|  |  |
| --- | --- |
| **TRƯỜNG THPT CHUYÊN**  **TUYÊN QUANG** | KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI KHU VỰC DUYÊN HẢI  VÀ ĐỒNG BẰNG BẮC BỘ LẦN THỨ XIV, NĂM 2023  **ĐỀ THI ĐỀ XUẤT**  **Môn: Hóa học – Lớp 11**  *Thời gian: 180 phút (Không kể thời gian giao đề)*  *Đề gồm 8 câu, trong 04 trang* |

**Câu 1 (***2,5 điểm***)** *Tốc độ phản ứng*.

**1.1.** Cơ chế phản ứng I3– + 2N3– → 3I– + 3N2(k) trong dung môi CS2 được đề nghị như sau:



Biết S2CN3– và (S2CN3)2 là tiểu phân trung gian rất hoạt động. Xác định phương trình tốc độ của phản ứng và bậc của phản ứng (nếu có).

|  |  |
| --- | --- |
| **1.2.** Phẩm màu xanh Brilliant Blue FCF (ký hiệu là **E133**) được sử dụng nhiều trong công nghiệp thực phẩm. Trong dung dịch nước, **E133** bị oxi hóa bởi nước Javen theo phản ứng: **E133** + ClO– → Sản phẩm không màu  Động học của phản ứng này được nghiên cứu bằng cách theo dõi biến thiên nồng độ **E133** theo thời gian (bằng phương pháp phân tích quang học). Kết quả cho thấy phản ứng có bậc động học. |  |

**Thí nghiệm 1**: Trộn 25,0 ml dung dịch **E133** có nồng độ C1 = 4,545.10–6 M với 1,0 ml dung dịch NaClO nồng độ C2 = 1,360.10–2 M. Theo dõi nồng độ **E133** theo thời gian ở 298K như sau:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| t (phút) | 2,5 | 5,0 | 7,5 | 10,0 |
| CE133 (.10–6 M) | 2,222 | 1,129 | 0,575 | 0,292 |

a. Xác định bậc của phản ứng.

b. Tính hằng số tốc độ của phản ứng và thời gian bán phản ứng trong điều kiện thí nghiệm.

**Thí nghiệm 2**: trộn 25,0 ml dung dịch **E133** có nồng độ C3 = 5,200.10–6 M với 1,0 ml dung dịch NaClO có nồng độ C4 = 8,500.10–3 M. Theo dõi nồng độ **E133** theo thời gian ở 298K như sau:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| t (phút) | 4,1 | 8,2 |
| CE133 (.10–6 M) | 2,50 | 1,25 |

c. Chỉ ra rằng trong điều kiện thí nghiệm 2, bậc của phản ứng không thay đổi so với thí nghiệm 1 và tính hằng số tốc độ của phản ứng trong điều kiện này.

d. Từ kết quả thu được ở hai thí nghiệm trên cho biết ngoài **E133**, tốc độ phản ứng còn phụ thuộc vào nồng độ của chất nào khác? Xác định bậc riêng phần của chất đó. Tính hằng số tốc độ của phản ứng nghiên cứu ở 298K nếu các chất phản ứng được lấy theo đúng hệ số tỉ lượng trên phương trình hóa học.

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

Acqui Ni–Cd được mô tả bởi sơ đồ: (–) Cd | Cd(OH)2 | K+,OH– | Ni2O3 | Ni(OH)2 | Ni (+)

ở đây Ni chỉ đóng vai trò dẫn điện còn Cd tham gia vào phản ứng điện cực.

a. Chỉ ra anot, catot trong quá trình nạp điện cho acqui và trong quá trình acqui phóng điện. Hãy viết phương trình hóa học của các phản ứng xảy ra tại các điện cực và phản ứng tổng quát trong quá trình acqui phóng điện và trong quá trình nạp điện cho acqui.

b. Acqui Ni–Cd còn được coi là acqui kiềm, hãy giải thích tên gọi này.

c. Người ta nạp acqui trong 10h với hiệu điện thế U = 1,8V và cường độ dòng điện I = 0,5A.

i) Xác định lượng điện đã nạp cho acqui (Q1).

ii) Xác định khối lượng Ni2O3 và Cd đã chuyển hóa trong quá trình nạp.

iii) Tính năng lượng mà acqui đã nhận được (W1). Lượng năng lượng này được lưu trữ dưới dạng điện năng hay hóa năng.

d. Người ta cho acqui phóng điện qua một điện trở R = 105 Ω, khi đó cường độ dòng điện đo được là I = 12,0 mA; hiệu điện thế giữa hai điện cực của acqui là E = 1,30 V.

i) Xác định điện trở trong của acqui (r).

ii) Trong quá trình phóng điện, lượng Ni2O3 đã giảm 14,65 g. Tính lượng điện mà acqui đã cung cấp (Q2) và năng lượng tương ứng (W2).

e. Tính hiệu suất điện: ρ1 = Q1/Q2 và hiệu suất năng lượng ρ2 = W1/W2 . Cho biết: Ni = 58,7 g/mol; Cd = 112,4 g/mol; O = 16 g/mol; H = 1 g/mol.

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

# PbCO3 và ZnO thường được sử dụng làm bột tạo màu trắng. H2S trong không khí có thể làm hư hại các bột màu này do các phản ứng sau:

PbCO3 (r) + H2S (k) ⎯→ PbS (r) + CO2 (k) + H2O (h) (1)

ZnO (r) + H2S (k) ⎯→ ZnS (r) + H2O (h) (2)

**a)** Tính hằng số cân bằng của các phản ứng (1) và (2).

**b)** Cần khống chế nồng độ tối đa của H2S trong không khí bằng bao nhiêu g/m3 để các bột màu nói trên không bị hư hại?

**c)** Trong 2 chất màu nói trên, chất nào ưu thế hơn khi môi trường có H2S, tại sao?

**d)** Bằng cách xử lí với dung dịch H2O2, có thể làm trắng lại các mảng bị đổi màu do sự hình thành PbS. Viết phương trình của phản ứng xảy ra trong cách xử lí này.

**e)** Hãy chứng tỏ rằng, về mặt nhiệt động học, oxi của không khí có thể thay thế H2O2 trong phương pháp xử lí trên. Để tính toán có thể sử dụng các dữ kiện và bảng sau: T= 298K; áp suất khí quyển p = 1,000 atm; % thể tích của các khí và hơi trong không khí: N2 77,90; O2 20,70; CO2 0,026; H2O (h) 0,40; các khí khác: 1,03.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | **PbCO3(r)** | **H2S(k)** | **PbS(r)** | **ZnO(r)** | **ZnS(r)** | **CO2(k)** | **H2O(h)** | **PbSO4(r)** | **H2O2(l)** |
| **ΔfG°298 kJ/mol** | – 626,0 | – 33,0 | – 92,6 | – 318,0 | – 184,8 | – 394,2 | – 228,5 | – 811,5 | 120,4 |
| **Màu** | trắng |  | đen | trắng | trắng |  |  | trắng |  |

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

**4.1.** Kim loại đồng đã được sử dụng để tạo công cụ lao động từ 8000 năm trước công nguyên. Đến ngày nay đồng và các hợp chất, đặc biệt phức chất của đồng đã được nghiên cứu ứng dụng trong rất nhiều lĩnh vực. Trong các phức chất, ion Cu(II) thường tạo số phối trí 4 hoặc 6.

a. Sử dụng thuyết VB, mô tả các liên kết hình thành trong phức [CuCl4]2– và [Cu(CN)4]2–. Biết [CuCl4]2– có cấu trúc tử diện, [Cu(CN)4]2– là phức vuông phẳng.

b. Dung dịch CuCl2 đặc có màu xanh lá cây, khi pha loãng, màu sắc chuyển dần sang xanh nước

|  |  |
| --- | --- |
| biển. Hãy sử dụng thuyết trường tinh thể giải thích hiện tượng trên.  c. Phức chất [Cu(ImH)4(NO3)2] là phức chất bát diện của Cu2+ với 4 phối tử imidazole và 2 phối từ nitrato (NO3–) có cấu trúc như sau: Biết độ dài liên kết Cu–NImidazole = 2,00 Å, Cu–ONO3 = 2,55 Å. Giải thích sự khác nhau của độ dài các liên kết trên. |  |

**4.2.** Photpho sunfua có thể được tạo thành bằng cách đun nóng photpho trắng (P4) với lưu huỳnh (S8). Khi phản ứng này được thực hiện ở nhiệt độ thấp, một loạt các sản phẩm từ P4S3 tới P4S10 được tạo thành.

|  |  |
| --- | --- |
| a. Trên thực tế, P4S4 tồn tại hai dạng đồng phân khác nhau trong đó cấu trúc của một đồng phân được biểu diễn như trên. Đồng phân thứ hai có tâm đối xứng với các liên kết P–S và P–P. Đề nghị một cấu trúc cho đồng phân thứ hai của P4S4. |  |

b. Cho các phản ứng theo sơ đồ sau:

(1) P4(trắng) + Cl2 → **X** (2) **X** + Cl2(trong CCl4) → **Y**

(3) **Y** + BCl3(trong CCl4) → **Z**  (4) **Z** + H2O(dư, nóng) → ........

Xác định công thức các chất **X**, **Y**, **Z** và hoàn thành các phản ứng trong sơ đồ đó. Vẽ cấu trúc phân tử của phân tử **Z**, biết rằng **Z** là hợp chất ion.

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

**5.1.** Xác định nguyên tử Nitrogen (N) có tính base mạnh nhất trong các chất từ **A1** đến **A4** và viết quá trình nhận một proton (H+) của các chất từ **A1** đên **A6**.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |
| **A1** | **A2** | **A3** | **A4** | **A5** | **A6** |

**5.2.** Cho phản ứng sau:



Cho biết chất nào trong số các đồng phân sản phẩm **A9** và **A10** tạo thành, sản phẩm nào là sản phảm chính trong các trường hợp sau:

a. Sử dụng MeI là nguồn Me+.

b. Sử dụng Me3O+ BF4– là nguồn Me+.

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

**6.1.** Đề nghị cơ chế cho quá trình chuyển hóa sau:



**6.2.** Quy trình tổng hợp một loại ceratopicanol như sau:



**Câu 7 (***2,5 điểm***)** *Xác định cấu trúc các chất hữu cơ*

**7.1.** Valdecoxib là một loại thuốc chống viêm. Để tổng hợp Valdecoxib, người ta cho benzaldehyde phản ứng với KCN trong dung môi EtOH/H2O thu được **G1**. Cho **G1** phản ứng với N2H4 ở nhiệt độ cao, sau đó oxi hóa sản phẩm thì thu được **G2**. Phản ứng của **G2** với hydroxylamin tạo thành oxim **G3**. Xử lý **G3** bằng 2 đương lượng BuLi, sau đó cho phản ứng với anhydrit axetic thu được **G4**. Tuy nhiên **G4** không bền và dễ chuyển thành hợp chất **G5**. Phổ 1H–NMR của **G5** cho biết có 1 proton linh động và trong phân tử có chứ liên kết dạng O–C–O. Đem **G5** phản ứng với acid chlorosulfonic đầu tiên thu được **G6** (C16H13NO), sau đó G6 tiếp tục bị

|  |  |
| --- | --- |
| sunfonyl hóa ở vị trí *para* thì thu được hai sản phẩm **G7** và **G8**, trong đó **G7** là sản phẩn chính.Xử lí **G7** vs NH3 trong điều kiện thích hợp thu được Valdecoxib. Còn nếu cho Valdecoxib phản ứng với Ac2O/Py sẽ thu được Parecoxib. Xác định cấu tạo các chất từ **G1** đến **G8** và cấu tạo Valdecoxib. |  |

**7.2.** Đề nghị sơ đồ tổng hợp **Tipifarnib** từ các chất hữu cơ nhỏ cho trước dưới đây và các chất xúc tác cần thiết tự chọn, điều kiện phản ứng đầy đủ.



**Câu 8** (*2,5 điểm*)*Hóa học các hợp chất thiên nhiên*

**8.1.** Đường **D–Galactose** là đồng phân cấu hình ở vị trí C4 của D–Glucose. Khử hóa D–galactose thu được hợp chất không quang hoạt **A**, nếu khử D–Glucose thì sản phẩm thu được lại quang hoạt **B**. D–Galactose tác dụng với PhN2H3 dư thu được sản phẩm **C** chứa 2 liên kết hydrogen nội phân tử. Đóng vòng furan 5 cạnh D–Galactose với MeOH/H+ tạo thành **D**.

a. Vẽ cấu trúc Fisher của D–Galactose, **A**, **B**, **C** và dạng Haworth của **D**.

b. Vẽ cấu trúc dạng liên kết hydrogen nội phân tử của **C**.

c. Cho D–Galactose tác dụng với (CH2OH)2/H+ tạo thành **E**, sau đó **E** phản ứng tiếp với 2 phân tử acetone thu được **F**. Chuyển nhóm OH trong **F** thành Br rồi thủy phân với NaOH thu được **G**. Loại bỏ các nhóm bảo vệ trong **G** thu được D–Talose. Vẽ cấu trúc Fisher của D–Talose, **E**, **F**, **G**.

d. **Chitin** là loại polysacharide phổ biến thứ 2 trong tự nhiên. Cấu trúc polymer của Chitin có monome là các D–Glucose liên kết lại với nhau bằng liên kết 2,6–glycosidic, sau đó thay nhóm OH ở C2 bằng nhóm (AcNH–). Vẽ đoạn mạch cấu trúc chứa 3 monomer của Chitin.

**8.2.** Ba amino acid **Arg** và **Gln** và **Glu** có cấu trúc như hình dưới.



a. Xác định nguyên tử N có tính base mạnh nhất trong hai aminoacid Arginine (**Arg**), Glutamine (**Gln**) và nhóm COOH có tính acid mạnh nhất trong Glutamic acid (**Glu**).

b. Vẽ dạng tồn tại chính của Glutamic acid (**Glu**) trong dung dịch đệm có pH = 9.

– – – – – – – – – – – – – – – – – – – – – – – – – –

*GV ra đề đề xuất:* **Phạm Quốc Long** – THPT Chuyên Tuyên Quang

*SĐT:* 0382428843

|  |  |
| --- | --- |
| **TRƯỜNG THPT CHUYÊN**  **TUYÊN QUANG** | KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI KHU VỰC DUYÊN HẢI  VÀ ĐỒNG BẰNG BẮC BỘ LẦN THỨ XIV, NĂM 2023  **ĐÁP ÁN ĐỀ XUẤT**  **Môn: Hóa học – Lớp 11**  *Thời gian: 180 phút (Không kể thời gian giao đề)*  *Đề gồm 8 câu, trong 04 trang* |

**Câu 1 (***2,5 điểm***)** *Tốc độ phản ứng*.

**1.1.** Cơ chế phản ứng I3– + 2N3– → 3I– + 3N2(k) trong dung môi CS2 được đề nghị như sau:



Biết S2CN3– và (S2CN3)2 là tiểu phân trung gian rất hoạt động. Xác định phương trình tốc độ của phản ứng và bậc của phản ứng (nếu có).

|  |  |
| --- | --- |
| **1.2.** Phẩm màu xanh Brilliant Blue FCF (ký hiệu là **E133**) được sử dụng nhiều trong công nghiệp thực phẩm. Trong dung dịch nước, **E133** bị oxi hóa bởi nước Javen theo phản ứng: **E133** + ClO– → Sản phẩm không màu  Động học của phản ứng này được nghiên cứu bằng cách theo dõi biến thiên nồng độ **E133** theo thời gian (bằng phương pháp phân tích quang học). Kết quả cho thấy phản ứng có bậc động học. |  |

**Thí nghiệm 1**: Trộn 25,0 ml dung dịch **E133** có nồng độ C1 = 4,545.10–6 M với 1,0 ml dung dịch NaClO nồng độ C2 = 1,360.10–2 M. Theo dõi nồng độ **E133** theo thời gian ở 298K như sau:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| t (phút) | 2,5 | 5,0 | 7,5 | 10,0 |
| CE133 (.10–6 M) | 2,222 | 1,129 | 0,575 | 0,292 |

a. Xác định bậc của phản ứng.

b. Tính hằng số tốc độ của phản ứng và thời gian bán phản ứng trong điều kiện thí nghiệm.

**Thí nghiệm 2**: trộn 25,0 ml dung dịch **E133** có nồng độ C3 = 5,200.10–6 M với 1,0 ml dung dịch NaClO có nồng độ C4 = 8,500.10–3 M. Theo dõi nồng độ **E133** theo thời gian ở 298K như sau:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| t (phút) | 4,1 | 8,2 |
| CE133 (.10–6 M) | 2,50 | 1,25 |

c. Chỉ ra rằng trong điều kiện thí nghiệm 2, bậc của phản ứng không thay đổi so với thí nghiệm 1 và tính hằng số tốc độ của phản ứng trong điều kiện này.

d. Từ kết quả thu được ở hai thí nghiệm trên cho biết ngoài **E133**, tốc độ phản ứng còn phụ thuộc vào nồng độ của chất nào khác? Xác định bậc riêng phần của chất đó. Tính hằng số tốc độ của phản ứng nghiên cứu ở 298K nếu các chất phản ứng được lấy theo đúng hệ số tỉ lượng trên phương trình hóa học.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ***Câu*** | ***Hướng dẫn chấm*** | ***Điểm*** |
| **1.1** | Phản ứng I3– + 2N3– → 3I– + 3N2(k)  v = = = =  v = = k4.[(S2CN3)2].[N3–]2 (1)  Biết S2CN3– và (S2CN3)2 là tiểu phân trung gian hoạt động. Vậy áp dụng nguyên lí nồng độ ổn định cho hai tiểu phân trung gian này, ta được biểu thức:  = k2.[S2CN3–]2.[I3–] – k4.[(S2CN3)2].[N3–]2 = 0  => [S2CN3–]2 = k4.[(S2CN3)2].[N3–]2/( k2.[I3–])  = k1.[N3–].[CS2] – (k2+k3).[S2CN3–]2.[I3–] + 2.k4.[(S2CN3)2].[N3–]2 = 0  => k1.[N3–].[CS2] – k3.[S2CN3–]2.[I3–] + k4.[(S2CN3)2].[N3–]2 = 0  => k1.[CS2] – k3.k4.[(S2CN3)2].[N3–]/k2 + k4.[(S2CN3)2].[N3–] = 0  => [(S2CN3)2] = .[CS2].[N3–]–1 thay vào (1) ta được:  v = = k4.[(S2CN3)2].[N3–]2 = .[CS2].[N3–]  CS2 là dung môi vì vậy [CS2] không đổi, đặt kpư = .[CS2]  Phương trình tốc độ của phản ứng là: v = kpư.[N3–]  Bậc của phản ứng là bậc 1. | *1,0 điểm* |
| **1.2** | a. Tính lại nồng độ tại t = 0 phút.  CE133 (t=0min) = 4,37.10–6 M, CClO– (t=0min) = 5,23.10–4 M  Biểu thức tốc độ: v = k.[ClO–]x.[E133]y, ta thấy CE133 < CClO–  Đặt k’ = k.[ClO–]x, lúc này biểu thức tốc độ là: v = k’.[E133]y  Giả sử rằng y = 1, ta có bảng giá trị k như sau đối với phản ứng của E133 theo bậc 1:   |  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | --- | | t (phút) | 2,5 | 5,0 | 7,5 | 10,0 | | k’ (min–1) | 0,2705 | 0,2707 | 0,2704 | 0,2706 |   Thấy rằng giá trị k’1 ~ k’2 ~ k’3 ~ k’4 => vậy giả sử đúng, y = 1, bậc riêng phần của E133 là bậc 1.  b. Ta có: k’ = 0,2706 min–1 và t1/2 = 2,56 min  c. Tính lại nồng độ tại t = 0 phút.  C’E133 (t=0min) = 5,00.10–6 M, C’ClO– (t=0min) = 3,27.10–4 M  Biểu thức tốc độ: v = k.[ClO–]x.[E133]y, ta thấy C’E133 < C’ClO–  Đặt k’’ = k.[ClO–]xtn2, lúc này biểu thức tốc độ là: v = k’’.[E133]ytn2  Giả sử rằng y = 1, ta có bảng giá trị k như sau đối với phản ứng của E133 theo bậc 1:   |  |  |  | | --- | --- | --- | | t (phút) | 4,1 | 8,2 | | k’’ (min–1) | 0,1691 | 0,1691 |   Thấy rằng giá trị k’’1 ~ k’’2 => vậy giả sử đúng, y = 1, bậc riêng phần của E133 là bậc 1 và không đổi trong thí nghiệm 2.  d. Tốc độ phản ứng còn phụ thuộc vào nồng độ của ClO–.  Với k’ = k.[ClO–]x = 0,2706 min–1 và k’’ = k.[ClO–]xtn2 = 0,1691 min–1  => k’/k’’ = ([ClO–]/[ClO–]tn2)x = (5,23/3,27)x = 0,2706/0,1691 => x ~ 1  Bậc riêng phần của ClO– là bậc 1.  => k = 517,26 min–1 | *0,5đ*  *0,25đ*  *0,5đ*  *0,25đ* |

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

Acqui Ni–Cd được mô tả bởi sơ đồ: (–) Cd | Cd(OH)2 | K+,OH– | Ni2O3 | Ni(OH)2 | Ni (+)

ở đây Ni chỉ đóng vai trò dẫn điện còn Cd tham gia vào phản ứng điện cực.

a. Chỉ ra anot, catot trong quá trình nạp điện cho acqui và trong quá trình acqui phóng điện. Hãy viết phương trình hóa học của các phản ứng xảy ra tại các điện cực và phản ứng tổng quát trong quá trình acqui phóng điện và trong quá trình nạp điện cho acqui.

b. Acqui Ni–Cd còn được coi là acqui kiềm, hãy giải thích tên gọi này.

c. Người ta nạp acqui trong 10h với hiệu điện thế U = 1,8V và cường độ dòng điện I = 0,5A.

i) Xác định lượng điện đã nạp cho acqui (Q1).

ii) Xác định khối lượng Ni2O3 và Cd đã chuyển hóa trong quá trình nạp.

iii) Tính năng lượng mà acqui đã nhận được (W1). Lượng năng lượng này được lưu trữ dưới dạng điện năng hay hóa năng.

d. Người ta cho acqui phóng điện qua một điện trở R = 105 Ω, khi đó cường độ dòng điện đo được là I = 12,0 mA; hiệu điện thế giữa hai điện cực của acqui là E = 1,30 V.

i) Xác định điện trở trong của acqui (r).

ii) Trong quá trình phóng điện, lượng Ni2O3 đã giảm 14,65 g. Tính lượng điện mà acqui đã cung cấp (Q2) và năng lượng tương ứng (W2).

e. Tính hiệu suất điện: ρ1 = Q1/Q2 và hiệu suất năng lượng ρ2 = W1/W2 . Cho biết: Ni = 58,7 g/mol; Cd = 112,4 g/mol; O = 16 g/mol; H = 1 g/mol.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ***Câu*** | ***Hướng dẫn chấm*** | ***Điểm*** |
| **2** | a. Khi phóng điện: Anot: Cd/Cd(OH)2, KOH  Phản ứng điện cực: Cd + 2OH– → Cd(OH)2 + 2e  Catot: Ni2O3/Ni(OH)2,KOH  Phản ứng điện cực: Ni2O3 + 3H2O + 2e → 2Ni(OH)2 + 2OH–  Phản ứng tổng quát khi phóng điện: Cd + Ni2O3 + 3H2O → 2Ni(OH)2 + Cd(OH)2  (*0,25điểm*)  Catot: Cd/Cd(OH)2, KOH  Phản ứng điện cực: Cd(OH)2 + 2e → Cd + 2OH–  Anot: Ni2O3/Ni(OH)2,KOH  Phản ứng điện cực: 2Ni(OH)2 + 2OH– → Ni2O3 + 3H2O + 2e  Phản ứng tổng quát khi nạp điện: 2Ni(OH)2 + Cd(OH)2 → Cd + Ni2O3 + 3H2O  (*0,25điểm*)  b. Acqui Ni–Cd còn được coi là acqui kiềm vì loại này sử dụng chất điện phân kiềm là KOH hoặc NaOH thay vì chất điện phân là NH4Cl có tính axit hoặc ZnCl2.  (*0,25điểm*)  c.*i)* Lượng điện đã nạp cho acqui (Q1)  Q1 = It = 0,5.10.3600 = 18000 (C). (*0,25điểm*)  *ii)* Ta có: ne = It/F = 18000/96485 = 0,1866 mol  nNi2O3 = nCd = 0,187/2 = 0,0933 mol => mNi2O3 = 15,428 gam  và mCd = 10,485 gam. (*0,25điểm*)  *iii)* Lượng năng lượng này được lưu trữ dưới dạng hóa năng.  W1 = UIt = 1,8.0,5.10.3600 = 32400 (J) (*0,25điểm*)  d.*i)* Điện trở trong của acqui (r):  Epin = Imạch.(R + r) => r = Epin/ Imạch – R = 1,30/0.012 – 105 = 3,33 (Ω)  (*0,25điểm*)  ii) nNi2O3 = 0,0886 mol  Q2 = nNi2O3.n.F = 0,0886.2.96485 = 17097 (C)  W2 = UIt = EIt = 1,3.17097 = 22226 (J) (*0,25điểm*)  e. Ta có: Hiệu suất điện: ρ1 = Q1/Q2 = 1,053 (*0,25điểm*)  Hiệu suất năng lượng ρ2 = W1/W2 = 1,458 (*0,25điểm*) | *2,5 điểm* |

**Câu 3 (***2,5 điểm***)** PbCO3 và ZnO thường được sử dụng làm bột tạo màu trắng. H2S trong không khí có thể làm hư hại các bột màu này do các phản ứng sau:

PbCO3 (r) + H2S (k) ⎯→ PbS (r) + CO2 (k) + H2O (h) (1)

ZnO (r) + H2S (k) ⎯→ ZnS (r) + H2O (h) (2)

**a)** Tính hằng số cân bằng của các phản ứng (1) và (2).

**b)** Cần khống chế nồng độ tối đa của H2S trong không khí bằng bao nhiêu g/m3 để các bột màu nói trên không bị hư hại?

**c)** Trong 2 chất màu nói trên, chất nào ưu thế hơn khi môi trường có H2S, tại sao?

**d)** Bằng cách xử lí với dung dịch H2O2, có thể làm trắng lại các mảng bị đổi màu do sự hình thành PbS. Viết phương trình của phản ứng xảy ra trong cách xử lí này.

**e)** Hãy chứng tỏ rằng, về mặt nhiệt động học, oxi của không khí có thể thay thế H2O2 trong phương pháp xử lí trên. Để tính toán có thể sử dụng các dữ kiện và bảng sau: T= 298K; áp suất khí quyển p = 1,000 atm; % thể tích của các khí và hơi trong không khí: N2 77,90; O2 20,70; CO2 0,026; H2O (h) 0,40; các khí khác: 1,03.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | **PbCO3(r)** | **H2S(k)** | **PbS(r)** | **ZnO(r)** | **ZnS(r)** | **CO2(k)** | **H2O(h)** | **PbSO4(r)** | **H2O2(l)** |
| **ΔfG°298 kJ/mol** | – 626,0 | – 33,0 | – 92,6 | – 318,0 | – 184,8 | – 394,2 | – 228,5 | – 811,5 | 120,4 |
| **Màu** | trắng |  | đen | trắng | trắng |  |  | trắng |  |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ***Câu*** | ***Hướng dẫn chấm*** | ***Điểm*** |
| **3** | a. **Đối với phản ứng (1)**  ΔG°(1) = (–92.6 – 394.2 – 228.5 + 626.0 + 33.0) kJ/mol = –56,3 kJ/mol  K(1) = e– ΔG°(1)/RT = e56300/8,314.298 = **7,4.109.**  – **Đối với phản ứng (2)**  ΔG°(2)=(–184.8 –228.5 + 318.0 + 33.0) kJ/mol = – 62,3 kJ/mol  K(2) = e– ΔG°(2)/RT = e62300/8,314.298 = **8,3.1010** | *0,5 điểm* |
| **b. Đối với phản ứng (1)**  ΔG(1)= –RTlnK(1)+ RT.ln  Điều kiện để (1) ưu thế theo chiều thuận:  ΔG(1) =–RTlnK(1) + RT.ln < 0 (a)  → pH2S >= 1,4.10–16 bar (b)  Để bảo vệ được mầu trắng PbCO3 thì nồng độ H2S được phép trong không khí tối đa là:  34.(1,4.10–16.1000 L)/(0,082 L.bar.mol–1.K–1.298K) = **1**,**9.10–13 g/m3**  **– Đối với phản ứng (2)**  ΔG(2) = – RTlnK(2) + RT.ln  Điều kiện để (2) ưu thế theo chiều thuận:  ΔG(2) = – RTlnK(2) + RT.ln< 0 (c)  → pH2S >= 4,8.10–14 bar  Để bảo vệ được mầu trắng ZnO thì nồng độ H2S được phép trong không khí tối đa là:  34.(4,8.10–14.1000 L)/(0,082 L.bar.mol–1.K–1.298K) = **6,7.10–11 g/m3** | *0,75 điểm* |
| c. ZnO ưu thế hơn vì:  – Phản ứng (1) tự diễn biến ở những nồng độ H2S nhỏ hơn.  – Sản phẩm của (1) là PbS có mầu đen còn sản phẩm của (2) là ZnS vẫn còn là mầu trắng. | *0,5 điểm* |
| PbS + 4H2O2 ⎯→ PbSO4 + 4H2O (3) | *0,25 điểm* |
| PbS + 2 O2 ⎯→ PbSO4 (4)  ΔG° = –811.5 kJ/mol + 92.6 kJ/mol = – 718.9 kJ/mol  ΔG = – 718.9 kJ/mol + RT.ln = – 711,1 kJ/mol  Phản ứng (4) có thể tự diển ra trong không khí ở nhiệt độ 298 K. Oxi của không khí có thể tái tạo màu trắng bằng cách oxi hóa PbS ⎯→ PbSO4. | *0,5 điểm* |

**Câu 4 (***2,5 điểm***)**

**4.1.** Kim loại đồng đã được sử dụng để tạo công cụ lao động từ 8000 năm trước công nguyên. Đến ngày nay đồng và các hợp chất, đặc biệt phức chất của đồng đã được nghiên cứu ứng dụng trong rất nhiều lĩnh vực. Trong các phức chất, ion Cu(II) thường tạo số phối trí 4 hoặc 6.

a. Sử dụng thuyết VB, mô tả các liên kết hình thành trong phức [CuCl4]2– và [Cu(CN)4]2–. Biết [CuCl4]2– có cấu trúc tử diện, [Cu(CN)4]2– là phức vuông phẳng.

b. Dung dịch CuCl2 đặc có màu xanh lá cây, khi pha loãng, màu sắc chuyển dần sang xanh nước

|  |  |
| --- | --- |
| biển. Hãy sử dụng thuyết trường tinh thể giải thích hiện tượng trên.  c. Phức chất [Cu(ImH)4(NO3)2] là phức chất bát diện của Cu2+ với 4 phối tử imidazole và 2 phối từ nitrato (NO3–) có cấu trúc như sau: Biết độ dài liên kết Cu–NImidazole = 2,00 Å, Cu–ONO3 = 2,55 Å. Giải thích sự khác nhau của độ dài các liên kết trên. |  |

**4.2.** Photpho sunfua có thể được tạo thành bằng cách đun nóng photpho trắng (P4) với lưu huỳnh (S8). Khi phản ứng này được thực hiện ở nhiệt độ thấp, một loạt các sản phẩm từ P4S3 tới P4S10 được tạo thành.

|  |  |
| --- | --- |
| a. Trên thực tế, P4S4 tồn tại hai dạng đồng phân khác nhau trong đó cấu trúc của một đồng phân được biểu diễn như trên. Đồng phân thứ hai có tâm đối xứng với các liên kết P–S và P–P. Đề nghị một cấu trúc cho đồng phân thứ hai của P4S4. |  |

b. Cho các phản ứng theo sơ đồ sau:

(1) P4(trắng) + Cl2 → **X** (2) **X** + Cl2(trong CCl4) → **Y**

(3) **Y** + BCl3(trong CCl4) → **Z**  (4) **Z** + H2O(dư, nóng) → ........

Xác định công thức các chất **X**, **Y**, **Z** và hoàn thành các phản ứng trong sơ đồ đó. Vẽ cấu trúc phân tử của phân tử **Z**, biết rằng **Z** là hợp chất ion.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ***Câu*** | ***Hướng dẫn chấm*** | ***Điểm*** |
| **4.1** | a. 29Cu: [Ar] 3d10 4s1  Cu2+: [Ar] 3d9  + Với phức [CuCl4]2–: Ion Cl– là phối tử trường yếu, không có sự dồn e độc thân trong trường hợp này, Cu2+ lai hóa sp3, phức có dạng hình học tứ diện, thuận từ.  (*0,25điểm*)  + Với phức [Cu(CN)4]2–: Ion CN– là phối tử trường mạnh, không có sự dồn e độc thân trong trường hợp này, phức có dạng hình học vuông phẳng do có xảy ra hiện tượng kéo dài trục z (hiện tượng Jan–Teller), suy biến cấu trúc thành dạng vuông phẳng. Lúc này, Cu2+ lai hóa sp2d, phức thuận từ.    Vuông phẳng (*0,25điểm*)  b. + Khi ở dạng dung dịch đặc, nồng độ Cl– lớn, phức chủ yếu tạo thành ở dạng phức clorua là chính, khi pha loãng, nồng độ H2O vượt trội, phức aquơ lúc này là phức chính.  [CuCl4]2– + xH2O  [Cu(H2O)4–xClx](2–x) + (4–x)Cl–  + Bước sóng của màu xanh lá cây dài hơn của màu xanh dương. Cl– là phối tử trường yếu hơn so với H2O, trường tách của phối tử H2O lớn hơn Cl–, tức là ∆EH2O > ∆ECl– => λH2O < λCl–. Vì vậy khi pha loãng dung dịch muối CuCl2 đặc sẽ chuyển dần từ màu xanh lá cây sang màu xanh dương. (*0,5điểm*)  c. d(Cu–NImidazole) = 2,00 Å < d(Cu–ONO3) = 2,55 Å do những nguyên nhân sau:  + r(NImidazole) < r(ONO3)  + Có hiện tượng tạo thêm liên kết πp(hệ thơm)→4d của Cu. (*0,25điểm*) | *1,5 điểm* |
| **4.2** | a. Cấu trúc của P4S4 đồng phân. *0,25 điểm*    b. *Mỗi chất đúng được 0,125 điểm. Mỗi phương trình đúng được 0,125 điểm.*  **X** là PCl3. **Y** là PCl5. **Z** là [PCl4]+[BCl4]–  1) P4 (trắng) + 6Cl2  4PCl3  (2) PCl3 + Cl2(dư)  PCl5  (3) PCl5 + BCl3  [PCl4]+[BCl4]–  (4) [PCl4]+[BCl4]– + 7H2O  H3PO4 + H3BO3 + 8HCl  Cấu trúc của **Z**: *0,125 điểm* | *1,25 điểm* |

**Câu 5 (***2,5 điểm***)**

**5.1.** Xác định nguyên tử Nitrogen (N) có tính base mạnh nhất trong các chất từ **A1** đến **A4** và viết quá trình nhận một proton (H+) của các chất từ **A1** đên **A6**.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |
| **A1** | **A2** | **A3** | **A4** | **A5** | **A6** |

**5.2.** Cho phản ứng sau:



Cho biết chất nào trong số các đồng phân sản phẩm **A9** và **A10** tạo thành, sản phẩm nào là sản phảm chính trong các trường hợp sau:

a. Sử dụng MeI là nguồn Me+.

b. Sử dụng Me3O+ BF4– là nguồn Me+.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ***Câu*** | ***Hướng dẫn chấm*** | ***Điểm*** |
| **5.1** | *Mỗi chất viết đúng được 0,25 điểm.*          Qúa trình nhận proton (H+) của **A5** và **A6**:  *(0,25 điểm)*  *(0,25 điểm)* | *1,5 điểm* |
| **5.2** | a. Sử dụng MeI là nguồn Me+. Sản phẩm chính là **A9**: (*0,25 điểm*)  Do trong trường hợp methyl iodide, điện tích dương trên nguyên tử carbon là rất nhỏ (các giá trị độ âm điện trên carbon, hydrogen và iodide là rất gần nhau), chúng ta có thể kết luận rằng nó là một tác nhân electrophile “mềm”.  Vì vậy, nó sẽ phản ứng với nguyên tử carbon của enolate ion, tạo thành sản phẩm kiểu **A9**. (*0,25 điểm*)  b. Sử dụng Me3O+ BF4– là nguồn Me+. Sản phẩm chính là **A10**: (*0,25 điểm*)  Trong trường hợp trimethyloxonium ion thì nguyên tử carbon dương điện đáng kể. Đây là electrophile “cứng”. Nó phản ứng với oxygen tạo thành sản phẩm kiểu A10. (*0,25 điểm*) | *1,0 điểm* |

**Câu 6 (***2,5 điểm***)**

**6.1.** Đề nghị cơ chế cho quá trình chuyển hóa sau:



**6.2.** Quy trình tổng hợp một loại ceratopicanol như sau:



Vẽ (*không cần giải thích*) công thức cấu tạo của các chất từ **E1** đến **E8** trong sơ đồ.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ***Câu*** | ***Hướng dẫn chấm*** | ***Điểm*** |
| **6.1** |  | *0,5 điểm* |
| **6.2** | *Xác định đúng mỗi chất được 0,125 điểm.* | *2,0 điểm* |

**Câu 7 (***2,5 điểm***)**

**7.1.** Valdecoxib là một loại thuốc chống viêm. Để tổng hợp Valdecoxib, người ta cho benzaldehyde phản ứng với KCN trong dung môi EtOH/H2O thu được **G1**. Cho **G1** phản ứng với N2H4 ở nhiệt độ cao, sau đó oxi hóa sản phẩm thì thu được **G2**. Phản ứng của **G2** với hydroxylamin tạo thành oxim **G3**. Xử lý **G3** bằng 2 đương lượng BuLi, sau đó cho phản ứng với anhydrit axetic thu được **G4**. Tuy nhiên **G4** không bền và dễ chuyển thành hợp chất **G5**. Phổ 1H–NMR của **G5** cho biết có 1 proton linh động và trong phân tử có chứ liên kết dạng O–C–O. Đem **G5** phản ứng với acid chlorosulfonic đầu tiên thu được **G6** (C16H13NO), sau đó G6 tiếp tục bị

|  |  |
| --- | --- |
| sunfonyl hóa ở vị trí *para* thì thu được hai sản phẩm **G7** và **G8**, trong đó **G7** là sản phẩn chính.Xử lí **G7** vs NH3 trong điều kiện thích hợp thu được Valdecoxib. Còn nếu cho Valdecoxib phản ứng với Ac2O/Py sẽ thu được Parecoxib. Xác định cấu tạo các chất từ **G1** đến **G8** và cấu tạo Valdecoxib. |  |

**7.2.** Đề nghị sơ đồ tổng hợp **Tipifarnib** từ các chất hữu cơ nhỏ cho trước dưới đây và các chất xúc tác cần thiết tự chọn, điều kiện phản ứng đầy đủ.



|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ***Câu*** | ***Hướng dẫn chấm*** | ***Điểm*** |
| **7.1** | *Vẽ đúng mỗi sản phẩm được 0,25 điểm.* | *2,0 điểm* |
| **7.2** |  | *0,5 điểm* |

**Câu 8** (*2,5 điểm*)

**8.1.** Đường **D–Galactose** là đồng phân cấu hình ở vị trí C4 của D–Glucose. Khử hóa D–galactose thu được hợp chất không quang hoạt **A**, nếu khử D–Glucose thì sản phẩm thu được lại quang hoạt **B**. D–Galactose tác dụng với PhN2H3 dư thu được sản phẩm **C** chứa 2 liên kết hydrogen nội phân tử. Đóng vòng furan 5 cạnh D–Galactose với MeOH/H+ tạo thành **D**.

a. Vẽ cấu trúc Fisher của D–Galactose, **A**, **B**, **C** và dạng Haworth của **D**.

b. Vẽ cấu trúc dạng liên kết hydrogen nội phân tử của **C**.

c. Cho D–Galactose tác dụng với (CH2OH)2/H+ tạo thành **E**, sau đó **E** phản ứng tiếp với 2 phân tử acetone thu được **F**. Chuyển nhóm OH trong **F** thành Br rồi thủy phân với NaOH thu được **G**. Loại bỏ các nhóm bảo vệ trong **G** thu được D–Talose. Vẽ cấu trúc Fisher của D–Talose, **E**, **F**, **G**.

d. **Chitin** là loại polysacharide phổ biến thứ 2 trong tự nhiên. Cấu trúc polymer của Chitin có monome là các D–Glucose liên kết lại với nhau bằng liên kết 2,6–glycosidic, sau đó thay nhóm OH ở C2 bằng nhóm (AcNH–). Vẽ đoạn mạch cấu trúc chứa 3 monomer của Chitin.

**8.2.** Hai amino acid **Arg** và **Gln** và **Glu** có cấu trúc như hình dưới.



a. Xác định nguyên tử N có tính base mạnh nhất trong hai aminoacid Arginine (**Arg**), Glutamine (**Gln**) và nhóm COOH có tính acid mạnh nhất trong Glutamic acid (**Glu**).

b. Vẽ dạng tồn tại chính của Glutamic acid (**Glu**) trong dung dịch đệm có pH = 9.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ***Câu*** | ***Hướng dẫn chấm*** | ***Điểm*** |
| **8.1** | ***a.*** *Xác định đúng mỗi chất được 0,125 điểm.*    ***b.*** *0,125 điểm.*  ***c.*** *Xác định đúng mỗi chất được 0,125 điểm.*    ***d.*** *Cấu trúc của Chitin*  *0,25 điểm.* | *1,5*  *điểm* |
| **8.2** | ***a.***  Ở **Arg** thì N lai hóa sp2 có tính base mạnh nhất cho có hai nhóm NH2 và NHR liên hợp vào làm tăng mật độ electron trên nguyên tử N. (*0,25 điểm*)    Ở **Gln** thì N ở gần nhóm COOH có tính base mạnh hơn do cặp electron trên nguyên tử chỉ chịu ảnh hưởng của các hiệu ứng +I và –I từ các nguyên tử xung quanh trong khi nhóm NH2 amide chịu ảnh hưởng liên hợp vào nhóm CO làm giảm tính base. (*0,25 điểm*)    Nhóm COOH gần nhóm NH2 chịu ảnh hưởng –I của nhóm NH2 nên tính acid tăng trong khi nhóm COOH cuối mạch nhận hiệu ứng +I từ gốc RH no nên tính acid giảm. (*0,25 điểm*)  ***b.*** Ở pH = 9, chủ yếu là pH phân li của nhóm amoni, do đó, dạng tồn tại chính sẽ là cả dạng acid và base liên hợp của nhóm amoni.(*0,25 điểm*) | *1,0*  *điểm* |

––––––––––––––––Hết–––––––––––––––