|  |  |
| --- | --- |
| Description: LOGO CUA HOI DHBB | **KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI CÁC TRƯỜNG THPT CHUYÊN**  **KHU VỰC DUYÊN HẢI VÀ ĐỒNG BẰNG BẮC BỘ**  **LẦN THỨ XIV, NĂM 2023**  **ĐÁP ÁN MÔN: HÓA HỌC - LỚP 11** |

**Câu 1 (2,5 điểm) Tốc độ phản ứng**

Sự phân hủy H2O2 được thúc đẩy với sự có mặt của ion Fe2+. Cơ chế phản ứng được đề nghị như sau:

Fe2+ + H2O2  Fe3+ + .OH + OH- (1)

.OH + H2O2  HO2. + H2O (2)

HO2. + H2O2  H2O + O2 + .OH (3)

Fe2+ + .OH  Fe3+ + OH- (4)

**a**. Hãy cho biết phản ứng tổng quát trong môi trường axit. Có thể coi Fe2+ là chất xúc tác được không? Tại sao?

**b**. Thiết lập biểu thứctốc độ phản ứng phân hủy H2O2. Phản ứng này có bậc động học hay không?

**c**. Giả sử tại thời điểm ban đầu nồng độ Fe2+, H2O2 tương ứng bằng 0,2 M và 0,15 M. Sau thời gian t, nồng độ Fe2+ còn 0,12 M. Tính tốc độ phản ứng tại thời điểm ban đầu và tại thời điểm sau thời gian t (ở nhiệt độ không đổi) theo hằng số tốc độ k1, k2, k3 và k4.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 1** | **Đáp án** | **Thang điểm** |
| a. | 2Fe2+ + 3H2O2  2Fe3+ + O2 + 2H2O + 2OH-  Trong phản ứng tổng hợp trên vẫn xuất hiện sự tham gia của Fe2+ nên Fe2+ không phải là chất xúc tác . | 0,25 |
| b. | Áp dụng nguyên lý dừng:  (1)  (2)  Thay (1) vào (2) ta được: k1.[H2O2] = k4.[(3)  Mặt khác , ta có:  - (4)  Thay (1), (3) vào (4): - | 0,25  0,25  0,25  0,25  0,25 |
|  | Mà theo PT (\*):  vpứ  = -= .  (Biểu thức tốc độ của phản ứng)  Vậy phản ứng không có bậc động học. | 0,25  0,25 |
| c. | Tốc độ pứ tại thời điểm ban đầu:  vo = .  Tốc độ pứ tại thời điểm t:  v = . | 0,25  0,25 |

**Câu 2 (2,5 điểm) Cân bằng và phản ứng trong dung dịch**

**2.1.** Hóa học xanh (Green chemistry) luôn hướng tới các quá trình sản xuất sạch hơn, giảm thiểu ô nhiễm môi trường, tách loại, thu hồi, tái sử dụng các chất thải. Dưới đây là một ví dụ:

Để tách loại các kim loại nặng Cr(VI), Ni(II) từ nước thải mạ điện, người ta tiến hành khử Cr(VI) về Cr(III) bằng FeSO4 trong môi trường axit, sau đó dùng kiềm để kết tủa các hydroxide Cr(OH)3, Ni(OH)2, Fe(OH)3 tại các pH thích hợp nhằm thu hồi, tái sử dụng lại hydroxide của các kim loại này.

Giả thiết nồng độ ban đầu của các ion Cr(VI) và Ni(II) trong nước thải đều bằng 10-3M; lượng FeSO4 lấy vừa đủ để khử Cr(VI) về Cr(III) (coi thể tích dung dịch nước thải không đổi). Hãy xác định các giá trị pH sau đây đối với từng hydroxide kim loại:

- pHbđ của dung dịch khi bắt đầu xuất hiện kết tủa hydroxide kim loại.

- pHht của dung dịch khi kết tủa hoàn toàn hydroxide kim loại. (Các hydroxide kim loại được xem như kết tủa hoàn toàn khi nồng độ ion kim loại còn lại trong dung dịch nhỏ hơn hoặc bằng 10-6M).

Cho tích số tan Ks của Fe(OH)3, Cr(OH)3, Ni(OH)2 lần lượt bằng 10-38, 10-30, 10-15.

**2.2.** Giải Nobel hoá học năm 2019 được trao cho ba nhà hoá học: John B. Goodenough (người Anh), M. Stanley Whittingham (người Anh), và Akira Yoshino (người Nhật) vì sự nghiên cứu phát triển pin sạc Liti ion.

Sức điện động chuẩn của pin là 3,70 V. Giả định rằng các bán phản ứng ở cathode và anode như sau:

Cathode: CoO2 + Li+ + e → LiCoO2

Anode: LiC6 → 6C + Li+ + e

a) Viết phản ứng tổng cộng xảy ra trong pin và tính năng lượng Gibbs chuẩn của phản ứng [kJ mol-1].

b) Tế bào điện hoá có điện cực được tạo ra từ LiCoO2 và graphit (C). Tính khối lượng anot khi pin được sạc đầy và khi pin đã phóng điện hoàn toàn. Biết rằng ban đầu có 10,00 gam LiCoO2 và 10,00 gam graphite (C).

c) Tính năng lượng chuyển hoá cực đại tính trên 1 đơn vị khối lượng của pin (kJ kg-1). Giả sử lượng chất làm anode và catode được lấy đúng tỉ lệ mol của phản ứng, tổng khối lượng của các điện cực chiếm 50,0% khối lượng của pin. Từ kết quả tính được, hãy so sánh với mật độ năng lượng khoảng 200 kJ. kg-1 của pin lead-acid.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 2** | **Đáp án** | **Thang điểm** |
| 2.1 | - Đối với Fe3+:  Để bắt đầu kết tủa Fe(OH)3 thì  pHbđ = 2,17  Khi Fe(OH)3 kết tủa hoàn toàn thì M  pHht = 3,33 | 0,25  0,25 |
| - Đối với Cr3+:  Để bắt đầu kết tủa Cr(OH)3 thì  pHbđ = 5,00  Khi Cr(OH)3 kết tủa hoàn toàn thì  pHht = 6,00 | 0,25  0,25 |
| - Đối với Ni2+:  Để bắt đầu kết tủa Ni(OH)2 thì  pHbđ = 8,00  Khi Ni(OH)2 kết tủa hoàn toàn thì  pHht = 9,50 | 0,25  0,25 |
| 2.2.  a | a) CoO2 + LiC6 → LiCoO2 + 6C  ΔrGo = –nFEo = –1 × 96485 × 3,70 = **–357 kJ mol-1** | 0,25 |
| b | Khi đã sạc đầy: Số mol LiCoO2 = 10,00/97,87 = 0,1022 mol.  Số mol C = 10,00/12,01 = 0,8326 mol > 0,1022 mol × 6 = 0,6132 mol.  Do vậy khối lượng anot khi pin được sạc đầy:  10,00 + 0,1022 × 6,94 = **10,71 g.**  Khi pin phóng điện hoàn toàn thì khối lượng anot = **10,00 g.** | 0,25  0,25 |
| c. | Mật độ năng lượng của pin liti ion  357kJ/(2.169,93.10-3kg) = **1050,4 kJ kg-1** | 0,25 |

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

**3.1.** Cây xanh sử dụng ánh sáng mặt trời để chuyển hóa nước và khí carbonic trong không khí thành glucose (C6H12O6) và oxygen.

**a.** Tại sao quá trình quang hợp ở cây xanh chỉ xảy ra được trong khoảng nhiệt độ tương đối hẹp? Tính toán để chỉ ra rằng quá trình tổng hợp glucose của cây xanh không thể thiếu ánh sáng mặt trời.

**b.** Tính số photon tối thiểu để cây xanh tổng hợp nên một phân tử glucose ở 25 oC nếu xem cây xanh hấp thụ ánh sáng có bước sóng 600 nm.

**c.** Hàng năm, quá trình quang hợp trên trái đất tiêu tốn hết khoảng *3,4 × 1018 kJ* năng lượng ánh sáng mặt trời. Ước lượng gần đúng khối lượng CO2 (theo đơn vị tấn) trong khí quyển được cây xanh loại bỏ hàng năm.

*Cho:* Bảng số liệu nhiệt động ở áp suất tiêu chuẩn 1 bar, nhiệt độ 25oC:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Chất | ΔsHo (kJ/mol) | So (J/mol.K) |
| CO2 (g) | -393,5 | 213,2 |
| H2O (l) | -285,8 | 69,9 |
| C6H12O6 (s) | -1273,3 | 212,1 |
| O2 (g) |  | 205,0 |

**3.2.** Cho cân bằng sau: CO (g) + 2H2 (g)  CH3OH (g);

Cho ΔrH0 = - 90,0 kJ.mol-1 (giả thiết là không đổi trong khoảng nhiệt độ tiến hành thí nghiệm).

KP (573K) = 2,5.10-3

**a)** Trong 1 bình kín, ban đầu lấy CO và H2 theo tỷ lệ mol 1 : 2 tại nhiệt độ 573K. Xác định áp suất toàn phần của hệ để hiệu suất phản ứng đạt 70%.

**b)** Viết phương trình biểu diễn sự phụ thuộc giữa lnKP vào T.

**c)** Tại 200 bar, xác định nhiệt độ mà tại đó hiệu suất phản ứng đạt 70%.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 3** | **Hướng dẫn chấm** | **Điểm** |
| **3.1.**  **a** | Quá trình quang hợp ở cây xanh là một chuỗi các phản ứng hóa sinh phức tạp mà hầu hết đều cần đến các enzyme làm xúc tác. Các enzyme thông thường chỉ hoạt động được trong một khoảng nhiệt độ hẹp nên quá trình quang hợp cũng chỉ xảy ra trong một khoảng nhiệt độ nhất định. | 0,25 |
|  | 6CO2 + 6H2O = C6H12O6 + 6O2  ∆rHopư = 2802,5 kJ/mol  ∆rSopư = -256,5 J/mol.K  Do quá trình quang hợp chỉ xảy ra trong một khoảng nhiệt độ hẹp nên ta có thể coi giá trị ΔH và ΔS không phụ thuộc vào nhiệt độ. Vì ΔH dương và ΔS âm, ΔG = ΔH - TΔS < 0 với mọi T, phản ứng không tự diễn biến ở mọi nhiệt độ, tức là phản ứng này muốn xảy ra thì cần có năng lượng bên ngoài cung cấp, nói cách khác cây xanh không thể thiếu ánh sáng mặt trời! | 0,25 |
| **b** | Ở 25oC: ∆rGopư = 2878,9 kJ/mol = 4,78 × 10-18 J/ phân tử glucozơ.  Năng lượng cung cấp bởi 1 photon: E = hv/λ = 3,31 × 10-19 J/photon  Số photon cần cho phản ứng tạo ra 1 phân tử glucozơ: 14,4 photon. Nói chung, vì photon là lượng tử năng lượng nên số photon tối thiểu là 15 photon. | 0,25 |
| **c** | Số mol CO2 = 7,08 × 1015 mol hay khối lượng CO2 = 3,12 × 1017 g = 3,12 × 1011 tấn. | 0,25 |
| **3.2**  **a.** | Xét cân bằng:  CO(k) + 2H2 (k) ⮀ CH3OH(k)  Ban đầu 1 2 0 ntổng = 3  Cân bằng 1-x 2 – 2x x ntổng = 3 – 2x  Hiệu suất đạt 70% -> x = 0,7        PT = 81,468 (bar) | 0,5  0,25 |
| **b** | Ta có:  lnKP(T) = | 0,25 |
| **c** | Tại PT = 200 bar và hiệu suất 70%  KP(T) =  lnKP(T) = -7,79 =  => T = 633K | 0,5 |

**Câu 4 (2,5 điểm) Hoá nguyên tố. Phức chất**

**4.1.** Chromium trioxide là chất oxihóa mạnh, nó oxi hóa được nhiều chất vô cơ và hữu cơ, bốc cháy khi tiếp xúc với P, HI và C2H5OH. Tuy nhiên, CrO3 khô có thể kết hợp với khí HCl tạo nên chromyl chloride là hợp chất có cấu tạo và tính chất tương tự sulfuryl halide. CrO3 tan dễ dàng trong nước tạo thành dung dịch acid dung dịch có màu vàng chứa acid chromic (H2CrO4) và dung dịch đặc có màu từ da cam đến đỏ chứa acid polychromic (dichromic, trichromic, tetrachromic).

Khi chế hóa dung dịch dichromate của kim loại kiềm với dung dịch ether của hỗn hợp H2O2 30% và H2SO4 loãng người ta thu được dung dịch màu xanh chứa CrO5. Peroxide này chỉ tồn tại trong dung dịch ether không tách ra được ở dạng tự do. CrO5 kém bền, phân hủy dễ dàng giải phóng oxygen khi tác dụng với các dung dịch acid (H2SO4) hoặc kiềm( KOH).

Khi chế hóa cẩn thận CrO5 trong ether với H2O2 và dung dịch KOH người ta thu được tinh thể hydrate màu xanh K2Cr2O12.2H2O. Những peroxychromate đó được coi là muối của acid H2Cr2O12 không tách ra được ở dạng tự do. K2Cr2O12 không bền phân hủy giải phóng oxygen trong dung dịch nước, dung dịch kiềm và dung dịch acid.

Viết CTCT của CrO5, H2Cr2O7, H2Cr2O12.

**4.2.** Viết các đồng phân lập thể (có thể có) của các phức sau: [Pt(NH3)(NO2)py(NH2OH)]+(phức vuông phẳng), [Co(NH3)2(H2O)2(NO2)2]+ , [Co(En)2ClNH3]2+ .

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 4** | **Đáp án** | **Thang điểm** |
| 4.1. |  | 0,25\*3 |
| 4.2 |  | 0,50  0,75  0,50 |

**Câu 5 (2,5 điểm) Đại cương hữu cơ**

**5.1.** α-Arbutin là một thành phần trắng da vô cùng quen thuộc  có mặt trong các loại mỹ phẩm có chức năng làm sáng và nâng tone da như kem dưỡng da, chống nắng, đặc trị nám, thâm, tàn nhang.Nó ức chế [enzyme](https://vi.wikipedia.org/wiki/Enzym) để sản sinh ra[melanin](https://www.bachhoaxanh.com/kinh-nghiem-hay/sac-to-melanin-la-gi-tim-hieu-hinh-thanh-tham-nam-do-melanin-gay-ra-1137600) trong tế bào. Trong tự nhiên, Alpha-Arbutin được tìm thấy ở cây **bearberry(cây dâu gấu),** mầm lúa mì, lá và quả việt quất, nam việt quất,…



a) Dự đoán tính tan trong nước của α-arbutin. Giải thích.

b) Trong α-arbutin, tính acid của nhóm –OH nào mạnh nhất? Giải thích.

Đáp án:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Câu | Nội dung | Điểm |
| 5.1. a | α-Arbutin có thể tan trong nước  Giải thích: do α-arbutin phân tử phân cực, có các nhóm –OH có khả năng tạo liên kết hydrogen với các phân tử nước | 0,25  0,25  0,25 |
| 5.1. b | Nhóm –OH gắn với vòng benzen có tính acid mạnh nhất  Giải thích: do hiệu ứng liên hợp làm bền dạng bazơ liên hợp. | 0,25  0,25  0,25 |

**5.2.** Cho các ancol: p-CH3-C6H4-CH2OH, p-CH3O-C6H4-CH2OH, p-CN-C6H4-CH2OH và p-Cl-C6H4-CH2OH.So sánh khả năng phản ứng của các ancol với HBr và giải thích.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **5.2.** | Phản ứng giữa các ancol đã cho với HBr là phản ứng thế theo cơ chế SN1. Giai đoạn trung gian tạo cacbocation benzylic.  Nhóm –OCH3 đẩy electron (+C) làm bền hoá cacbocation này nên khả năng phản ứng tăng. Nhóm CH3 có (+I) nên cũng làm bền hóa cacbocation này nhưng kém hơn nhóm –OCH3 vì (+C) > (+I).  Các nhóm –Cl (-I > +C) và –CN (-C) hút electron làm cacbocation trở nên kém bền do vậy khả năng phản ứng giảm, nhóm –CN hút electron mạnh hơn nhóm –Cl. (0,25)  Vậy sắp xếp theo trật tự tăng dần khả năng phản ứng với HBr là:  *p*-CN-C6H4-CH2OH< *p*-Cl-C6H4-CH2OH < *p*-CH3-C6H4-CH2OH< *p*-CH3O-C6H4-CH2OH. | 0,25  0,25  0,25  0,25 |

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

**6.1.** Cho phản ứng sau:



a) Xác định cơ chế của phản ứng.

b) Viết cơ chế của phản ứng và xác định cấu trúc của sản phẩm.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **6.1** | a) Cơ chế phản ứng: E2  b) Viết cơ chế phản ứng | 0,25  0,25\*3 |

**6.2.** Hãy xác định cấu trúc các chất M, N, L, O, P, Q.



|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Nội dung** | Điểm |
| **6.2** |  | 0,25\*6 |

**Câu 7:**

Hợp chất **X** (C19H22O6) không tác dụng được với 2,4-đinitrophenylhiđrazin; không có phản ứng iođofom. Khi tác dụng với HI dư, **X** cho 4 mol CH3I và chất **Y** (C15H14O5I2). Oxi hóa **Y** bằng dung dịch KMnO4 đun nóng thu được axit 2,4,6-trihiđroxibenzoic, khí CO2 và axit 2,4-đihiđroxibenzoic có số mol mỗi chất bằng số mol **Y** đã dùng. Khi cho **Y** tác dụng với dung dịch NaOH loãng sau đó cho sản phẩm tác dụng với HIO4 thu được hợp chất **Y1** và axit 2,4-đihiđroxibenzoic. Xác định cấu tạo của **X, Y, Y1**.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Câu** | **Ý** | **Nội dung** | **Điểm** |
|  |  | X có ∆ = 9  X không phản ứng với 2,4-đinitrophenylhiđrazin nên X không có nhóm cacbonyl  X → Y → (HO)3C6H2COOH + CO2 + (HO)2C6H3COOH → trong X có 2 vòng bz  Mà X có ∆ = 9 → có 1 liên kết đôi mạch ngoài  X + HI → 4CH3I → trong X có 4 nhóm OCH3  X + HI → Y mất đi 1 oxi chứng tỏ trong X có 1 nhóm OH ancol  Y + NaOH → để thủy phân halogen → điancol rồi oxi hóa tiếp bằng HIO4 thu được 2,4-đihidroxibenzoic  Vậy điancol đó có dạng R-CH(OH)-CH(OH)-C6H3(OH)2  Vậy Y có dạng R-CH(I)-CH(I)-C6H3(OH)2  Vậy X chỉ có thể là  hoặc  Y là  Y1 là |  |

**Câu 8:**

8.1. Camptothecin và các dẫn xuất của nó hoặc tương tự là những chất chống ung thư quan trọng. Cấu trúc của Camptothecin như sau



a/ Xác định loại nhóm chức, cấu hình tuyệt đối của C bất đối trong Camptothecin.

b/ So sánh tính bazơ của các nguyên tử N trong Camptothecin và giải thích?

8.2. Verapamil có tác dụng làm hạ huyết áp, chống loạn nhịp tim, tăng lưu lượng máu trên động mạch vành. Verapamil có công thức cấu tạo như sau:



Hãy viết sơ đồ điều chế Verapamil từ  và các chất hữu cơ khác.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Câu** | **Ý** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **VIII** | a | Các loại nhóm chức gồm: amin, xeton, ancol, este, amide. |  |
| Cấu hình tuyệt đối của C bất đối trong Camptothecin là R. |  |
| b | Tính bazơ    Thứ tự tính bazơ N(1) < N(2). Nguyên nhân là do cặp e trên nguyên tử N(1) tham gia vào hệ liên hợp và bị hút e mạnh bới nhóm xeton, trong khi đó trên N(2) cặp e không tham gia vào hệ liên hợp nên N(2) có tính bazơ mạnh hơn. |  |
| 2 | Sơ đồ điều chế Verapamil : |  |
|  |  |
|  |  |