|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **HỘI CÁC TRƯỜNG CHUYÊN**  **VÙNG DUYÊN HẢI VÀ ĐỒNG BẰNG BẮC BỘ**   |  | | --- | | **ĐỀ ĐỀ XUẤT** | | **HƯỚNG DẪN CHẤM**  **ĐỀ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI**  **MÔN HÓA HỌC** - **KHỐI 11**  **Thời gian làm bài: 180 phút** |

**Câu 1: (Tốc độ phản ứng)**

**1.**  Một trong các phản ứng pha khí được nghiên cứu kỹ là :  H2(k) + I2(k)  2HI (k)

Khảo sát hằng số tốc độ của phản ứng ở các nhiệt độ khác nhau thu được kết quả sau

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| T(K) | K1(l/mol.s) | K -1 (l/mol.s) |
| 400 | 8,37.10-12 | 3,25.10-14 |
| 500 | 2,48.10-7 | 1,95 .10-9 |
| 600 | 2,38.10-4 | 2,97.10-6 |
| 700 | 3,22.10-2 | 5,61.10-4 |
| 800 | 1,27 | 2,85.10-2 |

a. Cho biết phản ứng thu nhiệt hay tỏa nhiệt? Tính entanpi và entropi của phản ứng.

b. Tính độ phân ly của HI ở 600K.

**2.** Phản ứng clo hóa axit fomic trong pha khí xảy ra theo cơ chế dây chuyền sau:

- Sinh mạch: Cl2 Shape

Description automatically generated with medium confidence2Cl.

- Phát triển mạch: Cl. + HCOOH Shape

Description automatically generated with medium confidence HCl + .COOH

Cl2 + .COOH Shape

Description automatically generated with medium confidenceHCl + CO2 + Cl.

- Ngắt mạch: Cl. + thành bình Shape

Description automatically generated with medium confidenceCl (thành bình)

Hãy chứng tỏ phương trình động học của phản ứng có dạng:

Shape

Description automatically generated with medium confidence

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 1. Ta có bảng sau:  |  |  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | | T(K) | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | | Kcb (K1/K-1) | 257,54 | 127,18 | 80,13 | 57,40 | 44,56 |   Ta thấy giá trị Kcb giảm khi tăng nhiệt độ nên phản ứng **tỏa nhiệt** (ΔHo<0)  Từ phương trình Van’t Hoff ta tính được ΔHo = -11,7 kJ.mol-1.     |  |  |  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | |  | H2 | + | I2 | → | 2HI | Kp = 80,13 | | Po |  |  |  |  | 1 | (atm) | | Pcb | 0,5α |  | 0,5α |  | 1 - α | (atm) |   **2.** Áp dụng phương pháp nồng độ ổn định, ta có:  Ta có:  Ta có:  Có  = K | 0,25  0,125  0,25  0,125  0,25  0,25  0,75 |

**Câu 2: Cân bằng và phản ứng trong dung dịch – Pin điện**

Dung dịch A gồm AgNO3 0,050 M và Pb(NO3)2 0,100 M.

**1.** Tính pH của dung dịch A.

**2.** Thêm 10,00 ml KI 0,250 M và HNO3 0,200 M vào 10,00 ml dung dịch A. Sau phản ứng người ta nhúng một điện cực Ag vào dung dịch B vừa thu được và ghép thành pin (có cầu muối tiếp xúc hai dung dịch) với một điện cực có Ag nhúng vào dung dịch X gåm AgNO3 0,010 M và KSCN 0,040 M.

a. Viết sơ đồ pin .

b. Tính sức điện động Epin tại 250C .

c. Viết phương trình phản ứng xảy ra khi pin hoạt động.

d. Tính hằng số cân bằng của phản ứng trên .

  Cho biết:  Ag+ +  H2O        AgOH + H+      (1)  ;    K1= 10 –11,70

   Pb2+ +  H2O  Ảnh có chứa màu đen, bóng tối

Mô tả được tạo tự động     PbOH+  + H+      (2)  ;   K2= 10 –7,80

   pKs : AgI là 16,0;  PbI2 là 7,86;  AgSCN là 12,0 .

Ảnh có chứa màu đen, bóng tối

Mô tả được tạo tự động

**3.** Epin sẽ thay đổi ra sao nếu:

a. Thêm một lượng nhỏ NaOH vào dung dịch B?

b. Thêm một lượng nhỏ Fe(NO3)3 vào dung dịch X?

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | \*β = 10-11,70  \*β = 10-7,80  Do \*β1 >> \*β2 >> Kw   * pH tính theo CB (2)   \*β = 10-7,80  0,1 – x x x (M)   * x = 3,98.10-5 (M) * pH = 4,4  1. Điện cực A: TPBĐ:   Ag+ + I- → AgI  Pb2+ + 2I- → PbI2  TPGH:  Tại pH = 1,0, coi nồng độ phức hidroxo là không đáng kể  Ta có kết tủa PbI2 tan là chủ yếu:  PbI2 ↔ Pb2+ + 2I- Ks = 10-7,86  y 2y (M)   * 4y3 = 10-7,86 * y = 1,51.10-3 (M) * [I-] = 3,022.10-3 (M) * [Ag+] = (Hợp lí)   Điện cực B: Ag+ + SCN- → AgSCN  Cân bằng hoà tan kết tủa:  AgSCN ↔ Ag+ + SCN-  Ks = 10-12  Z 0,03 + z (M)   * z.(0,03 + z) = 10-12,0 * z = 3,33.10-11 (M) * Điện cực A là Anode, điện cực B là Cathode   Sơ đồ pin:  (-) Ag, AgI │H+ (0,1M) ║ SCN- (0,03M) │ Ag, AgSCN (+)  b) Epin = 0,179 - 0,001 = 0,178 V  c)  Phản ứng tổng: AgSCN + I- → AgI + SCN-  d)  **3.a)**  **TH1:** Lượng NaOH rất ít, HNO3 dư → Epin không đổi.  **TH2:** Lượng NaOH vừa đủ trung hoà HNO3 → Tạo phức hidroxo → [Pb2+] giảm → [I-] tăng → [Ag+] giảm → E(-) giảm → Epin tăng.  **TH3:** Lượng NaOH dư, có phản ứng:   * [Pb2+] giảm → Epin tăng.   **b)** Thêm Fe3+ → [SCN-] giảm → [Ag+] tăng → E(+) tăng → Epin tăng. | 0,25  0,25  0,25  0,25  0,125  0,25  0,125  0,375  0,125 |

**Câu 3. Nhiệt hoá học – Cân bằng hoá học**

**1.** Để xác định phân tử CaCl có bền vững về mặt nhiệt động hay không, người ta dựa trên năng lượng mạng lưới hoặc nhiệt hình thành ΔfHo. Dựa vào các dữ liệu sau, tính ΔfHo của CaCl theo chu trình Born – Haber:

Nhiệt nóng chảy (ΔfusHo) của Ca: 9,3 kJ mol-1

Năng lượng ion hóa thứ nhất (I1) của Ca: 589,7 kJ mol-1

Năng lượng ion hóa thứ hai (I2) của Ca: 1145,0 kJ mol-1

Nhiệt hóa hơi (ΔvHo) của Ca: 150,0 kJ mol-1

Năng lượng phân cắt liên kết (D0) của Cl2: 240,0 kJ mol-1

Nhiệt hình thành (ΔfHo) của CaCl2: -796,0 kJ mol-1

Ái lực electron (EA) của Cl: -349,0 kJ mol-1

Năng lượng mạng lưới (ΔLHo) của CaCl: -751,9 kJ mol-1

**2.** Để biết liệu CaCl có tự oxi hóa – khử tạo thành Ca và CaCl2 không, người ta cần tính nhiệt của phản ứng này (biến đổi entropy ΔS rất nhỏ, có thể bỏ qua). Sự tự oxi hoá - khử của CaCl có thể xảy ra về mặt nhiệt động hay không? Dùng kết quả tính toán để chứng minh.

**3.** Cho cân bằng hóa học:

N2 (k) + 3H2 (k) → 2NH3 (k) ; ****= - 46 kJ.mol-1 .

Nếu xuất phát từ hỗn hợp chứa N2 và H2 theo tỉ lệ số mol đúng bằng hệ số tỉ lượng 1: 3 thì khi đạt tới trạng thái cân bằng (450oC, 300 atm) NH3 chiếm 36% thể tích.

**a)** Tính hằng số cân bằng KP (ghi rõ đơn vị nếu có).

**b)** Giữ áp suất không đổi (300 atm), cần tiến hành ở nhiệt độ nào để khi đạt tới trạng thái cân bằng NH3 chiếm 50% thể tích?  Giả sử **Ảnh có chứa màu đen, bóng tối

Mô tả được tạo tự động**không thay đổi trong khoảng nhiệt độ nghiên cứu.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | ΔfHoCaCl =   * CaCl bền nhiệt động. | 0,75 |
|  | **2.** Do ΔSo rất nhỏ, coi ΔHo là yếu tố xét chiều phản ứng:  2CaCl → CaCl2 + Ca  ΔHo = -796,0 + 2.231,9 = -332,2 (kJ.mol-1)  Do ΔHo < 0, điều kiện đẳng nhiệt – đẳng ắp → CaCl bị phân hủy thành CaCl2 và Ca  ***(Học sinh không nêu điều kiện đẳng nhiệt – đẳng áp chỉ được tối đa 0,125 điểm cho phần này)*** | 0,25 |
|  | **3.a)**   |  |  |  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | |  | N2 | + | 3H2 | → | 2NH3 | ΔHo = - 46 kJ/mol | | no | 1 |  | 3 |  |  | (mol) | | ncb | 1-x |  | 3-3x |  | 2x | (mol) |   Có  **b)**  Khi NH3 chiếm 50% thể tích, khi đó → x = 0,667 mol  Khi đó Kp = 4,214.10-4     * T2 = 595,12K | 0,5  0,5 |

**Câu 4**. **(Hoá nguyên tố)**

Nitrogen là một nguyên tố phi kim phố biến, nó tồn tại dưới dạng phân tử khí N2 chiếm đến 78% khí quyển Trái Đất. Ngoài ra, nó đóng vai trò quan trọng, có mặt trong mọi cơ thể sống. Hiện nay, phương pháp cố định Nitrogen không khí phổ biến nhất là chu trình Haber-Bosch dựa trên phản ứng giữa Nitrogen và Hydrogen để tạo nên Amonia.

Tuy nhiên ngày nay, người ta vẫn cố định Nitrogen thông qua muối M (Chứa 50% khối lượng Ca) để làm trung gian cho sự tổng hợp các chất N, O, P và Q.



Từ các dữ kiện sau, xác định các chất **K, L, M**,…trong sơ đồ trên, viết phương trình hóa học cho từng phản ứng:

* Các phản ứng tạo thành **K, L, M, X, Q, R** đều có sự tham gia của yếu tố nhiệt độ.
* **Q** là một trimer vòng của **P** và từng gây vụ bê bối lớn tại đất nước đông dân thứ hi thế giới hiện tại.
* **S** là một muối trong đó cation và anion có cấu trúc hình học tương tự nhau.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Xác định các chất **K,L,M,…:**   |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | | **K.** CaO | **L.** CaC2 | **M.** CaCN2 | | | **O.** C4H4 | **P.** H2N-CN | **N.** C2H2 | | | **R.** | **Q.** | **S.** | | |  |  |  | | | CaCO3 → CaO + CO2 | | | | CaO + 3C → CaC2 + CO | | | | CaC2 + 2H2O → Ca(OH)2 + C2H2 | | | | 2C2H2 → C4H4 (vinylacetylene) | | | | CaC2 + N2 → CaCN2 + C  CaCN2 + 3H2O → CaCO3 + 2NH3 | | | | CaCN2 + H2O + CO2 → CaCO3 + H2N-CN | | | | 3 H2N-CN →  (Melamine) | | | | H2N-CN + NH3 → | | | | + HNO3 → | | | | Xác định các chất: 1,0  (Mỗi chất 0,1đ x 8  Riêng chất S được 0,2đ)  Viết PTHH:  0,1đ x 10 |

**Câu 5. (Phức chất)**

**1.** Sử dụng thuyết VB giải thích sự hình thành, từ tính và dạng hình học của các phức chất sau:

a) [Co(NH3)6]Cl2 b) K2[PtCl4]

**2.** Sử dụng thuyết trường tinh thể, giải thích sự hình thành, từ tính, momen từ và tính năng lượng bền hoá tinh thể cho phức chất spin thấp [Mn(NH3)6]Cl3

**3.** Cho dòng khí X đi qua kim loại M thu được phức chất A1 chứa 28,57% kim loại M theo khối lượng. Phức chất A1 bị quang phân tạo thành phức chất A2 chứa 30,77% kim loại M theo khối lượng. Xác định A1 và A2, vẽ cấu trúc hình học của chúng.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | **1.**  a) Co2+: [Ar] 3d7  Lai hóa: 1AO4s + 3AO4p + 2AO4d → 6AOsp3d2    Mỗi AOsp3d2 trống của Co3+ xen phủ trục với AO chứa cặp e tự do của N tạo thành 6 liên kết 𝜎N→Co.  Lai hóa: sp3d2 – Dạng hình học: Bát diện – Thuận từ (Có e độc thân)  b) Pt2+: [Xe] 4f145d8  Do phân mức năng lượng 5d và 6s rất gần nhau nên xảy ra sự dồn e:    Lai hóa: 1AO5d + 1AO6s + 2AO6p → 4AOdsp2    Mỗi AOdsp2 trống của Pt2+ xen phủ trục với AO chứa cặp e tự do của Cl- tạo thành 4 liên kết 𝜎Cl→Pt.  Lai hóa: dsp2 – Dạng hình học: Vuông phẳng – Nghịch từ (Không có e độc thân)  **2.**  Mn2+: [Ar] 3d4  Phức spin thấp:    Từ tính: Thuận từ.  Momen từ: μ =  CSFE =  **3.** X: CO M: Fe A1: Fe(CO)5 A2: Fe2(CO)9   |  |  | | --- | --- | | A1: | A2: | | 1. Mỗi chất 0,5  2. 0,5  3. Mỗi chất xác định CTPT 0,125  Cấu tạo 0,125 |

**Câu 6 (2,0 điểm): Đại cương hữu cơ**  
Meldrum’s acid (A) có pKa = 7.3 có tính acid cao bất thường so với các dẫn chất diester, ví dụ như dimethyl malonate (B) (pKa=15,9), trong khi đó 5,5-dimethyl-1,3-cyclohexadione (C) và pentane-2,4-dione (D) lại có tính acid không quá khác biệt (pKa=11.2 so với 13.43).



**1.** Nêu các lí do chung gây ra tính acid của các nguyên tử H trong các hợp chất trên.  
**2.** Hãy giải thích lý do vì sao A và C lại có tính acid cao hơn so với các hợp chất mạch hở tương ứng B và D.  
**3.** Giải thích lí do vì sao Meldrum’s acid lại có tính acid cao bất thường.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **Hướng dẫn chấm** | **Điểm** |
| **1.** | 2 lý do chung gây ra tính acid của các nguyên tử H kể trên:- Độ bền của liên kết C–H: Các liên kết C–H trên bị làm kém bền do sự siêu liên hợp vào hai nhóm C=O kề cận, cụ thể là tương tác σC-H → π\*C=O. | **0,25** |
|  | - Độ bền của base liên hợp: Điện tích âm của các base liên hợp tương ứng được bền hóa bởi hiệu ứng –C của hai nhóm C=O kề cận.- Lưu ý: Không cho điểm nếu học sinh giải thích dựa vào độ phân cực của liên kết C–H. | **0,25** |
| **2.** | Giải thích: - Trong cấu dạng vòng 6 cạnh bền của **A** và **C**, MO σC-H (tương ứng với liên kết C–H nằm ở vị trí trục giữa 2 nhóm C=O) có định hướng rất phù hợp để xen phủ cực đại với hai MO π\*C=O(tương ứng với 2 liên kết C=O kề cận). **B** và **D** là các hợp chất mạch hở, cấu dạng của chúng có chuyển động quay linh hoạt hơn, do đó các tương tác σC-H → π\*C=O không đạt được hình học xen phủ tối ưu. | **0,5** |
|  | - Vẽ cấu dạng của **A** và **C** để minh họa cho sự xen phủ σC-H → π\*C=O. Yêu cầu vẽ đúng hình dạng của các MO, đặc biệt là π\*(C=O) .  - Do đó, **A** và **C** đều có tính acid cao hơn so với các hợp chất mạch hở tương ứng là **B** và **D**. - Học sinh có thể giải thích rằng base liên hợp của **A** và **C** thoáng lập thể hơn, do đó được solvate hóa tốt hơn **B** và **D**. | **0,5** |
| **3.** | - Trong cấu dạng thuyền cứng nhắc, các tương tác nO → π\*C=O và nO → σ\*C-O đều không thuận lợi, do đó tương tác σC-H → π\*C=O trong **A** không bị ảnh hưởng như ở **C**. Học sinh có thể vẽ hình minh họa phù hợp. | **0,25** |
|  | - Mặt khác, base liên hợp của **A** được bền hóa bởi tương tác no → σ\*C-O (hiệu ứnganomeric). | **0,25** |

**Câu 7 (2,0 điểm): Cơ chế phản ứng hóa học hữu cơ**  
**1.**  
  
**2.**  
  
**3.**  
  
**4.**  


|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **Hướng dẫn chấm** | **Điểm** |
| **1.** |  | **0,5** |
| **2.** |  | **0,5** |
| **3.** |  | **0,5** |
| **4.** |  | **0,5** |

**Câu 8: Sơ đồ tổng hợp hữu cơ**  
**1.** Morphine là một loại thuốc phiện mạnh được tìm thấy tự nhiên trong cây thuốc phiện, một loại nhữa màu nâu sẫm ở anh túc (Papaver somniferum). Nó chủ yếu được sử dụng như một loại thuốc giảm đau. Nó tác động trực tiếp lên hệ thần kinh trung ương (CNS) để giảm đau và gây thay đổi nhận thức cũng như phản ứng cảm xúc đối với cơn đau. Morphine gây nghiện và dễ bị lạm dụng vì vậy đã có nhiều nhà nghiên cứu tổng hợp nó và sau đây là một trong số đó:  
  
**2.** Tetrahydrocannabinol (THC) là thành phần hoạt động thần kinh chính của cần sa và là một trong ít nhất 113 tổng số cannabinoid được xác định trên cây này. Giống như hầu hết các chất chuyển hóa thứ cấp có hoạt tính dược lý của thực vật, THC là một chất béo có trong cần sa.Là thành phần chính của cây cần sa để gây ra các hiệu ứng thần kinh. THC lần đầu tiên được phát hiện và phân lập bởi nhà hóa học người Israel Raphael Mechoulam tại Israel vào năm 1964. Người ta phát hiện ra rằng, khi hút thuốc, tetrahydrocannabinol được hấp thụ vào máu và di chuyển đến não, tự gắn vào các thụ thể endocannabinoid tự nhiên nằm trong vỏ não, tiểu não và hạch nền. Đây là những phần của não chịu trách nhiệm về suy nghĩ, trí nhớ, niềm vui, sự phối hợp và chuyển động.   
Dưới đây là 1 trong những cách tổng hợp THC người ta đã tìm thấy:  


|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **Hướng dẫn chấm** | **Điểm** |
| **1.** |  | **Mỗi chất đúng được 0,05 điểm.**  **Đúng cả dãy được thêm 0,25 điểm** |
| **2.** |  | **Mỗi chất đúng được 0,05 điểm.**  **Đúng cả dãy được thêm 0,25 điểm** |

**Câu 9 (2,0 điểm): Xác định cấu trúc các chất hữu cơ**   
Khi brom với 2,3-dimethylbutane, một lượng lớn các bromua được hình thành. Hợp chất X chỉ cho 1 tín hiệu trong dải 1H - NMR và 2 tín hiệu trong phổ 13C - NMR. Hợp chất này chứa 79,96% brom theo khối lượng. Trong nghiên cứu phản ứng này, người ta phát hiện ra chất trung gian Y. Chất Y đưa ra 3 tín hiệu trong phổ 13C – NMR và chứa 66,6% brom. Ngoài ra, người ta phát hiện chất X được hình thành bằng cách brom hóa 3,3-dimethyl-2-butanol.  
 a. Xác định cấu trúc của các chất X và Y  
 b. Viết các cơ chế của các mô tả trên

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **Hướng dẫn chấm** | **Điểm** |
| **1.** | |  |  | | --- | --- | | X: | Y: | | **0,5** |
| **2.** | Cơ chế tạo X | **0,75** |
|  |  | **0,75** |

**Câu 10 (2,0 điểm): Hợp chất thiên nhiên**  
Amygladin (A), C20H27O11N là một disaccharide thiên nhiên không có tính khử và chỉ chứa liên kết β-glycoside. Thủy phân A bằng dung dịch acid loãng thu được Glucose và hợp chất B (C7H6O) làm mất màu nước brom. Khi đun A với dung dịch acid đặc thì thu được glucose và hợp chất C (C8H8O3). Oxy hóa C bằng dung dịch KMnO4, sau đó acid hóa thì thu được D không làm mất màu dung dịch nước brom. Cho A tác dụng với MeI dư trong môi trường kiềm, sau đó thủy phân trong môi trường acid, rồi cho các sản phẩm tạo thành tác dụng với HIO4 dư thì thu được 1 số sản phẩm trong đó có 2,3,4,6-tetra-O-methyl-D-glucose, 2,3-dimethoxybutandial và methoxyetanal.  
Hãy xác định cấu tạo của Amygladin (A), B, C và D.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **Hướng dẫn chấm** | **Điểm** |
| **1.** | |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | | A: | B: | C: | D: | | **0,5 điểm/1 chất** |