BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
ĐỀ THI CHÍNH THỨC

KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA
LỚP 12 THPT NĂM 2011

Môn: **HOÁ HỌC**
Thời gian: **180** phút (*không kể thời gian giao đề)*
Ngày thi thứ nhất: **11/01/2011**
Đề thi có 02 trang, gồm 06 câu

Câu 1. (*3,5 điểm*)

1. Clo, brom, iot có thể kết hợp với flo tạo thành các hợp chất dạng XF_m. Thực nghiệm cho thấy rằng m có 3 giá trị khác nhau nếu X là Cl hoặc Br, m có 4 giá trị khác nhau nếu X là I.

a) Hãy viết công thức các hợp chất dạng XF_m của mỗi nguyên tố Cl, Br, I.

b) Dựa vào cấu tạo nguyên tử và độ âm điện của các nguyên tố, hãy giải thích sự hình thành các hợp chất trên.

Cho: Độ âm điện của F là 4,0; Cl là 3,2; Br là 3,0; I là 2,7.

2. ^{32}P phân rã β^- với chu kì bán huỷ 14,28 ngày, được điều chế bằng phản ứng giữa nơtron với hạt nhân ^{32}S.

a) Viết các phương trình phản ứng hạt nhân để điều chế ^{32}P và biểu diễn sự phân rã phóng xạ của ^{32}P.

b) Có hai mẫu phóng xạ ^{32}P được kí hiệu là mẫu I và mẫu II. Mẫu I có hoạt độ phóng xạ 20 mCi được lưu giữ trong bình đặt tại buồng làm mát có nhiệt độ 10 ^oC. Mẫu II có hoạt độ phóng xạ 2 μCi bắt đầu được lưu giữ cùng thời điểm với mẫu I nhưng ở nhiệt độ 20 ^oC. Khi hoạt độ phóng xạ của mẫu II chỉ còn 5.10^{-1} μCi thì lượng lưu huỳnh xuất hiện trong bình chứa mẫu I là bao nhiêu gam? Trước khi lưu giữ, trong bình không có lưu huỳnh.

Cho: 1 Ci = $3,7.10^{10}$ Bq (1Bq = 1 phân rã/giây); số Avogađro $N_A = 6,02.10^{23}$ mol^{-1}; hoạt độ phóng xạ A = λ.N (λ là hằng số tốc độ phân rã, N là số hạt nhân phóng xạ ở thời điểm t).

Câu 2. (*3,5 điểm*)

Một phản ứng pha khí xảy ra theo phương trình: X(k) → Y(k) (1). Khi nồng độ đầu $[X]_0 = 0,02$ $mol.L^{-1}$ thì tốc độ đầu của phản ứng v_0 (ở 25 ^oC) là 4.10^{-4} $mol.L^{-1}.phút^{-1}$; định luật tốc độ của phản ứng có dạng: v = k.[X] (2), trong đó k là hằng số tốc độ của phản ứng.

1. Tìm biểu thức liên hệ lgv (logarit của tốc độ phản ứng) với thời gian phản ứng t và tính các hệ số trong biểu thức này cho trường hợp của phản ứng (1).

2. Tính thời gian phản ứng một nửa trong các điều kiện nói trên.

3. Phản ứng $2NO\,(k) + 2H_2\,(k) \rightarrow N_2\,(k) + 2H_2O\,(k)$ tuân theo quy luật động học thực nghiệm: $v = k[NO]^2[H_2]$. Hai cơ chế được đề xuất cho phản ứng này:

Cơ chế 1:

$2\,NO\,(k) \rightarrow N_2O_2\,(k)$ (nhanh)
$N_2O_2\,(k) + H_2\,(k) \rightarrow 2HON\,(k)$ (nhanh)
$HON\,(k) + H_2\,(k) \rightarrow H_2O\,(k) + HN\,(k)$ (chậm)
$HN\,(k) + HON\,(k) \rightarrow N_2\,(k) + H_2O\,(k)$ (nhanh).

Cơ chế 2:

$2\,NO\,(k) \rightleftharpoons N_2O_2\,(k)$ (nhanh)
$N_2O_2\,(k) + H_2\,(k) \rightarrow N_2O\,(k) + H_2O\,(k)$ (chậm)
$N_2O\,(k) + H_2\,(k) \rightarrow N_2\,(k) + H_2O\,(k)$ (nhanh).

Cơ chế nào phù hợp với quy luật động học thực nghiệm? Tại sao?

Câu 3. (*3,5 điểm*)

Cho hằng số khí R = 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$. Ở áp suất tiêu chuẩn $P_0 = 1,000$ bar = $1,000.10^5$ Pa, nhiệt độ 298 K, ta có các dữ kiện nhiệt động học:

Khí	H_2	N_2	NH_3
Biến thiên entanpi hình thành ΔH_f^0 ($kJ.mol^{-1}$)	0	0	- 45,9
Entropi S^0 ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)	130,7	191,6	192,8

Liên kết	N≡N	N=N	N-N	H-H
Biến thiên entanpi phân li liên kết ΔH_b^0 ($kJ.mol^{-1}$)	945	466	159	436

1. Tính biến thiên entanpi, biến thiên entropi, biến thiên năng lượng tự do Gibbs và hằng số cân bằng K của phản ứng tổng hợp amoniac từ nitơ và hiđro ở điều kiện nhiệt độ và áp suất trên.
2. Trong thực tế sản xuất, phản ứng tổng hợp amoniac được thực hiện ở nhiệt độ cao.
a) Chấp nhận gần đúng việc bỏ qua sự phụ thuộc nhiệt độ của ΔH và ΔS, hãy tính hằng số cân bằng K của phản ứng ở T = 773 K.
b) Nhận xét về hướng ưu tiên của phản ứng ở 298 K và 773 K. Giải thích tại sao lại tiến hành tổng hợp NH_3 ở nhiệt độ cao. Để tăng hiệu suất tổng hợp amoniac trong công nghiệp, có thể đưa ra biện pháp gì? Giải thích.
3. Tính biến thiên entanpi phân li liên kết ΔH_b^0 của một liên kết N-H trong phân tử amoniac.
4. Tính biến thiên entanpi hình thành tiêu chuẩn ΔH_f^0 của gốc $\cdot NH_2$. *Cho* $\Delta H^0_{b(H\text{-}NH_2)} = 380\ kJ.mol^{-1}$.

Câu 4. (*3,0 điểm*)

Trong môi trường axit, $H_2C_2O_4$ bị $KMnO_4$ oxi hoá thành CO_2. Trộn 50,00 mL dung dịch $KMnO_4$ 0,0080 M với 25,00 mL $H_2C_2O_4$ 0,20 M và 25,00 mL dung dịch $HClO_4$ 0,80 M được dung dịch **A**.
1. Viết phương trình phản ứng xảy ra. Tính hằng số cân bằng của phản ứng và xác định thành phần của dung dịch **A**.
2. Trộn 10,00 mL dung dịch **A** với 10,00 mL dung dịch **B** gồm $Ca(NO_3)_2$ 0,020 M và $Ba(NO_3)_2$ 0,10 M. Có kết tủa nào tách ra?

Chấp nhận sự cộng kết là không đáng kể; thể tích dung dịch tạo thành khi pha trộn bằng tổng thể tích của các dung dịch thành phần.

Cho: $E^0_{MnO_4^-,\ H^+/Mn^{2+}} = 1{,}51$ V; $E^0_{CO_2/H_2C_2O_4} = -\ 0{,}49$ V ; ở 25 °C: $2{,}303\dfrac{RT}{F} = 0{,}0592$;

$pK_{a1(H_2C_2O_4)} = 1{,}25$; $pK_{a2(H_2C_2O_4)} = 4{,}27$; $pK_{a1(H_2O\,+\,CO_2)} = 6{,}35$; $pK_{a2(H_2O\,+\,CO_2)} = 10{,}33$;

$pK_{s(CaC_2O_4)} = 8{,}75$; $pK_{s(CaCO_3)} = 8{,}35$; $pK_{s(BaC_2O_4)} = 6{,}80$; $pK_{s(BaCO_3)} = 8{,}30$;

($pK_S = -\lg K_S$, với K_S là tích số tan; $pK_a = -\lg K_a$, với K_a là hằng số phân li axit).

Độ tan của CO_2 trong nước ở 25 °C là $L_{CO_2} = 0{,}030$ M.

Câu 5. (*3,0 điểm*)

1. *Cho:* $E^0_{MnO_4^-,\ H^+/Mn^{2+}} = 1{,}51$ V; $E^0_{MnO_4^{2-},\ H^+/MnO_2} = 2{,}26$ V; $E^0_{MnO_2,\ H^+/Mn^{2+}} = 1{,}23$ V.

a) Tính $E^0_{MnO_4^-,\ H_2O/MnO_2}$ và $E^0_{MnO_4^-/MnO_4^{2-}}$.

b) Nhận xét về khả năng oxi hóa của MnO_4^- trong môi trường axit, trung tính và bazơ. Giải thích.

2. Viết phương trình ion của các phản ứng để minh họa khả năng oxi hóa của ion pemanganat phụ thuộc vào pH của môi trường.

Câu 6. (*3,5 điểm*)

Để xác định hàm lượng của crom và sắt trong một mẫu gồm Cr_2O_3 và Fe_2O_3, người ta đun nóng chảy 1,98 gam mẫu với Na_2O_2 để oxi hóa Cr_2O_3 thành CrO_4^{2-}. Cho khối đã nung chảy vào nước, đun sôi để phân huỷ hết Na_2O_2. Thêm H_2SO_4 loãng đến dư vào hỗn hợp thu được và pha thành 100,00 mL, được dung dịch **A** có màu vàng da cam. Cho dung dịch KI (dư) vào 10,00 mL dung dịch **A**, lượng I_3^- (sản phẩm của phản ứng giữa I^- và I_2) giải phóng ra phản ứng hết với 10,50 mL dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,40 M. Nếu cho dung dịch NaF (dư) vào 10,00 mL dung dịch **A** rồi nhỏ tiếp dung dịch KI đến dư thì lượng I_3^- giải phóng ra chỉ phản ứng hết với 7,50 mL dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,40 M.

1. Viết các phương trình phản ứng xảy ra.
2. Giải thích vai trò của dung dịch NaF.
3. Tính thành phần % khối lượng của crom và sắt trong mẫu ban đầu. *Cho*: Fe = 56; Cr = 52.

----------HẾT----------

** Thí sinh không được sử dụng tài liệu.*
** Giám thị không giải thích gì thêm.*