

ĐỀ THI CHÍNH THỨC

Môn thi: Hóa học lớp 12 – THPT chuyên
Thời gian: **180 phút** (không kể thời gian giao đề)
(Đề thi gồm 03 trang, 08 câu)

Câu 1 (2,5 điểm).

1. R là nguyên tố thuộc nhóm A, hợp chất với hiđro có dạng RH₃. Electron cuối cùng trên nguyên tử nguyên tố R có tổng 4 số lượng tử bằng 4,5.

a) Xác định nguyên tố R, viết cấu hình electron của nguyên tử.

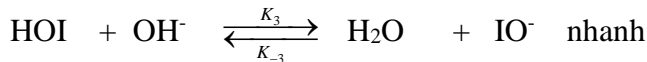
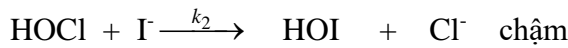
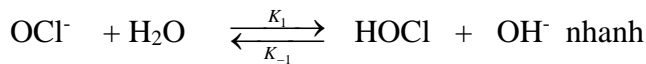
b) Ở điều kiện thường RH₃ là một chất khí. Viết công thức cấu tạo, dự đoán trạng thái lai hoá của nguyên tử trung tâm trong phân tử RH₃, oxit bậc cao nhất, hiđroxit bậc cao nhất của R.

2. So sánh độ lớn góc liên kết trong các phân tử PX₃ (X: F, Cl, Br, I). Giải thích.

3. Triti là đồng vị của nguyên tố Hiđro phân rã theo quy luật bậc nhất với chu kỳ bán rã là 12,5 năm. Mất bao nhiêu năm để hoạt độ của mẫu triti giảm đi còn lại 15% so với ban đầu?

Câu 2 (2,5 điểm).

1. Phản ứng $I^- + OCl^- \rightarrow IO^- + Cl^- (*)$ có cơ chế phản ứng như sau:



Viết biểu thức định luật tốc độ của phản ứng (*).

2. Để nghiên cứu động học của phản ứng: $2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2I^- \rightleftharpoons 2[Fe(CN)_6]^{4-} + I_2 (**)$.

Người ta đo tốc độ đầu của sự hình thành iot ở 4 hỗn hợp dưới đây. Các hỗn hợp ban đầu không chứa iot.

		c([Fe(CN) ₆ ³⁻] mol/L	c(I ⁻) mol/L	c([Fe(CN) ₆ ⁴⁻] mol/L	Tốc độ đầu mmol.L ⁻¹ .h ⁻¹
Thí nghiệm 1	Hỗn hợp 1	1	1	1	1
Thí nghiệm 2	Hỗn hợp 2	2	1	1	4
Thí nghiệm 3	Hỗn hợp 3	1	2	2	2
Thí nghiệm 4	Hỗn hợp 4	2	2	1	16

Trong trường hợp tổng quát, tốc độ phản ứng được biểu thị bởi phương trình:

$$\frac{dc(I_2)}{dt} = k \cdot c^a([Fe(CN)_6]^{3-}) \cdot c^b(I^-) \cdot c^d([Fe(CN)_6]^{4-}) \cdot c^e(I_2)$$

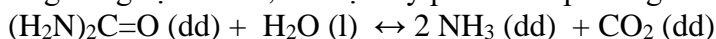
Xác định giá trị của a, b, d, e và hằng số tốc độ k của phản ứng (**).

Câu 3 (2,5 điểm).

1. Entanpi hình thành tiêu chuẩn và entropi tiêu chuẩn đo ở 298K của một số chất như sau:

	CO ₂ (dd)	H ₂ O (l)	NH ₃ (dd)	(H ₂ N) ₂ C=O (dd)
ΔH _{ht} (KJ/mol)	-412,9	-285,8	-80,8	-317,7
S° (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	121,0	69,9	110,0	176,0

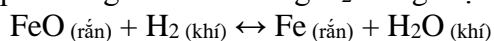
Trong dung dịch nước, ure bị thủy phân theo phương trình sau:



a) Hãy tính ΔG° và hằng số cân bằng của phản ứng trên ở 298K.

b) Ở 298K trong các điều kiện sau đây: [(H₂N)₂C=O] = 1,0M; [H₂O] = 55,5M; [CO₂] = 0,1M; [NH₃] = 0,01M, phản ứng thủy phân ure có xảy ra hay không?

2. Xét phản ứng khử FeO bằng H₂ trong một bình kín không có không khí ở 1500K



a) Thực nghiệm cho biết: Cần lấy số mol khí H₂ gấp 3 lần số mol FeO để khử được hết lượng FeO đã lấy. Tính hằng số cân bằng của phản ứng ở 1500K.

b) Nếu khử 30 mol FeO bằng y mol H₂ thì khi hệ đạt tới trạng thái cân bằng thấy 80% lượng oxit ban đầu đã phản ứng. Tính y và thành phần % theo thể tích các khí trong hỗn hợp sản phẩm.

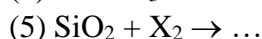
Câu 4 (2,5 điểm).

1. Hòa tan hoàn toàn 2,64 gam hỗn hợp FeS₂ và FeO trong 62 gam dung dịch HNO₃, thu được 3,808 lít khí NO₂ là sản phẩm khử duy nhất (đktc) và dung dịch X (biết trong X, sản phẩm oxi hóa là Fe³⁺ và SO₄²⁻). Dung dịch X phản ứng vừa đủ với 240 ml dung dịch NaOH 1M.

a) Tính %m các chất trong hỗn hợp ban đầu.

b) Tính C% của dung dịch HNO₃ ban đầu.

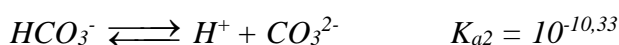
2. Hoàn thành các phương trình hóa học sau:



Biết X₁ là đơn chất mà nguyên tử của nó có cấu hình electron phân lớp ngoài cùng là np²ⁿ⁺¹.

Câu 5 (2,0 điểm).

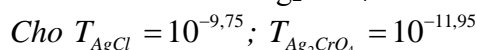
1. Tính độ điện ly của ion CO₃²⁻ trong dung dịch Na₂CO₃ có pH = 11,6 (dung dịch A)



2. Thêm dung dịch chứa ion Ag⁺ vào dung dịch hỗn hợp Cl⁻ (0,1M) và CrO₄²⁻ (0,01M).

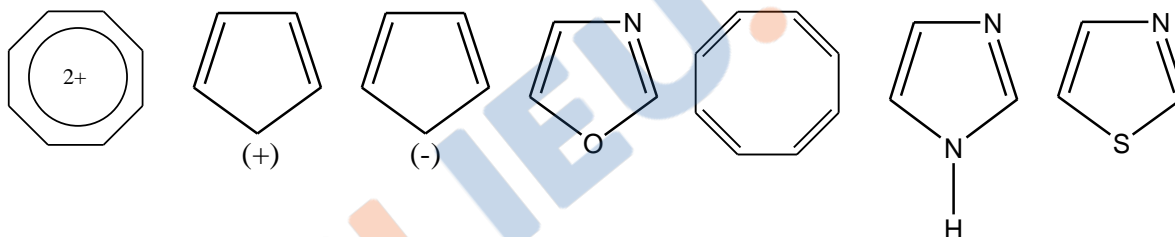
a) Hỏi kết tủa AgCl hay kết tủa Ag₂CrO₄ xuất hiện trước?

b) Tính nồng độ ion Cl⁻ khi kết tủa Ag₂CrO₄ bắt đầu xuất hiện.



Câu 6 (3,0 điểm).

1. Cho các chất sau:



A

B

C

D

E

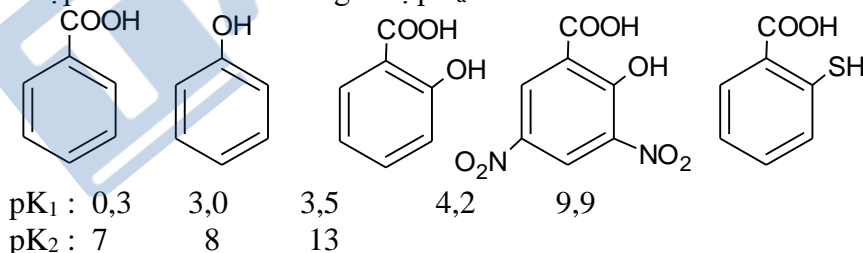
F

G

a) Hợp chất nào trên đây có tính thơm? Giải thích.

b) So sánh nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy của D, F, G. Giải thích.

2. Cho 5 hợp chất hữu cơ và các giá trị pK_a sau:



Hãy quy kết các giá trị pK_a cho từng nhóm chức trong 5 hợp chất trên (không cần giải thích).

Câu 7 (3,0 điểm).

1. Vận dụng bảo vệ nhóm chức, hãy viết sơ đồ chuyển hóa từ (CH₃)₂CClCHO điều chế ra CH₂=C(CH₃)CHO.

2. Hợp chất 3-etyl-7-metyldeca-2,6-đien-1-ol (A) khi đun nóng với dung dịch axit dễ dàng đóng vòng chuyển sang hợp chất B có cùng công thức phân tử với A. Ozon phân B chỉ thu được một hợp chất hữu cơ duy nhất. Tìm công thức cấu tạo B và viết cơ chế chuyển A thành B.

3. Xitral (C₁₀H₁₆O) là một monoterpene-andehit có trong tinh dầu chanh. Oxi hóa xitral bằng KMnO₄ thu được HOOC-COOH, CH₃COCH₃ và CH₃COCH₂CH₂COOH. Từ xitral người ta điều chế β-ionon để điều chế vitamin A.

a) Xác định công thức cấu tạo và viết tên hệ thống của xitral.

b) Để chuyển hóa xitral thành β -ionon, người ta cho xitral tác dụng với $\text{CH}_3\text{COCH}_3/\text{Ba}(\text{OH})_2$ thu được hợp chất hữu cơ X ($\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$), rồi axit hóa X bằng H_2SO_4 thu được β -ionon ($\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$). Tìm công thức cấu tạo X và viết cơ chế chuyển X thành β -ionon.

Câu 8 (2,0 điểm).

1. a) $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (xistein) có các pK_a : 1,96; 8,18; 10,28. Các chất tương đồng với nó là $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (serin), $\text{HSO}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ (axit xisteic). Hãy xác định cấu hình R/S đối với L-serin và axit L-xisteic.

b) Hãy quy kết các giá trị pK_a cho từng nhóm chức trong phân tử xistein. Viết công thức của xistein khi ở $\text{pH} = 1,5$.

2. Thủy phân hoàn toàn một nonapeptit X thu được Arg, Ala, Met, Ser, Lys, Phe₂, Val, và Ile. Sử dụng phản ứng của X với 2,4-đinitroflobenzen xác định được Ala. Thủy phân X với trypsin (tác nhân phân cắt mạch peptit ở sau góc Lys và Arg) thu được pentapeptit (Lys, Met, Ser, Ala, Phe), đipeptit (Arg, Ile) và đipeptit (Val, Phe). Thủy phân X với BrCN (tác nhân phân cắt mạch peptit ở sau góc Met) dẫn đến sự tạo thành một tripeptit (Ser, Ala, Met) và một hexapeptit. Thủy phân với cacboxypeptidaza cả X và hexapeptit đều cho Val. Hãy xác định thứ tự các amino axit trong X.

----- Hết -----

Họ và tên thí sinh:Số báo danh:

Chữ kí giám thị số 1:.....Chữ kí giám thị số 2.....

HƯỚNG DẪN CHẤM THI MÔN HÓA HỌC LỚP 12 THPT CHUYÊN
(Hướng dẫn chấm gồm 08 trang)

Chú ý: Những cách giải khác HDC mà đúng thì cho điểm theo thang điểm đã định.

Câu 1 (2,5 điểm).

1. R là nguyên tố thuộc nhóm A, hợp chất với hydro có dạng RH_3 . Electron cuối cùng trên nguyên tử nguyên tố R có tổng 4 số lượng tử bằng 4,5.

a) Xác định nguyên tố R, viết cấu hình electron của nguyên tử.

b) Ở điều kiện thường RH_3 là một chất khí. Viết công thức cấu tạo, dự đoán trạng thái lai hoá của nguyên tử trung tâm trong phân tử RH_3 , oxit bậc cao nhất, hidroxit bậc cao nhất của R.

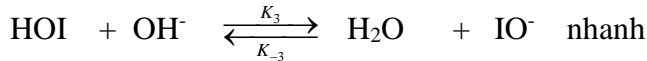
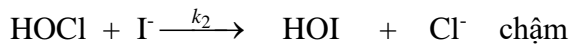
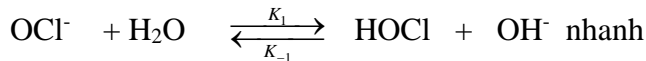
2. So sánh độ lớn góc liên kết trong các phân tử PX_3 (X: F, Cl, Br, I). Giải thích.

3. Triti là đồng vị của nguyên tố Hydro phân rã theo quy luật bậc nhất với chu kỳ bán rã là 12,5 năm. Mất bao nhiêu năm để hoạt độ của mẫu triti giảm đi còn lại 15% so với ban đầu?

Câu 1	Đáp án	2,5 điểm											
1. (1,25 đ)	<p>a) Với hợp chất hydro có dạng RH_3 nên R thuộc nhóm IIIA hoặc nhóm VA. TH1: R thuộc nhóm IIIA, ta có sự phân bố e theo obitan:</p> <p>$\uparrow\downarrow$ \uparrow \square \square</p> <p>Vậy e cuối cùng có: $l=1, m=-1, m_s = +1/2$. Mặt khác $n + l + m + m_s = 4,5 \rightarrow n = 4$. Cấu hình e nguyên tử: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$ (Ga).</p> <p>TH2: R thuộc nhóm VA, ta có sự phân bố e theo obitan:</p> <p>$\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \uparrow</p> <p>Vậy e cuối cùng có: $l=1, m=1, m_s = +1/2$. Mặt khác $n + l + m + m_s = 4,5 \rightarrow n = 2$. Cấu hình e nguyên tử: $1s^2 2s^2 2p^3$ (N).</p>	0,25x2 = 0,5 đ											
	<p>b) Ở đk thường RH_3 là chất khí nên nguyên tố phù hợp là Nitơ.</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Hợp chất</th> <th>Công thức cấu tạo</th> <th>Trạng thái lai hoá của nguyên tử trung tâm</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>RH_3</td> <td></td> <td>sp^3</td> </tr> <tr> <td>oxit bậc cao nhất</td> <td></td> <td>sp^2</td> </tr> <tr> <td>hidroxit bậc cao nhất</td> <td></td> <td>sp^2</td> </tr> </tbody> </table>	Hợp chất	Công thức cấu tạo	Trạng thái lai hoá của nguyên tử trung tâm	RH_3		sp^3	oxit bậc cao nhất		sp^2	hidroxit bậc cao nhất		sp^2
Hợp chất	Công thức cấu tạo	Trạng thái lai hoá của nguyên tử trung tâm											
RH_3		sp^3											
oxit bậc cao nhất		sp^2											
hidroxit bậc cao nhất		sp^2											
2. (0,5 đ)	<p>Độ lớn góc liên kết XPX trong các phân tử PX_3 biến đổi như sau: $PF_3 > PCl_3 > PBr_3 > PI_3$</p> <p>Giải thích: - do bán kính nguyên tử tăng dần từ F \rightarrow I - độ âm điện giảm dần từ F \rightarrow I nên tương tác đẩy giữa các nguyên tử halogen trong phân tử PX_3 giảm dần từ $PF_3 \rightarrow PI_3$ dẫn đến kết quả góc liên kết $PF_3 > PCl_3 > PBr_3 > PI_3$</p>	0,25 0,25											
3. (0,75 đ)	<p>Từ phương trình động học của sự phân rã phóng xạ: $A = A_0 \cdot e^{-\lambda t}$ rút ra $t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{A_0}{A} = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln \frac{A_0}{A} = \frac{12,5}{\ln 2} \cdot \ln \frac{100}{15} = 34,2$ năm</p>	0,75											

Câu 2 (2,5 điểm).

1. Phản ứng $I^- + OCl^- \rightarrow IO^- + Cl^- (*)$ có cơ chế phản ứng như sau:



Viết biểu thức định luật tốc độ của phản ứng (*).

2. Để nghiên cứu động học của phản ứng: $2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2I^- \rightleftharpoons 2[Fe(CN)_6]^{4-} + I_2 (**)$.

Người ta đo tốc độ đầu của sự hình thành iot ở 4 hỗn hợp dưới đây. Các hỗn hợp ban đầu không chứa iot.

		$c([Fe(CN)_6]^{3-})$ mol/L	$c(I^-)$ mol/L	$c([Fe(CN)_6]^{4-})$ mol/L	Tốc độ đầu $mmol.L^{-1}.h^{-1}$
Thí nghiệm 1	Hỗn hợp 1	1	1	1	1
Thí nghiệm 2	Hỗn hợp 2	2	1	1	4
Thí nghiệm 3	Hỗn hợp 3	1	2	2	2
Thí nghiệm 4	Hỗn hợp 4	2	2	1	16

Trong trường hợp tổng quát, tốc độ phản ứng được biểu thị bởi phương trình:

$$\frac{dc(I_2)}{dt} = k.c^a([Fe(CN)_6]^{3-}).c^b(I^-).c^d([Fe(CN)_6]^{4-}).c^e(I_2)$$

Xác định giá trị của a, b, d, e và hằng số tốc độ k của phản ứng (**).

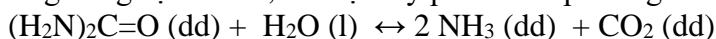
Câu 2	Đáp án	2,5 điểm
1. (1,0 đ)	Tốc độ phản ứng quyết định bởi giai đoạn chậm, nên: $v = k_2[HOCl][I^-]$ (1)	0,25
	Dựa vào cân bằng nhanh của giai đoạn 1, ta rút ra: $[HOCl] = \frac{k_1}{k_{-1}} [OCl^-][H_2O][OH^-]^{-1}$ (2)	0,25
	Thay (2) vào (1) và với $[H_2O] = \text{const}$, ta có: $v = k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} [OCl^-][I^-][OH^-]^{-1}$ (3)	0,25
	Đặt $k_2 \cdot \frac{k_1}{k_{-1}} [H_2O] = k \rightarrow$ (3) trở thành: $v = k[OCl^-][I^-][OH^-]^{-1}$	0,25
2. (1,5 đ)	Từ thí nghiệm 1 và 2 $\rightarrow a = 2$ Từ thí nghiệm 1 và 3 $\rightarrow d = -1$ Từ thí nghiệm 1 và 4 $\rightarrow b = 2$ $e = 0$	$0,25 \times 4 = 1,0$ đ
	$\frac{dc(I_2)}{dt} = k.c^2([Fe(CN)_6]^{3-}).c^2(I^-).c^{-1}([Fe(CN)_6]^{4-}).c^0(I_2)$	0,25
	Từ thí nghiệm 1: $1.10^{-3} mol.L^{-1}.h^{-1} = k . 1 mol^2.L^{-2}.1 mol^2.L^{-2}.(1 mol.L^{-1})^{-1}$ $K = 1.10^{-3} mol^{-2}.L^2.h^{-1}$	0,25

Câu 3 (2,5 điểm).

1. Entanpi hình thành tiêu chuẩn và entropi tiêu chuẩn đo ở 298K của một số chất như sau:

	CO ₂ (dd)	H ₂ O (l)	NH ₃ (dd)	(H ₂ N) ₂ C=O (dd)
ΔH_{ht} (KJ/mol)	-412,9	-285,8	-80,8	-317,7
S° (J. K ⁻¹ . mol ⁻¹)	121,0	69,9	110,0	176,0

Trong dung dịch nước, ure bị thủy phân theo phương trình sau:

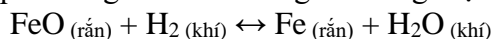


a) Hãy tính ΔG° và hằng số cân bằng của phản ứng trên ở 298K.

b) Ở 298K trong các điều kiện sau đây: $[(H_2N)_2C=O] = 1,0M$; $[H_2O] = 55,5M$; $[CO_2] = 0,1M$;

$[NH_3] = 0,01M$, phản ứng thủy phân ure có xảy ra hay không?

2. Xét phản ứng khử FeO bằng H_2 trong một bình kín không có không khí ở 1500K



a) Thực nghiệm cho biết: Cần lấy số mol khí H_2 gấp 3 lần số mol FeO để khử được hết lượng FeO đã lấy. Tính hằng số cân bằng của phản ứng ở 1500K.

b) Nếu khử 30 mol FeO bằng y mol H_2 thì khi hệ đạt tới trạng thái cân bằng thấy 80% lượng oxit ban đầu đã phản ứng. Tính y và thành phần % theo thể tích các khí trong hỗn hợp sản phẩm.

Câu 3	ĐÁP ÁN	2,5 điểm																								
1. (1,0đ)	<p>a) Ta có</p> $\Delta H_{\text{phản ứng}} = \sum \Delta H_{ht} (\text{sản phẩm}) - \sum \Delta H_{ht} (\text{chất phản ứng})$ $= \Delta H_{ht} (NH_3) + \Delta H_{ht} (CO_2) - \Delta H_{ht} (\text{ure}) - \Delta H_{ht} (H_2O)$ $= 2 \cdot (-80,8) + (-412,9) - (-317,7) - (-285,8)$ $= 29,0 \text{ KJ}$ $\Delta S_{\text{phản ứng}} = \sum S^\circ (\text{sản phẩm}) - \sum S^\circ (\text{chất phản ứng})$ $= 2 \cdot 110 + 121 - 176 - 69,9$ $= 95,1 \text{ J.K}^{-1}$ <p>Suy ra $\Delta G^\circ_{\text{phản ứng}} = \Delta H^\circ_{\text{phản ứng}} - T \cdot \Delta S^\circ_{\text{phản ứng}}$</p> $= 29000 - 298 \cdot 95,1 = 660,2 \text{ J}$	0,25																								
	<p>Mà $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ Suy ra $K = e^{\frac{-660,2}{8,314 \cdot 298}} = 0,766$</p>	0,25																								
	<p>b) Xét tỷ số $Q = \frac{[NH_3]^2 [CO_2]}{[Ure][H_2O]} = \frac{0,1 \cdot (0,01)^2}{1 \cdot 55,5} = 1,8 \cdot 10^{-7}$</p> <p>Xét biểu thức tính ΔG: Có $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$</p> $= 660,2 - 8,314 \cdot 298 \cdot 15,53 = -37,82 \text{ KJ}$ <p>Vì $\Delta G < 0$ phản ứng tự diễn biến.</p>	0,5																								
2. (1,5đ)	<p>a) Ở 1500K, giả sử ban đầu có a mol FeO, 3a mol H_2</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">$FeO_{(r)} +$</td> <td style="text-align: center;">$H_{2(k)} \leftrightarrow$</td> <td style="text-align: center;">$Fe_{(r)} +$</td> <td style="text-align: center;">$H_2O_{(k)}$</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ban đầu</td> <td style="text-align: center;">a</td> <td style="text-align: center;">3a</td> <td style="text-align: center;">0</td> <td style="text-align: center;">0</td> <td style="text-align: center;">(mol)</td> </tr> <tr> <td>Phản ứng</td> <td style="text-align: center;">a</td> <td style="text-align: center;">a</td> <td style="text-align: center;">a</td> <td style="text-align: center;">a</td> <td style="text-align: center;">(mol)</td> </tr> <tr> <td>Cân bằng</td> <td style="text-align: center;">0</td> <td style="text-align: center;">2a</td> <td style="text-align: center;">a</td> <td style="text-align: center;">a</td> <td style="text-align: center;">(mol)</td> </tr> </table>		$FeO_{(r)} +$	$H_{2(k)} \leftrightarrow$	$Fe_{(r)} +$	$H_2O_{(k)}$		Ban đầu	a	3a	0	0	(mol)	Phản ứng	a	a	a	a	(mol)	Cân bằng	0	2a	a	a	(mol)	0,25
		$FeO_{(r)} +$	$H_{2(k)} \leftrightarrow$	$Fe_{(r)} +$	$H_2O_{(k)}$																					
	Ban đầu	a	3a	0	0	(mol)																				
Phản ứng	a	a	a	a	(mol)																					
Cân bằng	0	2a	a	a	(mol)																					
$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2}} = \frac{a}{2a} = 0,5$	0,25																									
<p>b)</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td></td> <td style="text-align: center;">$FeO_{(r)} +$</td> <td style="text-align: center;">$H_{2(k)} \leftrightarrow$</td> <td style="text-align: center;">$Fe_{(r)} +$</td> <td style="text-align: center;">$H_{2(k)}$</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Ban đầu</td> <td style="text-align: center;">30</td> <td style="text-align: center;">y</td> <td style="text-align: center;">0</td> <td style="text-align: center;">0</td> <td style="text-align: center;">(mol)</td> </tr> <tr> <td>Phản ứng</td> <td style="text-align: center;">30 \cdot 0,8 = 24</td> <td style="text-align: center;">24</td> <td style="text-align: center;">24</td> <td style="text-align: center;">24</td> <td style="text-align: center;">(mol)</td> </tr> <tr> <td>Cân bằng</td> <td style="text-align: center;">6</td> <td style="text-align: center;">y - 24</td> <td style="text-align: center;">24</td> <td style="text-align: center;">24</td> <td style="text-align: center;">(mol)</td> </tr> </table> $K_p = \frac{24}{y - 24} = 0,5 \Rightarrow y = 72 \text{ (mol)}$		$FeO_{(r)} +$	$H_{2(k)} \leftrightarrow$	$Fe_{(r)} +$	$H_{2(k)}$		Ban đầu	30	y	0	0	(mol)	Phản ứng	30 \cdot 0,8 = 24	24	24	24	(mol)	Cân bằng	6	y - 24	24	24	(mol)	0,5	
	$FeO_{(r)} +$	$H_{2(k)} \leftrightarrow$	$Fe_{(r)} +$	$H_{2(k)}$																						
Ban đầu	30	y	0	0	(mol)																					
Phản ứng	30 \cdot 0,8 = 24	24	24	24	(mol)																					
Cân bằng	6	y - 24	24	24	(mol)																					
<p>Tại thời điểm cân bằng:</p> $n_{H_2} = 72 - 24 = 48 \text{ (mol)}; n_{H_2O} = 24 \text{ (mol)}; n_{hh} = y - 24 + 24 = y = 72 \text{ (mol)}$ $\% V_{H_2} = \frac{48}{72} \cdot 100\% = 66,6667\%; \% V_{H_2O} = 100 - 66,6667 = 33,3333\%.$	0,5																									

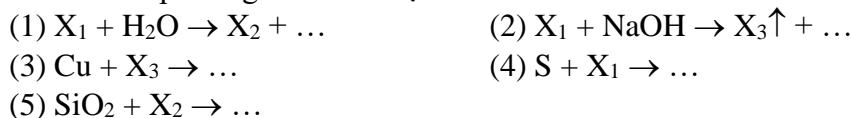
Câu 4 (2,5 điểm).

1. Hòa tan hoàn toàn 2,64 gam hỗn hợp FeS_2 và FeO trong 62 gam dung dịch HNO_3 , thu được 3,808 lít khí NO_2 là sản phẩm khử duy nhất (đktc) và dung dịch X (biết trong X, sản phẩm oxi hóa là Fe^{3+} và SO_4^{2-}). Dung dịch X phản ứng vừa đủ với 240 ml dung dịch NaOH 1M.

a) Tính %m các chất trong hỗn hợp ban đầu.

b) Tính C% của dung dịch HNO₃ ban đầu.

2. Hoàn thành các phương trình hóa học sau:

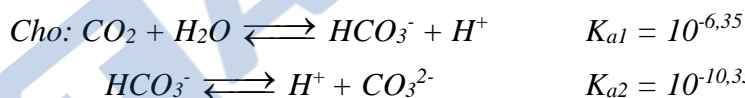


Biết X₁ là đơn chất mà nguyên tử của nó có cấu hình electron phân lớp ngoài cùng là np^{2n+1} .

Câu 4	Đáp án	2,5 điểm	
1. (1,25đ)	a) Gọi số mol FeS ₂ và FeO lần lượt là x và y $\rightarrow 120x + 72y = 2,64$ (1) Quá trình cho - nhận e: $FeS_2 \rightarrow Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 15e$ $FeO \rightarrow Fe^{3+} + 1e$ $N^{+5} + 1e \rightarrow NO_2$ Bảo toàn e : $15x + y = 0,17$ (2) Giải hệ (1) và (2) ta được $x = 0,01$ và $y = 0,02$. $\%m_{FeS_2} = \frac{120.0,01}{2,64} = 45,45\%$ $\%m_{FeO} = 54,55\%$	0,25x2 = 0,5 đ	
	b) Dung dịch X chứa Fe ³⁺ (0,03 mol); H ⁺ (a mol); SO ₄ ²⁻ (0,02 mol); NO ₃ ⁻ (b mol). Theo NaOH ta có : $0,03.3 + a = 0,24 \Rightarrow a = 0,15$. Bảo toàn điện tích trong dung dịch ta có: $2.0,02 + b = 3.0,03 + 1.0,15 \Rightarrow b = 0,2$.		0,25
	Theo bảo toàn N ta có : số mol HNO ₃ = n(NO ₃ ⁻) + n(NO ₂) = 0,37. $C\% (HNO_3) = \frac{0,37.63}{62} = 37,6\%$		0,5
2. (1,25đ)	X ₁ là đơn chất mà nguyên tử của nó có cấu hình electron phân lớp ngoài cùng là np^{2n+1} , để thấy n = 2 thỏa mãn nguyên tố flo: $1s^2 2s^2 2p^5$ (1) $2F_2 + 2H_2O \rightarrow 4HF + O_2$ (2) $2F_2 + 2NaOH \rightarrow 2NaF + OF_2 \uparrow + H_2O$ (3) $2Cu + OF_2 \rightarrow CuO + CuF_2$ (4) $S + 3F_2 \rightarrow SF_6$ (5) $SiO_2 + 4HF \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$	0,25x5 = 1,25đ	

Câu 5 (2,0 điểm).

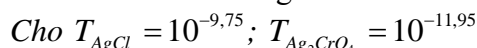
1. Tính độ điện ly của ion CO₃²⁻ trong dung dịch Na₂CO₃ có pH = 11,6 (dung dịch A)



2. Thêm dung dịch chứa ion Ag⁺ vào dung dịch hỗn hợp Cl⁻ (0,1M) và CrO₄²⁻ (0,01M).

a) Hỏi kết tủa AgCl hay kết tủa Ag₂CrO₄ xuất hiện trước?

b) Tính nồng độ ion Cl⁻ khi kết tủa Ag₂CrO₄ bắt đầu xuất hiện.

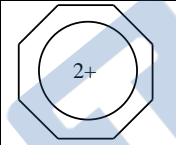


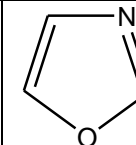
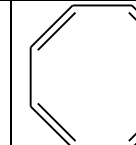
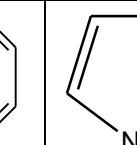
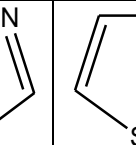


Câu 5	Đáp án	2,0 điểm
-------	--------	----------

1. (1,0 đ)	$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$ (1) $K_{b1} = 10^{-3,67}$ $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$ (2) $K_{b2} = 10^{-7,65}$ $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ (3) $K_W = 10^{-14}$	0,5
	$K_{b1} \gg K_{b2} \gg K_W \rightarrow$ xảy ra cân bằng (1) là chủ yếu $pH = 11,6 \rightarrow pOH = 2,4 \rightarrow [OH^-] = 10^{-2,4}M$ $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$ $K_{b1} = 10^{-3,67}$ bđ C(M) [] C-10 ^{-2,4} 10 ^{-2,4} 10 ^{-2,4} $10^{-3,67} = \frac{(10^{-2,4})^2}{C - 10^{-2,4}} \rightarrow C = 0,078M \rightarrow \alpha\% = \frac{10^{-2,4}}{0,078} \cdot 100\% = 5,1\%$	0,5
2. (1,0 đ)	a) $Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl$; $T_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$ $2Ag^+ + CrO_4^{2-} \longrightarrow Ag_2CrO_4$; $T_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}]$ Để kết tủa AgCl xuất hiện thì: $[Ag^+][Cl^-] \geq T_{AgCl} \longrightarrow [Ag^+] \geq \frac{T_{AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{10^{-9,75}}{0,1} = 1,78 \cdot 10^{-9} (M)$ Để kết tủa Ag ₂ CrO ₄ xuất hiện thì: $[Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] \geq T_{Ag_2CrO_4} \longrightarrow [Ag^+] \geq \sqrt{\frac{T_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{10^{-11,95}}{0,01}} = 1,06 \cdot 10^{-5} (M)$ Do $[Ag^+]_{AgCl} < [Ag^+]_{Ag_2CrO_4}$ cho nên kết tủa AgCl xuất hiện trước.	0,25
	b) Khi bắt đầu xuất hiện kết tủa Ag ₂ CrO ₄ thì $[Ag^+] = 1,06 \cdot 10^{-5} (M)$ $\Rightarrow [Cl^-] = \frac{T_{AgCl}}{[Ag^+]} = \frac{10^{-9,75}}{1,06 \cdot 10^{-5}} = 1,68 \cdot 10^{-5} (M)$	0,25
		0,25

Câu 6 (3,0 điểm).

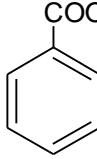
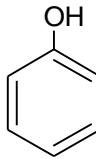
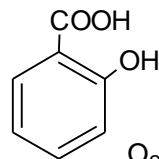
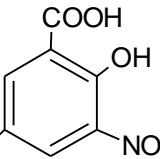
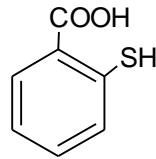
1. Cho các chất sau:

						
A	B	C	D	E	F	G

a) Hợp chất nào trên đây có tính thơm? Giải thích.

b) So sánh nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy của D, F, G. Giải thích.

2. Cho 5 hợp chất hữu cơ và các giá trị pK_a sau:

				
pK ₁ : 0,3	3,0	3,5	4,2	9,9
pK ₂ : 7	8	13		

Hãy quy kết các giá trị pK_a cho từng nhóm chức trong 5 hợp chất trên (không cần giải thích).

Câu 6	ĐÁP ÁN	3,0 điểm								
1. (2,0đ)	a) Các hợp chất A, C, D, F, G đều là hợp chất thơm vì: + Chúng có số electron π thỏa mãn biểu thức $4n+2$ + Các hợp chất này đều là vòng phẳng và các electron π tạo hệ liên hợp kín	0,25 x 5 = 1,25								
	b) So sánh nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy của D, F, G. Ta có kết quả so sánh sau: + Nhiệt độ sôi của $F > G > D$ + Nhiệt độ nóng chảy của $F > G > D$ Giải thích: <table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>F</td> <td>G</td> <td>D</td> </tr> <tr> <td>Có liên kết hydro liên phân tử</td> <td>Không có liên kết hydro $M_G > M_D$</td> <td>Không có liên kết hydro</td> </tr> </table>					F	G	D	Có liên kết hydro liên phân tử	Không có liên kết hydro $M_G > M_D$
F	G	D								
Có liên kết hydro liên phân tử	Không có liên kết hydro $M_G > M_D$	Không có liên kết hydro								
2. (1,0đ)	Quy kết các giá trị pK_a cho từng nhóm chức (không cần giải thích): 	0,125x8 =1,0 đ								

Câu 7 (3,0 điểm).

1. Vận dụng bảo vệ nhóm chức, hãy viết sơ đồ chuyển hóa từ $(CH_3)_2CClCHO$ điều chế ra $CH_2=C(CH_3)CHO$.

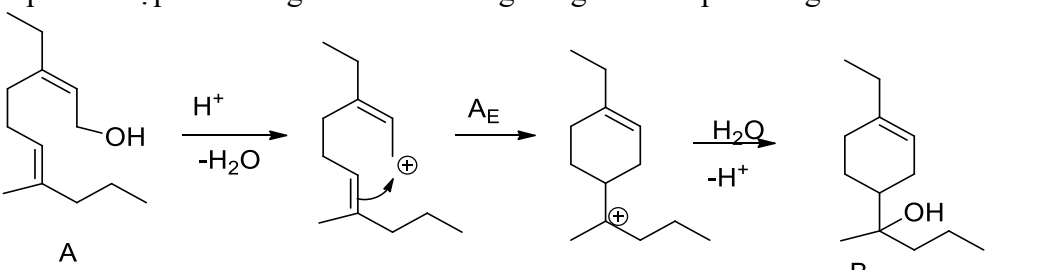
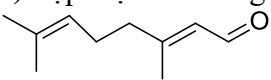
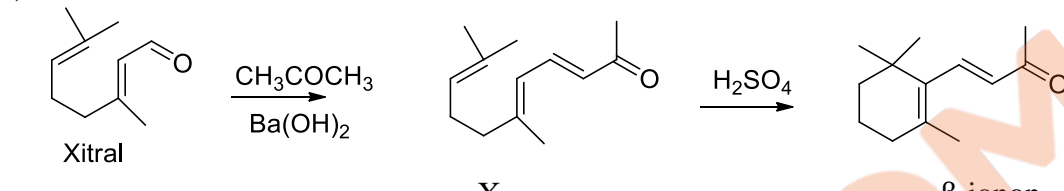
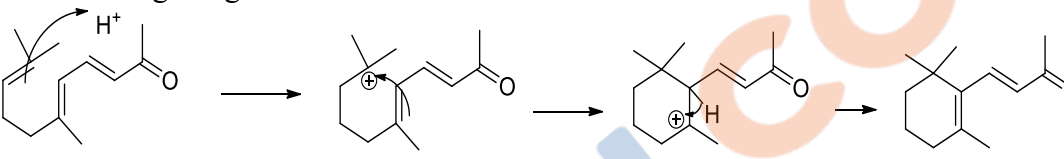
2. Hợp chất 3-etyl-7-metyldeca-2,6-đien-1-ol (A) khi đun nóng với dung dịch axit dễ dàng đóng vòng chuyển sang hợp chất B có cùng công thức phân tử với A. Ozon phân B chỉ thu được một hợp chất hữu cơ duy nhất. Tìm công thức cấu tạo B và viết cơ chế chuyển A thành B.

3. Xitral ($C_{10}H_{16}O$) là một monoterpene-andehit có trong tinh dầu chanh. Oxi hóa xitral bằng $KMnO_4$ thu được $HOOC-COOH$, CH_3COCH_3 và $CH_3COCH_2CH_2COOH$. Từ xitral người ta điều chế β -ionon để điều chế vitamin A.

a) Xác định công thức cấu tạo và viết tên hệ thống của xitral.

b) Để chuyển hóa xitral thành β -ionon, người ta cho xitral tác dụng với $CH_3COCH_3/Ba(OH)_2$ thu được hợp chất hữu cơ X ($C_{13}H_{20}O$), rồi axit hóa X bằng H_2SO_4 thu được β -ionon ($C_{13}H_{20}O$). Tìm công thức cấu tạo X và viết cơ chế chuyển X thành β -ionon.

Câu 7	ĐÁP ÁN	3,0 điểm
1. (0,75đ)	Phải bảo vệ nhóm $-CHO$ bằng cách dùng $HOCH_2CH_2OH$ $HOCH_2CH_2OH$ $(CH_3)_2CClCHO \xrightarrow{HOCH_2CH_2OH}$ $\downarrow KOH / C_2H_5OH$ $\xrightarrow{H_3O^+}$ $CH_2=C(CH_3)CHO$	0,25x3 = 0,75đ

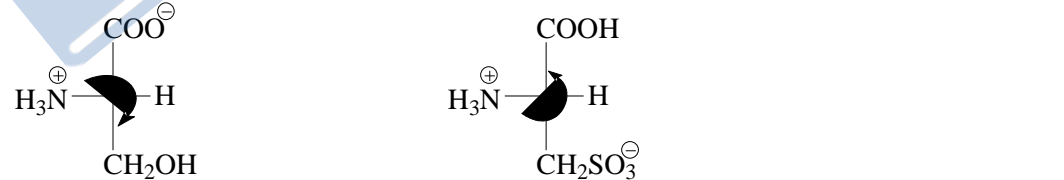
<p>2. (0,75 đ)</p>	<p>B phải là hợp chất vòng có nối đôi trong vòng. Cơ chế phản ứng như sau:</p> 	<p>0,25 x 3 = 0,75</p>
<p>3. (1,5 đ)</p>	<p>a) Lập luận tìm công thức cấu tạo của xitral</p>  <p>3,7-đimetylocta-2,6-đienal</p>	<p>0,25</p>
	<p>b)</p> 	<p>0,5</p>
	<p>Cơ chế: đóng vòng theo A_E</p> 	<p>0,75</p>

Câu 8 (2,0 điểm).

1. a) HSCH₂CH(NH₂)COOH (xistein) có các *pKa*: 1,96; 8,18; 10,28. Các chất tương đồng với nó là HOCH₂CH(NH₂)COOH (serin), HSO₃CH₂CH(NH₂)COOH (axit xisteic). Hãy xác định cấu hình R/S đối với L-serin và axit L-xisteic.

b) Hãy quy kết các giá trị *pKa* cho từng nhóm chức trong phân tử xistein. Viết công thức của xistein khi ở pH = 1,5.

2. Thủy phân hoàn toàn một nonapeptit **X** thu được Arg, Ala, Met, Ser, Lys, Phe₂, Val, và Ile. Sử dụng phản ứng của **X** với 2,4-đinitroflobenzen xác định được Ala. Thủy phân **X** với trypsin (tác nhân phân cắt mạch peptit ở sau gốc Lys và Arg) thu được pentapeptit (Lys, Met, Ser, Ala, Phe), dipeptit (Arg, Ile) và dipeptit (Val, Phe). Thủy phân **X** với BrCN (tác nhân phân cắt mạch peptit ở sau gốc Met) dẫn đến sự tạo thành một tripeptit (Ser, Ala, Met) và một hexapeptit. Thủy phân với cacboxypeptidaza cả **X** và hexapeptit đều cho Val. Hãy xác định thứ tự các amino axit trong **X**.

Câu 8	ĐÁP ÁN	2,0 điểm
<p>1. (1,0 đ)</p>	 <p>L-Serin (cấu hình S) Axit L-xisteic (cấu hình R)</p>	<p>0,25*2 = 0,5 đ</p>
	<p>b) * Quy kết các giá trị <i>pKa</i> cho từng nhóm chức trong phân tử xistein: <i>pKa</i> (xistein): 1,96 (COOH) ; 8,18 (SH) ; 10,28 (NH₂) * Giá trị <i>pH_I</i> và công thức của xistein: <i>pH_I</i> (xistein) = (1,96 + 8,18) / 2 = 5,07 Vậy ở pH = 1,5, xistein tồn tại dạng: HS – CH₂ – CH (NH₃⁺) – COOH</p>	<p>0,25 đ 0,25 đ</p>

2. (1,0đ)	Xác định công thức của X Theo đề bài xác định được đầu N là Ala; đầu C là Val.	0,25 đ
	Thủy phân với trypsin thu được: Ala-(Met, Ser, Phe)-Lys ; Ile-Arg và Phe-Val	0,25 đ
	Dựa vào kết quả thủy phân với BrCN dẫn đến sự tạo thành một tripeptit (Ser, Ala, Met), suy ra: Ala-(Met, Ser, Phe)-Lys có thứ tự chính xác là Ala-Ser-Met-Phe-Lys Vậy X là: Ala-Ser-Met-Phe-Lys-Ile-Arg-Phe-Val	0,5 đ

----- Hết -----

Họ và tên thí sinh:Số báo danh:

Chữ kí giám thị số 1:.....Chữ kí giám thị số 2.....

FAILIEU.COM