BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

ĐỀ THI CHÍNH THỨC

KÌ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA LỚP 12 THPT NĂM 2010

Môn: HOÁ HỌC

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

Ngày thi: **11/3/2010**

(Đề thi có 03 trang, gồm 10 câu)

Câu 1. (*2,0 điểm*)

1. Urani có cấu hình electron [Rn] $5f^3 6d^1 7s^2$. Trong nguyên tử urani có bao nhiêu electron chưa ghép đôi? Số oxi hoá cực đại của urani có thể là bao nhiêu?

2. Một mẫu quặng urani tự nhiên có chứa 99,275 gam $^{238}_{92}U$; 0,720 gam $^{235}_{92}U$ và $3{,}372.10^{-5}$ gam $^{226}_{88}Ra$. Cho các giá trị chu kì bán hủy: $t_{1/2}(^{235}_{92}U) = 7{,}04.10^8$ năm, $t_{1/2}(^{238}_{92}U) = 4{,}47.10^9$ năm, $t_{1/2}(^{226}_{88}Ra) = 1600$ năm. Chấp nhận tuổi của Trái Đất là $4{,}55.10^9$ năm.

a. Tính tỉ lệ khối lượng của các đồng vị $^{235}_{92}U$ / $^{238}_{92}U$ khi Trái Đất mới hình thành**.**

b. Nếu chưa biết chu kì bán huỷ của $^{238}_{92}U$ thì giá trị này có thể tính như thế nào từ các dữ kiện đã cho?

($^{238}_{92}U$ có chu kì bán hủy rất lớn. Vì thế, chu kì bán hủy của nó không thể xác định bằng cách đo trực tiếp sự thay đổi hoạt độ phóng xạ mà dựa vào cân bằng phóng xạ, được thiết lập khi chu kì bán hủy của mẹ rất lớn so với chu kì bán hủy của các con cháu. Ở cân bằng phóng xạ thế kỉ, hoạt độ phóng xạ của mẹ và các con cháu trở thành bằng nhau. Hoạt độ phóng xạ là tích số của hằng số tốc độ phân rã với số hạt nhân phóng xạ).

Câu 2. (*2,0 điểm*)

Cho các phân tử: xenon điflorua (1), xenon tetraflorua (2), xenon trioxit (3), xenon tetraoxit (4), bo triflorua (5), trimetylamin (6), axetamit (7).

1. Vẽ cấu trúc hình học phân tử (cả các cặp electron tự do (nếu có) của nguyên tử trung tâm) của các chất từ (1) đến (6).

2. Dự đoán góc liên kết ở mỗi phân tử nói trên.

3. Trong phân tử axetamit, 3 liên kết với nguyên tử nitơ đều nằm trong cùng một mặt phẳng. Vì sao?

4. Hãy đề xuất một phương pháp thích hợp để điều chế: xenon điflorua (1), xenon tetraflorua (2), xenon trioxit (3).

Câu 3. (*3,0 điểm*)

1. Khi phân tích nguyên tố các tinh thể ngậm nước của một muối tan **A** của kim loại **X**, người ta thu được các số liệu sau:

Nguyên tố	cacbon	oxi	lưu huỳnh	nitơ	hiđro
% khối lượng trong muối	0,00	57,38	14,38	0,00	3,62

Theo dõi sự thay đổi khối lượng của **A** khi nung nóng dần lên nhiệt độ cao, người ta thấy rằng, trước khi bị phân hủy hoàn toàn, **A** đã mất 32% khối lượng.

Trong dung dịch nước, **A** phản ứng được với hỗn hợp gồm PbO_2 và HNO_3 (nóng), với dung dịch $BaCl_2$ tạo thành kết tủa trắng không tan trong HCl.

Hãy xác định kim loại **X,** muối **A** và viết các phương trình phản ứng xảy ra. Biết **X** không thuộc họ Lantan và không phóng xạ.

2. Có một túi bột màu là hỗn hợp của 2 muối không tan trong nước. Để xác định thành phần của bột màu này, người ta tiến hành các thí nghiệm sau:

Bột màu + HCl đặc, t^o

Dung dịch **B**

Chia **B** thành 3 phần

Phần 1 + Na_2S → Kết tủa trắng **C**

Phần 2 + $K_4[Fe(CN)_6]$ → Kết tủa trắng **D**

Phần 3 + giấy tẩm $Pb(CH_3COO)_2$ → Kết tủa đen **E**

Cặn bột trắng

Cặn bột trắng + Na_2CO_3 (bão hoà) $\xrightarrow{\text{khuấy kĩ, } t^o}$ → Dung dịch **F** + kết tủa trắng **G**

F + $BaCl_2$, HCl → Kết tủa trắng **H**

G + CH_3COOH (đặc) → Dung dịch **I**

Chia **I** thành 2 phần

Phần 1 + $CaSO_4$(bão hoà), HCl → Kết tủa trắng **H**

Phần 2 + K_2CrO_4, NaOH (dư) → Kết tủa vàng **K**

Cho biết thành phần của bột màu và viết phương trình ion thu gọn của các phản ứng xảy ra.

Câu 4. (*2,25 điểm*)

Dung dịch **A** gồm $Fe(NO_3)_3$ 0,05 M; $Pb(NO_3)_2$ 0,10 M; $Zn(NO_3)_2$ 0,01 M.

1. Tính pH của dung dịch **A**.

2. Sục khí H_2S vào dung dịch **A** đến bão hoà ($[H_2S]$ = 0,10 M), thu được hỗn hợp **B**. Những kết tủa nào tách ra từ hỗn hợp **B**?

3. Thiết lập sơ đồ pin bao gồm điện cực chì nhúng trong hỗn hợp **B** và điện cực platin nhúng trong dung dịch CH_3COONH_4 1 M được bão hoà bởi khí hiđro nguyên chất ở áp suất 1,03 atm. Viết phản ứng xảy ra trên từng điện cực và phản ứng trong pin khi pin làm việc.

Cho: $Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H^+ \quad lg^*\beta_1 = -2,17$

$Pb^{2+} + H_2O \rightleftharpoons PbOH^+ + H^+ \quad lg^*\beta_2 = -7,80$

$Zn^{2+} + H_2O \rightleftharpoons ZnOH^+ + H^+ \quad lg^*\beta_3 = -8,96$

$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771$ V; $E^0_{S/H_2S} = 0,141$ V; $E^0_{Pb^{2+}/Pb} = -0,126$ V ; ở 25 ^oC: $2,303\frac{RT}{F}\ln = 0,0592\lg$

$pK_{S(PbS)} = 26,6$; $pK_{S(ZnS)} = 21,6$; $pK_{S(FeS)} = 17,2$. ($pK_S = -\lg K_S$, với K_S là tích số tan).

$pK_{a1(H_2S)} = 7,02$; $pK_{a2(H_2S)} = 12,90$; $pK_{a(NH_4^+)} = 9,24$; $pK_{a(CH_3COOH)} = 4,76$

Câu 5. (*1,25 điểm*)

Công đoạn đầu tiên của quá trình sản xuất silic có độ tinh khiết cao phục vụ cho công nghệ bán dẫn được thực hiện bằng phản ứng:

$$SiO_2\,(r) + 2C\,(r) \rightleftharpoons Si\,(r) + 2CO\,(k) \qquad (1)$$

1. Không cần tính toán, chỉ dựa vào sự hiểu biết về hàm entropi, hãy dự đoán sự thay đổi (tăng hay giảm) entropi của hệ khi xảy ra phản ứng (1).

2. Tính ΔS^0 của quá trình điều chế silic theo phản ứng (1), dựa vào các giá trị entropi chuẩn dưới đây:

$S^0_{SiO_2(r)} = 41,8$ J.K^{-1}.mol^{-1}; $S^0_{C(r)} = 5,7$ J.K^{-1}.mol^{-1}; $S^0_{Si(r)} = 18,8$ J.K^{-1}.mol^{-1}; $S^0_{CO(k)} = 197,6$ J.K^{-1}.mol^{-1}.

3. Tính giá trị ΔG^0 của phản ứng trên ở 25 ^oC. Biến thiên entanpi hình thành ở điều kiện tiêu chuẩn (ΔH^0_f) của SiO_2 và CO có các giá trị: $\Delta H^0_{f(SiO_2(r))} = -910,9$ kJ.mol^{-1}; $\Delta H^0_{f(CO(k))} = -110,5$ kJ.mol^{-1}.

4. Phản ứng (1) sẽ diễn ra ưu thế theo chiều thuận bắt đầu từ nhiệt độ nào?

(*Coi sự phụ thuộc của* ΔS *và* ΔH *vào nhiệt độ là không đáng kể).*

Câu 6. (*1,5 điểm*)

Phản ứng oxi hoá ion I^- bằng ClO^- trong môi trường kiềm diễn ra theo phương trình:

$ClO^- + I^- \rightarrow Cl^- + IO^-$ (a) và tuân theo định luật tốc độ thực nghiệm $v = k[ClO^-][I^-][OH^-]^{-1}$.

Cho rằng phản ứng (a) xảy ra theo cơ chế: $ClO^- + H_2O \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} HClO + OH^-$ nhanh;

$I^- + HClO \xrightarrow{k_2} HIO + Cl^-$ chậm;

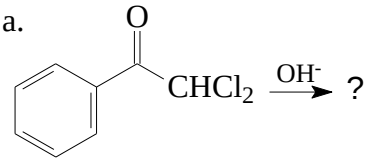
$OH^- + HIO \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} H_2O + IO^-$ nhanh.

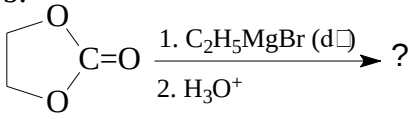
1. Cơ chế trên có phù hợp với thực nghiệm động học hay không?

2. Khi $[I^-]_0$ rất nhỏ so với $[ClO^-]_0$ và $[OH^-]_0$ thì thời gian để nồng độ I^- còn lại 6,25% so với lúc ban đầu sẽ gấp bao nhiêu lần thời gian cần thiết để 75% lượng I^- ban đầu mất đi do phản ứng (a)?

Câu 7. (*2,0 điểm*)

1. Viết công thức của sản phẩm tạo thành từ các phản ứng sau:

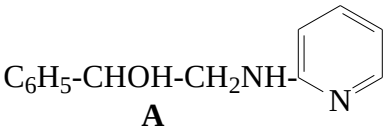
a. 

b. 

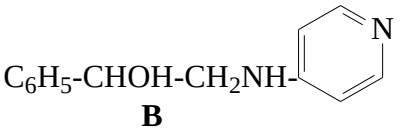
c. Pent-1-en + NBS, ánh sáng.

d. 1-Brommetyl-2-metylxiclopenten đun nóng trong ancol metylic.

2. So sánh (có giải thích) tính bazơ của các hợp chất **A** và **B** dưới đây:



A



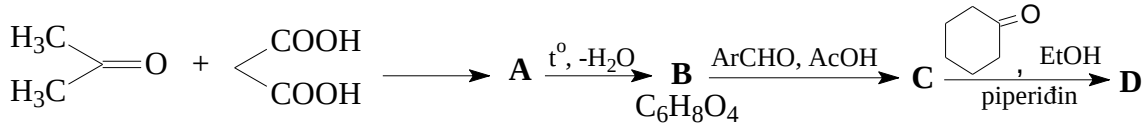
B

3. Cho benzen, piriđin, các chất hữu cơ mạch hở và chất vô cơ. Viết sơ đồ các phản ứng tổng hợp **A**.

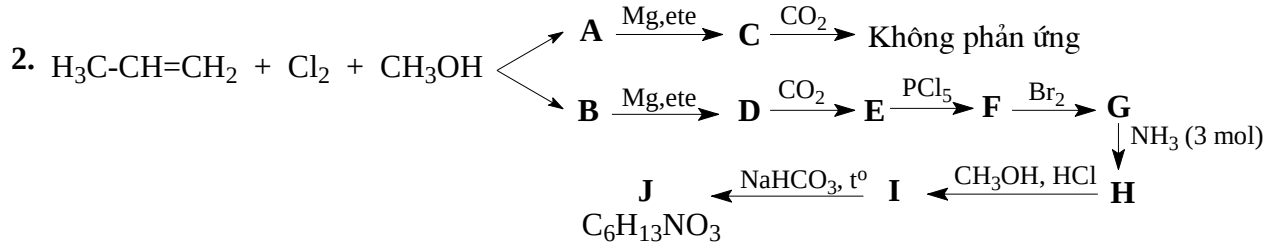
Câu 8. (*2,0 điểm*)

Hoàn thành dãy phản ứng chuyển hóa sau:

1.



2.

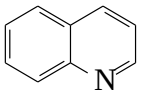


Câu 9. (*2,0 điểm*)

1. Một hợp chất **A** ($C_4H_{10}O$) cho phản ứng iođoform. Khi cho hỗn hợp của oxi và chất **A** (ở dạng khí) đi qua dây đồng nung đỏ thì thu được chất **B** (C_4H_8O). Phản ứng của **B** với vinylaxetilen có mặt bột KOH (trong dung môi ete, 0-5 ^oC) cho chất **C** ($C_8H_{12}O$). Phản ứng của **C** với H_2SO_4 loãng trong axeton có mặt của $HgSO_4$ cho hai đồng phân cấu tạo **D** và **E** ($C_8H_{12}O$), hai chất này có thể tồn tại ở dạng đồng phân hình học (**D**$_1$, **D**$_2$ và **E**$_1$, **E**$_2$ tương ứng). Khi đun nóng **C** với H_2SO_4 10% (60 ^oC, 6 giờ), có mặt muối thuỷ ngân thì thu được chất **F** ($C_8H_{14}O_2$), không chứa nhóm -OH.

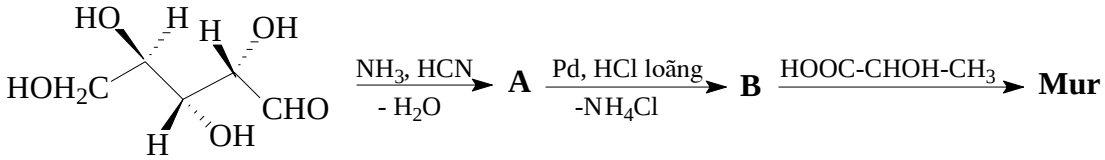
Viết công thức cấu tạo của **A**, **B**, **C**, **F** và vẽ cấu trúc của **D**$_1$, **D**$_2$, **E**$_1$, **E**$_2$.

2. Cho các chất: anilin, glyxerol, axit photphoric.

Viết sơ đồ các phương trình phản ứng để điều chế  (quinolin).

Câu 10. (*2,0 điểm*)

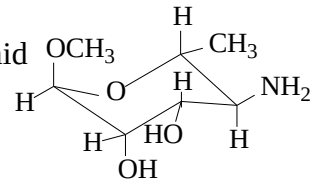
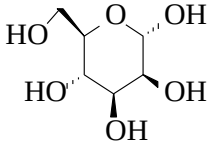
1. Axit muraminic (**Mur**) [3-O-(1'-cacboxyetyl)-D-glucosamin)] là thành phần của tế bào vi khuẩn được tạo thành khi cho **B** phản ứng với axit D-lactic. Viết công thức Fisơ (Fisher) của **A** và **Mur** được tạo thành trong dãy các phản ứng sau:



2. Inulin (một cacbohiđrat có trong rễ cây actisô) không phản ứng với thuốc thử Felinh; khi bị thuỷ phân có mặt α-glucoziđaza cho 2 mol glucozơ và một polisaccarit gồm các D-fructozơ kết cấu theo kiểu (2→1)-D-fructofuranozơ. Phân tử khối tương đối của inulin khoảng 5200 u.

Vẽ công thức Havooc (Haworth) của inulin.

3. Phương pháp bảo vệ nhóm hiđroxyl (-OH) thường được sử dụng khi chuyển hoá giữa các monosaccarit.

Viết sơ đồ phản ứng để điều chế α-D-perosinamid  từ  và các chất cần thiết.

----------HẾT----------

** Thí sinh không được sử dụng tài liệu.*

** Giám thị không giải thích gì thêm.*