

HỘI CÁC TRƯỜNG CHUYÊN
VÙNG DUYÊN HẢI VÀ ĐỒNG BẰNG BẮC BỘ

ĐỀ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI
MÔN HÓA HỌC - KHỐI 11
Thời gian làm bài: 180 phút
(Đề này có 10 câu; gồm 06 trang)

ĐỀ ĐỀ XUẤT

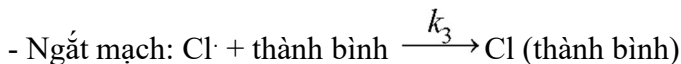
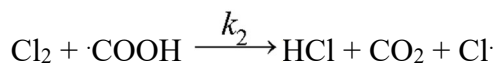
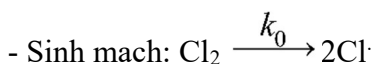
Câu 1 (2,0 điểm): Tốc độ phản ứng

1. Một trong các phản ứng pha khí được nghiên cứu kỹ là : $\text{H}_2(\text{k}) + \text{I}_2(\text{k}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{k})$
Khảo sát hằng số tốc độ của phản ứng ở các nhiệt độ khác nhau thu được kết quả sau

T(K)	$K_1(\text{l/mol.s})$	$K_{-1}(\text{l/mol.s})$
400	$8,37 \cdot 10^{-12}$	$3,25 \cdot 10^{-14}$
500	$2,48 \cdot 10^{-7}$	$1,95 \cdot 10^{-9}$
600	$2,38 \cdot 10^{-4}$	$2,97 \cdot 10^{-6}$
700	$3,22 \cdot 10^{-2}$	$5,61 \cdot 10^{-4}$
800	1,27	$2,85 \cdot 10^{-2}$

- a. Cho biết phản ứng thu nhiệt hay tỏa nhiệt? Tính entanpi và entropi của phản ứng.
b. Tính độ phân ly của HI ở 600K.

2. Phản ứng clo hóa axit fomic trong pha khí xảy ra theo cơ chế dây chuyền sau:



Hãy chứng tỏ phương trình động học của phản ứng có dạng:

$$-\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = k \cdot [\text{Cl}_2][\text{HCOOH}]$$

Câu 2 (2,0 điểm): Cân bằng và phản ứng trong dung dịch – Pin điện

Dung dịch A gồm AgNO_3 0,050 M và $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,100 M.

1. Tính pH của dung dịch A.
2. Thêm 10,00 ml KI 0,250 M và HNO_3 0,200 M vào 10,00 ml dung dịch A. Sau phản ứng người ta nhúng một điện cực Ag vào dung dịch B vừa thu được và ghép thành pin (có cầu muối tiếp xúc hai dung dịch) với một điện cực có Ag nhúng vào dung dịch X gồm AgNO_3 0,010 M và KSCN 0,040 M.

- a. Viết sơ đồ pin .
b. Tính sức điện động E_{pin} tại 25°C .
c. Viết phương trình phản ứng xảy ra khi pin hoạt động.
d. Tính hằng số cân bằng của phản ứng trên .





pK_s : AgI là 16,0; PbI₂ là 7,86; AgSCN là 12,0 .

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,799 \text{ V} ; \quad \frac{RT}{F} \ln = 0,0592 \lg$$

3. E_{pin} sẽ thay đổi ra sao nếu:

- Thêm một lượng nhỏ NaOH vào dung dịch B?
- Thêm một lượng nhỏ Fe(NO₃)₃ vào dung dịch X?

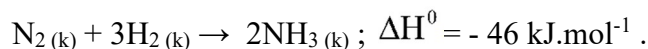
Câu 3 (2,0 điểm): Nhiệt hoá học – Cân bằng hoá học

1. Để xác định phân tử CaCl có bền vững về mặt nhiệt động hay không, người ta dựa trên năng lượng mạng lưới hoặc nhiệt hình thành $\Delta_f H^\circ$. Dựa vào các dữ liệu sau, tính $\Delta_f H^\circ$ của CaCl theo chu trình Born – Haber:

Nhiệt nóng chảy ($\Delta_{\text{fus}} H^\circ$) của Ca:	9,3 kJ mol ⁻¹
Năng lượng ion hóa thứ nhất (I_1) của Ca:	589,7 kJ mol ⁻¹
Năng lượng ion hóa thứ hai (I_2) của Ca:	1145,0 kJ mol ⁻¹
Nhiệt hóa hơi ($\Delta_v H^\circ$) của Ca:	150,0 kJ mol ⁻¹
Năng lượng phân cắt liên kết (D^0) của Cl ₂ :	240,0 kJ mol ⁻¹
Nhiệt hình thành ($\Delta_f H^\circ$) của CaCl ₂ :	-796,0 kJ mol ⁻¹
Ái lực electron (EA) của Cl:	-349,0 kJ mol ⁻¹
Năng lượng mạng lưới ($\Delta_L H^\circ$) của CaCl:	-751,9 kJ mol ⁻¹

2. Để biết liệu CaCl có tự oxi hóa – khử tạo thành Ca và CaCl₂ không, người ta cần tính nhiệt của phản ứng này (biến đổi entropy ΔS rất nhỏ, có thể bỏ qua). Sự tự oxi hoá - khử của CaCl có thể xảy ra về mặt nhiệt động hay không? Dùng kết quả tính toán để chứng minh.

3. Cho cân bằng hóa học:



Nếu xuất phát từ hỗn hợp chứa N₂ và H₂ theo tỉ lệ số mol đúng bằng hệ số tỉ lượng 1: 3 thì khi đạt tới trạng thái cân bằng (450°C, 300 atm) NH₃ chiếm 36% thể tích.

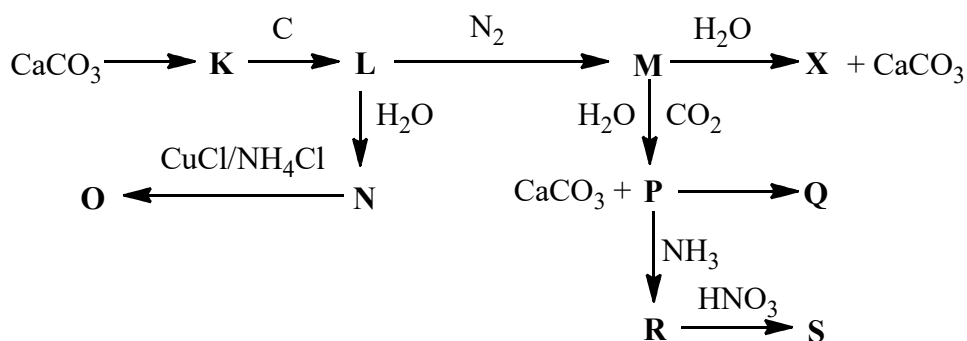
a) Tính hằng số cân bằng K_P (ghi rõ đơn vị nếu có).

b) Giữ áp suất không đổi (300 atm), cần tiến hành ở nhiệt độ nào để khi đạt tới trạng thái cân bằng NH₃ chiếm 50% thể tích? Giả sử ΔH^0 không thay đổi trong khoảng nhiệt độ nghiên cứu.

Câu 4 (2,0 điểm): Hoá nguyên tố

Nitrogen là một nguyên tố phi kim phổ biến, nó tồn tại dưới dạng phân tử khí N₂ chiếm đến 78% khí quyển Trái Đất. Ngoài ra, nó đóng vai trò quan trọng, có mặt trong mọi cơ thể sống. Hiện nay, phương pháp cố định Nitrogen không khí phổ biến nhất là chu trình Haber-Bosch dựa trên phản ứng giữa Nitrogen và Hydrogen để tạo nên Amonia.

Tuy nhiên ngày nay, người ta vẫn cố định Nitrogen thông qua muối M (Chứa 50% khối lượng Ca) để làm trung gian cho sự tổng hợp các chất N, O, P và Q.

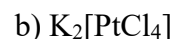


Từ các dữ kiện sau, xác định các chất **K, L, M,...** trong sơ đồ trên, viết phương trình hóa học cho từng phản ứng:

- Các phản ứng tạo thành **K, L, M, X, Q, R** đều có sự tham gia của yếu tố nhiệt độ.
- **Q** là một trimer vòng của **P** và từng gây vụ bê bối lớn tại đất nước đông dân thứ hai thế giới hiện tại.
- **S** là một muối trong đó cation và anion có cấu trúc hình học tương tự nhau.

Câu 5 (2,0 điểm): Phức chất

1. Sử dụng thuyết VB giải thích sự hình thành, từ tính và dạng hình học của các phức chất sau:

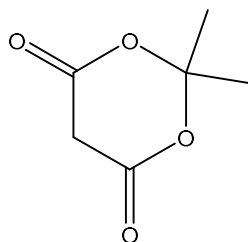


2. Sử dụng thuyết trường tinh thể, giải thích sự hình thành, từ tính, momen từ và tính năng lượng bền hoá tinh thể cho phức chất spin thấp $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

3. Cho dòng khí X đi qua kim loại M thu được phức chất A_1 chứa 28,57% kim loại M theo khối lượng. Phức chất A_1 bị quang phân tạo thành phức chất A_2 chứa 30,77% kim loại M theo khối lượng. Xác định A_1 và A_2 , vẽ cấu trúc hình học của chúng.

Câu 6 (2,0 điểm): Đại cương hữu cơ

Meldrum's acid (A) có $\text{pK}_a = 7.3$ có tính acid cao bất thường so với các dẫn chất diester, ví dụ như dimethyl malonate (B) ($\text{pK}_a = 15.9$), trong khi đó 5,5-dimethyl-1,3-cyclohexadione (C) và pentane-2,4-dione (D) lại có tính acid không quá khác biệt ($\text{pK}_a = 11.2$ so với 13.43).

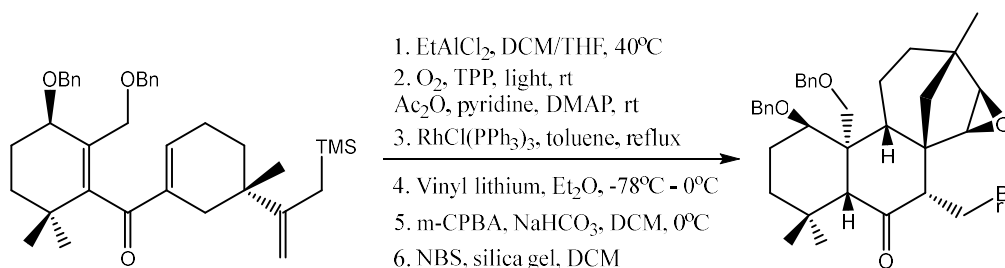


Meldrum's acid

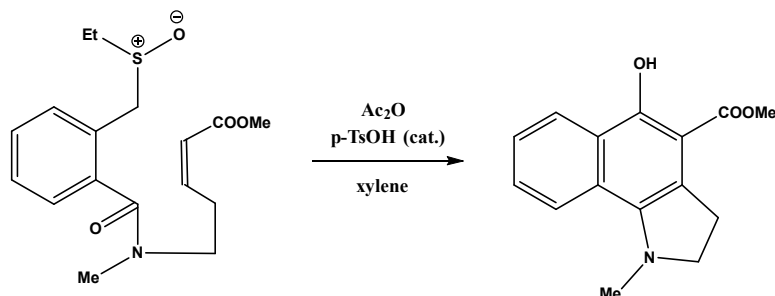
- Nêu các lí do chung gây ra tính acid của các nguyên tử H trong các hợp chất trên.
- Hãy giải thích lý do vì sao A và C lại có tính acid cao hơn so với các hợp chất mạch hở tương ứng B và D.
- Giải thích lý do vì sao Meldrum's acid lại có tính acid cao bất thường.

Câu 7 (2,0 điểm): Cơ chế phản ứng hóa học hữu cơ

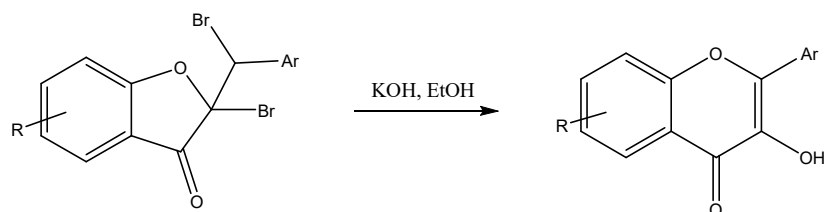
1.



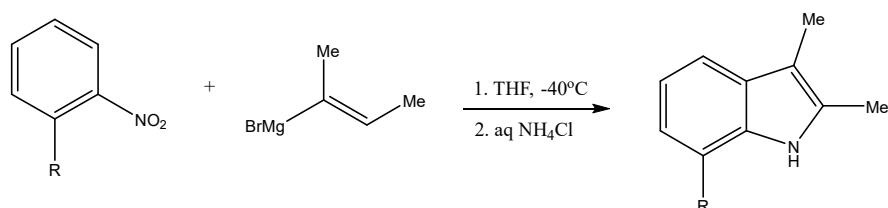
2.



3.

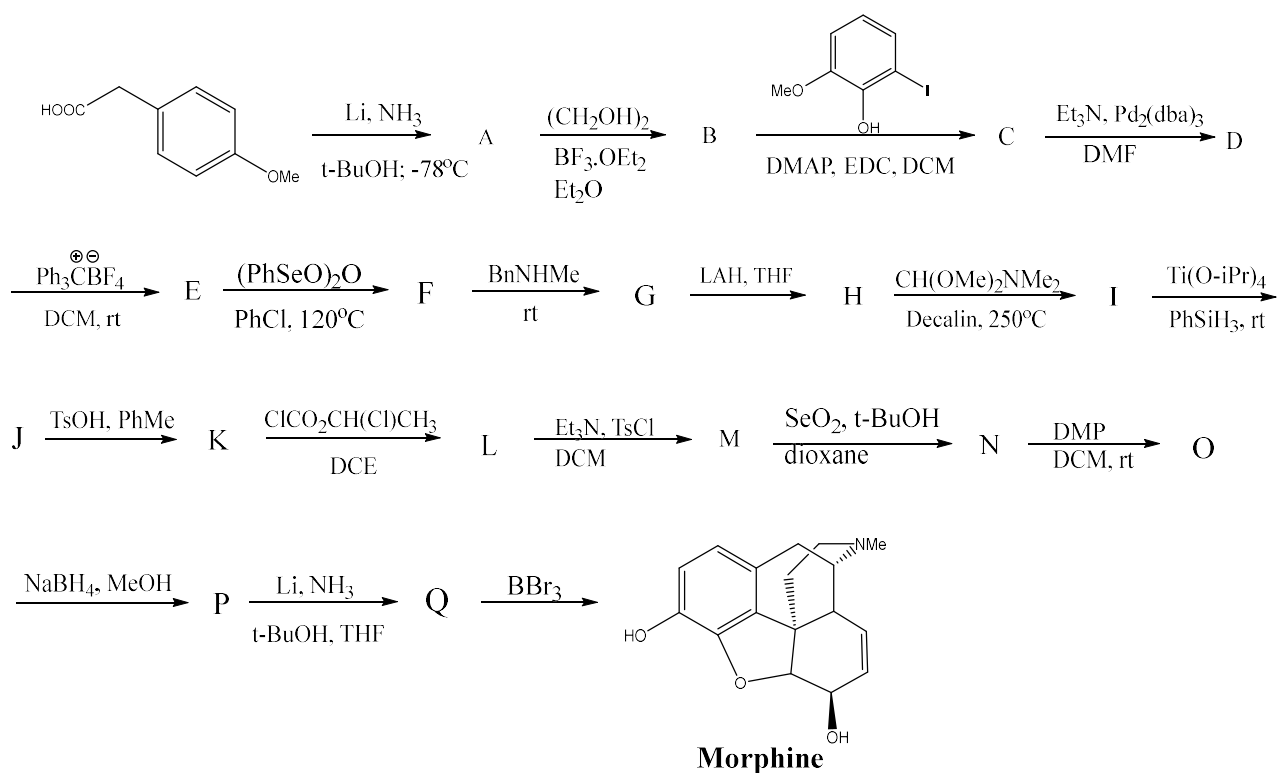


4.



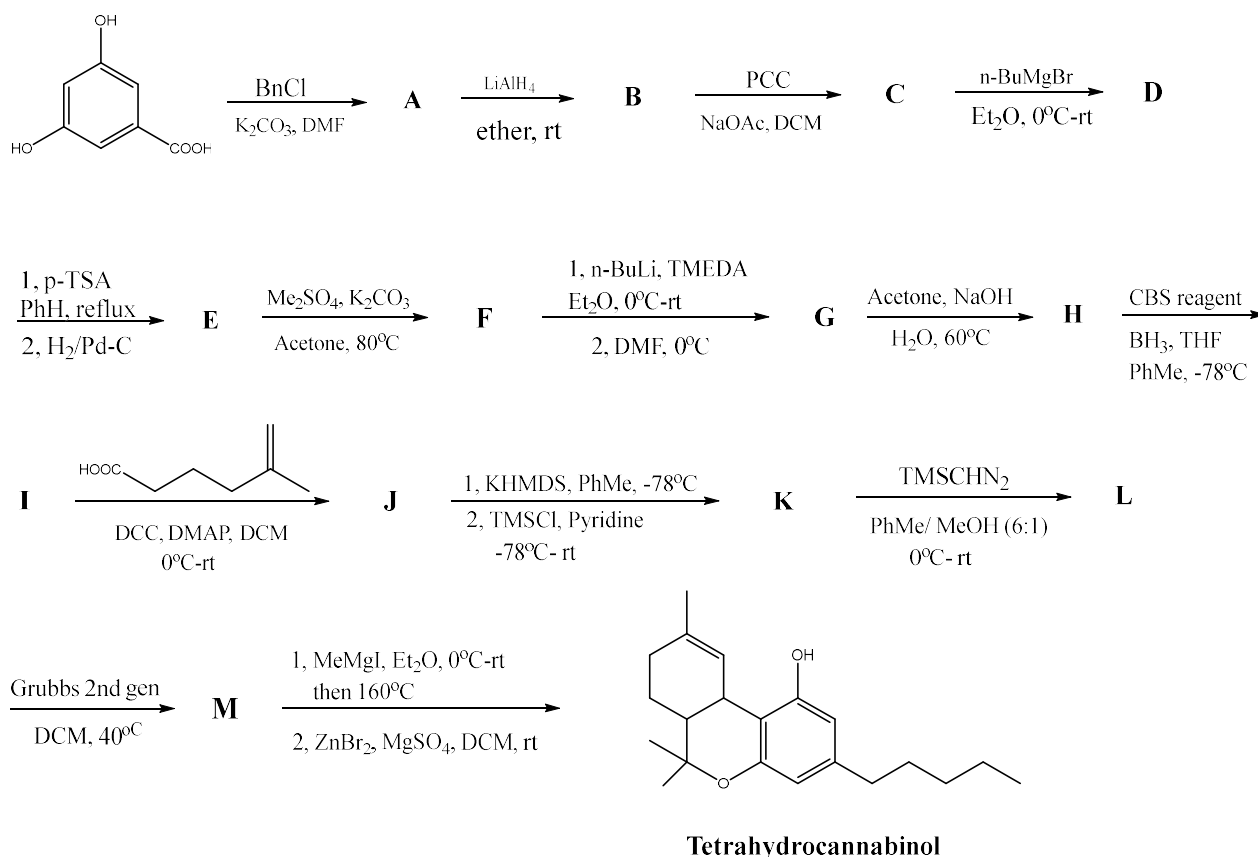
Câu 8: Sơ đồ tổng hợp hữu cơ

1. Morphine là một loại thuốc phiện mạnh được tìm thấy tự nhiên trong cây thuốc phiện, một loại nhũ hoa màu nâu sẫm ở anh túc (*Papaver somniferum*). Nó chủ yếu được sử dụng như một loại thuốc giảm đau. Nó tác động trực tiếp lên hệ thần kinh trung ương (CNS) để giảm đau và gây thay đổi nhận thức cũng như phản ứng cảm xúc đối với cơn đau. Morphine gây nghiện và dễ bị lạm dụng vì vậy đã có nhiều nhà nghiên cứu tổng hợp nó và sau đây là một trong số đó:



2. Tetrahydrocannabinol (THC) là thành phần hoạt động thần kinh chính của cần sa và là một trong ít nhất 113 tổng số cannabinoid được xác định trên cây này. Giống như hầu hết các chất chuyển hóa thứ cấp có hoạt tính dược lý của thực vật, THC là một chất béo có trong cần sa. Là thành phần chính của cây cần sa để gây ra các hiệu ứng thần kinh. THC lần đầu tiên được phát hiện và phân lập bởi nhà hóa học người Israel Raphael Mechoulam tại Israel vào năm 1964. Người ta phát hiện ra rằng, khi hút thuốc, tetrahydrocannabinol được hấp thụ vào máu và di chuyển đến não, tự gắn vào các thụ thể endocannabinoid tự nhiên nằm trong vỏ não, tiểu não và hạch nền. Đây là những phần của não chịu trách nhiệm về suy nghĩ, trí nhớ, niềm vui, sự phối hợp và chuyển động.

Dưới đây là 1 trong những cách tổng hợp THC người ta đã tìm thấy:



Câu 9 (2,0 điểm): Xác định cấu trúc các chất hữu cơ

Khi brom với 2,3-dimethylbutane, một lượng lớn các bromua được hình thành. Hợp chất X chỉ cho 1 tín hiệu trong dải ^1H - NMR và 2 tín hiệu trong phổ ^{13}C - NMR. Hợp chất này chứa 79,96% brom theo khối lượng. Trong nghiên cứu phản ứng này, người ta phát hiện ra chất trung gian Y. Chất Y đưa ra 3 tín hiệu trong phổ ^{13}C - NMR và chứa 66,6% brom. Ngoài ra, người ta phát hiện chất X được hình thành bằng cách brom hóa 3,3-dimethyl-2-butanol.

- Xác định cấu trúc của các chất X và Y
- Viết các cơ chế của các mô tả trên

Câu 10 (2,0 điểm): Hợp chất thiên nhiên

Amygladin (A), $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{O}_{11}\text{N}$ là một disaccharide thiên nhiên không có tính khử và chỉ chứa liên kết β -glycoside. Thủy phân A bằng dung dịch acid loãng thu được Glucose và hợp chất B ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$) làm mất màu nước brom. Khi đun A với dung dịch acid đặc thì thu được glucose và hợp chất C ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$). Oxy hóa C bằng dung dịch KMnO_4 , sau đó acid hóa thì thu được D không làm mất màu dung dịch nước brom. Cho A tác dụng với MeI dư trong môi trường kiềm, sau đó thủy phân trong môi trường acid, rồi cho các sản phẩm tạo thành tác dụng với HIO_4 dư thì thu được 1 số sản phẩm trong đó có 2,3,4,6-tetra-O-methyl-D-glucose, 2,3-dimethoxybutandial và methoxyetanal.

Hãy xác định cấu tạo của Amygladin (A), B, C và D.