



Thời gian: 180 phút

Đề thi gồm: 04 trang

Thí sinh không được sử dụng bảng HTTH các nguyên tố hóa học

Bài 1: (2,5 điểm)

1. Xét phản ứng: $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (1)

Vận tốc của phản ứng (1) đo ở 25°C có giá trị theo bảng sau:

Thí nghiệm	[I ⁻]	[IO ₃ ⁻]	[H ⁺]	Vận tốc (mol.l ⁻¹ .s ⁻¹)
1	0,01	0,1	0,01	0,6
2	0,04	0,1	0,01	2,4
3	0,01	0,3	0,01	5,4
4	0,01	0,1	0,02	2,4

a. Lập biểu thức tính tốc độ phản ứng.

b. Tính hằng số tốc độ phản ứng và xác định đơn vị của hằng số tốc độ đó. (Học sinh chỉ cần tính một giá trị k dựa trên các số liệu đã cho)

c. Năng lượng hoạt hóa của phản ứng $E = 20\text{kJ/mol}$ ở 25°C. Vận tốc của phản ứng thay đổi thế nào nếu năng lượng hoạt hóa giảm đi một nửa?

2. Đun nóng hỗn hợp khí gồm O₂ và SO₂ có chất xúc tác, xảy ra phản ứng:



Tính hằng số cân bằng K_p của phản ứng ở 60°C (chấp nhận hiệu ứng nhiệt của phản ứng không phụ thuộc nhiệt độ). Nhiệt độ ảnh hưởng như thế nào tới trạng thái cân bằng của phản ứng (2)? Cho các số liệu nhiệt động như sau:

Khí	ΔH_{sinh}^o (kJ.mol ⁻¹)	S^o (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
SO ₃	-395,18	256,22
SO ₂	-296,06	248,52
O ₂	0,0	205,03

Bài 2: (2,5 điểm)

1. Một dung dịch X gồm hỗn hợp HNO₃ 0,001M và H₃PO₄ 0,001M.

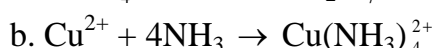
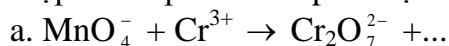
a. Tính pH của dung dịch X.

b. Thêm 50 ml dung dịch NaOH 0,002M vào 50 ml dung dịch X thu được dung dịch Y.

Tính pH của dung dịch Y.

Biết các hằng số axit của H₃PO₄ lần lượt là: $pK_{a1} = 2,15$; $pK_{a2} = 7,21$; $pK_{a3} = 12,32$.

2. Thiết lập sơ đồ pin để khi pin hoạt động thì xảy ra các phản ứng sau:



Bài 3: (2,5 điểm)

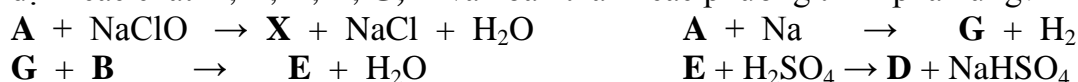
1. Nguyên tố X (có nhiều dạng thù hình) có một anion chứa oxi đóng vai trò quan trọng trong ô nhiễm nước. Độ âm điện của nó nhỏ hơn của oxi. Nó chỉ tạo hợp chất phân tử với halogen. Ngoài hai oxit đơn phân tử còn có những oxit cao phân tử. X còn có vai trò rất quan trọng trong sinh hóa. Các orbital p của nguyên tử X có 9 electron.

a. Đó là nguyên tố nào? Viết cấu hình của nó.

b. Nguyên tố X tạo được những axit chứa oxi (oxoaxit) có công thức chung H_3XO_n với $n=2, 3, 4$. Viết công thức cấu tạo của 3 axit này. Đánh dấu các nguyên tử H axit và ghi số oxi hóa của X trong các hợp chất này.

2. A là một hợp chất của nitơ và hidro với tổng số điện tích hạt nhân bằng 10. B là một oxit của nitơ, chứa 36,36% oxi về khối lượng.

a. Xác định các chất A, B, D, E, G, X và hoàn thành các phương trình phản ứng:



b. Viết công thức cấu tạo của D.

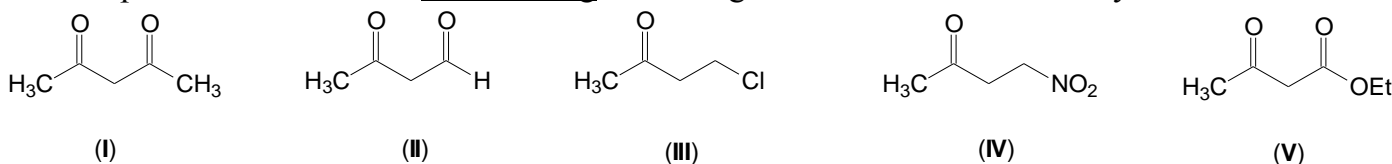
Bài 4: (2,5 điểm)

1. Nitro hóa phenol (với axit nitric loãng) thu được chủ yếu *p*-nitrophenol và *o*-nitrophenol, cùng với một lượng nhỏ *m*-nitrophenol. Theo cơ chế phản ứng thế electrophin, nhóm NO_2^+ có thể tấn công vào các vị trí trên vòng benzen tạo ra “phức δ ”. Độ bền của các phức δ sẽ quyết định sản phẩm nào được tạo thành nhiều hơn.

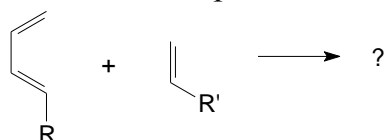
a. Viết 1 công thức công hưởng bền nhất của phức δ ứng với vị trí tấn công *ortho/para* hoặc *meta* của phenol để giải thích kết quả này.

b. So sánh và giải thích (i)- nhệt độ sôi, (ii)- độ hòa tan trong nước của *p*-nitrophenol và *o*-nitrophenol.

2. Nguyên tử α -H cạnh nhóm carbonyl (C=O) khá linh động. Chọn nguyên tử H linh động nhất ở mỗi hợp chất sau và so sánh độ linh động của chúng. Giải thích sự lựa chọn này.



3. Phản ứng Diels-Alder của hai hợp chất sau cho các đồng phân-dẫn xuất xiclohexen.



a. Về mặt lí thuyết có bao nhiêu đồng phân (cấu tạo, lập thể) được tạo thành, giải thích.

b. Viết 2 đồng phân bất kì là đồng phân cấu tạo (khác nhau về vị trí).

c. Viết 2 đồng phân bất kì là cặp đồng phân đối quang

d. Viết 2 đồng phân bất kì là đồng phân dia (không phải đối quang).

Bài 5: (2,5 điểm)

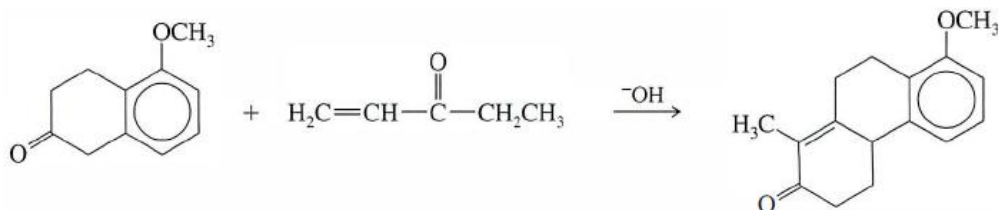
1. Phản ứng của brom với buten-2 xảy ra theo hướng cộng *trans* vào nối đôi. Viết cơ chế phản ứng của:

a. Brom trong CH_2Cl_2 với *cis*-buten-2; Sản phẩm là dạng *erythro* hay *threo*? (vẽ 1 dạng để minh họa). Kí hiệu cấu hình tuyệt đối (*R* hay *S*) ở mỗi tâm bất đối trong phân tử sản phẩm (chỉ cần với 1 đối quang).

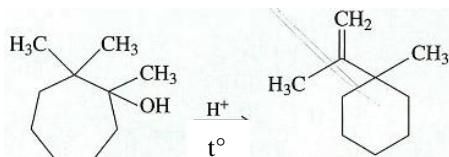
b. Brom/ CH_2Cl_2 với *trans*-buten-2; Sản phẩm là dạng *erythro* hay *threo*? (vẽ 1 dạng để

minh họa). Kí hiệu cấu hình tuyệt đối (*R* hay *S*) ở mỗi tâm bất đối trong phân tử sản phẩm (chỉ cần với 1 đối quang).

2. Phản ứng *Robinson* xảy ra qua các bước: cộng Michael, ngưng tụ đóng vòng andol và loại nước. Viết cơ chế giải thích sự tạo thành sản phẩm của phản ứng sau.



3. Viết cơ chế giải thích sự tạo thành sản phẩm của phản ứng sau.



Bài 6: (2,5 điểm)

1. Anetol (công thức phân tử $C_{10}H_{12}O$) có trong hoa hồi. Cấu trúc của anetol được xác định dựa vào các thông tin sau :

- (i)- làm mất màu nước brom ;
- (ii)- oxi hóa thu được axit metoxi benzoic **A** ($C_8H_8O_3$) và axit **B** ($C_2H_4O_2$) ;
- (iii)- Nitro hóa **A** chỉ thu được một dẫn xuất mononitro duy nhất **C**.

a) Lập luận và viết công thức cấu trúc của **anetol**, **A**, **B** và **C**.

b) Vẽ cấu trúc 2 đồng phân hình học của anetol.

2. Cấu trúc của hợp chất **X** (công thức phân tử C_9H_8) được xác định dựa vào các thông tin sau :

- (i)- hidro hóa trong điều kiện êm dịu cho **D** (C_9H_{10}) ;
- (ii)- hidro hóa hoàn toàn cho **E** (C_9H_{16});
- (iii)- oxi hóa mạnh thu được axit phtalic [$o-C_6H_4(COOH)_2$].

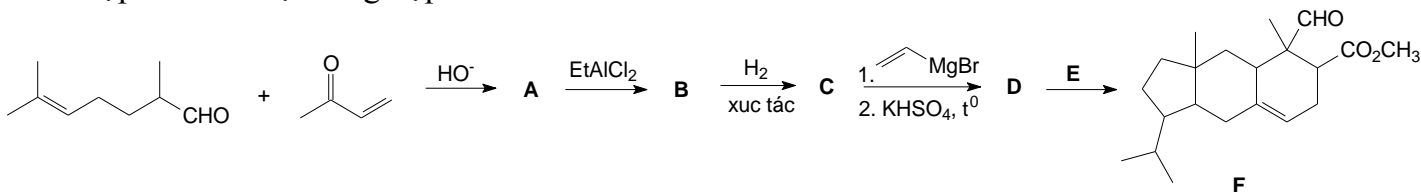
Lập luận và viết công thức cấu trúc của **E** và **X**.

3. Hợp chất **Y** ($C_{13}H_{18}O$) có hoạt tính quang học, không phản ứng với đinitrophenylhydrazin, nhưng tham gia phản ứng iodoform. Phản ứng ôzon phân (khử hóa) **A** cho metyl xeton **F** và chất **G**. Nếu lấy sản phẩm axit tạo ra từ **G** với thuốc thử Tollenxơ đem đun nóng thì thu được **H** ($C_6H_8O_4$). Vị trí của các nhóm trong **F** được xác định như sau. Khi nitro hóa **F**, các nhóm này đều định hướng đồng thuận nhóm NO_2 gắn vào cùng 1 vị trí và cho 1 dẫn xuất mononitro.

Lập luận và viết công thức cấu trúc của **Y**, **F**, **G** và **H**.

Bài 7: (2,5 điểm)

1. Hợp chất **F** được tổng hợp theo sơ đồ sau.



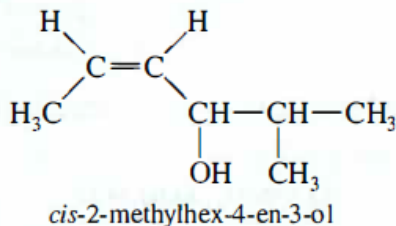
a) Viết công thức cấu trúc của **A**, **B**, **C** và **D**.

b) Viết công thức của tác nhân **E**.

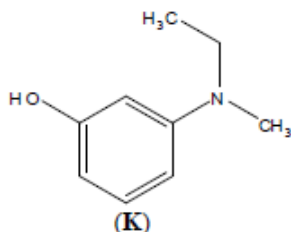
Gợi ý. * Phản ứng từ **A** đến **B**: $EtAlCl_2$ đóng vai trò là axit Lewis;

* **C** có công thức phân tử $C_{13}H_{22}O$.

2. Cho axetilen, một hợp chất carbonyl (tùy chọn) và các tác nhân cần thiết khác, hãy viết các bước tổng hợp *cis*-2-methylhex-4-en-3-ol.



3. Từ benzen và các hóa chất cần thiết khác hãy viết các phản ứng tổng hợp **K**.



Bài 8: (2,5 điểm)

Chất X ở dạng tinh thể màu trắng có các tính chất sau:

- Đốt X ở nhiệt độ cao cho ngọn lửa màu vàng.

- Hòa tan X vào nước được dung dịch A, cho khí SO₂ đi từ từ qua dung dịch A thấy xuất hiện màu nâu. Nếu tiếp tục cho SO₂ qua thì màu nâu biến mất thu được dung dịch B; thêm một ít HNO₃ vào dung dịch B, sau đó thêm dư dung dịch AgNO₃ thấy tạo thành kết tủa màu vàng.

Để xác định công thức phân tử của X người ta hòa tan hoàn toàn 0,1 g X vào nước thêm dư KI và vài ml H₂SO₄ loãng, lúc đó đã có màu nâu, chuẩn độ bằng Na₂S₂O₃ 0,1 M tới mất màu tốn hết 37,4 ml dung dịch Na₂S₂O₃. Tìm công thức phân tử của X. Giả sử các phản ứng xảy ra hoàn toàn.

Cho nguyên tử khối của các nguyên tố :

N = 14; O = 16; H = 1; F = 19; Cl = 35,5; Br = 80; I = 127; Na= 23, K=39; Ba=137

.....**Hết**.....
(Giám thị coi thi không giải thích gì thêm)

Họ tên thí sinh:.....SBD:.....

Giám thị 1:.....

Giám thị 2:.....



ĐÁP ÁN CHÍNH THỨC

Bài 1: (2,5 điểm)

1. Xét phản ứng: $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (1)

Vận tốc của phản ứng (1) đo ở 25°C có giá trị theo bảng sau:

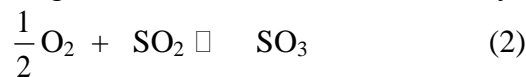
Thí nghiệm	[I ⁻]	[IO ₃ ⁻]	[H ⁺]	Vận tốc (mol.l ⁻¹ .s ⁻¹)
1	0,01	0,1	0,01	0,6
2	0,04	0,1	0,01	2,4
3	0,01	0,3	0,01	5,4
4	0,01	0,1	0,02	2,4

a. Lập biểu thức tính tốc độ phản ứng.

b. Tính hằng số tốc độ phản ứng và xác định đơn vị của hằng số tốc độ đó. (Học sinh chỉ cần tính một giá trị k dựa trên các số liệu đã cho)

c. Năng lượng hoạt hóa của phản ứng E = 20kJ/mol ở 25°C. Vận tốc của phản ứng thay đổi thế nào nếu năng lượng hoạt hóa giảm đi một nửa?

2. Đun nóng hỗn hợp khí gồm O₂ và SO₂ có chất xúc tác, xảy ra phản ứng:



Tính hằng số cân bằng K_p của phản ứng ở 60°C (chấp nhận hiệu ứng nhiệt của phản ứng không phụ thuộc nhiệt độ). Nhiệt độ ảnh hưởng như thế nào tới trạng thái cân bằng của phản ứng (2)? Cho các số liệu nhiệt động như sau:

Khí	ΔH_{sinh}^o (kJ.mol ⁻¹)	S ^o (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
SO ₃	-395,18	256,22
SO ₂	-296,06	248,52
O ₂	0,0	205,03

Đáp án:

1	a.v = k [I ⁻] ^x . [IO ₃ ⁻] ^y . [H ⁺] ^z Thay các giá trị nồng độ thích hợp vào ở mỗi thí nghiệm 0,6 = k [0,01] ^x . [0,1] ^y . [0,01] ^z 2,4 = k [0,04] ^x . [0,1] ^y . [0,01] ^z 5,4 = k [0,01] ^x . [0,3] ^y . [0,01] ^z 2,4 = k [0,01] ^x . [0,1] ^y . [0,02] ^z Giải các phương trình ta tìm được x = 1, y = 2, z = 2.	0.25
	Biểu thức tính tốc độ là : v = k [I ⁻]. [IO ₃ ⁻] ² . [H ⁺] ²	0.25
	b. Thay x,y,z vào một trong các phương trình ta được k = 6.10 ⁻⁷ (mol ⁻⁴ .l ⁴ .s ⁻¹)	0.25
	c. ta có: k ₁ = A e ^{-E₁/RT} , k ₂ = A e ^{-E₂/RT} , ln k ₂ /k ₁ = $\frac{E_1 - E_2}{RT}$ Thế vào biểu thức ta được: ln $\frac{k_2}{k_1} = \frac{10.1000}{8,314.298} \Rightarrow k_2 = 56,6k_1$	0.5

	Vậy tốc độ phản ứng tăng 56,6 lần	
2	<p>Ta có: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T.\Delta S^0 = -RT\ln K_p$ Ở 25 °C: $\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T.\Delta S_{298}^0$.</p> <p>Từ phản ứng: $\frac{1}{2}O_2 + SO_2 \rightleftharpoons SO_3$, suy ra:</p> $\Delta G_{298}^0 = (-395,18 + 296,06) - 298.10^{-3} \cdot (256,22 - 248,52 - \frac{1}{2} \cdot 205,03)$ $= -99,12 - 298.10^{-3} \cdot (-94,815) \approx -70,87 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$ $\rightarrow K_{p, 298} = e^{-\frac{\Delta G_{298}^0}{RT}} = e^{-\frac{-70,87.10^3}{8,314 \cdot 298}} = 2,65.10^{12}.$ <p>Khi $\Delta H^0 = \text{const}$, ta có: $\ln \frac{K_{p, 333}}{K_{p, 298}} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{333} - \frac{1}{298} \right)$</p> $\rightarrow \ln \frac{K_{p, 333}}{2,65.10^{12}} = -\frac{-99,12.10^3}{8,314} \left(\frac{1}{333} - \frac{1}{298} \right) \rightarrow K_{p, 333} = 3,95.10^{10} \text{ (atm}^{-1/2}\text{)}.$ <p><i>(Học sinh tính K_p có thể ghi đơn vị hoặc không ghi đều tính điểm)</i></p> <p>Khi tăng nhiệt độ từ 25 °C đến 60 °C, hằng số cân bằng K_p giảm từ $2,65.10^{12}$ xuống $3,95.10^{10}$ (atm^{-1/2}), điều này hoàn toàn phù hợp với nguyên lý Le Chatelier (Lơ Satoliê), do phản ứng (1) tỏa nhiệt.</p>	<p>0.25</p> <p>0.25</p> <p>0.25</p> <p>0.25</p>

Bài 2: (2,5 điểm)

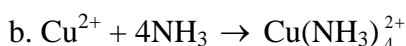
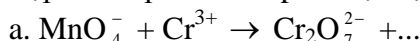
1. Một dung dịch X gồm hỗn hợp HNO₃ 0,001M và H₃PO₄ 0,001M.

a. Tính pH của dung dịch X.

b. Thêm 50 ml dung dịch NaOH 0,002M vào 50 ml dung dịch X thu được dung dịch Y. Tính pH của dung dịch Y.

Biết các hằng số axit của H₃PO₄ lần lượt là: pK_{a1} = 2, 15; pK_{a2} = 7, 21; pK_{a3} = 12, 32.

2. Thiết lập sơ đồ pin để khi pin hoạt động thì xảy ra các phản ứng sau:



Đáp án:

1	<p>a. Tính pH của dung dịch X</p> $HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$ <p>0,001M 0,001M</p> $H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \quad (1) \quad K_{a1} = 10^{-2,15}$ $H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} \quad (2) \quad K_{a2} = 10^{-7,21}$ $HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-} \quad (3) \quad K_{a3} = 10^{-12,32}$ $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \quad (4) \quad K_w = 10^{-14}$ <p>Do $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$ và K_w nên cân bằng (1) là chủ yếu</p> $H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \quad (1) \quad K_{a1} = 10^{-2,15}$ <p>Co: 0,001M 0,001M</p> <p>[] : 0,001-x 0,001 + x x</p> <p>Theo ĐLTDKL ta có: $\frac{x(0,001+x)}{0,001-x} = 10^{-2,15}$</p> $\Rightarrow x = 7,975.10^{-4} \Rightarrow [H^+] = 0,001 + 7,975.10^{-4} = 1,7975.10^{-3} \text{ M}$ <p>Vậy pH của dd X = 2,75</p>	0.5
	<p>b. Tính pH của dung dịch Y</p> <p>Tính lại nồng độ: $C_{NaOH} = 0,001M$; $C_{HNO_3} = 5.10^{-4}M$; $C_{H_3PO_4} = 5.10^{-4}M$</p> <p>Pư: $NaOH + HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + H_2O$</p> $5.10^{-4} \quad 5.10^{-4}$	

	$\text{NaOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $5.10^{-4} \quad 5.10^{-4} \quad 5.10^{-4}$ <p>DD Y : NaH_2PO_4 : 5.10^{-4} M</p> $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-} \quad K_{a2} = 10^{-7,21}$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 \quad (K_{a1})^{-1} = 10^{2,15}$ $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad K_w = 10^{-14}$ <p>Điều kiện proton mức không : H_2PO_4^- , H_2O</p> $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] - [\text{H}_3\text{PO}_4]$ $h = K_w/h + K_{a2} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{h} - (K_{a1})^{-1} \cdot h \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ $\Rightarrow h = \sqrt{\frac{K_{a2}[\text{H}_2\text{PO}_4^-] + K_w}{1 + (K_{a1})^{-1}[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}}$ <p>Coi gần đúng: $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = C_{\text{H}_2\text{PO}_4} = 5.10^{-4}$ M</p> $K_{a2} \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \gg K_w$ $h = \sqrt{\frac{10^{-7,21} \cdot 5.10^{-4}}{1 + 10^{2,15} \cdot 5.10^{-4}}} = 5,367.10^{-6} \Rightarrow \text{pH của dd Y} = 5,27$	<p>0.5</p> <p>0.5</p>
2	<p>a) Cặp oxi-hóa khử: $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$</p> <p>Catot (+): quá trình khử: $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$</p> <p>Anot (-): quá trình oxi hóa: $2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e$</p> <p>$\Rightarrow$ Sơ đồ pin (-) Pt $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cr^{3+}, H^+ MnO_4^-, Mn^{2+}, H^+ Pt (+)</p> <p>b) Chọn điện cực làm việc thuận nghịch với ion Cu^{2+}:</p> <p>Cu^{2+}/Cu, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}$</p> $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^o + \frac{0,0592}{2} \log[\text{Cu}^{2+}]; [\text{Cu}^{2+}] \text{ lớn} \Rightarrow E \text{ lớn} \Rightarrow \text{cực (+)}$ <p>(+) Cu^{2+}/Cu: $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$</p> <p>(-) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu}$: $\text{Cu} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2e$</p> <p>$\Rightarrow$ Sơ đồ pin (-) Cu $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, NH_3 Cu^{2+} Cu (+)</p>	<p>0.25</p> <p>0.25</p> <p>0.25</p> <p>0.25</p>

Bài 3: (2,5 điểm)

1. Nguyên tố X (có nhiều dạng thù hình) có một anion chứa oxi đóng vai trò quan trọng trong ô nhiễm nước. Độ âm điện của nó nhỏ hơn của oxi. Nó chỉ tạo hợp chất phân tử với halogen. Ngoài hai oxit đơn phân tử còn có những oxit cao phân tử. X còn có vai trò rất quan trọng trong sinh hóa. Các orbital p của nguyên tử X có 9 electron.

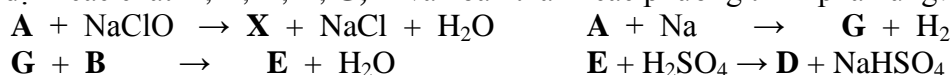
a. Đó là nguyên tố nào? Viết cấu hình của nó.

b. Nguyên tố X tạo được những axit chứa oxi (oxoaxit) có công thức chung H_3XO_n với $n = 2, 3,$

4. Viết công thức cấu tạo của 3 axit này. Đánh dấu các nguyên tử H axit và ghi số oxi hóa của X trong các hợp chất này.

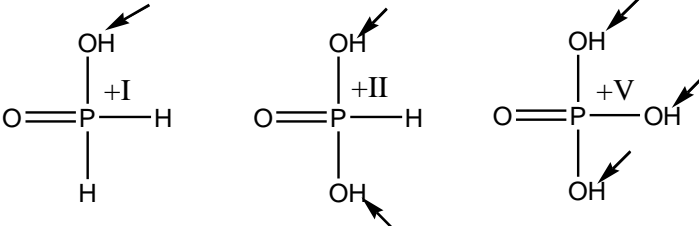
2. **A** là một hợp chất của nitơ và hydro với tổng số điện tích hạt nhân bằng 10. **B** là một oxit của nitơ , chứa 36,36% oxi về khối lượng.

a. Xác định các chất **A, B, D, E, G, X** và hoàn thành các phương trình phản ứng:



b. Viết công thức cấu tạo của **D**.

Đáp án:

1	<p>a. Viết cấu hình của X và suy ra X là nguyên tố photpho</p> <p>b.</p> 	<p>0.25</p> <p>0.75 (mỗi ct đúng 0.25đ)</p>
2	<p>a. Giả sử hợp chất của N và H có công thức N_xH_y. Vì tổng điện tích hạt nhân của phân tử bằng 10, mà N có $Z = 7$ và H có $Z = 1$ nên hợp chất A chỉ có thể là NH_3.</p> <p>- Oxit của N chứa 36,36% khối lượng là O do đó, nếu giả thiết rằng trong phân tử B có 1 nguyên tử O ($M = 16$) thì số nguyên tử N trong phân tử là: $N = 16(100-36,36) : 36,36 \times 14 = 2$. Như vậy B là N_2O.</p> <p>Các phản ứng hoá học phù hợp là:</p> $2NH_3 + NaClO \rightarrow N_2H_4 + NaCl + H_2O$ $2NH_3 + 2Na \rightarrow 2NaNH_2 + H_2 \uparrow$ $NaNH_2 + N_2O \rightarrow NaN_3 + H_2O$ $NaN_3 + H_2SO_4 \rightarrow HN_3 + NaHSO_4$ <p>Như vậy: A = NH_3; B = N_2O; D = HN_3; E = NaN_3; G = $NaNH_2$; X = N_2H_4</p> <p>b. Công thức cấu tạo của chất D (HN_3 - axit hidrazoic) là: $H - N^{(-3)} = N^{(+5)} \equiv N^{(-3)}$.</p>	<p>0.25</p> <p>0.25</p> <p>0.25</p> <p>0.25</p> <p>0.25</p>

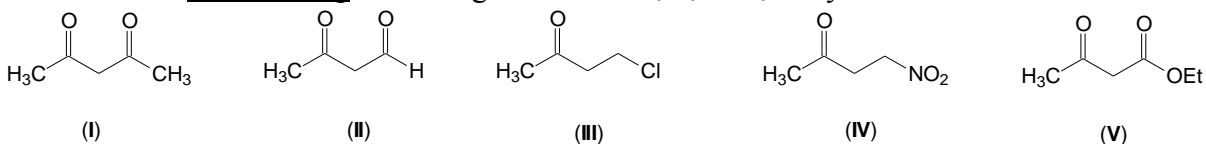
Bài 4: (2,5 điểm)

1. Nitro hóa phenol (với axit nitric loãng) thu được chủ yếu *p*-nitrophenol và *o*-nitrophenol, cùng với một lượng nhỏ *m*-nitrophenol. Theo cơ chế phản ứng thế electrophin, nhóm NO_2^+ có thể tấn công vào các vị trí trên vòng benzen tạo ra “phức δ ”. Độ bền của các phức δ sẽ quyết định sản phẩm nào được tạo thành nhiều hơn.

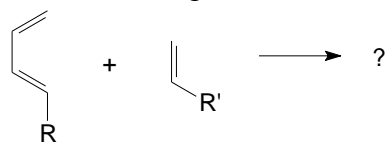
a. Viết 1 công thức cộng hưởng bền nhất của phức δ ứng với vị trí tấn công *ortho*/*para* hoặc *meta* của phenol để giải thích kết quả này.

b. So sánh và giải thích (i)- nhiệt độ sôi, (ii)- độ hòa tan trong nước của *p*-nitrophenol và *o*-nitrophenol.

2. Nguyên tử α -H cạnh nhóm carbonyl ($C=O$) khá linh động. Chọn nguyên tử H linh động nhất ở mỗi hợp chất sau và so sánh độ linh động của chúng. Giải thích sự lựa chọn này.



3. Phản ứng Diels-Alder của hai hợp chất sau cho các đồng phân-dẫn xuất xiclohexen.



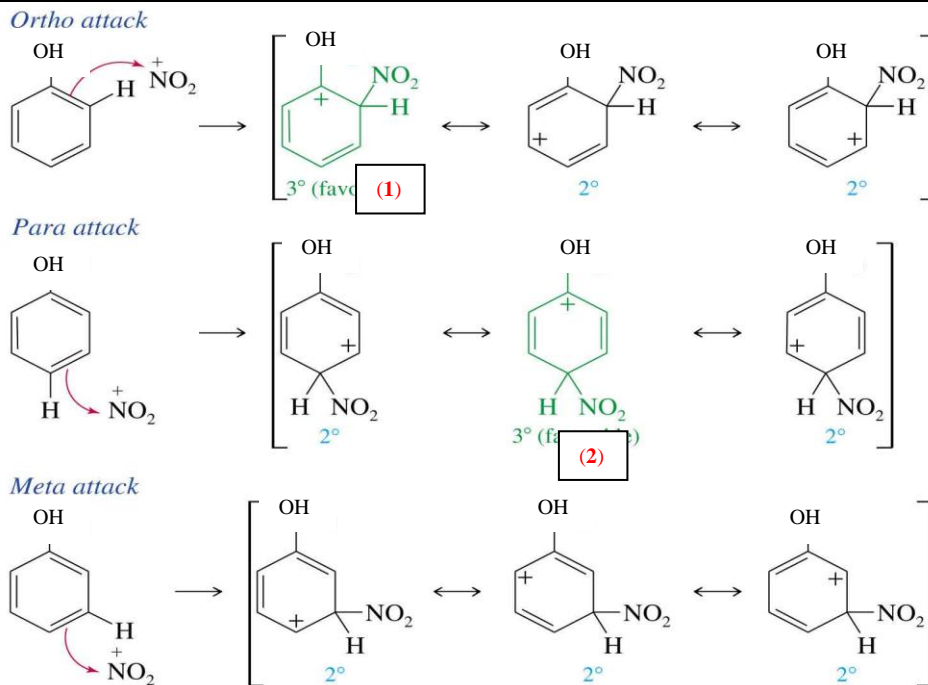
- Về mặt lí thuyết có bao nhiêu đồng phân (cấu tạo, lập thể) được tạo thành, giải thích.
- Viết 2 đồng phân bất kì là đồng phân cấu tạo (khác nhau về vị trí).
- Viết 2 đồng phân bất kì là cặp đồng phân đối quang
- Viết 2 đồng phân bất kì là đồng phân dia (không phải đối quang).

Đáp án:

1 a. (0,5 đ) Nitro hóa phenol.

Phức δ (ứng với các vị trí *ortho*, *para* và *meta*) bền thì sản phẩm tạo ra nhiều hơn.

Lưu ý: HS không cần phải viết hết các cấu trúc cộng hưởng, nhưng phải viết cấu trúc bậc 3° (1), (2) ở trường hợp *ortho*, *para* và 1 cấu trúc bậc 2° ở trường hợp *meta*.



Trong các công thức cộng hưởng của phức δ , tạo thành khi nhóm NO_2^+ tấn công vào vị trí *ortho* hay *para* có cation bậc 3; cation này được bền hóa nhờ giải tỏa điện tích dương bởi đôi e của nhóm HO, nên các sản phẩm tạo ra từ chúng là chính.

Còn khi NO_2^+ tấn công vào vị trí *meta* chỉ hình thành cation bậc 2 và không được giải tỏa điện tích dương như ở 2 trường hợp trên, nên sản phẩm tạo ra rất ít.

b. (0,5 đ) So sánh và giải thích (i)- nhiệt độ sôi; (ii)- độ hòa tan.

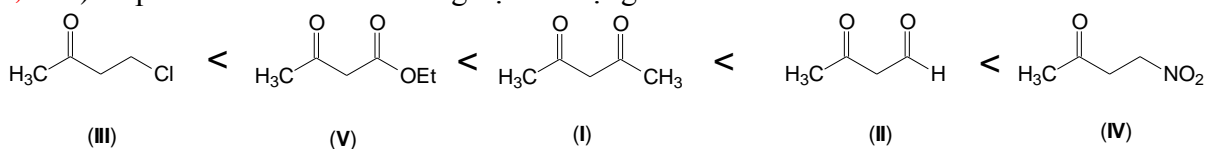
- Đồng phân *p*-nitrophenol tạo được liên kết-H liên phân tử, còn *o*-nitrophenol chỉ có liên kết-H nội phân tử, nên

Nhiệt độ sôi của *p*-nitrophenol $>$ t_s của *o*-nitrophenol.

- Cũng với lí do trên, *p*-nitrophenol dễ tạo được liên kết-H với nước, còn *o*-nitrophenol khó tạo liên kết-H với nước, nên

Độ tan trong nước của *p*-nitrophenol $>$ độ tan của *o*-nitrophenol.

2 (0,25 đ) Xếp các chất theo chiều tăng độ linh động-H.



(0,25 đ) Giải thích: các nhóm hút e có ảnh lớn đến độ linh động của α -H.

(IV) có nhóm NO_2 là nhóm hút e mạnh (hiệu ứng -I)

(II) có nhóm CHO là nhóm hút e yếu hơn NO_2

(I) có nhóm CH_3CO là nhóm hút e yếu hơn CHO

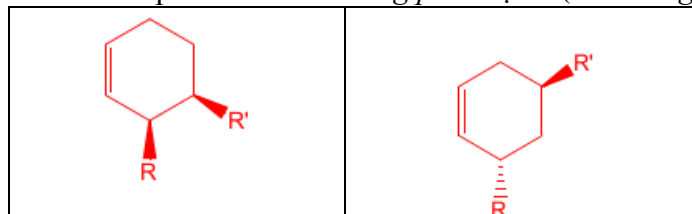
(V) có nhóm $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}$ là nhóm hút e yếu hơn CH_3CO

(III) có nhóm CH_2Cl là nhóm hút e yếu nhất.

3 a) (0,25 đ) Có 8 đồng phân.

Có thể tạo ra 2 sản phẩm là đồng phân cấu tạo (khác nhau về vị trí). Mỗi đồng phân này có thể tồn tại 4 đồng phân lập thể (2 C^*).

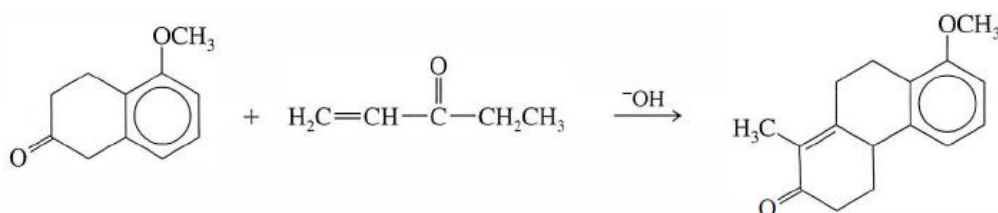
b) (0,25 đ) Cấu trúc của hai sản phẩm bất kì là đồng phân vị trí (HS không cần vẽ lập thể).



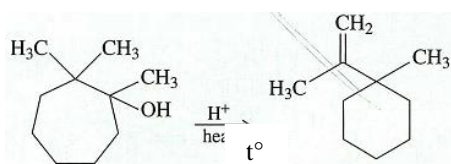
	0,125	0,125
c) (0,25 đ) Cấu trúc của hai sản phẩm bất kì là <i>đồng phân đối quang</i> (HS chỉ cần viết 1 dạng <i>đối quang</i>).		
0,125	0,125	
d) (0,25 đ) Cấu trúc của hai sản phẩm bất kì là <i>đồng phân dia</i> (HS chỉ cần viết 1 loại <i>đồng phân lập thể</i>).		
0,125	0,125	

Bài 5: (2,5 điểm)

- Phản ứng của brom với buten-2 xảy ra theo hướng cộng *trans* vào nối đôi. Viết cơ chế phản ứng của:
 - Brôm trong CH_2Cl_2 với *cis*-buten-2; Sản phẩm là dạng *erythro* hay *threo*? (vẽ 1 dạng để minh họa). Kí hiệu cấu hình tuyệt đối (*R* hay *S*) ở mỗi tâm bất đối trong phân tử sản phẩm (chỉ cần với 1 đối quang).
 - Brôm/ CH_2Cl_2 với *trans*-buten-2; Sản phẩm là dạng *erythro* hay *threo*? (vẽ 1 dạng để minh họa). Kí hiệu cấu hình tuyệt đối (*R* hay *S*) ở mỗi tâm bất đối trong phân tử sản phẩm (chỉ cần với 1 đối quang).
- Phản ứng *Robinson* xảy ra qua các bước: cộng Michael, ngưng tụ đóng vòng andol và loại nước. Viết cơ chế giải thích sự tạo thành sản phẩm của phản ứng sau.

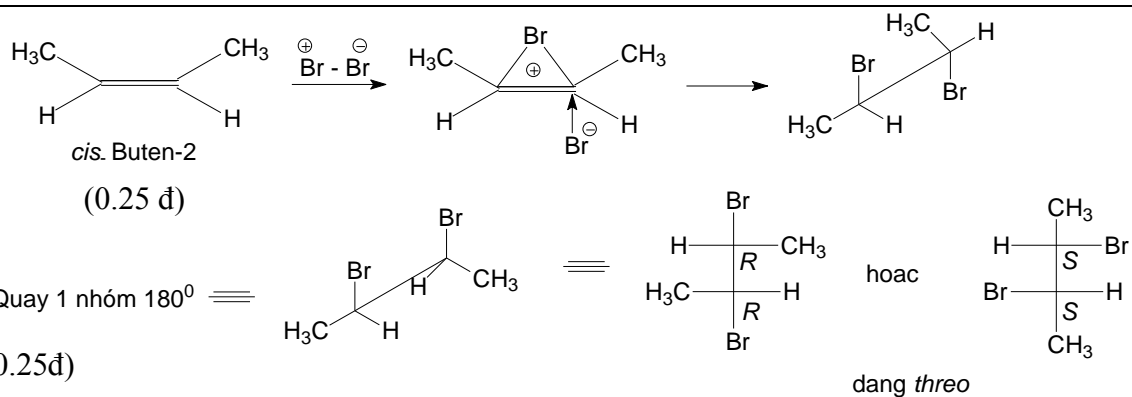


- Viết cơ chế giải thích sự tạo thành sản phẩm của phản ứng sau.



Đáp án:

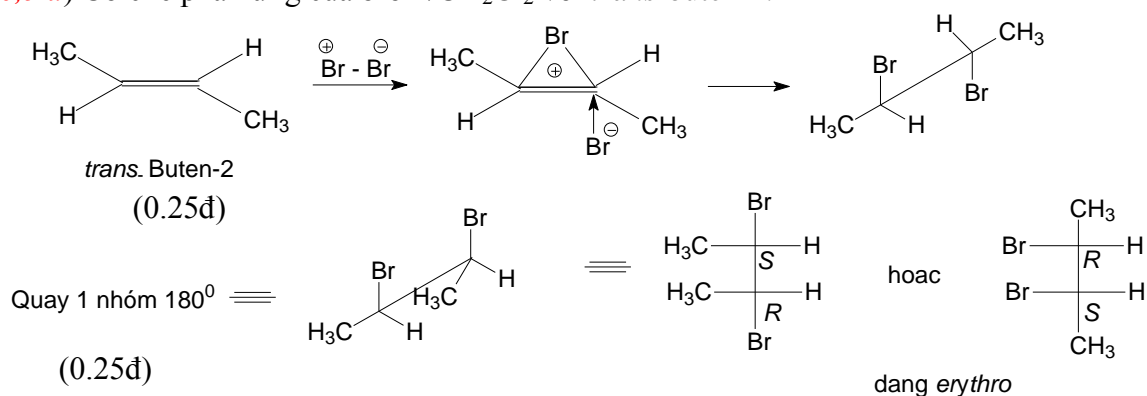
- | | |
|---|---|
| 1 | a. (0,5 đ) Cơ chế phản ứng của brom/ CH_2Cl_2 với <i>cis</i> -buten-2 |
|---|---|



Sản phẩm là dạng *threo*.

Cấu hình tuyệt đối: $2R$ và $3R$ hoặc $2S$ và $3S$ (*HS viết 1 trong 2 dạng threo và 1 trong 2 cặp cấu hình ở trên đều được*)

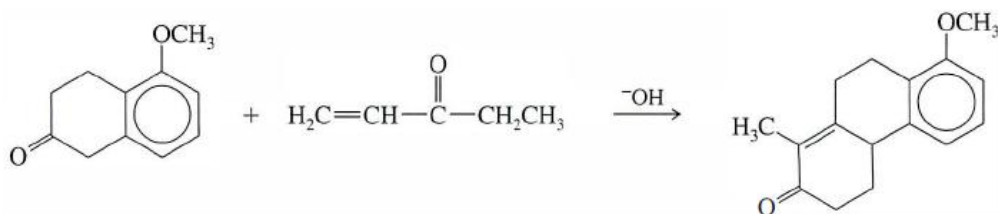
(0,5 đ) Cơ chế phản ứng của brom/ CH_2Cl_2 với *trans*-buten-2.

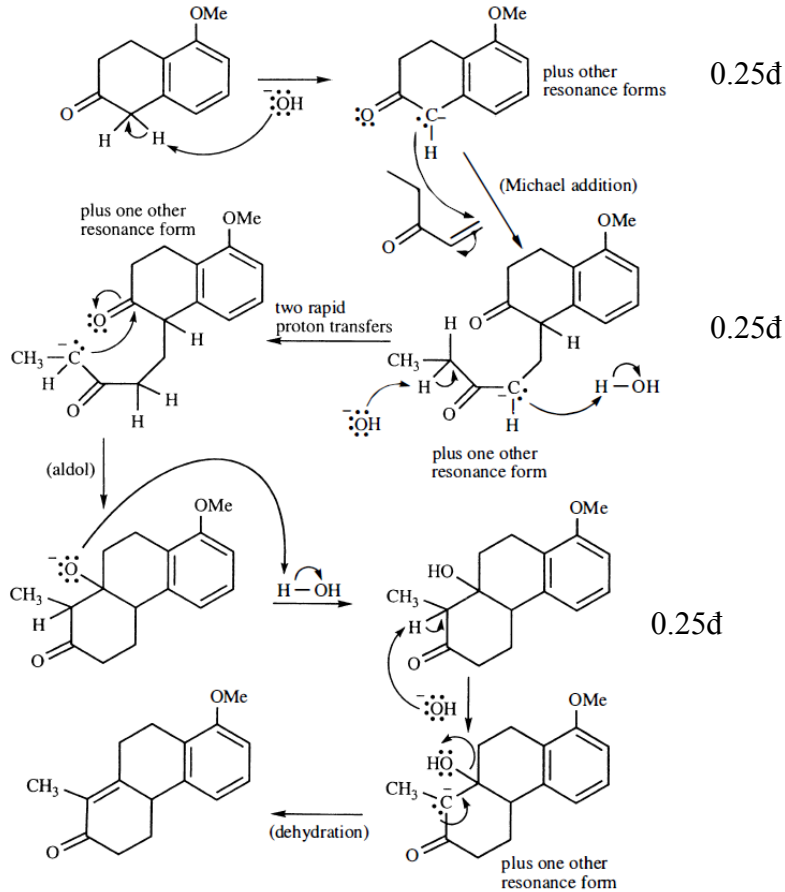


Sản phẩm là dạng *erythro*.

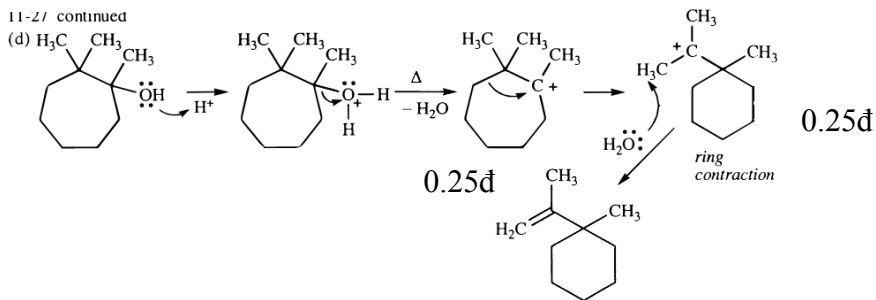
Cấu hình tuyệt đối: $2R$ và $3S$ hoặc $2S$ và $3R$. (*HS viết 1 trong 2 dạng erythro và 1 trong 2 cặp cấu hình ở trên đều được*)

2 (1,0 đ) Viết cơ chế phản ứng Robinson.





3 (0,5 đ) Cơ chế chuyển vị của ancol khi có mặt của axit.



Bài 6: (2,5 điểm)

1. Anetol (công thức phân tử C₁₀H₁₂O) có trong hoa hồi. Cấu trúc của anetol được xác định dựa vào các thông tin sau :

- (i)- làm mất màu nước brom ; (ii)- oxi hóa thu được axit metoxi benzoic **A** (C₈H₈O₃) và axit **B** (C₂H₄O₂) ; (iii)- Nitro hóa **A** chỉ thu được một dẫn xuất mononitro duy nhất **C**.

- a) Lập luận và viết công thức cấu trúc của **anetol**, **A**, **B** và **C**.
- b) Vẽ cấu trúc 2 đồng phân hình học của anetol.

2. Cấu trúc của hợp chất **X** (công thức phân tử C₉H₈) được xác định dựa vào các thông tin sau :

- (i)- hidro hóa trong điều kiện êm dịu cho **D** (C₉H₁₀) ;
- (ii)- hidro hóa hoàn toàn cho **E** (C₉H₁₆) ;
- (iii)- oxi hóa mạnh thu được axit phtalic [*o*-C₆H₄(COOH)₂].

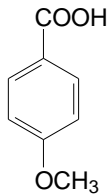
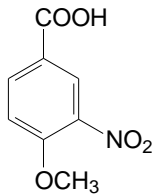
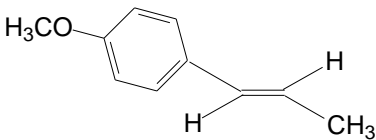
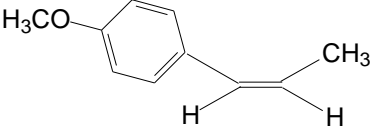
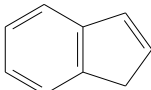
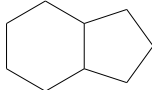
Lập luận và viết công thức cấu trúc của **E** và **X**.

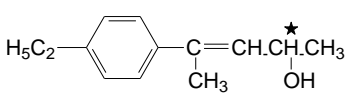
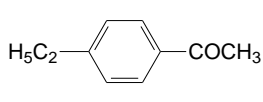
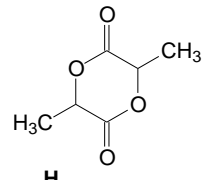
3. Hợp chất **Y** (C₁₃H₁₈O) có hoạt tính quang học, không phản ứng với đinitrophenylhydrazin, nhưng tham gia phản ứng iodoform. Phản ứng ozon phân (khử hóa) **A** cho methyl xeton **F** và chất **G**. Nếu lấy sản phẩm axit tạo ra từ **G** với thuốc thử Tollenơ đem đun nóng thì thu được **H** (C₆H₈O₄). Vị trí của các nhóm trong **F** được xác

định như sau. Khi nitro hóa **F**, các nhóm này đều định hướng đồng thuận nhóm NO₂ gắn vào cùng 1 vị trí và cho 1 dẫn xuất mononitro.

Lập luận và viết công thức cấu trúc của **Y**, **F**, **G** và **H**.

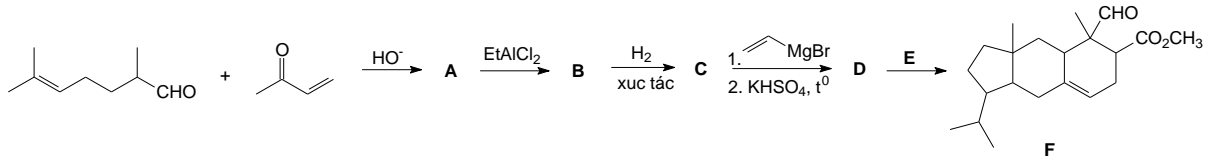
Đáp án:

<p>1</p>	<p>(1,0 đ) Anetol là dẫn xuất của benzene, có công thức phân tử C₁₀H₁₂O (độ bất bão hòa: Δ= 5).</p> <ul style="list-style-type: none"> Anetol làm mất màu nước brom nên mạch nhánh có <u>một liên kết đôi</u>. Oxi hóa thu được axit metoxi benzoic A (C₈H₈O₃) và axit axetic B (CH₃COOH). Nitro hóa A chỉ thu được một dẫn xuất mononitro duy nhất C: vậy 2 nhóm COOH và OCH₃ trong A nằm vị trí 1,4 (<i>para</i>). <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>A 0.25đ</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>CH₃COOH</p> <p>B 0.25đ</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>C 0.25đ</p> </div> </div> <ul style="list-style-type: none"> <u>2 đồng phân hình học</u> của anetol. (0.125đ x 2 = 0.25đ) <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p><i>trans</i></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><i>cis</i></p> </div> </div>
<p>2</p>	<p>(0,5 đ) Hợp chất X (C₉H₈) là một dẫn xuất của benzen có độ bất bão hòa, Δ= 6.</p> <ul style="list-style-type: none"> X có một liên kết đôi (hidro hóa thành D, C₉H₁₀). E (C₉H₁₆) không còn liên kết đôi nữa nhưng vẫn có Δ= 2, nên E phải là hợp chất bicyclic (2 vòng giáp vì sản phẩm oxi hóa là axit phtalic): 1 vòng 6 và 1 vòng 5. Vậy, X và E (cho điểm chỉ với 2 công thức này): <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>X 0.25đ</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>E 0.25đ</p> </div> </div>
<p>3</p>	<p>(1,0 đ) Hợp chất Y (C₁₃H₁₈O) có độ bất bão hòa, Δ= 5), dự đoán đây là dẫn xuất của benzene với 1 liên kết đôi ở mạch nhánh.</p> <ul style="list-style-type: none"> G là andehit, khi oxi hóa cho axit lactic (C₃H₆O₃), đun nóng chất này tạo ra dimer H (loại 2H₂O). Công thức phân tử của methylxeton F có thể xác định được thông qua CTPT của Y và CTPT của G. Suy ra, F là dẫn xuất 2 lần thế của benzene với các nhóm C₂H₅ và CH₃CO. Khi nitro hóa F, cả 2 nhóm này cùng <u>định hướng đồng thuận</u> nhóm NO₂ gắn vào 1 vị trí (trên vòng benzene) và cho 1 dẫn xuất mononitro. Điều này chỉ phù hợp khi 2 nhóm này nằm ở vị trí 1,4 (<i>para</i>). Do Y quang hoạt nên cấu trúc phải là:

 Y 0.25đ	 F 0.25đ	G $\text{CH}_3\text{-CHOH}\cdot\text{CHO}$ 0.25đ	 H 0.25đ
--	--	---	--

Bài 7: (2,5 điểm)

1. Hợp chất **F** được tổng hợp theo sơ đồ sau.



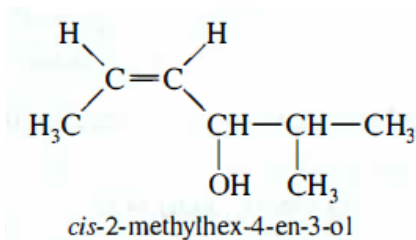
a) Viết công thức cấu trúc của **A**, **B**, **C** và **D**.

b) Viết công thức của tác nhân **E**.

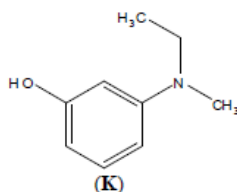
Gợi ý. * Phản ứng từ **A** đến **B**: EtAlCl_2 đóng vai trò là axit Lewis;

* **C** có công thức phân tử $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$.

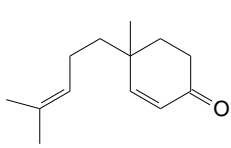
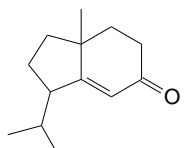
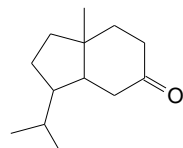
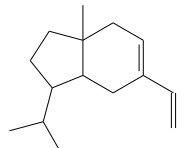
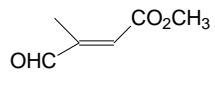
2. Cho axetilen, một hợp chất carbonyl (tùy chọn) và các tác nhân cần thiết khác, hãy viết các bước tổng hợp *cis*-2-methylhex-4-en-3-ol.

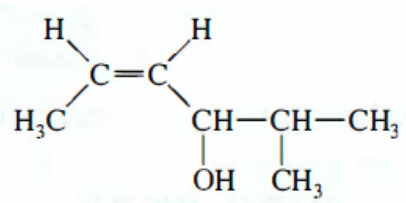


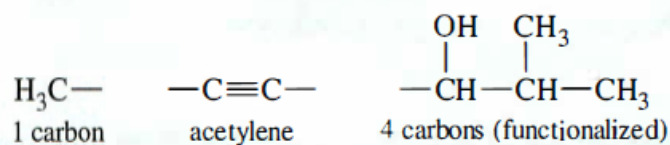
3. Từ benzen và các hóa chất cần thiết khác hãy viết các phản ứng tổng hợp **K**.



Đáp án:

1	<p>(0,75 đ)</p> <p>Công thức cấu trúc của A, B, C, D và E. Mỗi công thức đúng : 0.15 đ</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-end;"> <div style="text-align: center;">  A </div> <div style="text-align: center;">  B </div> <div style="text-align: center;">  C </div> <div style="text-align: center;">  D </div> <div style="text-align: center;">  E </div> </div>
----------	--

2	<p>(0,75 đ) Tổng hợp <i>cis</i>-2-methylhex-4-en-3-ol.</p> <div style="text-align: center;">  <p><i>cis</i>-2-methylhex-4-en-3-ol</p> </div> <p>Phân tử gồm ba mảnh cấu trúc:</p>
----------	---

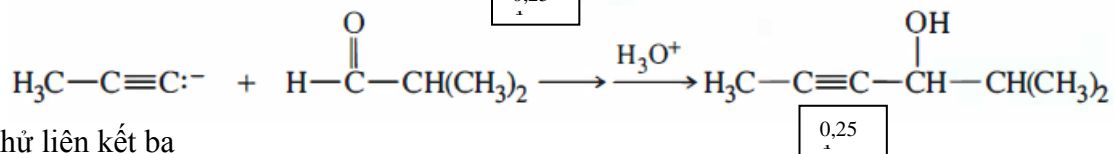
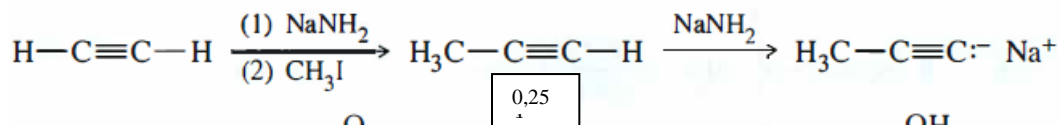


Có thể nối 2 phần nào trước cũng được!

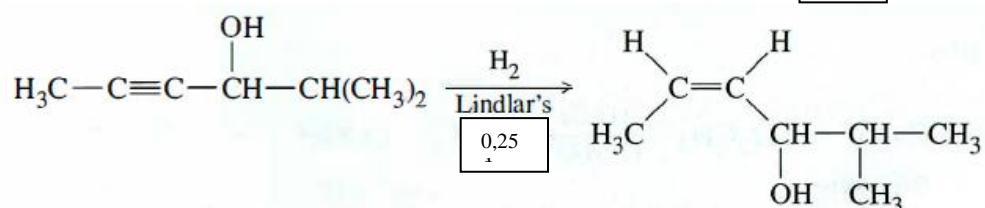
Nhận được $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$: **0,25 đ**

Nhận được ancol : **0,25 đ**

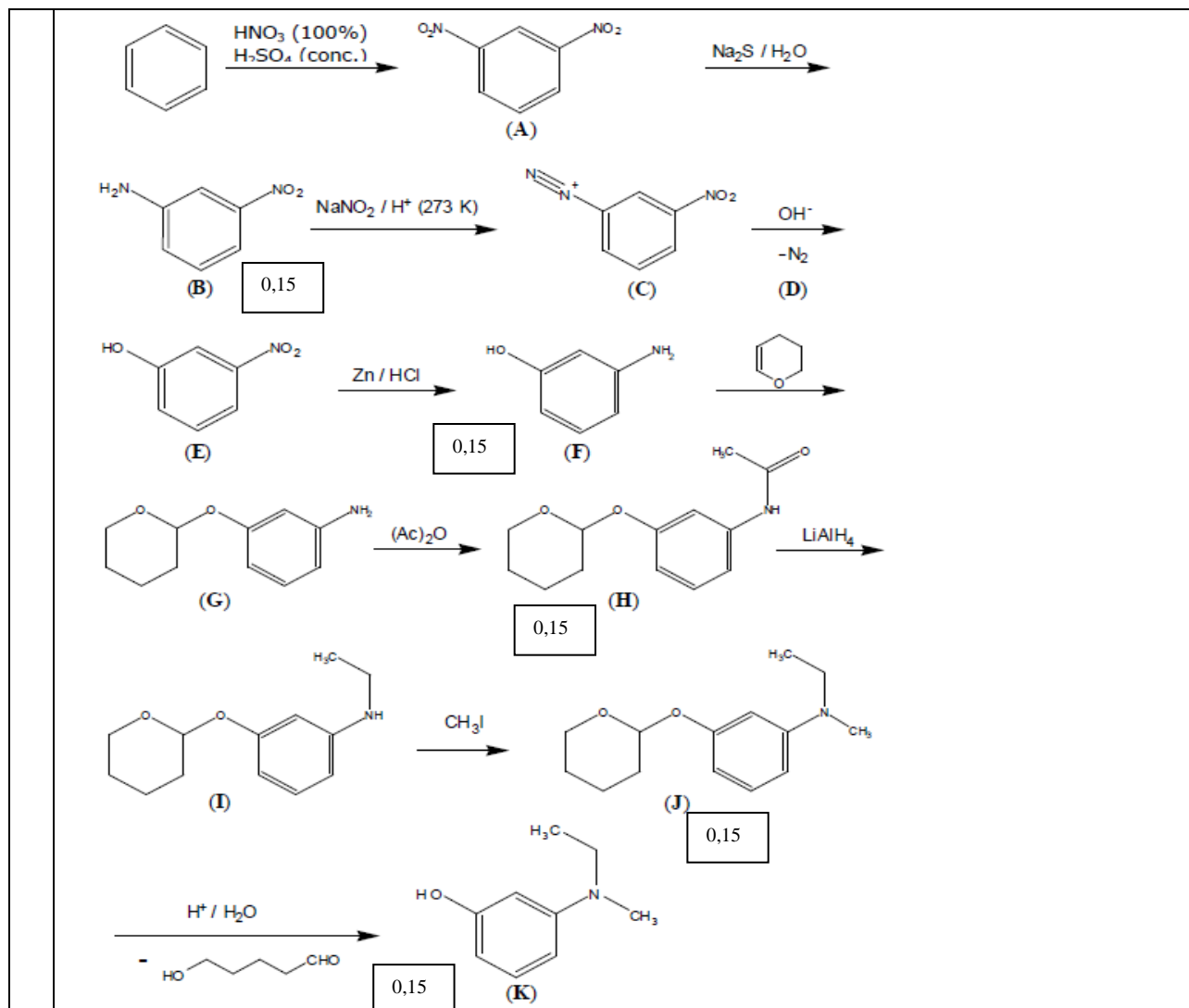
Khử với xt Lindlar: **0,25 đ**



Khử liên kết ba



- 3** (1,0 đ) Từ benzen và các hóa chất cần thiết hãy viết các phản ứng tổng hợp **K**.
 Tổng hợp đến **B, F, H, J** và phản ứng tạo ra **K**: mỗi giai đoạn **0,15 đ**



Bài 8: (2,5 điểm)

Chất X ở dạng tinh thể màu trắng có các tính chất sau:

- Đốt X ở nhiệt độ cao cho ngọn lửa màu vàng.

- Hòa tan X vào nước được dung dịch A, cho khí SO₂ đi từ từ qua dung dịch A thấy xuất hiện màu nâu.

Nếu tiếp tục cho SO₂ qua thì màu nâu biến mất thu được dung dịch B; thêm một ít HNO₃ vào dung dịch B, sau đó thêm dư dung dịch AgNO₃ thấy tạo thành kết tủa màu vàng.

Để xác định công thức phân tử của X người ta hòa tan hoàn toàn 0,1 g X vào nước thêm dư KI và vài ml H₂SO₄ loãng, lúc đó đã có màu nâu, chuẩn độ bằng Na₂S₂O₃ 0,1 M tới mất màu tốn hết 37,4 ml dung dịch Na₂S₂O₃. Tìm công thức phân tử của X. Giả sử các phản ứng xảy ra hoàn toàn.

Đáp án:

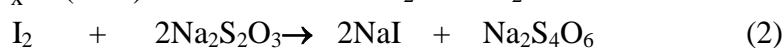
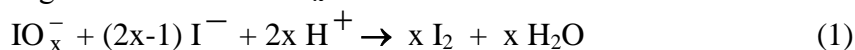
X cháy cho ngọn lửa màu vàng \Rightarrow thành phần nguyên tố của X có natri.

Dung dịch X tác dụng với SO₂ đến dư thu được dung dịch B tạo kết tủa vàng với AgNO₃ \Rightarrow thành phần nguyên tố của X có iot.

Phản ứng của X với SO₂ chứng minh X có tính oxi hóa.

Từ lập luận trên X có cation Na⁺ và anion IO_x⁻

Đặt công thức của X là NaIO_x.



$$1,87 \cdot 10^{-3} \leftarrow 3,74 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Số mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,1 \cdot 0,0374 = 3,74 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Theo (2)} \Rightarrow \text{Số mol I}_2 = \frac{1}{2}(\text{Số mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 1,87 \cdot 10^{-3}$$

0,5

0,5

Theo (1) \Rightarrow Số mol $\text{IO}_x^- = \frac{1}{x}$ (số mol I_2) = $\frac{1}{x} \cdot 1,87 \cdot 10^{-3}$	0.25
$\Rightarrow \frac{0,1}{23+127+16x} = \frac{1}{x} \cdot 1,87 \cdot 10^{-3}$	
$\Rightarrow \frac{0,1 \cdot x}{150+16x} = 1,87 \cdot 10^{-3}$	
\Rightarrow	
$0,1x = 0,2805 + 0,02992x$	0.25
$x = 4$	0.25
Công thức phân tử của X: NaIO₄	