|  |  |
| --- | --- |
| **HỘI CÁC TRƯỜNG CHUYÊN VÙNG**  **DUYÊN HẢI VÀ ĐỒNG BẰNG BẮC BỘ**  TRƯỜNG THPT CHUYÊN LÀO CAI    **ĐỀ THI ĐỀ XUẤT** | **ĐỀ THI MÔN HÓA HỌC – KHỐI 11**  **NĂM 2023**  Thời gian làm bài: 180 phút  (*Đề thi gồm có 04 trang, gồm 8 câu)* |

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

N2O5 nóng chảy ở 30oC, sôi ở 47oC, bắt đầu thăng hoa ở nhiệt độ khoảng 25oC. Ở pha khí, N2O5 phân hủy theo phương trình phản ứng: 2N2O5(k) → 4NO2(k) + O2(k) (a)

Các kết quả nghiên cứu động học cho thấy rằng hằng số tốc độ của phản ứng (a) có thể tính bằng công thức:

k = 4,1.1013. s-1

**1.1.** Hãy cho biết giá trị của thừa số tần suất (A), năng lượng hoạt động hóa (Ea) và viết biểu thức của định luật tốc độ của phản ứng (a).

**1.2.** Tính hệ số góc của đường thẳng logk = f(T-1) (T là nhiệt độ tuyệt đối) cho phản ứng (a). Ở nhiệt độ nào ta có tốc độ phản ứng v = [N2O5].s-1?

**1.3.** Tính giá trị của đạo hàm  khi tiến hành phản ứng (a) trong bình phản ứng kín có thể tích 12,0 dm3, tại thời điểm trong bình có 0,0453 mol N2O5 và áp suất riêng phần của N2O5 bằng 0,1 atm. Tại thời điểm đó, tính trung bình trong 1s (giây) có bao nhiêu phân tử N2O5 bị phân hủy trong 1 đơn vị thể tích của bình phản ứng (L)?

**1.4.** Người ta đề nghị cơ chế dưới đây cho phản ứng (a):

N2O5(k)  NO2(k)+ NO3(k) (b)

NO2(k)+ NO3(k) NO(k)+ O2(k)+ NO2(k) (c)

NO(k)+ NO3(k) 2 NO2(k) (d)

Cơ chế này được cho là hợp lí, vì nếu nhân đôi phương trình (b) rồi cộng với (c) và (d) thì sẽ thu được phương trình (a) và từ cơ chế này có thể rút ra định luật tốc độ thực nghiệm. Hãy tìm liên hệ giữa hằng số tốc độ k trong định luật tốc độ của phản ứng (a) với hằng số tốc độ của các giai đoạn sơ cấp trung gian (k1, k-1, k2 ...) và cho biết trong trường hợp giả định nào thì phản ứng (b) có thể đạt được cân bằng tạm thời và khi đó giai đoạn nào là giai đoạn quyết định tốc độ chung của phản ứng. Cho hằng số khí R = 8,314 J.K-1.mol-1= 0,082 L.atm.K-1.mol-1; số Avogadro NA = 6,02.1023.

**Câu 2**. **(2,5 điểm) Cân bằng trong dung dịch điện li**

**2.1.** Dung dịch A chứa H2C2O4 (0,05M); HCl (0,1M), NH3 (0,1M)

**a.** Tính pH của dung dịch A?

**b.** Trộn 1ml dung dịch A với 1 ml dung dịch chứa CaCl2 (0,05M) và HCl (0,01M).

Có kết tủa CaC2O4 tách ra không? Nếu có, hãy tính độ tan của CaC2O4.

Cho pKa: NH4+ (9,24); H2C2O4 (1,25; 4,27); pKs: CaC2O4 (8,75)

**2.2.** Pin chì-axit hay còn gọi là ắc quy chì gồm anot là tấm lưới chì phủ kín bởi chì xốp, catot là tấm lưới chì phủ kín bởi PbO2 xốp. Cả 2 điện cực được nhúng trong dung dịch điện li H2SO4.

**a.** Hãy viết các quá trình xảy ra trên từng điện cực, phản ứng trong pin khi pin chì-axit phóng điện và biểu diễn sơ đồ của pin.

Cho biết: E0 của Pb2+/Pb là -0,126V; của PbO2/Pb2+ = 1,455V; HSO4- có pKa = 2,00; PbSO4 có pKS = 7,66; ở 250C.

**b.** Tính E0 của PbSO4/Pb; PbO2/PbSO4 và tính điện áp V của ắc quy chì, nếu CH2SO4 ≈ 1,8M.

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

**3.1.** Xét các phản ứng:

C( r ) + CO2 (k)  2CO (1)

2CO2 (k)  2CO(k) + O2 (k) (2)

Trạng thái cân bằng của phản ứng (1) được xác định bởi các dữ kiện sau:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Nhiệt độ (0C ) | Áp suất toàn phần (atm) | % nCO trong hỗn hợp |
| 800 | 2,57 | 74,55 |
| 900 | 2,30 | 93,08 |

Giả sử H của phản ứng (1) không đổi trong khoảng 8000C – 9000C.

Hằng số cân bằng của phản ứng (2) ở 9000C là 1,25.10-16atm

Nhiệt tạo thành ở 9000C của CO2 là -390,7 kJ/mol.

Tính ∆H, ∆S ở 9000C đối với phản ứng (2).

**3.2.** Trong một bình kín dung tích không đổi có chứa 0,1 mol Fe3O4 và 0,4 mol H2. Nung nóng bình đến 1000K. Biết các phản ứng xảy ra trong bình như sau:

Fe3O4(r) + H2(k)  3FeO(r) + H2O(k) (1) Kp (1) = 1,862

FeO(r) + H2(k)  Fe(r) + H2O(k) (2) Kp (2) = 0,615

Xác định thành phần của hệ tại thời điểm cân bằng.

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

**4.1.** Photpho là nguyên tố hoá học có vai trò quan trọng trong tự nhiên và đời sống của động thực vật, vì thế những hiểu biết về hoá học của photpho mang ý nghĩa to lớn cả về lí thuyết và thực tế. Photpho tạo thành các hợp chất PF3 và PF5 với flo.

**a.** Dựa vào thuyết lực đẩy của các cặp electron hoá trị (VSEPR), cho biết dạng hình học electron (bao gồm cả phân bố không gian của các nguyên tử và các cặp electron không liên kết), hình học phân tử (phân bố không gian của các nguyên tử) và trạng thái lai hoá của nguyên tử P trong các phân tử trên. Trả lời kèm theo các hình vẽ t­ương ứng.

**b.** Hãy so sánh (có giải thích) độ dài các liên kết P-F trong PF5.

**c.** Trong hai florua nói trên, phân tử của hợp chất nào có cực, tại sao?

**d.** N và P cùng nằm trong cùng nhóm V(A). Nitơ có dễ dàng tạo thành hợp chất NF5 không, tại sao?

**4.2.** Hãy cho biết:

**a.** Tại sao SiO2 có nhiệt độ nóng chảy cao hơn CO2?

**b.** Tại sao photphin(PH3) có nhiệt độ sôi thấp hơn amoniac(NH3), nhưng Silan(SiH4) lại có nhiệt độ sôi cao hơn metan(CH4)

**c.** Si có hòa tan trong dung dịch axit không? Nếu có hãy viết phương trình phản ứng?

**4.3.** Ru(SCN)2(CN)4]4– là ion phức của ruteni, được kí hiệu là P.

**a.** Viết công thức Lewis của phối tử thioxianat SCN–.

**b.** Cho biết dạng lai hóa của Ru trong P. Mô tả sự hình thành ion phức theo thuyết VB (Valence Bond). Giải thích tại sao trong P, liên kết được hình thành giữa Ru và N của phối tử SCN– mà không phải là giữa Ru và S. Cho biết phức có tính thuận từ hay nghịch từ, vì sao?

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

**5.1.** So sánh và giải thích ngắn gọn các tính chất sau đây:

***a.***So sánh tính axit của H trong các phân tử sau:

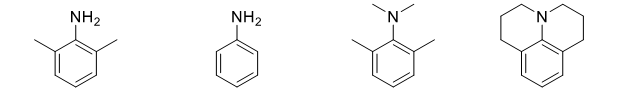
***b.*** So sánh nhiệt độ sôi của các chất sau:

**5.2.** Khi thay thế một nguyên từ H trong hợp chất **A3** bằng một nguyên tử Br (hợp chất **A4**) thì có sự giảm về momen lưỡng cực. Hãy giải thích sự thay đổi đó.



**5.3**. Cho biết chất nào có tính bazơ mạnh nhất trong số các chất sau đây. Giải thích lý do



**5.4.** Tốc độ thủy phân chất **A1** tăng mạnh khi có mặt LiCl, còn **A2** gần như không đổi. Hãy giải thích sự khác biệt này.



**5.5.** Độ dài liên kết C-C trong cyclopropane được xác định là 151.3 pm, nhưng các kết quả nghiên cứu cho thấy độ dài của phần lớn liên kết C-C trong cyclopropylmethyl carbocation thay đổi khá nhiều so với cyclopropane. Hãy giải thích kết quả này.

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

**6.1.** Forskoline là một diterpene có trong tinh dầu húng chanh thường được sử dụng để chữa bệnh về hô hấp. Dưới đây là một phần sơ đồ tổng hợp forskoline:





Biết **E** là but-2-inoic acid và **I** là vanadyl acetylacetonate, VO(acac)2.Xác định công thức cấu tạo các chất chưa biết trong sơ đồ tổng hợp trên.

**6.2.** Hoàn thành cơ chế các phản ứng sau**:**

**a/**  **b/**

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

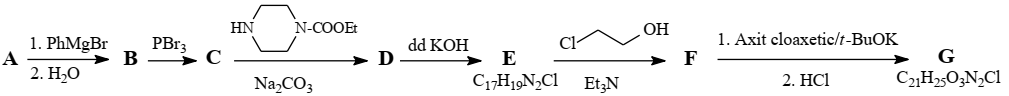
**7.1.** Hợp chất **C1** (C10H18O) phản ứng với CH3MgBr, tạo khí metan; phản ứng với PCC, tạo thành axeton; phản ứng với KMnO4 loãng, lạnh tạo thành chất C10H20O3. Axetyl hóa **C1** bằng CH3COCl, sau đó ozon phân/ khử hóa, thu được **C2** (C12H20O4). Oxi hóa **C2** bằng nước brom thu được **C3** (C12H20O3). Chất **C3** tham gia phản ứng chuyển vị Baeyer Villiger với m-CPBA (tỉ 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 các chất **C1**, **C2**, **C3** và **C4**.

**7.2.** Hợp chất **A** (C8H16O2) không tác dụng với H2/Ni đun nóng. Cho **A** tác dụng với HIO4, thu được **A1** (C3H6O) có khả năng tham gia phản ứng iođofom và **A2** (C5H8O). Đun nóng **A** có mặt H2SO4, thu được chất **B** (C8H14O) chứa vòng 6 cạnh. Cho **B** phản ứng với 2,4-đinitrophenylhiđrazin, thu được **C**; cho **B** phản ứng với H2/Ni đun nóng thu được chất **D**. Đun nóng **D** với H2SO4 đặc, thu được **E** (C8H14). Ozon phân **E**, sau đó khử hóa ozonit với Zn/HCl hoặc oxi hóa với H2O2, đều thu được **F** (C8H14O2). F tham gia phản ứng iođofom sau đó axit hóa, thu được **G** (C6H10O4). Xác định cấu tạo các chất **A**, **A1**, **A2**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F** và **G**. Đề xuất cơ chế từ **A** sang **B**

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

**8.1.** Chất **G** được sử dụng làm thuốc chống dị ứng. Từ **p-chlobenzandehyd (chất A**) tổng hợp chất **G** theo sơ đồ sau



Xác định công thức cấu tạo của các chất **B, C, D, E, F và G**

**8.2.** Một cacbohiđrat **A** có công thức phân tử C12H20O11. **A** phản ứng được với thuốc thử phenylhiđrazin, không làm mất màu dung dịch Br2/H2O, không tham gia phản ứng với thuốc thử Tollens.

Thủy phân **A** bằng dung dịch axit thu được hợp chất **A1** và D-fructozơ. Metyl hóa **A1** bằng MeOH (xúc tác HCl khan) thu được hợp chất **A2** (C7H12O6). Tiến hành oxi hóa **A2** bằng dung dịch HIO4 rồi thủy phân sản phẩm thu được hỗn hợp, trong đó có chứa các chất **A3**, **A4**, **A5**.



Đun nóng **A** với dung dịch NaOH thu được hỗn hợp sản phẩm, trong đó có **B1** (C6H8O5). Oxi hóa **B1** bằng HIO4 và đun nóng nhẹ thu được hợp chất **B2** (C5H8O4). Metyl hóa **B2** bằng MeI/Ag2O thu được hợp chất **B3** (C7H14O5). Mặt khác, hiđro hóa **B2** bằng H2/Ni, to thu được hợp chất **B4** (C5H12O4).

Xác định và biểu diễn cấu trúc của **A**, **A1**, **A2**, **B1**, **B2**, **B3**, **B4** ở dạng vòng Haworth (với hợp chất mạch vòng) hoặc công thức Fisơ (với hợp chất mạch hở).