

**HỘI CÁC TRƯỜNG CHUYÊN
VÙNG DUYÊN HẢI VÀ ĐBBB
TRƯỜNG THPT CHUYÊN LÊ QUÝ ĐÔN
TỈNH ĐIỆN BIÊN**

**KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI THPT
CHUYÊN - DUYÊN HẢI BẮC BỘ NĂM 2023
MÔN: HÓA HỌC LỚP 11
Thời gian làm bài: 180 phút**

ĐỀ THI ĐỀ XUẤT

Câu 1 (2,5 điểm): Tốc độ phản ứng

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

a) 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).

b) Nếu trộn 1 thể tích dung dịch A với 3 thể tích dung dịch B đều cùng nồng độ 1,0 M, ở nhiệt độ 300 K thì sau bao lâu A phản ứng hết 90%?

2. Cho cân bằng ở 25°C: $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ là phản ứng thuận nghịch bậc 1. Thành phần % của hỗn hợp phản ứng được cho dưới đây:

Thời gian (giờ)	0	45	90	270	∞
%B	0	10,8	18,9	41,8	70

Hãy xác định giá trị k_1 , k_2 của phản ứng. Tính hằng số cân bằng hằng, số tốc độ của phản ứng.

Câu 1	Hướng dẫn chấm	Điểm
1	Theo đề: $v = k \cdot [A] \cdot [B]$ 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 $T_1 = 300\text{K}$: $k_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{0,5-0,215} - \frac{1}{0,5} \right) = 0,7544 \text{ (mol}^{-1} \cdot \text{lít} \cdot \text{giờ}^{-1})$ Tại $T_2 = 370\text{K}$: $k_2 = \frac{1}{1,33} \left(\frac{1}{0,5-0,25} - \frac{1}{0,5} \right) = 1,5037 \text{ (mol}^{-1} \cdot \text{lít} \cdot \text{giờ}^{-1})$ Phương trình Arrhenius: $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ $\Rightarrow \ln \frac{1,5037}{0,7544} = \frac{E_a}{8,314} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{370} \right)$ $\Rightarrow E_a = 9093,55 \text{ (J/mol)}$ b) Ở 300K, $k = 0,7544 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{lít} \cdot \text{giờ}^{-1}$	0,25 0,25 0,25 0,25

	$C_A = a = 1. \frac{1,0}{4} = 0,25 \text{ M}; \quad C_B = b = 3. \frac{1,0}{4} = 0,75 \text{ M},$ theo đề: $x = 90\%$. $a = 0,225 \text{ M}$ Do nồng độ đầu hai chất khác nhau nên phương trình động học: $t = \frac{1}{k(b-a)} \cdot \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$ $= \frac{1}{0,7544 \times (0,75 - 0,25)} \cdot \ln \frac{0,25 \times (0,75 - 0,225)}{0,75 \times (0,25 - 0,225)} = 5,16 \text{ (giờ)}$	0,25 0,25									
2	Phương trình động học của phản ứng thuận nghịch bậc 1: $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ <table> <tr> <td>t=0:</td> <td>a</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>t:</td> <td>a - x</td> <td>x</td> </tr> <tr> <td>t cân bằng:</td> <td>a - x_{cb}</td> <td>x_{cb}</td> </tr> </table> Biểu thức: $k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{x_{cb}}{x_{cb} - x} \quad K_{cb} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[B]}{[A]}$ Tại thời điểm cân bằng (∞): $x_{cb} = 70\%$ Tại t = 45 giây: $x = 10,8\% \Rightarrow k_{tong 1} = \frac{1}{45} \cdot \ln \frac{70}{70 - 10,8} = 3,72 \cdot 10^{-3}$ Tại t = 90 giây: $x = 18,9\% \Rightarrow k_{tong 2} = \frac{1}{90} \cdot \ln \frac{70}{70 - 18,9} = 3,50 \cdot 10^{-3}$ Tại t = 270 giây: $x = 41,8\% \Rightarrow k_{tong 3} = \frac{1}{270} \cdot \ln \frac{70}{70 - 41,8} = 3,37 \cdot 10^{-3}$ Lấy trung bình: $k_1 + k_2 = \frac{k_{tong 1} + k_{tong 2} + k_{tong 3}}{3} = 3,53 \cdot 10^{-3}$ Mặt khác, hằng số cân bằng phản ứng: $K_{cb} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[B]_{cb}}{[A]_{cb}} = \frac{70}{30} = 2,333$ Do đó: $k_1 = 2,47 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ $k_2 = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	t=0:	a	0	t:	a - x	x	t cân bằng:	a - x_{cb}	x_{cb}	0,25 0,25 0,25 0,25
t=0:	a	0									
t:	a - x	x									
t cân bằng:	a - x_{cb}	x_{cb}									

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

Một trong những thuốc thử đặc trưng để tìm ion Pb^{2+} (trong dung dịch) là Na_2CrO_4 . Cho biết, kết tủa $PbCrO_4$ màu vàng, tan được trong dung dịch NaOH dư; trong khi đó, kết tủa PbS màu đen, không tan được trong dung dịch NaOH.

Thêm từ từ 0,05 mol $Pb(NO_3)_2$ vào 1,0 L dung dịch X gồm 0,02 mol Na_2S và 0,03 mol Na_2CrO_4 , thu được hỗn hợp Y gồm phần kết tủa và phần dung dịch (coi thể tích không thay đổi khi thêm $Pb(NO_3)_2$ vào dung dịch X).

1. Tính pH của dung dịch X.

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

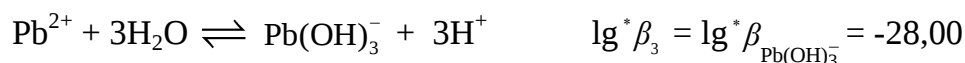
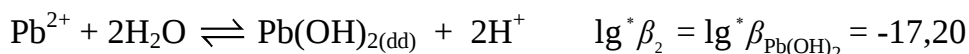
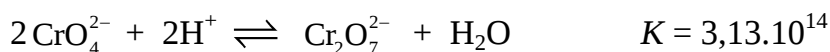
3. Tính $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ và $[\text{Pb}^{2+}]$ trong phần dung dịch của **Y**.

4. Trình bày cách thiết lập sơ đồ pin được ghép bởi điện cực chì (Pb) nhúng trong hỗn hợp **Y** và điện cực hiđro tiêu chuẩn.

Cho biết:

$$pK_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 7,02; pK_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 12,90; pK_{a(\text{HCrO}_4^-)} = 6,50; E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126 \text{ V}$$

$$pK_{s(\text{PbS})} = 26,60; pK_{s(\text{PbCrO}_4)} = 13,70; pK_{s(\text{Pb(OH)}_2)} = 14,90$$



(với $pK_a = -\lg K_a$; $pK_s = -\lg K_s$; ở 25°C : $\frac{2,303RT}{F} = 0,0592 \text{ V}$)

Câu 2	Hướng dẫn chấm	Điểm								
1	Các quá trình xảy ra trong dung dịch X: $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^- \qquad K_{b1} = 10^{-1,1} \qquad (1)$ $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^- \qquad K_{b2} = 10^{-6,89} \qquad (2)$ $\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^- + \text{OH}^- \qquad K_b = 10^{-7,50} \qquad (3)$ Chú ý: K_b của (3) tính được từ pK_a của HCrO_4^- và $K_w(\text{H}_2\text{O})$. $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+ \qquad K_w = 10^{-14} \qquad (4)$ So sánh các cân bằng (1), (2), (3) và (4) ta có: $K_{b1} \cdot C_{\text{S}^{2-}} \gg K_{b2} \cdot C_{\text{HS}^-} > K_b \cdot C_{\text{CrO}_4^{2-}} \gg K_w$ nên pH_X được tính theo (1): $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^- \qquad K_{b1} = 10^{-1,1} \qquad (1)$ <table><tr><td>[]</td><td>0,02 – x</td><td>x</td><td>x</td></tr></table> $\rightarrow [\text{OH}^-] = x = 0,0166 \text{ (M)} \rightarrow \text{pH} = 12,22$.	[]	0,02 – x	x	x	0,25 0,25				
[]	0,02 – x	x	x							
2	$\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{PbS} \downarrow$ <table><tr><td>0,05</td><td>0,02</td></tr><tr><td>0,03</td><td>-</td></tr></table> $\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbCrO}_4 \downarrow$ <table><tr><td>0,03</td><td>0,03</td></tr><tr><td>-</td><td>-</td></tr></table> Trong hỗn hợp Y, phần kết tủa gồm PbS và PbCrO_4; phần dung dịch gồm Na^+ và NO_3^-. Từ cân bằng, ta có: $2 \text{CrO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \qquad K_1 = 3,13.10^{14}$ $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + 2 \text{OH}^- \qquad (K_w)^2 = 10^{-28}$	0,05	0,02	0,03	-	0,03	0,03	-	-	
0,05	0,02									
0,03	-									
0,03	0,03									
-	-									

	$\rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{OH}^- \quad K_2 = 3,13 \cdot 10^{-14}$ Vì $K_{\text{S(PbCrO}_4)} \gg K_{\text{S(PbS)}}$ và vì $^*\beta_1 \gg ^*\beta_2 \gg ^*\beta_3$ nên trong hỗn hợp Y chủ yếu xảy ra các cân bằng: $\text{PbCrO}_4 \rightleftharpoons \underset{\text{S}}{\text{Pb}^{2+}} + \underset{\text{S}}{\text{CrO}_4^{2-}} \quad K_{\text{S}} = K_{\text{S(PbCrO}_4)} = 10^{-13,70} \quad (5)$ (với S là độ tan của PbCrO_4 trong Y) $\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PbOH}^+ + \text{H}^+ \quad ^*\beta_1 = 10^{-7,80} \quad (6)$ $\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^- + \text{OH}^- \quad K_{\text{b}} = 10^{-7,50} \quad (7a)$ $2\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{OH}^- \quad K_2 = 3,13 \cdot 10^{-14} \quad (7b)$ $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+ \quad K_{\text{w}} = 10^{-14} \quad (8)$ Vì $K_2 = 3,13 \cdot 10^{-14}$ nhỏ, nên chấp nhận bỏ qua quá trình (7b). So sánh các cân bằng (6), (7a) và (8) ta thấy: $^*\beta_1 \cdot S^0 = ^*\beta_1 \sqrt{K_{\text{s}}} = 10^{-14,65} \approx K_{\text{b}} \cdot S^0 = K_{\text{b}} \sqrt{K_{\text{s}}} = 10^{-14,35} \approx K_{\text{w}} = 10^{-14}$ (với S_0 là độ tan của PbCrO_4 trong nước không kể các quá trình (6), (7a) và (7b)), do đó, có thể coi khả năng cho, nhận proton của các cấu tử trong hỗn hợp Y gần như tương đương nhau, vì vậy $\text{pH}_{\text{Y}} \approx 7,0$. <i>Chú ý:</i> Việc kiểm tra cho thấy ở $\text{pH} = 7,0$: $\frac{[\text{Pb(OH)}_{2(\text{dd})}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = \frac{^*\beta_2}{[\text{H}^+]^2} = \frac{10^{-17,2}}{10^{-14}} \ll 1; \frac{[\text{Pb(OH)}_3^-]}{[\text{Pb}^{2+}]} = \frac{^*\beta_3}{[\text{H}^+]^3} = \frac{10^{-28}}{10^{-21}} \ll 1$ nghĩa là việc tính toán bỏ qua sự tạo phức $\text{Pb(OH)}_{2(\text{dd})}$ và Pb(OH)_3^- là hợp lý.	0,5
3	Tính $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ và $[\text{Pb}^{2+}]$ trong phần dung dịch của Y: Tại $\text{pH} = 7,0$ thì: $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 3,13 \cdot 10^{-14} \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]^2 \cdot [\text{H}^+]^2 = 3,13 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]^2$ Mặt khác: $[\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = \text{S}$ Giả sử $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \ll [\text{CrO}_4^{2-}]$ thì: $[\text{CrO}_4^{2-}](1 + K_{\text{a}}^{-1} \cdot [\text{H}^+]) = \text{S}$	

	$\rightarrow [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{S}{1 + K_a^{-1}[\text{H}^+]} \quad (a)$ Lại có: $[\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbOH}^+] = S$ $\rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = \frac{S}{1 + \beta_1[\text{H}^+]} \quad (b)$ Từ (a) và (b) $\rightarrow S = \sqrt{K_s \cdot (1 + \beta_1[\text{H}^+]) \cdot (1 + K_a^{-1}[\text{H}^+])}, \text{ thay các giá trị hằng số vào thu được}$ $S = 1,74 \cdot 10^{-7} \text{ (M)}$ Thay giá trị S vào (a) ta có: $[\text{CrO}_4^{2-}] = 1,32 \cdot 10^{-7} \text{ (M)} \rightarrow [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 3,13 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]^2 = 3,13 \cdot (1,32 \cdot 10^{-7})^2 = 5,45 \cdot 10^{-14} \text{ (M)}$ $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \ll [\text{CrO}_4^{2-}]$ (thỏa mãn giả thiết đặt ra ban đầu!) Từ (b), ta có: $[\text{Pb}^{2+}] = 1,51 \cdot 10^{-7} \text{ (M)}$	1,0
4	4. Vì trong hỗn hợp Y quá trình phân li của PbCrO_4 là chủ yếu, nên: $E_{\text{Pb}} = E_{\text{PbCrO}_4/\text{Pb}, \text{CrO}_4^{2-}} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 + \frac{0,0592}{2} \lg[\text{Pb}^{2+}] = -0,328 \text{ (V)} < E_{\text{2H}^+/\text{H}_2}^0 = 0,00 \text{ (V)}$ do đó điện cực Pb là anot, điện cực hydro tiêu chuẩn là catot. Vậy sơ đồ pin: (-) $\text{Pb} \mid \text{PbS}, \text{PbCrO}_4 \mid \text{Na}^+ 0,1 \text{ M}, \text{NO}_3^- 0,1 \text{ M} \parallel \text{H}^+ 1,0 \text{ M} \mid \text{H}_2(p = 1 \text{ bar}) \mid \text{Pt} (+)$	0,5

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

Cho cân bằng: $2\text{SO}_{2(k)} + \text{O}_{2(k)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(k)} \quad (1)$

Cân bằng (1) được nghiên cứu trong hai bình phản ứng, dưới áp suất được giữ không đổi là 1,0 atm.

Các cân bằng được thực hiện từ các chất phản ứng SO_2 và O_2 , theo các tỷ lệ hợp thức. Gọi ρ là độ chuyển hóa của SO_2 , tức là tỷ số của lượng SO_3 ở cân bằng với lượng SO_2 ban đầu.

Bình thứ nhất ở 550°C , $\rho = 0,80$ và bình thứ hai ở 420°C , $\rho = 0,97$.

a) Hãy cho biết phản ứng (1) tỏa nhiệt hay thu nhiệt?

b) Xác định các hằng số cân bằng K_p của phản ứng (1) tại 550°C và 420°C . Từ đó suy ra giá trị entanpi chuẩn $\Delta_{\text{pu}}H^0$ và entropi chuẩn $\Delta_{\text{pu}}S^0$ của phản ứng với giả thiết rằng các đại lượng đó thay đổi không đáng kể trong khoảng nhiệt độ từ 420°C đến 700°C .

c) Xác định hằng số cân bằng K_{p1} của phản ứng (1) ở 650°C .

Câu 3	Hướng dẫn chấm	Điểm
--------------	-----------------------	-------------

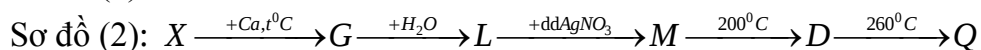
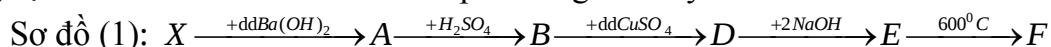
1	a) Xét cân bằng: $2\text{SO}_2(\text{k}) + \text{O}_2(\text{k}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{k})$ (1) Khi giảm nhiệt độ, hiệu suất phản ứng tăng lên nghĩa là cân bằng chuyển dịch về phía thuận, vậy phản ứng đã cho là tỏa nhiệt độ. b) Xét cân bằng: $2\text{SO}_2(\text{k}) + \text{O}_2(\text{k}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{k})$ (1) Ban đầu: $2a$ a Cân bằng: $2a(1-\rho)$ $a(1-\rho)$ $2a\rho$ Trong đó: $2a(1-\rho) + a(1-\rho) + 2a\rho = 1 \rightarrow a(3-\rho) = 1\text{atm}$ * Tính các hằng số cân bằng: $K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} = \frac{(2a\rho)^2}{[2a(1-\rho)]^2 [a(1-\rho)]} = \frac{\rho^2}{a(1-\rho)^3} = \frac{\rho^2(3-\rho)}{(1-\rho)^3}$ Tại nhiệt độ 550°C hay 823K, $\rho = 0,80 \rightarrow K_p(823\text{K}) = 176$; Tại nhiệt độ 420°C hay 693K, $\rho = 0,97 \rightarrow K_p(693\text{K}) = 7,074.10^4$ * Tính $\Delta_{\text{pu}}H^0$ và $\Delta_{\text{pu}}S^0$ Từ công thức của định luật Van't Hoff, ta có: $\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = -\frac{\Delta_{\text{pu}}H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \rightarrow \Delta_{\text{pu}}H^0 = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)}$ Thay số vào ta có: $\Delta_{\text{pu}}H^0 = -218,7 \text{ kJ/mol}$. Ta có: $\Delta_{\text{pu}}G^0 = -RT \ln K_p(T) = \Delta_{\text{pu}}H^0 - T \cdot \Delta_{\text{pu}}S^0$ Với giá trị T ở 823K, ta có: $-8,314.823. \ln 176 = -218,7.10^3 - 823. \Delta_{\text{pu}}S^0$ $\Delta_{\text{pu}}S^0 = -222,75 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ c) Tại nhiệt độ 650°C hay 923K $\Rightarrow -8,314.923 \ln K_p(923\text{K}) = -218,7.10^3 - 923.(-222,75)$ $\rightarrow K_p(923\text{K}) = 5,51.$	0,5 0,25 0,5 0,25 0,5 0,5
---	---	---

Câu 4 (2,5 điểm): Hóa nguyên tố (Kim loại, phi kim nhóm IVA, VA). Phức chất

1. Kim loại M được dùng để sản xuất đũa. M phản ứng với khí X, thu được hai chất rắn là hợp chất A và đơn chất B. Chất M phản ứng với khí Y, thu được sản phẩm duy nhất là chất D, trong đó M chiếm 72% về khối lượng. Nếu cho D tác dụng với nước, thu được hợp chất E ít tan và hợp chất khí F có mùi đặc trưng. Khí F rất dễ tan trong nước (ở nhiệt độ 20°C và áp suất 1 atm, 1 lít H_2O hòa tan 700 lít khí F) và dung dịch thu được có phản ứng bazơ. Nếu nung nóng hợp chất E ta được chất A và nước.

Cho biết công thức của các chất: M, X, Y, Z, A, B, D, E, F.

2. Một nguyên tố X có nhiều dạng thù hình, đa hóa trị, là nguyên tố thiết yếu cho cơ thể sống, không bao giờ tồn tại ở trạng thái đơn chất trong tự nhiên. Cho 1,55 gam X màu trắng tan hết trong axit HNO_3 đặc nóng dư thu được 5,6 lít khí NO_2 (đktc) là sản phẩm khử duy nhất và dung dịch Y chỉ chứa axit. Cho sơ đồ phản ứng sau đây:



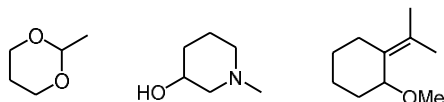
Biết A, B, D, E, F, G, L, M, Q đều là hợp chất của X có phân tử khối thỏa mãn:

$M_A + M_G = 449$; $M_B + M_L = 100$;
 $M_F + M_Q = 444$; $M_D + M_M = 180$
 Xác định nguyên tố X và các chất A, B, D, E, F, G, L, M, Q.

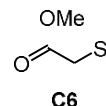
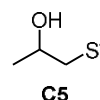
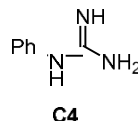
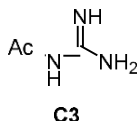
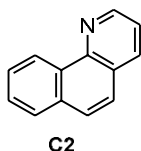
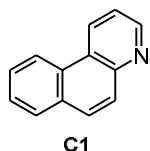
Câu 4	Hướng dẫn chấm	Điểm																		
1	Khí F có mùi đặc trưng, dễ tan trong nước cho dung dịch có tính bazơ $\rightarrow$ F là khí $\text{NH}_3 \rightarrow$ D có chứa nitơ Đặt công thức của D là M_3N_2. Theo đề bài % khối lượng của M trong D là 72% $\rightarrow \text{M}_\text{M} = 12n \rightarrow n=2, \text{M}_\text{M} = 24$ là hợp lí. M là kim loại Mg - Khí Z là khí N_2. Vậy D là $\text{Mg}_3\text{N}_2 \rightarrow$ E là $\text{Mg}(\text{OH})_2$ và A là $\text{MgO} \rightarrow$ Y là O_2 và X là $\text{CO}_2 \rightarrow$ B là cacbon. X: CO_2 Y: O_2 Z: N_2 A: MgO B: C D: Mg_3N_2 E: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ F: NH_3	0,25 0,25 0,5																		
	- Xác định X: dựa vào bảo toàn e $\rightarrow \text{M}_\text{X} = 31 \rightarrow$ X là P - Xác định các chất trong sơ đồ $+ \text{X} + \text{Ca} \rightarrow \text{G} \rightarrow$ G là Ca_3P_2 $\text{M}_\text{A} + \text{M}_\text{G} = 449 \rightarrow \text{M}_\text{A} = 449-182 = 267$ X + dung dịch $\text{Ba}(\text{OH})_2$ tạo thành A (muối) $\rightarrow$ A là $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ G tác dụng với $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{L} \rightarrow$ L là PH_3 $\text{M}_\text{B} + \text{M}_\text{L} = 100 \rightarrow \text{M}_\text{B} = 100 - 34 = 66$ Mà A + H_2SO_4 tạo B $\rightarrow$ B là H_3PO_2 B + CuSO_4 có tính oxi hóa tạo D tác dụng được với $\text{NaOH} \rightarrow$ D là $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$ E là Na_2HPO_4 $\text{M}_\text{D} + \text{M}_\text{M} = 180 \rightarrow \text{M}_\text{M} = 180-98 =82$ Mà L + AgNO_3 có tính oxi hóa tạo M, M mất nước tạo D $\rightarrow$ M là H_3PO_3 Nhiệt phân D mất nước tạo Q $\rightarrow$ Q là $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{M}_\text{F} + \text{M}_\text{Q} = 444 \rightarrow \text{M}_\text{F} = 444-178 = 266$, nhiệt phân E tạo F $\rightarrow$ F là $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ <table><tr><td>A</td><td>B</td><td>D</td><td>E</td><td>F</td><td>G</td><td>L</td><td>M</td><td>Q</td></tr><tr><td>$\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$</td><td>$\text{H}_3\text{PO}_2$</td><td>$\text{H}_3\text{PO}_4$</td><td>$\text{Na}_2\text{HPO}_4$</td><td>$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$</td><td>$\text{Ca}_3\text{P}_2$</td><td>$\text{PH}_3$</td><td>$\text{H}_3\text{PO}_3$</td><td>$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$</td></tr></table>	A	B	D	E	F	G	L	M	Q	$\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	H_3PO_2	H_3PO_4	Na_2HPO_4	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Ca_3P_2	PH_3	H_3PO_3	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	0,25 0,5 0,5 0,25
A	B	D	E	F	G	L	M	Q												
$\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$	H_3PO_2	H_3PO_4	Na_2HPO_4	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Ca_3P_2	PH_3	H_3PO_3	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$												

Câu 5 (2,5 điểm): Đại cương hữu cơ

1. a) Vẽ dạng cấu trúc bền nhất của các chất dưới đây. Giải thích tại sao cấu trúc đó bền nhất.

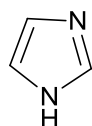


b) Cho các chất dưới đây:

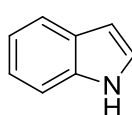


Chất nào trong mỗi cặp (**C1, C2**), (**C3, C4**), (**C5, C6**) có tính bazơ mạnh hơn? Giải thích.
2. So sánh nhiệt độ nóng chảy các chất sau:

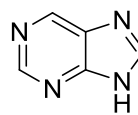
Imidazol



Indol



Purin



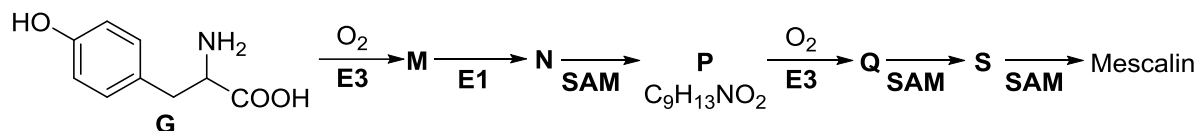
3. So sánh pK_a của các axit sau: $HCOOH$, C_6H_5COOH , CH_3COOH , $C_6H_5CH_2COOH$, C_6H_5OH ? Giải thích ngắn gọn?

Câu 5	Hướng dẫn chấm	Điểm
1	1. a) (0,75 điểm) tương tác 1,3-diaxial nhỏ nhất liên kết H A-1,3 nhỏ nhất	0,75
	b) Tính bazơ: C1 < C2 (xét axit liên hợp), C3 < C4 (do nhóm Ph gây -C và -I yếu hơn nhóm Ac), C5 > C6 (do nhóm CO_2Me gây -I yếu hơn)	0,5
2	Indol gần như ko còn liên kết H < Imidazol có một trung tâm N tạo liên kết H yếu, M nhỏ < Purin nhiều trung tâm N tạo liên kết H bền hơn, M lớn	0,5
3	$pK_a: HCOOH < C_6H_5COOH < C_6H_5CH_2COOH < CH_3COOH < C_6H_5OH$	0,75

--	--	--

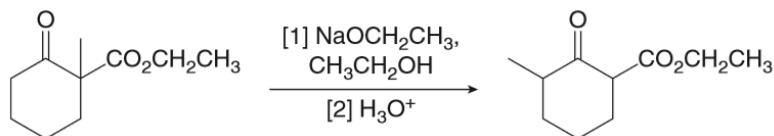
Câu 6 (2,5 điểm): Sơ đồ tổng hợp hữu cơ. Cơ chế phản ứng hóa hữu cơ

1. Thực vật họ Cactaceae chứa ankaloit Mescaline. Con đường sinh tổng hợp Mescaline theo sơ đồ sau

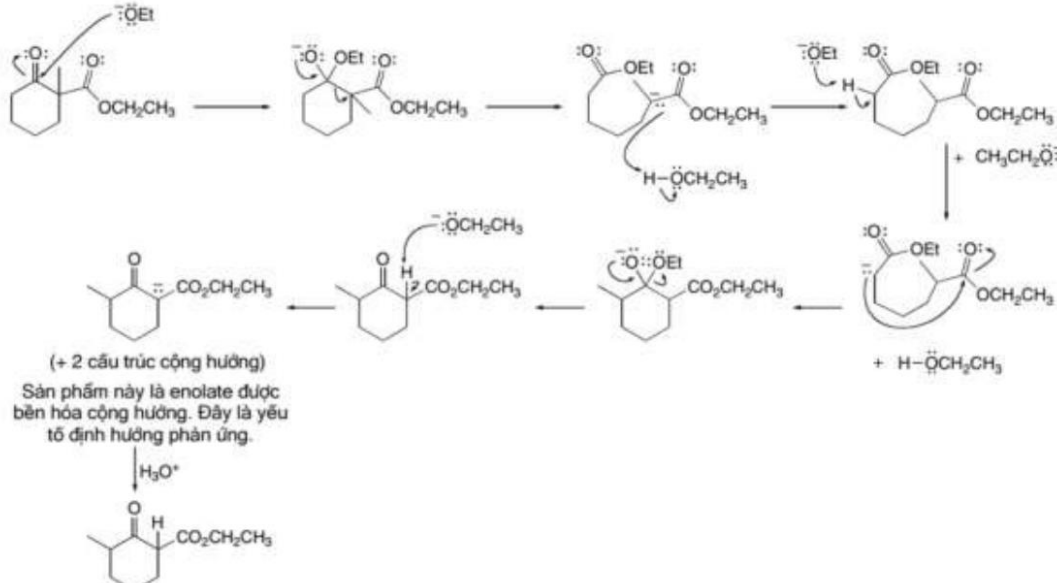


Trong đó quá trình methyl hóa được thực hiện bởi tác nhân sinh học **SAM** (S-adenosylmethionine có vai trò giống như tác nhân hóa học MeI/Ag₂O). Xác định cấu tạo của các chất **M**, **N**, **P**, **Q**, **S** và mescaline.

2. Đề xuất cơ chế cho phản ứng sau của một β -keto ester.



Câu 6	Hướng dẫn chấm	Điểm
1	Cấu tạo các chất M, N, P, Q, S và mescaline 1,5	

2	 (+ 2 cấu trúc cộng hưởng) Sản phẩm này là enolate được bền hóa cộng hưởng. Đây là yếu tố định hướng phản ứng. $\xrightarrow{H_3O^+}$	1,0
---	--	-----

Câu 7 (2,5 điểm): Xác định cấu trúc các chất hữu cơ (mô tả sơ đồ tổng hợp bằng lời dẫn)

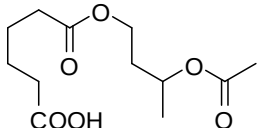
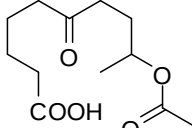
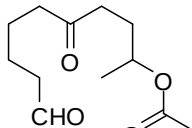
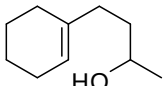
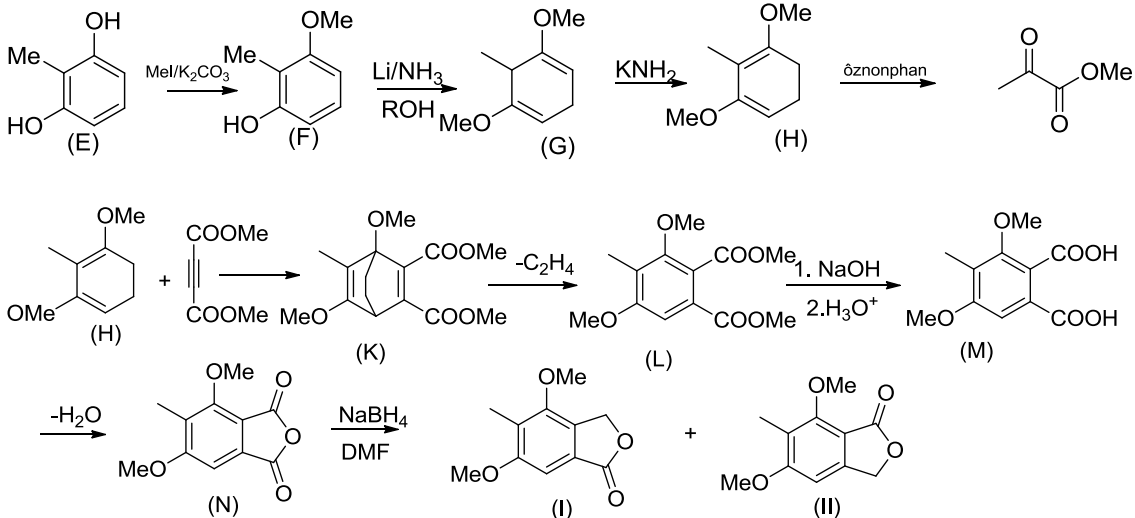
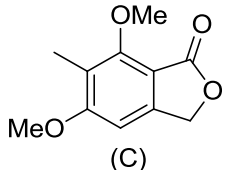
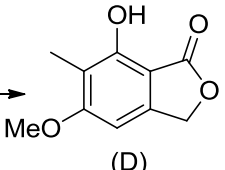
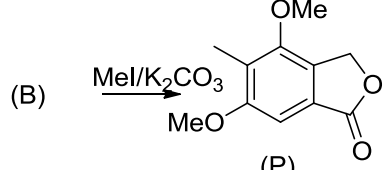
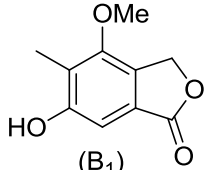
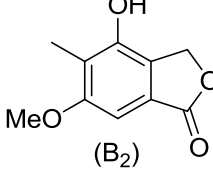
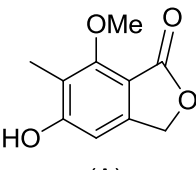
1. Hợp chất **C1** ($C_{10}H_{18}O$) phản ứng với CH_3MgBr , tạo khí metan; phản ứng với PCC, tạo thành xeton; phản ứng với $KMnO_4$ loãng, lạnh tạo thành chất $C_{10}H_{20}O_3$. Axetyl hóa **C1** bằng CH_3COCl , sau đó ozon phân/khử hóa, thu được **C2** ($C_{12}H_{20}O_4$). Oxi hóa **C2** bằng nước brom, thu được **C3** ($C_{12}H_{20}O_5$). Chất **C3** tham gia chuyển vị Baeyer Villiger với *m*-CPBA (tỷ lệ mol 1:1) thu được nhiều đồng phân trong đó có **C4** ($C_{12}H_{20}O_6$). Thủy phân **C4** với H_2SO_4/H_2O , thu được axit adipic $HOOC[CH_2]_4COOH$, butan-1,3-điol và axit axetic.

Xác định cấu tạo các chất **C1**, **C2**, **C3** và **C4**.

2. Hai lacton thơm **A**, **B** có công thức phân tử $[C_{10}H_{10}O_4]$ đều tan trong dung dịch $NaOH$ loãng nhưng không tan trong dung dịch $NaHCO_3$. Cả **A** và **B** cho phản ứng màu với dung dịch $FeCl_3$. Khi cho **A** phản ứng CH_3I/K_2CO_3 tạo ra chất **C** [$C_{11}H_{12}O_4$]. Biết **C** chứa ba nhóm metyl không giống nhau, trong đó có một nhóm metyl liên kết vòng thơm. Xử lý **C** với BCl_3 để tách loại một nhóm metyl tạo ra **D** là một đồng phân mới của **A**. **D** có một nhóm hiđroxi tạo liên kết hiđro nội phân tử.

Cho chất **E** (2-metyl-1,3-dihydroxibenzen) phản ứng MeI/K_2CO_3 tạo **F** [$C_9H_{12}O_2$], **F** được khử bằng Li/NH_3 lỏng có mặt 2-metylpropan-2-ol cho một dien đối xứng và không liên hợp **G**. Tiếp tục cho **G** phản ứng KNH_2/NH_3 lỏng tạo ra một sản phẩm **H**. Thực hiện phản ứng ozon phân **H** rồi xử lý tiếp thu được nhiều sản phẩm trong đó có metyl 2-oxopropanoat. Thực hiện phản ứng giữa **H** với đimetylbut-2-endioat, đun nóng tạo **K** [$C_{15}H_{20}O_6$], tiếp tục đun nóng **K** để loại eten tạo được một este thơm **L**. Thủy phân **L** trong môi trường bazo rồi axit hóa dung dịch tạo thành **M** [$C_{11}H_{12}O_6$], đun nóng **M** trong chân không tạo ra **N** [$C_{11}H_{10}O_5$]. Khử **N** bằng $NaBH_4$ trong DMF (N,N-đimetylformamit) tạo **C** và một lacton **P** đồng phân, **P** cũng có thể thu được nhờ metyl hóa **B**. Hãy biện luận xác định cấu tạo các chất từ **A** đến **P**.

Câu 7	Hướng dẫn chấm	Điểm
----------	----------------	------

1	Từ sản phẩm axit adipic $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$, butandiol-1,3 và axit axetic; theo dữ kiện C1 phản ứng với PCC tạo thành xeton, suy ra đầu ancol bậc 2 của butandiol-1,3 có sẵn từ chất đầu C1. Vì vậy, cấu tạo của C4 hoàn toàn xác định. Từ đó xác định được cấu tạo các chất C1, C2, C3.  C4  C3  C2  C1	1,0
2	 C loại một nhóm metyl tạo D, D có một nhóm hidroxi tạo liên kết hidro nội nên C có nhóm cacbonyl cạnh nhóm -OMe. Do đó C là (II), P là (I), từ đó xác định cấu tạo B, D  (C)  (D)  (B) Metyl hóa B được P nên có 2 cấu tạo B thỏa mãn là B₁, B₂ (0,125.2)  (B₁)  (B₂) A là đồng phân của D nên A khác D ở vị trí nhóm hidroxi và metoxi, cấu tạo phù hợp A(0,5):  (A)	1,5

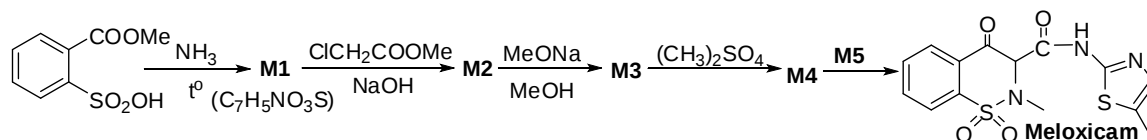
Câu 8 (2,5 điểm): Hóa học các hợp chất thiên nhiên (Cacbohidrat và các hợp chất hữu cơ chứa nitơ đơn giản).

1. Trong mật mía có một chất đường không có tính khử là rafinozơ có công thức phân tử $C_{18}H_{32}O_{16}$. Khi thủy phân nó bằng axit thu được các sản phẩm D-fructozơ, D-galactozơ và D-glucozơ. Nếu thủy phân bằng men α -galactozida lại cho α -D-galactozơ và saccarozơ. Nếu thủy phân bằng men inverta lại cho D-fructozơ và một đi saccarit.

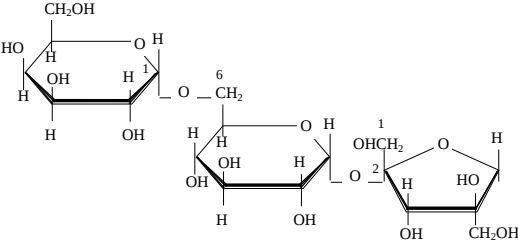
Metyl hóa rafinozơ, sau đó đem thủy phân thu được các sản phẩm: 1,3,4,6-tetra-O-metyl-D-fructozơ, 2,3,4,6-tetra-O-metyl-D-galactozơ và 2,3,4-tri-O-metyl-D-glucozơ

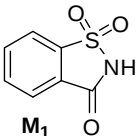
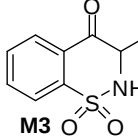
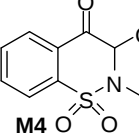
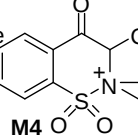
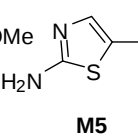
Viết công thức cấu tạo của rafinozơ.

2. Meloxicam là thuốc chữa bệnh viêm và thoái hóa khớp. Sơ đồ tổng hợp meloxicam như sau:



Xác định cấu tạo các chất từ M1 đến M5.

Câu 8	Hướng dẫn chấm	Điểm
1	Vì rafinozơ là đường không có tính khử nên không còn nhóm OH somiaxetat tự do. - Thủy phân bằng axit rafinozơ cho D- flucozơ, D-galactozơ và D-glucozơ nên nó là đường ba và được tạo ra từ các mono saccarit trên - Khi thủy phân bằng men cho α-D-galactozơ và saccarozơ nên α-D-galactozơ ở đầu mạch - Mặt khác khi thủy phân đường ba này lại cho D-fructozơ và một đi saccarit, vì vậy D-fructozơ phải đứng ở một đầu mạch $\rightarrow$ D-glucozơ đứng giữa mạch Từ các sản phẩm sau khi sau khi metyl hóa rafinozơ suy ra: + Phân tử β-D –fructozơ có nhóm OH ở cacbon số 2 tham gia tạo liên kết glucozit + Phân tử α-D-galactozơ có nhóm OH ở cacbon số 1 tham gia tạo liên kết glucozit + Phân tử α-D-glucozơ có cacbon số 1 và số 6 tham gia liên kết glucozit Từ trên suy ra công thức cấu tạo của rafinozơ như sau: 	1,25

2	Xác định cấu tạo các chất M1, M2, M3, M4, M5. (Mỗi chất 0,25 điểm)  M₁  M2  M3  M4  M4  M5	1,25
---	--	------

