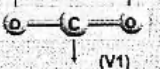
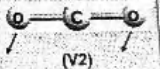
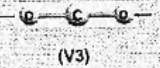
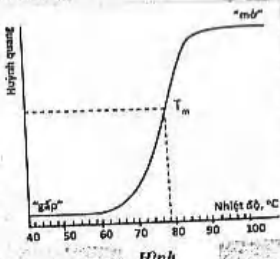
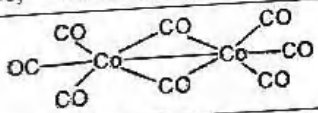


| Câu       | Nội dung                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Điểm      |           |           |   |       |      |   |       |      |      |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|---|-------|------|---|-------|------|------|
| 1         | <p><b>Câu 1. (4,0 điểm) Moment lưỡng cực – sự phân cực của liên kết hóa học</b></p> <p>1.1. Phân tử CO là một phân tử phân cực do sự chênh lệch về độ âm điện giữa hai nguyên tử C và O. Có thể tính toán được moment lưỡng cực của CO khi biết các giá trị điện tích nguyên tử và độ dài liên kết. Một cách gần đúng, giá trị điện tích của một nguyên tử (<math>\delta</math>, có đơn vị là <math>e_0</math> với <math>1e_0 = 1,602 \times 10^{-19} C</math>) trong phân tử CO được tính thông qua độ âm điện tuyệt đối theo Mulliken (<math>a</math>), hệ số điện tích (<math>b</math>) và độ âm điện cân bằng (<math>a_{eq}</math>) theo các công thức sau: <math>a_C = \frac{(IE_C + EA_C)}{2}</math>; <math>b_C = IE_C - EA_C</math>; <math>a_{eq} = \frac{a_C b_O + a_O b_C}{b_C + b_O}</math>; <math>\delta_C = \frac{a_{eq} - a_C}{b_C}</math></p> <p>Trong đó <math>IE_C</math>, <math>EA_C</math> lần lượt là năng lượng ion hóa và ái lực electron (theo eV) của nguyên tử C; các thông số <math>a_O</math>, <math>b_O</math> của nguyên tử O được tính tương tự như của nguyên tử C thông qua năng lượng ion hóa và ái lực electron của oxygen (<math>IP_O</math> và <math>EA_O</math>). Giá trị <math>IE</math> và <math>EA</math> của C và O được cho trong bảng.</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Nguyên tố</th><th><math>IE</math> (eV)</th><th><math>EA</math> (eV)</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C</td><td>11,26</td><td>1,26</td></tr> <tr> <td>O</td><td>13,62</td><td>1,46</td></tr> </tbody> </table> <p>a) Tính các giá trị <math>a</math>, <math>b</math> cho mỗi nguyên tử trong phân tử CO.<br/>b) Tính giá trị <math>a_{eq}</math> cho phân tử CO và từ đó tính điện tích của các nguyên tử trong phân tử này.<br/>c) Tính moment lưỡng cực của phân tử CO (theo Debye) nếu độ dài liên kết C–O là 1,128 Å. Từ đó, hãy tính phần trăm cộng hóa trị của liên kết CO.</p> <p>1.2. Trong phân tử, các liên kết cộng hóa trị dao động theo các chuyển động tuần hoàn. Một số dao động có thể được kích thích khi phân tử hấp thụ bức xạ hồng ngoại (IR). Điều kiện tiên quyết để một phân tử hấp thụ ánh sáng IR là dao động của nó phải gây ra sự thay đổi moment lưỡng cực:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>(V1)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(V2)</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>(V3)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(V4)</p> </div> </div> <p>a) <math>CO_2</math> có khả năng hấp thụ photon vùng IR và do đó là tác nhân gây nên hiệu ứng nhà kính. <math>CO_2</math> có 4 dao động được đánh số V1 – V4 như minh họa trong hình dưới đây. Các mũi tên cạnh mỗi nguyên tử mô tả phương chuyển động của nguyên tử trong mỗi dao động, hai dao động V1 và V2 có số sóng bằng nhau nhưng dao động trong hai mặt phẳng vuông góc với nhau. Hãy chỉ ra trong số các dao động V1 – V4 của <math>CO_2</math> dao động nào gây ra sự thay đổi moment lưỡng cực của phân tử?</p> <p>b) Một trong số những giải pháp công nghệ nhằm làm giảm hàm lượng khí nhà kính <math>CO_2</math> trong khí quyển là “thu giữ” chúng bởi các vật liệu có diện tích bề mặt riêng – <math>S^0</math> (tỷ lệ diện tích bề mặt trên một đơn vị khối lượng mẫu) lớn, chẳng hạn như vật liệu khung hữu cơ – kim loại (MOFs). Để xác định <math>S^0</math>, người ta sử dụng phương pháp hấp phụ – khử hấp phụ nitrogen ở 77 K: thể tích nitrogen bị hấp phụ được đo bằng thực nghiệm và <math>S^0</math> được tính toán với giả định rằng các phân tử <math>N_2</math> tạo thành một đơn lớp trên bề mặt vật liệu. Xác định diện tích bề mặt riêng của một loại vật liệu MOF nếu 1,00 g vật liệu này hấp phụ 0,45 mL nitrogen lỏng.</p> <p><i>Biết:</i> Khối lượng riêng của nitrogen lỏng là <math>0,808 \text{ g mL}^{-1}</math>, xem phân tử nitrogen là hình cầu và có bán kính là 0,16 nm.</p> | Nguyên tố | $IE$ (eV) | $EA$ (eV) | C | 11,26 | 1,26 | O | 13,62 | 1,46 | 32/8 |
| Nguyên tố | $IE$ (eV)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | $EA$ (eV) |           |           |   |       |      |   |       |      |      |
| C         | 11,26                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 1,26      |           |           |   |       |      |   |       |      |      |
| O         | 13,62                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 1,46      |           |           |   |       |      |   |       |      |      |

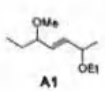
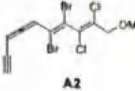
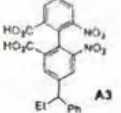
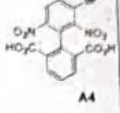
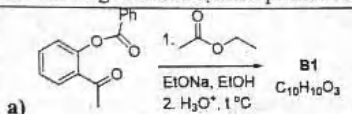
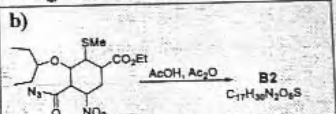
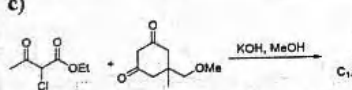
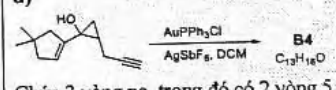
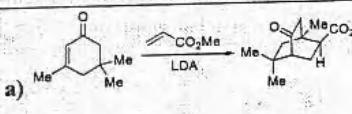
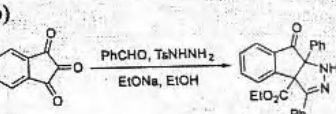
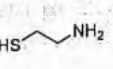
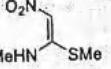
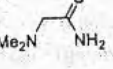
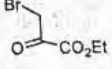
|       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                        |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| 1.1.a | C: $a_C = (11,26+1,26)/2=6,26$ ; $b_C = (11,26-1,26) = 10,0$<br>O: $a_O = (13,62+1,46)/2=7,54$ ; $b_O = (13,62-1,46) = 12,16$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 2x2/8                                  |
| 1.1.b | $a_{eq} = \frac{a_C b_O + a_O b_C}{b_C + b_O} = \frac{6,26 \times 12,16 + 7,54 \times 10,0}{12,16 + 10,0} = 6,84$<br>$\delta_C = \frac{a_{eq} - a_C}{b_C} = \frac{6,84 - 6,26}{10,0} = 0,0578(e)$ ; $\delta_O = -0,0578(e)$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 2/8<br>2x1/8                           |
| 1.1.c | $\mu = \delta \times l = 0,0578 \times 1,602 \times 10^{-19} \times 1,128 \times 10^{-10} = 1,044 \times 10^{-30} (Cm) = 0,313 Debye$<br>% cộng hóa trị = 100% - % ion. Trong đó % ion được tính khi giả thiết điện tích trên nguyên tử C và O là +1 và -1e:<br>$\% ion = \frac{\mu_u}{\mu_i} \times 100\% = \frac{\delta \times l}{q \times l} \times 100\% = \frac{0,0578}{1} \times 100\% = 5,78\%$<br>% cộng hóa trị = 100% - 5,78% = 94,22%                                                                                                                                                                                              | 2/8<br>2/8                             |
| 1.2.a | Các dao động gây ra thay đổi moment lưỡng cực của phân tử là V1, V2 và V3. V1 và V2 (dao động uốn) làm thay đổi góc hóa trị; trong khi đó dao động V3 làm thay đổi độ dài 2 liên kết C - O khác nhau, dẫn tới mất tính đối xứng của phân tử.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 3x2/8                                  |
| 1.2.b | - Khối lượng nitrogen = $0,45 \text{ mL} \times 0,808 \text{ g/mL} = 0,3636 \text{ (g)}$ .<br>- Số mol nitrogen: $n = 0,3636/28 = 0,013 \text{ (mol)}$ .<br>- Số phân tử nitrogen: $N = 0,013 \times 6,022 \times 10^{23} = 7,83 \times 10^{23} \text{ (phân tử)}$ .<br>- Diện tích bề mặt của một phân tử nitrogen: $A = 4\pi \cdot r^2 = 4 \times 3,14 \times (0,16 \cdot 10^{-9})^2 = 3,22 \cdot 10^{-19} \text{ (m}^2\text{)}$ .<br>- Tổng diện tích bề mặt: $S_{\text{tổng}} = 7,83 \cdot 10^{23} \times 3,22 \cdot 10^{-19} = 2519 \text{ (m}^2\text{)}$<br>- Diện tích bề mặt riêng: $S_o = 2519/1,00 = 2519 \text{ (m}^2\text{/g)}$ . | 2/8<br>2/8<br>2/8<br>2/8<br>2/8<br>2/8 |

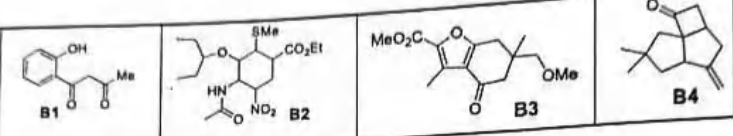
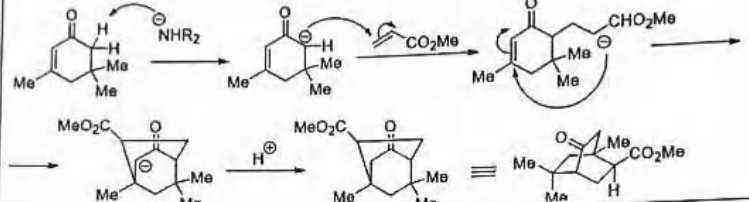
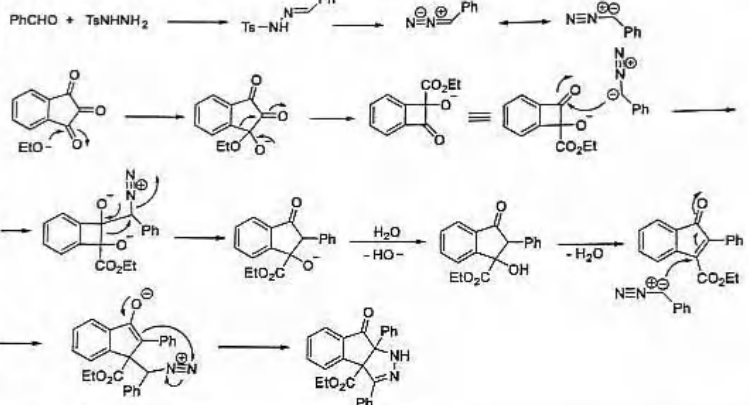
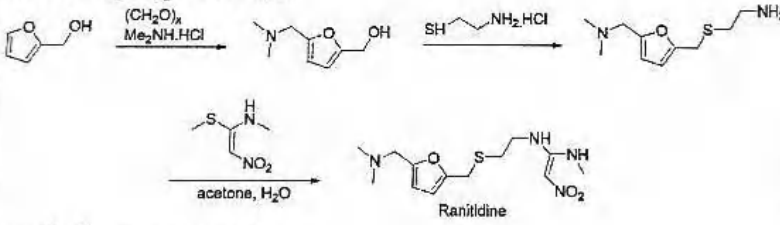
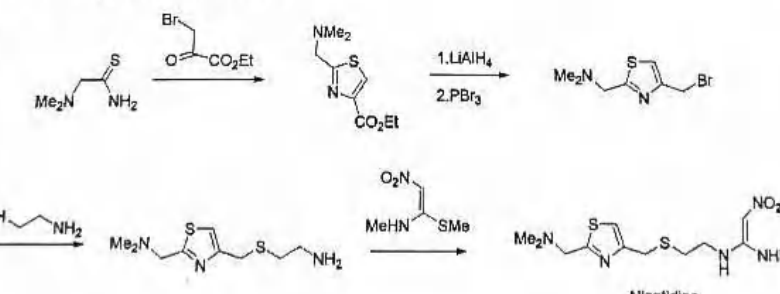
| Câu | Nội dung                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Điểm                     |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| 2   | <p><b>Câu 2. (4,0 điểm) Nhiệt động lực học của quá trình biến tính protein</b></p> <p>Protein (P) có xu hướng bị biến tính và thay đổi cấu trúc khi nhiệt độ tăng cao. Quá trình này có thể được mô hình hóa dưới dạng một cân bằng hóa học (2.1) giữa trạng thái "gấp" (<math>P_g</math>) và "mở" (<math>P_m</math>) của protein với hằng số cân bằng <math>K_d</math> như sau:</p> $P_g \rightleftharpoons P_m \quad (2.1) \quad K_d$ <p>Phương pháp đo nhiệt huỳnh quang vì sai là một kỹ thuật dựa trên tính chất biến tính của protein dưới tác dụng của nhiệt độ để xác định độ bền nhiệt động của nó. Quá trình chuyển từ trạng thái "gấp" sang trạng thái "mở" của protein không xảy ra đột ngột tại nhiệt độ nóng chảy (<math>T_m</math>), mà diễn ra trong một khoảng nhiệt độ.</p> <p>Hình 2.1 biểu diễn kết quả đo tín hiệu huỳnh quang trong quá trình biến tính của một protein khi nhiệt độ tăng.</p>  <p>Hình</p> <p>a) Tính <math>\Delta_r S_m^\circ</math> của (2.1) tại nhiệt độ <math>T_m</math>. Cho biết:</p> <p><math>\Delta_r H_m^\circ</math> của (2.1) ở <math>T_m</math> là <math>280 \text{ kJ mol}^{-1}</math>.</p> <p>b) Bỏ qua sự phụ thuộc của <math>\Delta_r H^\circ</math> và <math>\Delta_r S^\circ</math> vào nhiệt độ, tính phần trăm protein ở trạng thái "mở" và "gấp" khi hệ đạt cân bằng ở <math>T_2 = 355 \text{ K}</math>.</p> <p>c) Một số hóa chất có thể được sử dụng để ổn định trạng thái "gấp" của protein, giúp bảo toàn hoạt tính của chúng ở nhiệt độ cao hơn. Khi thêm doxycycline (dox) vào dung dịch protein trên ở <math>T_2 = 355 \text{ K}</math>, lượng protein ở trạng thái "gấp" khi hệ đạt cân bằng tăng thêm 5%. Biến thiên năng lượng tự do của quá trình khi có mặt doxycycline (<math>\Delta_r G_{dox}^\circ</math>) được biểu diễn như sau: <math>\Delta_r G_{dox}^\circ = \Delta_r G^\circ + \Delta G_{dox-pro}^\circ</math></p> <p>trong đó <math>\Delta_r G^\circ</math> là biến thiên năng lượng tự do của (2.1) khi không có doxycycline; <math>\Delta G_{dox-pro}^\circ</math> là biến thiên năng lượng tự do của quá trình tương tác giữa doxycycline với protein. Tính <math>\Delta G_{dox-pro}^\circ</math>.</p> <p>d) Thuốc amoxicillin (Amo) có khả năng liên kết với "protein đích" theo cân bằng: <math>P + Amo \rightleftharpoons P-Amo \quad (2.2)</math></p> <p>Tính giá trị hằng số cân bằng ứng với (2.2) nếu 20% "protein đích" liên kết với amoxicillin và nồng độ amoxicillin khi hệ đạt cân bằng là <math>100 \mu\text{M}</math>.</p> | 32/8                     |
| a   | <p>Tại nhiệt độ nóng chảy <math>T_m</math>: <math>\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T_m \times \Delta_r S_m = 0 \Rightarrow \Delta_r S_m = \frac{\Delta_r H_m}{T_m}</math></p> <p>Từ đồ thị: <math>T_m = 78^\circ\text{C} = 351 \text{ K}</math></p> $\Delta_r S^\circ = \frac{280 \times 10^3}{351} = 797,8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 4/8<br>2/8<br>2/8        |
| b   | <p>Tại <math>T_2 = 355 \text{ K}</math>:</p> $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = 280,0 - 355 \times 797,8 \times 10^{-3} = -3,19 \text{ kJ mol}^{-1}$ $K_d = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{+3190}{8,314 \times 355}\right) = 2,95$ <p>% protein ở trạng thái mở: <math>\%P_m = \frac{[P_m]}{C^\circ} = \frac{K_d}{1 + K_d} = \frac{2,95}{2,95 + 1} = 74,67\%</math></p> <p>% protein ở trạng thái gấp: <math>\%P_g = 100\% - 74,67\% = 25,33\%</math></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 2/8<br>2/8<br>2/8<br>2/8 |
| c   | <p>Khi thêm doxycycline, <math>\%P_g</math> tăng 5% <math>\rightarrow \%P_g</math> mới = 30,33%</p> <p><math>\rightarrow \%P_m = 69,67\%</math>.</p> <p>Hằng số cân bằng tại trạng thái mới:</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 2/8                      |

|   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                   |
|---|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
|   | $K_d = \frac{[P_w]}{[P_g]} = \frac{69,67}{30,33} = 2,30$ <p>Biến thiên năng lượng tự do:</p> $\Delta_r G^{\circ}_{\text{dox}} = -RT \ln K_d = -8,314 \times 355 \times \ln(2,30) = -2454 \text{ J mol}^{-1}$ $\Delta G^{\circ}_{\text{dox-pro}} = \Delta_r G^{\circ}_{\text{dox}} - \Delta_r G^{\circ} = -2454 - (-3190) = 735 \text{ J mol}^{-1}$ | 4/8<br>3/8<br>3/8 |
| d | <p>20% protein liên kết với amoxicillin ở nồng độ 100 <math>\mu\text{M}</math></p> $K = \frac{[P - \text{Amo}]}{[P][\text{Amo}]} = \frac{0,2}{0,8 \times 100 \times 10^{-6}} = 2500$                                                                                                                                                               | 4/8               |

| Câu                     | Nội dung                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                      |       |       |                |     |      |                         |                      |                      |      |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-------|-------|----------------|-----|------|-------------------------|----------------------|----------------------|------|
| 3                       | <p><b>Câu 3. (4,0 điểm) Động học của phản ứng chuyển hóa phức chất carbonyl</b></p> <p><b>Z1</b> là một phức chất carbonyl bốn nhân của kim loại chuyển tiếp <b>M</b>, là một chất xúc tác hiệu quả cho phản ứng hydroformyl hóa alkene. Khi có mặt carbon monoxide (CO), <b>Z1</b> chuyển hóa thuận nghịch thành phức chất hai nhân <b>Z2</b>. Phần trăm khối lượng <b>M</b> trong <b>Z1</b> và <b>Z2</b> lần lượt là 41,23% và 34,48%.</p> <p>3.1. a) Xác định kim loại <b>M</b> và công thức hóa học của <b>Z1</b>, <b>Z2</b>. <i>Biết: Z1 có cấu tạo được biểu diễn trong Hình 3.1.</i></p> <p>b) Xác định công thức cấu tạo của <b>Z2</b>, biết rằng nguyên tử trung tâm trong <b>Z2</b> tuân theo quy tắc 18 electron.</p> <p>3.2. Khi nghiên cứu động học quá trình chuyển hóa <b>Z1</b> thành <b>Z2</b>, người ta nhận thấy tốc độ phản ứng tổng quát (<math>w</math>) phụ thuộc vào nồng độ <b>Z1</b> và áp suất CO (<math>P_{CO}</math>) theo phương trình: <math>w = k_0 \times [Z1] = [k_1 \times P_{CO} + k_2 \times (P_{CO})^2] \times [Z1]</math> trong đó <math>k_0</math> là hằng số tốc độ hiệu dụng tổng quát, <math>k_1, k_2</math> là các hằng số xác định từ thực nghiệm.</p> <table border="1" data-bbox="662 728 1181 817"> <tr> <td>T, K</td><td>343,0</td><td>365,0</td></tr> <tr> <td><math>P_{CO}</math>, bar</td><td>4,5</td><td>96,5</td></tr> <tr> <td><math>k_0</math>, s<sup>-1</sup></td><td><math>3,5 \times 10^{-6}</math></td><td><math>8,2 \times 10^{-4}</math></td></tr> </table> <p>Giá trị của <math>k_0</math> ở các nhiệt độ và áp suất khác nhau được cho trong bảng dưới đây.</p> <p>a) Xác định giá trị của <math>k_2</math> ở hai nhiệt độ 343,0 K và 365,0 K.</p> <p>b) Tính năng lượng hoạt hóa (<math>E_a</math>) ứng với hằng số <math>k_2</math>. Coi trong khoảng nhiệt độ nghiên cứu, hằng số thực nghiệm Arrhenius (<math>A</math>) trong phương trình Arrhenius không phụ thuộc vào nhiệt độ.</p> <p>3.3. Một cơ chế phản ứng được đề xuất để giải thích dữ liệu động học như sau:</p> $Z1 + CO \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} Q1 \text{ (I)}$ $Q2 \xrightarrow{k_2} 2Q3 \text{ (III)}$ $Q1 + CO \xrightarrow{k_3} Q2 \text{ (II)}$ $Q3 + CO \xrightarrow{k_4} Z2 \text{ (IV)}$ <p>a) Dựa trên cơ chế được đề xuất, hãy thiết lập phương trình tốc độ tạo thành <b>Z2</b> theo nồng độ của <b>Z1</b> và CO, giả sử rằng nồng độ của các trung gian <b>Q2</b>, <b>Q3</b> không đổi theo thời gian, và nồng độ của <b>Q1</b> được xác định theo cân bằng ở giai đoạn đầu tiên.</p> <p>b) Xác định điều kiện để cơ chế này phù hợp với dữ liệu thực nghiệm.</p> | T, K                 | 343,0 | 365,0 | $P_{CO}$ , bar | 4,5 | 96,5 | $k_0$ , s <sup>-1</sup> | $3,5 \times 10^{-6}$ | $8,2 \times 10^{-4}$ | 32/8 |
| T, K                    | 343,0                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 365,0                |       |       |                |     |      |                         |                      |                      |      |
| $P_{CO}$ , bar          | 4,5                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 96,5                 |       |       |                |     |      |                         |                      |                      |      |
| $k_0$ , s <sup>-1</sup> | $3,5 \times 10^{-6}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | $8,2 \times 10^{-4}$ |       |       |                |     |      |                         |                      |                      |      |
| 1.a                     | <b>M:</b> Co, <b>Z1:</b> Co <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> , <b>Z2:</b> Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 3x2/8                |       |       |                |     |      |                         |                      |                      |      |
| 3.1.b                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 2/8                  |       |       |                |     |      |                         |                      |                      |      |
| 3.2.a                   | <p>Biến đổi biểu thức ban đầu thành dạng:</p> $\frac{k_0}{P_{CO}} = k_1 + k_2 \times P_{CO}$ <p>Giải các hệ phương trình thu được:</p> <p>Thu được: Tại 343K: <math>k_2 = 2,98 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-2}</math>; (<math>k_1 = 6,43 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1}</math>)</p> <p>Tại 365K: <math>k_2 = 7,74 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-2}</math>; (<math>k_1 = 1,03 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1}</math>)</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 3/8<br>3/8           |       |       |                |     |      |                         |                      |                      |      |
| 3.2.b                   | <p>Phương trình Arrhenius: <math>k = A \times \exp(-E_a/(RT))</math></p> $\ln \frac{k_2(T_2)}{k_2(T_1)} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ $\Rightarrow E_a = \ln \frac{k_2(T_2)}{k_2(T_1)} \times \frac{R \times T_1 \times T_2}{T_2 - T_1} = \ln \frac{7,74}{2,98} \times \frac{8,314 \times 365 \times 343}{(365 - 343)} = 45,16 \text{ kJ mol}^{-1}$                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 4/8                  |       |       |                |     |      |                         |                      |                      |      |

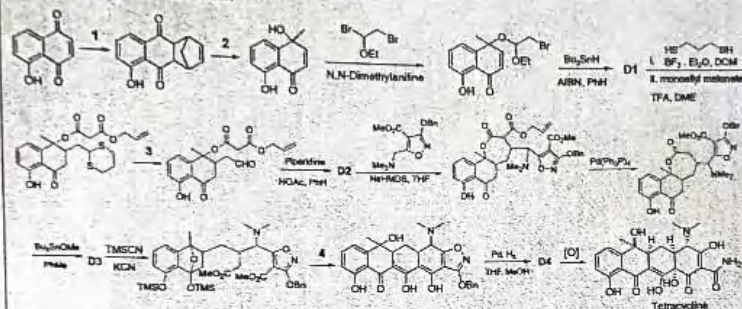
|       |                                                                                                                                                                                                                                    |     |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.3.a | $w_2 = k_d \times [Q3] \times P_{CO}$                                                                                                                                                                                              |     |
|       | $\frac{d[Q3]}{dt} = 2k_c[Q2] - k_d \times [Q3] \times P_{CO} = 0 \Rightarrow 2k_c[Q2] = k_d \times [Q3] \times P_{CO}$                                                                                                             | 3/8 |
|       | $\frac{d[Q2]}{dt} = k_b[Q1] \times P_{CO} - k_c[Q2] = 0 \Rightarrow k_b[Q1] \times P_{CO} = k_c[Q2]$                                                                                                                               | 3/8 |
|       | $[Q1] = \frac{k_a[Z1] \times P_{CO}}{k-a} \Rightarrow k_c[Q2] = k_b \frac{k_a[Z1] \times P_{CO}}{k-a} \times P_{CO}$                                                                                                               | 2/8 |
|       | $w_2 = k_d \times [Q3] \times P_{CO} = 2k_c[Q2] = \frac{2k_a k_b [Z1] \times P_{CO}^2}{k-a}$                                                                                                                                       | 2/8 |
| 3.3.b | $w_2 = \frac{2k_a k_b [Z1] \times P_{CO}^2}{k-a} = k_2 \times P_{CO}^2 [Z1]$                                                                                                                                                       |     |
|       | Từ thực nghiệm: $w = k_0 \times [Z1] = [k_1 \times P_{CO} + k_2 \times (P_{CO})^2] \times [Z1]$                                                                                                                                    | 2/8 |
|       | Cơ chế đề xuất phù hợp với thực nghiệm khi áp suất $P_{CO}$ rất lớn. Khi đó $k_2 \times P_{CO}^2 \gg k_1 \times P_{CO}$ và $w = [k_1 \times P_{CO} + k_2 \times (P_{CO})^2] \times [Z1] \approx k_2 \times (P_{CO})^2 \times [Z1]$ | 2/8 |

| Câu | Nội dung                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Điểm  |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 4   | <p><b>Câu 4. (4,0 điểm) Đại cương về hóa học hữu cơ</b></p> <p>4.1. Cho các hợp chất hữu cơ sau:</p> <p>Hãy cho biết (không cần giải thích) mỗi phát biểu sau đây là ĐÚNG hay SAI và ghi kết quả vào bài làm:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;">  <p><b>A1</b></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><b>A2</b></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><b>A3</b></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><b>A4</b></p> </div> </div> <p>a) Hợp chất <b>A2</b> có 8 đồng phân lập thể.<br/> b) Cả bốn hợp chất <b>A1</b>, <b>A2</b>, <b>A3</b> và <b>A4</b> đều là những chất quang hoạt.<br/> c) Số đồng phân lập thể của <b>A3</b> và <b>A4</b> là bằng nhau.<br/> d) Số đồng phân lập thể của <b>A1</b> và <b>A2</b> là bằng nhau.</p> <p>4.2. Vẽ công thức cấu tạo sản phẩm của các phản ứng sau:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>a)</p>  <p>Phổ IR của <b>B1</b> thấy có các số sóng ở 3550 cm<sup>-1</sup> (tù); 1740 cm<sup>-1</sup> (mạnh); 1680 cm<sup>-1</sup> (mạnh)</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>b)</p>  <p>Phổ IR của <b>B2</b> thấy có các số sóng ở 1730 cm<sup>-1</sup> (mạnh); 1660 cm<sup>-1</sup> (mạnh)</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>c)</p>  <p><b>B3</b> là dẫn xuất của furan; phổ IR của <b>B3</b> có số sóng hấp thụ 1650 cm<sup>-1</sup> (mạnh)</p> </div> <div style="width: 48%;"> <p>d)</p>  <p>Chứa 3 vòng no, trong đó có 2 vòng 5 cạnh; phổ IR có số sóng hấp thụ ở 1720 cm<sup>-1</sup> (mạnh)</p> </div> </div> <p>4.3. Đề xuất cơ chế cho các quá trình chuyển hóa sau:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> <p>a)</p>  </div> <div style="width: 48%;"> <p>b)</p>  </div> </div> <p>4.4. Ranitidine và nizatidine là hai loại thuốc làm giảm tiết acid trong dạ dày, thường được sử dụng trong điều trị bệnh loét dạ dày tá tràng, bệnh trào ngược dạ dày thực quản và hội chứng Zollinger-Ellison. Thuốc có thể được sử dụng theo đường uống hoặc tiêm. Từ các chất cho dưới đây, hãy lập sơ đồ tổng hợp ranitidine và nizatidine.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;">  <p>(CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub><br/>Me<sub>2</sub>NH</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>HS-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>MeHN-SMe</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Me<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Br-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>Et</p> </div> </div> | 32/8  |
| 1   | <p>a) Đúng; b) Sai; c) Sai; d) Đúng</p> <p>Lựa chọn chính xác 1 ý được 1/8đ, 2 ý được 2/8đ, 3 ý được 4/8đ, 4 ý được 8/8đ</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 8/8   |
| 2a. |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 4x2/8 |

|     |                                                                                                                                                                                                                                             |     |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|     |                                                                                                                                                           |     |
| 3a. |                                                                                                                                                           | 4/8 |
| 3b. |                                                                                                                                                          | 4/8 |
| 4   | <p>Sơ đồ tổng hợp ranitidine</p>  <p>Sơ đồ tổng hợp nizatidine</p>  | 4/8 |

**Câu 5. (4,0 điểm) Các chuyển hóa hữu cơ**

5.1. Tetracycline là một loại kháng sinh phổ rộng, có tác dụng kìm khuẩn do ức chế quá trình tổng hợp protein của vi khuẩn. Thuốc hấp thu tốt qua đường tiêu hóa (60% - 70%) nên thường được bào chế dưới dạng uống. Tetracycline đã được G. Stork và cộng sự tổng hợp theo sơ đồ sau:



- a) Chỉ rõ cấu hình (R) hoặc (S) tại mỗi nguyên tử carbon bất đối xứng trong phân tử tetracycline.
- b) Trong số các tác nhân sau đây, hãy chọn tác nhân/điều kiện phản ứng phù hợp với các bước được đánh số (1-4):

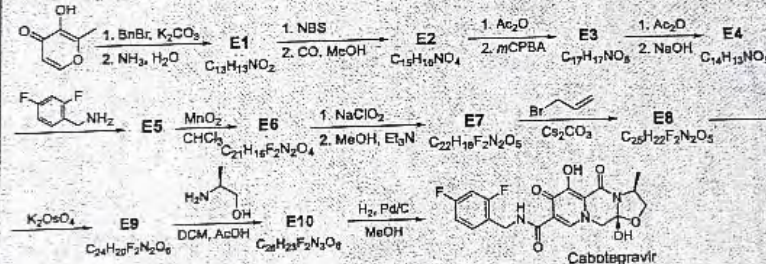
|                                       |                                     |                                                                                     |
|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Buta-1,3-diene, $\text{CHCl}_3$       | $\text{HCl}$ , $\text{H}_2\text{O}$ | i) $\text{MeMgBr}$ , THF; ii) $t^\circ$ , $p$ -xylene                               |
| Cyclopenta-1,3-diene, $\text{CHCl}_3$ | $\text{KH}$ , THF                   | i) $\text{PhI}(\text{OTFA})_2$ , DCM, MeOH; ii) $\text{HCl}$ , $\text{H}_2\text{O}$ |

5

c) Bỏ qua yếu tố lập thể, vẽ công thức cấu tạo các chất từ D1 đến D4.

32/8

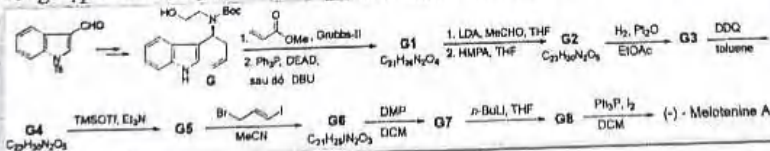
5.2. Cabotegravir là loại thuốc kháng virus, giúp ngăn virus gây suy giảm miễn dịch ở người. Hợp chất này được tổng hợp theo sơ đồ sau:

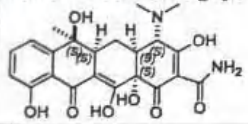
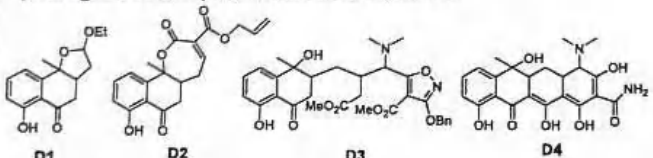
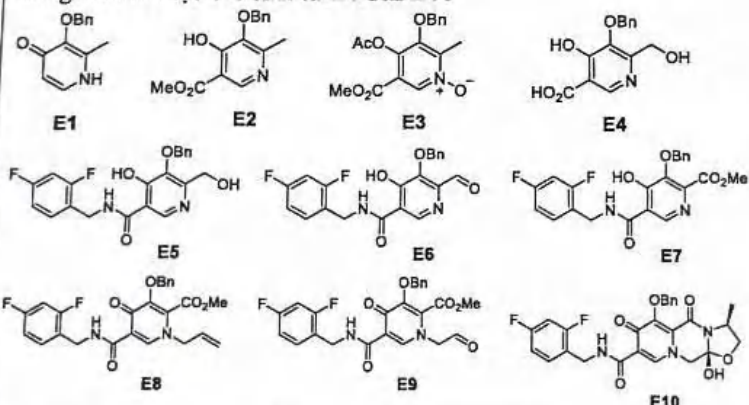
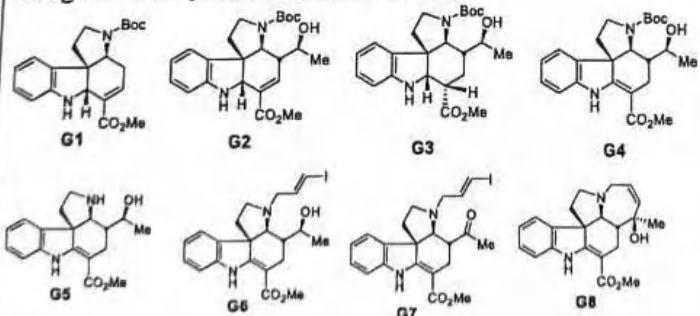


Bỏ qua yếu tố lập thể, vẽ công thức cấu tạo các chất từ E1 đến E10.

5.3. Các alkaloid indole monoterpene thuộc lớp sản phẩm tự nhiên

*Aspidosperma* có cấu trúc phân tử phức tạp và hoạt tính sinh học đa dạng. Năm 2010, Luo và cộng sự đã phân lập (-)-melotenine A, một alkaloid năm vòng lý thú với vòng dihydroazepine đặc trưng. Năm 2013, Zhao và cộng sự đã tổng hợp thành công (-)-melotenine A theo sơ đồ sau:



|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| <p>a) Bỏ qua yêu cầu lập thể, vẽ công thức cấu tạo các chất từ <b>G1</b> đến <b>G10</b>.<br/> b) Hãy cho biết phát biểu nào sau đây là <b>không</b> đúng? (viết đáp án vào bài làm)<br/> A. Hợp chất <b>G</b> và (-)-melotenine A đều là các chất quang hoạt.<br/> B. Lực base của hợp chất <b>G</b> mạnh hơn của (-)-melotenine A.<br/> C. Hợp chất <b>G</b> và (-)-melotenine A đều tạo được liên kết hydrogen nội phân tử.<br/> D. Phổ cộng hưởng từ proton (<math>^1\text{H-NMR}</math>) của (-)-melotenine A có 3 tín hiệu singlet của <math>\text{H-C}_{\text{sp}^3}</math>.</p> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                |
| 5.1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | <p>Cấu hình của các nguyên tử carbon bất đối trong phân tử tetracycline:</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 5x1/8          |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | <p>i) (1) – Cyclopenta-1,3-diene, <math>\text{CHCl}_3</math><br/> (2) – <i>i</i>) <math>\text{MeMgBr}</math>, THF; <i>ii</i>) <math>t^\circ</math>, <i>p</i>-xylene<br/> (3) – <i>i</i>) <math>\text{PhI}(\text{OTFA})_2</math>, DCM, MeOH; <i>ii</i>) <math>\text{HCl}</math>, <math>\text{H}_2\text{O}</math><br/> (4) – <math>\text{KH}</math>, THF<br/> ii) Công thức cấu tạo các chất từ <b>D1</b> đến <b>D4</b></p>  | 4x1/8<br>4x1/8 |
| 5.2                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | <p>Công thức cấu tạo các chất từ <b>E1</b> đến <b>E10</b></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 10/8           |
| 5.3a.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | <p>Công thức cấu tạo các chất từ <b>G1</b> đến <b>G8</b></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 8/8            |
| 5.3b.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Chọn đáp án B                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 1/8            |