|  |  |
| --- | --- |
| **HỘI CÁC TRƯỜNG CHUYÊN**  **VÙNG DUYÊN HẢI VÀ ĐBBB** | **KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI THPT CHUYÊN - DUYÊN HẢI BẮC BỘ NĂM 2023** |
| **TRƯỜNG THPT CHUYÊN LÊ QUÝ ĐÔN TỈNH ĐIỆN BIÊN** | **MÔN: HÓA HỌC LỚP 11**  ***Thời gian làm bài: 180 phút*** |
| **ĐỀ THI ĐỀ XUẤT** |  |

**Câu 1 (2,5 điểm): Tốc độ phản ứng**

**1.** Đối với phản ứng: A + B → C + D có biểu thức tốc độ phản ứng *v* = k. [A].[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 250C: AB 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 k1, k2 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 Pb2+ (trong dung dịch) là Na2CrO4. Cho biết, kết tủa PbCrO4 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(NO3)2 vào 1,0 L dung dịch **X** gồm 0,02 mol Na2S và 0,03 mol Na2CrO4, thu được hỗn hợp **Y** gồm phần kết tủa và phần dung dịch (coi thể tích không thay đổi khi thêm Pb(NO3)2 vào dung dịch **X**).

**1.** Tính pHcủa 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  và [Pb2+] 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 hiđro tiêu chuẩn.

*Cho biết:*

= 7,02; = 12,90; = 6,50; *E* V

= 26,60; = 13,70; = 14,90

2 + 2H+   + H2O *K* = 3,13.1014

Pb2+ + H2O  PbOH+ + H+ lg = lg= -7,80

Pb2+ + 2H2O  Pb(OH)2(dd) + 2H+ lg = lg= -17,20

Pb2+ + 3H2O   + 3H+ lg = lg= -28,00

(với p*Ka* = -lg*Ka*; p*Ks* = -lg*Ks*; ở 25oC: 

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

Cho cân bằng: 2SO2(k) + O2(k)   2SO3(k) (1)

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 SO2 và O2, theo các tỷ lệ hợp thức. Gọi ρ là độ chuyển hóa của SO2, tức là tỷ số của lượng SO3 ở cân bằng với lượng SO2 ban đầu.

Bình thứ nhất ở 5500C, ρ = 0,80 và bình thứ hai ở 4200C, ρ = 0,97.

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

**b)** Xác định các hằng số cân bằng Kp của phản ứng (1) tại 5500C và 4200C. Từ đó suy ra giá trị entanpi chuẩn ΔpưH0 và entropi chuẩn ΔpưS0 của phản ứng với giả thiết rằng các đại lượng đó thay đổi không đáng kể trong khoảng nhiệt độ từ 4200C đến 7000C.

**c)** Xác định hằng số cân bằng Kp1 của phản ứng (1) ở 6500C.

**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 200C và áp suất 1 atm, 1 lít H2O 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 HNO3 đặc nóng dư thu được 5,6 lít khí NO2 (đktc) là sản phẩm khử duy nhất và dung dịch Y chỉ chứa axit. Cho sơ đồ phản ứng sau đây:

Sơ đồ (1): 

Sơ đồ (2): 

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

MA + MG = 449; MB + ML = 100;

MF + MQ = 444; MD + MM = 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.



* 1. Cho các chất dưới đây:





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:



**3.** So sánh pKa của các axit sau: HCOOH, C6H5COOH, CH3COOH, C6H5CH2COOH, C6H5OH? Giải thích ngắn gọn?

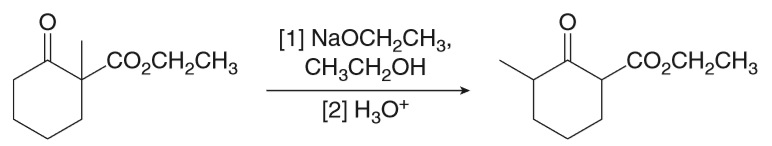
**Câu 6 (2,5 điểm): Sơ đồ tổng hợp hữu cơ. Cơ chế phản ứng hóa hữu cơ**

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



Trong đó quá trình metyl hóa được thực hiện bởi tác nhân sinh học **SAM** (S-adenosylmethionin có vai trò giống như tác nhân hóa học MeI/Ag2O). Xác định cấu tạo của các chất **M**, **N**, **P**, **Q**, **S** và mescalin.

**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** (C10H18­O) phản ứng với CH3MgBr, tạo khí metan; phản ứng với PCC, tạo thành xeton; phản ứng với KMnO4 loãng, lạnh tạo thành chất C10H20O3. Axetyl hóa **C1** bằng CH3COCl, sau đó ozon phân/khử hóa, thu được **C2** (C12H20­O4). Oxi hóa **C2** bằng nước brom, thu được **C3** (C12H20­O5). 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** (C12H20­O6). Thủy phân **C4** với H2SO4/H2O, thu được axit ađipic HOOC[CH2]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 [C10H10O4] đều tan trong dung dịch NaOH loãng nhưng không tan trong dung dịch NaHCO3. Cả **A** và **B** cho phản ứng màu với dung dịch FeCl3. Khi cho **A** phản ứng CH3I/K2CO3 tạo ra chất **C**[C11H12O4]. Biết **C** chứa ba nhóm metyl không giống nhau, trong đó có một nhóm metyl liên kết vòng thơm. Xử lý **C** với BCl3 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-đihiđroxibenzen) phản ứng MeI/K2CO3 tạo **F**[C9H12O2], **F** được khử bằng Li/NH3 lỏng có mặt 2 -metylpropan-2-ol cho một đien đối xứng và không liên hợp **G**. Tiếp tục cho **G** phản ứng KNH2/NH3 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 đimetylbut-2-inđioat, đun nóng tạo **K**[C15H20O6], tiếp tục đun nóng **K** để loại eten tạo được một este thơm **L**. Thủy phân **L** trong môi trường bazo rồi axit hóa dung dịch tạo thành **M**[C11H12O6], đun nóng **M** trong chân không tạo ra **N**[C11H10O5]. Khử **N** bằng NaBH4 trong DMF(N,N-đimetylformamit) 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 C18H32O16. Khi thủy phân nó bằng axit thu được các sản phẩm D-fructozơ, D-galactozơ và D-glucozơ. Nếu thủy phân bằng bằng men - galactozida lại cho -D-galactozơ và saccarozơ. Nếu thủy phân bằng men invecta 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----------------------------