BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

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

ĐÁP ÁN ĐỀ THI CHÍNH THỨC
Môn: HOÁ HỌC
Ngày thi thứ nhất: 11/01/2011
(Gồm 06 trang)

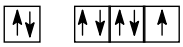
Câu 1

1 (*2,0 điểm*)

a) Công thức các hợp chất XF_m:
X là Cl có ClF; ClF_3; ClF_5 (a); X là Br có BrF; BrF_3; BrF_5 (b);
X là I có IF; IF_3; IF_5; IF_7 (c).

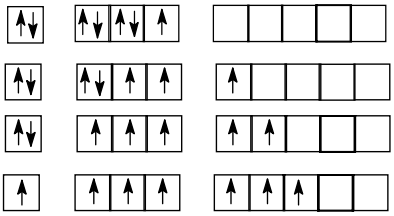
b) Các hợp chất trên đều có liên kết cộng hóa trị, mỗi liên kết được tạo thành do 2 electron có spin đối song song của 2 nguyên tử góp chung.

***** F (Z = 9; n = 2) có 4 AO hóa trị, vì vậy cấu hình chỉ có 1 electron độc thân:



***** Cl (Z = 17; n = 3), Br (Z = 35; 9n = 4), I (Z = 53; n = 5) giống nhau đều có 9 AO hóa trị, có thể có:

1 electron độc thân:
hoặc 3 electron độc thân:
5 electron độc thân:
7 electron độc thân:



- Hợp chất ClF_7 không tồn tại vì thể tích nguyên tử clo rất nhỏ, lực đẩy của các vỏ nguyên tử flo sẽ phá vỡ liên kết trong phân tử. Hợp chất BrF_7 tương tự hợp chất ClF_7 (hợp chất BrF_7 hiện nay chưa điều chế được).

- Hợp chất IF_7 tồn tại vì thể tích nguyên tử iot rất lớn so với thể tích nguyên tử flo, lực đẩy của các vỏ nguyên tử flo không phá vỡ được các liên kết trong phân tử.

2 (*1,5 điểm*)

a) Phương trình phản ứng hạt nhân điều chế ^{32}P: $_{16}{}^{32}S + {}_0{}^1n \rightarrow {}_{15}{}^{32}P + {}_1{}^1p$
và phân rã phóng xạ của ^{32}P: $_{15}{}^{32}P \rightarrow {}_{16}{}^{32}S + \beta^-$

b) $\frac{A}{A_0} = \frac{5.10^{-1}\mu Ci}{2\mu Ci} = \frac{1}{4} = \left(\frac{1}{2}\right)^{t/t_{1/2}} \rightarrow t/t_{1/2} = 2 \rightarrow t = 2.t_{1/2}$. Vậy thời gian đã lưu giữ là 2 chu kì bán huỷ.

Tốc độ phân rã phóng xạ không phụ thuộc vào nồng độ đầu và nhiệt độ, nên sau thời gian đó lượng ^{32}P của mẫu I cũng chỉ còn lại 1/4 so với lúc đầu → độ giảm hoạt độ phóng xạ trong mẫu I là: $\frac{3}{4}20$ mCi =15 mCi = $15.10^{-3}.3,7.10^{10}$ Bq = $15.3,7.10^7$ Bq.

Số hạt nhân đã biến đổi phóng xạ là:

$$N = \frac{A}{\lambda} = \frac{A.t_{1/2}}{\ln 2} = \frac{15.3,7.10^7.14,28.24.3600}{0,693} = 9,9.10^{14} \text{ nguyên tử}$$

Khối lượng ^{32}P đã phân rã là: $m_{^{32}P} = \frac{32.9,9.10^{14}}{6,02.10^{23}} = 5,3.10^{-8}$ (g) = $5,3.10^{-2}$ (μg)

Khi bỏ qua sự hụt khối của phân rã phóng xạ, khối lượng ^{32}S tạo thành đúng bằng khối lượng ^{32}P đã phân rã: m(^{32}S) = $5,3.10^{-2}$μg.

Câu 2	
1 (*1,0 điểm*)	Phản ứng là bậc 1 nên: $[X] = [X]_0.e^{-kt}$ (1) $\rightarrow v = k[X] = k.[X]_0.e^{-kt}$ $\rightarrow \ln v = \ln(k[X]_0) - kt$ (2) Hay: $\ln v = \ln v_0 - kt$ (3) (v_0 là tốc độ đầu của phản ứng) $\rightarrow \lg v = \lg v_0 - kt/2{,}303$. $k = \frac{v_0}{[X]_0} = 4.10^{-4}/2.10^{-2} = 2.10^{-2}(\text{phút}^{-1}) \rightarrow \lg v = -3{,}4 - 8{,}7.10^{-3}t$ (t: phút; v: $\text{mol.L}^{-1}.\text{phút}^{-1}$). (Những biểu thức trong đó lgv là hàm của một biến số độc lập t đều coi là đúng).
2 (*0,75 điểm*)	Đối với phản ứng bậc 1: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0{,}693}{2.10^{-2}(\text{phút})^{-1}} = 34{,}7\,(\text{phút})$
3 (*1,75 điểm*)	Phản ứng $2NO(k) + 2H_2(k) \rightarrow N_2(k) + 2H_2O(k)$ tuân theo quy luật động học thực nghiệm: $v = k[NO]^2[H_2]$. Cơ chế 1: $2NO(k) \xrightarrow{k_1} N_2O_2(k)$ (nhanh) (1) $N_2O_2(k) + H_2(k) \xrightarrow{k_2} 2HON(k)$ (nhanh) (2) $HON(k) + H_2(k) \xrightarrow{k_3} H_2O(k) + HN(k)$ (chậm) (3) $HN(k) + HON(k) \xrightarrow{k_4} N_2(k) + H_2O(k)$ (nhanh) (4) * Chấp nhận gần đúng rằng giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng là giai đoạn chậm nhất. * Trong cơ chế đã cho, giai đoạn **3** chậm, quyết định tốc độ phản ứng, nên: $v = k_3.[HON][H_2]$ (5) Khi nồng độ các sản phẩm trung gian đạt được trạng thái dừng $\frac{d[N_2O_2]}{dt} = \frac{1}{2}k_1[NO]^2 - k_2[H_2][N_2O_2] = 0$ (6) $\rightarrow [N_2O_2] = \frac{k_1[NO]^2}{2k_2[H_2]}$ (7) $\frac{d[HON]}{dt} = 2k_2[H_2][N_2O_2] - k_3.[HON][H_2] - k_4[HON][HN] = 0$ (8) $\frac{d[HN]}{dt} = k_3.[HON][H_2] - k_4[HON][HN] = 0$ (9) Lấy (8) trừ (9) và biến đổi đơn giản, ta có: $[HON] = \frac{k_2[N_2O_2]}{k_3}$ (10) Thay (7) vào (10) rút ra: $[HON] = \frac{k_1[NO]^2}{2k_3[H_2]}$ (11) Thay (11) vào (5) thu được: $v = \frac{k_1[NO]^2}{2} = k[NO]^2$. Kết quả này không phù hợp với đinh luật tốc độ thực nghiệm. Cơ chế 1 là không có khả năng. Cơ chế 2: $2NO \rightleftharpoons N_2O_2$ K_{cb} (nhanh) (12) $N_2O_2 + H_2 \xrightarrow{k_5} N_2O + H_2O$ (chậm) (13) $N_2O + H_2 \xrightarrow{k_6} N_2 + H_2O$ (nhanh) (14) Tốc độ phản ứng được quyết định bởi (13), nên: $v = k_5[N_2O_2].[H_2]$ (15) Dựa vào cân bằng $2\,NO \rightleftharpoons N_2O_2$, rút ra: $[N_2O_2] = K_{cb}.[NO]^2$ (16) Thay (16) vào (15) thu được: $v = K_{cb}.k_5[NO]^2.[H_2] = k[NO]^2.[H_2]$. Kết luận: Cơ chế 2 cho phép rút ra biểu thức của định luật tốc độ thực nghiệm. Cơ chế này là có khả năng.

Câu 3

1 (*0,75 điểm*)

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 \qquad (1)$$

Ở 298K, $\Delta H_r^0 = -91,8$ kJ.mol^{-1}; $\Delta S_r^0 = -198,1$ J.mol^{-1}.K^{-1};

$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - 298.\Delta S_r^0 = -32,8$ (kJ.mol^{-1});

$\Delta G_r^0 = -R.T.\ln K \rightarrow \ln K = -\Delta G_r^0 (R.T)^{-1} = 13,24 \rightarrow K = 5,62.10^5$.

2 (*1,5 điểm*)

a) Tính hằng số cân bằng K của phản ứng ở T = 773 K:

Ở 773K: ΔG_r^0 (773 K) $= \Delta H_r^0 - T.\Delta S_r^0 \approx -91,8 + 773.198,1.10^{-3} = 61,3$ (kJ.mol^{-1})

$\rightarrow \ln K = -61,3.10^3.(8,314.773)^{-1} = -9,54 \rightarrow K = e^{-9,54} = 7,2.10^{-5}$.

b) Ở 298 K, hằng số cân bằng K >> 1. Phản ứng (1) diễn ra ưu tiên theo chiều thuận.

Ở 773 K, hằng số cân bằng K << 1. Phản ứng (1) diễn ra ưu tiên theo chiều nghịch.

Mặc dù ở nhiệt độ cao (773K), phản ứng (1) diễn ra ưu tiên theo chiều nghịch, nhưng tốc độ phản ứng lớn, còn tốc độ phản ứng ở 298 K quá nhỏ. Để tăng tốc độ phản ứng, làm hệ nhanh đạt đến cân bằng, người ta buộc phải tiến hành phản ứng ở nhiệt độ cao.

Để tăng hiệu suất tổng hợp amoniac trong công nghiệp:

- Phản ứng (1) giảm số mol khí. Để cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận, tăng hiệu suất tổng hợp amoniac cần thực hiện phản ứng ở áp suất cao.
- Hiệu suất tạo thành amoniac là cực đại khi tỉ lệ của khí H_2 và khí N_2 được lấy đúng bằng tỉ lệ các hệ số của chúng ở trong phương trình phản ứng, nghĩa là $H_2 : N_2$ là 3 : 1.

3 (*0,5 điểm*)

Tính biến thiên entanpi phân li liên kết ΔH_b^0 của một liên kết N-H trong phân tử amoniac:

$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ $\quad 2\Delta H_1 = 2.(-45,9)$ kJ.mol^{-1} (1)

$N_2 \rightarrow 2\,N\bullet$ $\quad \Delta H_2 = 945$ kJ.mol^{-1} (2)

$3H_2 \rightarrow 6\,H\bullet$ $\quad 3\Delta H_3 = 3.436$ kJ.mol^{-1} (3)

Từ (1), (2), (3), ta có: $2\,N\bullet + 6\,H\bullet \rightarrow 2NH_3$ $\quad 6\,\Delta H_{(N-H)}^0$

$6\,\Delta H_{(N-H)}^0 = -2.45,9 - 945 - 3.436 = -2344,8$ (kJ.mol^{-1}) $\rightarrow \Delta H_{b(N-H)}^0 = 390,8$ kJ.mol^{-1}

4 (*0,75 điểm*)

Tính biến thiên entanpi hình thành tiêu chuẩn ΔH_f^0 của gốc $\cdot NH_2$:

$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ $\quad 2\Delta H_1 = 2.(-45,9)$ kJ.mol^{-1} (1)

$H_2 \rightarrow 2\,H\bullet$ $\quad \Delta H_3 = 436$ kJ.mol^{-1} (3)

$2NH_3 \rightarrow 2\bullet NH_2 + 2\,H\bullet$ $\quad 2\Delta H_4 = 2.380$ kJ.mol^{-1} (4)

Từ (1), (3), (4), có: $N_2 + 2H_2 \rightarrow 2\bullet NH_2$ $\quad 2\,\Delta H_{f(\bullet NH_2)}^0$

$2\,\Delta H_{f(\bullet NH_2)}^0 = -2.45,9 - 436 + 2.380 = 232,2$ (kJ/mol) $\rightarrow \Delta H_{f(\bullet NH_2)}^0 = 116,1$ kJ/mol

Câu 4

1 (*1,0 điểm*)

Sau khi trộn: $C_{MnO_4^-} = 0,0040$ M; $C_{H_2C_2O_4} = 0,050$ M; $C_{H^+} = 0,20$ M

Phản ứng:

$2\times \mid MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$

$5\times \mid H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2CO_2 + 2H^+ + 2e$

$$2\,MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O \qquad K = 10^{337,84}$$

	0,0040	0,050	0,20		
	-	0,040	0,188	0,0040	0,020

TPGH: $H_2C_2O_4$ 0,040 M; H^+ 0,188 M; CO_2 0,020 M (< $L_{CO_2} = 0,030$ M); Mn^{2+} 0,0040 M.

2 (*2,0 điểm*)

Trộn dung dịch A và dung dịch B:

$C_{H_2C_2O_4} = 0{,}020$ M; $C_{H^+} = 0{,}094$ M; $C_{CO_2} = 0{,}010$ M; $C_{Mn^{2+}} = 0{,}0020$ M;

$C_{Ca^{2+}} = 0{,}010$ M; $C_{Ba^{2+}} = 0{,}050$ M.

Vì sự phân li của axit cacbonic (hỗn hợp H_2O+CO_2) không đáng kể trong môi trường axit, do đó có thể coi $[CO_2] \approx 0{,}010$ M và khả năng chỉ xuất hiện kết tủa oxalat (nếu có).

Xét thứ tự kết tủa:

- Để có kết tủa CaC_2O_4: $C'_{C_2O_4^{2-}(1)} \geq \frac{K_{s(CaC_2O_4)}}{C'_{Ca^{2+}}} = \frac{10^{-8,75}}{0,01} = 10^{-6,75}$ M

- Để có kết tủa BaC_2O_4: $C'_{C_2O_4^{2-}(2)} \geq \frac{K_{s(BaC_2O_4)}}{C'_{Ba^{2+}}} = \frac{10^{-6,8}}{0,05} = 10^{-5,5}$ M

Vì $C'_{C_2O_4^{2-}(1)} < C'_{C_2O_4^{2-}(2)} \rightarrow CaC_2O_4$ sẽ kết tủa trước. Do $K_{a1(H_2C_2O_4)} \gg K_{a2(H_2C_2O_4)}$ nên nồng độ các cấu tử được tính theo cân bằng:

$$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^- \qquad K_{a1} = 10^{-1,25}$$

C' $\quad 0{,}020 - x \qquad 0{,}094 + x \qquad x$

$\rightarrow C'_{HC_2O_4^-} = x = 7{,}15.10^{-3}$ M; $C'_{H^+} = 0{,}1012$ M $\rightarrow C'_{C_2O_4^{2-}} = K_{a2}\frac{C'_{HC_2O_4^-}}{C'_{H^+}} = 10^{-5,42}$ M

$C'_{Ca^{2+}}.C'_{C_2O_4^{2-}} = 0{,}01.10^{-5,42} = 10^{-7,42} > 10^{-8,75} = K_{s(CaC_2O_4)} \rightarrow$ có CaC_2O_4 kết tủa theo phản ứng:

$$Ca^{2+} + H_2C_2O_4 \rightleftharpoons CaC_2O_4\downarrow + 2H^+ \qquad K = 10^{3,23}$$

$0{,}010 \quad 0{,}020 \qquad\qquad 0{,}094$

$- \quad 0{,}010 \qquad\qquad 0{,}114$

Đánh giá khả năng kết tủa BaC_2O_4 từ lượng dư $H_2C_2O_4$:

Tương tự: $H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^- \qquad K_{a1} = 10^{-1,25}$

C' $\quad 0{,}010 - y \qquad 0{,}114 + y \qquad y$

$\rightarrow C'_{HC_2O_4^-} = y = 3{,}24.10^{-3}$ M; $C'_{H^+} = 0{,}117$ M $\rightarrow C'_{C_2O_4^{2-}} = 10^{-5,83}$ M

$C'_{Ba^{2+}}.C'_{C_2O_4^{2-}} = 0{,}05.10^{-5,83} = 10^{-7,13} < 10^{-6,8} = K_{s(BaC_2O_4)} \rightarrow$ không có BaC_2O_4 kết tủa.

Khi đó $C'_{Ca^{2+}} = \frac{K_{s(CaC_2O_4)}}{C'_{C_2O_4^{2-}}} = \frac{10^{-8,75}}{10^{-5,83}} = 10^{-2,92}$ (M)

Kiểm tra: $C'_{CO_3^{2-}} = \frac{K'_{a1}.K'_{a2}.[CO_2]}{[H^+]^2} = \frac{10^{-16,68}.0,01}{(0,117)^2} = 1{,}53.10^{-17}$ (M)

$\rightarrow C'_{Ca^{2+}}.C'_{CO_3^{2-}} < K_{s(CaCO_3)}; C'_{Ba^{2+}}.C'_{CO_3^{2-}} < K_{s(BaCO_3)} \rightarrow$ không có $CaCO_3$ và $BaCO_3$ tách ra.

Câu 5

1 (*2,25 điểm*)

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

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \qquad K_1 = 10^{5.1,51/0,0592}$

$Mn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_2\downarrow + 4H^+ + 2e \qquad K_2^{-1} = 10^{-2.1,23/0,0592}$

$MnO_2\downarrow + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \qquad K_3^{-1} = 10^{-2.2,26/0,0592}$

$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-} \qquad K_4 = 10^{(E^0_{MnO_4^-/MnO_4^{2-}})/0,0592}$

$K_4 = K_1.K_2^{-1}.K_3^{-1} \rightarrow E^0_{MnO_4^-/MnO_4^{2-}} = 5.1,51 - 2.(1,23+2,26) = 0,57\ (V)$

$4\times$ | $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \qquad K_1 = 10^{5.1,51/0,0592}$

| $Mn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_2\downarrow + 4H^+ + 2e \qquad K_2^{-1} = 10^{-2.1,23/0,0592}$

| $H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+ \qquad K_w = 10^{-14}$

$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons MnO_2\downarrow + 4OH^- \qquad K_5 = 10^{(3E^0_{MnO_4^-/MnO_2})/0,0592}$

$K_5 = K_1.K_2^{-1}.K_w^4 \rightarrow E^0_{MnO_4^-, H_2O/MnO_2} = \dfrac{5.1,51 - 2.1,23 - 14.4.0,0592}{3} = 0,59\ (V)$

b) $E^0_{MnO_4^-, H^+/Mn^{2+}} > E^0_{MnO_4^-, H_2O/MnO_2} > E^0_{MnO_4^-/MnO_4^{2-}}$ → khả năng oxi hóa của MnO_4^- mạnh nhất trong môi trường axit và yếu nhất trong môi trường bazơ, bởi vì:

$$E_{MnO_4^-, H^+/Mn^{2+}} = E^\circ_{MnO_4^-, H^+/Mn^{2+}} + \frac{0,0592}{5}\lg\frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

do đó khi pH tăng, $[H^+]$ giảm, tính oxi hóa của MnO_4^- giảm.

2 (*0,75 điểm*)

Các phản ứng minh họa khả năng oxi hóa của ion pemanganat phụ thuộc vào pH của môi trường:

$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$

$2\,MnO_4^- + 3\,Mn^{2+} + 2H_2O \xrightarrow{t^\circ} 5MnO_2\downarrow + 4H^+$

$2\,MnO_4^- + SO_3^{2-} + 2OH^- \rightarrow 2\,MnO_4^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$

Câu 6

1 (*2,25 điểm*)

$Cr_2O_3 + 3Na_2O_2 + H_2O \xrightarrow{t^\circ} 2\,CrO_4^{2-} + 2OH^- + 6Na^+$ (1)

$2Na_2O_2 + 2H_2O \xrightarrow{t^\circ} O_2\uparrow + 4OH^- + 4Na^+$ (2)

$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$ (3)

$2\,CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$ (4)

$Fe_2O_3 + 6H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 3H_2O$ (5)

$Cr_2O_7^{2-} + 9I^- + 4\,H^+ \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 3\,I_3^- + 7H_2O$ (6)

$2Fe^{3+} + 3I^- \rightarrow 2Fe^{2+} + I_3^-$ (7)

$2\,S_2O_3^{2-} + I_3^- \rightarrow S_4O_6^{2-} + 3I^-$ (8)

$Fe^{3+} + 3F^- \rightarrow FeF_3$ (9)

2 (*0,25 điểm*)

Vai trò của dung dịch NaF: F^- có mặt trong dung dịch tạo phức bền, không màu với Fe^{3+}, dùng để che Fe^{3+}.

3 (*1,0 điểm*)	Đặt số mol của Cr_2O_3 và Fe_2O_3 trong 1,98 gam mẫu lần lượt là $n_{Cr_2O_3} = x$; $n_{Fe_2O_3} = y$ Từ (1), (4) và (5) → trong 10,00 mL dung dịch **A** số mol của $Cr_2O_7^{2-}$ là $n_{Cr_2O_7^{2-}} = 0,1x$; số mol của Fe^{3+} là $n_{Fe^{3+}} = 0,2y$. Trường hợp NaF không có mặt trong dung dịch **A**, cả $Cr_2O_7^{2-}$ và Fe^{3+} đều bị khử bởi I^-. Theo (6) và (7) ta có: $n_{I_3^-(1)} = 3\,n_{Cr_2O_7^{2-}} + 0,5\,n_{Fe^{3+}} = 3.0,1x + 0,5.0,2y = 0,3x + 0,1y$ Từ (8): $n_{S_2O_3^{2-}(1)} = 2\,n_{I_3^-(1)} \rightarrow 0,40.10,50.10^{-3} = 2.(0,1y + 0,3x)$ (10) Trường hợp NaF có mặt trong dung dịch A, chỉ có $Cr_2O_7^{2-}$ bị khử: $n_{I_3^-(2)} = 3\,n_{Cr_2O_7^{2-}} = 0,3x \rightarrow 0,40.7,50.10^{-3} = n_{S_2O_3^{2-}(2)} = 2\,n_{I_3^-(2)} = 0,6x$ (11) Từ (11) và (10) → x = 0,005 (mol) và y = 0,006 (mol). $n_{Cr} = 2\,n_{Cr_2O_3} = 2.0,005 = 0,01$ (mol) → %Cr trong mẫu là: $\frac{52.0,01}{1,98}.100 = 26,26\%$ $n_{Fe} = 2\,n_{Fe_2O_3} = 2.0,006 = 0,012$ (mol) → %Fe trong mẫu là: $\frac{56.0,012}{1,98}.100 = 33,94\%$.

----------HẾT----------