|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **SỞ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO**  **HẢI DƯƠNG**   |  | | --- | | **ĐỀ CHÍNH THỨC** | | **KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI**  **LỚP 12 THPT CẤP TỈNH NĂM HỌC 2023 - 2024**  **Môn thi: HOÁ HỌC**  **Ngày thi: 25/10/2023**  *Thời gian làm bài: 180 phút, không tính thời gian phát đề*  *Đề thi gồm 05 câu, 02 trang* |

**Câu 1 (2,0 điểm)**

**1.** Cho sơ đồ phản ứng sau:

(1) A + D  E; (2) A + B  F

(3) F + KMnO4 + H2O  G + H + X; (4) E + KMnO4 + X  A + G + H + H2O;

(5) E + F  A + H2O; (6) M + KMnO4 + X  G + Cl2 + H + H2O;

Biết A, B, D, E, F, G, H, X, M là kí hiệu của các chất khác nhau, trong đó A, B, D là các đơn chất của các nguyên tố chỉ thuộc chu kì 1, 2 hoặc 3. Chất A ở điều kiện thường là chất rắn có màu vàng. Phân tử G có 7 nguyên tử.

Xác định các chất A, B, D, E, F, G, H, X, M và hoàn thành các phương trình phản ứng.

**2.** Có 6 dung dịch riêng biệt đựng trong 6 lọ mất nhãn gồm: NH4HCO3, KHSO4, Ba(OH)2, Na2SO4, (NH4)2CO3 và NaHCO3. Chỉ được dùng thêm một thuốc thử là dung dịch Ba(HCO3)2, hãy nêu cách phân biệt từng dung dịch. Viết phương trình phản ứng xảy ra.

**Câu 2 (2,0 điểm)**

**1.** Cho biết:

- Chất khí X hơi nhẹ hơn không khí, không màu, là chất khí rất độc, là nguyên nhân chính gây ra chết người khi xảy ra cháy.

- Chất Y là khí nhẹ nhất trong tự nhiên, đang được nghiên cứu để sử dụng làm nhiên liệu sạch.

- Chất Z không màu, mùi khai, xốc, nhẹ hơn không khí.

a. Viết công thức hóa học của các chất X, Y, Z.

b. Nêu hiện tượng, viết phương trình phản ứng xảy ra khi tiến hành các thí nghiệm sau:

- Thí nghiệm 1: Dẫn từ từ khí X qua ống sứ đựng CuO, nung nóng.

- Thí nghiệm 2: Sục từ từ khí Z vào dung dịch FeCl3.

c. Hãy giải thích vì sao khí Y đang được nghiên cứu để thay thế các nhiên liệu hoá thạch như than, dầu mỏ...

**2.** Cho 4,16 gam hỗn hợp A gồm M2O, MOH, M2CO3 (M là kim loại nhóm IA) tác dụng vừa đủ với 98,0 gam dung dịch H2SO4 10%, sau phản ứng thu được 448 mL khí CO2 và dung dịch B chỉ chứa một muối duy nhất. Dung dịch B có nồng độ phần trăm 11,848%.

a. Xác định kim loại M.

b. Tính % khối lượng của các chất có trong hỗn hợp A.

**Câu 3 (2,0 điểm)**

**1.** Hợp chất A có công thức phân tử C9H8. A có khả năng phản ứng tạo kết tủa với dung dịch AgNO3 trong NH3 và phản ứng với brom dư trong CCl4 theo tỷ lệ mol 1 : 2. Đun nóng A với dung dịch KMnO4 tới khi hết màu tím, rồi thêm lượng dư dung dịch HCl đặc vào hỗn hợp sau phản ứng thấy sản phẩm có axit benzoic, khí CO2 và Cl2. Xác định công thức cấu tạo của A (có giải thích) và viết phương trình hóa học của các phản ứng xảy ra.

**2.** Ba hợp chất hữu cơ X, Y, Z đơn chức, mạch hở có công thức phân tử tương ứng lần lượt là: C3H6O, C3H4O, C3H4O2, có các tính chất sau:

- X và Y không tác dụng với Na, khi tác dụng với H2 dư (xúc tác Ni, t0) tạo ra cùng một sản phẩm.

- X có đồng phân X’ khi bị oxi hóa thì X’ tạo ra Y.

- Z có đồng phân Z’ cũng đơn chức, khi oxi hóa Y thu được Z’.

a. Xác định công thức cấu tạo của X, X’, Y, Z, Z’ và viết phương trình phản ứng xảy ra.

b. Phân biệt các dung dịch loãng của từng chất X’, Y, Z’ đựng trong lọ riêng biệt mất nhãn.

**Câu 4 (2,0 điểm)**

**1.** Chất hữu cơ X có công thức phân tử trùng với công thức đơn giản nhất. Đốt cháy hoàn toàn m gam X cần vừa đủ 7,168 lít khí O2 thu được sản phẩm cháy chỉ gồm CO2 và nước có tổng số mol là 0,44 mol. Hấp thụ hết sản phẩm cháy vào 200 ml dung dịch Ba(OH)2 0,95 M thu được kết tủa và dung dịch A. Khối lượng dung dịch A giảm 4,50 gam so với khối lượng dung dịch Ba(OH)2 ban đầu.

a. Lập công thức phân tử của X?

b. Chia một lượng chất X thành hai phần bằng nhau:

- Phần 1 tác dụng với Na dư thu được b mol khí H2.

- Để phản ứng vừa đủ với phần 2 cần 100 ml dung dịch NaOH 10b M.

Lập luận để xác định cấu tạo của X, gọi tên X và viết phương trình phản ứng xảy ra?

**2.** X, Y là hai ancol đơn chức, thuộc cùng dãy đồng đẳng, MX < MY; Z là axit cacboxylic có mạch cacbon không phân nhánh, T là este mạch hở tạo bởi X, Y và Z. Biết Z, T là các hợp chất hữu cơ chỉ có một loại nhóm chức. Hỗn hợp A gồm X, Y, Z, T. Tiến hành các thí nghiệm sau:

- Thí nghiệm 1: Cho 10,55 gam hỗn hợp A tác dụng với dung dịch NaHCO3 vừa đủ thu được 1,12 Lit khí CO2 và dung dịch B. Cô cạn dung dịch B thu được 4,35 gam chất rắn khan.

- Thí nghiệm 2: Cho 10,55 gam hỗn hợp A tác dụng với Na dư thu được 1,12 Lit khí H2.

- Thí nghiệm 3: Cho 10,55 gam hỗn hợp A tác dụng với 120 mL dung dịch NaOH 1,0M, đun nóng (biết lượng NaOH dùng dư 20% so với lượng phản ứng). Sau khi phản ứng hoàn toàn, làm bay hơi dung dịch sau phản ứng thu được hỗn hợp C gồm các ancol X, Y và m gam chất rắn khan E. Oxi hoá hỗn hợp C bằng CuO để chuyển hoá hoàn toàn hai ancol thành hỗn hợp D gồm hai anđehit (hiệu suất 100%, chỉ xảy ra phản ứng oxi hoá ancol thành andehit). Cho toàn bộ hỗn hợp D tác dụng với lượng dư dung dịch AgNO3/NH3 đun nóng thu được 29,7 gam bạc.

a. Xác định công thức cấu tạo và tính phần trăm về khối lượng của các chất trong hỗn hợp A.

b. Tính giá trị m.

**Câu 5 (2,0 điểm)**

**1.** Đun nóng 0,2 mol hỗn hợp X gồm một este đơn chức A và một este hai chức B với dung dịch NaOH vừa đủ, làm bay hơi dung dịch sau phản ứng thu được sản phẩm hữu cơ chỉ gồm một ancol Y duy nhất và 24,52 gam hỗn hợp muối khan Z. Cho toàn bộ Y vào bình đựng Na dư, sau phản ứng thấy khối lượng bình tăng 9,0 gam. Đốt cháy hoàn toàn 24,52 gam hỗn hợp muối Z cần dùng vừa đủ 0,52 mol O2, thu được Na2CO3 và 24,2 gam hỗn hợp gồm CO2, H2O. Tìm công thức cấu tạo, tính % khối lượng mỗi chất trong hỗn hợp X.

**2.** Cho 43,04 gam hỗn hợp X gồm Fe3O4 và một kim loại M vào 200 mL dung dịch A gồm HNO3 1,0M và H2SO4 2,5M loãng, khuấy kĩ đến phản ứng hoàn toàn chỉ thu được khí NO (là sản phẩm khử duy nhất của NO3-); dung dịch Y (chỉ chứa các muối) và chất rắn chỉ có 3,84 gam kim loại M. Cho dung dịch NaOH dư vào dung dịch Y, lọc thu và nung kết tủa đến khối lượng không đổi thu được chất rắn Z. Dẫn từ từ khí H2 dư qua Z nung nóng thu được 16,4 gam chất rắn T chỉ có kim loại.

a. Xác định kim loại M và tính phần trăm về khối lượng của mỗi chất trong hỗn hợp X ban đầu, biết hoá trị của M không đổi trong các phản ứng.

b. Cho từ từ V mL dung dịch B gồm NaOH 2,4M và BaCl2 1,0M vào  dung dịch Y thu được kết tủa C. Tính giá trị nhỏ nhất của V để khối lượng kết tủa C đạt lớn nhất.

*Cho nguyên tử khối của một số nguyên tố H = 1; C = 12; O = 16; Na = 23; Mg = 24; K = 39; Ca = 40; Fe = 56; Cu = 64; Ag = 108; Ba = 137.*

*Các khí đều đo ở điều kiện tiêu chuẩn, coi các khí hoà tan trong nước không đáng kể.*

**---HẾT---**

*Thí sinh không được sử dụng tài liệu, cán bộ coi thi không giải thích gì thêm.*

*Họ và tên thí sinh: Số báo danh:*

*Cán bộ coi thi số 1: Cán bộ coi thi số 2:*

|  |  |
| --- | --- |
| **SỞ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO**  **HẢI DƯƠNG**  **HƯỚNG DẪN CHẤM**  **DỰ THẢO** | **KỲ THI CHỌN HSG LỚP 12 THPT CẤP TỈNH**  **NĂM HỌC 2023 - 2024**  **Môn thi: HOÁ HỌC** |

**Câu 1 (2,0 điểm)**

**1.** Cho sơ đồ phản ứng sau:

(1) A + D  E;

(2) A + B  F

(3) F + KMnO4 + H2O  G + H + X;

(4) E + KMnO4 + X  A + G + H + H2O;

(5) E + F  A + H2O;

(6) M + KMnO4 + X  G + Cl2 + H + H2O;

Biết A, B, D, E, F, G, H, X, M là kí hiệu của các chất khác nhau, trong đó A, B, D là các đơn chất của các nguyên tố chỉ thuộc chu kì 1, 2 hoặc 3. Chất A ở điều kiện thường là chất rắn có màu vàng. Phân tử G có 7 nguyên tử.

Xác định các chất A, B, D, E, F, G, H, X, M và hoàn thành các phương trình phản ứng.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Đáp án** | **Điểm** |
| **1.1** | Theo đề bài A là S; các chất phù hợp là: B là O2; D là H2; E là H2S; F là SO2; G là K2SO4; H là MnSO4; X là H2SO4; M là KCl. | **0,25** |
| Các phương trình phản ứng:  (1) S + H2  H2S  (A) (D) (E)  (2) S + O2  SO2  (A) (B) (F) | **0,25** |
| (3) 5SO2 + 2KMnO4 + 2H2O  K2SO4 + 2MnSO4 + 2H2SO4  (F) (G) (H) (X)  (4) 5H2S + 2KMnO4 + 3H2SO4  5S + K2SO4 + 2MnSO4 + 8H2O  (E) (X) (A) (G) (H) | **0,25** |
| (5) 2H2S + SO2  3S + 2H2O  (E) (F) (A)  (6) 10KCl + 2KMnO4 + 8H2SO4  6K2SO4 + 5Cl2 + 2MnSO4 + 8H2O  (M) (X) (G) (H)  *(HS có thể ghi rõ công thức các chất trước khi viết phương trình hoặc ghi chú các chất trong phương trình thì đều được điểm tối đa.)* | **0,25** |

**2.** Có 6 dung dịch riêng biệt đựng trong 6 lọ mất nhãn gồm: NH4HCO3, KHSO4, Ba(OH)2, Na2SO4, (NH4)2CO3 và NaHCO3. Chỉ được dùng thêm một thuốc thử là dung dịch Ba(HCO3)2, hãy nêu cách phân biệt từng dung dịch. Viết phương trình phản ứng xảy ra.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Đáp án** | **Điểm** |
| **1.2** | - Trích mẫu thử, đánh số thứ tự.  - Dùng dung dịch Ba(HCO3)2 làm thuốc thử, cho lần lượt vào từng mẫu thử  - Mẫu vừa có kết tủa, vừa có khí bay lên là KHSO4.  - Hai mẫu không có hiện tượng là NH4HCO3 và NaHCO3 (nhóm X); Ba mẫu còn lại Na2SO4, (NH4)2CO3, Ba(OH)2 đều có kết tủa nhưng không có khí (nhóm Y).  Các phương trình phản ứng  Ba(HCO3)2 + 2KHSO4 → BaSO4  + K2SO4 + 2CO2  + 2H2O  Ba(HCO3)2 + Ba(OH)2 → 2BaCO3  + 2H2O  Ba(HCO3)2 + Na2SO4 → BaSO4 + 2NaHCO3  Ba(HCO3)2 + (NH4)2CO3 → BaCO3 + 2NH4HCO3 | **0,5** |
| - Cho dd KHSO4 vừa nhận biết được ở trên cho lần lượt vào từng mẫu nhóm Y: không có hiện tượng là Na2SO4, có kết tủa là Ba(OH)2, có khí thoát ra là (NH4)2CO3.  Phương trình phản ứng:  2KHSO4 + Ba(OH)2 → K2SO4 + BaSO4  + 2H2O  2KHSO4 + (NH4)2CO3 → K2SO4 + (NH4)2SO4 + CO2 + H2O | **0,25** |
| - Cho dd Ba(OH)2 dư vừa nhận biết ở trên vào 2 mẫu nhóm X, vừa có kết tủa vừa có khí mùi khai là NH4HCO3, chỉ có kết tủa là NaHCO3.  Phương trình:  Ba(OH)2 + NH4HCO3 → BaCO3 + NH3 + 2H2O  Ba(OH)2(dư) + NaHCO3 → BaCO3 + NaOH + H2O | **0,25** |

**Câu 2 (2,0 điểm)**

**1.** Cho biết:

- Chất khí X hơi nhẹ hơn không khí, không màu, là chất khí rất độc, là nguyên nhân chính gây ra chết người khi xảy ra cháy.

- Chất Y là khí nhẹ nhất trong tự nhiên, đang được nghiên cứu để sử dụng làm nhiên liệu sạch.

- Chất Z không màu, mùi khai, xốc, nhẹ hơn không khí.

a. Viết công thức hóa học của các chất X, Y, Z.

b. Nêu hiện tượng, viết phương trình phản ứng xảy ra khi tiến hành các thí nghiệm sau:

- Thí nghiệm 1: Dẫn từ từ khí X qua ống sứ đựng CuO, nung nóng.

- Thí nghiệm 2: Sục từ từ khí Z vào dung dịch FeCl3.

c. Hãy giải thích vì sao khí Y đang được nghiên cứu để thay thế các nhiên liệu hoá thạch như than, dầu mỏ...

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Đáp án** | **Điểm** |
| **2.1** | a. Công thức hoá học của X, Y, Z lần lượt là CO, H2, NH3 | **0,25** |
| b. TN1: Chất rắn từ màu đen chuyển dần sang màu đỏ, có khí không màu thoát ra, phương trình:  CO + CuO  Cu + CO2 | **0,25** |
| TN2: Có kết tủa màu nâu đỏ, tăng dần đến cực đại, phương trình:  3NH3 + 3H2O + FeCl3 → Fe(OH)3  + 3NH4Cl | **0,25** |
| c. Khí H2 đang được nghiên cứu để thay thế các nhiên liệu hoá thạch như than, dầu mỏ... vì khí H2 khi cháy toả nhiều nhiệt, sản phẩm sinh ra là nước không gây ô nhiễm môi trường.  Các nhiên liệu hoá thạch như than, dầu mỏ... đang dần bị cạn kiệt, khi cháy tạo ra các khí CO2, SO2... gây ô nhiễm môi trường. | **0,25** |

**2.** Cho 4,16 gam hỗn hợp A gồm M2O, MOH, M2CO3 (M là kim loại nhóm IA) tác dụng vừa đủ với 98,0 gam dung dịch H2SO4 10%, sau phản ứng thu được 448 mL khí CO2 và dung dịch B chỉ chứa một muối duy nhất. Dung dịch B có nồng độ phần trăm 11,848%.

**a)** Xác định kim loại M.

**b)** Tính % khối lượng của các chất có trong hỗn hợp A.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Đáp án** | **Điểm** |
| **2.2** | a. Xác định kim loại M  Sơ đồ phản ứng:  Hỗn hợp A + dd H2SO4 → CO2 + dd B.  n CO2 = 0,02 mol.  => Áp dụng bảo toàn khối lượng => m dung dịch B = m hh A + m dd H2SO4 – m CO2 = 4,16 + 98 – 0,02.44 = 101,28 gam.  => m muối = 101,28 . 0,11848 12,0 gam.  Ta có n H2SO4 = 0,1 mol. | **0,25** |
| Ta xét hai trường hợp:  TH 1: Muối trong dung dịch B là M2SO4  Bảo toàn gốc SO42- => n M2SO4 = 0,1 mol  => M M2SO4 = 120 g/mol => M M = 12 g/mol => Không có kim loại phù hợp. | **0,25** |
| TH 2: Muối trong dung dịch B là MHSO4  Bảo toàn gốc SO42- => n MHSO4 = 0,1 mol  => M MHSO4 = 120 g/mol => M M = 23 g/mol => Kim loại M là Na. | **0,25** |
| b. + Bảo toàn nguyên tố C => n Na2CO3 = 0,02 mol.  Gọi số mol Na2O = x mol; n NaOH = y mol.  => m hh A = 62x + 40y + 0,02.106 = 4,16 gam => 62x + 40y = 2,04 gam (I)  Bảo toàn nguyên tố Na => 2x + y + 0,04 = 0,1 mol => 2x + y = 0,06 mol (II)  Từ I, II => x = 0,02 mol; y = 0,02 mol.  => % m Na2O = 0,02.62.100% / 4,16 = 29,81%  % m NaOH = 19,23%  % m Na2CO3 = 50,96%. | **0,25** |

**Câu 3 (2,0 điểm)**

**1.** Hợp chất A có công thức phân tử C9H8. A có khả năng phản ứng tạo kết tủa với dung dịch AgNO3 trong NH3 và phản ứng với brom dư trong CCl4 theo tỷ lệ mol 1 : 2. Đun nóng A với dung dịch KMnO4 tới khi hết màu tím, rồi thêm lượng dư dung dịch HCl đặc vào hỗn hợp sau phản ứng thấy sản phẩm có axit benzoic, khí CO2 và Cl2. Xác định công thức cấu tạo của A (có giải thích) và viết phương trình hóa học của các phản ứng xảy ra.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Đáp án** | **Điểm** |
| **3.1** | A tác dụng với dung dịch AgNO3 trong NH3 tạo kết tủa => A có liên kết ba đầu mạch.  A tác dụng với Br2/CCl4 theo tỷ lệ mol 1:2 => A có hai liên kết  ở gốc hidrocacbon mạch hở.  Sản phẩm sau các phản ứng có axit benzoic => A có vòng benzen và chỉ có 1 nhánh.  Công thức cấu tạo của A là : C6H5−CH2−CCH | **0,25** |
| Các phương trình phản ứng :  C6H5−CH2−CCH + AgNO3 + NH3  C6H5−CH2−CCAg+ NH4NO3  C6H5−CH2−CCH + 2Br2  C6H5−CH2−CBr2−CHBr2 | **0,25** |
| 3C6H5−CH2−CCH +14 KMnO4  3C6H5COOK +5K2CO3+ KHCO3 +14MnO2 + 4H2O | **0,25** |
| MnO2 + 4HCl  MnCl2 + Cl2 + 2H2O  C6H5COOK + HCl C6H5COOH + KCl  K2CO3 + 2HCl 2KCl + H2O+ CO2  KHCO3 + HCl KCl + H2O+ CO2 | **0,25** |

**2.** Ba hợp chất hữu cơ X, Y, Z đơn chức, mạch hở có công thức phân tử tương ứng lần lượt là: C3H6O, C3H4O, C3H4O2, có các tính chất sau:

- X và Y không tác dụng với Na, khi tác dụng với H2 dư (xúc tác Ni, t0) tạo ra cùng một sản phẩm.

- X có đồng phân X’ khi bị oxi hóa thì X’ tạo ra Y.

- Z có đồng phân Z’ cũng đơn chức, khi oxi hóa Y thu được Z’.

**a)** Xác định công thức cấu tạo của X, X’, Y, Z, Z’ và viết các phương trình phản ứng xảy ra.

**b)** Phân biệt các dung dịch loãng của từng chất X’, Y, Z’ đựng trong lọ riêng biệt mất nhãn.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Đáp án** | **Điểm** |
| **3.2** | Vì X, Y không có phản ứng với Na nên X, Y không có nhóm chức -OH, khi cộng hợp với H2 dư tạo ra cùng một sản phẩm. CTCT của X, Y là  CH3CH2CHO (X); CH2 =CH-CHO (Y)  CH3CH2CHO + H2CH3CH2CH2OH  CH2 =CH-CHO + 2H2 CH3CH2CH2OH | **0,25** |
| - X có đồng phân X’ khi bị oxi hóa thì X’ tạo ra Y.  CTCT của X’ là CH2=CH-CH2-OH.  CH2=CH-CH2-OH + CuO  CH2 =CH-CHO + Cu + H2O | **0,25** |
| - Z có đồng phân Z’ cũng đơn chức, khi oxi hóa Y thu được Z’. CTCT của Z, Z’ là HCOOCH=CH2 (Z); CH2=CH-COOH (Z’)  2CH2 =CH-CHO + O22CH2=CH-COOH | **0,25** |
| Trích các mẫu thử, đánh số thứ tự 1, 2, 3  Dùng thuốc thử là quỳ tím, nhúng quỳ tím lần lượt vào từng mẫu. Thấy:  - Mẫu làm quỳ tím hóa đỏ, mẫu đó là CH2=CH-COOH.  - Các mẫu còn lại không hiện tượng.  Dùng dung dịch AgNO3/NH3 làm thuốc thử, cho dung dịch AgNO3/NH3 vào lần lượt hai mẫu còn lại và đun nóng nhẹ. Thấy:  - Mẫu có kết tủa sáng bạc xuất hiện, mẫu đó là CH2=CH-CHO  C2H3CHO + 2AgNO3 + 3NH3 + H2O → C2H3COONH4 + 2Ag↓ + 2NH4NO3  - Mẫu không hiện tượng là CH2=CH-CH2OH. | **0,25** |

**Câu 4 (2,0 điểm)**

**1.** Chất hữu cơ X có công thức phân tử trùng với công thức đơn giản nhất. Đốt cháy hoàn toàn m gam X cần vừa đủ 7,168 lít khí O2 thu được sản phẩm cháy chỉ gồm CO2 và nước có tổng số mol là 0,44 mol. Hấp thụ hết sản phẩm cháy vào 200 ml dung dịch Ba(OH)2 0,95 M thu được kết tủa và dung dịch A. Khối lượng dung dịch A giảm 4,50 gam so với khối lượng dung dịch Ba(OH)2 ban đầu.

a. Lập công thức phân tử của X?

b. Chia một lượng chất X thành hai phần bằng nhau:

- Phần 1 tác dụng với Na dư thu được b mol khí H2.

- Để phản ứng vừa đủ với phần 2 cần 100 ml dung dịch NaOH 10b M.

Lập luận để xác định cấu tạo của X, gọi tên X và viết phương trình phản ứng xảy ra?

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Đáp án** | **Điểm** |
| **4.1** | a. Số mol O2 = 0,32 mol; số mol Ba(OH)2 = 0,19 mol.  Sơ đồ cháy: X + O2 🡪 CO2 + H2O  Phương trình: CO2 + Ba(OH)2 🡪 BaCO3 + H2O (1)  Có thể có 2CO2 + Ba(OH)2 🡪 Ba(HCO3)2 (2)  Xét hai TH:  + TH1: Ba(OH)2 dư không có phương trình 2, gọi số mol CO2 = a mol  => số mol H2O = 0,44 –a mol và số mol BaCO3 = a mol.  => khối lượng dung dịch giảm = 197.a – 44.a - 18.(0,44-a) = 4,5  => a = 0,073 mol. => số mol H2O = 0,367 mol => tỉ lệ mol H / C = 10,05 > 4 nên loại.  + TH2: có phương trình 2, gọi số mol BaCO3 = c mol => số mol Ba(HCO3)2 = 0,19-c mol.  => tổng số mol CO2 = 0,38-c mol; số mol H2O = 0,06+c.  => khối lượng dung dịch giảm = 197c – 44.(0,38-c) – 18.(0,06+c) = 4,5  => c = 0,1 mol => số mol CO2 = 0,28 mol; số mol H2O = 0,16 mol=> tỉ lệ mol H / C = 0,32:0,28 =1,14 < 2 (TM). | **0,25** |
| Bảo toàn nguyên tố O tìm được số mol O (trong X) = 0,08 mol.  => trong X có số mol C : H : O = 0,28 : 0,32 : 0,08 = 7 : 8 : 2.  => CTĐG nhất của X là C7H8O2 => CTPT của X là C7H8O2. | **0,25** |
| **b.** Theo đề bài tìm được số mol H2 = số mol NaOH pư = b mol. (\*)  Vì X có 2 nguyên tử O => có tối đa hai nhóm –OH hoặc 1 nhóm -COOH  X + Na 🡪 H2 => tỉ lệ mol H2/số mol X ≤ 1 (\*\*)  Trong phản ứng: X + NaOH, vì NaOH là bazơ có 1 nhóm OH => X có ít nhất 1 nhóm chức (phenol hoặc axit cacboxylic) phản ứng với NaOH  => tỉ lệ mol n NaOH/ nX ≥1 (\*\*\*)  Từ (\*); (\*\*); (\*\*\*) => số mol H2 = số mol X = số mol NaOH = b mol.  => X phải thuộc loại hợp chất thơm có 2 nhóm chức –OH trong đó có 1 nhóm chức phenol và 1 nhóm chức ancol. | **0,25** |
| => CTCT của X là o, p, m- HOCH2-C6H4-OH: ancol o, p, m – hidroxibenzylic.  Phương trình: o-HOCH2-C6H4-OH + 2Na 🡪 NaOCH2-C6H4-ONa + H2  o-HOCH2-C6H4-OH + NaOH 🡪 HOCH2-C6H4-ONa + H2O  *(HS chỉ cần viết phương trình phản ứng với 1 cấu tạo của X)* | **0,25** |

**2.** X, Y là hai ancol đơn chức, thuộc cùng dãy đồng đẳng, MX < MY; Z là axit cacboxylic có mạch cacbon không phân nhánh, T là este mạch hở tạo bởi X, Y và Z. Biết Z, T là các hợp chất hữu cơ chỉ có một loại nhóm chức. Hỗn hợp A gồm X, Y, Z, T. Tiến hành các thí nghiệm sau:

- Thí nghiệm 1: Cho 10,55 gam hỗn hợp A tác dụng với dung dịch NaHCO3 vừa đủ thu được 1,12 Lit khí CO2 và dung dịch B. Cô cạn dung dịch B thu được 4,35 gam chất rắn khan.

- Thí nghiệm 2: Cho 10,55 gam hỗn hợp A tác dụng với Na dư thu được 1,12 Lit khí H2.

- Thí nghiệm 3: Cho 10,55 gam hỗn hợp A tác dụng với 120 mL dung dịch NaOH 1,0M, đun nóng (biết lượng NaOH dùng dư 20% so với lượng phản ứng). Làm bay hơi dung dịch sau phản ứng thu được hỗn hợp C gồm các ancol X, Y và m gam chất rắn khan E. Oxi hoá hỗn hợp C bằng CuO để chuyển hoá hoàn toàn hai ancol thành hỗn hợp D gồm hai anđehit (hiệu suất 100%, chỉ xảy ra phản ứng oxi hoá ancol thành andehit). Cho toàn bộ hỗn hợp D tác dụng với lượng dư dung dịch AgNO3/NH3 đun nóng thu được 29,7 gam bạc.

a. Xác định công thức cấu tạo và tính phần trăm về khối lượng của các chất trong hỗn hợp A.

b. Tính giá trị m.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Đáp án** | **Điểm** |
| **4. 2** | a. Vì Z là axit cacboxylic có mạch cacbon không phân nhánh => Z có tối đa 2 nhóm chức –COOH.  Vì T là este tạo bởi 2 ancol X, Y và axit cacboxylic Z => Z là axit cacboxylic đa chức.  => Z là axit cacboxylic hai chức.  + Gọi CTPT của Z là R(COOH)2, R là gốc hidrocacbon.  **+ Thí nghiệm 1:** Cho hỗn hợp A tác dụng với dung dịch NaHCO3 vừa đủ, chỉ có axit cacboxylic Z phản ứng. Có hai trường hợp:  **- Trường hợp 1:** Phản ứng vừa đủ theo tỉ lệ mol là 1:1; phương trình:  R(COOH)2 + NaHCO3 → HOOC-R-COONa + CO2 + H2O (1)  => n HOOC-R-COONa = n CO2 = 0,05 mol  Khi cô cạn dung dịch thu được chất rắn khan chỉ có muối HOOC-R-COONa: 0,05 mol => M HOOC-R-COONa = 87 g/mol => MR = - 25 g/mol < 0 => Loại.  **- Trường hợp 2:** Phản ứng vừa đủ theo tỉ lệ mol hai chất axit và muối NaHCO3 là 1:2, pt:  R(COOH)2 + 2NaHCO3 → NaOOC-R-COONa + 2CO2 + 2H2O (1)  => n R(COONa)2 = ½ n CO2 = 0,025 mol => M R(COONa)2 = 4,35 / 0,025 = 174 g/mol. => M R = 40 g/mol => R là –C3H4 –  => Công thức phân tử của axit Z là C3H4(COOH)2; CTCT của Z là  HOOC – CH = CH – CH2 – COOH.  *(Nếu HS chỉ làm trường hợp 2 vẫn cho đủ số điểm)* | **0,25** |
| Vì hai ancol oxi hoá thành 2 andehit => hai ancol đều là bậc 1.  Gọi công thức của 2 ancol lần lượt là R1CH2OH; R2 CH2OH; công thức của este T là R1 CH2OOC-C3H4-COOCH2R2;  **+ Thí nghiệm 2:** Cho hỗn hợp A tác dụng với Na dư có các pt:  R1 CH2OH + Na → R1 CH2ONa + ½ H2  R2 CH2OH + Na → R2 CH2ONa + ½ H2  C3H4(COOH)2 + 2Na → C3H4(COONa)2 + H2  n H2 = 0,05 mol.  => số mol hh ancol R1OH; R2OH = 0,05 mol.  **+ Thí nghiệm 3:** n NaOH bđ = 0,12 mol, vì lượng NaOH dùng dư 20% so với lượng phản ứng  => n NaOH phản ứng = 0,12 / 1,2 = 0,1 mol. Pt:  C3H4(COOH)2 + 2NaOH  C3H4(COONa)2 + 2H2O.  0,025 → 0,05 mol  R1CH2OOC-C3H4-COOCH2R2 + 2NaOH  C3H4(COONa)2 + R1CH2OH + R2CH2OH.  0,025  0,05 mol → 0,025 0,025 mol  => Hỗn hợp ancol chưng cất thu được gồm 0,1 mol. | **0,25** |
| + Ta có sơ đồ: hh ancol  hh andehit R1CHO; R2CHO Ag.  Số mol Ag = 0,275 mol => Tỉ lệ mol Ag/hh andehit = 0,275 / 0,1 = 2,75 > 2.  => Có một andehit là HCHO, giả sử là R1CHO.  Gọi số mol của hai andehit HCHO, R2CHO lần lượt là x, y mol.  => n hh andehit = x + y = 0,1 mol.  Ta có HCHO 🡪 4Ag; R2CHO 🡪 2Ag  => n Ag = 4x + 2y = 0,275 mol  => x = 0,0375 mol; y = 0,0625 mol.  => Hai ancol là CH3OH (X) và R2CH2OH (Y)  => Trong hỗn hợp A ban đầu có các chất với số mol như sau:  CH3OH: 0,0375 – 0,025 = 0,0125 mol  R2CH2OH: 0,0625 - 0,025 = 0,0375 mol  C3H4(COOH)2: 0,025 mol  CH3OOC-C3H4-COOCH2R2: 0,025 mol.  => m hh A = 0,0125.32 + 0,0375.(M R2 + 31) + 0,025.130 + 0,025.( M R2 + 157) = 10,55 gam.  => M R2 = 29 g/mol => R2 là –C2H5.  => Ancol Y là C2H5CH2OH. |
| + Vậy hỗn hợp A gồm các chất có cấu tạo và % về khối lượng của các chất lần lượt là:  CH3OH: 0,0125 mol và % m CH3OH  3,79%.  C2H5CH2OH: 0,0375 mol và %m C2H5CH2OH  21,33%  HOOC – CH=CH-CH2-COOH: 0,025 mol và % m HOOC – CH=CH-CH2-COOH  30,81%  CH3OOC-CH=CH-CH2-COOCH2C2H5 và C2H5OOC-CH=CH-CH2-COOCH3: 0,025 mol; và %m este  44,08%. | **0,25** |
| b. Chất rắn E gồm C3H4(COONa)2: 0,05 mol; NaOH dư: 0,02 mol  => m E = 0,05.174 + 0,02.40 = 9,5 gam. | **0,25** |

**Câu 5 (2,0 điểm)**

**1.** Đun nóng 0,2 mol hỗn hợp X gồm một este đơn chức A và một este hai chức B với dung dịch NaOH vừa đủ, làm bay hơi dung dịch sau phản ứng thu được sản phẩm hữu cơ chỉ gồm một ancol Y duy nhất và 24,52 gam hỗn hợp muối Z. Cho toàn bộ Y vào bình đựng Na dư, sau phản ứng thấy khối lượng bình tăng 9,0 gam. Đốt cháy hoàn toàn 24,52 gam hỗn hợp muối Z cần dùng vừa đủ 0,52 mol O2, thu được Na2CO3 và 24,2 gam hỗn hợp gồm CO2, H2O. Tìm công thức cấu tạo, tính % khối lượng mỗi chất trong hỗn hợp X.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Đáp án** | **Điểm** |
| **5.1** | Đốt cháy hỗn hợp muối Z có:  mZ + mO2 = mNa2CO3 + mCO2 + mH2O  mNa2CO3 = 16,96 gam  nNa2CO3 = 0,16 mol  nNaOH (pu) = 0,32 mol  Giả sử hai este đều tạo nên từ ancol  nR’OH = n(OH) = 0,32 mol  nH2 = 0,16 mol  mR’OH = 9,32 gam M = 29,125 Không TM.  Phải có một este tạo nên từ loại chất phenol.  TH1: Este đơn chức tạo nên từ loại chất phenol  nNaOH(pu) ≥ 2neste  Không thỏa mãn. | **0,25** |
| TH2: Este hai chức chỉ tạo nên từ loại chất phenol, este đơn chức tạo nên từ ancol.  + NaOH (0,32 mol)  + R’OH (x mol) + H2O (2y mol)  Pt: R1COOR’ + NaOH  R1COONa + R’OH (1)  x mol x x mol  R2(COOC6H4 ’’)2 + 4 NaOH  R2(COONa)2 + 2 ’’C6H4ONa + 2H2O (2)  y 4y  =>n hh este = x + y = 0,2 mol  N NaOH = x + 4y = 0,32 mol  x = 0,16; y = 0,04 mol  => n R’OH = 0,16 mol.  R’OH + Na dư  R’ONa + ½ H2  0,16 mol  => Khối lượng bình đựng Na tăng = m [R’O] trong ancol R’OH  => 0,16.(MR’ + 16) = 9,0 => M R’ = 40,25 g/mol  => Không tìm dc gốc hdc thoả mãn  Loại | **0,25** |
| TH3: Este hai chức tạo từ phenol và ancol  + NaOH (0,32 mol)  + R’OH (x+y mol) + H2O (y mol)    + NaOH 🡪 R1COONa + R’OH  + 3NaOH 🡪 R2(COONa)2 + R’OH + R’’C6H4ONa + H2O  => x + y = 0,2 mol  x + 3y = 0,32 mol.  x = 0,14 ; y = 0,06.  MR’OH = 46 C2H5OH  m hỗn hợp muối = 0,14.(R1+ 67) + 0,06.(R2 + 134) + 0,06.(R’’ + 115) = 24,52 gam  0,14R1 + 0,06R2 + 0,06R” = 0,2  7R1 + 3R2 + 3R” = 10.  Vì R1 ≥ 1 g/mol; R2 ≥ 0; R’’ ≥ 1.  => Chỉ có một cặp duy nhất thoả mãn là R1 = 1; R2 = 0; R’’ = 1;  Hai este là HCOOC2H5 (0,14 mol) và C2H5-OOC-COO-C6H5 (0,06 mol) | **0,25** |
| => % m HCOOC2H5 =  % m C2H5-OOC-COO-C6H5 = . | **0,25** |

**2.** Cho 43,04 gam hỗn hợp X gồm Fe3O4 và một kim loại M vào 200 mL dung dịch A gồm HNO3 1,0M và H2SO4 2,5M loãng, khuấy kĩ đến phản ứng hoàn toàn chỉ thu được khí NO (là sản phẩm khử duy nhất của NO3-); dung dịch Y (chỉ chứa các muối) và chất rắn chỉ có 3,84 gam kim loại M. Cho dung dịch NaOH dư vào dung dịch Y, lọc thu và nung kết tủa đến khối lượng không đổi thu được chất rắn Z. Dẫn từ từ khí H2 dư qua Z nung nóng thu được 16,4 gam chất rắn T chỉ có kim loại.

a. Xác định kim loại M và tính phần trăm về khối lượng của mỗi chất trong hỗn hợp X ban đầu, biết hoá trị của M không đổi trong các phản ứng.

b. Cho từ từ V mL dung dịch B gồm NaOH 2,4M và BaCl2 1,0M vào  dung dịch Y thu được kết tủa C. Tính giá trị nhỏ nhất của V để khối lượng kết tủa C đạt lớn nhất.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Đáp án** | **Điểm** |
| **5.2** | n HNO3 = 0,2 mol; n H2SO4 = 0,5 mol. => n H+ = 1,2 mol. n NO3- = 0,2 mol.  Gọi nguyên tử khối của kim loại M cần tìm là M, hóa trị trong phản ứng với HNO3 là n ( nN\*)  Gọi số mol M và Fe3O4 trong (43,04 - 3,84) = 39,2 gam hỗn hợp X lần lượt là x, y ( x, y > 0)  Ta có: Mx + 232y = 39,2 gam (I)  Giả sử rắn T chỉ có kim loại Fe, lúc này nFe = 3 n Fe3O4 < 0,51 (mol) => m T < ½.56.0,51= 14,28 < 16,4 gam. Vậy điều giả sử là sai.  => Rắn T gồm cả Fe và kim loại M, kim loại M đã tham gia phản ứng khi cho hỗn hợp X tác dụng với hh axit. | **0,25** |
| Ta xét 2 trường hợp  + TH1: M khử được Fe3+ tạo Fe2+  dung dịch Y chứa Fe2+; Mn+; SO42-, có thể có NO3-.   |  |  | | --- | --- | | Quá trình oxi hoá  M → M+n + n e  x → nx mol | Quá trình khử  4H+ + NO3- + 3e → NO + 2H2O  3Fe+8/3 (Fe3O4) + 2e → 3Fe+2  y → 2y 3y mol | | QT trao đổi  2H+ + [O2-]  H2O  8y  4y mol | |   Vì dd Y chỉ chứa các muối => H+ phản ứng hết => n H+ (quá trình khử) = (1,2 – 8y) mol  => n e nhận quá trình thứ nhất = ¾.(1,2-8y) mol.  => Bảo toàn electron: nx = ¾.(1,2-8y) + 2y => nx + 4y = 0,9 mol (II)  Ta có sơ đồ: dd Y chứa Fe2+; Mn+; SO42-; NO3-  kết tủa Fe(OH)2, M(OH)n  Fe2O3; M2On  Fe, M.  Bảo toàn nguyên tố => 16,4 gam rắn T gồm M: x/2 mol; Fe: 3y/2 mol  => m rắn T = M.x/2 + 56.3y/2 = 16,4 gam (III)  Từ (I), (III) => Mx = 16; y = 0,1 mol.  Từ (II) => nx = 0,5 mol => M M = 32n g/mol.  Biện luận => n = 2; M M = 64 => M là Cu.  => Trong hỗn hợp ban đầu có Fe3O4: 0,1 mol; Cu: 0,25.64 + 3,84 = 19,84 gam.  => % m Fe3O­4 = 0,1.232.100% / 43,04 = 53,90%  %m Cu = 46,10%. | **0,25** |
| + TH 2: M không khử được Fe3+ tạo Fe2+  dung dịch Y chứa Fe3+; Mn+; SO42-, có thể có NO3-.   |  |  | | --- | --- | | Quá trình oxi hoá  M → M+n + n e  x → nx mol  3Fe+8/3 (Fe3O4) → 3Fe+3 + 1e  y y mol | Quá trình khử  4H+ + NO3- + 3e → NO + 2H2O  (1,2-8y) ¾ (1,2-8y) mol | | QT trao đổi  2H+ + [O2-]  H2O  8y  4y mol | | | **0,25** |
| Áp dụng bảo toàn electron: nx + y = ¾.(1,2 – 8y)  nx + 7y = 0,9 (IV)  Giải hệ gồm I, III, IV => nx = 0,2 mol => M M = 80.n g/mol;  Không tìm được kim loại M phù hợp. |
|  | Trong ½ dung dịch Y có các ion với số mol: Fe2+: 0,15 mol; Cu2+: 0,125 mol; SO42-: 0,25 mol; NO3-: 0,05 mol.  Phương trình:  Fe2+ + 2OH- → Fe(OH)2  Cu2+ + 2OH- → Cu(OH)2  SO42- + Ba2+ → BaSO4  + Giả sử để kết tủa Fe(OH)2, Cu(OH)2 lớn nhất => n OH- = 0,55 mol => n NaOH nhỏ nhất = 0,55 mol => V dd **B** = 11/48 Lít => n Ba2+ = 11/48 mol = 0,2291 mol < 0,25 mol  => SO42- chưa bị kết tủa hết, kết tủa chưa đạt cực đại.  => Muốn kết tủa đạt cực đại thì n Ba2+ (ít nhất) = 0,25 mol => V dd B (ít nhất) = 0,25 Lit  => n OH- = 0,6 mol > 0,55 mol => Hai hidroxit bị kết tủa hết.  Vậy để kết tủa đạt cực đại thì V dd B cần ít nhất là 0,25 Lit = 250 mL. | **0,25** |

*Cho nguyên tử khối của một số nguyên tố H = 1; C = 12; O = 16; Na = 23; Mg = 24; K = 39; Ca = 40; Fe = 56; Cu = 64; Ag = 108; Ba = 137.*

*Các khí đều đo ở điều kiện tiêu chuẩn, coi các khí hoà tan trong nước không đáng kể.*

**---HẾT---**