

Cho: Th = 232; O = 16; Fe = 56; H = 1; C = 12.

Câu 1. (3,0 điểm)

1. Phân tử NH₃ có dạng hình chóp tam giác đều (nguyên tử N ở đỉnh hình chóp). Ion NH₄⁺ có dạng hình tứ diện đều (nguyên tử N nằm ở tâm của tứ diện đều). Dựa vào sự xen phủ của các obitan, hãy mô tả sự hình thành các liên kết trong phân tử NH₃ và ion NH₄⁺.

2. Sự phá vỡ các liên kết Cl-Cl trong một mol clo đòi hỏi một năng lượng bằng 243 kJ (năng lượng này có thể sử dụng dưới dạng quang năng). Hãy tính bước sóng của photon cần sử dụng để phá vỡ liên kết Cl-Cl của phân tử Cl₂.

3. Sự phân hủy phóng xạ của ²³²Th tuân theo phản ứng bậc 1. Nghiên cứu về sự phóng xạ của thori đioxit, người ta biết chu kỳ bán rã của ²³²Th là 1,39.10¹⁰ năm. Hãy tính số hạt α bị bức xạ trong 1 giây cho 1 gam thori đioxit tinh khiết.

Cho: tốc độ ánh sáng c = 3.10⁸ m.s⁻¹; hằng số Planck h = 6,625.10⁻³⁴ J.s;

hằng số Avogadro N_A = 6,022.10²³ mol⁻¹.

Câu 2. (3,5 điểm)

Để phân hủy hydro peoxit (H₂O₂) với chất xúc tác là ion iodua trong dung dịch có môi trường trung tính, người ta trộn dung dịch H₂O₂ 3% (chấp nhận tương đương với 30 gam H₂O₂ trong 1 lít dung dịch) và dung dịch KI 0,1 M với nước theo tỉ lệ khác nhau về thể tích để tiến hành thí nghiệm xác định thể tích oxi (V_{O₂}) thoát ra.

Thí nghiệm	V _{H₂O₂} (ml)	V _{KI} (ml)	V _{H₂O} (ml)	v _{O₂} (ml/phút) ở 298 K và 1 atm
1	25	50	75	4,4
2	50	50	50	8,5
3	100	50	0	17,5
4	50	25	75	4,25
5	50	100	0	16,5

1. Xác định bậc phản ứng phân hủy đối với H₂O₂ và đối với chất xúc tác I⁻.

2. Viết phương trình hoá học và biểu thức tính tốc độ phản ứng.

3. Tính nồng độ mol của H₂O₂ khi bắt đầu thí nghiệm 4 và sau 4 phút.

4. Cơ chế phản ứng được xem là một chuỗi hai phản ứng sau:



Hãy cho biết hai phản ứng này xảy ra với tốc độ như nhau hay khác nhau? Phản ứng nào quyết định tốc độ phản ứng giải phóng oxi? Giải thích.

Câu 3. (4,5 điểm)

1. a) Tại sao crom có khả năng thể hiện nhiều trạng thái oxi hoá? Cho biết những số oxi hóa phổ biến của crom?

b) Nêu và nhận xét sự biến đổi tính chất axit – bazơ trong dãy oxit: CrO, Cr₂O₃, CrO₃. Viết phương trình hoá học của các phản ứng để minh họa.

c) Viết phương trình ion của các phản ứng điều chế Al₂O₃ và Cr₂O₃ từ dung dịch gồm kali cromit và kali aluminat.

2. Dung dịch X gồm $K_2Cr_2O_7$ 0,010 M; $KMnO_4$ 0,010 M; $Fe_2(SO_4)_3$ 0,0050 M và H_2SO_4 (pH của dung dịch bằng 0). Thêm dung dịch KI vào dung dịch X cho đến nồng độ của KI là 0,50 M, được dung dịch Y (coi thể tích không thay đổi khi thêm KI vào dung dịch X).

a) Hãy mô tả các quá trình xảy ra và cho biết thành phần của dung dịch Y.

b) Tính thế của điện cực platin nhúng trong dung dịch Y.

c) Cho biết khả năng phản ứng của Cu^{2+} với I^- (dư) ở điều kiện tiêu chuẩn. Giải thích.

d) Viết sơ đồ pin được ghép bởi điện cực platin nhúng trong dung dịch Y và điện cực platin nhúng trong dung dịch gồm Cu^{2+} , I^- (cùng nồng độ 1 M) và chất rắn CuI. Viết phương trình hoá học của các phản ứng xảy ra trên từng điện cực và xảy ra trong pin khi pin hoạt động.

$$\text{Cho: } E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = 1,330 \text{ V; } E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,510 \text{ V; } E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771 \text{ V; } E^0_{I_3^-/I^-} = 0,5355 \text{ V}$$

$$E^0_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0,153 \text{ V; } pK_{s(CuI)} = 12; \text{ ở } 25^\circ C: 2,303 \frac{RT}{F} = 0,0592; Cr (z = 24).$$

Câu 4. (4,5 điểm)

1. Hoà tan hoàn toàn 0,8120 gam một mẫu quặng sắt gồm FeO, Fe_2O_3 và 35% tạp chất trơ trong dung dịch HCl (dư), thu được dung dịch X. Sục khí SO_2 vào dung dịch X, thu được dung dịch Y. Dung dịch Y phản ứng vừa đủ với 22,21 ml dung dịch $KMnO_4$ 0,10 M. Mặt khác, hoà tan hết 1,2180 gam mẫu quặng trên trong dung dịch HCl (dư) rồi thêm ngay dung dịch $KMnO_4$ 0,10 M vào dung dịch thu được cho đến khi phản ứng xảy ra hoàn toàn, thì hết 15,26 ml dung dịch $KMnO_4$ 0,10 M.

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

b) Tính thể tích SO_2 (ở điều kiện tiêu chuẩn) đã dùng và thành phần phần trăm theo khối lượng của FeO, Fe_2O_3 có trong mẫu quặng.

2. a) Tính pH của dung dịch Na_2A 0,022 M.

b) Tính độ điện li của ion A^{2-} trong dung dịch Na_2A 0,022 M khi có mặt NH_4HSO_4 0,001 M.

$$\text{Cho: } pK_{a(HSO_4^-)} = 2,00; pK_{a(NH_4^+)} = 9,24; pK_{a1(H_2A)} = 5,30; pK_{a2(H_2A)} = 12,60.$$

Câu 5. (4,5 điểm)

1. Trong phòng thí nghiệm có một chai đựng dung dịch NaOH, trên nhãn có ghi: NaOH 0,10 M. Để xác định lại chính xác giá trị nồng độ của dung dịch này, người ta tiến hành chuẩn độ dung dịch axit oxalic bằng dung dịch NaOH trên.

a) Tính số gam axit oxalic ngậm nước ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) cần lấy để khi hoà tan hết trong nước được 100 ml dung dịch axit, rồi chuẩn độ hoàn toàn 10 ml dung dịch axit này thì hết 15 ml NaOH 0,10 M.

b) Hãy trình bày cách pha chế 100 ml dung dịch axit oxalic từ số gam tính được ở trên.

c) Không cần tính toán, hãy cho biết có thể dùng những dung dịch chỉ thị nào cho phép chuẩn độ trên trong số các dung dịch chỉ thị sau: metyl da cam (pH = 4,4); phenol đỏ (pH = 8,0), phenolphthalein (pH = 9,0)? Vì sao?

$$\text{Cho: } pK_{a1(H_2C_2O_4)} = 1,25; pK_{a2(H_2C_2O_4)} = 4,27.$$

2. Có 6 lọ hóa chất bị mất nhãn, mỗi lọ đựng một dung dịch muối nitrat của một kim loại: $Ba(NO_3)_2$, $Al(NO_3)_3$, $Pb(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $AgNO_3$, $Cd(NO_3)_2$. Để nhận biết từng dung dịch muối, chỉ được dùng 3 dung dịch thuốc thử. Hãy cho biết tên của 3 dung dịch thuốc thử đó và trình bày cách tiến hành thí nghiệm để nhận biết mỗi dung dịch muối đựng trong mỗi lọ và viết phương trình hóa học (dạng phương trình ion, nếu có) để minh họa.

----- HẾT -----

* Thí sinh không được sử dụng tài liệu;

* 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 2012

BẢN CHÍNH

Môn: HOÁ HỌC

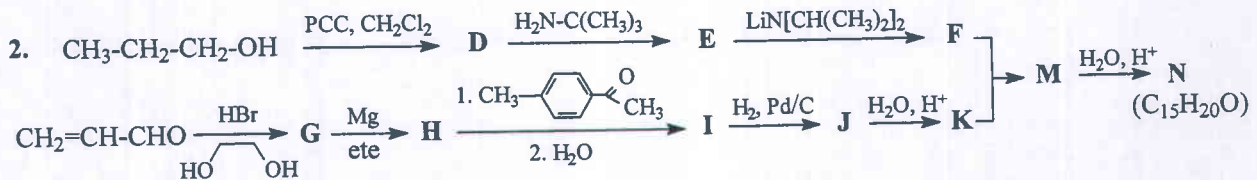
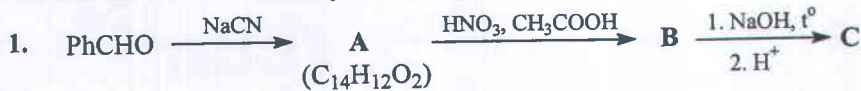
Thời gian: 180 phút (không kể thời gian giao đề)

Ngày thi thứ hai: 12/01/2012

Đề thi có 2 trang, gồm 5 câu

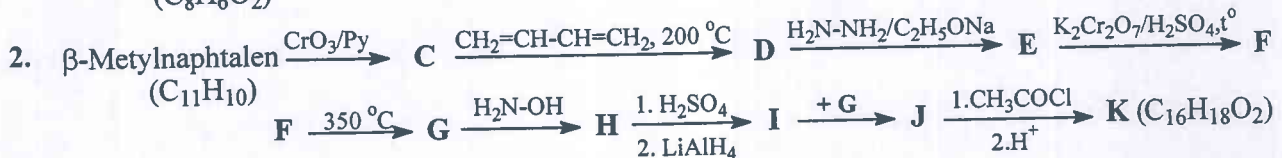
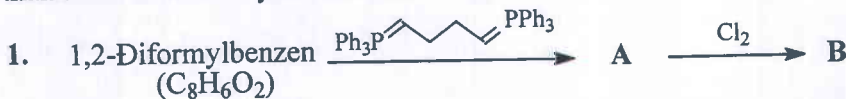
Câu 1. (4,0 điểm)

Viết công thức cấu tạo của các hợp chất hữu cơ A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, M, N để hoàn thành các sơ đồ chuyển hóa sau:

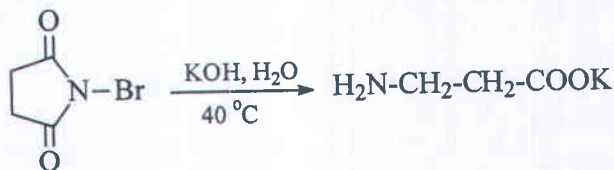


Câu 2. (4,0 điểm)

Viết công thức cấu tạo của các hợp chất hữu cơ A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K để hoàn thành các sơ đồ chuyển hóa sau:

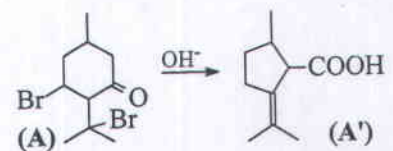


3. Viết cơ chế của phản ứng:

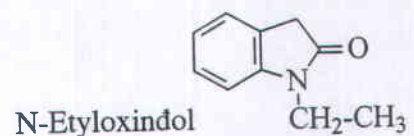


Câu 3. (4,0 điểm)

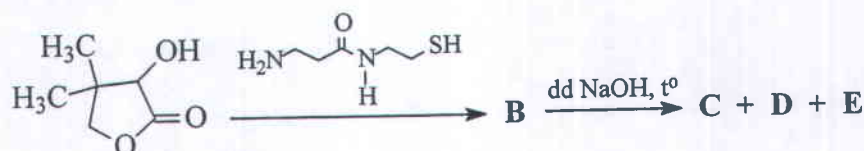
1. Hợp chất (A) chuyển hoá thành hợp chất (A') trong môi trường kiềm theo sơ đồ bên. Hãy dùng mũi tên cong để chỉ rõ cơ chế của phản ứng.



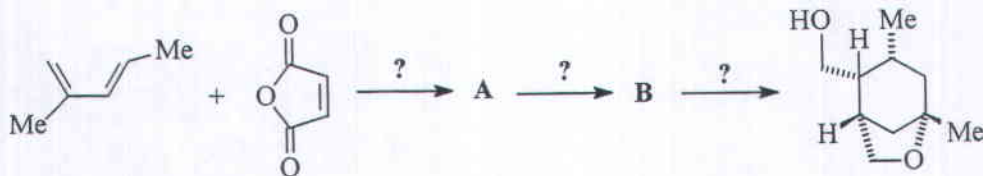
2. Từ anilin, các chất hữu cơ (không quá 2 nguyên tử cacbon trong phân tử) và vô cơ cần thiết, hãy viết các phản ứng điều chế N-etyloxindol.



3. Viết công thức cấu tạo của các hợp chất hữu cơ B, C, D, E và cơ chế phản ứng tạo thành B theo sơ đồ chuyển hóa sau:

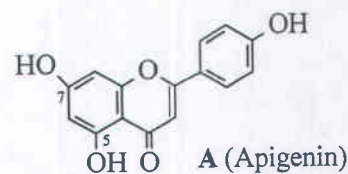


4. Viết các tác nhân phản ứng, điều kiện phản ứng (nếu có) thay cho dấu chấm hỏi (?) và vẽ cấu trúc của các hợp chất hữu cơ A, B để hoàn thành sơ đồ chuyển hóa sau:

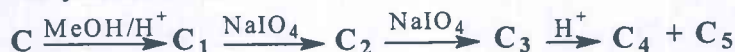


Câu 4. (4,0 điểm)

Apiin là một flavon-glycozit có trong cây cần tây, mùi tây. Thủy phân apiin có xúc tác enzym β -glycosidaza, thu được A (apigenin, công thức phân tử là $C_{15}H_{10}O_5$), B ($C_6H_{12}O_6$) và C ($C_5H_{10}O_5$). Metyl hóa hoàn toàn apiin bởi CH_3I/Ag_2O , sau đó thủy



phân sản phẩm thì thu được D ($C_{17}H_{14}O_5$), E ($C_9H_{18}O_6$) và F ($C_8H_{16}O_5$). Oxi hóa E bằng CrO_3/H_2SO_4 , thu được sản phẩm chính là axit (2S),(3S)-đimetoxisucxinic. Khi cắt mạch Ruff C thì thu được G ($C_4H_8O_4$). Mặt khác, C chuyển hóa được theo sơ đồ dưới đây:



- Xác định cấu trúc của B.
- Vẽ công thức Havooc của các đồng phân có thể tồn tại của C khi ở dạng furanozo.
- Vẽ cấu trúc của C_1, C_2, C_3, C_4 và C_5 .
- Vẽ cấu trúc của apiin, biết phân đisaccarit liên kết với nguyên tử cacbon ở vị trí số 7 của A.

Cho: E và F là các monosaccarit thuộc dãy D, có thể tồn tại ở dạng hỗn hợp các đồng phân anome; Khi B ở dạng α -piranozo và C ở dạng β -furanozo thì đều phản ứng được với 1 đương lượng $(CH_3)_2CO/H_2SO_4$; C có tính quang hoạt, còn G không có tính quang hoạt; C và G đều tham gia phản ứng Tollenxơ.

Câu 5. (4,0 điểm)

- Thực nghiệm cho biết năng lượng liên kết, kí hiệu là E, (theo $kJ \cdot mol^{-1}$) của một số liên kết như sau:

Liên kết	O-H (ancol)	C=O (RCHO)	C-H (ankan)	C-C (ankan)
E	437,6	705,2	412,6	331,5
Liên kết	C-O (ancol)	C-C (RCHO)	C-H (RCHO)	H-H
E	332,8	350,3	415,5	430,5

- Tính nhiệt phản ứng (ΔH_{pr}^0) của phản ứng: $CH_2(CHO)_2 + 2H_2 \rightarrow CH_2(CH_2OH)_2$ (1)
 - ΔH_{pr}^0 tính được ở trên liên hệ như thế nào với độ bền của liên kết hóa học trong chất tham gia và sản phẩm của phản ứng (1)?
- Cho phản ứng: $CuCO_3(\text{rắn}) \rightleftharpoons CuO(\text{rắn}) + CO_2(\text{khí})$ (2)
Thực nghiệm cho biết liên hệ giữa nhiệt độ T (theo Kenvin) với hằng số cân bằng hóa học K_p như sau:

T (K)	400	500	600
K_p	$2,10 \cdot 10^{-3}$	$1,51 \cdot 10^{-1}$	2,61

- Không cần tính, hãy chỉ rõ ảnh hưởng của nhiệt độ T đến cân bằng hóa học của phản ứng (2).
 - Tính nhiệt phản ứng (ΔH_{pr}^0) và biến thiên năng lượng tự do Gipxơ tiêu chuẩn (ΔG_{pr}^0) của phản ứng (2). Hãy nhận xét sự biến thiên theo nhiệt độ của ΔH_{pr}^0 và ΔG_{pr}^0 .
- Thả một viên nước đá có khối lượng 20 gam ở $-25^\circ C$ vào 200 ml rượu Vodka-Hà Nội $39,5^\circ$ (giả thiết chỉ chứa nước và rượu) để ở nhiệt độ $25^\circ C$. Tính biến thiên entropi của quá trình thả viên nước đá vào rượu trên đến khi hệ đạt cân bằng. Coi hệ được xét là cô lập.

Cho: $R = 8,314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; khối lượng riêng của nước là $1g \cdot ml^{-1}$ và của rượu là $0,8 g \cdot ml^{-1}$; nhiệt dung đẳng áp của nước đá là $37,66 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, của nước lỏng là $75,31 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ và của rượu là $113,00 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$. Nhiệt nóng chảy của nước đá là $6,009 kJ \cdot mol^{-1}$.

----- HẾT -----

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