**SỞ GIÁO DỤC-ĐÀO TẠO KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI TỈNH CẤP THPT**

**HÀ TĨNH NĂM HỌC 2012-2013**

**MÔN THI: HOÁ HỌC LỚP 11**

***Thời gian làm bài: 180 phút***

**ĐỀ CHÍNH THỨC**  *(Đề thi có 02 trang, gồm 6 câu)*

**Câu I:**

Nguyên tử của nguyên tố R ở trạng thái cơ bản có tổng số electron ở các phân lớp s là 7.

a. Viết cấu hình electron nguyên tử của R ở trạng thái cơ bản, xác định tên nguyên tố R.

b. Với R có phân lớp 3d đã bão hoà, hoà tan hoàn toàn m gam một oxit của R trong dung dịch H2SO4 đặc, nóng, dư sinh ra 0,56 lít (điều kiện tiêu chuẩn) khí SO2 là sản phẩm khử duy nhất. Toàn bộ lượng khí SO2 trên phản ứng vừa đủ với 2 lít dung dịch KMnO4 thu được dung dịch T (coi thể tích dung dịch không thay đổi).

- Viết các phương trình hoá học, tính m và tính nồng độ mol/l của dung dịch KMnO4 đã dùng.

- Tính pH của dung dịch T (bỏ qua sự thủy phân của các muối).

Biết axit H2SO4 có Ka1 =+∞; Ka2 = 10-2.

**Câu II:**

1. Thêm 1ml dung dịch MgCl2 1M vào 100 ml dung dịch NH3 1M và NH4Cl 1M được 100 ml dung dịch A, hỏi có kết tủa Mg(OH)2 được tạo thành hay không?

Biết: =10-10,95 và = 10-4,75.

2. Tính pH của dung dịch thu được khi trộn lẫn các dung dịch sau:

a. 10ml dung dịch CH3COOH 0,10M với 10ml dung dịch HCl có pH = 4,00

b. 25ml dung dịch CH3COOH có pH = 3,00 với 15ml dung dịch KOH có pH= 11,00

c. 10ml dung dịch CH3COOH có pH = 3,00 với 10ml dung dịch axit fomic (HCOOH) có pH=3,00.

Biết Ka của CH3COOH và HCOOH lần lượt là 10-4,76 và 10-3,75(Khi tính lấy tới chữ số thứ 2 sau dấu phẩy ở kết quả cuối cùng).

**Câu III:**

1. Cho 2,16 gam hỗn hợp gồm Al và Mg tan hết trong dung dịch axit HNO3 loãng, đun nóng nhẹ tạo ra dung dịch A và 448 ml (đo ở 354,9 K và 988 mmHg) hỗn hợp khí B gồm 2 khí không màu, không đổi màu trong không khí. Tỉ khối của B so với oxi bằng 0,716 lần tỉ khối của CO2 so với nitơ. Làm khan A một cách cẩn thận thu được chất rắn D, nung D đến khối lượng không đổi thu được 3,84 gam chất rắn E. Tính khối lượng D và thành phần phần trăm khối lượng mỗi kim loại trong hỗn hợp ban đầu.

2. Cho 20 gam hỗn hợp A gồm FeCO3, Fe, Cu, Al phản ứng với 60 ml dung dịch NaOH 2M được 2,688 lít hiđro. Thêm tiếp vào bình sau phản ứng 740 ml dung dịch HCl 1M và đun nóng đến khi ngừng thoát khí, được hỗn hợp khí B, lọc tách được cặn C (không chứa hợp chất của Al). Cho B hấp thụ từ từ vào dung dịch nước vôi trong dư được 10 gam kết tủa. Cho C phản ứng hết với HNO3 đặc nóng dư thu được dung dịch D và 1,12 lít một khí duy nhất. Cho D phản ứng với dung dịch NaOH dư được kết tủa E. Nung E đến khối lượng không đổi được m gam chất rắn. Tính khối lượng mỗi chất trong A, tính m, biết thể tích các khí đo ở điều kiện tiêu chuẩn.

**Câu IV:**

Đốt cháy hoàn toàn 0,047 mol hỗn hợp X gồm 3 hiđrocacbon mạch hở rồi cho toàn bộ sản phẩm cháy hấp thụ vào 2 lít dung dịch Ca(OH)2 0,0555M được kết tủa và dung dịch M. Lượng dung dịch M nặng hơn dung dịch Ca(OH)2 ban đầu là 3,108 gam. Cho dung dịch Ba(OH)2 dư vào dung dịch M thấy có kết tủa lần 2 xuất hiện. Tổng khối lượng kết tủa hai lần là 20,95 gam. Cùng lượng hỗn hợp X trên tác dụng vừa đủ với 1 lít dung dịch Br2 0,09M. Xác định công thức phân tử, công thức cấu tạo của các hiđrocacbon biết có 2 chất có cùng số nguyên tử cacbon, phân tử khối các chất trong X đều bé hơn 100 và lượng hỗn hợp trên tác dụng vừa đủ với 100ml dung dịch AgNO3 0,2M trong NH3 được 3,18 gam 1 kết tủa.

**Câu V:**

1. Hợp chất X có công thức phân tử C6H10 tác dụng với hiđro theo tỉ lệ mol 1: 1 khi có chất xúc tác. Cho X tác dụng với dung dịch KMnO4 trong H2SO4 loãng, đun nóng thu được HOOC(CH2)4COOH.

a. Xác định công thức cấu tạo, gọi tên X và viết phương trình phản ứng

b. Viết phương trình phản ứng oxi hoá X bằng dung dịch KMnO4 trong nước

2. Đốt cháy hoàn toàn 0,02 mol hỗn hợp X gồm 3 hiđrocacbon đồng phân A, B, C. Hấp thụ toàn bộ sản phẩm cháy vào 5,75 lít dung dịch Ca(OH)2 0,02M thu được kết tủa và khối lượng dung dịch tăng lên 5,08 gam. Cho Ba(OH)2 dư vào dung dịch thu được, kết tủa lại tăng thêm, tổng khối lượng kết tủa 2 lần là 24,305 gam.

a. Xác định công thức phân tử của 3 hiđrocacbon

b. Xác định công thức cấu tạo A, B, C biết:

- Cả 3 chất đều không làm mất màu dung dịch brom.

- Khi đun nóng với dung dịch KMnO4 loãng trong H2SO4 thì A và B đều cho cùng sản phẩm C9H6O6 còn C cho sản phẩm C8H6O4.

- Khi đun nóng với brom có mặt bột sắt A chỉ cho một sản phẩm monobrom. Còn chất B, C mỗi chất cho 2 sản phẩm monobrom

Viết phương trình hóa học của các phản ứng xảy ra

**Câu VI:**

1. Khí N2O4 kém bền, bị phân ly một phần theo phương trình:

N2O4 (khí)  2NO2 (khí) (1)

Thực nghiệm cho biết các số liệu sau khi (1) đạt tới trạng thái cân bằng ở áp suất chung 1 atm:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Nhiệt độ (0oC) | 35 | 45 |
| (g) | 72,450 | 66,800 |

( là khối lượng mol trung bình của hỗn hợp khí ở trạng thái cân bằng)

a. Tính độ phân ly α của N2O4 ở các nhiệt độ đã cho.

b. Tính hằng số cân bằng Kp­ của (1) ở mỗi nhiệt độ trên.

c. Cho biết (1) là phản ứng thu nhiệt hay tỏa nhiệt. Giải thích?

(Khi tính lấy tới chữ số thứ 3 sau dấu phẩy).

2. Có các phân tử XH3

a. Hãy cho biết dạng hình học của các phân tử PH3 và AsH3.

b. So sánh góc liên kết HXH giữa hai phân tử trên và giải thích.

c. Những phân tử nào sau đây có phân tử phân cực ? Giải thích ngắn gọn

BF3, NH3, SO3, PF3.

Cho biết ZP = 15, ZAs = 33, ZO = 8, ZF = 9, ZB = 5, ZN = 7, ZS = 16.

**------------------ HẾT-----------------**

*- Thí sinh không được sử dụng tài liệu (kể cả bảng Hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hoá học).*

*- Cán bộ coi thi không phải giải thích gì thêm*.

*- Họ và tên thí sinh: ..................................................................Số báo danh..............................* **HƯỚNG DẪN CHẤM – HÓA 11**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **0,75+1,75(1+0,75)** |  |
| **I**  **2,5** | a) Trong vỏ nguyên tử của nguyên tố R electron phân bố vào các phân lớp s theo thứ tự là: 1s2; 2s2; 3s2; 4s1 => Các cấu hình electron thỏa mãn là  1s22s22p63s23p64s1 => Z = 19 R là Kali  1s22s22p63s23p63d54s1 => Z = 24 R là Crom  1s22s22p63s23p63d104s1 => Z = 29 R là đồng  b) Vì oxit của Cu tác dụng với dung dịch axit sunfuric đặc nóng tạo ra khí SO2 do đó là đồng (I) oxit (Cu2O)  Cu2O + 2H2SO4 2CuSO4 + SO2 + 2H2O  0,025 0,025 (mol)  => m=144.0,025=3,6 (g)  *5SO2 + 2KMnO4 + 2H2O→ 2H2SO4 + K2SO4 + 2MnSO4*  *0,025 0,01 0,01 (mol) 0,005 (mol) 0,01 mol*  ***Nồng độ mol/l của dung dịch KMnO4 là 0,005 (M); K2SO4 là 0,0025M; MnSO4 là 0,005M.***  *Phương trình điện li của axit sunfuric: ([H2SO4]=0,005M)*  *H2SO4  H+ + HSO4-*  *0,005 0,005 0,005(M)*  *HSO4- H+ + SO42-*  *C :0,005 0,005* ***0,0075 (M)***  *[ ]: 0,005 - x 0,005+x 0,0075+x (M)*  *=> =>*  *=> [H+]=0,005+5,245.10-4=5,5245.10-3(M) => pH=2,26.* |  |
| **II** | **1+3(1+1+1)** |  |
| **1.** | Khi thêm 1ml dung dịch MgCl2 1M vào 100ml dung dịch đệm thì  ban đầu = 10-2 (M).  Ta có: = [Mg2+][OH−]2 = 10-10,95  Để kết tủa Mg(OH)2 thì [Mg2+][OH−]2 ≥ 10-10,95  ⇒ [OH−]2 ≥  = 10-8,95. Hay [OH−] ≥ 10-4,475  \* Dung dịch: NH4Cl 1M + NH3 1M.  cân bằng chủ yếu là:  NH3 + H2O  + OH− = Kb = 10-4,75  1 1  1-x 1+x x  Kb =  = 10-4,75  ⇒ x = 10-4,75 Hay [OH−] = 10-4,75 < 10-4,475.  Vậy khi thêm 1 ml dung dịch MgCl2 1M vào 100ml dung dịch NH3 1M và NH4Cl 1M thì không xuất hiện kết tủa Mg(OH)2. |  |
| **2.** | **a. Dung dịch HCl có pH = 4,0 ⇒ [H+] = [HCl] = 10-4M**  Sau khi trộn:    HCl → H+ + Cl-  5.10-5M 5.10-5M  CH3COOH CH3COO- + H+  C 0,05M 0 5.10-5M  ∆C x x x  [ ] 0,05-x x 5.10-5 + x    x = 8,991.10-4M (nhận)  x = -9,664.10-4M(loại)  pH = -lg[H+] = -lg(5.10-5 + x) = 3,023=3,02  **b. Gọi CA là nồng độ M của dung dịch CH3COOH**    C CA 0 0  ΔC x x x  [ ] CA – x x x  Với pH = 3,0 ⇒ x = 10-3M    Dung dịch KOH có pH = 11,0 ⇒ [OH-] = [KOH] =  Sau khi trộn:    Phản ứng 3,66.10-2 3,75.10-4 0 0  Sau phản ứng (3,66.10-2 – 3,75.10-4 )0 3,75.10-4 3,75.10-4   |  |  | | --- | --- | |  |  | | C  ΔC  [ ] | 0,036225 3,75.10-4 0  x x x  0,036225– x x+3,75.10-4 x |   Nên Ka= x(x+3,75.10-4)/(0,036225-x)=10-4,76 → x = 6,211.10-4 pH = 3,207=3,21  **c. Tương tự với câu trên:**   * Dung dịch CH3COOH có pH = 3,0 ứng với * Dung dịch HCOOH có pH = 3,0 ứng với nồng độ axit fomic     Sau khi trộn lẫn:    Bảo toàn điện tích : [H+]=[CH3COO-]+[HCOO-]  Ta có: h= C1Ka1/(Ka1+h)+ C2Ka2/(Ka2+h)  → h3+h2(Ka1+Ka2)+h(Ka1Ka2 –C1Ka1-C2Ka2 )-( C1Ka1Ka2 +C2 Ka1Ka2)=0  Ta có h= 9,997.10-4. Nên pH = 3,00 |  |
| **III** | **1,5+2** |  |
| **1.** | Theo giả thiết thì B chứa N2 và N2O  Ta có  **⇨ số mol e nhận để tạo ra 2 khí này là : 0,01(10+8) = 0,18 mol (I)**  ⇨ D có Al(NO3)3, Mg(NO3)2 có thể có NH4NO3.  NH4NO3 → N2O↑ + 2H2O  2 NH4NO3 → N2 ↑ + O2 ↑ + 4 H2O ↑  4Al(NO3)3 → 2Al2O3 + 12 NO2 ↑ + 3O2 ↑  2Mg(NO3)2 → 2MgO + 4 NO2 ↑ + O2 ↑  ⇨ E chỉ có Al2O3 và MgO.  + Gọi x, y lần lượt là số mol của Al và Mg ta có hệ :  ⇨ x = Al = 0,04 mol và Mg = 0,045 mol ⇨ **số mol e cho = 0,21 mol (II)**  + Từ (I, II) suy ra phải có NH4NO3. Từ đó dễ dàng tính được kết quả sau:  D gồm: Al(NO3)3 (8,52 gam) ; Mg(NO3)2 (6,66 gam) ; NH4NO3 (0,3 gam) = 15,48 gam. Hỗn hợp ban đầu có 50% lượng mỗi kim loại. |  |
| **2.** | + Khi A pư với NaOH thì nNaOH = 0,12 mol;n H2 = 0,12 mol. Suy ra NaOH dư  Al + NaOH + H2O → NaAlO2 + 3/2 H2.  Mol: 0,08 0,08 0,08 0,12  ⇨ Sau pư trên thì hh có: FeCO3 + Fe + Cu + 0,04 mol NaOH dư + 0,08 mol NaAlO2.  + Khi thêm vào 0,74 mol HCl vào thì:  NaOH + HCl → NaCl + H2O  Mol: 0,04 0,04  NaAlO2 + 4HCl + H2O → NaCl + AlCl3 + 3H2O  Mol: 0,08 0,32  ⇨ Số mol HCl còn lại sau 2 pư trên là 0,38 mol. B là hh khí nên B phải có CO2 + H2. C chắc chắn có Cu, có thể có FeCO3 + Fe. Mặt khác C + HNO3 → NO2 là khí duy nhất nên C không thể chứa FeCO3 ⇨ C có Cu và có thể có Fe (FeCO3 đã bị HCl hòa tan hết).  **TH1: Fe dư.** Gọi x là số mol FeCO3; y là số mol Fe bị hòa tan; z là số mol Fe dư, t là số mol Cu ta có: **116x + 56(y + z) + 64t = 20 – 0,08.27 = 17,84 (I)**  FeCO3 + 2HCl → FeCl2 + CO2↑ + H2O  Mol: x 2x x x  Fe + 2HCl → FeCl2 + H2↑  Mol: y 2y y y  ⇨ Số mol HCl = **2x + 2y = 0,38 (II)**  ⇨ B có x mol CO2 + y mol hiđro. Dựa vào pư của B với nước vôi trong ⇨ **x = 0,1 mol** **(III)**  ⇨ C có z mol Fe dư + t mol Cu ⇨ **3z + 2t = 1,12/22,4 (IV)**  ⇨ x = 0,1 mol; y = 0,09 mol; z = 0,01 mol và t = 0,01 mol.  Vậy A có: 0,1.116=11,6 gam FeCO3 + 0,1.56=5,6 gam Fe + 0,01.64=6,4 gam Cu + 0,08.27=2,16gam Al  + Tính tiếp ta được giá trị của m=mCuO+mFe2O3=0,01.80+0,01.160/2 = 1,6 gam.  **TH2: Fe hết** ⇨ C chỉ có Cu ⇨ số molCu = ½ NO2 = 0,025 mol.  ⇨ A có 0,1.1z16=11,6 gam FeCO3 + 0,025.64=1,6 gam Cu + 0,08.27=2,16gam Al+ (20-11,6-1,6-2,16=4,64)gam Fe  ⇨ tính được m =mCuO =0,025.80= 2 gam. |  |
| **IV** | **2,5** |  |
|  | CxHy + m AgNO3 + m NH3 → CxHy-mAgm + m NH4NO3 .  0,02 mol 0,02/m mol  → m↓ = 3,18 = (0,02/m)(12x+y+107m) → 12x+ y = 52m  Do MHDC < 100 nên m=1, x=4, y=4.  Vậy 1 chất C4H4 : CH2=CH-C≡CH: 0,02 mol  Ta có sơ đồ  CO2 + Ca(OH)2 (0,111mol) →  Nên 100x+(0,111-x)100+(0,111-x)197=20,95 → x= 0,061 → nCO2= 0,061+2(0,111-0,061)= 0,161  → nH2O = (0,061.100+ 3,108-0,161.44)/18=0,118  + Hai HDC còn lại cháy cho: nCO2=0, 161-0,02.4=0,081; nH2O= 0,118-0,02.2=0,078  Số Ctb = 0,081/0,027= 3  Do trong X có 2 HDC có cùng số C nên có các TH sau  + TH1: 2 HDC còn lại có cùng 3C  nBr2 = 0,09-0,02.3=0,03 > 0,027 nên có C3H4  còn lại là C3H8 hoặc C3H6  - C3H8: a ; C3H4:b  - C3H6: a ; C3H4:b  + TH2: 1 HDC còn lại có cùng 4C, HDC còn lại là 1C hoặc 2C  - C4Hc:x ; C2Hd: y  nên 0,0135c/2+0,0135d/2=0,078 →c+d=11,55 loại  - C4Hc:x ; CH4: y  nên 0,018c/2+0,009.4/2=0,078 →c=6,67 loại  Kết luận : CH2=CH-C≡CH CH2=C=CH2 C3H6 hoặc C3H8 |  |
| **V** | **1,5+2,5** |  |
| **1**. | a. C6H10  = 2  X phản ứng với H2 theo tỉ lệ 1 : 1 nên X phải có 1 vòng 5,6 cạnh và 1 liên kết đôi  Khi oxi hóa X thu được sản phẩm chứa 6 cacbon nên X có 1 vòng 6 cạnh không nhánh  - Công thức cấu tạo của X là:  xclohexen  5 + 8KMnO4+ 12H2SO4 5 HOOC(CH2)4COOH +4K2SO4+8MnSO4+12H2O.    b. Phản ứng:  **3**  + 2KMnO4 + 4H2O 3 + 2MnO2 + 2KOH. |  |
| **2.** | a. nCa(OH)2 = 0,115 mol  CO2 + Ca(OH)2 (0,115mol) →  Nên 100x+(0,115-x)100+(0,115-x)197=24,305 → x= 0,05 → nCO2= 0,05+2(0,115-0,05)= 0,18  → nH2O = (0,05.100+ 5,08-0,18.44)/18=0,12  - Gọi công thức phân tử của A là CxHy:  CxHy + O2 xCO2 + H2O  0,02 0,02x 0,01y  Ta có: 0,02x = 0,18 x = 9 và 0,01y = 0,12  y = 12  Công thức phân tử của A, B, C là C9H12, = 4.  b. Theo giả thiết thì A, B, C phải là dẫn xuất của benzen vì chúng không làm mất màu dung dịch Br2.  \* A, B qua dung dịch KMnO4/H+ thu được C9H6O6 nên A, B phải có 3 nhánh CH3; C cho C8H6O4 nên C có 2 nhánh trên vòng benzen (1 nhánh –CH3 và 1 nhánh –C2H5).  - Khi đun nóng với Br2/Fe thì A cho 1 sản phẩm monobrom còn B, C cho 2 sản phẩm monobrom nên công thức cấu tạo của A, B, C là:    (A) (B) (C)  Các phản ứng xẩy ra  **5**+ 18KMnO4 + 27H2SO4 **5**+9K2SO4+18KMnO4+42H2O.  **5**+18KMnO4+27H2SO4 **5**+ 9K2SO4+18KMnO4+42H2O.  **5**+18KMnO4+27H2SO4 **5**+5CO2+18MnSO4 + 9K2SO4 + 42H2O  + Br2  + HBr  + Br2  hoặc + HBr  + Br2  hoặc + HBr |  |
| **VI** | **2(0,5+1+0,5)+1,5** |  |
| **1.** | a) Đặt a là số mol N2O4 có ban đầu,  α là độ phân li của N2O4 ở toC  xét cân bằng: N­2O4  2NO2  số mol ban đầu a 0  số mol chuyển hóa aα 2aα  số mol lúc cân bằng a(1 - α) 2aα  Tổng số mol khí tại thời điểm cân bằng là a(1 + α)  Khối lượng mol trung bình của hỗn hợp khí:    - ở 35oC thì  = 72,45 → = 72,45 →α = 0,270 hay 27%  - ở 45oC thì  = 66,8 α = 0,377 hay 37,7%  b) Ta có Kc =  V là thể tích (lít) bình chứa khí  Và PV = nS. RT → RT =  Thay RT, Kc vào biểu thức KP = Kc. ở đây  Δn = 1 → KP =  ở 35oC thì α = 0,27 → KP = 0,315  ở 45oC thì α = 0,377 →  = 0,663  c) Vì khi tăng nhiệt độ từ 35oC → 45oC thì độ điện li α của N2O4 tăng (hay KP tăng) → Chứng tỏ khi nhiệt độ tăng thì cân bằng chuyển sang chiều thuận (phản ứng tạo NO2) do đó theo nguyên lí cân bằng Lơ Satơliê (Le Chatelier) thì phản ứng thuận thu nhiệt. |  |
| **2.** | a. P : 1s22s22p63s23p3 ; As : 1s22s22p63s23p63d104s24p3  P và As đều có 5 electron hóa trị và đã có 3 electron độc thân trong XH3  XH3 hình tháp tam giác,  b. góc HPH > góc AsH, vì độ âm điện của nguyên tử trung tâm P lớn hơn so với As nên các cặp e liên kết P-H gần nhau hơn so với As-H lực đẩy mạnh hơn.  c. không phân cực    Phân cực    2 chất đầu sau có cấu tạo bất đối xứng nên phân cực |  |