

Câu 1. (2,0 điểm)

1. Dung dịch A gồm CH_3COOH 0,010 M và NH_4Cl 0,200 M. Tính pH của dung dịch A.

2. Dung dịch X chứa đồng thời hai muối MgCl_2 0,004M và FeCl_3 0,001M. Cho KOH vào dung dịch X. Kết tủa nào tạo ra trước? Tìm pH thích hợp để tách 1 trong 2 ion Mg^{2+} hoặc Fe^{3+} ra khỏi dung dịch? Biết rằng nếu nồng độ của một ion trong dung dịch nếu nhỏ hơn hoặc bằng 10^{-6}M thì coi như đã hết.

3. Cho một dung dịch Fe^{2+} 0,010M được giữ ở pH cố định nhờ hệ đệm. Cho H_2S lội chậm qua dung dịch này đến bão hòa. Tính pH nhỏ nhất của dung dịch cần có để bắt đầu xuất hiện kết tủa FeS .

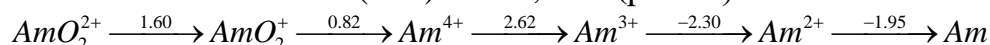
Cho: $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,0 \cdot 10^{-4,76}$; $K_a(\text{NH}_4^+) = 10^{-9,4}$; $K_{s,\text{Mg}(\text{OH})_2} = 10^{-11}$;
 $K_{s,\text{Fe}(\text{OH})_3} = 10^{-39}$; $\lg K_{s(\text{FeS})} = -17,2$; H_2S có $pK_{a1} = 7,02$ và $pK_{a2} = 12,09$; tổng nồng độ H_2S trong dung dịch bão hòa là 0,10M (tức là tổng nồng độ của cả H_2S , HS^- , S^{2-}).

Câu 2. (2,0 điểm)

1. Hoàn thành và cân bằng các phản ứng hóa học sau theo phương pháp ion – electron:



2. Cho giản đồ Latimer của americium (Am) ở 298,15K (pH= 0) như sau



Sản phẩm nào tạo thành khi hòa tan kim loại Am vào dung dịch HCl 1M ở 298K? Giải thích?

3. Xét một pin điện hoá gồm hai cốc thủy tinh nối với một cầu muối. Mỗi cốc thủy tinh gồm một điện cực Platin nhúng vào dung dịch chứa các ion ở nồng độ tiêu chuẩn.



a) Viết các bán phản ứng và phản ứng tổng xảy ra khi pin hoạt động và xác định hằng số cân bằng K của phản ứng.

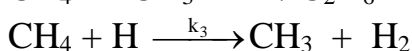
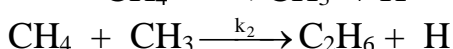
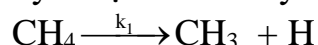
b) Tính điện lượng tiêu thụ để làm biến đổi 5,0mg ion Tl^+ theo phản ứng ở ý a.

Cho: ở 25°C thì $\frac{RT}{F} \cdot \ln = 0,0592 \lg$; $E_{\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+}^o = 1,252\text{V}$; $E_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}^o = 1,507\text{V}$; $M_{\text{Tl}} = 204,4$.

Câu 3. (2,0 điểm)

1. Khi hòa tan InCl (r) (KLNT In = 114,8) vào dung dịch HCl, ion In^+ (aq) phân huỷ thành In (r) và ion In^{3+} (aq). Động học quá trình phân huỷ này là bậc nhất với chu kỳ bán huỷ bằng 667 giây. Hòa tan 2,38 gam InCl (r) vào dung dịch HCl để tạo dung dịch có thể tích $5,00 \cdot 10^2$ mL. Tính nồng độ ion In^+ còn lại và khối lượng In (r) hình thành sau 1,25 giờ.

2. Phản ứng phân huỷ nhiệt metan xảy ra theo cơ chế như sau:



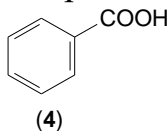
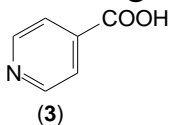
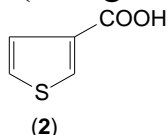
Áp dụng nguyên lí nồng độ ổn định đối với các tiểu phân trung gian hãy tìm biểu thức của $\frac{d[C_2H_6]}{dt}$ phụ thuộc vào nồng độ của CH_4 .

3. Xét phản ứng song song: $B \xleftarrow{k_1} A \xrightarrow{k_2} C$

Năng lượng hoạt hóa $E_{a1} = 45,3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $E_{a2} = 69,8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Biết rằng, ở 320K thì $k_1 = k_2$. Hãy xác định nhiệt độ tại đó $k_1/k_2 = 2,00$.

Câu 4. (2,0 điểm)

1. So sánh (kèm giải thích) momen lưỡng cực của cis và trans $CH_3-CH=CH-Cl$.
2. So sánh (kèm giải thích) lực axit của axit xiclohexanocarboxylic và axit 2,2-dietyl butanoic
3. So sánh (kèm giải thích) nhiệt độ nóng chảy của các hợp chất (2), (3) và (4):



4. Cho các ancol $p\text{-}CH_3C_6H_4CH_2OH$ (5), $p\text{-}CH_3OC_6H_4CH_2OH$ (6), $p\text{-}CNC_6H_4CH_2OH$ (7) và $p\text{-}ClC_6H_4CH_2OH$ (8). So sánh (kèm giải thích) khả năng phản ứng S_N của các ancol này với HBr.

Câu 5. (2,0 điểm)

1. Chất A có công thức phân tử C_7H_{12} . Khi thực hiện phản ứng ozon phân A tạo HCHO và xiclohexanon. Thực hiện quá trình chuyển hoá A liên tiếp sau: 1, HBr; 2, Mg/ ete; 3, CO_2 sau đó với H_3O^+ ta thu được hợp chất B ($C_8H_{14}O_2$). Nếu cho A tác dụng với HBr/ peoxit tiếp theo cho sản phẩm tác dụng với KCN sau đó xử lý bằng dung dịch axit loãng ta thu được chất C ($C_8H_{14}O_2$). C cũng có thể tạo ra bằng cách cho sản phẩm của A với HBr/ peoxit tác dụng với Mg/ete, tiếp theo CO_2 và xử lý bằng dung dịch axit.

Xác định cấu trúc các chất trung gian A, B, C

2. Người ta tiến hành các phản ứng sau đây để xác định công thức cấu tạo của hợp chất thơm A ($C_9H_{10}O$):

- Oxy hóa mạnh chất A với $KMnO_4$ đậm đặc thu được hai axit $C_7H_6O_2$ và $C_2H_4O_2$.
- Cho A phản ứng với metyl magie bromua rồi thủy phân thu được ancol bậc ba (B) có một nguyên tử cacbon bất đối.

a. Viết công thức cấu tạo và gọi tên A.

b. Hãy cho biết góc quay mặt phẳng ánh sáng phân cực của ancol B bằng 0 hay khác 0, vì sao?

c. Cho A tác dụng với metyl iodua dư trong môi trường bazơ mạnh người ta cô lập được C ($C_{11}H_{14}O$). Hãy cho biết tên cơ chế phản ứng. Viết công thức cấu tạo và gọi tên C.

-----Hết-----

ĐÁP ÁN ĐỀ THI NĂNG KHIẾU LỚP 11

Môn: Hóa học

Thời gian làm bài: 180 phút

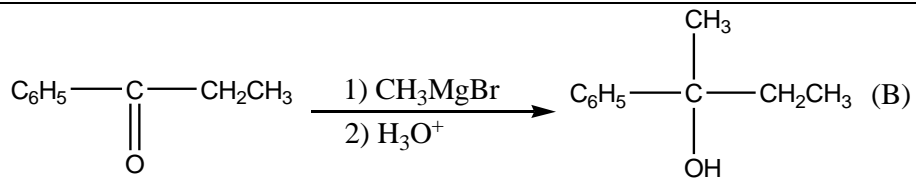
Ngày thi: 5 tháng 10 năm 2020

Câu	Ý	Hướng dẫn chấm	Điểm
I (2,0đ)	1.	$\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ <p>Trong dung dịch có các cân bằng sau:</p> $\text{HAc} \quad f \quad \text{Ac}^- + \text{H}^+ \quad K_a = 10^{-4,76}$ $\text{NH}_4^+ \quad f \quad \text{NH}_3 + \text{H}^+ \quad K'_a = 10^{-9,24}$ $\text{H}_2\text{O} \quad f \quad \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad K_w = 10^{-14}$ <p>Vì $K_1 C_1 \gg K_2 C_2$, K_w; bỏ qua sự phân li của nước và NH_4^+, tính theo:</p> $\text{HAc} \quad f \quad \text{Ac}^- + \text{H}^+ \quad K_a = 10^{-4,76}$ <p>C 0,01 [] 0,01 - x x x</p> <p>Ta có: $K_1 = \frac{x^2}{(0,01 - x)} = 10^{-4,76}$</p> <p>$\Rightarrow x = [\text{H}^+] = 4,083 \cdot 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 3,39$</p>	0,5
	2.	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \quad f \quad \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$ $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \quad f \quad \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ <p>Để $\text{Mg}(\text{OH})_2$ xuất hiện thì: $[\text{OH}^-] \geq \sqrt{\frac{10^{-11}}{4 \cdot 10^{-3}}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$</p> <p>Để $\text{Fe}(\text{OH})_3$ xuất hiện thì: $[\text{OH}^-] \geq \sqrt[3]{\frac{10^{-39}}{10^{-3}}} = 10^{-12} \text{ M}$</p> <p>Vậy $\text{Fe}(\text{OH})_3$ tạo thành trước. Để không tạo $\downarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ thì:</p> $[\text{OH}^-] < \sqrt{\frac{10^{-11}}{4 \cdot 10^{-3}}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M} \rightarrow [\text{H}^+] > 2 \cdot 10^{-10} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} < 9,70$ <p>Để $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kết tủa hoàn toàn thì $[\text{Fe}^{3+}] \leq 10^{-6} \text{ M}$ nên</p> $[\text{OH}^-] \geq \sqrt[3]{\frac{10^{-39}}{10^{-6}}} = 10^{-11} \text{ M} \rightarrow [\text{H}^+] \leq 10^{-3} \text{ M} \rightarrow \text{pH} \geq 3,00$ <p>Vậy để $\text{Fe}(\text{OH})_3$ tách khỏi dung dịch thì $3,00 \leq \text{pH} < 9,70$</p>	0,5
	3.	<p>Điều kiện để FeS bắt đầu xuất hiện kết tủa là:</p> $C_{\text{Fe}^{2+}} \cdot [\text{S}^{2-}] \geq K_s(\text{FeS}) \Leftrightarrow [\text{S}^{2-}] \geq 10^{-17,2} / 10^{-2} = 10^{-15,2} \text{ M}$ <p>Trong dung dịch bão hòa H_2S thì:</p> $[\text{S}^{2-}] = \frac{C_{\text{H}_2\text{S}} K_{a1} K_{a2}}{h^2 + K_{a1} h + K_{a1} K_{a2}}$ <p>Từ đó để có kết tủa thì:</p> $h^2 + K_{a1} h + K_{a1} K_{a2} < \frac{C_{\text{H}_2\text{S}} K_{a1} K_{a2}}{10^{-15,2}} (= 10^{-5,72})$ <p>$\Rightarrow h \leq 3,51 \cdot 10^{-3} \text{ M} \Leftrightarrow \text{pH} \geq 2,45$</p>	0,5

<p>II (2,0đ)</p>	<p>1</p> <p>a) $\text{COOH} + \text{Co}^{2+} + \text{NO}_2^- \rightarrow \text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-} + \text{NO} + \text{CH}_3\text{COO}^- + \dots$ $1 \times \left\ \begin{array}{l} \text{Co}^{2+} + 6\text{NO}_2^- \rightarrow \text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-} + e \\ \text{NO}_2^- + 2\text{CH}_3\text{COOH} + e \rightarrow \text{NO} + 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$ $\text{Co}^{2+} + 7\text{NO}_2^- + 2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-} + \text{NO} + 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$</p> <p>b) $\text{CrI}_3 + \text{Cl}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{IO}_4^- + \text{Cl}^- + \dots$ $2 \times \left\ \begin{array}{l} \text{CrI}_3 + 32\text{OH}^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + 3\text{IO}_4^- + 16\text{H}_2\text{O} + 27e \\ \text{Cl}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Cl}^- \end{array} \right.$ $2\text{CrI}_3 + 64\text{OH}^- + 27\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + 6\text{IO}_4^- + 54\text{Cl}^- + 32\text{H}_2\text{O}$</p>	<p>0,25</p> <p>0,25</p>
	<p>2</p> <p>Phản ứng xảy ra khi cho Am vào dung dịch HCl 1M là</p> $\text{Am} + n\text{H}^+ \rightarrow \text{Am}^{n+} + \frac{n}{2} \text{H}_2$ <p>Ta có: $\Delta G^\circ_{\text{pư}} = -nF\Delta E^\circ = -nF(E^\circ_{2\text{H}^+/\text{H}_2} - E^\circ_{\text{Am}^{n+}/\text{Am}}) = nF E^\circ_{\text{Am}^{n+}/\text{Am}}$</p> <p>Nếu phản ứng tạo ra Am^{2+}: $\Delta_r G^\circ = 2.F.(-1,95) = -3,90F$ Nếu phản ứng tạo ra Am^{3+}: $\Delta_r G^\circ = [(-1,95 \times 2) - 2,30]F = -6,20F$ Nếu phản ứng tạo ra Am^{4+}: $\Delta_r G = [(-1,95 \times 2) - 2,30 + 2,62]F = -3,58F$</p> <p>Như vậy phản ứng tạo ra sản phẩm Am^{3+} có $\Delta_r G^\circ$ âm nhất, nên khi cho kim loại Am vào dung dịch HCl ở điều kiện trên sẽ thu được sản phẩm là Am^{3+} (hay AmCl_3).</p>	<p>0,5</p>
	<p>3</p> <p>Ta có: $E^\circ_{\text{TI}^{3+}/\text{TI}} < E^\circ_{\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}}$ nên</p> <p>Tại anot (-): $\text{TI}^+ \rightarrow \text{TI}^{3+} + 2e$ TẠI catot (+): $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$</p> <p>Phản ứng xảy ra trong pin: $2\text{MnO}_4^- + 16\text{H}^+ + 5\text{TI}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{TI}^{3+}$</p> <p>Ta có: $E^\circ_{\text{pin}} = E^\circ_{(+)} - E^\circ_{(-)} = 1,507 - 1,252 = \mathbf{0,255V}$</p> <p>Vậy: $K = 10^{\frac{nE^\circ_{\text{pin}}}{0,0592}} = 10^{\frac{10.0,255}{0,0592}} = \mathbf{1,19.10^{43}}$ Điện lượng được vận chuyển để làm biến đổi 5,0 mg TI^+ là:</p> $Q = It = n_e.F = 2. \frac{5,0 \cdot 10^{-3}}{204,4} \cdot 96485 = \mathbf{4,72C}$	<p>0,5</p> <p>0,5</p>
<p>III (2,0đ)</p>	<p>1</p> $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{667s} = 1,04 \cdot 10^{-3} s^{-1}$ $[\text{In}^+]_0 = \frac{2,38g}{150,3g/mol \cdot 0,5L} = 0,0317 mol/L$ <p>Từ $\ln \left(\frac{[\text{In}^+]_t}{[\text{In}^+]_0} \right) = -kt$</p> $\Leftrightarrow \ln \left(\frac{[\text{In}^+]_t}{0,0317M} \right) = -1,04 \cdot 10^{-3} s^{-1} \times 1,25 \text{ giờ} \times 3600s/\text{giờ}$ $\Rightarrow [\text{In}^+]_t = 2,94 \cdot 10^{-4} M$ <p>Từ phương trình $3\text{In}^+ \rightarrow 2\text{In} + \text{In}^{3+}$</p> $\Rightarrow n_{\text{In}} = \frac{2}{3} n_{\text{In}^+} (\text{phản ứng}) = \frac{2}{3} \times 0,5L \times (0,0317M - 2,94 \cdot 10^{-4}M)$ <p>$n_{\text{In}} = 0,0105 \text{ mol}$. Vậy khối lượng In(r) hình thành $m_{\text{In}} = 0,0105 \cdot 114,8 = 1,21g$</p>	<p>0,5</p> <p>0,5</p>

	<p>2 Tốc độ hình thành của các tiểu phân áp dụng nguyên lý nồng độ dừng đối với H và CH₃ ta có:</p> $\frac{d[C_2H_6]}{dt} = k_2 [CH_4] \cdot [CH_3]$ $\frac{d[H]}{dt} = k_1 [CH_4] + k_2 [CH_4] \cdot [CH_3] - k_3 [CH_4] \cdot [H] - k_4 [H][CH_3][M] = 0(1)$ $\frac{d[CH_3]}{dt} = k_1 [CH_4] - k_2 [CH_4][CH_3] + k_3 [CH_4][H] - k_4 [H][CH_3][M] = 0(2)$ <p>Cộng hai phương trình 1, 2 ta có:</p> $k_1 [CH_4] = k_4 [H][CH_3][M] (*)$ $k_2 [CH_4][CH_3] = k_3 [CH_4][H]$ <p>hay $k_2 [CH_3] = k_3 [H] \rightarrow [H] = \frac{k_2 [CH_3]}{k_3}$</p> <p>Thay biểu thức này vào (*) ta có</p> $k_1 [CH_4] = k_4 \frac{k_2 [CH_3]}{k_3} [CH_3][M] \text{ suy ra } [CH_3] = \sqrt{\frac{k_1 k_3}{k_2 k_4} \cdot \frac{[CH_4]}{[M]}}$ <p>Do đó:</p> $\frac{d[C_2H_6]}{dt} = k_2 [CH_4][CH_3] = \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4 [M]}} [CH_4]^{\frac{3}{2}} = k [CH_4]^{\frac{3}{2}} \text{ với } k = \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{k_4 [M]}}$	<p>0,25</p> <p>0,25</p>
	<p>3 Ta có:</p> $\frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1 \cdot e^{-\frac{E_{a1}}{RT}}}{A_2 \cdot e^{-\frac{E_{a2}}{RT}}} = \frac{A_1}{A_2} \cdot e^{\frac{E_{a2}-E_{a1}}{RT}} = \frac{A_1}{A_2} \cdot e^{\frac{2947}{T}} (*)$ <p>Ở 320K thì $k_1 = k_2$. Từ đó suy ra $A_1/A_2 = 10^{-4}$</p> <p>Do A là hằng số không phụ thuộc vào nhiệt độ nên tỉ lệ A_1/A_2 không đổi. Thay vào biểu thức (*).</p> <p>Với trường hợp k_1/k_2 vào biểu thức (*) tính được $T = 298K$.</p>	<p>0,5</p>
<p>IV (2,0đ)</p>	<p>1 1. Momen của cis < trans $CH_3-CH=CH-Cl$ Cis : $\mu_A = 1,57 D$ trans: $\mu_B = 1,69 D$</p>	<p>0,5</p>
	<p>2 2. Tính axit: Axit xiclohexanacboxylic > axit 2,2-dietyl butanoic là do:</p>	<p>0,5</p>

	<p>Bị solvat hóa tốt hơn</p> <p>Bị solvat hóa kém do hiệu ứng không gian</p>	
3	<p>Yếu tố xét nhiệt độ nóng chảy ở đây là phân tử khối và liên kết-H (liên phân tử). Phân tử khối của (2) > của (4). Chất (3) có nhiều liên kết-H do có thêm N. Thứ tự tăng dần nhiệt độ nóng chảy của các chất:</p> <p>(C) < (A) < (B)</p>	0,5
4	<p>Phản ứng giữa ancol với HBr xảy ra theo cơ chế S_N qua giai đoạn tạo benzylic cacbocation trung gian. Các nhóm làm bền carbocation này làm khả năng khả ứng cao hơn. Nhóm –OCH₃ đẩy electron (+C): tốt nhất; nhóm CH₃ có (+I) nên cũng làm bền nhưng kém hơn nhóm –OCH₃ vì (+C) > (+I). Nhóm –CN (-C) hút electron mạnh hơn nhóm –Cl (-I > +C) nên khả năng phản ứng giảm.</p> <p>Thứ tự tăng dần khả năng phản ứng với HBr là:</p> $p\text{-CNC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH} < p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH} < p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH} < p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$	0,5
V (2,0d)	<p>1</p>	0,2x5
2	<p>a) $A \xrightarrow{[O]} C_7H_6O_2 + C_2H_4O_2$ A có nhân benzen, một mạch nhánh, có 1O và một liên kết đôi axit benzoic axit axetic</p>	0,5



A: ethylphenylxeton

0,25

b) $\alpha_B = 0$ vì CH_3MgBr tấn công như nhau vào hai phía nhóm $\text{C} = \text{O}$ tạo ra hỗn hợp racemic.

0,25

c) Ta có:

