

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT
NĂM HỌC 2019 – 2020



Môn: HÓA HỌC

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

Ngày thi thứ nhất: 27/12/2019

(Đề thi có 04 trang, gồm 06 câu)

Cho: $H = 1$; $C = 12$; $O = 16$; $P = 31$; $S = 32$; $Cl = 35,5$; $Ca = 40$; $Ni = 58,69$; $Co = 58,93$; $La = 138,91$;
 $e_0 = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$; $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$;
 $R = 0,08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; $1 \text{ W} = 1 \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$; $1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ phân rã}\cdot\text{s}^{-1}$; $Z_{Co} = 27$; $Z_{Ni} = 28$;
ở 298 K: $\frac{2,303RT}{F} = 0,0592$.

Các kí hiệu viết tắt: dd: dung dịch; k: khí; l: lỏng; r: rắn.

Câu I (3,0 điểm)

Năng lượng E_n của electron trong nguyên tử hydro được tính bằng biểu thức:

$$E_n = -\frac{R_H}{n^2}$$

Trong đó: R_H là hằng số Rydberg, n là số lượng tử chính ($n = 1, 2, 3, \dots$).

1. Bước sóng dài nhất trong dãy phổ Balmer khi electron chuyển về trạng thái năng lượng E_2 ($n = 2$) là 657,0 nm. Tính giá trị hằng số Rydberg (theo eV) trong biểu thức trên (ghi kết quả với 3 chữ số sau dấu phẩy).

2. Năng lượng của phân tử H_2 ở trạng thái cơ bản là $-31,675 \text{ eV}$.

a) Tính năng lượng cần thiết (theo eV) cho sự phân cắt đồng li của một phân tử H_2 ở trạng thái cơ bản.

b) Biết ái lực electron của nguyên tử hydro là $-0,757 \text{ eV}$. Tính năng lượng cần thiết (theo eV) cho sự phân cắt dị li của một phân tử H_2 ở trạng thái cơ bản.

c) Biết năng lượng phân li của cation H_2^+ là $2,788 \text{ eV}$. Tính năng lượng ion hóa thứ nhất (theo eV) của phân tử H_2 .

Biết trong các trường hợp trên, các hạt được hình thành đều ở trạng thái cơ bản.

3. Một phân tử H_2 ở trạng thái cơ bản hấp thụ một photon có bước sóng 83,0 nm.

a) Quá trình nào trong ba quá trình: phân cắt đồng li, phân cắt dị li và ion hóa sẽ xảy ra?

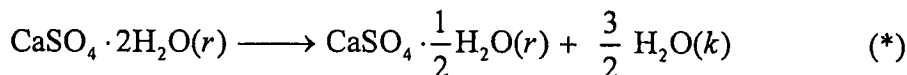
b) Xác định các trạng thái electron có thể và tính tổng động năng (theo eV) của các hạt hình thành từ quá trình xác định được ở ý 3.a).

Câu II (3,0 điểm)

1. Khí metan thường được sử dụng làm khí đốt để cung cấp nhiệt cho mục đích dân dụng và một số mục đích công nghiệp.

Tính nhiệt độ lớn nhất (theo độ Kelvin) mà ngọn lửa có thể đạt được khi đốt cháy metan bằng oxi không khí ở 1,0 atm. Biết metan và không khí có nhiệt độ ban đầu đều là 298 K, không khí được lấy để lượng oxi phản ứng vừa đủ với metan.

2. Thạch cao nung ($CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$) được sản xuất bằng cách đề hydrat hóa một phần thạch cao sống ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) trong lò nung ở 400 K:



a) Tính $\Delta_r H^\circ$ (theo $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) của phản ứng (*) tại 298 K và 400 K.

b) Năng lượng cần thiết để thực hiện phản ứng (*) được cung cấp bởi quá trình đốt cháy khí metan bằng oxi không khí. Tính khối lượng thạch cao nung (theo kg) thu được khi sử dụng 1,00 kg khí metan làm nhiên liệu cho quá trình nung thạch cao.

Biết không khí được lấy vừa đủ cho phản ứng đốt cháy, thạch cao sống và hỗn hợp khí được đưa vào lò nung ở 298 K, thạch cao nung và khí đi ra khỏi lò nung có nhiệt độ 400 K, hiệu suất nhiệt của lò nung là 80,0%.

Cho biết:

- + Không khí chỉ gồm N_2 và O_2 có tỉ lệ số mol tương ứng là 4 : 1.
- + Sản phẩm đốt cháy metan là CO_2 và hơi nước.
- + Các giá trị nhiệt dung không phụ thuộc vào nhiệt độ trong khoảng nhiệt độ nghiên cứu.
- + Nhiệt hình thành chuẩn ($\Delta_f H_{298}^\circ$) và nhiệt dung đẳng áp (C_p°) của các chất ở 298 K được cho trong bảng sau:

	$H_2O(k)$	$O_2(k)$	$N_2(k)$	$CO_2(k)$	$CH_4(k)$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O(r)$	$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O(r)$
$\Delta_f H_{298}^\circ$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	-241,82	0	0	-393,51	-74,81	-2021,00	-1575,00
C_p° ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)	33,58	29,36	29,13	37,11	35,31	186,00	120,00

Câu III (2,5 điểm)

1. Pin nhiên liệu được nghiên cứu rộng rãi nhằm thay thế nguồn nhiên liệu hóa thạch ngày càng cạn kiệt. Trong pin nhiên liệu, dòng điện được tạo ra do phản ứng oxi hóa nhiên liệu (hiđro, cacbon monoxit, metanol, etanol, ...) bằng oxi không khí. Pin sử dụng nhiên liệu lỏng như metanol, etanol được đặc biệt quan tâm do có nguồn nhiên liệu sinh học dồi dào và pin hoạt động ở nhiệt độ thường. Cấu tạo của một pin nhiên liệu etanol-oxi như sau:

(-) Hợp kim Pt/Ru | $C_2H_5OH(l)$, $KOH(dd)$ | màng khuếch tán ion | $KOH(dd)$, $O_2(k)$ | Hợp kim Pt/Ru (+)

Trong đó C_2H_5OH bị oxi hóa thành CO_2 và H_2O .

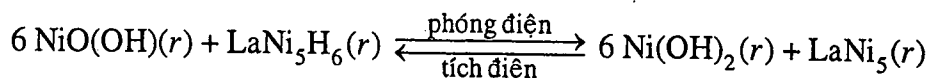
a) Viết phương trình hóa học cho bán phản ứng xảy ra ở mỗi điện cực và phản ứng tổng cộng xảy ra khi pin hoạt động. Tính sức điện động chuẩn của pin ở 298 K.

b) Một bóng đèn LED có công suất 1,5 W được thắp sáng bằng pin nhiên liệu etanol-oxi. Tính thời gian (theo giờ) bóng đèn được thắp sáng liên tục khi sử dụng 20,0 gam etanol làm nhiên liệu. Biết hiệu suất quá trình oxi hóa etanol ở anot là 40,0%.

Cho biết:

	$\Delta_f H_{298}^\circ$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	S_{298}° ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)
$O_2(k)$	0	205,14
$H_2O(l)$	-285,83	69,91
$C_2H_5OH(l)$	-277,69	160,70
$CO_2(k)$	-393,51	213,74

2. Một loại pin sạc hoạt động dựa trên phản ứng sau:



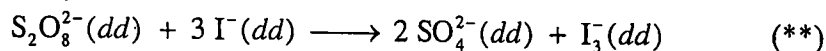
Pin gồm hai điện cực, một điện cực làm bằng hợp kim $LaNi_5$ của lantan và niken (điện cực 1), điện cực còn lại làm từ $Ni(OH)_2$ (điện cực 2). Môi trường điện li trong pin là dung dịch KOH 30%.

a) Viết phương trình hóa học cho bán phản ứng xảy ra ở mỗi điện cực trong quá trình tích điện của pin.

b) Ở trạng thái ban đầu, pin không tích điện, điện cực 1 có khối lượng là 5,0 gam, $Ni(OH)_2$ trong điện cực 2 cũng có khối lượng là 5,0 gam. Nếu sử dụng dòng điện một chiều có cường độ không đổi 3,0 A để tích điện cho pin (sạc pin), sau bao nhiêu phút pin được sạc đầy? Tính khối lượng (theo gam) của điện cực 1 khi pin được sạc đầy.

Câu IV (3,0 điểm)

1. Trong dung dịch nước, anion iđua (I^-) dễ bị oxi hóa bởi anion peoxiđisunfat ($S_2O_8^{2-}$) theo phương trình hóa học sau:



Nồng độ của I_3^- theo thời gian được theo dõi bằng phương pháp đo độ hấp thụ quang do cấu tử I_3^- có màu trong khi các cấu tử khác không màu. Người ta tiến hành hai thí nghiệm ở 298 K để nghiên cứu động học của phản ứng (**) và thu được kết quả như sau:

Thí nghiệm 1: Nồng độ ban đầu của các chất: $C^\circ(S_2O_8^{2-}) = 0,002\text{ M}$; $C^\circ(I^-) = 0,600\text{ M}$.

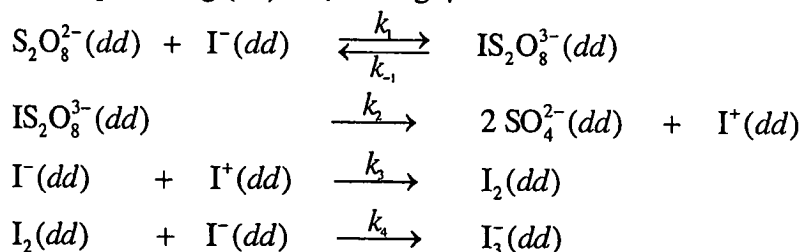
Thời gian (s)	0	20	40	60	80	100
$C(I_3^-) (\text{M})$	0	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-4}$	$10,1 \cdot 10^{-4}$

Thí nghiệm 2: Nồng độ ban đầu của các chất: $C^\circ(S_2O_8^{2-}) = 0,003\text{ M}$; $C^\circ(I^-) = 0,300\text{ M}$.

Thời gian (s)	0	20	40	60	80	100
$C(I_3^-) (\text{M})$	0	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-4}$

a) Xác định phương trình động học, bậc và hằng số tốc độ của phản ứng (**) tại 298 K.

b) Cơ chế của phản ứng (**) được đề nghị như sau:



Giả sử có thể áp dụng nguyên lý nồng độ dừng cho tất cả cấu tử trung gian. Chứng minh rằng cơ chế trên phù hợp với biểu thức tốc độ xác định được từ thực nghiệm.

2. ^{210}Po là một trong các đồng vị của nguyên tố poloni. ^{210}Po phân rã α , tạo thành đồng vị bền ^{206}Pb với chu kỳ bán rã 138,4 ngày.

a) Một thiết bị phát hiện được độ phóng xạ nhỏ nhất là $10^{-4} \mu\text{Ci}$. Tính lượng ^{210}Po nhỏ nhất (theo gam) mà thiết bị này có thể phát hiện được.

b) Chất thải phóng xạ chứa ^{210}Po được coi là an toàn với môi trường khi độ phóng xạ không vượt quá $0,25 \mu\text{Ci}$. Một mẫu chất thải ban đầu chứa $0,10\text{ mg } ^{210}\text{PoCl}_2$ được coi là an toàn phóng xạ sau thời gian ngắn nhất là bao nhiêu ngày?

Câu V (4,5 điểm)

1. Nguyên tố X có trong thành phần của các axit A1, A2 và A3. Phần trăm khối lượng các nguyên tố trong A1, A2 và A3 như sau:

Chất	%O	%H	%X
A1	46,72	1,46	51,82
A2	56,81	1,18	42,01
A3	63,68	1,00	35,32

a) Xác định X, A1, A2 và A3. Sắp xếp theo chiều tăng dần tính axit của A1, A2, A3 và giải thích.

b) Đơn chất của X phản ứng với dung dịch KOH lạnh, được dung dịch chứa X1. Đun nóng dung dịch này được dung dịch chứa X2. Hợp chất X1 phản ứng với KI ngay trong môi trường trung tính trong khi X2 chỉ phản ứng với KI trong môi trường axit. Oxi hóa X2 trong điều kiện thích hợp được X3. Hợp chất X2 phản ứng với SO_2 hoặc axit oxalic trong môi trường axit sunfuric đều tạo ra chất khí X4 màu vàng lục, tan nhiều trong nước, chứa 52,59% nguyên tố X về khối lượng. Hấp thụ X4 vào dung dịch KOH, được dung dịch chỉ chứa X2 và X5. Hợp chất X4 cũng được tạo thành khi cho X5 phản ứng với dung dịch HCl. Biết X1, X2, X3 và X5 là các muối tan trong nước.

Biện luận và xác định X1, X2, X3, X4, X5. Viết phương trình hóa học của các phản ứng liên quan tới X4 ở trên.

2. Quặng smaltit dùng để sản xuất niken thường có hàm lượng niken thấp và lẫn một số kim loại như sắt và coban. Sau khi đốt cháy quặng smaltit được hỗn hợp chất rắn B1 gồm NiO, Fe_3O_4 và Co_3O_4 . Hòa tan B1 trong dung dịch HNO_3 đặc, dư, được dung dịch B2. Thêm CaCO_3 dư vào B2, sau khi phản ứng kết thúc, được kết tủa Y1. Thêm tiếp clorua vôi vừa đủ vào hỗn hợp phản ứng được tiếp kết tủa Y2. Lọc tách Y1, Y2 và CaCO_3 dư, thu lấy dung dịch B3. Thêm dung dịch xút dư vào B3, lọc lấy kết tủa rồi đem nung trong bình kín tới khối lượng không đổi, được chất rắn Y3. Nung nóng Y3 trong dòng khí H_2 , được chất rắn Y4 là niken kim loại có lẫn một lượng nhỏ coban kim loại.

a) Viết phương trình hóa học của các phản ứng xảy ra trong quá trình điều chế niken trên.

b) Để tinh chế niken từ Y4, người ta thực hiện quy trình sau: Đun nóng Y4 với khí CO ở áp suất cao đến 80°C, được Y5 và Y6 lần lượt là phức chất cacbonyl của niken và coban. Khi giảm áp suất, Y6 dần chuyển thành Y7 khó bay hơi. Làm bay hơi Y5 khỏi hỗn hợp rồi phân hủy ở 230°C, được niken có độ tinh khiết cao. Biết phần trăm khối lượng cacbon trong Y5, Y6 và Y7 lần lượt là 28,12%, 28,08% và 25,19%.

Sử dụng quy tắc mười tám electron, xác định công thức phân tử và vẽ cấu trúc của Y5, Y6 và Y7.

3. Trong tinh thể niken(II) oxit (NiO), mỗi nguyên tử niken được bao quanh bởi sáu nguyên tử oxi tạo nên những bát diện đều giống nhau. Biết rằng tinh thể NiO thuộc hệ lập phương trong đó nguyên tử oxi chiếm vị trí các đỉnh và tâm các mặt của hình lập phương.

a) Lập luận và cho biết vị trí của nguyên tử niken trong mỗi ô mạng.

b) Biết khoảng cách giữa hai nguyên tử oxi gần nhất trong mạng tinh thể của NiO là 2,97 Å. Tính khối lượng riêng (theo g·cm⁻³) của NiO.

Câu VI (4,0 điểm)

1. Để tạo vị chua cho nước coca-cola người ta thường thêm H₃PO₄ với hàm lượng photpho là 160 mg trong 1,0 lít nước uống này. Ngoài ra, tổng lượng CO₂ được nén vào chai chứa 330,0 mL nước coca-cola là 1,10 gam.

a) Giả thiết toàn bộ CO₂ tan trong nước coca-cola. Tính độ chua (pH) của nước coca-cola trong chai.

b) Sau khi mở nắp chai coca-cola và để cân bằng trong không khí thì pH của nước coca-cola thay đổi như thế nào? Giải thích.

c) Tính thể tích (theo mL) dung dịch NaOH 5,00.10⁻³ M cần cho vào 10,0 mL nước coca-cola ở ý (b) để thu được dung dịch có pH = 8,00. Bỏ qua ảnh hưởng của CO₂ trong không khí đến thí nghiệm.

d) Thực tế, chai coca-cola có dung tích 350,0 mL chỉ chứa 330,0 mL nước coca-cola và 1,10 gam CO₂. Do vậy, một phần CO₂ tồn tại trong pha khí. Tính áp suất (theo atm) của khí CO₂ trong khoảng không phía trên chất lỏng trong chai. Coi nước bay hơi không đáng kể, trong chai coca-cola không có không khí.

Cho biết: ở 298 K, H₃PO₄ có: pK_{a1} = 2,15; pK_{a2} = 7,21; pK_{a3} = 12,32; (CO₂ + H₂O) có: pK_{a1} = 6,35;

pK_{a2} = 10,33; CO₂(dd) ⇌ CO₂(k) K_H = $\frac{P_{\text{CO}_2}}{[\text{CO}_2]}$ = 30,2; hàm lượng CO₂ trung bình trong không khí

là 0,0385% về số mol; áp suất khí quyển là 1,0 atm; các thành phần khác trong nước coca-cola không ảnh hưởng đến kết quả tính toán.

2. Để tách iot ra khỏi nước từ dung dịch chứa ion iodua (I⁻), có thể oxi hóa I⁻ thành I₂ bằng tác nhân thích hợp rồi chiết vào dung môi hữu cơ. Tiến hành thí nghiệm sau: Lấy 10,0 mL dung dịch A gồm KI 0,012 M và KCl 0,012 M trộn với 10,0 mL dung dịch K₂Cr₂O₇ 0,050 M và 20,00 mL dung dịch đệm có pH = 2,50 (giả thiết pH của dung dịch đệm không đổi sau khi bị pha loãng và sau phản ứng) rồi thêm V (mL) clorofom (CHCl₃) vào hỗn hợp, lắc đều. Sau khi hệ đạt tới trạng thái cân bằng, tách lấy phần clorofom chứa I₂.

a) Tính giá trị của V để có thể tách được 99,0% lượng iot ra khỏi dung dịch nước.

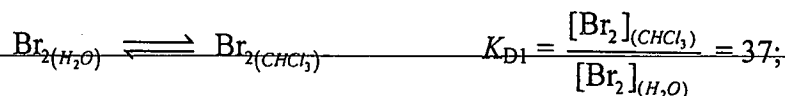
b) Dung dịch B gồm KI và KBr có nồng độ bằng nhau và bằng 0,012 M. Bằng tính toán, cho biết nếu sử dụng quy trình như thí nghiệm trên có thể tách riêng được iot không? Biết rằng, iot được coi là tách riêng khi tối thiểu 99,0% lượng iot và tối đa 1,0% lượng brom được chiết vào pha hữu cơ.

Cho biết: các thí nghiệm đều được thực hiện ở 298 K;

ở 298 K: E°_{Cr₂O₇²⁻/H⁺/Cr³⁺} = 1,330 V; E°_{Cl₂(dd)/Cl⁻} = 1,360 V; E°_{Br₂(dd)/Br⁻} = 1,085 V; E°_{I₂(dd)/I⁻} = 0,621 V;

độ tan của Br₂ trong nước là 0,214 M; độ tan của I₂ trong nước là 1,30.10⁻³ M;

sự phân bố của Br₂ và I₂ giữa hai pha nước – clorofom theo 2 cân bằng sau:



HẾT

* Thí sinh không được sử dụng tài liệu;

* Giám thị không giải thích gì thêm.