|  |  |
| --- | --- |
| HỘI CÁC TRƯỜNG THPT CHUYÊN  VÙNG DUYÊN HẢI VÀ ĐỒNG BẰNG BẮC BỘ  **TRƯỜNG PT VÙNG CAO VIỆT BẮC**  **---------------------**  **ĐỀ THI ĐỀ XUẤT** | **KÌ THI HỌC SINH GIỎI NĂM 2023**  **MÔN THI: HÓA HỌC LỚP 11**  *Thời gian làm bài:* ***180*** *phút* |

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

**1.1.** Một chất A có thể đồng thời biến đổi thành chất B và chất C theo sơ đồ sau:



Với k, E, ΔG lần lượt là hằng số tốc độ phản ứng, năng lượng hoạt động hóa và biến thiên năng lượng Gibbs. Cho: EAB < EAC; kAB = kAC ở 298K; =  và ΔG của cả 2 phản ứng ít phụ thuộc vào nhiệt độ.

Để tăng độ chọn lọc của sự tạo thành B, cần phải tăng hay giảm nhiệt độ, tại sao?

**1.2.** Cho phản ứng pha khí: N2O5 (h)→ 2NO2 (k)+ O2 (k) (1).

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). Tính đạo hàm d[N2O5]/dt tại thời điểm đó.

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

**d)** Nếu phản ứng được viết ở dạng dưới đây, thì các giá trị tính được ở **b**) và  **c**) thay đổi thế nào?

2N2O5 (h) → 4NO2 (k) + O2 (k) (2)

GọiK(1), ΔGO(1); K(2), ΔGO(2) lần lượt là hằng số cân bằng và biến thiên năng lượng Gibbs của phản ứng (1) và (2). Ở cùng nhiệt độ và áp suất, hãy tìm biểu thức liên hệ ΔGO(1) với ΔGO(2); K(1) với K(2).

**1.3.** Cho phản ứng pha khí : 2NO (k) + O2 (k) → 2NO2 (k) (3)

Phản ứng (3) tuân theo định luật tốc độ thực nghiệm v = k[NO]2[O2].

Giả định rằng phản ứng không diễn ra theo một giai đoạn sơ cấp. Hãy đề nghị một cơ chế có khả năng cho phản ứng (3) và chứng tỏ rằng cơ chế ấy phù hợp với thực nghiệm động học.

**Câu 2.** *(2,5 điểm):* **Cân bằng và phản ứng trong dung dịch. Pin điện – Điện phân**

**1.** Hãy trình bày cách thiết lập sơ đồ pin sao cho khi pin hoạt động thì xảy ra phản ứng:

H3AsO4 + NH3 →  + 

**2.** Tính sức điện động của pin ở điều kiện tiêu chuẩn ().

**3.** Biết = 0,025 M; = 0,010 M.

a) Tính sức điện động của pin.

b) Tính thế của từng điện cực khi hệ đạt trạng thái cân bằng.

*Cho*:= 2,13; 6,94; 11,50; (pKa = - lgKa, với Ka là hằng số phân li axit).

 1 atm; ở 25 oC: 

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

Tính chất nhiệt động của một số phân tử và ion ở trạng thái tiêu chuẩn tại 250C như sau:

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | C3H8 (*k*) | O2(*k*) | CO2(*k*) | H2O (*l*) | CO32-(*aq.*) | OH- (*aq*.) |
| ΔH0s (kJmol-1) | - 103,85 | 0 | -393,51 | -285,83 | - 677,14 | - 229,99 |
| S0(J.K-1mol-1) | 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 CO2 (*k*) và

H2O (*l*), phản ứng được tiến hành ở 250C, điều kiện tiêu chuẩn, theo 2 cách:

a) Bất thuận nghịch và b) Thuận nghịch (trong một 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 hóa khác làm việc dựa trên phản ứng oxi hoá C3H8 (*k*) bởi O2(*k*) khi có mặt dung dịch KOH 5 M 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 catôt, ở anôt và phản ứng tổng cộng trong tế bào điện hoá. Nếu từ tế bào điện hoá đó, ở 250C, ta thu được dòng điện 100 mA, hãy tính công suất cực đại có thể đạt được.

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

Magie là một kim loại dễ cháy. Một khi đã được khơi mào thì rất khó có khả năng dập tắt do nó có thể cháy được trong nước, khí cacbonđioxit và nitơ. Khi đun nóng magie kim loại trong khí quyển N2 thì tạo thành một chất bột màu trắng hơi vàng **A**.Thuỷ phân **A** cho khí **B** không màu tan trong nước tạo thành dung dịch bazơ. Phản ứng của **B** với dung dịch nước của anion hypoclorit tạo thành ion clorua, nước và hợp chất **C** tan được trong nước. **B** phản ứng với hiđro peroxit cũng tạo thành **C** và nước. Khi đun nóng khí không màu **B** với natri kim loại sẽ tạo thành hợp chất rắn **D** và khí hydro. Phản ứng của **D** với đinitơ oxit tạo khí amoniac, natri hidroxit rắn và hợp chất rắn **E**. Khi đun nóng **E** nó sẽ phân huỷ tạo natri kim loại và khí nitơ.

a,Viết các phản ứng tạo thành các chất **A, B, C, D,** và **E**.

b, Vẽ cấu trúc Lewis cho anion **E**. Chỉ ra cấu trúc cộng hưởng bền nhất.

c,Viết phương trình cho phản ứng của **E** với axit sunfuric để tạo ra axit hydrazoic (HN3) và natri sunfat.

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

**1.** Sắp xếp (có giải thích) theo trình tự tăng dần tính axit của các chất trong từng dãy sau:

a) Axit: benzoic, phenyletanoic, 3-phenylpropanoic, xiclohexyletanoic,

b)

1-metylxiclohexan-cacboxylic.



2. Sắp xếp (có giải thích) theo trình tự tăng dần nhiệt độ nóng chảy của các chất sau:



**Câu 6.** *(2,5 điểm):* **Sơ đồ tổng hợp hóa hữu cơ. Cơ chế phản ứng hóa hữu cơ**

Sildenafil (một loại thuốc tăng lực) được tổng hợp theo sơ đồ:



**1**. Hãy hoàn chỉnh dãy phản ứng trên, biết rằng:

\* Quá trình chuyển sang **G** có tạo thành axit sunfonic trung gian sau đó mới chuyển thành sunfonyl clorua.

\* N,N,-cacbonylđiimiđazol (CDI) là một loại tác nhân dùng để hoạt hoá axit cacboxylic cho phản ứng thế nucleophin của nhóm cacbonyl.

**2**. Viết cơ chế phản ứng chuyển[**I**] thành **K**.

**Câu 7.** *(2,5 điểm)*: **Xác định cấu trúc các hợp chất hữu cơ**

**1**. Hợp chất **A** (C10H18O) được phân lập từ một loại tinh dầu ở Việt Nam. **A** không làm mất màu nước brom và dung dịch thuốc tím loãng, cũng không tác dụng với hiđro có xúc tác niken, nhưng lại tác dụng với axit clohiđric đậm đặc sinh ra 1-clo-4-(1-clo-1-metyletyl)-1-metylxiclohexan. Hãy đề xuất cấu trúc của **A**.

**2**. Hợp chất **B** (C10H20O2 ) có trong một loại tinh dầu ở Nam Mỹ. Từ **B** có thể tổng hợp được **A** bằng cách đun nóng với axit.

a. Viết công thức cấu tạo và gọi tên **B**.

b. Dùng công thức cấu trúc, viết phương trình phản ứng và trình bày cơ chế đầy đủ của phản ứng tổng hợp **A**.

**3**.Hợp chất **B** thường được điều chế từ **C** (2,6,6-trimetylbixiclo[3.1.1] hept-2-en) có trong dầu thông. Dùng công thức cấu tạo, viết phương trình phản ứng và chỉ rõ các liên kết của **C** bị đứt ra.

**4**. Trong cây long não có hợp chất **D** tên là 1,7,7-trimetylbixiclo[2.2.1]heptan-2-on (hay là campho).

Viết sơ đồ các phản ứng tổng hợp **D** từ **C** và cho biết cơ chế của giai đoạn đầu.

**5**. Về cấu tạo hóa học, các hợp chất **A, B, C** và **D** ở trên có đặc điểm gì chung nhất? minh họa vắn tắt đặc điểm đó trên các công thức cấu tạo của chúng.

**Câu 8.** *(2,5 điểm)*: **Hóa học hợp chất thiên nhiên**

|  |  |
| --- | --- |
| Apiin là một flavon-glycozit có trong cây cần tây, mùi tây. Thủy phân apiin có xúc tác enzim β-glycosidaza, thu được **A** (apigenin,công thức phân tửlàC15H10O5), **B** (C6H12O6) và **C** (C5H10O5). Metyl hóa hoàn toàn apiin bởi CH3I/Ag2O, sau đó thuỷ phân sản phẩm thì thu được **D** (C17H14O5), **E** (C9H18O6) và **F** (C8H16O5). Oxi hóa **E** bằng CrO3/H2SO4, thu được sản phẩm chính là axit (2S),(3S)-đimetoxisucxinic. Khi cắt mạch *Ruff* **C** thì thu được **G** (C4H8O4). |  |

Mặt khác, **C** chuyển hóa được theo sơ đồ dưới đây:



**1.** Xác định cấu trúc của **B**.

**2**. Vẽ công thức Havooc của các đồng phân có thể tồn tại của **C** khi ở dạng furanozơ.

**3**. Vẽ cấu trúc của **C1, C2, C3, C4** và **C5**.

**4**. Vẽ cấu trúc của apiin, biết phần đisaccarit liên kết với nguyên tử cacbon ở vị trí số 7 của **A**.

*Cho:* **E** và **F** là các monosaccarit thuộc dãy D, có thể tồn tại ở dạng hỗn hợp các đồng phân anome;

Khi **B** ở dạng α-piranozơ và **C** ở dạng β-furanozơ thì đều phản ứng được với 1 đương lượng (CH3)2CO/H2SO4;  **C** có tính quang hoạt, còn **G** không có tính quang hoạt; **C** và **G** đều tham gia phản ứng Tolenxơ.

**Hết**

|  |  |
| --- | --- |
| HỘI CÁC TRƯỜNG THPT CHUYÊN  VÙNG DUYÊN HẢI VÀ ĐỒNG BẰNG BẮC BỘ  **TRƯỜNG PT VÙNG CAO VIỆT BẮC**  **---------------------**  **ĐÁP ÁN ĐỀ THI ĐỀ XUẤT** | **KÌ THI HỌC SINH GIỎI NĂM 2023**  **MÔN THI: HÓA HỌC LỚP 11**  *Thời gian làm bài:* ***180*** *phút* |

**Câu 1: (2,5 điêm) Tốc độ phản ứng**

**1.1.** Một chất A có thể đồng thời biến đổi thành chất B và chất C theo sơ đồ sau:



Với k, E, ΔG lần lượt là hằng số tốc độ phản ứng, năng lượng hoạt động hóa và biến thiên năng lượng Gibbs. Cho: EAB < EAC; kAB = kAC ở 298K; =  và ΔG của cả 2 phản ứng ít phụ thuộc vào nhiệt độ.

Để tăng độ chọn lọc của sự tạo thành B, cần phải tăng hay giảm nhiệt độ, tại sao?

**1.2.** Cho phản ứng pha khí: N2O5 (h)→ 2NO2 (k)+ O2 (k) (1).

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). Tính đạo hàm d[N2O5]/dt tại thời điểm đó.

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

**d)** Nếu phản ứng được viết ở dạng dưới đây, thì các giá trị tính được ở **b**) và  **c**) thay đổi thế nào?

2N2O5 (h) → 4NO2 (k) + O2 (k) (2)

GọiK(1), ΔGO(1); K(2), ΔGO(2) lần lượt là hằng số cân bằng và biến thiên năng lượng Gibbs của phản ứng (1) và (2). Ở cùng nhiệt độ và áp suất, hãy tìm biểu thức liên hệ ΔGO(1) với ΔGO(2); K(1) với K(2).

**1.3.** Cho phản ứng pha khí : 2NO (k) + O2 (k) → 2NO2 (k) (3)

Phản ứng (3) tuân theo định luật tốc độ thực nghiệm v = k[NO]2[O2].

Giả định rằng phản ứng không diễn ra theo một giai đoạn sơ cấp. Hãy đề nghị một cơ chế có khả năng cho phản ứng (3) và chứng tỏ rằng cơ chế ấy phù hợp với thực nghiệm động học.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 1** | **Đáp án** | **Điểm** |
| **1.1** | **(1)**  **(2)**  Chia vế (1) cho (2) rồi lấy logarit 2 vế nhận được:    Bởi ZAB và ZAC là hằng số, EAC - EAB > 0 → Khi T↓ thì kAB/kAC↑.  Như vậy, để tăng độ chọn lọc B thì cần tăng nhiệt độ. | **0,75** |
| **1.2** | **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** | **0,25** |
| **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**  Trong phản ứng bậc 1, khi nồng độ giảm đi một nửa (so với ban đầu) thì tốc độ phản ứng cũng giảm đi một nửa  v(t = t1/2) = = (1/2)v(ban đầu)  → = - (1/2)v(ban đầu) = **-7,1.10-8 mol.L-1.s-1** | **0,25** |
| **c)** Thời gian phản ứng bán phần của phản ứng bậc 1 không phụ thuộc vào nồng độ đầu. Để khối lượng N2O5 còn lại 12,5% (1/8 nồng độ đầu) cần thời gian 3 lần thời gian phản ứng bán phần:  t = 3.2.104 s = **6.104 s** | **0,25** |
| **d)** Vì tốc độ phân hủy N2O5, biểu thị bởi  không đổi nên các giá trị trên vẫn không đổi.  Học sinh có thể suy luận cách khác, nếu đúng vẫn được đủ điểm.  \* So sánh  ; ; → K(1) = K(2)1/2.  (p\* là áp suất riêng phần ở trạng thái cân bằng)  ΔGO(1) = -RTlnK(1) = -(1/2)RTlnK(2);  ΔGO(2) = -RTlnK(2) → ΔGO(1) = (1/2)ΔGO(2) | **0,25** |
| **1.3** | Phản ứng có thể xảy ra theo cơ chế hai giai đoạn:  2NO  N2O2 (a) (nhanh)  N2O2 + O2  2NO2 (b) (chậm)  Cộng (a) với (b) sẽ thu được phản ứng tổng cộng (3).  Giai đoạn (b)chậm, quyết định tốc độ chung của phản ứng, nên:  v = k2[N2O2][ O2] (\*)  Do giai đoạn (b) chậm và (a) nhanh nên có thể coi cân bằng (a) được thiết lập, khi đó có:  [N2O2]/[NO]2 = k1/k-1 → [N2O2] = (k1/k-1)[NO]2  (2\*)  Thay (2\*) vào (\*) thu được:  v = (k1/k-1)k2[NO]2[ O2] = k[NO]2[ O2] với k = (k1/k-1)k2.  Như vậy từ cơ chế giả định có thể rút ra được định luật tốc độ thực nghiệm. Cơ chế là có khả năng.  *Chú ý: Thí sinh có thể đưa ra cơ chế khác. Nếu chứng minh chặt chẽ rằng cơ chế đó phù hợp với thực nghiệm thì cho đủ điểm.* | **0,75** |

**Câu 2: (2,5 điểm) Cân bằng và phản ứng trong dung dịch. Pin điện – Điện phân**

**1.** Hãy trình bày cách thiết lập sơ đồ pin sao cho khi pin hoạt động thì xảy ra phản ứng:

H3AsO4 + NH3 →  + 

**2.** Tính sức điện động của pin ở điều kiện tiêu chuẩn ().

**3.** Biết = 0,025 M; = 0,010 M.

a) Tính sức điện động của pin.

b) Tính thế của từng điện cực khi hệ đạt trạng thái cân bằng.

*Cho*:= 2,13; 6,94; 11,50; (pKa = - lgKa, với Ka là hằng số phân li axit).

 1 atm; ở 25 oC: 

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 2** | **Đáp án** | **Điểm** |
|  | **1.** Phản ứng xảy ra trong pin được tổ hợp từ các cân bằng sau:  H3AsO4  H+ +  NH3 +H+    H3AsO4 + NH3   +  K (\*)  Như vậy các cân bằng trên đều liên quan đến quá trình cho - nhận H+, do đó có thể chọn điện cực hiđro để thiết lập pin. Vì giá trị thế của điện cực hiđro  () phụ thuộc vào [H+]:    nên điện cực platin nhúng trong dung dịch H3AsO4 (có [H+] lớn hơn) có thế dương hơn, sẽ là catot. Ngược lại điện cực platin nhúng trong dung dịch NH3 sẽ là anot. Vậy ta có sơ đồ pin:  (-) Pt(H2) │ NH3(aq) ║ H3AsO4(aq) │ Pt (H2) (+)  = 1atm = 1atm | **0,75** |
|  | **2**. Quá trình oxi hóa xảy ra trên anot:  H2  2H++ 2e K = 1  2 NH3 +H+ = (109,24)2  2 NH3 + H2 2 + 2e  (1)  =  = - 0,547 (V)  Quá trình khử xảy ra trên catot:  2 H3AsO4  H+ +  = (10-2,13)2  2H++ 2e H2 K = 1  2H3AsO4 + 2e  H2 + 2  (2)  =  = - 0,126 (V)  Vậy =  -  = 0,421 (V).  (***Hoặc*** từ (\*) ta có: K = Ka1.(Ka)-1 = 10E/0,0592 → E0pin = E = 0,421 (V)) | **0,75** |
|  | **3.** Do sự phân li của nước trong dung dịch NH3 0,010 M và trong dung dịch H3AsO4 0,025 M không đáng kể, nên:  a) Tại dung dịch của nửa pin trái:  NH3 +H2O + OH- Kb = 10-4,76  [ ] 0,010-x x x  [] = [OH-] = x = 4,08.10-4 (M);  [NH3] = 9,59.10-3 (M); [H+] = 2,45.10-11 (M)  Từ (1), ta có: Ea =  +  Vì  1atm nên: Ea = -0,547 + = - 0,63 (V)  (***Hoặc*** Ea = 0,0592.lg[H+])  Đối với H3AsO4, vì Ka1 Ka2Ka3 nên tại dung dịch của nửa pin phải:  H3AsO4  H+ +  Ka1 =10-2,13  [ ] 0,025-x x x  [] = [H+] = x = 0,0104 (M); [H3AsO4] = 0,0146 (M)  Từ (2), ta có: Ec =  +  Ec = -0,126 + - 0,12 (V)  (***Hoặc*** Ec = 0,0592.lg[H+])  HHH  Epin = - 0,12 + 0,63 = 0,51 (V)  b) Khi hệ đạt trạng thái cân bằng thì thế của 2 điện cực bằng nhau: Ec = Ea  H3AsO4 + NH3   +  K = 107,11  0,025 0,010  0,015 - 0,010 0,010  Hệ thu được gồm:  0,010 M;  0,010 M; H3AsO4 0,015 M. Do sự phân li của và của nước không đáng kể, do đó pH của hệ được tính theo cân bằng:  H3AsO4  H+ +  K=10-2,13  [ ] 0,015-x x 0,010+x  [H+] = x = 4,97.10-3 (M); [H3AsO4]  0,010 (M); []  0,015 (M).  Ea = Ec =  +  = - 0,126 +  - 0,136 (V)  (***Hoặc*** Ea = Ec = 0,0592.lg[H+]) | **1.0** |

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

Tính chất nhiệt động của một số phân tử và ion ở trạng thái tiêu chuẩn tại 250C như sau:

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | C3H8 (*k*) | O2(*k*) | CO2(*k*) | H2O (*l*) | CO32-(*aq.*) | OH- (*aq*.) |
| ΔH0s (kJmol-1) | - 103,85 | 0 | -393,51 | -285,83 | - 677,14 | - 229,99 |
| S0(J.K-1mol-1) | 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 CO2 (*k*) và

H2O (*l*), phản ứng được tiến hành ở 250C, điều kiện tiêu chuẩn, theo 2 cách:

a) Bất thuận nghịch và b) Thuận nghịch (trong một 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 hóa khác làm việc dựa trên phản ứng oxi hoá C3H8 (*k*) bởi O2(*k*) khi có mặt dung dịch KOH 5 M 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 catôt, ở anôt và phản ứng tổng cộng trong tế bào điện hoá. Nếu từ tế bào điện hoá đó, ở 250C, ta thu được dòng điện 100 mA, hãy tính công suất cực đại có thể đạt được.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 3** | **Đáp án** | **Điểm** |
| **1** | Tính ΔH0, ΔU0, ΔS0, ΔG0 của phản ứng  C3H8(k) + 5O2(k) -> 3CO2(k) + 4H2O(l)  ΔH0 (pư) = - 2220,00 kjmol-1; ΔS0 (pư) = - 374,74 JK-1mol-1;  ΔU0 (pư) = ΔH0 (pư) - Δ(pV) = ΔH0 - Δ(n khí RT) =  - 2220,00 .103 jmol-1 - (-3mol . 8,3145 JK-1mol-1 . 298,15K )  = - 2220,00 . 103 jmol-1 + 7436,90 jmol-1 . ΔU0 = - 2212,56. 103 jmol-1.  ΔG0 = ΔH0 - T ΔS0 = [- 2220,00 . 103 - (298,15) . (-374,74) ]Jmol-1  ΔG0 = - 2108,33 kjmol-1.  Vì H, U, S, G là các hàm trạng thái của hệ nên dù tiến hành theo cách thuận nghịch hay bất thuận nghịch mà trạng thái đầu và trạng thái cuối của hai cách giống nhau thì các đại lượng ΔH, ΔU, ΔS, ΔG cũng vẫn bằng nhau. | **0,5** |
| **2** | Tính nhiệt, công thể tích, công phi thể tích mà hệ trao đổi.  a) Quá trình bất thuận nghịch  - Nhiệt trao đổi của hệ q = ΔH0  - Công thể tích Wtt = ∫-pdV = -pΔV = - ΔnkRT  Δnk = - 3 mol -> Wtt = -(3mol) . 8,3145 JK-1mol-1 . 298,15K = +7436,90 Jmol-1 >0 hệ nhận công.  - Công phi thể tích = 0  b) Quá trình thuận nghịch.  - Tổng năng lượng mà hệ trao đổi với môi trường là ΔH0 trong đó nhiệt trao đổi là :  TΔS = 298,15K . (-374,74) JK-1mol-1) = -111,29 KJmol-1.  - Công thể tích: Wtt = -ΔnkRT = + 7436,90 Jmol-1 > 0 hệ nhận công  - Công phi thể tích cực đại: W' = ΔG0 = - 2108,33 KJmol-1 <0 hệ sinh công | **0,5**  **0,5** |
| **3** | Tính ΔS của môi trường và ΔS tổng cộng.  a) Quá trình bất thuận nghịch ΔShệ = -374,74JK-1mol-1.  ΔSmôi trường = qmt/T = - ΔHhệ /T = 2220.103jmol-1/298,15 = 7445,92 JK-1mol-1  ΔStổng cộng(vũ trụ) = ΔHhệ + ΔSmôi trường =  = 7071,18 JK-1mol-1 > 0 => phản ứng tự phát.  b) Quá trình thuận nghịch  ΔShệ = -374,74JK-1mol-1.  ΔSmôi trường = qmt/T = - qhệ /T =  = +111,7287 KJmol-1/298,15K = + 374,74 JK-1mol-1.  ΔStổng cộng(vũ trụ) = ΔHhệ + ΔSmôi trường = 0. | **0,25**  **0,25** |
| **4** | Các nửa phản ứng  anốt: C3H8 + 26OH- - 20e -> 3CO32- + 17 H2O  catốt: O2+ 2H2O + 4e -> 4OH-  C3H8(k) + 5O2 (k) + 6OH- (aq) -> 3CO32- + 7H2O (l)  (L, anốt ) : Pt C3H8 | KOH , K2CO3 | O2 | Pt (catốt, R)  Công suất cực đại: P = IE I = 0,1A  E0 = - ΔG0 / νF  ΔG0 (pư) = ΔH0 (pư) - TΔS0 (pư)  ΔH0 (pư) = [ 3 ΔH0s (CO32-) + 7ΔH0s (H2O)] - [ΔH0s (C3H8) + 6ΔH0s (OH-)]  ΔH0 (pư) = -2548,44 KJ mol-1  ΔS0 (pư) = [ 3 S0 (CO32-)  + 7 S0(H2O)] - [ S0(C3H8) + 5 S0(O2) + 6S0(OH -)]  ΔS0 (pư) = - 912,43 J K-1mol-1.  ΔG0 (pư) = - 2548,44 .103 J mol-1 - 298,15 K . ( -912,43 J K-1mol-1)  ΔG0 (pư) = - 2276399 J mol-1.  E0 = - ΔG0 / νF = + = 1,18 (V)  E = E0 +  P = I.E = 0,1 A x 1,19 V = 0,119 W. | **0,5** |

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

Magie là một kim loại dễ cháy. Một khi đã được khơi mào thì rất khó có khả năng dập tắt do nó có thể cháy được trong nước, khí cacbonđioxit và nitơ. Khi đun nóng magie kim loại trong khí quyển N2 thì tạo thành một chất bột màu trắng hơi vàng **A**.Thuỷ phân **A** cho khí **B** không màu tan trong nước tạo thành dung dịch bazơ. Phản ứng của **B** với dung dịch nước của anion hypoclorit tạo thành ion clorua, nước và hợp chất **C** tan được trong nước. **B** phản ứng với hiđro peroxit cũng tạo thành **C** và nước. Khi đun nóng khí không màu **B** với natri kim loại sẽ tạo thành hợp chất rắn **D** và khí hydro. Phản ứng của **D** với đinitơ oxit tạo khí amoniac, natri hidroxit rắn và hợp chất rắn **E**. Khi đun nóng **E** nó sẽ phân huỷ tạo natri kim loại và khí nitơ.

a,Viết các phản ứng tạo thành các chất **A**, **B, C, D,** và **E**.

b, Vẽ cấu trúc Lewis cho anion **E**. Chỉ ra cấu trúc cộng hưởng bền nhất.

c,Viết phương trình cho phản ứng của **E** với axit sunfuric để tạo ra axit hydrazoic (HN3) và natri sunfat.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 4** | **Đáp án** | **Ðiểm** |
|  | **a.** A là Mg3N2 B là NH3  C là N2H4  D là NaNH2  E là NaN3 | **0,25**  **1,5** |
|  | **b,** Các cấu trúc Lewis của ion azit của E là:  ↔  ↔  (1) (2) (3)  Cấu trúc (1) là bền nhất | **0,5** |
|  | **c.** 2 NaN3+ H2SO4 → 2 HN3 + Na2SO4 | **0,25** |

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

**1.** Sắp xếp (có giải thích) theo trình tự tăng dần tính axit của các chất trong từng dãy sau:

a) Axit: benzoic, phenyletanoic, 3-phenylpropanoic, xiclohexyletanoic,

b)

1-metylxiclohexan-cacboxylic.



2. Sắp xếp (có giải thích) theo trình tự tăng dần nhiệt độ nóng chảy của các chất sau:



|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 5** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **1**. | **a**)    Các gốc hiđrocacbon có hiệu ứng +I lớn thì Ka giảm và -I lớn thì Ka | **0,75** |
| **b)**    Vì: - I1 < - I2 nên (C) có tính axit lớn hơn (D).  (A) và (B) có N nên tính axit lớn hơn (D) và (C)  (A) có liên kết hiđro nội phân tử làm giảm tính axit so với (B). | **0,75** |
| **2**. | Tăng dần nhiệt độ nóng chảy của các chất:  Vì:  M C < MA.  (B) có thêm liên kết hiđro liên phân tử với N của phân tử khác. | **1,0** |

**Câu 6.** (*2,5* *điểm*) **Sơ đồ tổng hợp hóa hữu cơ. Cơ chế phản ứng hóa hữu cơ**

Sildenafil (một loại thuốc tăng lực) được tổng hợp theo sơ đồ:



**1**. Hãy hoàn chỉnh dãy phản ứng trên, biết rằng:

\* Quá trình chuyển sang **G** có tạo thành axit sunfonic trung gian sau đó mới chuyển thành sunfonyl clorua.

\* N,N,-cacbonylđiimiđazol (CDI) là một loại tác nhân dùng để hoạt hoá axit cacboxylic cho phản ứng thế nucleophin của nhóm cacbonyl.

**2**. Viết cơ chế phản ứng chuyển[**I**] thành **K**.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 6** | **Đáp án** | **Điểm** |
|  |  | **1,0** |
|  |  | **1,0** |
|  | **2**. Cơ chế từ [**I**] sang **K** | **0,5** |

**Câu 7.** *(2,5 điểm)*: **Xác định cấu trúc các hợp chất hữu cơ**

**1**. Hợp chất **A** (C10H18O) được phân lập từ một loại tinh dầu ở Việt Nam. **A** không làm mất màu nước brom và dung dịch thuốc tím loãng, cũng không tác dụng với hiđro có xúc tác niken, nhưng lại tác dụng với axit clohiđric đậm đặc sinh ra 1-clo-4-(1-clo-1-metyletyl)-1-metylxiclohexan. Hãy đề xuất cấu trúc của **A**.

**2**. Hợp chất **B** (C10H20O2 ) có trong một loại tinh dầu ở Nam Mỹ. Từ **B** có thể tổng hợp được **A** bằng cách đun nóng với axit.

a. Viết công thức cấu tạo và gọi tên **B**.

b. Dùng công thức cấu trúc, viết phương trình phản ứng và trình bày cơ chế đầy đủ của phản ứng tổng hợp **A**.

**3**.Hợp chất **B** thường được điều chế từ **C** (2,6,6-trimetylbixiclo[3.1.1] hept-2-en) có trong dầu thông. Dùng công thức cấu tạo, viết phương trình phản ứng và chỉ rõ các liên kết của **C** bị đứt ra.

**4**. Trong cây long não có hợp chất **D** tên là 1,7,7-trimetylbixiclo[2.2.1]heptan-2-on (hay là campho).

Viết sơ đồ các phản ứng tổng hợp **D** từ **C** và cho biết cơ chế của giai đoạn đầu.

**5**. Về cấu tạo hóa học, các hợp chất **A, B, C** và **D** ở trên có đặc điểm gì chung nhất? minh họa vắn tắt đặc điểm đó trên các công thức cấu tạo của chúng.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 7** | **Đáp án** | **Điểm** |
|  | 1. Xác định công tức cấu trúc của A(C10H18O)   **A** có độ chưa bão hoà là 2;  **A** không làm mất mầu dung dịch nước brom và dung dịch thuốc tím loãng chứng tỏ trong A không có nối đôi hay nối ba;  **A** không tác dụng với hiđro trên chất xúc tác niken chứng tỏ trong **A** không có nhóm chức cacbonyl;  **A** tác dụng với axit clohiđric đậm đặc sinh ra 1-clo-4-(1-clo-1-metyletyl)-1-metylxiclohexan, trong **A** có vòng no và có liên kết ete.  Suy ra công thức cấu trúc của **A** | **0,5** |
|  | Suy ra **B** là một điol có bộ khung cacbon như **A**    Gọi tên **B**: 1-hiđroxi-4-(-1-hiđroxi-1-metyletyl)-1-metylxiclohexan | **0,5** |
|  | b. Dùng công thức cấu trúc, viết phương trình phản ứng và trình bày cơ chế đầy đủ của phản ứng.  Cả 2 dạng trans và cis của **B** đều ở cấu dạng ghế bền vững, tuy vậy cấu dạng ghế không thể tham gia đóng vòng mà phải đi qua dạng thuyền kém bền. Dạng thuyền sẽ tham gia phản ứng SN1 nội phân tử. | **0,5** |
|  | **3.** Liên kết của C bị đứt ở các đường chấm chấm: | **0,25** |
|  |  | **0,5** |
|  | **5.** Đặc điểm chung nhất về cấu tạo hoá học: mỗi phân tử gồm 2 đơn vị isopren (hoặc isopentan) nối với nhau. | **0,25** |

**Câu 8.** *(2,5 điểm)*: **Hóa học hợp chất thiên nhiên**

|  |  |
| --- | --- |
| Apiin là một flavon-glycozit có trong cây cần tây, mùi tây. Thủy phân apiin có xúc tác enzim β-glycosidaza, thu được **A** (apigenin,công thức phân tửlàC15H10O5), **B** (C6H12O6) và **C** (C5H10O5). Metyl hóa hoàn toàn apiin bởi CH3I/Ag2O, sau đó thuỷ phân sản phẩm thì thu được **D** (C17H14O5), **E** (C9H18O6) và **F** (C8H16O5). Oxi hóa **E** bằng CrO3/H2SO4, thu được sản phẩm chính là axit (2S),(3S)-đimetoxisucxinic. Khi cắt mạch *Ruff* **C** thì thu được **G** (C4H8O4). |  |

Mặt khác, **C** chuyển hóa được theo sơ đồ dưới đây:



**1.** Xác định cấu trúc của **B**.

**2**. Vẽ công thức Havooc của các đồng phân có thể tồn tại của **C** khi ở dạng furanozơ.

**3**. Vẽ cấu trúc của **C1, C2, C3, C4** và **C5**.

**4**. Vẽ cấu trúc của apiin, biết phần đisaccarit liên kết với nguyên tử cacbon ở vị trí số 7 của **A**.

*Cho:* **E** và **F** là các monosaccarit thuộc dãy D, có thể tồn tại ở dạng hỗn hợp các đồng phân anome;

Khi **B** ở dạng α-piranozơ và **C** ở dạng β-furanozơ thì đều phản ứng được với 1 đương lượng (CH3)2CO/H2SO4;  **C** có tính quang hoạt, còn **G** không có tính quang hoạt; **C** và **G** đều tham gia phản ứng Tolenxơ.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 8** | **Đáp án** | **Điểm** |
|  | 1. Từ các dẫn xuất metyl, **E** và **F**, suy được thứ tự liên kết của các monosaccrit: **C**-**B**-**Apigenin**.  *Xác định* ***B***.  Kết hợp điều kiện **B** ở dạng α-piranozơ phản ứng được với 1 đương lượng axeton và sản phẩm oxi hóa **E** là axit (2S),(3S)-đimetoxisucxinic, suy ra **B** có thể là  D-glucozơ, D-sorbozơ,…    Khi **B** là D-glucozơ: Hai nhóm cacboxyl được tạo thành do oxi hóa nhóm OH ở C2 và OH ở C5 của **E**. Do vậy, **C** liên kết với **B** qua vị trí **2**. | **0,75** |
|  | **2**. *Xác định đường* ***C***. Theo đầu bài **C** là monosaccarit dãy D, có tính quang hoạt, khi cắt mạch *Ruff* cho **G** không quang hoạt, suy ra **C** là một D-andotetrozơ, dạng β có nhánh CH2OH (apiozơ).    Nhóm CHO có thể nối với mỗi nhóm CH2OH, cho 2 dạng vòng furanozơ. Mỗi dạng lại có 2 đồng phân: α- và β-anome. Như vậy, về mặt lí thuyết khi ở dạng furanozơ, **C** có thể tồn tại 4 đồng phân như sau (Dãy D: OH ở C2 nằm *bên phải* ở công thức Fisơ, và *nằm dưới* mặt phẳng vòng ở công thức Haworth):    Trong số 4 dạng trên chỉ có 2 dạng (**1**) và (**2**) có nhóm CH2OH ở phía trên của vòng là đảm bảo dữ kiện của đề bài. | **0,75** |
|  | **3**. Công thức của **C, C1, C2, C3, C4** và **C5**. | **0,5** |
|  | **4**. Khi **B** là D-glucozơ thì công thức của Apiin là    Khi **B** là D-sorbozơ thì “apiin” có công thức sau (mặc dù chưa tìm thấy chất này tồn tại ở dạng glycozit trong thiên nhiên). | **0,5** |