|  |  |
| --- | --- |
| **Trường THPT chuyên Chu Văn An –**  **Bình Định**  ĐỀ ĐỀ XUẤT  *(Đề thi gồm 05 trang)* | **KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI CÁC TRƯỜNG THPT CHUYÊN**  **KHU VỰC DUYÊN HẢI VÀ ĐỒNG BẰNG BẮC BỘ**  **LẦN THỨ XIV, NĂM 2023**  **ĐỀ THI MÔN: HÓA HỌC - LỚP 11**  *Thời gian: 180 phút (Không kể thời gian giao đề)* |

**Câu 1 (2,5 điểm) Tốc độ phản ứng.**

Để phân hủy hiđro peoxit (H2O2) với chất xúc tác là ion iođua trong dung dịch có môi trường trung tính, người ta trộn dung dịch H2O2 3% (chấp nhận tương đương với 30 gam H2O2 trong 1lít dung dịch) và dung dịch KI 0,1 M với nước theo tỉ lệ khác nhau về thể tích để tiến hành thí nghiệm xác định thể tích oxi () thoát ra.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Thí nghiệm | (ml) | (ml) | (ml) | υ(ml/phút)  ở 298 K và 1 atm |
| 1 | 25 | 50 | 75 | 4,4 |
| 2 | 50 | 50 | 50 | 8,5 |
| 3 | 100 | 50 | 0 | 17,5 |
| 4 | 50 | 25 | 75 | 4,25 |
| 5 | 50 | 100 | 0 | 16,5 |

**1.1.** Xác định bậc phản ứng phân huỷ đối với H2O2 và đối với chất xúc tác I-.

**1.2.** Viết phương trình hoá học và biểu thức tính tốc độ phản ứng.

**1.3.** Tính nồng độ mol của H2O2 khi bắt đầu thí nghiệm 4 và sau 4 phút.

**1.4.** Cơ chế phản ứng được xem là một chuỗi hai phản ứng sau:

H2O2 + I-  H2O + IO- (1)

IO- + H2O2  O2 + I- + H2O (2)

Hãy cho biết hai phản ứng này xảy ra với tốc độ như nhau hay khác nhau? Phản ứng nào quyết định tốc độ phản ứng giải phóng oxi? Giải thích.

**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 Pb2+ (trong dung dịch) là Na2CrO4. Cho biết, kết tủa PbCrO4 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(NO3)2 vào 1,0 lít dung dịch **X** gồm 0,02 mol Na2S và 0,03 mol Na2CrO4, thu được hỗn hợp **Y** gồm phần kết tủa và phần dung dịch (coi thể tích không thay đổi khi thêm Pb(NO3)2 vào dung dịch **X**).

**2.1.** Tính pHcủa dung dịch **X**.

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

**2.3.** Tính  và [Pb2+] trong phần dung dịch của **Y**.

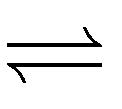
**2.4.** Trình bày cách thiết lập sơ đồ pin được ghép bởi điện cực chì (Pb) nhúng trong hỗn hợp **Y** và điện cực hiđro tiêu chuẩn.

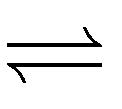
*Cho biết:*

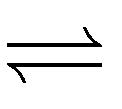
= 7,02; = 12,90; = 6,50; *E* V

= 26,60; = 13,70; = 14,90

2 + 2H+   + H2O *K* = 3,13.1014

Pb2+ + H2O  PbOH+ + H+ lg = lg= -7,80

Pb2+ + 2H2O  Pb(OH)2(dd) + 2H+ lg = lg= -17,20

Pb2+ + 3H2O   + 3H+ lg = lg= -28,00

(với p*Ka* = -lg*Ka*; p*Ks* = -lg*Ks*; ở 25oC: 

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

**3.1.** Cho một khối kim loại X nặng 2,0 kg ở 0oC vào một bình có chứa sẵn 1,0 mol hơi nước ở 100oC và 1 atm thấy có 86% lượng hơi nước đã ngưng tụ. Giả sử trong điều kiện khảo sát, sự trao đổi nhiệt chỉ xảy ra giữa X và nước, áp suất trong bình không đổi và quá trình ngưng tụ nước diễn ra ở 100oC.

**a)** Tính nhiệt độ cuối của hệ X-nước và nhiệt lượng mà X đã trao đổi.

**b)** Tính biến thiên entropi của X, của nước và của hệ X-nước.

Biết: X không chuyển pha: = 0,385 J.K-1.g-1; = 75,3 J.K-1.mol-1;

= 33,6 J.K-1.mol-1; = 40,656 kJ.mol-1.

**3.2.** Xét cân bằng: N2O4(k)  2NO2(k)

a) Một lượng khí N2O4 được đặt trong một xilanh ở nhiệt độ T1 = 250C. Sau khi cân bằng được thiết lập, áp suất chung của hệ là 1,5 atm và có 16% số mol của N2O4 bị phân hủy thành NO2. Tính áp suất ban đầu của N2O4 và Kp của phản ứng phân hủy ở 250C.

b) Nếu nhiệt độ vẫn giữ ở 200C nhưng tăng dần thể tích của xilanh cho tới khi áp suất chung của hệ bằng 1 atm. Tính áp suất cân bằng của NO2 và N2O4 trong điều kiện này.

c) Tính phần trăm số mol của N2O4 đã bị phân hủy ở trạng thái cân bằng mới (áp suất chung là 1atm, 250C).

d) Cho sinh nhiệt tiêu chuẩn ở 298K của N2O4(k) bằng 9,2 kJ/mol và của NO2(k) bằng 33,2 kJ/mol. Tính ΔS0 phản ứng và nhiệt độ T2 để phản ứng phân hủy N2O4 có hằng số cân bằng Kp bằng 1. Coi ΔH0pư và ΔS0pư không phụ thuộc nhiệt độ.

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

**4.1.** Các kim loại nhóm IA như Li, Na, ... có hoạt tính hóa học cao. Một số hợp chất của chúng có ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực.

**a)** Viết các phương trình hóa học xảy ra khi đốt cháy từng kim loại Li, Na trong không khí.

**b)** Hiện nay, một số hợp chất chứa kim loại kiềm là các vật liệu tiềm năng cho pin nhiên liệu bởi khả năng lưu trữ hiđro cao, Li3N là một trong những hợp chất như vậy. Một phân tử Li3N có khả năng phản ứng với hai phân tử H2 qua hai phản ứng theo sơ đồ sau:

Li3N + H2 → **A + B**

**A +** H2 → **C + B**

Hoàn thành các phương trình hóa học và cho biết công thức phân tử các hợp chất **A** và **B**.

**4.2.** Một loại quặng chỉ chứa MnO2 và tạp chất trơ. Cân chính xác 0,5000 gam quặng trên rồi cho vào bình cầu có nhánh. Thêm từ từ vào bình này khoảng 50 mL dung dịch HCl đặc. Đun nóng đến khi mẫu quặng tan hết, chỉ còn lại tạp chất trơ. Hấp thụ hoàn toàn khí Cl2 thoát ra bằng lượng dư dung dịch KI, thu được dung dịch **X**. Chuyển toàn bộ **X** vào bình định mức 250 mL, thêm nước cất đến vạch mức, lắc đều. Chuẩn độ 25,00 mL dung dịch này bằng dung dịch chuẩn Na2S2O3 0,05 M (chỉ thị hồ tinh bột) thì hết 22,50 mL.

**a)** Viết các phương trình hóa học xảy ra.

**b)** Tính hàm lượng % theo khối lượng của MnO2 trong quặng trên.

**4.3.** Có 6 lọ hóa chất bị mất nhãn, mỗi lọ đựng một dung dịch muối nitrat của một kim loại: Ba(NO3)2, Al(NO3)3, Pb(NO3)2, Zn(NO3)2, AgNO3, Cd(NO3)2. Để nhận biết từng dung dịch muối, chỉ được dùng 3 dung dịch thuốc thử. Hãy cho biết tên của 3 dung dịch thuốc thử đó và trình bày cách tiến hành thí nghiệm để nhận biết mỗi dung dịch muối đựng trong mỗi lọ và viết phương trình hóa học (dạng phương trình ion, nếu có) để minh họa.

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

**5.1**. Nghiên cứu cấu trúc hợp chất (*2R,3S*)-2,3-dichloro-1,4-dioxane dưới đây bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, người ta thấy độ dài của liên kết C-Cl trục (1.819 Å) lớn hơn của liên kết C-Cl biên (1.781 Å). Đồng thời, độ dài của liên kết C-O của nguyên tử C mang liên kết C-Cl trục (1.394 Å) lại ngắn hơn liên kết C-O của nguyên tử C mang liên kết C-Cl biên (1.425 Å). Giải thích các giá trị thực nghiệm này.



**5.2.** Hãy cho biết hợp chất nào dễ tham gia phản ứng SN1 nhất trong số ba hợp chất dưới đây?

.

**5.3**. Hãy giải thích sự biến đổi lực bazơ của các hợp chất dưới đây:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |
| pKa | 10,58 | 7,79 | 5,06 |

**5.4.** a) Cho biết sản phẩm của các phản ứng sau đây:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| (i) |  | (ii) |
| (iii) |  | (iv) |

b) Sản phẩm ở ý 1.2\_(iv) là calicene. Momen lưỡng cực của calicene theo tính toán lý thuyết là 4,66 D; biết rằng giá trị moment lưỡng cực của formaldehyde là 2,33 D, của acetone là 2,88 D. Giải thích độ lớn bất thường của momen lưỡng cực của calicene.

c) Hãy viết phương trình phản ứng của calicene với:

c1) HBr;

c2) i. NaCN, ii. H3O+.

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

**6.1.** Viết cơ chế giải thích sự tạo thành các sản phẩm ở mỗi phản ứng sau:

**a.**



**b.**



**c**.



**d**.



**6.2.** Hoàn thành sơ đồ tổng hợp các hợp chất trong các dãy phản ứng sau:

**a.**



**b.**



**c.**



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

**7.1**. Xử lý một hỗn hợp gồm 2-nitrotoluen và isopropyl nitrit với MeONa/MeOH ở nhiệt độ thường, sau đó đun nóng với hỗn hợp thu được với một lượng dư dung dịch HCl đặc thì thu được hợp chất **A** (C7H5NO2) từ hỗn hợp phản ứng. Khi xử lý 2-nitrotoluen với CrO3 trong dung AcOH/Ac2O có mặt H2SO4 đặc ở 5 oC thu được hợp chất **B** (C11H14NO6); Thủy phân **B** trong dung dịch HCl 10%/EtOH cũng tạo thành **A** nêu trên.Sục khí Cl2 vào dung dịch 2-nitrotoluen trong CCl4 và đun hồi lưu hỗn hợp phản ứng người ta thu được **C** (C7H6NO2Cl); xử lý **C** với dung dịch KOH/EtOH thu được hợp chất **D** (C14H10N2O4). Ozon hóa **D** rồi chế hóa ozonit tạo thành với (CH3)2S cũng thu được **A** nêu trên. Hợp chất **A** còn được tạo thành trực tiếp từ **C** khi cho **C** tác dụng với DMSO/NaHCO3. Hãy xác định công thức cấu tạo của các hợp chất từ **A** đến **D** nêu trên.

**7.2**. Cho Tropon (*Tên hệ thống*: xiclohepta-2,4,6-trienon) tác dụng với Cl2/CCl4 với tỉ lệ 1 : 1 thu được hợp chất **A** (C7H6Cl2O). Trong môi trường phân cực, **A** chuyển thành hợp chất dạng muối hyđroclorua **B** cócùng công thức phân tử. Xử lý **B** với dung dịch NaHCO3 thu được 2-clorotropon.

**a**. Hãy xác định cấu tạo của **A**, **B** và giải thích sự hình thành của chúng.

**b.** Khi chiếu sáng tropon người ta thu được một lượng nhỏ chất lỏng **C** (C6H6) và một chất khí **C** với số mol bằng nhau. Hãy xác định cấu tạo và giải thích sự hình thành **C** và **D**.

**7.3.** Khi cho xiclohepta-2,4,6-trien tác dụng với PCl5 người ta thu được hợp chất **E** (C7H7Cl). Xử lý **E** với dung dịch NaOH thì thu được hợp chất **F** (C17H14O). Trong môi trường axit HCl 20%, chất **F** dễ dàng chuyển hóa thành tropon và xiclohepta-2,4,6-trien. Hãy xác định cấu tạo của **E** và **F**.

**7.4.** Tropolon (*Tên hệ thống*: 2-hyđroxyxiclohepta-2,4,6-trienon) là một dẫn xuất của tropon. Hợp chất này được tổng hợp dễ dàng qua hai giai đoạn: Đầu tiên, phản ứng của xiclopenta-1,3-đien với 2,2-đicloaxetyl clorua (Cl2CHCOCl) có mặt Et3N trong *n*-hexan ở 0 – 5 oC tạo ra sản phẩm trung gian **G** (C7H6Cl2O). Tiếp đó, xử lý **G** với CH3COONa trong môi trường CH3COOH/H2O thì thu được tropolon. Xác định cấu tạo của **G** và giải thích sự hình thành **G** và tropolon bằng cơ chế phản ứng.

**Câu 8 (2,5điểm) Hóa học các hợp chất thiên nhiên (Cacbohidrat các hợp chất hữu cơ chứa nito đơn giản)**

**8.1.** Porantherine là một alkaloid nhóm Euphorbaceae được phân lập từ cây bụi thân gỗ *poranthera corymbosa Brogn*. Porantherine gây ngộ độc cho gia súc và được phát hiện lần lần đầu ở New South Wales và Queensland, Australia. Theo công bố của Stevens, các liên kết C-C và C-N trong phân tử porantherine được tổng hợp đi qua enol (hoặc enolate) và ion iminium (hoặc imine) dựa vào hiệu ứng siêu liên hợp của liên kết C-C đang hình thành với cặp e-n trên nguyên tử nitơ. Hãy hoàn thành sơ đồ phản ứng tổng hợp porantherine dưới đây:



**8.2**.Pyrroloquinoline quinone ( PQQ ), còn được gọi là methoxatin , là một cofactor thực hiện vai trò trong quá trình oxy hóa khử, tương tự NADH hay NADPH. Nó được tìm thấy trong đất và thực phẩm như quả kiwi, cũng như sữa mẹ. Dưới đây là dãy tổng hợp methoxatin **8.3**.Pelargonidin là một anthocyanidin , một loại sắc tố thực vật tạo ra màu cam đặc trưng, được sử dụng trong thực phẩm và thuốc nhuộm công nghiệp. Pelargonidin có thể được tìm thấy trong các loại quả mọng như quả mâm xôi chín và dâu tây. Dưới đây là 2 sơ đồ tổng hợp hóa học Pelargonidin



**-------------- HẾT --------------**

**Giáo viên ra đề: Nguyễn Thị Xuân Vinh SĐT: 0977405123**