|  |  |
| --- | --- |
| **SỞ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO****TỈNH QUẢNG NAM**ĐỀ CHÍNH THỨC  (*Đề gồm có 4 trang*) | **KỲ THI HỌC SINH GIỎI CẤP TỈNH THPT****NĂM HỌC 2021-2022****Môn thi: HÓA HỌC 11 (CHUYÊN)****Thời gian:** **180 phút**(*không kể thời gian phát đề*)**Ngày thi:** **22/3/2022** |
|  |  |

***Cho biết:*** Hằng số Faraday F = 96500; T (K) = toC + 273; x

**Câu 1. (4,0 điểm)**

**1.1.** Cho cân bằng hóa học:

N2 (k) + 3H2 (k) ⮀ 2NH3 (k); ΔΗo = - 46 kJ.mol-1.

Nếu xuất phát từ hỗn hợp chứa N2 và H2 theo tỉ lệ số mol đúng bằng hệ số tỉ lượng 1: 3 thì khi đạt tới trạng thái cân bằng (450oC, 300 atm) NH3 chiếm 36% thể tích hỗn hợp.

**a.** Tính hằng số cân bằng KP.

**b.** Giữ áp suất không đổi (300 atm), cần tiến hành ở nhiệt độ nào để khi đạt tới trạng thái cân bằng thì NH3 chiếm 50% thể tích hỗn hợp? Giả sử ΔHo không thay đổi trong khoảng nhiệt độ nghiên cứu.

**1.2.** Cho phản ứng pha khí: N2O5 (k) → 2NO2 (k) + O2 (k).

Thực nghiệm chứng tỏ rằng biểu thức định luật tốc độ của phản ứng trên có dạng:

v = k[N2O5] với hằng số tốc độ k = 3,46.10-5 s-1 ở 25oC.

Giả sử phản ứng diễn ra trong bình kín ở 25oC, lúc đầu trong bình chỉ chứa N2O5 với áp suất = 0,100 atm.

 **a.** Tính tốc độ ban đầu của phản ứng.

 **b.** Thời gian cần thiết để áp suất tổng cộng trong bình phản ứng bằng 0,175 atm ở nhiệt độ không đổi (25oC) là bao nhiêu giây?

 **c.** Ở cùng nhiệt độ nói trên, sau bao nhiêu giây thì khối lượng N2O5 trong bình chỉ còn lại 12,5% so với lượng ban đầu?

**1.3.** Cho 5,0 gam CuO vào một bình chân không dung tích 2 lít, ở T = 1220 K. Tính số mol của các chất khi cân bằng, biết rằng trong hệ chỉ xảy ra phản ứng:

2Cu2O (r) + O2 (k) ⮀ 4CuO (r) ; ΔG = -287400 + 232,6 T

**Câu 2 (4,0 điểm)**

**2.1.** Dung dịch A gồm Fe(NO3)3 0,05 M; Pb(NO3)2 0,10 M và Zn(NO3)2 0,01 M.

 **a.** Tính pH của dung dịch A.

 **b.** Sục khí H2S vào dung dịch Ađến bão hòa ([H2S] = 0,10 M), thu được hỗn hợp B. Những kết tủa nào tách ra từ hỗn hợp B?

 Cho: Fe3+ + H2O ⮀ Fe(OH)2+ + H+ lgβ1 = -2,17

 Pb2+ + H2O ⮀ Pb(OH)+ + H+ lgβ2 = -7,80

  Zn2+ + H2O ⮀ Zn(OH)+ + H+ lgβ3 = -8,96

 = 0,771 V; = 0,141 V ; = -0,126 V; = -0,76 V.

 pKS (PbS) = 26,6; pKS (ZnS) = 21,6; pKS (FeS) = 17,2. (pKS = -lgKS, với KS là tích số tan).

 = 7,02; = 12,90.

**2.2.** Một hỗn hợp có khối lượng 13,94 gam chỉ gồm bari kim loại và bari oxit được xử lý với 100,00 ml nước. Khí và hơi thu được có thể tích 2,29 lít tại 308 K và 99,6 kPa. Lọc tách riêng kết tủa khỏi dung dịch.

Lấy 25,00 ml dung dịch nước lọc cho vào bình chứa 15,00 ml dung dịch HNO3 có nồng độ phân số mol là 0,02, pha loãng dung dịch này bằng nước đến thể tích 100,00 ml thu được dung dịch có pH = 1,38.

**a.** Tính nồng độ phần trăm và nồng độ mol/l của dung dịch HNO3 có nồng độ phân số mol là 0,02. Biết dung dịch HNO3 này có khối lượng riêng là 1,035 g/ml; nước có khối lượng riêng là 1,000 g/ml.

**b.** Tính phần trăm theo khối lượng của bari kim loại trong hỗn hợp đầu. Biết tại 308 K, áp suất hơi nước là 33,7 mmHg.

**c.** Tính khối lượng kết tủa Ba(OH)2.8H2O được lọc ra, biết khối lượng riêng của nước lọc là 1,14 g/ml.

**d.** Cần bao nhiêu ml dung dịch KOH 0,2 M để hòa tan hoàn toàn kết tủa Ba(OH)2.8H2O trên. Coi quá trình hòa tan này thể tích dung dịch không thay đổi.

**Câu 3. (4,0 điểm)**

**3.1.** Cho pin có sơ đồ như sau:

Pt | H2 (k) (p = 1,0 atm) | HBr (aq) (1,0×10−4 M) || CuBr | Cu

Biết Epin = 0,559 V ở 298 K.

**a.** Viết các bán phản ứng ở nửa pin bên phải và bên trái, phương trình Nernst cho pin và tính thế khử chuẩn của điện cực CuBr.

**b.** Thế khử chuẩn của cặp Cu+(aq)/Cu là 0,522 V. Tính ΔG° của sự phân ly CuBr ở 298 K và tính tích số tan của CuBr.

**c.** Tính nồng độ ion Cu+(aq) của pin.

**d.** Nếu tăng áp suất khí hiđro lên gấp đôi thì suất điện động của pin sẽ tăng hay giảm bao nhiêu V?

**3.2.** Cho dung dịch A gồm CuSO4 0,1 M và H2SO4 0,05 M. Tiến hành điện phân dung dịch A với anot trơ và catot bằng Cu. Tăng từ từ hiệu điện thế ở 2 cực của bình điện phân.

**a.** Tính hiệu điện thế tối thiểu phải đặt vào hai cực của bình điện phân để cho quá trình điện phân xảy ra (giả sử HSO4- điện li hoàn toàn, không xét sự tạo thành H2O2 và H2S2O8).

**b.** Người ta cho NaOH vào 500 ml dung dịch A, thu được 500 ml dung dịch B có pH = 5.

Tính hiệu điện thế tối thiểu phải đặt vào hai cực của bình điện phân để quá trình điện phân xảy ra.

Cho biết: = 1,23 V; = 0,34 V; pKs[Cu(OH)2] = 19,66 và bỏ qua quá thế trong quá trình điện phân.

**Câu 4. (4,0 điểm)**

**4.1.**

Viết cơ chế cho các phản ứng sau:

**a.** 

**b.** 

**4.2.**

**a.** So sánh nhiệt độ sôi của các chất sau đây. Giải thích ngắn gọn.



**b.** Xếp các chất theo chiều tăng độ linh động Hα. Giải thích ngắn gọn.

    

**4.3.**

Phân tích hoàn toàn 1,24 gam một hợp chất hữu cơ A mạch hở bằng CuO, to thì lượng chất rắn giảm đi 4,16 gam. Sản phẩm phân tích chỉ có CO2 và 1,44 gam nước. Biết khối lượng phân tử của A là 124.

 Tiến hành ozon phân A rồi khử sản phẩm bằng Zn trong dung dịch HCl thì thu được ba chất B, C, D không quang hoạt.

 Khi cho B, C, D lần lượt tác dụng với I2 trong môi trường kiềm thì B và D xuất hiện kết tủa màu vàng. Lượng kết tủa thu được từ B gấp đôi lượng kết tủa thu được từ D.

 Khi cho B, C, D tác dụng với dung dịch AgNO3 trong NH3 dư thì C và D tạo kết tủa. Lượng kết tủa thu được từ C gấp đôi lượng kết tủa thu được từ D.

 **a.** Xác định các công thức cấu tạo có thể có của A và B.

 **b.** Trong các công thức cấu tạo có thể có của A thì công thức nào có tính quang hoạt? Giải thích.

**Câu 5. (4,0 điểm)**

**5.1.** Xác định cấu dạng bền của hợp chất sau:



**a.** trong dung môi metanol;

**b.** trong dung môi octan.

**5.2.** Cho các chất:



Dựa vào sự cộng hưởng giải thích các vấn đề sau:

 **a.** Hợp chất A tồn tại chủ yếu ở dạng enol B.

 **b.** Hợp chất C là một hợp chất thơm.

**5.3.** Xác định công thức cấu tạo các chất A, B, C, D trong dãy chuyển hóa sau.



**5.4.** Trong ngành hoá dầu thì 6-metylhept-5-en-2-on được tổng hợp từ axeton cộng với C2H2 tạo ra ancol bậc 3, hiđro hoá ancol với xúc tác Pd/Pb, rồi cho phản ứng với metyl axetoaxetat ở điều kiện thích hợp, thuỷ phân, cuối cùng là decacboxyl hoá và chuyển vị. Viết sơ đồ các phản ứng.

---------- HẾT ----------

*Thí sinh không được sử dụng tài liệu.*

*Thí sinh được sử dụng bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học.*

*Cán bộ coi thi không giải thích gì thêm.*

Họ và tên thí sinh: ..................................................... SBD: ..................................

|  |  |
| --- | --- |
| **SỞ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO****TỈNH QUẢNG NAM**HƯỚNG DẪN CHẤM  (*HDC gồm có 10 trang*) | **KỲ THI HỌC SINH GIỎI CẤP TỈNH THPT****NĂM HỌC 2021-2022****Môn thi: HÓA HỌC 11 (CHUYÊN)****Thời gian:** **180 phút**(*không kể thời gian phát đề*)**Ngày thi:** **22/3/2022** |
|  |  |

0,059

***Cho biết:*** Hằng số Faraday F = 96500; T (K) = toC + 273; x

**Câu 1. (4,0 điểm)**

**1.1.** Cho cân bằng hóa học:

N2 (k) + 3H2 (k) ⮀ 2NH3 (k); ΔΗo = - 46 kJ.mol-1.

Nếu xuất phát từ hỗn hợp chứa N2 và H2 theo tỉ lệ số mol đúng bằng hệ số tỉ lượng 1: 3 thì khi đạt tới trạng thái cân bằng (450oC, 300 atm) NH3 chiếm 36% thể tích hỗn hợp.

**a.** Tính hằng số cân bằng KP.

**b.** Giữ áp suất không đổi (300 atm), cần tiến hành ở nhiệt độ nào để khi đạt tới trạng thái cân bằng thì NH3 chiếm 50% thể tích hỗn hợp? Giả sử ΔHo không thay đổi trong khoảng nhiệt độ nghiên cứu.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **1.1.a** | N2 (k) + 3H2 (k) ⮀ 2NH3 (k); ΔΗo = -46 kJ.mol-1.Ban đầu: 1 3Cân bằng: 1-x 3-3x 2x = (1-x) + (3-3x) + 2x = 4 – 2x (mol) % = = 36% ⇒ x = 0,529 (mol) | 0,25 |
|  % = = 16% % = (100 – 36 – 16)% = 48% | 0,25 |
|  = = = = 8,14.10-5 atm-2.**\* Lưu ý:** HS có thể tính KN (1) = = 7,32⇒ Kp1 = KN(1).pΔn = 7,32.300-2 = 8,14.10-5 atm-2.**\* Lưu ý:** HS phải ghi đơn vị của Kp1, nếu không ghi đơn vị hoặc ghi sai chỉ chấm 0,125 điểm. | 0,25 |
| **1.1.b** | N2 (k) + 3H2 (k) ⮀ 2NH3 (k);Ban đầu: 1 3 Cân bằng: 1-y 3-3y 2y% = = 50% ⇒ y = (mol)% = = = 12,5%% = (100 – 50 – 12,5)% = 37,5% | 0,25 |
|  = = = = 4,21.10-4 atm-2.**\* Lưu ý:** HS có thể tính KN (2) = = 37,93⇒ Kp2 = KN(2).pΔn = 37,93.300-2 = 4,21.10-4 atm-2.**\* Lưu ý:** HS phải ghi đơn vị của Kp2, nếu không ghi đơn vị hoặc ghi sai chỉ chấm 0,125 điểm. | 0,25 |
| ln = – ( - )⇒ ln = – ( - )⇒ T2 = 595,19 K | 0,25 |
|  | **\* Lưu ý:** HS giải theo cách khác đúng vẫn chấm điểm. |  |

**1.2.** Cho phản ứng pha khí: N2O5 (k) → 2NO2 (k) + O2 (k).

Thực nghiệm chứng tỏ rằng biểu thức định luật tốc độ của phản ứng trên có dạng:

v = k[N2O5] với hằng số tốc độ k = 3,46.10-5 s-1 ở 25oC.

Giả sử phản ứng diễn ra trong bình kín ở 25oC, lúc đầu trong bình chỉ chứa N2O5 với áp suất = 0,100 atm.

 **a.** Tính tốc độ ban đầu của phản ứng.

 **b.** Thời gian cần thiết để áp suất tổng cộng trong bình phản ứng bằng 0,175 atm ở nhiệt độ không đổi (25oC) là bao nhiêu giây?

 **c.** Ở cùng nhiệt độ nói trên, sau bao nhiêu giây thì khối lượng N2O5 trong bình chỉ còn lại 12,5% so với lượng ban đầu?

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **1.2.a** |  = = = 4,1.10-3.V (mol)⇒ [N2O5] = = 4,1.10-3 mol/l | 0,1250,125 |
| Tốc độ phản ứng v = 3,46.10-5.4,1.10-3 = 1,42.10-7mol.l-1.s-1**\* Lưu ý:** HS phải ghi đơn vị của v, nếu không ghi đơn vị hoặc ghi sai chỉ chấm 0,125 điểm. | 0,25 |
| **1.2.b** | N2O5 → 2NO2 + O2Ban đầu Po 0 0Phản ứng: x 2x Lúc sau (Po-x) 2x  | 0,25 |
| Po = 0,1 atmPtổng (sau) = 0,175 atm ⇒ = ⇒ Ptổng (sau) = PoMặt khác: Ptổng (sau) = (Po - x) + 2x + = Po + x = Po ⇒ x = ⇒ (Po – x) = **\* Lưu ý:** HS có thể thay số tính với Po = 0,1 atm.Ptổng (sau) = (Po - x) + 2x + = 0,175 ⇒ x = 0,05 atm. | 0,25 |
|  Ở cùng nhiệt độ, khi thể tích bình phản ứng không thay đổi, sự giảm áp suất riêng phần tỉ lệ với sự giảm số mol.Trong phản ứng bậc 1, thời gian cần thiết để nồng độ chất phản ứng giảm đi một nửa bằng: t1/2 = = = 2.104 s. | 0,25 |
| **1.2.c** | Thời gian bán phản ứng của phản ứng bậc 1 không phụ thuộc vào nồng độ đầu.Để khối lượng N2O5 còn lại 12,5% ( nồng độ đầu) cần thời gian 3 lần thời gian bán phản ứng: t = 3.2.104 = 6.104 s. | 0,25 |
|  | **\* Lưu ý:** HS giải theo cách khác đúng vẫn chấm điểm. |  |

**1.3.** Cho 5,0 gam CuO vào một bình chân không dung tích 2 lít, ở T = 1220 K. Tính số mol của các chất khi cân bằng, biết rằng trong hệ chỉ xảy ra phản ứng:

2Cu2O (r) + O2 (k) ⮀ 4CuO (r) ; ΔG = -287400 + 232,6 T

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **1.3** | Số mol CuO ban đầu:Tại T = 1220 K∆G0 = - 287400 + 232,6 1220 = -3628 J.mol-1­­ | 0,25 |
| ⇒ K = 1,43 atm-1.**\* Lưu ý:** HS phải ghi đơn vị của K, nếu không ghi đơn vị hoặc ghi sai chỉ chấm 0,125 điểm. | 0,25 |
| ⇒⇒  | 0,25 |
| nCuO còn lại tại thời điểm cân bằng = 0,0625 – 0,056 = 0,0065 mol | 0,25 |
|  | **\* Lưu ý:** HS giải theo cách khác đúng vẫn chấm điểm. |  |

**Câu 2 (4,0 điểm)**

**2.1.** Dung dịch A gồm Fe(NO3)3 0,05 M; Pb(NO3)2 0,10 M và Zn(NO3)2 0,01 M.

 **a.** Tính pH của dung dịch A.

 **b.** Sục khí H2S vào dung dịch Ađến bão hòa ([H2S] = 0,10 M), thu được hỗn hợp B. Những kết tủa nào tách ra từ hỗn hợp B?

 Cho: Fe3+ + H2O ⮀ Fe(OH)2+ + H+ lgβ1 = -2,17

 Pb2+ + H2O ⮀ Pb(OH)+ + H+ lgβ2 = -7,80

  Zn2+ + H2O ⮀ Zn(OH)+ + H+ lgβ3 = -8,96

 = 0,771 V; = 0,141 V ; = -0,126 V; = -0,76 V.

 pKS (PbS) = 26,6; pKS (ZnS) = 21,6; pKS (FeS) = 17,2. (pKS = -lgKS, với KS là tích số tan).

 = 7,02; = 12,90.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **2.1.a** | Fe3+ + H2O ⮀ Fe(OH)2+ + H+ β1 = 10-2,17 (1)Pb2+ + H2O ⮀ Pb(OH)+ + H+ β2 = 10-7,80 (2)Zn2+ + H2O ⮀ Zn(OH)+ + H+ β3 = 10-8,96 (3)H2O ⮀ OH- + H+ Kw = 10-14(4)So sánh (1) (2) (3) (4), ta thấy: β1.>> β2.>> β3.>> Kw⇒ tính pH theo (1) | 0,25 |
|  Fe3+ + H2O ⮀ Fe(OH)2+ + H+ β1 = 10-2,17 (1)C 0,05[ ] (0,05 – x) x x⇒ β1 = = 10-2,17⇒ [H+] = x = 0,0153 M ⇒ pH = 1,82.**\*Lưu ý:** Nếu HS không so sánh và tính ra pH = 1,82 ghi 0,375 điểm. | 0,25 |
| **2.1.b** | Do  > nên:(1) 2Fe3+ + H2S ⮀ 2Fe2+ + S↓ + 2H+ K1 = = 1021,3C 0,05[] - 0,05 0,05(2) Pb2+ + H2S ⮀ PbS↓ + 2H+ K2 = = 106,68C 0,10 0,2[] - 0,25 | 0,1250,125 |
| (3) Zn2+ + H2S ⮀ ZnS↓ + 2H+ K3 = = 101,68(4) Fe2+ + H2S ⮀ FeS↓ + 2H+ K4 = = 10-2,72 | 0,1250,125 |
| K3 và K4 nhỏ, do đó cần phải kiểm tra điều kiện kết tủa của ZnS và FeS:Vì môi trường axit ⇒ = 0,010 M; = = 0,050 M. |  |
| Đối với H2S, do Ka2 << Ka1 = 10-7,02 nhỏ ⇒ khả năng phân li của H2S trong môi trường axit không đáng kể, do đó chấp nhận [H+] = = 0,25 M.⇒ tính theo cân bằng: H2S ⮀ S2- + 2H+ Ka1.Ka2 = 10-19,92 | 0,25 |
| = Ka1.Ka2 = 10-19,92.= 1,6.10-19,92 M = 1,92.10-20 M**\* Lưu ý:** HS có thể tính ngay mà không thực hiện tổ hợp Ka1.Ka2. Chỉ cần HS tính đúng thì ghi 0,5 điểm. | 0,25 |
| Ta có:.= 0,05.1,6.10-19,92 = 9,32.10-22 < KS (FeS) = 10-17,2⇒ FeS không tách ra.. = 0,01.1,6.10-19,92 = 1,92.10-22< KS (ZnS) = 10-21,6⇒ ZnS không xuất hiện;Như vậy trong hỗn hợp B, ngoài S, chỉ có PbS kết tủa. | 0,250,25 |
|  | **\* Lưu ý:** HS giải theo cách khác đúng vẫn chấm điểm. |  |

**2.2.** Một hỗn hợp có khối lượng 13,94 gam chỉ gồm bari kim loại và bari oxit được xử lý với 100,00 ml nước. Khí và hơi thu được có thể tích 2,29 lít tại 308 K và 99,6 kPa. Lọc tách riêng kết tủa khỏi dung dịch.

Lấy 25,00 ml dung dịch nước lọc cho vào bình chứa 15,00 ml dung dịch HNO3 có nồng độ phân số mol là 0,02, pha loãng dung dịch này bằng nước đến thể tích 100,00 ml thu được dung dịch có pH = 1,38.

**a.** Tính nồng độ phần trăm và nồng độ mol/l của dung dịch HNO3 có nồng độ phân số mol là 0,02, biết dung dịch HNO3 này có khối lượng riêng là 1,035 g/ml; nước có khối lượng riêng là 1,000 g/ml.

**b.** Tính phần trăm theo khối lượng của bari kim loại trong hỗn hợp đầu, biết tại 308 K, áp suất hơi nước là 33,7 mmHg.

**c.** Tính khối lượng kết tủa Ba(OH)2.8H2O được lọc ra, biết khối lượng riêng của nước lọc là 1,14 g/ml.

**d.** Cần bao nhiêu ml dung dịch KOH 0,2 M để hòa tan hoàn toàn kết tủa Ba(OH)2.8H2O trên. Coi quá trình hòa tan này thể tích dung dịch không thay đổi.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý**  | **Nội dung** | **Điểm** |
| **2.2.a** | Xét 1 mol dung dịch chứa 0,02 mol HNO3 và 0,98 mol H2O.Nên: mdd = 0,02 × 63 + 0,98 × 18 = 18,9 g. | 0,25 |
| **2.2.b** | Phản ứng của hỗn hợp với nước:BaO + H2O → Ba(OH)2Ba + 2H2O → Ba(OH)2 + H2Khí và hơi thu được gồm hiđro và hơi nước. = p - = 99,6.103 – 33,7.133,322 = 95107 (Pa) = = = 0,085 mol.nhh khí và hơi = 0,089 mol ⇒ = 0,004 mol. | 0,25 |
| ⇒ nBa = = 0,085 mol; nBaO = = 0,015 mol%mBa = .100% = 83,54%. | 0,25 |
| **2.2.c** | Nước lọc chứa Ba(OH)2, nên trộn nước lọc với dung dịch HNO3 có phản ứng:Ba(OH)2 + 2HNO3 → Ba(NO3)2 + 2H2OSau phản ứng, axit dư (vì pH < 7).Số mol Ba(OH)2 trong 25 ml dung dịch nước lọc: = . = .(15.10-3.1,095 – 100.10-3.10-1,38) = 6,128.10-3 mol. = = 0,245 M. | 0,25 |
| Gọi số mol kết tủa Ba(OH)2.8H2O tách ra là x mol.mdd lọc = (mBa + mBaO) + – ( + ) - = 13,94 + 100.1 – (0,085.2 + 0,004.18) – 315x = (113,698 – 315x) gam.Vdd lọc = = = (99,735 – 276,32x) ml. | 0,25 |
| Số mol Ba(OH)2 còn lại trong toàn bộ nước lọc: = + nBaO - = 0,085 + 0,015 – x = (0,1 – x) mol = = 0,245 M⇒ x = 0,081 mol ⇒ = 0,081.315 = 25,52 gam. | 0,25 |
| **2.2.d** | Nước lọc nằm cân bằng với kết tủa Ba(OH)2.8H2O, nên dung dịch nước lọc bão hòa Ba(OH)2.= [Ba2+].[OH-]2 = 0,245.(2.0,245)2 = 0,0588. | 0,25 |
| Thể tích KOH 0,2M cần hòa tan 0,081 mol Ba(OH)2.8H2O là V (lít). . = 0,0588 ⇒ V = 0,442 lít. | 0,25 |
|  | **\* Lưu ý:** HS giải theo cách khác đúng vẫn chấm điểm. |  |

**Câu 3. (4,0 điểm)**

**3.1.** Cho pin có sơ đồ như sau:

Pt | H2 (k) (p = 1,0 atm) | HBr (aq) (1,0×10−4 M) || CuBr | Cu

Biết Epin = 0,559 V ở 298 K.

**a.** Viết các bán phản ứng ở nửa pin bên phải và bên trái, phương trình Nernst cho pin và tính thế khử chuẩn của điện cực CuBr.

**b.** Thế khử chuẩn của cặp Cu+(aq)/Cu là 0,522 V. Tính ΔG° của sự phân ly CuBr ở 298 K và tính tích số tan của CuBr.

**c.** Tính nồng độ ion Cu+(aq) của pin.

**d.** Nếu tăng áp suất khí hiđro lên gấp đôi thì suất điện động của pin sẽ tăng hay giảm bao nhiêu V?

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý**  | **Nội dung** | **Điểm** |
| **3.1.a** | Nửa phải pin: CuBr (r) + e → Cu (r) + Br– (aq)Nửa trái pin: ½ H2 (k) → H+ (aq) + e (hay H+ (aq) + e → ½ H2 (k)) | 0,25 |
| Epin = - lg = 0,559 ⇒ = 0,086 V | 0,25 |
| **3.1.b** | Sử dụng biểu thức ∆Go = -nEoFCuBr (r) + e → Cu (r) + Br– (aq);∆Go = -1.96500.0,086 = -8,3 kJ mol-1 | 0,25 |
| Cu+ (aq) + e → Cu (r); ∆Go = -1.96500.0,522 = -50,4 kJ mol-1 | 0,25 |
| CuBr (r) → Cu+ (aq) + Br– (aq); ∆Go = +42,1 kJ mol-1**\* Lưu ý:** HS phải ghi đơn vị của ∆Go, nếu không ghi đơn vị hoặc ghi sai chỉ chấm 0,125 điểm. | 0,25 |
| Sử dụng biểu thức ∆Go = -RTlnKs ⇒ Ks = 4,2 x 10-8**\* Lưu ý:** (HS có thể giải theo E = 0,086 - 0,522 = -0,436V hoặc tổ hợp K) | 0,25 |
| **3.1.c** | [Br – (aq)] = 1.0 x 10-4 M ⇒ [Cu+] = 4,2 x 10-4 M | 0,25 |
| **3.1.d** | Sử dụng phương trình Nernst:E2 – E1 = 0,059.lg = 0,059.lg = 0,0089 V.Vậy khi áp suất khí hiđro tăng lên gấp đôi thì suất điện động của pin tăng lên 0,0089 V.**\* Lưu ý:** (HS có thể tính E2 rồi tính hiệu E2 – E1) | 0,25 |
|  | **\* Lưu ý:** HS giải theo cách khác đúng vẫn chấm điểm. |  |

**3.2.** Cho dung dịch A gồm CuSO4 0,1 M và H2SO4 0,05 M. Tiến hành điện phân dung dịch A với anot trơ và catot bằng Cu. Tăng từ từ hiệu điện thế ở 2 cực của bình điện phân.

**a.** Tính hiệu điện thế tối thiểu phải đặt vào hai cực của bình điện phân để cho quá trình điện phân xảy ra (giả sử HSO4- điện li hoàn toàn, không xét sự tạo thành H2O2 và H2S2O8).

**b.** Người ta cho NaOH vào 500 ml dung dịch A, thu được 500 ml dung dịch B có pH = 5.

Tính hiệu điện thế tối thiểu phải đặt vào hai cực của bình điện phân để quá trình điện phân xảy ra.

Cho biết: = 1,23 V; = 0,34 V; pKs[Cu(OH)2] = 19,66 và bỏ qua quá thế trong quá trình điện phân.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý**  | **Nội dung** | **Điểm** |
| **3.2.a** | Tính hiệu điện thế:CuSO4 → Cu2+ + SO42-0,1 0,1H2SO4 → 2H+ + SO42-0,05 0,1H2O ⇌ H+ + OH-Các quá trình có thể xảy ra tại các điện cực:Anot (cực dương): 2H2O → O2 + 4H+ + 4eCatot (cực âm): Cu2+ + 2e → Cu 2H+ + 2e → H2 | 0,1250,125 |
| Tính  O2 + 4H++ 4e → 2H2O = + lg[H+]4= 1,23 + 0,059.lg0,1 = 1,171 V | 0,25 |
| Ta có: = 0,34 + lg0,1 = 0,311 V | 0,25 |
|  = 0,0 + 0,059.lg0,1 = - 0,059 VVậy hiệu điện thế tối thiểu cần đặt vào hai cực của bình điện phân để quá trình điện phân xảy ra là: Emin = 1,171 - 0,311 = 0,86 V**\* Lưu ý:** HS không tính E của H2 không ghi điểm ý này. | 0,25 |
| **3.2.b** | Tính hiệu điện thế:Điều kiện để xuất hiện kết tủa Cu(OH)2 là:[OH-]2> 10-19,66/0,1 = 10-18,66[OH-] > 10-9,33 MpOH < 9,33pH > 14 - 9,33 = 4,67 | 0,25 |
| Dung dịch B có pH = 5 nên có kết tủa Cu(OH)2.[OH-] trong dung dịch B = 10-14/10-5 = 10-9 M⇒ [Cu2+] trong dung dịch B = 10-19,66 / (10-9)2 = 10-1,66 M = 0,34 + .lg10-1,66 = 0,291 V | 0,25 |
| Ta có: = + lg[H+]4 = 1,23 + 0,059.lg10-5 = 0,935 V | 0,25 |
|  = 0,0 + 0,059.lg10-5 = - 0,295 VVậy hiệu điện thế tối thiểu cần đặt vào 2 cực của bình điện phân để quá trình điện phân xảy ra là: Emin = 0,935 - 0,291 = 0,644 V.**\* Lưu ý:** HS không tính E của H2 không ghi điểm ý này. | 0,25 |
|  | **\* Lưu ý:** HS giải theo cách khác đúng vẫn chấm điểm. |  |

**Câu 4. (4,0 điểm)**

**4.1.** Viết cơ chế cho các phản ứng sau:

**a.**  **b.** 

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý**  | **Nội dung** | **Điểm** |
| **4.1.a** | **\* Lưu ý:** Mỗi giai đoạn HS viết đúng ghi 0,1 điểm.Nếu HS viết cơ chế qua một số tiểu phân trung gian đúng vẫn chấm điểm tối đa. | 0,5 |
| **4.1.b** | **\* Lưu ý:** Mỗi giai đoạn HS viết đúng ghi 0,1 điểm. | 0,5 |

**4.2.**

**a.** So sánh nhiệt độ sôi của các chất sau đây. Giải thích ngắn gọn.



**b.** Xếp các chất theo chiều tăng độ linh động Hα. Giải thích ngắn gọn.

    

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý**  | **Nội dung** | **Điểm** |
| **4.2.a** | Nhiệt độ sôi của các chất tăng dần theo thứ tự sau**\* Lưu ý:** HS phải sắp xếp đúng thứ tự của 4 chất mới chấm điểm. | 0,5 |
| Chất II và III có liên kết hiđro, nhưng liên kết hiđro của nhóm O-H mạnh hơn liên kết hiđro trong nhóm N-H.Chất I và IV không có liên kết hiđro, chất IV có khối lượng phân tử lớn hơn.**\* Lưu ý:** Nếu HS giải thích được 1 trong 2 ý thì chấm 0,125 điểm. Nếu HS sắp xếp sai thì không chấm điểm phần giải thích. | 0,25 |
| **4.2.b** | **\* Lưu ý:** HS phải sắp xếp đúng thứ tự của 5 chất mới chấm điểm. | 0,5 |
| Giải thích:Các nhóm hút e có ảnh lớn đến độ linh động của Hα. (IV) có nhóm -NO2 là nhóm hút e mạnh (hiệu ứng -I) (II) có nhóm -CHO là nhóm hút e yếu hơn -NO2 (I) có nhóm CH3CO- là nhóm hút e yếu hơn -CHO (V) có nhóm C2H5OOC- là nhóm hút e yếu hơn CH3CO- (III) có nhóm -CH2Cl là nhóm hút e yếu nhất.Hoặc có thể sắp xếp các nhóm theo khả năng hút e giảm dần theo thứ tự: -NO2 > -CHO > CH3CO- > C2H5OOC- > -CH2Cl**\* Lưu ý:** HS giải thích đúng mỗi chất chấm 0,1 điểm. Nếu HS sắp xếp sai thì không chấm điểm phần giải thích. | 0,5 |

**4.3.** Phân tích hoàn toàn 1,24 gam một hợp chất hữu cơ A mạch hở bằng CuO, to thì lượng chất rắn giảm đi 4,16 gam. Sản phẩm phân tích chỉ có CO2 và 1,44 gam nước. Biết khối lượng phân tử của A là 124.

 Tiến hành ozon phân A rồi khử sản phẩm bằng Zn trong dung dịch HCl thì thu được ba chất B, C, D không quang hoạt.

 Khi cho B, C, D lần lượt tác dụng với I2 trong môi trường kiềm thì B và D xuất hiện kết tủa màu vàng. Lượng kết tủa thu được từ B gấp đôi lượng kết tủa thu được từ D.

 Khi cho B, C, D tác dụng với dung dịch AgNO3 trong NH3 dư thì C và D tạo kết tủa. Lượng kết tủa thu được từ C gấp đôi lượng kết tủa thu được từ D.

 **a.** Xác định các công thức cấu tạo có thể có của A và B.

 **b.** Trong các công thức cấu tạo có thể có của A thì công thức nào có tính quang hoạt? Giải thích.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý**  | **Nội dung** | **Điểm** |
| **4.3.a** | mrắn giảm = mO phản ứng = 4,16 gam. = 1,44 gam ⇒ mH = 0,16 gam.BTKL: mA + mO = + ⇒ = 3,96 gam ⇒ mC = 1,08 gam. mA = mC + mH ⇒ A không có oxi.Đặt A là CxHy. Ta có x : y = 9 : 16 ⇒ (C9H16)­n. MA = 124 ⇒ n = 1 ⇒ A là C9H16. | 0,25 |
| A có k = 2. Tiến hành ozon phân A rồi khử sản phẩm bằng Zn trong dung dịch HCl thì thu được ba chất B, C, D ⇒ A có 2 liên kết đôi C=C. Khi cho B, C, D lần lượt tác dụng với I2 trong môi trường kiềm thì B và D xuất hiện hiện kết tủa màu vàng. Lượng kết tủa thu được từ B gấp đôi lượng kết tủa thu được từ D. ⇒ B có 2 nhóm CH3-CO- và D có 1 nhóm CH3-CO-.Khi cho B, C, D tác dụng với dung dịch AgNO3 trong NH3 dư thì C và D tạo kết tủa. Lượng kết tủa thu được từ C gấp đôi lượng kết tủa thu được từ D ⇒ C là HCHO và D là CH3CHO.**\* Lưu ý:** HS chỉ xác định đúng C chấm 0,125 điểm. HS chỉ xác định đúng D chấm 0,125 điểm. | 0,25 |
| B là CH3-CO-CH2-CH2-CO-CH3 hoặc CH3-CO-CH(CH3)-CO-CH3**\* Lưu ý:** HS ghi đúng 1 công thức chấm 0,125. | 0,25 |
| A là CH2=C(CH3)-CH2-CH2-C(CH3)=CH-CH3hoặc CH2=C(CH3)-CH(CH3)-C(CH3)=CH-CH3**\* Lưu ý:** HS ghi đúng 1 công thức chấm 0,125. | 0,25 |
| **4.3.b** | CH2=C(CH3)-\*CH(CH3)-C(CH3)=CH-CH3 có tính quang hoạt do có C bất đối.**\* Lưu ý:** HS ghi đúng công thức nhưng không chỉ ra C bất đối chấm 0,125. | 0,25 |
|  | **\* Lưu ý:** HS giải theo cách khác đúng vẫn chấm điểm. |  |

**Câu 5. (4,0 điểm)**

**5.1.** Xác định cấu dạng bền của hợp chất sau



**a.** trong dung môi metanol; **b.** trong dung môi octan.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý**  | **Nội dung** | **Điểm** |
| **5.1.a** | Trong metanol - dung môi phân cực, các chất tồn tại ở các dạng momen lưỡng cực lớn nhất hay liên kết hidro liên phân tử.**\* Lưu ý:** HS chỉ cần nêu được 1 trong 2 ý thì chấm điểm tối đa ý này. | 0,250,25 |
| **5.1.b** | Trong octan - dung môi không phân cực, các chất tồn tại ở các dạng momen lưỡng cực nhỏ tránh lực nội phân tử hay tạo liên kết hidro nội phân tử.**\* Lưu ý:** HS chỉ cần nêu được 1 trong 2 ý thì chấm điểm tối đa ý này. | 0,250,25 |

**5.2.** Cho các chất:



Dựa vào sự cộng hưởng giải thích các vấn đề sau:

**a.** Hợp chất A tồn tại chủ yếu ở dạng enol B. **b.** Hợp chất C là một hợp chất thơm.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý**  | **Nội dung** | **Điểm** |
| **5.2.a** | B tạo cộng hưởng thành hệ thơm nên B ưu thế hơn A (hoặc tạo hệ liên hợp bền).**\* Lưu ý:** HS viết đúng mỗi chất ghi 0,125 điểm. | 0,250,25 |
| **5.2.b** | Cặp e của N cho vào hệ thống giúp cho mỗi vòng đều có 6 electron π thỏa mãn quy tắc Huckel (4n + 2). | 0,250,25 |

**5.3.** Xác định công thức cấu tạo các chất A, B, C, D trong dãy chuyển hóa sau.



|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý**  | **Nội dung** | **Điểm** |
| **5.3** | Xác định đúng công thức 1 chất 0,25 điểm. | 1,0 |

**5.4.** Trong ngành hoá dầu thì 6-metylhept-5-en-2-on được tổng hợp từ axeton cộng với C2H2 tạo ra ancol bậc 3, hiđro hoá ancol với xúc tác Pd/Pb, rồi cho phản ứng với metyl axetoaxetat ở điều kiện thích hợp, thuỷ phân, cuối cùng là decacboxyl hoá và chuyển vị. Viết sơ đồ các phản ứng.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý**  | **Nội dung** | **Điểm** |
| **5.4.** |   6-metylhept-5-en-2-onXác định đúng công thức 1 chất 0,25 điểm. | 1,0 |

---------- HẾT ----------