

Cho: $F = 96500 \text{ C/mol}$; Số Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $T (\text{K}) = t ^\circ\text{C} + 273$; $\frac{RT}{nF} \ln X = \frac{0,059}{n} \lg X$;
 $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 0,082 \text{ L.atm/mol.K}$; $H = 1$; $N = 14$; $O = 16$; $S = 32$.

Câu 1 (4,0 điểm).

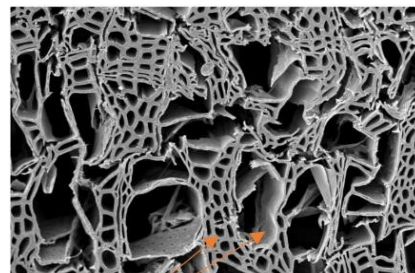
1.1. Một loại than hoạt tính có thể hấp thụ (absorbed) nhanh khí (gas) carbon dioxide. Quá trình: $\text{CO}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{ab})}$ có phương trình động học như sau:

$$\ln\left(1 - \frac{n_{\text{ab}}}{n_{\text{abmax}}}\right)^{-1} = kt$$

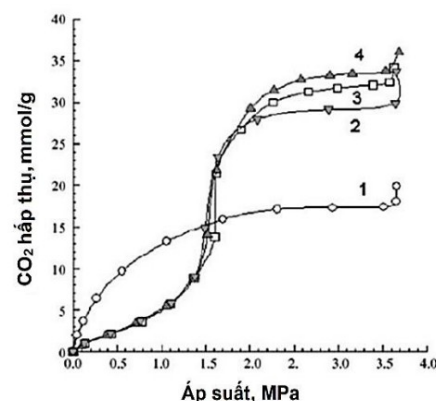
; với n_{ab} là lượng khí bị hấp thụ, n_{abmax} là lượng khí hấp thụ tối đa, k là hằng số tốc độ.

a) Khi tăng nhiệt độ từ $25 ^\circ\text{C}$ đến $T ^\circ\text{C}$ thì tốc độ hấp phụ tăng 1,565 lần, phần trăm lượng CO_2 đã bị hấp thụ trên than hoạt tính tại $25 ^\circ\text{C}$ là 40%. Tính $T ^\circ\text{C}$ và phần trăm lượng CO_2 đã bị hấp thụ ở nhiệt độ này. Biết $E_a = 8454,6 \text{ J/mol}$.

b) Nước và áp suất có ảnh hưởng đến khả năng hấp thụ của than hoạt tính (xem đồ thị bên). Đường 1 ứng với than khô, đường 2 - 4 ứng với than ướt ở cùng điều kiện nhiệt độ. Giải thích vì sao ở áp suất thấp, than ướt hấp thụ khí kém hơn than khô; ngược lại ở áp suất cao, than ướt lại hấp thụ CO_2 hiệu quả hơn hẳn than khô.



Lỗ xốp



1.2. Phosgene được tổng hợp từ CO và Cl_2 theo phản ứng: $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$ (*)
 Cho hỗn hợp gồm CO và Cl_2 (tỉ lệ mol 1 : 1) vào bình phản ứng (ban đầu không chứa chất nào khác) và theo dõi sự biến thiên nồng độ CO theo thời gian. Ở $37 ^\circ\text{C}$ thu được kết quả như sau:

Thời gian (s)	0	129	240	360	480
Nồng độ CO (M)	0,0200	0,0190	0,0182	0,0174	0,0167

a) Chỉ ra rằng trong điều kiện thí nghiệm phản ứng (*) tuân theo quy luật động học bậc 2.

b) Tính hằng số tốc độ của phản ứng ở $37 ^\circ\text{C}$ và nồng độ của COCl_2 sau 30 phút phản ứng.

c) Trong một thí nghiệm tiến hành ở $27 ^\circ\text{C}$, với nồng độ đầu của CO và Cl_2 đều bằng $0,0300 \text{ M}$, xác định được thời gian nửa phản ứng bằng 4050 giây. Tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng.

1.3. Cho phản ứng sau với các dữ kiện nhiệt động của các chất ở 25 °C:

	$\text{CO}_2(\text{g})$	$+$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{CO}(\text{g})$	$+$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$\Delta_f H_{298}^0$ (kJ/mol)	-393,5		0		-110,5		-241,8
S_{298}^0 (J/mol·K)	213,7		131,0		197,9		188,7

a) Tính $\Delta_r H_{298}^0$; $\Delta_r G_{298}^0$ của phản ứng và xác định phản ứng có tự xảy ra theo chiều thuận ở 25°C hay không?

b) Xác định nhiệt độ (°C) để phản ứng thuận bắt đầu xảy ra (bỏ qua sự biến đổi của $\Delta_r H^0$; $\Delta_r S^0$ theo nhiệt độ).

1.4. Cho cân bằng: $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ (1)

Cân bằng (1) được nghiên cứu trong hai bình phản ứng, dưới áp suất được giữ không đổi là 1,0 bar.

Các cân bằng được thực hiện từ các chất phản ứng SO_2 và O_2 , theo các tỷ lệ hợp thức. Gọi ρ là độ chuyển hóa của SO_2 , tức là tỷ số của lượng SO_3 ở cân bằng với lượng SO_2 ban đầu.

Bình thứ nhất ở 550 °C, $\rho = 0,80$ và bình thứ hai ở 420 °C, $\rho = 0,97$.

Xác định các hằng số cân bằng K_p của phản ứng (1) tại 550 °C và 420 °C. Từ đó suy ra giá trị enthalpy và entropy của phản ứng với giả thiết rằng các đại lượng đó thay đổi không đáng kể trong khoảng nhiệt độ từ 420 °C đến 550 °C.

Câu 2. (4,0 điểm).

2.1. Methyl đỏ là một chất chỉ thị acid-base, có màu sắc thay đổi phụ thuộc vào pH của dung dịch (pH < 4,4: đỏ; $4,4 \leq \text{pH} < 6,2$: da cam; pH $\geq 6,2$: vàng). Vậy khi cho methyl đỏ vào hai dung dịch sau đây thì màu sắc thay đổi như thế nào?

a) Dung dịch X: dung dịch CH_3COOH 0,2 M. Biết K_a của CH_3COOH là $10^{-4,76}$.

b) Dung dịch Y gồm HCN $2 \cdot 10^{-4}$ M và NH_4Cl 10^{-4} M.

Cho biết: $\text{p}K_a$ của HCN là 9,35; của NH_4^+ là 9,24.

2.2.

a) Tính hằng số cân bằng của phản ứng: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$

b) Trộn 10,00 mL dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,80 M với 10,00 mL dung dịch A gồm BaCl_2 0,08 M và SrCl_2 0,08 M thu được hỗn hợp B. Bằng tính toán hãy cho biết hiện tượng xảy ra và thành phần của hỗn hợp B.

Cho biết: $\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^- + \text{OH}^-$ $K_b = 10^{-7,5}$

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HCrO}_4^-$ $K_1 = 10^{-1,64}$

$\text{p}K_w(\text{H}_2\text{O}) = 14,0$; $\text{p}K_s(\text{BaCrO}_4) = 9,93$; $\text{p}K_s(\text{SrCrO}_4) = 4,65$.

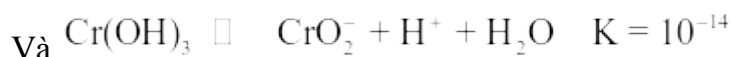
2.3. Bằng tính toán chứng minh rằng CuS có thể tan trong dung dịch HCl có hòa tan H_2O_2 .

Cho biết: H_2S có $\text{p}K_{a1} = 7,0$; $\text{p}K_{a2} = 13,0$; $\text{p}K_s(\text{CuS}) = 35,0$;

$E^0_{(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})} = 1,77 \text{ V}$; $E^0_{(\text{S}/\text{H}_2\text{S})} = 0,14 \text{ V}$.

Câu 3. (4,0 điểm).

3.1. Cho: $E^0_{\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr(OH)}_3} = -0,18 \text{ V}$; $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO(OH)}_2} = +1,695 \text{ V}$



Cho biết: $[\text{CrO}_4^{2-}] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{CrO}_2^-] = 0,3 \text{ M}$; $[\text{MnO}_4^-] = 0,2 \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$.

a) Viết sơ đồ pin tạo bởi $\text{CrO}_4^{2-}/\text{CrO}_2^-$ và $\text{MnO}_4^-/\text{MnO(OH)}_2$.

b) Tính E^0_{pin} , viết phương trình phản ứng xảy ra trong pin và tính hằng số cân bằng của phản ứng.

3.2. Một bình điện phân chứa dung dịch NaOH (pOH = 0) và một bình điện phân khác chứa dung dịch H_2SO_4 (pH = 0) ở 298 K và áp suất khí là 1 bar. Khi tăng hiệu điện thế từ từ ở hai cực mỗi bình người ta thấy có khí giống nhau thoát ra ở cả hai bình tại cùng điện thế.

a) Giải thích hiện tượng trên. Viết phương trình phản ứng xảy ra ở mỗi bình (không xét sự tạo thành H_2O_2 và $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$).

b) Tính hiệu điện thế tối thiểu phải đặt vào hai cực mỗi bình để cho quá trình điện phân xảy ra.

c) Người ta muốn tăng pOH của 100 mL dung dịch NaOH lên 2. Có thể dùng $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ được không? Nếu được hãy giải thích và tính khối lượng $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ phải dùng.

d) Khi pOH của dung dịch NaOH bằng 2, thì hiệu điện thế tối thiểu phải đặt vào hai cực của bình điện phân để cho quá trình điện phân xảy ra là bao nhiêu?

Cho biết: $E^0_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2/2\text{OH}^-} = 0,4 \text{ V}$; $E^0_{2\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ V}$; $\text{pK}_b(\text{NH}_3) = 4,75$

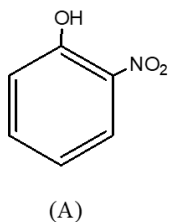
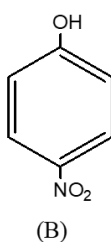
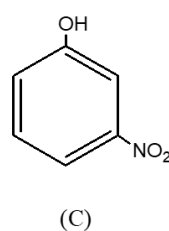
Câu 4. (4,0 điểm).**4.1.**

a) Vẽ các cấu dạng ghế của mỗi phân tử *trans*-1,4-dimethylcyclohexane (**X**) và *cis*-1,3-dimethylcyclohexane (**Y**) và dự đoán cấu dạng nào là bền hơn.

Giải thích tại sao chênh lệch năng lượng giữa hai cấu dạng ghế của (**Y**) cao hơn (**X**)?

b) Cho các giá trị nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy (không theo thứ tự) của benzene và ethylbenzene như sau: nhiệt độ sôi: 80 °C và 136 °C; nhiệt độ nóng chảy: -95 °C và 5 °C. Hãy gán nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy tương ứng với mỗi chất và giải thích ngắn gọn.

c) Cho ba chất sau:



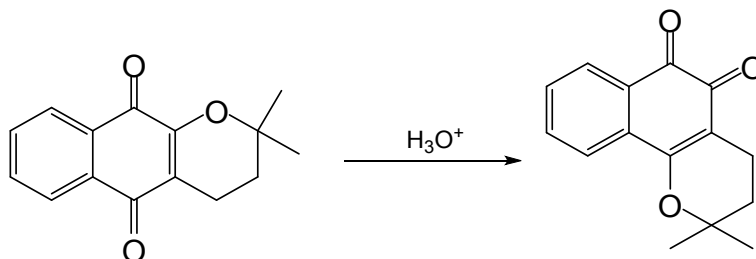
- So sánh (có giải thích) tính tan trong nước của (**A**) với (**B**).
- So sánh (có giải thích) tính acid của (**B**) với (**C**).

4.2. Hợp chất **A** ($C_{10}H_{18}$) khi bị ozone phân rồi khử hóa cho hợp chất **B** (C_2H_4O) và **D**. Tiến hành phản ứng của **D** với CH_3MgBr , tiếp theo thủy phân sản phẩm thu được hợp chất **E**. Xử lý **E** với dung dịch acid vô cơ thu được 3 sản phẩm **G**₁, **G**₂ và **G**₃.

a) Xác định cấu tạo của **A** và giải thích sự hình thành **G**₁, **G**₂ và **G**₃; Biết rằng **G**₁ là 2-(1-methylcyclopentyl)propene.

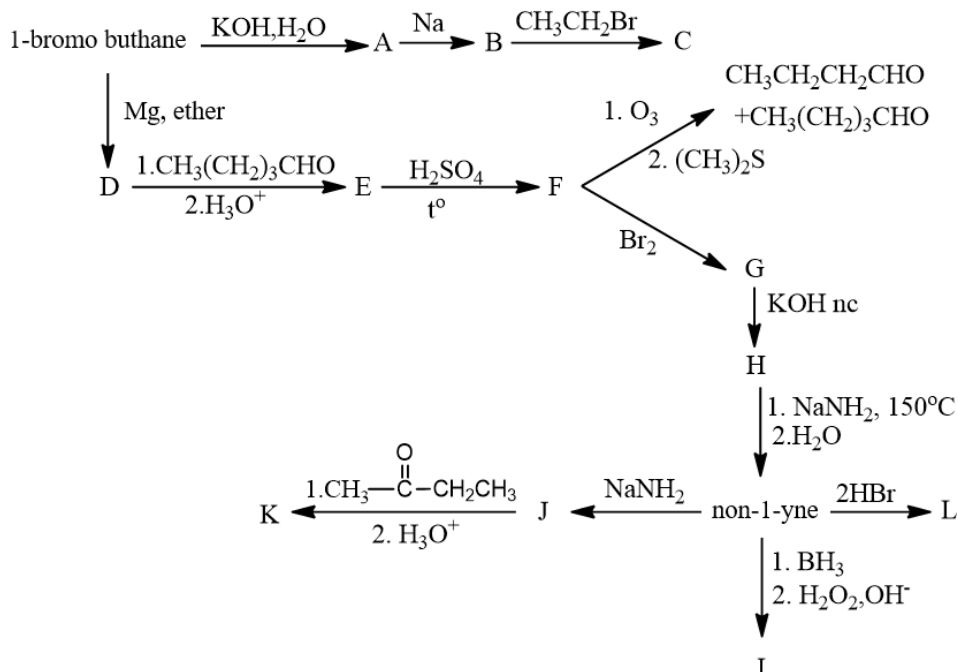
b) Vẽ công thức các đồng phân hình học *E* và *Z* của **A**.

c) Viết cơ chế cho phản ứng sau:

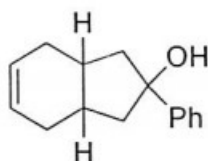


Câu 5. (4,0 điểm).

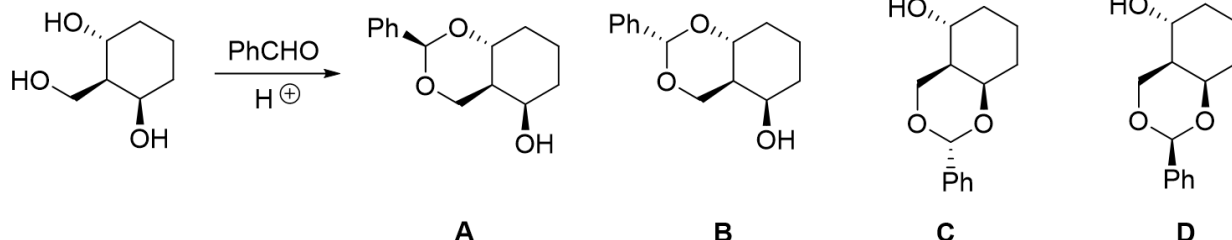
5.1. Hoàn thành sơ đồ phản ứng sau bằng cách xác định cấu trúc các chất từ (A) đến (I)



5.2. Các chất có màu là do trong phân tử của các chất chứa nhiều nhóm nối đôi hay nối ba như: $C=C$; $C=O$; $C=N$; $N=N$; $C\equiv C$; $N\equiv N$; ... Do vậy chúng được gọi là nhóm mang màu. Nếu phân tử có nhiều nhóm mang màu liên hợp tạo thành mạch dài thì màu của chất sẽ càng đậm. Hãy giải thích tại sao khi hòa tan đồng phân *cis* và *trans* của hợp chất dưới đây vào sulfuric acid 60% thì chỉ mỗi đồng phân *cis* tạo màu vàng đậm, còn đồng phân *trans* cho dung dịch trong suốt?



5.3. Xử lý triol dưới đây với benzaldehyde trong dung dịch acid có thể cho 4 sản phẩm dưới đây. Hãy cho biết chất nào là sản phẩm chính? Giải thích.



----- HẾT -----

- Thí sinh **không** được sử dụng tài liệu. Giám thị **không** giải thích gì thêm.
- Thí sinh được sử dụng bảng hệ thống tuần hoàn.
- Họ và tên thí sinh:.....; Số báo danh.....

SỞ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TỈNH QUẢNG NAM

KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI CẤP TỈNH THPT
NĂM HỌC 2024 – 2025 ĐỢT 2

HDC CHÍNH THỨC

HƯỚNG DẪN CHẤM
MÔN: **HÓA HỌC 11 (CHUYÊN)**

(Bản hướng dẫn này gồm **11** trang)

Câu 1 (4,0 điểm).

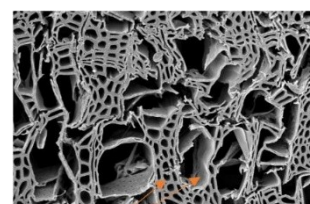
1.1. Một loại than hoạt tính có thể hấp thụ (absorbed) nhanh khí (gas) carbon dioxide. Quá trình: $\text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(ab)}$ có phương trình động học

$$\ln\left(1 - \frac{n_{ab}}{n_{abmax}}\right)^{-1} = kt$$

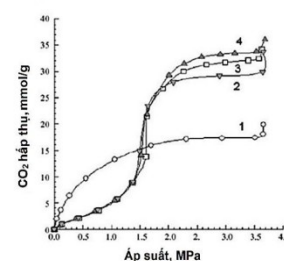
như sau: n_{abmax} ; với n_{ab} là lượng khí bị hấp thụ, n_{abmax} là lượng khí hấp thụ tối đa, k là hằng số tốc độ.

a) Khi tăng nhiệt độ từ 25°C đến $T^\circ\text{C}$ thì tốc độ hấp phụ tăng 1,565 lần, phần trăm lượng CO_2 đã bị hấp thụ trên than hoạt tính tại 25°C là 40%. Tính $T^\circ\text{C}$ và phần trăm lượng CO_2 đã bị hấp thụ ở nhiệt độ này. Biết $E_a = 8454,6 \text{ J/mol}$.

b) Nước và áp suất có ảnh hưởng đến khả năng hấp thụ của than hoạt tính (xem đồ thị bên). Đường 1 ứng với than khô, đường 2 - 4 ứng với than ướt ở cùng điều kiện nhiệt độ. Giải thích vì sao ở áp suất thấp, than ướt hấp thụ khí kém hơn than khô; ngược lại ở áp suất cao, than ướt lại hấp thụ CO_2 hiệu quả hơn hẳn than khô.



Lỗ xốp



Ý	Nội dung	Điểm
1.1 a	<p>Gọi phần trăm lượng CO_2 đã bị hấp thụ trên than hoạt tính tại nhiệt độ 25°C và $T^\circ\text{C}$ lần lượt là: α_1 và α_2</p> <p>Từ phương trình: $\ln\left(1 - \frac{n_{ab}}{n_{abmax}}\right)^{-1} = kt$ -i=ln(1-α) -i=kt → k=ln(1-α) t</p>	0,25 0,25

	$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{\ln \frac{(1-\alpha_2)^{-t}}{t}}{\ln \frac{(1-\alpha_1)^{-t}}{t}} \rightarrow \alpha_2 = 0,55 = 55\%$ $\ln \frac{(1-\alpha_1)^{-t}}{t} = \frac{\ln \frac{(1-0,4)^{-t}}{t}}{1,565(1)}$ $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \rightarrow \ln 1,565 = \frac{8454,6}{8,314} \left(\frac{1}{25+298} - \frac{1}{T+298} \right) \rightarrow T = 70^\circ C$	
b	Ở áp suất thấp, nước sẽ chiếm bề mặt của than, làm cho CO ₂ khó xâm nhập vào các lỗ xốp. Khi tăng áp suất, khả năng hấp thụ tăng vì CO ₂ tan trong nước, xâm nhập vào các lỗ xốp nhiều hơn.	0,25

1.2. Phosgene được tổng hợp từ CO và Cl₂ theo phản ứng: CO + Cl₂ → COCl₂ (*)

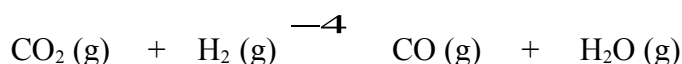
Cho hỗn hợp gồm CO và Cl₂ (tỉ lệ mol 1 : 1) vào bình phản ứng (ban đầu không chứa chất nào khác) và theo dõi sự biến thiên nồng độ CO theo thời gian. Ở 37 °C thu được kết quả như sau:

Thời gian (s)	0	129	240	360	480
Nồng độ CO (M)	0,0200	0,0190	0,0182	0,0174	0,0167

- a) Chỉ ra rằng trong điều kiện thí nghiệm phản ứng (*) tuân theo quy luật động học bậc 2.
b) Tính hằng số tốc độ của phản ứng ở 37 °C và nồng độ của COCl₂ sau 30 phút phản ứng.
c) Trong một thí nghiệm tiến hành ở 27 °C, với nồng độ đầu của CO và Cl₂ đều bằng 0,0300 M, xác định được thời gian nửa phản ứng bằng 4050 giây. Tính năng lượng hoạt hóa của phản ứng.

Ý	Nội dung	Điểm										
1.2 a	<p>Vì tỉ lệ CO/Cl₂ bằng 1/1 nên giả sử phản ứng có bậc 2 ta có phương trình động học</p> $k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[CO]} - \frac{1}{[CO]_0} \right)$ <table><tr><td>t (s)</td><td>129</td><td>240</td><td>360</td><td>480</td></tr><tr><td>k (M⁻¹.s⁻¹)</td><td>0,0204</td><td>0,0206</td><td>0,0208</td><td>0,0206</td></tr></table> <p>Nhận xét: Các giá trị hằng số tốc độ k tính tại các thời điểm t khác nhau không đáng kể do sai số thực nghiệm. Vậy giả thiết phản ứng bậc 2 là đúng.</p>	t (s)	129	240	360	480	k (M ⁻¹ .s ⁻¹)	0,0204	0,0206	0,0208	0,0206	0,5
	t (s)	129	240	360	480							
k (M ⁻¹ .s ⁻¹)	0,0204	0,0206	0,0208	0,0206								
b	<p>Hằng số tốc độ phản ứng tại 37 °C:</p> $k = \frac{\sum k_i}{4} = 0,0206 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \text{ phút}^{-1}$	0,25										
	<p>Từ:</p> $k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{[CO]} - \frac{1}{[CO]_0} \right) \Rightarrow [CO] = \frac{1}{kt + 1/[CO]_0}$ <p>Sau 30 phút:</p> $[CO] = \frac{1}{0,0206.30.60 + 1/0,0200} \approx 0,0115 \text{ M}$ <p>⇒ Nồng độ COCl₂ sau 30 phút: [COCl₂] = 0,0200 – 0,0115 = 0,0085 M</p>	0,25										
c	<p>Phản ứng bậc 2 ⇒</p> $k = \frac{1}{t_{1/2} [CO]_0} \Rightarrow \text{ở } 27^\circ\text{C: } k' = \frac{1}{4050.0,0300} = 8,23.10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	0,25										
	<p>Từ</p> $\ln \frac{k'}{k} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \Rightarrow E_a = \frac{-R \ln(k' / k)}{1/T_2 - 1/T_1}$ $\Rightarrow E_a = \frac{-8,314.10^{-3} \ln(0,0206 / 8,23.10^{-3})}{1/310 - 1/300} \approx 70,942 \text{ kJ/mol}$ <p>* Lưu ý: HS không ghi hoặc ghi sai đơn vị còn 0,125 điểm.</p>	0,25										

1.3. Cho phản ứng sau với các dữ kiện nhiệt động của các chất ở 25°C:



$\Delta_f H_{298}^0$ (kJ/mol)	-393,5	0	-110,5	-241,8
S_{298}^0 (J/mol·K)	213,7	131	197,9	188,7

a) Tính $\Delta_r H_{298}^0$; $\Delta_r G_{298}^0$ của phản ứng và xác định phản ứng có tự xảy ra theo chiều thuận ở 25 °C hay không?

b) Xác định nhiệt độ (°C) để phản ứng thuận bắt đầu xảy ra (bỏ qua sự biến đổi của $\Delta_r H^0$; $\Delta_r S^0$ theo nhiệt độ).

Ý	Nội dung	Điểm
1.3.	a. Ta có: $\Delta_r H_{298}^0 = [\Delta_f H_{298}^0(\text{CO}) + \Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta_f H_{298}^0(\text{CO}_2) + \Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O})]$ $= (-110,5 - 241,8) - (-393,5) = 41,2 \text{ kJ}$	0,125
	$\Delta_r S_{298}^0 = [S_{298}^0(\text{CO}) + S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) - S_{298}^0(\text{CO}_2)] = 41,9 \text{ J}$	0,125
	$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0 = 41200 - 298.41,9 = 28713,8 \text{ J}$	0,125
	Vì $\Delta_r G_{298}^0 > 0$ nên phản ứng không tự diễn ra theo chiều thuận ở 25 °C	0,125
	b. Để phản ứng tự diễn ra theo chiều thuận thì: $T > \Delta_r H^0 / \Delta_r S^0 = 41200 / 41,9 = 983,3 \text{ K}$ tức ở 710,3 °C	0,25

1.4. Cho cân bằng: $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ (1)

Cân bằng (1) được nghiên cứu trong hai bình phản ứng, dưới áp suất được giữ không đổi là 1,0 bar.

Các cân bằng được thực hiện từ các chất phản ứng SO_2 và O_2 , theo các tỷ lệ hợp thức. Gọi ρ là độ chuyển hóa của SO_2 , tức là tỷ số của lượng SO_3 ở cân bằng với lượng SO_2 ban đầu.

Bình thứ nhất ở 550 °C, $\rho = 0,80$ và bình thứ hai ở 420 °C, $\rho = 0,97$.

Xác định các hằng số cân bằng K_p của phản ứng (1) tại 550 °C và 420 °C. Từ đó suy ra giá trị enthalpy và entropy của phản ứng với giả thiết rằng các đại lượng đó thay đổi không đáng kể trong khoảng nhiệt độ từ 420 °C đến 550 °C.

Ý	Nội dung	Điểm
1.4	Xét cân bằng: $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ (1) Ban đầu: $2a$ a Cân bằng: $2a(1-\rho)$ $a(1-\rho)$ $2a\rho$ Trong đó: $2a(1-\rho) + a(1-\rho) + 2a\rho = 1 \rightarrow a(3-\rho) = 1 \text{ bar}$ * Tính các hằng số cân bằng:	

	$K_p = \frac{P_{SO_3}^2}{P_{SO_3}^2 \cdot P_{O_2}} = \frac{(2ap)^2}{[2a(1-\rho)]^2 [a(1-\rho)]} = \frac{\rho^2}{a(1-\rho)^3} = \frac{\rho^2(3-\rho)}{(1-\rho)^3}$ <p>Tại nhiệt độ 550°C hay 823K, $\rho = 0,80 \rightarrow K_p(823K) = 176$;</p>	0,25
	<p>Tại nhiệt độ 420°C hay 693K, $\rho = 0,97 \rightarrow K_p(693K) = 70740$</p>	0,25
	<p>* Tính $\Delta_r H^0$ và $\Delta_r S^0$. Từ công thức của định luật Van't Hoff, ta có:</p> $\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = -\frac{\Delta_r H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \rightarrow \Delta_r H^0 = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)}$ $\Rightarrow \Delta_r H^0 = \frac{8,314 \cdot 693 \cdot 823}{823 - 693} \ln \frac{176}{70740} = -218716,6 \text{ J/mol} = -218,7 \text{ kJ.}$	0,25
	<p>Ta có: $\Delta_r G^0 = -RT \ln K_p(T) = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$ Với giá trị T ở 823K, ta có: $-8,314 \cdot 823 \cdot \ln 176 = -218,7 \cdot 10^3 - 823 \cdot \Delta_r S^0$ $\Rightarrow \Delta_r S^0 = -222,75 \text{ J.K}^{-1}$</p>	0,25

Câu 2. (4,0 điểm).

2.1. Methyl đỏ là một chất chỉ thị acid-base, có màu sắc thay đổi phụ thuộc vào pH của dung dịch (pH < 4,4: đỏ; 4,4 ≤ pH < 6,2: da cam; pH ≥ 6,2: vàng). Vậy khi cho methyl đỏ vào hai dung dịch sau đây thì màu sắc thay đổi như thế nào?

a) Dung dịch X: dung dịch CH₃COOH 0,2 M. Biết K_a của CH₃COOH là 10^{-4,76}.

b) Dung dịch Y gồm HCN 2.10⁻⁴ M và NH₄Cl 10⁻⁴ M.

Cho biết pK_a của HCN là 9,35; của NH₄⁺ là 9,24.

Ý	Nội dung	Điểm
2.1 a	<p>Dung dịch X: Các quá trình xảy ra trong dung dịch X:</p> $CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^- \quad K_a = 10^{-4,76} \quad (1)$ $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad K_w = 10^{-14} \quad (2)$ <p>Ta thấy C(CH₃COOH).K_a >> K_w => cân bằng (1) là chủ yếu.</p> $CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^- \quad K_a = 10^{-4,76} \quad (1)$ <p>C 0,2</p> <p>[] 0,2 - x x x</p>	0,25
		0,25

	Ta có: $K_a = \frac{x^2}{0,2-x} = 10^{-4,76} \Rightarrow x = 1,86 \cdot 10^{-3} \Rightarrow \text{pH} = 2,73 < 4,4$	
	Vậy, methyl đỏ có màu đỏ trong dung dịch X.	0,25
b	<p>Dung dịch Y: Các quá trình xảy ra trong dung dịch Y:</p> $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^- \quad K_a = 10^{-9,35} \quad (1)$ $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NH}_3 \quad K_a' = 10^{-9,24} \quad (2)$ $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad K_w = 10^{-14} \quad (3)$ <p>Ta thấy: $K_a \cdot C_{\text{HCN}} \approx K_a' \cdot C_{\text{NH}_4^+} \approx K_w \Rightarrow$ Không thể bỏ qua cân bằng nào.</p> $[\text{H}^+] = [\text{CN}^-] + [\text{NH}_3] + [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{H}^+] = \frac{K_a[\text{HCN}]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_a'[\text{NH}_4^+]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$ $\Rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{K_a[\text{HCN}] + K_a'[\text{NH}_4^+] + K_w}$ <p>Giả sử $[\text{HCN}] = C_{\text{HCN}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}; [\text{NH}_4^+] = C_{\text{NH}_4^+} = 10^{-4} \text{ M}$</p> $\Rightarrow [\text{H}^+] = \sqrt{10^{-9,35} \cdot 2 \cdot 10^{-4} + 10^{-9,24} \cdot 10^{-4} + 10^{-14}} = 3,96 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ $[\text{HCN}] = C_{\text{HCN}} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{K_a + [\text{H}^+]} = 2 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{3,96 \cdot 10^{-7}}{10^{-9,35} + 3,96 \cdot 10^{-7}} \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ <p>Kiểm tra lại:</p> $[\text{NH}_4^+] = C_{\text{NH}_4^+} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{K_a' + [\text{H}^+]} = 10^{-4} \cdot \frac{3,96 \cdot 10^{-7}}{10^{-9,24} + 3,96 \cdot 10^{-7}} \approx 10^{-4} \text{ M}$ <p>Kết quả lập lại. Vậy $[\text{H}^+] = 3,96 \cdot 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 6,4 > 6,2$</p> <p>Vậy, methyl đỏ chuyển sang màu vàng trong dung dịch Y.</p> <p>HS giải theo cách khác nếu đúng vẫn đạt điểm tối đa</p>	0,25
		0,25

2.2. a) Tính hằng số cân bằng của phản ứng: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$

b) Trộn 10,00 mL dung dịch $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,80 M với 10,00 mL dung dịch A gồm BaCl_2 0,08 M và SrCl_2 0,08 M thu được hỗn hợp B. Bằng tính toán hãy cho biết hiện tượng xảy ra và thành phần của hỗn hợp B. Cho biết: $\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCrO}_4^- + \text{OH}^- \quad K_b = 10^{-7,5}$



$$\text{p}K_w(\text{H}_2\text{O}) = 14,0; \text{p}K_s(\text{BaCrO}_4) = 9,93; \text{p}K_s(\text{SrCrO}_4) = 4,65.$$

Ý	Nội dung	Điểm
2.2 a	$\begin{array}{l} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HCrO}_4^- \quad K_1 = 10^{-1,64} \\ 2 \quad \text{HCrO}_4^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \quad K_b^{-1} = 10^{7,5} \\ 2 \quad \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad K_w = 10^{-14} \end{array}$ <hr/> $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \quad K_2 = 10^{-14,64}$	0,25
b	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HCrO}_4^- \quad K_1 = 10^{-1,64} \quad (1)$	

	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \quad K_2 = 10^{-14,64} \quad (2)$ <p>Sau khi trộn: $C(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0,4\text{M}$; $C(\text{Sr}^{2+}) = 0,04\text{M}$; $C(\text{Ba}^{2+}) = 0,04\text{M}$.</p> <p>Trong dung dịch, crom tồn tại dưới 3 dạng là $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- và CrO_4^{2-}.</p>	0,25
	<p>Từ (1) và (2) ta thấy: $K_1 \cdot K_2 \rightarrow$ tính $C'_{\text{HCrO}_4^-}$ theo (1):</p> $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HCrO}_4^- \quad K_1 = 10^{-1,64}$ <p>$0,4 - x \quad 2x \quad \rightarrow x = 0,045 \rightarrow C'_{\text{HCrO}_4^-} = 0,09 \text{ M}$.</p>	0,25
	<p>Thay vào cân bằng: $\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ \quad K_a = \frac{K_w}{K_b} = 10^{-6,5} \quad (3)$</p> <p>$0,09 - y \quad y \quad y \quad \Rightarrow C'_{\text{CrO}_4^{2-}} = y = 1,685 \cdot 10^{-4} \text{ M} \approx 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.</p> <p>$\Rightarrow C'_{\text{CrO}_4^{2-}} \cdot C'_{\text{Ba}^{2+}} = 1,7 \cdot 10^{-4} \cdot 0,04 = 6,8 \cdot 10^{-6} < K_{\text{S}}(\text{BaCrO}_4) = 10^{-9,93}$</p> <p>$\Rightarrow$ Có kết tủa BaCrO_4 vàng theo phản ứng ($K = 10^{5,22}$):</p> $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 2\text{Ba}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{BaCrO}_4 \downarrow + 2\text{H}^+ \quad (4)$	0,25
	<p>Vì sau phản ứng (4), $C''_{\text{CrO}_4^{2-}} < 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, do đó:</p> <p>$C''_{\text{CrO}_4^{2-}} \cdot C'_{\text{Sr}^{2+}} < 1,7 \cdot 10^{-4} \cdot 0,04 = 6,8 \cdot 10^{-6} < K_{\text{S}}(\text{SrCrO}_4) = 10^{-4,65} \Rightarrow$ Không có kết tủa SrCrO_4 tách ra.</p>	0,25
	<p>Hỗn hợp B gồm kết tủa BaCrO_4; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dư; Sr^{2+}; H^+ tạo thành; K^+; Cl^-.</p>	0,25

2.3. Bằng tính toán hãy chứng minh rằng CuS có thể tan trong dung dịch HCl có hòa tan H_2O_2 .

Cho biết: H_2S có $\text{p}K_{a1} = 7,0$; $\text{p}K_{a2} = 13,0$; $E^0_{(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})} = 1,77\text{V}$; $E^0_{(\text{S}/\text{H}_2\text{S})} = 0,14\text{V}$; $\text{p}K_{\text{s}}(\text{CuS}) = 35,0$.

Ý	Nội dung	Điểm
2.3	<p>Ta có các quá trình sau:</p> <p>(1) $\text{CuS} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} \quad K_{\text{s}}(\text{CuS}) = 10^{-35}$</p> <p>(2) $2\text{H}^+ + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} \quad K_{\text{a}} = K_{a1}^{-1} \cdot K_{a2}^{-1} = 10^{20}$</p> <p>(3) $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad K_3 = 10^{\frac{-2,0,14}{0,059}} = 10^{-4,75}$</p> <p>(4) $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} \quad K_4 = 10^{\frac{2,1,77}{0,059}} = 10^{60}$</p>	0,5
	<p>Lấy (1) + (2) + (3) + (4) ta được:</p> <p>$\text{CuS} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{S} \quad K_{\text{cb}} = K_{\text{s}} \cdot K_{\text{a}} \cdot K_3 \cdot K_4 = 10^{40,25}$</p>	0,25
	<p>Nhận xét: K_{cb} rất lớn nên CuS tan được trong dung dịch có hoà tan H_2O_2.</p>	0,25

Câu 3. (4,0 điểm).

3.1. Cho: $E^0_{\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3} = -0,18 \text{ V}$; $E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}(\text{OH})_2} = +1,695 \text{ V}$

Và $\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{CrO}_2^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \quad K = 10^{-14}$

Biết: $[\text{CrO}_4^{2-}] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{CrO}_2^-] = 0,3 \text{ M}$; $[\text{MnO}_4^-] = 0,2 \text{ M}$; $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$.

a) Viết sơ đồ pin tạo bởi $\text{CrO}_4^{2-}/\text{CrO}_2^-$ và $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}(\text{OH})_2$.

b) Tính E_{pin}^0 , viết phương trình phản ứng xảy ra trong pin và tính hằng số cân bằng của phản ứng.

Ý	Nội dung	Điểm
3.1 a	$5\text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \quad (1) \quad K_1$ $\Delta G_1^0 = -nF E_{\frac{\text{CrO}_4^{2-}}{\text{Cr}(\text{OH})_3}} = -RT \ln K_1 \rightarrow K_1 = 7,34 \cdot 10^{-10}$	0,25
	và $\text{Cr}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{CrO}_2^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \quad (2) \quad K_2 = 10^{-14}$ Lấy (1) + (2): $4\text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} \quad (3) \quad K_3 = K_1 \cdot K_2 = 7,34 \cdot 10^{-24}$	0,25
	mà: $\Delta G_3^0 = -nF E_{\frac{\text{CrO}_4^{2-}}{\text{CrO}_2^-}} = -RT \ln K_3 \rightarrow E_{\frac{\text{CrO}_4^{2-}}{\text{CrO}_2^-}} = -0,456 \text{ V}$ $4\text{H}^+ + \text{MnO}_4^- + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad (4) \quad K_4$ Từ (3) và (4) kết hợp giá trị đã biết:	0,125
	$E_{\frac{\text{CrO}_4^{2-}}{\text{CrO}_2^-}} = E_{\frac{\text{CrO}_4^{2-}}{\text{CrO}_2^-}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{H}^+]^4 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{CrO}_2^-]}$ $= -0,456 + \frac{8,314 \cdot 298}{3 \cdot 96500} \ln \frac{1^4 \cdot 0,1}{0,3} = -0,465 \text{ V}$	0,125
	$E_{\frac{\text{MnO}_4^-}{\text{MnO}(\text{OH})_2}} = E_{\frac{\text{MnO}_4^-}{\text{MnO}(\text{OH})_2}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [\text{H}^+]^4 [\text{MnO}_4^-]$ $= +1,695 + \frac{8,314 \cdot 298}{3 \cdot 96500} \ln 1^4 \cdot 0,2 = +1,681 \text{ V}$	0,125
	Nhận xét: $E_{\frac{\text{MnO}_4^-}{\text{MnO}(\text{OH})_2}} > E_{\frac{\text{CrO}_4^{2-}}{\text{CrO}_2^-}} \Rightarrow$ Sơ đồ pin là:	0,25
b	$\Rightarrow E_{\text{pin}}^0 = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = 1,695 - (-0,456) = 2,151 \text{ V}$ Phản ứng trong pin: $\text{CrO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{MnO}_4^- \rightleftharpoons \text{CrO}_4^{2-} + \text{MnO}(\text{OH})_2$	0,25
	Tại cân bằng: $\Delta_r G_{298} = 0 \Rightarrow \Delta_r G_{298}^0 = -RT \ln K_{\text{cb}} = -nF E_{\text{pin}}^0 \Rightarrow K_{\text{cb}} = 10^{\frac{3 \cdot 2,151}{0,059}} = 10^{109,37}$	0,25

3.2. Một bình điện phân chứa dung dịch NaOH (pOH = 0) và một bình điện phân khác chứa dung dịch H₂SO₄ (pH = 0) ở 298 K và áp suất khí là 1 bar. Khi tăng hiệu điện thế từ từ ở hai cực mỗi bình người ta thấy có khí giống nhau thoát ra ở cả hai bình tại cùng điện thế.

a) Giải thích hiện tượng trên. Viết phương trình phản ứng xảy ra ở mỗi bình (không xét sự tạo thành H₂O₂ và H₂S₂O₈).

b) Tính hiệu điện thế tối thiểu phải đặt vào hai cực mỗi bình để cho quá trình điện phân xảy ra.

c) Người ta muốn tăng pOH của 100 mL dung dịch NaOH lên 2. Có thể dùng $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ được không? Nếu được hãy giải thích và tính khối lượng $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ phải dùng.

d) Khi pOH của dung dịch NaOH bằng 2, thì hiệu điện thế tối thiểu phải đặt vào hai cực của bình điện phân để cho quá trình điện phân xảy ra là bao nhiêu?

Biết: $E^0_{\text{H}_2\text{O}, \frac{1}{2}\text{O}_2/2\text{OH}^-} = 0,4 \text{ V}$; $E^0_{2\text{H}^+, \frac{1}{2}\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ V}$; $\text{pK}_b(\text{NH}_3) = 4,75$

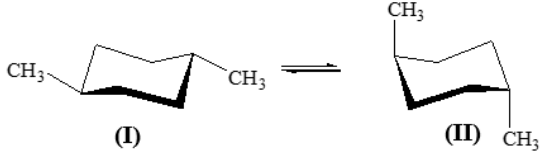
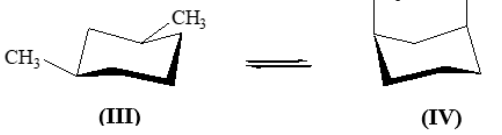
Ý	Nội dung	Điểm
3.2 a	Quá trình điện phân ở bình chứa dung dịch NaOH: + Tại cathode: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$; + Tại anode: $2\text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$ Phương trình điện phân: $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{dpdd}} \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (1)	0,25
	- Quá trình điện phân ở bình chứa dung dịch H_2SO_4 . + Tại cathode: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$; + Tại anode: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$ Phương trình điện phân: $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{dpdd}} \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (2) Vậy khí thoát ra ở cả hai bình điện phân đều là H_2 và O_2	0,25
	b - Dung dịch NaOH: $E_{\text{anode}} = 0,4 \text{ V}$; $E_{\text{cathode}} = \frac{0,059}{2} \lg(10^{-14})^2 = -0,826 \text{ V}$ $\Rightarrow U_{\text{min}} = E_{\text{anode}} - E_{\text{cathode}} = 0,4 - (-0,826) = 1,226 \text{ V}$	0,25
	- Dung dịch H_2SO_4 : $E_{\text{anode}} = 1,23 \text{ V}$; $E_{\text{cathode}} = 0 \text{ V}$ $\Rightarrow U_{\text{min}} = E_{\text{anode}} - E_{\text{cathode}} = 1,23 - 0 = 1,23 \text{ V}$	0,25
c	Xét cân bằng: $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ K^b $\lg \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \Leftrightarrow 2 = 4,75 + \lg \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]}$ (*) Ta có: $\text{pOH} = \text{pK}^b$	0,25
	Mà $[\text{OH}^-]_{\text{giảm}} = 1 - 10^{-2} = 0,99\text{M} \approx [\text{NH}_3]$ Từ (*) $\Rightarrow$ 	0,25
	+ Khối lượng $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ cần thêm vào: $\frac{[(0,99 + 1,76 \cdot 10^{-3}) \cdot 0,1]}{2} \cdot 132 = 6,55 \text{ (gam)}$	0,25
d	Khi $\text{pOH} = 2$: $E_{\text{anode}} = 0,4 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{(10^{-2})^2} = 0,518 \text{ V}$ $E_{\text{cathode}} = \frac{0,059}{2} \lg(10^{-12})^2 = -0,708 \text{ V}$	0,25
	$\Rightarrow U_{\text{min}} = E_{\text{anode}} - E_{\text{cathode}} = 0,518 - (-0,708) = 1,226 \text{ V}$	0,25

Câu 4. (4,0 điểm).

4.1.

a) Vẽ các cấu dạng ghế của mỗi phân tử *trans*-1,4-dimethylcyclohexane (**X**) và *cis*-1,3-dimethylcyclohexane (**Y**) và dự đoán cấu dạng nào là bền hơn.

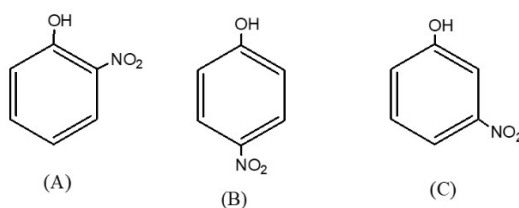
Giải thích tại sao chênh lệch năng lượng giữa hai cấu dạng ghế của (**Y**) cao hơn (**X**)?

Ý	Nội dung	Điểm
4.1 a	- Đối với X thì (I) bền hơn (II)	0,25
		
	- Đối với (Y) thì (III) bền hơn (IV)	0,25
		0,25
	(IV) có tương tác trục-1,3 làm tăng năng lượng lên nhiều hơn so với (II), nên chênh lệch năng lượng giữa (III) và (IV) cao hơn (I) và (II).	0,25

b) Cho các giá trị nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy (không theo thứ tự) của benzene và ethylbenzene như sau: nhiệt độ sôi: 80 °C và 136 °C; nhiệt độ nóng chảy: -95 °C và 5 °C. Hãy gán nhiệt độ sôi và nhiệt nóng chảy tương ứng với mỗi chất và giải thích ngắn gọn.

Ý	Nội dung				Điểm
4.1 b			Benzene	Ethylbenzene	0,25
		Nhiệt độ sôi	80°C	136°C	
		Nhiệt độ nóng chảy	5°C	-95°C	
	- Giải thích: + Phân tử benzene đối xứng cao hơn, các phân tử khi sắp xếp vào tinh thể rắn chặt khít hơn nên có nhiệt độ nóng chảy cao hơn.				0,25
	+ Phân tử ethylbenzene có phân tử khối lớn hơn, moment lưỡng cực cao hơn nên nhiệt độ sôi cao hơn.				0,25

c. Cho ba chất sau:



- So sánh (có giải thích) tính tan trong nước của (**A**) với (**B**).

- So sánh (có giải thích) tính acid của (**B**) với (**C**).

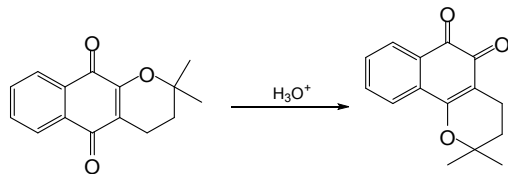
Ý	Nội dung	Điểm
4.1 c	Tính tan trong nước của A < B . <i>Giải thích:</i> Vì A có liên kết hydrogen nội phân tử còn B có liên kết hydrogen liên phân tử.	0,25
	Tính acid của B > C . <i>Giải thích:</i> Nhóm NO ₂ có hiệu ứng – I và – C. Ở vị trí para hiệu ứng – C của NO ₂ ảnh hưởng hút electron trực tiếp đến nhóm OH còn ở vị trí meta nhóm NO ₂ chỉ có hiệu ứng với vòng benzene mà không ảnh hưởng trực tiếp đến nhóm OH.	0,25

4.2. Hợp chất **A** ($C_{10}H_{18}$) khi bị ozone phân rồi khử hóa cho hợp chất **B** (C_2H_4O) và **D**. Tiến hành phản ứng của **D** với CH_3MgBr , tiếp theo thủy phân sản phẩm thu được hợp chất **E**. Xử lý **E** với dung dịch acid vô cơ thu được 3 sản phẩm **G**₁, **G**₂ và **G**₃.

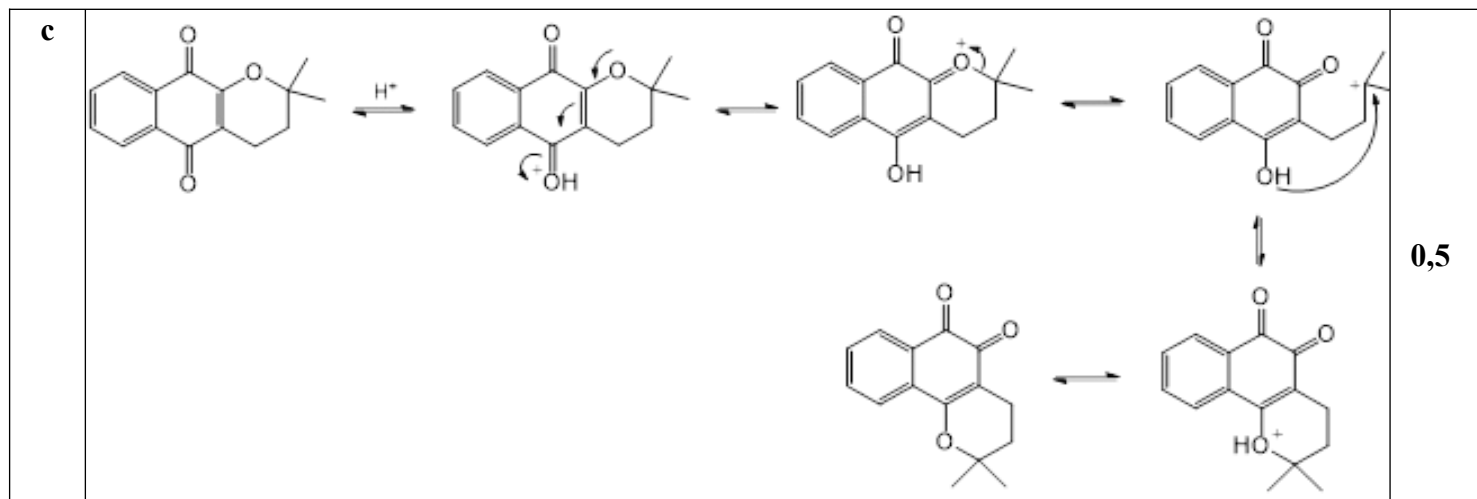
a) Xác định cấu tạo của **A** và giải thích sự hình thành **G**₁, **G**₂ và **G**₃; Biết rằng **G**₁ là 2-(1-methylcyclopentyl)propene.

b) Vẽ công thức các đồng phân hình học *E* và *Z* của **A**.

c) Viết cơ chế cho phản ứng sau:

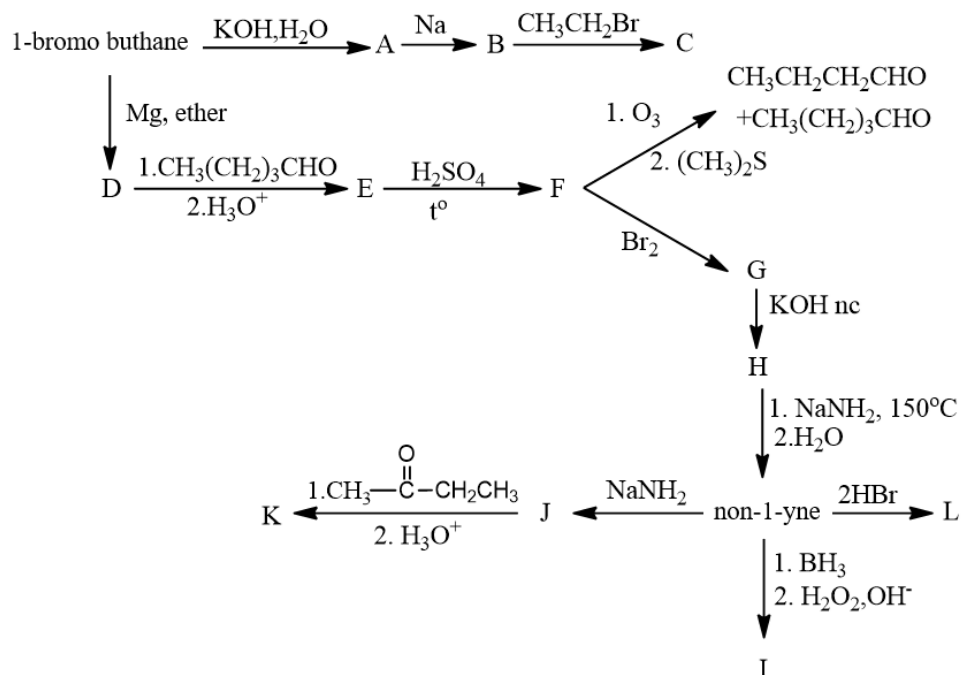


Ý	Nội dung	Điểm
4.2 a	<p>Do tạo ra G₁ là 2-(1-methylcyclopentyl)propene nên suy ra E là một alcohol bậc 3. Do vậy D là một ketone. Từ sản phẩm của phản ứng ozone phân là B và D, ta suy được cấu tạo của A là một alkene:</p> <div style="text-align: center;"> <p style="text-align: center;"> $H_3C-CH=C(CH_3)-C(CH_3)_2-Cyclopentyl \xrightarrow[2. Zn, H_2O]{1. O_3} (CH_3)_2C(=O)-C(CH_3)_2-Cyclopentyl \xrightarrow[2. H_2O]{1. CH_3MgBr} (CH_3)_2C(OH)-C(CH_3)_2-Cyclopentyl$ </p> <p style="text-align: center;">A D E</p> </div> <p>Giải thích sự hình thành G₁, G₂, G₃:</p> <div style="text-align: center;"> <p style="text-align: center;"> $(CH_3)_2C(OH)-C(CH_3)_2-Cyclopentyl \xrightarrow[-H_2O]{H^+} (CH_3)_2C^+-C(CH_3)_2-Cyclopentyl \xrightarrow{-H^+} CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)_2-Cyclopentyl \text{ (G}_1\text{)}$ $(CH_3)_2C^+-C(CH_3)_2-Cyclopentyl \rightleftharpoons (CH_3)_2C^+-C(CH_3)_2-Cyclohexyl \xrightarrow{-H^+} (CH_3)_2C=C(CH_3)-Cyclohexyl \text{ (G}_2\text{)} \text{ or } CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)_2-Cyclohexyl \text{ (G}_3\text{)}$ </p> </div>	0,75
	<p>G₁, G₂, G₃:</p> <div style="text-align: center;"> <p style="text-align: center;">G₁ G₂ G₃</p> </div>	0,25 0,25
b	<p>A có 2 đồng phân hình học (<i>E</i>) và (<i>Z</i>):</p> <div style="text-align: center;"> <p style="text-align: center;">(Z) (E)</p> </div>	0,25

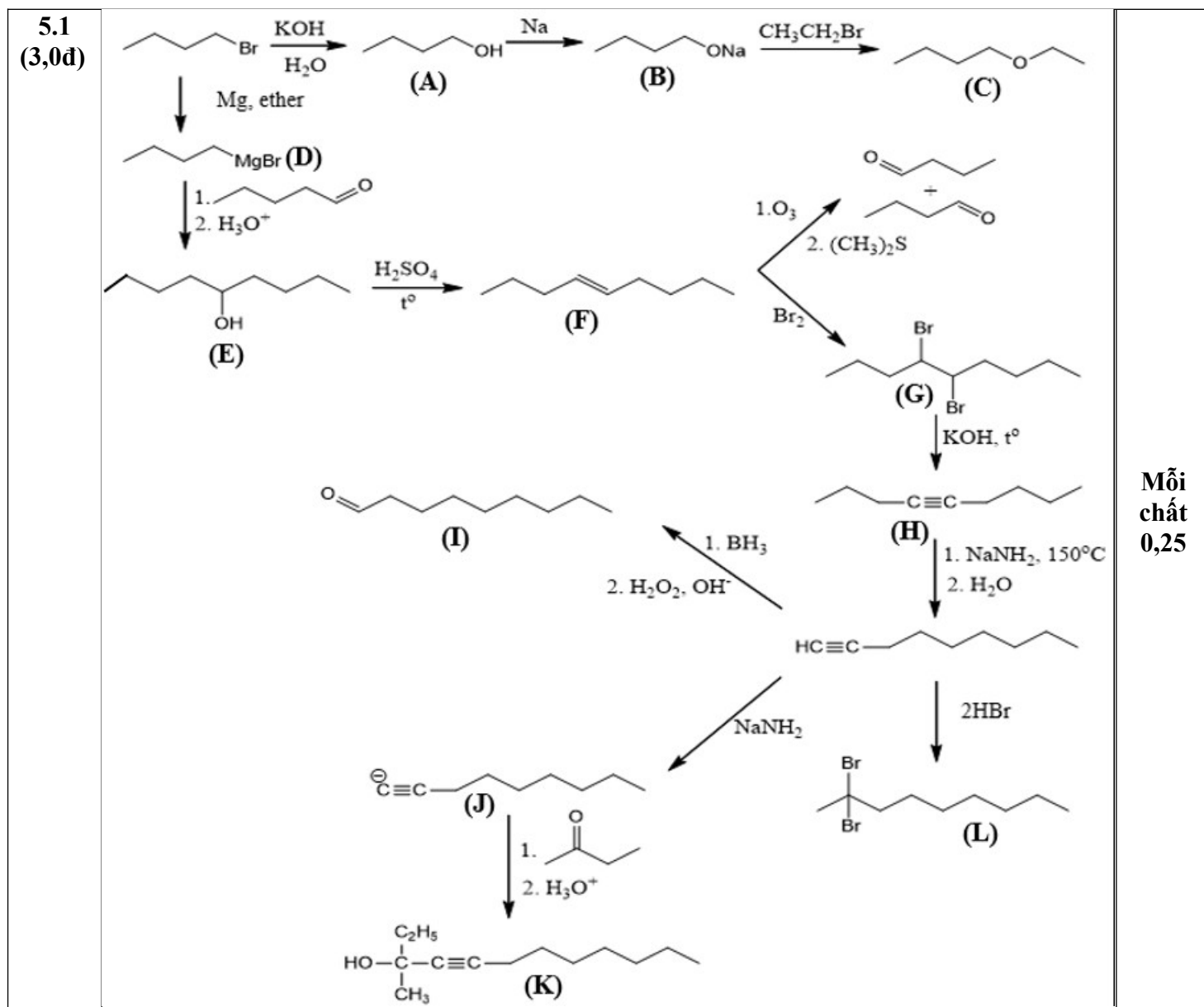


Câu 5. (4,0 điểm).

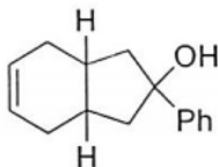
5.1. Hoàn thành sơ đồ phản ứng sau bằng cách xác định cấu trúc các chất từ (A) đến (I)



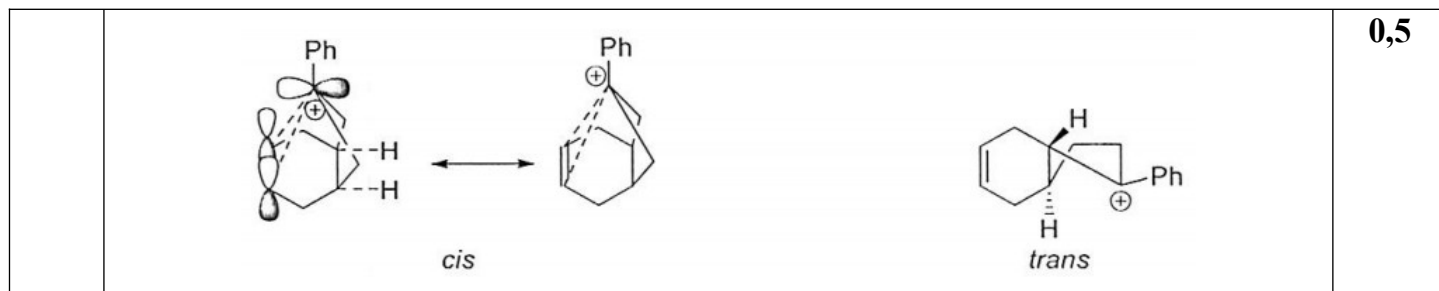
Câu 5	Hướng dẫn chấm	Điểm
-------	----------------	------



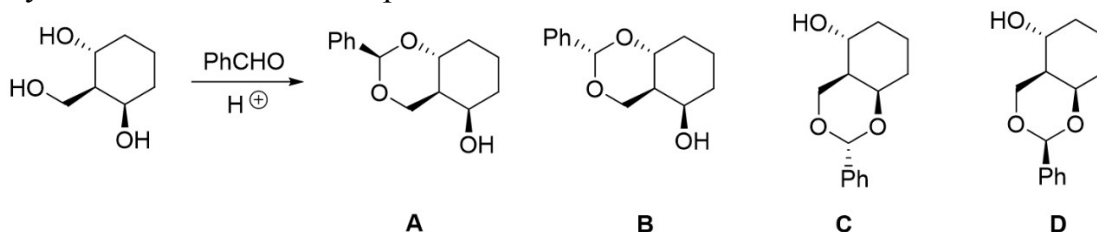
5.2. Các chất có màu là do trong phân tử của các chất chứa nhiều nhóm nối đôi hay nối ba như: C=C; C=O; C=N; N=N; C≡C; N≡N; ...Do vậy chúng được gọi là nhóm mang màu. Nếu phân tử có nhiều nhóm mang màu liên hợp tạo thành mạch dài thì màu của chất sẽ càng đậm. Hãy giải thích tại sao khi hòa tan đồng phân *cis* và *trans* của hợp chất dưới đây vào sulfuric acid 60% thì chỉ mỗi đồng phân *cis* tạo màu vàng đậm, còn đồng phân *trans* cho dung dịch trong suốt?

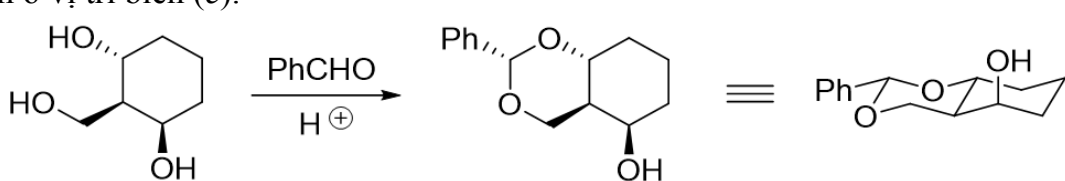


Ý	Hướng dẫn chấm	Điểm
5.2	Ở đồng phân <i>cis</i> tạo thành carbocation được ổn định bằng orbital pi của liên kết đôi, công thêm việc nhóm phenyl trợ màu dẫn đến tạo thành dung dịch có màu. Đồng phân <i>trans</i> không có sự hỗ trợ từ liên kết đôi của vòng cyclohexene nên không có màu.	



5.3. Xử lí triol dưới đây với benzaldehyde trong dung dịch acid có thể cho 4 sản phẩm dưới đây. Hãy cho biết chất nào là sản phẩm chính? Giải thích.



Ý	Hướng dẫn chấm	Điểm
5.3	<p>Sản phẩm chính của phản ứng là B.</p> <p><i>Giải thích:</i> Phản ứng tạo thành acetal là một phản ứng thuận nghịch, nên chịu sự kiểm soát nhiệt động học, sản phẩm chính của phản ứng là sản phẩm bền nhất. Cấu dạng bền nhất là cấu dạng có hai vòng sáu dung hợp <i>trans</i> và nhóm phenyl nằm ở vị trí biên (<i>e</i>).</p> <div style="text-align: center;">  </div>	<p>0,25</p> <p>0,25</p>

♦ Lưu ý chung:

1) Nếu học sinh làm bài không theo cách nêu trong hướng dẫn chấm nhưng đúng, chính xác, chặt chẽ thì cho đủ số điểm của câu đó.

2) Việc chi tiết hóa (nếu có) thang điểm trong hướng dẫn chấm phải bảo đảm không làm sai lệch hướng dẫn chấm và phải được thống nhất thực hiện trong tổ chấm.

----- HẾT -----