|  |  |
| --- | --- |
| **TRƯỜNG THPT CHUYÊN****LÊ QUÝ ĐÔN****THÀNH PHỐ ĐÀ NẴNG****-------------------** **ĐỀ ĐỀ NGHỊ** | **KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI CÁC TRƯỜNG THPT CHUYÊN KHU VỰC DUYÊN HẢI VÀ ĐỒNG BẰNG BẮC BỘ LẦN THỨ XIV****Môn thi: HÓA HỌC - LỚP 11****NĂM HỌC 2022 - 2023** |

*Thời gian: 180 phút (không kể thời gian giao đề)*

***Cho biết:*** *Hằng số Plank h = 6,63.10-34 J.s; Hằng số Faraday F = 96485 C.mol-1; Tốc độ ánh sáng c = 3.108m.s-1; Số Avogadro NA = 6,02.1023mol-1; Khối lượng electron me = 9,1094.10-31kg; 0oC =273 K; R = 8,314 J.mol-1.K-1; O =16; H = 1; Ca = 40; P = 31; Cl = 35,5 .*

**Câu 1 (2,5 điểm)** Tốc độ phản ứng.

**1.1.** Hydrocarbon 4 vòng (**A**) có nhiều tiềm năng trong công nghệ năng lượng Mặt trời. Dưới tác động của bức xạ tử ngoại, chất **B** bị đồng phân hóa thành **A**. Phản ứng chuyển hóa ngược lại **A** → **B** là quá trình tỏa nhiệt (∆Ho = –92,5 kJ/mol). Đây là một tính chất đầy hứa hẹn để chế tạo các thiết bị lưu trữ năng lượng Mặt trời.

Xét một pin năng lượng Mặt trời với 10 mol **B**. Dưới tác động của ánh sáng, **B** chuyển thành **A** với độ chuyển hóa 85 %, sau đó pin không bị chiếu xạ nữa.

**a)** Tính năng lượng cực đại nhận được từ mẫu pin này nếu hiệu suất của bộ thu là 65 %.

Vấn đề chính khi sử dụng chất vòng 4 cạnh này là việc lựa chọn các hệ xúc tác để làm tăng tốc độ phản ứng tỏa nhiệt **A** → **B** tại nhiệt độ sử dụng pin. Khi không có xúc tác, phản ứng đồng phân hóa nhiệt của **A** ở nhiệt độ phòng gần như không xảy ra mà chỉ bắt đầu ở các nhiệt độ cao hơn (chu kì bán chuyển hóa ở 160 oC là 2,58 giờ; còn ở 200 oC là 5,14 phút).

**b)** Tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng đồng phân hóa **A** → **B** nếu phản ứng này diễn ra theo quy luật động học bậc nhất.

**c)** Sau bao lâu bộ thu có thể tiếp nhận 90 % năng lượng tích lũy trong hợp chất A ở 25 oC nếu không có xúc tác.

**1.2.** Lớp ozone trong khí quyển Trái Đất là một bộ lọc tia tử ngoại tự nhiên, giúp hấp thụ bức xạ tử ngoại nguy hiểm từ Mặt Trời trước khi chúng chạm tới bề mặt Trái Đất. Sự suy giảm lượng ozone trong khí quyển có thể dẫn đến những hệ quả nguy hại tới sự sống trên Trái Đất. Ozone chủ yếu được tìm thấy tại tầng bình lưu ở độ cao khoảng 15 đến 50 km với nồng độ cực đại ở độ cao khoảng 25 km.

Năm 1930, nhà hóa học người Anh Sydney Chapman đã đề xuất cơ chế cho sự tạo thành ozone khí quyển, bao gồm bốn phản ứng (được gọi là “chu trình Chapman” hay “chu trình ozone-oxygen”):

1. O2 + hν  2O k1 = 3,0.10-12 s-1
2. O + O2 + M  O3 + M k2 = 1,2.10-33 cm6.phân tử-2.s-1
3. O3 + hν O + O2 k3 = 5,5.10-4 s-1
4. O3 + O  2O2 k4 = 6,9.10-16 cm3.phân tử-1.s-1

Sự hấp thụ bức xạ tử ngoại trong phản ứng 3 giải thích cho những đặc tính bảo vệ của lớp ozone. Phân tử M có thể là bất kì phân tử nào được tìm thấy trong khí quyển (thường là N2). Kết quả của các phản ứng này là một trạng thái bền được thiết lập, và nồng độ ozone trong khí quyển được duy trì gần như không đổi. Lượng ozone trong tầng bình lưu biến đổi theo vĩ độ và mùa, nhưng trung bình không vượt quá vài phần triệu (ppm). Mặc dù nồng độ này dường như rất thấp, nhưng nó hữu hiệu để ngăn chặn khoảng 95 – 98% bức xạ tử ngoại của Mặt Trời.

Dữ liệu tham khảo: Quang năng E =  (h = 6,63.10-34J.s); Nồng độ [M] ở độ cao 25 km xấp xỉ bằng 1018 phân tử.cm-3; Tỉ lệ  được xác định theo thực nghiệm xấp xỉ bằng 10 ppm.

**a)** Tính bước sóng cực đại của ánh sáng Mặt Trời có thể gây ra sự phân li của phân tử oxygen theo phản ứng 1, biết năng lượng liên kết của phân tử oxygen là 498 kJ.mol-1.

**b)** Sử dụng cơ chế trên, hãy giải thích định tính tại sao nồng độ ozone biến đổi không đều theo độ cao và đi qua một cực đại?

**c)** Giải thích tại sao phản ứng 2 cần sự hiện diện của một phân tử M?

**d)** Viết biểu thức tốc độ của mỗi phản ứng trong chu trình Chapman. Giả sử rằng nồng độ của O và O3 không đổi (có nghĩa là giả sử rằng tốc độ tạo thành các tiểu phân này cũng bằng tốc độ phân hủy của chúng), hãy dẫn ra biểu thức cho tỉ lệ .

**e)** Sử dụng biểu thức đã dẫn ra ở trên, hãy tính tỉ lệ  ở độ cao 25 km tính từ bề mặt Trái Đất. So sánh giá trị tính được với giá trị thực nghiệm. Giải thích cho sự khác biệt giữa chúng.

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

* 1. Mạ bạc, theo đó bạc được phủ lên một bề mặt kim loại, được sử dụng để trang trí và tăng tính dẫn điện. Trong quá trình mạ bạc, thường sử dụng dung dịch kiềm chứa Ag+ và CN-. Kim loại được mạ đóng vai trò cathode, và các ion bạc được mạ lên bề mặt kim loại bởi phản ứng khử hoá kết tủa. Bạc tinh khiết được sử dụng làm anode, từ đây các ion bạc được đưa vào các dung dịch bởi phản ứng oxi hoá hoà tan.

Biết: *Ag+  + e-  Ag(s) có Eo = 0,799 V.* Trong dung dịch, Ag+ tạo thành một số loại phức chất với CN- và OH- với các hằng số tạo thành: *Ag+ + CN- + OH-  Ag(OH)(CN)- có KOHCN = 1013,20*; : *lgβi = 20,40; 21,40; 20,80.*

Trừ khi có các ghi chú khác, sử dụng các dữ kiện sau [CN-] = [OH-] = 1,00 M; và nồng độ tổng của các tiểu phân chứa Ag là 1,00 mM để trả lời các câu hỏi dưới đây. Sử dụng nhiệt độ tuyệt đối T = 298,2 K.

1. Viết ra 5 tiểu phân hoà tan chứa bạc trong dung dịch này theo trình tự nồng độ giảm dần. Tính nồng độ của tiểu phân có nồng độ lớn nhất.
2. Viết bán phản ứng trong đó tiểu phân hoà tan chứa bạc có nồng độ cao nhất ở ý **a)** bị khử thành Ag(s). Tính Eo của bán phản ứng.
3. Nếu [CN-] thay đổi khác 1,00 M thì trình tự tương đối của các tiểu phân ở ý **a)** cũng thay đổi. Hãy tính nồng độ khoảng [CN-] sao cho trong khoảng đó thì trình tự tương đối đó thì trình tự tương đối ở ý **a)** được giữ nguyên.
4. Tính thế cân bằng của cathode, giả sử rằng bề mặt cathode được bao phủ bởi Ag(s).

**2.2.** Thuốc **APC** là hỗn hợp của ba tác nhân dược phẩm: aspirin (**A**), phenacetin (**P**) và caffeine (**C**). Để phân tích hỗn hợp, tổ hợp các phương pháp được sử dụng gồm: tách chiết, chuẩn độ và trắc quang.

Viên thuốc 500 mg được nghiền thành bột, hoà tan vào 100 mL điclometan, rồi chuyển vào phễu chiết. Aspirin (**A**) có thể được tách định lượng khỏi pha hữu cơ bởi 40 mL dung dịch xút 0,1 M. Aspirin có hệ số phân bố =105 và hằng số axit pKa = 3,5.

1. Tại sao lại sử dụng dung dịch kiềm cho quá trình tách chiết?
2. Khi sử dụng môi trường trung tính (pH = 7) thì hiệu quả chiết là bao nhiêu?
3. Xác định giá trị cực tiểu pHmin để thu hồi được lớn hơn 99% aspirin trong quá trình chiết trên.

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

**3.1.** Trộn cẩn thận 1 mol hydrogen và 0,5 mol oxygen ở áp suất 101,3 kPa và nhiệt độ 291 K trong một cylinder (xi-lanh) làm bằng thép dày, có piston.

1. Xác định biến thiên enthalpy, entropy, năng lượng tự do Gibbs đi kèm với quá trình trộn khí trên.
2. Những giá trị nào (ΔH, ΔS, ΔG) sẽ thay đổi nếu quá trình được tiến hành ở nhiệt độ khác, ví dụ như 273?

Hỗn hợp tạo thành trong cylinder được nén nhanh (nhiệt trao đổi với môi trường không đáng kể) tới thể tích 3,0 lít, sau đó được kích nổ.

1. Tính nhiệt độ của hỗn hợp ở thời điểm bắt đầu nổ (giả định rằng quá trình nén thuận nghịch).
2. Tại sao phản ứng tạo thành nước lại đi kèm với một vụ nổ?

**3.2.** Li2S6 là dạng polysulfua được nghiên cứu nhiều nhất, phản ứng hình thành:

2Li+ + S8 + 2e → Li2S6 + 2S

 Li2S6 tồn tại hai dạng cấu trúc: (**I**) và (**II**), sự phân ly của Li2S6 trong dung môi điện phân DME (1,2-dimethoxyethane) được mô tả ở sơ đồ bên dưới (gồm cân bằng của các dạng trong DME):

Năng lượng Gibbs phân ly (kJ.mol-1) của các quá trình trong DME (25oC và 1 bar):

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *
 | *
 | *
 | *
 | *
 |
| * 20,68
 | * 18,92
 | * 100,55
 | * 45,13
 | * 43,37
 |

**a)** Tính tỷ lệ nồng độ Li2S6 tương ứng với hai dạng cấu trúc (I) và (II).

**b)** Tính hằng số phân ly biểu kiến của cân bằng: 

**c)** Sắp xếp nồng độ cân bằng của các cấu tử  theo thứ tự giảm dần.

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

**4.1.** Muối **X1** chưa biết của kim loại **X** tan được trong nước, và khi điện phân dung dịch muối này có thể thu được chất tẩy trắng chloride vôi (phản ứng **1**). Muối **Y1** chưa biết của kim loại **Y** tan được trong nước, cho màu vàng trong thí nghiệm ngọn lửa, và dung dịch của muối này làm methyl da cam chuyển màu vàng. Nhỏ giọt dung dịch nitric acid vào dung dịch **Y1** cho đến khi methyl da cam chuyển thành màu đỏ (phản ứng **2**). Sau đó, thêm dung dịch silver nitrate vào dung dịch này, quan sát thấy có kết tủa vàng (phản ứng **3**). Nhỏ giọt 12,1 mL dung dịch **X1** nồng độ 40,0 % (khối lượng riêng 1,396 g.cm-3) vào dung dịch muối **Y1** rồi khuấy mạnh cho đến khi tạo thành kết tủa trắng **Z** (phản ứng 4), hàm lượng **X** trong đó là 37,98%. Lọc tách kết tủa **Z** rồi thêm lượng dư nitric acid và silver nitrate vào dịch lọc, khối lượng kết tủa màu trắng tạo thành là 17,9 g. Nếu kết tủa trắng **Z** không được lọc tách nhanh, nó sẽ từ từ chuyển thành các tinh thể **M** (phản ứng **5**) – đóng vai trò quan trọng trong cơ thể người. Khi nung **Z**, khối lượng giảm đi 1,90% (phản ứng **6**).

**a)** Xác định các kim loại **X**, **Y** và các chất chưa biết **X1**, **Y1**, **Z**, **M**, biết rằng **Z** chứa ba anion, và **M** chỉ chứa hai anion.

**b)** Viết phương trình các phản ứng **1** – **6**.

**4.2.** Khi xử lí Co3O4 với hydrochloric acid đặc dư thì xuất hiện khí màu vàng lục và dung dịch chuyển sang màu lam nhạt do sự tạo phức phối trí của ion **B**. Khi pha loãng dung dịch bằng nước, màu của dung dịch chứa **B** thay đổi và phức phối trí của ion **C** được tạo thành. Quá trình này gắn liền với sự thay thế ligand và sự thay đổi về phối trí của ion kim loại chưa biết. Phổ đồ quang phổ hấp thụ chất **C** cho thấy vùng hấp thụ cực đại nằm vùng xanh lục (~510 nm).

Khi thêm vào dung dịch chứa **C** lượng dư ammonia ta thu được phức cation **D** có phân tử lượng bé hơn 6 g/mol so với phân tử lượng của phức **C**. Phức **D** được tạo thành với hiệu suất cao nhất khi có mặt muối ammonium do khả năng xảy ra phản ứng phụ.

Khi đưa không khí đi qua dung dịch **D** chloride và ammonium chloride, dung dịch xuất hiện màu hồng đỏ do sự hình thành của hợp chất phối trí **E**. Nếu phản ứng này được thực hiện khi có mặt carbon hoạt tính thì sẽ tạo thành hợp chất phối trí **F** có màu vàng trong dung dịch. Phân tử lượng của **E** và **F** chênh lệch 17 g/mol, **D** chloride và **F** chênh lệch 35,5 g/mol.

**a)** Xác định hợp chất **B** – **F** và viết các phương trình hoá học minh hoạ các phản ứng của các chuyển hóa trên.

Biết rằng phức phối trí **F** có tính nghịch từ, và **D** chloride mang tính thuận từ với moment từ hiệu dụng trên ion kim loại chuyển tiếp là . Moment từ được tính bằng công thức, với S là spin tổng của ion.

**b)** Vẽ giản đồ năng lượng tách trường phối tử các orbital *d* của kim loại chuyển tiếp chưa biết trong hai phức chất **D** và **F**.

Khi thêm từ từ potassium oxalate dư và hydrogen peroxide vào dung dịch chứa anion phức phối trí **C**, màu sắc dung dịch chuyển sang xanh lục đậm. Khi làm lạnh dung dịch, ta thu được tinh thể xanh lục đậm của hợp chất **G** chứa 7,56% khối lượng nước kết tinh.

**c)** Cho biết thành phần của **G**, vẽ tất cả đồng phân lập thể của ion phức phối trí thành phần của **G.**

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

**5.1.**

**a)** Xét các liên kết (bond) được kí hiệu **A**–**D** trong lactone (hình bên). Hãy cho biết liên kết nào dài nhất, liên kết ngắn nhất. Giải thích ngắn gọn.

**b)** Vẽ công thức cấu tạo của N,N-dimethylformamide và N-methylacetamide. So sánh (có giải thích) nhiệt độ sôi của hai hợp chất này.

**5.2.** So sánh pKa của các cặp chất sau. Giải thích.

|  |  |
| --- | --- |
| **i)** | **ii)****A picture containing diagram, white, design, origami  Description automatically generated** |

**5.3.**

**a)** Hãy vẽ các cấu dạng ghế của 2-chlorotetrahydropyran và cho biết cấu dạng nào bền nhất. Giải thích.

**b)** Theo thuyết FMO, hãy giải thích sự khác biệt tín hiệu trong phổ IR ứng với nhóm carbonyl các hợp chất sau.



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

**6.1.** Đề xuất cơ chế cho các chuyển hóa sau

**a)**



**b)**

****

**6.2.** Năm 2021, Watanabe và các cộng sự đã thực hiện tổng hợp toàn phần Cannogenol (Glycosid Tim). Không quan tâm lập thể, hãy xác định các chất **A1** – **A5**.

****

**Chú ý:** BHT : butylated hydroxytoluene; reflux: đun hồi lưu.****

**6.3.** Không quan tâm lập thể, hãy xác định các chất **B1** – **B8**:



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

**7.1.** *Resiniferatoxin* có nguồn gốc thiên nhiên, tiền chất của chất này được tổng hợp như sau**:**

Chất **B1** (methyl (Z)-3-iodoprop-2-enoate) tác dụng với DIBAL trong DCM ở -78oC cho **B2**. Trộn LHMDS với THF rồi làm lạnh đến 0oC. Sau đó cho 3-methyl cyclopentenone khuấy đều, làm lạnh đến -78oC rồi trộn với **B2**. Tiếp tục cho TMSCl vào hỗn hợp thu được **B3**. Cho allylmagnesium bromide tác dụng với **B3** ở -78oC, sau đó cho từ từ HCl và Et3N được **B4**. Đưa hỗn hợp thu được lên 0oC, thêm Pd(PPh3)4 khuấy đều rồi đun ở 75oC trong 3 tiếng thu được **B5**. Cho **B5** tác dụng với TMSCl và imidazole ở nhiệt độ phòng thu được **B6**. Tiếp tục cho silica gel (SiO2) vào thu được **B7**. Oxi hóa **B7** bằng Dess-Martin periodinane, NaHCO3 trong DCM thu được tiền chất Resiniferatoxin. Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **B2** đến **B7**.



**7.2.** *Alstonlarsine A* là hợp chất được tìm thấy trong rễ của cây hoa sữa. Quy trình tổng hợp tiền chất của *Alstonlarsine A* được mô tả như sau [Yao, 2022]:

Dẫn xuất của indole **X1** tác dụng với imidazole/TBSCl trong DCM ở 0oC được **X2**. Trộn **X2** với Et3N và tert-butyl hypochlorite trong THF ở -78oC; sau đó thêm **Y** (lithium enolate của dimethyl malonate) được **X3**. Khi cho **X3** tác dụng với halide **Z**, hệ xúc tác PdLn, KOAc trong DCM thu được **X4**. Hòa tan **X4** trong DMF rồi thêm LiCl và nước rồi đun ở 135oC cho **X5**. **X5** tác dụng với Boc2O, Et3N và DMAP thu được **X6**. Trộn **X6** với TBAF trong THF ở 23oC thu được **X7** (C24H31NO5). Xác định cấu tạo của các chất từ **X2** – **X7**.



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

**8.1.** Furcatin (C19H26O10) là một saccharide không có tính khử có trong cây hoa kim ngân. Furcatin bị thủy phân hoàn toàn bởi enzyme β-glicosidase thu được D-glucose; D-andopentose **X** và p-vinylphenol. Khi methyl hóa hoàn toàn furcatin với methyl iodide có mặt Ag2O, rồi thủy phân với dung dịch HCl cho thu được 2,3,4-tri-O-methyl-D-glucose, tri-O-methyl-D-andopentosevà p-vinylphenol.

Furcatin tác dụng được với 4 đương lượng HIO4 thu được 1 đương lượng formaldehyde và 1 đương lượng acid formic.

Furcatin cũng tác dụng được với 1 đương lượng acetone/ H+.

**a)** Lập luận xác định cấu trúc của furcatin và biểu diễn cấu dạng của nó.

**b)** Trong dung dịch có cân bằng giữa dạng mạch hở của **X** với 4 dạng vòng furanose. Giải thích và biểu diễn cấu trúc 5 dạng của **X** trong dung dịch; gọi tên các dạng vòng của **X**.

**8.2.** Một loại thuốc chữa HIV được tổng hợp từ dẫn xuất indole E1 theo sơ đồ dưới đây. Xác định cấu tạo của các chất từ **E2** đến **E5**. Biết rằng **E5** có công thức phân tử là C21H20ClNO2

****

--------------------//-----------------------

**Giáo viên ra đề:**

**Phạm Thị Phương Dung -** 0938473263

**Đặng Công Nghĩa -** 0905172198