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

ĐỀ THI CHÍNH THỨC **LỚP 12 THPT NĂM 2008**

Môn: HOÁ HỌC

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

Ngày thi: **29/01/2008**

(*Đề thi có 2 trang, gồm 9 câu)*

Câu 1 *(2,5 điểm)*.

1. Cho bảng sau:

Nguyên tố	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
Năng lượng ion hoá I_2 (eV)	11,87	12,80	13,58	14,15	16,50	15,64

Hãy giải thích sự biến đổi năng lượng ion hoá thứ hai của các nguyên tố trong bảng.

2. Viết công thức Lewis và xác định dạng hình học của các phân tử và ion sau:

BCl_3, CO_2, NO_2^+, NO_2, IF_3

3. Tại sao bo triclorua tồn tại ở dạng monome (BCl_3) trong khi nhôm triclorua lại tồn tại ở dạng đime (Al_2Cl_6)?

Câu 2 *(3,0 điểm)*.

Cho giản đồ Latimer của đioxi (O_2) trong môi trường axit:

$$O_2 \xrightarrow{0,695V} H_2O_2 \xrightarrow{1,763V} H_2O$$

trong đó O_2, H_2O_2 và H_2O là các dạng oxi hoá - khử chứa oxi ở mức oxi hoá giảm dần. Các số 0,695V và 1,763V chỉ thế khử của các cặp oxi hoá - khử tạo thành bởi các dạng tương ứng: O_2/H_2O_2; H_2O_2/H_2O.

a. Viết các nửa phản ứng của các cặp trên.

b. Tính thế khử của cặp O_2/H_2O.

c. Chứng minh rằng H_2O_2 có thể phân huỷ thành các chất chứa oxi ở mức oxi hoá cao hơn và thấp hơn theo phản ứng: $2\ H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2\ H_2O$

Câu 3 *(2,0 điểm)*.

Đối với phản ứng: $A + B \rightarrow C + D$

1. Trộn 2 thể tích bằng nhau của dung dịch chất A và dung dịch chất B có cùng nồng độ 1M:

a. Nếu thực hiện phản ứng ở nhiệt độ 333,2K thì sau 2 giờ nồng độ của C bằng 0,215M. Tính hằng số tốc độ của phản ứng.

b. Nếu thực hiện phản ứng ở 343,2K thì sau 1,33 giờ nồng độ của A giảm đi 2 lần. Tính năng lượng hoạt hoá của phản ứng (theo $kJ.mol^{-1}$).

2. Trộn 1 thể tích dung dịch chất A với 2 thể tích dung dịch chất B, đều cùng nồng độ 1M, ở nhiệt độ 333,2K thì sau bao lâu A phản ứng hết 90%?

Câu 4 *(2,0 điểm)*.

1. Trong không khí dung dịch natri sunfua bị oxi hoá một phần để giải phóng ra lưu huỳnh. Viết phương trình phản ứng và tính hằng số cân bằng.

Cho: $E^0(O_2/H_2O) = 1,23V$; $E^0(S/S^{2-}) = -0,48V$; $2,3RT/F \ln = 0,0592\lg$

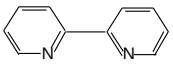
2. Giải thích các hiện tượng sau: SnS_2 tan trong $(NH_4)_2S$; SnS không tan trong dung dịch $(NH_4)_2S$ nhưng tan trong dung dịch $(NH_4)_2S_2$.

Câu 5 *(2,0 điểm)*.

Silic có cấu trúc tinh thể giống kim cương.

1. Tính bán kính của nguyên tử silic. Cho khối lượng riêng của silic tinh thể bằng $2,33g.cm^{-3}$; khối lượng mol nguyên tử của Si bằng $28,1g.mol^{-1}$.

2. So sánh bán kính nguyên tử của silic với cacbon (r_C = 0,077 nm) và giải thích.

3. Viết tất cả các đồng phân của phức chất $[Co(bipy)_2Cl_2]^+$ với bipy: 

Câu 6 *(2,0 điểm)*.

1. Axit fumaric và axit maleic có các hằng số phân li nấc 1 (k_1), nấc 2 (k_2). Hãy so sánh các cặp hằng số phân li tương ứng của hai axit này và giải thích.

2. Cho các ancol: *p*-CH_3-C_6H_4-CH_2OH , *p*-CH_3O-C_6H_4-CH_2OH, *p*-CN-C_6H_4-CH_2OH và *p*-Cl-C_6H_4-CH_2OH.

So sánh khả năng phản ứng của các ancol với HBr và giải thích.

3. Oxi hoá hiđrocacbon thơm **A (**C_8H_{10}) bằng oxi có xúc tác coban axetat cho sản phẩm **B**. Chất **B** có thể tham gia phản ứng: với dung dịch $NaHCO_3$ giải phóng khí CO_2; với etanol (dư) tạo thành **D**; đun nóng **B** với dung dịch NH_3 tạo thành **E**. Thuỷ phân **E** tạo thành **G,** đun nóng **G** ở nhiệt độ khoảng 160^0C tạo thành **F**. Mặt khác, khi cho **B** phản ứng với khí NH_3 (dư) cũng tạo thành **F**. Hãy viết các công thức cấu tạo của **A**, **B**, **D**, **G**, **E** và **F**.

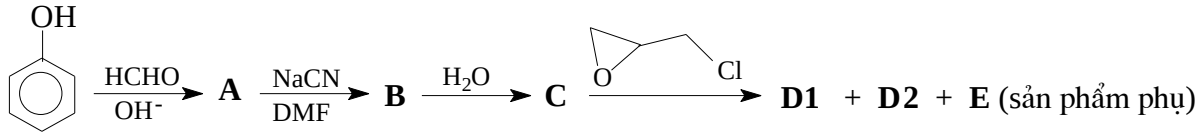
Câu 7 *(2,5 điểm)*.

1. Hợp chất 2,2,4-trimetylpentan (**A**) được sản xuất với quy mô lớn bằng phương pháp tổng hợp xúc tác từ C_4H_8 (**X**) với C_4H_{10} (**Y**). **A** cũng có thể được điều chế từ **X** theo hai bước: thứ nhất, khi có xúc tác axit vô cơ, **X** tạo thành **Z** và **Q**; thứ hai, hiđro hoá **Q** và **Z**.

a. Viết các phương trình phản ứng để minh họa và tên các hợp chất **X**, **Y**, **Z**, **Q** theo danh pháp IUPAC.

b. Ozon phân **Z** và **Q** sẽ tạo thành 4 hợp chất, trong đó có axeton và fomanđehit, viết cơ chế phản ứng.

2. Cho sơ đồ các phản ứng sau:



Hãy viết công thức cấu tạo của **A**, **B**, **C, D1, D2** và **E**. Biết **E** có công thức phân tử $C_{19}H_{22}O_5$.

Câu 8 *(2,0 điểm)*.

1. a. $HSCH_2CH(NH_2)COOH$ (xistein) có các *pKa*: 1,96; 8,18; 10,28. Các chất tương đồng với nó là $HOCH_2CH(NH_2)COOH$ (serin), $HSeCH_2CH(NH_2)COOH$ (selenoxistein), $C_3H_7NO_5S$ (axit xisteic).

Hãy xác định cấu hình R/S đối với serin và axit xisteic.

b. Hãy qui kết các giá trị *pKa* cho từng nhóm chức trong phân tử xistein. Viết công thức của xistein khi ở pH = 1,5 và 5,5.

2. Sắp xếp 4 amino axit trên theo thứ tự tăng dần giá trị pH_I và giải thích sự sắp xếp đó.

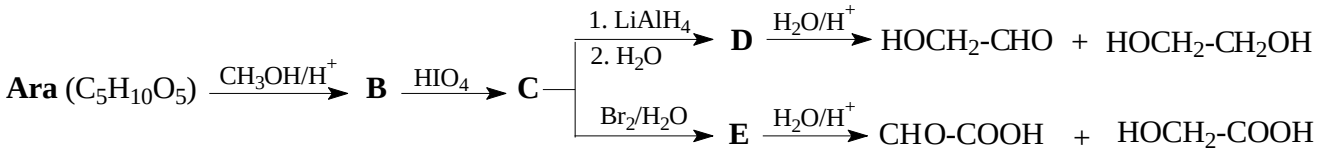
3. Thủy phân hoàn toàn một nonapeptit **X** thu được Arg, Ala, Met, Ser, Lys, Phe_2, Val, và Ile. Sử dụng phản ứng của **X** với 2,4-đinitroflobenzen xác định được Ala. Thuỷ phân **X** với trypsin thu được pentapeptit (Lys, Met, Ser, Ala, Phe), đipeptit (Arg, Ile) và đipeptit (Val, Phe). Thuỷ phân **X** với BrCN dẫn đến sự tạo thành một tripeptit (Ser, Ala, Met) và một hexapeptit. Thuỷ phân với cacboxypeptiđaza cả **X** và hexapeptit đều cho Val.

Xác định thứ tự các amino axit trong **X**.

Câu 9 *(2,0 điểm)*.

1. Viết các phương trình phản ứng thuỷ phân metyl-α-D-galactofuranozit (**A**) và metyl-α-D-sobofuranozit (**B**) trong môi trường axit. (sobozơ: 2-xetohexozơ; cấu hình C3 của nó và của galactozơ khác nhau).

2. Arabinopyranozơ (D-anđopentozơ có cấu hình 2S, 3R, 4R) được chuyển hóa như sau:



+ Vẽ cấu trúc của **B**, **C**, **D** và **E**.

3. Hợp chất **A** ($C_4H_6O_3$) quang hoạt, không tham gia phản ứng tráng bạc, tác dụng với anhiđrit axetic tạo ra dẫn xuất monoaxetat. Khi đun nóng với metanol, **A** chuyển thành chất **B** ($C_5H_{10}O_4$). Dưới tác dụng của axit vô cơ loãng, **B** cho metanol và **C** ($C_4H_8O_4$). **C** tác dụng với anhiđrit axetic tạo ra dẫn xuất triaxetat, tác dụng với $NaBH_4$ tạo ra **D** ($C_4H_{10}O_4$) không quang hoạt. **C** tham gia phản ứng tráng bạc tạo thành axit cacboxylic **E** ($C_4H_8O_5$). Xử lí amit của **E** bằng dung dịch loãng natri hipoclorit tạo ra D-(+)-glyxeranđehit ($C_3H_6O_3$) và amoniac.

Vẽ cấu trúc của **A**, **B, C, D** và **E**.

.....HẾT.....

- Thí sinh không được sử dụng tài liệu.

- Giám thị không giải thích gì thêm.