VNM-2 C-0 C-1

VNM-2 C-0 C
Anh Nguyen

IChO
General instructions
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

G0-1

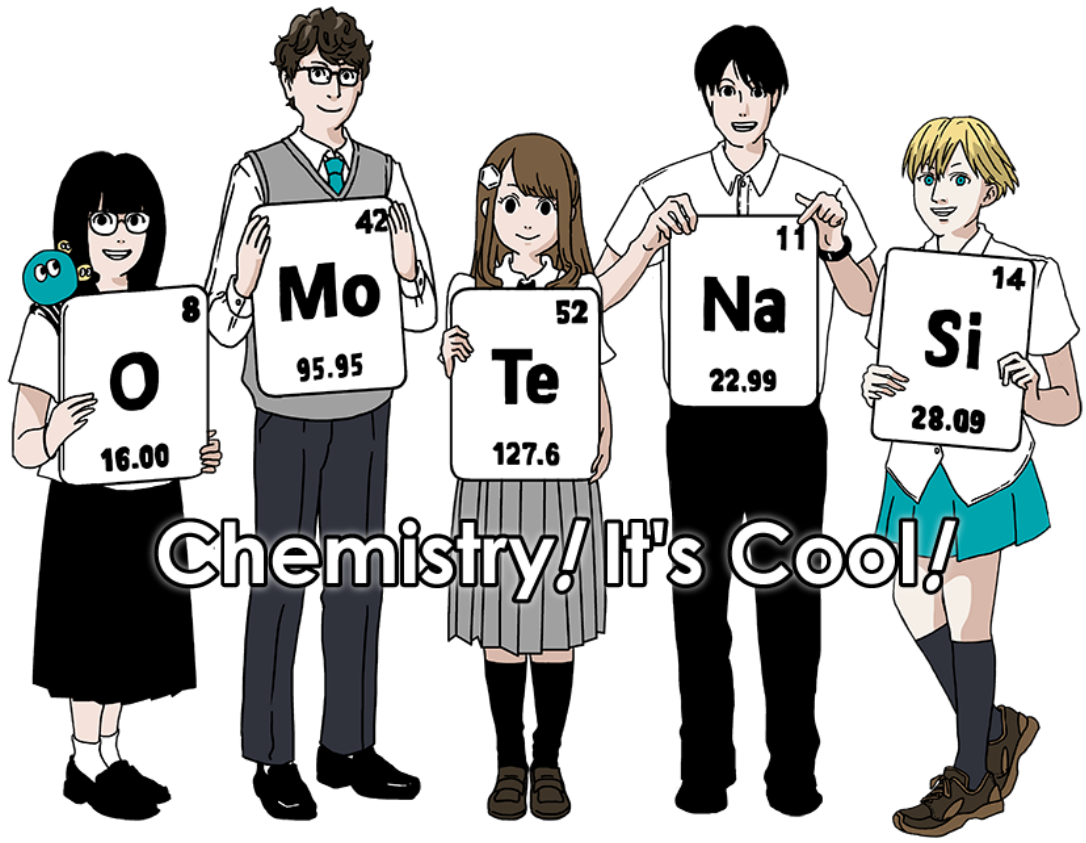
Vietnamese (Vietnam)

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO2021 Japan

25th July – 2nd August, 2021

https://www.icho2021.org



G0-2

Vietnamese (Vietnam)

Hướng dẫn chung

- Thí sinh chỉ sử dụng bút một màu để viết câu trả lời.
- Máy tính không được có chức năng lập trình.
- Bài thi có **9 câu**.
- Thí sinh có thể làm các câu không theo thứ tự.
- Thí sinh có **5 giờ** để làm bài.
- Thí sinh **bắt đầu** làm bài khi có lệnh **START**.
- Tất cả các phần trả lời phải viết vào các ô trả lời tương ứng trong tờ **bài làm** bằng bút đã cho. Nếu cần giấy nháp, thí sinh có thể sử dụng mặt sau của tờ câu hỏi. Chú ý là câu trả lời viết ngoài ô trả lời sẽ không được chấm điểm.
- Trình bày các tính toán có liên quan trong các ô trả lời. Điểm tối đa chỉ được cho khi bài làm được trình bày đầy đủ.
- Giám thị thông báo **30-phút** trước khi có lệnh **STOP**.
- Thí sinh **phải dừng** làm bài khi có lệnh **STOP**. Nếu thí sinh không dừng viết khi thời gian kết thúc thì bài thi sẽ không được chấm điểm.
- Bản chính thức bằng tiếng Anh của bài thi chỉ được cung cấp cho thí sinh khi cần làm rõ câu hỏi.
- Thí sinh không được phép ra khỏi vị trí khi không có sự cho phép của giám thị. Nếu thí sinh cần hỗ trợ (máy tính hỏng, đi vệ sinh, v.v...), thí sinh giơ tay xin phép và đợi đến khi giám thị đến.

CHÚC MAY MẮN!

Câu hỏi và Thang điểm

	Tiêu đề	Điểm tổng	Phần trăm
1	Hydrogen tại bề mặt kim loại	**24**	**11**
2	Viên nang đồng vị	**35**	**11**
3	Định luật Lambert–Beer	**22**	**8**
4	Hoá học oxi hoá khử của Zinc	**32**	**11**
5	Silicon huyền bí	**60**	**12**
6	Hoá học chất rắn của các kim loại chuyển tiếp	**45**	**13**
7	”Chơi đùa” với hệ thơm không benzen	**36**	**13**
8	Động lực học phân tử hữu cơ và tính không trùng vật ảnh của chúng	**26**	**11**
9	Giống và không giống viên nang	**23**	**10**
		Tổng	**100**

Hằng số vật lý và Phương trình

Hằng số

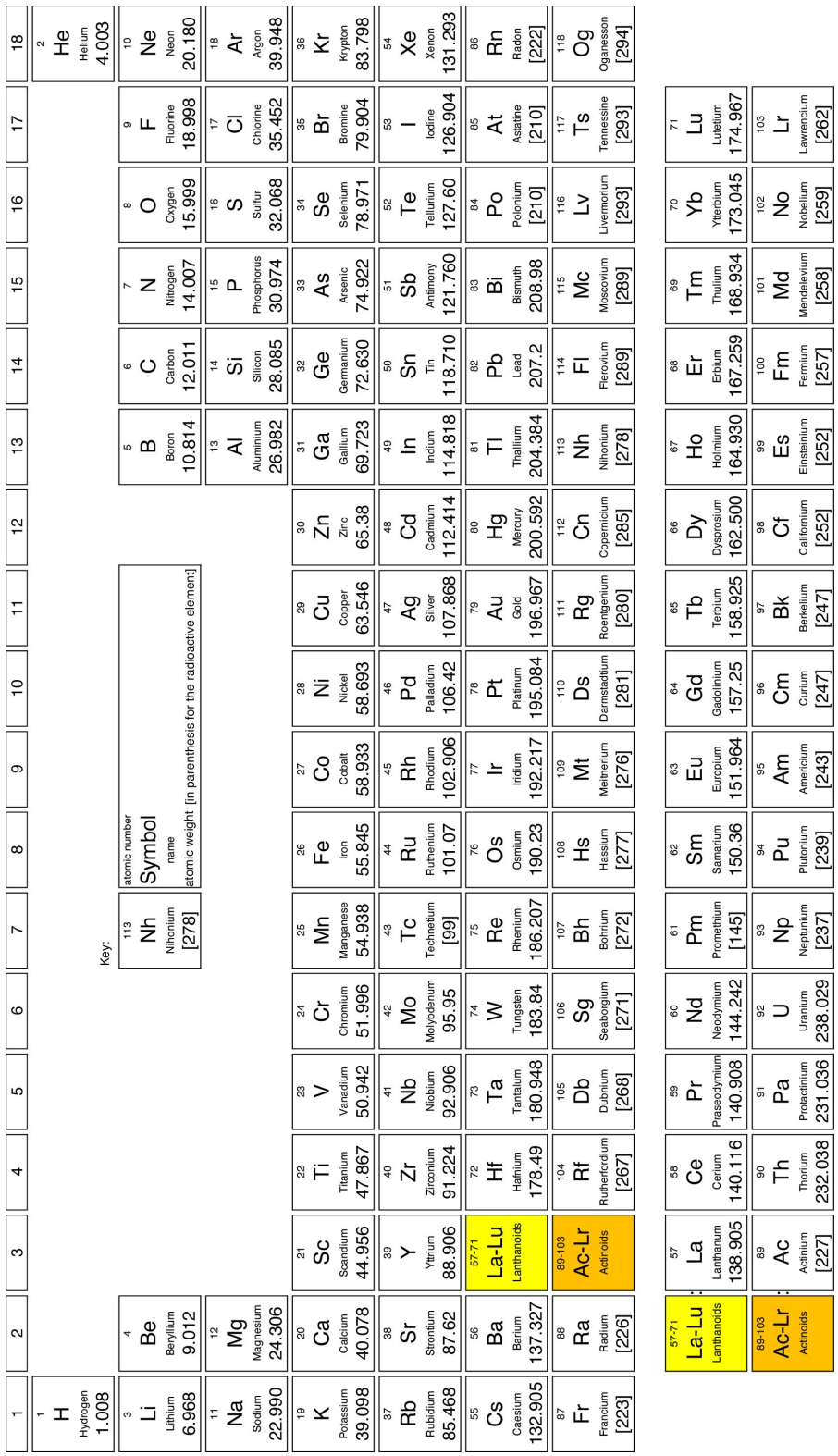
Tốc độ ánh sáng trong chân không	$c = 2.99792458 \times 10^{8}$ m s^{-1}
Hằng số Planck	$h = 6.62607015 \times 10^{-34}$ J s
Điện tích nguyên tố	$e = 1.602176634 \times 10^{-19}$ C
Khối lượng electron	$m_{\mathrm{e}} = 9.10938370 \times 10^{-31}$ kg
Hằng số điện (khả năng cho phép của chân không)	$\varepsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12}$ F m^{-1}
Hằng số Avogadro	$N_{\mathrm{A}} = 6.02214076 \times 10^{23}$ mol^{-1}
Hằng số Boltzmann	$k_{\mathrm{B}} = 1.380649 \times 10^{-23}$ J K^{-1}
Hằng số Faraday	$F = N_{\mathrm{A}} \times e = 9.64853321233100184 \times 10^{4}$ C mol^{-1}
Hằng số khí	$R = N_{\mathrm{A}} \times k_{\mathrm{B}} = 8.31446261815324$ J K^{-1} mol^{-1} $= 8.2057366081 \times 10^{-2}$ L atm K^{-1} mol^{-1}
Đơn vị khối lượng nguyên tử thống nhất	$u = 1$ Da $= 1.66053907 \times 10^{-27}$ kg
Áp suất tiêu chuẩn	$p = 1$ bar $= 10^{5}$ Pa
Áp suất khí quyển	$p_{\mathrm{atm}} = 1.01325 \times 10^{5}$ Pa
Nhiệt độ không	$0\,^{\circ}$C $= 273.15$ K
Ångstrom	1 Å $= 10^{-10}$ m
Picometer	1 pm $= 10^{-12}$ m
Electronvolt	1 eV $= 1.602176634 \times 10^{-19}$ J
Part-per-million	1 ppm $= 10^{-6}$
Part-per-billion	1 ppb $= 10^{-9}$
Part-per-trillion	1 ppt $= 10^{-12}$
pi	$\pi = 3.141592653589793$
Cơ số logarit tự nhiên (số Euler's)	$e = 2.718281828459045$

Phương trình

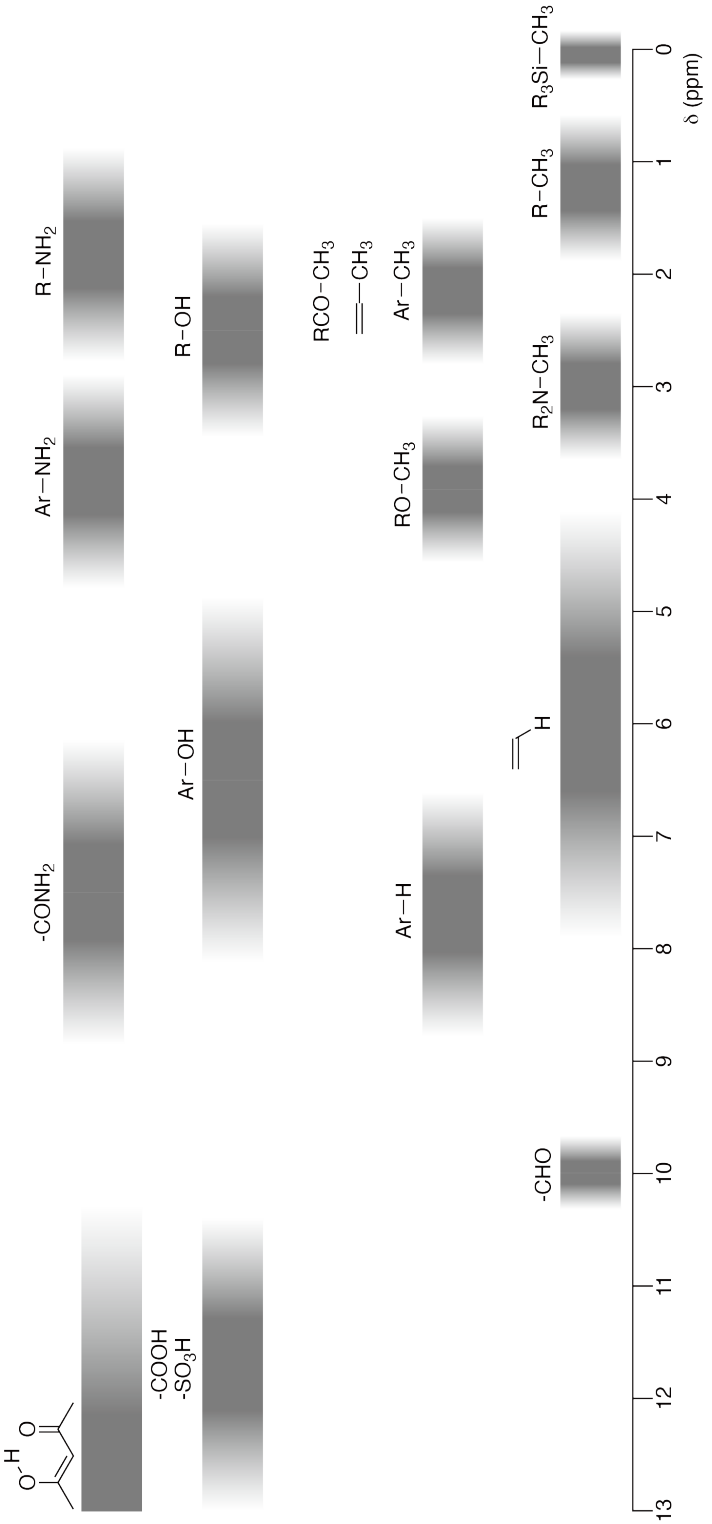
Định luật khí lí tưởng	$PV = nRT$, với P là áp suất, V là thể tích, n là số mol chất, T nhiệt độ tuyệt đối của khí lí tưởng.
Định luật Coulomb's	$F = k_\mathrm{e}\frac{q_1 q_2}{r^2}$, với F lực tĩnh điện, $k_\mathrm{e}(\simeq 9.0 \times 10^9\,\mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$ là hằng số Coulomb's, q_1 và q_2 là giá trị điện tích, và r là khoảng cách giữa các điện tích.
Nguyên lý thứ nhất của nhiệt động lực học	$\Delta U = q + w$, với ΔU là biến thiên nội năng, q là nhiệt cung cấp, w là công thực hiện được.
Enthalpy H	$H = U + PV$
Entropy S theo nguyên lý Boltzmann's	$S = k_\mathrm{B} \ln W$, với W là số trạng thái vi mô.
Biến thiên entropy ΔS	$\Delta S = \frac{q_\mathrm{rev}}{T}$, với q_rev là nhiệt của quá trình thuận nghịch.
Năng lượng tự do Gibbs G	$G = H - TS$ $\Delta_\mathrm{r} G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$, với K là hằng số cân bằng, z là số electron, E° là thế điện cực tiêu chuẩn.
Chỉ số phản ứng Q	$\Delta_\mathrm{r} G = \Delta_\mathrm{r} G^\circ + RT \ln Q$ Cho phản ứng $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$ $Q = \frac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b}$, với $[\mathrm{A}]$ là nồng độ của A.

Biến thiên nhiệt Δq	$\Delta q = nc_{\text{m}}\Delta T$, với c_{m} là nhiệt dung mol không phụ thuộc vào nhiệt độ.
Phương trình Nernst cho phản ứng oxi hoá khử	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF}\ln\frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$, với C_{ox} là nồng độ chất oxi hoá, C_{red} là nồng độ chất khử.
Phương trình Arrhenius	$k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, với k là hằng số tốc độ, A là hệ số trước mũ, E_a là năng lượng hoạt hoá. $\exp(x) = e^x$
Phương trình Lambert–Beer	$A = \varepsilon l c$, với A là độ hấp thụ quang, ε là hệ số hấp thụ mol phân tử, l là độ dài truyền quang, c là nồng độ chất.
Phương trình Henderson–Hasselbalch	Đối với cân bằng $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$, với hằng số cân bằng là K_{a}, $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Năng lượng của một photon	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$, với ν là tần số, λ là bước sóng ánh sáng.
Tổng của một chuỗi hình học	Khi $x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \sum_{i=0}^{n} x^i = \frac{1-x^{n+1}}{1-x}$
Phương trình gần đúng để giải các bài tập	Khi $x \ll 1$, $\frac{1}{1-x} \simeq 1 + x$

Bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố



Độ chuyển dịch hoá học ^{1}H NMR



$\Delta\delta$ cho một nhóm thế alkyl : *ca.* +0.4 ppm

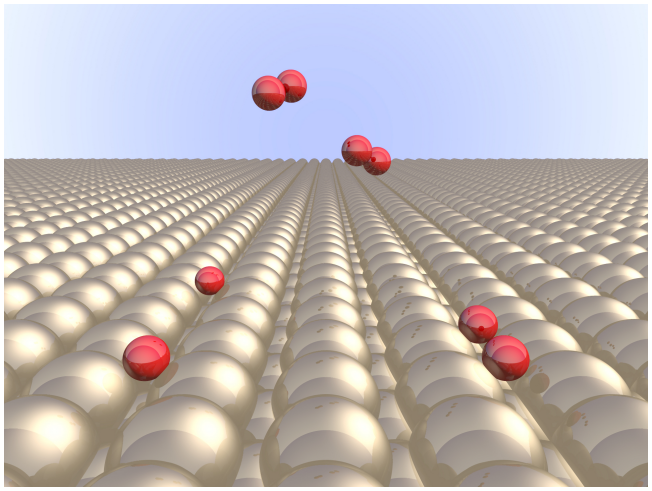
VNM-2 C-1 C
Anh Nguyen

IChO
Problem 1
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Hydrogen tại bề mặt kim loại

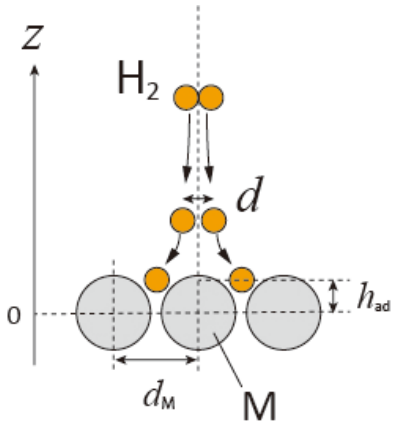
11 % toàn bài							
Câu hỏi	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Điểm tổng**
Điểm tối đa	6	4	5	3	3	3	**24**
Điểm chấm							



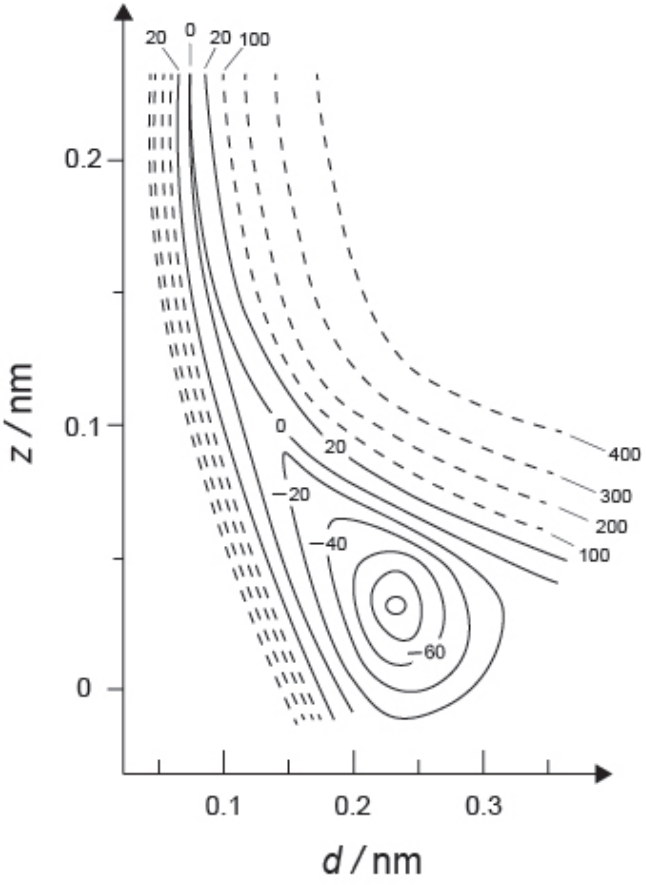
Hydrogen được mong đợi là nguồn năng lượng trong tương lai, không phụ thuộc vào nhiên liệu hóa thạch. Ở đây, chúng ta sẽ xem xét quá trình lưu trữ hydrogen bởi kim loại, có liên quan đến công nghệ lưu trữ và vận chuyển hydrogen.

Phần A

Hydrogen được hấp thụ vào trong khối kim loại qua bề mặt của kim loại, trước tiên xảy ra quá trình hấp phụ của hydrogen trên bề mặt kim loại, $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$, trong đó thể khí và thể hấp phụ được kí hiệu tương ứng là (g) và (ad). Các phân tử hydrogen (H_2) đi đến bề mặt kim loại (M) sẽ phân li ở bề mặt và được hấp phụ dưới dạng nguyên tử H (Hình 1). Ở đây, thế năng của phân tử H_2 được biểu thị qua 2 biến: khoảng cách giữa 2 nguyên tử H, d, và chiều cao tương đối của H so với nguyên tử kim loại bề mặt, z. Cho rằng trục dọc nối hai nguyên tử H song song với bề mặt kim loại và trọng tâm luôn nằm trên đường nét đứt trong Hình 1. Hình 2 là biểu đồ thế năng cho sự phân li tại bề mặt. Các giá trị số biểu thị thế năng theo đơn vị kJ cho 1 mol H_2. Khoảng cách giữa các đường nét liền là 20 kJ mol^{-1}, khoảng cách giữa các đường nét đứt là 100 kJ mol^{-1}, và khoảng cách giữa đường nét liền và nét đứt là 80 kJ mol^{-1}. Năng lượng dao động điểm không được bỏ qua.



Hình 1. Định nghĩa các biến. Lưu ý hình vẽ không thể hiện tỉ lệ.



Hình 2

A.1 Đối với mỗi mục (i) - (iii) sau đây, **hãy chọn** giá trị gần nhất từ các giá trị A – G. 6pt

(i) Khoảng cách giữa hai nguyên tử trong phân tử H_2 ở thể khí
(ii) Khoảng cách giữa các nguyên tử kim loại (d_M trong Hình 1)
(iii) Khoảng cách của nguyên tử H hấp phụ tới bề mặt (h_{ad} trong Hình 1)

A. 0.03 nm	B. 0.07 nm	C. 0.11 nm	D. 0.15 nm
E. 0.19 nm	F. 0.23 nm	G. 0.27 nm	

A.2 Với mỗi mục (i) - (ii) sau, **hãy chọn** giá trị gần nhất từ các giá trị A – H. 4pt

(i) Năng lượng cần thiết để phân liH_2 ở thể khí thành H ở thể khí
$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$
(ii) Năng lượng giải phóng trong quá trình hấp phụ H_2 thể khí
$H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$

A. 20 kJ mol^{-1}	B. 40 kJ mol^{-1}	C. 60 kJ mol^{-1}	D. 100 kJ mol^{-1}
E. 150 kJ mol^{-1}	F. 200 kJ mol^{-1}	G. 300 kJ mol^{-1}	H. 400 kJ mol^{-1}

Phần B

Các nguyên tử hydrogen bị hấp phụ sau đó hoặc được hấp thụ vào trong khối kim loại, hoặc tái kết hợp giải hấp phụ trở lại vào pha khí, như các phản ứng (1a) và (1b). H (ab) tương ứng với nguyên tử hydrogen được hấp thụ vào trong khối kim loại.

$$\mathrm{H_2(g)} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} 2\mathrm{H(ad)} \tag{1a}$$

$$\mathrm{H(ad)} \xrightarrow{k_3} \mathrm{H(ab)} \tag{1b}$$

Tốc độ phản ứng trên mỗi vị trí bề mặt cho các quá trình hấp phụ, giải hấp và hấp thụ lần lượt là $r_1[\mathrm{s}^{-1}], r_2[\mathrm{s}^{-1}]$ và $r_3[\mathrm{s}^{-1}]$ tương ứng như sau:

$$r_1 = k_1 P_{\mathrm{H_2}} (1-\theta)^2 \tag{2}$$

$$r_2 = k_2 \theta^2 \tag{3}$$

$$r_3 = k_3 \theta \tag{4}$$

trong đó, $k_1\,[\mathrm{s}^{-1}\,\mathrm{Pa}^{-1}], k_2\,[\mathrm{s}^{-1}]$ và $k_3\,[\mathrm{s}^{-1}]$ là các hằng số tốc độ phản ứng và $P_{\mathrm{H_2}}$ là áp suất của $\mathrm{H_2}$. Trong số các tâm sẵn có trên bề mặt, θ ($0 \le \theta \le 1$) là tỉ lệ phần tâm bị chiếm bởi các nguyên tử H. Giả thiết rằng các quá trình hấp phụ và giải hấp phụ là nhanh so với hấp thụ ($r_1, r_2 \gg r_3$) và θ là không thay đổi.

B.1 r_3 có thể được biểu thị như sau: 5pt

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\dfrac{1}{P_{\mathrm{H_2}} C}}} \tag{5}$$

Lập luận để biểu diễn C theo k_1 và k_2.

Q1-5

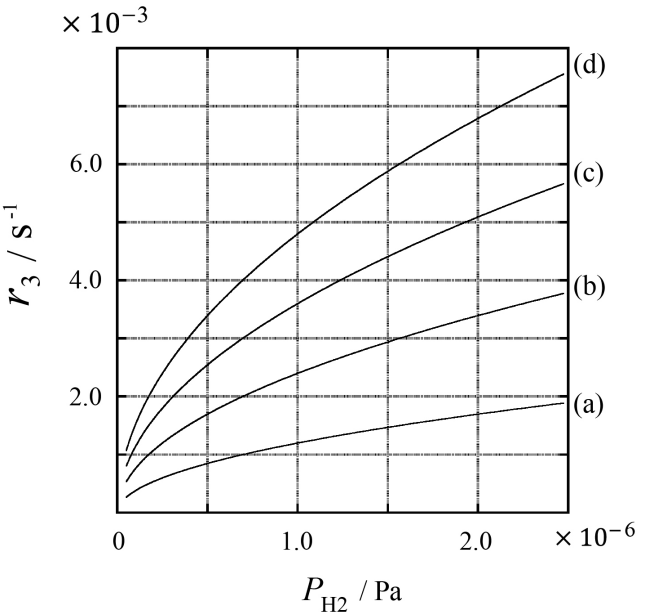
Vietnamese (Vietnam)

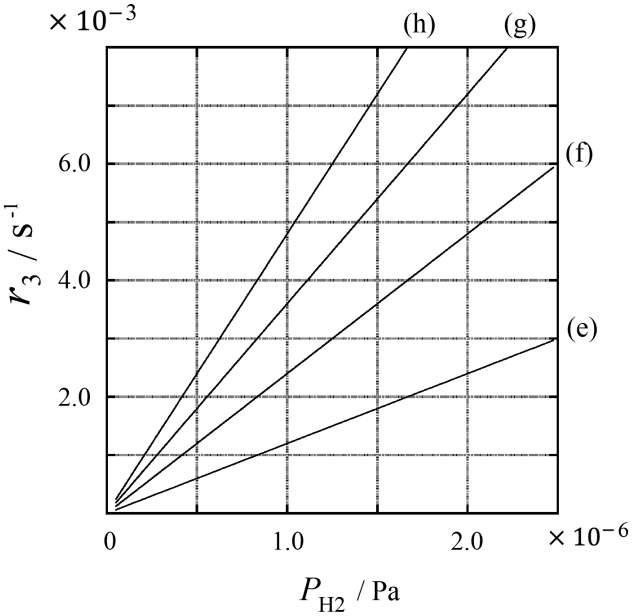
Một mẫu kim loại có diện tích bề mặt $S = 1.0 \times 10^{-3}$ m^2 được đặt trong một bình chứa H_2 có thể tích 1.0×10^{-3} m^3 với $P_{H_2} = 1.0 \times 10^2$ Pa. Mật độ tâm hấp phụ cho nguyên tử hydrogen trên bề mặt là $N = 1.3 \times 10^{18}$ m^{-2}. Nhiệt độ bề mặt được giữ ở $T = 400$ K. Khi phản ứng (1) xảy ra, P_{H_2} giảm với tốc độ không đổi là $v = 4.0 \times 10^{-4}$ Pa s^{-1}. Cho rằng H_2 là khí lí tưởng và thể tích của mẫu kim loại không đáng kể.

B.2 **Lập luận** tính số mol nguyên tử H bị hấp thụ trên một đơn vị diện tích bề mặt trong một đơn vị thời gian, A [mol s^{-1} m^{-2}] — 3pt

B.3 Tại $T = 400$ K, C=1.0×10^2 Pa^{-1}. **Lập luận** tính giá trị của k_3 tại 400 K. Nếu thí sinh không làm được ý **B.2**, sử dụng $A = 3.6 \times 10^{-7}$ mol s^{-1} m^{-2}. — 3pt

B.4 Tại một nhiệt độ T khác, cho biết các giá trị $C = 2.5 \times 10^3$ Pa^{-1} và $k_3 = 4.8 \times 10^{-2}$ s^{-1}. Xem r_3 như một hàm của P_{H_2} ở nhiệt độ này, **lập luận chọn** đồ thị đúng trong số các đồ thị từ (a) - (h). — 3pt





Hydrogen tại bề mặt kim loại

Phần A

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)

Phần B

B.1 (5 pt)

$C =$ _____

B.2 (3 pt)

$A =$ _____ mol s^{-1} m^{-2}

B.3 (3 pt)

$k_3 =$ _____ s^{-1}

B.4 (3 pt)

VNM-2 C-2 C
Anh Nguyen

IChO
Problem 2
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Viên nang đồng vị

11 % toàn bài					
Câu hỏi	A.1	A.2	A.3	A.4	**Điểm tổng**
Điểm tối đa	8	8	10	9	**35**
Điểm chấm					

Các phân tử nếu chỉ khác nhau về thành phần đồng vị, chẳng hạn như CH_4 và CH_3D, được gọi là các chất đồng vị của nhau. Các chất đồng vị được coi là có các đặc tính hóa học giống nhau. Tuy nhiên, về bản chất, có một sự khác biệt nhỏ.

Cho rằng tất cả các chất trong câu hỏi này đều ở thể khí.

Xét cân bằng sau:

$$^{12}C^{16}O_2 + {}^{12}C^{18}O_2 \rightleftharpoons 2\,{}^{12}C^{16}O^{18}O \qquad K = \frac{[{}^{12}C^{16}O^{18}O]^2}{[{}^{12}C^{16}O_2][{}^{12}C^{18}O_2]} \tag{1}$$

Entropy, S, tăng lên khi tăng số lượng các trạng thái vi mô có thể có của một hệ, W:

$$S = k_B \ln W \tag{2}$$

$W = 1$ cho $^{12}C^{16}O_2$ cũng như cho $^{12}C^{18}O_2$. Ngược lại, $W = 2$ cho một phân tử $^{12}C^{16}O^{18}O$ vì các nguyên tử oxygen là có thể phân biệt được trong phân tử này. Vế phải của cân bằng (1) có hai phân tử $^{12}C^{16}O^{18}O$, $W = 2^2 = 4$.

A.1 Biến thiên enthalpy, ΔH, của (3) là dương ở bất kể nhiệt độ nào. 8pt

$$H_2 + DI \rightleftharpoons HD + HI \quad (3)$$

Lập luận tính các hằng số cân bằng, K, cho (3) tại nhiệt độ rất thấp ($T \to 0$) và rất cao ($T \to +\infty$). Giả sử rằng ΔH hội tụ đến một giá trị không đổi đối với những nhiệt độ rất cao.

ΔH của quá trình sau đây có thể được giải thích bằng dao động phân tử.

$$2HD \rightleftharpoons H_2 + D_2 \qquad K = \frac{[H_2][D_2]}{[HD]^2} \quad (4)$$

Tại $T = 0\ K$, năng lượng dao động của phân tử 2 nguyên tử có tần số dao động là ν [s^{-1}] được biểu thị bằng:

$$E = \frac{1}{2}h\nu \quad (5)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6)$$

Trong đó k là hằng số lực và μ là khối lượng rút gọn, được biểu thị theo khối lượng của hai nguyên tử trong phân tử, m_1 và m_2, theo biểu thức:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (7)$$

A.2 Số sóng dao động của H_2 là 4161.0 cm^{-1}. **Lập luận** tính ΔH của phản ứng sau tại $T = 0\ K$ theo đơn vị là J mol^{-1}. 8pt

$$2HD \rightarrow H_2 + D_2 \quad (8)$$

Giả sử rằng:

- Chỉ có năng lượng dao động đóng góp vào ΔH.
- Giá trị k của H_2, HD, và D_2 là như nhau.
- Khối lượng của H là 1 Da và khối lượng của D là 2 Da.

Tỉ lệ mol của H_2, HD, và D_2 ở trạng thái cân bằng phụ thuộc vào nhiệt độ. Ở đây, Δ_{D_2} được định nghĩa là sự thay đổi tỉ lệ mol của D_2.

$$\Delta_{D_2} = \frac{R_{D_2}}{R^*_{D_2}} - 1 \tag{9}$$

Trong đó, R_{D_2} là $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ trong mẫu và $R^*_{D_2}$ là $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ trong mẫu đó nhưng tại $T \to +\infty$. Cần lưu ý rằng sự phân bố của các đồng vị trở nên ngẫu nhiên tại $T \to +\infty$.

A.3 **Lập luận** tính Δ_{D_2} với hàm lượng D tự nhiên khi trao đổi đồng vị tại trạng thái cân bằng ở nhiệt độ mà hằng số cân bằng K của (4) là 0,300. Giả sử rằng tỉ lệ hàm lượng tự nhiên của D và H lần lượt là 1.5576×10^{-4} và $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$ tương ứng. 10pt

Nói chung, tỉ lệ mol của chất đồng vị hai lần thế, chứa hai nguyên tử đồng vị nặng trong một phân tử, tăng khi nhiệt độ giảm. Chúng ta hãy xem xét tỉ lệ mol của các phân tử CO_2 có khối lượng phân tử là 44 và 47, được mô tả dưới đây là $CO_2[44]$ và $CO_2[47]$. Đại lượng Δ_{47} được định nghĩa là:

$$\Delta_{47} = \frac{R_{47}}{R^*_{47}} - 1 \tag{10}$$

R_{47} là $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ trong mẫu và R^*_{47} là $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ trong mẫu đó nhưng tại $T \to +\infty$. Hàm lượng tự nhiên của các nguyên tử carbon và oxygen được trình bày dưới đây; bỏ qua các đồng vị không được hiển thị ở đây.

	^{12}C	^{13}C
Hàm lượng tự nhiên	0.988888	0.011112

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
Hàm lượng tự nhiên	0.997621	0.0003790	0.0020000

Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của Δ_{47} được cho như sau, trong đó T là nhiệt độ tuyệt đối theo đơn vị K:

$$\Delta_{47} = \frac{36.2}{T^2} + 2.920 \times 10^{-4} \tag{11}$$

A.4 R_{47} của hóa thạch sinh vật phù du thu được từ đáy biển Nam Cực là 4.50865×10^{-5}. **Lập luận** tính nhiệt độ bằng cách sử dụng R_{47}. Nhiệt độ này được hiểu là nhiệt độ không khí trong thời kì sinh vật phù du sinh sống. Chỉ xem xét chất đồng vị phổ biến nhất của $CO_2[47]$ để tính toán. 9pt

Viên nang đồng vị

A.1 (8 pt)

$T \to 0 : K =$ _____ , $T \to +\infty : K =$ _____

A.2 (8 pt)

$\Delta H =$ _____ J mol^{-1}

A.3 (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ _____

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

VNM-2 C-3 C
Anh Nguyen

IChO
Problem 3
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Định luật Lambert–Beer

8 % toàn bài				
Câu hỏi	A.1	B.1	B.2	**Tổng**
Điểm tối đa	10	6	6	**22**
Điểm chấm				

Trong câu hỏi này, bỏ qua sự hấp thụ quang của thành ống đo và dung môi. Nhiệt độ của các dung dịch và các khí được giữ cố định là 25 °C.

Phần A

Một dung dịch **X** được chuẩn bị từ HA và NaA. Nồng độ của $[A^-]$, [HA], và $[H^+]$ trong dung dịch **X** lần lượt là 1.00×10^{-2} mol L^{-1}, 1.00×10^{-3} mol L^{-1}, và 1.00×10^{-4} mol L^{-1}, liên hệ với nhau theo cân bằng acid-base sau:

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+ \qquad K = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \tag{1}$$

Trong phần A, độ dài truyền quang là l. Bỏ qua sự thay đổi khối lượng riêng khi pha loãng. Giả thiết là không có cân bằng nào khác ngoài cân bằng 1.

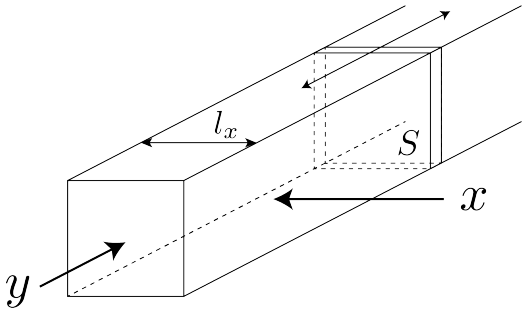
A.1 Độ hấp thụ quang của dung dịch **X** là A_1 ở bước sóng λ_1. Sau đó, dung dịch **X** được pha loãng 2 lần bằng dung dịch hydrochloric acid pH = 2.500. Sau khi pha loãng, độ hấp thụ quang của dung dịch vẫn là A_1 ở λ_1. **Lập luận** tính tỉ lệ $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, với ε_{HA} và ε_{A^-} lần lượt là hệ số hấp thụ mol phân tử của HA và của A^- ở λ_1. 10pt

Phần B

Xét phản ứng sau trong pha khí.

$$\mathrm{D} \rightleftharpoons 2\mathrm{M} \tag{2}$$

Khí D nguyên chất được chứa đầy trong ống đáy vuông thiết diện là S và có thành trong suốt (xem hình dưới) ở áp suất P, và cân bằng được thiết lập khi áp suất toàn phần được giữ cố định ở P. Độ hấp thụ quang của khí là $A = \varepsilon(n/V)l$, với ε, n, V, và l lần lượt là hệ số hấp thụ mol phân tử, số mol khí, thể tích khí, và độ dài truyền quang. Giả thiết rằng tất cả các khí đều là khí lí tưởng.



Sử dụng các kí hiệu sau trong các biến đổi.

	Trạng thái đầu		Tại cân bằng	
	D	M	D	M
Áp suất riêng phần	P	0	p_D	p_M
Số mol	n_0	0	n_D	n_M
Thể tích	V_0		V	

B.1 Độ hấp thụ quang của khí tại bước sóng λ_{B1} đo theo chiều x ($l = l_x$) là A_{B1} ở cả trạng thái ban đầu và tại cân bằng. **Lập luận** tính tỉ lệ $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ ở λ_{B1}, với ε_D và ε_M lần lượt là hệ số hấp thụ mol phân tử của D và của M. 6pt

B.2 Độ hấp thụ quang của khí tại bước sóng λ_{B2} đo theo chiều y là A_{B2} ở cả trạng thái đầu ($l = l_{y0}$) và tại cân bằng ($l = l_y$). **Lập luận** tính tỉ lệ $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ ở λ_{B2}. 6pt

Định luật Lambert–Beer

Phần A

A.1 (10 pt)

(Tiếp tục ở trang sau)

A.1 (cont.)

$\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-} =$ _____

Phần B

B.1 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

B.2 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

VNM-2 C-4 C
Anh Nguyen

IChO
Problem 4
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Hoá học oxi hoá khử của Zinc

11 % toàn bài							
Câu hỏi	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Điểm tổng**
Điểm tối đa	6	5	4	3	5	9	**32**
Điểm chấm							

Zinc từ lâu đã được sử dụng làm hợp kim trong đồng thau và thép. Nước thải các ngành công nghiệp có chứa zinc được xử lý bằng cách kết tủa, khử kết tủa thu được về zinc kim loại để thu hồi và tái sử dụng.

Phần A

Cân bằng hoà tan của zinc hydroxide $Zn(OH)_2(s)$ ở 25 °C và hằng số của các cân bằng có liên quan được cho dưới đây, cân bằng 1–4.

$$Zn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \qquad K_{sp} = 1.74 \times 10^{-17} \tag{1}$$

$$Zn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Zn(OH)_2(aq) \qquad K_1 = 2.62 \times 10^{-6} \tag{2}$$

$$Zn(OH)_2(s) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}(aq) \qquad K_2 = 6.47 \times 10^{-2} \tag{3}$$

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_w = 1.00 \times 10^{-14} \tag{4}$$

Độ tan, S, của zinc (nồng độ của zinc trong dung dịch nước bão hoà) được tính theo phương trình 5.

$$S = [\mathrm{Zn^{2+}(aq)}] + [\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}] + [\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}(aq)}] \tag{5}$$

A.1 Khi các cân bằng 1–4 được thiết lập, **lập luận** tính khoảng pH tại đó $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$ là lớn nhất trong số các dạng $[\mathrm{Zn^{2+}(aq)}]$, $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$ và $[\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}(aq)}]$. 6pt

A.2 Dung dịch nước bão hoà của $\mathrm{Zn(OH)_2(s)}$ ở pH = 7.00 được chuẩn bị và lọc. Thêm NaOH vào phần nước lọc để thu được dung dịch có pH bằng 12.00. **Lập luận** tính phần trăm zinc đã kết tủa trong phần nước lọc khi nâng pH từ 7.00 lên 12.00. Bỏ qua sự thay đổi thể tích và nhiệt độ. 5pt

Phần B

Tiếp theo, nung zinc hydroxide kết tủa được ở trên sẽ cho zinc oxide theo phương trình phản ứng dưới đây:

$$\mathrm{Zn(OH)_2(s) \rightarrow ZnO(s) + H_2O(l)} \tag{6}$$

Sau đó zinc oxide được khử về zinc kim loại bằng phản ứng với hydrogen như sau:

$$\mathrm{ZnO(s) + H_2(g) \rightarrow Zn(s) + H_2O(g)} \tag{7}$$

B.1 Để cho phản ứng (7) xảy ra với áp suất của hydrogen được giữ ở 1 bar, thì cần phải giảm áp suất riêng phần của hơi nước sinh ra.
Lập luận tính giá trị lớn nhất của áp suất riêng phần của hơi nước để phản ứng (7) xảy ra ở 300 °C. Cho, năng lượng tạo thành Gibbs của zinc oxide và hơi nước (ở 300 °C tại áp suất của các khí 1 bar) là $\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2.90 \times 10^2$ kJ mol^{-1} và $\Delta G_{\mathrm{H_2O}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2.20 \times 10^2$ kJ mol^{-1}. 4pt

Zinc kim loại được sử dụng làm điện cực âm (anode) trong pin kim loại-không khí (metal-air batteries). Anode trong loại pin này gồm Zn và ZnO. Phản ứng oxi hoá sau được dùng để sinh ra dòng điện với sức điện động (e.m.f.) E°, ở 25 °C và áp suất 1 bar.

$$\mathrm{Zn(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow ZnO(s)} \qquad E^\circ = 1.65\,\mathrm{V} \tag{8}$$

B.2 Một pin zinc–air cấp điện với cường độ dòng 20 mA trong 24 giờ. **Tính** sự thay đổi khối lượng của điện cực âm (anode) của pin này. 3pt

Núi Fuji

B.3 Xét sự thay đổi e.m.f. của một pin zinc–air theo điều kiện môi trường. **Lập luận** tính giá trị e.m.f. của pin trong điều kiện ở đỉnh núi Fuji, tại đó nhiệt độ và độ cao lần lượt là $-38\,^{\circ}$C (tháng Hai) và 3776 m. Áp suất khí quyển được tính theo công thức sau: 5pt

$$P\,[\text{bar}] = 1.013 \times \left(1 - \frac{0.0065h}{T + 0.0065h + 273.15}\right)^{5.257} \quad (9)$$

ở độ cao h [m] và nhiệt độ T [°C]. Tỉ lệ mol của oxygen trong khí quyển là 21%. Biến thiên năng lượng Gibbs của phản ứng (8) là $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^{\circ}\text{C}) = -3.26 \times 10^2$ kJ mol^{-1} ở $-38\,^{\circ}$C và 1 bar.

B.4 **Tính** biến thiên năng lượng Gibbs của phản ứng (6) ở $25\,^{\circ}$C. Cho các giá trị thế khử chuẩn, $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ và $E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ ở $25\,^{\circ}$C và 1 bar theo (10) và (11) như sau. 9pt

$$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} \qquad E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.77\,\text{V} \quad (10)$$

$$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} \qquad E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23\,\text{V} \quad (11)$$

Hoá học oxi hoá khử của Zinc

Phần A

A.1 (6 pt)

$<$ pH $<$

A.2 (5 pt)

_____ %

Phần B

B.1 (4 pt)

$p_{H_2O=}$ _____ bar

B.2 (3 pt)

_____ g

B.3 (5 pt)

B.4 (9 pt)

$\Delta G^\circ =$ _____ $\mathrm{J\,mol^{-1}}$

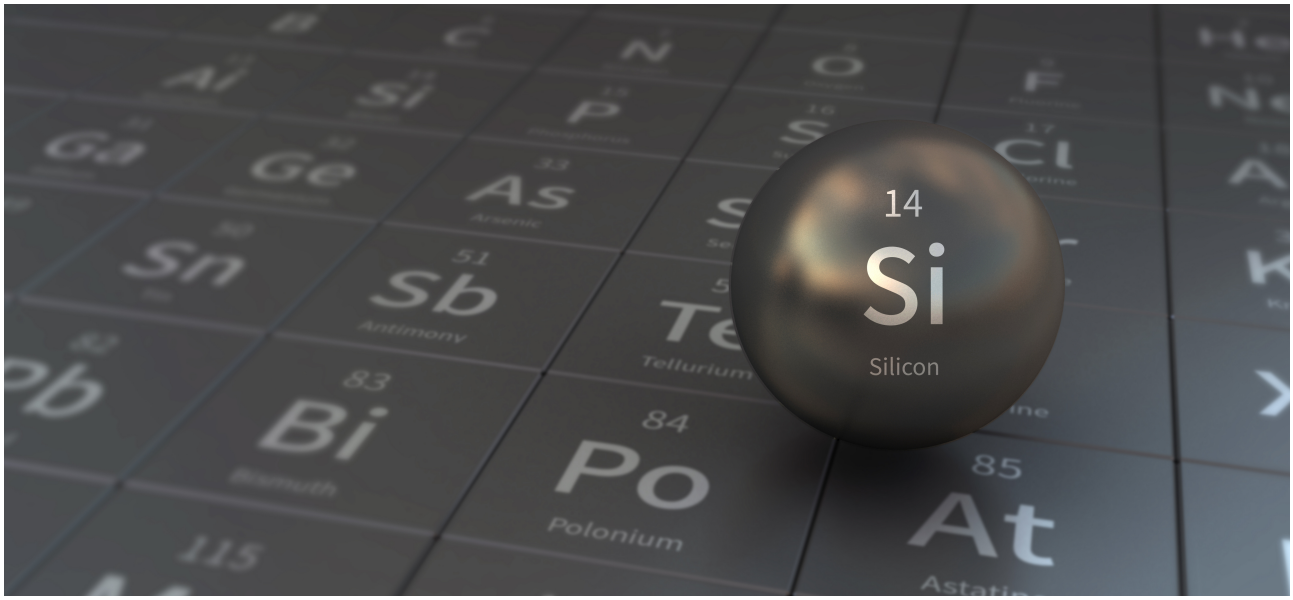
VNM-2 C-5 C
Anh Nguyen

IChO
Problem 5
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Silicon huyền bí

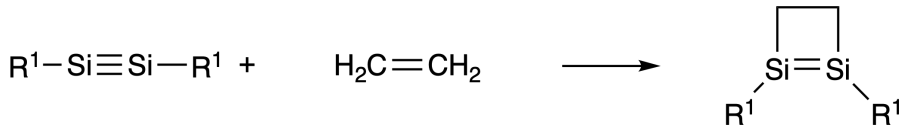
12 % toàn bài								
Câu hỏi	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Điểm tổng**
Điểm tối đa	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Điểm chấm								



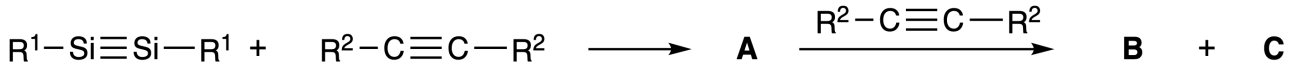
Mặc dù silicon cũng là một nguyên tố nhóm 14 như carbon, nhưng tính chất của chúng lại khác nhau đáng kể.

Phần A

Không giống như liên kết ba carbon-carbon, liên kết ba silicon-silicon trong hợp chất có công thức là $R^1–Si \equiv Si–R^1$(R: nhóm thế hữu cơ) cực kì hoạt động. Ví dụ, nó phản ứng với ethylene để tạo thành một sản phẩm chứa một vòng bốn cạnh.



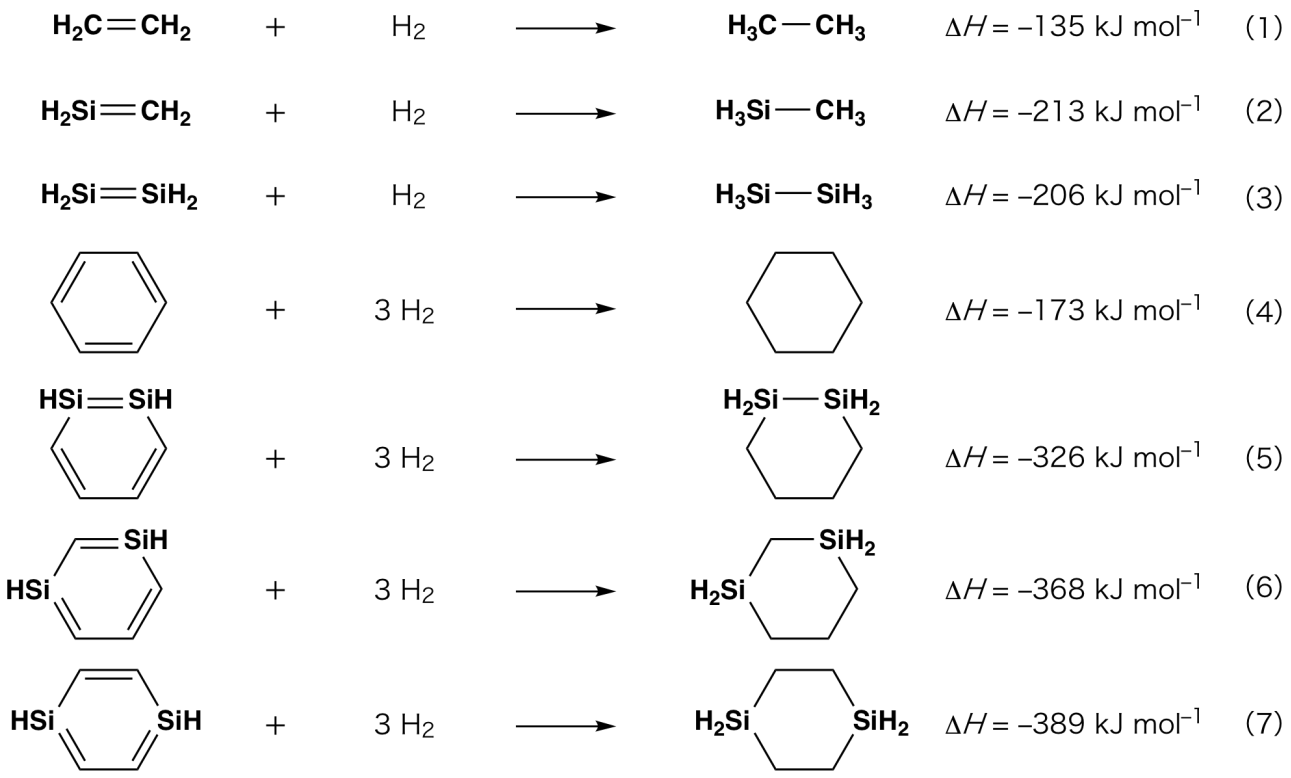
Khi $R^1–Si \equiv Si–R^1$ phản ứng với một alkyne ($R^2–C \equiv C–R^2$), hợp chất vòng bốn cạnh **A** được tạo thành như một chất trung gian ban đầu. Phản ứng tiếp theo của một phân tử $R^2–C \equiv C–R^2$ với **A** tạo ra 2 đồng phân **B** và **C**, cả hai đều có cấu trúc liên hợp mạch vòng giống benzen, được gọi là 'disilabenzenes' chứa một vòng sáu cạnh và có thể được mô tả như $(R^1–Si)_2(R^2–C)_4$.



Phân tích ^{13}C NMR của bộ khung vòng sáu cạnh Si_2C_4 thấy hai tín hiệu cho **B** và một tín hiệu cho **C**.

A.1 **Vẽ** một trong những cấu trúc cộng hưởng có thể có cho mỗi chất **A**, **B** và **C** dùng R^1, R^2, Si và C. 9pt

A.2 **Tính** năng lượng ổn định thơm (ASE), đại lượng mang giá trị dương, cho benzen và **C** (trong trường hợp $R^1 = R^2 = H$). 7pt
Cho biết biến thiên enthalpy trong một số phản ứng hydrogen hóa của hệ không no được trình bày dưới đây (Hình 1).



Hình 1

Khi đun nóng dung dịch **C** trong xylene, nó bị đồng phân hóa tạo ra hỗn hợp cân bằng gồm các hợp chất **D** và **E**. Tỉ lệ số mol là **D**: **E** = 1: 40.0 ở 50.0 ˚C và **D**: **E** = 1: 20.0 ở 120.0 ˚C.

A.3 **Lập luận** tính ΔH phản ứng chuyển **D** thành **E**. Cho rằng ΔH không phụ thuộc vào nhiệt độ. 6pt

Quá trình đồng phân hóa từ **C** sang **D** và đến **E** diễn ra thông qua sự biến đổi liên kết π thành liên kết σ mà không phá vỡ bất kỳ liên kết σ nào. Phân tích ^{13}C NMR thấy một tín hiệu cho khung Si_2C_4 của **D** và hai tín hiệu cho **E**. Bộ khung của **D** không chứa bất kỳ vòng ba cạnh nào, trong khi **E** có hai vòng ba chung một cạnh.

A.4 **Vẽ** công thức cấu tạo của **D** và **E** dùng R^1, R^2, Si và C. 10pt

Phần B

Silicon có khả năng tạo hợp chất phối trí cao (> 4 nhóm thế) với các nguyên tố có độ âm điện lớn chẳng hạn như flo. Cũng như florua kim loại thường được sử dụng làm tác nhân flo hóa, các florua silic có số phối trí cao cũng hoạt động như các tác nhân flo hóa này.

Phản ứng flo hóa CCl_4 bằng Na_2SiF_6 được thực hiện như sau:

- **Chuẩn hóa dung dịch Na_2SiF_6**:

· Chuẩn bị

Dung dịch **F**: 0.855 g Na_2SiF_6 (188.053 g mol^{-1}) hòa tan trong nước (tổng thể tích: 200 mL).

Dung dịch **G**: 6.86 g $Ce_2(SO_4)_3$ (568.424 g mol^{-1}) hòa tan trong nước (tổng thể tích: 200 mL).

· Quy trình

Chuẩn độ kết tủa của dung dịch **F** (50.0 mL) bằng cách thêm từng giọt dung dịch **G** với sự có mặt của xylenol da cam là chất tạo phức với Ce^{3+}làm chất chỉ thị. Sau khi thêm 18.8 mL dung dịch **G**, màu của dung dịch chuyển từ màu vàng sang màu đỏ tươi. Kết tủa được tạo ra là một hợp chất nhị tố có chứa Ce^{3+}, và hợp chất silicon duy nhất tạo ra là $Si(OH)_4$.

B.1 **Viết** và cân bằng phương trình phản ứng của Na_2SiF_6 với $Ce_2(SO_4)_3$ trong quá trình nêu trên. 5pt

- **Phản ứng của CCl_4với Na_2SiF_6:**

(Cho rằng lượng chất do bay hơi là không đáng kể trong các thao tác)

Na_2SiF_6 (x [g]) được thêm vào CCl_4 (500.0 g) và đun nóng đến 300˚C trong một bình phản ứng kín chịu áp suất. Lượng Na_2SiF_6 không phản ứng và NaCl sinh ra đã được loại bỏ bằng cách lọc. Dịch lọc được pha loãng đến tổng thể tích 1.00 L bằng CCl_4 (dung dịch **H**). Phổ ^{29}Si và ^{19}F NMR của dung dịch **H** cho thấy SiF_4 là hợp chất silicon duy nhất. Trong phổ ^{19}F NMR, ngoài SiF_4, đã quan sát được các tín hiệu tương ứng với $CFCl_3$, CF_2Cl_2, CF_3Cl và CF_4 (xem Bảng 1). Các tỉ lệ tích phân trong phổ ^{19}F NMR tỉ lệ với số mol của hạt nhân flo.

Bảng 1

Dữ liệu ^{19}F NMR	$CFCl_3$	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Tỉ lệ tích phân	45.0	65.0	18.0	2.0

SiF_4 bị thủy phân tạo thành H_2SiF_6 theo phương trình (8) sau:

$$3SiF_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2SiF_6 \quad (8)$$

Thêm một lượng nước dư vào 10 mL dung dịch **H** để SiF_4 bị thủy phân hoàn toàn. Sau khi tách, H_2SiF_6 sinh ra từ quá trình thủy phân trong dung dịch nước được trung hòa và chuyển hoàn toàn thành Na_2SiF_6 (dung dịch nước **J**).

Kết tủa Na_2SiF_6 không phản ứng và NaCl sinh ra (được loại bỏ bằng cách lọc ở bước đầu tiên, phần thông tin gạch chân) được hòa tan hoàn toàn trong nước thu được dung dịch (dung dịch **K**; 10.0 L).

Sau đó, các phép chuẩn độ kết tủa sử dụng dung dịch **G** được thực hiện, và các điểm cuối của phép chuẩn độ với **G** như sau:

· Đối với toàn bộ dung dịch **J** thì cần 61.6 mL dung dịch **G**.

· Đối với 100 mL dung dịch **K** thì cần 44.4 mL dung dịch **G**.

Cần lưu ý rằng sự cùng tồn tại của NaCl hoặc SiO_2 không ảnh hưởng đến việc chuẩn độ kết tủa.

B.2	**Tính** khối lượng NaCl tạo ra trong bình phản ứng (phần thông tin được gạch chân), và **tính** khối lượng (x [g]) của Na_2SiF_6 được dùng làm nguyên liệu ban đầu.	15pt

B.3	77.8% CCl_4 được sử dụng làm nguyên liệu ban đầu không phản ứng. **Tính** khối lượng CF_3Cl sinh ra.	8pt

Silicon huyền bí

Phần A

A.1 (9 pt)

A (3 pt)	**B** (3 pt)	**C** (3 pt)

A.2 (7 pt)

C_6H_6 : kJ mol^{-1}, **C** : kJ mol^{-1}

A.3 (6 pt)

ΔH = _____ kJ mol^{-1}

A.4 (10 pt)

D (5 pt)	**E** (5 pt)

Phần B

B.1 (5 pt)

B.2 (15 pt)

(Continued on the next page)

B.2 (cont.)

NaCl : g, Na_2SiF_6 : g

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ g

VNM-2 C-6 C
Anh Nguyen

IChO
Problem 6
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Q6-1

Vietnamese (Vietnam)

Hoá học chất rắn của các kim loại chuyển tiếp

13 % toàn bài											
Câu hỏi	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	**Điểm tổng**
Điểm tối đa	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	**45**
Điểm chấm											

Núi lửa phun trào ở đảo Sakurajima

Phần A

Nhật bản là một trong những nước có số lượng núi lửa nhiều nhất trên Thế giới. Khi các khoáng vật silicate kết tinh lại từ mác-ma, một phần các kim loại chuyển tiếp (M^{n+}) có trong mác-ma sẽ kết hợp vào trong các khoáng silicate. Các ion M^{n+} đề cập trong bài này được phối trí bởi các ion oxide (O^{2-}) và tạo cấu trúc phối trí 4, tứ diện (T_d) trong mác-ma và cấu trúc phối trí 6, bát diện (O_h) trong các khoáng silicate, cả hai cấu trúc này đều ở trạng thái cấu hình spin-cao (high-spin electron configuration). Hệ số phân bố của M^{n+} giữa khoáng silicate và mác-ma, D, được biểu diễn theo phương trình sau:

$$D = \frac{[\mathrm{M}]_s}{[\mathrm{M}]_l}$$

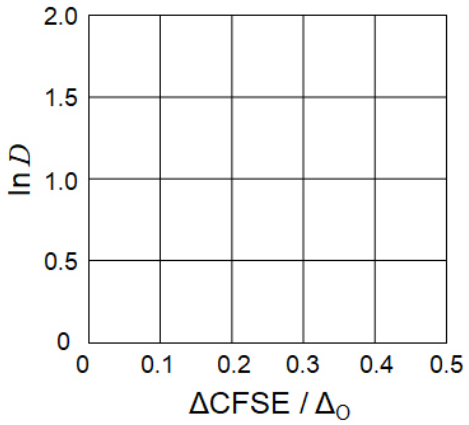
với $[M]_s$ và $[M]_l$ lần lượt là nồng độ của M^{n+} trong khoáng silicate và trong mác-ma. Giá trị D của Cr^{2+}và Mn^{2+} được cho trong bảng sau.

	Cr^{2+}	Mn^{2+}
D	7.2	1.1

Gọi Δ_O và $CFSE^O$ lần lượt là năng lượng phân tách orbital d của M^{n+} và năng lượng ổn định trường tinh thể (the crystal-field stabilization energy) trong trường O_h. Gọi Δ_T và $CFSE^T$ là các năng lượng tương ứng trong trường T_d.

A.1 **Tính** $|CFSE^O - CFSE^T|$ = ΔCFSE theo các giá trị Δ_O của Cr^{2+}, Mn^{2+}, và Co^{2+}; giả thiết $\Delta_T = 4/9\Delta_O$. 6pt

A.2 Cho biết mối quan hệ giữa $\ln D$ và ΔCFSE / Δ_O là tuyến tính khi biểu diễn trong hệ toạ độ Cartesian dưới đây. 3pt
Lập luận tính giá trị D của Co^{2+}.



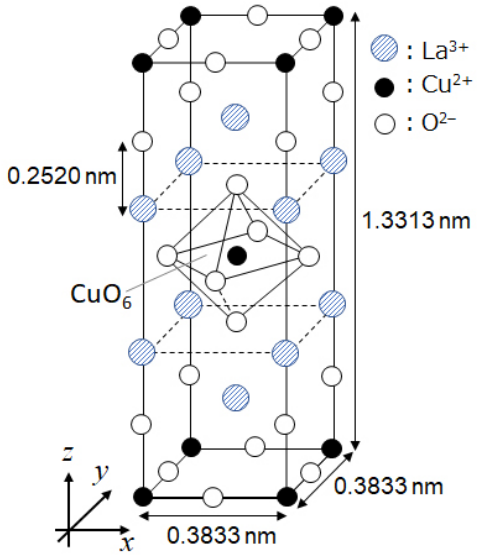
Oxide kim loại MO (M: Ca, Ti, V, Mn, hoặc Co) kết tinh trong cấu trúc đá muối (rock-salt) trong đó M^{n+} tạo thành cấu trúc O_h với cấu hình electron spin-cao. Giá trị năng lượng mạng lưới (lattice enthalpy) của các oxide này được đóng góp chủ yếu là do năng lượng tương tác Coulomb phụ thuộc vào bán kính và điện tích của các ion và một phần đóng góp của giá trị CFSE của M^{n+} trong trường O_h.

A.3 **Chọn** bộ giá trị phù hợp của các giá trị năng lượng mạng lưới [kJ mol^{-1}] từ một trong các lựa chọn từ (a) đến (f) sau. 3pt

	CaO	TiO	VO	MnO	CoO
(a)	3460	3878	3913	3810	3916
(b)	3460	3916	3878	3810	3913
(c)	3460	3913	3916	3810	3878
(d)	3810	3878	3913	3460	3916
(e)	3810	3916	3878	3460	3913
(f)	3810	3913	3916	3460	3878

Phần B

Một oxide hỗn tạp **A**, chứa La^{3+} và Cu^{2+}, tinh thể kết tinh có ô mạng cơ sở tứ phương (tetragonal) được chỉ ra trong Hình 1. Trong cấu trúc octahedron $[CuO_6]$, liên kết Cu–O dọc theo trục *z* (l_z) là dài hơn liên kết này dọc theo trục *x* (l_x), và cấu trúc của $[CuO_6]$ bị biến dạng so với cấu trúc O_h thông thường. Sự biến dạng này để loại bỏ sự suy biến của các orbital e_g ($d_{x^2-y^2}$ và d_{z^2}).



Hình 1

A có thể được tổng hợp theo phương pháp phân huỷ nhiệt (pyrolysis) phức chất **B**, phức chất này được hình thành khi trộn các muối chloride kim loại với diacid $C_4H_2O_4$trong dung dịch ammonia loãng. Sự phân huỷ nhiệt chất **B** trong không khí khô cho thấy khối lượng giảm 29.1% khi nhiệt độ tăng đến 200 °C là do sự mất nước kết tinh, sau đó khối lượng tiếp tục giảm khi nhiệt độ đạt 700 °C là do sự thoát CO_2. Tổng khối lượng bị giảm trong quá trình hình thành **A** từ **B** là 63.6%. Biết rằng chỉ có nước và CO_2 là thoát ra trong quá trình phân huỷ nhiệt.

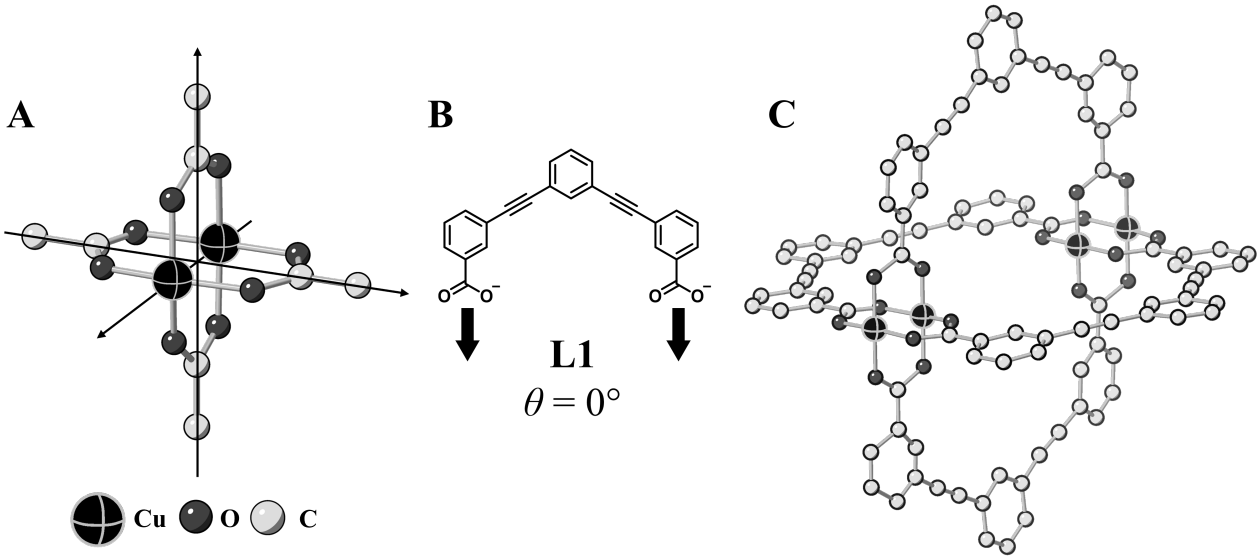
B.1	**Viết** các công thức hoá học của **A** và **B**.	6pt
B.2	**Tính** l_x và l_z , sử dụng Hình 1.	4pt
B.3	Xét Cu^{2+} trong cấu trúc octahedron biến dạng $[CuO_6]$ trong **A** ở Hình 1, **viết** kí hiệu của các orbital ($d_{x^2-y^2}$ và d_{z^2}) của e_g vào (i) và (ii) phù hợp, và **điền** electron vào các mức trong ô nét đứt ở phiếu trả lời.	4pt

A là chất cách điện. Khi một La^{3+} được thay thế bằng một Sr^{2+}, một lỗ trống được tạo ra trong mạng tinh thể, chất pha tạp này có thể dẫn điện. Kết quả là, chất **A** được pha tạp Sr^{2+}là chất siêu dẫn ở dưới 38 K với mật độ lỗ trống là 2.05×10^{27} m^{-3}.

B.4	**Tính** phần trăm Sr^{2+} đã thế vào chỗ La^{3+} dựa vào tỉ lệ mol trong phản ứng thế. Chú ý là hoá trị của các ion và cấu trúc của tinh thể không bị thay đổi trong phản ứng thế.	4pt

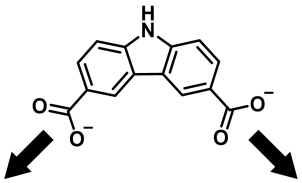
Phần C

$Cu_2(CH_3CO_2)_4$ có chứa 4 nhóm $CH_3CO_2^-$ được phối trí với 2 ion Cu^{2+} (Hình 2A). $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ thể hiện cấu trúc đối xứng cao, với 2 trục đi qua các nguyên tử carbon của 4 nhóm $CH_3CO_2^-$ và một trục đi qua 2 ion Cu^{2+}, các trục này đều vuông góc đôi một với nhau. Khi thay $CH_3CO_2^-$ bằng một phối tử dicarboxylate, thì hình thành "phức lồng" ("cage complex"). Phức lồng $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ (Hình 2C) chứa phối tử dicarboxylate **L1** phẳng (Hình 2B) và Cu^{2+}. Góc θ giữa hướng phối trí của 2 nhóm carboxylate được thể hiện bằng mũi tên trong Hình 2B. Góc này sẽ xác định cấu trúc của phức lồng. Góc θ bằng 0° với phối tử **L1**. Chú ý là các nguyên tử hydrogen không được vẽ trong Hình 2.



Hình 2

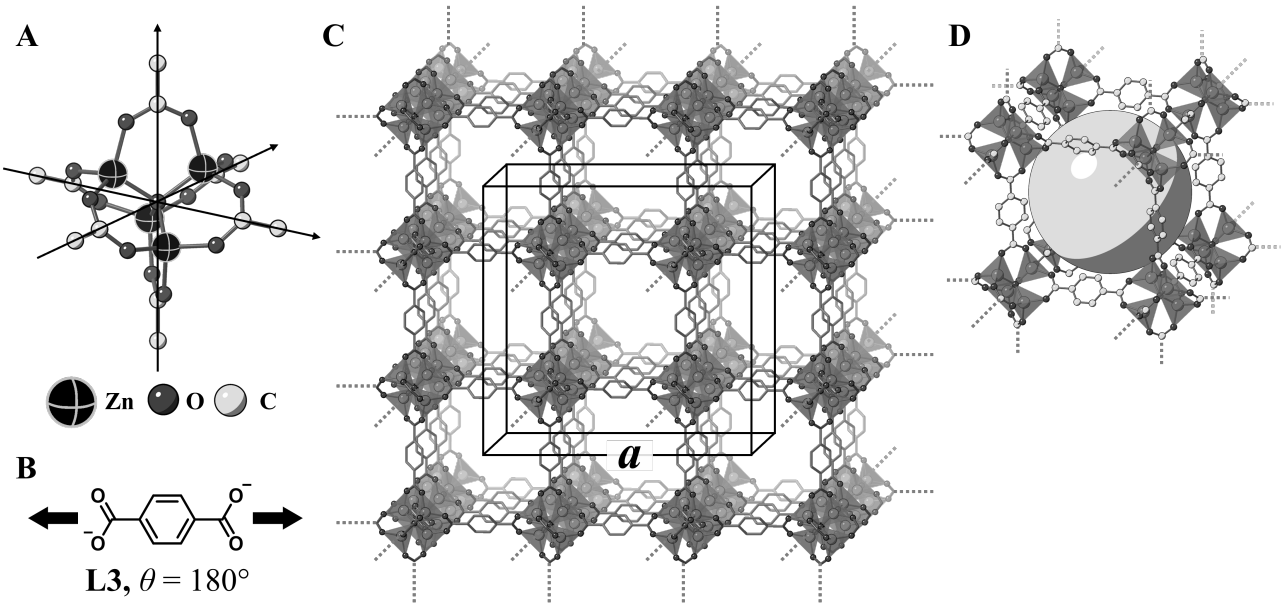
C.1 Góc θ của phối tử dicarboxylate **L2** phẳng dưới đây là cố định bằng 90˚. Nếu thành phần của phức lồng hình thành từ **L2** và Cu^{2+} là $Cu_n(\mathbf{L2})_m$, **cho biết** các giá trị số nguyên nhỏ nhất của *n* và *m*. Giả thiết rằng chỉ các nhóm CO_2^- của **L2** tạo phối trí với ion Cu^{2+}. 5pt



L2

$\theta = 90°$

Một phức của zinc, $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, chứa 4 ion Zn^{2+} tứ diện, 6 ion $CH_3CO_2^-$, và một ion O^{2-} (Hình 3A). Trong phức $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$, ion O^{2-} được đặt tại trung tâm, và 3 trục đi qua các nguyên tử carbon của $CH_3CO_2^-$ và vuông góc đôi một với nhau. Khi dùng phối tử *p*-benzenedicarboxylate (Hình 3B, **L3**, θ = 180°) thay thế phối tử $CH_3CO_2^-$, các đám Zn^{2+} (clusters) liên kết với nhau tạo thành dạng tinh thể rắn (**X**) được gọi là "polymer phối trí lỗ xốp" ("porous coordination polymer") (Hình 3C). Thành phần của **X** là $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$, và nó có cấu trúc tinh thể dạng lập phương với các lỗ rỗng kích thước nano. Mỗi lỗ rỗng được thể hiện là hình cầu trong Hình 3D, và mỗi cấu trúc tứ diện của Zn^{2+} được biểu diễn bằng hình polyhedron màu xám đậm trong Hình 3C và 3D. Chú ý là các nguyên tử hydrogen không được vẽ trong Hình 3.



Hình 3

C.2	**X** có ô mạng cơ sở lập phương với độ dài a (Hình 3C) và khối lượng riêng là 0.592 g cm^{-3}. **Tính** a theo [cm].	5pt

C.3	**X** chứa một số lượng lớn các lỗ rỗng, và 1 g chất **X** có thể chứa được 3.0×10^2 mL khí CO_2 trong các lỗ rỗng ở 1 bar và 25 °C. **Lập luận** tính số phân tử CO_2 trung bình trong mỗi lỗ rỗng.	5pt

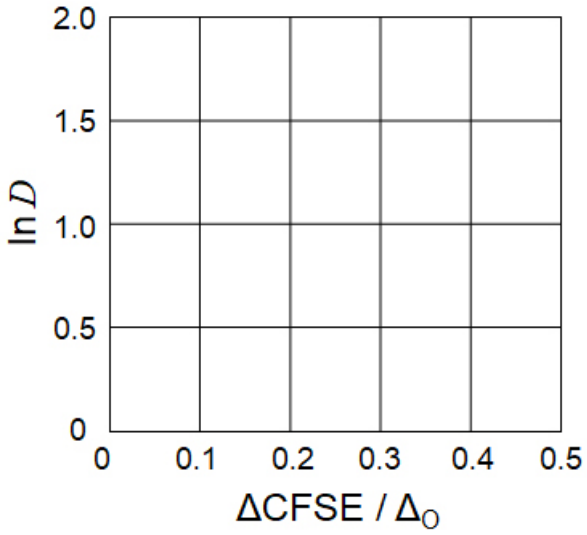
Hoá học chất rắn của các kim loại chuyển tiếp

Phần A

A.1 (6 pt)

Cr^{2+} : _____ Δ_O, Mn^{2+} : _____ Δ_O , Co^{2+} : _____ Δ_O

A.2 (3 pt)



D : _____

A.3 (3 pt)

_____

Phần B

B.1 (6 pt)

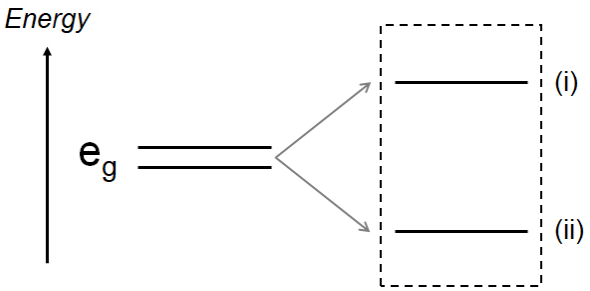
A : _____, B : _____

B.2 (4 pt)

$l_x =$ _____ nm, $l_z =$ _____ nm

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %

Phần C

C.1 (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ cm

C.3 (5 pt)

VNM-2 C-7 C
Anh Nguyen

IChO
Problem 7
Cover sheet

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

“Chơi đùa” với hệ thơm không benzene

13 % tổng điểm					
Câu hỏi	A.1	A.2	A.3	B.1	**Điểm tổng**
Điểm tối đa	5	2	19	10	**36**
Điểm chấm					

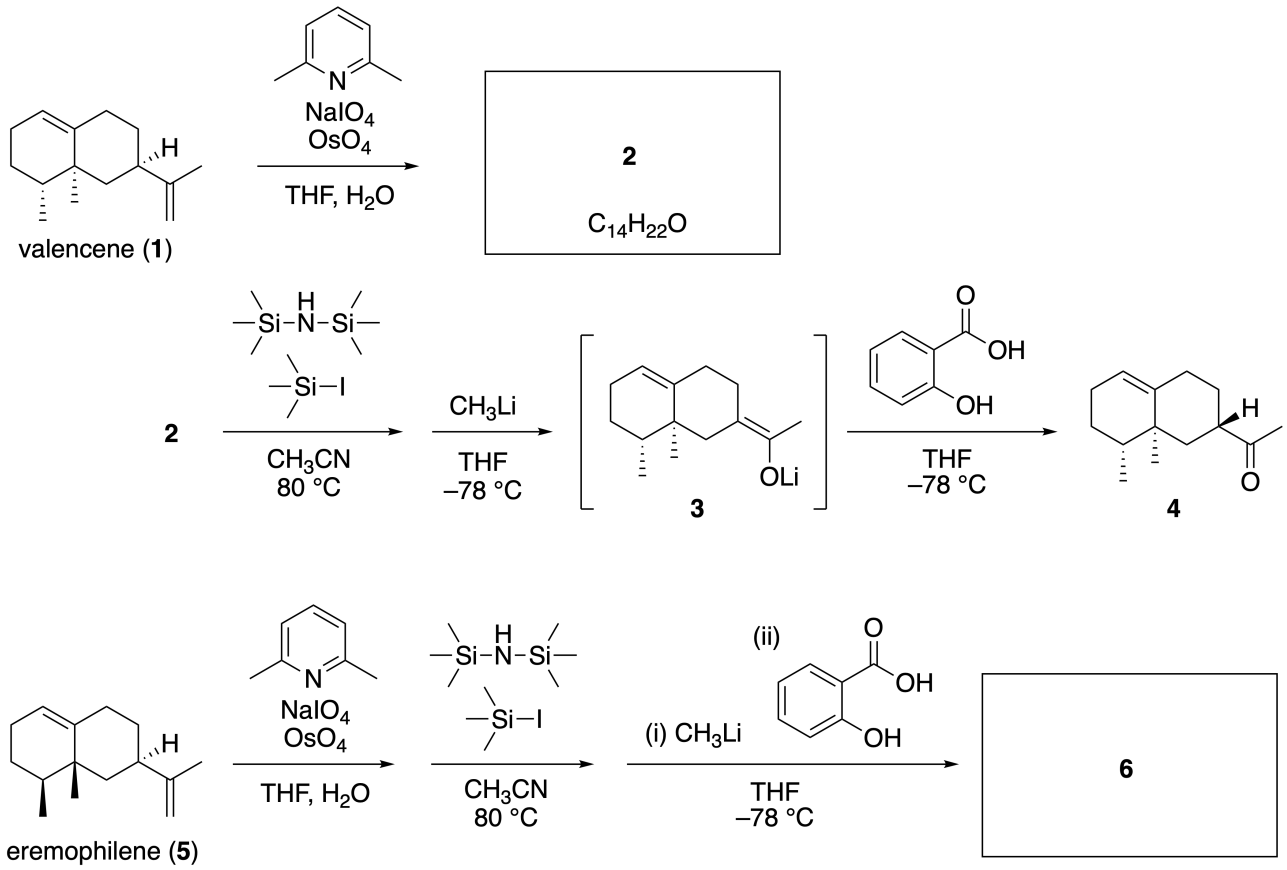
Giáo sư Nozoe (1902–1996) đã mở ra lĩnh vực nghiên cứu các hợp chất thơm không phải benzene, họ chất này giờ đã rất phổ biến trong hóa học hữu cơ.

Ảnh tư liệu: Đại học Tohoku

Phần A

Lineariifolianone là một hợp chất thiên nhiên có cấu trúc độc đáo, được phân lập từ *Inula linariifolia*. Từ valencene (**1**), qua chuyển hoá một bước tạo ra **2**, sau đó chuyển hoá ba bước đi qua **3** tạo ra keton **4**. Eremophilene (**5**) được chuyển thành **6** bằng cách thực hiện chuyển hoá bốn bước tương tự.

Inula linariifolia

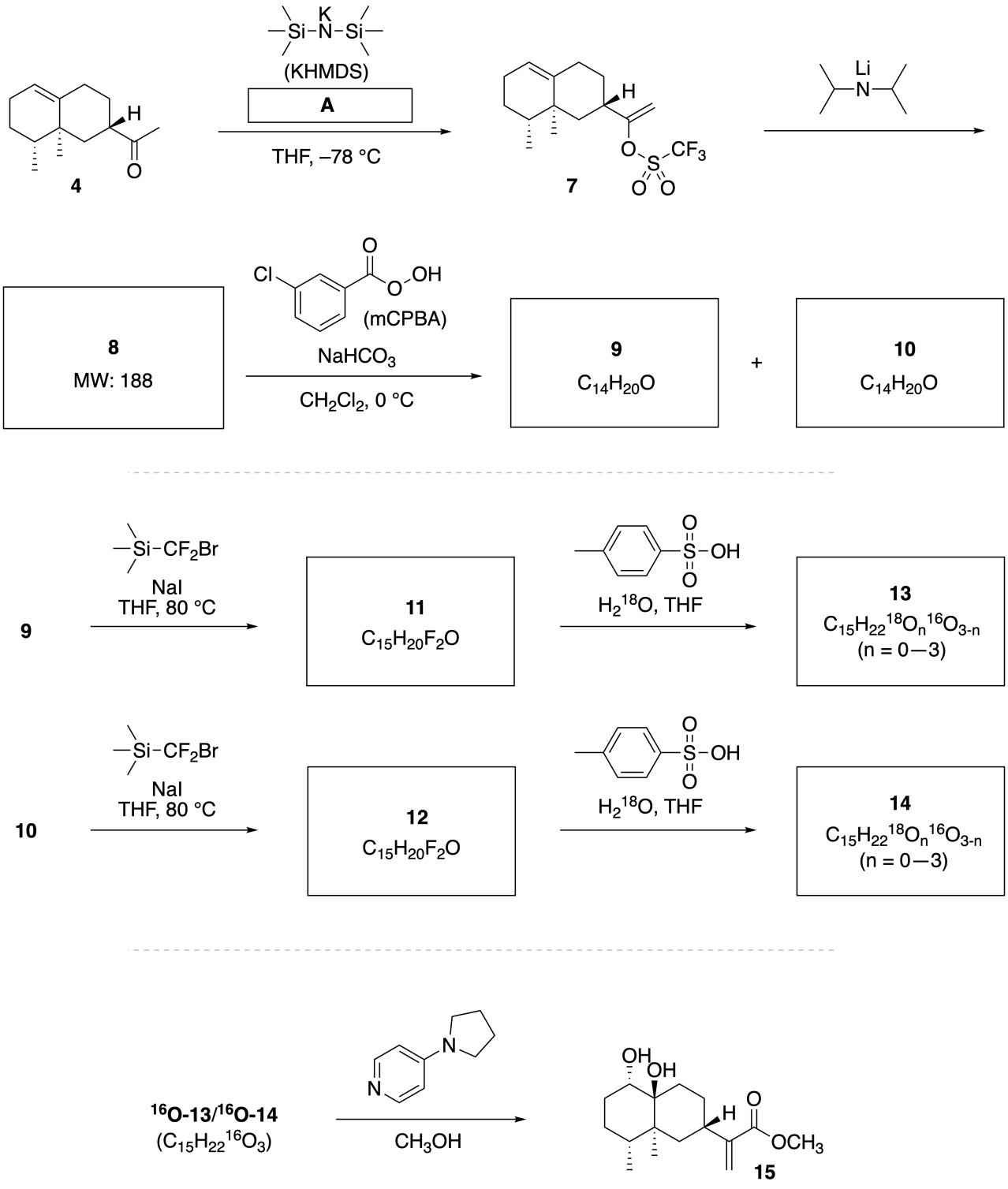


A.1	**Vẽ** cấu trúc của **2** và **6**, và vẽ rõ cấu trúc lập thể ở các vị trí cần thiết.	5pt

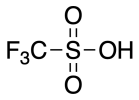
Sau đó, keton **4** được chuyển thành este **15**. Hợp chất **8** (khối lượng phân tử: 188) giữ nguyên tất cả các tâm lập thể (trung tâm bất đối) trong **7**. Hợp chất **9** và **10** có năm tâm lập thể và không có liên kết đôi

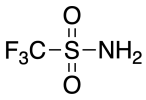
carbon-carbon. Giả thiết rằng $H_2{}^{18}O$ được sử dụng thay vì $H_2{}^{16}O$ để tổng hợp các chất lineariifolianone được đánh dấu ^{18}O , **13** và **14** đi từ **11** và **12** tương ứng.

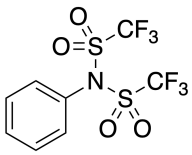
Hợp chất **13** và **14** là các đồng phân có đồng vị đánh dấu. Nếu bỏ qua việc đánh dấu đồng vị, **13** và **14** giống hệt nhau về cấu trúc lập thể và đều chuyển thành **15**.

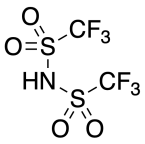

4
(KHMDS)
A
THF, –78 °C
7
8
MW: 188
(mCPBA)
NaHCO3
CH2Cl2, 0 °C
9
C14H20O
+
10
C14H20O
9
NaI
THF, 80 °C
11
C15H20F2O
H2 18O, THF
13
C15H22 18On 16O3-n
(n = 0—3)
10
NaI
THF, 80 °C
12
C15H20F2O
H2 18O, THF
14
C15H22 18On 16O3-n
(n = 0—3)
16O-13/16O-14
(C15H22 16O3)
CH3OH
15

A.2 **Chọn** cấu tạo thích hợp cho **A**. 2pt

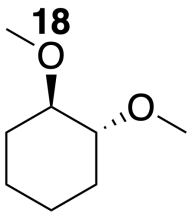
I 

II 

III 

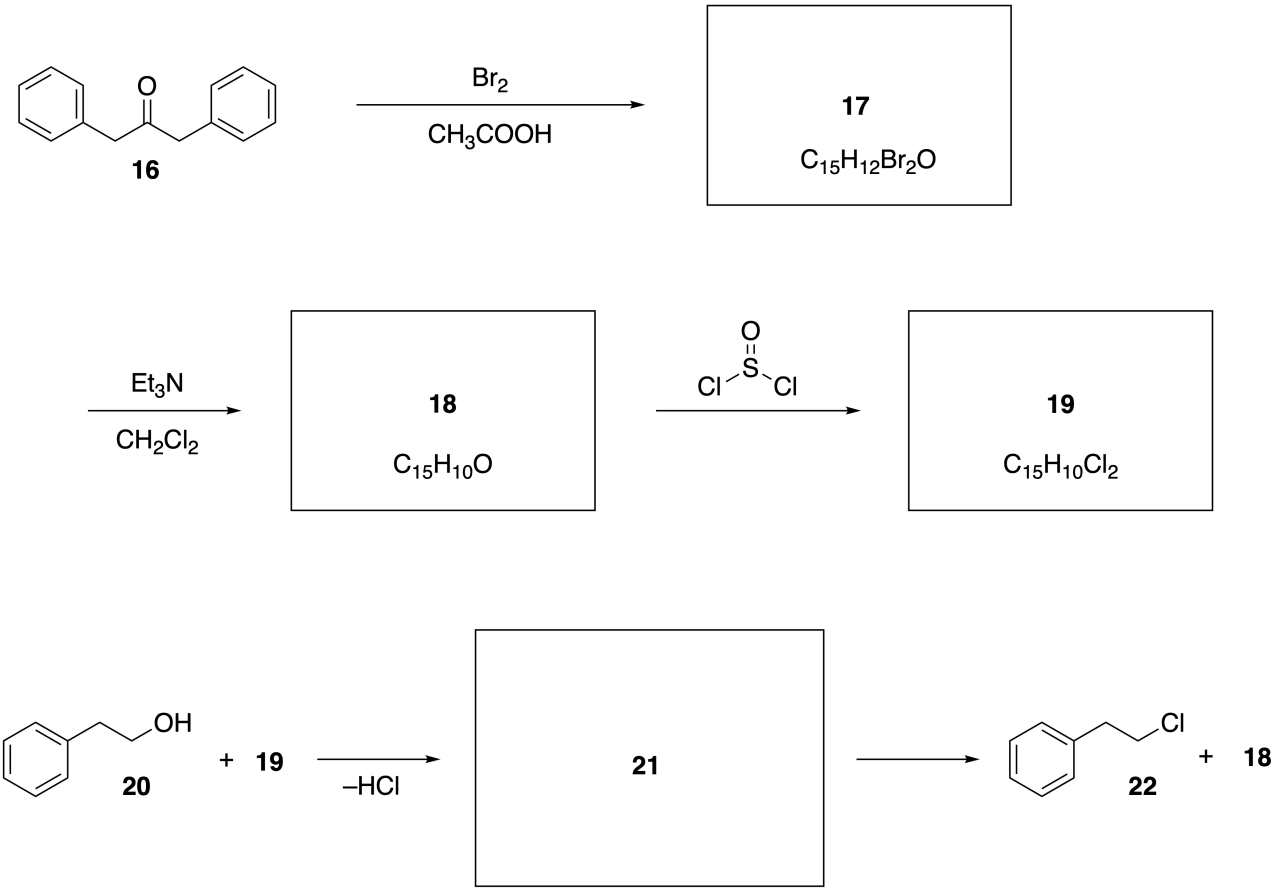
IV 

A.3 **Vẽ** các cấu trúc của **8**–**14** và vẽ rõ cấu trúc lập thể ở các vị trí cần thiết. Đồng thời, hãy **chỉ rõ** nguyên tử ^{18}O trong **13** và **14** giống như trong ví dụ dưới đây. 19pt



Phần B

Hợp chất **19** được tổng hợp theo cách bên dưới. Trong mối liên hệ qua lại với hệ thơm không benzene, **19** có thể được sử dụng làm chất hoạt hóa rượu. Từ đó **20** được chuyển thành **22** thông qua cặp ion trung gian **21**. Mặc dù sự hình thành của **21** được quan sát thấy trên phổ NMR, **21** dần dần bị phân hủy để tạo ra **18** và **22**.



^{1}H NMR (CD_3CN, ppm) **20**: δ 7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)
21: δ 8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

B.1	**Vẽ** cấu tạo của **17**–**19** và **21**. Không cần vẽ cấu trúc lập thể.	10pt

“Chơi đùa” với hệ thơm không benzene

Phần A

A.1 (5 pt)

2 (2 pt)	**6** (3 pt)

A.2 (2 pt)

A.3 (19 pt)

8 (3 pt)

9 (2 pt)

10 (2 pt)

11 (2 pt)

12 (2 pt)

13 (4 pt)

14 (4 pt)

Phần B

B.1 (10 pt)

17 (2 pt)	**18** (2 pt)
19 (3 pt)	**21** (3 pt)

VNM-2 C-8 C
Anh Nguyen

IChO
Problem 8
Cover sheet

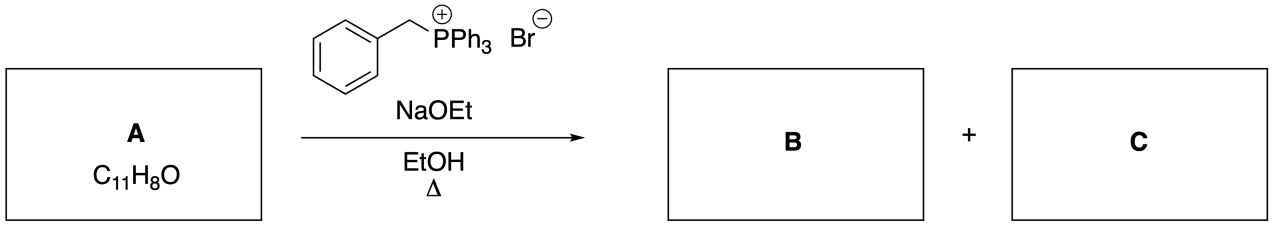
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

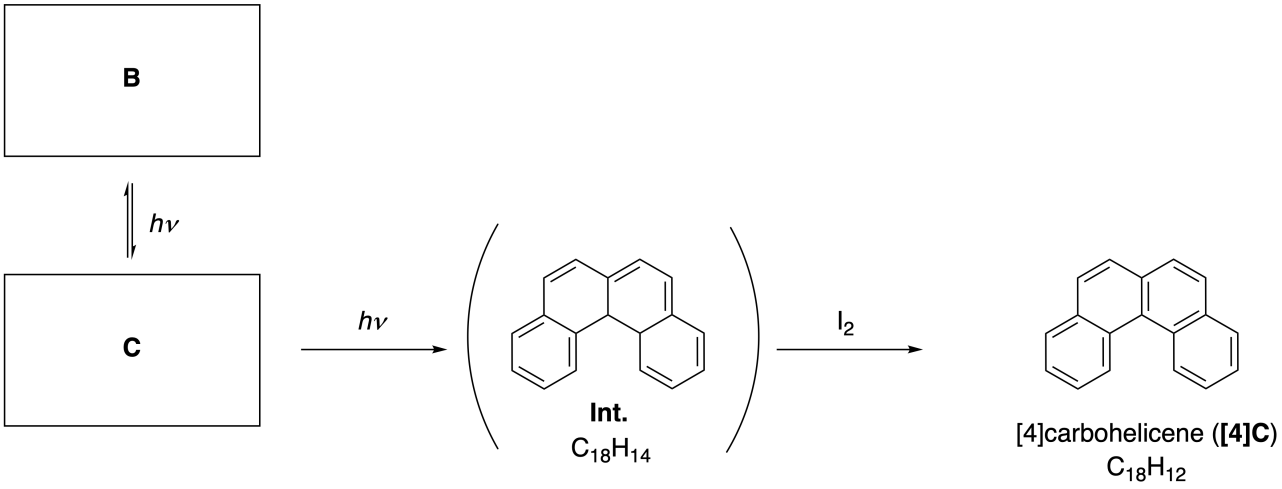
Động lực học phân tử hữu cơ và tính không trùng vật ảnh của chúng

11 % tổng điểm						
Câu hỏi	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	**Điểm tổng**
Điểm tối đa	9	3	7	3	4	**26**
Điểm chấm						

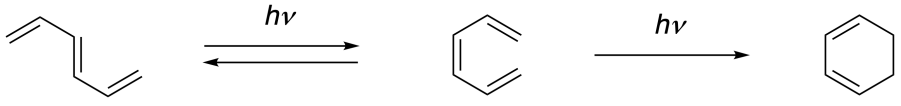
Phần A

Các hydrocacbon thơm đa vòng với các liên kết ortho liên tiếp được gọi là [n]carbohelicene (ở đây, n đại diện cho số vòng sáu cạnh). [4]Carbohelicene (**[4]C**) được điều chế hiệu quả bởi phản ứng quang hoá như hình dưới đây, đi qua chất trung gian (**Int.**) dễ bị oxy hóa bởi iốt.





Phản ứng quang hoá xảy ra theo cách tương tự như thí dụ sau.



Q8-2

Vietnamese (Vietnam)

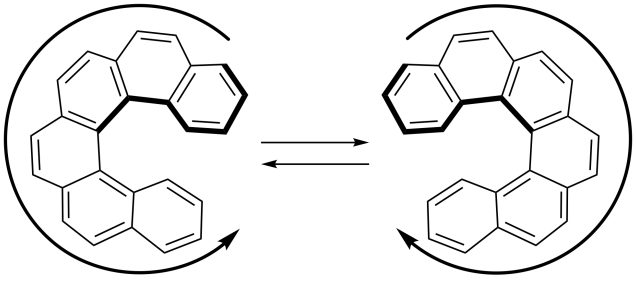
Lưu ý: Đối với tất cả Câu hỏi 8, thí sinh phải vẽ các liên kết đơn và liên kết đôi liên hợp trong câu trả lời giống như hình thí dụ về carbohelicene. Không được vẽ vòng tròn cho hệ thống π liên hợp.

A.1	**Vẽ** cấu trúc của **A** – **C**. Phải xác định rõ các đồng phân lập thể.	9pt

A.2	Nỗ lực tổng hợp [5]carbohelicene từ cùng một muối photphonium và một hợp chất ban đầu thích hợp chỉ hình thành một lượng vết [5]carbohelicene, thay vào đó tạo ra sản phẩm **D** có khối lượng phân tử thấp hơn 2 Da so với [5]carbohelicene. Độ chuyển dịch hóa học ^{1}H -NMR của **D** được liệt kê dưới đây. **Vẽ** cấu trúc của **D**. **[D** (δ, ppm in CS_2, r.t.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)**]**	3pt

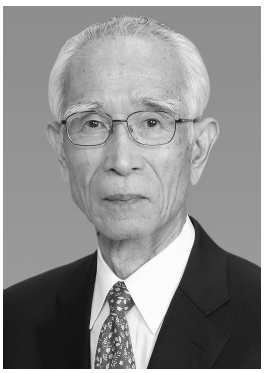
[5]- và [n]carbohelicene lớn hơn có tính bất đối xứng xoắn. Sự chuyển qua lại giữa các đối quang của những helicene này diễn ra rất chậm ở nhiệt độ phòng.

Cấu hình bất đối của các [n]cacbohelicene được định nghĩa là (*M*) hoặc (*P*) như hình dưới đây.



(*M*) (*P*)

Các [n]carbohelicene với n lớn hơn 4 có thể được phân tách đối quang bằng sắc ký cột bất đối. Phương pháp này được phát triển bởi Giáo sư Yoshio Okamoto.

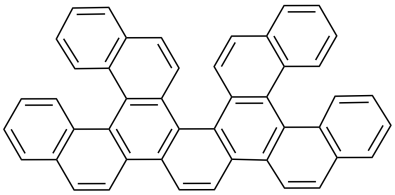


Ảnh tư liệu: The Japan Prize Foundation

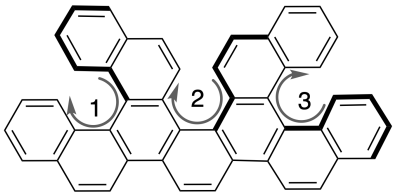
Q8-3

Vietnamese (Vietnam)

Đa-helicene là các phân tử có chứa hai hoặc nhiều cấu trúc giống helicene. Nếu xét cả đặc tính bất đối xứng xoắn của nó, thì có nhiều đồng phân lập thể tương ứng với với một đa-helicene. Thí dụ, hợp chất **E** chứa ba [5]carbohelicene trong một phân tử. Một trong các đồng phân lập thể được mô tả là (*P*, *P*, *P*) như hình dưới đây.



E



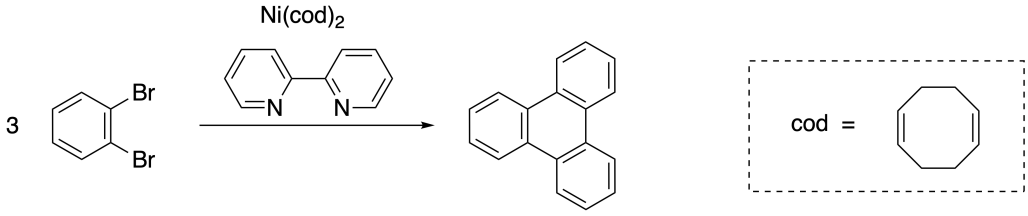
(1, 2, 3) = (*P*, *P*, *P*)

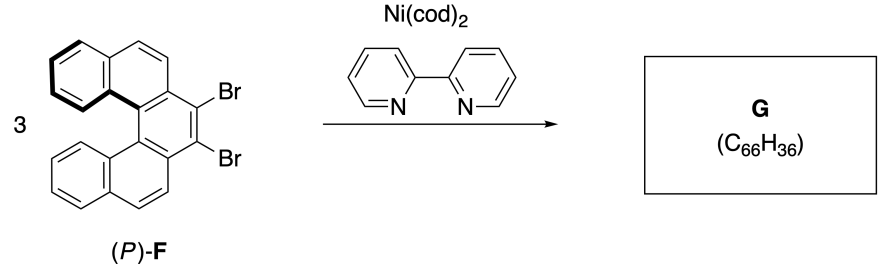
A.3 Quá trình trime hóa 1,2-đibromobenzene xúc tiến bởi niken tạo ra triphenylene. Khi cho phản ứng tương tự với một đồng phân đối quang của **F**, (*P*) -**F**, thu được đa-helicene **G** ($C_{66}H_{36}$)). 7pt

Cho rằng sự chuyển qua lại giữa các đồng phân lập thể không xảy ra trong phản ứng, **xác định** tất cả các đồng phân lập thể có thể có nhưng không trùng nhau của **G**.

Lưu ý, phải vẽ một đồng phân với cấu hình bất đối đầy đủ như hình thí dụ trên; các đồng phân lập thể khác cần được liệt kê bằng cách sử dụng *M* và *P*.

Thí dụ, các đồng phân lập thể khác của **E** có thể được liệt kê như sau (1, 2, 3) = (*P*, *M*, *P*), (*P*, *M*, *M*), (*P*, *P*, *M*), (*M*, *M*, *M*), (*M*, *M*, *P*), (*M*, *P*, *P*), and (*M*, *P*, *M*).



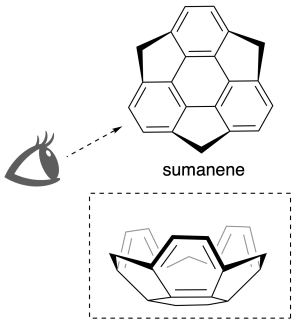


(*P*)-**F**

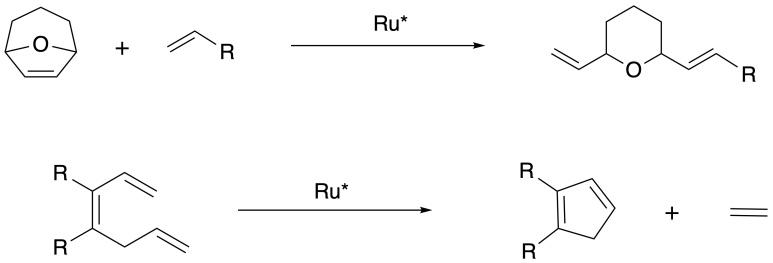
Phần B

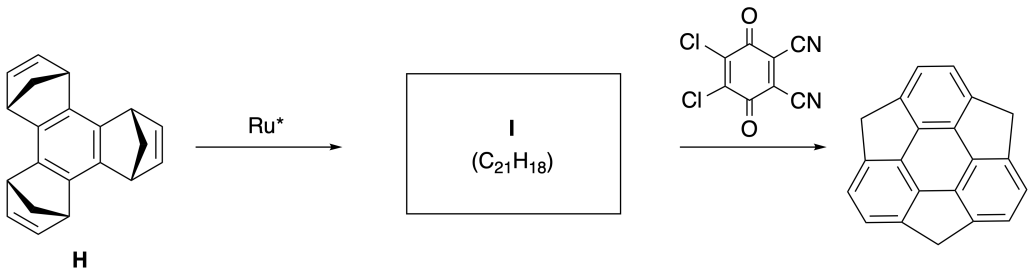
Sumanene là một hydrocacbon hình bát được công bố lần đầu tiên ở Nhật Bản vào năm 2003. Tên "sumanene" bắt nguồn từ một từ tiếng Phạn-Hindi "suman" có nghĩa là hoa hướng dương.

Quá trình tổng hợp sumanne được thực hiện bằng một chuỗi phản ứng bao gồm phản ứng mở vòng và đóng vòng trao đổi (ring-opening and a ring-closing metathesis).



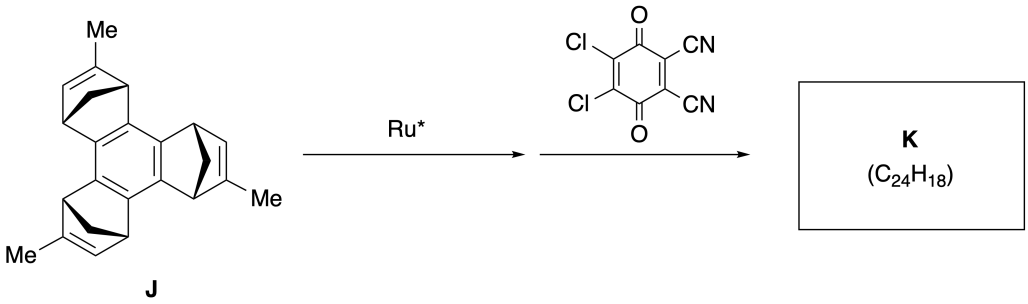
Các phản ứng metathesis tổng quát xúc tác bởi phức (Ru *) được cho dưới đây.





H

B.1	**<u>Vẽ</u>** cấu tạo của chất trung gian **I** (không phải vẽ lập thể).	3pt



J

B.2	Xuất phát từ tiền chất quang hoạt **J**, qua cùng một trình tự phản ứng tạo ra dẫn xuất sumanene quang hoạt **K**. Các trung tâm lập thể trong **J** không bị ảnh hưởng trong quá trình này. **<u>Vẽ</u>** cấu trúc lập thể của **K**.	4pt

Động lực học phân tử hữu cơ và tính không trùng vật ảnh của chúng

Phần A

A.1 (9 pt)

A (3 pt)	**B** (3 pt)	**C** (3 pt)

A.2 (3 pt)

A.3 (7 pt)

Part B

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

VNM-2 C-9 C
Anh Nguyen

IChO
Problem 9
Cover sheet

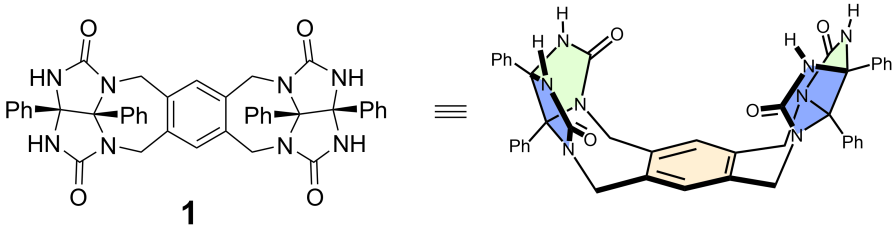
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Giống và không giống viên nang

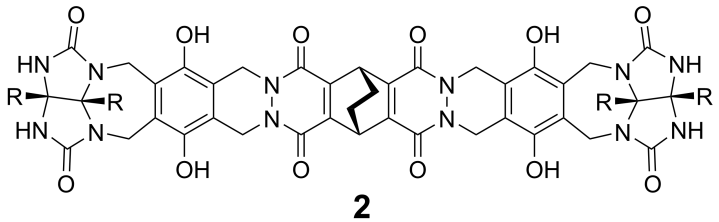
10% toàn bài						
Câu hỏi	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	**Điểm tổng**
Điểm tối đa	13	2	2	3	3	**23**
Điểm chấm						

Những đứa trẻ ngoan không làm vậy, nhưng bạn có thể tháo quả bóng tennis thành hai mảnh chữ U.

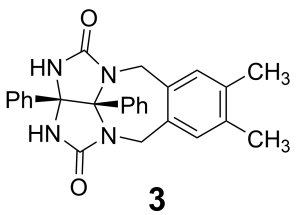
Dựa trên ý tưởng này, các hợp chất **1** và **2** đã được tổng hợp dưới dạng các phân tử hình chữ U với kích thước khác nhau. Hợp chất **3** được điều chế để so sánh với **1** và quá trình bọc nang của các hợp chất này đã được khảo sát.



1

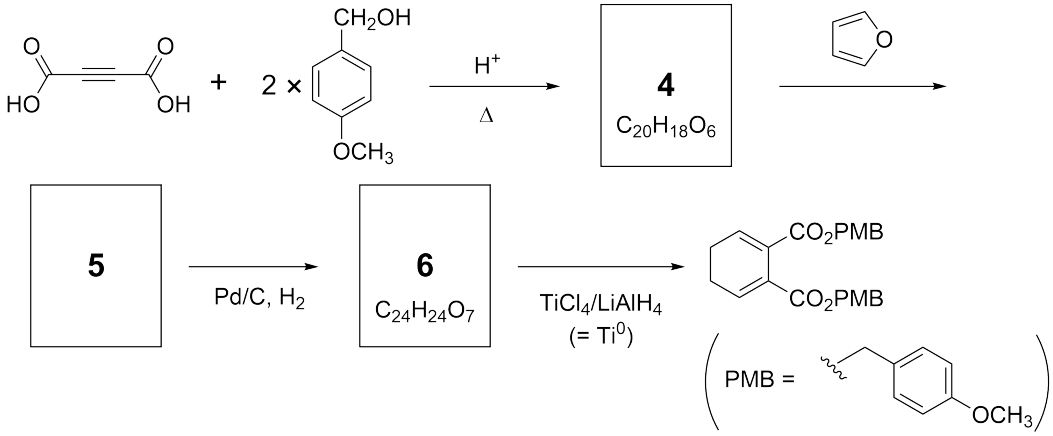


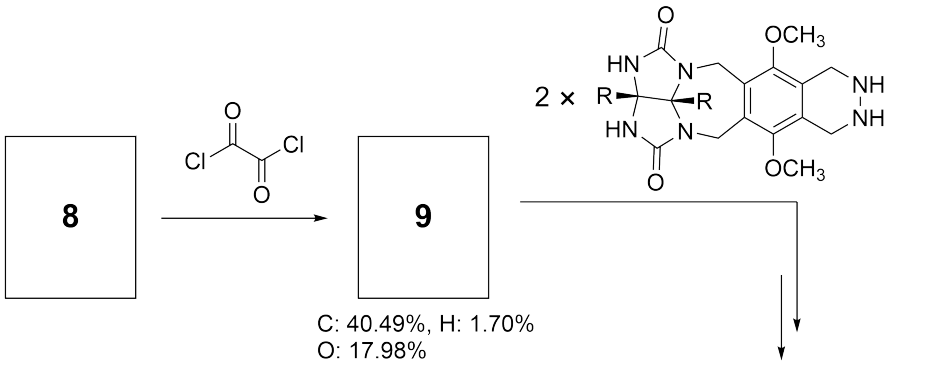
2

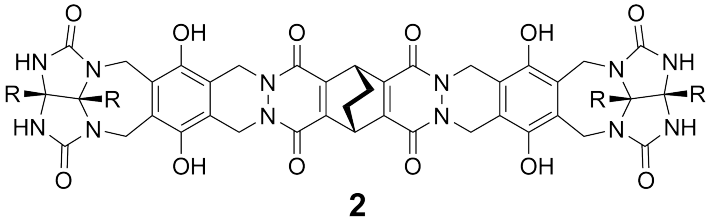


3

Quá trình tổng hợp **2** được vẽ bên dưới. Thành phần phần trăm (%) khối lượng hợp chất **9**: C 40.49%, H 1.70% và O 17.98%.







2

A.1	**Vẽ** cấu tạo của **4**–**9**; bỏ qua lập thể. Sử dụng "PMB" làm nhóm thế thay vì vẽ toàn bộ cấu trúc của nhóm *p*-methoxybenzyl được hiển thị trong sơ đồ trên.	13pt

Trên phổ khối lượng của **1**, pic ion tương ứng với dimer của nó ($\mathbf{1}_2$) được quan sát rõ ràng, trong khi pic ion $\mathbf{3}_2$ không thấy trong phổ của **3**. Trên phổ ^{1}H NMR của $\mathbf{1}_2$, tất cả NH các proton có nguồn gốc từ **1** tương đương về mặt từ tính, và độ chuyển dịch hóa học của chúng khác đáng kể so với độ chuyển dịch hóa học của các proton NH của **3**.

Những dữ liệu này chỉ ra rằng các liên kết hydrogen được hình thành giữa những nhóm NH của **1** với những nguyên tử **X** của phân tử **1** khác tạo thành dạng viên nang lưỡng phân tử.

A.2	**Khoanh tròn** tất cả (những) nguyên tử **X** thích hợp trong **1**.	2pt

A.3	**Hãy cho biết** số liên kết hydrogen trong viên nang lưỡng phân tử ($\mathbf{1}_2$).	2pt

Viên nang lưỡng phân tử của **1** ($\mathbf{1}_2$) có không gian bên trong, ở đó một phân tử nhỏ **Z** thích hợp có thể được bao bọc. Hiện tượng này được biểu thị bằng phương trình sau:

$$\mathrm{Z} + \mathbf{1}_2 \rightarrow \mathrm{Z}@\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

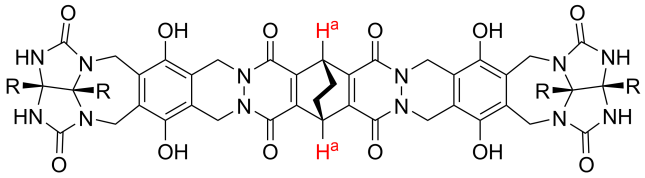
Hằng số cân bằng của sự đóng nang phân tử **Z** vào trong $\mathbf{1}_2$ được cho dưới đây:

$$K_\mathrm{a} = \frac{[\mathrm{Z}@\mathbf{1}_2]}{[\mathrm{Z}][\mathbf{1}_2]} \tag{2}$$

Việc bọc một phân tử vào viên nang có thể được theo dõi bằng phổ NMR. Thí dụ, $\mathbf{1}_2$ trong C_6D_6 cho các tín hiệu khác trên phổ ^{1}H NMR trước và sau khi thêm CH_4.

Hợp chất **2** cũng tạo thành một viên nang bền và lớn hơn ($\mathbf{2}_2$). Phổ ^{1}H NMR của $\mathbf{2}_2$ được đo trong hỗn hợp dung môi C_6D_6, C_6D_5F và C_6D_6 / C_6D_5F, với tất cả các điều kiện khác được giữ không đổi. Độ chuyển dịch hóa học của các proton H^a trong **2** trong các dung môi trên được cho dưới đây. Không thấy các tín hiệu khác của H^a trong **2**.

Giả sử rằng bên trong viên nang luôn chứa số lượng phân tử dung môi lớn nhất có thể, và mỗi tín hiệu tương ứng với một loại viên nang chứa đầy dung môi.



2

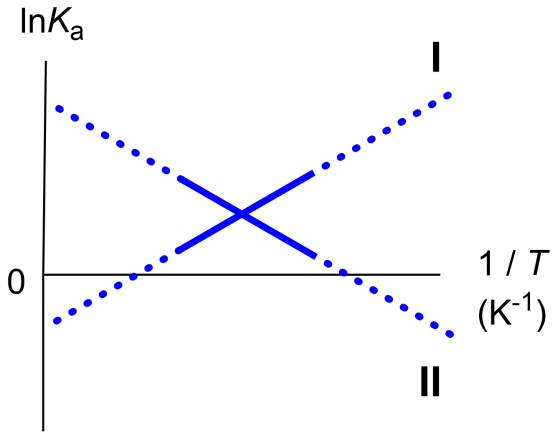
dung môi	δ (ppm) of H^a
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

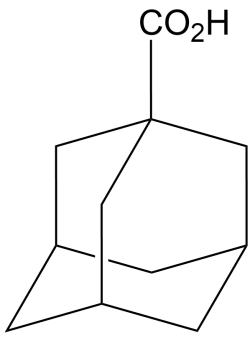
A.4 **Hãy cho biết** số phân tử C_6D_6 và C_6D_5F đóng nang trong $\mathbf{2}_2$ ứng với mỗi tín hiệu H^a. 3pt

Phổ ^{1}H NMR đo trong C_6D_6 cho thấy $\mathbf{2}_2$ có thể bọc một phân tử acid 1-adamantanecarboxylic (AdA), các hằng số kết hợp (K_a) dưới đây được xác định ở các nhiệt độ khác nhau.

$$K_a = \frac{[Z@\mathbf{2}_2]}{[Z][solvent@\mathbf{2}_2]} \quad (3)$$

Tương tự, các giá trị K_a của CH_4 và $\mathbf{1}_2$ trong eq (2) ở các nhiệt độ khác nhau trong C_6D_6 cũng được xác định bằng cách đo ^{1}H NMR. Đồ thị của hai hằng số kết hợp (như $\ln K_a$ so với 1/T) được biểu diễn dưới đây.





AdA

Không có phân tử C_6D_6 nào được bọc trong $\mathbf{1}_2$. Trên đường **II**, biến thiên entropy (ΔS) là (1) và biến thiên entanpi (ΔH) là (2), chỉ ra rằng động lực cho sự đóng nang trên đường **II** là (3). Do đó, đường **I** tương ứng với (4), và đường **II** tương ứng với (5).

A.5 **Chọn** các phương án đúng từ các cột A và B dưới đây để điền thay vào (1) – (5) trong đoạn văn trên. 3pt

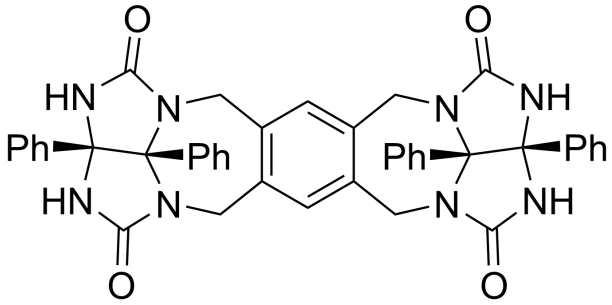
	A	B
(1)	dương	âm
(2)	dương	âm
(3)	ΔS	ΔH
(4)	$\mathbf{1}_2$ và CH_4	$\mathbf{2}_2$ và AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ và CH_4	$\mathbf{2}_2$ và AdA

Giống và không giống với viên nang

A.1 (13 pt)

4 (2 pt)	**5** (3 pt)
6 (2 pt)	**7** (2 pt)
8 (2 pt)	**9** (2 pt)

A.2 (2 pt)



A.3 (2 pt)

A.4 (3 pt)

δ (ppm) of H[a]	Số phân tử C_6D_6	Số phân tử C_6D_5F
4.60 ppm		
4.71 ppm		
4.82 ppm		

A.5 (3 pt)

(1) : _____ (2) : _____ (3) : _____

(4) : _____ (5) : _____