|  |  |
| --- | --- |
| **HỘI CÁC TRƯỜNG CHUYÊN**  **VÙNG DUYÊN HẢI VÀ ĐỒNG BẰNG BẮC BỘ**  **TRƯỜNG THPT CHUYÊN HÙNG VƯƠNG**  **ĐỀ THI ĐỀ XUẤT** | **MÔN HÓA HỌC KHỐI 11**  **NĂM 2023**  Thời gian làm bài: 180 phút(*Đề thi có 05 trang, gồm 10 câu*) |

**Câu 1.** *(2,0 điểm) Tốc độ phản ứng*

Phản ứng khử phức của Fe3+ ([FeL6]3+) thành phức của Fe2+ ([FeL6]2+) bằng axit ascobic (H2Asc) xảy ra theo phản ứng: 2[FeL6]3+ + H2Asc → 2[FeL6]2+ + Asc + 2H+ (\*)

Cơ chế của phản ứng được đề nghị như sau:

H2Asc  H+ + HAsc- (1) và (-1)

[FeL6]3+ + HAsc- [FeL6]2+ + HAsc• (2)

HAsc•  H+ + Asc•- (3) và (-3)

[FeL6]3+ + Asc•-[FeL6]2+ + Asc (4)

(1) và (-1) là các phản ứng nhanh so với các phản ứng còn lại.

**1.** Tìm biểu thức tính hằng số cân bằng K1 (của các phản ứng (1) và (-1)) theo k1 và k-1.

**2.** Chỉ ra các tiểu phân trung gian phản ứng trong cơ chế trên và cho biết có thể áp dụng nguyên lí nồng độ dừng cho những tiểu phân nào? Tại sao?

**3.** Tốc độ phản ứng (\*) được định nghĩa là tốc độ tạo thành sản phẩm Asc. Viết biểu thức định nghĩa tốc độ của phản ứng. Tìm biểu thức của tốc độ phản ứng từ cơ chế và cho biết phản ứng có bậc động học hay không?

**4.** Trong một số thí nghiệm người ta thấy tốc độ phản ứng có dạng: . Hãy cho biết các điều kiện thí nghiệm để thu được biểu thức tốc độ như trên. Cho biết biểu thức của k và đơn vị của k trong trường hợp này.

**Câu 2.** *(2,0 điểm) Cân bằng và phản ứng trong dung dịch, pin điện, điện phân*

**1.** Hấp thụ hoàn toàn 0,020 mol khí H2S vào nước cất, thu được 200,0 mL dung dịch **A**.

**a)** Trộn 20,0 mL dung dịch **A** với 20,0 mL dung dịch FeCl2 0,02 M, thu được 40,0 mL dung dịch **B**. Có kết tủa xuất hiện từ dung dịch **B** hay không?

**b)** Tính giá trị pH của dung dịch **B** để có thể tách được ion Fe2+ hoàn toàn ra khỏi dung dịch dưới dạng kết tủa, biết rằng ion Fe2+ được coi là tách hoàn toàn ra khỏi dung dịch khi tổng nồng độ còn lại của sắt(II) trong dung dịch là 10–6 M.

**c)** Để điều chỉnh pH của dung dịch **B** đến khi kết tủa hoàn toàn ion Fe2+ (nồng độ còn lại của sắt(II) trong dung dịch là 10–6 M) ta có thể dùng dung dịch đệm axetat. Tiến hành như sau: đầu tiên cho CH3COOH đặc vào 40,0 mL dung dịch **B** đến nồng độ 0,10 M; sau đó cho từ từ CH3COONa vào dung dịch thu được đến khi kết tủa hoàn toàn Fe2+ thì hết *m* (gam). Tính giá trị của *m*. Coi thể tích dung dịch không đổi sau khi cho thêm đệm axetat.

*Cho biết*: p*K*S(FeS) = 17,2; p*K*a1(H2S) = 7,02; p*K*a2(H2S) = 12,90; p*K*a(CH3COOH) = 4,76;

\**β*(FeOH+) = 10-5,92.

**2.** Ăcqui chì được nhà hoá học Pháp Louis Gaston Plante phát minh vào năm 1859. Ở trạng thái nạp điện, điện cực bên trái của ăcqui (với thế điện cực âm hơn) tạo thành từ chì kim loại, còn điện cực bên phải là chì (IV) oxit. Chất điện li là dung dịch H2SO4 có nồng độ phần trăm 20-30%.

**a)** Thiết lập sơ đồ pin đơn giản nhất ứng với acqui chì.

Cho các thế điện cực chuẩn:

;  và  V.

**b)** Viết phương trình hoá học cho phản ứng tổng cộng xảy ra trong pin và tính suất điện động chuẩn của pin điện hoá.

**c)** Tính năng lượng Gibbs chuẩn của phản ứng tổng cộng và hằng số cân bằng của phản ứng tại 25 oC.

**d)** Tại mặt phân cách “Pb⏐chất điện li”, xảy ra tương tác hoá học tạo ra chì (II) sunfat. Viết phương trình hoá học cho phản ứng xảy ra.

**e)** Tại điện cực “PbO2⏐chất điện li”, xảy ra phản ứng hình thành chì (IV) sunfat là một chất kém bền, ít tan và có thể phân huỷ giải phóng oxi trong sự có mặt của chì (IV) oxit, sản phẩm phụ là chì (II) sunfat. Viết phương trình hoá học cho phản ứng hình thành chì (IV) sunfat và phản ứng giải phóng oxi.

**Câu 3.** *(2,0 điểm) Nhiệt động học và cân bằng hóa học*

**1.** Cho các giá trị nhiệt động liên quan đến phản ứng trong bảng sau:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | Ag2CO3 (s) | Ag2O (s) | CO2 (g) |
|  | -501,66 | -30,58 | -393,51 |
|  | 167,4 | 121,8 | 213,8 |
|  | 109,6 | 65,7 | 37,6 |

**a)** Ag2CO3 bị nhiệt phân theo phương trình sau: Ag2CO3 (s) → Ag2O (s) + CO2 (g). Tính hằng số cân bằng (298 K) của phản ứng ở 298 K.

**b)** Làm khô Ag2CO3 (s) trong dòng khí nóng dưới áp suất 105 Pa và nhiệt độ không đổi 383 K. Tính áp suất riêng phần tối thiểu của CO2 (g) cần có trong dòng khí để tránh sự phân huỷ Ag2CO3(s).

Biết: 

**2.**

**a)** Quá trình phân huỷ 1 mol PCl5 (g) trong một bình kín, có thể giãn nở dựa theo phương trình:

PCl5 (g) → PCl3 (g) + Cl2 (g).

Sau khi hệ đạt cân bằng, khối lượng riêng của hỗn hợp khí là 4,80 kg.m-3 tại 105 Pa và 440 K. Giả sử các khí đều là khí lý tưởng, tính của phản ứng ở 440 K.

**b)** Nếu phản ứng phân huỷ PCl5 (g) được duy trì ở áp suất 105 Pa, và có chứa khí trơ Ar với áp suất riêng phần là 0,5.105 Pa, tính phần trăm PCl5 (g) bị phân huỷ.

**Câu 4.** *(2,0 điểm) Hóa nguyên tố (kim loại, phi kim nhóm VA, VIA)*

Một nguyên tố **X**, nguyên tử có ba lớp electron (K, L, M) có các giá trị năng l­ượng ion hoá I (tính theo kJ/mol) như­ sau:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| I1 | I2 | I3 | I4 | I5 | I6 |
| 1012 | 1903 | 2910 | 4956 | 6278 | 22230 |

**1.** Viết cấu hình electron của **X**.

**2.** Xác định công thức phân tử , viết tên gọi các chất trong sơ đồ và viết phương trình hóa học thực hiện mỗi chuyển hóa theo sơ đồ sau:



Biết: Trong các hợp chất **A, B, C, D, E, F, G, H** thì **X** có mức oxi hóa cao nhất. **B, D, E** tạo dung dịch làm đỏ quỳ tím. Dung dịch **F, G** phản ứng với axit mạnh và bazơ mạnh. Các chất **F**, **G**, **H** khi đốt cho ngọn lửa màu tím.

**Câu 5.** *(2,0 điểm) Phức chất*

**1.** Khi hoà tan CoCl2 trong dung dịch HCl đặc, nhận thấy sự thay đổi màu dung dịch theo nhiệt độ như sau: 

Màu hồng màu xanh

**a)** Phổ hấp thụ của dung dịch [Co(H2O)6]2+ và [CoCl4]2-được cho trong hình dưới đây. Phổ nào (I) hay (II) là đặc trưng cho dung dịch ở nhiệt độ cao? Giải thích.

|  |  |
| --- | --- |
| Chart, line chart  Description automatically generated | Chart, line chart  Description automatically generated |

**b)** Hợp chất/ion phức có tính thuận từ khi chứa electron độc thân và moment từ được tính μB với n là số electron độc thân. Tính giá trị μ cho ion phức [Co(H2O)6]2+.

**2.** Sự chuyển màu “hồng (đôi khi là màu tím) ↔ xanh” mô tả ở trên là do sự sắp xếp lại cầu phối trí quanh ion Co2+: bát diện (oct) ↔ tứ diện (tetr). Ví dụ đã được đề cập đến ở phần trên chính là do cân bằng: .

Thông thường, các hợp chất phối trí tứ diện không thông dụng bằng các hợp chất phối trí bát diện. Tuy nhiên trong trường hợp của Co2+, lượng các phức tứ diện và phức bát diện gần như nhau. Để hiểu được tính chất trên, ta xem xét các phức bát diện và phức tứ diện sau:

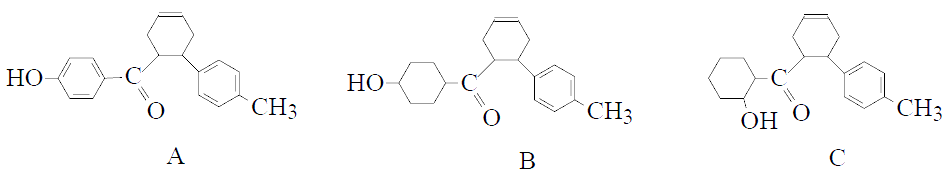
**a)** [Cr(H2O)6]3+ và [Cr(H2O)4]3+

**b)** [Co(H2O)6]2+ và [Co(H2O)4]2+

Vẽ các giản đồ mô tả năng lượng của các obitan 3d của các kim loại trong trường phối tử bát diện và tứ diện, chỉ rõ thông số tách các obitan d (Δ). Với mỗi ion kể trên, điền các electron ở phân lớp d ngoài cùng của kim loại vào các giản đồ tương ứng. Tính năng lượng bền vững hóa trường tinh thể (CFSE) của mỗi ion. So sánh và rút ra kết luận.

**Câu 6.** *(2,0 điểm) Đại cương hữu cơ*

**1.** Có ba hợp chất: A, B và C



**a)** Hãy so sánh và giải thích tính axit của A và B.

**b)** Hãy so sánh nhiệt độ sôi và độ tan trong dung môi không phân cực của B và C. Giải thích.

**c)** Cho biết số đồng phân lập thể có thể có của A, B và C.

**2.** Cho các chất:

***-*** Giải thích tại sao mômen lưỡng cực của **D** (0,7 D), nhỏ hơn của **C** (1,7D)

**Câu 7.** *(2,0 điểm) Cơ chế phản ứng hóa hữu cơ*

**1**. Hãy trình bày cơ chế phản ứng của các chuyển hóa sau:

**2**. Người ta tổng hợp tổng hợp chất A từ chất B. Biết hai chất A,B có công thức cấu tạo



Viết cơ chế phản ứng tổng hợp chất A từ chất B.

**Câu 8.** *(2,0 điểm) Sơ đồ tổng hợp hữu cơ*

Viết công thức cấu tạo của các chất từ **C** đến **C5** và hoàn thành sơ đồ chuyển hóa sau:



*(Biết* ***C3*** *không làm mất màu KMnO4 loãng)*

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

Hợp chất **A** (C17H32O4) trơ khi đun nóng với dung dịch kiềm và không giải phóng CH4 khi tác dụng với CH3MgBr. Đun nóng **A** với dung dịch H2SO4 loãng, thu được hợp chất **B** (C5H8O2) và hợp chất **C** (C6H12O). Chất **B** phản ứng với hidroxylamin cho hợp chất **D** (C5H5N). Chất **D** không bị oxi hóa bởi dung dịch KMnO4. Chất **B** cho phản ứng với H2 (xúc tác Ni, đun nóng) tạo ra hợp chất **E**. Chất **E** phản ứng với PBr3 tạo ra hợp chất **F** (C5H10Br2). Chất **D** bị khử bởi Na/EtOH cho hợp chất **I**. Chất **I** phản ứng với CH3MgBr giải phóng CH4. Khi đun nóng chất **F** với dung dịch NH3, sau đó cô cạn được một chất rắn. Khi nung chất rắn này ở nhiệt độ cao thu được hợp chất **I**. Chất **C** phản ứng được với hidroxylamin và có phản ứng halofom. Khi axit hóa dung dịch của phản ứng halofom tạo ra từ **C**, thu được sản phẩm giống với sản phẩm thu được từ phản ứng giữa *t*-BuMgBr với CO2 rồi thủy phân.

Viết công thức cấu tạo các chất từ **A** đến **I** và giải thích vì sao khi đun nóng chất **A** trong dung dịch H2SO4 thu được chất **C**.

**Câu 10.** *(2,0 điểm) Hóa học các hợp chất thiên nhiên*

**1.** Cho sơ đồ chuyển hoá sau:



**a)** Viết công thức cấu trúc của **A** (có biểu diễn cấu hình của từng nguyên tử cacbon bất đối). **A** thuộc dãy nào (D hay L) và dạng α-glicozit hay 

**b)** Viết công thức cấu tạo của **B** và **C** biết rằng **B** có vòng 6 cạnh không chứa nhóm cacbonyl. Giải thích sự tạo thành **B**.

**c)** Vì sao **B** không chứa nhóm cacbonyl mà vẫn bị khử bởi hiđro?

2. Hợp chất thiên nhiên A có CTPT C11H17O3N, hầu như không tan trong nước hoặc trong kiềm, dễ tan trong hung dịch HCl loãng. A có hai nguyên tử H linh động. Khi cho A phản ứng anhidrit axetic thu được chất B trung tính có CTPT C13H19ON. Cho A phản ứng với CH3I dư, sản phẩm sinh ra phản ứng trực tiếp với AgOH tạo hợp chất C (C14H25O4N). Nhiệt phân C thu được (CH3)3N và hợp chất D (C11H­14O3) trung tính. Ozon phân D thu được fomandehit và một andehit thơm E có ba nhóm metoxi trong phân tử. Cho E tác dụng với HI thu được andehit thơm chứa ba nhóm hidroxi mà ba nhóm hidroxi này không tạo được liên kết hidro nội phân tử bền vững. Viết công thức cấu tạo các hợp chất A, B, C, D, E.