|  |  |
| --- | --- |
| SỞ GD – ĐT QUẢNG NAM  **TRƯỜNG THPT CHUYÊN**  **NGUYỄN BỈNH KHIÊM** | **KỲ THI HỌC SINH GIỎI CÁC TRƯỜNG THPT CHUYÊN**  **KHU VỰC DUYÊN HẢI VÀ ĐỒNG BẰNG BẮC BỘ**  **LẦN THỨ XIII, NĂM 2023**  **ĐỀ THI MÔN: HOÁ HỌC 11** |
| **ĐỀ ĐỀ NGHỊ** | *Thời gian: 180 phút (không kể thời gian giao đề)*  *(Đề thi gồm 08 trang)* |

**Câu 1: Tốc độ phản ứng**

**1.1.** Xét phản ứng sau: CH3Br + OH- CH3OH + Br- (1). Ở 25oC, thực hiện 2 thí nghiệm với nồng độ OH- như sau:

Thí nghiệm 1: [OH-]0 = 3,0 M

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **t (h)** | 1,0 | 1,5 | 2,3 | 4,0 | 5,7 | 7,0 |
| **[CH3Br] (M)** | 7,08.10-3 | 4,52.10-3 | 2,23.10-3 | 4,76.10-4 | 1,04.10-4 | 3,41.10-5 |

Thí nghiệm 2: [OH-]0 = 4,5 M

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **t (h)** | 0 | 0,70 | 1,7 | 2,6 | 3,6 |
| **[CH3Br] (M)** | 4,50.10-3 | 1,70.10-3 | 4,19.10-4 | 1,11.10-4 | 2,81.10-5 |

Mặt khác, người ta cũng tiến hành thực hiện phản ứng (1) ở 85oC.

Khi [CH3Br]0 = 1,0.10-2 và [OH-]0 = 3,0 M, hằng số tốc độ phản ứng là 326 (đơn vị thời gian trong hằng số tốc độ là giờ).

**a.** Xác định giá trị hằng số tốc độ của phản ứng ở 25oC và biểu thức tốc độ.

**b.** Xác định năng lượng hoạt hoá của phản ứng trên.

**1.2.** Trong các dung môi khác nước, phản ứng thế nucleophin thường diễn ra với sự tạo thành một cặp ion. Một cơ chế bất thường đã được đề xuất cho phản ứng trong methanol: PtRBr+ + I- → PtRI+ + Br- (R: phối tử bốn càng *tris*-(o-diphenylarsinophenyl)arsin) với sự tạo thành không chỉ một mà là hai cặp ion:

(1) PtRBr+ + I–  PtRBr+,I– **(K)**

PtRBr+,I– + I– → PtRI+,I– + Br– **(kip)**

PtRI+,I– → PtRI+ + I– **(k1 rất nhanh)**

(2) PtRBr+ + I– → PtRI+ + Br– **(k0)**

**a.** Đề xuất các công thức để tính phần mol **PtRBr+** và **PtRBr+, I–** trong cân bằng (1) với I– lấy dư ([I–] ≈ CI).

**b.** Sử dụng phương pháp gần đúng nồng độ dừng, hãy dẫn ra phương trình động học và biểu thức hằng số tốc độ thực tế quan sát được **(k’)**.

**Câu 2: Cân bằng và phản ứng trong dung dịch, pin điện, điện phân**

Một mẫu dung dịch NaOH để lâu trong không khí bị hấp thụ CO2, tạo thành dung dịch X chứa NaOH và Na2CO3. Tiến hành chuẩn độ 10,0 mL dung dịch X bằng dung dịch HCl 0,02M.

- Nếu sử dụng chỉ thị phenolphtalein (pT = 8,0) thì đến thời điểm mất mầu chị thị đã dùng hết 12,5 mL dung dịch HCl. Dung dịch sau chuẩn độ được kí hiệu là dung dịch Y.

- Nếu sử dụng chỉ thị metyl da cam (pT = 4,0) thì đến thời điểm chỉ thị đổi màu từ vàng sang đỏ đã dùng hết 15,0 mL dung dịch HCl.

**a.** Bỏ qua sai số chuẩn độ, lập luận để viết phương trình hóa học của phản ứng chuẩn độ và tính nồng độ của NaOH và Na2CO3 trong X.

**b.** Thêm tiếp 33,50 mg Ba(NO3)2 rắn vào dung dịch Y, khuấy đều. Cho biết kết tủa BaCO3 có xuất hiện hay không?

**c .** Sục liên tục khí H2 (P = 1 atm) vào 50,0 mL dung dịch X đã được nhúng sẵn một thanh Pt để tạo thành điện cực I. Ghép điện cực này với điện cực KCl(0,01M) |AgCl,Ag để tạo thành pin điện ở 25oC.

Lập luận để viết sơ đồ pin điện ( Nếu HS không giải đc ý trên thì lấy nồng độ NaOH là 0,02M và Na2CO3 0,005M để giải ý này). Viết phương trình của phản ứng xảy ra tại các điện cực và phản ứng tổng quát khi pin hoạt động.

***Cho biết:*** *H2CO3 có pKa1 = 6,35 và ; pKa2 = 10,33;*

*ở 25o C: ; *

*Ba(OH)+ có log\*β = 13,36; BaCO3 có pKs = 8,30; AgCl có pKs = 10.*

*Độ tan của CO2 trong điều kiện thí nghiệm trên là 0,03 M.*

*Coi quá trình thêm Ba(NO3)2 không làm thay đổi thể tích dung dịch Y.*

*Không có sự thay đổi thể tích gây ra bởi sự pha trộn dung dịch.*

**Câu 3: Nhiệt động học và cân bằng hóa học**

Metan được dùng làm nguyên liệu cho một số loại máy sưởi ấm khi trời lạnh. Tuy nhiên, sử dụng máy sưởi này có nguy cơ ngộ độc khí CO khi hệ thống máy bị lỗi hoặc không được điều chỉnh đúng. Nồng độ CO trong không khí bình thường cho phép là ≤ 1 ppm, ngưỡng cho phép tối đa cho không khí trong nhà là 9 ppm.

Các phản ứng sau đây xảy ra trong máy sưởi khí metan:

(I) CH4(k) + 2 O2(k) → CO2(k) + 2 H2O(k)

(II) CH4(k) + 3/2 O2(k) → CO(k) + 2 H2O(k)

Giả thiết không khí có thành phần gồm 80% N2 và 20% O2.

Cho các dữ kiện nhiệt động học ở 25 oC ở 1 atm như sau:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Chất | CH4(k) | O2(k) | CO2(k) | CO(k) | H2O(k) |
|  | -74,9 | 0 | -393,5 | -110,5 | -241,8 |
|  | 186,2 | 205,0 | 213,6 | 197,6 | 188,7 |

**a.** Tính hằng số cân bằng của cả hai phản ứng ở T = 1500 K

**b.** Không khí được đưa vào lò đốt với lượng sao cho tỷ lệ số mol CH4/O2 = 1/2. Giả sử rằng ở trạng thái cân bằng n(CH4) = 0 (T = 1500 K, p = 1 atm).

i) Tìm mối quan hệ giữa số mol oxi và cacbon monoxit ở trạng thái cân bằng.

ii) Giả sử số mol CO là rất nhỏ so với mol CO2. Tính thành phần phần trăm số mol CO ở trạng thái cân bằng.

**c.** Khi không khí đưa vào lò đốt theo tỉ lệ mol CH4/O2 = 1/4. Tính lại phần trăm số mol CO ở trạng thái cân bằng.

**d.** Quá trình hỗn hợp khí giảm từ 1500K đến nhiệt độ phòng, giả sử hơi nước bị ngưng tụ hết và thành phần khí không thay đổi. Tính nồng độ CO (ppm) theo thể tích trong 2 trường hợp **b)** và **c)**.

**Câu 4: Hóa nguyên tố. Phức chất**

**4.1.** Hợp chất **X1** màu vàng, gồm 2 nguyên tố, hòa tan được hoàn toàn trong axit nitric đặc khi đun nóng, giải phóng ra một chất khí có tỉ khối bằng 1,586 lần so với không khí. Khi thêm bari clorua dư vào dung dịch thu được ở trên, một chất rắn màu trắng **X2** được tách ra. Lọc kết tủa. Phần nước lọc cho phản ứng với một lượng dư dung dịch bạc sunfat tạo thành một kết tủa gồm hai chất rắn **X2** và **X3**, chúng cũng được tách ra bằng cách lọc. Thêm từng giọt dung dịch natri hiđroxit vào phần nước lọc mới thu được sau khi tách hai chất rắn trên đến khi dung dịch có môi trường gần như trung tính (pH khoảng bằng 7). Tại thời điểm này một chất bột màu vàng **X4** (trong đó Ag chiếm 77,31 % về khối lượng) được tách ra từ dung dịch. Khối lượng của **X4** lớn hơn so với khối lượng của **X2** trong phần kết tủa đầu tiên gần 2,4 lần.

a. Xác định công thức hóa học của các chất từ **X1** đến **X4**.

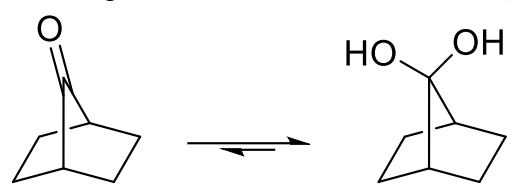
b. Xác định công thức hóa học của chất khí thoát ra. Viết và cân bằng các phương trình hóa học ở dạng ion hoặc dạng phân tử của tất cả các phản ứng xảy ra.

c. Trong một đơn vị cấu trúc của **X1**, cấu trúc tạo bởi các nguyên tử có tính đối xứng. Vẽ cấu trúc của **X1**.

**4.2.** NH3 có khả năng phản ứng với nhiều ion kim loại chuyển tiếp. Alfred Werner (được giải Nobel hóa học năm 1913) đã phân lập thành công một số phức chất giữa CoCl3 và NH3, trong đó có phức chất bát diện với công thức phân tử là CoCl3.4NH3. Tùy thuộc vào điều kiện tổng hợp, phức chất này có màu tím hoặc màu xanh. Khi cho lượng dư dung dịch AgNO3 tác dụng với dung dịch chứa 1 mol phức chất này đều thu được 1 mol AgCl kết tủa. Hãy xác định các công thức có thể có của phức chất nêu trên.

**Câu 5. Đại cương hữu cơ**

**5.1.** Hãy giải thích sự khác nhau trong hai phản ứng sau:

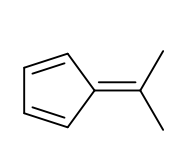
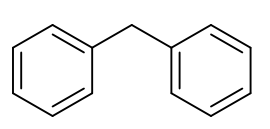


**5.2.** Khi đun (2S,3S)-2-brom-1,1,3-trimetylxiclohexan với MeONa trong MeOH thu được hỗn hợp sản phẩm gồm **1 (C10H20O)** và **2 (C9H16)**. Mặt khác khi đun (2S,3R)-2-brom-1,1,3-trimetylxiclohexan với MeONa trong MeOH thu được chỉ **3 (C10H20O).**

a) Viết cấu trúc của **1, 2, 3.**

b) Đề nghị cơ chế phản ứng để giải thích các kết quả trên.

**5.3.** Sắp xếp các chất sau theo thứ tự tăng dần tính axit, giải thích.

**5.4.** Nhiều hợp chất thiên nhiên chứa nhân tropon có hoạt tính sinh học phong phú. **Ví dụ hợp chất 4,5-benzotropon** (**A**). Khử hoá **(A)** bằng LiAlH4 rồi metyl hoá sản phẩm tạo thành bằng hệ NaH và

|  |  |
| --- | --- |
| MeI, thu được chất **(B)**. Hợp chất **(B)** phản ứng với MeMgI tạo thành hai đồng phân (**D1)** và (**D2)** (phân tử khối bằng 156). Quá trình chuyển hóa này đi qua tiểu phân trung gian (**C)**. Sau đó, **C** tiếp tục phản ứng tạo thành (**D1)** và (**D2)**.  Vẽ công thức cấu tạo của **B**, **C** và **D1, D2**. Giải thích sự hình thành **C**. |  |

**Câu 6.** **Sơ đồ tổng hợp, cơ chế**.

**6.1.** Đề xuất cơ chế cho các phản ứng sau:







 **6.2.** Hoàn thành sơ đồ chuyển hoá sau và vẽ công thức cấu tạo các chất.



Trình bày cơ chế tạo thành B1 và từ B4 đến B5



**Câu 7. Xác định cấu trúc hợp chất hữu cơ.**

**7.1.** Khi oxi hoá các hidrocacbon X, Y, Z (đều có công thức phân tử là C5H8) bằng KMnO4 thu được các kết quả sau

Chất X tạo ra một axit 2 chức có chứa nguyên tử C bất đối.

Chất Y tạo ra một xeton 2 chức không chứa nguyên tử C bất đối.

Chất Z tạo ra một xeto-axit có chứa nguyên tử C bất đối.

Vẽ công thức cấu tạo của X, Y, Z

**7.2.** Hợp chất quang hoạt **A** có công thức phân tử C7H12O3 dễ dàng bị thủy phân trong axit loãng cho **B** (C4H8O3). **B** tác dụng với lượng dư HIO4 thu được **C** (C3H6O2) và HCOOH. Đun nóng **A** với HCHO trong sự có mặt của K2CO3/MeOH thì **A** sẽ chuyển thành **D** (C8H16O4) không quang hoạt. Trong TsOH/EtOH thì **D** nằm cân bằng với đồng phân cấu tạo **E** có tính quang hoạt. Thủy phân **D** trong môi trường axit loãng thu được **F** (C5H12O4). Khi bị oxid hóa bằng lượng dư HIO4 thì 1 mol **F** sẽ tạo thành 1 mol **G** (C3H6O3) và 2 mol HCHO. Hãy xác định cấu tạo các chất chưa biết.

**7.3. a)** Hợp chất **K** (C17H18O9) là chất tự vệ của một số loài cây. Thủy phân chất **K** với enzym *β*-glycosidase thu được chất **H** (C11H6O3) và D-glucose. Chất **H** có thể được tổng hợp theo sơ đồ sau:



Biết rằng chất **I** (C6H6O2) có tính thơm, chứa 4 loại hydro trong phân tử, có phản ứng tạo màu đặc trưng với dung dịch FeCl3 và không có phản ứng đặc trưng với phenylhydrazin.

Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **I** đến **H** và công thức cấu trúc của chất **K**.

**b)** Khi đun nóng trong nước thì chất **K** bị đồng phân hoá thành chất **K’**. Thủy phân chất **K’** với enzym *β*-glycosidase thu được chất **J**(C11H8O4). Đun nóng chất **J** trong môi trường axit thì thu được chất **H**.

Dùng công thức cấu tạo, vẽ sơ đồ giải thích quá trình chuyển từ chất **K → K’→ J → H.**

**Câu 8.**

L-hamamelose là một monosaccharide mạch nhánh. L-hamamelose có thể được tổng hợp từ D-ribose theo sơ đồ như sau:

**2)** Các liên kết peptide có thể bị phân cắt chọn lọc khi có một số tác nhân đặc hiệu. Dưới đây là các sơ đồ phân cắt liên kết peptide:



Vẽ công thức cấu tạo và đề nghị cơ chế tạo thành **T1**, biết **T1** chứa ether 5 cạnh.



Cho biết **T2** và **T3** đều có cấu trúc dạng spiro. Vẽ công thức cấu tạo của **T2**, **T3** và đề nghị cơ chế phản ứng tạo thành **T2**.