|  |  |
| --- | --- |
| SỞ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO  **HẢI DƯƠNG**  ĐỀ CHÍNH THỨC | **KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI LỚP 12 THPT CẤP TỈNH**  **NĂM HỌC 2021 – 2022**  **Môn thi: Hóa học**  Ngày thi: 21 tháng 10 năm 2021  *Thời gian làm bài: 180 phút, không kể thời gian phát đề*  *(Đề thi có 05 câu, 02 trang)* |

**Câu I.** **(2,0 điểm)**

**1.** Viết phản ứng xảy ra cho các thí nghiệm sau:

a) Dẫn từ từ đến dư khí CO2 vào dung dịch Ca(OH)2.

b) Nhỏ từ từ đến dư dung dịch HCl vào dung dịch K2CO3.

c) Dẫn khí SO2 vào dung dịch axit sunfuhiđric (H2S).

d) Nhỏ H2SO4 đặc vào đường saccarozơ (C12H22O11).

**2.** Cho 3 hợp chất hữu cơ mạch hở X, Y, Z. Trong đó X và Y có cùng phân tử C5H6O; Z có phân tử C4H2O2. Biết rằng:

- Cứ 1,0 mol X hoặc Y tác dụng vừa đủ với 3,0 mol AgNO3 trong dung dịch NH3.

- Với 1,0 mol Z tác dụng vừa đủ với 4,0 mol AgNO3 trong dung dịch NH3.

Tìm công thức cấu tạo thu gọn của X, Y, Z và viết các phản ứng xảy ra.

**Câu II.** **(2,0 điểm)**

**1.** a) Phương pháp sunfat điều chế khí hiđroclorua cần dùng những hóa chất nào? Tại sao trong công nghiệp sản xuất axit clohiđric người ta lại dùng nước để hấp thụ khí hiđroclorua theo nguyên tắc ngược dòng?

b) Trong công nghiệp sản xuất axit sunfuric bằng phương pháp tiếp xúc người ta dùng chất nào hấp thụ SO3? Vì sao không dùng nước để hấp thụ SO3?

**2.** Hai chất hữu cơ X và Y (chứa C, H, O) đều no, đơn chức, mạch hở. Biết rằng:

- Chất X tác dụng với NaHCO3 tạo khí CO2.

- Chất Y không tác dụng với dung dịch NaOH nhưng tác dụng với dung dịch AgNO3 trong NH3 tạo kết tủa Ag.

- Cả X và Y đều có phần trăm khối lượng cacbon là 40%.

Tìm X, Y và viết các phản ứng xảy ra theo sơ đồ sau:

X  X1  X2YX3XX4

Biết: X, Y, X1, X2, X3, X4 đều là các chất hữu cơ khác nhau. Trong đó chỉ có X1 là hợp chất có liên kết ion và X4 là este có mùi hoa nhài.

**Câu III.** **(2,0 điểm)**

**1.** Hỗn hợp X gồm hai muối R­2­CO­3­ và RHCO­3­. Chia 44,7 gam X thành ba phần bằng nhau:

- Phần một tác dụng hoàn toàn với dung dịch Ba(OH)­2­ dư thu được 35,46 gam kết tủa.

- Phần hai tác dụng hoàn toàn với dung dịch BaCl­2­ dư, thu được 7,88 gam kết tủa.

a) Xác định R.

b) Phần ba tác dụng được tối đa với V ml dung dịch KOH 2M. Tìm V.

**2.** Hòa tan m gam hỗn hợp X gồm: Na, Na2O, K, K2O, Ba và BaO (trong đó oxi chiếm 6,0% về khối lượng) vào nước dư thu được 400ml dung dịch Y và 1,344 lít khí H2 (ở đktc). Trộn 200 ml dung dịch Y với 200 ml dung dịch hỗn hợp gồm HCl 0,2M và H2SO4 0,25M thu được 400 ml dung dịch Z có pH = 12. Biết các phản ứng xảy ra hoàn toàn. Tìm m.

**Câu IV.** **(2,0 điểm)**

**1.** Từ m tấn gạo (chứa 80% tinh bột, còn lại là tạp chất trơ) sản xuất được 1,68 tấn polietilen (PE) theo sơ đồ phản ứng sau:

(C6H10O5)n C6H12O6C2H5OH C2H4 PE

a) Viết các phản ứng xảy ra theo sơ đồ trên và tính m.

b) Trong quá trình sản xuất trên có thu được V lít dung dịch ancol etylic 460, biết khối riêng của ancol etylic nguyên chất là 0,8 g/ml. Tính V.

**2.** Cho X, Y là hai axit cacboxylic đều hai chức, mạch hở, kế tiếp nhau trong dãy đồng đẳng; Z và T là hai este thuần chức, mạch hở, phân tử hơn kém nhau một nhóm CH2; Y và Z là đồng phân của nhau với MX < MY < MT. Đốt hoàn toàn 11,52 gam hỗn hợp E gồm X, Y, Z, T cần dùng vừa đủ 7,168 lít O2 (ở đktc). Mặt khác, để tác dụng hết với 11,52 gam hỗn hợp E cần dùng 200 ml dung dịch NaOH 1M (vừa đủ) thu được hỗn hợp M gồm 3 ancol.

Xác định công thức cấu tạo của X, Y, Z, T.

**Câu V.** **(2,0 điểm)**

**1.** Hỗn hợp X gồm: FexOy, FeCO3, RCO3 (với R là kim loại hóa trị II). Hòa tan m gam hỗn hợp X cần dùng vừa đủ dung dịch chứa 0,96 mol HCl. Mặt khác, hòa tan m gam hỗn hợp X trong dung dịch HNO3 loãng, dư thu được dung dịch Y và 6,72 lít hỗn hợp khí Z (ở đktc). Cho Y tác dụng với dung dịch NaOH dư thu được 39,06 gam kết tủa. Nung kết tủa ngoài không khí đến khối lượng không đổi thu được 28,8 gam chất rắn E gồm 2 oxit kim loại. Hòa tan chất rắn E vào dung dịch H2SO4 loãng, dư thu được dung dịch T. Cho 25,6 gam Cu vào dung dịch T, sau phản ứng lọc dung dịch thu được 16,0 gam chất rắn. Biết các phản ứng xảy ra hoàn toàn và NO là sản phẩm khử duy nhất của N+5.

a) Viết các phản ứng xảy ra.

b) Xác định RCO3 và FexOy.

**2.** Cho hỗn hợp X gồm bốn este thuần chức, mạch hở, trong đó có một este đơn chức và ba este hai chức là đồng phân của nhau. Đốt cháy 17,82 gam X cần vừa đủ 22,176 lít O2 thu được 37,62 gam CO2. Mặt khác, đun nóng 29,7 gam X với 300 ml dung dịch NaOH 2,5M, cô cạn dung dịch sau phản ứng được chất rắn Y, phần hơi chứa nước và một ancol đơn chức Z. Cho toàn bộ lượng ancol Z vào bình Na dư, sau phản ứng thấy khối lượng bình Na tăng 14,625 gam so với ban đầu. Trộn Y với CaO rồi nung trong điều kiện không có không khí thu được 5,04 lít khí là một hiđrocacbon duy nhất. Biết các phản ứng xảy ra hoàn toàn và các chất khí đều đo ở đktc.

Xác định ba đồng phân của este hai chức và công thức cấu tạo thu gọn của este đơn chức.

*Cho biết nguyên tử khối: H = 1; C = 12; N = 14; O = 16; Na = 23; Mg = 24; S = 32; Cl = 35,5;*

*K = 39; Ca = 40; Fe = 56; Cu = 64; Ag = 108; Ba = 137.*

**--------------------Hết--------------------**

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

*Chữ ký giám thị số 1:………………………… Chữ ký giám thị số 2:……………..…….……........*

|  |  |
| --- | --- |
| SỞ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO  **HẢI DƯƠNG**  *(hướng dẫn chấm gồm: 05 trang)* | **HƯỚNG DẪN CHẤM**  **ĐỀ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI LỚP 12 THPT CẤP TỈNH**  **NĂM HỌC: 2021 – 2022**  **Môn thi: Hóa học**  Ngày thi: 21 tháng 10 năm 2021 |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Câu** | **Ý** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **I** | **1** |  | **1,0** |
|  | a) CO2 + Ca(OH)2  CaCO3 + H2O (1)  CO2 + CaCO3 + H2O  Ca(HCO3)2 (2) | 0,25 |
| b) CO32- + H+ HCO3- (1)  HCO3- + H+ CO2 + H2O (2)  (HS: có thể viết dạng phân tử) | 0,25 |
| c) SO2 + 2H2S 3S + H2O | 0,25 |
| d) C12H22O11 12C + 11H2O (1)  C + 2H2SO4 CO2 + 2SO2 + H2O (2) | 0,25 |
| **2** |  | **1,0** |
|  | - Do X, Y có cùng phân tử là C5H6O và tác dụng với AgNO3/NH3 theo tỉ lệ mol tương ứng là 1:3  X: CHC - CH2 - CH2 - CHO  Y: CHC - CH(CH3) – CHO | 0,25 |
| CHC-CH2-CH2-CHO + 3AgNO3 + 4NH3 + H2O  AgCCCH2CH2COONH4 + 2Ag + 3NH4NO3  CHC-CH(CH3)-CHO + 3AgNO3 + 4NH3 + H2O  AgCCCH(CH3)COONH4 + 2Ag + 3NH4NO3  - HS: Có thể viết gộp thành 1 phản ứng với X, Y là  CHCC2H4CHO + 3AgNO3 + 4NH3 + H2O  AgCCC2H4COONH4 + 2Ag + 3NH4NO3 | 0,25 |
| - Do Z có phân tử C4H2O2, tác dụng với AgNO3/NH3 theo tỉ lệ mol tương ứng là 1:4  CTCT của Z: OHC- CC – CHO | 0,25 |
| OHC-CC-CHO + 4AgNO3 + 6NH3 + 2H2O  NH4OOC-CC-COONH4 + 4Ag + 4NH4NO3 | 0,25 |
| **II** | **1** |  | **1,0** |
|  | a) Hóa chất dùng: NaCl, H2SO4 đặc. | 0,25 |
| Dùng nước để hấp thụ khí hiđroclorua vì khí HCl tan nhiều trong nước tạo dung dịch HCl và tăng hiệu suất hấp thụ khí HCl, không để khí HCl thoát ra ngoài ảnh hưởng đến môi trường. | 0,25 |
| b) Dùng H2SO4 đặc hấp thụ SO3 | 0,25 |
| - Không dùng nước để hấp thụ SO3 vì SO3 hấp thụ nước tạo ra “mù” axit sunfuric là những hạt nhỏ, không ngưng tụ thành giọt lớn để được H2SO4 lỏng mà theo dòng khí bay ra ngoài, làm ô nhiễm môi trường. | 0,25 |
| **2** |  | **1,0** |
|  | - Tìm được X là: CH3COOH và Y là HCHO | 0,25 |
| - Viết đúng mỗi phản ứng được 0,125 điểm (6 pư x0,125)  CH3COOH + NaOH → CH3COONa + H2O (hoặc pư với Na; K; KOH)  (X) (X1)  CH3COONa + NaOH  CH4 + Na2CO3  (X2)  CH4 + O2 HCHO + H2O  (Y)  HCHO + H2  CH3OH  (X3)  CH3OH + CO CH3COOH  (X)  CH3COOH + C6H5CH2OH  CH3COOCH2C6H5 + H2O  (X4) | 0,25  0,25  0,25 |
| **III** | **1** |  | **1,0** |
|  | a) Gọi số mol của R2CO3 và RHCO3 trong 1/3 hỗn hợp là x,y  - Phần 1 tác dụng với dung dịch Ba(OH)2 dư:  Ba(OH)2 + RHCO3 → BaCO3 + ROH + H2O  Ba(OH)2 + R2CO3 → BaCO3 + 2ROH  →  = x + y = 0,18  - Phần 2 tác dụng với BaCl2 dư:  BaCl2 + R2CO3 → BaCO3 + 2RCl  → = x = 0,04 → y =0,14 | 0,25 |
| → 0,04(2R + 60) + 0,14 (R+61) = 44,7 :3 = 14,9 → R = 18  → R là NH4+ (hoặc NH4) | 0,25 |
| → hai muối là (NH4)2CO3 (0,04 mol) và NH4HCO3 (0,14 mol)  - Phần 3 tác dụng với dung dịch KOH:  2KOH + NH4HCO3 → K2CO3 + NH3 + 2H2O  2KOH + (NH4)2CO3 → K2CO3 + 2NH3 + 2H2O | 0,25 |
| → nKOH = 2x+2y = 0,36 mol → V = 0,36/2 = 0,18 lít | 0,25 |
| **2** |  | **1,0** |
|  | - Viết phản ứng hoặc quy đổi hỗn hợp thành Na, K, Ba, O để xét quá trình phản ứng với H2O tạo 400 ml dung dịch Y.  - Trộn 200ml dung dịch Y với 200ml dung dịch axit có  = 0,14 mol thu được 400ml dung dịch Z có pH = 12>7 để biết OH- còn dư sau pư và tìm được dung dịch Z có: (dư) = 0,004 mol | 0,25 |
| - Tìm  (trong 200ml dd Y) = 0,14 + 0,004 = 0,144 mol  nOH-(400 ml dung dịch Y) = 0,288 mol | 0,25 |
| - Xác định được: nOH-(400 ml dung dịch Y) =  = 0,288 | 0,25 |
| - Có nH2 = 0,06 mol và nO = 0,06m/16 (mol)  - Tìm được: m = 22,4 gam | 0,25 |
| **IV** | **1** |  | **1,0** |
|  | a) Các phản ứng:  (C6H10O5)n + H2O  nC6H12O6  C6H12O6 2C2H5OH + 2CO2 | 0,25 |
| C2H5OH CH2=CH2 + H2O  nCH2=CH2 -(-CH2-CH2-)n- | 0,25 |
| - Hiệu suất cả quá trình: 90%.80%.40%.60% = 17,28%  - Tính được m = 35,15625 (tấn) | 0,25 |
| - Hiệu suất tạo ancol: 90%.80%=72%  - Tìm được thể tích dung dịch ancol etylic 46o= 31,25 .103 (lít) | 0,25 |
| **2** |  | **1,0** |
|  | - Do X, Y là hai axit cacboxylic đều hai chức, mạch hở, kế tiếp nhau trong dãy đồng đẳng; Z và T là hai este thuần chức, mạch hở, phân tử hơn kém nhau một nhóm CH2; Y và Z là đồng phân của nhau với MX < MY < MT X, Y, Z, T đều có 4 oxi và Z, T đều là este 2 chức.  - Công thức chung cho hỗn hợp E gồm X, Y, Z, T dạng CxHyO4  - Từ hh E t/d vừa đủ với dd có nNaOH = 0,2 mol tìm được nhhE = 0,1 mol:  CxHyO4  + 2NaOH → R(COONa)2 + ancol  0,1 0,2 (mol)  - Đốt 11,52 gam E cần nO2 = 0,32 mol  CxHyO4  + O2 → CO2 + H2O  Gọi nCO2 = a (mol); nH2O = b (mol)  Bảo toàn khối lượng và bảo toàn nguyên tố oxi ta có hệ | 0,25 |
| - Tìm số C trung bình : | 0,25 |
| → số C của X là 3 nên cấu tạo gọn của X là CH2(COOH)2  → số C của Y, Z là 4  → Cấu tạo gọn của Y là HOOCCH2CH2COOH hoặc CH3CH(COOH)2 | 0,25 |
| - Do Z là đồng phân của Y nên có công thức phân tử là C4H6O4  - Do T hơn Z một nhóm CH2 nên phân tử của T là C5H8O4  - Do E tác dụng với dd NaOH 1M thu được hỗn hợp M gồm 3 ancol  → Cấu tạo gọn của Z là: (HCOO)2C2H4, của T là CH3OOC – COOC2H5 | 0,25 |
| **V** | **1** |  | **1,0** |
|  | a) Các phản ứng xảy ra:  FexOy  + 2yHCl  xFeCl2y/x + yH2O (1)  FeCO3 + 2HCl  FeCl2 + H2O (2)  RCO3 + 2HCl  RCl2 + H2O (3)  3FexOy + (12x – 2y)HNO3→3xFe(NO3)3+(3x–2y)NO+(6x–y)H2O (4)  3FeCO3 + 10HNO33Fe(NO3)3 + NO + 3CO2 + 5H2O (5)  RCO3 + 2HNO3  R(NO3)2 + CO2 + H2O (6)  HNO3 + NaOH NaNO3 + H2O (7)  Fe(NO3)3 + 3NaOH  Fe(OH)3 + 3NaNO3 (8)  R(OH)2 + 2HNO3  R(OH)2 + H2O (9)  2Fe(OH)3  Fe2O3 + 3H2O (10)  R(OH)2  RO + H2O (11)  Fe2O3 + 3H2SO4  Fe2(SO4)3 + 3H2O (12)  RO + H2SO4  RSO4 + H2O (13)  Fe2(SO4)3 + Cu  CuSO4 + 2FeSO4 (14)  *- Nếu không viết phản ứng, dùng sơ đồ để tìm RCO3 và FexOy thì không cho điểm phản ứng (cả phần).*  *- Nếu thiếu phản ứng của hỗn hợp X với axit thì không cho điểm phản ứng (cả phần), nếu thiếu các phản ứng còn lại: trừ 0,25 điểm.* | 0,5 |
| b) Tìm RCO3 và FexOy.  \* Theo bài có:  - Do chất rắn E có 2 oxit kim loại nên 39,06 gam kết tủa có 2 hiđroxit gồm:  và 28,8 gam chất rắn E có:  - Ta có: 107a + (R+34)b = 39,06 (1\*)  80a + (R + 16)b = 28,8 (2\*)  - Dung dịch T có:  .  - Cho 25,6 gam Cu vào dung dịch T đến hoàn toàn, lọc dung dịch được 16,0 gam chất rắn là Cu dư.  - Ta có: 0,5a = (25,6 – 16,0) : 64 (3\*)  - Từ (1\*), (2\*), (3\*) ta có: a=0,3; b=0,12; R=24 (Mg) | 0,25 |
| \* Đặt  , có  - Bảo toàn nguyên tố Fe ta có:  cx + d = 0,3 (4\*)  - Theo phản ứng vừa đủ với dung dịch HCl ta có:  2cy + 2d + 0,12x2 = 0,96 (5\*)  - Theo phản ứng với dung dịch HNO3 loãng, dư tạo khí Z ta có:  (6\*)  Từ (4\*), (5\*), (6\*) ta có:  và   FexOy là Fe3O4  (HS: có thể làm cách khác, nếu đúng vẫn cho điểm tối đa) | 0,25 |
| **2** |  | **1,0** |
|  | - Do hỗn hợp X tác dụng với dung dịch NaOH chỉ tạo 1 ancol Z.  → Cả 4 este trong X đều tạo bởi cùng một ancol  → Các axit cấu tạo nên 3 este hai chức có cùng công thức phân tử  - Từ kết quả đốt cháy 17,82 gam hỗn hợp X, xác định được thành phần các nguyên tố trong 17,82 gam X như sau:  C: 0,855 mol; H: 1,32 mol; O: 0,39 mol;  → Trong 29,7 gam X có thành phần của các nguyên tố tương ứng là:  C: 1,425 mol; H: 2,2 mol; O: 0,65 mol;  - Đặt dạng cấu tạo gọn của các este trong X lần lượt là: R1COOR’ (x mol) và R2(COOR’)2 (y mol).  R1COOR’ + NaOH → R1COONa + R’OH  R2(COOR’)2 + 2NaOH → R2(COONa)2 + 2R’OH  - Từ nO = 2x+4y = 0,65(mol) → nchức COO = 0,65/2 = 0,325 mol < nNaOH = 0,75 mol → NaOH dư.  → Ancol là: R’OH: x+2y = 0,65/2 = 0,325 (mol) (1\*)  - Chất rắn Y có: R1COONa: x mol  R2(COONa)2: y mol  NaOH: 0,75 - (x+2y) =0,425 (mol)  - Cho ancol vào bình đựng Na dư  R’OH + Na  R’ONa + 1/2H2  0,325 0,325/2 (mol)  - Từ khối lượng bình tăng = mancol - mH2  → mancol = 14,625+0,325= 14,95(gam)  →Mancol = 46 → Ancol cần tìm là C2H5OH. | 0,25 |
| - Nung chất rắn Y với CaO có phản ứng:  R1COONa + NaOH R1H +Na2CO3  x x x (mol)  R2(COONa)2 +2NaOH  R2H2 + 2Na2CO3  y 2y y (mol)  - Do x + 2y = 0,325<0,425 nên NaOH còn dư sau nung.  - Do sản phẩm sau nung chỉ có một hiđrocacbon → R1 = R2 + 1 | 0,25 |
| - Số mol khí thu được: x + y = 0,225 (2\*)  Từ (1\*) và (2\*) tìm được: x = 0,125 (mol) và y =0,1 (mol)  → 0,125.(R1+44+29)+ 0,1.(R2 + 146) = 29,7  Vậy R1 = 27(C2H3); R2=26(C2H2) | 0,25 |
| Công thức các este trong X là:CH2=CHCOOC2H5 (C5H8O2)  C2H5OOC-CH=CH-COOC2H5 (viết đồng phân cis, trans) (C8H12O4)  CH2=C(COOC2H5)2 hay C2H5OOC -  -COO C2H5  CH2  *(Học sinh làm cách khác nếu đúng vẫn cho điểm tối đa)* | 0,25 |