồ sau:



Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **J1** đến **J8** và đề xuất sơ đồ tổng hợp **J9** chỉ từ các hợp chất chứa carbon sau: acetylene, BzCl, Boc₂O, TsCl, Et₃N và formaldehyde. Các chất vô cơ, dung môi, xúc tác và điều kiện cần thiết được chuẩn bị đầy đủ, đáp ứng yêu cầu của mỗi quy trình tổng hợp hữu cơ.

Biết: từ **J4** sang **J5** có phản ứng đóng vòng electrocyclic; từ **J6** sang **J7** có phản ứng oxi hoá alkene thành ketone.

Câu V (3,5 điểm) Hợp chất cao phân tử và hoá sinh

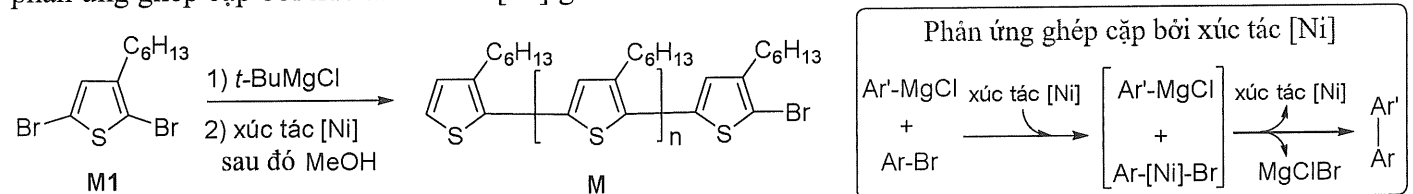
1. Poly(3-alkylthiophene) là một nhóm các polymer bán dẫn hữu cơ quan trọng và được nghiên cứu rộng rãi trong lĩnh vực vật liệu điện tử hữu cơ. Trong phân tử polymer này, các đơn vị 3-alkylthiophene được liên kết với nhau qua vị trí số 2 và 5 của vòng.

a) Do đặc điểm không đối xứng của thiophene chứa một nhóm thế, quá trình polymer hoá cho ba cách ghép cặp hai đơn vị 3-alkylthiophene (biểu diễn như hình bên).

i) Vẽ các công thức cấu tạo có thể có của đoạn mạch gồm ba đơn vị 3-alkylthiophene.

ii) Kiểu ghép cặp 2,5' liên tục thì tạo ra các mạch polymer có cấu trúc điều hòa, có thể xếp chồng lên nhau chặt chẽ, giúp tăng khả năng vận chuyển điện tích. Trong khi đó, sự xuất hiện kiểu ghép cặp 2,2' trong mạch lại làm giảm tính dẫn điện của vật liệu. Hãy giải thích cho sự giảm tính dẫn điện này với sự xuất hiện của kiểu ghép cặp 2,2'.

b) Poly(3-hexylthiophene) (**M**) có cấu trúc điều hòa được tổng hợp từ **M1** dựa trên phản ứng ghép cặp bởi xúc tác nickel [Ni] gồm hai bước:

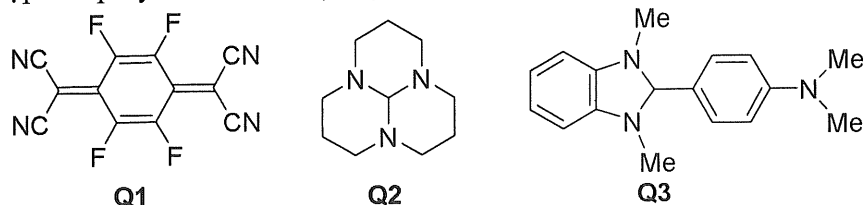


Bước 1: đun hồi lưu **M1** với *t*-BuMgCl trong THF thu được hỗn hợp các chất **M2** (sản phẩm chính) và **M3** có cùng công thức phân tử: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{BrClMgS}$.

Bước 2: thêm xúc tác nickel [Ni] vào hỗn hợp sau phản ứng của **Bước 1**, tiếp tục đun hồi lưu, rồi xử lý với MeOH thu được polymer **M**.

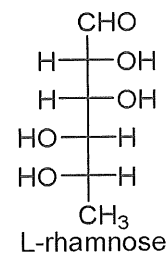
Vẽ công thức cấu tạo **M2**, **M3** và đề xuất cơ chế của phản ứng tổng hợp polymer **M** từ **M2** ở **Bước 2**.

c) Polymer **M** có độ dẫn điện thấp, chúng thường được pha tạp với hợp chất thích hợp theo tỉ lệ nhất định để tạo ra vật liệu có độ dẫn điện cao hơn. Quá trình trao đổi electron giữa polymer và chất pha tạp (phản ứng oxi hoá – khử) tạo ra các hạt mang điện trên mạch polymer làm tăng khả năng dẫn điện của vật liệu. Dựa trên đặc điểm cấu tạo của **M** và các chất pha tạp cho dưới đây (**Q1**, **Q2** và **Q3**), chỉ ra (có giải thích) chất pha tạp nào phù hợp để kết hợp với polymer **M** làm vật liệu điện tử có độ dẫn điện tốt hơn.



2. Glucosinolate **X1** ($C_{20}H_{28}KNO_{14}S_2$) được phân lập từ cây *Moringa oleifera*, có hoạt tính kháng viêm và hạ huyết áp. Trong phân tử **X1** có liên kết *O*-glycoside, *S*-glycoside và hợp phần $O-SO_3K$. Khi thủy phân chọn lọc **X1** bằng enzyme β -glycosidase thu được **X2** ($C_{14}H_{18}KNO_9S_2$) và D-glucose. **X2** không bền, bị phân hủy thành **X3** ($C_{14}H_{17}NO_5S$) và $KHSO_4$. Dưới tác dụng của enzyme α -glycosidase, **X3** bị thủy phân tạo **X4** và L-rhamnose. Dữ kiện phân tích cấu tạo của **X4** và công thức Fischer của L-rhamnose được cho dưới đây:

Hàm lượng nguyên tố (theo khối lượng)	%C = 58,2%; %H = 4,2%; %N = 8,5%; %O = 9,7% và %S = 19,4%
Phổ khối lượng	Peak ion phân tử $[M^+]$ có $m/z = 165$
Phổ hồng ngoại (cm^{-1})	3300 (mạnh, tù), 2050 (yếu, đặc trưng cho liên kết bội của C_{sp})
Phổ 1H -NMR	2 tín hiệu của 4 proton vòng benzene, 1 tín hiệu của 2 proton nhóm $-CH_2-$ và 1 tín hiệu của 1 proton nhóm $-OH$ (phenol)
Tính chất hoá học	Phản ứng với MeOH ở nhiệt độ phòng thu được hợp chất có hợp phần cấu tạo $-NH-CS-OCH_3$



a) Vẽ công thức Haworth của α -L-rhamnopyranose, β -L-rhamnopyranose và dựa vào dữ kiện cho trong bảng trên, xác định công thức phân tử và vẽ công thức cấu tạo của **X4**.

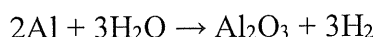
b) Vẽ cấu trúc của **X1**, **X2** và **X3**.

Biết: enzyme α -glycosidase và β -glycosidase xúc tác cho phản ứng thủy phân chọn lọc liên kết α -glycoside và β -glycoside tương ứng; các hợp phần carbohydrate đều ở dạng pyranose; phản ứng phân hủy **X2** thành **X3** xảy ra theo cơ chế chuyển vị tương tự như chuyển vị Beckmann.

Câu VI (4,0 điểm) Màng nano aluminium oxide

Nano aluminium oxide (NAO) là vật liệu màng đa năng có cấu trúc xốp độ xốp với các lỗ rỗng được bố trí đồng đều coi như lý tưởng (Hình 6.1). Trong bài toán này, coi hiệu suất các quá trình là 100%; các lỗ rỗng là các hình trụ giống nhau và có chiều cao bằng độ dày của màng NAO.

Màng NAO thường được chế tạo bằng phương pháp oxi hoá điện hoá trực tiếp anode làm bằng lá nhôm theo phương trình hoá học sau:

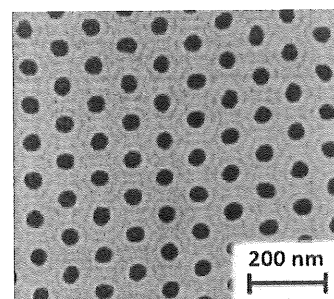


1. Trong quá trình chế tạo, lớp màng oxide xốp phát triển trực tiếp trên bề mặt kim loại. Để sử dụng các màng oxide trong các ứng dụng tiếp theo, cần phải loại bỏ lớp nền nhôm kim loại bằng cách sử dụng phương pháp hòa tan có chọn lọc. Cho các dung dịch: dung dịch NaOH 12%, dung dịch HCl 9%, dung dịch $CuCl_2$ 6%. Hãy đánh giá dung dịch nào phù hợp, dung dịch nào không phù hợp để loại bỏ lớp nền nhôm kim loại? Viết các phương trình hoá học minh họa.

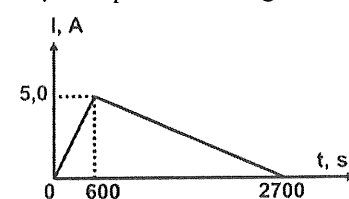
2. Trong phòng thí nghiệm, người ta chế tạo màng NAO có khối lượng oxide là 1,08 g. Trong quá trình oxi hoá điện hoá, sử dụng dòng điện có cường độ I (tính theo A) thay đổi theo thời gian t (tính theo s) như được minh họa trong Hình 6.2. Tính khối lượng riêng của màng NAO chế tạo được. Cho rằng, để tạo một màng có độ dày $1,0 \mu m$, diện tích $1,0 cm^2$ cần trung bình một điện lượng là $2,0 C$.

3. Chế tạo hai màng NAO đều có diện tích $S = 2,0 cm^2$ và độ dày $H = 200 \mu m$ với số lượng lỗ rỗng trên $1 \mu m^2$ là $n = 98$. Đường kính lỗ rỗng của màng thứ nhất là $d_1 = 20 nm$, của màng thứ hai là $d_2 = 50 nm$. Tính độ xốp (ϵ) của hai màng NAO và tỉ lệ khối lượng riêng của màng thứ nhất so với màng thứ hai. Biết: độ xốp là tỉ lệ thể tích của các lỗ rỗng so với toàn bộ thể tích của màng.

4. Một loại màng NAO biến tính chỉ có một loại nhóm mang điện trên bề mặt được sử dụng làm màng hấp phụ ion chọn lọc. Màng NAO tích điện sẽ đẩy các ion cùng dấu nhưng hấp phụ các ion ngược dấu lên bề mặt. Tính mật độ điện tích trung bình ($C m^{-2}$) trên bề mặt của một màng NAO có diện tích $1,65 m^2$. Biết rằng, màng này có khả năng hấp phụ tối đa $0,12 mg$ ion Na^+ để tạo thành bề mặt trung hòa.



Hình 6.1. Ảnh kính hiển vi điện tử quét của màng NAO



Hình 6.2. Sự phụ thuộc của I vào t

----- HẾT -----

* Thí sinh KHÔNG được sử dụng tài liệu;

* Giám thị KHÔNG giải thích gì thêm.