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

ĐỀ THI CHÍNH THỨC **LỚP 12 THPT NĂM 2007**

Môn: HOÁ HỌC
Thời gian : **180 phút** (*không kể thời gian giao đề*)
Ngày thi: **08/2/2007**
(Đề thi gồm 3 trang, có 10 câu)

CÂU 1 (2,0 điểm)

Thực nghiệm cho biết ở pha rắn, vàng (Au) có khối lượng riêng là 19,4g/cm^3 và có mạng lưới lập phương tâm diện. Độ dài cạnh của ô mạng đơn vị là 4,070.10^{-10}m. Khối lượng mol nguyên tử của Au là 196,97g/mol.

1. Tính phần trăm thể tích không gian trống trong mạng lưới tinh thể của Au.
2. Xác định trị số của số Avogadro.

CÂU 2 (2,5 điểm)

Cho 0,1mol mỗi axit H_3PO_2 và H_3PO_3 tác dụng với dung dịch KOH dư thì thu được hai muối có khối lượng lần lượt là 10,408g và 15,816g.

1. Xác định công thức cấu tạo và gọi tên hai phân tử axit trên.
2. Hãy cho biết kiểu lai hoá của nguyên tử photpho (P) và cấu trúc hình học của hai phân tử axit trên.

CÂU 3 (2,0 điểm)

Một dung dịch có ba chất HCl, $BaCl_2$, $FeCl_3$ cùng nồng độ 0,0150M. Sục khí CO_2 vào dung dịch này cho đến bão hoà. Sau đó thêm từ từ NaOH vào dung dịch đến nồng độ 0,120M. Cho biết: nồng độ CO_2 trong dung dịch bão hoà là 3.10^{-2}M; thể tích của dung dịch không thay đổi khi cho CO_2 và NaOH vào; các hằng số: pKa của H_2CO_3 là 6,35 và 10,33; pKs của $Fe(OH)_3$ là 37,5 và của $BaCO_3$ là 8,30; pKa của Fe^{3+} là 2,17.

Tính pH của dung dịch thu được.

CÂU 4 (1,5 điểm)

Hỗn hợp bột A gồm 3 kim loại Mg, Zn, Al. Khi hoà tan hết 7,539g A vào 1lít dung dịch HNO_3 thu được 1lít dung dịch B và hỗn hợp khí D gồm NO và N_2O. Thu khí D vào bình dung tích 3,20lít có chứa sẵn N_2 ở 0^{0}C và 0,23atm thì nhiệt độ trong bình tăng lên đến 27,3^{0}C, áp suất tăng lên đến 1,10atm, khối lượng bình tăng thêm 3,720g.

Nếu cho 7,539g A vào 1lít dung dịch KOH 2M thì sau khi kết thúc phản ứng khối lượng dung dịch tăng thêm 5,718g.

Tính thành phần phần trăm khối lượng mỗi kim loại trong A.

CÂU 5 (2,0 điểm)

Muối $KClO_4$ được điều chế bằng cách điện phân dung dịch $KClO_3$. Thực tế khi điện phân ở một điện cực, ngoài nửa phản ứng tạo ra sản phẩm chính là $KClO_4$ còn đồng thời xảy ra nửa phản ứng phụ tạo thành một khí không màu. Ở điện cực thứ hai chỉ xảy ra nửa phản ứng tạo ra một khí duy nhất. Hiệu suất tạo thành sản phẩm chính chỉ đạt 60%.

1. Viết ký hiệu của tế bào điện phân và các nửa phản ứng ở anot và catot.
2. Tính điện lượng tiêu thụ và thể tích khí thoát ra ở điện cực (đo ở 25^{0}C và 1atm) khi điều chế được 332,52g $KClO_4$.

CÂU 6 (2,0 điểm)

1. Cho hai phản ứng giữa graphit và oxi:

(a) $C(gr) + \frac{1}{2} O_2(k) \rightleftharpoons CO(k)$

(b) $C(gr) + O_2(k) \rightleftharpoons CO_2(k)$

Các đại lượng ΔH^0, ΔS^0 (phụ thuộc nhiệt độ) của mỗi phản ứng như sau:

ΔH^0_T(a) (J/mol) = - 112298,8 + 5,94T ΔH^0_T(b) (J/mol) = - 393740,1 + 0,77T

$\Delta S^0_T(a)$ (J/K.mol) = 54,0 + 6,21lnT $\Delta S^0_T(b)$ (J/K.mol) = 1,54 - 0,77 lnT

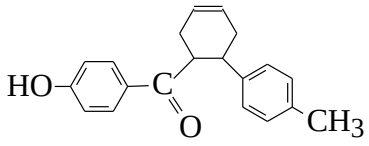
Hãy lập các hàm năng lượng tự do Gibbs theo nhiệt độ $\Delta G^0_T(a) = f(T)$, $\Delta G^0_T(b) = f(T)$ và cho biết khi tăng nhiệt độ thì chúng biến đổi như thế nào?

2. Trong một thí nghiệm người ta cho bột NiO và khí CO vào một bình kín, đun nóng bình lên đến 1400^0C. Sau khi đạt tới cân bằng, trong bình có bốn chất là NiO (r), Ni (r), CO (k) và CO_2 (k) trong đó CO chiếm 1%, CO_2 chiếm 99% thể tích; áp suất khí bằng 1bar (10^5Pa).

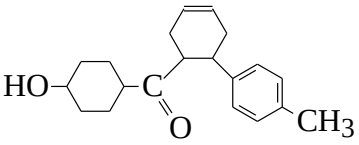
Dựa vào kết quả thí nghiệm và các dữ kiện nhiệt động đã cho ở trên, hãy tính áp suất khí O_2 tồn tại cân bằng với hỗn hợp NiO và Ni ở 1400^0C.

CÂU 7 (1,0 điểm)

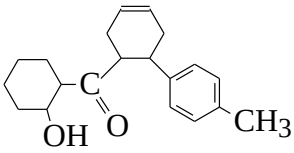
Có ba hợp chất: A, B và C



A



B



C

1. Hãy so sánh tính axit của A và B.
2. Hãy so sánh nhiệt độ sôi và độ tan trong dung môi không phân cực của B và C.
3. Cho biết số đồng phân lập thể có thể có của A, B và C.

CÂU 8 (3,0 điểm)

1. Ephedrin (G) là một hoạt chất dùng làm thuốc chữa bệnh về hô hấp được chiết từ cây ma hoàng. Ephedrin đã được tổng hợp theo sơ đồ sau:

$$C_6H_6 \xrightarrow{CO, HCl/AlCl_3} D \xrightarrow{CH_3CH_2NO_2, OH^-} E \xrightarrow{H_2/Ni} F \xrightarrow{CH_3Br} G$$

a. Viết công thức cấu tạo của D, E, F và G trong sơ đồ trên.

b. Viết cơ chế phản ứng của các giai đoạn tạo thành D và E.

c. Đi từ benzen, axit propanoic và các tác nhân cần thiết khác, hãy đưa ra một sơ đồ tổng hợp ephedrin.

2. Tiến hành phản ứng giữa 3,5,5-trimetyl xiclohex-2-enon và *n*-butyl magiê iođua. Sau đó, thuỷ phân hỗn hợp bằng dung dịch HCl 4M thu được hợp chất B. B bị chuyển thành năm đồng phân, kí hiệu từ D1 đến D5 có công thức phân tử $C_{13}H_{22}$.

Viết công thức cấu tạo của các đồng phân D1, D2, D3, D4, D5 và giải thích sự hình thành chúng.

3. Một monotecpenoit mạch hở A có công thức phân tử $C_{10}H_{18}O$ (khung cacbon gồm hai đơn vị isopren nối với nhau theo qui tắc đầu-đuôi). Oxi hoá A thu được hỗn hợp các chất A1, A2 và A3. Chất A1 (C_3H_6O) cho phản ứng iodofom và không làm mất màu nước brôm. Chất A2 ($C_2H_2O_4$) phản ứng được với Na_2CO_3 và với $CaCl_2$ cho kết tủa trắng không tan trong axit axetic; A_2 làm mất màu dung dịch $KMnO_4$ loãng. Chất A3 ($C_5H_8O_3$) cho phản ứng iodofom và phản ứng được với Na_2CO_3.

a. Viết công thức cấu tạo của A1, A2 và A3.

b. Vẽ công thức các đồng phân hình học của A và gọi tên theo danh pháp IUPAC.

CÂU 9 (2,0 điểm)

1. Thủy phân hoàn toàn một hexapeptit M thu được Ala, Arg, Gly, Ile, Phe và Tyr. Các peptit E (chứa Phe, Arg) và G (chứa Arg, Ile, Phe) được tạo thành trong số các sản phẩm thủy phân không hoàn toàn M. Dùng 2,4-dinitroflobenzen xác định được amino axit Ala. Thủy

phân M nhờ tripsin thu được tripeptit A (chứa Ala, Arg, Tyr) và một chất B.

a. Xác định thứ tự liên kết của các amino axit trong M.

b. Amino axit nào có pH_I lớn nhất và amino axit nào có pH_I nhỏ nhất?

Biết cấu tạo chung của các amino axit là H_2N-CHR-COOH

AA':	Ala	Arg	Gly	Ile	Phe	Tyr
R :	CH_3	$(CH_2)_3NHC(=NH)NH_2$	H	$CH(CH_3)C_2H_5$	$CH_2C_6H_5$	*p*-$HOC_6H_4CH_2$

2. Isoleuxin được điều chế theo dãy các phản ứng sau (A, B, C, D là kí hiệu các chất cần tìm):

$$CH_3CH_2-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow[C_2H_5ONa]{(C_2H_5OOC)_2CH_2} A \xrightarrow[2.\ HCl]{1.\ KOH} B \xrightarrow{Br_2} C \xrightarrow{t^0} D \xrightarrow{NH_3} \text{Isoleuxin}$$

Hãy cho biết công thức cấu tạo của các chất A, B, C, D và Isoleuxin.

CÂU 10 (2,0 điểm)

1. Rutinozơ là gốc đường của một số hợp chất có tác dụng làm bền thành mạch máu. Rutinozơ cho phản ứng với thuốc thử Feling, khi bị thuỷ phân bởi α-glycosidaza cho andozơ A ($C_6H_{12}O_5$) và D-andozơ B ($C_6H_{12}O_6$) theo tỉ lệ mol (1:1). Từ andozơ B tiến hành liên tiếp hai lần cắt mạch Ruff và sau đó oxi hoá với HNO_3 thu được axit *meso*-tactric; B dễ dàng cho dẫn xuất monoxetal với axeton trong axit. Hãy viết các phản ứng để xác định B.

2. Andozơ B cho cùng sản phẩm ozazon như một andohexozơ khác (kí hiệu là A1); A2 là đồng phân đối quang của A1. Thực hiện chuyển hoá A2 theo sơ đồ sau thu được A.

$$A2 \xrightarrow{HOCH_2CH_2OH} \underset{\text{xetal}}{A3} \xrightarrow{H_2/Ni\ Raney} \begin{array}{l} CH_3 \\ H-OH \\ H-OH \\ HO-H \\ HO-H \\ CH_2OH \end{array} \equiv A4 \xrightarrow{O_2/Pt} \underset{\text{axit andonic}}{A5} \xrightarrow{t^0} \underset{\text{andolacton}}{A6} \xrightarrow{Na\text{-}Hg/pH3\text{-}5} A$$

(*Lưu ý*: phản ứng từ A4 đến A5 đặc trưng cho sự chuyển hoá ancol bậc 1 cuối mạch thành axit).

Dùng công thức chiếu Fisơ để biểu diễn cấu trúc các chất A1, A2, A3, A5, A6 và A. Biết rằng 1mol A phản ứng với 4mol HIO_4 cho 4mol HCOOH và 1mol CH_3CHO.

3. Metyl hoá hoàn toàn rutinozơ với DMS/OH^- cho dẫn xuất heptametyl (X), khi thuỷ phân X trong môi trường axit thu được tri-O-metyl của A và 2,3,4-tri-O-metyl của B. Oxi hoá 1mol metyl rutinozit cần 4mol HIO_4, cho 2mol HCOOH và 1mol tetraandehit.

Hãy vẽ công thức Haworth và công thức cấu dạng của rutinozơ.

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