

ĐỀ THI THAM KHẢO

Môn thi: **HÓA HỌC**

Thời gian: **180 phút** (không kể thời gian giao đề)

Đề thi gồm có 04 trang, 06 câu

Cho: H = 1, C = 6, O = 16, F = 19, Na = 23, Mg = 24, P = 31, S = 32, Cl = 35,5, K = 39, Ca = 40, Fe = 56, Cu = 63,5, Br = 79, I = 127, $Z_C = 6$, $Z_O = 8$, $Z_{Cu} = 29$, hằng số Faraday $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, $0^\circ\text{C} = 273\text{K}$, $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, số Avogadro $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Kí hiệu: s: rắn, l: lỏng, g: khí, aq: dung dịch nước.

Câu 1 (4,0 điểm). Carbon dioxide và độ acid của nước biển

Sự gia tăng phát thải carbon dioxide (CO_2) là một trong những nguyên nhân chính dẫn tới biến đổi khí hậu toàn cầu, gây ra nhiều hệ quả trong đó có sự giảm pH của nước biển, ảnh hưởng tới hệ sinh thái.

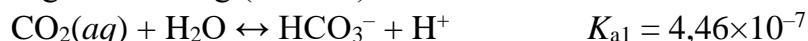
a) Phân tử CO_2 có cấu trúc thẳng. Dựa vào thuyết lai hóa, hãy giải thích sự hình thành các liên kết hóa học trong phân tử CO_2 và vẽ sơ đồ sự xen phủ giữa các orbital nguyên tử tham gia hình thành liên kết.

b) Trong một mô hình đơn giản, sự hòa tan của carbon dioxide vào nước biển được mô tả bởi cân bằng hóa học: $\text{CO}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{aq})$ với hằng số cân bằng K_H .

Một nghiên cứu cho biết vào năm 1750 (trước khi bắt đầu quá trình công nghiệp hóa), nồng độ $\text{CO}_2(\text{g})$ trong khí quyển là 280 ppm và vào năm 2022 đã tăng lên 420 ppm. Tính nồng độ của $\text{CO}_2(\text{aq})$ trong nước biển (theo mg L^{-1}) ở thời điểm năm 1750 và năm 2022.

Cho biết: ở 25°C , $K_H = 0,034 \text{ (mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1})$, áp suất khí quyển $P = 1 \text{ atm}$; $1 \text{ ppm} = 1$ phần triệu về thể tích.

c) Thực tế, trong dung dịch nước, ngoài cân bằng hòa tan ở trên còn tồn tại các cân bằng hóa học khác của $\text{CO}_2(\text{aq})$ với các hằng số cân bằng (ở 25°C) như sau:



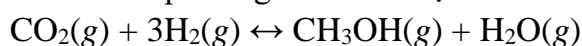
Tính pH dung dịch nước của CO_2 khi nồng độ $\text{CO}_2(\text{g})$ trong khí quyển là 280 ppm và 420 ppm.

d) Đối với hệ sinh vật biển, ảnh hưởng của CO_2 còn phức tạp hơn do sự có mặt của calcium carbonate (CaCO_3). Chất này là một thành phần quan trọng trong cấu trúc của các sinh vật biển như vỏ vi mô hoặc các rạn san hô. Biết $\text{CaCO}_3(\text{s})$ phân li theo cân bằng: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{Ca}^{2+}$ với hằng số cân bằng $K_{sp} = 4,80 \times 10^{-9}$.

i) Hãy cho biết từ năm 1750 tới năm 2022, độ tan của CaCO_3 đã tăng lên bao nhiêu lần?

ii) Tính pH của nước biển ở thời điểm năm 2022.

e) Một trong số các giải pháp đang được nghiên cứu để giảm nồng độ CO_2 trong khí quyển là tận dụng CO_2 như một nguồn carbon để chuyển hóa thành các sản phẩm hữu ích, ví dụ như methanol. Xét phản ứng xảy ra trong pha khí theo phương trình hóa học sau:



Tính độ chuyển hóa của CO_2 ở 200°C , áp suất hệ là 10 bar, nếu hỗn hợp ban đầu chứa CO_2 và H_2 theo tỉ lệ số mol là 1:3. Coi enthalpy tạo thành chuẩn - $\Delta_f H_{298}^\circ$, entropy chuẩn - S_{298}° của các chất không phụ thuộc vào nhiệt độ và được cho trong bảng sau:

Chất	$\Delta_f H_{298}^\circ$ (kJ mol^{-1})	S_{298}° ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	Chất	$\Delta_f H_{298}^\circ$ (kJ mol^{-1})	S_{298}° ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393,5	213,8	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	-201,0	239,9
$\text{H}_2(\text{g})$	0,0	130,7	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241,8	188,8

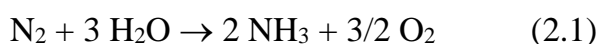
Câu 2 (4,0 điểm). Sản xuất ammonia bằng phương pháp khử điện hóa trực tiếp nitrogen

Ammonia (NH_3) là một trong những chất trung gian quan trọng nhất trong công nghiệp hóa chất, sản xuất phân bón. Hiện nay, ammonia được tổng hợp chủ yếu bằng quy trình Haber-Bosch tiêu tốn nhiều năng lượng và sinh ra một lượng lớn carbon dioxide.

a) Trong một thí nghiệm, $\text{N}_2(\text{g})$ và $\text{H}_2(\text{g})$ được trộn với nhau theo tỉ lệ thể tích là 1: 1,5. Hãy so sánh tốc độ tiêu thụ $\text{N}_2(\text{g})$ và $\text{H}_2(\text{g})$ trong phản ứng tạo thành NH_3 .

b) Trong một nhà máy sản xuất ammonia, hydrogen được lấy từ phản ứng reforming methane và phản ứng khử CO bởi hơi nước. Cứ mỗi 1,0 kg khí hydrogen tạo thành sẽ sinh ra 7,0 kg khí CO_2 . Tính khối lượng CO_2 sinh ra khi sản xuất 1,0 tấn ammonia nếu hiệu suất phản ứng tổng hợp ammonia là 51%.

Một phương pháp hứa hẹn để tổng hợp ammonia đang được nghiên cứu gần đây là khử điện hóa trực tiếp nitrogen bằng nước, sử dụng các nguồn năng lượng tái tạo. Xét phản ứng tổng quát khử điện hóa trực tiếp nitrogen thành ammonia như sau:



Với các thế khử chuẩn: $E^\circ(\text{N}_2/\text{NH}_3, \text{OH}^-) = -0,736\text{V}$; $E^\circ(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-) = +0,401\text{V}$

c) Viết các bán phản ứng xảy ra tại cathode và anode.

d) Quá trình khử điện hóa chỉ diễn ra với tốc độ đáng kể khi áp vào hai điện cực một hiệu điện thế cao hơn so với hiệu điện thế lý thuyết là 0,60 V. Tính hiệu điện thế (ở điều kiện chuẩn) thực tế cần sử dụng cho phản ứng (2.1).

Hiệu suất năng lượng (EE) của phản ứng (2.1) được tính theo công thức:

$$\text{EE} = \text{FE} \times \frac{\text{TE}}{\text{TV}}$$

trong đó FE là hiệu suất Faradaic (cho biết tỉ lệ phần trăm của lượng điện được chuyển đổi thành phản ứng hóa học so với tổng lượng điện được cung cấp), TE là hiệu điện thế lý thuyết cần cho phản ứng (2.1) và TV là hiệu điện thế thực tế cần sử dụng, các giá trị TE và TV lấy ở điều kiện chuẩn.

e) Tính EE của phản ứng nếu $\text{FE} = 95\%$.

f) Nếu giá năng lượng là 2000 đồng/kWh, hãy tính chi phí năng lượng tương ứng để sản xuất 1 tấn NH_3 theo phản ứng (2.1).

Câu 3 (3,0 điểm). Đồng: từ kim loại cổ xưa đến ứng dụng hiện đại

Đồng là một trong những kim loại đầu tiên được con người phát hiện và sử dụng. Đồng đóng vai trò quan trọng trong sự phát triển của các nền văn minh cổ đại trước đây, cũng như trong đời sống và các lĩnh vực kỹ thuật hiện nay.

a) Viết cấu hình electron của Cu, Cu^+ và Cu^{2+} ở trạng thái cơ bản. Giải thích tại sao, trong dung dịch Cu(II) bền hơn Cu(I).

b) Tiền “Thái Bình Hưng Bảo” là đồng tiền đầu tiên của Việt Nam được đúc bằng đồng vào thời Đinh Tiên Hoàng. Một đồng tiền “Thái Bình Hưng Bảo” nặng 2,3 gam. Tính thể tích (theo cm^3) của đồng tiền. Biết rằng đồng có cấu trúc lập phương tâm mặt với thông số ô mạng cơ sở là 361,5 pm.

c) Đồng được sản xuất từ các khoáng chất tự nhiên như chalcocite, chalcopyrite. Quá trình sản xuất đồng từ chalcocite có thể mô tả bởi hai giai đoạn. Giai đoạn



Tiền “Thái Bình Hưng Bảo”

đầu tiên tạo ra copper (I) oxide; chất này sau đó bị khử bởi chalcocite ở nhiệt độ cao để tạo ra đồng và khí sulfur dioxide. Viết các phương trình phản ứng minh họa.

d) Đồng là thành phần quan trọng trong sản xuất các bảng mạch in (PCB). Các PCB đã qua sử dụng mà không được tái chế sẽ trở thành các rác thải điện tử, gây ô nhiễm môi trường và giảm hiệu quả kinh tế. Việc thu hồi các kim loại từ các PCB sẽ giúp giảm thiểu những tác động xấu. Một loại PCB của máy tính có chứa Cu, Fe, Al, Zn, Pb, Sn và Ni. Trong một quy trình thu hồi kim loại từ bản PCB trên, người ta xử lý bột PCB nghiền bằng dung dịch HNO₃ đặc, dư thì thấy tạo ra kết tủa trắng **P1** có thành phần là dạng hydrate hóa của oxide một trong số các kim loại ở trên (kim loại **M**). Dung dịch **F1** thu được sau khi loại bỏ **P1** khỏi hỗn hợp được trộn với HCl loãng và lọc để thu được kết tủa **P2** và dung dịch **F2**. Đun sôi **P2** với nước trong vài phút và lọc khi còn nóng để thu được dung dịch **F3**. **F3** có phản ứng với K₂CrO₄ tạo ra kết tủa màu vàng **P3**. Xác định thành phần của **P1**, **P2**, **P3** và kim loại **M**.

Câu 4 (3,0 điểm). Câu đố hóa học

Ở điều kiện thường, đơn chất **G1** là khí có màu vàng nhạt. Trong dung dịch, **G1** phản ứng thuận nghịch với nước ở nhiệt độ thấp tạo nên hai acid **G2** và **G3**, còn khi đun nóng tạo nên acid **G2** và **G4**. Cho biết **G3** và **G4** đều chứa các nguyên tố H, **G1** và O với hàm lượng % theo khối lượng của H, O trong bảng sau.

Chất	%H	%O
G3	1,90	30,48
G4	1,18	56,80

a) Bằng tính toán, hãy xác định đơn chất **G1**, các acid **G3** và **G4**.

b) Viết phương trình phản ứng của **G1** với dung dịch NaOH ở nhiệt độ thường (20 °C) và khi đun nóng (80 °C). Cho biết hai phản ứng này xảy ra hoàn toàn.

c) Hãy giải thích tại sao phản ứng của **G1** với dung dịch NaOH xảy ra hoàn toàn ở nhiệt độ thường và khi đun nóng trong khi phản ứng với nước chỉ là những phản ứng thuận nghịch.

Khi cho **G1** tác dụng với sữa vôi, thu được hợp chất **G5**, hàm lượng % theo khối lượng của nguyên tố **G1** trong **G5** là 55,90 %. Cho **G5** tác dụng vừa đủ với dung dịch Na₂CO₃ thu được kết tủa **G6** và dung dịch **G7** (có pH > 7). Đun sôi dung dịch **G7** thì thu được dung dịch **G8** (có môi trường trung tính).

d) Xác định chất **G5**, **G6**.

e) Viết phương trình phản ứng và giải thích sự biến đổi pH khi đun nóng dung dịch **G7**.

G9 là muối tạo thành khi cho KOH tác dụng với acid **G4**. Muối **G9** kém bền nhiệt, bị phân hủy ở 300 °C khi có mặt xúc tác MnO₂ tạo thành muối **G10** và khí oxygen, còn khi không có mặt xúc tác **G9** bị phân hủy ở khoảng 400 °C tạo thành hai muối **G10** và **G11**. Ở nhiệt độ cao hơn (khoảng 550 °C), muối **G11** tiếp tục bị nhiệt phân tạo nên **G10** và khí oxygen. Một học sinh tiến hành thí nghiệm nhiệt phân 1,225 gam muối **G9** khi không có mặt xúc tác MnO₂. Sau thí nghiệm, thu được 244,4 mL khí oxygen (ở 25 °C, 1 atm) và hỗn hợp chất rắn **G12**. Hòa tan hoàn toàn chất rắn **G12** trong dung dịch KI dư đã được acid hóa bằng H₂SO₄ loãng. Lượng I₂ sinh ra phản ứng hết với 20,00 mL Na₂S₂O₃ 0,3 M.

f) Xác định các muối **G9**, **G10**, **G11** và hàm lượng mỗi chất có trong chất rắn **G12**.

Câu 5 (3,0 điểm). Phản ứng trong hóa học hữu cơ

5.1. Iodoalkane được điều chế dễ dàng từ các hợp chất chứa chlorine tương ứng bằng phản ứng S_N2 với sodium iodide trong acetone. Quy trình cụ thể này đặc biệt hữu ích vì sản phẩm phụ vô cơ, sodium chloride, không hòa tan trong acetone; sự kết tủa của nó sẽ đẩy các cân bằng đi theo hướng mong muốn. Do vậy, không cần thiết phải sử dụng NaI dư và phản ứng sẽ hoàn thành trong thời gian ngắn. Vì sự tiện lợi của nó, phương pháp này được đặt theo tên người phát triển (phản ứng Finkelstein). Trong quá trình tổng hợp (*R*)-2-iodoheptane tinh khiết, một sinh viên đã chuẩn bị dung dịch (*S*)-2-chloroheptane trong acetone. Sinh viên này đã thêm sodium iodide dư và để hỗn hợp khuấy đều vào hai ngày cuối tuần. Kết quả thu được 2-iodoheptane với hiệu suất cao, nhưng lại là hỗn hợp racemic. Dùng công thức cấu trúc để viết phương trình phản ứng và giải thích kết quả trên.

5.2. Đun nóng 3-methylhexan-3-ol với sulfuric acid đặc thu được các hợp chất có công thức phân tử C_7H_{14} .

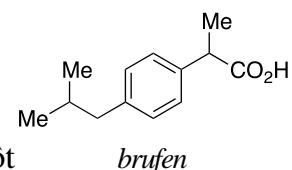
a) Hãy cho biết có thể thu được bao nhiêu hợp chất ứng với công thức phân tử C_7H_{14} trong phản ứng trên.

b) Vẽ công thức cấu trúc và gọi tên các hợp chất ứng với công thức C_7H_{14} thu được.

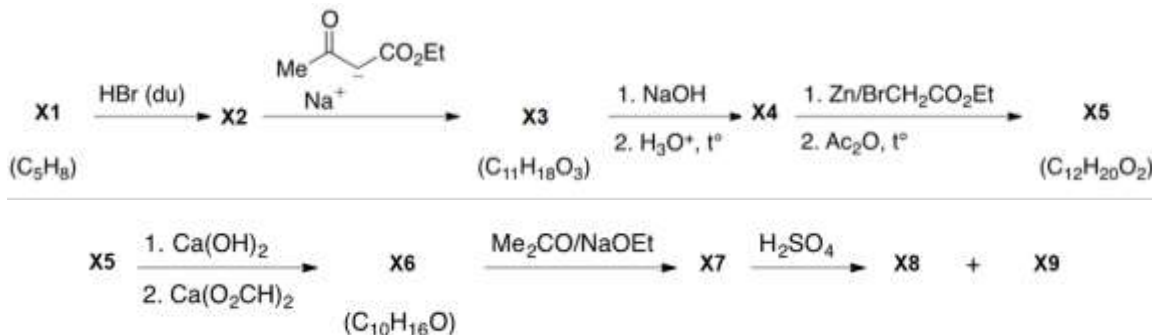
c) Trong số các sản phẩm C_7H_{14} thu được, hãy chỉ ra hai đồng phân là sản phẩm chiếm ưu thế. Giải thích.

Câu 6 (3,0 điểm). Tổng hợp hữu cơ

6.1. Từ benzene và các tác nhân cung cấp không quá 4 nguyên tử carbon, đề xuất sơ đồ tổng hợp hợp chất Brufen có công thức cấu tạo như hình bên.



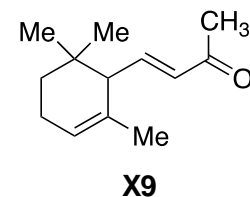
6.2. Hợp chất **X8** và **X9** là các chất trung gian trong quá trình tổng hợp một hoạt chất được tìm thấy trong quả bí ngô, được tổng hợp hoá học bởi Ipatiew dựa trên các bước cơ bản sau:



Biết rằng khi ozon phân **X1** (mạch hở) rồi oxi hoá bằng H_2O_2 thu được chất hữu cơ **X10**. **X10** phản ứng với $I_2/NaOH$ tạo thành kết tủa màu vàng chứa 96,7% iodine. Khử hoá **X10** với tác nhân $NaBH_4$ thu được **X11**. Đun nóng **X11** trong sự có mặt của xúc tác acid thu được hai đồng phân **X12** và **X13** có cùng công thức phân tử $C_6H_8O_4$. Khi biểu diễn bằng công thức Haworth, chỉ **X12** có tâm đối xứng.

a) Xác định công thức cấu trúc của **X1**, **X10**, **X11**, **X12**, **X13**.

b) Cho biết **X8** và **X9** là hai đồng phân có công thức phân tử $C_{13}H_{20}O$; trên phổ 1H NMR của **X8** có chứa 2 tín hiệu cộng hưởng của 2 H trans-alkene (không có tín hiệu cộng hưởng của H alkene khác). Xác định công thức cấu tạo của **X2**, **X3**, **X4**, **X5**, **X6**, **X7**, **X8**. Biết **X9** có công thức cấu tạo như hình bên.



- Thí sinh **KHÔNG** được sử dụng tài liệu.
- Giám thị **KHÔNG** giải thích gì thêm.