|  |  |
| --- | --- |
| **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 ĐỢT 2****NĂM HỌC 2022 – 2023****Môn thi: HÓA HỌC 11 (CHUYÊN)****Thời gian:** **180 phút**(*không kể thời gian phát đề*)**Ngày thi:** **15/3/2023** |
|  |  |

***Cho:*** *F = 96500 C/mol; T(K) = t0C + 273; Số Avogađro NA = 6,023.1023 mol-1;****.***

**Câu 1. (4,0 điểm)**

 **1.1.** Cho phản ứng “khí nước”:

CO2 (k) + H2 (k) CO (k) + H2O (k)

 **a.** Tính ΔGo của phản ứng ở 1000K.

 Biết rằng ΔHo1000K = 35040 J.mol-1, ΔSo1000K = 32,11 J.mol-1.K-1.

 **b.** Tính hằng số cân bằng KC, KP của phản ứng ở 1000K.

 **c.** Một hỗn hợp khí chứa 35% thể tích khí H2, 45% thể tích khí CO và 20% thể tích hơi nước được nung tới 1000K. Tính thành phần phần trăm về thể tích của khí CO2 trong hỗn hợp ở trạng thái cân bằng.

 **1.2.** Sunfuryl clorua (SO2Cl2) được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp. Sunfuryl clorua là một chất lỏng không màu, có mùi cay, sôi ở 70oC. Khi nhiệt độ trên 70oC nó sẽ phân hủy tạo thành SO2 và Cl2 theo phản ứng:

SO2Cl2 (k) → SO2 (k) + Cl2 (k).

 Một bình kín thể tích không đổi chứa SO2Cl2 (k) được giữ ở nhiệt độ 375K. Quá trình phân hủy SO2Cl2 (k) được theo dõi bằng sự thay đổi áp suất trong bình. Kết quả thu được như sau:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Thời gian, t (s) | 0 | 2500 | 5000 | 7500 | 10000 |
| Áp suất, P(atm) | 1,000 | 1,053 | 1,105 | 1,152 | 1,197 |

 **a.** Chứng tỏ rằng phản ứng phân hủy SO2Cl2 là phản ứng bậc 1. Tính hằng số tốc độ của phản ứng ở 375K.

 **b.** Nếu phản ứng trên được tiến hành ở 385K, áp suất của bình sau 1 giờ là 1,55 atm. Tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng phân hủy trên.

 **1.3.** Ở 8200C hằng số cân bằng Kp của các phản ứng như sau:

 CaCO3 (r)  CaO (r) + CO2 (k) K1 = 0,2

 C(r) + CO2 (k)  2CO (k) K2 = 2

 Cho 1 mol CaCO3 và 1 mol C vào bình chân không dung tích 22,4 lít duy trì ở 8200C.

 **a.** Tính số mol các chất khi cân bằng.

 **b.** Ở thể tích nào của bình thì sự phân hủy CaCO3 là hoàn toàn?

**Câu 2. (4,0 điểm)**

 **2.1.** Tìm khoảng pH tối ưu để tách một trong hai ion Ba2+ và Sr2+ ra khỏi dung dịch chứa BaCl2 0,1M và SrCl2 0,1M với thuốc thử K2Cr2O7 1M. Biết rằng trong dung dịch K2Cr2O7 có các cân bằng:

  + H2O  2 K1 = 2,3.10-2

  H+ +  K2 = 3,4.10-7

 Cho tích số tan của BaCrO4 là 10-9,7 và của SrCrO4 là 10-4,4.

 Điều kiện để xem một ion kết tủa hoàn toàn là nồng độ của ion đó không vượt quá 10-6M.

 **2.2.** Dung dịch X gồm HNO3 0,20 M và H3PO4 0,20M.

 **a.** Tính pH của dung dịch X.

 **b.** Tính thể tích dung dịch KOH 0,10M cần để trung hoà 100 ml dung dịch X đến pH = 4,2.

 Biết H3PO4 có pKa1 = 2,15; pKa2 = 7,21; pKa3 = 12,32.

 **2.3.** Hòa tan 8,00 gam một hiđroxit có công thức M(OH)2 (M là kim loại) vào 1,00 dm3 nước thì thu được 6,52 gam chất rắn không tan. Thêm tiếp 51,66 gam M(NO3)2 vào dung dịch thì thấy khối lượng pha rắn tăng đến 7,63 gam. Xác định kim loại M. Giả thiết rằng thể tích dung dịch không thay đổi.

**Câu 3. (4,0 điểm)**

 **3.1.** Một pin được tạo ra từ hai điện cực ở 25oC. Điện cực thứ nhất gồm một tấm đồng nhúng trong dung dịch CuSO4 0,2M. Điện cực thứ hai gồm một dây Pt nhúng trong dung dịch gồm Fe2+, Fe3+ với [Fe3+] = 3[Fe2+]. Dùng một dây điện trở R nối hai đầu Cu và Pt. Bỏ qua sự tạo phức hidroxo.

 **a.** Cho biết dấu hai điện cực của pin, viết sơ đồ pin, viết phương trình phản ứng xảy ra ở các điện cực và tính suất điện động của pin khi bắt đầu nối mạch ngoài và tính hằng số cân bằng của phản ứng trong pin.

 **b.** Biết thể tích dung dịch CuSO4 khá lớn. Xác định tỉ số $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ khi pin ngừng hoạt động.

 Cho $E\_{Cu^{2+}/Cu}^{o}$= 0,34V; $E\_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{o}$ = 0,77 V.

 **3.2.** Cho pin:

Ag | AgNO3 (0,001M), Na2S2O3 (0,1M) || HCl (0,05M) | AgCl, Ag

 Với Epin = 0,345V.

 **a.** Viết phương trình phản ứng xảy ra khi pin hoạt động.

 **b.** Tính $E\_{[Ag(S\_{2}O\_{3})\_{2}]^{3-}/Ag}^{o}$.

 **c.** Tính TAgCl.

 **d.** Thêm một ít KCN vào dung dịch ở nửa trái của pin, Epin sẽ thay đổi như thế nào?

 Cho biết: Ag+ + 2  [Ag(S2O3)2]3- lgβ = 13,46

 Ag+ + 2CN-  [Ag(CN)2]- lgβ\* = 21

 ;  (ở 250C).

**3.3.** Kỹ thuật mạ điện là tên gọi của quá trình điện hóa phủ lớp kim loại lên bề mặt một vật. Trong quá trình mạ điện, vật cần mạ được gắn với cực âm catot, kim loại gắn với cực dương anot của nguồn điện. Cực dương của nguồn điện sẽ hút các electron của kim loại mạ và giải phóng ion kim loại; dưới tác dụng lực tĩnh điện, các ion dương này sẽ di chuyển về cực âm và tại đây chúng nhận lại electron hình thành lớp kim loại bám trên bề mặt của vật cần mạ.

 Người ta mạ vàng (Au) lên mẫu vật kim loại bằng phương pháp mạ điện trong bể mạ chứa dung dịch Au(NO3)3. Điện áp được đặt lên các điện cực của bể mạ là 3,0V. Cần mạ 20 mẫu vật kim loại hình trụ giống nhau, mỗi mẫu có đường kính 4cm, cao 30 cm. Người ta phủ kín, đều lên mỗi mẫu vật một lớp vàng dày 50 µm. Biết Au có khối lượng nguyên tử bằng 197u và khối lượng riêng bằng 19,3 g/cm3. Giả thiết rằng kích thước của mẫu vật sau khi mạ thay đổi không đáng kể.

 Viết phương trình các phản ứng xảy ra trên các điện cực của bể mạ điện và tính điện năng phải tiêu thụ (theo kWh). Biết hiệu suất dòng bằng 95% và 1 kWh = 3,6.106 J.

**Câu 4. (4,0 điểm)**

 **4.1.** Hợp chất **X** là axiclic secquitecpen có 15 nguyên tử cacbon trong phân tử. Khi cho ozon phân **X** thì thu được hỗn hợp các sản phẩm gồm:

OHC-[CH2]2-CO-CH3, CH3-CO­-CH3 và HO-CH2-CHO

 **a.** Xác định các công thức cấu tạo có thể có của **X**.

 **b.** Chất **X** được tổng hợp theo phản ứng: Geraniol + isopren $→$ **X**. Xác định công thức cấu tạo đúng của **X** và trình bày cơ chế của phản ứng tổng hợp **X**.

 **4.2.**

 **a.** So sánh nhiệt độ nóng chảy của các hợp chất (**A**), (**B**) và (**C**) sau đây. Giải thích.



 **b.** Sắp xếp theo thứ tự tăng dần lực axit của các chất: C6H5OH (phenol), C6H13OH, HCOOH và CH3SO2OH. Giải thích.

 **c.** So sánh momen lưỡng cực giữa các cặp chất dưới đây. Giải thích.



 **4.3.** Viết công thức cấu dạng sản phẩm tạo thành từ các phản ứng sau:

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

**c.**  **d.** 

**Câu 5. (4,0 điểm)**

 **5.1.** Trình bày cơ chế của các phản ứng sau:

 **a.** 

 **b.** 

 **5.2.** Cho sơ đồ phản ứng:

2 – metylpent – 1 – en $→$ **A**$ →$ **B** $→$ **C** $→$ **D** $→$ **E**

 Biết: **E** là dẫn xuất đibrom. Xác định công thức cấu tạo của các chất **A, B, C, D, E.**

 **5.3.** Patchoulol hay ancol patchouli (C15H26O) là một terpen được trích ra từ patchouli - một loại thảo mộc của họ bạc hà. Patchoulol có mùi hương rất nồng và mạnh, nó được sử dụng để làm nước hoa từ nhiều thế kỉ trước cho đến tận bây giờ. Một phần trong quy trình tổng hợp patchoulol được tóm tắt trong sơ đồ sau đây (sản phẩm cuối là một tiền chất của patchoulol). Xác định cấu trúc các chất **A, B, C, D, E, F, G, H** trong sơ đồ.



 **5.4.** Hợp chất hữu cơ **X** có công thức phân tử C14H12O3 phản ứng với lượng dư CH3I/NaOH tạo chất **A** (C17H18O3). Thực hiện phản ứng ozon phân **A** rồi oxi hóa bởi H2O2/H+ tạo ra chất **B** (C8H8O3) và **C** (C9H10O4). Cho **B, C** lần lượt phản ứng với HI, đun nóng thì thu được các chất **M** (C7H6O3) và **N** (C7H6O4) tương ứng.

 Biết **M, N** là dẫn xuất benzen, **M** là đồng phân có pKa nhỏ nhất, **N** có mặt phẳng đối xứng và không có tương tác nội phân tử.

 **X** là loại đồng phân bền so với đồng phân còn lại của nó. Khi chiếu tia tử ngoại, **X** chuyển thànhđồng phân **Y** rồi lại chuyển thành **Z** là một dẫn xuất của naphtalen có khả năng phát huỳnh quang.

 Xác định cấu trúc các chất **A, B, C, M, N, X, Y, Z.**

---------- HẾT ----------

*Thí sinh được sử dụng bảng hệ thống tuần hoàn. Cán bộ coi thi không giải thích gì thêm.*

Họ và tên thí sinh: ...............................................................; Số báo danh..............................

|  |  |
| --- | --- |
| **SỞ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO****TỈNH QUẢNG NAM**HƯỚNG DẪN CHẤM (HDC *gồm có 14 trang*) | **KỲ THI HỌC SINH GIỎI CẤP TỈNH THPT ĐỢT 2****NĂM HỌC 2022 – 2023****Môn thi: HÓA HỌC 11 (CHUYÊN)****Thời gian:** **180 phút**(*không kể thời gian phát đề*)**Ngày thi:** **15/3/2023** |
|  |  |

***Cho biết:***

*F = 96500 C/mol; T(K) = t0C + 273; Số Avogađro NA = 6,023.1023 mol-1;****.***

**Câu 1. (4,0 điểm)**

 **1.1.** Cho phản ứng “khí nước”:

CO2 (k) + H2 (k)  CO (k) + H2O (k)

 **a.** Tính ΔGo của phản ứng ở 1000K.

 Biết rằng ΔHo1000K = 35040 J.mol-1, ΔSo1000K = 32,11 J.mol-1.K-1.

 **b.** Tính hằng số cân bằng KC, KP của phản ứng ở 1000K.

 **c.** Một hỗn hợp khí chứa 35% thể tích khí H2, 45% thể tích khí CO và 20% thể tích hơi nước được nung tới 1000K. Tính thành phần phần trăm về thể tích của khí CO2 trong hỗn hợp ở trạng thái cân bằng.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **NỘI DUNG** | **ĐIỂM** |
| **1.1a** | ΔGo1000K = ΔHo – T. ΔSo = 35040 – 1000.32,11 = 2930 (J)**\* Lưu ý:** HS không ghi hoặc ghi sai đơn vị còn 0,125 điểm. | 0,25 |
| **b** | ΔGo1000K = -RTlnKP ⇒ KP = 0,703.Vì số mol trước và sau phản ứng không đổi (Δn = 0) nên KC = KP = 0,703.**\* Lưu ý:** HS ghi sai đơn vị còn 0,125 điểm. | 0,1250,125 |
| **c** | Giả sử hỗn hợp khí ban đầu có số mol là 1 mol.Suy ra: nCO = 0,45; nH2 = 0,35 và nH2O = 0,2; nCO2 = 0.CO (k) + H2O (k)  CO2 (k) + H2 (k)  Ban đầu: 0,45 0,2 0 0,35 Phản ứng: x x x x Cân bằng: 0,45-x 0,2-x x 0,35+x | 0,25 |
|  KC = $\frac{(0,45-x)(0,2-x)}{x(0,35+x)}$ = 0,703 ⇒ x = 0,104 Vậy ở trạng thái cân bằng khí CO2 chiếm 10,4% về thể tích. | 0,25 |
|  | **HS giải theo cách khác nếu đúng vẫn đạt điểm tối đa** |  |

 **1.2.** Sunfuryl clorua (SO2Cl2) được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp. Sunfuryl clorua là một chất lỏng không màu, có mùi cay, sôi ở 70oC. Khi nhiệt độ trên 70oC nó sẽ phân hủy tạo thành SO2 và Cl2 theo phản ứng:

SO2Cl2 (k) → SO2 (k) + Cl2 (k).

 Một bình kín thể tích không đổi chứa SO2Cl2 (k) được giữ ở nhiệt độ 375K. Quá trình phân hủy SO2Cl2 (k) được theo dõi bằng sự thay đổi áp suất trong bình. Kết quả thu được như sau:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Thời gian, t (s) | 0 | 2500 | 5000 | 7500 | 10000 |
| Áp suất, P(atm) | 1,000 | 1,053 | 1,105 | 1,152 | 1,197 |

 **a.** Chứng tỏ rằng phản ứng phân hủy SO2Cl2 là phản ứng bậc 1. Tính hằng số tốc độ của phản ứng ở 375K.

 **b.** Nếu phản ứng trên được tiến hành ở 385K, áp suất của bình sau 1 giờ là 1,55 atm. Tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng phân hủy trên.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **1.2a** | Nếu phản ứng SO2Cl2 (k) → SO2 (k) + Cl2 (k) là phản ứng bậc 1 thì ta có:Ở đây, *Po* là áp suất đầu (*P*o = 1 atm), *P*t là áp suất SO2Cl2 sau thời gian *t*. | 0,25 |
| Gọi *x* (atm) là áp suất SO2Cl2 đã phản ứng: *x* = *P*tổng – 1 và *P*t = *P*o – *x* = 1 – *x*.Ta có:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Thời gian, t (s) | 2500 | 5000 | 7500 | 10000 |
| Áp suất tổng P (atm) | 1,053 | 1,105 | 1,152 | 1,197 |
| *x* = (*P*tổng – 1) | 0,053 | 0,105 | 0,152 | 0,197 |
| = 1 – *x* | 0,947 | 0,895 | 0,848 | 0,803 |

 | 0,25 |
| Thay vào biểu thức tính *k* ta được:*Nhận xét:* Các giá trị hằng số tốc độ *k1*, *k2*, *k3* và *k4­* khác nhau không đáng kể do sai số thực nghiệm. Vậy giả thiết phản ứng bậc 1 là đúng. | 0,25 |
| **\* Lưu ý:** HS không ghi hoặc ghi sai đơn vị còn 0,125 điểm. | 0,25 |
| **b** | Ở 385K, *P*tổng = 1,55 atm → 1,55 = 1 + *x* và *x* = 0,55 atm.Ta có: = 1 – 0,55 = 0,45 atm.Tính được k2 = 2,218.10-4 | 0,25 |
| Sử dụng phương trình Arrhenius:  ta có:**\* Lưu ý:** HS không ghi hoặc ghi sai đơn vị còn 0,125 điểm. | 0,25 |
|  | **HS giải theo cách khác nếu đúng vẫn đạt điểm tối đa**- Dựa vào sự thay đổi nhiệt độ và áp suất tổng- Dựa vào đơn vị hằng số k. |  |

 **1.3.** Ở 8200C hằng số cân bằng Kp của các phản ứng như sau:

 CaCO3 (r)  CaO (r) + CO2 (k) K1 = 0,2

 C(r) + CO2 (k)  2CO (k) K2 = 2

 Cho 1 mol CaCO3 và 1 mol C vào bình chân không dung tích 22,4 lít duy trì ở 8200C.

 **a.** Tính số mol các chất khi cân bằng.

 **b.** Ở thể tích nào của bình thì sự phân hủy CaCO3 là hoàn toàn.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **1.3a** |  CaCO3 (r)  CaO (r) + CO2 (k) K1 = 0,2Ta có K1 = $P\_{CO\_{2}}$ = 0,2 atm K2 = $\frac{P\_{CO}^{2}}{P\_{CO\_{2}}}$ = 2 ⇒ PCO ≈ 0,632 atm | 0,25 |
| Số mol CaCO3 phản ứng = x; số mol CO2 phản ứng = y⇒ Số mol các chất ở trạng thái cân bằng:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| CaCO3 | CaO | CO2 | C | CO |
| 1 – x | x | x – y | 1 – y | 2y |

 | 0,25 |
| Số mol CO2 = x – y = $\frac{P\_{CO\_{2}}.V}{RT}$ ≈ 0,05 molSố mol CO = 2y = $\frac{P\_{CO}.V}{RT}$ ≈ 0,158 mol | 0,25 |
| nCaO = 0,129 mol; nCaCO3 = 0,871 mol; nC = 0,921 mol | 0,25 |
| **b** | Khi sự phân hủy hoàn toàn thì x = 1 ⇒ nCO2 = 1 – y; nCO = 2yVì áp suất CO2 và CO không đổi nên 0,632.V = 2yRT (1) 0,2.V = (1-y)RT (2) | 0,1250,125 |
| Giải hệ (1) (2) ⇒ V = 173,69 lít | 0,25 |
|  | **HS giải theo cách khác nếu đúng vẫn đạt điểm tối đa** |  |

**Câu 2. (4,0 điểm)**

 **2.1.** Tìm khoảng pH tối ưu để tách một trong hai ion Ba2+ và Sr2+ ra khỏi dung dịch chứa BaCl2 0,1M và SrCl2 0,1M với thuốc thử K2Cr2O7 1M. Biết rằng trong dung dịch K2Cr2O7 có các cân bằng:

 Cr2O72- + H2O  2HCrO4- K1 = 2,3.10-2

 HCrO4- H+ + CrO42- K2 = 3,4.10-7

 Cho tích số tan của BaCrO4 là 10-9,7 và của SrCrO4 là 10-4,4.

 Điều kiện để xem một ion kết tủa hoàn toàn là nồng độ của ion đó không vượt quá 10-6M.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **NỘI DUNG** | **ĐIỂM** |
| **2.1** | Để kết tủa thì: [Ba2+].[CrO42-] ≥ TBaCrO4 ⇒ [CrO42-] ≥ 10-9,7/0,1 = 10-8,7M. [Sr2+].[CrO42-] ≥ TSrCrO4 ⇒ [CrO42-] ≥ 10-4,4/0,1 = 10-3,4M.Vì 10-8,7 < 10-3,4 nên BaCrO4 kết tủa trước. | 0,25 |
| Khi BaCrO4 kết tủa hoàn toàn: [Ba2+] ≤ 10-6M ⇒ [CrO42-] ≥ 10-3,7M.Để kết tủa hoàn toàn BaCrO4 mà chưa kết tủa SrCrO4 là: 10-3,7 ≤ [CrO42-] < 10-3,4 | 0,25 |
|  Cr2O72- + H2O  2H+ + 2CrO42- K = K1.K22 = 2,66.10-15 [] 1-0,5x x K = $\frac{[CrO\_{4}^{2-}]^{2}.x^{2}}{1-0,5x}$ = 2,66.10-15 | 0,25 |
| Khi [CrO42-] = 10-3,7M ⇒ x = 2,585.10-4M ⇒ pH = 3,59.Khi [CrO42-] = 10-3,4M ⇒ x = 1,295.10-4M ⇒ pH = 3,89.Vậy 3,59 ≤ pH < 3,89 | 0,25 |
|  | **HS giải theo cách khác nếu đúng vẫn đạt điểm tối đa** |  |

 **2.2.** Dung dịch X gồm HNO3 0,20 M và H3PO4 0,20M.

 **a.** Tính pH của dung dịch X.

 **b.** Tính thể tích dung dịch KOH 0,10M cần để trung hoà 100 ml dung dịch X đến pH = 4,2.

 Biết H3PO4 có pKa1 = 2,15; pKa2 = 7,21; pKa3 = 12,32.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **NỘI DUNG ĐÁP ÁN** | **ĐIỂM** |
| **2.2a** | Dung dịch X có các cân bằng:1. H3PO4  H+ + H2P$O\_{4}^{-}$ Ka1 = 10 ̶ 2,15
2. H2P$O\_{4}^{-}$  H+ + HP$O\_{4}^{2-}$ Ka2 = 10 ̶ 7,21
3. HP$O\_{4}^{2-}$  H+ + P$O\_{4}^{3-}$ Ka3 = 10 ̶ 12,32
4. H2O  H+ + OH― Kw = 10 ̶ 14.

Do Ka1 >> Ka2 >> Ka3 > Kw, vì vậy cân bằng (1) là chủ yếu. | 0,25 |
| Xét cân bằng: H3PO4  H+ + H2P$O\_{4}^{-}$ Ka1 = 10 ̶ 2,15.Co 0,2 0,2CB 0,2 – x 0,2 + x x$Ka\_{1}=\frac{\left(0,2+x\right)x}{0,2-x}= 10^{-2,15}$ ⇒ x = 6,625.10-3pH = - lg (0,2 + 6,845 . 10―3) = 0,684. | 0,25 |
| **b** |  Phản ứng trung hoà lần lượt:H+  + OH‒ → H2O (5)H3PO4 + OH‒ → $H\_{2}PO\_{4}^{-}$ + H2O (6)Nếu sau phản ứng chỉ có $H\_{2}PO\_{4}^{-}$ (chất lưỡng tính) thì:pH = (pKa1 + pKa2)/2 = 4,68 > 4,2⇒ Phản ứng trung hoà nấc thứ nhất của H3PO4 là chưa hết. | 0,25 |
| ⇒ Thành phần giới hạn gồm H3PO4 và $H\_{2}PO\_{4}^{-} $là hệ đệm, nên có:pH = pKa1 + lg( $\frac{C\_{H\_{2}PO\_{4}^{-}}}{C\_{H\_{3}PO\_{4}}}$ ) ⇒ 4,2 = 2,15 + lg( $\frac{C\_{H\_{2}PO\_{4}^{-}}}{C\_{H\_{3}PO\_{4}}}$ ) ⇒ $\frac{C\_{H\_{2}PO\_{4}^{-}}}{C\_{H\_{3}PO\_{4}}}$ = 112,2 | 0,25 |
| Đặt $C\_{H\_{3}PO\_{4}}$ = x ⇒ $C\_{H\_{2}PO\_{4}^{-}}$ = 112,2xTa có: $n\_{H\_{3}PO\_{4}}$ bđ = 113,2x.(0,1 + V) = 0,02 (1) | 0,125 |
| ⇒ nKOH pư = $n\_{H^{+}}$ + $n\_{H\_{2}PO\_{4}^{-}}$ ⇒ 0,1.V = 0,1.0,2 + 112,2x.(0,1 + V) (2)Từ (1) và (2) ⇒ V = 398,234 ml. | 0,1250,25 |
|  | **HS giải theo cách khác nếu đúng vẫn đạt điểm tối đa** |  |

 **2.3.** Hòa tan 8,00 gam một hiđroxit có công thức M(OH)2 (M là kim loại) vào 1,00 dm3 nước thì thu được 6,52 gam chất rắn không tan. Thêm tiếp 51,66 gam M(NO3)2 vào dung dịch thì thấy khối lượng pha rắn tăng đến 7,63 gam. Xác định kim loại M. Giả thiết rằng thể tích dung dịch không thay đổi.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **2.3** | Chất rắn không tan còn lại là M(OH)2Khối lượng hidroxit tan vào nước: 8,00 – 6,52 = 1,48 gam ⇒   | 0,25 |
| Nồng độ các ion trong dung dịch: ,  | 0,25 |
| Tích số tan của M(OH)2 trong nước:  | 0,125 |
| Lượng M2+ thêm vào:  | 0,125 |
| Do M(NO3)2 hòa tan hết vào dung dịch nên xảy ra sự chuyển dịch cân bằng: M(OH)2  M2+  + 2OH-Điện ly x x 2x Cân bằng (x + ) 2x | 0,25 |
| Mặt khác: x =  | 0,25 |
| $T\_{M(OH)\_{2}}$ = [M2+].[OH-]2 = $(\frac{0,37}{M+34}+ \frac{51,66}{M+124})(2.\frac{0,37}{M+34})^{2}= \frac{4.1,48^{3}}{(M+34)^{3}}$⇒ M = 40 (Ca) | 0,25 |
|  | **HS giải theo cách khác nếu đúng vẫn đạt điểm tối đa** |  |

**Câu 3. (4,0 điểm)**

 **3.1.** Một pin được tạo ra từ hai điện cực ở 25oC. Điện cực thứ nhất gồm một tấm đồng nhúng trong dung dịch CuSO4 0,2M. Điện cực thứ hai gồm một dây Pt nhúng trong dung dịch gồm Fe2+, Fe3+ với [Fe3+] = 3[Fe2+]. Dùng một dây điện trở R nối hai đầu Cu và Pt. Bỏ qua sự tạo phức hidroxo.

 **a.** Cho biết dấu hai điện cực của pin, viết sơ đồ pin, viết phương trình phản ứng xảy ra ở các điện cực và tính suất điện động của pin khi bắt đầu nối mạch ngoài và tính hằng số cân bằng của phản ứng trong pin.

 **b.** Biết thể tích dung dịch CuSO4 khá lớn. Xác định tỉ số $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ khi pin ngừng hoạt động.

 Cho $E\_{Cu^{2+}/Cu}^{o}$= 0,34V; $E\_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{o}$ = 0,77 V.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **NỘI DUNG ĐÁP ÁN** | **ĐIỂM** |
| **3.1a** | Xét cặp oxi hoá khử: Cu2+/CuCu2+ + 2e → Cu $E\_{Cu^{2+}/Cu}^{o}$= 0,34V.E1 = $E\_{Cu^{2+}/Cu}^{o}+ $ $\frac{0,059}{2}$ lg[Cu2+ ] = 0,34 + $\frac{0,059}{2}$ . lg 0,2 = 0,3194V (1) | 0,25 |
| Xét cặp oxi hoá – khử: Fe3+/Fe2+Fe3+ + 1e → Fe2+ $E\_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{o}$ = 0,77 V.E2 = $E\_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{o}$ + $\frac{0,059}{1}$ . lg $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ = 0,77 + 0,059 . lg 3 = 0,7982V (2) | 0,25 |
| Từ (1) và (2) suy ra E2 > E1. Vậy đầu dương là cực Pt (catot) và đầu âm là cực Cu (anot). Sơ đồ pin: (-) Cu $│$ CuSO4 (0,2M) ║ Fe3+ , Fe2+ (aq) $│$ Pt (+) | 0,25 |
| Khi nối 2 đầu Cu và Pt bằng dây dẫn thì electron sẽ chuyển từ Cu sang Pt ở mạch ngoài.Ở anot (-): Cu → Cu2+ + 2eỞ catot (+): Fe3+ + 1e → Fe2+Phản ứng tổng quát trong pin: Cu + 2Fe3+ → Cu2+ + 2Cu2+Epin = E2 ― E1 = 0,7982 – 0,3194 = 0,4788 (V) | 0,25 |
|  | Hằng số cân bằng K = $10^{\frac{ne}{0,059}}$ = $10^{\frac{2(0,77-0,34)}{0,059}}$ = 1014,576 = 3,77 . 1014 | 0,25 |
| **b** | Khi pin ngừng hoạt động: Epin = E2 ― E1 = 0 (3)Do thể tích dung dịch khá lớn nên có thể xem [Cu2+] không đổi và bằng 0,2M.Từ (3) ⇒ E1 = E2 ⇒ 0,77 + 0,059lg $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ = 0,3194 ⇒ $\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$ = 10-7,64 = 2,31 . 10-8 | 0,25 |
|  | **HS giải theo cách khác nếu đúng vẫn đạt điểm tối đa** |  |

 **3.2.** Cho pin:

Ag | AgNO3 (0,001M), Na2S2O3 (0,1M) || HCl (0,05M) | AgCl, Ag

 Với Epin = 0,345V.

 **a.** Viết phương trình phản ứng xảy ra khi pin hoạt động.

 **b.** Tính $E\_{[Ag(S\_{2}O\_{3})\_{2}]^{3-}/Ag}^{o}$.

 **c.** Tính TAgCl.

 **d.** Thêm một ít KCN vào dung dịch ở nửa trái của pin, Epin sẽ thay đổi như thế nào?

 Cho biết: Ag+ + 2  [Ag(S2O3)2]3- lgβ = 13,46

 Ag+ + 2CN-  [Ag(CN)2]- lgβ\* = 21

 ;  (ở 250C).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **3.2****a** | Do Epin > 0, nên ta có pin với hai điện cực như sau:(-) Ag | AgNO3 (0,001M), Na2S2O3 (0,1M) || HCl (0,05M) | AgCl, Ag (+) | 0,25 |
| Khi pin hoạt động:Anot (-): Ag + 2  [Ag(S2O3)2]3- + eCatot (+): AgCl + e Ag + Cl- | 0,1250,125 |
| Phản ứng xảy ra trong pin: AgCl + 2  [Ag(S2O3)2]3- + Cl- | 0,25 |
| **b.** | Ag+ + e  Ag K1 = 10 [Ag(S2O3)2]3-  Ag+ + 2 β-1 = 10-13,46[Ag(S2O3)2]3- + e  Ag + 2 K = 10 = K1.β-1Suy ra E0 = $E\_{[Ag(S\_{2}O\_{3})\_{2}]^{3-}/Ag}^{o}$ = 5,86.10-3 (V) | 0,1250,125 |
| **c.**  |  Ag+ + 2  [Ag(S2O3)2]3- β = 1013,46C 10-3 0,1[ ] 0 0,098 10-3Eanot= $E\_{[Ag(S\_{2}O\_{3})\_{2}]^{3-}/Ag}$ = $E\_{[Ag(S\_{2}O\_{3})\_{2}]^{3-}/Ag}^{o}$ +  = -0,052 (V)Epin = Ecatot ­­- Eanot= 0,345 (V)⇒ Ecatot= 0,293V = EAg+/Ag = + 0,059lg[Ag+] ⇒ [Ag+] = 10-8,59 MTAgCl = [Ag+].[Cl-] = 0,05.10-8,59 = 1,29.10-10 | 0,25 |
| **d.**  | Thêm ít dung dịch KCN vào dung dịch ở nửa bên trái pin:[Ag(S2O3)2]3-  Ag+ + 2 β-1 = 10-13,46Ag+ + 2CN-  [Ag(CN)2]-; β\* = 1021[Ag(S2O3)2]3- + 2CN-  [Ag(CN)2]- + 2; K= 10-13,46.1021 = 107,54Do đó, phức [Ag(CN)2]- bền hơn [Ag(S2O3)2]3-.Vậy: Nồng độ Ag+ (hay nồng độ [Ag(S2O3)2]3-) giảm ⇒ Eanot giảm.Mà Ecatot không đổi ⇒ Epin = (Ecatot - Eanot) tăng. | 0,25 |
|  | **HS giải theo cách khác nếu đúng vẫn đạt điểm tối đa** |  |

**3.3.** Kỹ thuật mạ điện là tên gọi của quá trình điện hóa phủ lớp kim loại lên bề mặt một vật. Trong quá trình mạ điện, vật cần mạ được gắn với cực âm catot, kim loại gắn với cực dương anot của nguồn điện. Cực dương của nguồn điện sẽ hút các electron của kim loại mạ và giải phóng ion kim loại; dưới tác dụng lực tĩnh điện, các ion dương này sẽ di chuyển về cực âm và tại đây chúng nhận lại electron hình thành lớp kim loại bám trên bề mặt của vật cần mạ.

 Người ta mạ vàng (Au) lên mẫu vật kim loại bằng phương pháp mạ điện trong bể mạ chứa dung dịch Au(NO3)3. Điện áp được đặt lên các điện cực của bể mạ là 3,0V. Cần mạ 20 mẫu vật kim loại hình trụ giống nhau, mỗi mẫu có đường kính 4cm, cao 30 cm. Người ta phủ kín, đều lên mỗi mẫu vật một lớp vàng dày 50 µm. Biết Au có khối lượng nguyên tử bằng 197u và khối lượng riêng bằng 19,3 g/cm3. Giả thiết rằng kích thước của mẫu vật sau khi mạ thay đổi không đáng kể.

 Viết phương trình các phản ứng xảy ra trên các điện cực của bể mạ điện và tính điện năng phải tiêu thụ (theo kWh). Biết hiệu suất dòng bằng 95%. Cho 1 kWh = 3,6.106 J.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **NỘI DUNG ĐÁP ÁN** | **ĐIỂM** |
| **3.3** | Phương trình phản ứng xảy trên bề mặt các điện cực của bề mặt:Anot (+): Au → Au3+ + 3eCatot (-): Au3+ + 3e → Au | 0,1250,125 |
| Diện tích toàn phần của mỗi mẫu vật: S = 2.$π$.r (r + h) = 2. 3,14 . 2. (2 + 30) = 401,92 cm2Thể tích Au cần mạ lên mỗi mẫu vật là: 401,92 . 50. 10-4 = 2,0096 cm3Thể tích Au cần mạ lên 20 mẫu vật là: 2,0096 . 20 = 40,192 cm3Khối lượng Au cần mạ lên 20 mẫu vật là: 40,192 . 19,3 = 775,71 gam | 0,1250,125 |
| Ta có: khối lượng m = $\frac{AIt}{nF}$ và số điện năng w = ItUSuy ra: w = $\frac{mnF}{A}.U$ = $\frac{775,71.3.96500}{197}$ . 3 = 3419817,944 (J)**\* Nếu HS chỉ dừng lại ở bước tính It thì ghi 0,125.** | 0,25 |
| Với hiệu suất dòng 95% và 1 kWh = 3,6.106 J nên số điện năng thực tế cần dùng là: W = $\frac{w.100}{95.3,6.10^{6}}$ = $\frac{3419817,944 . 100}{95.3,6.10^{6}}$ = 1 (kWh)**\* Nếu HS chỉ đổi đơn vị từ J sang kWh, hoặc chỉ tỉnh tính hiệu suất mà không đổi đơn vị sang kWh thì ghi 0,125.** | 0,25 |
|  | **HS giải theo cách khác nếu đúng vẫn đạt điểm tối đa** |  |

**Câu 4. (4,0 điểm)**

 **4.1.** Hợp chất **X** là axiclic secquitecpen có 15 nguyên tử cacbon trong phân tử. Khi cho ozon phân **X** thì thu được hỗn hợp các sản phẩm gồm:

OHC-[CH2]2-CO-CH3 và CH3-CO­-CH3 và HO-CH2-CHO

 **a.** Xác định các công thức cấu tạo có thể có của **X**.

 **b.** Chất **X** được tổng hợp theo phản ứng: Geraniol + isopren $→$ **X**. Xác định công thức cấu tạo đúng của **X** và trình bày cơ chế của phản ứng tổng hợp **X**.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **NỘI DUNG** | **ĐIỂM** |
| **4.1a** | **X** có 15 nguyên tử C.Hai sản phẩm ozon phân CH3-CO­-CH3 và HO-CH2-CHO không thể ở giữa mạch nên khi ozon phân 1 mol **X** sẽ thu được 1 mol CH3-CO­-CH3 và 1 mol OH-CH2-CHO và 2 mol OHC-[CH2]2-CO-CH3 để có đủ 15C. |  |
|  | Các công thức cấu tạo có thể có của **X** là(CH3)2C=CH-CH2-CH2-C(CH3)=C(CH3)-CH2-CH2-CH=CH-CH2OH (1)(CH3)2C=C(CH3)-CH2-CH2-CH=CH-CH2-CH2-C(CH3)=CH-CH2OH (2)(CH3)2C=CH-CH2-CH2-C(CH3)=CH-CH2-CH2-C(CH3)=CH-CH2OH (3)(CH3)2C=C(CH3)-CH2-CH2-CH=C(CH3)-CH2-CH2-CH=CH-CH2OH (4) | 0,1250,1250,1250,125 |
| **b** | **X** được điều chế từ geraniol và isopren ⇒ **X** là (3) | 0,125 |
|  | Cơ chế phản ứng | 0,125x3 |
|  | **HS giải theo cách khác nếu đúng vẫn đạt điểm tối đa** |  |

 **4.2.**

 **a.** So sánh nhiệt độ nóng chảy của các hợp chất **(A), (B)** và **(C)** sau đây. Giải thích.



 **b.** Sắp xếp theo thứ tự tăng dần lực axit của các chất: C6H5OH (phenol), C6H13OH, HCOOH và CH3SO2OH. Giải thích.

 **c.** So sánh momen lưỡng cực giữa các cặp chất dưới đây. Giải thích.



|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **4.2a** | Nhiệt độ nóng chảy: **(C) < (A) < (B)** | 0,25 |
| Giải thích: - Khối lượng phân tử của **A** lớn hơn **C** nên nhiệt độ nóng chảy cao hơn. - **B** có nhiệt độ nóng chảy cao nhất vì **B** có thêm liên kết Hidro liên phân tử với Nitơ của phân tử khác. | 0,25 |
| **b** | Thứ tự tăng dần lực axit của các chất như sau: C6H13OH < C6H5OH < HCOOH < CH3SO2OH | 0,25 |
| Giải thích:C6H13OH: Liên kết O-H phân cực yếu do nhóm C6H13- đẩy electron.C6H5OH: Liên kết O-H phân cực mạnh do nhóm C6H5- hút electron.HCOOH: Liên kết O-H phân cực mạnh do nhóm CO hút electron mạnh hơn C6H5-.CH3SO2OH: Liên kết O-H phân cực mạnh nhất do có hai nhóm SO hút electron mạnh. | 0,25 |
| **c** | So sánh đúng: 0,25 điểm.Vẽ hình hoặc giải thích đúng: 0,25 điểm.**Trường hợp 1:** **A** và **B** có momen lưỡng cực bằng nhau.Giải thích: **A** và **B** đều có ∑ = 0. | 0,250,25 |
|  | **Trường hợp 2:** **A** < **B.**Giải thích: **Lưu ý:** Hs chỉ cần trả lời đúng 1 trong 2 trường hợp đều đạt điểm tối đa. | 0,250,25 |
|  | So sánh đúng: 0,25 điểm.Vẽ hình hoặc giải thích đúng: 0,25 điểm. | 0,25 |

 **4.3.** Viết công thức cấu dạng sản phẩm tạo thành từ các phản ứng sau:

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

**c.**  **d.** 

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **NỘI DUNG** | **ĐIỂM** |
| **4.3****a.** |  | 0,25 |
| **b.** |  | 0,25 |
| **c.** |  | 0,25 |
| **d.** |  | 0,25 |
|  | HS viết đúng 1 công thức cấu dạng sản phẩm 0,125Nếu HS viết CTCT thì ghi 0,125 |  |

**Câu 5. (4,0 điểm)**

 **5.1.** Trình bày cơ chế của các phản ứng sau:

 **a.** 

 **b.** 

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Ý | NỘI DUNG | ĐIỂM |
| **5.1** |  0,125 0,125 0,125 | 0,125x3 |
|  | + | 0,2x5 |

 **5.2.** Cho sơ đồ phản ứng:

2 – metylpent – 1 – en $→$ **A**$ →$ **B** $→$ **C** $→$ **D** $→$ **E**

 Biết: **E** là dẫn xuất đibrom. Xác định công thức cấu tạo của các chất **A, B, C, D, E.**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **NỘI DUNG** | **ĐIỂM** |
| **5.2** | A là  | 0,125 |
| B là  | 0,125 |
| C là  | 0,125 |
| D là  | 0,125 |
| E là  | 0,125 |

 **5.3.** Patchoulol hay ancol patchouli (C15H26O) là một terpen được trích ra từ patchouli - một loại thảo mộc của họ bạc hà. Patchoulol có mùi hương rất nồng và mạnh, nó được sử dụng để làm nước hoa từ nhiều thế kỉ trước cho đến tận bây giờ. Một phần trong quy trình tổng hợp patchoulol được tóm tắt trong sơ đồ sau đây (sản phẩm cuối là một tiền chất của patchoulol). Xác định cấu trúc các chất **A, B, C, D, E, F, G, H** trong sơ đồ.



|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | NỘI DUNG | ĐIỂM |
| **5.3** |  | 0,125x 8 |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |

 **5.4.** Hợp chất hữu cơ **X** có công thức phân tử C14H12O3 phản ứng với lượng dư CH3I/NaOH tạo chất **A** (C17H18O3). Thực hiện phản ứng ozon phân **A** rồi oxi hóa bởi H2O2/H+ tạo ra chất **B** (C8H8O3) và **C** (C9H10O4). Cho **B, C** lần lượt phản ứng với HI, đun nóng thì thu được các chất **M** (C7H6O3) và **N** (C7H6O4) tương ứng.

 Biết **M, N** là dẫn xuất benzen, **M** là đồng phân có pKa nhỏ nhất, **N** có mặt phẳng đối xứng và không có tương tác nội phân tử.

 **X** là loại đồng phân bền so với đồng phân còn lại của nó. Khi chiếu tia tử ngoại, **X** chuyển thànhđồng phân **Y** rồi lại chuyển thành **Z** là một dẫn xuất của naphtalen có khả năng phát huỳnh quang.

 Xác định cấu trúc các chất **A, B, C, M, N, X, Y, Z**.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **NỘI DUNG** | **ĐIỂM** |
| **5.4** |  | 0,125X 8 |
|  |  |
|  |  |

---------- HẾT ----------

*Thí sinh được sử dụng bảng hệ thống tuần hoàn. Cán bộ coi thi không giải thích gì thêm.*

Họ và tên thí sinh: ...............................................................; Số báo danh..............................