|  |  |
| --- | --- |
| **TRƯỜNG THPT CHUYÊN THÁI BÌNH** | **ĐỀ THI ĐỀ XUẤT CHỌN HSG KHU VỰC ĐBDHBB**  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*) **Động học**

Dưới đây là các giai đoạn phản ứng trong một quá trình este hóa có xúc tác là axit.

RCOOH + HA  RCOOH ---HA (1)

RCOOH ---HA + R’OH  RCOOH ---HA --- R’OH (2)

RCOOH ---HA --- R’OH  RCOOR’ + HA + H2O (3)

a. Viết phương trình phản ứng cho toàn bộ quá trình trên.

b. Các số liệu về phản ứng xúc tác axit được cho trong bảng dưới đây. Tìm biểu thức định luật tốc độ phản ứng và giá trị hằng số tốc độ, thứ nguyên của nó. Cho hằng số cân bằng của phản ứng este hóa này là đủ lớn.

[RCOOH]M [R’OH]M [HA]M Tốc độ đầu, M. phút−1

0,35 0,35 0,50 4,60

0,62 0,35 0,50 8,14

0,35 0,81 0,50 10,6

0,35 0,50 0,75 9,84

c. Cho biết giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng dựa trên biểu thức định luật tốc độ phản ứng ở câu 3c, giải thích cho câu trả lời của bạn.

d. Tốc độ đầu của phản ứng có thể được xác định bằng cách dập tắt phản ứng và xác định lượng R-OH còn lại nhờ phản ứng của nó với Cr2O72−.

i. Viết phương trình phản ứng giữa Cr2O72−  với R’-OH trong dung dịch axit. Cho rằng R’ là CH3-CH2- và sản phẩm phản ứng là Cr3+ và CH3COOH.

ii. Mô tả sự thay đổi màu sắc trong thí nghiệm xác định lượng R-OH còn lại.

**Câu 2** (*2,5 điểm*) **Cân bằng trong dung dịch**

Acqui chì được nhà hóa học Pháp Louis Gaston Plante phát minh vào năm 1859. Ở trạng thái nạp điện, điện cực bên trái của acqui (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 axit sulfuric nồng độ phần trăm C% ≈ 20 - 30%.

**a)** Xây dựng sơ đồ pin đơn giản nhất ứng với acqui chì.

**b)** Cho các thế điện cực chuẩn: 

**1.** Viết phương trình phản ứng tổng cộng xảy ra trong pin.

**2.** Tính sức điện động chuẩn của pin điện hóa.

**3.** Xác định năng lượng Gibbs chuẩn của phản ứng tổng cộng.

**4.** Tính hằng số cân bằng của phản ứng tại 25oC.

**c)** Tại mặt phân cách “Pb|chất điện li”, xảy ra tương tác hóa học tạo ra chì(II) sulfat. Viết phương trình phản ứng xảy ra.

**d)** Tại điện cực “PbO2|chất điện li”, xảy ra phản ứng hình thành chì(IV) sulfat là một chất kém bền, ít tan và có thể phân hủy giải phóng oxi trong sự có mặt của chì(IV) oxit, sản phẩm phụ là chì(II) sulfat. Viết phản ứng hình thành chì(IV) sulfat và phản ứng giải phóng oxi.

**e)** Trong một pin đã được nạp đầy ở 25oC, nồng độ cation chì(II) trong dung dịch là 9,3.10-7 M. Xác định *thế* của điện cực Pb|H2SO4 ở trạng thái này.

**f)** Dung dịch tương ứng 376 g axit sulfuric trong 1000 g nước, với hệ số hoạt độ axit  và hoạt độ của nước  Xác định sức điện động của acqui chì tại 25oC.

**Câu 3:** *(2,5 điểm)* **Nhiệt động lực học - cân bằng hoá học**

Tính chất nhiệt động của một số phân tử và ion ở trạng thái tiêu chuẩn tại 25oC như sau:

C3H8(k) O2(k) CO2(k) H2O(l) (aq) OH-(aq)

(kJ/mol) -101,85 0 - 393,51 - 285,83 - 677,14 - 229,99

S0(J/molK) 269,91 205,138 213,74 69,91 - 56,9 - 10,75

Xét quá trình oxi hoá hoàn toàn 1 mol C3H8(k) với O2(k) tạo thành theo 2 cách :

a) Bất thuận nghịch

b) Thuận nghịch (trong 1 tế bào điện hoá)

1) Tính ΔH0, ΔU0, ΔS0, ΔG0 của phản ứng trong mỗi cách nói trên?

2) Tính nhiệt, công thể tích, công phi thể tích (tức là công hữu ích) mà hệ trao đổi với môi trường trong mỗi cách?

3) Tính ΔS của môi trường và ΔS tổng cộng của vũ trụ khi tiến hành quá trình theo mỗi cách.

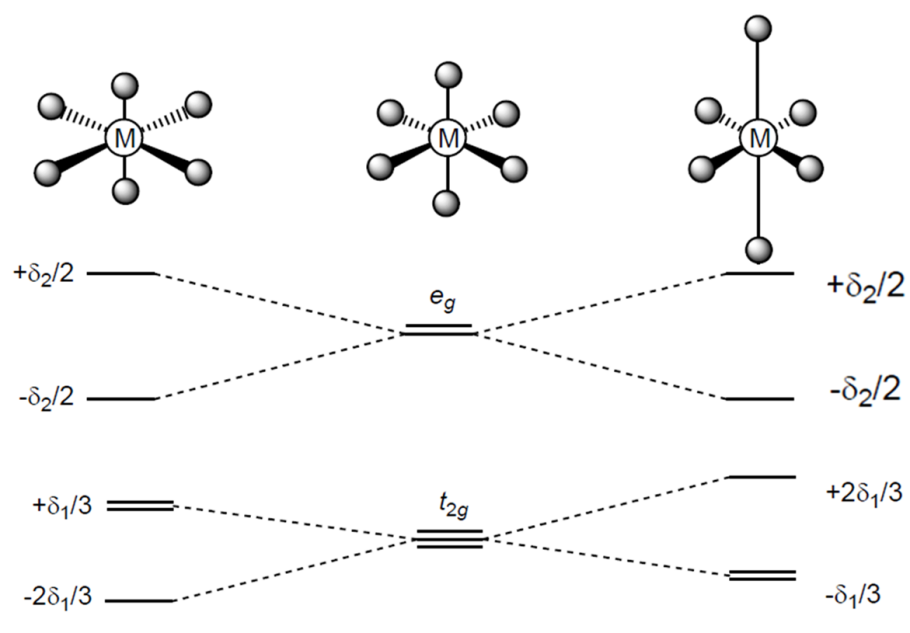
4) Một mô hình tế bào điện hoá khác làm việc dựa trên phản ứng oxi hoá C3H8(k) bởi O2(k) khi có mặt dung dịch KOH 5M với điện cực Pt. Các loại phân tử và ion (trừ KOH) đều ở trạng thái tiêu chuẩn. Hãy viết các nửa phản ứng ở catot và anot và phản ứng tổng cộng trong tế bào điện hoá. Nếu từ tế bào điện hoá đó, ở 25oC, ta thu được dòng điện 100mA. Hãy tính công suất cực đại có thể đạt được.

**Câu 4** *(2,5 điểm)* **Phức chất và Hóa nguyên tố**

**1)** Sử dụng thuyết trường tinh thể hãy xác định cấu hình electron của Fe2+ trong các phức spin cao và spin thấp.

**2)** Tính năng lượng bền hóa trường tinh thể (CFSE, theo đơn vị kJ mol-1) của [Fe(CN)6]4− và [Fe(H2O)6]2+, Cho biết rằng: Δo([Fe(CN)6]4−) = 32800 cm-1, Δo([Fe(H2O)6]2+) = 10400 cm-1, năng lượng ghép đôi của Fe2+: P = 229,1 kJ mol-1.

**3)** Trong đa số trường hợp, dạng hình học của các phức bát diện



*Sự rút ngắn hoặc kéo dài liên kết theo trục z trong phức bát diện*

không tương ứng với hình bát diện đối xứng lí tưởng, mà sẽ bị

biến dạng. Hiện tượng này được giải thích bởi hiệu ứng Jahn-Teller, lí 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 dưới đây, δ1 và δ2 là năng lượng tách mức biến dạng trong các orbital của các nhóm eg và t2g.

**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)** [CrCl6]4- (spin cao). **ii)** [Mn(CN)6]4− (spin thấp). **iii)** [Mn(H2O)6]2+ (spin cao).

**Câu 5** *(2,5 điểm)* **Đại Cương**

1. Phản ứng thủy phân ester CH3COOC2H5 trong kiềm là một phản ứng bậc hai với biểu thức vận tốc có dạng v = k[ester][OH-].Có hai cơ chế thỏa mãn biểu thức vận tốc này. Hãy đề nghị hai cơ chế và cho biết cơ chế nào ưu tiên hơn trong hai cơ chế đã đưa.
2. Hãy sắp xếp các cấu trúc sau đây theo thứ tự tăng dần tính bền liên kết amide C-N.



1. Tốc độ thủy phân dẫn xuất 7-norbornyl tosylate tăng lên khi có mặt nối đôi



1. Hãy giải thích ảnh hưởng của nối đôi đến sự tăng tốc dung môi phân
2. Khi đưa một nhóm *p*-methoxyphenyl vào vị trí 7 cũng làm tăng vận tốc phản ứng nhưng không quá nhiều. Giải thích?

**Câu 6** *(2,5 điểm)* **Cơ chế phản ứng và Sơ đồ tổng hợp**

**1.**Đề xuất cơ chế phản ứng cho các chuyển hoá:

1. 
2. 
3. 

**2.** Hoàn chỉnh sơ đồ tổng hợp sau đây :



**Câu 7** *(2,5 điểm)* **Xác định cấu trúc**

1. **A** (C9H16O5) là một hợp phần thu được khi thủy phân trioxacarcinose A, một hợp chất tự nhiên có khả năng làm thay đổi cấu trúc DNA. Thủy phân A bằng acid loãng thu được **B** (C7H14O4), chất này phản ứng được với bạc nitrat trong amoniac cho **C** có khả năng tạo kết tủa vàng với I2/NaOH và tạo thành hợp chất **D** (C6H10O6). **D** bị phân cắt bằng HIO4 tạo thành oxalic acid và **E** (C4H6O3) không bền nhiệt và bị tách tạo acetone khi đun nóng. Xác định cấu trúc các chất chưa biết. Biết rằng **A** không có khả năng tham gia phản ứng tráng gương hay làm mất màu nước brom, và sự phân cắt **C** bằng HIO4 cũng dẫn đến sự tạo thành **E**.
2. Xử lý geraniol (3,7-dimethylocta-6-enal) bằng [CH2=NMe2]+Cl- (muối Eschenmoser) trong sự có mặt của Et3N thu được **X1** (C11H18O). Chất này dưới ảnh hưởng của xúc tác Grubbs sẽ tạo thành **X2** (C7H10O) cho phản ứng tráng gương. **X2** phản ứng với dạng keto của 5-isopropyl-2-methylfuran-3-ol khi có sự hỗ trợ của LDA/THF tạo thành **X3** (C15H22O3). SmI2 phản ứng với **X3** để tạo thành **X4** (C15H24O3) không làm mất màu nước brom, không cho phản ứng tráng gương. Thủy phân **X4** thu được 4,7,8-trihydroxy-7-isopropyl-1,4-dimethyloctahydroazulen-5-one. Hãy xác định cấu trúc các chất chưa biết.

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

1. Stagonolide D (C10H14O4) dễ dàng bị thủy phân trong môi trường acid tạo thành **A** (C10H18O6) có tính acid, có khả năng làm mất màu 1 mol nước Br2. Phân cắt **A** bằng HIO4 thu được 1 mol acetic acid, 1 mol formic acid và diacid **B** (C7H10O5) nhanh chóng bị đồng phân hóa thành monoacid **C**. **A** tác dụng với OsO4 tạo thành **D**, chất này chịu tác dụng của HIO4 thu được succinic acid, acetic acid và 4 mol formic acid. Xác định cấu trúc các chất chưa biết.
2. Coronamic acid (C6H11NO2) là một aminoacid trung gian trong quá trình sinh tổng hợp coronatine là một chất độc được cô lập từ vi khuẩn. Hydrogen hóa coronamic acid thu được ba chất **A1**, **A2**, **A3** đều có cùng công thức C6H13NO2 đều có tính quang hoạt. Có thể tổng hợp coronamic acid bằng cách cho N2CHCOOEt tác dụng với một chất **B** (C8H13NO3) rồi thủy phân sản phẩm thu được trong acid. Thủy phân **B** trong môi trường acid tạo thành 2-oxopentanoic acid. Hãy xác định cấu trúc các chất chưa biết.

**Người ra đề:**

**Phạm Văn Tuân 0398483776**

**HƯỚNG DẪN GIẢI**

**Câu 1** (*2,5 điểm*) **Động học**

Dưới đây là các giai đoạn phản ứng trong một quá trình este hóa có xúc tác là axit.

RCOOH + HA  RCOOH ---HA (1)

RCOOH ---HA + R’OH  RCOOH ---HA --- R’OH (2)

RCOOH ---HA --- R’OH  RCOOR’ + HA + H2O (3)

a. Viết phương trình phản ứng cho toàn bộ quá trình trên.

b. Các số liệu về phản ứng xúc tác axit được cho trong bảng dưới đây. Tìm biểu thức định luật tốc độ phản ứng và giá trị hằng số tốc độ, thứ nguyên của nó. Cho hằng số cân bằng của phản ứng este hóa này là đủ lớn.

[RCOOH]M [R’OH]M [HA]M Tốc độ đầu, M. phút−1

0,35 0,35 0,50 4,60

0,62 0,35 0,50 8,14

0,35 0,81 0,50 10,6

0,35 0,50 0,75 9,84

c. Cho biết giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng dựa trên biểu thức định luật tốc độ phản ứng ở câu 3c, giải thích cho câu trả lời của bạn.

d. Tốc độ đầu của phản ứng có thể được xác định bằng cách dập tắt phản ứng và xác định lượng R-OH còn lại nhờ phản ứng của nó với Cr2O72−.

i. Viết phương trình phản ứng giữa Cr2O72−  với R’-OH trong dung dịch axit. Cho rằng R’ là CH3-CH2- và sản phẩm phản ứng là Cr3+ và CH3COOH.

ii. Mô tả sự thay đổi màu sắc trong thí nghiệm xác định lượng R-OH còn lại.

|  |  |
| --- | --- |
| **Nội dung** | **Điểm** |
| a. | 0,5 |
| b.Vì hằng số cân bằng của phản ứng lớn, trong giai đoạn đầu của phản ứng, tốc độ của phản ứng nghịch là không đáng kể, có thể coi phản ứng là một chiều.  Theo định luật tác dụng khối lượng ta có: v = k. [RCOOH]a[R’OH]b[HA]c  Dựa vào kết quả thực nghiệm:  [RCOOH]M [R’OH]M [HA]M Tốc độ đầu, M. phút−1  0,35 0,35 0,50 4,60  0,62 0,35 0,50 8,14  0,35 0,81 0,50 10,6  0,35 0,50 0,75 9,84  Ta có:  v1 = k. (0,35)a(0,35)b(0,5)c = 4,60  v2 = k. (0,62)a(0,35)b(0,5)c = 8,14  v3 = k. (0,35)a(0,81)b(0,5)c = 10,6  v4 = k. (0,35)a(0,5)b(0,75)c = 9,84  Chia v2 cho v1:  =  ⇔ 1,77a = 1,75 ⇒ a ≈ 1.  Chia v3 cho v1:  =  ⇔ 2,31b = 2,30 ⇒ b = 1.  Chia v4 cho v1:  ⇔ c = 1.  Biểu thức định luật tốc độ phản ứng: v =k. [RCOOH]. [R’OH]. [HA].  Hằng số tốc độ phản ứng ở điều kiện nghiên cứu:  k1 = = 75,1 M-2. min-1  k2 =  = 75,02 M-2. min-1  k3 =  = 74,78 M-2. min-1  k4 =  = 74,97 M-2. min-1.  = 74,96 M-2. min-1. | 0,5  0,5 |
| c.  RCOOH + HA  RCOOH ---HA (1)  RCOOH ---HA + R’OH  RCOOH ---HA --- R’OH (2)  RCOOH ---HA --- R’OH  RCOOR’ + HA + H2O (3)  Để thuận tiện hơn ta kí hiệu các sản phẩm trung gian như sau:  RCOOH ---HA = C1  RCOOH ---HA --- R’OH = C2  Tốc độ phản ứng có thể được xác đinh qua biến thiên nồng độ của sản phẩm cuối cùng RCOOR’:  v == k5[C2] (4)  Ở trạng thái dừng, trong một khoảng thời gian nhất định, nồng độ của các sản phẩm trung gian không thay đổi theo thời gian:  = k3[C1][R’OH] – k4[C2] – k5[C2] = 0 (5)  Rút ra:  [C2] =  (6)  = k1[RCOOH][HA] – k-2[C1] –k3[C1][R’OH] + k4[C2] = 0 (7)  Lấy (7) + (5) ta có:  k1[RCOOH][HA] – k2[C1] – k5[C2] = 0 (8)  Rút ra:  [C1] = (9)  Khi k5 << k1, (9) trở thành:  [C1] =  (10)  Thay (10) vào (6), thu được:  [C2] =  (11).  Thay (11) vào (4) ta có:  v = k5 (12)  Đặt k= thì: v = k [RCOOH][HA][R’OH] (13)  (12) phù hợp với định luật tốc độ thực nghiệm, thu được với điều kiện  k5 << k1. Như vây, theo quan điểm động hóa học, cơ chế được đề nghị là có khả năng, trong đó giai đoạn (3) là chậm, tức là tốc độ của phản ứng (3), phản ứng tách nước, quyết định tốc độ phản ứng trong toàn bộ.  Có thể giải bài toán một cách khác:  Lần lượt đưa ra giả thiết về một giai đoạn nào là chậm và chứng minh rằng chỉ khi giai đoạn (3) chậm còn các cân bằng (1) và (2) nhanh mới có thể rút ra được phương trình động học thực nghiệm còn các giả thiết khác thì không.  Khi giai đoạn (3) quyết định tốc độ chung của phản ứng:  v == k5[C2] (4)  Dựa vào cân bằng (2):  K2 = k3/k4 = [C2]/[C1].[R’OH] trong đó K2 là hằng số cân bằng của (2)  rút ra: [C2] = K2. [C1].[R’OH] (14)  Dựa vào cân bằng (1):  K1 = k1/k2 = [C1]/[RCOOH].[HA] trong đó K1 là hằng số cân bằng của (1)  rút ra: [C1] = K1.[RCOOH] .[HA] (15)  Thay (15) vào (14):  [C2] = K2. [C1].[R’OH] = K1. K2.].[RCOOH] .[HA] [R’OH] (16)  Thay (16) vào (4):  v = k5.K1. K2.[RCOOH] .[HA] [R’OH] = k.[RCOOH] .[HA] [R’OH] (17)  với k = k5.K1. K2  Từ đây có thể kết luận rằng cơ chế được đề nghị là có khả năng, vì từ cơ chế đó có thể rút ra được biểu thức thực nghiệm của định luật tốc độ.  Điều kiện k = k5.K1. K2 cũng chính là điều kiện  trong cách giải thứ nhất, khi thêm giả thiết rằng giai đoạn (2) cũng đủ nhanh tức là k4>>k5. | 0,5 |
| d) i. 2Cr2O72−  + 3CH3CH2OH + 16H+ → 4Cr3+ + 3CH3COOH + 11H2O  ii. Màu của dung dịch đổi từ da cam sang xanh lục. | 0,25  0,25 |

**Câu 2** (*2,5 điểm*) **Cân bằng trong dung dịch**

Acqui chì được nhà hóa học Pháp Louis Gaston Plante phát minh vào năm 1859. Ở trạng thái nạp điện, điện cực bên trái của acqui (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 axit sulfuric nồng độ phần trăm C% ≈ 20 - 30%.

**a)** Xây dựng sơ đồ pin đơn giản nhất ứng với acqui chì.

**b)** Cho các thế điện cực chuẩn: 

**1.** Viết phương trình phản ứng tổng cộng xảy ra trong pin.

**2.** Tính sức điện động chuẩn của pin điện hóa.

**3.** Xác định năng lượng Gibbs chuẩn của phản ứng tổng cộng.

**4.** Tính hằng số cân bằng của phản ứng tại 25oC.

**c)** Tại mặt phân cách “Pb|chất điện li”, xảy ra tương tác hóa học tạo ra chì(II) sulfat. Viết phương trình phản ứng xảy ra.

**d)** Tại điện cực “PbO2|chất điện li”, xảy ra phản ứng hình thành chì(IV) sulfat là một chất kém bền, ít tan và có thể phân hủy giải phóng oxi trong sự có mặt của chì(IV) oxit, sản phẩm phụ là chì(II) sulfat. Viết phản ứng hình thành chì(IV) sulfat và phản ứng giải phóng oxi.

**e)** Trong một pin đã được nạp đầy ở 25oC, nồng độ cation chì(II) trong dung dịch là 9,3.10-7 M. Xác định *thế* của điện cực Pb|H2SO4 ở trạng thái này.

**f)** Dung dịch tương ứng 376 g axit sulfuric trong 1000 g nước, với hệ số hoạt độ axit  và hoạt độ của nước  Xác định sức điện động của acqui chì tại 25oC.

|  |  |
| --- | --- |
| **Nội dung** | **Điểm** |
| a) Sơ đồ pin: -Pb, PbSO4|H2SO4| PbO2, Pb+ | 0,5 |
| b) 1) Pb + PbO2 + 2H2SO4 → 2PbSO4 + 2H2O  2)  3) | 0,5 |
| c) Pb + H2SO4  → PbSO4↓ + H2↑ | 0,25 |
| d) PbO2+ 2H2SO4 → Pb(SO4)2↓+ 2H2O  PbO2+ Pb(SO4)2 → 2PbSO4+ O2↑ | 0,25 |
| e) | 0,5 |
| f) Nồng độ molan của axit:  Vậy, hoạt độ của axit:  Từ phản ứng tổng cộng khi pin hoạt động, ta có: | 0,5 |

**Câu 3:** *(2,5 điểm)* **Nhiệt động lực học - cân bằng hoá học**

Tính chất nhiệt động của một số phân tử và ion ở trạng thái tiêu chuẩn tại 25oC như sau:

C3H8(k) O2(k) CO2(k) H2O(l) (aq) OH-(aq)



(kJ/mol) -101,85 0 - 393,51 - 285,83 - 677,14 - 229,99



S0(J/molK) 269,91 205,138 213,74 69,91 - 56,9 - 10,75

Xét quá trình oxi hoá hoàn toàn 1 mol C3H8(k) với O2(k) tạo thành theo 2 cách :

a) Bất thuận nghịch

b) Thuận nghịch (trong 1 tế bào điện hoá)

1) Tính ΔH0, ΔU0, ΔS0, ΔG0 của phản ứng trong mỗi cách nói trên?

2) Tính nhiệt, công thể tích, công phi thể tích (tức là công hữu ích) mà hệ trao đổi với môi trường trong mỗi cách?

3) Tính ΔS của môi trường và ΔS tổng cộng của vũ trụ khi tiến hành quá trình theo mỗi cách.

4) Một mô hình tế bào điện hoá khác làm việc dựa trên phản ứng oxi hoá C3H8(k) bởi O2(k) khi có mặt dung dịch KOH 5M với điện cực Pt. Các loại phân tử và ion (trừ KOH) đều ở trạng thái tiêu chuẩn. Hãy viết các nửa phản ứng ở catot và anot và phản ứng tổng cộng trong tế bào điện hoá. Nếu từ tế bào điện hoá đó, ở 25oC, ta thu được dòng điện 100mA. Hãy tính công suất cực đại có thể đạt được.

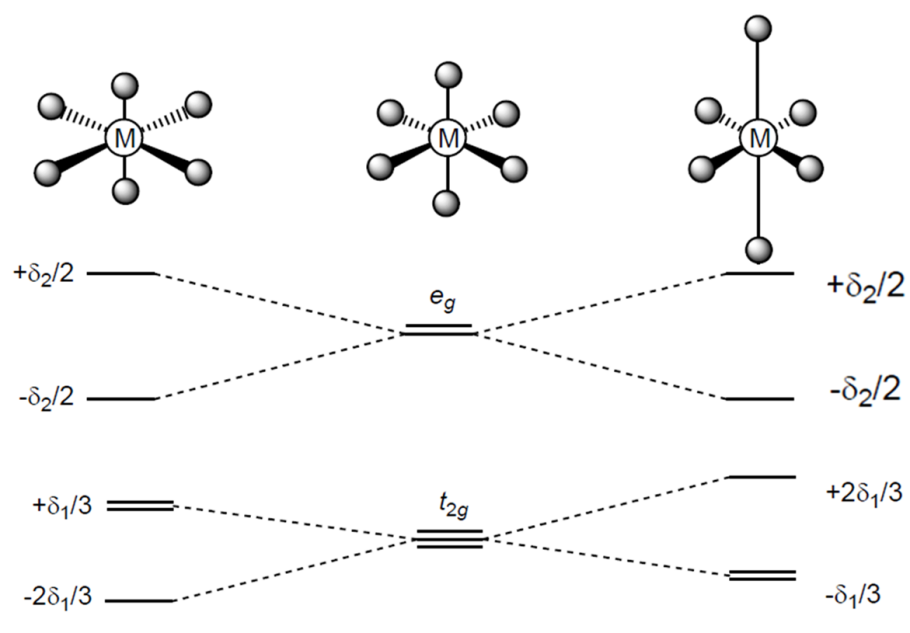
|  |  |
| --- | --- |
| **Nội dung** | **Điểm** |
| **1.**  C3H8(k) + 5O2(k) → 3CO2(k) + 4H2O(l)  1) Do các hàm H, U, S, G là hàm trạng thái nên dù tiến hành theo cách nào thì các giá trị ΔU, ΔH, ΔS, ΔG cũng như nhau với cùng trạng thái đầu và cuối. Vậy:  = 3+ 4. - - 5.  = -3. 393,51 - 285,83 .4 + 103,85 = -2220 (kJ)  = 213,74. 3 + 4.69,91 - 269,91 - 5. 205,138 = -374,74 (J/K)  = ΔH0 - T. ΔS0 = -2220 + 298,15 .374,74.10-3 = -2108,27 (kJ)  ΔU0 = ΔH0 - Δ(PV) = ΔH0 - ΔnRT = -2220 - (-3).8,314.298,15.10-3 = -2212,56(kJ) | 0,5 |
| 2) a) Quá trình bất thuận nghịch:  - Nhiệt mà hệ trao đổi với môi trường là QBTN = ΔH0 = -2220 (kJ)  - Wtt = - = -P. ΔV = -Δn(k) .RT  = 3. 8,3145.298,15 = 7436,9(J)  - W’ = 0 | 0,5 |
| 2 b) Quá trình thuận nghịch:  - QTN = T. ΔS = 298,15 (-374,74) = - 111728,731(J)  - W’max = ΔG = -2108,27(kJ) < 0 : Hệ sinh công  - Wtt = - Δn(k) .RT = 7436,9(J) > 0: hệ nhận công | 0,5 |
| 3) a) Quá trình bất thuận nghịch:  ΔSmt = = - = -= -= 7445, 916 (J/K)  ⇒ ΔS vũ trụ = ΔSmt + ΔS hệ = 7445,916 - 374,74 = 7071,176(J/K)  b) Quá trình thuận nghịch:  ΔSmt = = -=  ⇒ ΔS vũ trụ = ΔSmt + ΔS hệ = 0 | 0,5 |
| 4) Các nửa phản ứng:  Anot: C3H8 + 26OH- → 3 + 17H2O + 20e  Catot: O2 + 2H2O + 4e → 4OH-  Phản ứng tổng cộng:  C3H8(k) + 5O2(k) + 6OH-(aq) → 3 + 7H2O(l)  ⇒ Sơ đồ pin:  (-) Pt, C3H8(1atm)/KOH(5M), K2CO3(1M)/ O2(1atm), Pt (+)  = 3(-677,14) + 7.(-285,83) + 103,85 - 5.0 - 6(-229,99) = -2548,44(KJ)  = 3.(-56,9) + 7.69,91 - 269,91 - 5.205,138- 6(-10,74) = -912,43(KJ)  = = T. = -2548,44 + 298,15.912,43.10-3 = - 2276,399(KJ)  ⇒ = -= = 1,18(V)  → E = E0 - = 1,18 - lg(5)-6 = 1,19(V)  → P = E .I = 1,19 .0,1 = 0,119(W) | 0,5 |

**Câu 4** *(2,5 điểm)* **Phức chất và Hóa nguyên tố**

**1)** Sử dụng thuyết trường tinh thể hãy xác định cấu hình electron của Fe2+ trong các phức spin cao và spin thấp.

**2)** Tính năng lượng bền hóa trường tinh thể (CFSE, theo đơn vị kJ mol-1) của [Fe(CN)6]4− và [Fe(H2O)6]2+, Cho biết rằng: Δo([Fe(CN)6]4−) = 32800 cm-1, Δo([Fe(H2O)6]2+) = 10400 cm-1, năng lượng ghép đôi của Fe2+: P = 229,1 kJ mol-1.

**3)** Trong đa số trường hợp, dạng hình học của các phức bát diện



*Sự rút ngắn hoặc kéo dài liên kết theo trục z trong phức bát diện*

không tương ứng với hình bát diện đối xứng lí tưởng, mà sẽ bị

biến dạng. Hiện tượng này được giải thích bởi hiệu ứng Jahn-Teller, lí 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 dưới đây, δ1 và δ2 là năng lượng tách mức biến dạng trong các orbital của các nhóm eg và t2g.

**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)** [CrCl6]4- (spin cao). **ii)** [Mn(CN)6]4− (spin thấp). **iii)** [Mn(H2O)6]2+ (spin cao).

|  |  |
| --- | --- |
| **Nội dung** | **Điểm** |
| **1)** Vẽ giản đồ tách mức năng lượng trong trường bát diện  Cấu hình Fe2+ trong phức   * - spin cao: (t2g)4(eg)2. * - spin thấp: (t2g)6. | 0,25  0,25 |
| * **2)** * \*) Δo([Fe(CN)6]4−) = 32800 cm-1 = 6,0223.1023. 6,626.10-34.2,9979.1010. 32800= 392378,139 J/mol = 392,378 kJ.mol-1.   Δo([Fe(H2O)6]2+) = 10400 cm-1= 6,0223.1023. 6,626.10-34.2,9979.1010. 10400 = 124412,581 J.mol-1 = 124,413 kJ.mol-1.  \*) Thấy Δo([Fe(CN)6]4−) > P nên phức Fe(CN)6]4− là phức spin thấp.  còn Δo([Fe(H2O)6]2+) < P nên [Fe(H2O)6]2+ là phức spin cao.  **\*)** Năng lượng làm bền của  Fe(CN)6]4− là CFSE1 = 6.(-2/5. 392,378) + (3-1).229,1 = **-483,5072 kJ.mol-1**  [Fe(H2O)6]2+ là CFSE2 = 4.(-2/5.124,413) + 2.(3/5.124,413) + (1-1).229,1 = **-49,7652 kJ.mol-1.** | 0,25  0,25 |
| **3).**  **a)**    **b)**  Nếu phức biến dạng theo trục z kiểu rút ngắn liên kết thì theo vế trái của giản đồ trên; còn nếu kéo dãn thì theo nửa phải của giản đồ. Nên  \*) [CrCl6]4- là phức spin cao có cấu hình e kiểu (t2g)3(eg)1 có  Năng lượng làm bền khi biến dạng rút ngắn là: E1 = 1.(-21/3) + 2.(+1/3) + 1.(-2/2) = -2/2  Năng lượng làm bền khi biến dạng kéo dãn là: E2 = 2.(-1/3) + 1.(+2.1/3) + 1.(-2/2) = -2/2.  Phức chất [CrCl6]4- có xu hướng bị biến dạng. Cả hai xu hướng kéo dài và rút ngắn đều có ưu thế như nhau.  \*) [Mn(CN)6]4- là phức spin thấp có cấu hình e kiểu (t2g)5 có  Năng lượng làm bền khi biến dạng rút ngắn là: E1 = 2.(-21/3) + 3.(+1/3) = -1/3  Năng lượng làm bền khi biến dạng kéo dãn là: E2 = 4.(-1/3) + 1.(+2.1/3) = -22/2.  Phức chất [Mn(CN)6]4-có xu hướng bị biến dạng kéo dãn vì thuận lợi hơn về mặt năng lượng.  \*) [Mn(H2O)6]2+ là phức spin cao có cấu hình e kiểu (t2g)3(eg)2 có  Năng lượng làm bền khi biến dạng rút ngắn là: E1 = 1.(-21/3) + 2.(+1/3) + 1.(-2/2) + 1.(2/2) = 0  Năng lượng làm bền khi biến dạng kéo dãn là: E2 = 2.(-1/3) + 1.(+2.1/3) + 1.(-2/2) + 1.(2/2) = 0 Phức chất [Mn(H2O)6]2+ không có xu hướng bị biến dạng. Vì khi biến dạng năng lượng không thấp hơn ban đầu. | 0,75  0,25  0,25  0,25 |

**Câu 5** *(2,5 điểm)* **Đại Cương**

1. Phản ứng thủy phân ester CH3COOC2H5 trong kiềm là một phản ứng bậc hai với biểu thức vận tốc có dạng v = k[ester][OH-].Có hai cơ chế thỏa mãn biểu thức vận tốc này. Hãy đề nghị hai cơ chế và cho biết cơ chế nào ưu tiên hơn trong hai cơ chế đã đưa.
2. Hãy sắp xếp các cấu trúc sau đây theo thứ tự tăng dần tính bền liên kết amide C-N.



1. Tốc độ thủy phân dẫn xuất 7-norbornyl tosylate tăng lên khi có mặt nối đôi



1. Hãy giải thích ảnh hưởng của nối đôi đến sự tăng tốc dung môi phân
2. Khi đưa một nhóm *p*-methoxyphenyl vào vị trí 7 cũng làm tăng vận tốc phản ứng nhưng không quá nhiều. Giải thích?

|  |  |
| --- | --- |
| **Nội Dung** | **Điểm** |
| **1** | **0,75** |
|  | **0,75** |
| **3a.** | **0,5** |
| **3b.** | **0,5** |

**Câu 6** *(2,5 điểm)* **Cơ chế phản ứng và Sơ đồ tổng hợp**

**1.**Đề xuất cơ chế phản ứng cho các chuyển hoá:

1. 
2. 
3. 

**2.** Hoàn chỉnh sơ đồ tổng hợp sau đây :



|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Nội Dung** | **Điểm** |
| **1a** | Diagram, schematic  Description automatically generated | **0,5** |
| **1b** |  | **0,5** |
| **1c** |  | **0,5** |
| **2** |  | **1,0** |

**Câu 7** *(2,5 điểm)* **Xác định cấu trúc**

1. **A** (C9H16O5) là một hợp phần thu được khi thủy phân trioxacarcinose A, một hợp chất tự nhiên có khả năng làm thay đổi cấu trúc DNA. Thủy phân A bằng acid loãng thu được **B** (C7H14O4), chất này phản ứng được với bạc nitrat trong amoniac cho **C** có khả năng tạo kết tủa vàng với I2/NaOH và tạo thành hợp chất **D** (C6H10O6). **D** bị phân cắt bằng HIO4 tạo thành oxalic acid và **E** (C4H6O3) không bền nhiệt và bị tách tạo acetone khi đun nóng. Xác định cấu trúc các chất chưa biết. Biết rằng **A** không có khả năng tham gia phản ứng tráng gương hay làm mất màu nước brom, và sự phân cắt **C** bằng HIO4 cũng dẫn đến sự tạo thành **E**.
2. Xử lý geraniol (3,7-dimethylocta-6-enal) bằng [CH2=NMe2]+Cl- (muối Eschenmoser) trong sự có mặt của Et3N thu được **X1** (C11H18O). Chất này dưới ảnh hưởng của xúc tác Grubbs sẽ tạo thành **X2** (C7H10O) cho phản ứng tráng gương. **X2** phản ứng với dạng keto của 5-isopropyl-2-methylfuran-3-ol khi có sự hỗ trợ của LDA/THF tạo thành **X3** (C15H22O3). SmI2 phản ứng với **X3** để tạo thành **X4** (C15H24O3) không làm mất màu nước brom, không cho phản ứng tráng gương. Thủy phân **X4** thu được 4,7,8-trihydroxy-7-isopropyl-1,4-dimethyloctahydroazulen-5-one. Hãy xác định cấu trúc các chất chưa biết.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Nội Dung** | **Điểm** |
| **7.1** |  | **1,5** |
| **7.2** |  | **1,0** |

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

1. Stagonolide D (C10H14O4) dễ dàng bị thủy phân trong môi trường acid tạo thành **A** (C10H18O6) có tính acid, có khả năng làm mất màu 1 mol nước Br2. Phân cắt **A** bằng HIO4 thu được 1 mol acetic acid, 1 mol formic acid và diacid **B** (C7H10O5) nhanh chóng bị đồng phân hóa thành monoacid **C**. **A** tác dụng với OsO4 tạo thành **D**, chất này chịu tác dụng của HIO4 thu được succinic acid, acetic acid và 4 mol formic acid. Xác định cấu trúc các chất chưa biết.
2. Coronamic acid (C6H11NO2) là một aminoacid trung gian trong quá trình sinh tổng hợp coronatine là một chất độc được cô lập từ vi khuẩn. Hydrogen hóa coronamic acid thu được ba chất **A1**, **A2**, **A3** đều có cùng công thức C6H13NO2 đều có tính quang hoạt. Có thể tổng hợp coronamic acid bằng cách cho N2CHCOOEt tác dụng với một chất **B** (C8H13NO3) rồi thủy phân sản phẩm thu được trong acid. Thủy phân **B** trong môi trường acid tạo thành 2-oxopentanoic acid. Hãy xác định cấu trúc các chất chưa biết.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Nội Dung** | **Điểm** |
| **8.1** |  | **1,25** |
| **8.2** |  | **1,25** |

**Người ra đề:**

**Phạm Văn Tuân 0398483776**