

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT
NĂM 2016**

ĐỀ THI CHÍNH THỨC

Môn: **HOÁ HỌC**

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

Ngày thi thứ nhất: **06/01/2016**

(Đề thi có 03 trang, gồm 06 câu)

Cho: H = 1; C = 12; O = 16; Na = 23; Cl = 35,5; K = 39; Cr = 52; Mn = 55; Fe = 56; Ni = 58; Co = 59;
T(K) = t(°C) + 273; R = 8,314 J·mol⁻¹·K⁻¹ = 0,082 atm·L·mol⁻¹·K⁻¹; F = 96500 C·mol⁻¹;

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}; \text{ Ở } 298 \text{ K: } \frac{RT}{nF} \ln = \frac{0,0592}{n} \lg.$$

Câu I (3,0 điểm)

1. Ở điều kiện chuẩn, tại 298 K, entanpi của các phản ứng và entropi của các chất như sau:

Số TT Phản ứng	Phản ứng	$\Delta_f H_{298}^0$ (kJ)
1	$2\text{NH}_3 + 3\text{N}_2\text{O} \rightarrow 4\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	-1011
2	$\text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-317
3	$2\text{NH}_3 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-143
4	$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	-286

Chất	N_2H_4	H_2O	N_2	O_2
S_{298}^0 (J/K.mol)	240	66,6	191	205

- a) Tính entanpi tạo thành $\Delta_f H_{298}^0$ của N_2H_4 , N_2O và NH_3 .
b) Viết phương trình của phản ứng oxi hóa hoàn toàn (đốt cháy) hidrazin tạo thành N_2 và H_2O .
Tính nhiệt đẳng áp (Q_p) ở 298 K, ΔG_{298}^0 và hằng số cân bằng K của phản ứng oxi hóa hidrazin.
c) Nếu hỗn hợp ban đầu gồm 2 mol NH_3 và 0,5 mol O_2 thì nhiệt đẳng tích (Q_v) của phản ứng (3) là bao nhiêu?

2. Urani tự nhiên chứa khoảng 99,3% $^{238}_{92}\text{U}$; 0,7% $^{235}_{92}\text{U}$ (về khối lượng) cùng với lượng nhỏ các đồng vị phóng xạ là sản phẩm phân rã của các đồng vị trên, như $^{226}_{88}\text{Ra}$, $^{210}_{84}\text{Po}$, ... Một mẫu quặng urani có khối lượng 10 kg lấy từ mỏ Nông Sơn (Quảng Nam) có hoạt độ phóng xạ của $^{226}_{88}\text{Ra}$ bằng $7,51 \cdot 10^4$ Bq.

a) Hoạt độ phóng xạ của $^{238}_{92}\text{U}$, $^{210}_{84}\text{Po}$ và $^{235}_{92}\text{U}$ trong mẫu quặng nói trên bằng bao nhiêu? Cho rằng có cân bằng thế kỉ giữa các đồng vị phóng xạ khởi đầu các họ phóng xạ tự nhiên và các con cháu của chúng. Cho chu kì bán rã của $^{238}_{92}\text{U}$ bằng $4,47 \cdot 10^9$ năm, của $^{226}_{88}\text{Ra}$ bằng 1620 năm, của $^{235}_{92}\text{U}$ bằng $7,038 \cdot 10^8$ năm (1 năm có 365 ngày).

b) Ước tính trung bình cho rằng sự phân hạch 1 kg $^{235}_{92}\text{U}$ sinh ra $6,55 \cdot 10^{10}$ kJ. Tính xem trong bao nhiêu kg quặng urani nói trên chứa một lượng $^{235}_{92}\text{U}$ có sự phân hạch tỏa ra năng lượng bằng $1,82 \cdot 10^8$ kWh.

Câu II (3,0 điểm)

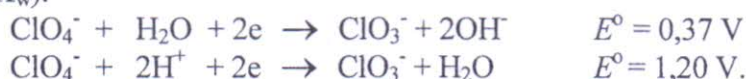
1. Năm 1976, J.L. Clark người Mỹ phát minh ra dạng pin ướt có sức điện động E_T khá ổn định cỡ 1,434 V, ngày nay được sử dụng trong các thiết bị điện tử. Dựa trên nguyên tắc chung, thiết lập một pin gồm một cực hỗn hống (amalgam) Zn 10% nhúng trong dung dịch bão hòa của $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; điện cực còn lại tạo lập bởi Hg_2SO_4 và $\text{Hg}(l)$. Từ các dữ kiện đã cho hãy:

- a) Thiết lập sơ đồ pin Clark, chỉ rõ catot và anot. Viết các phương trình phản ứng xảy ra trên các điện cực và phản ứng tổng cộng xảy ra trong pin.
b) Tính nhiệt phản ứng theo kJ ở 25°C.
c) Dựa vào các số liệu tính toán thu được, nhận xét về hướng của phản ứng xảy ra trong pin.

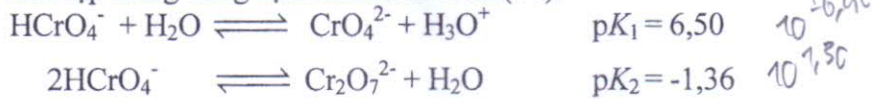
Cho biết, sức điện động E_T được tính theo biểu thức sau:

$$E_T(\text{V}) = 1,4328 - 0,00119(T - 288) - 0,000007(T - 288)^2$$

2. a) Sử dụng các bán phản ứng và thế điện cực chuẩn dưới đây đối với nguyên tố clo để tính tích số ion của nước (K_w):

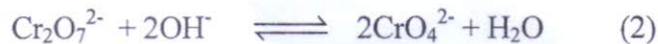


b) Kali dicromat là một trong những tác nhân tạo kết tủa, được sử dụng rộng rãi. Những cân bằng dưới đây được thiết lập trong dung dịch nước của crom(VI):



Bỏ qua các cân bằng khác liên quan đến crom. Giả sử tất cả hệ số hoạt độ đều bằng 1 (nghĩa là có thể sử dụng nồng độ để tính hằng số cân bằng).

Dùng kết quả tích số ion của nước (K_w) tính được ở ý a), tính hằng số cân bằng của các phản ứng dưới đây:



Trong trường hợp không tính được K_w của nước ở ý a), lấy $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ để tính.

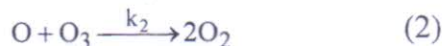
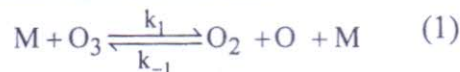
c) Tích số tan của BaCrO_4 là $K_s = 1,2 \cdot 10^{-10}$. BaCr_2O_7 tan dễ dàng trong nước. Cân bằng của phản ứng (2) sẽ chuyển dời theo chiều nào khi thêm các tác nhân sau vào dung dịch tương đối đậm đặc của $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?

i) KOH; ii) HCl; iii) BaCl_2 ; iv) H_2O .

Câu III (3,5 điểm)

1. Cho phản ứng phân hủy ozon ở pha khí: $2\text{O}_3 \xrightarrow{k} 3\text{O}_2$ (*)

Phản ứng này được xem như tuân theo cơ chế sau:



Ở đây M là phân tử khí trơ nào đó có khả năng trao đổi năng lượng với ozon khi va chạm, trong khi bản thân nó không đổi. Biết rằng tốc độ phản ứng (2) lớn hơn rất nhiều so với tốc độ phản ứng thuận và tốc độ phản ứng nghịch trong cân bằng (1) ($v_2 \gg v_{-1}$ và $v_2 \gg v_1$).

a) Có thể áp dụng nguyên lý nồng độ ổn định đối với nguyên tử O được không? Tại sao?

b) Xác định biểu thức vận tốc phản ứng (*) và biểu diễn hằng số tốc độ phản ứng tổng quát (k) theo các hằng số tốc độ thành phần.

2) Dung dịch X gồm FeSO_4 $2 \cdot 10^{-2}$ M, MnSO_4 $4 \cdot 10^{-2}$ M, H_2SO_4 1 M. Cho 1 mL dung dịch Br_2 $2 \cdot 10^{-2}$ M vào 1 mL dung dịch X, thu được dung dịch Y. Thêm dần 2 mL dung dịch AgNO_3 0,2 M vào dung dịch Y thu được dung dịch Z.

a) Viết các phương trình phản ứng xảy ra và mô tả các hiện tượng kèm theo.

b) Tính nồng độ cân bằng của các ion trong dung dịch Z.

Cho: $E^\circ_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-} = 1,085$ V; $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771$ V; $E^\circ_{\text{MnO}_2, \text{H}^+/\text{Mn}^{2+}} = 1,23$ V;

$K_{s, \text{AgBr}} = 10^{-12,3}$. Coi H_2SO_4 phân li hoàn toàn.

Câu IV (4,0 điểm)

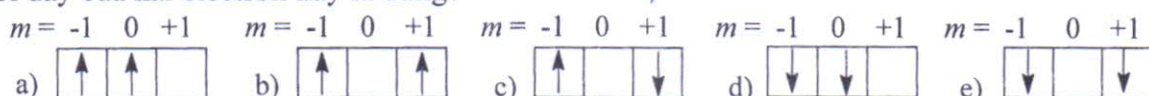
1. Đối với nguyên tử H và những ion chỉ có 1 electron thì năng lượng của electron được xác định theo biểu thức: $E_n = E_H \frac{Z^2}{n^2}$, với $E_H = -2,178 \cdot 10^{-18}$ J và Z là số hiệu nguyên tử, n là số lượng tử chính.

Xác định năng lượng ion hóa theo kJ/mol của nguyên tử H và những ion một electron sau:

a) H; b) He^+ ; c) Li^{2+} ; d) C^{5+} ; e) Fe^{25+}

Giải thích sự biến thiên của các giá trị năng lượng ion hóa khi đi từ nguyên tử H đến ion Fe^{25+} .

2. Một nguyên tử ở trạng thái cơ bản có phân lớp electron ngoài cùng là $2p^2$. Cách biểu diễn nào dưới đây của hai electron này là đúng?



3. Electron cuối cùng trong nguyên tố A có các số lượng tử $n = 2$; $m = -1$; $m_s = +1/2$. Số electron độc thân của nguyên tố X ở trạng thái cơ bản thuộc phân lớp 4d hoặc 5s cũng bằng số

electron độc thân của A. Có bao nhiêu nguyên tố X thỏa mãn đủ kiện trên, đó là những nguyên tố nào (có thể sử dụng bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học để trả lời)?

Electron của ion He^+ ở trạng thái kích thích có giá trị số lượng tử chính bằng số lượng tử phụ của phân lớp chứa electron độc thân của nguyên tố X. Năng lượng của electron này ở He^+ bằng năng lượng của electron ở trạng thái cơ bản của nguyên tử H. Xác định chính xác nguyên tố X.

4. Ion C_2^{2-} tồn tại trong một số hợp chất, ví dụ CaC_2 .

a) Viết cấu hình electron của phân tử C_2 và ion C_2^{2-} theo lý thuyết MO.

b) So sánh độ bền liên kết, độ dài liên kết của C_2 và ion C_2^{2-} . Giải thích.

c) So sánh năng lượng ion hóa thứ nhất (I_1) của C_2 , C_2^{2-} và nguyên tử C. Giải thích.

Câu V (3,0 điểm)

1. a) Thực nghiệm đã xác nhận tính dẫn điện tốt của bạc (Ag), đồng (Cu) và vàng (Au). Dựa vào cấu tạo nguyên tử, giải thích kết quả đó.

b) Thực tế, có thể dùng các kim loại nhóm IA vào việc dẫn điện được không? Tại sao?

2. Một hợp kim gồm Cr, Fe, Co và Ni. Người ta phân tích hàm lượng các kim loại trong mẫu hợp kim theo quy trình sau. Cân 1,40 gam hợp kim, hòa tan hết vào dung dịch HNO_3 đặc, nóng, rồi thêm NaOH dư vào thu được dung dịch A và kết tủa B. Lọc tách kết tủa, rồi thêm dung dịch H_2O_2 dư vào dung dịch nước lọc, cô cạn. Lấy chất rắn thu được hòa tan hoàn toàn trong dung dịch H_2SO_4 loãng. Thêm một lượng dư KI vào dung dịch vừa thu được. Sau khi phản ứng xảy ra hoàn toàn, chuẩn độ lượng I_2 sinh ra bằng dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2 M thấy tốn hết 30,0 mL. Kết tủa B được khuấy đều trong dung dịch NH_3 dư tới phản ứng hoàn toàn, thu được kết tủa C và dung dịch D. Nung kết tủa C trong không khí ở 400°C đến khối lượng không đổi thì thu được 0,96 g chất rắn E. Thêm lượng dư KOH và $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ vào dung dịch D, đun nóng tới phản ứng hoàn toàn thì thu được một oxit màu đen F có khối lượng 0,81 gam và dung dịch G. Hòa tan hết 0,81 gam chất F trong dung dịch HNO_3 , thu được dung dịch H và 100,8 mL khí không màu I (điều kiện tiêu chuẩn).

Viết các phương trình phản ứng xảy ra và xác định % về khối lượng các nguyên tố trong mẫu hợp kim trên.

Câu VI (3,5 điểm)

Nồng độ đường trong máu có thể được xác định bằng phương pháp Hagedorn - Jensen. Phương pháp này dựa vào phản ứng của $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ oxi hóa glucosơ thành axit gluconic. Quy trình phân tích như sau: Lấy 0,20 mL mẫu máu cho vào bình tam giác, thêm 5,00 mL dung dịch $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (natri hexaxiano ferat (III)) 4,012 mmol/L rồi đun cách thủy, thu được dung dịch A. Thêm lần lượt các dung dịch KI dư, ZnCl_2 dư và CH_3COOH vào dung dịch A. Sau khi các phản ứng xảy ra hoàn toàn, lượng I_2 sinh ra được chuẩn độ bằng dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 4,00 mmol/L. Giả thiết rằng các thành phần khác trong máu không ảnh hưởng đến kết quả thí nghiệm.

a) Viết các phương trình phản ứng xảy ra theo qui trình trên.

b) Tại sao không thể dùng các muối sắt(III) khác như FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$,... để thay cho muối phức $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ trong thí nghiệm trên. Cho biết pH của máu là 7,4.

c) Tính hằng số cân bằng của phản ứng: $2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + 3\text{I}^- \rightleftharpoons 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{I}_3^-$, từ đó cho biết vai trò của ZnCl_2 trong quy trình trên.

d) Tính nồng độ (mg/mL) của glucosơ có trong mẫu máu, biết rằng phép chuẩn độ cần 3,28 mL dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ để đạt tới điểm tương đương.

Cho biết: $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{I}_3^-/3\text{I}^-} = 0,5355 \text{ V}$

Các phức $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ và $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ có hằng số bền tổng cộng lần lượt là 10^{42} và 10^{35} .

----- HẾT -----

* Thí sinh không được sử dụng tài liệu;

* Cán bộ coi thi không giải thích gì thêm.

Môn: **HOÁ HỌC**

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

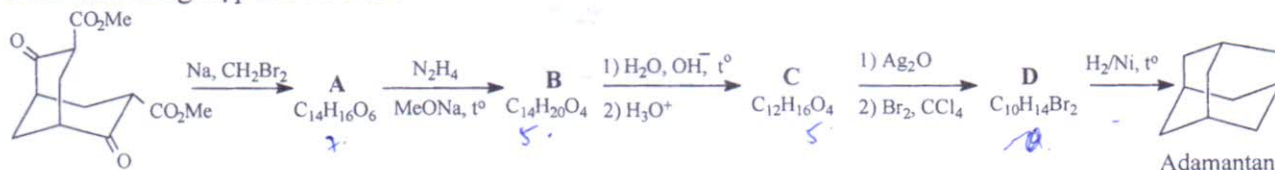
Ngày thi thứ hai: **07/01/2016**

(Đề thi có 03 trang, gồm 05 câu)

Một số kí hiệu viết tắt: Me: methyl, Et: etyl, *n*-Bu: *n*-butyl, *t*-Bu: *tert*-butyl, Ph: phenyl, Py: piridin, *m*-CPBA: axit *m*-clopebenzoic, Bn: benzyl, PCC: piridini clocromat, đ: đặc, xt: xúc tác.

Câu I (3,5 điểm)

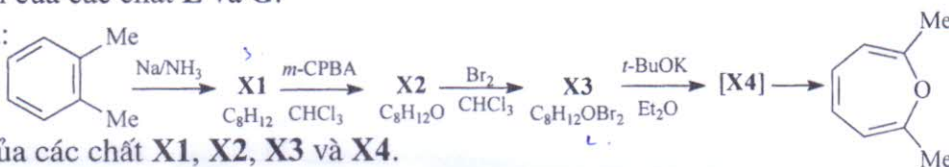
1. Adamantan (được đặt theo từ *adamas* trong tiếng Hi Lạp có nghĩa là kim cương) được Prelog và Seiweirth tổng hợp theo sơ đồ:



Hãy cho biết cấu trúc của các chất **A**, **B**, **C** và **D**.

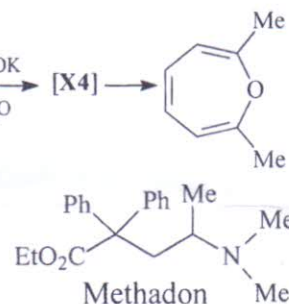
2. Chất **E** và **G** có cùng công thức phân tử $C_{10}H_{14}$. Chất **E** không làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực, không bị oxi hóa bằng $KMnO_4$ trong môi trường kiềm. Chất **G** làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực; khi bị oxi hóa bằng $KMnO_4$ trong môi trường kiềm, **G** cho muối của axit benzoic. Viết công thức và gọi tên của các chất **E** và **G**.

3. Cho sơ đồ chuyển hóa:



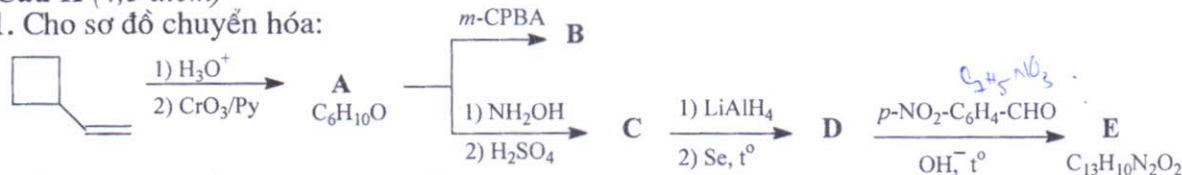
Viết công thức cấu tạo của các chất **X1**, **X2**, **X3** và **X4**.

4. Methadon là chất được dùng làm thuốc cai nghiện ma túy phổ biến hiện nay. Từ Me_2NH , Ph_2CH-CN , $EtOH$, $CH_2=CH-CH_3$ và các chất vô cơ cần thiết khác, viết sơ đồ tổng hợp methadon (bỏ qua yếu tố lập thể).



Câu II (4,5 điểm)

1. Cho sơ đồ chuyển hóa:



Viết công thức cấu tạo của các chất **A**, **B**, **C**, **D** và **E**. Biết **B** là một δ -lacton.

2. Este có thể bị thủy phân trong môi trường kiềm, trung tính và axit.

a) Viết cơ chế thủy phân etyl axetat trong môi trường kiềm, trung tính và axit.

b) Người ta nghiên cứu động học của phản ứng thủy phân 4-nitrophenyl axetat như sau: Nhỏ một giọt (0,02 mL) dung dịch 4-nitrophenyl axetat nồng độ 0,01 M (loãng, gần như không màu) vào 4 mL dung dịch đệm X (pH = 10, không màu), khuấy đều, thu được dung dịch Y có màu vàng xuất hiện. Chiếu một chùm tia sáng đơn sắc có bước sóng 400 nm qua dung dịch Y đựng trong cuvet có chiều dày 1 cm. Đo độ hấp thụ quang A của dung dịch Y theo thời gian t , thu được kết quả như sau:

$t(s)$	60	120	180	240	300	360	420	600	720	810	900	1200	5950	6000
A	0,11	0,19	0,26	0,31	0,35	0,39	0,42	0,50	0,54	0,57	0,59	0,64	0,90	0,90

Giải thích tại sao dung dịch Y có màu vàng và tính nồng độ ($mol \cdot L^{-1}$) của 4-nitrophenyl axetat trong dung dịch Y tại $t = 300$ s. Xác định độ hấp thụ quang của dung dịch Y tại $t = 1000$ s.

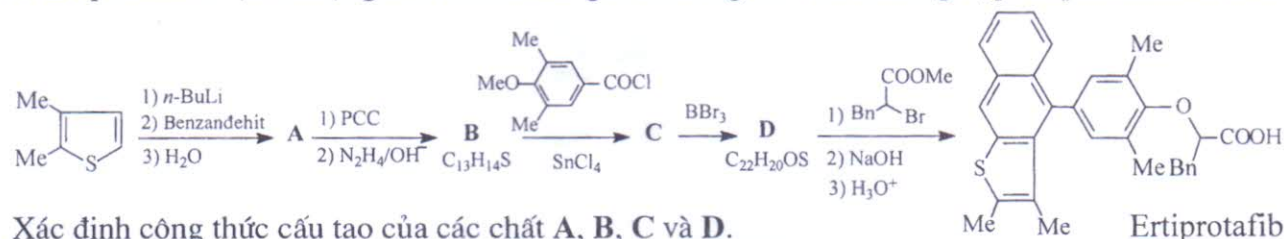
c) Nếu trong thí nghiệm ở câu (b) sử dụng X là dung dịch đệm có pH = 7,65 (không màu) thì sau khi hệ đạt đến trạng thái cân bằng, dung dịch Y có độ hấp thụ quang là bao nhiêu?

Cho biết: Độ hấp thụ quang A của dung dịch loãng phụ thuộc vào nồng độ C ($mol \cdot L^{-1}$) của chất hấp thụ trong dung dịch, chiều dày lớp dung dịch l (cm), hệ số hấp thụ mol ϵ ($L \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$) đặc trưng cho bản chất của chất hấp thụ và tuân theo định luật Lambert - Beer: $A = \epsilon l C$; 4-nitrophenyl axetat hấp thụ quang không đáng kể ở bước sóng 400 nm; dung môi sử dụng trong các thí nghiệm là nước; trong nước, pK_a của 4-nitrophenol là 7,15.

3. Tamoxifen được sử dụng để sản xuất thuốc Nolvadex điều trị ung thư vú. Để tổng hợp tamoxifen người ta làm như sau: Cho axit phenylaxetic tương tác với PCl_5 rồi phản ứng với metoxibenzen trong sự có mặt của SnCl_4 , thu được chất **G**. Chất **G** phản ứng với EtI có mặt NaH tạo thành chất **H**. Chất **H** tác dụng với EtSLi (hoặc BBr_3), thu được chất **I** ($\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$). Sau khi kiểm hóa, cho **I** phản ứng với 1,2-dicloetan, thu được chất **K** ($\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{Cl}$). Chất **K** phản ứng với phenyl magie bromua, sau đó sản phẩm tạo thành được xử lý trong môi trường axit loãng, thu được chất **L** ($\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{Cl}$). Dưới tác dụng của HCl trong metanol, **L** chuyển thành chất **M**. Amin hóa **M** bằng Me_2NH , thu được tamoxifen có công thức $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{NO}$. Xác định công thức cấu tạo của các chất **G**, **H**, **I**, **K**, **L**, **M** và tamoxifen.

Câu III (4,5 điểm)

1. Ertiprotafib được sử dụng làm thuốc kháng tế bào ung thư. Sơ đồ tổng hợp ertiprotafib như sau:



Xác định công thức cấu tạo của các chất **A**, **B**, **C** và **D**.

2. Chất **E** ($\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{NO}_{11}$) được tách ra từ một loài sao biển. Thủy phân **E** nhờ enzyme β -glucosidaza, thu được chất **G** ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$, thuộc dãy D) và chất **H**. Cho **E** phản ứng với $\text{MeI}/\text{Ag}_2\text{O}$ dư, sau đó sản phẩm được thủy phân trong môi trường axit, thu được axit (2*S*,3*R*)-3-hidroxi-1-metylpirolidin-2-carboxylic, chất **F** ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_5$) và chất **I** ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_5$). Khi oxi hóa **F** và **I** bởi HNO_3 , thì từ **F** thu được hỗn hợp axit trong đó có axit axetic và axit (2*S*,3*S*)-2,3-dimetoxibutandioic (-**T**), còn từ **I** tạo thành axit axetic, axit (2*R*,3*R*)-2,3-dimetoxibutandioic (+**T**) và axit 2,3,4-trimetoxipentandioic không quang hoạt (chất **K**). Đun nóng **H**, thu được chất **L** ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$). Biết pirolidin là dị vòng no nằm cạnh chứa 1 nguyên tử nitơ.

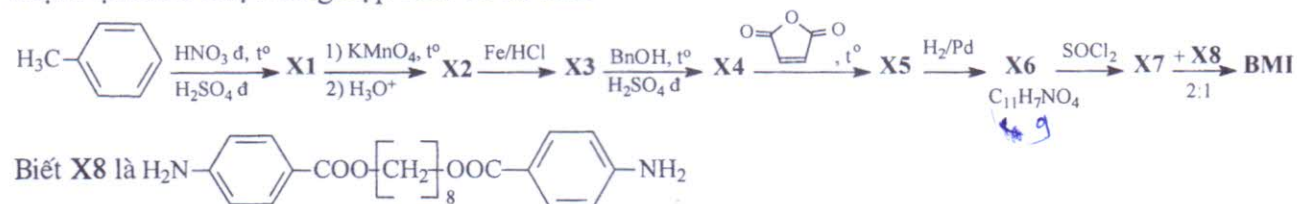
a) Vẽ công thức lập thể của chất **K** và chỉ rõ yếu tố đối xứng trong cấu trúc của **K**.

b) Vẽ công thức chiếu Fisor của **F** và **I**, ghi rõ cấu hình tuyệt đối của các nguyên tử cacbon bất đối.

c) Xác định cấu trúc của **H**, **L** và cho biết **L** có quang hoạt không?

d) Xác định cấu trúc của **E** và vẽ công thức phối cảnh của **E**.

3. Bismaleimit tinh thể lỏng (**BMI**) được sử dụng trong công nghệ điện tử, hàng không vũ trụ,... Một loại **BMI** được tổng hợp theo sơ đồ sau:



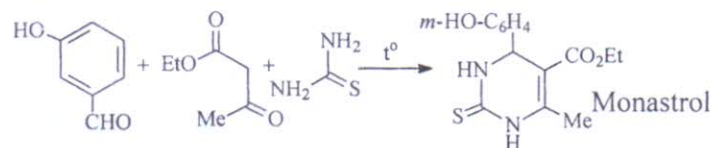
a) Xác định công thức cấu tạo của các chất **X1**, **X2**, **X3**, **X4**, **X5**, **X6**, **X7** và **BMI**.

b) Viết sơ đồ tổng hợp chất **X8** từ **X3**, octametylen dibromua và các chất cần thiết khác.

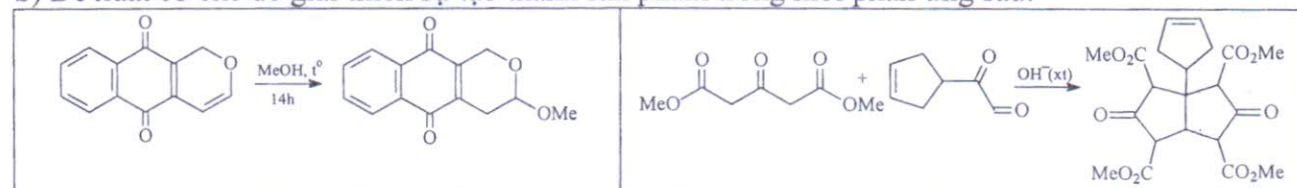
Câu IV (3,5 điểm)

1. a) Monastrol được dùng làm thuốc ức chế sự phân bào của các tế bào ung thư.

Trong công nghiệp, monastrol được tổng hợp bằng cách sử dụng phản ứng đa tác nhân theo sơ đồ hình trên. Hãy đề xuất cơ chế để giải thích sự tạo thành sản phẩm của phản ứng.

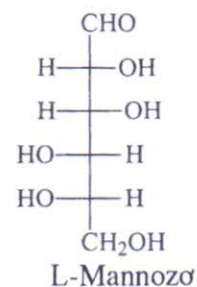
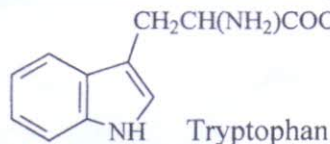
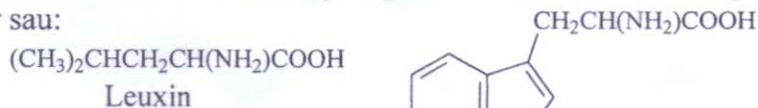


b) Đề xuất cơ chế để giải thích sự tạo thành sản phẩm trong mỗi phản ứng sau:



2. Phosphoramidon (chất **H**) là chất ức chế enzyme thermolysin, một enzyme thuộc nhóm proteaza. Chất **H** là một muối dinatri có công thức $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{Na}_2\text{PO}_{10}$. Tiến hành phân cắt chất **H**, thu được dipeptit leuxyltryptophan (chất **I**), L-rhamanozơ (chất **K**) và muối NaH_2PO_4 . Đầu N của dipeptit **I**

được nối với phân đoạn photphat bằng liên kết N-P. Nhóm photphat liên kết với đơn vị **K** qua liên kết este. Metyl hóa hoàn toàn **H** rồi thủy phân sản phẩm, thu được 2,3,4-tri-*O*-metyl-L-rhamanozo và các sản phẩm khác không phải là glucit. Oxi hóa **K** bằng axit nitric loãng, thu được axit monocarboxylic $C_6H_{12}O_6$ có mạch cacbon không phân nhánh. Đơn vị **K** trong phosphoramidon chứa các nguyên tử C2, C3, C4, C5 có cấu hình tuyệt đối giống như các vị trí cacbon tương ứng trong L-mannozo và có cấu hình C1 là 1*R*. Viết công thức chiếu Fischer của **K** và cấu trúc của phosphoramidon. Cho biết công thức của một số chất như sau:



Câu V (4,0 điểm)

1. Để xác định tích số tan của Hg_2I_2 , một mẫu Hg_2I_2 được điều chế, trong đó iot tồn tại dưới dạng ^{131}I phóng xạ. Đếm tốc độ phóng xạ của mẫu Hg_2I_2 thì thấy cứ 1 mol nguyên tử iot trong mỗi phút có $5,0 \cdot 10^{11}$ phân rã. Sau đó, lấy một lượng dư Hg_2I_2 cho vào nước, khuấy đều đến bão hòa. Lấy ra 150 mL mẫu dung dịch bão hòa đó, đo tốc độ phân rã được 33 phân rã/phút.

a) Viết phương trình cân bằng hòa tan của $Hg_2I_2(r)$ trong nước. Tại sao thủy ngân tồn tại ở dạng Hg_2^{2+} .

b) Dựa vào các dữ kiện đã cho, tính tích số tan của Hg_2I_2 .

2. Trong các dạng năng lượng bền vững, hiđro là nguồn năng lượng phong phú và dồi dào. Cách sử dụng hiđro hiệu quả nhất là tạo điện năng từ pin nhiên liệu. Xét một pin nhiên liệu được tạo ra từ hai điện cực $2H^+(aq)/H_2(k)$ và $O_2(k), H^+(aq)/H_2O(l)$ với các giá trị thế điện cực chuẩn (tại $p = 1 \text{ atm}$, $T = 298 \text{ K}$) tương ứng là 0,00 V và 1,23 V.

a) Viết các phương trình phản ứng xảy ra ở mỗi điện cực (anot và catot) và phản ứng tổng quát xảy ra khi pin hoạt động (các hệ số tối giản). Tính E_{pin}^0 .

b) Thế điện cực của pin phụ thuộc vào nhiều yếu tố như nồng độ, áp suất và nhiệt độ. Trong khoảng nhiệt độ hẹp, biến thiên thế điện cực chuẩn của pin có thể biểu diễn bằng hệ thức: $nF \frac{\Delta E^0}{\Delta T} = \Delta S^0$ (1)

Bằng các kiến thức nhiệt động học đã biết, chứng minh hệ thức (1).

c) Cho pin nhiên liệu đề cập ở phần đầu với nồng độ và áp suất ban đầu của các chất như sau: $[H^+]$ (ở mỗi điện cực) = 1 M; $p(H_2) = 0,95 \text{ atm}$; $p(O_2) = 1,1 \text{ atm}$. Tính E_{pin} khi pin hoạt động ở 40°C .

Cho biết entropi ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$) của $H_2(k)$, $O_2(k)$ và $H_2O(l)$ lần lượt là: 130,7; 205,2; 70,0.

d) Tính công có ích cực đại (kJ) sinh ra bởi pin trên, biết trong quá trình hoạt động pin trên đã sinh ra 4 mol H_2O .

Cho: $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $T(K) = t(^{\circ}\text{C}) + 273$; $F = 96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

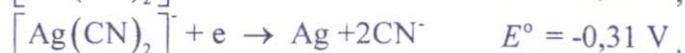
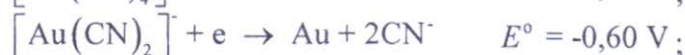
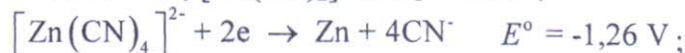
3. Vàng thường có trong các loại đá, được tách bằng cách cho đá nghiền tác dụng với dung dịch NaCN có sục không khí. Trong quá trình này, vàng chuyển thành $[Au(CN)_2]^-$ tan trong nước (Phản ứng 1). Khi đạt đến cân bằng, phần dung dịch được lấy ra, vàng được thu hồi bằng cách cho phức vàng tác dụng với kẽm và kẽm được chuyển thành $[Zn(CN)_4]^{2-}$ (Phản ứng 2).

a) Viết và cân bằng phương trình ion của các phản ứng (1) và (2).

b) Vàng trong tự nhiên thường ở dạng hợp kim với bạc. Bạc cũng bị oxi hóa bởi dung dịch NaCN có sục không khí tạo thành $[Ag(CN)_2]^-$. Dung dịch có thể tích 500 lít chứa $[Au(CN)_2]^-$ 0,01 M và $[Ag(CN)_2]^-$ 0,003 M được cho bay hơi đến khi chỉ còn 1/3 thể tích ban đầu và được xử lí bằng 39,65 g Zn. Hãy tính nồng độ $[Au(CN)_2]^-$ và $[Ag(CN)_2]^-$ sau khi phản ứng xảy ra hoàn toàn.

c) $[Au(CN)_2]^-$ là một phức bền trong một số điều kiện nhất định. Nồng độ của NaCN là bao nhiêu để giữ được 99% theo số mol của vàng trong dung dịch ở dạng phức xianua.

Cho: $Zn = 65$; $[Au(CN)_2]^-$ có $K_f = 4 \cdot 10^{28}$;



----- HẾT -----

* Thí sinh không được sử dụng tài liệu;

* Cán bộ coi thi không giải thích gì thêm.

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT
ĐỀ THI CHÍNH THỨC**

NĂM 2016

Môn thi: **THỰC HÀNH HÓA HỌC**

Thời gian làm bài: **90 phút** (không kể thời gian giao đề)

Ngày thi: **08/01/2016**

HƯỚNG DẪN DÀNH CHO CÁN BỘ CHUẨN BỊ THỰC HÀNH

I. Kiểm tra dụng cụ

Cán bộ chuẩn bị thực hành kiểm tra bộ dụng cụ của mỗi thí sinh theo danh mục sau:

- + 01 cốc thủy tinh 250 mL (để đựng dung dịch chất chuẩn);
- + 01 áo choàng (mặc khi làm thí nghiệm);
- + 01 giá và kẹp buret;
- + 01 buret 25 mL;
- + 01 pipet 10 mL;
- + 01 quả bóp cao su;
- + 01 bình tam giác 250 mL;
- + 01 bình xịt tia nước (đã có sẵn nước cất);
- + 01 đĩa thủy tinh để lấy 1 giọt hoặc 1/2 giọt dung dịch từ buret (nếu cần);
- + 01 bình định mức 100 mL;
- + 01 cốc thủy tinh 150 mL (để đựng dung dịch thải từ buret và tráng bỏ dung dịch mẫu);
- + 01 chổi lông để rửa ống nghiệm;
- + 01 cuộn giấy vệ sinh để lau đầu buret và pipet.

II. Chuẩn bị hóa chất

Chú ý: Hóa chất và mẫu chuẩn bị cho kì thi được đựng trong 02 thùng riêng biệt:

ĐỀ CHÍNH THỨC và ĐỀ DỰ BỊ.

1. Trước giờ thi 30 phút, cán bộ chuẩn bị thực hành mở thùng đựng hóa chất và mẫu trong thùng **ĐỀ CHÍNH THỨC** dành cho mỗi điểm thi (xác nhận còn nguyên niêm phong).

2. Kiểm tra hóa chất, mẫu và dụng cụ trong mỗi thùng, bao gồm:

- Các lọ dung dịch mẫu có kí hiệu “A” trong **mã số mẫu** của từng lọ;
- Dung dịch “**Đệm amoni**”;
- Dung dịch chuẩn “**EDTA 0.2000 M**”;
- Dung dịch chuẩn “**NaOH 1.0200 M**”;
- Dung dịch chỉ thị “**Metyl đỏ**”;
- Chỉ thị “**Eriocrom đen T**”;
- Ống đựng dung tích 10 mL (được bọc trong giấy).

Chú ý: số ống đựng trong mỗi thùng để dự phòng trường hợp bị vỡ trong quá trình vận chuyển.

3. Chuyển các dung dịch mẫu về vị trí thi của mỗi thí sinh. Số mẫu còn lại là số mẫu dự trữ để phòng thí sinh xin lại mẫu.

4. Cắm công tơ hút vào các lọ đựng dung dịch chỉ thị **Metyl đỏ** và để vào khu vực dùng chung cho các thí sinh (cứ 6 - 8 thí sinh dùng chung 1 lọ).

5. Tráng các ống đong (lấy từ thùng xốp) bằng dung dịch đệm amoni. Để ống đong cạnh lọ dung dịch đệm amoni vào khu vực dùng chung cho các thí sinh. Nếu trong thùng có 2 hoặc 3 lọ dung dịch đệm amoni thì cần chuẩn bị tương ứng 2, 3 ống đong.

Chú ý: Trong trường hợp ống đong trong các thùng bị vỡ hết và cơ sở thì không có ống đong khác thay thế thì cán bộ chuẩn bị thực hành lấy pipet và quả bóp cao su dự phòng để thí sinh hút dung dịch đệm amoni. Trong trường hợp này, cần báo cho các cán bộ coi thi và các thí sinh biết.

6. Lấy lọ dung dịch chuẩn **NaOH 1.0200 M**, chuyển toàn bộ dung dịch này vào bình định mức 1 lít. Dùng bình tia nước cất để rửa cả nắp lọ và thành lọ đựng NaOH (ít nhất 3 lần), gộp toàn bộ nước rửa này vào bình định mức 1 lít nói trên. Thêm nước cất đến nửa bình, lắc đều, sau đó thêm tiếp nước cất đến vạch định mức, đậy kín bình và lắc thật đều. Dung dịch NaOH chuẩn này có nồng độ **0,0510 M**, được dùng làm chất chuẩn cho phép chuẩn độ thứ nhất.

Chú ý: a) Dùng bút dạ ghi trên thành bình định mức kí hiệu "**NaOH 0,0510 M**".

b) Điểm thi nào có số thí sinh từ 9-16 thì cần chuẩn bị 2 bình, số thí sinh từ 17 trở lên thì cần chuẩn bị 3 bình.

7. Lấy lọ dung dịch chuẩn **EDTA 0.2000 M**, chuyển toàn bộ dung dịch này vào một bình định mức dung tích 1 lít khác. Dùng bình tia nước cất để rửa cả nắp lọ và thành lọ đựng EDTA (ít nhất 3 lần), gộp toàn bộ nước rửa này vào bình định mức 1 lít nói trên. Thêm nước cất đến nửa bình, lắc đều, sau đó thêm tiếp nước cất đến vạch định mức, đậy kín bình và lắc thật đều. Dung dịch EDTA chuẩn này có nồng độ **0,0100 M**, được dùng làm chất chuẩn cho phép chuẩn độ thứ hai. Chuyển các bình định mức đựng EDTA này lên bàn giám thị.

Chú ý: a) Dùng bút dạ ghi trên thành bình định mức kí hiệu "**EDTA 0,0100 M**".

b) Điểm thi nào có số thí sinh từ 9 -16 thì cần chuẩn bị 2 bình, số thí sinh từ 17 trở lên thì cần chuẩn bị 3 bình.

8. Tất cả các thí sinh sẽ thực hiện phép chuẩn độ thứ nhất với chất chuẩn **NaOH 0,0510 M** trước. Cán bộ chuẩn bị thực hành rót khoảng **100 mL** dung dịch **NaOH 0,0510 M** vào cốc 250 mL sạch, khô đặt tại vị trí thi của mỗi thí sinh. Dùng bút dạ ghi trên thành cốc: "**NaOH 0,0510 M**".

Chú ý: Trong trường hợp cốc đựng dung dịch chuẩn của thí sinh chưa khô thì cán bộ chuẩn bị thực hành rót khoảng 10 mL dung dịch NaOH để tráng cốc, đổ dung dịch vừa dùng để tráng cốc đi rồi mới rót khoảng **100 mL** dung dịch NaOH.

9. Sau khi thí sinh làm xong phép chuẩn độ thứ nhất, sẽ tráng rửa sạch và làm khô cốc 250 mL để mang lên xin dung dịch chuẩn EDTA.

10. Cán bộ chuẩn bị thực hành rót khoảng 10 mL dung dịch chỉ thị EDTA vào cốc của từng thí sinh để thí sinh tự tráng đều phía thành bên trong của cốc, đổ dung dịch tráng cốc này đi.

11. Cán bộ chuẩn bị thực hành rót cho mỗi thí sinh khoảng **100 mL** dung dịch chuẩn **EDTA 0,0100 M** vừa pha vào cốc của thí sinh, để thí sinh mang về chỗ và thực hiện phép chuẩn độ thứ 2. Cán bộ chuẩn bị thực hành dùng bút dạ ghi trên thành cốc: "**EDTA 0,0100 M**".

12. Lưu ý : Đối với các đội có 8 thí sinh đều được chuẩn bị 02 lọ dung dịch chất chuẩn EDTA 0.2000 M. Sau khi cán bộ chuẩn bị thực hành pha xong EDTA trong bình định mức (ở bước 7), phát EDTA cho các thí sinh, nếu còn thiếu EDTA thì phải tráng rửa thật sạch bình định mức 1 lít (kể cả nắp và bình) bằng nước cất nhiều lần và pha thêm 1 lít dung dịch chất chuẩn EDTA nữa.

-----Hết-----

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
ĐỀ THI CHÍNH THỨC

KỶ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT
NĂM 2016

Môn thi: **THỰC HÀNH HÓA HỌC**

Thời gian làm bài: **90 phút** (không kể thời gian giao đề)

Ngày thi: 08/01/2016

HƯỚNG DẪN DÀNH CHO CÁN BỘ CỎI THI

1. Cán bộ coi thi hướng dẫn thí sinh ngồi đúng vị trí.
2. Cán bộ coi thi phát “**Phiếu đánh giá và trả lời thi thực hành**” và giấy nháp cho từng thí sinh. “**Phiếu đánh giá và trả lời thi thực hành**” gồm 1 tờ **phách** (trang 1/2) và 1 tờ **phiếu làm bài** (trang 2/2) của thí sinh. Cán bộ coi thi yêu cầu thí sinh ghi đầy đủ thông tin vào tờ phách và **mã số mẫu** vào ô “**Mã số mẫu**” trong tờ phiếu làm bài.
***Chú ý:** Cán bộ coi thi kiểm tra sự thống nhất giữa mã số mẫu của thí sinh trên lọ mẫu với mã số mẫu thí sinh ghi trên phiếu làm bài.*
3. Cán bộ coi thi phát đề thi cho thí sinh, yêu cầu thí sinh kiểm tra dụng cụ và hóa chất theo danh mục trước khi tính thời gian làm bài. Nếu có dụng cụ bị nứt, hỏng,... mà thí sinh yêu cầu đổi thì giám thị có thể lấy dụng cụ dự phòng đổi cho thí sinh.
4. Cán bộ coi thi hướng dẫn vị trí để hóa chất và dụng cụ chung cho thí sinh bao gồm: Chỉ thị metyl đỏ, chỉ thị Eriocrom đen T, dung dịch đệm amoni và ống đong để lấy đệm amoni (*Mỗi bộ dụng cụ, hóa chất dùng chung cho 6 - 8 thí sinh*).
***Chú ý:** Trong trường hợp ống đong trong thùng đựng dụng cụ, hóa chất chung bị vỡ hết mà cơ sở không có ống đong thay thế thì giám thị nhắc thí sinh dùng **pipet CHUNG** để lấy dung dịch đệm amoni.*
5. Trong thời gian làm bài, thí sinh chỉ được phép xin lại **01** lần cho mỗi loại sau: mẫu, chất chuẩn NaOH, chất chuẩn EDTA.
6. Hết giờ làm bài, cán bộ coi thi thu lại “**Phiếu đánh giá và trả lời thi thực hành**” và ghi rõ “**Có**” hoặc “**Không**” vào các mục ở phần 1 trong phiếu làm bài (trang 2/2) của thí sinh. Cán bộ coi thi và thí sinh đều **KHÔNG** được kí tên hay ghi họ tên vào **phiếu làm bài** của thí sinh, **KHÔNG** thu lại đề thi và giấy nháp.

-----Hết-----