

ĐỀ THI ĐỀ XUẤT

Câu 1 (2,5 điểm): Tốc độ phản ứng

1. Đối với phản ứng: $A + B \rightarrow C + D$ có biểu thức tốc độ phản ứng $v = k \cdot [A] \cdot [B]$

a) Trộn 2 thể tích bằng nhau của dung dịch chất A và dung dịch chất B có cùng nồng độ 1,0 M:

- Nếu thực hiện phản ứng ở nhiệt độ 300 K thì sau 2 giờ nồng độ của C bằng 0,215 M. Tính hằng số tốc độ của phản ứng.

- Nếu thực hiện phản ứng ở 370 K thì sau 1,33 giờ nồng độ của A giảm đi 2 lần. Tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng (theo kJ/mol).

b) Nếu trộn 1 thể tích dung dịch A với 3 thể tích dung dịch B đều cùng nồng độ 1,0 M, ở nhiệt độ 300 K thì sau bao lâu A phản ứng hết 90%?

2. Cho cân bằng ở 25°C: $A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ là phản ứng thuận nghịch bậc 1. Thành phần % của hỗn hợp phản ứng được cho dưới đây:

Thời gian (giây)	0	45	90	270	∞
%B	0	10,8	18,9	41,8	70

Hãy xác định giá trị k_1 , k_2 của phản ứng. Tính hằng số cân bằng hằng, số tốc độ của phản ứng.

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 Pb^{2+} (trong dung dịch) là Na_2CrO_4 . Cho biết, kết tủa $PbCrO_4$ 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 $Pb(NO_3)_2$ vào 1,0 L dung dịch X gồm 0,02 mol Na_2S và 0,03 mol Na_2CrO_4 , thu được hỗn hợp Y gồm phần kết tủa và phần dung dịch (coi thể tích không thay đổi khi thêm $Pb(NO_3)_2$ vào dung dịch X).

1. Tính pH của dung dịch X.

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

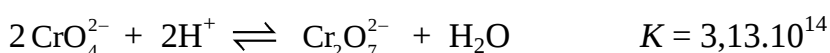
3. Tính $[Cr_2O_7^{2-}]$ và $[Pb^{2+}]$ trong phần dung dịch của Y.

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

Cho biết:

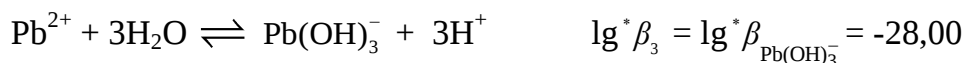
$$pK_{a1(H_2S)} = 7,02; pK_{a2(H_2S)} = 12,90; pK_{a(HCrO_4^-)} = 6,50; E_{Pb^{2+}/Pb}^0 = -0,126 \text{ V}$$

$$pK_{s(PbS)} = 26,60; pK_{s(PbCrO_4)} = 13,70; pK_{s(Pb(OH)_2)} = 14,90$$



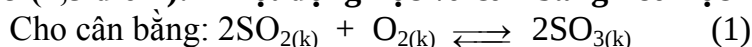
$$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + H^+ \quad \lg^* \beta_1 = \lg^* \beta_{Pb(OH)^+} = -7,80$$

$$Pb^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Pb(OH)_2(dd) + 2H^+ \quad \lg^* \beta_2 = \lg^* \beta_{Pb(OH)_2} = -17,20$$



(với $\text{p}K_a = -\lg K_a$; $\text{p}K_s = -\lg K_s$; ở 25°C : $\frac{2,303RT}{F} = 0,0592 \text{ V}$)

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



Cân bằng (1) được nghiên cứu trong hai bình phản ứng, dưới áp suất được giữ không đổi là 1,0 atm.

Các cân bằng được thực hiện từ các chất phản ứng SO_2 và O_2 , theo các tỷ lệ hợp thức. Gọi ρ là độ chuyển hóa của SO_2 , tức là tỷ số của lượng SO_3 ở cân bằng với lượng SO_2 ban đầu.

Bình thứ nhất ở 550°C , $\rho = 0,80$ và bình thứ hai ở 420°C , $\rho = 0,97$.

a) Hãy cho biết phản ứng (1) tỏa nhiệt hay thu nhiệt?

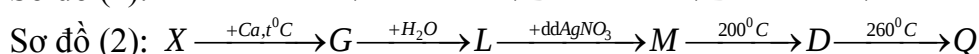
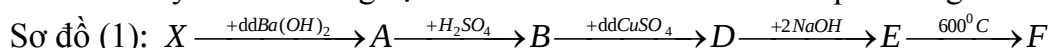
b) Xác định các hằng số cân bằng K_p của phản ứng (1) tại 550°C và 420°C . Từ đó suy ra giá trị entanpi chuẩn $\Delta_{\text{pr}}H^0$ và entropi chuẩn $\Delta_{\text{pr}}S^0$ của phản ứng với giả thiết rằng các đại lượng đó thay đổi không đáng kể trong khoảng nhiệt độ từ 420°C đến 700°C .

c) Xác định hằng số cân bằng K_{p1} của phản ứng (1) ở 650°C .

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

1. Kim loại M được dùng để sản xuất đuyra. M phản ứng với khí X, thu được hai chất rắn là hợp chất A và đơn chất B. Chất M phản ứng với khí Y, thu được sản phẩm duy nhất là chất D, trong đó M chiếm 72% về khối lượng. Nếu cho D tác dụng với nước, thu được hợp chất E ít tan và hợp chất khí F có mùi đặc trưng. Khí F rất dễ tan trong nước (ở nhiệt độ 20°C và áp suất 1 atm, 1 lít H_2O hòa tan 700 lít khí F) và dung dịch thu được có phản ứng bazơ. Nếu nung nóng hợp chất E ta được chất A và nước. Cho biết công thức của các chất: M, X, Y, Z, A, B, D, E, F.

2. Một nguyên tố X có nhiều dạng thù hình, đa hóa trị, là nguyên tố thiết yếu cho cơ thể sống, không bao giờ tồn tại ở trạng thái đơn chất trong tự nhiên. Cho 1,55 gam X màu trắng tan hết trong axit HNO_3 đặc nóng dư thu được 5,6 lít khí NO_2 (đktc) là sản phẩm khử duy nhất và dung dịch Y chỉ chứa axit. Cho sơ đồ phản ứng sau đây:



Biết A, B, D, E, F, G, L, M, Q đều là hợp chất của X có phân tử khối thỏa mãn:

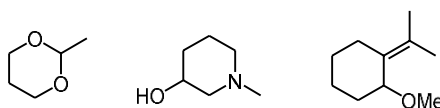
$$M_A + M_G = 449; \quad M_B + M_L = 100;$$

$$M_F + M_Q = 444; \quad M_D + M_M = 180$$

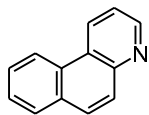
Xác định nguyên tố X và các chất A, B, D, E, F, G, L, M, Q.

Câu 5 (2,5 điểm): Đại cương hữu cơ

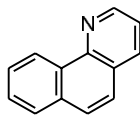
1. a) Vẽ dạng cấu trúc bền nhất của các chất dưới đây. Giải thích tại sao cấu trúc đó bền nhất.



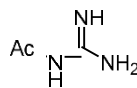
b) Cho các chất dưới đây:



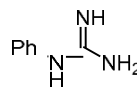
C1



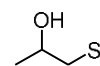
C2



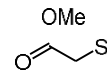
C3



C4



C5

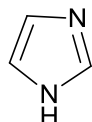


C6

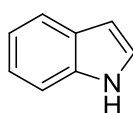
Chất nào trong mỗi cặp (C1, C2), (C3, C4), (C5, C6) có tính bazơ mạnh hơn?
Giải thích.

2. So sánh nhiệt độ nóng chảy các chất sau:

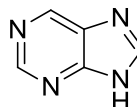
Imidazol



Indol



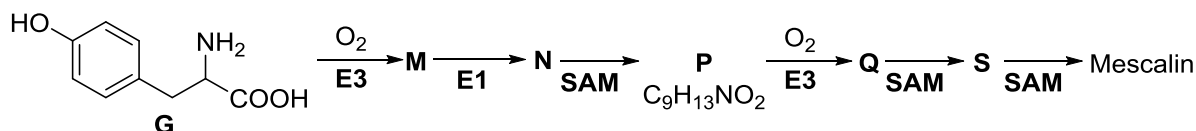
Purin



3. So sánh pK_a của các axit sau: $HCOOH$, C_6H_5COOH , CH_3COOH , $C_6H_5CH_2COOH$, C_6H_5OH ? Giải thích ngắn gọn?

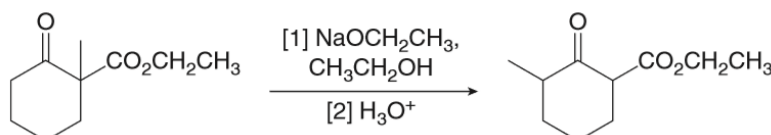
Câu 6 (2,5 điểm): Sơ đồ tổng hợp hữu cơ. Cơ chế phản ứng hóa hữu cơ

1. Thực vật họ Cactaceae chứa ankaloit Mescaline. Con đường sinh tổng hợp Mescaline theo sơ đồ sau



Trong đó quá trình methyl hóa được thực hiện bởi tác nhân sinh học **SAM** (S-adenosylmethionine có vai trò giống như tác nhân hóa học MeI/Ag_2O). Xác định cấu tạo của các chất **M**, **N**, **P**, **Q**, **S** và mescaline.

2. Đề xuất cơ chế cho phản ứng sau của một β -keto ester.



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

1. Hợp chất **C1** ($C_{10}H_{18}O$) phản ứng với CH_3MgBr , tạo khí metan; phản ứng với PCC, tạo thành xeton; phản ứng với $KMnO_4$ loãng, lạnh tạo thành chất $C_{10}H_{20}O_3$. Axetyl hóa **C1** bằng CH_3COCl , sau đó ozon phân/khử hóa, thu được **C2** ($C_{12}H_{20}O_4$). Oxi hóa **C2** bằng nước brom, thu được **C3** ($C_{12}H_{20}O_5$). Chất **C3** tham gia chuyển vị Baeyer Villiger với m -CPBA (tỷ lệ mol 1:1) thu được nhiều đồng phân trong đó có **C4** ($C_{12}H_{20}O_6$). Thủy phân **C4** với H_2SO_4/H_2O , thu được axit adipic $HOOC[CH_2]_4COOH$, butan-1,3-điol và axit axetic.

Xác định cấu tạo các chất **C1**, **C2**, **C3** và **C4**.

2. Hai lacton thơm **A**, **B** có công thức phân tử $[C_{10}H_{10}O_4]$ đều tan trong dung dịch $NaOH$ loãng nhưng không tan trong dung dịch $NaHCO_3$. Cả **A** và **B** cho phản ứng màu với dung dịch $FeCl_3$. Khi cho **A** phản ứng CH_3I/K_2CO_3 tạo ra chất $C[C_{11}H_{12}O_4]$. Biết **C** chứa ba nhóm methyl không giống nhau, trong đó có một nhóm

metyl liên kết vòng thơm. Xử lý **C** với BCl_3 để tách loại một nhóm metyl tạo ra **D** là một đồng phân mới của **A**. **D** có một nhóm hiđroxi tạo liên kết hiđro nội phân tử.

Cho chất **E** (2-metyl-1,3-dihiđroxibenzen) phản ứng $\text{MeI/K}_2\text{CO}_3$ tạo **F** [$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$], **F** được khử bằng Li/NH_3 lỏng có mặt 2-metylpropan-2-ol cho một dien đối xứng và không liên hợp **G**. Tiếp tục cho **G** phản ứng KNH_2/NH_3 lỏng tạo ra một sản phẩm **H**. Thực hiện phản ứng ozon phân **H** rồi xử lý tiếp thu được nhiều sản phẩm trong đó có metyl 2-oxopropanoat. Thực hiện phản ứng giữa **H** với dimetylbut-2-endioat, đun nóng tạo **K** [$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_6$], tiếp tục đun nóng **K** để loại eten tạo được một este thơm **L**. Thủy phân **L** trong môi trường bazơ rồi axit hóa dung dịch tạo thành **M** [$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6$], đun nóng **M** trong chân không tạo ra **N** [$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5$]. Khử **N** bằng NaBH_4 trong DMF (N,N-dimetylformamit) tạo **C** và một lacton **P** đồng phân, **P** cũng có thể thu được nhờ metyl hóa **B**. Hãy biện luận xác định cấu tạo các chất từ **A** đến **P**.

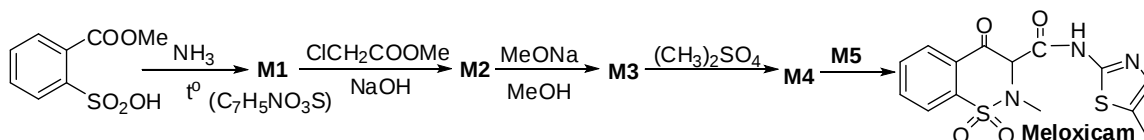
Câu 8 (2,5 điểm): Hóa học các hợp chất thiên nhiên (Cacbohiđrat và các hợp chất hữu cơ chứa nitơ đơn giản).

1. Trong mật mía có một chất đường không có tính khử là rafinozơ có công thức phân tử $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$. Khi thủy phân nó bằng axit thu được các sản phẩm D-fructozơ, D-galactozơ và D-glucozơ. Nếu thủy phân bằng men α -galactozida lại cho α -D-galactozơ và saccarozơ. Nếu thủy phân bằng men inverta lại cho D-fructozơ và một đi saccarit.

Metyl hóa rafinozơ, sau đó đem thủy phân thu được các sản phẩm: 1,3,4,6-tetra-O-metyl-D-fructozơ, 2,3,4,6-tetra-O-metyl-D-galactozơ và 2,3,4-tri-O-metyl-D-glucozơ

Viết công thức cấu tạo của rafinozơ.

2. Meloxicam là thuốc chữa bệnh viêm và thoái hóa khớp. Sơ đồ tổng hợp meloxicam như sau:



Xác định cấu tạo các chất từ **M1** đến **M5**.

-----Hết-----