|  |  |
| --- | --- |
| **SỞ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO**  **HÀ TĨNH**  **ĐỀ THI CHÍNH THỨC**  *(Đề thi có 02 trang, gồm 10 câu)* | **KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI TỈNH CẤP THPT**  **NĂM HỌC 2016 - 2017**  **Môn thi**: **HÓA HỌC-LỚP 11**  Thời gian làm bài: 180 phút |

**Câu 1.**Em hãy kể tên các dụng cụ, hóa chất và nêu cách tiến hành làm thí nghiệm để điều chế một lượng nhỏ nitrobenzen, viết phương trình hóa học xảy ra.Trong quá trình làm thí nghiệm có thể xuất hiện khí màu nâu ngoài ý muốn, em hãy nêu cách khắc phục.

**Câu 2.**Dung dịch H2S bão hòa có nồng độ 0,1M.

a)Tính nồng độ ion sunfua trong dung dịch H2S 0,1M khi điều chỉnh pH = 3,0. Biết hằng số axit của H2S là:K1 = 10-7; K2 = 1,3.10-13

b) Dung dịch A chứa các ion Mn2+ và Ag+ với nồng độ ban đầu của mỗi ion là 0,01M. Hòa tan H2S vào dung dịch A đến bão hòa và điều chỉnh pH = 3,0 thì ion nào tạo kết tủa? Biết tích số tan của MnS = 2,5.10-10; Ag2S = 6,3.10-50.

c) Trộn 100ml dung dịch Na2S 0,102M với 50 ml dung dịch (NH4)2SO4 0,051M. Tính pH của dung dịch thu được, biết NH3 có pKb = 4,76 và giả thiết H2SO4 điện li hoàn toàn, phản ứng có Kc> 103 được coi là hoàn toàn.

**Câu 3.** Hãy viết phương trình phản ứng và nêu hiện tượng xẩy ra khi:

a) Sục NO2từ từ đến dư vào dung dịch KOH có pha quỳ tím.

b) Sục NH3 từ từ đến dư vào dung dịch ZnSO4.

c) Cho ít vụn Cu vào dung dịch chứa đồng thời KNO3 và HCl.

d) Cho 3 giọt dung dịch AgNO3 vào 6 giọt dung dịch Na3PO4 trong ống nghiệm, cho tiếp dung dịch HNO3 loãng vào đến dư.

**Câu 4.**MnO là một chất bột màu xám lục, không tan trong nước nhưng tan trong dung dịch axit tạo thành muối Mn2+. Khi đun nóng MnO trong không khí khoảng 250oC sinh ra chất **B** màu đen. Đun nóng **B** trong dung dịch KOH đặc thì tạo ra dung dịch màu xanh lam **C**. Nếu đun nhẹ **B** trong dung dịch HCl đặc dư thì thu được dung dịch **D** và có khí màu vàng lục thoát ra. Viết các phương trình hóa học xảy ra.

**Câu 5.** Hòa tan hết 2,04 gam kim loại **M** trong dung dịch **X** gồm HNO3 0,1M và H2SO4 0,3M, thu được dung dịch **Y** (không chứa muối amoni) và 0,784 lít (đktc) hỗn hợp**Z** gồm ba khí. Biết hỗn hợp khí **Z**chứa 0,28 gam N2, 0,6 gam NO vànguyên tố nitơ trong **Z**chiếm 62,92% về khối lượng. Xác định kim loại **M** và viết các phương trình hóa học xảy ra.

**Câu 6.**Hỗn hợp **A**gồm SiO2 và Mg được đun nóng đến nhiệt độ cao, sau khi phản ứng xảy ra hoàn toàn thu được hỗn hợp **X** gồm ba chất rắn. Xử lý **X**cần vừa đủ 365 gam dung dịch HCl 20% và cho kết quả:

- Thu được một khí **Y** bốc cháy ngay trong không khí và 401,4 gam dung dịch muối có nồng độ 23,67%.

- Còn lại chất rắn**Z** không tan trong axit, nhưng tan dễ dàng trong dung dịch kiềm, tạo ra một khí cháy được.

a) Tính thành phần % khối lượng các chất trong **A**.

b) Tính thể tích khí **Y** (ở đktc) và khối lượng **Z**.

Câu 7.Nung nóng m gam hỗn hợp **X** gồm Fe, Fe(NO3)2 và FeCO3 trong bình kín (không có không khí). Sau khi các phản ứng xảy ra hoàn toàn, thu được chất rắn **Y** và khí **Z** có tỉ khối so với H2 là 22,5 (giả sử khí NO2 sinh ra không tham gia phản ứng nào khác). Cho **Y** tan hoàn toàn trong dung dịch gồm 0,02 mol KNO3 và 0,125 mol H2SO4 (loãng), thu được dung dịch**T** chỉ chứa hai muối trung hoà của kim loại và hỗn hợp hai khí (trong đó có NO) có tỉ khối so với H2 là 8. Tính m.

**Câu 8.** Hòa tan 13,92 gam hỗn hợp M gồm Fe và Cu vào 105 gam dung dịch HNO3 50,4%, sau khi kim loại tan hết thu được dung dịch X và V lít (đktc) hỗn hợp khí A. Cho 500 ml dung dịch KOH 1,2M vào dung dịch X thu được kết tủa Y và dung dịch Z(không có khí thoát ra). Lọc lấy Y rồi nung trong không khí đến khối lượng không đổi thu được 19,2 gam chất rắn. Cô cạn dung dịch Z được chất rắn T. Nung T đến khối lượng không đổi thu được 49,26 gam chất rắn Q. Biết các phản ứng xảy ra hoàn toàn. Tính nồng độ phần trăm của các muối trong dung dịch **X**.

**Câu 9**.Cho các quá trình chuyển hóa sau:

a)Hiđro hóa napphtalen (ở điều kiện thích hợp) tạo thành hợp chất **A**. Ozon phân **A** thu được hợp chất **B**: C10H16O2.

b) Hợp chất**D** (có công thức C9H8) tác dụng với Br2 trong CCl4theo tỉ lệ mol 1:1. Hiđro hóa **D** tạo ra hợp chất **E**: C9H10. Oxi hóa **D**thu được hợp chất**F**: C8H6O4.

c) Ozon phân hợp chất**G** (có công thức C10H16)thu được hợp chất **I**: C10H16O2.Hiđro hóa **G**thu được ba hợp chất **G1, G2, G3** đều có cùng công thức phân tử C10H20.Hiđro hóa **I**thu được ba hợp chất sau:

HOCH2(CH2)2C(CH3)2CH2CH2CH(OH)CH3;HOCH2(CH2)2CH[CH(CH3)2]CH2CH(OH)CH3;

HOCH2CH2CH[CH(CH3)2]CH2CH2CH(OH)CH3.

Viết công thức cấu tạo của các hợp chất **A, B, D, E, F, G, I**. Viết công thức lập thể dạng bền của các hợp chất **G1, G2, G3**. Biết hiđro hóa nhóm C=O sẽ tạo ra nhóm CH-OH.

**Câu 10.**Hỗn hợp khí **X**(ở 81oC và 1,5 atm) gồm H2, một anken **A** và một ankin **B**. Cho**X** đi qua lượng dư dung dịch AgNO3 trong NH3, thu được 1,61 gam kết tủa và hỗn hợp khí **Y** (không chứa H2O) thoát ra có thể tích bằng 90% thể tích của**X**. Nung nóng **X** với xúc tác Ni để phản ứng xảy ra hoàn toàn thì thu được hỗn hợp **Z** chỉ gồm hai chất khí và có thể tích bằng 70% thể tích của **X**. Tỉ khối của **Z** so với H2 bằng 9. Khí **X, Y, Z**đo ở cùng điều kiện.

a)Tính thể tích của hỗn hợp khí **X** và viết công thức cấu tạo phù hợp của **A**, **B**.

b)Trình bày cơ chế của phản ứng khi cho **B** tác dụng với HCl dư sinh rachất **D** (sản phẩm chính).

**……………….HẾT……………….**

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

*- Giám thị không phải giải thích gì thêm.*

*- Họ và tên thí sinh:…………………………………………..Số báo danh:…………………………..*

|  |  |
| --- | --- |
| SỞ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO  HÀ TĨNH  **ĐỀTHI CHÍNH THỨC** | **KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI TỈNH CẤP THPT**  **NĂM HỌC 2016 - 2017**  **Môn**: **HÓA HỌC-LỚP 11** |

**HƯỚNG DẪN CHẤM**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **1** | **Hóa chất**: Benzen, HNO3 đặc, H2SO4 đặc.  **Dụng cụ**: 1 cốc thủy tinh 250 ml, ống nghiệm, nút cao su có lắp ống dẫn khí thẳng, đèn cồn, kẹp gỗ.  **Cách tiến hành**: Rót vào ống nghiệm khoảng 1ml HNO3 đặc, sau đó rót từ từ vào ống nghiệm khoảng 2ml H2SO4 đặc, lắc nhẹ hỗn hợp. Sau đó rót từ từ 1 ml C6H6 vào hỗn hợp phản ứng. Đậy nút cao su có cắm ống dẫn khí thẳng vào miệng ống nghiệm. Lắc hỗn hợp cho các chất trộn đều vào nhau. Giữ nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng khoảng 600C. Thực hiện phản ứng trong khoảng từ 10 phút. Sau khi ngừng thí nghiệm, rót cẩn thận hỗn hợp phản ứng vào cốc nước lạnh đã chuẩn bị sẵn. Nitrobenzen nặng hơn nước chìm xuống đáy cốc tạo thành những giọt dầu màu vàng.  **Phương trình hóa học**: C6H6 + HNO3 --> C6H5NO2 + H2O  Khí màu nâu có thể xuất hiện do nhiệt của phản ứng làm phân hủy HNO3:  HNO3 -->NO2 + O2 + H2O  **Cách xử lí**: ngâm đáy ống nghiệm vào cốc nước lạnh. | 0,25  0,25  1,0  0,25  0,25 |
| **2** | **Câu 2**. a)Theo giả thiết ta có [H2S] = 0,1M; [H+] = 10-3  Trong dung dịch có các cân bằng  H2S H+ + HS-K1  HS-H+ + S2-K2  H2S 2H+ + S2-K= K1.K2 = 1,3.10-20 =  =>**S2- = 1,3.10-15**  b) Ta có: [Mn2].[S2-] = 10-2.1,3.10-15 = 1,3.10-17 < TMnS = 2,5.10-10 => không có kết tủa MnS.  [Ag+]2.[S2-] = 10-4.1,3.10-15 = 1,3.10-19> TAg2S  = 6,3.10-50 => có kết tủa Ag2S  c) CNa2S  = 0,068M và C(NH4)2SO4  = 0,017M  Na2S --> 2Na+ + S2-  (NH4)2SO4 --> 2NH4+ + SO42-  S2- + NH4+HS- + NH3 K = 1012,92.10-9,24  = 103,68  C: 0,068 0,034  [ ] 0,034 0,034 0,034  K của phản ứng lớn nên phản ứng có thể xem như hoàn toàn do đó thành phần giới hạn của hệ như trên:  S2- + H2O HS- + OH-Kb1 = 10-1,08 (1)  HS- + H2O H2S + OH-Kb2 = 10-7 (2)  NH3+ H2ONH4+ + OH- Kb3 = 10-4,76 (3)  HS-S-2 + H+Ka2 = 10-12,92 (4)  H2O H+ + OH- Kw = 10-14 (5)  Vì Kb1> Kb3> Kb2 nên cân bằng phân li ra OH- chủ yếu do cân bằng (1)  =>pH = pKa2 + = 12,92 +  = 12,92 > 7 nên ta xét cân bằng:  S2- + H2O HS- + OH- Kb1 = 10-1,08 (1)  C: 0,034 0,034  [ ] (0,034 – x) (0,034 + x) x  Kb1 =  Giải ra ta được x = 0,02 => [OH-] = 0,02M  pOH = -lg0,02 = 1,7 =>**pH = 12,3** | 0,5  0,25  0,25  0,25  0,25  0,25  0,25 |
| **3** | Phương trình phản ứng và hiện tượng xảy ra là:  a)Dung dịch KOH ban đầu có màu xanh sau đó nhạt màu và đến mất màu, khi NO2 dư thì dung dịch lại có màu đỏ. Pthh: 2NO2 + 2KOH --> KNO3 + KNO2 + H2O  2NO2 + H2O --> HNO3 + HNO2  b)Lúc đầu có kết tủa màu trắng xuất hiện sau đó khi NH3 dư thì kết tủa bị hòa tan. Pthh:  2NH3 + 2H2O + ZnSO4 --> Zn(OH)2 + (NH4)2SO4  Zn(OH)2 + 4NH3 --> [Zn(NH3)4]2+ + 2OH-  c)Kim loại Cu tan dần, có khí không màu thoát ra và hóa nâu trong không khí  3Cu + 8H+ + 2NO3- --> 3Cu2+ + 2NO + 4H2O  2NO + O2 --> 2NO2  d)Lúc đầu có kết tủa màu vàng xuất hiện, sau đó khi cho HNO3 dư vào thì kết tủa bị tan  AgNO3 + Na3PO4 -->Ag3PO4 + 3NaNO3  Ag3PO4 + 3HNO3 --> 3AgNO3 + H3PO4 | 0,5  0,5  0,5  0,5 |
| **4** | Các phương trình hóa học xảy ra  MnO + H2SO4 --> MnSO4 + H2O  2MnO + O2 -->2 MnO2  2MnO2 + 4KOH + O2 -->2K2MnO4 + 2H­2O  MnO2 + 4HCl --> MnCl2 + Cl2 + 2H2O | 0,5  0,5  0,5  0,5 |
| **5** | Theo giả thiết thì lượng khí thoát ra là 0,784/22,4 = 0,035 mol  Trong đó số mol N2 =0,28/28 = 0,01 mol và số mol NO = 0,6/30 = 0,02 mol.  =>số mol khí còn lại là 0,005mol.  Gọi khí chưa biết là NxOy có chứa x.14.0,005 gam khối lượng nitơ. Theo giả thiết ta có phần trăm khối lượng nitơ trong hỗn hợp khí là  = 0,6292  =>0,63 + 2,6x = 5y  Không có sản phẩm khí nào của nitơ thỏa mãn phương trình này. Vậy khí còn lại là H2 (do NO3-hết ). Vậy ta có các quá trình cho nhận electron như sau:  2N+5 + 10.e --> N2  N+5 + 3.e --> N+2  2H+ + 2.e --> H2  M – n.e --> Mn+  Từ đó => số mol e do N+5, H+ nhận là 0,17 mol =>theo bảo toàn electron ta có  M = 12.n  Giá trị thích hợp là n = 2 và M = 24 (M là kim loại magie)  Các phản ứng xảy ra:  (5Mg +12H+ + 2 NO3- --> 5Mg2+ + N2 + 6H2O).2  (3Mg + 8H+ + 2NO3- --> 3Mg2+ + 2NO +4 H2O).2  Mg + 2H+ --> Mg2+ + H2  17Mg + 42H+ + 8NO3- --> 17Mg2+ + 4N2 + 2NO + 20H2O + H2 | 0,5  0,5  0,5  0,5 |
| **6** | Các phản ứng có thể xảy ra:  2Mg + SiO2 --> 2MgO + Si (1)  MgO + SiO2 --> MgSiO3 (2)  2Mg + Si --> Mg2Si (3)  MgO + 2HCl --> MgCl2 + H2O (4)  Mg2Si + 4HCl --> 2MgCl2 + SiH4 (5)  Si + 2NaOH + 2H2O --> Na2SiO3 + 2H2 (6)  Theo giả thiết nếu Mg dư, X gồm Mg, MgO, Mg2Si. X sẽ tan hết trong HCl, không tạo chất rắn Z => không thỏa mãn. Nếu X gồm SiO2, Si, MgSiO3 => tác dụng với HCl không có khí thoát ra => không thỏa mãn. Vậy X gồm Si, SiO2, Mg2Si. Khí Y là SiH4, chất rắn Z là Si. Từ các phương trình phản ứng (1), (3), (4), (5), (6), ta có:  Số mol Mg = số mol MgCl2 = 0,2367.401,4/95 = 1 => mMg = 24 gam  mH2O (trong dung dịch HCl) = 0,8.365 = 292 gam  mH2O (trong dung dịch muối) = 0,7633.401,4 = 306,4 gam  mH2O (tạo ra ở phản ứng 4) = 306,4 – 292 = 14,4 gam  nSiO2 = ½ nMgO = ½ nH2O(ở 4) = 0,4 mol => mSiO2 = 24 gam  Trong A có 50%Mg và 50%SiO2 về khối lượng  nSiH4 = nMg2Si  =0,1 mol =>**VY = 2,24 lít**  nZ = nSi (ở 6) = 0,4 – 0,1 = 0,3 mol =>**mZ  = 8,4 gam** | 0,5  0,5  0,5  0,5 |
| **7** | Các phương trình hóa học có thể xảy ra:  Fe(NO3)2 --> Fe2O3 + NO2 + O2  FeCO3 --> FeO + CO2  Fe + O2 --> Fe2O3  FeO + O2 --> Fe2O3  Vì Y tan trong dung dịch (KNO3 + H2SO4)tạo NO nên Y chứa Fe hoặc Fe2+ => O2 phản ứng hết  =>hỗn hợp khí Z gồm (NO2 + CO2), có MTB = 45 => nNO2 = nCO2  Hỗn hợp hai khí (NO + khí chưa biết) có MTB = 16 =>hai khí là NO và H2 => nH2 = nNO  Có H2 => NO3- hết => bảo toàn nguyên tố Nito ta có nNO = nKNO3 = 0,02 mol  Bảo toàn nguyên tốHiđro ta có nH2O = nH2SO4 – nH2 = 0,125 – 0,02 = 0,105 mol  Bảo toàn nguyên tố Oxi ta có nO(trong Y) = nNO + nH2O – 3nKNO3 = 0,02 + 0,105 – 3.0,02 = 0,065 mol  Nhiệt phân X ta có sơ đồ:   * NO3­- ---> NO2 + O2- (trong Y) * CO32----> CO2 + O2- (trong Y)   =>nNO2 = nCO2 =  = 0,0325 mol  Vì có H2 thoát ra nên dung dịch T chỉ chứa hai muối trung hòa là FeSO4 và K2SO4 => bảo toàn nguyên tố Kali ta có: nK2SO4 = 0,01; bảo toàn gốc SO42- ta có  nFeSO4 = 0,115 mol => mFe = 6,44 gam  Bảo toàn khối lượng cho hỗn hợp X, ta có m = mFe + mNO3(trong X) + mCO3 (trong X)  = 6,44 + 62.0,0325 + 60.0,0325 = 10,405 gam  Vậy **m = 10,405 gam** | 0,5  0,25  0,25  0,25  0,25  0,25  0,25 |
| **8** | Giả sử T chỉ có KNO3=> nKNO3 = nKOH = 0,6 mol; p.ư: KNO3 --> KNO2 + 0,5O2  => mQ = 51> 49,26 => trái với giả thiết  =>T gồm có KNO3 và KOH => nung tạo Q gồm KNO2(a mol) + KOH (dư) b mol => bảo toàn nguyên tố Kali ta có: a + b = 0,5.1,2 = 0,6 và 85a + 56b = 49,26  =>a=0,54; b=0,06 =>nKOH p.ư = 0,54 mol (\*)  13,92 gam M gồm Fe (x mol) + Cu (y mol) => 19,2 gam chất rắn gồm Fe2O3 (0,5x mol) + CuO (y mol) => hệ pt: 56x + 64y = 13,92; 160.0,5x + 80y = 19,2.  =>x=0,18; y=0,06.  Giả sử X không chứa Fe2+ => kết tủa là Fe(OH)3 và Cu(OH)2 => nKOH p.ư = 0,66 mol > 0,54  mâu thuẫn với (\*) ở trên => X chứa 3 ion kim loại và HNO3 hết.  X chứa Fe2+,Fe3+, Cu2+, NO3- trong đó nNO3 = nKOH p.ư = 0,54 mol  Bảo toàn nguyên tố Fe ta có: nFe2+ + nFe3+ = 0,18  Bảo toàn điện tích => 2nFe2+ + 3nFe3+  + 2.0,06 = 0,54  =>nFe2+ = 0,12; nFe3+ = 0,06  Theo giả thiết: mHNO3 = 52,92 gam => nHNO3 = 0,84 mol => bảo toàn nguyên tố H ta có:  nH2O = 0,42 mol.  Bảo toàn khối lượng ta có: mHNO3 = mNO3 + mkhí + mH2O => mkhí = 52,92 – 62.0,54 – 18.0,42  =11,88 gam => mdung dịch sau pư = 13,92 + 105 – 11,88 = 107,04 gam  =>C%(Fe(NO3)3 = **13,56%**  =>C%(Fe(NO3)2) = **20,18%**  =>C%(Cu(NO3)2) = **10,54%** | 0,25  0,25  0,25  0,25  0,25  0,25  0,25  0,25 |
| **9** | **a. Sơ đồ phản ứng:**  O  [O]  [H]  **(A)**  O    **(B)**  **b. D** có độ không no k+ π = 6 nhưng chỉ phản ứng với brom theo tỉ lệ mol 1:1, khi hidro hóa tạo C9H10⟹ công thức cấu tạo của **D** và **E** lần lượt là  **⟹ F** là  COOH  COOH    [O3]]  **c. Sơ đồ phản ứng: C10H16 C10H16O2⟹ G có chứa 1 liên kết C=C**  +H2  **G C10H20⟹ G có một vòng kém bền**  CH3  HO-CH2-CH2-CH2-C-CH2-CH2-CH-CH3  CH3  OH  OH  +H2  **C10H16O2**  HO-CH2-CH2-CH2-CH -CH2-CH-CH3  CH3-CH-CH3  OH  HO-CH2-CH2-CH-CH2-CH2-CH-CH3  CH3-CH-CH3  CHO  C=O  Công thức cấu tạo của I và G lần lượt là:  **G +** H2 G1, G2, G3 có công thức phân tử là C10H20⟹ có 2 phân tử H2 tham gia phản ứng cộng.  ⟹ Công thức cấu tạo của G1, G2, G3 lần lượt là  Công thức lập thể dạng bền là: | 0,5  0,5  0,25  0,25  0,25  0,25 |
| **10** | Gọi số mol của A, B, H2 lần lượt là a, b, c mol. Theo giả thiết thì ankin phải có liên kết ba đầu mạch và nB = (1)  Vì MZ = 18 => có H­2 dư và nH2 p.ư  = (2)  Vì Z chỉ chứa hai khí =>anken và ankin có cùng số nguyên tử C đặt là CnH2n và CnH2n-2  Các phương trình phản ứng:  CnH2n + H2 --> CnH2n+2  a mol a a  CnH2n-2 + 2H2 --> CnH2n+2  b mol 2b b  =>a + 2b = , từ (1) => a =  =>nH2 dư = c –(a + 2b) =  - =  =>Trong Z có tỉ lệ nankan : nH2 = 2 : 5  MZ =  => n = 4  **Vậy A là C4H8 và B là C4H6**  Công thức cấu tạo phù hợp là  A: CH3-CH2-CH=CH2 hay CH3-CH=CH-CH3  B: CH3-CH2-CCH  Ta có nkết tủa  = 0,01 = b mol => a = 0,1 => nX = 0,1 mol  Vây **VX = 1,9352 lít.**  Phản ứng: CH3-CH2-CCH + 2HCl --> CH3-CH2-CCl2-CH3  Cơ chế phản ứng: CH3-CH2-CCH + HCl --> CH3-CH2-C+=CH2 + Cl-  CH3-CH2-C+=CH2 + Cl- --> CH3-CH2-CCl=CH2  CH3-CH2-CCl=CH2 + HCl --> CH3-CH2-CCl+- CH3 + Cl-  CH3-CH2-CCl+- CH3 + Cl- --> CH3-CH2-CCl2-CH3 | 0,25  0,25  0,25  0,25  0,25  0,25  0,25  0,25 |

**Nếu thí sinh làm cách khác mà đúng vẫn cho điểm.**