BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO **KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT NĂM 2014**

HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC
Môn: **HOÁ HỌC**
Ngày thi thứ hai: **04/01/2014**

I. HƯỚNG DẪN CHẤM CHUNG

1. Cán bộ chấm thi chấm đúng theo đáp án, thang điểm đã được chủ tịch hội đồng chấm thi phê duyệt.

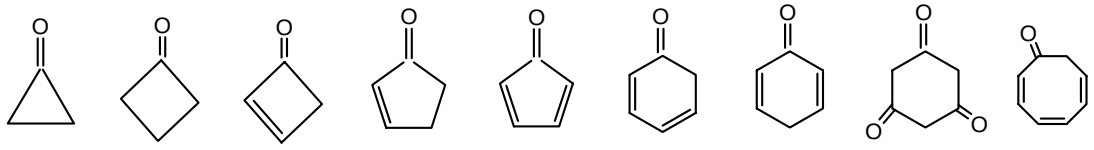
2. Đối với ý, câu mà thí sinh làm theo cách khác so với đáp án nhưng đúng thì vẫn cho điểm tối đa của ý, câu đó.

3. Cán bộ chấm thi không quy tròn điểm thành phần, điểm của từng câu, điểm của toàn bài cũng như điểm tổng của thí sinh.

II. HƯỚNG DẪN CHẤM (đáp án)

Câu I *(4,0 điểm)*

1. Cho các hợp chất sau:



(I) **(II)** **(III)** **(IV)** **(V)** **(VI)** **(VII)** **(VIII)** **(IX)**

a) So sánh khả năng enol hóa của các hợp chất trên. Giải thích ngắn gọn.

b) Hợp chất (**V**) dễ chuyển hóa thành hợp chất **T** có công thức $C_{10}H_8O_2$. Hãy cho biết công thức cấu tạo của **T** và giải thích.

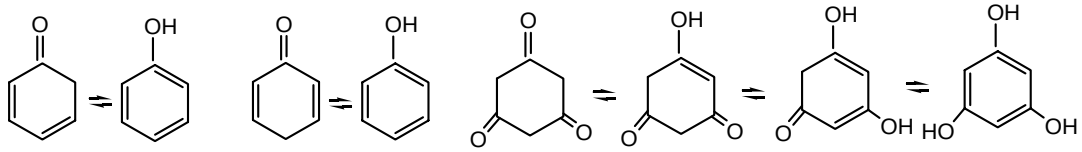
c) Hợp chất (**VIII**) tạo được oxim khi phản ứng với hiđroxylamin, hợp chất (**VI**) thì không. Giải thích.

Hướng dẫn chấm

a)

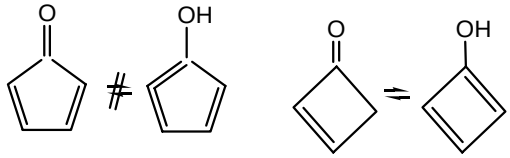
- So sánh: (**VI**) ~ (**VII**) > (**VIII**) (**IV**) ~ (**IX**) > (**II**) > (**I**) (**III**) > (**V**)
- Giải thích:

Các hợp chất (**VI**), (**VII**) và (**VIII**) enol hóa dễ dàng vì tạo ra vòng thơm. Hợp chất (**VIII**) enol hóa qua 3 giai đoạn, 2 giai đoạn đầu tạo ra hợp chất không thơm nên enol hóa khó hơn (**VI**) và (**VII**).



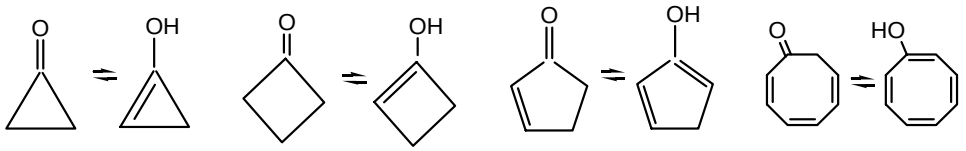
(VI) **(VIe)** **(VII)** **(VIIe)** **(VIII)** **(VIIIe1)** **(VIIIe2)** **(VIIIe3)**

Chất (**V**) không thể enol hóa được. Chất (**III**) khi enol hóa tạo ra hợp chất (**IIIe**) phản thơm nên (**III**) enol hóa rất khó khăn.



(V) **(Ve)** **(III)** **(IIIe)**

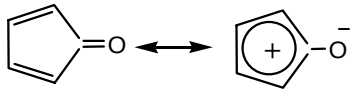
Các chất (**I**), (**II**) và (**IV**) khi enol hóa xuất hiện thêm góc lai hóa 120^o trong vòng, làm tăng sức căng của vòng. Mức độ căng giảm dần từ theo thứ tự (**I**), (**II**), (**IV**). Chất (**IX**) khi enol hóa tạo ra chất (**IXe**). Cấu trúc của chất (**IXe**) không phẳng (để tránh phản thơm) nên dù xuất hiện thêm góc lai hóa 120^o cũng hầu như không làm tăng sức căng. Do đó khả năng enol hóa**: (I) < (II) < (IV) ~ (IX).**



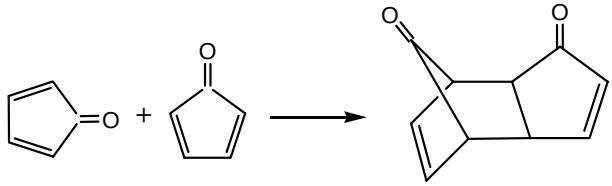
(I) **(Ie)** **(II)** **(IIe)** **(IV)** **(IVe)** **(IX)** **(IXe)**

b) Hợp chất (**V**) dễ dàng chuyển hóa thành hợp chất **T** ($C_{10}H_8O_2$)

- Giải thích: Để tránh tạo thành hợp chất phản thơm, hai liên kết C=C của chất (**V**) không liên hợp với nhóm C=O, chúng tồn tại như đien và đienophin bình thường. Sự đime hóa loại bỏ được sự liên hợp dẫn tới phản thơm, tức là chuyển từ một hợp chất kém bền sang hợp chất bền hơn.



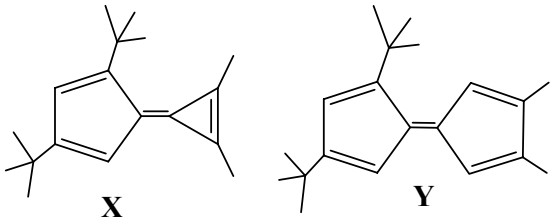
Phản thơm



Đien Đienophin **T** ($C_{10}H_8O_2$)

c) Hợp chất (**VI**) dễ dàng enol hóa chuyển thành phenol bền vững và không xeton hóa trở lại được nên không phản ứng được với hiđroxylamin để tạo thành oxim. Trong khi đó hợp chất (**VIII**) enol hóa chậm hơn, tạo thành hợp chất (**VIIIe**) kém bền nên có thể xeto hóa trở lại được nên luôn tồn tại một lượng chất ở dạng xeton nên có thể phản ứng được với hiđroxylamin để tạo thành oxim.

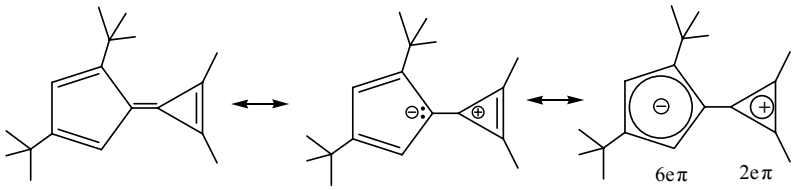
2. Cho các hợp chất **X** và **Y** có công thức như trong hình vẽ. So sánh (có giải thích) momen lưỡng cực của các hợp chất **X** và **Y**.



X **Y**

Hướng dẫn chấm

Hợp chất **X** có thể được biểu diễn như sau:

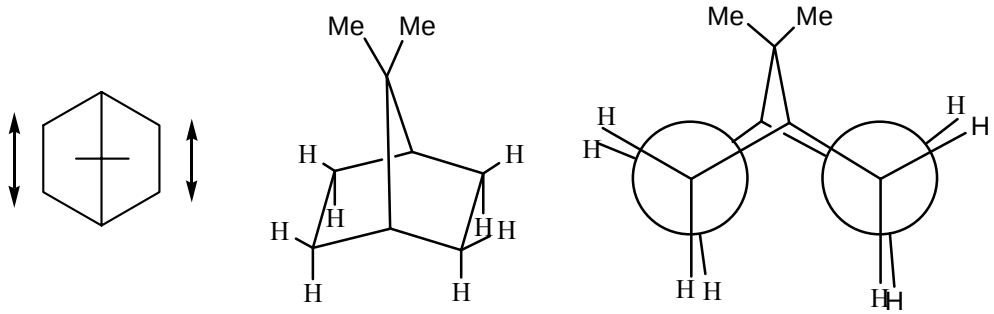


(X) **(X1)** **(X2)**

Trong công thức cộng hưởng **X1**, cặp electron liên kết π giữa hai vòng có thể dịch chuyển hoàn toàn sang vòng năm cạnh. Do đó, vòng năm cạnh có 6 electron π, mang điện tích âm và trở thành vòng thơm. Đồng thời, vòng ba cạnh có 2 electron π, mang điện tích dương và cũng trở thành vòng thơm. Cấu trúc thơm của hai vòng được thể hiện như trong công thức tới hạn **X2**. Hợp chất **X** có momen lưỡng cực lớn hơn đáng kể hợp chất **Y**, vì hợp chất **X** có thể tồn tại dưới dạng lưỡng cực, trong đó vòng năm cạnh mang điện

âm và vòng ba cạnh mang điện dương. Hợp chất **Y** chỉ là hiđrocacbon thông thường với các liên kết cacbon-cacbon và cacbon-hiđro không hoặc hầu như không phân cực.

3. Vẽ công thức phối cảnh và công thức chiếu Niumen của hợp chất 7,7-đimetylbixiclo[2.2.1]heptan.



4. Hợp chất **A** (CH_2N_2) có momen lưỡng cực là 4,52 D (Cho biết momen lưỡng cực của fomanđehit là 2,33 D). Chất **A** phản ứng với amoniac cho hợp chất **B** (CH_5N_3). Ở nhiệt độ thường **A** chuyển hóa thành hợp chất **C** ($C_2H_4N_4$) nóng chảy ở 210^{o}C. Ở nhiệt độ cao **A** chuyển hóa thành hợp chất **E** ($C_3H_6N_6$) nóng chảy ở 350^{o}C.

a) Hãy viết (có giải thích ngắn gọn) công thức cấu tạo của các hợp chất **A**, **B**, **C** và **E**.

b) Viết cơ chế của phản ứng tạo thành **B**, **C** và **E**.

c) So sánh (có giải thích) lực bazơ của **A**, **B**, **C** và **E**.

d) Dùng công thức cấu tạo, viết phương trình phản ứng của **A** với MeOH, H_2S, dung dịch NaOH đặc và với $AgNO_3$ tạo kết tủa Ag_2CN_2.

Hướng dẫn chấm

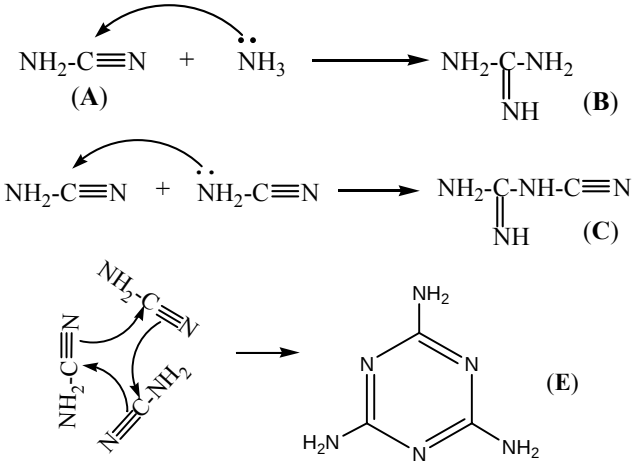
a) Trong số các đồng phân ứng với công thức phân tử CH_2N_2 chỉ có NH_2-C≡N phù hợp với momen lưỡng cực lớn 4,52 D. Do vậy **A** có công thức NH_2-C≡N.

NH_3 cộng nucleophin vào liên kết ba C≡N của **A** tạo ra $(NH_2)_2C$=NH (**B**) như cơ chế trình bày ở câu (b).

Hợp chất **C** ($C_2H_4N_4$) có công thức đôi công thức của **A**, nóng chảy ở 210^{o}C nên không thể chứa vòng ba hay bốn cạnh, mà là hợp chất mạch hở được tạo thành như cơ chế trình bày ở câu (b).

Chất **E** ($C_3H_6N_6$) nóng chảy ở 350^{o}C, tức là khá bền nhiệt nên là hợp chất thơm như được trình bày ở sơ đồ cơ chế phản ứng.

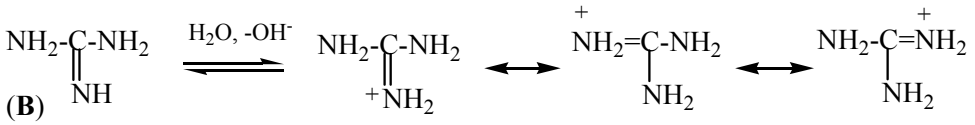
b) Cơ chế tạo thành **B**, **C** và **E**.



c) So sánh (có giải thích) tính bazơ của **A**, **B**, **C** và **E**

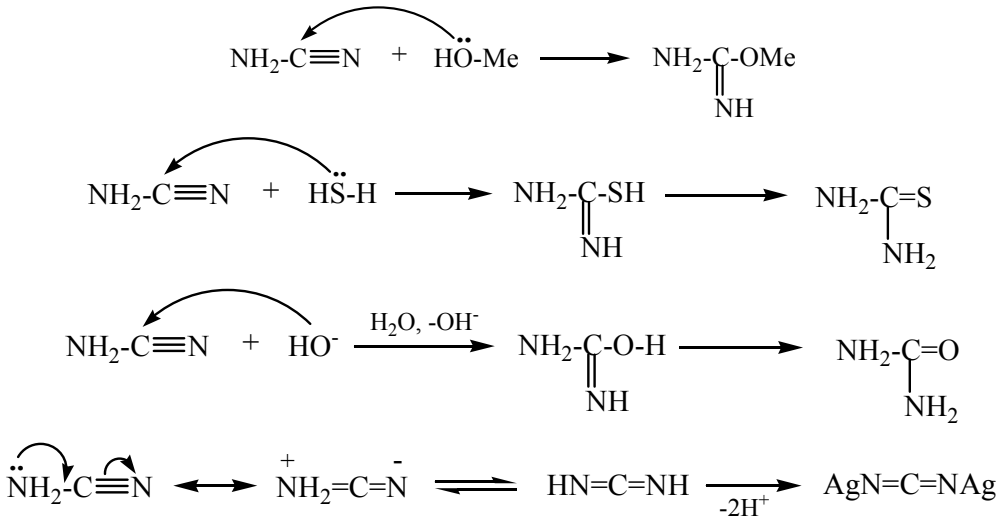
- So sánh: **B > C > E > A**.

- Giải thích: Điện tích dương ở axit liên hợp nào được giải tỏa nhiều thì axit đó bền và bazơ liên hợp tương ứng là mạnh. Ở axit liên hợp của **B** điện tích dương được giải tỏa ra cả 3 nguyên tử nitơ nên **B** là bazơ mạnh.



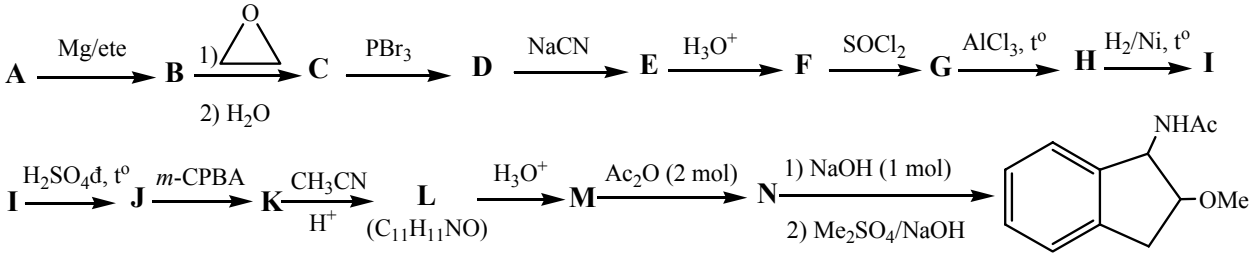
C tương tự như **B** nhưng có nhóm C≡N hút electron nên xếp sau **B**. Ở axit liên hợp của **E**, điện tích dương ở nhóm $^{+}$NH dị vòng không được liên hợp, nhưng 3 nhóm -NH_2 làm giàu mật độ electron ở nhân nên cũng giải tỏa được một phần nên lực bazơ của **E** xếp thứ ba. Ở axit liên hợp của **A**, điện tích dương ở nhóm $^{+}$NH không được liên hợp, không được giải tỏa, nên lực bazơ của **A** bé nhất.

d)

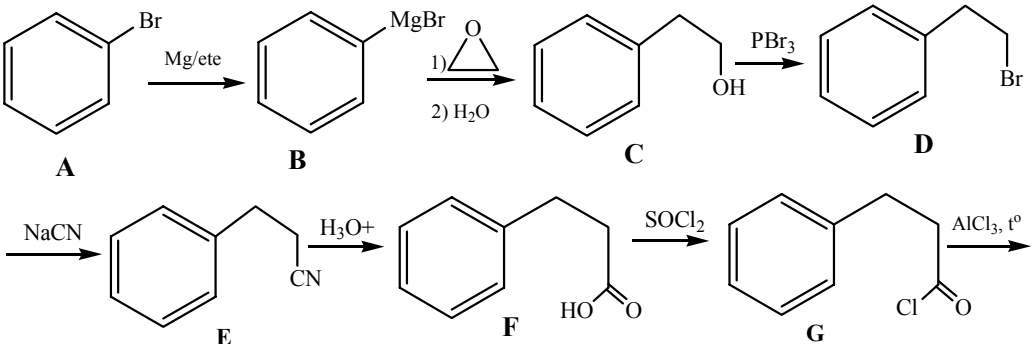


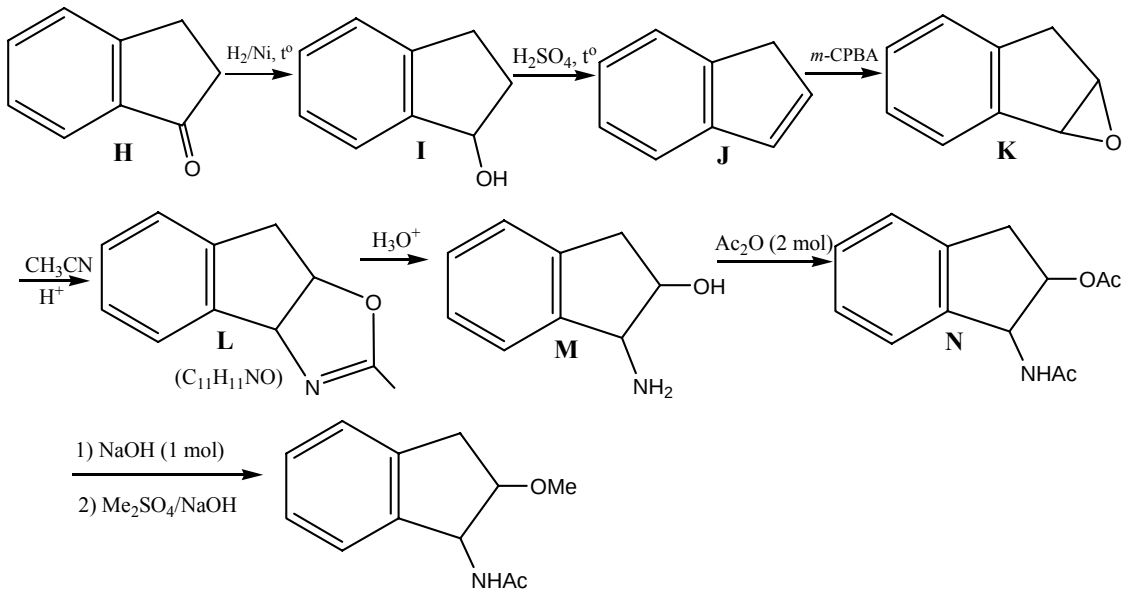
Câu II *(4,0 điểm)*

1. Xác định cấu tạo của các hợp chất chưa biết trong sơ đồ sau:

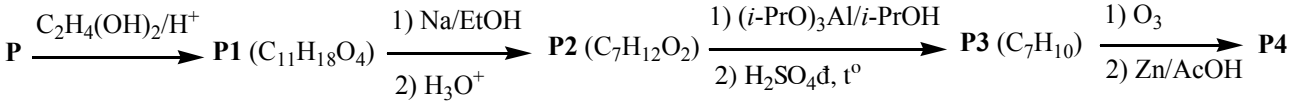


Hướng dẫn chấm





2. Ba hợp chất **P**, **Q** và **S** có cùng công thức phân tử $C_9H_{14}O_3$. Người ta thực hiện quá trình chuyển hóa **P** theo sơ đồ sau:

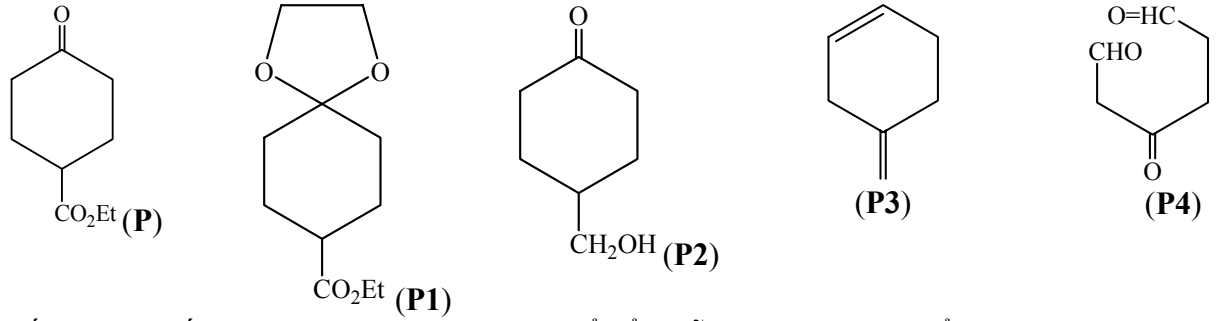


a) Biết **P4** có công thức O=CH-CH_2-CH_2-CO-CH_2-CH=O, hãy xác định công thức cấu tạo của **P**, **P1**, **P2** và **P3** trong sơ đồ trên.

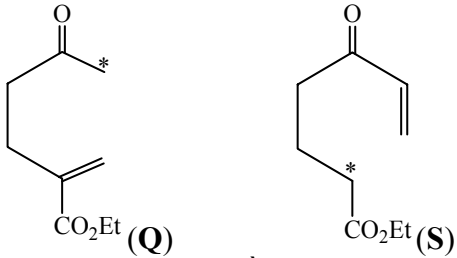
b) Khi xử lí các chất **Q** hoặc **S** bằng EtONa/EtOH đều tạo ra **P**. Xác định công thức cấu tạo của **Q** và **S**. Giải thích ngắn gọn sự chuyển hóa **Q** và **S** thành **P**.

Hướng dẫn chấm

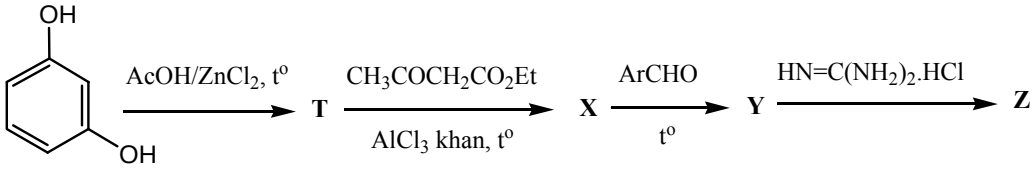
a) Theo sơ đồ chuyển hóa **P**, ta xác định được **P** là etyl 4-oxoxiclohexancacboxylat.



b) Chất **Q**, **S** có cấu tạo như hình vẽ (chú ý có thể đổi chỗ **Q** và **S**). Sự chuyển hóa **Q**, **S** thành **P** như sau: Bazơ tấn công vào vị trí H_α (như đánh dấu trong hình vẽ) tạo ra cacbanion. Cacbanion tấn công vào C=C như phản ứng cộng Michael tạo ra **P**.

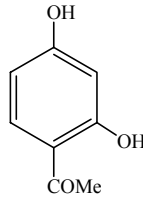


3. Pirimiđin và dẫn xuất của nó có khá nhiều hoạt tính sinh học như kháng khuẩn, kháng nấm, chống sốt rét, kháng virus HIV... Sơ đồ dưới đây dùng để tổng hợp 2-amino-6-aryl-4-(5-hiđroxi-4-metylcumarin-6-yl)pirimiđin (chất **Z**).

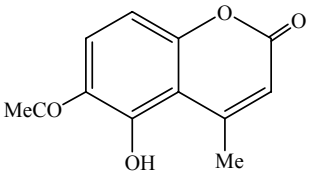


Hãy cho biết công thức cấu tạo của các chất **T**, **X**, **Y** và **Z** trong sơ đồ trên.

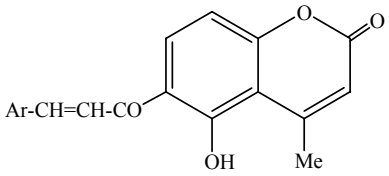
Hướng dẫn chấm



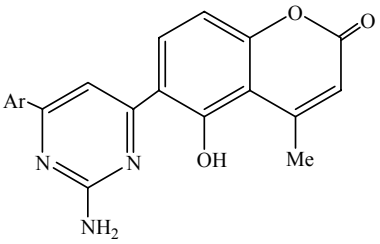
(**T**)



(**X**)



(**Y**)



(**Z**)

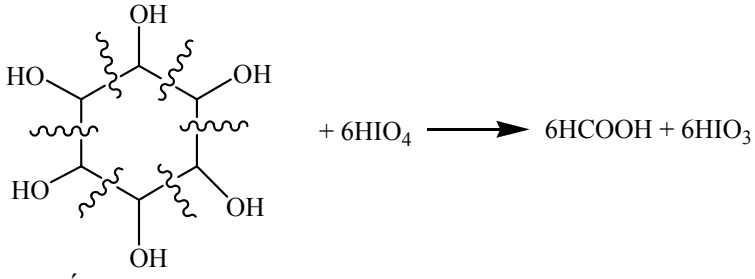
Câu III *(4,0 điểm)*

1. Một monosaccarit **A** không quang hoạt có công thức phân tử $C_6H_{10}O_6$. Chất **A** có phản ứng với thuốc thử Feling nhưng không phản ứng với nước brom. Khử **A** bằng $NaBH_4$ tạo thành các hợp chất **B** và **C** có cùng công thức phân tử $C_6H_{12}O_6$. Khi bị oxi hóa bởi HIO_4, 1 mol **B** hoặc 1 mol **C** đều tạo thành 6 mol HCOOH. Khi cho **B** hoặc **C** phản ứng với anhiđrit axetic, đều tạo thành các sản phẩm có cùng công thức phân tử $C_{18}H_{24}O_{12}$. Khi oxi hóa mạnh, **A** tạo thành axit (D, L)-iđaric. Hãy xác định cấu trúc của **A**. Giải thích tại sao **A** có khả năng phản ứng với thuốc thử Feling? Biết axit iđaric có thể thu được khi oxi hóa iđozơ bằng dung dịch HNO_3.

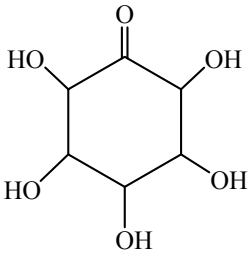
Hướng dẫn chấm

Monosaccarit **A** ($C_6H_{10}O_6$) có v + π = 2. A tác dụng với H_2 (Ni xúc tác) tạo **B** và **C**, $C_6H_{12}O_6$, có v + π = 1, chứng tỏ **B** và **C** có 1 vòng no, từ 5 cạnh trở lên.

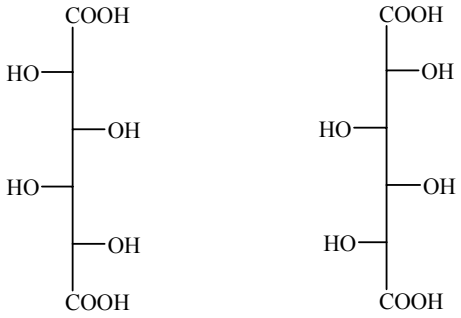
- 1 mol mỗi chất **B** và **C** tác dụng với HIO_4 thu được 6 mol HCOOH; 1 mol mỗi chất **B** hoặc **C** tác dụng với 6 mol $(CH_3CO)_2O$. Từ 2 dữ kiện này (và dữ kiện ở trên) cho thấy **B** và **C** có cấu trúc đối xứng, có 6 nhóm -OH. Cấu tạo của **B** và **C** như sau:



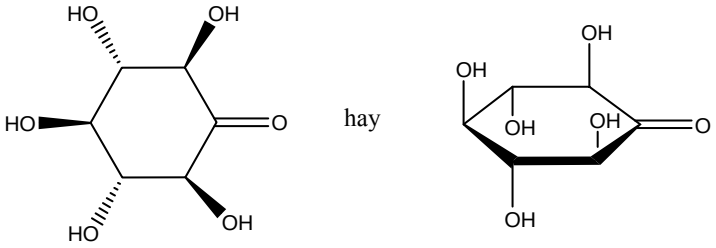
- Do đó, **A** là 1 xeton với cấu tạo như sau:



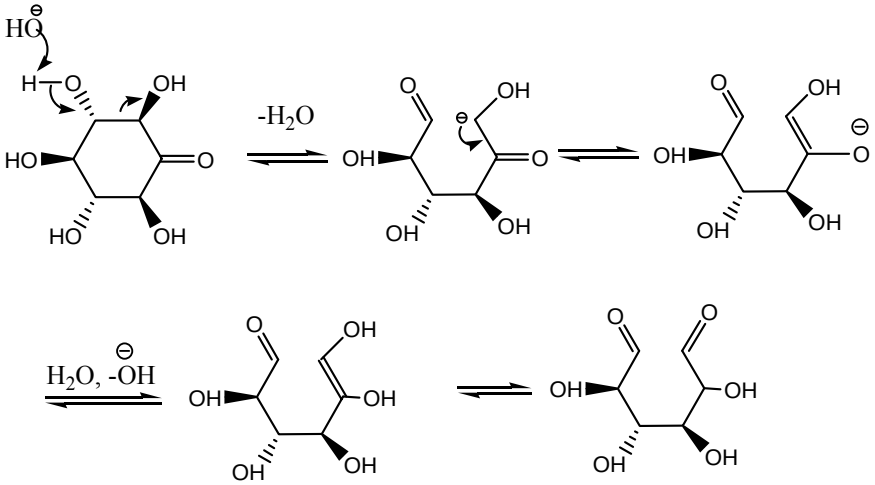
- Khi oxi hóa **A** thu được axit D,L-iđaric



- Vậy cấu trúc của **A** như sau:

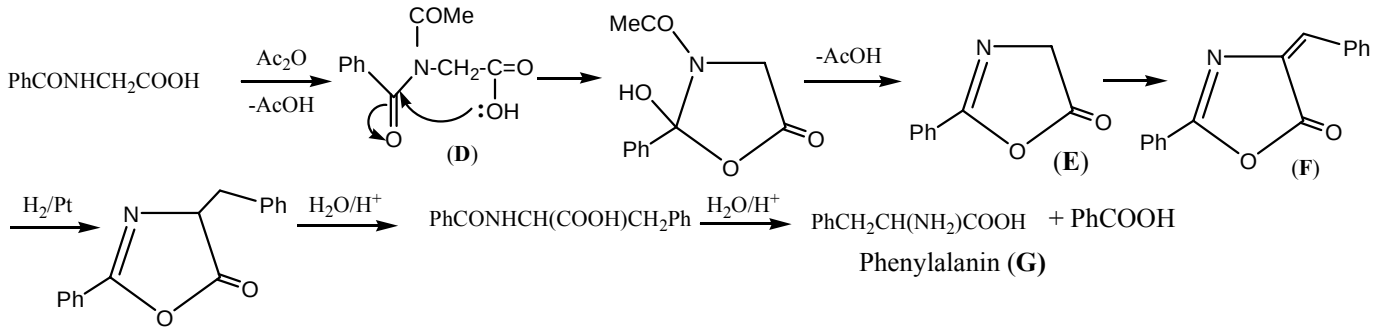


- Trong môi trường bazơ, **A** có thể đồng phân hóa thành hợp chất chứa nhóm anđehit, do đó, **A** tác dụng được với thuốc thử Feling.



2. Cho *N*-benzoylglyxin phản ứng với anhiđrit axetic, thu được chất **D** ($C_{11}H_{11}NO_4$). Chất **D** sau đó dễ dàng chuyển thành chất **E** ($C_9H_7NO_2$). Khi cho **E** ngưng tụ với benzanđehit (tỉ lệ mol 1:1, có mặt natri axetat) cho chất **F** ($C_{16}H_{11}NO_2$). Sản phẩm thu được sau khi khử chất **F** bằng hiđro (xúc tác Pt, t^o) đem thủy phân trong môi trường axit sẽ tạo ra aminoaxit **G**. Xác định công thức cấu tạo của các chất **D**, **E**, **F** và **G**. Gọi tên **G**.

Hướng dẫn chấm



3. Chất trung tính **X** ($C_{42}H_{81}NO_8$) là một glucocerebroside có vai trò kiểm soát quá trình trao đổi chất qua màng tế bào. Ozon hóa **X** rồi chế hóa với $(CH_3)_2S/H_2O$ thu được hợp chất **K** ($C_{14}H_{28}O$) và một dung dịch (dung dịch 1) mà góc quay cực không thay đổi theo thời gian. Chế hóa dung dịch đó với β-glucoziđaza thu được D-glucozơ và hợp chất **L**. Thủy phân **L** trong dung dịch NaOH thì thu được hợp chất **M** ($C_{17}H_{35}COONa$) và hợp chất **N** chứa nitơ. Dung dịch **N** có sự quay hỗ biến và phản ứng với HIO_4 cho hỗn hợp sản phẩm có chứa axit fomic.

a) Hãy cho biết công thức cấu tạo của **K**, **M** và **N**.

b) Xác định công thức cấu tạo của **X**.

c) Có bao nhiêu đồng phân lập thể ứng với công thức cấu tạo của **X**?

Hướng dẫn chấm

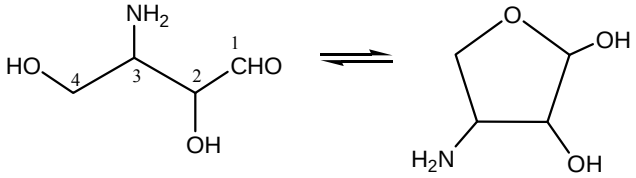
a) X là hợp chất thiên nhiên nên **K** và **M** đều mạch cacbon không phân nhánh.

Theo đầu bài, ta xác định được công thức phân tử của **N** là $C_4H_9NO_3$.

Do dung dịch **N** có hiện tượng quay hỗ biến, do vậy chất **N** có thể đóng vòng và xuất hiện OH hemiaxetal.

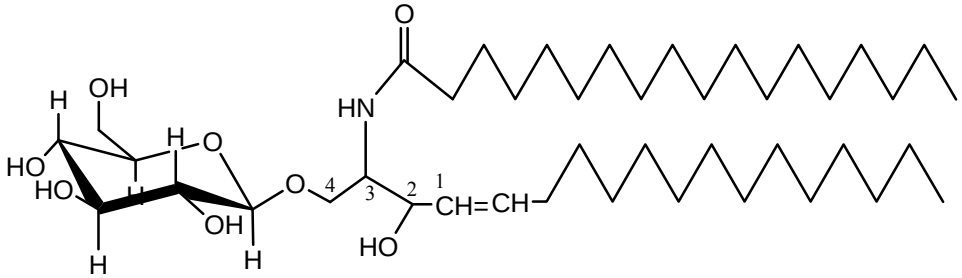
Khi phản ứng với HIO_4 tạo hỗn hợp sản phẩm chứa axit fomic chứng tỏ nhóm OH phải ở cạnh nhóm -CHO.

Do đó **N** có công thức cấu tạo như sau:



b) X là hợp chất trung tính nên nhóm NH_2 của **N** đã bị amit hóa.

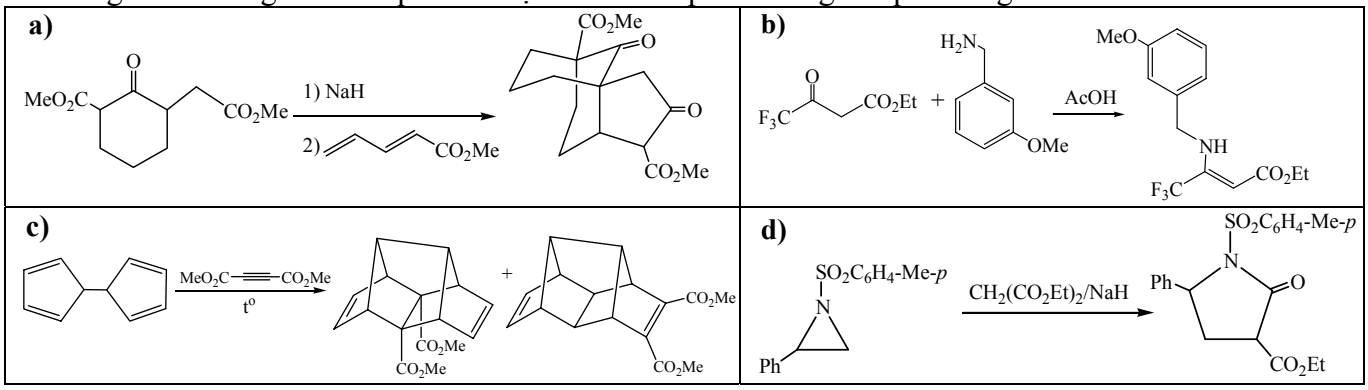
Dung dịch 1 chứa *O*-glicozit của D-glucozơ với **N** (tức Gluco-*O*-N) mà có góc quay cực không thay đổi theo thời gian chứng tỏ liên kết *O*-glucozit phải ở C4 của **N** (vị trí C2 còn OH tự do nhưng không tạo vòng hemiaxetal 3 cạnh được). Như vậy **X** có công thức như sau:



c) Ở **X** có 3 yếu tố lập thể chưa cho trong đầu bài là cấu hình của C2, C3 và cấu hình của liên kết đôi C=C. Như số đồng phân lập thể có cùng công thức cấu tạo của **X** là $2^3 = 8$.

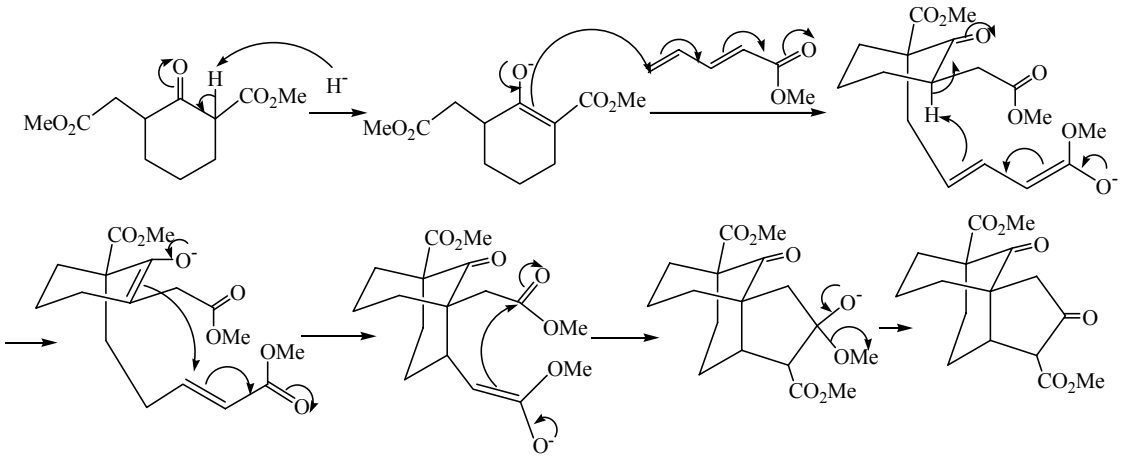
Câu IV *(4,0 điểm)*

1. Dùng cơ chế để giải thích quá trình tạo thành sản phẩm trong các phản ứng sau:

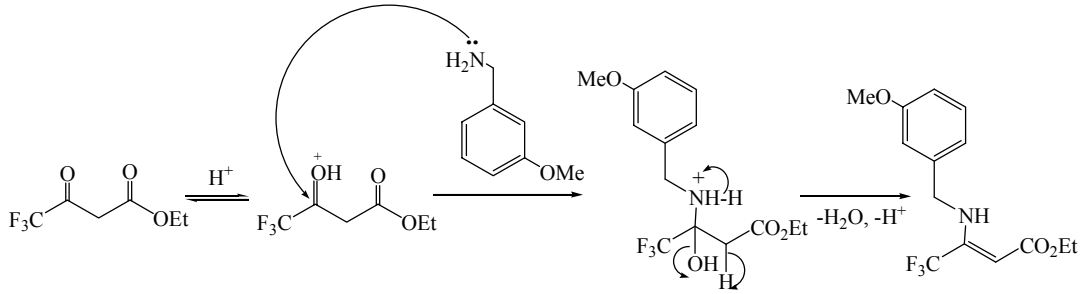


Hướng dẫn chấm

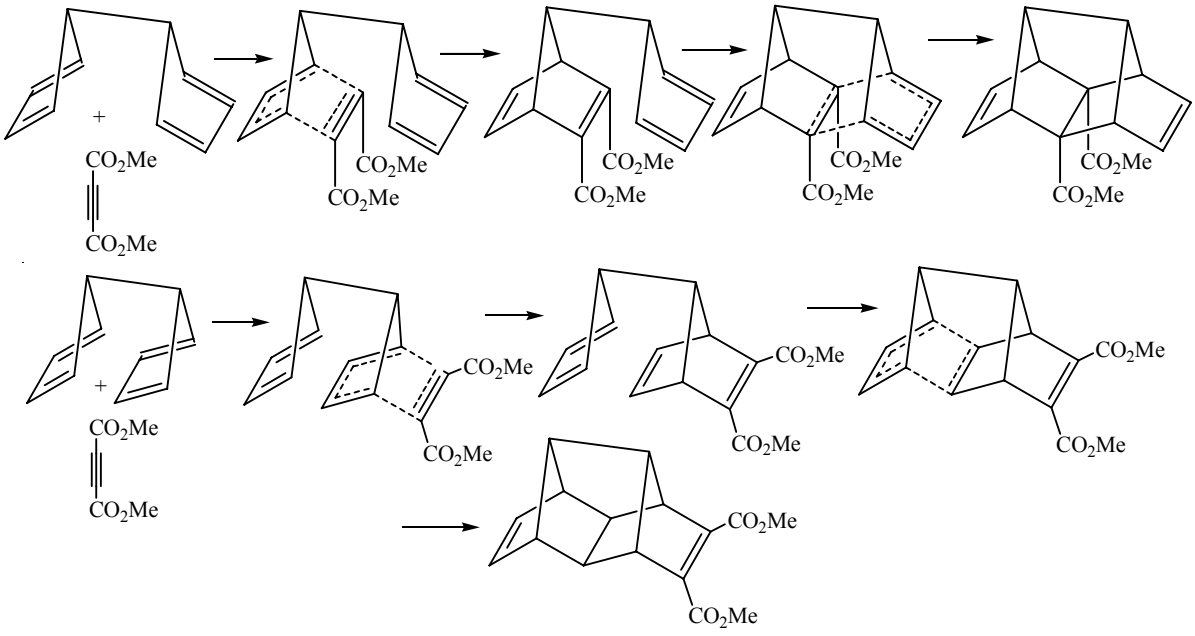
a)



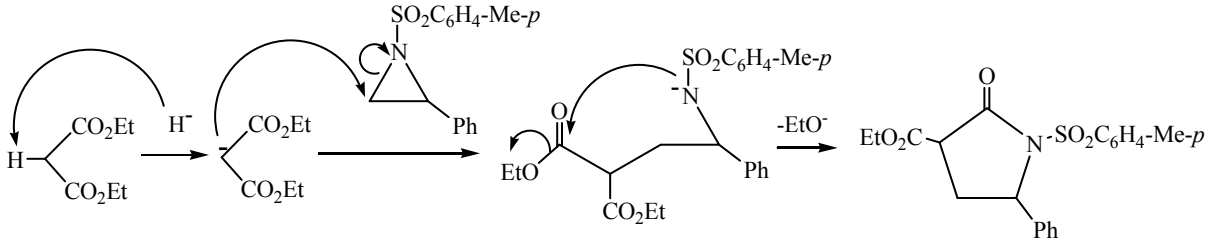
b)



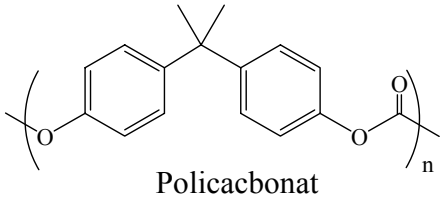
c) Sản phẩm tạo thành sau hai phản ứng đóng vòng Đinxơ - Anđơ liên tiếp.



d)

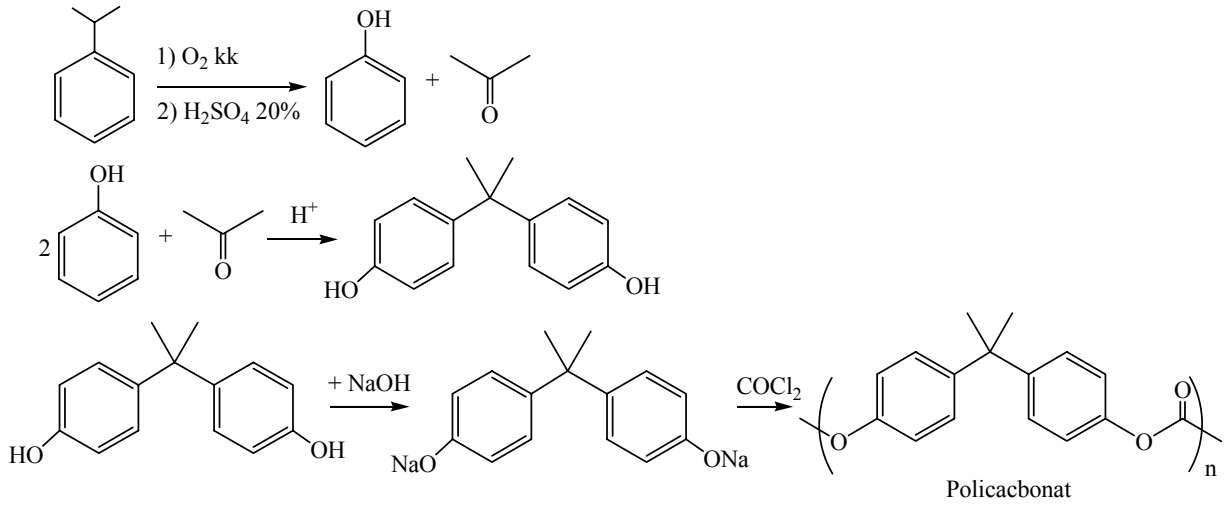


2. Policacbonat là một loại nhựa trong suốt, bền và không giòn được sử dụng làm mũ bảo hiểm. Từ cumen và các chất vô cơ cần thiết, hãy viết phương trình phản ứng tổng hợp policacbonat có công thức ở dưới đây.



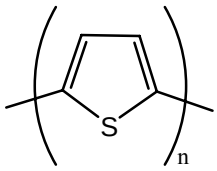
Policacbonat

Hướng dẫn chấm



Policacbonat

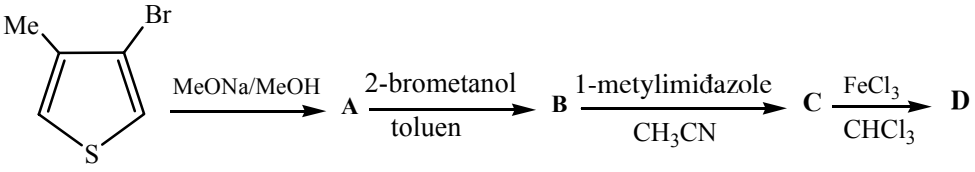
3. a) Giải Nobel Hóa học năm 2000 được trao cho các công trình nghiên cứu về polime dẫn điện. Polithiophen là một trong số polime dẫn điện được nghiên cứu nhiều do có nhiều tính chất điện hóa thú vị. Sở dĩ polithiophen có những tính chất thú vị này là do nó có thể chuyển từ trạng thái khử (hình vẽ) sang trạng thái oxi hóa bằng quá trình pha tạp (pha tạp điện hóa hoặc hóa học). Polithiophen có hai trạng thái oxi hóa cơ bản là polaron và bipolaron. Ở trạng thái polaron, trên ba mắt xích thiophen liên tiếp xuất hiện một điện tích dương và một gốc tự do. Ở trạng thái bipolaron, trên ba mắt xích thiophen liên tiếp xuất hiện hai điện tích dương. Hãy trình bày cấu trúc polaron và bipolaron của polithiophen.



Polithiophen

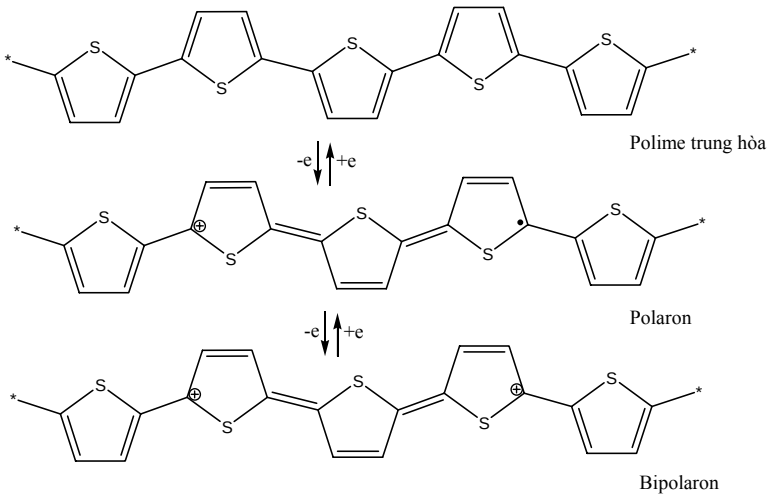
b) Polithiophen có thể được tổng hợp từ thiophen với chất oxi hóa $FeCl_3$. Hãy trình bày cơ chế của phản ứng này, biết trong quá trình phản ứng xuất hiện các tiểu phân vừa mang điện tích dương, vừa mang gốc tự do (được gọi là cation gốc).

c) Gần đây, hợp chất đa điện li (polyelectrolyte) được quan tâm nghiên cứu do có nhiều ứng dụng trong các linh kiện điện hóa. Hợp chất đa điện li trên cơ sở polithiophen càng được lưu tâm nghiên cứu do tích hợp được các tính chất điện hóa của polithiophen. Sơ đồ dưới đây dùng để tổng hợp một loại hợp chất đa điện li (chất **D**). Hãy cho biết công thức cấu tạo của các chất **A**, **B**, **C** và **D** trong sơ đồ.

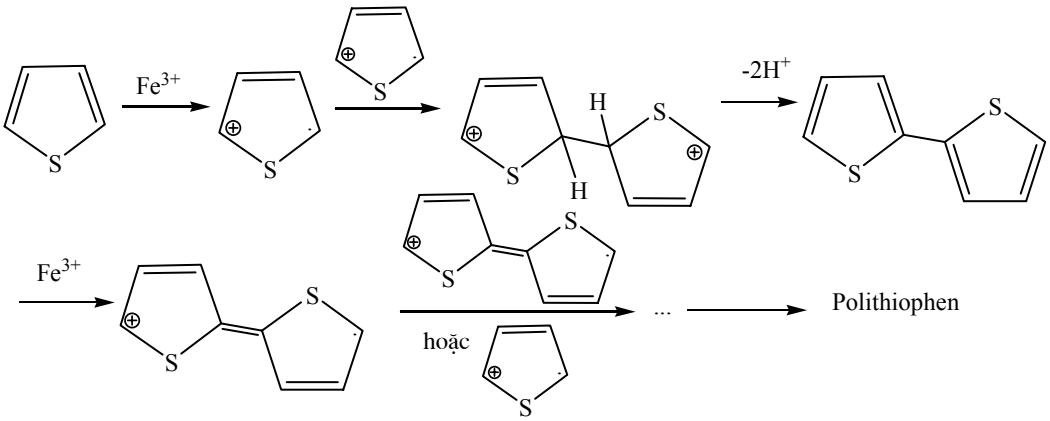


Hướng dẫn chấm

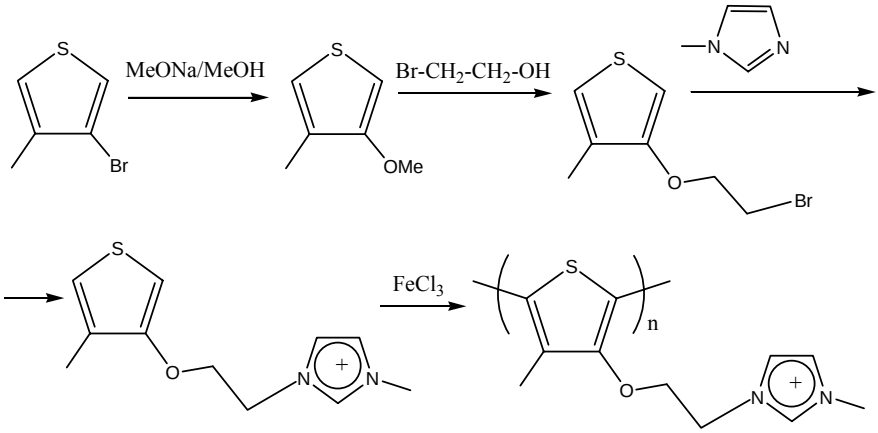
a)



b)



c)



Câu V *(4,0 điểm)*

1. Hợp chất **X** là hiđroxit của kim loại M. Khi **X** được đun nóng (trong điều kiện không có không khí) thì thu được chất rắn **Y** và hỗn hợp khí Z (ở 400K, 1 atm). Hợp chất **Y** chứa 27,6% oxi về khối lượng. Hỗn hợp khí Z có tỉ khối so với He bằng 3,17.

a) Xác định công thức và tính phần trăm số mol của các khí có trong hỗn hợp Z.

b) Xác định công thức của **X** và **Y**.

Cho: H = 1; O = 16; Cr = 52; Mn = 55; Fe = 56; Cu = 64; Zn = 65; Pb = 207.

2. Chuẩn độ 100,0 mL dung dịch HCl 0,10M bằng dung dịch chuẩn NaOH 0,10M.

a) Tính thể tích dung dịch chuẩn NaOH (V mL) cần thêm vào 100,0 mL dung dịch HCl trên để thu được dung dịch có pH = 4,0.
b) Nếu dùng chất chỉ thị metyl da cam (đổi màu ở pH = 4) cho sự chuẩn độ đó thì sai số là bao nhiêu phần trăm?
3. Tính biến thiên entanpy (ΔH) của quá trình chuyển hoàn toàn 2 mol nước đá ở 0^oC (273K), 1 atm thành hơi nước ở 100^oC, 1 atm. Biết nhiệt nóng chảy của nước đá ở 0^oC, 1 atm là 6,009 $kJ.mol^{-1}$; nhiệt dung của nước lỏng (C_p) được coi là không đổi theo nhiệt độ, C_p = 75,31 $J.mol^{-1}.K^{-1}$; biến thiên entropi (ΔS) của quá trình trên là 309,08 $J.K^{-1}$.
4. Trong phân tử XY, tổng số hạt proton, nơtron và electron bằng 46. Trong Y, số nơtron bằng số electron. Số electron của Y nhiều hơn của X là 1 hạt. Hạt nhân X có số nơtron nhiều hơn proton 1 hạt. Thực nghiệm cho biết XY thuận từ.
a) Hãy trình bày chi tiết, kể cả phép tính và kết quả lập công thức phân tử XY.
b) Thuyết liên kết hóa trị (VB), thuyết obitan phân tử (MO) giải thích liên kết hóa học trong phân tử XY như thế nào?

Hướng dẫn chấm

1.
a) Hiđroxit của kim loại M bị phân hủy khi đun nóng theo phương trình:
$2M(OH)_n\ (r) \rightarrow M_2O_n\ (r) + nH_2O\ (k)$
Nếu oxit thu được không bền thì tiếp theo xảy ra 1 trong 2 khả năng sau:
- Khả năng 1: Oxit bị phân hủy tạo ra oxi và sản phẩm mà kim loại có số oxi hóa thấp hơn
$M_2O_n \rightarrow M_2O_m + (n-m)/2\ O_2$
- Khả năng 2: Oxit phản ứng với hơi nước làm tăng số oxi hóa của kim loại:
$M_2O_n + (p-n)\ H_2O \rightarrow M_2O_p + (p-n)\ H_2$
Ở 400K và 1 atm, nước ở trạng thái hơi do đó hỗn hợp Z có thể gồm O_2 và H_2O hoặc gồm H_2 và H_2O.
Theo giả thiết: Khối lượng mol trung bình của hỗn hợp Z = 3,17.4 = 12,68 gam/mol → hỗn hợp Z gồm H_2 và H_2O. Gọi % số mol của H_2 trong Z là a, có phương trình:
2a + 18(100-a) = 12,68.100 → a = 33,33 → tỉ lệ mol của H_2 và H_2O tương ứng là 1 : 2.
b) Đặt công thức của **Y** là M_xO_y, theo giả thiết có:
16y/Mx = 27,6/(100-27,6) → M = 20,985.(2y/x) với (2y/x) = 1, 2, 8/3, 3,...

2y/x	1	2	8/3	3	4	...
M	20,985	41,971	55,96	62,956	83,942	...

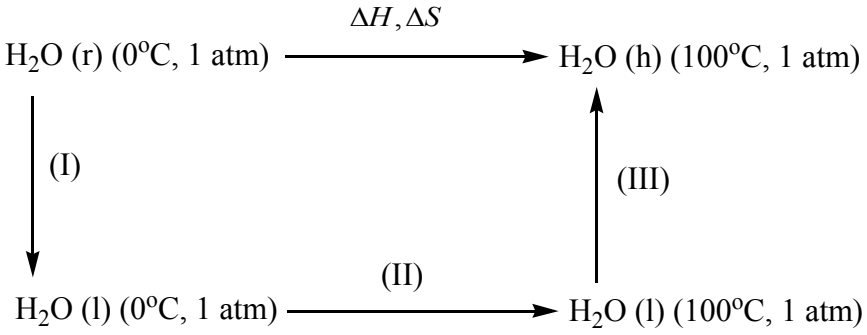
→ M = 55,96 ≈ 56 là Fe và công thức của oxit là Fe_3O_4.
Công thức của **X** phải là $Fe(OH)_2$.

Phản ứng: $3Fe(OH)_2 \xrightarrow{t^o} Fe_3O_4 + 2H_2O + H_2$

2. Phương trình phản ứng chuẩn độ: $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$
($HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$)
a) pH tại điểm tương đương (chuẩn độ 100% lượng axit) bằng 7 (pH dung dịch NaCl). Thể tích dung dịch chuẩn NaOH đã thêm vào để đạt điểm tương đương ($V_{tđ}$):
$V_{tđ}$ x 0,1 = 100 x 0,1
$V_{tđ}$ = 100 mL.
Khi thêm vào V mL dung dịch HCl để $[H^+] = 10^{-4}$ (ứng với pH = 4) chưa đến điểm tương đương, trong dung dịch vẫn còn axit chưa được chuẩn độ. Ta tính V
$[H^+] = 10^{-4} = (100x0,1 - 0,1V)/(100 + V)$ (a)
Giải phương trình (a) được V = 99,8 mL.

b) Tính sai số chuẩn độ khi dùng chất chỉ thị metyl da cam để kết thúc chuẩn độ khi $[H^+] = 10^{-4}$, tức là khi đã thêm vào 99,8 mL dung dịch NaOH.
Sai số: [(99,8 - 100)/100]x100 = - 0,2%.

3. Ta hình dung quá trình chuyển hoàn toàn 2 mol nước đá tại 0°C, 1 atm thành hơi nước ở 100°C, 1 atm qua các giai đoạn sau đây:



Ta có $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$

- Giai đoạn I:

$$\Delta S_1 = \frac{\Delta H_1}{T} = \frac{2.6009J}{273K} = 44,02J/K$$

- Giai đoạn II:

$$\Delta S_2 = 2C_p \int_{273}^{373} d\ln T = 46,69J/K \; ; \; \Delta H_2 = 2C_p \Delta T = 15062J$$

- Giai đoạn III:

Từ $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 309,08 \rightarrow \Delta S_3 = \Delta S - (\Delta S_1 + \Delta S_2) = 218,37$ J/K.

Vì $\Delta S_3 = \frac{\Delta H_3}{373} \rightarrow \Delta H_3 = 81452,01$ J/mol.

Vậy $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 108532,01J/mol = 108,532kJ/mol$.

4.

a)

* Xét Y: Gọi số hạt proton trong Y là Z_Y → số hạt electron, nơtron cũng đều là Z_Y.
* Xét X: Số hạt proton, electron đề là (Z_Y - 1), số hạt proton là Z_Y nên tổng 3 loại hạt là $2(Z_Y - 1) + Z_Y$
→ Cả phân tử XY: $3Z_Y + 2(Z_Y - 1) + Z_Y = 46 \rightarrow Z_Y = 8$,

Như vậy Y là O và X là N; hợp chất XY là NO.

b)

* Theo VB: Mỗi liên kết giữa 2 nguyên tử được thực hiện bằng 1 đôi (2e) dùng chung: NO có tổng 15 electron nên thuyết liên kết hóa trị (VB) không giải thích được 1 cách khả dĩ kiên kết hóa học trong phân tử NO.
* Theo MO:
- Mỗi nguyên tử N, O đều có 4 AO hóa trị (2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) nên chúng tổ hợp từng cặp tương ứng của 2 nguyên tử thành 8 MO được xếp theo thứ tự năng lượng từ thấp đến cao thành giản đồ năng lượng:

$\sigma_s < \sigma_s^* < \pi_x = \pi_y < \sigma_z < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^*$ (1)

Sự phân bố electron vào các MO:

$[1s^2 1s^2](\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_x \pi_y)^4(\sigma_z)^2(\pi_x^*)^1$ (2)

- Số liên kết hiệu dụng: N = (1/2)(6-1) = 2,5 > 0 → Phân tử NO tồn tại được và khá bền vững, trong cấu hình có 1 electron độc thân nên phân tử thuận từ. Các kết luận đều hoàn toàn phù hợp với thực nghiệm. Như vậy, thuyết MO đã giải thích được rõ ràng liên kết hóa học trong phân tử NO.

III. THANG ĐIỂM

Câu		Nội dung	Điểm	Điểm tổng	
I (4,0đ)	**1**	**a)** So sánh khả năng enol hóa của các hợp chất trên. Giải thích ngắn gọn	3/4	5/4	**16/4**
		b) Hợp chất (**V**) dễ chuyển hóa thành hợp chất **T** có công thức $C_{10}H_8O_2$	1/4		
		c) Giải thích hợp chất (**VIII**) tạo được oxim khi phản ứng với hiđroxylamin, hợp chất (**VI**) thì không	1/4		
	2	So sánh (có giải thích) momen lưỡng cực của các hợp chất **X** và **Y**.	2/4	2/4	
	3	Công thức phối cảnh và công thức chiếu Niumen	2/4	2/4	
	4	**a)** Công thức cấu tạo (có giải thích ngắn gọn) của các hợp chất **A**, **B**, **C** và **E**.	2/4	7/4	
		b) Viết cơ chế của phản ứng tạo thành **B**, **C** và **E**.	2/4		
		c) So sánh (có giải thích) lực bazơ của **A**, **B**, **C** và **E**.	1/4		
		d) Viết phương trình phản ứng của **A** với MeOH, H_2S, NaOH đặc và với $AgNO_3$ tạo kết tủa Ag_2CN_2.	2/4		
II (4,0đ)	**1**	Xác định cấu tạo của các hợp chất chưa biết	7/4	7/4	**16/4**
	2	**a)** Công thức cấu tạo của **P**, **P1**, **P2** và **P3**	3/4	5/4	
		b) Công thức cấu tạo của **Q** và **S**. Giải thích ngắn gọn sự chuyển hóa **Q** và **S** thành **P**.	2/4		
	3	Công thức cấu tạo của các chất **T**, **X**, **Y** và **Z**	4/4	4/4	
III (4,0đ)	**1**	- Công thức cấu tạo của B và C	1/4	5/4	**16/4**
		- Công thức cấu tạo của A	1/4		
		- Cấu trúc của A	1/4		
		- Cơ chế	2/4		
	2	- Xác định công thức cấu tạo của các chất **D**, **E**, **F** và **G**	4/4	5/4	
		- Gọi tên **G**.	1/4		
	3	**a)** Công thức cấu tạo của **K**, **M** và **N**.	3/4	6/4	
		b) Xác định công thức cấu tạo của **X**.	2/4		
		c) Số đồng phân lập thể ứng	1/4		
IV (4,0đ)	**1**	Dùng cơ chế để giải thích quá trình tạo thành sản phẩm	8/4	8/4	**16/4**
	2	Viết phương trình phản ứng tổng hợp policacbonat	2/4	2/4	
	3	**a)** Cấu trúc polaron và bipolaron của polithiophen	2/4	6/4	
		b) Trình bày cơ chế của phản ứng	2/4		
		c) Công thức cấu tạo của các chất **A**, **B**, **C** và **D** trong sơ đồ	2/4		
V (4,0đ)	**1**	**a)** Tỉ lệ mol của H_2 và H_2O là 1:2	2/4	4/4	**16/4**
		b) X: $Fe(OH)_2$	2/4		
	2	**a)** V = 99,8 mol	2/4	4/4	
		b) Sai số: -0,2%	2/4		
	3	- Sơ đồ	2/4	4/4	
		- ΔH = 108,532 KJ/mol	2/4		
	4	**a)** XY là NO	2/4	4/4	
		b) Thuyết MO đã giải thích rõ ràng được liên kết trong NO	2/4		

---------- HẾT ----------