

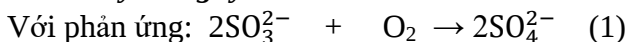


HƯỚNG DẪN CHẤM

(Hướng dẫn chấm gồm 16 trang)

Câu 1 (2,5 điểm).

1.1. Chuyên Nguyễn Tất Thành – Yên Bái + Chuyên Vĩnh Phúc.

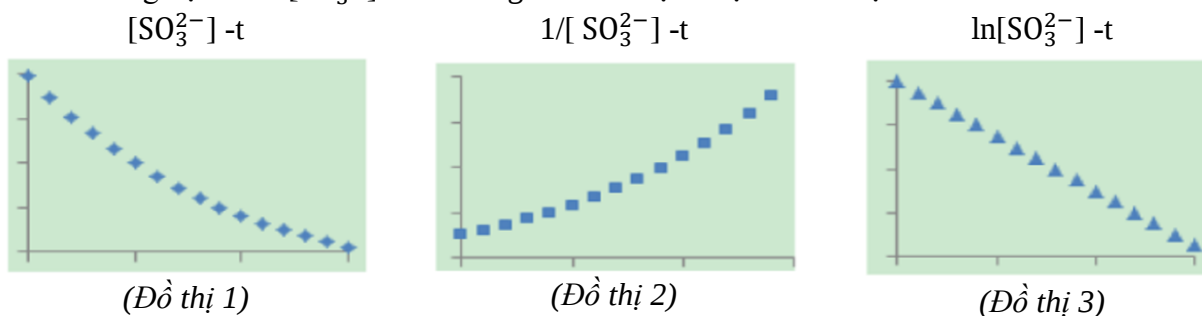


Biểu thức tốc độ toàn phần có thể được biểu diễn như sau: $-\frac{d[\text{SO}_3^{2-}]}{dt} = k. [\text{SO}_3^{2-}]^a [\text{O}_2]^b$

Nếu oxi dư, biểu thức tốc độ có thể được biểu diễn lại như sau: $-\frac{d[\text{SO}_3^{2-}]}{dt} = k'. [\text{SO}_3^{2-}]^a$

Trong đó: $k' = k. [\text{O}_2]^b$

Tiến hành đo nồng độ sunfit $[\text{SO}_3^{2-}]$ theo thời gian t và nhận được ba đồ thị sau:



a) Xác định bậc phản ứng theo sunfit.

Tiến hành đo k' theo các nồng độ oxi khác nhau và thu được kết quả như sau:

$[\text{O}_2]$	212,0	390,7	652,2	979,2
k'	741,3	955,0	1230,3	1584,9

b) Xác định bậc riêng phần theo O_2 .

Hướng dẫn chấm

Câu 1	Nội dung	Điểm																				
1.1	a) Trong ba đồ thị, chỉ có đường thứ ba, $(\ln[\text{SO}_3^{2-}] - t)$, có dạng tuyến tính. Có nghĩa phản ứng (1) có bậc một theo SO_3^{2-}.	0,25																				
	b) Biết $k' = k.[\text{O}_2]^b$. Lấy logarit cả hai vế được: $\ln k' = \ln k + b.\ln[\text{O}_2]$ (*) Đồ thị (*) là đường phụ thuộc của $\ln k'$ vào $\ln[\text{O}_2]$. Giá trị b là hệ số góc của đồ thị được tính theo công thức: $b = \frac{\Delta(\ln k')}{\Delta(\ln[\text{O}_2])}$ Tính $\ln k'$, $\ln[\text{O}_2]$. Lập được bảng: <table><tr><td>$[\text{O}_2]$.</td><td>212,0</td><td>390,7</td><td>652,2</td><td>979,2</td></tr><tr><td>k'</td><td>741,3</td><td>955,0</td><td>1230,3</td><td>1584,9</td></tr><tr><td>$\ln[\text{O}_2]$.</td><td>5,357</td><td>5,968</td><td>6,480</td><td>6,887</td></tr><tr><td>$\ln k'$</td><td>6,608</td><td>6,862</td><td>7,115</td><td>7,368</td></tr></table> Chọn hai cặp giá trị bất kì ở bảng trên từ đó tính được các giá trị b, sau khi tính trung bình thu được $\bar{b} = 0,5$	$[\text{O}_2]$.	212,0	390,7	652,2	979,2	k'	741,3	955,0	1230,3	1584,9	$\ln[\text{O}_2]$.	5,357	5,968	6,480	6,887	$\ln k'$	6,608	6,862	7,115	7,368	0,25 0,25
$[\text{O}_2]$.	212,0	390,7	652,2	979,2																		
k'	741,3	955,0	1230,3	1584,9																		
$\ln[\text{O}_2]$.	5,357	5,968	6,480	6,887																		
$\ln k'$	6,608	6,862	7,115	7,368																		

1.2. Chuyên Biên Hòa – Hà Nam

Phản ứng: $2\text{Fe}^{2+} + \text{Tl}^{3+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{Tl}^+$.

có phương trình định luật tốc độ phản ứng dạng: $r = \frac{k[\text{Fe}^{2+}]^2[\text{Tl}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}] + k'[\text{Fe}^{3+}]}$. Hãy dự đoán cơ chế của phản ứng.

Hướng dẫn chấm

1.2	Có thể có 2 trường hợp giới hạn: TH (1): $[\text{Fe}^{2+}] \ll k'[\text{Fe}^{3+}] \rightarrow r = \frac{k[\text{Fe}^{2+}]^2[\text{Tl}^{3+}]}{k'[\text{Fe}^{3+}]}$ TH (2): $[\text{Fe}^{2+}] \gg k'[\text{Fe}^{3+}] \rightarrow r = k[\text{Fe}^{2+}][\text{Tl}^{3+}]$ Trong trường hợp (1), thành phần tổng cộng các chất có mặt trong giai đoạn sơ cấp trung gian là $(\text{FeTl})^{4+}$. Trong trường hợp (2): $(\text{FeTl})^{5+}$. Cơ chế có thể là: $\text{Fe}^{2+} + \text{Tl}^{3+} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{Fe}^{3+} + \text{Tl}^{2+}$ $\text{Fe}^{2+} + \text{Tl}^{2+} \xrightarrow{k_2} \text{Fe}^{3+} + \text{Tl}^+$ Theo cơ chế: $r = k_2[\text{Fe}^{2+}][\text{Tl}^{2+}]$ (1) $\frac{d[\text{Tl}^{2+}]}{dt} = k_1[\text{Fe}^{2+}][\text{Tl}^{3+}] - k_{-1}[\text{Fe}^{3+}][\text{Tl}^{2+}] - k_2[\text{Fe}^{2+}][\text{Tl}^{2+}] = 0$ (2) $\rightarrow [\text{Tl}^{2+}] = \frac{k_1[\text{Fe}^{2+}][\text{Tl}^{3+}]}{k_{-1}[\text{Fe}^{3+}] + k_2[\text{Fe}^{2+}]}$ (3) Thay (3) vào (1): $r = \frac{k_1[\text{Fe}^{2+}]^2[\text{Tl}^{3+}]}{\frac{k_{-1}}{k_2}[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}^{2+}]}$ Cơ chế được đề nghị là có khả năng.	0,25 0,25
-----	---	-------------------------

1.3. Chuyên Lê Quý Đôn - Điện Biên

Đối với phản ứng: $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ có biểu thức tốc độ phản ứng $v = k. [\text{A}].[B]$

Trộn 2 thể tích bằng nhau của dung dịch chất A và dung dịch chất B có cùng nồng độ 1,0 M:

- Nếu thực hiện phản ứng ở nhiệt độ 300 K thì sau 2 giờ nồng độ của C bằng 0,215 M. Tính hằng số tốc độ của phản ứng.

- Nếu thực hiện phản ứng ở 370 K thì sau 1,33 giờ nồng độ của A giảm đi 2 lần. Tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng (theo kJ/mol). Cho $R = 8,314 \text{ J/mol.K}$

Hướng dẫn chấm

1.3	Theo đề: $v = k. [\text{A}].[B]$ nên phản ứng bậc 2. a) $C_A = C_B = a = \frac{1,0}{2} = 0,5 \text{ M}$ Nồng độ đầu 2 chất phản ứng bằng nhau nên phương trình động học: $k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right)$ Tại $T_1 = 300\text{K}$: $k_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{0,5-0,215} - \frac{1}{0,5} \right) = 0,7544 \text{ (mol}^{-1}.\text{lít.giờ}^{-1})$ Tại $T_2 = 370\text{K}$: $k_2 = \frac{1}{1,33} \left(\frac{1}{0,5-0,25} - \frac{1}{0,5} \right) = 1,5037 \text{ (mol}^{-1}.\text{lít.giờ}^{-1})$ Phương trình Arrhenius: $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ $\Rightarrow \ln \frac{1,5037}{0,7544} = \frac{E_a}{8,314} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{370} \right)$ $\Rightarrow E_a = 9093,55 \text{ (J/mol)}$	0,25 0,25 0,25 0,25
-----	--	---

Câu 2 (2,5 điểm). Cân bằng và phản ứng trong dung dịch. Pin điện – Điện phân.**2.1. Chuyên Hoàng Lê Kha –Tây Ninh**

Hóa học xanh (Green chemistry) luôn hướng tới các quá trình sản xuất sạch hơn, giảm thiểu ô nhiễm môi trường, tách loại, thu hồi, tái sử dụng các chất thải. Dưới đây là một ví dụ:

Để tách loại các kim loại nặng Cr(VI), Ni(II) từ nước thải mạ điện, người ta tiến hành khử Cr(VI) về Cr(III) bằng FeSO₄ trong môi trường axit, sau đó dùng kiềm để kết tủa các hydroxit Cr(OH)₃, Ni(OH)₂, Fe(OH)₃ tại các pH thích hợp nhằm thu hồi, tái sử dụng lại hydroxit của các kim loại này.

Giả thiết nồng độ ban đầu của các ion Cr(VI) và Ni(II) trong nước thải đều bằng 10⁻³M; lượng FeSO₄ lấy vừa đủ để khử Cr(VI) về Cr(III) (coi thể tích dung dịch nước thải không đổi). Hãy xác định các giá trị pH sau đây đối với từng hydroxit kim loại:

- pH_{bd} của dung dịch khi bắt đầu xuất hiện kết tủa hydroxit kim loại.

- pH_{ht} của dung dịch khi kết tủa hoàn toàn hydroxit kim loại. (Các hydroxit kim loại được xem như kết tủa hoàn toàn khi nồng độ ion kim loại còn lại trong dung dịch nhỏ hơn hoặc bằng 10⁻⁶M).

Cho tích số tan K_s của Fe(OH)₃, Cr(OH)₃, Ni(OH)₂ lần lượt bằng 10⁻³⁸, 10⁻³⁰, 10⁻¹⁵. K_W = 10⁻¹⁴

Hướng dẫn chấm

Câu 2	Đáp án	Thang điểm
2.1	- Đối với Fe ³⁺ : Để bắt đầu kết tủa Fe(OH) ₃ thì $C_{OH^-} = \sqrt[3]{\frac{K_{s,Fe(OH)_3}}{C_{Fe^{3+}}}} = 1,4938.10^{-12} M$ pH _{bd} = 2,17	0,25
	Khi Fe(OH) ₃ kết tủa hoàn toàn thì $C_{OH^-} = \sqrt[3]{\frac{K_{s,Fe(OH)_3}}{10^{-6}}} = 2,154.10^{-11} M$ pH _{ht} = 3,33	0,25
	- Đối với Cr ³⁺ : Để bắt đầu kết tủa Cr(OH) ₃ thì $C_{OH^-} = \sqrt[3]{\frac{K_{s,Cr(OH)_3}}{C_{Cr^{3+}}}} = 10^{-9} M$ pH _{bd} = 5,00	0,25
	Khi Cr(OH) ₃ kết tủa hoàn toàn thì $C_{OH^-} = \sqrt[3]{\frac{K_{s,Cr(OH)_3}}{10^{-6}}} = 10^{-8} M$ pH _{ht} = 6,00	0,25
	- Đối với Ni ²⁺ : Để bắt đầu kết tủa Ni(OH) ₂ thì $C_{OH^-} = \sqrt{\frac{K_{s,Ni(OH)_2}}{C_{Ni^{2+}}}} = 10^{-6} M$ pH _{bd} = 8,00	0,25
	Khi Ni(OH) ₂ kết tủa hoàn toàn thì $C_{OH^-} = \sqrt{\frac{K_{s,Ni(OH)_2}}{10^{-6}}} = 3,162.10^{-5} M$ pH _{ht} = 9,50	0,25

2.2. Chuyên Hùng Vương – Phú Thọ

Ắcqui chì được nhà hoá học Pháp Louis Gaston Plante phát minh vào năm 1859. Ở trạng thái hoạt động, điện cực bên trái của ắcqui (với thế điện cực âm hơn) tạo thành từ chì kim loại, còn điện cực bên phải là chì (IV) oxit. Chất điện li là dung dịch H_2SO_4 có nồng độ phần trăm 20-30%.

a) Thiết lập sơ đồ pin đơn giản nhất ứng với acqui chì.

Cho các thế điện cực chuẩn: $E_{\text{PbSO}_4, \text{SO}_4^{2-} / \text{Pb}}^0 = -0,359\text{V}$; $E_{\text{PbO}_2, \text{H}^+, \text{SO}_4^{2-} / \text{PbSO}_4}^0 = 1,682\text{V}$ và $E_{\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}}^0 = -0,126\text{V}$.

b) Viết phương trình hoá học cho phản ứng tổng cộng xảy ra trong pin và tính suất điện động chuẩn của pin điện hoá.

c) Tính năng lượng Gibbs chuẩn của phản ứng tổng cộng và hằng số cân bằng của phản ứng tại 25°C .

d) Tại mặt phân cách “Pb | chất điện li”, xảy ra tương tác hoá học tạo ra chì (II) sunfat. Viết phương trình hoá học cho phản ứng xảy ra.

Hướng dẫn chấm

2.2. a	Sơ đồ pin: $(-) \text{Pb}, \text{PbSO}_4 \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{PbO}_2, \text{Pb} (+)$	(1/4 đ)
b	$\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $E_{\text{pin}}^0 = E_c^0 - E_a^0 = 1,682 - (-0,359) = 2,041\text{ V}$	(1/4 đ)
c	$\Delta G_{\text{pin}}^0 = -zFE_{\text{pin}}^0 = -2 \times 96485 \times 2,041 = -393,852.10^3\text{ J}$ $K = e^{\frac{-\Delta G_{\text{pin}}^0}{RT}} = e^{\frac{-393,852.10^3}{8,314 \times 298}} = 1,092.10^{69}$	(1/4 đ)
d	$\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2$	(1/4 đ)

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

3.1. Chuyên Cao Bằng

Xét phản ứng: $\text{TiO}_2(\text{s}) + 2\text{C}(\text{graphite}, \text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}(\text{g}) + \text{TiCl}_4(\text{l})$.

Có $\Delta_r H^\circ(298\text{K}) = -80,01 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cho biết các dữ kiện sau ở 25°C :

Chất	$\text{TiO}_2(\text{s})$	$\text{Cl}_2(\text{g})$	$\text{C}(\text{graphite}, \text{s})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{TiCl}_4(\text{l})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-945	0	0	-110,5	?
$C_{p,m} (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	55,06	33,91	8,53	29,12	145,2

a) Tính $\Delta_r H^\circ$ ở $135,8^\circ\text{C}$.

b) Tính $\Delta_f H^\circ$ của $\text{TiCl}_4(\text{l})$ ở 25°C .

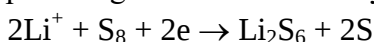
Giả sử các giá trị nhiệt dung riêng không phụ thuộc vào nhiệt độ.

Hướng dẫn chấm

Câu	Ý	Nội Dung	Điểm
3	3.1	a) Đổi nhiệt độ $135,8^\circ\text{C}$ thành $408,8\text{K}$ $\Delta_r H^\circ(408,8\text{K}) = \Delta_r H^\circ(298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^{408,8\text{K}} \Delta C_{p,m} dT$ $\Delta_r H^\circ(408,8\text{K}) = \Delta_r H^\circ(298\text{K}) + [C_{p,m}(\text{TiCl}_4, \text{l}) + 2C_{p,m}(\text{CO}, \text{g}) - C_{p,m}(\text{TiO}_2, \text{s}) - 2C_{p,m}(\text{graphite}, \text{s}) - 2C_{p,m}(\text{Cl}_2, \text{g})].(408,8 - 298)$ $= -80,01.10^3 + (145,2 + 2.29,12 - 55,06 - 2.8,53 - 2.33,91).(408,8 - 298)$ $= -72974,2 (\text{J.mol}^{-1}) \text{ hay } -72,974 (\text{kJ.mol}^{-1})$	0,5
		b) $\text{TiO}_2(\text{s}) + 2\text{C}(\text{graphite}, \text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}(\text{g}) + \text{TiCl}_4(\text{l})$. $\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}, \text{g}) + \Delta_f H^\circ(\text{TiCl}_4, \text{l}) - \Delta_f H^\circ(\text{TiO}_2, \text{s}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{graphite}, \text{s}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2, \text{g})$ $\Rightarrow \Delta_f H^\circ(\text{TiCl}_4, \text{l}) = \Delta_r H^\circ + \Delta_f H^\circ(\text{TiO}_2, \text{s}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{graphite}, \text{s}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2, \text{g}) - 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}, \text{g})$ $\Rightarrow \Delta_f H^\circ(\text{TiCl}_4, \text{l}) = -80,01 - 945 + 2.110,5 = -804,01 (\text{kJ.mol}^{-1})$	0,5

3.2. Chuyên Lê Quý Đôn – Đà Nẵng

3.2. Li_2S_6 là dạng polysulfua được nghiên cứu nhiều nhất, phản ứng hình thành chất này như sau:



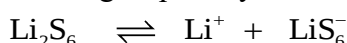
Li_2S_6 tồn tại hai dạng cấu trúc: (I) và (II), sự phân ly của Li_2S_6 trong dung môi điện phân DME (1,2-dimethoxyethane) được mô tả ở sơ đồ bên (gồm cân bằng của các dạng Li_2S_6 , LiS_6^- , S_6^{2-} và LiS_3^* trong DME)

Năng lượng Gibbs phân ly (kJ.mol^{-1}) của các quá trình trong DME (25°C và 1 bar):

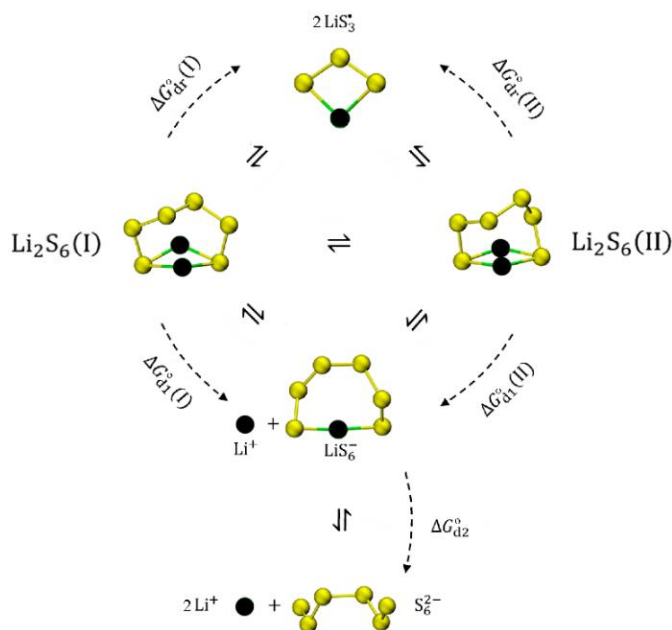
$\Delta G_{d1}^\circ(\text{I})$	$\Delta G_{d1}^\circ(\text{II})$	ΔG_{d2}°	$\Delta G_{dr}^\circ(\text{I})$	$\Delta G_{dr}^\circ(\text{II})$
20,68	18,92	100,55	45,13	43,37

a) Tính tỷ lệ nồng độ Li_2S_6 tương ứng với hai dạng cấu trúc (I) và (II).

b) Tính hằng số phân ly biểu kiến của cân bằng:



c) Sắp xếp nồng độ cân bằng của các cấu tử Li_2S_6 , LiS_6^- , S_6^{2-} và LiS_3^* theo thứ tự giảm dần.



Hướng dẫn chấm

3.2.	a.	Xét quá trình: (I) $\rightleftharpoons$ (II), $\Delta_r G^\circ = \Delta G^\circ_{\text{dl}}(\text{I}) - \Delta G^\circ_{\text{dl}}(\text{II}) = 1,76 \text{ kJ.mol}^{-1}$ a) Ta có: $\frac{[\text{Li}_2\text{S}_{6(\text{II})}]}{[\text{Li}_2\text{S}_{6(\text{I})}]} = K = e^{-\Delta_r G^\circ / RT} = e^{-\frac{1,76.10^3}{8,314 \times 298}} = 0,4915.$	0,25 0,25
	b.	Xét các cân bằng: $\textbf{(I)} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{LiS}_6^- \quad K_1 = \frac{[\text{Li}^+][\text{LiS}_6^-]}{[\textbf{(I)}]} = e^{-\frac{20,68.10^3}{8,314 \times 298}} = 2,371.10^{-4}$ $\textbf{(II)} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{LiS}_6^- \quad K_2 = \frac{[\text{Li}^+][\text{LiS}_6^-]}{[\textbf{(II)}]} = e^{-\frac{18,92.10^3}{8,314 \times 298}} = 4,825.10^{-4}$ $\mapsto \frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_2} = \frac{[\textbf{(I)}]}{[\text{Li}^+][\text{LiS}_6^-]} + \frac{[\textbf{(II)}]}{[\text{Li}^+][\text{LiS}_6^-]} = \frac{[\textbf{(I)}] + [\textbf{(II)}]}{[\text{Li}^+][\text{LiS}_6^-]} \Rightarrow K = \frac{[\text{Li}^+][\text{LiS}_6^-]}{[\textbf{(I)}] + [\textbf{(II)}]} = \frac{K_1 K_2}{K_1 + K_2}$ Vậy, cân bằng: $\text{Li}_2\text{S}_6 \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{LiS}_6^-$, $K = \frac{[\text{Li}^+][\text{LiS}_6^-]}{[\text{Li}_2\text{S}_6]} = \frac{[\text{Li}^+][\text{LiS}_6^-]}{[\textbf{(I)}] + [\textbf{(II)}]}$ $\Rightarrow K = \frac{2,371.10^{-4} \times 4,825.10^{-4}}{2,371.10^{-4} + 4,825.10^{-4}} = 1,59.10^{-4}$	0,25 0,25
	c.	Xét các cân bằng: $\textbf{(I)} \rightleftharpoons 2\text{LiS}_3 \quad K'_1 = e^{-\frac{45,13.10^3}{8,314 \times 298}} = 1,228.10^{-8}$ $\textbf{(II)} \rightleftharpoons 2\text{LiS}_3 \quad K'_2 = e^{-\frac{43,37.10^3}{8,314 \times 298}} = 2,498.10^{-8}$ $\Rightarrow \text{Li}_2\text{S}_6 \rightleftharpoons 2\text{LiS}_3, \text{ có } K' = \frac{1,228.10^{-8} \times 2,498.10^{-8}}{1,228.10^{-8} + 2,498.10^{-8}} = 8,233.10^{-9}$ Xét cân bằng: $\text{LiS}_6^- \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{S}_6^{2-}$, có $K'' = e^{-\frac{100,55.10^3}{8,314 \times 298}} = 2,369.10^{-18}$ Viết lại: $\text{Li}_2\text{S}_6 \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{LiS}_6^-$, $K = 1,59.10^{-4}$ Vì $K \gg K' \gg K'' \Rightarrow [\text{Li}_2\text{S}_6] > [\text{LiS}_6^-] > [\text{LiS}_3] > [\text{S}_6^{2-}]$.	0,25 0,25

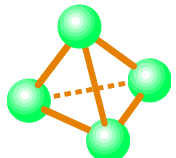
Câu 4 (2,5 điểm). Hóa nguyên tố. Phức chất**4.1. Chuyên Nguyễn Trãi – Hải Dương**

Một nguyên tố **X** có khả năng phản ứng với canxi cho chất **Y**. Mặt khác **X** tan được trong dung dịch kiềm tạo ra một hợp chất **A** và khí **B** đều có chứa nguyên tố **X**. **A** phản ứng với clorua vôi thu được một kết tủa **C**. Kết tủa này sẽ chuyển thành **Y** khi xử lý với nhôm ở nhiệt độ cao. Hòa tan chất **Y** trong dung dịch HCl loãng thu được **B**. Biết rằng khi xử lý **C** với SiO₂ và than cốc thu được **X**, còn trong trường hợp không có than cốc thu được **D**. **D** tan được trong cả dung dịch axit loãng và kiềm loãng.

a) Lập luận xác định cấu trúc các chất chưa biết và viết các phương trình phản ứng xảy ra.

b) Đơn chất **X** tồn tại một dạng thù hình kém bền với không khí và dễ thăng hoa. Vẽ cấu trúc dạng thù hình này và giải thích tại sao nó lại kém bền với không khí?

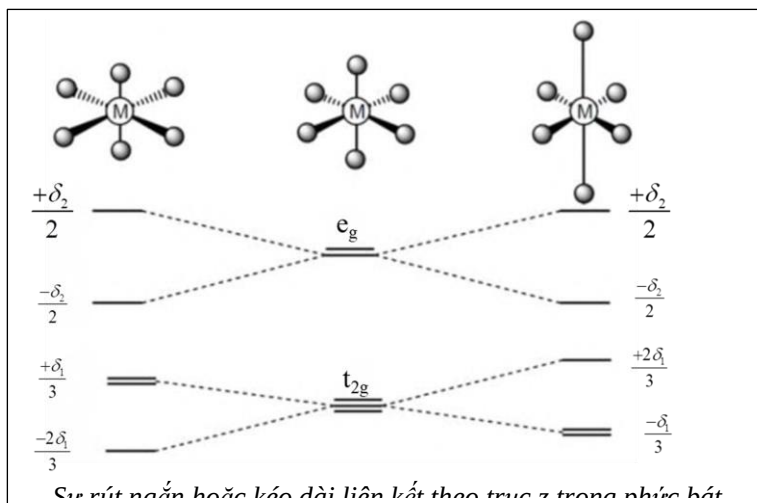
Hướng dẫn chấm

4.1	a. Do X phản ứng được với Ca nên X phải là một phi kim. Trong dung dịch kiềm X hòa tan sinh ra một muối tan và một khí. Nguyên tố X có mặt trong cả hai thành phần ấy. Trong hợp chất khí tồn tại liên kết X – H. Như vậy chỉ có thể có ba khả năng là silan, photphin và amoniac. X sinh ra khí cho than cốc tác dụng với muối C (có chứa X) và SiO ₂ nên X chỉ có thể là photpho.	0,2
	Các phản ứng xảy ra như sau: (Có thể viết dạng ion thu gọn) $P_4 + 3NaOH + 3H_2O \rightarrow 3NaH_2PO_2 + PH_3$ $P_4 + 6Ca \rightarrow 2Ca_3P_2$ $2NaH_2PO_2 + 4CaOCl_2 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + CaCl_2 + 2NaCl + 4HCl$ $2Ca_3(PO_4)_2 + 10C + 6SiO_2 \rightarrow 6CaSiO_3 + 10CO + P_4$ $3Ca_3(PO_4)_2 + 16Al \rightarrow 3Ca_3P_2 + 8Al_2O_3$ $Ca_3P_2 + 6HCl \rightarrow 3CaCl_2 + 2PH_3$ $2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 \rightarrow 6CaSiO_3 + P_4O_{10}$ $P_4O_{10} + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_4 \text{ (trong dung dịch axit loãng)}$ $P_4O_{10} + 12NaOH \rightarrow 4Na_3PO_4 + 6H_2O$ (có thể viết phản ứng tạo muối axit).	9 pu.0,1 = 0,9 điểm
b.	 - Dạng thù hình kém bền với không khí của X là P₄ (photpho trắng) dễ thăng hoa do trong tinh thể các phân tử liên kết với nhau bằng liên kết Van der Waals giữa các phân tử không cực.	0,2
	- P₄ phản ứng ngay với oxi khi tiếp xúc do liên kết trong phân tử rất kém bền, góc liên kết PPP bị bẻ cong ép từ 90° về 60°.	0,2

4.2. Chuyên Thái Bình

4.2. Trong đa số trường hợp, dạng hình học của các phức bát diện không tương ứng với hình bát diện đối xứng lý tưởng, mà sẽ bị biến dạng. Hiện tượng này được giải thích bởi hiệu ứng Jahn-Teller, lý thuyết này phát biểu rằng phân tử với các orbital có năng lượng bằng nhau có xu hướng bị biến dạng hình học và do đó năng lượng của phân tử sẽ giảm khi cấu hình electron thay đổi. Trong hình bên, δ₁ và δ₂ là năng lượng tách mức biến dạng trong các orbital của các nhóm t_{2g} và e_g.

a) Trong hình bên, hãy gán các obitan d của kim loại vào mỗi



giản đồ tương ứng.

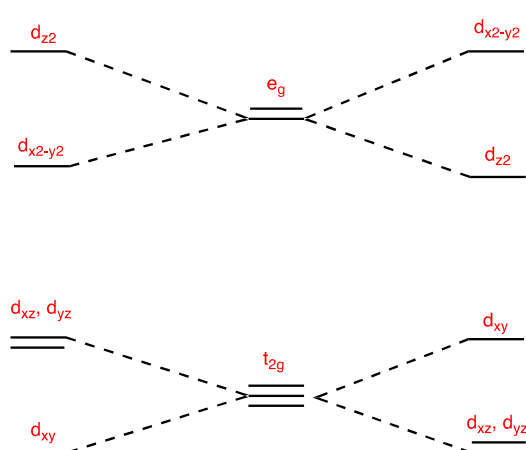
b) Bằng việc tính năng lượng bền hoá khi biến dạng (so với khi chưa biến dạng), hãy cho biết các phức bát diện nào sau đây có xu hướng biến dạng và cho biết sự rút ngắn hoặc kéo dài liên kết theo trục z xảy ra với các phức này:

i) $[\text{CrCl}_6]^{4-}$ (spin cao).

ii) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ (spin thấp).

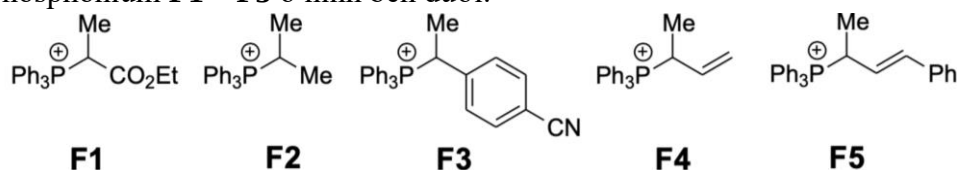
iii) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (spin cao).

Hướng dẫn chấm

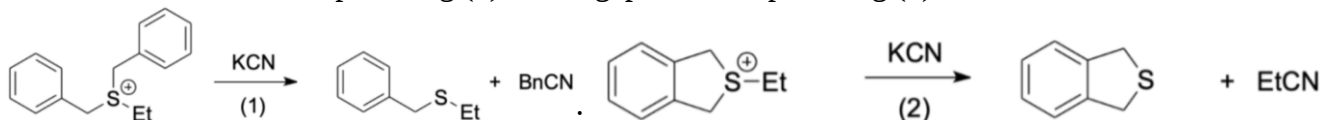
4.2. a) 	0,25
b) Nếu phức biến dạng theo trục z kiểu rút ngắn liên kết thì theo vế trái của giản đồ trên; còn nếu kéo dài thì theo vế phải của giản đồ. Nên *) $[\text{CrCl}_6]^{4-}$ là phức spin cao có cấu hình e kiểu $(t_{2g})^3(e_g)^1$ có Năng lượng làm bền khi biến dạng rút ngắn là: $E_1 = 1.(-2\delta_1/3) + 2.(+\delta_1/3) + 1.(-\delta_2/2) = -\delta_2/2$ Năng lượng làm bền khi biến dạng kéo dài là: $E_2 = 2.(-\delta_1/3) + 1.(+2.\delta_1/3) + 1.(-\delta_2/2) = -\delta_2/2$. Phức chất $[\text{CrCl}_6]^{4-}$ có xu hướng bị biến dạng. Cả hai xu hướng kéo dài và rút ngắn đều có ưu thế như nhau.	0,25
*) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ là phức spin thấp có cấu hình e kiểu $(t_{2g})^5$ có Năng lượng làm bền khi biến dạng rút ngắn là: $E_1 = 2.(-2\delta_1/3) + 3.(+\delta_1/3) = -\delta_1/3$ Năng lượng làm bền khi biến dạng kéo dài là: $E_2 = 4.(-\delta_1/3) + 1.(+2.\delta_1/3) = -2\delta_1/3$. Phức chất $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ có xu hướng bị biến dạng kéo dài vì thuận lợi hơn về mặt năng lượng.	0,25
*) $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ là phức spin cao có cấu hình e kiểu $(t_{2g})^3(e_g)^2$ có Năng lượng làm bền khi biến dạng rút ngắn là: $E_1 = 1.(-2\delta_1/3) + 2.(+\delta_1/3) + 1.(-\delta_2/2) + 1.(\delta_2/2) = 0$ Năng lượng làm bền khi biến dạng kéo dài là: $E_2 = 2.(-\delta_1/3) + 1.(+2.\delta_1/3) + 1.(-\delta_2/2) + 1.(\delta_2/2) = 0$ Phức chất $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ không có xu hướng bị biến dạng. Vì khi biến dạng năng lượng không thấp hơn ban đầu.	0,25

Câu 5 (2,5 điểm). Đại cương hóa hữu cơ**5.1. Chuyên Amsterdam – Hà Nội**

Gán các giá trị pK_a đo được trong dung môi DMSO: 9,3; 13,0; 15,6; 18,5; 21,2 (không theo thứ tự) cho các hợp chất muối phosphonium **F1** – **F5** ở hình bên dưới.

**5.2. Chuyên Amsterdam – Hà Nội**

Giải thích tại sao tốc độ của phản ứng (1) nhanh gấp 8000 lần phản ứng (2)?

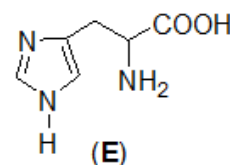
**Hướng dẫn chấm**

5.1	Các giá trị pK_a ứng với từng chất:						0,5
	Chất	F1	F2	F3	F4	F5	
	pK_a	9,3	21,2	13,0	18,5	15,6	
5.2	Trong 2 trạng thái chuyển tiếp C hoá trị V của phản ứng S_N2 của 2 phản ứng, trạng thái chuyển tiếp của phản ứng (1) có sự liên hợp với vòng phenyl, trong khi phản ứng (2) không có nên phản ứng (1) thuận lợi về mặt động học hơn rất nhiều so với phản ứng (2), làm cho tốc độ phản ứng (1) nhanh hơn rất nhiều so với phản ứng (2).						0,5

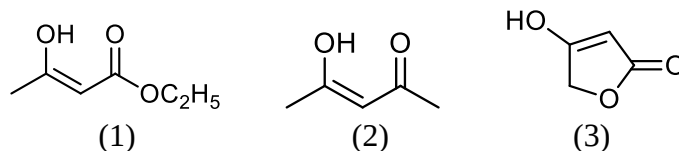
5.3. Chuyên Lam Sơn Thanh Hóa

Cho cấu tạo của hợp chất hữu cơ **E** như hình bên.

Hãy chỉ rõ trạng thái lai hóa của từng nguyên tử N ở cấu tạo **E** và ghi giá trị pK_a (ở 25°C): 1,8; 6,0; 9,2 vào từng trung tâm axit trong công thức tương ứng với **E**. Giải thích.

**5.4. Chuyên Lam Sơn Thanh Hóa**

Một số hợp chất 1,3-điacbonyl có dạng enol như hình bên:



a) So sánh tính axit của chất (1) và chất (2).

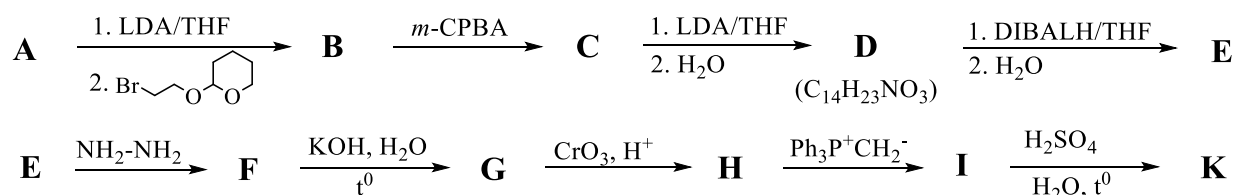
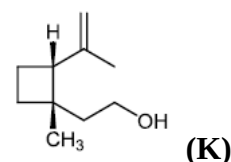
b) Giải thích vì sao chất (3) cũng là este nhưng có tính axit mạnh hơn chất (2) và mạnh hơn rất nhiều (100000 lần) so với chất (1)?

Hướng dẫn chấm

	Nội dung	Điểm
5.3	(E) - Nguyên tử N nhóm NH ở trạng thái lai hóa sp^2, cặp e chưa chia ở obitan p xen phủ với 5 obitan p khác tạo thành hệ thơm được lợi về mặt năng lượng nhưng “mất” tính bazơ. - Nguyên tử N thứ hai ở trạng thái lai hóa sp^2, cặp e chưa chia ở obitan sp^2 không tham gia vào hệ thơm nên còn tính bazơ. - Nguyên tử N nhóm NH_2 ở trạng thái lai hóa sp^3.	0,25

6.1. Chuyên Bắc Ninh

Hỗn hợp raxemic Grandisol được điều chế từ hept-5-enitrin (**A**) làm chất đầu theo sơ đồ sau:

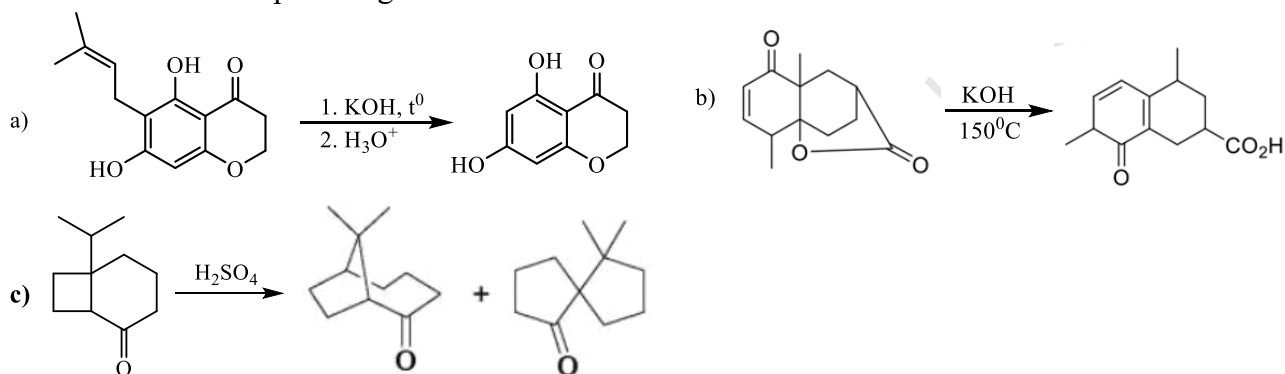


Hướng dẫn chấm

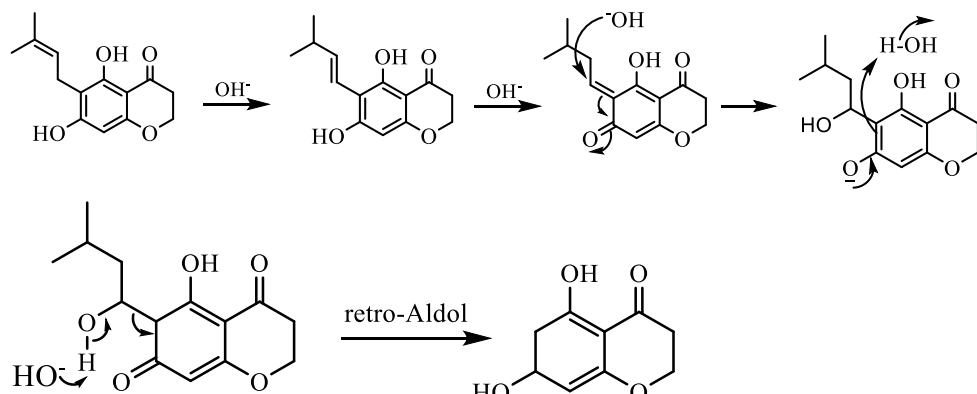
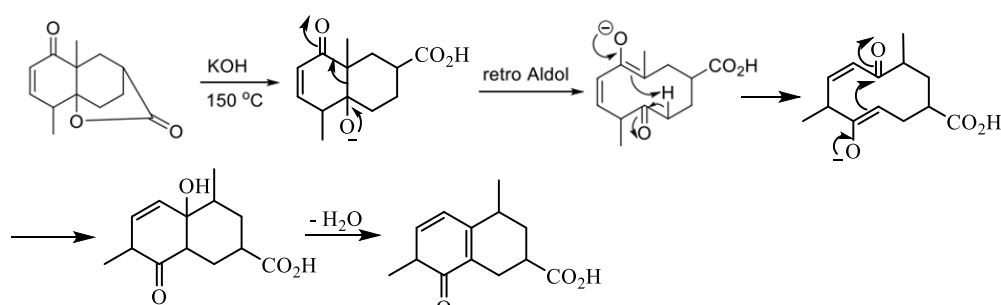
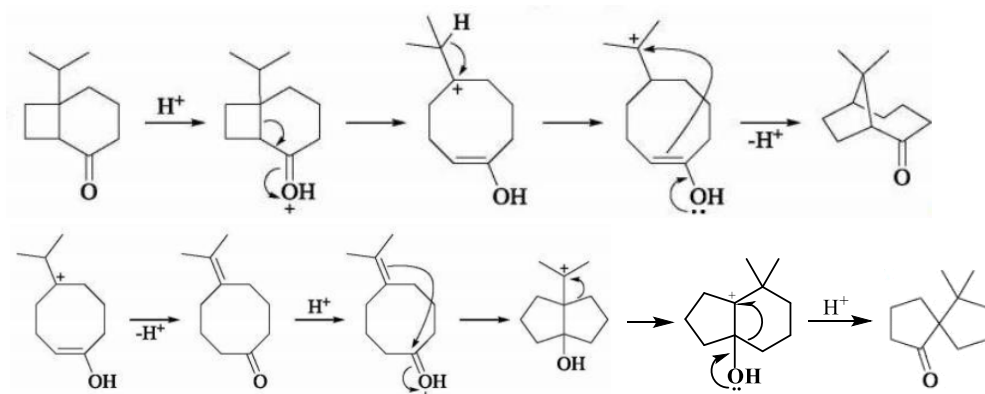
Hướng dẫn chấm môn Hóa học 11 –HSG DH & DB BB Lần XIV năm 2023

6.2. Chuyên Nguyễn Bình Khiêm – Quảng Nam

Đề xuất cơ chế cho các phản ứng sau:



Hướng dẫn chấm

6.2.	a. 	0,25
	b. 	0,25
	c. 	0,5

7.1. Chuyên Lương Văn Tuy – Ninh Bình. Chuyên Hưng Yên

Hướng dẫn chấm

Trang 13/16

7.2. Chuyên Chu Văn An - Hà Nội. Vùng Cao Việt Bắc

Hợp chất **X** ($C_{10}H_{18}O$) được phân lập từ một loại tinh dầu ở Việt Nam. **X** không làm mất màu nước brom và dung dịch thuốc tím loãng, cũng không tác dụng với hydro khi có xúc tác niken, nhưng lại tác dụng với axit clohidric đậm đặc sinh ra 1-clo-4-(1-clo-1-metyletyl)-1-metylcyclohexan.

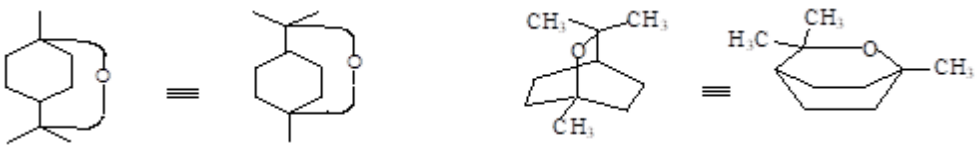
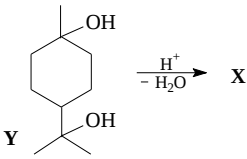
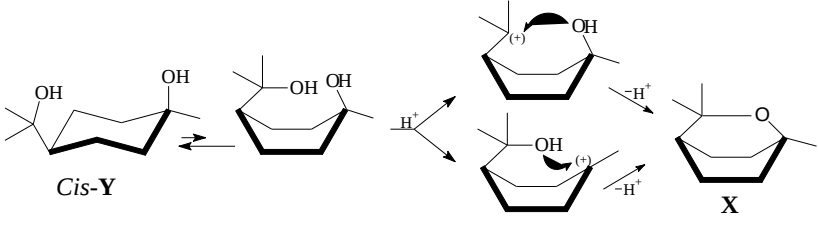
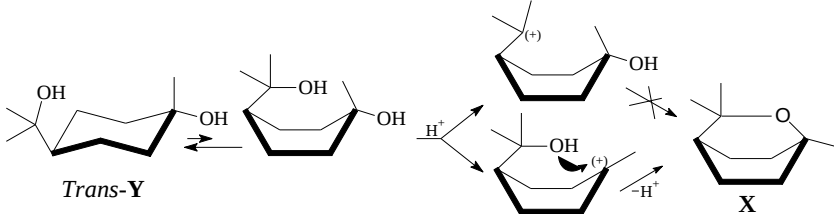
a) Hãy đề xuất cấu trúc của **X**.

b) Hợp chất **Y** ($C_{10}H_{20}O_2$) có trong một loại tinh dầu ở Nam Mỹ. Từ **Y** có thể tổng hợp được **X** bằng cách đun nóng với axit.

- Viết công thức cấu tạo và gọi tên **Y**.

- Dùng công thức cấu trúc, viết sơ đồ phản ứng và trình bày cơ chế đầy đủ của phản ứng tổng hợp **X** từ **Y**.

Hướng dẫn chấm

Câu 7.2	Xác định cấu trúc của X ($C_{10}H_{18}O$): $\Delta = 2$ - X không làm mất màu dung dịch nước brom và dung dịch thuốc tím loãng chứng tỏ trong X không có nối đôi hay nối ba. - X không tác dụng với hydro trên chất xúc tác niken chứng tỏ trong X không có nhóm chức cacbonyl. - X tác dụng với axit clohidric đậm đặc sinh ra 1-clo-4-(1-clo-1-metyletyl)-1-metylcyclohexan, trong X có vòng no và có liên kết ete. => Suy ra cấu trúc của X: 	0,25 0,25
	+) ($C_{10}H_{20}O_2$) $\xrightarrow{-H_2O}$ ($C_{10}H_{18}O$) Suy ra Y là một diol có bộ khung cacbon như X  Gọi tên Y: 1-hidroxi-4-(-1-hidroxi-1-metyletyl)-1-metylcyclohexan 4-(1-hidroxi-1-metyletyl)-1-metylcyclohexan-1-ol +)  <i>Cis-Y</i>  <i>Trans-Y</i>	0,25 0,25 0,25

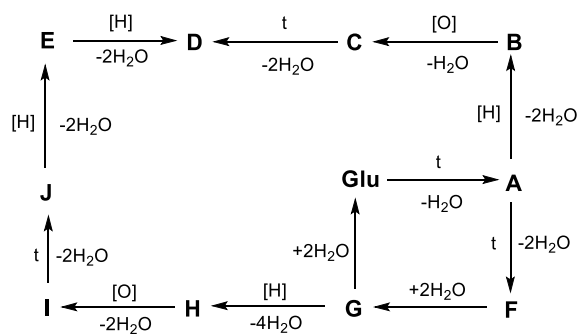
Câu 8 (2,5 điểm). Hóa học các hợp chất thiên nhiên**8.1. Chuyên Bắc Giang**

D-andotetrozơ **A** khi phản ứng với axit nitric cho hợp chất không hoạt động quang học. Khi **A** phản ứng với HCN, tiếp theo với dung dịch nước Ba(OH)₂ cho hai axit andonic epime **B** và **C**. Các axit andonic này nằm trong cân bằng với các γ -andolacton **D** và **E** tương ứng của chúng. Xử lý hỗn hợp này với Na - Hg và nước ở pH 3-5 thu được các chất **F** và **G** tương ứng. Oxi hóa **F** bằng axit nitric thu được axit andaric không hoạt động quang học **H**, trong khi thực hiện phản ứng này với **G** thu được axit andaric hoạt động quang học **I**. Cho biết cấu trúc các chất từ **A** đến **I**.

Hướng dẫn chấm

Câu	ý	Nội dung	Điểm
8	1	Chỉ D-andotetrozơ dạng erythro mới cho sản phẩm không hoạt động quang học khi bị oxi hóa bởi axit nitric : $ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \xrightarrow{+\text{HNO}_3} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array} $ (A) Xử lí A bằng HCN, tiếp theo với dung dịch nước Ba(OH)₂ cho hai axit andonic epime B và C : $ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \xrightarrow[2. \text{Ba(OH)}_2]{1. \text{HCN}} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ (A) (B) (C) Các γ-lacton D và E tương ứng là : $ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CO} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \text{O} $ (B) (D) $ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CO} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \text{O} $ (C) (E) Xử lý hỗn hợp này với Na - Hg và nước ở pH 3-5 thu được các chất F và G. Oxi hóa bằng axit nitric thu được axit andaric không hoạt động quang học H và hoạt động quang học I : $ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \xrightarrow[\text{pH}=3-5]{\text{Na(Hg)}} \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \xrightarrow{\text{HNO}_3} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array} $ (D) (F) (H) $ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \xrightarrow[\text{pH}=3-5]{\text{Na(Hg)}} \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \xrightarrow{\text{HNO}_3} \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HO} - \text{C} - \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array} $ (E) (G) (I)	0,25 0,25 0, 25 0,5

Xác định các chất hữu cơ **A, B, C, D, E, F, G, H, I, J** trong sơ đồ chuyển hóa sau:



- [H] = khử hóa; [O] = oxi hóa; t = đun nóng
- C cũng là một amino axit có trong tự nhiên;
- D, E, F, J có hệ 3 vòng ngưng tụ;
- D và J là các đồng phân cấu tạo.

Không yêu cầu lập thể

8.2	A B C D E	1,25
	F G H I J	

.....**HẾT**.....