|  |  |
| --- | --- |
| SỞ GD&ĐT TỈNH HOÀ BÌNH**TRƯỜNG THPT CHUYÊN****HOÀNG VĂN THỤ** | **KỲ THI HỌC SINH GIỎI****CÁC TRƯỜNG KHU VỰC DUYÊN HẢI VÀ ĐỒNG BẰNG BẮC BỘ****NĂM HỌC 2022 - 2023**ĐÁP ÁN ĐỀ THI MÔN HÓA HỌC LỚP 11Thời gian làm bài 180 phút (*Đáp án gồm có 15 trang*) |

**Câu 1(2,5 điểm).** Tốc độ phản ứng.

A2(k) + 2 B(k) → 2 AB(k)

được xúc tác bởi chất C. Hằng số tốc độ tổng cộng tăng tuyến tính (bậc nhất) theo nồng độ xúc tác. Các phép đo sau được thực hiện ở 400 K với [C] = 0,050 mol·L-1:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Thí nghiệm | [A2] (mol·L-1) | [B] (mol·L-1) | Tốc độ đầu (mol·L-1·s-1) |
| 1 | 0,010 | 0,10 | 1,600×10-10 |
| 2 | 0,010 | 0,20 | 3,200×10-10 |
| 3 | 0,100 | 0,20 | 1,012×10-9 |

(a) Hãy xác định phương trình tốc độ của phản ứng.

(b) Hãy tính hằng số tốc độ tổng cộng ktc của phản ứng ở 400 K.

(c) Cơ chế phản ứng được đề xuất như sau:

A2 (k)  2 A(g) cân bằng nhanh

A(k) + B(k) + C(k)  ABC(k) chậm

ABC(k)  AB(k) + C(k)

Hãy chứng minh cơ chế đề xuất phù hợp với phương trình phản ứng tổng cộng.

(d) Chứng minh cơ chế đề xuất phù hợp với phương trình động học xác định được bằng thực nghiệm.

(e) Hãy tính năng lượng phân ly liên kết của A2 từ các dữ kiện sau:

* Ở 400 K, khi [A2] = 1,0×10-1 mol·L-1 thì [A] = 4,0×10-3 mol·L-1.
* Khi thí nghiệm đầu tiên được thực hiện lặp lại ở 425 K thấy tốc độ phản ứng ban đầu tăng gấp ba lần.
* Năng lượng hoạt hóa của giai đoạn chậm nhất là 45,0 kJ/ mol.

***Hướng dẫn giải:***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 1** | **Hướng dẫn** | **Điểm** |
| **1.a** | *v = ktc[A2]1/2[B]* | **0,25** |
| **1.b** | *ktc = 1,6.10-8 M-1/2.s-1;* | **0,25** |
| **1.c** | *1× A2 (g)  2 A(g)**2× A(g) + B(g) + C(g)  ABC(g)**2× ABC(g)  AB(g) + C(g)* *⎯⎯⎯⎯⎯⎯⎯⎯⎯⎯⎯⎯⎯⎯**A2(g) + 2 B(g) → 2 AB(g)* | **0,5** |
| **1.d** |  *=>* *Có:* *với*  | **0,25****0,25** |
| **1.e** | *Nguyên tắc:  ; Biết giá trị hằng số cân bằng ở 2 nhiệt độ khác nhau sẽ tìm được ΔHo;**Tại 400K: A2 (g)  2 A(g)**Có:* *=>* *Có: :**=> k2, 425K = 5,61.10-5;**Tại 425K; k'overall = koverall×3 = 4,8.10-8;**Có:* => *Có:* *=>* *=> ΔHo =* ***34,2 kJ/mol*** | **0,25****0,25****0,25****0,25** |

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

**1(1,0 điểm).** Trong dung dịch nước cân bằng giữa hai dạng tồn tại của acetic acid (AcOH) diễn ra như sau:

AcOH AcO- + H+, có hằng số cân bằng Ka = = 1,78.10-5

Với [i] là nồng độ cân bằng của các cấu tử I trong dung dịch.

a. Đặt pH = -log[H+] và pKa = -logKa. Hãy chứng minh phương trình Henderson-Hasselbalch

 pH = pKa + log

b. Trong một quá trình phản ứng, ta cần giữ pH của hệ phản ứng là 5. Ta có thể pha chế dung dịch đệm có pH = 5 từ acetic acid và sodium acetate. Tính thể tích acetic acid và khối lượng sodium acetate cần để pha chế 250 ml dung dịch đệm có pH = 5 và tổng nồng độ cả hai tiểu phân là 1M. Giả sử pH của dung dịch được tính theo phương trình Henderson-Hasselbalch ở trên.

Cho biết: Khối lượng mol: M(AcOH) = 60,052 gam/mol; M(AcONa) = 82,034 gam/mol; Khối lượng riêng: d(AcOH) = 1,05 gam/ml.

Trong công nghiệp, người ta cần xác định dấu hiệu để kết thúc một phản ứng hoá học. Đối với phản ứng acid-base, người ta sử dụng giá trị pH của dung dịch đó. Do đó, trước khi tiến hành phản ứng, người ta phải tính toán trước giá trị pH khi phản ứng đã xảy ra hoàn toàn. Trong tiêu chuẩn công nghiệp phản ứng được xem là xảy ra hoàn toàn khi hiệu suất đạt 99%, có nghĩa là nồng độ sản phẩm gấp 100 lần các chất. Người ta có thể tính toán pH của dung dịch theo phương trình Henderson-Hasselbalch ở trên.

c. Trong quá trình điều chế sodium acetate AcONa, người ta cho AcOH phản ứng với NaOH trong dung dịch theo phương trình:

 AcOH + NaOH AcONa + H2O

Hãy tính giá trị pH để kết thúc quá trình điều chế sodium acetate.

d. Ngược lại, trong quá trình điều chế acetic acid AcOH, người ta cho AcONa phản ứng với HCl trong dung dịch theo phương trình:

 AcONa + HCl AcOH + NaCl

Hãy tính giá trị pH để kết thúc quá trình điều chế acetic acid.

**2.(1,5 điểm)** Pin sau được cấu tạo bởi điện cực hidro tiêu chuẩn (NHE) và điện cực kim loại M nhúng trong dung dịch ion của nó (Mn+): NHE // Mn+ (x M) / M

Thực nghiệm cho thấy suất điện động của pin, Epin, phụ thuộc vào [Mn+] như trong bảng 1. Nếu thêm vào pin trên NH3 thì pin tạo thành: NHE // Mn+ (0,001M), NH3 (y M) / M, lại có suất điện động phụ thuộc vào [NH3]. Kết quả được biểu diễn trên đồ thị dưới. Biết Mn+ phản ứng với NH3 theo phương trình:

Mn+ + p NH3 ** M(NH3)pn+ 

Hãy tính nồng độ cân bằng của các cấu tử trong 1 lit dung dịch có chứa 0,001 mol Mn+ và 1,05 mol NH3.

Bảng 1

|  |  |
| --- | --- |
| x | Epin, V |
| 0,005 | 0,93 |
| 0,500 | 0,99 |



Mối quan hệ giữa Epin và log(y).

***Hướng dẫn giải:***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 2** | **Hướng dẫn** | **Điểm** |
| 1.a. | Từ hằng số cân bằng Ka = => = KaLogrit hoá 2 vế, ta được: log = log(Ka=> -log = -logKa + log => pH = pKa + log | 0,25 |
| 1.b. | Từ phương trình: pH = pKa + log => log = 5 – 4,75 = 0,25 => (1)Mặt khác, ta có: (2) Giải hệ (1) và (2), ta được: => = 0,64.0,25 = 0,16 mol => = 13,13 gam = 0,25.0,36 = 0,09 mol => = 5,19 ml | 0,25 |
| 1.c. | Trong phản ứng này, AcOH là chất tham gia, AcONa là sản phẩm nên:Vậy, khi pH = 6,75 thì ta có thể kết thúc quá trình điều chế sodium acetate. | 0,25 |
| 1.d. | Trong phản ứng này, AcONa là chất tham gia, AcOH là sản phẩm nên:Vậy, khi pH = 2,75 thì ta có thể kết thúc quá trình điều chế acetic acid. | 0,25 |
| 2. | *Vì nồng độ Mn+ tăng thì Epin tăng nên suy ra điện cực Mn+/M là điện cực dương. Có:**=>  (1)* *(2)**(1), (2) => ; n = 2; (Pd2+ ??? kiểm tra β4 nữa để confirm)* *Khi có mặt NH3.**Nếu C0NH3 >> 0,001 thì phương trình trên được viết lại thành:**=>* *Khi C0NH3 = 1,00 M thì Epin = 0,31 V**=>* *=> βp = 2,05 ×1020;**Khi C0NH3 = 0,1 M thì Epin = 0,43 V**=>* *=> p = 4**M2+ + 4 NH3  M(NH3)42+* *0,001-x 1,05-4x x M**Có:* *Giả sử x = 0,0001**=>* *(Ktgt: thỏa mãn)**=> [NH3] = 1,045 M* *[M(NH3)42+] = 0,001 M* | 0,250,250,250,250,250,25 |

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

**1. (1,5 điểm)** Formaldehyde là một nguyên liệu thô quan trọng trong tổng hợp hữu cơ, được sử dụng rộng rãi trong sản xuất nhựa, sợi tổng hợp, sơn và hoá chất vệ sinh nhà cửa, nội thất,…Một phương pháp để sản xuất formaldehyde trong công nghiệp là oxi hoá methanol bằng cách cho hơi methanol và một lượng không khí nhất định được dẫn qua lớp xúc tác Ag ở nhiệt độ 550oC, khi đó methanol bị oxi hoá thành formaldehyde theo phương trình:

CH3OH(g) + O2(g) HCHO(g) + H2O(g) (\*)

Phản ứng (\*) có:

- Biến thiên enthalpy chuẩn ở 298: = -149,43 (kJ/mol)

- Biến thiên nhiệt dung mol đẳng áp chuẩn: = 10,2 J/mol.K (Không phụ thuộc vào nhiệt độ)

- Hằng số cân bằng ở 298 K: K298 = 3,95.1029.

a. Biến thiên enthalpy chuẩn của phản ứng phụ thuộc vào nhiệt độ theo định luật Kirchhoff

+

Thiết lập biểu thức tính biến thiên enthalpy chuẩn của phản ứng theo nhiệt độ T.

b. Tính biến thiên enthalpy chuẩn của phản ứng sản xuất fomaldehyde ở 550oC.

c. Hằng số cân bằng của phản ứng phụ thuộc vào nhiệt độ theo phương trình van’t Hoff:

Từ định luật Kirchhoff và phương trình van’t Hoff , hãy chứng minh rằng: ln = ln + () +

Trong đó: K298 và KT lần lượt là hằng số cân bằng ở nhiệt độ 298 K và ở nhiệt độ T; là biến thiên enthalpy của phản ứng ở 298 K, là biến thiên nhiệt dung mol đẳng áp chuẩn của phản ứng.

d. Tính hằng số cân bằng của phản ứng sản xuất formaldehyde ở 550oC.

**2(1 điểm).** Một chất lỏng X có mùi dễ chịu chứa thành phần % theo khối lượng như sau: 52,2% C; 13,0% H, phần còn lại là oxi. Phổ khối của X không có peak trong vùng m/z > 90. Chất X được điều chế cách đây hàng nghìn năm nhờ phản ứng oxi hóa - khử kị khí trong dung dịch loãng.

(a) Hãy viết CTCT và gọi tên của X.

Áp suất hơi của chất lỏng X ở 60oC là p60 = 46,7 kPa và ở 70oC là p70 = 72,2 kPa. Nhiệt hóa hơi của X là ΔHhh = 862 J.g-1.

(b) Hãy tính nhiệt độ sôi của X.

(c) Hãy tính entropy hóa hơi và hằng số nghiệm sôi của X.

Hòa tan 5,00 g andehit vanillic (4-hydroxi-3-metoxybenzencacbandehit) vào 100 g dung môi X.

(q) Hãy tính áp suất hơi của dung dịch thu được ở 60°C?

***Hướng dẫn giải:***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 3** | **Hướng dẫn** | **Điểm** |
| 1.a. | Áp dụng định luật Kirchhoff, ta có:+  +  | 0,25 |
| 1.b. | Ở nhiệt độ 550oC ( tức là 823K), ta có:+  = -149,43 + 10,2.10-3(823-298) = -144,075 (kJ/mol) | 0,25 |
| 1.c. | Từ định luật Kirchhoff: = + Thay vào phương trình van’t Hoff: =  = + => + (\*\*)Tích phân 2 về phương trình (\*\*) cận từ 298 đến T, ta được: + => ln = ln + () + (đpcm) | 0,250,250,25 |
| 1.d. | Ở nhiệt độ 550oC ( tức là 823K), ta có:ln = ln + () + = 30,14 =>  | 0,25 |
| 2.a | *CH3-CH2-OH, etanol* | 0,25 |
| 2.b | *ΔHV,m = 862×46 = 39652 J/mol**Chất lỏng bay hơi khi PX = Pkq = 1 atm;* *T1= 60°C:* *T1 = 70°C:* *Giá trị nhiệt độ sôi trung bình: 351,8 K = 78,7°C.* | 0,25 |
| 2.c |  | 0,25 |
| 2.d | *n (etanol) = 100/46 = 2,1740 mol,* *n (andehit vanillic) = 5/152 = 0,0329 mol,**∑n = 2,2069 mol* *=> Xetanol = 0,9851**=> p (etanol) = P0×X = 46,0 kPa* | 0,25 |

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

**1.** Hợp chất **X1** màu vàng, gồm hai nguyên tố, hòa tan được hoàn toàn trong axit nitric đặc khi đun nóng, giải phóng ra một chất khí **X2** có ­tỉ khối so với không khí bằng 1,586. Khi thêm bari cloruadư vào dung dịch thu được ở trên, một chất rắn màu trắng **X3** được tách ra có khối lượng m3 (gam). Lọc kết tủa. Phần nước lọc cho phản ứng với một lượng dư dung dịch bạc nitrat tạo thành kết tủa trắng **X4**, chúng cũng được tách ra bằng cách lọc.Thêm từng giọt dung dịch natri hiđroxit vào phần nước lọc mới thu được đến khi dung dịch có môi trường gần như trung tính (pH khoảng bằng 7). Tại thời điểm này thu được một chất bộtmàu vàng **X5** có khối lượng m5 gam (trong đó Ag chiếm 77,32 % về khối lượng). Khối lượng của **X5** lớn hơn so với khối lượng của **X3** trong phần kết tủa đầu tiên 2,4 lần.

(a) Xác định công thức hóa học của các chất từ **X1** đến **X5,** Viết các PTPU.

(b) Vẽ cấu trúc của **X1.**

**2.** Xét phức chất sau: [Co(CN)6]3-

**a.** Vẽ giản đồ sự tách mức năng lượng trong phân tử phức theo thuyết trường tinh thể.

**b.** Tính năng lượng bền hóa trường tinh thể Ebh

Biết: Thông số tách năng lượng phức bát diện: Δo = 401 kJ/mol;

 Năng lượng ghép đôi: P = 251 kJ/mol).

***Hướng dẫn chấm:***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 4** | **Hướng dẫn** | **Điểm** |
| **1** | a) X3 là BaSO4 vậy trong X1 có nguyên tố S.Phần dung dịch phản ứng AgNO3 thu được kết tủa trắng là AgCl (X4)Kết tủa X5 có Ag chiếm 77,32 % về khối lượng là X5 là Ag3PO4 vậy X1 có nguyên tố PTrong X1  vậy X1 là P4S31.586 × 29 = 46 vậy X2 là NO2.Các PTPUP4S3 + 38 HNO3 → 4 H3PO4 + 3 H2SO4 + 38 NO2 + 10 H2OH2SO4 + BaCl2 → BaSO4↓ + 2HCl HCl + AgNO3  → HNO3 + A gCl↓BaCl2 + 2AgNO3 → Ba(NO3)2 + 2 AgCl↓H+ + OH- → H2OH3PO4 + 3 NaOH + 3 AgNO3 → Ag3PO4↓ + 3 NaNO3 + 3H2O | **0,25****0,25****0,25****0,5** |
| b. Cấu trúc P4S3  | **0,5** |
| **2** | **2.a.** [Co(CN)6]3- Co3+ : [Ar]3d6Trong trường bát diện sự tách electron như sau: | **0,5** |
|  | **b.** (Năng lượng bền hóa phức chất phụ thuộc tổng năng lượng P + Δ và được cho bởi công thức: với x là số cặp elecctron ghép đôi mới)Ebh = -6.2/5 Δo + 2 P = -460 kJ/mol | **0,25** |

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

**1( 1,0 điểm):** Cho 5 hợp chất dị vòng

 

 Sắp xếp theo thứ tự tăng dần tính bazơ?

**2( 1,5 điểm):**



Axit domoic là một chất độc đối với hệ

thần kinh có công thức như sau:

a) Gọi tên các nhóm chức của (D).

b) Cho biết số đồng phân cấu hình

của (D). Xác định cấu hình cụ thể của D

***Hướng dẫn giải:***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 5** | **Hướng dẫn** | **Điểm** |
| **1.** | Sắp xếp theo thứ tự tăng dần tính bazơ

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Cặp e trên N đã tham gia vào hệ liên hợp | Cả 2 N đều chịu ảnh hưởng của hiệu ứng –I của nhau (Nsp2) | N sp2, không có hiệu ứng –I | N sp2 chịu ảnh hưởng của hiệu ứng +C của NH | N sp3, vòng no đẩy e |  |  |

 | **0,5****0,5** |
| **2** | Tương tự các bài tập trên, có thể xác định dễ dàng số đồng phân và danh pháp cấu hình.a) Các nhóm chức: Cacboxi, amin bậc 2, anken.b) Cấu hình: 6 đồng phân cấu hình, từ trái sang phải: R, E, Z, S, S, S2 | **0,5** **0,5** |

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

**1( 1,5 điểm).** Đề xuất cơ chế của mỗi phản ứng sau



**2( 1,0 điểm).** Triquynacene được tổng hợp theo sơ đồ sau:



***Hướng dẫn giải:***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 6** | **Hướng dẫn** | **Điểm** |
| **1.a** |  | **0,25****0,25****0,25** |
|  |  | **0,25****0,25****0,25** |
| **2.** |  | **0,5****0,5** |

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

**1(1,25 điểm).** Hợp chấtA(C10H12O3) là một hợp chất có tính quang hoạt, tan trong dung dịch NaHCO3, và tham gia phản ứng idoform. Hợp chất B được tạo thành khi đun nóng A thì không có tính quang hoạt và tan được trong dung dịch NaHCO3. Ozon phân B dưới sự hiện diện của Zn/CH3COOH thì thu được hợp chất C và D. C có thể tham gia phản ứng idoform. D khi đun nóng thì giả phóng khí CO2 và thu được E(C7H6O), E tham gia phản ứng tráng gương. Xác định công thức cấu tạo các hợp chất A,B,C,D và E.

**2(1,25 điểm).** Xác định cấu trúc của các chất trong sơ đồ sau:



***Hướng dẫn giải:***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 7** | **Hướng dẫn** | **Điểm** |
| **1.** |  | **0,25x5** |
| **2.** |  | **0,25x5** |

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

Chất E (C17H29NO11) được tách ra từ một loài sao biển. Thủy phân E nhờ enzym β-glicoziđaza, được chất G (C6H12O5, thuộc dãy D) và chất H. Cho E phản ứng với MeI/Ag2O dư, sau đó sản phẩm được thủy phân trong môi trường axit, thu được axit (2S,3R)-3-hiđroxi-1-metylpiroliđin-2-cacboxylic, chất F (C8H16O5) và chất I (C9H18O5). Khi oxi hóa F và I bởi HNO3, thì từ F thu được hỗn hợp axit trong đó có axit axetic và axit (2S,3S)-2,3-đimetoxibutanđioic (-T), còn từ I tạo thành axit axetic, axit (2R,3R)-2,3-đimetoxibutanđioic (+T) và axit 2,3,4-trimetoxipentanđioic không quang hoạt (chất K). Đun nóng H, thu được chất L (C10H14N2O4). Biết piroliđin là dị vòng no năm cạnh chứa 1 nguyên tử nitơ.

a) Vẽ công thức lập thể của chất K và chỉ rõ yếu tố đối xứng trong cấu trúc của K.

b) Vẽ công thức chiếu Fisơ của F và I, ghi rõ cấu hình tuyệt đối của các nguyên tử cacbon bất đối.

c) Xác định cấu trúc của H, L và cho biết L có quang hoạt không?

d) Vẽ công thức phối cảnh của E.

***Hướng dẫn giải:***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 8** | **Hướng dẫn** | **Điểm** |
| **a.** | Description: page6image19214320Mặt phẳng đối xứng phân tử (tạo bởi C3, O và H) vuông góc với mặt phẳng giấy. | **0,25****0,25** |
| **b.** | Khi bị oxi hóa bởi HNO3, từ I tạo thành axit axetic, axit (2R, 3R)-2,3-đimetoxibutanđioic và axit 2,3,4-trimetoxipentanđioic không quang hoạt (chất K), từ đó suy ra công thức chiếu Fisơ của I. Description: page6image19214528F và I đều tạo ra từ gốc G của E nên 4 cacbon bất đối ở F có cấu hình như ở I vì vậy ta chỉ cần xác định vị trí của hai nhóm OH trong F. Do khi bị oxi hóa bởi HNO3, từ F thu được hỗn hợp axit trong đó có axit axetic và axit (2S, 3S)-2,3-đimetoxibutanđioic (-T) nên 1 nhóm OH phải gắn với C5 cạnh nhóm CH3 và 1 nhóm OH gắn với C2. Description: page6image19214736 | **0,25****0,25****0,25****0,25** |
| **c.** | Thủy phân E (C17H29O11N) nhờ enzym β-glycozidaza, thu được chất G (C6H12O5) và chất H. Đun nóng H,thu được chất L(C10H14N2O4). Do vậy E gồm 2 gốc G và 1gốc H có 5 cacbon. Cho E phản ứng với MeI/Ag2O dư rồi thủy phân sản phẩm trong môi trường axit thu được axit (2S,3R)-3-hiđroxi-1-metylpiroliđin-2-cacboxylic do đó H là axit (2S, 3R)- 3-hiđroxipiroliđin-2- cacboxylic. Description: page7image18878112L quang hoạt vì C2 và C2’ đều có cấu hình S và C3, C3’ đều có cấu hình R như ở H. Nếu chúng có cấu hình ngược nhau thì phân tử có tâm đối xứng và sẽ không quang hoạt. | **0,25****0,25** |
| **d** | Thủy phân E nhờ enzym β-glicoziđaza thu được chất G chứng tỏ hai liên kết glicozit đều ở dạng β. Cùng với dữ liệu về F và I ta có công thức lập thể phối cảnh của E.  Description: page7image18878320 | **0,25****0,25** |

GV ra đề phần vô cơ: Võ Thị Phương Thảo - 0986772900

GV ra đề phần hữu cơ: Hoàng Ngân Khánh - 0915264152