|  |  |
| --- | --- |
| **SỞ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO**  **QUẢNG NAM** | **KỲ THI HỌC SINH GIỎI THPT CHUYÊN CẤP TỈNH**  **VÀ CHỌN ĐỘI TUYỂN DỰ THI HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA**  **Năm học 2020-2021** |

**HƯỚNG DẪN CHẤM VÀ ĐÁP ÁN**

**Môn: HÓA HỌC**

***(Hướng dẫn chấm này gồm có 11 trang)***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu I** | **Nội dung** |  |
|  | **Câu I.***(2 điểm).*  **I.1.** Một trong các vạch phổ phát xạ của Be3+ có độ dài sóng 253,4nm. Vạch phổ này ứng với sự chuyển electron từ mức *n* = 5 xuống mức năng lượng thấp hơn. Xác định mức năng lượng thấp tương ứng với phát xạ này.  **I.2.** Hai đồng vị 32P và 33P đều phóng xạ β- với thời gian bán hủy lần lượt là 14,3 ngày và 25,3 ngày.   |  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | --- | | Đồng vị | 32P | 33P | 32S | 33S | | Nguyên tử khối | 31,97390 | 32,97172 | 31,97207 | 32,97145 |   **1.** Viết phương trình của các phản ứng hạt nhân biểu diễn các quá trình phóng xạ và tính năng lượng cực đại của các hạt β- phát ra trong các quá trình phóng xạ nói trên theo đơn vị MeV?  **2.** Tính khối lượng 32P trong mẫu có hoạt độ phóng xạ 0,1 Ci. Cho 1Ci = 3,7.1010 phân rã/s.  **3.** Một mẫu phóng xạ đồng thời chứa 32P và 33P có tổng hoạt độ phóng xạ ban đầu là 9136,2 Ci. Sau 14,3 ngày tổng hoạt độ phóng xạ còn lại 4569,7 Ci. Tính % khối lượng của các đồng vị trong mẫu ban đầu. |  |
| **I.1** | Từ  và  ⇒  ⇔  ⇒ *nt*  = 4 |  |
| **I.2** | **1.** Phương trình phóng xạ:    + Phân rã của 32P:  = (31,97390 - 31,97207).() (3,0.108 m.s-1)2  = 2,734517 .10-13 J = 1,707.106 eV = **1,707 MeV**.  Hoặc cách khác: = (31,97390 - 31,97207). 931,5 = **1,705 MeV**.  + Phân rã của 33P:  = (32,97172 - 32,97145).() (3,0.108 m.s-1)2  = 4,034534 .10-14 J = 251843,6 eV = **0,2518 MeV**  Hoặc cách khác: = (32,97172 - 32,97145). 931,5 = **0,252 MeV**. |  |
| **2.** Hoạt độ phóng xạ: A = 0,1 Ci = 0,1. 3,7.1010 Bq = 3,7.109 Bq  Ta có:  N = 6,6.1015 (nguyên tử)  Khối lượng của 32P:  gam. |  |
| **3.** Hằng số tốc độ phân rã của  32P: ngày -1  33P:  ngày -1  Thời điểm ban đầu (t = 0): A32 + A33 = 9136,2 Ci  Sau 14,3 ngày:  Giải hệ, ta có: A32= 9116,7 Ci và A33 = 19,5 Ci  Trong mẫu ban đầu:    Thay số, ta được:    ; |  |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu II** |  |  |
|  | **Câu II***.(2 điểm)*  **II.1.** Trong quá trình trao đổi chất ở cơ thể người, oxi phân tử có thể chuyển thành anion O2-. Anion này là chất oxi hóa mạnh, có khả năng phá hủy tế bào. Tuy nhiên, một số loại enzim trong cơ thể người có tác dụng xúc tác để chuyển O2- thành các chất không độc hại.  **1.** Đề xuất các phản ứng liên quan đến sự chuyển hóa O2-, biết rằng quá trình này xảy ra trong môi trường axit và đi qua một chất trung gian.  **2.** NO được biết là một chất khí độc, khi vào cơ thể người, nó dễ dàng kết hợp với ion O2- để tạo thành anion X-. Anion này cũng là một tác nhân oxi hóa mạnh, có khả năng phá hủy protein, ADN và lipit, gây các bệnh về tim, bệnh Alzheimer, bệnh đa xơ cứng,...  Vẽ giản đồ obitan phân tử của O2- và của NO. Dựa trên giản đồ obitan phân tử, lập luận về sự hình thành X- từ O2- và NO.  **II.2.** Tế bào đơn vị của cấu trúc tinh thể CaF2 được biểu diễn ở hình vẽ. Thêm một lượng nhỏ Y2O3 vào CeO2 có cấu trúc tinh thể CaF2 và nung nóng thì tạo thành dung dịch rắn Ce1-xYxO2-y, mà trong đó Ce4+ và Y3+ đồng thời chiếm vị trí của cation và chỗ trống oxi hình thành ở vị trí anion. Giả sử số oxy hóa của ion Xeri không đổi là +4.  **1.** Cho biết có bao nhiêu cation và anion trong một tế bào đơn vị cấu trúc CaF2?  **2.** Mộtdung dịch rắn **X** tổng hợp được với tỉ lệ mol CeO2 : Y2O3 = 0.8 : 0.1. Tính tỉ lệ % chỗ trống oxi chiếm vị trí anion trong dung dịch rắn **X**.  **3.** Hãy tính số chỗ trống oxi có trong 1.00 cm3 của dung dịch rắn **X**. Ở đây, thể tích tế bào đơn vị *a*3 là 1.36 x 10-22 cm3. |  |
| **II.1** | **1.** Các phản ứng liên quan đến sự chuyển hóa O2-.  2O2- + 2H+ → H2O2 + O2  2H2O2 → 2H2O + O2  Chất trung gian là H2O2. | **0,25** |
| **2.**      Từ giản đồ MO nhận thấy cả NO và O2- đều có electron độc thân ở mức năng lượng cao nhất (MOπ\*) nên liên kết sẽ được hình thành thông qua 2 electron này. MO π\* chứa electron của NO (MO π\*) gần về mặt năng lượng với AO 2p của N hơn nên AO này đóng góp nhiều hơn vào MO π\* này, do vậy electron độc thân trong NO sẽ chủ yếu thuộc về N. Vậy ion X- được hình thành sẽ có dạng ON-O2-. | **0,5**  **0,25** |
| **II.2** | **1.**  Cation : 4 Anion : 8 | **0,25** |
| **2.**  0.8(CeO2) + 0.1(Y2O3) = Ce0.8Y0.2O1.9 (tương đương RO1,9)  Tỉ lệ chỗ trống oxi chiếm vị trí anion là : 0,1/2,0 = 0.05　　　5％ | **0,25** |
| **3.**  Số TB trong 1,00 cm3 là 1/(1,36.10-22).  Mà mỗi TB có số chỗ trống oxi là 8 × 0,05  Do đó số chỗ trống oxi có trong 1,00 cm3 là: 1/(1.36x10-22)x 8 x 0.05 = 2.94 x 1021 | **0,5** |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu III** |  |  |
|  | **Câu III.***(2 điểm)*  **III.1.** Xilen (đimetyl benzen) thu được từ naphtalen trong công đoạn giữa công nghệ xăng dầu. Khi 1 mol *p*-xilen lỏng được đốt cháy giải phóng ra 4551,4 KJ/mol tại điều kiện áp suất không đổi và điều kiện chuẩn.  **1.** Viết và cân bằng phương trình cho quá trình đốt cháy *p*-xilen. Tính nhiệt hình thành tiêu chuẩn (∆H0f) của *p*-xilen? So sánh giá trị này với giá trị trong *bảng 1.*  **2.** Trong công nghiệp người ta dùng xilen với các đồng phân khác nhau. Lượng lớn nhất là  *p*-xilen sau đó đến *o*-xilen và cuối cùng là *m*-xilen. Phản ứng đồng phân hóa xilen diễn ra ở pha khí với xúc tác axit Lewis. Tính nhiệt phản ứng ∆H0pứ, ∆S0 (sử dụng số liệu ở bảng) cho quá trình chuyển hóa *o*-xilen thành *p*-xilen ở 500K.  *Bảng 1.*   |  |  |  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | | **Chất** | ∆H0f (KJ/mol) | So(J.mol-1.K-1) | Cp(l) (J.mol-1.K-1) | Cp(k) (J.mol-1.K-1) | Ts(K) | ∆Hhh(KJ.mol-1) | | *o*-xilen | -24,4 | 246,0 | 187,7 | 171,6 | 417,0 | 36,2 | | *p*-xilen | -24,4 | 247,2 | 182,2 | 167,4 | 411,4 | 35,7 | | CO2 | -393,5 |  |  |  |  |  | | H2O | -285,8 |  |  |  |  |  |     **III.2.**  **1.** Khi có xúc tác, hidrazin bị phân hủy thành amoniac và nito. Khi phân hủy 1 mol hidrazin lỏng, lượng nhiệt tỏa ra: 112,2 kJ/mol.  Cho sinh nhiệt: ∆H0f, N2H4(l)= 50,6 kJ/mol; ∆H0f, N2H4(k)= 95,4 kJ/mol. Năng lượng liên kết N-N có giá trị 159 kJ/mol. Xác định Elk,N≡N và sinh nhiệt của NH3.  **2.** Một lượng 5,00 gam N2O4 trong bình có thể tích 4 lít ở 90,00C. Cân bằng  N2O4 2NO2 có biến thiên entanpi và entropi lần lượt: ∆H = 55,5 kJ.mol-1 và ∆S = 177,7J.mol-1.K-1. Xác định độ phân hủy α(%) của N2O4.  **3.** Cũng lượng 5,00 g N2O4 trong bình có thể tích 2,00L và 70,00C; có 60,6% N2O4 bị phân hủy thành NO2. Xác định thể tích của bình để độ phân hủy giảm còn một nửa? |  |
| **III.1** | **1.**  C8H10 + O2 8 CO2 + 5 H2O (1)  ∆H0(1) = -4551,4 = 8.∆H0f(CO2) + 5.∆H0f(H2O) -∆H0f(p-C8H10)  **Suy ra:** ∆H0f(p-C8H10) = 8.(-393,5) + 5. (-285,8) + 4551,4 = -25,6 KJ/mol  Kết qủa này sai lệch với kết qủa trong bảng không đáng kể. | **0,25** |
| **2.**  o-xilen  p-xilen:  o-xilen (l)298K o-xilen(l)417Ko-xilen (k)417K o-xilen(k)500K  **Ta có**    = 187,7.(417 - 298) + 36,2.103 + 171,6.(500 - 417)  = 22336,3 + 36200 + 14242,8 = 72779,1 J/mol      = 187,7.ln++ 171,6.ln=63,066 + 86,811 + 31,149 = 181,03(J.mol-1.k-1)  Soo-xilen(500K) = + Soo-xilen(298k) = 181,03 + 246 = 427,03 (J.mol-1.k-1)  **Tương tự:**  p-xilen(l)298Kp-xilen(l)411,4Kp-xilen(k)411,4p-xilen(k)500K    = 182,2.(411,4 - 298) + 35,7.103 + 167,4.(500 - 411,4)  = 20661.48 + 35700 + 14831,64 = 71193,12 J/mol      = 182,2.ln++ 167,4.ln= 58,754 + 86,777 + 32,650 =  = 178,18 (J.mol-1.k-1)  Sop-xilen(500K) = + Sop-xilen(298k)= 178,18 + 247,2 = 425,38 (J.mol-1.k-1)  Xét phản ứng sau ở 5000K: o-xilenp-xilen  = 46793,12- 48379,1 = - 1585,98 J/mol.  = 425,38 - 427,03 = -1,65 ( J.mol-1.k-1) | **0,25**  **0,25**  **0,125**  **0,125**  **0,25** |
| **III.2** | **1.**  N2H4(l)  N2H4(k)  N2(k) + 4NH3(k)    ∆H3  ∆H3 = 3(-112,2) = -336,6 (kJ/mol).  ∆H1 = 3.(95,4 – 50,6) = 134,4 (kJ/mol)  ∆H2 = -336,6 – 134,4 = - 471 kJ/mol.  Ta có:  ∆H2 = 3(EN-N + 4EN-H) – 4. 3EN-H - EN≡N = 3EN-N - EN≡N  → EN≡N = 3EN-N - ∆H2 = 3. 159 – (- 471) = 948 kJ/mol.  **Lại có:** ∆H2 = 4∆Hf, NH3 - 3∆Hf, N2H4(k) → ∆Hf,NH3 = -(471 + 3. 95,4)/4 = -46,2 kJ/mol. | **0,25** |
| **2.**  ∆G = 55,5.103 -177,7. 363 = -9005,1 J/mol.  **→ Kp =** =19,763.  **P0N2O4 =  atm**  N2O4 2NO2  0,4044 –x 2x  **→ → x = 0,3758 (atm)**  **→** | **0,25** |
| **3.**  Thể tích bình là 2L (t= 700C)  KC =  Khi thể tích là V, α2 = 0,303  → 0,1013 = **.** | **0,25** |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu IV** |  |  |
|  | **Câu IV**. *(2,0 điểm)*  **IV.1.** Năng lượng hoạt hoá của phản ứng phân huỷ HI(k) là 186 kJ/mol. Hằng số tốc độ ở 555 K là 3,52.10-7 L mol-1 s-1.  **1.** Viết phương trình phản ứng phân huỷ. Cho biết bậc của phản ứng. Giải thích?  **2.** Tính hằng số tốc độ ở 645 K?  **3.** Một phản ứng có năng lượng hoạt hoá 54 kJ/mol. Khi nhiệt độ tăng từ 22oC (gọi là T1) lên nhiệt độ cao hơn (T2), hằng số tốc độ tăng lên 7 lần. Tính T2.  **IV.2.** Trong bối cảnh tác hại xấu của sự biến đổi khí hậu ngày càng thể hiện rõ trên phạm vi toàn cầu, hóa học khí quyển ngày càng có tầm quan trọng to lớn. Một trong những phản ứng được quan tâm nhiều của lĩnh vực này là sự phân hủy nitơ oxit (NO) trong pha khí  2NO(k) → N2(k) + O2(k)  Phản ứng này có cơ chế được thừa nhận rộng rãi là:  2NO  N2O + O  O + NO O2 + N  N+ NO  N2 + O  2O + M  O2 + M  Hãy lập biểu thức định luật tốc độ phân hủy NO theo các giả định: nồng độ N đạt giá trị dừng, tốc độ giai đoạn phát triển mạch vượt trội so với tốc độ giai đoạn khơi mào (khởi đầu) và cân bằng giữa oxi nguyên tử và oxi phân tử được thiết lập. |  |
| **IV.1** | **1.**  Phương trình phản ứng phân huỷ:  **2HI(k) 🡪 H2(k) + I2(k)** hoặc **HI(k) 🡪 1/2H2(k) + 1/2I2(k)**  Phản ứng có bậc 2. Dựa vào **đơn vị** của hằng số tốc độ k. Kí hiệu [ ]: đơn vị  [v] = [k].[(HI)x]; với x là bậc phản ứng.  🡪 M s-1 = M-1 s-1 . Mx. Vậy **x = 2**. | **0,5** |
| **2.**  Từ phương trình Arrhenius:  Thay số vào, ta có:  🡪 🡪 k2(645 K) = **9,76.10-5 (M-1 s-1)** | **0,25** |
| **3.**  Áp dụng phương trình Arrhenius,  🡪 🡪 **T2 = 323,6 K = 50,6oC** | **0,25** |
| **IV.2** | Theo định luật tốc độ, ta có:  (1)  Nồng độ đạt trạng thái dừng:  (2)  Thế (2) vào (1) ta có:  (3)  Theo điều kiện tốc độ giai đoạn phát triển mạch vượt trội so với tốc độ giai đoạn khơi mào:  k2[NO].[O] >> 2k1[NO]2 nên  (4)  Theo điều kiện cân bằng giữa oxi nguyên tử và oxi phân tử được thiết lập:  K4[O]2 = k-4[O2] → [O] =  (5)  Thế (5) vào (4) ta có  (6)  Kí hiệu: k = -2k2 (7)  Phương trình động học được viết lại là | **0,25**  **0,25**  **0,5** |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu V** |  |  |
|  | **Câu V**.*(2,0 điểm).*  **V.1.** Pin nhiên liệu sử dụng phản ứng oxi hóa – khử để tạo ra điện năng. Một trong các loại pin nhiên liệu được hãng Apple có kế hoạch sử dụng để phát triển các mẫu Laptop, Tablet và Smartphone là pin Hidro. Pin sử dụng nhiên liệu là Oxi- Hidro, gồm các điện cực Cacbon có thấm chất xúc tác kim loại và chất điện giải là Na2CO3 nóng chảy. Phản ứng tổng cộng khi pin hoạt động là:  H­2(k) + ½O2(k) → H2O(k) Epin = 1,2 V (1)  **1.** Hãy viết các bán phản ứng xảy ra ở các điện cực khi pin hoạt động.  **2.** Công suất hoạt động của một Ipad Air là 32,4W. Hãy tính thời gian hoạt động của pin.  **3.** Tính ∆U, ∆H, ∆S của phản ứng (1) và ∆S của môi trường ở p= 1atm, T = 298K trong 2 trường hợp: khi phản ứng (1) xảy ra ngoài môi trường và xảy ra trong pin, hãy giải thích kết quả thu được.  Biết điều kiện p = 1atm, T = 298K, nhiệt tạo thành của H2O khí là: -241,6kJ/mol.  **V.2.** Độ hấp thụ riêng của phân tử anilin ở λmax= 279,1 nm là ε = 1,48.103 (L/mol.cm), trong khi đó, dạng proton hoá của anilin lại không hấp thụ ánh sáng có bước sóng trên. Độ truyền qua của một dung dịch chứa anilin với nồng độ 2.10-4 M trong cuvet dày 20 mm ở 279,1 nm bằng 0,92. Tính giá trị pH của dung dịch này. Cho hằng số bazơ của anilin là pKb bằng 9,2. |  |
| **V.1** | **1.**  Bán phản ứng xảy ra khi pin hoạt động là  Ở Anot xảy ra sự oxi hóa H2 : H2(k)+ CO32-(l)🡪 H2O (k) + CO2(k) + 2e  Ở Catot xảy ra sự khử O2: ½ O2(k) + CO2(k)+ 2e 🡪 CO32-(l) | **0,25** |
| **2.**  Do phản ứng thực hiện trong pin nên biến thiên năng lượng Gip bằng công điện : ∆G = W’ = -n.F. ∆Epin. = -2. 96485. 1,2 = -231564 J  Công điện được dùng để chạy ipad là: W’ = -P. t = -231564 J (Với P là công suất tiêu thụ).  Đổi P= 32,4W = 32,4 J/s  Thời gian hoạt động của pin là: t = W/P = 231564/32,4 = 7147s = 1,985 h . | **0,5** |
| **3.**  Vì ∆H, ∆S, ∆U là các hàm trạng thái nên không phụ thuộc vào cách tiên hành, như vậy nếu thực hiện hoặc không thực hiện trong pin đều thu được cùng một giá trị.  ∆Hpu = **-241,6kJ/mol** (pư tỏa nhiệt)  ∆Spu = (∆H- ∆G)/T = (-241600 +231564)/298 =**-33,68 J.K-1**  ∆U= Qv = ∆H –∆n.R. T = - 241600 + 0,5.8,314. 298 = **-240361,214J**.  ***\* Tính ∆S của môi trường***:  - **Quá trình xảy ra trong pin**: ∆U = Q+ Wtt + W’ = Q - ∆(PV) + W’ => ∆U + ∆(PV) = Q+ W’ hay ∆H = Q + W’  Từ đó ta tính được: Qhệ = ∆H – W’ = -241600 + 231564 = -10036 J => Qmt = 10036J  => ∆Smt = Q/T = **33,68 J.K-1**  - **Quá trình không xảy ra trong pin**, đó là quá trình bất thuận nghịch  Với quá trình bất thuận nghịch thì áp suất là không đổi, do đó Qhệ = ∆H = -241600 J  => Qmt  = 241600 J. Vậy ∆Smt = **810,738J/K**.  Vậy khi phản ứng **không** xảy ra trong pin ∆Svũ trụ = ∆Smt+∆Shệ >0, nên đây là quá trình tự phát. | **0,25**  **0,25**  **0,25** |
| **V.2** | Ta có: An + H2O  AnH+ + OH- (trong đó An là PhNH2)  ⇒  ⇒  ⇒ | **0,5** |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu VI** |  |  |
|  | **Câu VI.** *(2 điểm).*  **VI.1.** Hồ nước là một hệ mở nằm cân bằng với khí quyển xung quanh. Bên cạnh các thông số khác, giá trị pH của hồ được kiểm soát bởi lượng CO2 hòa tan. Độ tan của CO2 tuân theo gần đúng định luật Henry:    **KH** = 7,5.10-4 mol.m-3.Pa-1 tại 00C.  Khí quyển trên Trái Đất và sao Hỏa khá khác biệt. Trong khi áp suất thông thường của CO2 là 1013 mbar với phần trăm CO2 về thể tích 0,038% trên Trái Đất thì áp suất CO2 trên sao Hỏa là 6,36 mbar với CO2 chiếm 95,32% về thể tích.  **1.** Tính pH của hồ giả định có trên sao Hỏa ở 0oC, bị kiểm soát bởi hàm lượng CO2 trong khí quyển.  **2.** Giá trị pH của nước ảnh hưởng bởi rất nhiều yếu tố. Hầu hết nước ở gần bờ có tính bazơ hơn là tính axit. Tính phần trăm thể tích của CO2 trong khí quyển trên Trái Đất, làm cho tính axit trong nước (pH = 6).  **3.** Giá trị pH nào sẽ đạt tới nếu một mẫu nước được niêm phong trên sao Hỏa được mở ra trên Trái Đất, được khuấy mạnh và pH được đo ở 0oC?  *Cho biết:1bar = 103mbar; 1bar = 105Pa*  *Các hằng số ở 273,15 K:* p*K*a1 (CO2 + H2O) = 6,59; p*K*a2(HCO3-) = 10,27.  **VI.2.** Trộn 50 ml dung dịch NaOH C01(M) với 50 ml dung dịch H2S C02(M), thu được dung dịch A. Chuẩn độ 10 ml A với dung dịch HCl 0,025M, dùng chỉ thị Thymol (pKa = 9,4) hết 8,0 ml dung dịch HCl trên. Nếu dùng chỉ thị metyldacam (pKa= 4,0) thì hết 22,2 ml dung dịch HCl trên.  **1.** Cho biết phản ứng nào xảy ra khi chuẩn độ với chỉ thị metyldacam?  **2.** Tính C01; C02 của 2 dung dịch trước khi trộn tạo ra A.  **3.** Tính pH của dung dịch A.  *Cho:* pKa(H2S) = 7,02; 12,9. |  |
| **VI.1** | **1.**  Áp suất riêng phần của CO2 trên sao Hỏa:  *p*(CO2) = 636 × 0,9532 = 606,2 (Pa)  với *K*H = 7,5.10-4 mol m-3 Pa-1 thu được:  *c*(CO2(aq)) + *c*(H2CO3(aq)) = *c*tổng = 7,5.10-4 × 606,2 = 0,4547.10-3 (mol L-1)  Do *K*a1 lớn hơn rất nhiều *K*a2 nên bỏ qua bước phân li thứ 2, từ đó thu được:  *c*(H+) = = 1,081.10-5 (mol L-1)  Vậy, pH = 4,97. | **0,25** |
| **2.**  Áp suất trên trái đất *p* = 101300 Pa.  Vậy: *p*(CO2) = *c*tổng ÷ *K*H = 3,89.10-3 ÷ 7,5.10-4 = 5,19 (Pa)  Phần trăm CO2 = *p*(CO2) ÷ 101300 × 100% = 0,0051% | **0,25** |
| **3.**  Áp suất riêng phần của CO2 trên Trái Đất:  *p*(CO2) = 1,013.105 × 3,8.10-4 = 38,49 (Pa)  Sau khi mở và khuấy đều, hệ đạt tới cân bằng với khí quyển Trái Đất. Áp dụng định luật Henry:  *c*(CO2(aq)) + *c*(H2CO3(aq)) = *c*tổng = 7,5.10-4 × 38,49  = 0,029 (mol m-3) = 2,9.10-5 (mol L-1)  *c*(H+) = = 10-5,56 (mol L-1)  Vậy, pH = 5,56. | **0,25** |
| **VI.2** | **1.**  Khi trộn 2 dung dịch có thể có các phản ứng :  H2S + OH- ⇌ HS-  HS- + OH- ⇌ S2- .  Dung dịch A có thể có OH-, HS-, H2S, S2-.  Vì  có thể chuẩn độ riêng nấc 1 được.  Vì  nên có thể chuẩn độ riêng nấc 2 được.  \*Với pH = 9,4 chuẩn độ nấc 1 hết V1 = 8 ml.  \* Với pH = 4 chuẩn độ nấc 2 hết V2 = 22,2 ml. V2 > 2 V1  => Dung dịch ban đầu ( dung dịch A) chứa HS- và S2-; OH- phản ứng hết.  Ở pH = 4,0 =>  và  Nên dung dịch coi như chỉ chứa H2S => Xảy ra hoàn toàn :  S2- + 2H+ ⇌ H2S  HS- + H+ ⇌ H2S. | **0,5** |
| **2.**  Trong dung dịch A có : ; theo trung hòa nấc 1.  ; theo trung hòa nấc 2.   * .. * Khi đó C02 = 2( ) = 0,0355.2 = 0,071(M). * C01 = 2. | **0,25** |
| **3.**  Trong dung dịch A:  = 0,02 M; = 0,0155M.  S2- + H2O ⇌ HS- + OH- (1) ; Kb1 = 10-1,1.  HS- + H2O ⇌ H2S + OH- (2) ; Kb2 = 10-6,92..  H2O ⇌ H+ + OH- (3) ; KW = 10-14.  Vì . => Tính [OH-] theo (1):  S2- + H2O ⇌ HS- + OH- (1) ; Kb1 = 10-1,1.  Co 0,02 0,0155  [] 0,02-x 0,0155+x x  . => [OH-] = 0,0328(M).  pOH = 1,484 => pH = 12,516. | **0,5** |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu VII** |  |  |
|  | **Câu VII.***(2 điểm)*  **VII.1.**  **1.** *Sumatriptan* là một dược phẩm dùng trong điều trị bệnh đau nửa đầu.    So sánh lực bazơ của các nguyên tử N nêu trên. Giải thích ngắn gọn.  **2.** Hãy giải thích vì sao hợp chất **A** dưới đây phản ứng dễ dàng với axit để tạo muối, trong khi hợp chất **B** thì không:    **VII.2.** Cho ba hợp chất: **A**, **B** và **C** có công thức cấu tạo sau:    (**A**) (**B**) (**C**)  **1.** Cho biết số đồng phân lập thể có thể có của **A, B** và **C**.  **2.** Hãy so sánh nhiệt độ sôi và độ tan trong dung môi không phân cực của **B** và **C**. |  |
| **VII.1.** | **1.**  Lực bazo trên các nguyên tử N giảm dần: Nc > Na > Nb.  - Nc mạnh nhất, vì chịu ảnh hưởng bởi hiệu ứng +I làm tăng lực bazo.  - Na yếu hơn Nc vì Na cặp e tự do trên N tham gia liên hợp với S=O và ảnh hưởng bởi +I của –CH3  - Nb yếu nhất, vì cặp e tự do trên N tham gia tạo hệ liên hợp vòng thơm. | 0,125  0,125  0,125  0,125 |
| **2.**    Cặp e tự do trên N không tạo liên hợp với nhóm C=O vì tạo vòng không bền theo quy tắc Bredt.    cặp e tự do trên N chịu ảnh hưởng **–C** của nhóm **C=O** hay tạo hệ liên hợp với **C=O** | **0,25**  **0,25** |
| **VII.2** | **1. Đồng phân lập thể :**  - **A** có 2 tâm bất đối, hai nhóm thế có thể nằm ở 2 phía khác nhau của vòng xiclohexen nên A có thể tồn tại 4 đồng phân lập thể  - **B** có 2 tâm bất đối, hai nhóm thế có thể nằm ở 2 phía khác nhau của vòng xiclohexen và 1 tâm hình học ở vòng xiclohexan nên B có thể tồn tại 8 đồng phân lập thể  - **C** có 4 tâm bất đối, hai nhóm thế có thể nằm ở 2 phía khác nhau của vòng xiclohexen và hai nhóm thế có thể nằm ở 2 phía khác nhau của vòng xiclohexan nên C có thể tồn tại 16 đồng phân lập thể | 0,125  0,125  **0,25** |
| **2.**  - Nhiệt độ sôi của (**B**) > Nhiệt độ sôi của (**C**).  Vì chất **B** có liên kết hidro liên phân tử, còn Chất **C** có liên kết hidro nội phân tử  - (**C**) có độ tan trong dung môi không phân cực lớn hơn (**B**).  Vì Chất **C** có liên kết hidro nội phân tử làm giẩm độ phân cực phân tử, còn chất **B** có liên kết hidro liên phân tử | **0,25**  **0,25** |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu VIII** |  |  |
|  | **Câu VIII.***(2 điểm)*  **VIII. 1.** Đề xuất cơ chế cho các phản ứng sau:  **1.**    **2.**    **VIII.2.** Phân tử hiđrocacbon **G** (C8H8) chỉ gồm các liên kết đơn và chỉ chứa cacbon bậc ba tương đương nhau. Cho chất **G** phản ứng với H2/Pd ở điều kiện khắc nghiệt, thu được chất **H** (C8H10) và chất **I** (C8H14). Trong phân tử của **I**, tỉ lệ số nguyên tử cacbon bậc hai và bậc ba là 3:1. Chất **G** phản ứng với CBr4/NaOH 50%, thu được chất **K** (C8H7Br) và **L** (C8H6Br2). Đồng phân hóa **G** bằng AgClO4, thu được cunean. Trong phân tử cunean chỉ chứa cacbon bậc ba và chia làm ba nhóm tương đương nhau. Xác định cấu trúc các chất **G**, **H**, **I**, **K**, **L** và cunean. |  |
| **VIII.1** | **1.** | **0,5** |
| **2.** | **0,5** |
| **VIII.2** | Cấu trúc các chất **G**, **H**, **I**, **K**, **L** và cunean.    ***Từ G 🡪 L3 mỗi chất đúng được 0,1 điểm***  ***CTCT Cunean đúng được 0,2 điểm*** | **1.0** |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu IX** |  |  |
|  | **Câu IX.***(2 điểm)*  **IX.1.** Đipeptit có cấu tạo Glu-Pro (C10H14N2O4) không cho phản ứng Edman nhưng cho phản ứng với enzim carboxypeptidaza. Viết các phản ứng tổng hợp đipeptit này từ axit glutamic (Glu), prolin (Pro) và các hóa chất cần thiết khác. Cấu tạo của các amino axit như sau:    **IX.2.** Hợp chất **A** (C6H12N2O2) có tính quang hoạt, không tan trong axit loãng và bazơ loãng; phản ứng với NaNO2 + HCl tạo thành **B** (C6H10O4). Khi đun nóng **B** dễ dàng mất nước chuyển thành **C** (C6H8O3). **A** phản ứng với dung dịch brom và natri hidroxit tạo thành **D** (C6H12N2); **D** phản ứng với HNO2 khi có mặt của axit clohidric cho etyl metyl xeton. Hãy xác định cấu trúc của **A**, **B** và công thức của **C**, **D**. |  |
| **IX.1.** | ***(Mỗi chất được 0,25 điểm)*** | **1,0** |
| **IX.2.** | ***(Mỗi chất được 0,25 điểm)*** | **1,0** |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu X** |  |  |
|  | **Câu X.***(2 điểm)*  **X.1.** Amilopectin bị thuỷ phân bởi mantaza tạo thành mantozơ. Cho Amilopectin phản ứng với (CH3)2SO4 dư trong môi trường kiềm, rồi thuỷ phân sản phẩm thì thu được 2,3,4,6–tetra–O–metyl glucozơ (A) 2,3–đi–O–metylglucozơ (B) còn lại là 2,3,6–tri–O–metyl glucozơ (C). Hãy viết công thức Havoc của 3 sản phẩm trên và cho biết xuất xứ của chúng.  **X.2.** Năm 2008, quy trình tổng hợp toàn phần chất chuyển hóa **M**, được cô lập từ bọt biển, đã được tiến hành. Quy trình tổng hợp bắt đầu với para-etylanilin. Xác định các hợp chất chưa biết. |  |
| **X.1.** | ***Mỗi là chất đúng 0,125 điểm*** | **0,375** |
| **X.2.** | ***Mỗi chất đúng là 0,125 điểm*** | **1.625** |

**Lưu ý:** Thí sinh làm cách khác nhưng đúng, vẫn cho điểm tối đa.

--------------------Hết------------------