|  |  |
| --- | --- |
| **SỞ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO SƠN LA**  **TRƯỜNG THPT CHUYÊN** | **ĐỀ THI CHỌN HSG KHU VỰC DUYÊN HẢI BẮC BỘ**  **NĂM HỌC 2022 – 2023**  **Môn: Hóa học – Lớp 11**  *Thời gian làm bài 180 phút (không kể thời gian phát đề)* |

**Câu 1.** *(2,5 điểm) Tốc độ phản ứng*

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

a. Tốc độ đầu của phản ứng bằng bao nhiêu?

b. Tính thời gian cần thiết để áp suất tổng cộng trong bình phản ứng bằng 0,175 atm ở nhiệt độ không đổi (25oC).

c. Phản ứng phân hủy của dinitơ pentoxit diễn ra theo cơ chế sau:



Sử dụng nguyên lý trạng thái dừng đối với NO và NO3 hãy chứng minh cơ chế trên là phù hợp với luật tốc độ của phản ứng.

d. Năng lượng hoạt động hóa của phản ứng ở 300K là EA = 103kJ. Ở nhiệt độ nào thì hằng số tốc độ phản ứng tăng gấp đôi. Biết nồng độ ban đầu của các chất là như nhau, EA và A không đổi trong suốt bài toán.

**Câu 2**. *(2,5 điểm) Điện, dung dịch*

Một trong những thuốc thử đặc trưng để tìm ion Pb2+ (trong dung dịch) là Na2CrO4. Cho biết, kết tủa PbCrO4 màu vàng, tan được trong dung dịch NaOH dư; trong khi đó, kết tủa PbS màu đen, không tan được trong dung dịch NaOH. Thêm từ từ 0,05 mol Pb(NO3)2 vào 1,0 L dung dịch X gồm 0,02 mol Na2S và 0,03 mol Na2CrO4, thu được hỗn hợp Y gồm phần kết tủa và phần dung dịch (coi thể tích không thay đổi khi thêm Pb(NO3)2 vào dung dịch X).

a. Tính pHcủa dung dịch X.

b. Bằng lập luận và đánh giá hợp lí, chứng tỏ rằng, pH phần dung dịch của Y xấp xỉ bằng 7,0.

c. Tính  và [Pb2+] trong phần dung dịch của Y.

d. Hãy thiết lập sơ đồ pin được ghép bởi điện cực chì (Pb) nhúng trong hỗn hợp Y và điện cực hiđro tiêu chuẩn.

*Cho biết:*

= 7,02; = 12,90; = 6,50; *E* V

= 26,60; = 13,70; = 14,90

2 + 2H+ ⮀  + H2O *K* = 3,13.1014

Pb2+ + H2O ⮀ PbOH+ + H+ lg = lg= -7,80

Pb2+ + 2H2O ⮀ Pb(OH)2(dd) + 2H+ lg = lg= -17,20

Pb2+ + 3H2O ⮀  + 3H+ lg = lg= -28,00

(với p*Ka* = -lg*Ka*; p*Ks* = -lg*Ks*; ở 25oC: 

**Câu 3.** *(2,5 điểm)Nhiệt, cân bằng hóa học*

**PbCO3 và ZnO thường được sử dụng làm bột tạo màu trắng. H2S trong không khí có thể làm hư hại các bột màu này do các phản ứng sau:**

PbCO3 (r) + H2S (k) ⎯→ PbS (r) + CO2 (k) + H2O (h) (1)

ZnO (r) + H2S (k) ⎯→ ZnS (r) + H2O (h) (2)

a. Tính hằng số cân bằng của các phản ứng (1) và (2).

b. Cần khống chế nồng độ tối đa của H2S trong không khí bằng bao nhiêu g/m3 để các bột màu nói trên không bị hư hại?

c. Trong 2 chất màu nói trên, chất nào ưu thế hơn khi môi trường có H2S, tại sao?

d. Bằng cách xử lí với dung dịch H2O2, có thể làm trắng lại các mảng bị đổi màu do sự hình thành PbS. Viết phương trình của phản ứng xảy ra trong cách xử lí này.

e. Hãy chứng tỏ rằng, về mặt nhiệt động học, oxi của không khí có thể thay thế H2O2 trong phương pháp xử lí trên.

g. Trong thực tế, ngay cả khi không khí chưa bị ô nhiễm nặng, chẳng hạn p(H2S) = 5,1.10-9 atm, mầu trắng của PbCO3 để lâu trong không khí vẫn bị xám dần đi do sự hình thành PbS. Hiện tượng này có thể giải thích như thế nào?

Để tính toán có thể sử dụng các dữ kiện và bảng sau: T= 298K; áp suất khí quyển p = 1,000 atm; % thể tích của các khí và hơi trong không khí: N2 77,90; O2 20,70; CO2 0,026; H2O (h) 0,40; các khí khác: 1,03.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | PbCO3(r) | H2S(k) | PbS(r) | ZnO(r) | ZnS(r) | CO2(k) | H2O(h) | PbSO4(r) | H2O2(l) |
| ΔfG°298 kJ/mol | - 626,0 | - 33,0 | - 92,6 | - 318,0 | - 184,8 | - 394,2 | - 228,5 | - 811,5 | 120,4 |
| Màu | trắng |  | đen | trắng | trắng |  |  | trắng |  |

**Câu 4**. (*2,0 điểm*) *Nhóm VA, IVA và kim loại nhóm IA, IIA, Al, Cr, Mn, Fe*

1. Dựa vào cấu tạo phân tử, hãy giải thích:

a. Phân tử khí CO có năng lượng liên kết lớn (1070 kJ.mol–1), lớn hơn cả năng lượng liên kết ba trong phân tử khí N2 (924 kJ.mol–1).

b. CO và N2 có tính chất vật lí tương đối giống nhau, nhưng có những tính chất hóa học khác nhau (CO có tính khử mạnh hơn, có khả năng tạo phức cao hơn N2).

2. Thực nghiệm đã xác nhận tính dẫn điện tốt của bạc, đồng và vàng. Dựa vào cấu tạo nguyên tử, giải thích kết quả đó.Thực tế, có thể dùng kim loại nhóm IA làm dây dẫn điện được không? Tại sao?

3.Nhiệt phân tinh thể không màu **X** ở 4500C thu được hỗn hợp **Y** gồm ba khí có tỉ khối so với hiđro là 40,6. Khi làm lạnh hỗn hợp **Y** đến 1500C thì được một chất lỏng và một hỗn hợp khí **Z**, có tỉ khối so với hiđro là 20,7 và có thể tích nhỏ hơn 2,279 lần thể tích hỗn hợp **Y** đo ở 4500C. Hỗn hợp **Z** sau khi làm lạnh đến 300C, được cho qua dung dịch kiềm dư thì chỉ còn lại một chất khí **T** không cháy, nhưng duy trì sự cháy. Tỉ khối của **T** so với hiđro là 16 và **T** có thể tích nhỏ hơn 4,188 lần thể tích hỗn hợp **Z** ở 1500C. Viết các phương trình phản ứng xảy ra và xác định công thức phân tử của **X**.

**Câu 5.** *(2,5 điểm) Đại cương hữu cơ*

 1.Cho 3 dị vòng (hình bên).

Hãy sắp xếp các dị vòng theo thứ tự tăng dần nhiệt độ sôi; tăng dần tính bazơ. Giải thích.

2. Cho các chất A, B có cấu tạo dưới đây:



**(A) (B)**

a. Gọi tên các chất A, B theo danh pháp hệ thống.

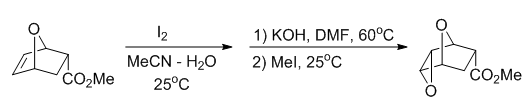
b. Giải thích tại sao A là chất lỏng phân cực còn B là chất lỏng không phân cực.

3.Vẽ các cấu dạng ghế của mỗi phân tử cis-1,3-dimetylxyclohexan (A) và trans-1,4-dimetylxyclohexan (A) và dự đoán cấu dạng nào là bền hơn.

Tại sao chênh lệch năng lượng giữa hai cấu dạng ghế của (A) cao hơn (B)?

**Câu 6.** *(2,5 điểm) Sơ đồ phản ứng, cơ chế.*

1.Hãy đề nghị cơ chế cho các phản ứng sau:



2. Viết công thức của các hợp chất trong các dãy phản ứng sau:

a.



b.



**Câu 7**. (*2,5 điểm*)  *Tổng hợp và xác định cấu trúc chất hữu cơ*

Cho 2-cabetoxixiclopentanon phản ứng với 1,3-đibrompropan khi có mặt NaH trong DMF. Sản phẩm A nhận được được đun nóng với một đương lượng NaH trong hỗn hợp benzen - DMF cho phép thu được dẫn xuất bixiclic B, C11H16O3.B chịu tác dụng của etanđithiol khi có mặt BF3 và Ni Raney trong metanol để hình thành sản phẩm C. Xà phòng hoá C bằng NaOH, sau đó thuỷ phân rồi xử lí với thionyl clorua và cuối cùng bằng NaN3 trong axeton. Đun hồi lưu hỗn hợp trên khi có mặt vết axit H+ sẽ thu được D, C8H15N. Bằng tác dụng của fomanđehit trong axit fomic ở 1000C, D chuyển thànhE. Sau khi xử lí E bằng metyl iođua, sau đó bằng Ag2O trong nước, đun sản phẩm thu được ở 2000C khi có mặt 1,3-điphenylisobenzofuran người ta sẽ nhận được hai đồng phân C28H26O là (I) và (II) với hiệu suất thấp.

a. Hãy xác định công thức cấu trúc của các hợp chất trên.

b. Trình bày cơ chế của quá trình A → B và D → E.

**Câu 8**. (*2,5 điểm*) *Hợp chất thiên nhiên*

a. Rutinozơ là gốc đường của một số hợp chất có tác dụng làm bền thành mạch máu. Rutinozơ cho phản ứng với thuốc thử Feling, khi bị thủy phân bởi - glicozidaza cho andozơ A (C6H12O5) và D-andozơ B (C6H12O6) theo tỉ lệ mol 1:1. Từ andozơ B tiến hành liên tiếp hai lần cắt mạch Ruff và sau đó oxi hóa với axit nitric thu được axit meso-tactric. B dễ dàng cho dẫn xuất monoxetal với axeton trong axit. Hãy viết các phản ứng để xác định B.

b. Andozơ B cho cùng sản phẩm osazon như một andohexozơ khác (kí hiệu là A1); A2 là đồng phân đối quang của A1. Thực hiện chuyển hóa A2 theo sơ đồ sau thu được A.



(Lưu ý: phản ứng từ A4 đến A5 đặc trưng cho sự chuyển hóa ancol bậc 1 cuối mạch thành axit ).

Dùng CT chiếu Fisơ để biểu diễn cấu trúc của các chất A1, A2, A3, A5, A 6 và A. Biết rằng 1 mol A phản ứng với 4 mol HIO4 cho 4 mol HCOOH và 1 mol CH3CHO.

|  |  |
| --- | --- |
| **SỞ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO SƠN LA**  **TRƯỜNG THPT CHUYÊN**  **HƯỚNG DẪN CHẤM** | **ĐÁP ÁN ĐỀ THI CHỌN HSG KHU VỰC DUYÊN HẢI BẮC BỘ**  **NĂM HỌC 2022 – 2023**  **Môn: Hóa học – Lớp 11**  *Thời gian làm bài 180 phút (không kể thời gian phát đề)* |

**Câu 1.** *(2,5 điểm) Tốc độ phản ứng*

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

a. Tốc độ đầu của phản ứng bằng bao nhiêu?

b. Tính thời gian cần thiết để áp suất tổng cộng trong bình phản ứng bằng 0,175 atm ở nhiệt độ không đổi (25oC).

c. Phản ứng phân hủy của dinitơ pentoxit diễn ra theo cơ chế sau:



Sử dụng nguyên lý trạng thái dừng đối với NO và NO3 hãy chứng minh cơ chế trên là phù hợp với luật tốc độ của phản ứng.

d. Năng lượng hoạt động hóa của phản ứng ở 300K là EA = 103kJ. Ở nhiệt độ nào thì hằng số tốc độ phản ứng tăng gấp đôi. Biết nồng độ ban đầu của các chất là như nhau, EA và A không đổi trong suốt bài toán.

|  |  |
| --- | --- |
| a. Số mol có trong bình N2O5:  n(N2O5) = pV/RT = 0,10.atm.V (L) /0,082L.atm.mol-1.K-1.298 K = 4,1.10-3.V mol.  [N2O5] =  = =  = 4,1.10-3 mol/L  v = 3,46.10-5 s-1. 4,1.10-3.mol/L = **1,42.10-7 mol.L-1.s-1** | 0,50 |
| b. N2O5 → 2NO2 + (1/2)O2  Po 0 0  Po -x 2x x/2  Ptổng  = Po -x + 2x + x/2 = Po +(3/2)x = (7/4)Po→ x = Po/2 và Po - x = Po/2.  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 = ln2/k = 0,693/3,46.10-5 s-1 = **2.104 s** | 0,75 |
| c.  (1)  (2)  (3)  từ (2):  từ (3): Thay vào (1) dẫn đến:    phản ứng bậc 1 với N2O5 | 0,75 |
| d. Ta có:    vì: k(T2) = 2k(T1) ***.***  Thay số vào và giải phương trình trên ta tính được: **T2 = 305 K** | 0,50 |

**Câu 2**. *(2,5 điểm) Điện, dung dịch*

Một trong những thuốc thử đặc trưng để tìm ion Pb2+ (trong dung dịch) là Na2CrO4. Cho biết, kết tủa PbCrO4 màu vàng, tan được trong dung dịch NaOH dư; trong khi đó, kết tủa PbS màu đen, không tan được trong dung dịch NaOH. Thêm từ từ 0,05 mol Pb(NO3)2 vào 1,0 L dung dịch X gồm 0,02 mol Na2S và 0,03 mol Na2CrO4, thu được hỗn hợp Y gồm phần kết tủa và phần dung dịch (coi thể tích không thay đổi khi thêm Pb(NO3)2 vào dung dịch X).

a. Tính pHcủa dung dịch X.

b. Bằng lập luận và đánh giá hợp lí, chứng tỏ rằng, pH phần dung dịch của Y xấp xỉ bằng 7,0.

c. Tính  và [Pb2+] trong phần dung dịch của Y.

d. Hãy thiết lập sơ đồ pin được ghép bởi điện cực chì (Pb) nhúng trong hỗn hợp Y và điện cực hiđro tiêu chuẩn.

*Cho biết:*

= 7,02; = 12,90; = 6,50; *E* V

= 26,60; = 13,70; = 14,90

2 + 2H+ ⮀  + H2O *K* = 3,13.1014

Pb2+ + H2O ⮀ PbOH+ + H+ lg = lg= -7,80

Pb2+ + 2H2O ⮀ Pb(OH)2(dd) + 2H+ lg = lg= -17,20

Pb2+ + 3H2O ⮀  + 3H+ lg = lg= -28,00

(với p*Ka* = -lg*Ka*; p*Ks* = -lg*Ks*; ở 25oC: 

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| a | Các quá trình xảy ra trong dung dịch X:  S2- + H2O ⮀ HS- + OH- Kb1 = 10-1,1 (1)  HS- + H2O ⮀ H2S + OH- Kb2 = 10-6,89 (2)  + H2O ⮀  + OH- Kb = 10-7,50 (3)  *Chú ý:* Kb của (3) tính được từ pKa của HCrO4- và Kw(H2O).  H2O ⮀ OH- + H+ Kw= 10-14 (4)  So sánh các cân bằng (1), (2), (3) và (4) ta có:  Kb1>> Kb2 và Kb1. >> Kb. >> Kw nên pHX được tính theo (1):  S2- + H2O ⮀ HS- + OH- Kb1 = 10-1,1 (1)  [ ] 0,02 – x x x  [OH-] = x = 0,0166 (M)  pH = 12,22. | 0,75 |
| b | Pb2+  + S2-  PbS  C0 0,05 0,02  C 0,03 -  Pb2+ +   PbCrO4  C0 0,03 0,03  C - -  TPGH của Y: phần kết tủa gồm PbS và PbCrO4; phần dung dịch gồm Na+ và Từ các cân bằng:  2 + 2H+ ⮀  + H2O K1 = 3,13.1014  2H2O ⮀ 2H+ + 2OH-  (KW)2 = 10-28  Tổ hợp ta được:  2 + H2O⮀  + 2OH- K2 = 3,13.10-14  Vì >>và vì >>>> nên trong hỗn hợp Y chủ yếu xảy ra các cân bằng:  PbCrO4 ⮀ Pb2+ +  KS2 = 10-13,70 (5)  S S  (với S là độ tan của PbCrO4 trong Y)  Pb2+ + H2O ⮀ PbOH+ + H+ = 10-7,80 (6)  + H2O ⮀  + OH- Kb = 10-7,50 (7a)  2 + H2O⮀  + 2OH- K2 = 3,13.10-14 (7b)  H2O ⮀ OH- + H+ Kw= 10-14 (8)  Vì K2 = 3,13.10-14 nhỏ, nên chấp nhận bỏ qua quá trình (7b).  So sánh các cân bằng (6), (7a) và (8) ta thấy:  . S0 = = 10-14,65  Kb. S0 = Kb. = 10-14,35 KW = 10-14  (với S0 là độ tan của PbCrO4 trong nước không kể các quá trình (6), (7a) và (7b)), do đó, có thể coi khả năng cho, nhận proton của các cấu tử trong hỗn hợp Y gần như tương đương nhau, vì vậy pHY 7,0.  *Chú ý:*  Việc kiểm tra cho thấy ở pH = 7,0:    nghĩa là việc tính toán bỏ qua sự tạo phức Pb(OH)2(dd) và  là hợp lý. | 0,75 |
| c | Tính [Cr2O72-] và [Pb2+] trong phần dung dịch của Y:  Tại pH = 7,0 thì:  [] = 3,13.10-14.[]2.[OH-]-2 = 3,13.[]2  Mặt khác: S = [] + [] + 2[]  Giả sử [] << [] thì:  []. = S  [] = (a)  Lại có: [Pb2+] + [PbOH+] = S   (b)  Từ (a) và (b)  ⇒  ⇒ S =1,744.10-7 (M)  Thay giá trị S vào (a) ta có:[CrO42-] = 1,32.10-7 (M)  [Cr2O72-] = 3,13.[]2 = 3,13.(1,32.10-7)2 = 5,45.10-14 (M)  [Cr2O72-] << [] (thỏa mãn giả thiết đặt ra ban đầu)  Từ (b), ta có: [Pb2+] = 1,51.10-7 (M) | 0,5 |
| d | Vì trong hỗn hợp Y quá trình phân li của PbCrO4  là chủ yếu, nên:  EPb =  Ta có: = 0,00 (V)  do đó điện cực Pb là anot, điện cực hiđro tiêu chuẩn là catot. Vậy sơ đồ pin:  (-) Pb│PbS, PbCrO4 , Na+ 0,1 M, 0,1 M ║ H+ 1,0 M│H2 (p = 1 bar) | Pt(+)  *Chú thích:* Nếu học sinh ghi H2 (p = 1 atm) vẫn cho đủ điểm, có thể tính theo Pb2+/Pb. | 0,5 |

**Câu 3.** *(2,5 điểm)Nhiệt, cân bằng hóa học*

**PbCO3 và ZnO thường được sử dụng làm bột tạo màu trắng. H2S trong không khí có thể làm hư hại các bột màu này do các phản ứng sau:**

PbCO3 (r) + H2S (k) ⎯→ PbS (r) + CO2 (k) + H2O (h) (1)

ZnO (r) + H2S (k) ⎯→ ZnS (r) + H2O (h) (2)

a. Tính hằng số cân bằng của các phản ứng (1) và (2).

b. Cần khống chế nồng độ tối đa của H2S trong không khí bằng bao nhiêu g/m3 để các bột màu nói trên không bị hư hại?

c. Trong 2 chất màu nói trên, chất nào ưu thế hơn khi môi trường có H2S, tại sao?

d. Bằng cách xử lí với dung dịch H2O2, có thể làm trắng lại các mảng bị đổi màu do sự hình thành PbS. Viết phương trình của phản ứng xảy ra trong cách xử lí này.

e. Hãy chứng tỏ rằng, về mặt nhiệt động học, oxi của không khí có thể thay thế H2O2 trong phương pháp xử lí trên.

g. Trong thực tế, ngay cả khi không khí chưa bị ô nhiễm nặng, chẳng hạn p(H2S) = 5,1.10-9 atm, mầu trắng của PbCO3 để lâu trong không khí vẫn bị xám dần đi do sự hình thành PbS. Hiện tượng này có thể giải thích như thế nào?

Để tính toán có thể sử dụng các dữ kiện và bảng sau: T= 298K; áp suất khí quyển p = 1,000 atm; % thể tích của các khí và hơi trong không khí: N2 77,90; O2 20,70; CO2 0,026; H2O (h) 0,40; các khí khác: 1,03.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | PbCO3(r) | H2S(k) | PbS(r) | ZnO(r) | ZnS(r) | CO2(k) | H2O(h) | PbSO4(r) | H2O2(l) |
| ΔfG°298 kJ/mol | - 626,0 | - 33,0 | - 92,6 | - 318,0 | - 184,8 | - 394,2 | - 228,5 | - 811,5 | 120,4 |
| Màu | trắng |  | đen | trắng | trắng |  |  | trắng |  |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **Đáp án** | **Điểm** |
| **a** | **Đối với phản ứng (1)**  ΔG°(1) = (-92,6 – 394,2 – 228,5 + 626,0 + 33,0) kJ/mol = -56,3 kJ/mol  K(1) = e- ΔG°(1)/RT = e56300/8,314.298 = **7,4.109.**  **Đối với phản ứng (2)**  ΔG°(2)=(-184,8 -228,5 + 318,0 + 33,0) kJ/mol = - 62,3 kJ/mol  K(2) = e- ΔG°(2)/RT = e62300/8,314.298 = **8,3.1010** | 0,25  0,25 |
| **b** | **Đối với phản ứng (1)**  ΔG(1)= -RTlnK(1)+ RT.ln  Điều kiện để (1) ưu thế theo chiều thuận:  ΔG(1) =-RTlnK(1) + RT.ln< 0 (a)  → pH2S>= 1,4.10-16 bar (b)  Để bảo vệ được mầu trắng PbCO3 thì nồng độ H2S được phép trong không khí tối đa là:  34.(1,4.10-16.1000 L)/(0,082 L.bar.mol-1.K-1.298K) = **1**,**948.10-13 g/m3**  **Đối với phản ứng (2)**  ΔG(2) = - RTlnK(2) + RT.ln  Điều kiện để (2) ưu thế theo chiều thuận:  ΔG(2) =- RTlnK(2) + RT.ln< 0 (c)  → PH2S>= 4,8.10-14 bar  Để bảo vệ được mầu trắng ZnO thì nồng độ H2S được phép trong không khí tối đa là:  34.(4,8.10-14.1000 L)/(0,082 L.bar.mol-1.K-1.298K) = **6,68.10-11 g/m3** | 0,25  0,25 |
| **c** | ZnO ưu thế hơn vì:  - Phản ứng (1) Tự diễn biến ở những nồng độ H2S nhỏ hơn;  - Sản phẩm của (1) là PbS có mầu đen còn sản phẩm của (2) là ZnS vẫn còn là mầu trắng. | 0,25 |
| **d** | PbS + 4H2O2⎯→ PbSO4 + H2O (3) | 0,25 |
| **e** | PbS + 2 O2⎯→ PbSO4 (4)  ΔG° = -811,5 kJ/mol + 92.6 kJ/mol = - 718,9 kJ/mol  ΔG = - 718,9 kJ/mol + RT.ln = - 711,1 kJ/mol  Phản ứng (4) có thể tự diển ra trong không khí ở nhiệt độ 298 K. Oxi của không khí có thể tái tạo màu trắng bằng cách oxi hóa PbS ⎯→ PbSO4. | 0,5 |
| **g** | Với p(H2S) = 5.1.10-9 bar thì  ΔG(1) = -56,3 kJ/mol + RT∙ln≈ -43 kJ/mol.  Trong không khí xảy ra đồng thời 2 quá trình: tạo ra và làm mất PbS.  Xét về phương diện nhiệt động học thì sự oxi hóa PbS bởi oxi không khí thuận lợi hơn rất nhiều. Sự đổi màu của PbCO3có thể là do phản ứng oxi hóa PbS bởi oxi không khí bị cản trở động học. | 0,5 |

**Câu 4**. (*2,0 điểm*) *Nhóm VA, IVA và kim loại nhóm IA, IIA, Al, Cr, Mn, Fe*

1. Dựa vào cấu tạo phân tử, hãy giải thích:

a. Phân tử khí CO có năng lượng liên kết lớn (1070 kJ.mol–1), lớn hơn cả năng lượng liên kết ba trong phân tử khí N2 (924 kJ.mol–1).

b. CO và N2 có tính chất vật lí tương đối giống nhau, nhưng có những tính chất hóa học khác nhau (CO có tính khử mạnh hơn, có khả năng tạo phức cao hơn N2).

2. Thực nghiệm đã xác nhận tính dẫn điện tốt của bạc, đồng và vàng. Dựa vào cấu tạo nguyên tử, giải thích kết quả đó.Thực tế, có thể dùng kim loại nhóm IA làm dây dẫn điện được không? Tại sao?

3.Nhiệt phân tinh thể không màu **X** ở 4500C thu được hỗn hợp **Y** gồm ba khí có tỉ khối so với hiđro là 40,6. Khi làm lạnh hỗn hợp **Y** đến 1500C thì được một chất lỏng và một hỗn hợp khí **Z**, có tỉ khối so với hiđro là 20,7 và có thể tích nhỏ hơn 2,279 lần thể tích hỗn hợp **Y** đo ở 4500C. Hỗn hợp **Z** sau khi làm lạnh đến 300C, được cho qua dung dịch kiềm dư thì chỉ còn lại một chất khí **T** không cháy, nhưng duy trì sự cháy. Tỉ khối của **T** so với hiđro là 16 và **T** có thể tích nhỏ hơn 4,188 lần thể tích hỗn hợp **Z** ở 1500C. Viết các phương trình phản ứng xảy ra và xác định công thức phân tử của **X**.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **1** | **a.** Mô tả cấu tạo phân tử CO và N2:  π  π  σ  π  π  p  p  p  sp  σ      Phân tử N2 Phân tử CO  Phân tử N2 có 1 liên kết σ và 2 liên kết π, đều được hình thành do sự xen phủ 2 obitan 2p của nguyên tử N.  Ở phân tử CO cũng có 1 liên kết σ và 2 liên kết π. Hai liên kết π được hình thành do sự xen phủ 2 obitan 2p (trong đó có 1 liên kết π cho ngược từ O → C làm giảm mật độ electron trên O). Liên kết σ được hình thành do sự xen phủ obitan lai hóa sp của C với obitan 2p của O. Đám mây xen phủ của các obitan sp – 2p lớn hơn so với mây xen phủ của các obitan 2p-2p, nên liên kết σ trong CO bền hơn liên kết σ trong N2. Vì vậy năng lượng liên kết trong phân tử CO lớn hơn năng lượng liên kết trong N2.  **b.** Phân tử CO, N2 là 2 phân tử đẳng electron, cấu trúc phân tử giống nhau (cùng có độ bội liên kết bằng 3), khối lượng phân tử đều bằng 28, vì vậy chúng có tính chất vật lý giống nhau (là chất khí không màu, không mùi, khó hóa lỏng, khó hóa rắn, ít tan trong nước).  Phân tử N2 có cặp electron chưa tham gia liên kết nằm trên obitan 2s, có mức năng lượng thấp nên khá bền, ít tham gia vào quá trình tạo liên kết. Phân tử CO có cặp electron chưa tham gia liên kết nằm trên obitan lai hóa sp của nguyên tử C, có năng lượng cao hơn obitan 2s, đám mây xen phủ lại lớn nên thuận lợi cho quá trình hình thành liên kết, nguyên tử C trong phân tử CO dễ nhường e thể hiện tính khử hoặc dễ hình thành liên kết cho nhận khi tham gia tạo phức với các nguyên tố kim loại chuyển tiếp. | **0,75**  **0,5** |
| **2** | a. Ba nguyên tố Ag, Cu,Au ở nhóm IB trong bảng tuần hoàn, tiếp xúc với không khí ở điều kiện thường đều trơ, vẫn tòn tại ở dạng nguyên chất. Cấu hình electron của mỗi nguyên tố như sau:  Ag (Z=47) [Kr]4d105s1; Cu (Z=29) [Ar]3d104s1; Au (Z= 79) [Xe]5d106s1.  -Nguyên tử của mỗi nguyên tố đều có 1 electron ở vỏ hóa trị ns1 dễ dàng mất khi có diều kiện thích hợp tạo ra ion có phân lớp bão hòa nd10 bền vững (trừ Cu có thể ở Cu+: 3d10 hoặc Cu2+: 3d9) nên chúng đều có tính dẫn điện tốt như thực nghiệm xác định. | 0,5 |
| **3** | Khí không cháy nhưng duy trì sự cháy có M = 32 là O2, ta có:  X → A + B + O2  → Hỗn hợp (2) ở 1500C chứa B và O2, V2 = V(B) + V(O2); V(O2) ở 1500C lớn hơn ở 300C là: 423K/303K = 1,396 lần, vậy trong hỗn hợp (2) có:    Vì khối lượng mol trung bình của hỗn hợp là 41,4  → 2/3 M(B) + 1/3 M(O2) = 41,4 → M(B) = 46 → B là NO2 → X là nitrat.  Thể tích hỗn hợp (2) ở 4500C lớn hơn ở 1500C là 723K/423K = 1,709 lần.  Vậy ở 4500C:  → V(A): V(NO2) : V(O2) = 1 : 2 : 1  → Suy ra khối lượng mol trung bình của hỗn hợp (1) là:  1/4M(A) + 1/4M(NO2) + 1/4M(O2) = 81,2  → M(A) = 201 → A là Hg và X là Hg(NO3)2.  Phương trình phản ứng:  Hg(NO3)2 → Hg + 2NO2 + O2  2NO2 + 2NaOH → NaNO3 + NaNO2 + H2O | 0,75 |

**Câu 5.** *(2,5 điểm) Đại cương hữu cơ*

 1.Cho 3 dị vòng (hình bên).

Hãy sắp xếp các dị vòng theo thứ tự tăng dần nhiệt độ sôi; tăng dần tính bazơ. Giải thích.

2. Cho các chất A, B có cấu tạo dưới đây:



**(A) (B)**

a. Gọi tên các chất A, B theo danh pháp hệ thống.

b. Giải thích tại sao A là chất lỏng phân cực còn B là chất lỏng không phân cực.

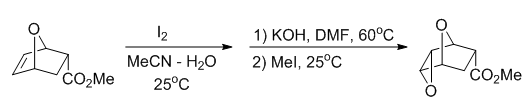
3.Vẽ các cấu dạng ghế của mỗi phân tử cis-1,3-dimetylxyclohexan (A) và trans-1,4-dimetylxyclohexan (A) và dự đoán cấu dạng nào là bền hơn.

Tại sao chênh lệch năng lượng giữa hai cấu dạng ghế của (A) cao hơn (B)?

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **ĐÁP ÁN** | **Điểm** |
| **1.** | Nhiệt độ sôi: A < B < C  – A có vòng no, liên kết hiđro giữa nhóm –NH của dị vòng no nên rất yếu.  – B có vòng thơm, liên kết hiđro giữa nhóm –NH với dị vòng thơm chứa một nguyên tử nitơ yếu hơn so với dị vòng thơm **C** có 2 nguyên tử N.  – C có vòng thơm, liên kết hiđro bền do dị vòng thơm có 2 nguyên tử N.  Tính bazơ: A > C > B  – A có tính bazơ mạnh nhất vì electron n ở N lai hóa sp3.  – C có tính bazơ trung bình vì electron n ở N lai hóa sp2.  – B không có tính bazơ không còn vì electron n ở N đã tham gia liên hợp vòng thơm. | **0,25**  **0,25** |
| **2.** | **a.** **A:** 5-(xicloprop-2-en-1-yliden)cyclopenta-1,3-dien  **B:** xiclopropylxiclopentan  **b.**  \* **B** là một hydrocacbon thông thường có phân tử được tạo thành từ các liên kết C-C, C-H là liên kết cộng hoá trị không phân cực. Do đó, phân tử B không phân cực.  \* **A** cũng là hydrocacbon, nhưng A lại là chất phân cực bởi khác với B, dạng lưỡng cực của A có tính thơm (vòng liên hợp kín, phẳng, số electron π liên hợp thoả mãn quy tắc Huckel: π = 4n + 2) nên bền vững. Do đó, A tồn tại ở dạng lưỡng cực và làm cho phân tử A phân cực.    6π 2π | **0,25**  **0,25**  **0,25** |
| **3.** | Đối với (A) thì (I) bền hơn (II), đối với B thì (III) bền hơn (IV)      (II) có tương tác trục-1,3 làm tăng năng lượng lên nhiều hơn so với (IV), nên chênh lệch năng lượng giữa (I) và (II) cao hơn (III) và (IV). | **0,25**  **0,25**  **0,25** |

**Câu 6.** *(2,5 điểm) Sơ đồ phản ứng, cơ chế.*

1.Hãy đề nghị cơ chế cho các phản ứng sau:



2. Viết công thức của các hợp chất trong các dãy phản ứng sau:

a.



b.



***Hướng dẫn:***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **1** |  | **Mỗi gđ 0,1** |
| **2.a** |  | **Mỗi chất 0,125đ** |
| **2.b** |  | **Mỗi chất 0,125đ** |

**Câu 7**. (*2,5 điểm*)  *Tổng hợp và xác định cấu trúc chất hữu cơ*

Cho 2-cabetoxixiclopentanon phản ứng với 1,3-đibrompropan khi có mặt NaH trong DMF. Sản phẩm A nhận được được đun nóng với một đương lượng NaH trong hỗn hợp benzen - DMF cho phép thu được dẫn xuất bixiclic B, C11H16O3.B chịu tác dụng của etanđithiol khi có mặt BF3 và Ni Raney trong metanol để hình thành sản phẩm C. Xà phòng hoá C bằng NaOH, sau đó thuỷ phân rồi xử lí với thionyl clorua và cuối cùng bằng NaN3 trong axeton. Đun hồi lưu hỗn hợp trên khi có mặt vết axit H+ sẽ thu được D, C8H15N. Bằng tác dụng của fomanđehit trong axit fomic ở 1000C, D chuyển thànhE. Sau khi xử lí E bằng metyl iođua, sau đó bằng Ag2O trong nước, đun sản phẩm thu được ở 2000C khi có mặt 1,3-điphenylisobenzofuran người ta sẽ nhận được hai đồng phân C28H26O là (I) và (II) với hiệu suất thấp.

a. Hãy xác định công thức cấu trúc của các hợp chất trên.

b. Trình bày cơ chế của quá trình A → B và D → E.

***Hướng dẫn:***

a. Ta có thể tóm lược các quá trình phản ứng bằng sơ đồ sau, trong đó để ý rằng phản ứng tạo B là SN







Phản ứng tạo I và II là sản phẩm nhiệt phân Hopman sau đó đóng vòng Diels-Ander

b. Cơ chế

Từ A tạo thành B: SN



Từ D tạo thành E



**Câu 8**. (*2,5 điểm*) *Hợp chất thiên nhiên*

a. Rutinozơ là gốc đường của một số hợp chất có tác dụng làm bền thành mạch máu. Rutinozơ cho phản ứng với thuốc thử Feling, khi bị thủy phân bởi - glicozidaza cho andozơ A (C6H12O5) và D-andozơ B (C6H12O6) theo tỉ lệ mol 1:1. Từ andozơ B tiến hành liên tiếp hai lần cắt mạch Ruff và sau đó oxi hóa với axit nitric thu được axit meso-tactric. B dễ dàng cho dẫn xuất monoxetal với axeton trong axit. Hãy viết các phản ứng để xác định B.

b. Andozơ B cho cùng sản phẩm osazon như một andohexozơ khác (kí hiệu là A1); A2 là đồng phân đối quang của A1. Thực hiện chuyển hóa A2 theo sơ đồ sau thu được A.



(Lưu ý: phản ứng từ A4 đến A5 đặc trưng cho sự chuyển hóa ancol bậc 1 cuối mạch thành axit ).

Dùng CT chiếu Fisơ để biểu diễn cấu trúc của các chất A1, A2, A3, A5, A 6 và A. Biết rằng 1 mol A phản ứng với 4 mol HIO4 cho 4 mol HCOOH và 1 mol CH3CHO.

***Hướng dẫn:***

a. B tiến hành liên tiếp 2 lần cắt mạch Ruff, sau đó oxi hóa thu được axit meso tatric B có 2 nhóm OH ở vị trí C số 4 và C số 5 cùng phía .

B + axeton dẫn xuất monoaxetal nên nhóm -OH LK ở C số 2 và C số 3 khác phía và –OH ở C số 3 khác phía với OH LK với C số 4 và C số 5. Vậy B là :



Phản ứng Ruff 2 lần B :

Lần 1:



Lần 2:



b. B và A1 cho cùng 1 osazon khi tác dụng với phenylhidrazin nên B và A1 cùng vị trí C\* số 3,4,5.

Công thức của A1 là : Đối quang của A1 là A2 có công thức như sau :



Từ đó ta có sơ đồ sau: 