|  |  |
| --- | --- |
| **SỞ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO**  **QUẢNG NAM**  **ĐỀ CHÍNH THỨC**  *(Đề thi gồm có 06 trang)* | **KỲ THI HỌC SINH GIỎI THPT CHUYÊN**  **VÀ CHỌN ĐỘI TUYỂN DỰ THI HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA**  **Năm học 2019-2020**  **Môn thi** : **HÓA HỌC**  **Thời gian** :180 phút *(Không kể thời gian giao đề)*  **Ngày thi** : 09/10/2019 |

***Cho biết:*** Hằng số Faraday F = 96485 C/mol; Số Avogađro NA = 6,02.1023 mol-1; T(K) = toC + 273;

Hằng số Planck h = 6,626.10-34 J.s; Tốc độ ánh sáng c = 3.108 m.s-1.

Nguyên tử khối của H = 1; N = 7; C = 12; O = 16; F = 19; S = 32; Cl = 35,5; K = 39; Ca = 40; Cu = 63,54.

**Câu I.** *(2,0 điểm)*

**I.1.** Năm 1888, Rydberg và Ritz đã đưa ra một công thức kinh nghiệm để xác định vị trí của các vạch phổ hiđro bằng sự hấp thụ ánh sáng: 

Trong đó: λ là bước sóng, R là hằng số Rydberg, n1 và n2 là các số tự nhiên.

Năm 1913, Bohr phát triển mô hình nguyên tử hiđro. Mô hình này dựa trên giả thiết nguyên tử có electron chuyển động theo quỹ đạo tròn xác định quanh hạt nhân mà không có sự phát xạ năng lượng. Sự chuyển electron từ quỹ đạo n1 đến n2 kèm theo sự hấp thụ hoặc phát xạ ánh sáng (photon) với bước sóng cụ thể. Thế năng của electron trong trường lực hạt nhân là En =  .

Trong đó: e = 1,6.10-19 C, εo = 8,85.10-12 F/m, rn: bán kính quỹ đạo thứ n và rn  = ao.n2 với ao là bán kính quỹ đạo đầu tiên của Bohr. Biết động năng của electron trong nguyên tử hiđro bằng một nửa thế năng và có dấu ngược lại.

Cho hằng số R = 0,01102 nm-1 .

**1.** Tính năng lượng của 1 mol nguyên tử hiđro ở trạng thái cơ bản.

**2.** Tính bán kính Bohr ao và khoảng cách ngắn nhất giữa quỹ đạo thứ 2 và thứ 3.

**3.** Tính năng lượng ion hóa của nguyên tử hiđro.

**I.2.**

**1.** Hoàn thành các phản ứng hạt nhân sau:

**a.** 18O + p → *…*+ n **b.**  … +  → 18F + α

**c.** 19F +  → 20F + … **d.** 16O + … → 18F + p + *n*

**2.** Phản ứng **(a)** ở trên được dùng để tổng hợp 18F (chu kì bán hủy của 18F là 109,7 phút), nguyên liệu sử dụng là nước được làm giàu H218O. Sự có mặt của nước thường H216O dẫn tới phản ứng phụ với 16O và hình thành đồng vị 17F.

**a.** Tính hiệu suất gắn 18F vào D-glucozơ nếu hoạt độ phóng xạ ban đầu của một mẫu 18F là 600 MBq và hoạt độ phóng xạ của 18F-2-đeoxi-D-glucozơ (FDG) sau khi gắn là 528,3 MBq. Thời gian tổng hợp là 3,5 phút.

**b.** Thời gian bán hủy sinh học của 18F-2-đeoxi-D-glucozơ là 120 phút. Tính hoạt độ phóng xạ còn lại theo MBq trong bệnh nhân sau một giờ tiêm FDG? Biết hoạt độ phóng xạ ban đầu là 450 MBq.

**Câu II.** *(2,0 điểm)*

**II.1**. Ba nguyên tố flo, clo và oxi tạo thành nhiều hợp chất với nhau:

(a) ClO2F (b) ClOF3 (c) OF2 (d) ClF5 (e) ClF3

**1.** Với mỗi chất trên hãy viết công thức cấu tạo Lewis, nêu dạng hình học theo mô hình.

**2.** Xác định trạng thái lai hóa của nguyên tử trung tâm.

|  |  |
| --- | --- |
| **II.2.** Ngày nay Cu2O được sử dụng rộng rãi trong pin mặt trời do giá thành rẻ và không độc hại. Cho hai hình ảnh về mạng tinh thể Cu2O, với hằng số mạng là 427,0 pm.  **1.** Cho biết nguyên tử nào là nguyên tử Cu (A hay B)? Cho biết kiểu kết tinh cơ bản của các nguyên tử A và các nguyên tử B (lập phương đơn giản, lập phương tâm khối, lập phương tâm mặt, kim cương) và số phối trí của mỗi loại nguyên tử? |  |

**2.** Tính khối lượng riêng của Cu2O?

**3.** Một khuyết tật mạng phổ biến của Cu2O là thiếu một vài nguyên tử Cu trong khi mạng tinh thể của oxi không thay đổi. Trong một mẫu nghiên cứu, có 0,2% nguyên tử Cu được tìm thấy ở trạng thái oxi hóa +2. Tính phần trăm vị trí Cu thông thường bị khuyết trong mẫu tinh thể? Cho biết giá trị x trong công thức thực nghiệm của tinh thể Cu2-xO?

**Câu III.** *(2,0 điểm)*

**III.1**. N2O4 là một thành phần quan trọng của nhiên liệu tên lửa. Tại điều kiện thường, NO2 là chất khí, có màu nâu đỏ. Khi làm lạnh NO2, màu nâu đỏ giảm. Ở nhiệt độ sôi (ts = 21oC) chỉ còn màu nâu nhạt và trở nên không màu ở trạng thái rắn. NO2 nằm cân bằng với N2O4 theo phương trình sau:

N2O4(k)  2NO2(k); ∆Ho = 57kJ.mol-1; ∆So = 176 J.mol-1.K-1 ở 25oC.

**1.** Giải thích tại sao: NO2 có màu trong khi N2O4 không màu và sự thay đổi màu sắc khi làm lạnh NO2?

**2.** Giả sử hỗn hợp có áp suất tổng không đổi là 1 atm và trong khoảng nhiệt độ khảo sát ∆Ho, ∆So không phụ thuộc vào nhiệt độ.

**a.** Tính áp suất riêng phần của NO2 và N2O4 ở 25oC?

**b.** Tại nhiệt độ nào thì nồng độ NO2 và N2O4 bằng nhau?

**III.2.** Nạp 10,0 mmol but-1-in vào một lò phản ứng có thể tích thay đổi được với Vo = 0,1 m3 chỉ chứa không khí ở P = 1,0 atm và T = 298K. Tiến hành đốt cháy hoàn toàn hiđrocacbon này ở điều kiện đoạn nhiệt đẳng áp (là phản ứng duy nhất xảy ra trong điều kiện này). Sau khi đốt cháy hoàn toàn thì trong bình phản ứng chỉ chứa cacbonic, hơi nước, nitơ và oxi.

**1.** Tính entanpy tiêu chuẩn của phản ứng ở 298K (theo kJ.mol-1). Từ đó suy ra lượng nhiệt tỏa ra tương ứng với số mol but-1-in nạp vào.

**2.** Tính số mol các chất có trong bình phản ứng sau khi quá trình đốt cháy xảy ra hoàn toàn. Giả sử không khí là hỗn hợp của oxi và nitơ với tỉ lệ mol lần lượt là 1 : 4.

**3.** Tính nhiệt độ cực đại trong bình sau phản ứng cháy.

**Cho các dữ kiện nhiệt động ở điều kiện tiêu chuẩn, 298K.**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Chất | C4H6(k) | CO2(k) | H2O(k) | O2(k) | N2(k) |
| (kJ.mol-1) | 165,2 | -393,5 | -241,8 | 0 | 0 |
| Cp (J.K-1.mol-1) | 13,5 | 46,6 | 41,2 | 32,2 | 27,6 |

Giả sử các giá trị nhiệt dung và nhiệt tạo thành không phụ thuộc nhiệt độ.

**Câu IV.** *(2,0 điểm)*

NO là chất gây ô nhiễm không khí, thường được hình thành chủ yếu từ sấm sét và do quá trình đốt cháy nhiên liệu của động cơ. Ở nhiệt độ cao, NO có thể phản ứng với H2 tạo ra khí N2O là một chất gây ra hiệu ứng nhà kính:

2 NO (k) + H2 (k) → N2O (k) + H2O (k) (1)

**IV.1.** Để nghiên cứu động học của phản ứng ở 820oC, tốc độ đầu của phản ứng tại các áp suất ban đầu khác nhau của NO và H2.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Thí nghiệm | Áp suất đầu, torr | | Tốc độ đầu  hình thành N2O, torr.s-1 |
|  |  |
| 1 | 120,0 | 60,0 | 8,66.10-2 |
| 2 | 60,0 | 60,0 | 2,17.10-2 |
| 3 | 60,0 | 180,0 | 6,62.10-2 |

**Bài tập này không sử dụng nồng độ. Dùng đơn vị áp suất là torr, đơn vị thời gian là giây.**

**1.** Viết biểu thức tốc độ phản ứng và tính hằng số tốc độ phản ứng.

**2.** Tính tốc độ tiêu thụ ban đầu của NO ở 820oC khi hỗn hợp ban đầu có áp suất riêng phần của NO bằng 2,00.102 torr và của H2 bằng 1,00.102 torr.

**3.** Tính thời gian để áp suất riêng phần của H2 giảm đi một nửa, nếu áp suất ban đầu của NO là 8,00.102 torr và của H2 là 1,0 torr ở 820oC

**IV.2.** Người ta đề nghị cơ chế sau đây cho phản ứng giữa NO và H2:

2 NO (k)  N2O2 (k)

N2O2 (k) + H2 (k) N2O (k) + H2O (k)

**1.** Sử dụng phương pháp gần đúng trạng thái dừng, từ cơ chế trên hãy rút ra biểu thức của định luật tốc độ cho sự hình thành N2O.

**2.** Trong điều kiện nào thì định luật tốc độ tìm được có thể đơn giản hóa trở thành định luật tốc độ thực nghiệm ở phần **IV.1**.

**Câu V**. *(2,0 điểm)*

**V.1.** Một pin nhiên liệu được hình thành khi đốt cháy metanol, chất dẫn điện là dung dịch axit loãng. Thế điện cực chuẩn của pin ở 298K là 1,21V và ở 373K giảm 10mV. Nhiệt độ chuẩn 298K và áp suất 1 bar.

**1.** Viết các bán phản ứng tại anot và catot. Viết phản ứng tổng quát xảy ra trong pin.

**2.** Sử dụng phương trình Van’t Hoff, hãy tính ∆Ho và ∆So của phản ứng trong pin metanol ở 298K với hệ số nguyên tối giản ở phản ứng đốt cháy.

Giả sử entanpy và entropy không phụ thuộc vào nhiệt độ.

**V.2.** Bromothymol xanh là chất chỉ thị được dùng để đánh giá chất lượng nước của các hồ cá. Phổ hấp thụ của bromothymol xanh được thể hiện trên hình:

|  |  |
| --- | --- |
|  | Đường 1: Ứng với dạng bazơ.  Đường 2: Ứng với dạng axit. |

Điểm đẳng quang của chất chỉ thị là bước sóng tại đó dạng axit và dạng bazơ của chất chỉ thị có hệ số hấp thụ phân tử (ε) giống nhau. Điểm này giúp xác định nồng độ tổng của chất chỉ thị trong dung dịch.

Dung dịch đo quang được chuẩn bị như sau: Lấy 4 mL dung dịch gốc có nồng độ 1,0093 mM trộn với 6 mL dung dịch HCl 0,1M. Mật độ quang đo được ở bước sóng 500 nm (điểm đẳng quang) và cuvet có bề dày l = 1 cm là 0,166.

**1.** Tính hệ số hấp thụ phân tử ε500 theo L.mol-1.cm-1

**2.** Mỗi thí nghiệm trộn 5 mL dung dịch gốc có nồng độ 1,0093 mM với 5 mL dung dịch đệm. Phổ được ghi lại và giá trị mật độ quang được xác định.

**Sự hấp thụ cực đại của bromothymol xanh tại các bước sóng với pH = 6,90.**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| λ (nm) | A | εaxit (L.mol-1.cm-1) | εbazơ (L.mol-1.cm-1) |
| 450 | 0,338 | 1129 | 238 |
| 615 | 0,646 | 2,70 | 2603 |

Từ các giá trị đo ở bảng trên, hãy tính nồng độ dạng axit tại bước sóng λ = 450 nm và nồng độ dạng bazơ tại bước sóng λ = 615 nm.

**Câu VI.** *(2,0 điểm)*

**VI.1.** CaF2 tan kém nhất trong các florua của kim loại kiềm và kim loại kiềm thổ.

**1.** Tính độ tan của CaF2 trong nước theo mg/L?

**2.** Độ tan của CaF2 thay đổi thế nào trong dung dịch axit? Tính độ tan của CaF2 trong dung dịch có pH = 1 theo mg/L?

Cho biết ở 25oC: Tích số tan Ks(CaF2) = 10-10,40; pKa (HF) = 3,17.

**VI.2.** Cho hai hỗn hợp A và B. Hỗn hợp A chứa Na2CO3 và NaHCO3. Hỗn hợp B chứa Na2CO3 và NaOH. Hòa tan một trong hai hỗn hợp này vào nước và pha thành 100 mL dung dịch. Chuẩn độ 20,00 mL dung dịch thu được bằng dung dịch HCl 0,200 M với chất chỉ thị phenolphtalein, hết 36,15 mL HCl. Nếu sử dụng chất chỉ thị metyl da cam thì thể tích HCl tiêu thụ là 43,8 mL.

**1.** Hãy cho biết phản ứng nào xảy ra khi dung dịch chuyển màu và hỗn hợp phân tích là hỗn hợp A hay B? Giải thích.

**2.** Xác định thành phần phần trăm khối lượng của hỗn hợp đã phân tích.

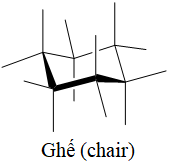
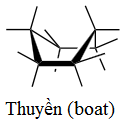
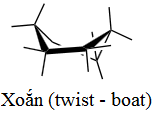
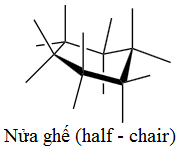
**3.** Tính thể tích dung dịch HCl 0,2M cần để chuẩn độ 20 mL dung dịch phân tích ở trên đến pH = 6,5.

***Cho biết:*** Khoảng chuyển màu của phenolphtalein: pH = 8,3 đến 10,0; của metyl da cam: pH = 3,1 đến 4,4.

pKa1(CO2 + H2O)= 6,35; pKa2(CO2 + H2O)= 10,33.

**Câu VII.** *(2,0 điểm)*

**VII.1.** Xiclohexan có thể tồn tại ở một số dạng như: dạng ghế (chair), dạng thuyền (boat), nửa ghế (half-chair), xoắn (twist-boat):

*Trans*-4-floxiclohexanol tồn tại chủ yếu ở dạng ghế, trong khi đồng phân *cis* tồn tại chủ yếu ở dạng xoắn. Hãy giải thích ngắn gọn.

**VII.2.** So sánh các tính chất của mỗi cặp chất sau và giải thích ngắn gọn:

**1.** Giá trị pKa1 và pKa2 của axit oxalic (HOOC-COOH) và axit glutaric (HOOC-CH2-CH2-CH2-COOH).

**2.** Độ tan trong nước của THF (tetrahiđrofuran) và đietyl ete.

**3.** Nhiệt độ sôi của chất **1** và **2**.

**Câu VIII.** *(2,0 điểm)*

**VIII.1.** Đề xuất cơ chế cho các phản ứng sau:





**VIII.2.** Cacben là tiểu phân có nguyên tử cacbon còn 2 electron chưa tham gia liên kết. Cacben tồn tại ở 2 dạng cấu trúc là singlet (2 electron không liên kết thuộc cùng 1 AO) và triplet (2 electron không liên kết thuộc 2 AO). Cơ chế phản ứng của cacben metylen singlet và triplet với ankan có sự khác nhau. Metylen singlet phản ứng với ankan không có sự chọn lọc giữa các bậc H trong khi đó metylen triplet có sự chọn lọc, ưu tiên bậc III > bậc II > bậc I. Đề xuất cơ chế phản ứng của ankan với cacben metylen singlet và triplet.



**Câu IX.** *(2,0 điểm)*

**IX.1.** Trong tế bào, hợp chất glutathione đóng vai trò là chất chống oxi hóa. Glutathione phản ứng mạnh với các tác nhân oxi hóa gây hại cho tế bào. Cấu trúc của glutathione như sau:



**1.**Hãy cho biết glutathione được cấu tạo từ các đơn vị amino axit nào?

**2.**Khi tác dụng với các chất oxi hóa, chuyển hóa thành sản phẩm **3** (C20H30N6O12S22-). Đề xuất công thức cấu tạo của **3**.

**3.** Đề xuất cơ chế phản ứng của glutathione với peoxit R-O-O-R.

**IX.2.**

**1.** Năm 1911, Wilstatter đã tổng hợp được xicloocta-1,3,5,7-tetraen từ amin vòng theo sơ đồ sau:





**2.** Từ axit 2-oxoxiclohexancacboxylic và các hợp chất vô cơ cần thiết, viết sơ đồ tổng hợp lysin.



**Câu X.** *(2,0 điểm)*

**X.1.** Khi tiến hành metyl hóa D-glucozơ bằng CH3OH (xúc tác HCl khan), lượng sản phẩm metyl α-D-glucopiranozit thu được cao hơn so với sản phẩm metyl β-D-glucopiranozit. Hãy giải thích ngắn gọn. Viết cơ chế phản ứng metyl hóa D-glucozơ bằng CH3OH (xúc tác HCl khan), tạo thành sản phẩm metyl α-D-glucopiranozit.

**X.2.** Xác định công thức các chất trong sơ đồ tổng hợp sau:







Xác định công thức cấu tạo các chất trong sơ đồ phản ứng.

***Cho biết:*** Tác nhân CaCO3, Me-CO-NMe2 có tác dụng tách hiđro halogenua.

**-------------- HẾT --------------**

*- Thí sinh được sử dụng bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học.*

*- Cán bộ coi thi không giải thích gì thêm.*

|  |  |
| --- | --- |
| Họ và tên thí sinh:………………………………………………………. | Số báo danh: ……………… |
| Họ và tên giám thị số 1:………………………………………………… | Chữ ký:……………………. |
| Họ và tên giám thị số 2:………………………………………………… | Chữ ký:……………………. |

|  |  |
| --- | --- |
| **SỞ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO**  **QUẢNG NAM** | **KỲ THI HỌC SINH GIỎI THPT CHUYÊN**  **VÀ CHỌN ĐỘI TUYỂN DỰ THI HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA**  **Năm học 2019-2020** |

**HƯỚNG DẪN CHẤM VÀ ĐÁP ÁN**

**Môn: HÓA HỌC**

***(Hướng dẫn chấm này gồm có 11 trang)***

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **Câu I** |  | **2,0** |
| **I.1**  **1 điểm** | **1.** Năng lượng nguyên tử H ở trạng thái cơ bản: -EH = hc/λ = hc.R  với n1 = 1, n2 = ∞  → EH = - hc/λ = - hc.R = - 6,626.10-34.3.108.0,01102.109  = - 2,19.10-18 J | **0,125** |
| Năng lượng của một mol nguyên tử H:  E = NA.EH = 6,02.1023. (- 2,19.10-18) = - 1,32.106 J | **0.125** |
| **2.** Năng lượng toàn phần của nguyên tử = động năng (Eđ) + thế năng (Et)  E = Eđ + Et = = -= - 2,19.10-18 | **0,125** |
| - = -2,19.10-18 → ao = 5,26.10-11 m = 52,6pm | **0,125** |
| Khoảng cách giữa hai quỹ đạo 2 và 3 là r3 – r2 = ao.32 - ao.22 = 5ao = 263 pm. | **0,25** |
| **3.** Năng lượng ion hóa là năng lượng cần để tách một electron ở trạng thái cơ bản (n1 = 1) ra xa vô cùng (n2 = ∞).  I = E∞ - E1 = -E1 = -EH = - hc.R = 6,626.10-34.3.108.0,01102.109  = 2,19.10-18 J  **Hoặc bằng 13,6 eV** | **0,25** |
| **I.2**  **1 điểm** | **1.** *a.* 18O + p → 18F + n  *b.* 20Ne +  → 18F + α  *c.* 19F +  → 20F +  *d.* 16O + α → 18F + p + *n*  **Viết đúng mỗi phản ứng được 0.125** | **0.125\*4**  **=**  **0,5** |
| **2. a.** Hoạt độ phóng xạ của mẫu sau 3,5 giờ là:  A3,5 = Ao.= 600.= 586,9 MBq | **0,125** |
| Hiệu suất = 528,2/586,9 = 0,900 hay 90,0%. | **0.125** |
| **2. b.** Chất phóng xạ được bài tiết qua quá trình phân rã phóng xạ và qua các cơ quan bài tiết. Quá trình này có thể xem như một phản ứng động học song song bậc nhất với hằng số tốc độ phản ứng k = k1 + k2 = ln2/109,7 + ln2/120 | **0,125** |
| A60 = Ao. = 450.= 217,8 MBq. | **0.125** |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu II** |  | **2,0** |
| **II.1**  **1 điểm** | |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | | **Chất** | **CTCT Lewis** | **Dạng hình học** | **Lai hóa** | | *a.* ClO2F |  | chóp tam giác | lai hóa sp3 | | *b.* ClOF3 |  | cấu trúc bập bênh | lai hóa sp3d | | *c.* OF2 |  | cấu trúc góc | lai hóa sp3 | | *d.* ClF5 |  | tháp vuông | lai hóa sp3d2 | | *e.* ClF3 |  | chữ T | lai hóa sp3d |   ***Mỗi chất trả lời đầy đủ cả 3 ý: CT Lewis, dạng hình học và trạng thái lai hóa được 0.2 điểm***  ***Nếu chỉ viết đúng CT Lewis của 1 chất được 0.1 điểm*** | **1,0** |
| **II.2**  **1 điểm** | **1.** Hình vẽ cho thấy trong mỗi ô mạng, có 4 nguyên tử B, 2 nguyên tử A | **0,125** |
| → B là Cu (A là O). | **0,125** |
| Oxi kết tinh kiểu mạng lập phương tâm khối, số phối trí của oxi = 4 | **0,125** |
| Cu kết tinh kiểu mạng lập phương tâm mặt, số phối trí của Cu = 2.  **(Nếu chỉ trả lời đúng 2 kiểu mạng tinh thể của Cu và O được 0,125 điểm)** | **0,125** |
| **2.** Trung bình mỗi ô mạng cơ sở có 2 phân tử Cu2O.  Khối lượng riêng: D ==  **(Nếu lấy Cu = 64 thì D = 6,143 vẫn được 0,25 điểm)** | **0,25** |
| **3.** Cứ 1000 nguyên tử Cu có 998 Cu(I) và 2 nguyên tử Cu(II). Để cân bằng điện tích với anion sẽ phải có 2 vị trí của Cu bị khuyết. Vậy % vị trí Cu bị khuyết là 2/1002 ≈ 0,2%. | **0,125** |
| Cu bị khuyết 0,2% → x/2 = 0,002 → x = 0,004. | **0,125** |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu III** |  | **2,0** |
| **III.1**  **1 điểm** | **1.** Trong phân tử NO2, trên nguyên tử N còn một electron tự do, electron dễ bị kích thích bởi ánh sáng nhìn thấy nên hợp chất có màu. | **0,25** |
| Do N2O4(k)  2NO2(k) ∆H = 57kJ.mol-1 là quá trình thu nhiệt nên khi hạ thấp nhiệt độ cân bằng chuyển dịch theo chiều tỏa nhiệt (chiều nghịch) tức là chiều tạo ra N2O4 nên màu của hỗn hợp sẽ giảm dần và trở nên không màu. | **0,25** |
| **2.** *a.* Ở 25oC ∆Go = ∆Ho - T∆So = 57000 – 176.298 = 4552 J/mol  ∆Go  = -RTlnK → K= =  = 0,159 | **0,125** |
| Cân bằng: N2O4(k) 2NO2(k)  Có K =  =  = 0,159 →  = 0,327 atm;  = 1-  = 0,673 atm | **0.125** |
| **2.** *b.* P=CRT, khi nồng độ bằng nhau nghĩa là áp suất riêng phần của hai khí bằng nhau = 1/2 atm = 0,5 atm.  K2 =  =  → K2 = 0,5 khi đó nhiệt độ là T2 | **0,125** |
| Áp dụng phương trình Van’t Hoff :  → → T2 = 313,6K hay 40,6oC | **0.125** |
| **III.2**  **1 điểm** | **1.** Phản ứng xảy ra theo phương trình: C4H6(k) + 5,5 O2(k) → 4 CO2(k) + 3 H2O(k)  = 4(CO2) + 3 (H2O) -  (C4H6) = -2464,6 kJ/mol. | **0,125** |
| Ứng với 0,01 mol C4H6 thì nhiệt lượng tỏa ra sẽ là 24,646 kJ. | **0.125** |
| **2.** Tổng số mol khí trước khi nạp but-1-in vào bình: n = PV/RT = 4,090 mol  n(O2) = 4,090/5 = 0,818 mol, n(N2) = 3,272 mol | **0,125** |
| Sau khi đốt cháy: n(N2) = 3,272 mol; n(CO2) = 0,01 x 4 = 0,04 mol; n(H2O) = 0,03 mol;  n(O2) dư = 0,818 – 0,01x5,5 = 0,763 mol. | **0.125** |
| **3.** Gọi Tx là nhiệt độ cực đại của bình sau khi quá trình đốt cháy xảy ra hoàn toàn. Do sự đốt cháy là đoạn nhiệt nên không có sự trao đổi nhiệt với bên ngoài, tức ở đây  Q = ∆H = 0.  Từ đó ta có chu trình sau: | **0,125** |
| Với  =  +  +  +  =0,04 x 46,6(Tx– 298)+0,03x 41,2(Tx–298) + 0,763 x 32,2(Tx – 298) + 3,272 x 27,6(Tx–298) | **0,125** |
| Theo chu trình Hess: 0,01.(298K) +  = ∆H = 0  0,04 x 46,6(Tx – 298) + 0,03 x 41,2(Tx – 298) + 0,763 x 32,2(Tx – 298) + 3,272 x 27,6(Tx – 298) = - 0,01.(298K) = 24646 | **0,125** |
| → Tx = 507K | **0,125** |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu IV** |  | **2,0** |
| **IV.1**  **1 điểm** | **1.** v = k∙ a = 2 b = 1 | **0,25** |
| TN1: k1 =  = 1,00.10-7 torr-2.s-1  TN2: k2 = 1,00.10-7 torr-2.s-1  TN3: k3 = 1,02.10-7 torr-2.s-1  → k = 1,01.10-7 torr-2.s-1  **(Nếu chỉ tính k trong 1 TN được 0,125đ và không chấm câu IV.1.2 và IV.1.3)** | **0,25** |
| **2.** v = vNO/2 = 1,01.10-7.(2,00x102)2.1,00x102 = 0,404 torr.s-1  → vNO = 0,808 torr.s-1 | **0,25** |
| **3.** P(NO) ≫ P(H 2) ⇒ v = k’ .P(H2) với k’ = k .P(NO)2  **(có thể trình bày bằng lời)** | **0,125** |
| k’ = 1,01.10-7 torr-2.s-1.(8,00x102 torr)2 = 0,065 s-1  t1/2 = ln2/k’ t1/2 = 10,7 s | **0,125** |
| **IV.2**  **1 điểm** | **1.** Tốc độ hình thành N2O:  Áp dụng nguyên lí trạng thái dừng cho N2O2:  =0 | **0,25** |
| → p(N2O2) =  → | **0,25** |
| Vậy | **0,25** |
| **2.** Khi k-1 ≫ k2.p(H2) thì định luật tốc độ tìm được sẽ trùng với định luật tốc độ thực nghiệm ở phần **IV.1**. | **0,25** |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu V** |  | **2,0** |
| **V.1**  **1 điểm** | **1.** Anot: CH3OH + H2O → 6H+ + CO2 + 6e  Catot: 4H+ + O2 + 4e → 2H2O  Phản ứng tổng quát: 2 CH3OH + 3 O2 → 2 CO2 + 4 H2O | **0,25** |
| **2.** Phương trình Van’t Hoff:  và →  →  = R.= = -1447,0 kJ.mol-1 | **0,25** |
| = -nFEo = - 12.96485.1,21 = - 1401,0 kJ.mol-1 | **0,25** |
| = -154,4 J.K-1.mol-1 | **0,25** |
| **V.2**  **1 điểm** | **1.** C =  =  = 0,40372mM | **0,125** |
| A = εlC → ε = == 411 L.mol-1.cm-1 | **0.25** |
| **2.** Giả sử chỉ thị có dạng HIn trong môi trường axit và In trong môi trường bazơ.  C =  =  = 0,50465 mM | **0,125** |
| Tại 615nm A1 = .l.[In] + .l.[HIn]0,646 = 2603.[In] + 2,7.(0,50465.10-3-[In]) → [In] = 0,2479mM | **0.25** |
| Tại 450nm A2= .l.[In]+.l.[HIn]0,338=238.(0,50465.10-3-[HIn]) +1129[HIn] → [HIn]= 0,2445mM | **0,25** |
| **Câu VI** |  | **2,0** |
| **VI.1**  **1 điểm** | **1.** Gọi độ tan của CaF2 là S. Xét cân bằng  CaF2  Ca2+ + 2F-  S S 2S  Ks = [Ca2+][F-]2 = S (2S)2 = 4S3 = 10-10,40 | **0,25** |
| → S = 2,15.10-4 M  = **16,77 mg/L**. | **0.125**  **0.125** |
| **2.** CaF2 trong dung dịch axit, tồn tại các cần bằng:  CaF2  Ca2+ + 2F- (1)  HF  H+ + F- (2) | **0.125** |
| Môi trường axit làm cân bằng (2) chuyển dịch về phía tạo HF nên cân bằng (1) chuyển dịch sang phải dẫn đến độ tan của CaF2 trong dung dịch axit tăng lên so với trong nước.  Ta có: C(F-) = 2S = [HF] + [F-] → [F-] = C(F-).  [F-] = 2S.  và [Ca2+] = S | **0.125** |
| Vậy Ks = [Ca2+][F-]2  = S.( 2S.)2 = 10-10,40→ S = 6,04.10-3 M | **0,125** |
| = **471,12 mg/L**. | **0.125** |
| **VI.2**  **1 điểm** | **1.** Do = 103,98 nên có thể chuẩn độ từng nấc đối với đa bazơ CO32-.  ≈ 8,3 = pH chuyển màu của phenolphthalein  → Khi chuẩn độ hết nấc 1, thành phần dung dịch là HCO3-. Và tại giá trị pH chuyển màu của metyl da cam (pT = 4,0), phép chuẩn độ dừng ở nấc 2. Các phản ứng xảy ra   * Tại nấc 1 : H+ + OH- → H2O   H+ + CO32- → HCO3-   * Tại nấc 2 : H+ + HCO3- → H2CO3 | **0.125** |
| Căn cứ vào quan hệ thể tích tiêu thụ của thuốc thử (HCl) tại hai điểm dừng chuẩn độ là V1 (khi dùng phenolphtalein) và V2 (khi dùng metyl da cam):  + Nếu mẫu phân tích chỉ có CO32 – thì V2 ≈ 2V1.  + Nếu trong mẫu chứa CO32 – và HCO3 – thì V2 > 2V1.  + Nếu mẫu phân tích gồm CO32 – và OH – thì V2 < 2V1.  Theo bài ra ta thấy V2 < 2 V1. Vậy hỗn hợp phân tích là hỗn hợp B. | **0,125** |
| **2.** 20.(+ ) = 36,15. 0,20  20.(2+ ) = 43,8 .0,20  → = 0,0765 M ,  = 0,2850 M | **0,125** |
| %m (Na2CO3) = 100% = 41,6%;  %m (NaOH) = 100% - 41,6% = 58,4% | **0.125** |
| **3.**  → bỏ qua nồng độ của  ≈ 1→ Thành phần của hệ gồm H2CO3 và HCO3- | **0.125** |
| → phần HCO3- bị trung hòa chính là lượng H2CO3 tạo thành  → tính được % HCO3- bị trung hòa: | **0.125** |
| Vậy VHCl cần dùng để chuẩn độ 20,00 ml dung dịch B đến pH = 6,50 là  0,2.VHCl = 20.(1,4145.+ )  → VHCl = = 39,32 ml. | **0,25** |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu VII** |  | **2,0** |
| **VII.1**  **0,5 điểm** | *Trans*-4-floxiclohexanol tồn tại chủ yếu ở dạng ghế với hai nhóm thể ở vị trí liên kết *e*, khi đó sức căng vòng và tương tác đẩy của các nhóm thế nhỏ nhất | **0,25** |
| *Cis*-4-floxiclohexanol tồn tại chủ yếu ở dạng xoắn vì F và nhóm –OH tồn tại liên kết H nội phân tử:    Trong các cấu dạng của xiclohexan, bền nhất là cấu dạng ghế, sau đó đến cấu dạng xoắn. Cấu dạng xoắn sẽ giúp rút ngắn khoảng cách giữa nhóm –OH và –F. | **0.25** |
| **VII.2**  **Ý 1**  **0,5 điểm** | **1.** Giá trị pKa1 axit oxalic < axit glutaric  **Giải thích:** anion sinh ra từ axit oxalic có liên kết H nội phân tử làm bền anion, trong khi anion sinh ra từ axit glutaric không có. | **0,125**  **0,125** |
| Giá trị pKa2 axit oxalic < axit glutaric  **Giải thích:** điện tích trong tiều phân anion sinh ra từ axit oxalic được giải tỏa mạnh nhờ hiệu ứng liên hợp trong khi axit glutaric không có. | **0.125**  **0.125** |
| **Ý 2,3**  **1 điểm** | **2.** Độ tan trong nước của THF (tetrahiđrofuran) > đietyl ete  **Giải thích:** Do đi etyl ete cấu tạo mạch hở, dễ quay cấu dạng cản trở sự hình thành liên kết H giữa dung môi nước và đi etyl ete. Trong khi đó THF tồn tại ở dạng vòng cứng nhắc nên hiện tượng quay cấu dạng diễn ra ít hơn nhiều.    ***(Nếu chỉ giải thích do hiệu ứng không gian chung chung được 0.125)*** | **0.125**  **0,325** |
| **3.** Nhiệt độ sôi của chất **1** và **2**.    **Giải thích:**  Độ âm điện của F lớn sẽ hút electron nên các nguyên tử F mang điện tích âm. Các nguyên tử F ở phía ngoài bề mặt của phân tử dẫn đến các phân tử **1** đẩy nhau (bề mặt ngoài phân tử đều cùng tích điện âm) làm nhiệt độ sôi nhỏ hơn so với **2**. | **0.125**  **0,325** |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu VIII.** |  |  |
| **VIII.1.**  **1 điểm** | Đúng CTCT của chất 1 được 0,125 điểm  Đúng CTCT của chất 2 được 0,25 điểm  Đúng CTCT của chất 3 được 0,25 điểm  Đúng CTCT của chất 4 được 0,125 điểm | **0,75** |
| **Đến chất  được 0,5; Còn lại được 0,25** | **0,75** |
| **VIII.2.**  **1 điểm** | Metylen singlet phản ứng với ankan không có sự chọn lọc giữa các bậc H nên xảy ra theo cơ chế: | **0,25** |
| Metylen triplet có sự chọn lọc, ưu tiên bậc III > bậc II > bậc I suy ra phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc | **0,25** |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu IX.** |  |  |
| **IX.1.**  **0,625 điểm** | **1.** Glutathione được tạo thành từ axit L-glutamic, L-cystein và glyxin.  **(Không cần ghi đúng tên của amino axit nhưng viết đúng cả 3 CTCT mới được 0,125 điểm)** | **0,125** |
| **2.** Công thức cấu tạo của **3**. | **0,25** |
| **3.** Đề xuất cơ chế phản ứng của glutathione với peoxit R-O-O-R. | **0,25** |
| **IX.2.**  **1,375**  **điểm** | **1.** Sơ đồ tổng hợp        **Xác định đúng 1 chất được 0,125 điểm.** | **0,875** |
| **2.** Tổng hợp lysin. | **0,25** |
|  | **0,25** |
| **Câu X.** |  |  |
| **X.1.**  **0,5 điểm** | - Cơ chế phản ứng | **0,25** |
| - Giải thích sản phẩm chính là đồng phân α:  Trong cacbocation, nguyên tử O có obitan chứa cặp e không liên kết ở vị trí liên kết *a* song song với obitan p trống của nguyên tử cacbon nên sẽ xuất hiện hiệu ứng liên hợp, làm tăng độ bền của cacbocation. Khi cặp e không liên kết của nguyên tử O trong phân tử ancol tấn công vào sẽ hình thành đồng phân α. | **0,125** |
| Đối với trường hợp hình thành đồng phân β, nguyên tử cacbon không được giải tỏa điện tích dương do obitan trống của nguyên tử C không song song với obitan chứa cặp e không liên kết của nguyên tử O dẫn đến không xuất hiện hiệu ứng liên hợp. Cacbocation trong trường hợp này kém bền hơn, dẫn đến đồng phân β sẽ sinh ra ít hơn so với đồng phân α. | **0,125** |
| **X.2.**  **1,5 điểm** | Xác định công thức các chất trong sơ đồ tổng hợp sau:          Xác định đúng mỗi công thức cấu tạo được 0,15 điểm.  **Riêng chất 11 (đầu tiên) được 0,3 điểm.** | **1,5** |

**Lưu ý:** Thí sinh làm cách khác nhưng đúng, vẫn cho điểm tối đa.

--------------------Hết------------------