

TRƯỜNG THPT CHUYÊN

NGUYỄN TRÃI

ĐỀ CHÍNH THỨC

(Đề thi này gồm có 10 câu, 4 trang)

ĐỀ THI KHẢO SÁT HỌC SINH GIỎI CẤP TRƯỜNG

NĂM HỌC 2023 – 2024

Môn: Hóa học

Thời gian làm bài: 180 phút

Câu 1: (2,0 điểm)

1. Nguyên tố R thuộc chu kì 3. Nguyên tử A có các giá trị năng lượng ion hóa như sau (kJ/mol)

| I_1 | I_2 | I_3 | I_4 | I_5 | I_6 | I_7 | I_8 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1000 | 2251 | 3361 | 4564 | 7013 | 8495 | 27106 | 31669 |

a. Viết bộ bốn số lượng tử của electron “cuối cùng” trong nguyên tử nguyên tố R (với quy ước, từ trái sang phải, dấu của số lượng tử từ là dương sang âm).

b. Một số florua của R gồm: RF_2 , RF_4 , R_2F_{10} , RF_6 . Nêu trạng thái lai hóa của R trong các hợp chất trên và cấu trúc hình học của các hợp chất đó.

c. Hãy so sánh và giải thích: góc liên kết XXR trong các phân tử RO_2X_2 với X là các nguyên tử halogen.

2. Pin mặt trời chế tạo từ nguyên tố X có khả năng chuyển năng lượng ánh sáng mặt trời thành điện năng, cung cấp cho các thiết bị trên tàu vũ trụ. X có cấu trúc tinh thể lập phương tâm diện với cạnh a của ô

mạng cơ sở bằng $5,34 \text{ \AA}$. Nếu mỗi ô mạng cơ sở được chia thành 8 hình lập phương con với cạnh $\frac{a}{2}$ thì

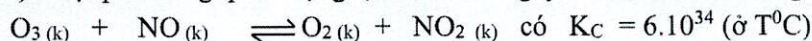
có thêm 4 nguyên tử X chiếm 4 tâm của 4 hình lập phương con. Mỗi nguyên tử X trong tinh thể liên kết với 4 nguyên tử X gần nhau nhất bằng các obitan lai hoá sp^3 . Khối lượng riêng của X là $2,45 \text{ (gam/cm}^3\text{)}$.

a. Tính phần trăm thể tích của tế bào bị chiếm bởi các nguyên tử.

b. Xác định tên nguyên tố X.

Lấy số Avogadro $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ nguyên tử/mol

Câu 2: (2 điểm): Một phản ứng quan trọng tạo nên “mù” gây ô nhiễm môi trường là:



a. Nếu nồng độ các chất là:

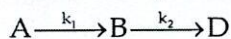
$$O_3 : 10^{-6} \text{ M} ; NO : 10^{-5} \text{ M} ; NO_2 : 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M} \text{ và } O_2 : 8,2 \cdot 10^{-3}$$

thì phản ứng có ở vị trí cân bằng ở $T^\circ\text{C}$ không? Nếu không thì nó đang diễn biến theo chiều nào? Tính nồng độ của các chất khi ở trạng thái cân bằng.

b. Trong những ngày nóng nực thì tầng ozon bị phá huỷ nhiều hay ít hơn so với những ngày mát mẻ. Biết

các chất có sinh nhiệt như sau: $\Delta H_{(O_3)}^0 = 142,7 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_{(NO)}^0 = 90,25 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_{(NO_2)}^0 = 33,18 \text{ kJ/mol}$

Câu 3 (2 điểm): Hàm lượng cồn trong máu sau khi uống có thể được tính toán theo quy luật của động hóa học. Quá trình loại bỏ etanol khỏi cơ thể được đơn giản hóa bằng một chương trình động học:



Trong đó A là etanol trong dạ dày, B là etanol trong máu, D là sản phẩm oxi hóa enzym của etanol trong gan. Quá trình đầu tiên etanol được hấp thụ từ dạ dày vào máu theo phản ứng bậc 1, sau đó là phản ứng oxi hóa etanol theo phản ứng bậc không.

a. Những sản phẩm nào được tạo thành từ quá trình oxi hóa etanol trong gan? Viết phương trình?

b. Nồng độ etanol trong dạ dày giảm đi một nửa trong 5 phút. Tính hằng số k_1 ?

c. Phương trình động học từ ý (3) có dạng: $[B] = [A]_0 \cdot (1 - e^{-k_1 t}) - k_2 t$

Trong đó, $[A]_0$ là nồng độ ban đầu của etanol trong dạ dày. Nếu $[A]_0 = 3,8 \text{ g.l}^{-1}$ thì sau 20 giờ không có dấu vết của etanol trong máu. Tính hằng số $k_2 (\text{g.l}^{-1}.\text{h}^{-1})$?

d. Sau thời gian nào nồng độ etanol trong máu sẽ cao nhất. Tính giá trị của nồng độ này?

Câu 4 (2 điểm): Trộn 10,00 mL dung dịch CH_3COOH 0,20 M với 10,00 mL dung dịch H_3PO_4 , thu được dung dịch A có $\text{pH} = 1,50$.

a) Tính $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ trong dung dịch H_3PO_4 trước khi trộn.

b) Tính độ điện li của CH_3COOH trong dung dịch A.

c) Thêm từ từ Na_2CO_3 rắn vào dung dịch A cho đến $\text{pH} = 4,0$, thu được dung dịch B. Tính số gam Na_2CO_3 đã dùng.

Cho biết: H_3PO_4 : $\text{pK}_{a1} = 2,15$; $\text{pK}_{a2} = 7,21$; $\text{pK}_{a3} = 12,32$;

CH_3COOH : $\text{pK}_a = 4,76$; $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ có $\text{pK}_{a1} = 6,35$; $\text{pK}_{a2} = 10,33$;

Câu 5: (2 điểm): Một trong những thuốc thử đặc trưng để tìm ion Pb^{2+} (trong dung dịch) là Na_2CrO_4 . Cho biết, kết tủa PbCrO_4 màu vàng, tan được trong dung dịch NaOH dư; trong khi đó, kết tủa PbS màu đen, không tan được trong dung dịch NaOH . Thêm từ từ 0,05 mol $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ vào 1,0 L dung dịch X gồm 0,02 mol Na_2S và 0,03 mol Na_2CrO_4 , thu được hỗn hợp Y gồm phần kết tủa và phần dung dịch (coi thể tích không thay đổi khi thêm $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ vào dung dịch X).

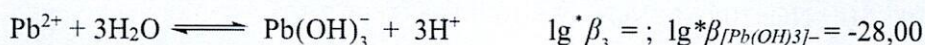
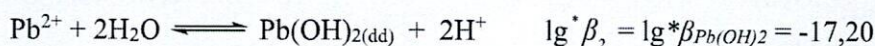
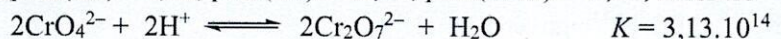
a. Tính pH của dung dịch X.

b. Bằng lập luận và đánh giá hợp lí, chứng tỏ rằng, pH phần dung dịch của Y xấp xỉ bằng 7,0.

c. Tính $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ và $[\text{Pb}^{2+}]$ trong phần dung dịch của Y.

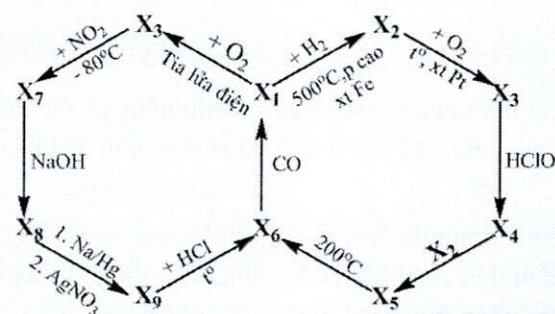
d. Trình bày cách thiết lập sơ đồ pin được ghép bởi điện cực chì (Pb) nhúng trong hỗn hợp Y và điện cực hydro tiêu chuẩn.

Cho biết: $\text{pK}_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 7,02$; $\text{pK}_{a2}(\text{HS}^-) = 12,90$; $\text{pK}_{a1}(\text{HCrO}_4^-) = 6,50$; $E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126\text{V}$



với $\text{pK}_a = -\lg K_a$; $\text{pK}_s = -\lg K_s$; ở 25°C : $2,303\text{RT}/\text{F} = 0,0592\text{V}$.

Câu 6 (2,0 điểm): Cho sơ đồ chuyển hóa sau:



Các chất từ X_2 đến X_9 là các hợp chất của nguyên tố hóa học A. X_1 là đơn chất của nguyên tố A. Một số tính chất của X_1 , X_2 , X_3 , X_7 được thống kê ở bảng sau:

| Chất | Màu sắc | Tính tan (dung môi nước) | Môi trường dung dịch chất (dung môi nước) | Nhiệt độ nóng chảy | Nhiệt độ sôi |
|----------------|-----------|--------------------------|---|--------------------|--------------|
| X ₁ | Không màu | Ít tan | Trung tính | -210°C | -196°C |
| X ₂ | Không màu | Tan tốt | Bazơ | -78°C | -33°C |
| X ₃ | Không màu | Ít tan | Trung tính | -164°C | -152°C |
| X ₇ | Màu xanh | Tan tốt | Axit | -102°C | 4,5°C |

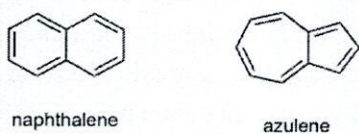
Xác định các chất từ X₁ đến X₉. Viết các phương trình hóa học xảy ra.

Câu 7 (2 điểm):

1. Sử dụng quy tắc Cram (hoặc Felkin-Anh) dự đoán cấu trúc sản phẩm chính và giải thích ngắn gọn.



2. Naphthalen không có màu và không phân cực (momen lưỡng cực = 0D). Còn azulene thì có màu xanh dương thẫm và phân cực (momen lưỡng cực = 1.08D, độ phân cực giống như HCl). Giải thích quan sát này.

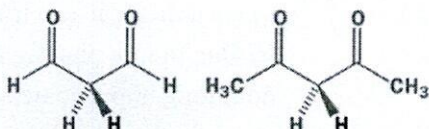


3. So sánh tính acid của các cặp chất sau:

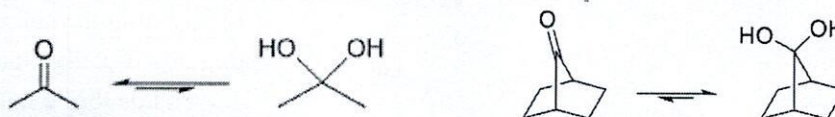
a) A1

A2

b) CHF_3 và CHCl_3

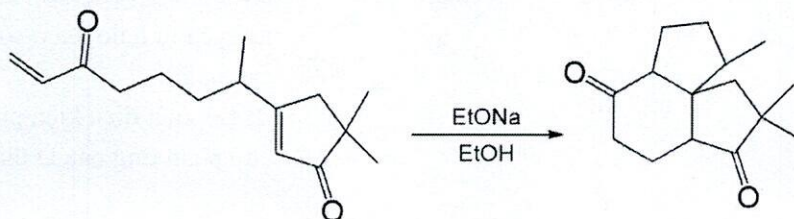


4. Hãy giải thích sự khác nhau trong hai phản ứng sau:

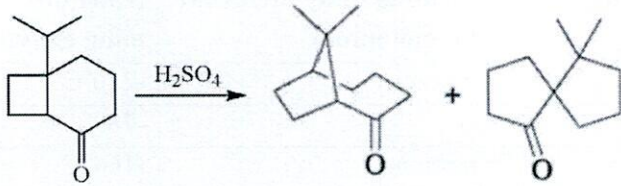


Câu 8: (2,0 điểm) Đề xuất cơ chế cho các phản ứng sau:

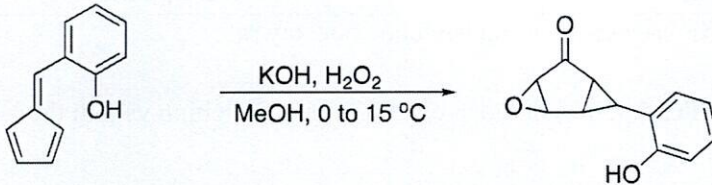
a.



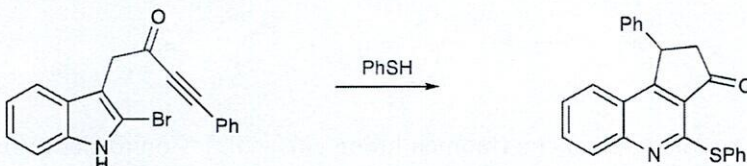
b.



c.

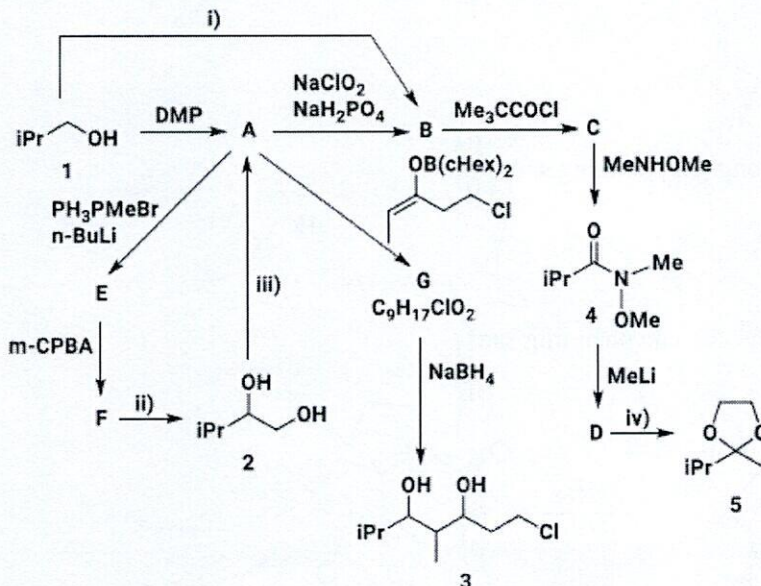


d.



Câu 9: (2,0 điểm) Hợp chất quang hoạt **A** có công thức phân tử $C_7H_{12}O_3$ dễ dàng bị thủy phân trong axit loãng cho **B** ($C_4H_8O_3$). **B** tác dụng với lượng dư HIO_4 thu được **C** ($C_3H_6O_2$) và $HCOOH$. Đun nóng **A** với $HCHO$ trong sự có mặt của $K_2CO_3/MeOH$ thì **A** sẽ chuyển thành **D** ($C_8H_{16}O_4$) 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** ($C_5H_{12}O_4$). Khi bị oxid hóa bằng lượng dư HIO_4 thì 1 mol **F** sẽ tạo thành 1 mol **G** ($C_3H_6O_3$) và 2 mol $HCHO$. Hãy xác định cấu tạo các chất chưa biết.

Câu 10: (2,0 điểm) Các hợp chất carbonyl là những nguồn giá trị đối với tổng hợp hữu cơ bởi chúng phản ứng được với nhiều hợp chất khác nhau, thường thì có độ chọn lọc. Trong sơ đồ phản ứng dưới đây, một số phản ứng đi từ buthyl alcohol (1) đã được mô tả:



a) Biểu diễn các cấu trúc A đến G.

b) Đưa ra một phương án khả thi để i) tổng hợp trực tiếp B từ butyl alcohol. Hợp chất F là một epoxide.

c) Xác định tác nhân ii) cần để tổng hợp diol 2 và tác nhân iii) để chuyển hóa diol 2 thành A. Gọi tên phản ứng của diol 2 thành A. (Gợi ý: Hợp chất iii) có chứa một nguyên tử halogen ở số oxid hóa cao nhất).

d) Đề xuất điều kiện phản ứng iv) cho phản ứng của D thành 5.

-----HẾT-----

TRƯỜNG THPT CHUYÊN

NGUYỄN TRÃI

HƯỚNG DẪN CHẤM

(Đề thi này gồm có 10 câu, 4 trang)

ĐỀ THI KHẢO SÁT HỌC SINH GIỎI CẤP TRƯỜNG

NĂM HỌC 2023 – 2024

Môn: Hóa học

Thời gian làm bài: 180 phút

Câu 1:

1. Nguyên tố R thuộc chu kì 3. Nguyên tử A có các giá trị năng lượng ion hóa như sau (kJ/mol)

| I_1 | I_2 | I_3 | I_4 | I_5 | I_6 | I_7 | I_8 |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1000 | 2251 | 3361 | 4564 | 7013 | 8495 | 27106 | 31669 |

- (a) Viết bộ bốn số lượng tử của electron “cuối cùng” trong nguyên tử nguyên tố R (với quy ước, từ trái sang phải, dấu của số lượng tử từ là dương sang âm).
- (b) Một số florua của R gồm: RF_2 , RF_4 , R_2F_{10} , RF_6 . Nêu trạng thái lai hóa của R trong các hợp chất trên và cấu trúc hình học của các hợp chất đó.
- (c) Hãy so sánh và giải thích: góc liên kết XRX trong các phân tử RO_2X_2 với X là các nguyên tử halogen.

| | | |
|---|--|------|
| 1 | (a) Đối với nguyên tố R: So sánh các tỉ số $\frac{I_{i+1}}{I_i}$ ta thấy $\frac{I_7}{I_6}$ lớn hơn các tỉ số $\frac{I_{i+1}}{I_i}$ khác nên R thuộc nhóm VIA, nên R là lưu huỳnh (S) Bộ bốn số lượng tử của S là: $n=3; l=1; m=+1; s=-1/2$ | 0,5 |
| | (b) Các florua của R là : SF_2 , SF_4 , S_2F_{10} , SF_6 . + SF_2 có cấu tạo kiểu góc; S lai hóa sp^3 + SF_4 có cấu tạo kiểu bập bênh; S lai hóa sp^3d . + S_2F_{10} có cấu tạo kiểu bát diện lồng vào nhau; S lai hóa sp^3d^2 + SF_6 có cấu tạo kiểu bát diện; S lai hóa sp^3d^2 | 0,25 |
| | (c) + Phân tử SO_2X_2 có cấu tạo tứ diện, nguyên tử S lai hóa sp^3 + S tạo liên kết đôi $\text{S}=\text{O}$ với 2 nguyên tử O, tạo liên kết đơn $\text{S}-\text{X}$ với 2 nguyên tử X, mật độ electron ở liên kết đôi $\text{S}=\text{O}$ lớn hơn ở liên kết đơn $\text{S}-\text{X}$. + Từ F đến I, độ âm điện giảm dần nên mật độ electron càng ở xa nguyên tử phối trí X, càng gần trung tâm S Do đó, góc liên kết OSO tăng dần từ F đến I, ngược lại, góc liên kết SXS (giảm) dần từ F đến I, có nghĩa là góc liên kết $\text{FSF} < \text{ClSCl} < \text{BrSBr} < \text{ISI}$ (phối tử có độ âm điện lớn, góc liên kết nhỏ) | 0,25 |

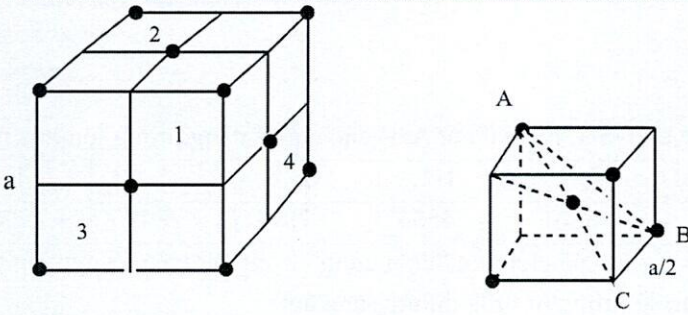
2. Pin mặt trời chế tạo từ nguyên tố X có khả năng chuyển năng lượng ánh sáng mặt trời thành điện năng, cung cấp cho các thiết bị trên tàu vũ trụ. X có cấu trúc tinh thể lập phương tâm diện với cạnh a của ô mạng cơ sở bằng $5,34 \text{ \AA}$. Nếu mỗi ô mạng cơ sở được chia thành 8 hình lập phương con với cạnh $\frac{a}{2}$ thì có thêm 4 nguyên tử X chiếm 4 tâm của 4 hình lập phương con. Mỗi nguyên tử X trong tinh thể

liên kết với 4 nguyên tử X gần nhau nhất bằng các orbital lai hoá sp^3 . Khối lượng riêng của X là $2,45 \text{ (gam/cm}^3\text{)}$.

a. Tính phần trăm thể tích của tế bào bị chiếm bởi các nguyên tử.

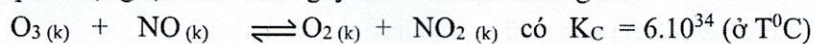
b. Xác định tên nguyên tố X.

Lấy số Avogadro $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ nguyên tử/mol

| | | |
|----------|--|------|
| 2 | 1,0 | |
| a |  <p style="text-align: center;"> <i>Ô mạng cơ sở</i> <i>Hình lập phương con có nguyên tử X ở tâm</i> </p> <p>Số nguyên tử trong một ô mạng cơ sở là: $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} + 4 = 8$ (nguyên tử)</p> | 0,25 |
| | <p>Xét một hình lập phương con bất kì có tâm là nguyên tử X (chẳng hạn hình lập phương con 1). Theo qui ước nguyên tử ở tâm của hình lập phương con tiếp xúc với 4 nguyên tử ở đỉnh của hình này và chúng được coi là có dạng hình cầu. Ta có :</p> $AC = 4r = \sqrt{AB^2 + BC^2} = \sqrt{\left(\frac{a\sqrt{2}}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{a\sqrt{3}}{2}$ $\Rightarrow r = \frac{a\sqrt{3}}{8}$ <p>- Thể tích của 8 nguyên tử : $V_{NT} = 8 \cdot \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{32\pi}{3} \cdot \left(\frac{a\sqrt{3}}{8}\right)^3 = \frac{\sqrt{3}\pi a^3}{16}$</p> <p>- Thể tích của một ô mạng cơ sở :</p> $V_{TT} = a^3$ <p>\Rightarrow Phần trăm thể tích của tế bào bị chiếm bởi các nguyên tử là</p> $\frac{V_{NT}}{V_{TT}} \cdot 100\% = \frac{\frac{\sqrt{3}\pi a^3}{16}}{a^3} \cdot 100\% = \frac{\sqrt{3} \cdot 3,14}{16} \cdot 100\% = 34\%$ | 0,25 |
| b | <p>Khối lượng của 1 ô mạng cơ sở là</p> $m_{NT} = \frac{8M_X}{N_A} \text{ (gam)}$ <p>\Rightarrow Khối lượng riêng của X: $d = \frac{m_{NT}}{V_{TT}} = \frac{8M_X}{a^3 \cdot N_A}$</p> <p>$\Rightarrow M_X = \frac{a^3 \cdot d \cdot N_A}{8} = \frac{(5,34 \cdot 10^{-8})^3 \cdot 2,45 \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}{8} = 28,083 \text{ gam/mol}$</p> <p>$\Rightarrow$ Vậy X là silic (Si)</p> | 0,5 |

Câu 2 (2 điểm): Nhiệt hóa học – cân bằng hóa học.

Một phản ứng quan trọng tạo nên “mù” gây ô nhiễm môi trường là:



a. Nếu nồng độ các chất là:



thì phản ứng có ở vị trí cân bằng ở T^0C không? Nếu không thì nó đang diễn biến theo chiều nào? Tính nồng độ của các chất khi ở trạng thái cân bằng.

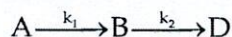
b. Trong những ngày nóng nực thì tầng ozon bị phá huỷ nhiều hay ít hơn so với những ngày mát mẻ. Biết

các chất có sinh nhiệt như sau: $\Delta H_{(O_3)}^0 = 142,7 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_{(NO)}^0 = 90,25 \text{ kJ/mol}$; $\Delta H_{(NO_2)}^0 = 33,18 \text{ kJ/mol}$

| | |
|--|-------------|
| <p>a. Xét tỉ số nồng độ các chất :</p> $\frac{C_{O_2} \cdot C_{NO_2}}{C_{O_3} \cdot C_{NO}} = 2,05 \cdot 10^5 < K_C \rightarrow \text{Phản ứng diễn biến theo chiều thuận cho đến khi đạt}$ <p>được giá trị K_C (nồng độ của O_2, NO_2 tăng; nồng độ của O_3, NO giảm)</p> | 0,5 điểm |
| $O_3(k) + NO(k) \rightleftharpoons O_2(k) + NO_2(k)$ <p>C 10^{-6} 10^{-5} $8,2.10^{-3}$ $2,5.10^{-4}$</p> <p>p/ư $(10^{-6}-x)$ $(10^{-6}-x)$</p> <p>[] x $(0,9.10^{-5}+x)$ $(8,2.10^{-3} + 10^{-6}-x)$ $(2,5.10^{-4} + 10^{-6}-x)$</p> <p>Vì K rất lớn nên giả sử $x \ll 10^{-6}M$</p> $\rightarrow \frac{8,201.10^{-3} \cdot 2,51.10^{-4}}{x \cdot 0,9.10^{-5}} = 6.10^{34} \rightarrow x = 3,8.10^{-36} \ll 10^{-6}$ <p>Vậy $[O_3] = 3,8.10^{-36}M$; $[NO] = 9,0.10^{-6}M$; $[O_2] = 8,201.10^{-3}M$; $[NO_2] = 2,51.10^{-4}M$ (1,00đ)</p> | 1 điểm |
| <p>b. Hiệu ứng nhiệt của phản ứng: $\Delta H^0 = 0 + 33,18 - 142,7 - 90,25$ $= - 199,77 \text{ kJ} < 0$</p> <p>Phản ứng toả nhiệt Khi nhiệt độ không khí tăng lên cân bằng chuyển dịch theo chiều nghịch Tầng ozon bị phá huỷ ít hơn so với ngày mát mẻ</p> | 0,5 điểm |

Câu 3 (2 điểm): Động hóa học – Tốc độ phản ứng

Hàm lượng cồn trong máu sau khi uống có thể được tính toán theo quy luật của động hóa học. Quá trình loại bỏ etanol khỏi cơ thể được đơn giản hóa bằng một chương trình động học:



Trong đó A là etanol trong dạ dày, B là etanol trong máu, D là sản phẩm oxi hóa enzym của etanol trong gan. Quá trình đầu tiên etanol được hấp thụ từ dạ dày vào máu theo phản ứng bậc 1, sau đó là phản ứng oxi hóa etanol theo phản ứng bậc không.

a. Những sản phẩm nào được tạo thành từ quá trình oxi hóa etanol trong gan? Viết phương trình?

b. Nồng độ etanol trong dạ dày giảm đi một nửa trong 5 phút. Tính hằng số k_1 ?

c. Phương trình động học từ ý (3) có dạng: $[B] = [A]_0 \cdot (1 - e^{-k_1 t}) - k_2 t$

Trong đó, $[A]_0$ là nồng độ ban đầu của etanol trong dạ dày. Nếu $[A]_0 = 3,8 \text{ g.l}^{-1}$ thì sau 20 giờ không có dấu vết của etanol trong máu. Tính hằng số $k_2 \text{ (g.l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$?

d. Sau thời gian nào nồng độ etanol trong máu sẽ cao nhất. Tính giá trị của nồng độ này?

| Câu | Hướng dẫn chấm | Điểm |
|-----|--|------|
| 3 | <p>a. (0,5 điểm) Etanol bị oxi hóa thành andehit axetic, và sau đó thành axit axetic:</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + [\text{O}] \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{CHO} + [\text{O}] \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$ <p>b. (0,5 điểm) Hằng số tốc độ của phản ứng bậc nhất liên quan đến chu kì bán rã theo quan hệ:</p> $k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{5} = 0,14 \text{ phút}^{-1} = 8,3 \text{ h}^{-1}$ <p>c. (0,5 điểm) Nếu nồng độ của B bằng 0 thì:</p> $k_2 = \frac{[A]_0(1 - e^{-k_1 t})}{t} \approx \frac{[A]_0}{t} = \frac{3,8}{20} = 0,19 \text{ g.l}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ <p>d. (0,5 điểm) Nồng độ tối đa của B là khi $d[B]/dt = 0$. Từ phương trình động học ở 2, điều kiện này tương đương với các điều kiện sau: $0 = k_1[A] - k_2$. Nồng độ $[A]$ được xác định bởi động học của thứ tự đầu tiên: $[A] = [A]_0 \cdot e^{-k_1 t}$, Từ đây: $t_{\max} = \frac{1}{k_1} \ln \left(\frac{k_1 [A]_0}{k_2} \right) = \frac{1}{8,3} \ln \left(\frac{8,3 \cdot 3,8}{0,19} \right) = 0,61 \text{ h} = 37 \text{ phút}$ Nồng độ etanol trong máu cao nhất: $[B]_{\max} = 3,8 \cdot (1 - e^{-8,3 \cdot 0,62}) - 0,19 \cdot 0,62 = 3,7 \text{ g.l}^{-1}$</p> | 2,0 |

Câu 4 (2 điểm): Cân bằng trong dung dịch (axit-bazơ, kết tủa, oxi hóa khử).

Trộn 10,00 mL dung dịch CH_3COOH 0,20 M với 10,00 mL dung dịch H_3PO_4 , thu được dung dịch A có $\text{pH} = 1,50$.

a) Tính $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ trong dung dịch H_3PO_4 trước khi trộn.

b) Tính độ điện li của CH_3COOH trong dung dịch A.

c) Thêm từ từ Na_2CO_3 rắn vào dung dịch A cho đến $\text{pH} = 4,0$, thu được dung dịch B. Tính số gam Na_2CO_3 đã dùng.

Cho biết: H_3PO_4 : $\text{pK}_{a1} = 2,15$; $\text{pK}_{a2} = 7,21$; $\text{pK}_{a3} = 12,32$;

CH_3COOH : $\text{pK}_a = 4,76$; $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ có $\text{pK}_{a1} = 6,35$; $\text{pK}_{a2} = 10,33$;

| HƯỚNG DẪN CHẤM | | Điểm |
|--|----------------------------|------|
| a) $\text{pH}_A = 1,50 \Rightarrow$ Không cần tính đến sự phân li của nước. Các quá trình xảy ra trong dung dịch A: | | 0,5 |
| $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ | $K_{a1} = 10^{-2,15}$ (1) | |
| $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ | $K_a = 10^{-4,76}$ (2) | |
| $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$ | $K_{a2} = 10^{-7,21}$ (3) | |
| $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$ | $K_{a3} = 10^{-12,32}$ (4) | |

| | |
|---|-----|
| <p>Vì $K_{a1} \gg K_a \gg K_{a2} \gg K_{a3}$ nên pH_A được tính theo (1):</p> $H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \quad K_{a1} = 10^{-2,15} \quad (1)$ <p>[] $(0,5C - 10^{-1,5}) \quad 10^{-1,5} \quad 10^{-1,5}$</p> $\Rightarrow \frac{10^{-1,5} \cdot 10^{-1,5}}{(0,5C - 10^{-1,5})} = 10^{-2,15}$ $\Rightarrow C_{H_3PO_4} = C = 0,346M$ | |
| <p>b) $CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^- \quad K_a = 10^{-4,76} \quad (2)$</p> <p>[] $(0,1 - x) \quad 10^{-1,5} \quad x$</p> $\Rightarrow \frac{10^{-1,5} \cdot x}{(0,1 - x)} = 10^{-4,76}$ $\Rightarrow x = 5,49 \cdot 10^{-5} M \Rightarrow \alpha_{CH_3COOH} = \frac{5,49 \cdot 10^{-5}}{0,1} \cdot 100 = 0,055\%$ | 0,5 |
| <p>c) Tại $pH = 4,00$ ta có:</p> $\frac{[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = \frac{K_{a1}}{[H^+]} = \frac{10^{-2,15}}{10^{-4}} \Rightarrow \frac{[H_2PO_4^-]}{[H_2PO_4^-] + [H_3PO_4]} = 0,986$ $\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{K_{a2}}{[H^+]} = \frac{10^{-7,21}}{10^{-4}} = 10^{-3,21} \Rightarrow [HPO_4^{2-}] \ll [H_2PO_4^-]$ $\frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{K_a}{[H^+]} = \frac{10^{-4,76}}{10^{-4}} \Rightarrow \frac{[CH_3COO^-]}{[CH_3COO^-] + [CH_3COOH]} = 0,148$ <p>Tương tự:</p> $\frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{10^{-10,33}}{10^{-4}} \ll 1 \Rightarrow [CO_3^{2-}] \ll [HCO_3^-]$ $\frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]} = \frac{10^{-6,35}}{10^{-4}} \ll 1 \Rightarrow [HCO_3^-] \ll [CO_2]$ | 0,5 |
| <p>Như vậy, khi trung hòa đến $pH = 4,00$ thì chỉ có 14,8% CH_3COOH và 98,6% nấc 1 của H_3PO_4 bị trung hòa, còn CO_3^{2-} phản ứng với H^+ của 2 axit tạo thành CO_2.</p> $2H_3PO_4 + CO_3^{2-} \longrightarrow 2H_2PO_4^- + CO_2 + H_2O$ $CH_3COOH + CO_3^{2-} \longrightarrow 2CH_3COO^- + CO_2 + H_2O$ <p>Vậy:</p> $n_{CO_3^{2-}} = 0,5 \cdot (14,8\% \cdot n_{CH_3COOH} + 98,6\% \cdot n_{H_3PO_4})$ $= 0,5 \cdot 20 \cdot 10^{-3} (14,8\% \cdot 0,1 + 98,6\% \cdot 0,173)$ $\Rightarrow n_{CO_3^{2-}} = 1,85 \cdot 10^{-3} (mol) \Rightarrow m_{Na_2CO_3} = 0,1961 (gam)$ | 0,5 |

Câu 5: (2 điểm) Một trong những thuốc thử đặc trưng để tìm ion Pb^{2+} (trong dung dịch) là Na_2CrO_4 . Cho biết, kết tủa $PbCrO_4$ màu vàng, tan được trong dung dịch $NaOH$ dư; trong khi đó, kết tủa PbS màu đen, không tan được trong dung dịch $NaOH$. Thêm từ từ 0,05 mol $Pb(NO_3)_2$ vào 1,0 L dung dịch **X** gồm 0,02 mol Na_2S và 0,03 mol Na_2CrO_4 , thu được hỗn hợp **Y** gồm phần kết tủa và phần dung dịch (coi thể tích không thay đổi khi thêm $Pb(NO_3)_2$ vào dung dịch **X**).

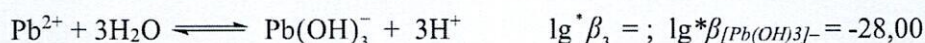
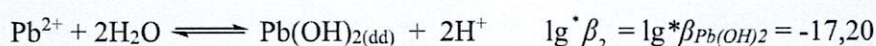
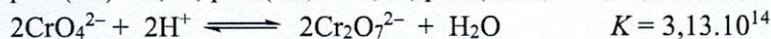
a. Tính pH của dung dịch X.

b. Bằng lập luận và đánh giá hợp lí, chứng tỏ rằng, pH phần dung dịch của Y xấp xỉ bằng 7,0.

c. Tính $[Cr_2O_7^{2-}]$ và $[Pb^{2+}]$ trong phần dung dịch của Y.

d. Trình bày cách thiết lập sơ đồ pin được ghép bởi điện cực chì (Pb) nhúng trong hỗn hợp Y và điện cực hidro tiêu chuẩn.

Cho biết: $pK_{a1}(H_2S) = 7,02$; $pK_{a2}(HS^-) = 12,90$; $pK_{a1}(HCrO_4^-) = 6,50$; $E^0_{Pb^{2+}/Pb} = -0,126V$

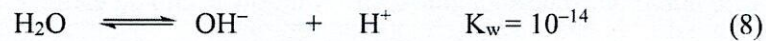
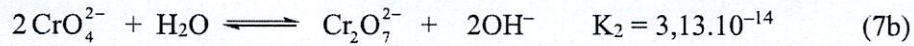
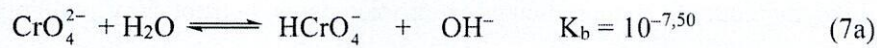
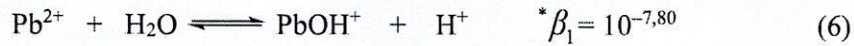


với $pK_a = -\lg K_a$; $pK_s = -\lg K_s$; ở $25^\circ C$: $2,303RT/F = 0,0592V$.

| Câu | Hướng dẫn chấm | Điểm |
|-----|---|------|
| 5. | <p>a. Các quá trình xảy ra trong dung dịch X:</p> $S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^- \quad K_{b1} = 10^{-1,1} \quad (1)$ $HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^- \quad K_{b2} = 10^{-6,89} \quad (2)$ $CrO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCrO_4^- + OH^- \quad K_b = 10^{-7,50} \quad (3)$ <p>Chú ý: K_b của (3) tính được từ pK_a của $HCrO_4^-$ và $K_w(H_2O)$.</p> $H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+ \quad K_w = 10^{-14} \quad (4)$ <p>So sánh các cân bằng (1), (2), (3) và (4) ta có:</p> <p>$K_{b1} \cdot C_{S^{2-}} \gg K_{b2} \cdot C_{HS^-} > K_b \cdot C_{CrO_4^{2-}} \gg K_w$ nên pHx được tính theo (1):</p> $S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^- \quad K_{b1} = 10^{-1,1} \quad (1)$ <p>[] 0,02 - x x x</p> <p>$\rightarrow [OH^-] = x = 0,0166 (M) \rightarrow pH = 12,22$.</p> | 0,5đ |
| | <p>b.</p> $Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow PbS \downarrow$ <p>0,05 0,02</p> <p>0,03 -</p> $Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4 \downarrow$ <p>0,03 0,03</p> <p>- -</p> <p>Trong hỗn hợp Y, phần kết tủa gồm PbS và PbCrO₄; phần dung dịch gồm Na⁺ và NO₃⁻. Từ cân bằng, ta có:</p> $2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O \quad K_1 = 3,13 \cdot 10^{14}$ $2H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + 2OH^- \quad (K_w)^2 = 10^{-28}$ $\rightarrow 2CrO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \quad K_2 = 3,13 \cdot 10^{-14}$ <p>Vì $K_{S(PbCrO_4)} \gg K_{S(PbS)}$ và vì $\beta_1 \gg \beta_2 \gg \beta_3$ nên trong hỗn hợp Y chủ yếu xảy ra các cân bằng:</p> | 0,5đ |



S S (với S là độ tan của PbCrO₄ trong Y)



Vì $K_2 = 3,13 \cdot 10^{-14}$ nhỏ, nên chấp nhận bỏ qua quá trình (7b).

So sánh các cân bằng (6), (7a) và (8) ta thấy:

$${}^*\beta_1 \cdot S^0 = {}^*\beta_1 \sqrt{K_S} = 10^{-14,65} \approx K_b \cdot S^0 = K_b \sqrt{K_S} = 10^{-14,35} \approx K_w = 10^{-14}$$

(với S_0 là độ tan của PbCrO₄ trong nước không kể các quá trình (6), (7a) và (7b)), do đó, có thể coi khả năng cho, nhận proton của các cấu tử trong hỗn hợp Y gần như tương đương nhau, vì vậy $\text{pH}_Y \approx 7,0$.

Chú ý:

Việc kiểm tra cho thấy ở $\text{pH} = 7,0$:

$$\frac{[\text{Pb}(\text{OH})_{2(\text{dd})}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = \frac{{}^*\beta_2}{[\text{H}^+]^2} = \frac{10^{-17,2}}{10^{-14}} \ll 1; \quad \frac{[\text{Pb}(\text{OH})_3^-]}{[\text{Pb}^{2+}]} = \frac{{}^*\beta_3}{[\text{H}^+]^3} = \frac{10^{-28}}{10^{-21}} \ll 1$$

nghĩa là việc tính toán bỏ qua sự tạo phức $\text{Pb}(\text{OH})_{2(\text{dd})}$ và $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ là hợp lý.

c. Tính $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ và $[\text{Pb}^{2+}]$ trong phần dung dịch của Y:

Tại $\text{pH} = 7,0$ thì:

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 3,13 \cdot 10^{14} \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]^2 \cdot [\text{H}^+]^2 = 3,13 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]^2$$

Mặt khác: $[\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = S$

Giả sử $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \ll [\text{CrO}_4^{2-}]$ thì: $[\text{CrO}_4^{2-}](1 + K_a^{-1} \cdot [\text{H}^+]) = S$

$$\rightarrow [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{S}{1 + K_a^{-1} \cdot [\text{H}^+]} \quad (a)$$

Lại có: $[\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbOH}^+] = S$

$$\rightarrow [\text{Pb}^{2+}] = \frac{S}{1 + {}^*\beta_1 \cdot [\text{H}^+]^{-1}} \quad (b)$$

Từ (a) và (b)

$$\rightarrow S = \sqrt{K_S} \cdot (1 + {}^*\beta_1 \cdot [\text{H}^+]^{-1}) \cdot (1 + K_a^{-1} \cdot [\text{H}^+]), \text{ thay các giá trị hằng số vào thu được}$$

$$S = 1,74 \cdot 10^{-7} \text{ (M)}$$

Thay giá trị S vào (a) ta có: $[\text{CrO}_4^{2-}] = 1,32 \cdot 10^{-7} \text{ (M)}$

$$\rightarrow [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 3,13 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]^2 = 3,13 \cdot (1,32 \cdot 10^{-7})^2 = 5,45 \cdot 10^{-14} \text{ (M)}$$

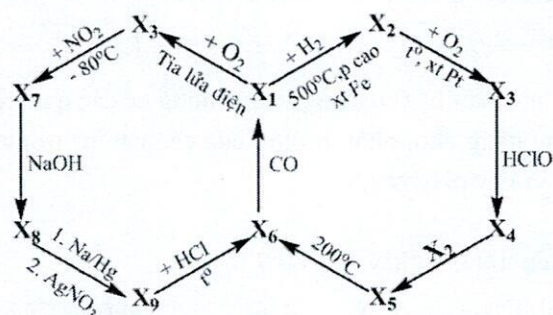
$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \ll [\text{CrO}_4^{2-}]$ (thỏa mãn giả thiết đặt ra ban đầu!)

Từ (b), ta có: $[\text{Pb}^{2+}] = 1,51 \cdot 10^{-7} \text{ (M)}$

0,5đ

| | |
|---|------|
| <p>d. Vì trong hỗn hợp Y quá trình phân li của $PbCrO_4$ là chủ yếu, nên:</p> $E_{Pb} = E_{PbCrO_4/Pb, CrO_4^{2-}} = E_{Pb^{2+}/Pb} = E_{Pb^{2+}/Pb}^0 + \frac{0,0592}{2} \lg[Pb^{2+}] = -0,328 \text{ (V)} < E_{2H^+/H_2}^0 = 0 \text{ V}$ <p>do đó điện cực Pb là anot, điện cực hydro tiêu chuẩn là catot. Vậy sơ đồ pin:</p> $(-) Pb PbS, PbCrO_4 Na^+ 0,1 \text{ M}, NO_3^- 0,1 \text{ M} H^+ 1,0 \text{ M} H_2 (p = 1 \text{ bar}) Pt (+)$ <p>1. <i>Chú thích:</i> Nếu học sinh ghi $H_2 (p = 1 \text{ atm})$ vẫn cho đủ điểm.</p> | 0,5đ |
|---|------|

Câu 6(2,0 điểm) Cho sơ đồ chuyển hóa sau:

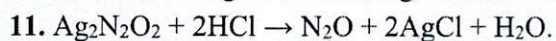
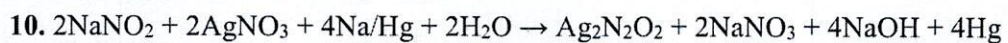
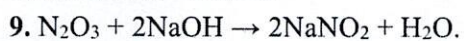
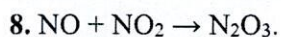
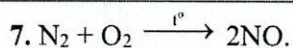


Các chất từ X_2 đến X_9 là các hợp chất của nguyên tố hóa học A. X_1 là đơn chất của nguyên tố A. Một số tính chất của X_1, X_2, X_3, X_7 được thống kê ở bảng sau:

| Chất | Màu sắc | Tính tan (dung môi nước) | Môi trường dung dịch chất (dung môi nước) | Nhiệt độ nóng chảy | Nhiệt độ sôi |
|-------|-----------|--------------------------|---|----------------------|----------------------|
| X_1 | Không màu | Ít tan | Trung tính | -210°C | -196°C |
| X_2 | Không màu | Tan tốt | Bazơ | -78°C | -33°C |
| X_3 | Không màu | Ít tan | Trung tính | -164°C | -152°C |
| X_7 | Màu xanh | Tan tốt | Axit | -102°C | $4,5^\circ\text{C}$ |

Xác định các chất từ X_1 đến X_9 . Viết các phương trình hóa học xảy ra.

| | |
|---|-----|
| $X_1: N_2;$ $X_2: NH_3;$ $X_3: NO;$ $X_4: HNO_3;$ $X_5: NH_4NO_3;$ $X_6: N_2O;$ $X_7: N_2O_3;$ $X_8: NaNO_2;$ $X_9: Ag_2N_2O_2.$ | 0,9 |
| Phương trình hóa học: 1. $N_2 (k) + 3H_2 (k) \rightleftharpoons 2NH_3 (k).$ 2. $4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow{Pt} 4NO + 6H_2O.$ 3. $2NO + 3HClO + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + 3HCl$ 4. $HNO_3 + NH_3 \rightarrow NH_4NO_3.$ 5. $NH_4NO_3 \xrightarrow{Pt} N_2O + 2H_2O.$ 6. $N_2O + CO \rightarrow CO_2 + N_2.$ | 1,1 |

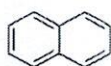


Câu 7 (2 điểm)

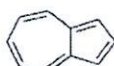
1. Sử dụng quy tắc Cram (hoặc Felkin-Anh) dự đoán cấu trúc sản phẩm chính và giải thích ngắn gọn.



2. Naphthalen không có màu và không phân cực (momen lưỡng cực = 0D). Còn azulene thì có màu xanh dương thẫm và phân cực (momen lưỡng cực = 1.08D, độ phân cực giống như HCl). Giải thích quan sát này.



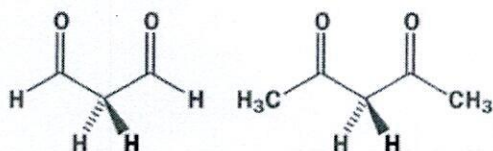
naphthalene



azulene

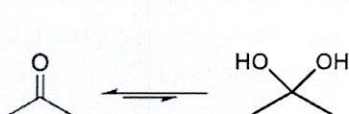
3. So sánh tính acid của các cặp chất sau:

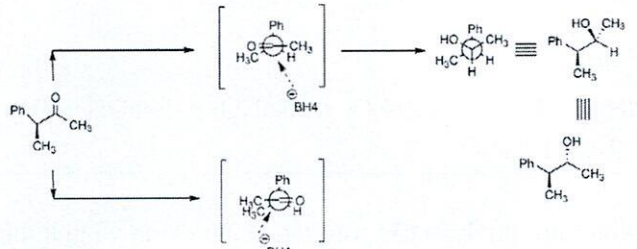
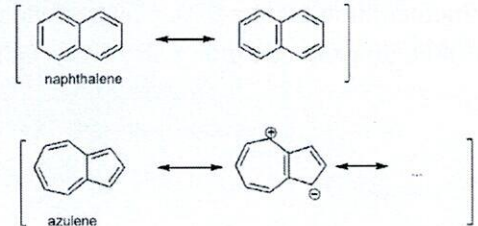

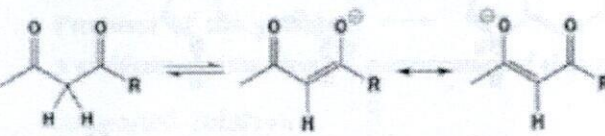
a)



b) CHF_3 và CHCl_3

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

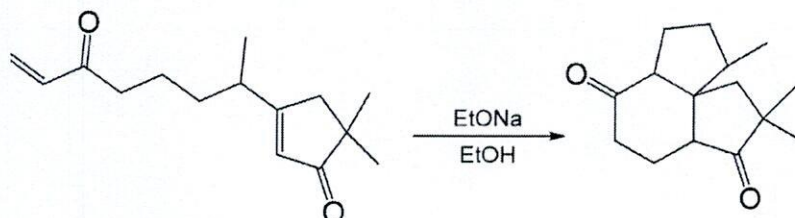


| Ý | Nội dung | Điểm |
|----|--|------|
| 1 |  <p>Cấu dạng trên là cấu dạng ưu tiên hơn, cấu dạng bên dưới kém bền do có tương tác che khuất giữa 2 nhóm Metyl nên hướng bên trên là hướng tấn công chính.</p> | 0,5 |
| 2 | <p>Sự khác biệt giữa naphthalene và azulene xuất hiện bởi các dạng cộng hưởng khác nhau của mỗi phân tử. Naphthalene không có dạng cộng hưởng mang điện tích nào, nhưng azulene thì có nhiều dạng với sự tách biệt điện tích (một trong số đó được biểu diễn dưới đây).</p>  <p>Cả hai vòng azulene đều là hệ thơm 6e ở các dạng tiêu phân mang điện, do đó nó có một lưỡng cực như minh họa dưới đây:</p>  | 0,5 |
| 3a | <p>Các axit cacbon này cho anion mà đt (-) chủ yếu trên oxi. Điện tích (-) đều được giải tỏa trên cả 2 nhóm cacbonyl. A₁ có lực axit mạnh nhất trong nhóm này vì là dạng cacbonyl đơn giản, xeton A₂ có nhóm CH₃ tạo hiệu ứng siêu liên hợp đẩy vào làm giảm hiệu quả giải tỏa đt (-)</p>  | 0,25 |
| 3b | <p>Tính acid: CHCl₃ (pka=24) > CHF₃ (pka=32)</p> <p>Do độ âm điện của flo lớn hơn nhiều so với clo nên F₃C⁻ được dự đoán là bền hơn nhiều so với dẫn xuất clo tương ứng, và CHF₃ có thể có lực acid mạnh hơn CHCl₃ rất nhiều. Tuy nhiên, thực tế thì CHCl₃ có lực acid lớn hơn, do Cl₃C⁻ được bền hóa bởi sự giải tỏa điện tích âm trong các orbital d của clo. Trái lại, nguyên tử flo không có orbital d nên F₃C⁻ kém bền hơn nhiều</p> | 0,25 |

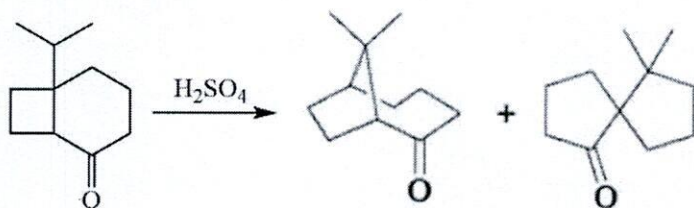
| | | |
|---|---|-----|
| 4 | Ở trong hệ bicyclic việc chuyển trạng thái lai hóa ở carbon C=O từ sp^2 sang sp^3 dẫn tới sự giải phóng phần nào sức căng góc ở vị trí này. | 0,5 |
|---|---|-----|

Câu 8: Đề xuất cơ chế cho các phản ứng sau:

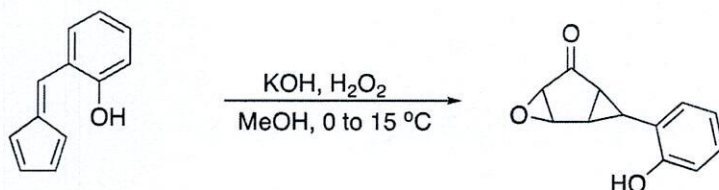
a.



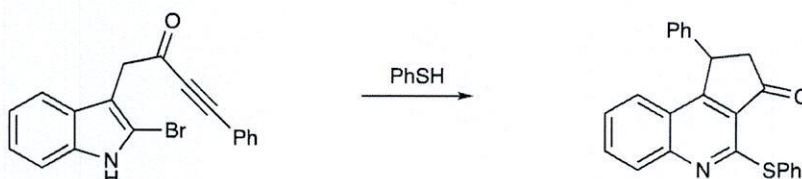
b.



c.



d.



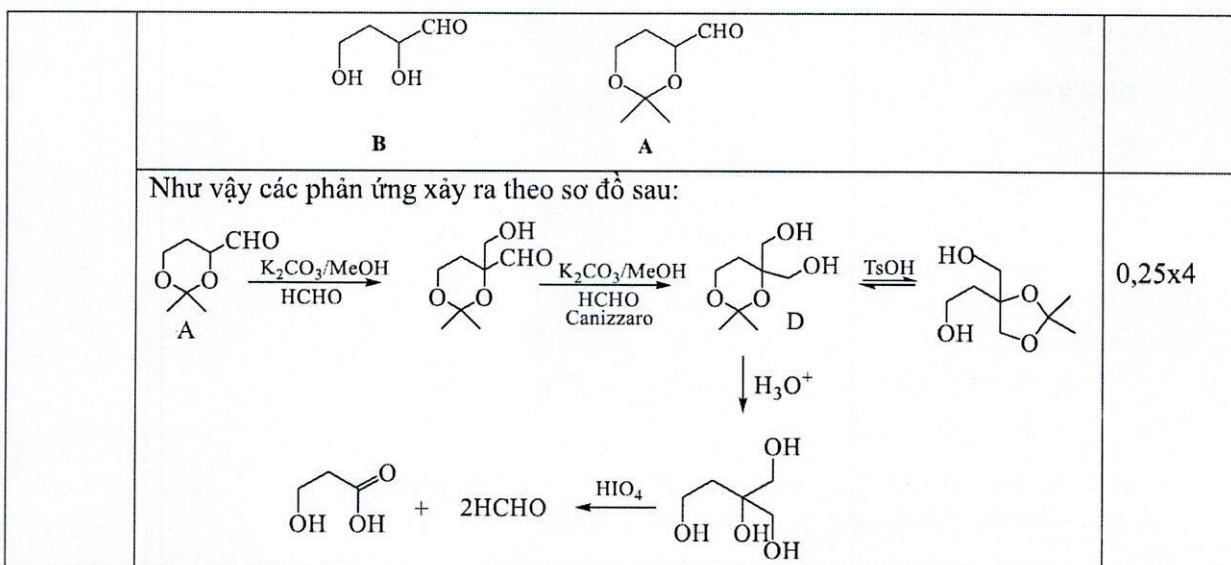
Hướng dẫn chấm

| | | |
|---|--|-----|
| a | | 0,5 |
| b | | 0,5 |

| | | |
|----------|--|------------|
| | | |
| c | | 0,5 |
| d | | 0,5 |

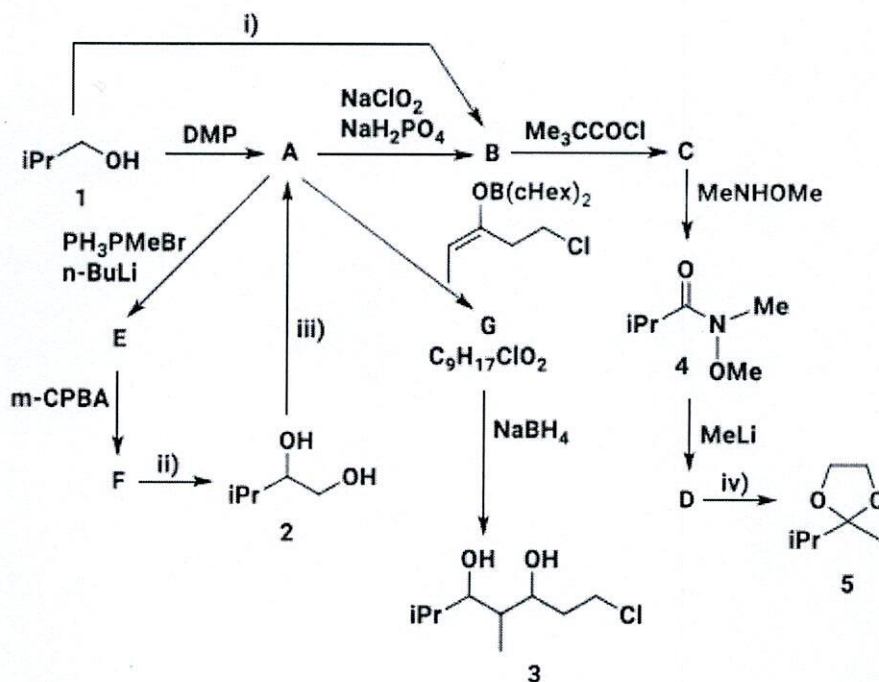
Câu 9: Hợp chất quang hoạt **A** có công thức phân tử $C_7H_{12}O_3$ dễ dàng bị thủy phân trong axit loãng cho **B** ($C_4H_8O_3$). **B** tác dụng với lượng dư HIO_4 thu được **C** ($C_3H_6O_2$) và $HCOOH$. Đun nóng **A** với $HCHO$ trong sự có mặt của $K_2CO_3/MeOH$ thì **A** sẽ chuyển thành **D** ($C_8H_{16}O_4$) 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** ($C_5H_{12}O_4$). Khi bị oxid hóa bằng lượng dư HIO_4 thì 1 mol **F** sẽ tạo thành 1 mol **G** ($C_3H_6O_3$) và 2 mol $HCHO$. Hãy xác định cấu tạo các chất chưa biết.

| | | |
|----------|---|-----|
| 9 | Dựa vào phân cắt chất B ($C_4H_8O_3$) bằng HIO_4 thu được được C ($C_3H_6O_2$) và $HCOOH$ thấy trong B phải có nhóm $-CH(OH)-CHO$. Tức là B chỉ có thể là 2,4-dihydroxybutanal và A là ketal tạo thành từ B và acetone | 1,0 |
|----------|---|-----|



Câu 10: (2,0 điểm)

Các hợp chất carbonyl là những nguồn giá trị đối với tổng hợp hữu cơ bởi chúng phản ứng được với nhiều hợp chất khác nhau, thường thì có độ chọn lọc. Trong sơ đồ phản ứng dưới đây, một số phản ứng đi từ butyl alcohol (1) đã được mô tả:



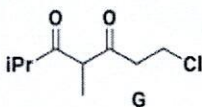
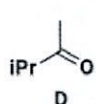
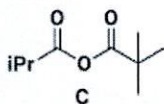
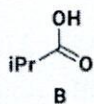
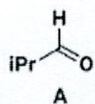
- Biểu diễn các cấu trúc A đến G.
- Đưa ra một phương án khả thi để i) tổng hợp trực tiếp B từ butyl alcohol. Hợp chất F là một epoxide.
- Xác định tác nhân ii) cần để tổng hợp diol 2 và tác nhân iii) để chuyển hóa diol 2 thành A. Gọi tên phản ứng của diol 2 thành A. (Gợi ý: Hợp chất iii) có chứa một nguyên tử halogen ở số oxid hóa cao nhất).
- Đề xuất các điều kiện phản ứng iv) cho phản ứng của D thành 5

Hướng dẫn chấm:

a) 1,0 điểm b) 0,5 điểm c) 0,25 điểm d) 0,25 điểm

Hướng dẫn

a)



b) i: oxid hóa với $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 loãng (phản ứng oxid hóa Jones), hoặc với CrO_3 , H_2SO_4 loãng, acetone hoặc với $KMnO_4$

c) ii: Acid (H_3O^+) hoặc base (OH^-) để mở vòng epoxide.

iii: Phân cắt periodate với $NaIO_4$.

iv: Ethane diol, H^+

d)