|  |  |
| --- | --- |
| SỞ GD&ĐT HƯNG YÊN  **TRƯỜNG THPT CHUYÊN HƯNG YÊN**  **ĐỀ ĐỀ XUẤT** | **KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI**  **KHU VỰC DUYÊN HẢI & ĐỒNG BẰNG BẮC BỘ**  **LẦN THỨ XIV**  **MÔN: HÓA HỌC - LỚP 11**  *Thời gian làm bài: 180 phút,* *không kể thời gian giao đề* |

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

Trong tầng bình lưu, nguyên tử Cl\* có thể phân hủy tầng ozon theo phương trình sau:

Cl\* + O3  ClO\* + O2 (a) với ka = 1,7.1010(M-1.s-1).exp(-260/T).

**1.** Hãy tính tốc độ phản ứng ở khoảng cách 20 km, khi đó nồng độ các chất : [Cl]= 5.10-17M; [O3] = 8.10-9 M và T = 220K.

**2.** Ở độ cao 45 km, nồng độ thực tế các chất là [Cl]= 3.10-15M; [O3] = 8.10-11 M và T = 270K, hãy tính tốc độ phản ứng tại đó.

**3.**Tại 298K, hằng số tốc độ phản ứng (a) đo được là ka = 6,7.109M-1.s-1; thừa số Arrhenius,

A = 6,7.1010M-1.s-1. Hãy tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng ở 298K.

**4.** Phản ứng lưỡng nguyên tử pha khí với các sản phẩm khác nhau của gốc clomonoxit:

ClO\* + ClO\*  Cl2 + O2 k1 = 2,9.106

ClO\* + ClO\*  ClOO\* + Cl\* k2 = 4,8.106.

ClO\* + ClO\*  OClO\* + Cl\* k3 = 2,1.106.

Hãy xác định hiệu suất cho sản phẩm không chứa gốc tự do.

**5.** Biết phản ứng xảy ra ở phần (4), chất đầu là (ClO)2 phân hủy nhanh thành ClO\*rồi sau đó phân hủy theo 3 hướng sản phẩm trên. Biết thừa số Arrhenius và năng lượng hoạt hóa của các phản ứng tại 298K là:

Phản ứng A (M-1.s-1) Ea (KJ/mol)

1 6,08.108 13,2

2 1,79.1010 20,4.

3 2,11.108 11,4.

Cho biết phản ứng nào có cho ∆H\* lớn nhất và phản ứng nào cho ∆S\* nhỏ nhất, tính các giá trị đó. Cho biểu thức của Eyring: k = exp(- và ∆U\* = Ea – RT;

kB = 1,38.1023(J/K), h = 6,62.10-34(J.s).

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

**1.** Nước ô nhiễm sắt thường có mùi “tanh” và không sử dụng được do ảnh hưởng tới sức khỏe. Một mẫu nước giếng khoan (nước ngầm) ô nhiễm sắt ở dạng Fe2+ xác định được nồng độ là 25 ppm.

*a.* Tính nồng độ Fe2+ theo đơn vị mol.L-1 . Biết rằng MFe = 55,85 g.mol-1 và 1 ppm = 1 mg.L-1.

*b.* Tính pH của mẫu nước ô nhiễm sắt. Coi các chất khác không ảnh hưởng tới pH của hệ.

*c.* Khi được hút lên và để tiếp xúc với không khí đủ lâu thì sắt(II) trong nước sẽ bị oxi hóa hoàn toàn thành sắt(III). Khi đó một phần sắt(III) sẽ chuyển thành kết tủa Fe(OH)3. Hỏi có sử dụng mẫu nước sau khi cho tiếp xúc với không khí làm nước sinh hoạt được hay không? Biết hàm lượng cho phép của ion sắt trong nước sinh hoạt là 0,3 mg.L-1 và pH của nước không thay đổi.

Cho các giá trị nhiệt động ở 25oC:

Fe(OH)+ có -lgβ = 5,92; Fe(OH)2+ có -lgβ = 2,17; Fe(OH)3 có pKS = 37.

**2.** Để xác định độ tan của các muối khó tan người ta thường dùng kĩ thuật điện hóa học. Một pin điện hóa gồm 2 điện cực được nối với nhau bằng cầu muối. Điện cực thứ nhất gồm một thanh Zn nhúng trong dung dịch Zn(NO3)2 0,200 M, điện cực thứ hai gồm một thanh Ag nhúng trong dung dịch AgNO3 0,100 M. Mỗi dung dịch có thể tích 1,00 L tại 250C.

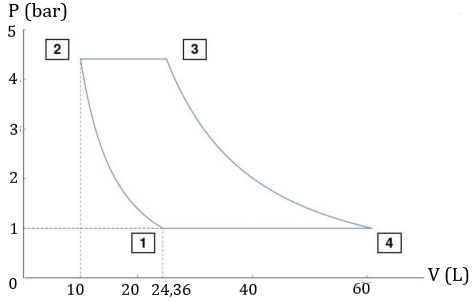
**a.** Viết sơ đồ pin và phản ứng xảy ra trên từng điện cực, phản ứng xảy ra trong pin khi pin hoạt động.

**b.** Tính sức điện động của pin.

**c.** Tính điện lượng phóng thích trong quá trình pin phóng điện (giả sử pin phóng điện hoàn toàn và lượng Zn dư).

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

**1.** Chu trình Brighton với 1 mol helium được biễu diễn ở hình sau:



Biết: Quá trình 1 ⟶ 2 và 3 ⟶ 4: đoạn nhiệt thuận nghịch.

Quá trình 2 ⟶ 3 và 4 ⟶ 1: đẳng áp thuận nghịch.

**a)** Hãy chọn ra chiều của chu trình (thuận hay ngược chiều kim đồng hồ) diễn ra với động cơ nhiệt (sinh công).

**b)** Vẽ (định tính) chu trình trong hệ tọa độ T – S (S là entropy).

**c)** Hiệu suất của chu trình Brighton là η = 1 - . Xác định x biết p1 và p2 là áp suất khí ở điểm 1 và 2 tương ứng. Tính hiệu suất của chu trình trên.

**d)** Một chu trình tương tự được bắt đầu theo chiều ngược lại để nó hoạt động như một máy lạnh. Hãy xác định hiệu suất máy lạnh trong trường hợp này.

**2.** **a)** Khi tăng áp suất 107 Pa thì nhiệt độ nóng chảy của nước đá (băng) giảm đi 0,744oC. Ở áp suất khí quyển, nước đá nóng chảy ở 0oC. Khối lượng riêng của nước đá là 0,9170 g.cm-3, nước lỏng là 0,9998 g.cm-3. Tính enthalpy nóng chảy (*∆fusH*) của nước đá. Giả sử khối lượng riêng của nước lỏng và nước đá không thay đổi trong khoảng nhiệt độ khảo sát.

*Cho nguyên tử khối: H = 1,0079; O = 15,9994*.

**b)** Ở nhiệt độ nào thì áp suất bão hòa của nước và acetic acid bằng nhau. *Biết*: ở áp suất khí quyển nhiệt độ sôi của nước và acetic acid tương ứng là 100oC và 118oC; Enthalpy hóa hơi của nước và acetic acid trong khoảng nhiệt độ từ 50-100oCtương ứng là 42,0 kJ.mol-1 và 25,0 kJ.mol-1.

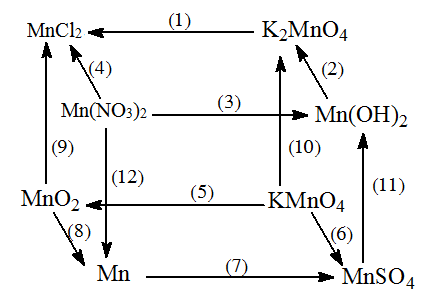
**Câu 4 (2,5 *điểm*). Hóa nguyên tố (Kim loại, phi kim nhóm IVA, VA). Phức chất.**

**1.** Chỉ thị axit**–**bazơ thường là các axit hoặc bazơ yếu. Để xác định hằng số phân li axit của chỉ thị, ta dùng phương pháp đo quang. Chỉ thị HIn là một đơn axit yếu có pKa ≈ 8, chỉ thị này có dạng HIn hấp thụ quang cực đại ở bước sóng 520 nm còn dạng ánh sáng ở bước sóng này yếu hơn. Để xác định chính xác hằng số pKa của chất chỉ thị HIn, người ta chuẩn bị 3 dung dịch chất chỉ thị có cùng nồng độ mol/l nhưng được điều chỉnh ở các pH khác nhau. Tiến hành đo mật độ quang của 3 dung dịch đó tại bước sóng 520 nm, kết quả được đưa ra ở bảng sau:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| pH | 1,0 | 7,4 | 13,0 |
| Mật độ quang A | 0,90 | 0,64 | 0,10 |

Xác định hằng số phân li axit Ka của chất chỉ thị này.

**2.** Cho sơ đồ chuyển hóa sau:



Viết các phương trình phản ứng tương ứng với các chuyển hóa đó. Biết rằng mỗi mũi tên ứng với một phản ứng hóa học.

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

Cho các công thức cấu tạo sau:



**1.** Hãy vẽ công thức các đồng phân lập thể ứng với cấu tạo **A**.

**2.** Ứng với công thức cấu tạo **B** có bao nhiêu đồng phân lập thể, vì sao? Dùng các kí hiệu thích hợp để chỉ rõ cấu hình của mỗi đồng phân đó.

**3.** Hãy viết cơ chế phản ứng để giải thích vì sao **C** và **D** khi tương tác với dung dịch NaOH thì đều tạo thành natri 3-metyl-4-nitrobenzoat.

**4.** Hãy chỉ rõ trạng thái lai hóa của từng nguyên tử N ở cấu tạo **E** và ghi giá trị pKa (ở 25 oC): 1,8; 6,0; 9,2 vào từng trung tâm axit trong công thức tương ứng với **E**, giải thích.

**Câu 6 (2,5 *điểm*). Sơ đồ phản ứng và cơ chế phản ứng.**

**1.** Viết cơ chế giải thích sự hình thành sản phẩm trong các phản ứng sau:

**a.**



**b.**



**2.** Viết công thức cấu tạo của các chất từ **C** đến **C5** và hoàn thành sơ đồ chuyển hóa sau:



**3.** Veticadinol là một sesquiterpene tự nhiên nhóm candinane được phân lập từ tinh dầu thực vật. Veticadinol được tổng hợp toàn phần bởi L.F. Tietze theo sơ đồ dưới đây:



**Câu 7 (2,5 *điểm*). Xác định cấu trúc.**

Hidrocacbon A (C6H10) không có đồng phân lập thể, 1 mol A chỉ làm mất màu 1 mol KMnO4 (dung dịch nước) hoặc 1 mol Br2 (trong dung dịch CCl4) ở nhiệt độ thường. A phản ứng với lượng dư H2/xúc tác Ni tạo thành các hợp chất là đồng phân cấu tạo của nhau có cùng CTPT C6H14. Trong dung dịch axit H3PO4 50%, A chuyển thành C (C6H12O) không làm mất màu dung dịch KMnO4 hoặc dung dịch Br2/CCl4 ở nhiệt độ thường. Chế hóa C với CrO3/piridin thu được D.

**a)** Xử lý D với m-CPBA thu được 2 sản phẩm E1 và E2 là đồng phân cấu tạo của nhau có cùng CTPT C6H10O2, trong đó E1 là sản phảm chính. Khử hóa E1 và E2 bằng LiAlH4 thu được F1 và F2 có cùng CTPT C6H14O2; F1 hoặc F2 phản ứng với PCC hoặc C5H5N.SO3 thu được sản phẩm tương ứng X1 và X2, trong đó X1 có phản ứng idofom. Xác định CTCT của các chất nêu trên.

**b)** Khi cho D tác dụng với hidroxiamin ở pH khoảng 5-6 thu được G. Xử lý G với PCl5 thu được H1 và H2 là đồng phân cấu tạo của nhau có cùng CTPT C6H11NO, trong đó H1 là sản phẩm chính. Cho H1 hoặc H2 phản ứng với LiAlH4, rồi đun nóng sảm phẩm thu được với xúc tác Se thu được sản phẩm tương ứng là I1 và I2 có cùng công thức C6H7N không làm mất màu dung KMnO4 hoặc dung dịch Br2/CCl4 ở nhiệt độ thường. Hãy xác đinh CTCT của các chất nêu trên biết rằng I1 phản ứng được với 4-nitrobenzandehit khi có mặt Ac2O làm xúc tác cho K (C13H10N2O2).

**Câu 8 (2,5 *điểm*). Hợp chất thiên nhiên.**

**1.** 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).

a) 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).

b) Đề xuất cơ chế quá trình chuyển hóa **A** thành **B1** trong dung dịch NaOH.

**2.** Peptit **E** có khả năng ức chế một số chủng vi khuẩn. Để xác định cấu trúc bậc I của **E**, có thể tiến hành thí nghiệm như sau: Peptit **E** không cho phản ứng với 2,4-đinitroflobenzen và không bị thủy phân bởi enzym aminopeptiđaza. Thủy phân hoàn toàn **E** thu được các amino axit như sau: Gly3, Pro2, Phe, Tyr. Khi thủy phân không hoàn toàn **E** bằng enzym pepsin, thu được tetrapeptit **E1** và tripeptit **E2**. Thành phần của **E1** gồm Phe, Gly2 và Pro, thành phần của **E2** gồm Tyr, Gly và Pro. Mặt khác, thủy phân không hoàn toàn **E** trong dung dịch axit loãng thu được hỗn hợp sản phẩm trong đó có mặt tetrapeptit **E3**. Thành phần của **E3** gồm Tyr và Gly3.

a) Xác định cấu trúc bậc I của **E**.

b) Biểu diễn cấu trúc của **E** ở dạng công thức Fisơ, biết rằng các aminoaxit tạo thành **E** đều là đồng phân L-aminoaxit.

Cho biết công thức cấu tạo của một số aminoaxit như sau:



**-------- HẾT --------**

***Thí sinh không được sử dụng tài liệu. Cán bộ coi thi không giải thích gì thêm.***

|  |  |
| --- | --- |
| SỞ GD&ĐT HƯNG YÊN  **TRƯỜNG THPT CHUYÊN HƯNG YÊN**  **ĐỀ ĐỀ XUẤT** | **KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI**  **KHU VỰC DUYÊN HẢI & ĐỒNG BẰNG BẮC BỘ**  **LẦN THỨ XIV**  **MÔN: HÓA HỌC - LỚP 11** |

**HƯỚNG DẪN CHẤM**

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

Trong tầng bình lưu, nguyên tử Cl\* có thể phân hủy tầng ozon theo phương trình sau:

Cl\* + O3  ClO\* + O2 (a) với ka = 1,7.1010(M-1.s-1).exp(-260/T).

**1.** Hãy tính tốc độ phản ứng ở khoảng cách 20 km, khi đó nồng độ các chất : [Cl]= 5.10-17M; [O3] = 8.10-9 M và T = 220K.

**2.** Ở độ cao 45 km, nồng độ thực tế các chất là [Cl]= 3.10-15M; [O3] = 8.10-11 M và T = 270K, hãy tính tốc độ phản ứng tại đó.

**3.**Tại 298K, hằng số tốc độ phản ứng (a) đo được là ka = 6,7.109M-1.s-1; thừa số Arrhenius,

A = 6,7.1010M-1.s-1. Hãy tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng ở 298K.

**4.** Phản ứng lưỡng nguyên tử pha khí với các sản phẩm khác nhau của gốc clomonoxit:

ClO\* + ClO\*  Cl2 + O2 k1 = 2,9.106

ClO\* + ClO\*  ClOO\* + Cl\* k2 = 4,8.106.

ClO\* + ClO\*  OClO\* + Cl\* k3 = 2,1.106.

Hãy xác định hiệu suất cho sản phẩm không chứa gốc tự do.

**5.** Biết phản ứng xảy ra ở phần (4), chất đầu là (ClO)2 phân hủy nhanh thành ClO\*rồi sau đó phân hủy theo 3 hướng sản phẩm trên. Biết thừa số Arrhenius và năng lượng hoạt hóa của các phản ứng tại 298K là:

Phản ứng A (M-1.s-1) Ea (KJ/mol)

1 6,08.108 13,2

2 1,79.1010 20,4.

3 2,11.108 11,4.

Cho biết phản ứng nào có cho ∆H\* lớn nhất và phản ứng nào cho ∆S\* nhỏ nhất, tính các giá trị đó. Cho biểu thức của Eyring: k = exp(- và ∆U\* = Ea – RT;

kB = 1,38.1023(J/K), h = 6,62.10-34(J.s).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 1** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **1** | Va = ka.[Cl\*][O3] = 2,08.10-15 (M.s-1) | **0,25** |
| **2** | Vb = kb.[Cl\*][O3] = 1,56.10-15 (M.s-1) | **0,25** |
| **3** | K = A.exp(-Ea/RT) => Ea = 5,70585 kJ/mol. | **0,25** |
| **4** | **;**  **;**  **;** | **0,5**  **0,25** |
| **5** | Tính k = A. exp() ta được : k1 = 106,47; k2 = 106,677; k3 = 106,32.  Theo phương trình Eyring :  và từ ∆U\* = Ea – RT ; ∆H\* = ∆U\* - ∆nRT với  ∆n = 1 ta suy ra : ∆H\* = Ea -2RT.  Mà ∆G\* = ∆H\*-T∆S\* = Ea-2RT- T∆S\*    * A =  1. ∆H\* lớn nhất khi Ea lớn nhất đó là ở phản ứng (2):   ∆H\*= Ea – 2RT = 15,44 KJ. mol-1.   1. ∆S\* lớn nhất khi A lớn nhất; mà A ở (3) lớn nhất, khi đó:  * A =  thay số vào ta tính được ∆S\* = -102,2(J/mol) | **0,5**  **0,5** |

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

**1.** Nước ô nhiễm sắt thường có mùi “tanh” và không sử dụng được do ảnh hưởng tới sức khỏe. Một mẫu nước giếng khoan (nước ngầm) ô nhiễm sắt ở dạng Fe2+ xác định được nồng độ là 25 ppm.

*a.* Tính nồng độ Fe2+ theo đơn vị mol.L-1 . Biết rằng MFe = 55,85 g.mol-1 và 1 ppm = 1 mg.L-1.

*b.* Tính pH của mẫu nước ô nhiễm sắt. Coi các chất khác không ảnh hưởng tới pH của hệ.

*c.* Khi được hút lên và để tiếp xúc với không khí đủ lâu thì sắt(II) trong nước sẽ bị oxi hóa hoàn toàn thành sắt(III). Khi đó một phần sắt(III) sẽ chuyển thành kết tủa Fe(OH)3. Hỏi có sử dụng mẫu nước sau khi cho tiếp xúc với không khí làm nước sinh hoạt được hay không? Biết hàm lượng cho phép của ion sắt trong nước sinh hoạt là 0,3 mg.L-1 và pH của nước không thay đổi.

Cho các giá trị nhiệt động ở 25oC:

Fe(OH)+ có -lgβ = 5,92; Fe(OH)2+ có -lgβ = 2,17; Fe(OH)3 có pKS = 37.

**2.** Để xác định độ tan của các muối khó tan người ta thường dùng kĩ thuật điện hóa học. Một pin điện hóa gồm 2 điện cực được nối với nhau bằng cầu muối. Điện cực thứ nhất gồm một thanh Zn nhúng trong dung dịch Zn(NO3)2 0,200 M, điện cực thứ hai gồm một thanh Ag nhúng trong dung dịch AgNO3 0,100 M. Mỗi dung dịch có thể tích 1,00 L tại 250C.

**a.** Viết sơ đồ pin và phản ứng xảy ra trên từng điện cực, phản ứng xảy ra trong pin khi pin hoạt động.

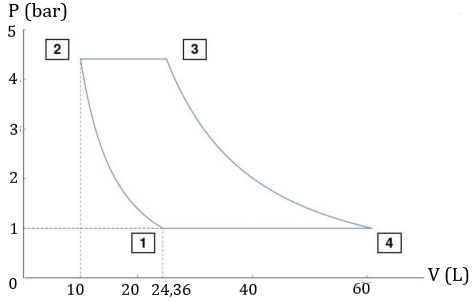
**b.** Tính sức điện động của pin.

**c.** Tính điện lượng phóng thích trong quá trình pin phóng điện (giả sử pin phóng điện hoàn toàn và lượng Zn dư).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 2** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **1** | **1.a.**  C = 25mg.L-1 = . | **0,25** |
| **1.b.**  Trong dung dịch có các cân bằng:  (1) Fe2+ + H2O Fe(OH)+ + H+ β = 10-5,92  (2) H2O  OH- + H+ Kw = 10-14  Vì C.β >> Kw nên bỏ qua sự điện li của nước  Ta có: Fe2+ + H2O  Fe(OH)+ + H+ β = 10-5,92  C 4,48.10-4  [ ] 4,48.10-4 - h h h    ⇒ h = 2,26.10-5 M hay pH = 4,65 | **0,5** |
| **1.c.**  Ở pH = 4,65. Gọi tổng nồng độ Fe(III) tan trong dung dịch là c  ⇒ [Fe3+] + [Fe(OH)2+] = c  Ta có:    ⇒ c =  = 3,4.10-7M = 0,019 mg/L < 0,30 mg/L  ⇒ mẫu nước trên sử dụng được trong sinh hoạt. | **0,5** |
| **2** | 2.a. = + = -0,7807 V  = + = 0,7408 V | **0,25** |
| - Nhận thấy: >  sơ đồ pin: (-) Zn(r) | Zn2+(aq) || Ag+(aq) | Ag(r) (+) | **0,25** |
| - Phản ứng tại các điện cực:  Điện cực (-): Zn(r) → Zn2+(aq) + 2e  Điện cực (+): Ag+(aq) + 1e → Ag(r)  - Phản ứng xảy ra trong pin: 2Ag+(aq) + Zn(r) → Zn2+(aq) + 2Ag(r) | **0,25** |
| **2.b.** Sức điện cực của pin:  Epin = = 0,7408 - (-0,7807) = **1,5215 V** | **0,25** |
| **2.c.** Khi pin đã phóng điện hoàn toàn thì Epin = 0 và phản ứng trong pin đạt đến trạng thái cân bằng ⇒ 0 = 1,56 - lgK ⇒ K = 5,043.1052.  Vì K rất lớn nên phản ứng trong pin dịch chuyển hẳn theo chiều thuận (về phía bên phải). Mặt khác Zn dư ⇒ có thể xem không còn ion Ag+ trong dung dịch.  Lượng Ag+ và lượng electron đã vận chuyển:  = 1.0,1 = 0,1 mol = ne  ⇒ Q = ne.F = 96485.0,1 = **9648,5 C** | **0,25** |

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

**1.** Chu trình Brighton với 1 mol helium được biễu diễn ở hình sau:



Biết: Quá trình 1 ⟶ 2 và 3 ⟶ 4: đoạn nhiệt thuận nghịch.

Quá trình 2 ⟶ 3 và 4 ⟶ 1: đẳng áp thuận nghịch.

**a)** Hãy chọn ra chiều của chu trình (thuận hay ngược chiều kim đồng hồ) diễn ra với động cơ nhiệt (sinh công).

**b)** Vẽ (định tính) chu trình trong hệ tọa độ T – S (S là entropy).

**c)** Hiệu suất của chu trình Brighton là η = 1 - . Xác định x biết p1 và p2 là áp suất khí ở điểm 1 và 2 tương ứng. Tính hiệu suất của chu trình trên.

**d)** Một chu trình tương tự được bắt đầu theo chiều ngược lại để nó hoạt động như một máy lạnh. Hãy xác định hiệu suất máy lạnh trong trường hợp này.

**2.** **a)** Khi tăng áp suất 107 Pa thì nhiệt độ nóng chảy của nước đá (băng) giảm đi 0,744oC. Ở áp suất khí quyển, nước đá nóng chảy ở 0oC. Khối lượng riêng của nước đá là 0,9170 g.cm-3, nước lỏng là 0,9998 g.cm-3. Tính enthalpy nóng chảy (*∆fusH*) của nước đá. Giả sử khối lượng riêng của nước lỏng và nước đá không thay đổi trong khoảng nhiệt độ khảo sát.

*Cho nguyên tử khối: H = 1,0079; O = 15,9994*.

**b)** Ở nhiệt độ nào thì áp suất bão hòa của nước và acetic acid bằng nhau. *Biết*: ở áp suất khí quyển nhiệt độ sôi của nước và acetic acid tương ứng là 100oC và 118oC; Enthalpy hóa hơi của nước và acetic acid trong khoảng nhiệt độ từ 50-100oCtương ứng là 42,0 kJ.mol-1 và 25,0 kJ.mol-1.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 3** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **1.** | **a)** 1 ⟶ 2 ⟶ 3 ⟶ 4, theo chiều kim đồng hồ.  **b)**    **c)** Với 2 quá trình đẳng áp, ta có: p1 = p4; p2 = p3.  Hai quá trình đoạn nhiệt: ;  Ta có: Qc = Cp(T4 – T1); Qh = Cp(T3 – T2).  Hiệu suất của chu trình:      Mặt khác, ta có:  Vậy, hiệu suất của máy nhiệt:  **d)** Hiệu suất của máy lạnh: | **0,25**  **0,25**  **0,5**  **0,5** |
| **2.** | **a)** Áp dụng phương trình Clapeyron ta có:      **b)** Áp dụng phương trình Clapeyron - Clausius ta có:    Vì P đối với hai chất ở hai nhiệt độ là như nhau nên ta có: | **0,5**  **0,5** |

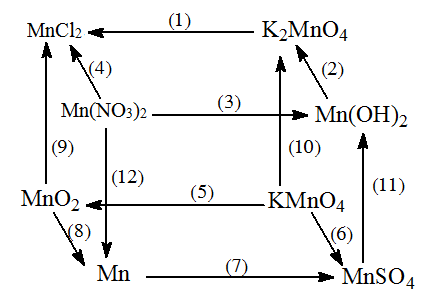
**Câu 4 (2,5 *điểm*). Hóa nguyên tố (Kim loại, phi kim nhóm IVA, VA). Phức chất.**

**1.** Chỉ thị axit**–**bazơ thường là các axit hoặc bazơ yếu. Để xác định hằng số phân li axit của chỉ thị, ta dùng phương pháp đo quang. Chỉ thị HIn là một đơn axit yếu có pKa ≈ 8, chỉ thị này có dạng HIn hấp thụ quang cực đại ở bước sóng 520 nm còn dạng ánh sáng ở bước sóng này yếu hơn. Để xác định chính xác hằng số pKa của chất chỉ thị HIn, người ta chuẩn bị 3 dung dịch chất chỉ thị có cùng nồng độ mol/l nhưng được điều chỉnh ở các pH khác nhau. Tiến hành đo mật độ quang của 3 dung dịch đó tại bước sóng 520 nm, kết quả được đưa ra ở bảng sau:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| pH | 1,0 | 7,4 | 13,0 |
| Mật độ quang A | 0,90 | 0,64 | 0,10 |

Xác định hằng số phân li axit Ka của chất chỉ thị này.

**2.** Cho sơ đồ chuyển hóa sau:



Viết các phương trình phản ứng tương ứng với các chuyển hóa đó. Biết rằng mỗi mũi tên ứng với một phản ứng hóa học.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 4** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **1** | Mật độ quang tỉ lệ với [HIn] trong dung dịch  A = a [HIn] + b = a.h/(h+Ka) + b  0,9 = a . 10-1 / (10-1 + Ka) + b  0,64 = a . 10-7,4 / (10-7,4 + Ka) + b  0,1 = a . 10-13 / (10-13 + Ka) + b  Ka = 1,917.10-8 | **1,0** |
| **2** | (1) K2MnO4 + 8HCl (đặc)  2KCl + MnCl2 + 2Cl2 + 4H2O  (2) Mn(OH)2 + 2KNO­3 + 2KOH  K2MnO4 + 2KNO2 + 2H2O  (3) Mn(NO3)2 + 2KOH (loãng)  2KNO3 + Mn(OH)2↓  (4) Mn(NO3)2 + 3Cu + 8HCl  MnCl2 + 3CuCl2 + 2NO + 4H2O  (10) 2KMnO4 K2MnO4 + MnO2 + O2  (6) 2KMnO4 + 10FeSO4 + 8H2SO4  K2SO4 + 5Fe2(SO4)3 + 2MnSO4 + 8H2O  (7) Mn + H2SO4 (loãng)  MnSO4 + H2  (8) MnO2 + 2C  Mn + 2CO  (9) MnO2 + 4HCl (đặc) MnCl2 + Cl2 + 2H2O  (5) 2KMnO4 + 3C2H­4 + 4H2O  3C2H4(OH)2 + 2MnO2 + 2KOH  (11) MnSO4 + 2KOH (loãng)  K2SO4 + Mn(OH)2↓  (12) Mn(NO3)2 + C  4CO + 2NO + Mn | **1,5** |

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

Cho các công thức cấu tạo sau:



**1.** Hãy vẽ công thức các đồng phân lập thể ứng với cấu tạo **A**.

**2.** Ứng với công thức cấu tạo **B** có bao nhiêu đồng phân lập thể, vì sao? Dùng các kí hiệu thích hợp để chỉ rõ cấu hình của mỗi đồng phân đó.

**3.** Hãy viết cơ chế phản ứng để giải thích vì sao **C** và **D** khi tương tác với dung dịch NaOH thì đều tạo thành natri 3-metyl-4-nitrobenzoat.

**4.** Hãy chỉ rõ trạng thái lai hóa của từng nguyên tử N ở cấu tạo **E** và ghi giá trị pKa (ở 25 oC): 1,8; 6,0; 9,2 vào từng trung tâm axit trong công thức tương ứng với **E**, giải thích.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 5** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **1** | Hãy vẽ công thức các đồng phân lập thể ứng với cấu tạo **A**. | **0,5** |
| **2** | Ứng với công thức cấu tạo **B** có bao nhiêu đồng phân lập thể, vì sao? Dùng các kí hiệu thích hợp để chỉ rõ cấu hình của mỗi đồng phân đó.  **B** có 3C bất đối, không có mặt phẳng và tâm đối xứng nên có **8** đồng phân lập thể.  ví dụ: Cấu hình của **B1** như chỉ ra trong bảng, viết gọn là (1R)-(2R)-(4R).   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | |  |  | **B1** | **B2** | **B3** | **B4** | **B5** | **B6** | **B7** | **B8** | | C1 | R | S | S | R | S | R | R | S | | C2 | R | S | R | S | S | R | S | R | | C4 | R | S | R | S | R | S | R | S | | **0.75** |
| **3** | Hãy viết cơ chế phản ứng để giải thích vì sao **C** và **D** khi tương tác với dung dịch NaOH thì đều tạo thành natri 3-metyl-4-nitrobenzoat.  **C** , **C1** , **D** và **D1** là những đồng phân hỗ biến, xúc tác kiềm làm thuận lợi cho sự hỗ biến đó:    Xuất phát từ **C** , **C1** , **D** hoặc **D1** qua phản ứng chuyển vị benzylic rồi tự mất nước đều chuyển thành hợp chất thơm bền vững, đều dẫn đến cùng một sản phẩm, ví dụ: | **0.75** |
| **4** | |  |  | | --- | --- | | - Nguyên tử N nhóm NH ở trạng thái lai hóa sp2, cặp e chưa chia ở obitan p xen phủ với 5 obitan p khác tạo thành hệ thơm được lợi về mặt năng lượng nhưng “mất” tính bazơ.  - Nguyên tử N thứ hai ở trạng thái lai hóa sp2, cặp e chưa chia ở obitan sp2 không tham gia vào hệ thơm nên còn tính bazơ.  - Nguyên tử N nhóm NH2 ở trạng thái lai hóa sp3. | - Nhóm NH3+ là axit liên hợp của nhóm H2Nsp3 , nhóm NH+ là axit liên hợp của nhóm Nsp2.  - Bazơ càng mạnh thì axit liên hợp càng yếu, vì thế giá trị 9,2 là thuộc nhóm NH3+ còn giá trị 6,0 thì thuộc nhóm NH+. | | **0.5** |

**Câu 6 (2,5 *điểm*). Sơ đồ phản ứng và cơ chế phản ứng.**

**1.** Viết cơ chế giải thích sự hình thành sản phẩm trong các phản ứng sau:

**a.**



**b.**



**2.** Viết công thức cấu tạo của các chất từ **C** đến **C5** và hoàn thành sơ đồ chuyển hóa sau:



**3.** Veticadinol là một sesquiterpene tự nhiên nhóm candinane được phân lập từ tinh dầu thực vật. Veticadinol được tổng hợp toàn phần bởi L.F. Tietze theo sơ đồ dưới đây:



|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **1a** |  | **0,25** |
| **1b** |  | **0.25** |
| **2** |  | **1,0** |
| **3** | Sơ đồ tổng hợp Veticadinol: | **1,0** |

**Câu 7 (2,5 *điểm*). Xác định cấu trúc.**

Hidrocacbon A (C6H10) không có đồng phân lập thể, 1 mol A chỉ làm mất màu 1 mol KMnO4 (dung dịch nước) hoặc 1 mol Br2 (trong dung dịch CCl4) ở nhiệt độ thường. A phản ứng với lượng dư H2/xúc tác Ni tạo thành các hợp chất là đồng phân cấu tạo của nhau có cùng CTPT C6H14. Trong dung dịch axit H3PO4 50%, A chuyển thành C (C6H12O) không làm mất màu dung dịch KMnO4 hoặc dung dịch Br2/CCl4 ở nhiệt độ thường. Chế hóa C với CrO3/piridin thu được D.

**a)** Xử lý D với m-CPBA thu được 2 sản phẩm E1 và E2 là đồng phân cấu tạo của nhau có cùng CTPT C6H10O2, trong đó E1 là sản phảm chính. Khử hóa E1 và E2 bằng LiAlH4 thu được F1 và F2 có cùng CTPT C6H14O2; F1 hoặc F2 phản ứng với PCC hoặc C5H5N.SO3 thu được sản phẩm tương ứng X1 và X2, trong đó X1 có phản ứng idofom. Xác định CTCT của các chất nêu trên.

**b)** Khi cho D tác dụng với hidroxiamin ở pH khoảng 5-6 thu được G. Xử lý G với PCl5 thu được H1 và H2 là đồng phân cấu tạo của nhau có cùng CTPT C6H11NO, trong đó H1 là sản phẩm chính. Cho H1 hoặc H2 phản ứng với LiAlH4, rồi đun nóng sảm phẩm thu được với xúc tác Se thu được sản phẩm tương ứng là I1 và I2 có cùng công thức C6H7N không làm mất màu dung KMnO4 hoặc dung dịch Br2/CCl4 ở nhiệt độ thường. Hãy xác đinh CTCT của các chất nêu trên biết rằng I1 phản ứng được với 4-nitrobenzandehit khi có mặt Ac2O làm xúc tác cho K (C13H10N2O2).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 7** | **Nội dung** | **Điểm** |
| a)  b) | Hidrocacbon A (C6H10, ∆= 2) không có đồng phân lập thể, 1 mol A chỉ làm mất màu 1 mol KMnO4 (dung dịch) hoặc 1 mol Br2 (trong dung dịch CCl4) ở nhiệt độ thường. A phản ứng với lượng dư H2/xúc tác Ni tạo thành các hợp chất là đồng phân cấu tạo của nhau có cùng CTPT C6H14(∆= 0) => A có 1 vòng 4 cạnh và có 1 liên kết đôi.  => Các CTCT có thể có của A là: (0,5đ)    Trong dung dịch axit H3PO4 50%, A chuyển thành C (C6H12O) không làm mất màu dung dịch KMnO4 hoặc dung dịch Br2/CCl4 ở nhiệt độ thường. Chế hóa C với CrO3/piridin thu được D. Nên:    18 chất trong sơ đồ a,b được 1,2 điểm  a)    b) | **0,5đ**  **0,5đ**  **0,5đ**  **0,5đ**  **0.5** |

**Câu 8 (2,5 *điểm*). Hợp chất thiên nhiên.**

**1.** 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).

a) 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).

b) Đề xuất cơ chế quá trình chuyển hóa **A** thành **B1** trong dung dịch NaOH.

**2.** Peptit **E** có khả năng ức chế một số chủng vi khuẩn. Để xác định cấu trúc bậc I của **E**, có thể tiến hành thí nghiệm như sau: Peptit **E** không cho phản ứng với 2,4-đinitroflobenzen và không bị thủy phân bởi enzym aminopeptiđaza. Thủy phân hoàn toàn **E** thu được các amino axit như sau: Gly3, Pro2, Phe, Tyr. Khi thủy phân không hoàn toàn **E** bằng enzym pepsin, thu được tetrapeptit **E1** và tripeptit **E2**. Thành phần của **E1** gồm Phe, Gly2 và Pro, thành phần của **E2** gồm Tyr, Gly và Pro. Mặt khác, thủy phân không hoàn toàn **E** trong dung dịch axit loãng thu được hỗn hợp sản phẩm trong đó có mặt tetrapeptit **E3**. Thành phần của **E3** gồm Tyr và Gly3.

a) Xác định cấu trúc bậc I của **E**.

b) Biểu diễn cấu trúc của **E** ở dạng công thức Fisơ, biết rằng các aminoaxit tạo thành **E** đều là đồng phân L-aminoaxit.

Cho biết công thức cấu tạo của một số aminoaxit như sau:



|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **1.a)** | **A** có công thức phân tử C12H20O11 ⇒ độ không no k = 3.  **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 ⇒ **A** chứa chức xeton.  Thủy phân **A** bằng dung dịch axit thu được hợp chất **A1** và D-fructozơ ⇒ **A** là một disaccarit hoặc gồm một monosaccarit là Fructozo và thành phần aglycol là **A1**.  Metyl hóa **A1** bằng MeOH (xúc tác HCl khan) thu được hợp chất **A2** (C7H12O6) ⇒ **A1** có 1 nhóm -OH hemiaxetal  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**.    ⇒ công thức cấu tạo của **A2**:    Đun nóng **A** với dung dịch NaOH thu được hỗn hợp sản phẩm, trong đó có **B1** (C6H8O5).  ⇒ A thực hiện phản ứng retroaldol tạo thành **B1** và fructozo.    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).    Công thức Haworth của các chất chưa biết: | **1,0** |
| **1.b)** | Cơ chế chuyển hóa **A** → **B1**: | **0,5** |
| **2.a)** | Peptit **E** không cho phản ứng với 2,4-đinitroflobenzen và không bị thủy phân bởi enzym aminopeptiđaza  ⇒ không có nhóm amino đầu N.  Thủy phân hoàn toàn **E** thu được các amino axit như sau: Gly3, Pro2, Phe, Tyr.  ⇒ E là heptapeptit.  E không có đầu N mà các aminoaxit đều chỉ có 1 nhóm -COOH và 1 nhóm -NH2  ⇒ E là heptapeptit mạch vòng.  **E** bằng enzym pepsin, thu được tetrapeptit **E1** và tripeptit **E2**.  ⇒ Đuôi C của **E1** và **E2** là Tyr hoặc Phe.  **E2** gồm Tyr, Gly và Pro.  ⇒ Đuôi C của **E2** là Tyr.  Thành phần của **E1** gồm Phe, Gly2 và Pro,  ⇒ Đuôi C của **E1** là Phe.  Thành phần của **E3** gồm Tyr và Gly3.  Có 4 trường hợp cho E3:  Tyr-Gly-Gly-Gly (1); Gly-Tyr-Gly-Gly (2); Gly-Gly-Tyr-Gly (3); Gly-Gly-Gly-Tyr (4).  (1) và (4) loại vì khi thủy phân bằng enzim pepsin sẽ phải có một peptit chứa 3 Gly.  (3) loại vì khi thủy phân bằng enzim pepsin sẽ phải có một peptit chứa Gly-Gly-Tyr (trong khí **E2** chỉ có 1 Gly)  Vậy **E3** có công thức: Gly-Tyr-Gly-Gly  Suy ra **E2** có công thức: Pro-Gly-Tyr.  Vì **E3** có cấu trúc Gly-Tyr-Gly-Gly nên **E1** có cấu trúc Gly-Gly-Pro-Phe.  Công thức của peptit:    **E1:** Gly-Gly-Pro-Phe  **E2:** Pro-Gly-Tyr  **E3:** Gly-Tyr-Gly-Gly | **0,75** |
| **2.b)** |  | **0,25** |

**---------HẾT--------**

|  |  |
| --- | --- |
|  | **Người ra đề**  (*ký và ghi rõ họ, tên)*  **SĐT:** ……………….…………… |