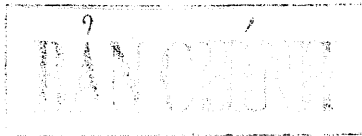


Môn: HOÁ HỌC

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

Ngày thi thứ nhất: 11/01/2013

(Đề thi có 03 trang, gồm 05 câu)



Cho: $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $h = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$; $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$;
 $O = 16$; $Na = 23$; $K = 39$; $Rb = 85$; $Mg = 24$; $Ca = 40$; $Ba = 137$.

Câu 1. (4,5 điểm)

1. Kết quả tính Hoá học lượng tử cho biết ion Li^{2+} có năng lượng electron ở các mức E_n (n là số lượng tử chính) như sau: $E_1 = -122,400 \text{ eV}$; $E_2 = -30,600 \text{ eV}$; $E_3 = -13,600 \text{ eV}$; $E_4 = -7,650 \text{ eV}$.

a) Tính các giá trị năng lượng trên theo kJ/mol (có trình bày chi tiết đơn vị tính).

b) Hãy giải thích sự tăng dần năng lượng từ E_1 đến E_4 của ion Li^{2+} .

c) Tính năng lượng ion hoá của ion Li^{2+} (theo eV) và giải thích.

2. Chuyển động của electron π dọc theo mạch cacbon của hệ liên hợp mạch hở được coi là chuyển động tự do của vi hạt trong hộp thế một chiều. Năng lượng của vi hạt trong hộp thế một

chiều được tính theo hệ thức: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}$, trong đó $n = 1, 2, 3, \dots$; h là hằng số Planck; m là khối

lượng của electron, $m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$; a là chiều dài hộp thế. Đối với hệ liên hợp, a là chiều dài mạch cacbon và được tính theo công thức: $a = (N+1) \cdot l_{C-C}$, ở đây N là số nguyên tử C; l_{C-C} là độ dài trung bình của liên kết C-C. Ứng với mỗi mức năng lượng E_n nêu trên, người ta xác định được một obitan phân tử (viết tắt là MO- π) tương ứng, duy nhất. Sự phân bố electron π vào các MO- π cũng tuân theo các nguyên lý và quy tắc như sự phân bố electron vào các obitan của nguyên tử.

Sử dụng mô hình vi hạt chuyển động tự do trong hộp thế một chiều cho hệ electron π của phân tử liên hợp mạch hở Octatetraen, hãy:

a) Tính các giá trị năng lượng E_n ($n = 1 \div 5$) theo J. Biểu diễn sự phân bố các electron π trên các MO- π của giản đồ các mức năng lượng và tính tổng năng lượng của các electron π thuộc Octatetraen theo kJ/mol. Cho biết phân tử Octatetraen có $l_{C-C} = 1,4 \text{ \AA}$.

b) Xác định số sóng $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) của ánh sáng cần thiết để kích thích 1 electron từ mức năng lượng cao nhất có electron (HOMO) lên mức năng lượng thấp nhất không có electron (LUMO).

Câu 2. (4,0 điểm)

1. Bảng tuần hoàn hiện nay có 118 nguyên tố. Nguyên tố X ($Z=118$) được hình thành khi bắn phá hạt nhân nguyên tố Californi (${}_{98}^{249} \text{ Cf}$) bằng hạt nhân Canxi (${}_{20}^{48} \text{ Ca}$). Biết nguyên tố X phân rã α và có số khối là $A=294$.

a) Viết phương trình phản ứng tổng hợp và phân rã α của nguyên tố X.

b) Viết cấu hình electron nguyên tử của nguyên tố X. Từ đó suy ra vị trí của X trong bảng tuần hoàn các nguyên tố hoá học.

2. Cho M là một kim loại hoạt động. Oxit của M có cấu trúc mạng lưới lập phương với cạnh của ô mạng cơ sở là $a = 5,555 \text{ \AA}$. Trong mỗi ô mạng cơ sở, ion O^{2-} chiếm đỉnh và tâm các mặt của hình lập phương, còn ion kim loại chiếm các hốc tứ diện (tâm của các hình lập phương con với cạnh là $a/2$ trong ô mạng). Khối lượng riêng của oxit là $2,400 \text{ g/cm}^3$.

a) Tính số ion kim loại và ion O^{2-} trong một ô mạng cơ sở.

b) Xác định kim loại M và công thức oxit của M.

c) Tính bán kính ion kim loại M (theo nm) biết bán kính của ion O^{2-} là $0,140 \text{ nm}$.

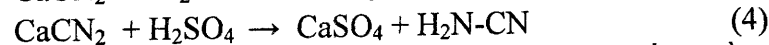
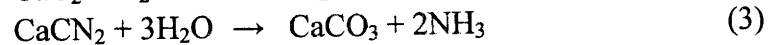
d) Nêu cách điều chế oxit của M.

Câu 3. (3,5 điểm)

1. Nêu hiện tượng và viết phương trình hoá học của phản ứng xảy ra trong các thí nghiệm sau:

- Sục từ từ khí clo (đến dư) vào dung dịch NaBr.
- Cho một ít bột MnO_2 vào dung dịch H_2O_2 .
- Cho dung dịch $SnCl_2$ vào dung dịch $FeCl_3$, sau đó cho thêm $K_3[Fe(CN)_6]$.
- Cho dung dịch KI vào dung dịch $FeCl_3$.

2. Canxi xyanamit được điều chế theo phản ứng (1) và (2), nó phản ứng với nước và với axit sunfuric theo phản ứng (3) và (4) dưới đây:



- Hãy trình bày ngắn gọn về ảnh hưởng của áp suất và nhiệt độ đến chiều diễn biến của phản ứng (1) và (2).
- Dựa vào các phản ứng đã cho, hãy giải thích và viết cấu tạo hoá học (có ghi đầy đủ các electron hoá trị) của $CaCN_2$.
- Hãy viết cơ chế phản ứng để giải thích sự tạo thành NH_3 ở phản ứng (3) và H_2N-CN (xyanamit) ở phản ứng (4).
- Viết công thức Liuyt của các đồng phân ứng với công thức phân tử CH_2N_2 .

Câu 4. (4,0 điểm)

1. Để xác định hàm lượng oxi trong nước sông, người ta sử dụng phương pháp Winkler bằng cách dùng Mn^{2+} cố định oxi dưới dạng hợp chất của Mn(IV) trong môi trường kiềm. Sau đó, dùng KI để khử Mn(IV) trong môi trường axit và chuẩn độ hỗn hợp bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$.

Cụ thể: Hút 150,00 ml nước sông vào chai cố định oxi. Thêm $MnSO_4$ đủ dư, sau đó thêm tiếp dung dịch kiềm iodoxua (gồm NaOH và KI dư), đập nút bình cẩn thận để tránh bọt khí và để yên cho kết tủa lắng xuống. Axit hóa hỗn hợp bằng H_2SO_4 đặc. Đập nút chai và lắc kỹ cho đến khi kết tủa tan hoàn toàn. Chuẩn độ ngay dung dịch thu được bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ $8,0 \cdot 10^{-3} M$ hết 20,53 ml $Na_2S_2O_3$.

a) Viết phương trình hóa học các phản ứng xảy ra trong thí nghiệm trên.

b) Tính $E^\circ_{MnO(OH)_2/Mn^{2+}, OH^-}$; $E^\circ_{O_2/OH^-}$.

c) Giải thích tại sao:

- Giai đoạn cố định oxi phải thực hiện trong môi trường kiềm;
- Để khử Mn(IV) bằng KI phải tiến hành trong môi trường axit;
- Sau khi axit hoá dung dịch cần chuẩn độ ngay.

d) Tính hàm lượng oxi trong nước theo mg/l.

Cho: $K_{w(H_2O)} = 10^{-14}$; ở $25^\circ C$: $\frac{2,303 \cdot RT}{F} = 0,0592$

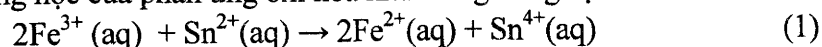
$$E^\circ_{MnO_2, H^+/Mn^{2+}} = 1,23V; \quad E^\circ_{O_2, H^+/H_2O} = 1,23V; \quad E^\circ_{I_3/I^-} = 0,5355V$$

2. Cân 0,432 gam axit yếu HA, pha thành 50,00 ml dung dịch A. Tiến hành chuẩn độ dung dịch A bằng dung dịch chuẩn NaOH 0,100M. Khi thêm 50,77 ml dung dịch NaOH vào dung dịch A thì dung dịch thu được có pH = 5,0. Còn khi thêm 60,00 ml dung dịch NaOH vào dung dịch A thì đạt tới điểm tương đương.

- Tính khối lượng mol của axit HA.
- Tính hằng số K_a của axit HA.

Câu 5. (4,0 điểm)

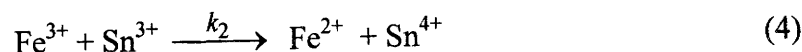
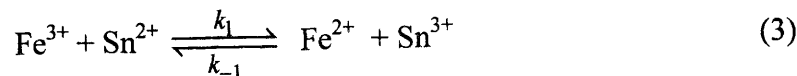
1. Nghiên cứu động học của phản ứng oxi hoá khử trong dung dịch nước:



Khi nồng độ của ion Fe^{2+} rất lớn so với nồng độ của ion Fe^{3+} , thực nghiệm xác định được biểu thức tính tốc độ phản ứng như sau:

$$v = k \cdot [\text{Fe}^{3+}]^2 \cdot [\text{Sn}^{2+}] / [\text{Fe}^{2+}] \quad (2)$$

a) Chứng minh rằng cơ chế phản ứng dưới đây là phù hợp với thực nghiệm:



Giả định rằng giá trị của hằng số tốc độ k_2 là rất nhỏ.

b) Có thể tính được k_2 theo k (thực nghiệm) và hằng số cân bằng K của phản ứng (3) không?

2. Xét quá trình hoá hơi 1 mol nước lỏng ở 25°C và 1atm. Cho biết nhiệt hoá hơi của nước, nhiệt dung đẳng áp của hơi nước và của nước lỏng lần lượt là: $\Delta H_{\text{hh}}(100^\circ\text{C}, 1\text{atm}) = 40,668\text{kJ/mol}$

$$C_{p,\text{H}_2\text{O}(\ell)} = 75,31\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}; \quad C_{p,\text{H}_2\text{O}(\text{k})} = 33,47\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Các dữ kiện trên được coi như có giá trị không đổi trong khoảng nhiệt độ khảo sát.

a) Tính ΔH , ΔS , ΔG của hệ trong quá trình hoá hơi nói trên?

b) Dựa vào kết quả thu được, hãy cho biết quá trình hoá hơi của nước có thể tự diễn ra hay không? Vì sao?

Cho biết, đối với quá trình đẳng áp có nhiệt độ biến đổi từ T_1 đến T_2 , biến thiên entropy được tính theo hệ thức: $\Delta S = C_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$.

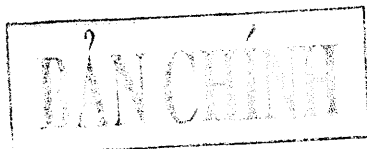
----- HẾT -----

* Thí sinh không được sử dụng tài liệu, kể cả bảng tuần hoàn các nguyên tố hoá học;

* Giám thị không giải thích gì thêm.

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
ĐỀ THI CHÍNH THỨC**

**KỶ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT
NĂM 2013**



Môn: **HOÁ HỌC**

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

Ngày thi thứ hai: **12/01/2013**

(Đề thi có 03 trang, gồm 06 câu)

Câu 1. (2,5 điểm)

1. Cho dãy hợp chất sau:



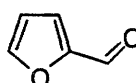
A



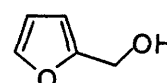
B



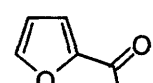
C



D

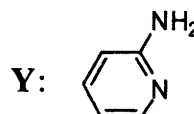
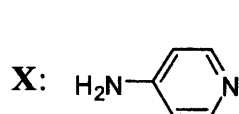


E

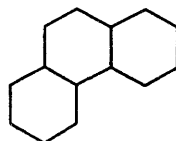


G

- Hãy chỉ rõ các đặc điểm cấu trúc cho thấy **A** là hợp chất thơm. So sánh khả năng phản ứng thế electrophin của **A** với benzen và cho biết vị trí phản ứng ưu tiên ở **A**. Giải thích.
 - So sánh (có giải thích) momen lưỡng cực của **A**, **B** và **C** về độ lớn.
 - So sánh (có giải thích) nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi của dãy hợp chất trên.
2. So sánh (có giải thích) tính bazơ của hai hợp chất **X** và **Y** dưới đây:



3. Hãy cho biết hợp chất dưới đây có bao nhiêu đồng phân lập thể và biểu diễn cấu trúc không gian của các đồng phân lập thể đó.



Câu 2. (3,5 điểm)

1. Hợp chất **X** tạo bởi ba nguyên tố hóa học và có khối lượng mol bằng 282 gam, trong đó oxi chiếm 17,02% về khối lượng. Đốt cháy hoàn toàn **X** thu được số mol CO_2 gấp đôi số mol H_2O . Cho **X** tác dụng với lượng dư nhôm isopropylat trong ancol isopropylic thu được hợp chất **Y** có khối lượng mol bằng 288 gam. Ozon phân khử hóa hoặc ozon phân oxi hóa **X**, cùng thu được một hợp chất **Z** duy nhất có khối lượng mol bằng 314 gam. Khử **Z** bằng NaBH_4 , sau đó cho sản phẩm tạo thành tác dụng với NaIO_4 tạo ra một hỗn hợp gồm $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CHO})_2$ và $\text{OHC}(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$. Mặt khác, khi xử lý **X** bằng NaNH_2/DMF (N,N -đimetylfomamit, $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO}$) thì thu được hợp chất **X**₁ ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3$). Cho **X**₁ tác dụng với H_2/Pd , sau đó đun nóng sản phẩm tạo thành với H_2SO_4 (đặc) tạo ra hợp chất **P** ($\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}$). Hãy lập luận để xác định công thức cấu tạo của **X**, **Y**, **Z**, **X**₁ và **P**.

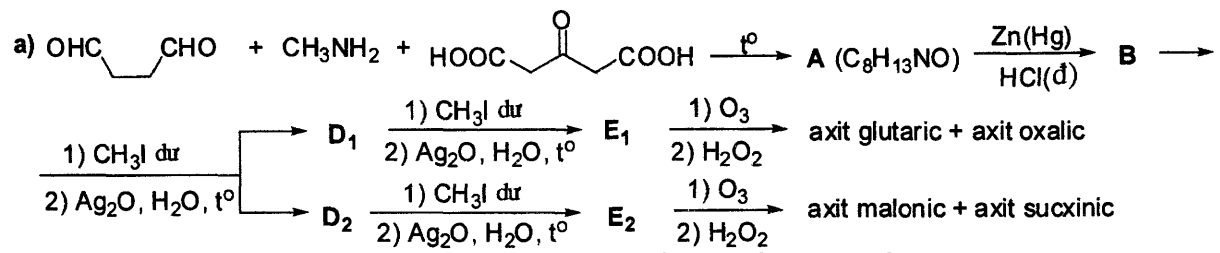
(Cho: $\text{H} = 1$; $\text{C} = 12$; $\text{O} = 16$).

2. Thêm từ từ dung dịch **A** (metyl *t*-butyl xeton) vào isobutyl magie bromua. Phản ứng kèm theo sự thoát khí **B**, biết rằng khi ozon phân **B** thì thu được axeton và một khí khác. Sau khi thủy phân hỗn hợp phản ứng, tách chiết và chưng cất phân đoạn thì thu được hai ancol **C** ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$), **D** ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$) và một xetoancol **E** ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$).

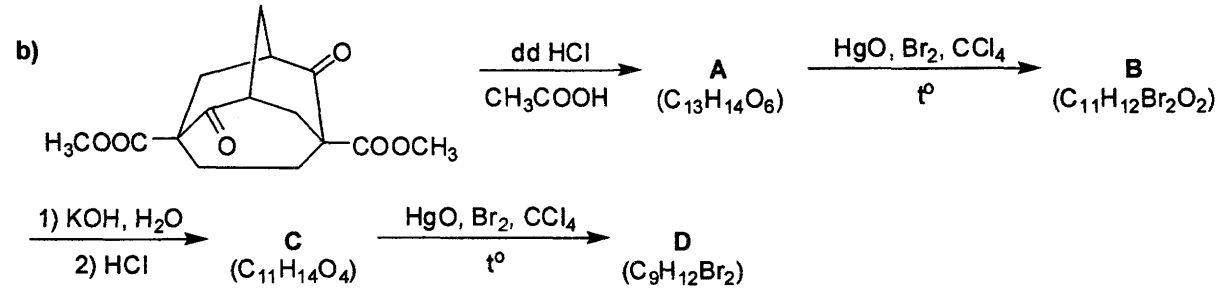
- Viết sơ đồ phản ứng điều chế **A** từ axeton.
- Xác định công thức cấu tạo và giải thích quá trình hình thành các chất **B**, **C**, **D** và **E**.

Câu 3. (6,5 điểm)

1. Hoàn thành các sơ đồ phản ứng dưới đây:



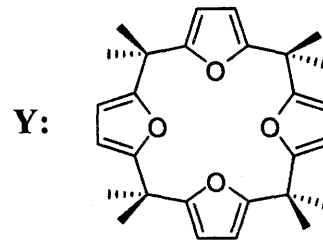
Hãy giải thích sự hình thành hợp chất A trong sơ đồ trên bằng cơ chế phản ứng.



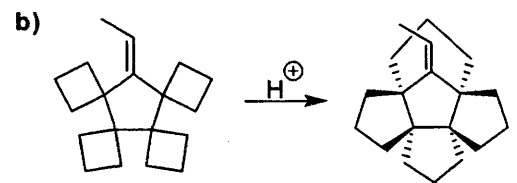
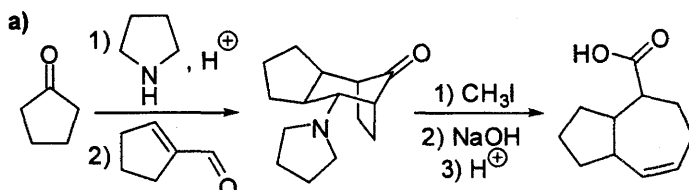
2. Giả thiết có đủ các hóa chất và điều kiện phản ứng cần thiết, hãy tổng hợp:

a) Hợp chất X từ diethyl malonat.

b) Hợp chất Y từ furan.



3. Bằng cơ chế phản ứng, giải thích sự hình thành sản phẩm trong các sơ đồ chuyển hóa sau:



Câu 4. (2,0 điểm)

Khi cho hợp chất A (C₇H₁₂O₆) tác dụng với axit periodic (HIO₄.2H₂O) dư, thu được hợp chất B từ hỗn hợp sản phẩm. Thủy phân B với xúc tác axit, thu được glyoxal (OHC-CHO) và axit D-glyxeric (D-HOCH₂CH(OH)COOH). Metyl hóa A bằng (CH₃)₂SO₄ dư, xúc tác kiềm, thu được hợp chất C. Cho C tác dụng với ozon rồi chế hóa sản phẩm bằng kẽm kim loại trong dung dịch axit clohidric, thu được methyl (S)-2-metoxi-3-oxopropanoat và methyl (R)-2-hidroxi-3-metoxipropanoat.

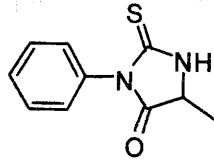
Hãy xác định cấu trúc của A, B và C, biết rằng trong phân tử A một nửa số nguyên tử cacbon bất đối có cấu hình R.

Câu 5. (1,5 điểm)

1. Từ diethyl malonat và các hóa chất cần thiết khác, hãy trình bày một phương pháp thích hợp để điều chế methionin (CH₃SCH₂CH₂CH(NH₂)COOH).

2. Từ glyxin và alanin, hãy đề xuất một sơ đồ tổng hợp có định hướng dipeptit Ala-Gly với hiệu suất cao, giả thiết có đủ các hóa chất và điều kiện phản ứng cần thiết.

3. Một tetradecapeptit A điều khiển hoạt động của tuyến yên được tách ra từ vỏ não. Khi xác định trình tự của A bằng phương pháp Edman, người ta thu được hợp chất dưới đây:



Khi thủy phân chọn lọc A tạo ra các đoạn mạch peptit sau: Phe-Trp; Thr-Ser-Cys; Lys-Thr-Phe; Thr-Phe-Thr-Ser-Cys; Asn-Phe-Phe-Trp-Lys; Ala-Gly-Cys-Lys-Asn-Phe.

Hãy xác định cấu trúc bậc I của A, biết A có một cầu disulfua (-S-S-).

Câu 6. (4,0 điểm)

1. Khảo sát bằng thực nghiệm ở 25°C phản ứng thủy phân metyl axetat với sự có mặt của HCl dư, nồng độ 0,05M. Thể tích dung dịch NaOH có nồng độ cố định dùng để trung hoà 20 ml hỗn hợp phản ứng theo thời gian như sau:

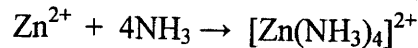
t (phút)	0	21	75	119	∞
Vdd NaOH (ml)	19,52	20,64	23,44	25,36	37,76

a) Viết phương trình hoá học của các phản ứng xảy ra.

b) Chứng minh phản ứng thủy phân metyl axetat là phản ứng bậc 1. Tính hằng số tốc độ và thời gian nửa phản ứng.

2. a) Các chất AgCl và Cr(OH)₃ không tan trong nước, nhưng trong nước amoniac lại tạo ra những hợp chất tan. Dựa vào thuyết liên kết hoá trị (thuyết VB), hãy giải thích sự tạo thành liên kết giữa ion Ag⁺, Cr³⁺ và các phân tử amoniac trong các hợp chất tan đó.

b) Hãy thiết lập sơ đồ pin để khi pin làm việc thì xảy ra phản ứng:



Viết phương trình hoá học của bán phản ứng xảy ra trên mỗi điện cực. Tính E_{pin}^o.

Biết: E_{Zn²⁺/Zn}^o = -0,76V; hằng số bền của ion phức [Zn(NH₃)₄]²⁺: β = 10^{8,89};

$$\text{ở } 25^\circ\text{C: } \frac{2,303.RT}{F} = 0,0592.$$

----- HẾT -----

* Thí sinh không được sử dụng tài liệu;

* Giám thị không giải thích gì thêm.

Môn thi: **THỰC HÀNH HOÁ HỌC**

Thời gian: **90 phút** (không kể thời gian giao đề)

Ngày thi : **13/01/2013**

(Đề thi có 02 trang)

I. NỘI DUNG THI:

Xác định nồng độ Na_2CO_3 và NaHCO_3 trong cùng dung dịch hỗn hợp

II. PHẦN HƯỚNG DẪN THÍ SINH:

1. Dụng cụ, hóa chất

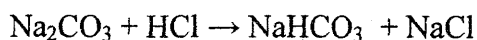
- Mỗi thí sinh có một bộ dụng cụ phân tích thể tích gồm:
 - + 01 mẫu cần xác định nồng độ (đựng trong lọ thủy tinh, có ghi ký hiệu mẫu)
 - + 01 cốc thủy tinh 250 ml đã chứa dung dịch chuẩn HCl 0,05000M (ghi trên thành cốc)
 - + 01 áo choàng (mặc khi làm thí nghiệm)
 - + 01 đế và 01 kẹp buret
 - + 01 buret bằng thủy tinh trung tính (dung tích 25ml)
 - + 01 pipet bầu, (dung tích 10ml)
 - + 01 quả bóp cao su, van một chiều
 - + 01 ống đong 20ml
 - + 01 (hoặc 2) bình tam giác dung tích 250ml
 - + 01 bình xịt tia nước (đã đựng nước cất)
 - + 01 đĩa thủy tinh để lấy 1 giọt hoặc 1/2 giọt từ buret nếu cần.
 - + 01 bình định mức 100 ml
 - + 01 cốc thủy tinh 150 ml (đựng dung dịch thải từ buret và tráng bỏ dung dịch mẫu)
 - + 01 chổi rửa ống nghiệm
 - + 01 cuộn giấy vệ sinh để lau đầu buret, pipet và bình định mức (trước khi đun)
- Các chất chỉ thị sau dùng chung cho 6÷8 thí sinh:
 - + 01 lọ kèm ống hút nhỏ giọt đựng dung dịch phenolphthalein 1%.
 - + 01 lọ kèm ống hút nhỏ giọt đựng dung dịch metyl đỏ 0,6%.
- Dụng cụ dùng chung cho 3÷4 thí sinh: bếp điện.

Chú ý: Thí sinh cần kiểm tra dụng cụ, hoá chất trước khi bắt đầu làm thí nghiệm, nếu thiếu thì báo ngay với giám thị.

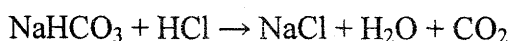
2. Nguyên tắc

Việc xác định Na_2CO_3 và NaHCO_3 trong hỗn hợp được thực hiện như sau:

Chuẩn độ hỗn hợp bằng dung dịch chuẩn HCl với chất chỉ thị phenolphthalein. Khi đó, Na_2CO_3 bị trung hoà thành NaHCO_3 :



Sau đó, tiếp tục chuẩn độ tổng lượng NaHCO_3 bằng dung dịch chuẩn HCl với chất chỉ thị metyl đỏ:



Kết hợp 2 giai đoạn chuẩn độ sẽ tính được nồng độ Na_2CO_3 và NaHCO_3 .

Chú ý: Thí sinh tự thiết lập công thức tính nồng độ từng chất trong dung dịch mẫu ban đầu.

3. Cách tiến hành

- Dùng pipet bầu, lấy chính xác 10,00 ml dung dịch mẫu cần phân tích (trong lọ đựng mẫu), chuyển vào bình định mức dung tích 100 ml. Thêm nước cất vào bình đến vạch mức, lắc đều được dung dịch A.

- Dùng pipet lấy 10,00ml dung dịch A cho vào bình tam giác cỡ 250ml, thêm vào khoảng 10ml nước cất, thêm 2 giọt chất chỉ thị phenolphtalein và chuẩn độ bằng dung dịch chuẩn HCl 0,05000M đến khi dung dịch vừa mất màu hồng tươi thì dừng lại. Ghi lại thể tích dung dịch chuẩn HCl đã dùng (V_1 ml).

- Giữ nguyên dung dịch vừa chuẩn độ trong bình tam giác, thêm tiếp 5 giọt dung dịch chất chỉ thị metyl đỏ, dung dịch có màu vàng. Chuẩn độ dung dịch trong bình tam giác bằng dung dịch chuẩn HCl 0,05000M cho đến khi dung dịch chuyển từ màu vàng sang màu đỏ hồng. Dùng chuẩn độ, lau khô bình tam giác và đặt bình tam giác trên bếp điện và đun đến sôi, sau đó giữ sôi tiếp 2 phút. Khi đã đun sôi mà dung dịch vẫn có màu đỏ hồng thì dừng đun và dừng chuẩn độ. Nếu dung dịch khi đun sôi lại chuyển sang màu vàng thì lấy dung dịch ra để nguội bớt và tiếp tục chuẩn độ đến khi dung dịch chuyển sang màu đỏ hồng và dừng chuẩn độ. Ghi tổng thể tích dung dịch chuẩn HCl đã tiêu tốn từ đầu đến thời điểm này (V_2 ml).

- Lặp lại toàn bộ quá trình chuẩn độ như trên thêm 2 lần nữa để lấy kết quả trung bình.

4. Ghi kết quả

Thí sinh ghi kết quả vào tờ bài làm thi thực hành môn hoá học.

-----HẾT-----

Giám thị không giải thích gì thêm.