BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO **KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT NĂM 2013**

ĐỀ THI CHÍNH THỨC

Môn: **HOÁ HỌC**
Thời gian: **180** phút (*không kể thời gian giao đề)*
Ngày thi thứ nhất: **11/01/2013**
(Đề thi có 03 trang, gồm 05 câu)

Cho: $N_A = 6{,}022.10^{23}$ mol^{-1}; h = $6{,}625.10^{-34}$ J.s; 1eV = $1{,}602.10^{-19}$ J
O = 16; Na = 23; K = 39; Rb = 85; Mg = 24; Ca = 40; Ba = 137.

Câu 1 *(4,5 điểm)*

1. Kết quả tính Hóa học lượng tử cho biết ion Li^{2+} có năng lượng electron ở các mức E_n (n là số lượng tử chính) như sau: E_1 = -122,400 eV; E_2 = -30,600 eV; E_3 = -13,600 eV; E_4 = -7,650 eV.

a) Tính giá trị năng lượng trên theo kJ/mol (có trình bày chi tiết đơn vị tính).

b) Hãy giải thích sự tăng dần năng lượng từ E_1 đến E_4 của ion Li^{2+}.

c) Tính năng lượng ion hóa của ion Li^{2+} (theo eV) và giải thích.

2. Chuyển động của electron π dọc theo mạch cacbon của hệ liên hợp mạch hở được coi là chuyển động tự do của vi hạt trong hộp thế một chiều. Năng lượng của vi hạt trong hộp thế một chiều được tính theo công thức $E_n = \frac{n^2h^2}{8ma}$, trong đó n = 1, 2, 3...; h là hằng số Planck; m là khối lượng của electron, m = $9{,}1.10^{-31}$ kg; a là chiều dài hộp thế. Đối với hệ liên hợp, a là chiều dài mạch cacbon và được tính theo công thức a = (N+1)l_{C-C}, ở đây N là số nguyên tử C, l_{C-C} là độ dài trung bình của liên kết C – C. Ứng với mỗi mức năng lượng E_n nêu trên, người ta xác định được một obitan phân tử (viết tắt là MO – π) tương ứng, duy nhất. Sự phân bố electron π vào các MO – π cũng tuân theo các nguyên lý và quy tắc như sự phân bố electron vào các obitan của nguyên tử.

Sử dụng mô hình vi hạt chuyển động tự do trong hộp thế một chiều cho hệ electron π của phân tử liên hợp mạch hở Octatetraen, hãy:

a) Tính giá trị các năng lượng E_n (n = 1÷5) theo J. Biểu diễn sự phân bố các electron π trên các MO – π của giản đồ các mức năng lượng và tính tổng năng lượng của các electron π thuộc Octatetraen theo kJ/mol. Cho biết phân tử Ocatetraen có l_{C-C} = 1,4Å.

b) Xác định số sóng $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) của ánh sáng cần thiết để kích thích 1 electron từ mức năng lượng cao nhất có electron (HOMO) lên mức năng lượng thấp nhất không có electron (LUMO).

Câu 2 *(4,0 điểm)*

1. Bảng tuần hoàn hiện nay có 118 nguyên tố. Nguyên tố **X** (Z = 118) được hình thành khi bắn phá hạt nhân nguyên tố Californi ($^{249}_{98}$Cf) bằng hạt nhân canxi ($^{48}_{20}$Ca). Biết nguyên tố **X** phân rã α và có số khối là A = 294.

a) Viết phương trình phản ứng tổng hợp và phân rã α của nguyên tố **X.**

b) Viết cấu hình electron nguyên tử của nguyên tố **X**. Từ đó suy ra vị trí của **X** trong bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học.

2. Cho **M** là một kim loại hoạt động. Oxit của **M** có cấu trúc mạng lưới lập phương với cạnh của ô mạng cơ sở là a = 5,555 Å. Trong mỗi ô mạng cơ sở, ion O^{2-} chiếm đỉnh và tâm các mặt hình lập phương, còn ion kim loại chiếm các hốc tứ diện (tâm của các hình lập phương con với cạnh là a/2 trong ô mạng). Khối lượng riêng của oxit là 2,400 g/cm^3.

a) Tính số ion kim loại và ion O^{2-} trong một ô mạng cơ sở.

b) Xác định kim loại **M** và công thức oxit của **M**.
c) Tính bán kính ion kim loại **M** (theo nm) biết bán kính của ion O^{2-} là 0,140 nm
d) Nêu cách điều chế oxit của **M**.

Câu 3 *(3,5 điểm)*
1. Nêu hiện tượng và viết phương trình hóa học của phản ứng xảy ra trong các thí nghiệm sau:
a) Sục từ từ khí clo (đến dư) vào dung dịch NaBr.
b) Cho một ít bột MnO_2 vào dung dịch H_2O_2.
c) Cho dung dịch $SnCl_2$ vào dung dịch $FeCl_3$, sau đó cho thêm $K_3[Fe(CN)_6]$
d) Cho dung dịch KI vào dung dịch $FeCl_3$.
2. Canxi xyanamit được điều chế theo phản ứng (1) và (2), nó phản ứng với nước và axit sunfuric theo phản ứng (3) và (4) dưới đây:

$$CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO \quad (1)$$
$$CaC_2 + N_2 \rightarrow CaCN_2 + C \quad (2)$$
$$CaCN_2 + 3H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2NH_3 \quad (3)$$
$$CaCN_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2N - CN \quad (4)$$

a) Hãy trình bày ngắn gọn về ảnh hưởng của áp suất và nhiệt độ đến chiều diễn biến của phản ứng (1) và (2).
b) Dựa vào các phản ứng đã cho, hãy giải thích và viết cấu tạo hóa học (có ghi đầy đủ các electron hóa trị) của $CaCN_2$.
c) Hãy viết cơ chế phản ứng để giải thích sự tạo thành NH_3 ở phản ứng (3) và H_2N–CN (xyanamit) ở phản ứng (4).
d) Viết công thức Liuyt của các đồng phân ứng với công thức phân tử CH_2N_2.

Câu 4 *(4,0 điểm)*
1. Để xác định hàm lượng oxi trong nước sông, người ta sử dụng phương pháp Winkler bằng cách dùng Mn^{2+} cố định oxi dưới dạng hợp chất Mn(IV) trong môi trường kiềm. Sau đó dùng KI để khử Mn(IV) trong môi trường axit và chuẩn độ hỗn hợp bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$.

Cụ thể: Hút 150,00 mL nước sông vào chai cố định oxi. Thêm $MnSO_4$ đủ dư, sau đó thêm tiếp dung dịch kiềm iodua (gồm NaOH và KI dư), đậy nút bình cẩn thận để tránh bọt khí và để yên cho kết tủa lắng xuống. Axit hóa hỗn hợp bằng H_2SO_4 đặc. Đậy nút chai và lắc kỹ cho đến khi kết tủa tan hoàn toàn. Chuẩn độ ngay dung dịch thu được bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ $8{,}0.10^{-3}$M hết 20,53 mL dung dịch $Na_2S_2O_3$.
a) Viết phương trình hóa học các phản ứng xảy ra trong thí nghiệm trên.
b) Tính $E^o_{MnO(OH)_2/Mn^{2+}}$; $E^o_{O_2/OH^-}$
c) Giải thích tại sao:
- Giai đoạn cố định oxi phải thực hiện trong môi trường kiềm.
- Để khử Mn(IV) bằng KI phải tiến hành trong môi trường axit.
- Sau khi axit hóa dung dịch thu được cần chuẩn độ ngay

d) Tính hàm lượng oxi trong nước theo mg/L.

Cho: $K_W(H_2O) = 10^{-14}$; ở 25°C $\frac{2,303RT}{F} = 0,0592$

$$E^o_{MnO_2,H^+/Mn^{2+}} = 1,23V \;;\; E^o_{O_2,H^+/H_2O} = 1,23V \;;\; E^o_{I_3^-/I^-} = 0,5355V$$

2. Cân 0,432 g axit yếu HA, pha thành 50,00 mL dung dịch **A**. Tiến hành chuẩn độ dung dịch A bằng dung dịch chuẩn NaOH 0,100M. Khi thêm 50,77 mL dung dịch NaOH vào dung dịch A thì dung dịch thu được có pH = 5,0. Còn khi thêm 60,00 mL dung dịch NaOH vào dung dịch A thì đạt tới điểm tương đương.
a) Tính khối lượng mol của axit HA.
b) Tính hằng số K_a của axit HA.

Câu 5 *(4,0 điểm)*

1. Nghiên cứu động học của phản ứng oxy hóa khử trong dung dịch nước :

$$2Fe^{3+}(aq) + Sn^{2+}(aq) \rightarrow 2Fe^{2+}(aq) + Sn^{4+}(aq) \quad (1)$$

Khi nồng độ của ion Fe^{2+} rất lớn so với nồng độ của ion Fe^{3+}, thực nghiệm xác định được biểu thức tính tốc độ của phản ứng như sau :

$$v = k[Fe^{3+}]^2[Sn^{2+}]/[Fe^{2+}] \quad (2)$$

a) Chứng minh rằng cơ chế phản ứng dưới đây là phù hợp với thực nghiệm:

$$Fe^{3+} + Sn^{2+} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Fe^{2+} + Sn^{3+} \quad (3)$$

$$Fe^{3+} + Sn^{3+} \xrightarrow{k_2} Fe^{2+} + Sn^{4+} \quad (4)$$

Giả định rằng giá trị của hằng số tốc độ k_2 là rất nhỏ.

b) Có thể tính được k_2 theo k (thực nghiệm) và hằng số cân bằng K của phản ứng (3) không ?

2. Xét quá trình hóa hơi 1 mol nước lỏng ở 25°C và 1 atm. Cho biết nhiệt hóa hơi của nước, nhiệt dung đẳng áp của hơi nước và của nước lỏng lần lượt là : ΔH_{hh} (100°C, 1 atm) = 40,668 kJ/mol ; $C_{p,\,H2O(l)} = 75{,}31\ J.K^{-1}.mol^{-1}$; $C_{p,\,H2O(k)} = 33{,}47\ J.K^{-1}.mol^{-1}$.

Các dữ kiện trên được coi như có giá trị không đổi trong khoảng nhiệt độ khảo sát.

a) Tính ΔH, ΔS, ΔG của hệ trong quá trình hóa hơi nói trên.

b) Dựa vào kết quả thu được, hãy cho biết quá trình hóa hơi của nước có thể tự diễn ra hay không ? Vì sao ?

Cho biết, đối với quá trình đẳng áp có nhiệt độ biến đổi từ T_1 đến T_2, biến thiên entropy được tính theo hệ thức $\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$.

---------- HẾT ----------

** Thí sinh không được sử dụng tài liệu, kể cả bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học*

** Giám thị không giải thích gì thêm.*