

Câu 1 (2 điểm):

Cho 9,44 gam hỗn hợp X gồm NaCl, NaBr và NaI tác dụng hoàn toàn với dung dịch H_2SO_4 đặc, nóng, dư thu được 1,288 lít (đktc) hỗn hợp Y gồm 3 khí. Dẫn hỗn hợp Y vào nước dư, thu được một chất rắn màu vàng nhạt và một dung dịch còn lại chỉ chứa một chất tan. Hãy tính khối lượng các chất trong hỗn hợp X. *Biết mỗi chất trong X tác dụng với H_2SO_4 theo một phản ứng duy nhất, Br_2 sinh ra ở trạng thái lỏng, I_2 sinh ra ở trạng thái rắn.*

Câu 2 (2 điểm):

Hãy viết PTPƯ hóa học xảy ra ở mỗi trường hợp sau đây:

- Điều chế HNO_3 từ $NaNO_3$ theo phương pháp sunfat.
- Cho khí Cl_2 lội chậm qua dung dịch $NaOH$ ở nhiệt độ thường.
- Đốt cháy hoàn toàn FeS_2 bằng oxi không khí để điều chế SO_2 .
- Fe_2O_3 bị hòa tan trong dung dịch H_2SO_4 loãng.

Câu 3 (2 điểm):

1. Xác định nhiệt đối với phản ứng $CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$. Biết rằng áp suất phân li ở $800^\circ C$ bằng 201,8 mmHg và ở $900^\circ C$ bằng 992 mmHg. Xác định nhiệt độ bắt đầu xảy ra phản ứng nhiệt phân $CaCO_3$ trong không khí. Biết hàm lượng CO_2 trong khí quyển là 0,02% theo thể tích.

2. Ở $25^\circ C$ có cân bằng: *cis*-đimetylcyclopropan \rightleftharpoons *trans*-đimetylcyclopropan

Thời điểm ban đầu chỉ có đồng phân *cis*. Hằng số tốc độ phản ứng thuận là $2,55 \cdot 10^{-3} s^{-1}$; hằng số tốc độ phản ứng nghịch là $1,02 \cdot 10^{-3} s^{-1}$.

- Tính hiệu suất chuyển hóa của đồng phân *cis* thành *trans* ở $25^\circ C$ khi hệ đạt cân bằng.
- Tính thời gian để một nửa lượng đồng phân *cis* chuyển thành đồng phân *trans*.

Câu 4 (2 điểm):

1. Ở $25^\circ C$ brom có thể oxi hoá I^- thành IO_3^- được không nếu pH của hệ phản ứng bằng 1, nồng độ Br_2 , Br^- , I^- , IO_3^- lần lượt là: 0,0001M; 0,001M; 0,01M; 0,001M.

$$\text{Biết } E^\circ_{Br_2/2Br^-} = 1,07(V), E^\circ_{I_2/2I^-} = 0,54(V), E^\circ_{IO_3^-/I_2^-} = 1,19(V)$$

2. Có 5 dung dịch loãng được đánh số thứ tự ngẫu nhiên từ 1 đến 5, mỗi dung dịch chứa một trong các chất tan sau: natri sunfat, canxi axetat, nhôm sunfat, natri hidroxit, bari clorua.

- Nhỏ vài giọt dung dịch 4 vào dung dịch 3, có kết tủa trắng.
- Nhỏ vài giọt dung dịch 2 vào dung dịch 1, có kết tủa keo, tiếp tục nhỏ thêm kết tủa tan.
- Nhỏ vài giọt dung dịch 4 vào dung dịch 5, ban đầu chưa có kết tủa, nếu cho thêm tiếp một lượng dung dịch 4 nữa thì có lượng nhỏ kết tủa xuất hiện.

Hãy xác định ký hiệu từ 1 đến 5 ứng với các dung dịch nào? Giải thích, viết PTPƯ.

Câu 5 (2 điểm):

Trong công nghiệp, amoniac được tổng hợp như sau: $N_{2(k)} + 3H_{2(k)} \rightleftharpoons 2NH_{3(k)}$

Cho các số liệu nhiệt động:

Chất	N_2	H_2	NH_3
ΔH_{298}° (kJ.mol ⁻¹)	0	0	- 46,19
S_{298}° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	191,49	130,59	192,51

- Nêu và giải thích tác động của nhiệt độ đến hiệu suất tổng hợp NH_3 .
- Tính hằng số cân bằng K_p của phản ứng trên ở $450^\circ C$. *Coi ΔH , ΔS của phản ứng không thay đổi theo nhiệt độ.*
- Ở $450^\circ C$, nếu xuất phát từ hỗn hợp N_2 , H_2 với tỉ lệ mol tương ứng là 1:3; áp suất của hệ P

lúc cân bằng là 30 atm thì hiệu suất của phản ứng bằng bao nhiêu?

4. Trên thực tế, để đạt áp suất cao cần những thiết bị nén khí công kèn, chi phí lớn, tổn nhiên liệu vận hành. Biện pháp kỹ thuật nào đã được sử dụng để 98% N₂ và H₂ (tỷ lệ mol 1:3) chuyển hóa thành NH₃ mà không phải dùng thiết bị nén công suất lớn?

Câu 6 (2 điểm):

Xét các phân tử COF₂ và COCl₂.

1. Giải thích vì sao nhiệt hình thành của COF₂ âm hơn của COCl₂.
2. So sánh góc liên kết Cl-C-Cl và F-C-F trong các phân tử trên.
3. Quá trình bảo quản clorofom CHCl₃ dễ sinh ra COCl₂ là chất rất độc (1), để tránh COCl₂ phát tán ra môi trường, người ta thêm vào bình CHCl₃ một lượng nhỏ C₂H₅OH (2). Hãy viết các PTPƯ minh họa các mô tả (1) và (2).
4. Viết cơ chế phản ứng tạo ra C₆H₅COCl từ benzen và COCl₂.

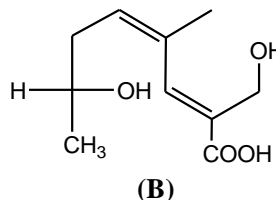
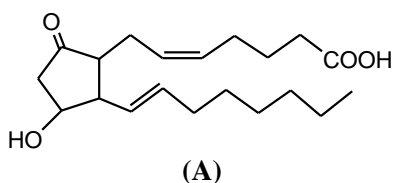
Câu 7 (2 điểm):

Chia 17 gam hỗn hợp gồm hai anđehit đơn chức (trong đó có một anđehit mạch carbon phân nhánh) thành hai phần bằng nhau.

- Phần 1: Cho tác dụng với lượng dư dung dịch AgNO₃ trong NH₃ thu được 43,2 gam Ag.
- Phần 2: Đốt cháy hoàn toàn thu được 10,08 lít khí CO₂ (đktc) và 6,3 gam H₂O.

Xác định CTPT, viết CTCT và gọi tên hai anđehit trên.

Câu 8 (2 điểm): Cho hai hợp chất hữu cơ A, B có công thức như sau:



1. Gọi tên A, B theo danh pháp IUPAC (không cần ghi danh pháp cấu hình).
2. Điền ký hiệu *, R, S, Z, E, s-cis, s-trans vào công thức của A, B.
3. So sánh tính axit của A và B. Giải thích ngắn gọn.
4. Trong cơ thể người có chất A được tạo thành từ axit (5Z, 8Z, 11Z, 14Z) icosatetraenoic. Viết công thức cấu trúc của axit này lúc tham gia phản ứng tạo thành A.

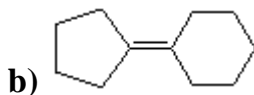
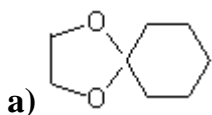
Câu 9 (2 điểm):

Hai chất hữu cơ X và Y đều có CTPT là C₅H₆O₄. X, Y đều tác dụng với NaHCO₃ theo tỷ lệ mol 1:2 giải phóng khí CO₂. X có nhiệt độ sôi thấp hơn Y. Khi hiđro hóa hỗn hợp X, Y bằng H₂ (Ni/t^o) được sản phẩm gồm hai chất là đồng phân đối quang của nhau.

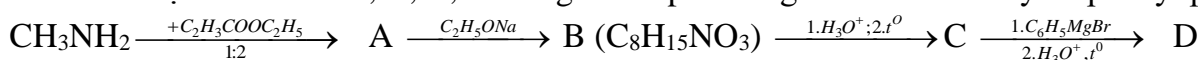
1. Xác định CTCT, công thức cấu trúc của X, Y.
2. Chọn một trong hai chất X hoặc Y cho phản ứng với dung dịch Br₂/CCl₄. Viết cơ chế phản ứng, viết công thức phối cảnh, công thức Fisor của sản phẩm tạo thành.

Câu 10 (2 điểm):

1. Viết sơ đồ phản ứng điều chế các chất sau từ benzen, các hợp chất hữu cơ có không quá 3 nguyên tử C và các chất vô cơ cần thiết.



2. Xác định các chất A, B, C, D trong chuỗi phản ứng điều chế N-metyl-4-phenyl piperidin:



-----HẾT-----

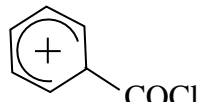
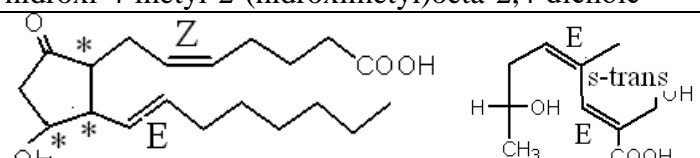
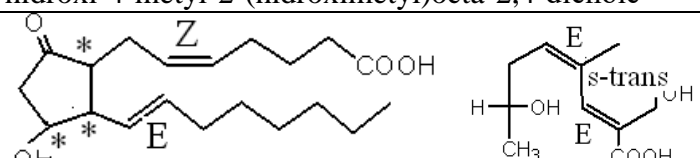
Họ và tên thí sinh : Số báo danh


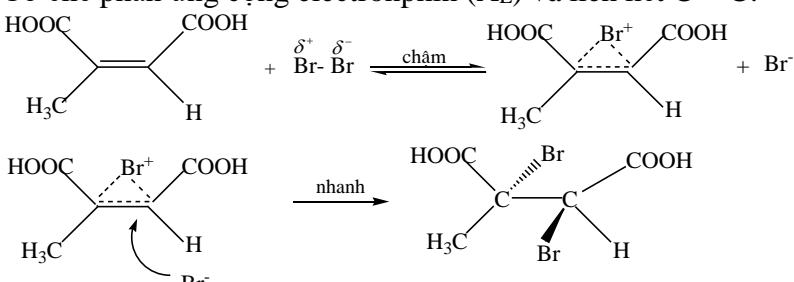
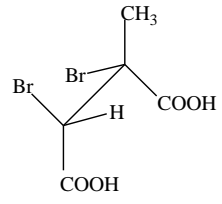
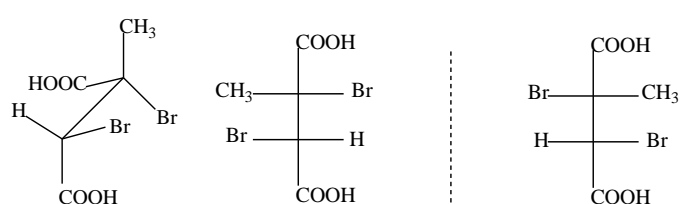
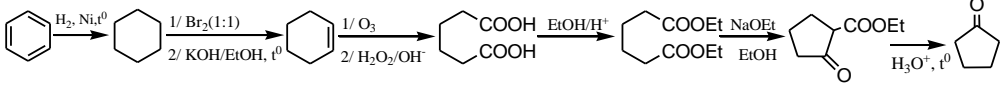
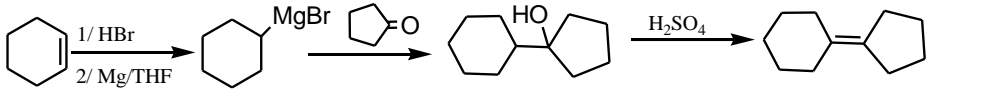
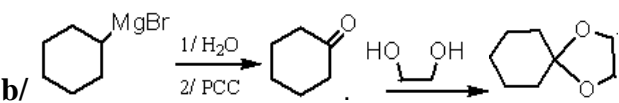
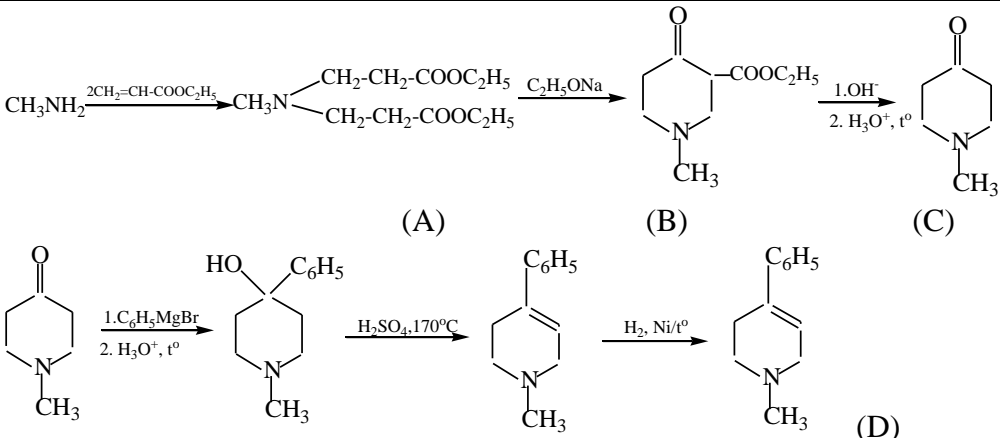
Họ và tên, chữ ký: Giám thị 1:

Giám thị 2:

Câu	Đáp án	Điểm
1 (2 điểm)	$2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ $2\text{NaBr} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,5
	$8\text{NaI} + 5\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 4\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ Vây hỗn hợp khí Y gồm: HCl, SO ₂ , H ₂ S $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} \rightarrow 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,5
	Chất tan duy nhất là HCl. Gọi số mol của SO ₂ là x → * $m_{\text{NaCl}} = 9,44 - 103.2x - 150.16x$ * $n_{\text{NaCl}} = n_{\text{HCl}} = 0,0575 - 3x$	0,5
	Từ các phương trình trên → $x = 0,0025 \text{ mol}$ → $n_{\text{NaCl}} = 0,05 \text{ mol}$ → $m_{\text{NaCl}} = 58,5.0,05 = 2,925 \text{ gam}$ $m_{\text{NaBr}} = 0,005 \cdot 103 = 0,515 \text{ gam}$ $m_{\text{NaI}} = 0,04 \cdot 150 = 6 \text{ gam.}$	0,5
2 (2 điểm)	2 điểm.	
	a) $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$. b) $\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaClO} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ c) $4\text{FeS} + 11\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2 \uparrow$ d) $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	2,0
	3 (2 điểm)	
	1. (1 điểm.) Áp suất cân bằng chính là K _p của phản ứng $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$. $\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{-\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \rightarrow \Delta H = -166,64 \text{ kJ/mol.}$ Tại nhiệt độ bắt đầu xảy ra nhiệt phân → $K = P_{\text{CO}_2} = 0,02\% \cdot 760 = 0,152 \text{ (mmHg).} \rightarrow T = 774,7 \text{ K (hay } 501,7^\circ\text{C).}$	1,0 1,0
2. (1 điểm.) a) Hằng số cân bằng của phản ứng ở 25 ⁰ C là $K = \frac{k_t}{k_n} = \frac{2,55 \cdot 10^{-3}}{1,02 \cdot 10^{-3}} = 2,5$ Gọi a là nồng độ của đồng phân <i>cis</i> – tại thời điểm ban đầu $\begin{array}{ccc} \text{cis – đimetylciclopropan} & \rightleftharpoons & \text{trans – đimetylciclopropan} \\ \text{C}_{\text{bd}} & & 0 \\ [] & & x \\ & & a - x \end{array}$ Khi đó ta có, $K = \frac{x}{a-x} = 2,5 \rightarrow x = \frac{5a}{7}$. Vây hiệu suất chuyển hóa đạt $\frac{5a/7}{a} \times 100\% = 71,43(\%)$	0,5 0,5	
b) Từ đơn vị của hằng số tốc độ phản ứng thuận và nghịch, ta thấy, đây là phản ứng thuận nghịch bậc 1 Phương trình động học của phản ứng thuận nghịch bậc 1 là $\ln \frac{x_e}{x_e - x} = (k_t + k_n)t$	0,5	

Câu	Đáp án	Điểm								
	Với x_e là nồng độ của đồng phân <i>trans</i> – tại thời điểm cân bằng. Theo kết quả trên, $x_e = 5a/7$ Thay giá trị của x_e , $x = a/2$, k_t , k_n vào biểu thức tốc độ, ta được $t = 337,25(s)$	0,5								
4 (2 điểm)	$2IO_3^- + 12H^+ + 10e \rightarrow I_2 + 6H_2O \quad (1)$ $I_2 + 2e \rightarrow 2I^- \quad (2)$ <p>Cộng hai phương trình được: $2IO_3^- + 12H^+ + 12e \rightarrow 2I^- + 6H_2O$</p> $E^o_3 = \frac{n_1 E^o_1 + n_2 E^o_2}{n_3} = \frac{10.1,19 + 2.0,54}{12} = 1,08 (V).$ $E_3 = E^o_3 + \frac{0,059}{12} \lg \frac{[IO_3^-]^2 \cdot [H^+]^{12}}{[I^-]^2} = 1,08 + \frac{0,059}{12} \lg \frac{10^{-6} \cdot 10^{-12}}{10^{-4}} = 1,01(V).$ $E_{Br_2/2Br^-} = E^o_{Br_2/2Br^-} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{[Br^-]^2} = 1,07 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{1}{[0,1]^2} = 1,13(V).$ <p>$E_3 < E_{Br_2/2Br^-} \rightarrow Br_2$ có khả năng oxi hoá I^- thành IO_3^-.</p>	0,5								
	2. 1 điểm.									
	Có thể lập bảng để xét + Theo gt: Lọ 2 là NaOH; lọ 1 là $Al_2(SO_4)_3$ Vì ban đầu: $6NaOH + Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Al(OH)_3 \downarrow + 3Na_2SO_4$ Sau đó thêm NaOH thì \downarrow tan : $NaOH + Al(OH)_3 \rightarrow NaAlO_2 + 2H_2O$	0,5								
	+ Lọ 4 là Na_2SO_4 ; lọ 3 là $BaCl_2$ và lọ 5 là $(CH_3COO)_2Ca$ vì: $Na_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4 \downarrow + 2NaCl$ $Na_2SO_4 + (CH_3COO)_2Ca \rightarrow CaSO_4 \downarrow + 2CH_3COONa$	0,5								
5 (2 điểm)	<p>1. $\Delta S^o_{298} = 2.S^o_{298(NH_3)} - S^o_{298(N_2)} - 3S^o_{298(H_2)} = -198,24(J.K^{-1})$ $\Delta H^o_{298(pu)} = 2.\Delta H^o_{298(NH_3)} - \Delta H^o_{298(N_2)} - 3.\Delta H^o_{298(H_2)} = -92,38(kJ)$ Vì $\Delta H^o < 0$ nên phản ứng tổng hợp NH_3 là phản ứng tỏa nhiệt. \rightarrow Hạ thấp nhiệt độ tới mức thích hợp vì phản ứng tỏa nhiệt.</p> <p>2. $\Delta G^o_{723} = \Delta H^o_{723} - T.\Delta S^o_{723} = 50947,52(J) = -R.T.\ln K_p$ $\rightarrow K = 2,085.10^{-4} \Rightarrow K_p = K.P_o^{\Delta n} = 2,085.10^{-4} (atm^{-2})$</p> <p>3. Theo ptpur, $K_p = \frac{P^2_{NH_3}}{P_{N_2}.P^3_{H_2}} = \frac{x^2_{NH_3}}{x_{N_2}.x^3_{H_2}}.P^{-2}$ Giả sử ban đầu có 1 mol N_2, 3 mol H_2, có a mol N_2 đã tham gia phản ứng $N_{2(k)} + 3H_{2(k)} \rightleftharpoons 2NH_{3(k)}$ <table style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>Bđ</td> <td>1</td> <td>3</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Cb</td> <td>1 - a</td> <td>3 - 3a</td> <td>2a</td> </tr> </table> <p>Số mol hỗn hợp lúc cân bằng là $4 - 2a$ $\Rightarrow K_p = \frac{(2a)^2.(4 - 2a)^2}{(1 - a).(3 - 3a)^3}.P^{-2} = 2,085.10^{-4} \quad (1)$ Thay $P = 30 atm$ vào phương trình (1), giải phương trình ta được $a = 0,2$ Vậy, hiệu suất phản ứng tổng hợp NH_3 là 20%</p> <p>4. Thiết bị được sử dụng là máy bơm tuần hoàn chuyển N_2 và H_2 chưa phản ứng trở lại tháp tổng hợp. Do đó, cân bằng được thực hiện nhiều lần \rightarrow hiệu suất đạt gần 100%.</p> </p>	Bđ	1	3		Cb	1 - a	3 - 3a	2a	0,5
Bđ	1	3								
Cb	1 - a	3 - 3a	2a							
		0,5								

Câu	Đáp án	Điểm
6 (2 điểm)	<p>1. Nhiệt hình thành của COCl_2 âm hơn COF_2. COX_2 tạo thành theo phản ứng: $\text{CO} + \text{X}_2 \rightarrow \text{COX}_2$ $\rightarrow \Delta H_{ht(\text{COF}_2)} - \Delta H_{ht(\text{COCl}_2)} = (E_{lk(\text{F}_2)} - E_{lk(\text{Cl}_2)}) + 2(E_{lk(\text{C-Cl})} - E_{lk(\text{C-F})})$</p> <p>+ Nguyên tử F không có phân lớp d nên phân tử F_2 chỉ có 1 liên kết đơn. Còn nguyên tử Cl có phân lớp d nên ngoài 1 liên kết đơn, giữa 2 nguyên tử Cl có một phần liên kết π kiểu p \rightarrow d, do đó, $E_{lk(\text{F}_2)} < E_{lk(\text{Cl}_2)}$ (1)</p> <p>+ So với nguyên tử F, nguyên tử Cl có bán kính lớn hơn, độ âm điện nhỏ hơn, do đó $E_{lk(\text{C-Cl})} < E_{lk(\text{C-F})}$ (2)</p>	0,25
	<p>2. Góc liên kết X₂ trong phân tử COX_2 + Phân tử COX_2 có cấu tạo tam giác, nguyên tử C lai hóa sp^2. + Nguyên tử Cl có bán kính lớn hơn đẩy nhau nhiều hơn.</p> <p>+ Do bán kính F và C xấp xỉ nhau \rightarrow sự liên hợp cặp e của F lớn \rightarrow mật độ điện âm trên F nhỏ hơn của F \rightarrow góc liên kết Cl-C-Cl lớn hơn.</p>	0,25
	<p>3. (1) $2\text{CHCl}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{COCl}_2 + 2\text{HCl}$ (2) $\text{COCl}_2 + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{-O-CO-O-C}_2\text{H}_5$. (hay $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_3$)</p>	0,5
	<p>4. Cơ chế phản ứng: $\text{COCl}_2 + \text{AlCl}_3 \rightarrow [\text{COCl}]^+[\text{AlCl}_4]^-$</p> <p>$[\text{COCl}]^+ + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow$  $\rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl} + \text{H}^+$</p>	0,5
7 (2 điểm)	<p>Khối lượng mỗi phần là: 8,5 gam - Đốt cháy phần 2: $m_{\text{O}} = 8,5 - 0,45 \cdot 12 - 2 \cdot 0,35 = 2,4 \text{ gam} \rightarrow n_{\text{O}} = 0,15 \text{ mol}$. Vì là anđehit đơn chức nên $n_{\text{anđehit}} = n_{\text{O}} = 0,15 \text{ mol}$. - Phần 1: Thực hiện phản ứng tráng bạc: $n_{\text{Ag}} = \frac{43,2}{108} = 0,4 \text{ mol} \quad \rightarrow \frac{n_{\text{Ag}}}{n_{\text{anđehit}}} = \frac{0,4}{0,15} > 2$</p> <p>$\rightarrow$ Phải có anđehit fomic HCHO.</p>	0,5
	<p>Công thức của anđehit còn lại là: R-CHO. Gọi số mol (trong mỗi phần) của HCHO là x RCHO là y.</p> <p>$\text{HCHO} \rightarrow 4\text{Ag} \quad \text{RCHO} \rightarrow 2\text{Ag}$ x 4x y 2y</p> <p>$\rightarrow \begin{cases} x + y = 0,15 \\ 4x + 2y = 0,4 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} x = 0,05 \\ y = 0,1 \end{cases}$</p>	0,5
	<p>$m_{\text{RCHO}} = 8,5 - 0,05 \cdot 30 = 7 \rightarrow M_{\text{RCHO}} = \frac{7}{0,1} = 70 \text{ g/mol}$. $\rightarrow \text{R} = 41 \rightarrow \text{RCHO}$ là: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CHO}$</p>	0,5
8 (2 điểm)	<p>1. A: Axit 7-(3-hidroxi-2-(octen-1-yl)-5-oxocyclopentyl)hept-5-enoic B: Axit 7-hidroxi-4-metyl-2-(hidroximetyl)octa-2,4-dienoic</p>	0,5
	<p></p>	0,5
	<p>2. Ký hiệu: </p>	0,5
	<p>3. Tính axit $\text{A} < \text{B}$ vì B có hiệu ứng -I của nhóm -OH, của liên kết đôi $\text{C}=\text{C}$</p>	0,5

Câu	Đáp án	Điểm
	<p>4. axit (5Z, 8Z, 11Z, 14Z) icosatetraenoic</p> 	0,5
9 (2 điểm)	<p>1. 1 điểm.</p> <p>- X và Y đều tác dụng với NaHCO₃ tỷ lệ 1:2 giải phóng khí CO₂. → X, Y là axit 2 chức.</p> <p>- Khi hidro hóa X, Y bằng H₂ (Ni/t⁰) được hỗn hợp 2 đối quang của nhau → X, Y có cùng mạch carbon và sản phẩm phải có mạch nhánh để có C*.</p> <p>→ X, Y là cặp đồng phân hình học HOOC-C(CH₃)=CH-COOH</p> <p>- X có nhiệt độ sôi thấp hơn Y nên trong Y có liên kết hidro nội phân tử → X là đồng phân <i>cis</i> còn Y là đồng phân <i>trans</i>.</p>	0,25 0,25 0,25 0,25
	<p>2. 1 điểm.</p> <p>Cơ chế phản ứng cộng electrophin (A_E) và liên kết C = C:</p>  <p>Công thức phối cảnh:</p>  <p>Công thức Fiso:</p> 	0,5 0,5
	<p>1. 1 điểm.</p>   <p>b/</p> 	0,5 0,5
	<p>2. 1 điểm.</p>  <p>(A) (B) (C)</p> <p>(D)</p>	1,0