|  |  |
| --- | --- |
| **HỘI CÁC TRƯỜNG CHUYÊN VÙNG****DUYÊN HẢI VÀ ĐỒNG BẰNG BẮC BỘ**TRƯỜNG THPT CHUYÊN LÀO CAI**ĐỀ THI ĐỀ XUẤT** | **HDC ĐỀ THI MÔN HÓA HỌC – KHỐI 11****NĂM 2023**Thời gian làm bài: 180 phút(*Đề thi gồm có 17 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.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý**  | **ĐÁP ÁN** | **ĐIỂM** |
| **1** | - A= 4,1.1013 s-1; Ea = 103,137 kJ/mol.- Hằng số tốc độ có thứ nguyên của (thời gian)-1 nên phản ứng là bậc 1 và định luật tốc độ là v = k[N2O5]  | **0,25****0,25** |
| **2** |  lnk = ln4,1.1013 – 103137.R-1.T-1 Logk = log4,1 + 13 - = 13,6 -5387. T-1**Hệ số góc của đường thằng logk = f(T-1) bằng - 5387 K.** Khi k =1s-1, logk = 0 và v = 1s-1[N2O5] **→**13,6 -5387. T-1 = 0 → **T = 396 K.** | **0,25****0,25** |
| **3** | v= = k [N2O5] →  = -2 k [N2O5] (1)Giả định các khí là lí tưởng:PN2O5.V = nN2O5.RT → T = = = 323 K (2)k (T=323 K) = 4,1.1013. = 8,58.10-4 s-1 (3); [N2O5] = 0,0453/12 (mol.L-1) = 3,78.10-3 M (4)Thay (3), (4) vào (2) ta có : = -2. 8,58.10-4 s-1. 3,78.10-3 M = - 6**,48.10-6 M.s-1**. Số phân tử N2O5 phân hủy trong 1 giây, trong 1 L là: 6,48.10-6x6,02.1023 = **3,90.1018 phân tử /s**  | **0,25****0,25** |
| **4** | N2O5(k)NO2(k)+ NO3(k) NO2(k)+ NO3(k) NO(k)+ O2(k)+ NO2(k)NO(k)+ NO3(k) 2 NO2(k)v = k2[NO2][ NO3] (1) = 2k1[N2O5] –2 k-1[NO2][ NO3]- k2 [NO2][ NO3] – k3[NO][ NO3] = 0 (2) = k2[NO2][ NO3] – k3[NO][ NO3] = 0 (3)Lấy (2) – (3) → 2k1[N2O5] – 2k-1[NO2][ NO3] - 2 k2[NO2][ NO3] = 0 (4)→ [ NO3] = (5)Thay (5) vào (1) → v = =Đặt k = (5). Khi k-1>> k2 → k = = Kcb1. k2, phản ứng (b) đạt được cân bằng tạm thời, còn phản ứng (c) là giai đoạn chậm quyết định tốc độ chung của phản ứng. | **0,125****0,125****0,125****0,125****0,125****0,125****0,25** |

**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.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý**  | **ĐÁP ÁN** | **ĐIỂM** |
| **2.1****a** | Phản ứng xảy ra: NH3 + H+ ⇌ NH4+ Ka-1 = 109,24>> 0,1 0,1 - - 0,1TPGH: NH4+ (0,1); H2C2O4 (0,05) | **0,25** |
| Các cân bằng:  H2C2O4 ⇌ H+ + HC2O4- Ka1 = 10-1,25 (1) HC2O4- ⇌ H+ + C2O42- Ka2 = 10-4,27 (2) NH4+ ⇌ NH3 + H+ Ka = 10-9,24 (3)So sánh: Ka1 >> Ka2 >> Ka ⇒ cân bằng (1) là chủ yếu H2C2O4 ⇌ H+ + HC2O4- Ka1 = 10-1,25 (1)[] 0,05 – x x x⇒ = 10-1,25 ⇒ x = 0,0319 ⇒ pH =1,50 | **0,125** |
| **b** | Trộn 1ml dung dịch A với 1 ml dung dịch chứa CaCl2 (0,05M) và HCl (0,01M)Sau khi trộn tính lại nồng độ:= 0,05M = 0,025M= 0,025M = 0,005MTính  để xét điều kiện kết tủa? H2C2O4 ⇌ H+ + HC2O4- Ka1 = 10-1,25 (1) 0,025 0,005 0,025 – x 0,005+x x⇒ = 10-1,25 ⇒ x = 0,0178  HC2O4- ⇌ H+ + C2O42- Ka2 = 10-4,27 (2) 0,0178 0,0228  0,0178-y 0,0228+y y⇒ = 10-4,27 ⇒ y = 4,175.10-5 | **0,125** |
| Xét .> Ks ⇒ xuất hiện ↓CaC2O4 | **0,125** |
| Phản ứng: Ca2+ + H2C2O4 ⇌ CaC2O4 + 2H+ K=103,23>> 0,025 0,025 0,005 - - 0,055TPGH: CaC2O4, H+ (0,055), NH4+ (0,05M) | **0,125** |
| Tính ? CaC2O4 ⇌ Ca2+ + C2O42- Ks1 = 10-8,75 (4) S SCác quá trình phụ: Ca2+ + H2O ⇌ CaOH+ + H+  = 10-12,6 (5) C2O42- + H+ ⇌ HC2O4-  Ka2-1 = 104,27 (6) HC2O4- + H+ ⇌ H2C2O4 Ka1-1 = 101,25 (7)Nhận xét: do môi trường axit (H+ 0,055M) nên cân bằng tạo phức hiđroxo của Ca2+ có thể bỏ qua.Ta có: S = [Ca2+] S = [C2O42-] + [HC2O4-] + [H2C2O4] =  Vậy ⇒ Ks=[Ca2+].[C2O42-]= Thay h = 0,055 ⇒ S = 1,9.10-3 (M) | **0,125****0,125** |
| **2.2** | **a**. Catot: PbO2 + 4 H+  + 2e Pb2+ + 2 H2O  HSO4- SO42- + H+ 10-2 Pb2+  + SO42- PbSO4 107,66 Phản ứng trên catot: PbO2 + HSO4- + 3H+ + 2e PbSO4 + 2 H2O K1 (\*) Anot: Pb Pb2+ + 2e  HSO4- SO42-+ H+10-2 Pb2+  + SO42  PbSO4 107,66Phản ứng trên anot: Pb + HSO4- PbSO4 + H+ + 2e K2  (\*\*)Phản ứng xảy ra trong pin khi pin hoạt động: PbO2 + Pb + 2 HSO4- + 2 H+  2 PbSO4 + 2 H2O (\*\*\*)Sơ đồ pin: (a) Pb**│**PbSO4, H+, HSO4-**│**PbO2 (Pb)(c) **b**. Từ (\*):= K1 = .10-2. 107,66 = 1,62 (V) Từ (\*\*):= K2 = .10-2. 107,66 = - 0,29 (V)Ta có: V = E(c) – E(a) = V = V =  Trong đó được tính theo cân bằng: H+ +  Ka = 10-2 [ ] 1,8 – x 1,8 + x x[] = x = 9,89.10-3 (M) [H+] = 1,81 (M); [] = 1,79 (M) V = 1,62 + 0,29 + = 1,94 (V) | **0,125****0,125** **0,125** **0,125****0,25****0,25** **0,25** **0,25** |

**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.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **ĐÁP ÁN** | **ĐIỂM** |
| **3.1** | - Chấp nhận các khí là khí lý tưởng, áp suất cân bằng (atm) đối với phản ứng (1) như sau:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Nhiệt độ (0C) | pCO2 | pCO  |
| 800 | 2,57 x 0,2545 | 2,57 x 0,7455 |
| 900 | 2,30 x 0,0692 | 2,30 x 0,9308 |

Hằng số cân bằng KP (1)  =  của phản ứng (1)\* Ở 1073K, KP (1) = = 5,6123 atm\* Ở 1173K, KP (1) = = 28,7962 atmH tính theo phương trình: lnln  H = 171,12 kJ/molVì H không đổi trong khoảng 1073K – 1173K nên có thể xem giá trị H tính được này ứng với nhiệt độ 1173K đối với phản ứng (1).- Để tính H1173 đối với phản ứng (2) ta vận dụng định luật Hess:C( r ) + CO2 (k)  2CO (1) H1173 = 171,12 kJ/molC( r ) + O2 (k)  CO2 (k) (3) H1173 = -390,7 kJ/molĐảo ngược (3) và tổ hợp với (1) ta được:2CO2 (k)  2CO(k) + O2 (k) (2) H1173 = 561,82 kJ/molKhi đó áp dụng: G = -RTlnKP  G = -8,314x1173ln(1,25.10-16) = 357112 J/mol Áp dụng công thức: G = H - TS  S = S1173 =  = 174,5 J/K.mol | **0,25****0,25****0,25****0,25****0,25** |
| **3.2** |  Nhận xét: cả Kp (1) và Kp (2) đều có cùng biểu thức hằng số cân bằng nên đây là các cân bằng nối tiếp.  Vì Kp (1) > Kp (2)  cân bằng (1) xảy ra trước cân bằng (2). Khi phản ứng (1) xảy ra: Fe3O4(r) + H2(k)  3FeO(r) + H2O(k) Kp (1) = 1,8620,1 mol 0,4 mol Ban đầu 0,1 - x 0,4 - x 3x x Cân bằng Kp (1) = = = 1,862  x = 0,26 > 0,1Vậy (1) xảy ra hoàn toàn.Sau phản ứng (1) thành phần hệ gồm: H2 : 0,3 mol H2O: 0,1 mol FeO: 0,3 mol.Khi phản ứng (2) xảy ra: FeO(r) + H2(k)  Fe(r) + H2O(k) (2) Kp (2) = 0,615Ban đầu: 0,3 mol 0,3 mol 0,1 molCân bằng: 0,3 - y 0,3 - y y 0,1 + y Kp (2) = =  = 0,615  y = 0,052 mol < 0,3 molVậy cân bằng được thiết lập là cân bằng (2).Tại thời điểm cân bằng: H2 : 0,248 mol H2O: 0,152 mol FeO: 0,248 mol. Fe: : 0,052 mol. | **0,25****0,25****0,25****0,25****0,25** |

**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?

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **ĐÁP ÁN** | **ĐIỂM** |
| **4.1****(1,0)** | **a.** Công thức VSEPR của PF3 là PF3L1, P ở trạng thái lai hoá sp3.Tính đến cả sắp xếp không gian của các cặp electron không liên kết thì PF3 có cấu trúc tứ diện còn nếu dựa vào sự sắp xếp các nguyên tử thì PF3 có cấu trúc hình chóp tam giác.P trong PF5 ở trạng thái lai hoá sp3d.=>Công thức VSEPR của PF5 là PF5L0Dựa vào sự sắp xếp các cặp electron cũng như dựa vào sự sắp xếp các nguyên tử trong phân tử thì PF5 có cấu trúc lưỡng tháp tam giác.***b.*** So sánh độ dài các liên kết trong phân tử PF5. - Mỗi liên kết trục chịu tác động của ba lực đẩy vuông góc. - Mỗi liên kết biên chỉ chịu tác động của hai lực đẩy vuông góc và hai lực đẩy với góc liên kết 1200. Lực đẩy với góc liên kết 1200 yếu hơn nhiều so với lực đẩy các liên kết vuông góc. Như vậy, các nguyên tử F trên các liên kết trục bị đẩy mạnh hơn (3 lực đẩy của các liên kết vuông góc) so với các nguyên tử F tham gia các liên kết biên. Độ dài của hai liên kết trục lớn hơn chút ít so với 3 liên kết biên. (Sự đo độ dài liên kết bằng nhiễu xạ electron pha khí cho độ dài liên kết trục P-F bằng 158 pm còn độ dài hai liên kết biên 153 pm).***c.***Mặc dù các liên kết P-F là phân cực, như­ng phân tử PF5 hoàn toàn đối xứng nên các lư­ỡng cực cục bộ bù trừ lẫn nhau làm cho phân tử trong toàn bộ là không phân cực.Phân tử PF3 không hoàn toàn đối xứng nên có cực.**d.** Nitơ (N) => Muốn tạo thành NF5, 1 electron 2s trong nguyên tử N phải chuyển sang lớp electron có n = 3 để nguyên tử N có 5 electron độc thân. Sự chuyển như vậy đòi hỏi năng lượng rất lớn. Ngoài ra, bán kính của nguyên tử N nhỏ gây trở ngại không gian cho việc tạo thành phân tử NF5. Vì thế, cho đến nay, việc cô lập phân tử NF5 vẫn là khó khăn và việc có hay không có NF5 vẫn còn có ý kiến khác nhau | **0,25****0,25****0,25****0,25** |
| **4.1****(1,0)** | **a.**CO2 có cấu trúc phân tử dạng đường thẳng(C lai hóa sp); mạng tinh thể CO2 là mạng tinh thể phân tử.SiO2 có cấu trúc mạng tinh thể nguyên tử; nguyên tử Si ở trạng thái lai hóa sp3, Si ở tâm và 4O ở 4 đỉnh.Quá trình nóng chảy của CO2 không liên quan đến việc cắt đứt liên kết cộng hóa trị còn qua strinhf nóng chảy của SiO2 liên quan đến việc cắt đứt liên kết cộng hóa trị trong mạng tinh thể nguyên tử.**b.**Giữa các phân tử NH3 có liên kết hidro nên nhiệt độ sôi của NH3 lớn hơn của PH3.CH4 và SiH4 đều không có liên kết hidro, SiH4 có phân tử khối lớn hơn nên nhiệt độ sôi cao hơn.**c.** Có. 3Si + 4HNO3 + 18HF --> 3H2SiF6 + 4NO + 8H2O | **0,25****0,25****0,25****0,25** |
| **4.3****(0,5)** | **a.** Ru2+ có cấu hình electron [Kr]4d65s05p0, là ion trung tâm trong phức bát diện. Vì CN– là phối tử trường mạnh nên ở phân lớp 4d6 của Ru2+ có sự ghép đôi tất cả các electron, tạo ra 2 AO 4d trống. Do đó xảy ra sự lai hóa d2sp3 để tạo 6AO lai hóa hướng tới 6 đỉnh của 1 hình bát diện. Các phối tử (L) sử dụng cặp electron tự do của nguyên tử N gửi vào các obitan lai hóa đó để tạo các liên kết cho nhận giữa phối tử và ion Ru2+.  So với S, N có độ âm điện lớn hơn và bán kính nguyên tử nhỏ hơn, do đó mật độ điện tích âm trên nguyên tử N sẽ lớn hơn, ái lực phản ứng với ion dương Ru2+ lớn hơn, vì vậy trong phức chất **P**, liên kết phức được hình thành giữa Ru và N mà không phải là giữa Ru và S. Phức **P** có tính nghịch từ vì trong ion phức không có electron độc thân. | **0,25****0,25** |

**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.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **ĐÁP ÁN** | **ĐIỂM** |
| **5.1** | ***a.***Tính axit của **A**>**C**>**B**. **A** tạo ra anion là hệ thơm, **B** tạo ra anion là hệ phản thơm, **C** tạo ra anion hệ không thơm.***b.*** Nhiệt đội sôi **D**>**F**>**E**. **D** tạo liên kết H liên phân tử, **F** có phân tử khối lớn hơn **E**.  | **0,25****0,25** |
| **5.2.** | Cấu trúc trong hệ có tính thơm, chiều của momen lưỡng cực hướng về phía nguyên tử oxy C=O. Chính vì vây việc gắn thêm brom sẽ làm giảm momen lưỡng cực tổng của phân tử (Do liên kết C-Br ngược phía C-O làm giảm momen lưỡng cực của phân tử). | **0,25****0,25** |
| **5.3** | Hợp chất có tính bazơ mạnh nhất là N,N-dimetyl-2,6-dimetylanilin. Ở đây tương tác +C giữa cặp e của N với vòng benzen nhỏ nhất do tương tác đẩy giữa hai nhóm phenyl với nhóm NMe2 khiến cho khả năng xen phủ của cặp electron trên N với các obitan π của vòng thơm trở nên kém hơn hẳn so với ba chất còn lại. | **0,5** |
| **5.4** | Khi H2O tấn công vào axyl clorua sẽ tạo thành trung gian tứ diện có dạng:Ở **A1** sự tạo thành trung gian tứ diện không hề thuận lợi do trung gian tạo thành sẽ tương tác mạnh với hai nhóm CH3 ở ortho. Thế nên ở **A1** sẽ xảy ra sự phân li trực tiếp tạo thành R-CO+. Việc thêm LiCl sẽ thúc đẩy mạnh hơn sự phân li điện tích, dẫn đến sự thúc đẩy phản ứng.Ở **A2** không xảy ra quá trình này một phần là do nhóm NO2 làm giảm tính bền của cabocation tạo thành. | **0,25****0,25** |
| **5.5** | - Do liên kết C-C trong vòng cyclopropane tựa như một liên kết π nên sẽ có tương tác ổn định giữa σC-C và AO p trống của carbocation. Điều này dẫn đến việc thu ngắn lại liên kết C-C giữa vòng và carbocation, đồng thời kéo dài liên kết của hai cạnh trong vòng cũng như làm giảm độ dài liên kết của cạnh còn lại (in đậm). - Có thể thấy rõ điều này bằng các cấu trúc cộng hưởng như hình bên. | **0,25****0,25** |

**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/**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **ĐÁP ÁN** | **ĐIỂM** |
| **6.1** |  | **0,15x10 = 1,5đ** |
| **6.2.a** |  | **0,5** |
| **6.2.b** |  | **0,5** |

**Câu 7 (2,5 điểm)** Xác định cấu trúc các chất hữu cơ (mô tả sơ đồ tổng hợp bằng lời dẫn)

**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**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **ĐÁP ÁN** | **ĐIỂM** |
| **7.1** | Từ sản phẩm axit ađipic HOOC-(CH2)4-COOH, butanđiol-1,3 và axit axetic, theo dữ kiện **C1** phản ứng với PCC tạo thành xeton, suy ra đầu ancol bậc 2 của butanđiol-1,3 có sẵn từ chất đầu **C1**. Vì vậy, cấu tạo của **C4** hoàn toàn xác định. Từ đó xác định được cấu tạo các chất **C1**, **C2**, **C3**. | **0,25.4 = 1,0** |
| **7.2** | Xác định cấu tạo các chất **A**, **A1**, **A2**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F** và **G:****A** (C8H16O2) không tác dụng với H2/Ni nên độ bất bão hòa bằng 1 và không chứa vòng xiclopropan và xiclobutan, A tác dụng với HIO4, thu được A1 (C3H6O) và A2 (C5H8O) nên A có cấu tạo điol có nhánh đimetyl. A có cấu tạo như sau:Đề xuất cơ chế chuyển hóa từ **A** sang **B** | **0,25****1,0****0,25** |

**Câu 8 (2,5 điểm)** Hóa học các hợp chất thiên nhiên (Cacbohidrat và các hợp chất hữu cơ chứa nito đơn giản)

**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**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **ĐÁP ÁN** | **ĐIỂM** |
| **8.1** |  | **0,15x6= 0,9** |

**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).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **ĐÁP ÁN** | **ĐIỂM** |
| **8.2** | **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 hemiaxetalTiến 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:    | **8.0,2 = 1,6** |