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

HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC

Môn: **HOÁ HỌC**

Ngày thi thứ nhất: **11/01/2013**

Câu 1. (*4,5 điểm*)

1.a) 1eV = $1,602.10^{-19}$J x $6,022.10^{23}$ mol^{-1} x 10^{-3}kJ/J = 96,472kJ/mol.

Vậy:

E_1 = -122,400eV x 96,472 kJ/mol.eV= -11808,173kJ/mol;

E_2 = -30,600 eVx 96,472 kJ/mol.eV = -2952,043kJ/mol;

E_3 = -13,600eV x 96,472 kJ/mol.eV = -1312,019kJ/mol;

E_4 = -7,650eV x 96,472 kJ/mol.eV = -738,011kJ/mol.

b) Quy luật liên hệ: Khi Z là hằng số, n càng tăng, năng lượng E_n tương ứng càng cao (càng lớn). Giải thích: n càng tăng, số lớp electron càng tăng, electron càng ở lớp xa hạt nhân, lực hút hạt nhân tác dụng lên electron đó càng yếu, năng lượng E_n tương ứng càng cao (càng lớn), electron càng kém bền.

c) Sự ion hoá của Li^{2+}: $Li^{2+} \rightarrow Li^{3+} + e$

Cấu hình electron của Li^{2+} ở trạng thái cơ bản là $1s^1$. Vậy $I_3 = -(E_1) = +122,400$ eV

$\rightarrow I_3 = 122,400$eV

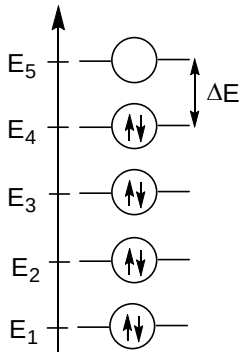
2. a) Tính các giá trị năng lượng E_n (n= 1÷5):

Ta có $E_n = \frac{n^2h^2}{8ma^2} = n^2.\frac{(6,625.10^{-34})^2}{8.9,1.10^{-31}.[(8+1).1,4.10^{-10}]^2} = n^2.3,797.10^{-20}$ (J)

$E_1 = 3,797.10^{-20}$ J; $E_2 = 2^2.\ 3,797.10^{-20} = 15,188.10^{-20}$ J; $E_3 = 3^2.3,797.10^{-20} = 34,173.10^{-20}$ J;

$E_4 = 4^2.\ 3,797.10^{-20} = 60,752.10^{-20}$ J; $E_5 = 5^2.\ 3,797.10^{-20} = 94,925.10^{-20}$ J.

Octatetraen có 8 electron π được phân bố trên 4MO-π đầu tiên, từ n =1÷ 4 (hình vẽ) nên:



Năng lượng của hệ: $E_{tổng} = 2(E_1 + E_2 + E_3 + E_4) =$

$2.(3,797+ 15,188 + 34,173 + 60,752).10^{-20} = 227,820.10^{-20}$ J = $227,820.10^{-20}$ J. $6,022.10^{23}$ mol^{-1}. 10^{-3} kJ/J = 1371,932 (kJ/mol)

b) Mức năng lượng của HOMO có n= 4, mức năng lượng của LUMO có n= 5

Để chuyển electron từ E_4 lên E_5 cần lượng tử năng lượng là:

$\Delta E = E_5 - E_4 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = h.c.\bar{\nu}$

$\rightarrow \bar{\nu} = \frac{\Delta E}{h.c} = \frac{(94,925\text{-}60,752).10^{-20}(J)}{6,625.10^{-34}(J.s).3.10^8(m/s)} = 1,719.10^6 m^{-1} = 17190 cm^{-1}$

Câu 2. (*4,0 điểm*)

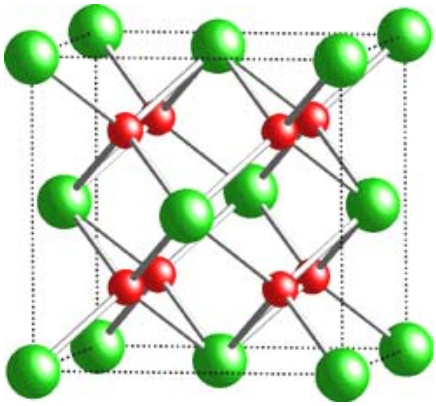
1. a) Phương trình phản ứng hạt nhân :

$$^{249}_{98}Cf + {}^{48}_{20}Ca \longrightarrow {}^{294}_{118}X + 3\ {}^{1}_{0}n$$

$$^{294}_{118}X \longrightarrow {}^{290}_{116}Y + {}^{4}_{2}He$$

b) Cấu hình electron của nguyên tử nguyên tố X : $[Rn]5f^{14}6d^{10}7s^27p^6$ → Nguyên tố X (Z=118) có 7 lớp electron nên **X** thuộc chu kì 7, có 8 electron lớp ngoài cùng, electron cuối cùng điền vào phân lớp p nên **X** thuộc nhóm VIIIA (nhóm các nguyên tố khí hiếm).

2. Cấu trúc tinh thể oxit kim loại **M** (học sinh có thể không cần vẽ hình)



a) Ion O^{2-} xếp theo mạng lập phương tâm mặt → số ion O^{2-} trong 1 ô mạng cơ sở là:

$$8.1/8+ 6.1/2 = 4 \text{ ion}$$

Trong 1 ô mạng cơ sở (hình lập phương có cạnh là a) có 8 hình lập phương nhỏ có cạnh là a/2, các ion kim loại nằm ở các tâm của hình lập phương này (hay có 8 hốc tứ diện trong 1 ô mạng cơ sở) → Số ion kim loại **M** trong 1 ô cơ sở là 8 → trong 1 ô mạng cơ sở có 8 ion kim loại **M**, 4 ion O^{2-}→ công thức của oxit là $\mathbf{M_2O}$. Trong 1 ô mạng cơ sở có 4 phân tử $\mathbf{M_2O}$

b) Áp dụng công thức $d = \dfrac{4.(2M_M + 16)}{a^3.N_A} = \dfrac{4.(2M_M + 16)}{(5,555.10^{-8})^3.6,022.10^{23}} = 2,400 \ (g/cm^3)$

→ $M_M = 22,968 \approx 23$ (g/mol) → nguyên tử khối của **M** là 23 đvC → **M** là Na, oxit là Na_2O.

c) Xét một hình lập phương nhỏ có cạnh là a/2:

½ đường chéo của hình lập phương này = $r_{Na^+} + r_{O^{2-}}$

$$r_{Na^+} + r_{O^{2-}} = \frac{a\sqrt{3}}{4} \rightarrow r_{Na^+} = \frac{5,555.\sqrt{3}}{4} - 1,40 = 1,005 \text{ Å} = 0,1005 \text{ nm}$$

d) Cách điều chế Na_2O: Đun nóng hidroxit (hoặc peoxit hoặc muối nitrat) của natri với kim loại Na. Ví dụ:

$$2NaOH + 2Na \rightarrow 2Na_2O + H_2$$

- *Ghi chú:* Nếu học sinh điều chế bằng phản ứng trực tiếp $Na + O_2 \rightarrow Na_2O$ thì không cho điểm vì $Na + O_2$ tạo thành sản phẩm chính là Na_2O_2.

Câu 3. (*3,5 điểm*)

1. a) Cho từ từ Cl_2 vào dung dịch NaBr:

$$Cl_2 + 2NaBr \rightarrow 2NaCl + Br_2$$

Hiện tượng: dung dịch từ không màu chuyển thành màu vàng nâu.

Khi Cl_2 dư:

$$5Cl_2 + Br_2 + 6H_2O \rightarrow 10HCl + 2HBrO_3$$

Hiện tượng: khi Cl_2 dư, dung dịch mất màu vàng nâu.

b) Cho một ít bột MnO_2 vào dung dịch H_2O_2;

$$2H_2O_2 \xrightarrow{MnO_2 xt} 2H_2O + O_2$$

Hiện tượng khí O_2 thoát ra mạnh.

c) Cho dung dịch $SnCl_2$ vào dung dịch $FeCl_3$, sau đó cho thêm $K_3[Fe(CN)_6]$:

$$SnCl_2 + 2FeCl_3 \rightarrow SnCl_4 + 2FeCl_2$$

$$FeCl_2 + K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow KFe[Fe(CN)_6]\downarrow_{\text{xanh}} + 2KCl$$

Hiện tượng: có kết tủa màu xanh (xanh Tuabin).

d) Cho KI vào dung dịch $FeCl_3$:

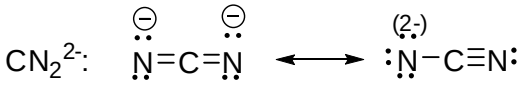
$$2FeCl_3 + 2KI \rightarrow 2FeCl_2 + I_2 + 2KCl$$

$$I_2 + KI \rightarrow KI_3$$

Hiện tượng: dung dịch có màu vàng nâu (màu của dung dịch KI_3).

2. a) Áp suất tăng bất lợi cho phản ứng (1) nhưng có lợi cho phản ứng (2). Cả hai phản ứng đều cần tiến hành ở nhiệt độ cao. Phản ứng (1) sinh ra chất khí từ các chất rắn, tức là tăng entropy. Do đó, ΔG (= ΔH-TΔS) của phản ứng (1) giảm nên phản ứng xảy ra dễ hơn. Phản ứng (2) sinh ra chất rắn từ chất khí, tức là làm giảm entropy, nên ΔG của phản ứng tăng, bất lợi cho phản ứng.

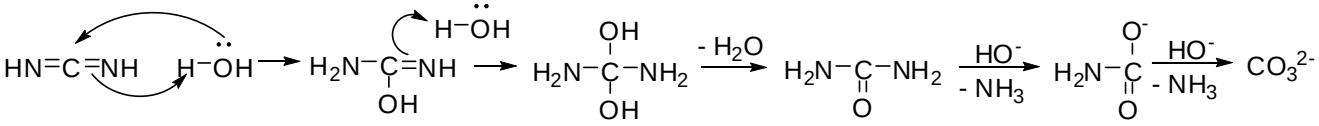
b) Các phản ứng trên cho thấy CN_2 ở $CaCN_2$ tương đồng với các anion $C_2^{2-}, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}$ và khi cộng thêm $2H^+$ từ H_2SO_4 thì sinh ra H_2N-CN. Vậy $CaCN_2$ là hợp chất ion cấu tạo từ cation Ca^{2+} và anion CN_2^{2-} (cấu tạo mà mỗi điện tích âm ở một nguyên tử N có xác suất lớn hơn so với cấu tạo mà cả 2 điện tích âm cùng ở trên 1 nguyên tử N):



c) Khi cho $CaCN_2$ tác dụng với nước:

$$CaCN_2 + 2H_2O \rightarrow HN{=}C{=}NH + Ca^{2+} + 2OH^-$$

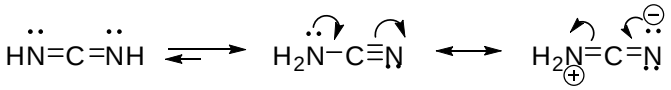
HN=C=NH không bền nên phản ứng ngay với nước thành H_2NCONH_2 rồi thành NH_3 và CO_3^{2-}



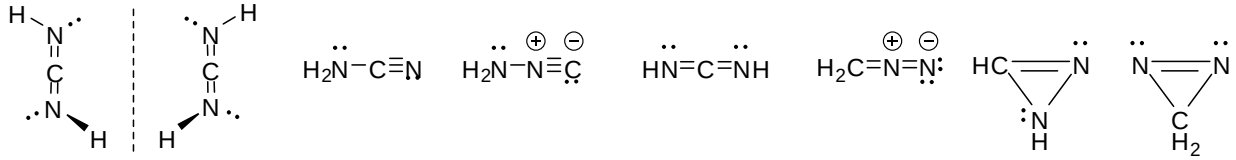
- Khi cho $CaCN_2$ tác dụng với H_2SO_4:

$$CaCN_2 + H_2SO_4 \rightarrow HN{=}C{=}NH + Ca^{2+} + SO_4^{2-}$$

HN=C=HN không bền nên hỗ biến ngay thành H_2N-CN bền hơn do liên hợp:
(Quy ước mũi tên cong dùng để chỉ chiều dịch chuyển của cặp electron)



d) Viết công thức Liuyt của các đồng phân ứng với công thức phân tử CH_2N_2.



(1) **(2)** **(3)** **(4)** **(5)** **(6)** **(7)** **(8)**

Hai đồng phân **(1)** và **(2)** là một cặp đối quang.

Câu 4. (*4,0 điểm*)

1. a) Phương trình phản ứng:

$$2\,Mn^{2+} + O_2 + 4\,OH^- \rightarrow 2\,MnO(OH)_2\downarrow \qquad (1)$$

$$MnO(OH)_2\downarrow + 3\,I^- + 4\,H^+ \rightarrow Mn^{2+} + I_3^- + 3\,H_2O \qquad (2)$$

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

b) Tính $E^o_{MnO(OH)_2/Mn^{2+},OH^-}$; $E^o_{O_2/OH^-}$:

$$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O \qquad K_1 = 10^{\frac{4E^o_{O_2,H^+/H_2O}}{0,0592}}$$

$$4x \quad H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14}$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^- \qquad K_2 = 10^{\frac{4E^o_{O_2/OH^-}}{0,0592}} = K_1.K_W^4$$

$$\rightarrow E^o_{O_2/OH^-} = 1{,}23 - \frac{14\times 4\times 0{,}0592}{4} = 0{,}4012\,V.$$

Tương tự:

$$\begin{array}{l|l} & MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O \qquad K_3 = 10^{\frac{2E^o_{MnO_2,H^+/Mn^{2+}}}{0{,}0592}} \\ 4\,x & H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad K_w = 10^{-14} \end{array}$$

$$MnO(OH)_2 + H_2O + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4OH^- \qquad K_4 = 10^{\frac{2E^o_{MnO(OH)_2/Mn^{2+},OH^-}}{0{,}0592}}$$

$$\rightarrow E^o_{MnO(OH)_2/Mn^{2+},OH^-} = 1{,}23 - \frac{14\times 4\times 0{,}0592}{2} = -0{,}4276\,V.$$

c) Trong môi trường axit do $E^o_{MnO_2,\,H^+/Mn^{2+}} = E^o_{O_2,\,H^+/H_2O} = 1{,}23V$ nên oxi trong nước sẽ không oxi hóa được Mn^{2+}. Ngược lại trong môi trường kiềm do: $E^o_{O_2/OH^-} = 0{,}4012$ V > $E^o_{MnO(OH)_2/Mn^{2+},OH^-} = -0{,}4276\,V$ nên Mn^{2+} cố định được oxi dưới dạng $MnO(OH)_2$.

- Vì $E^o_{MnO(OH)_2/Mn^{2+},OH^-} = -0{,}4276\,V < E^o_{I_3^-/I^-} = 0{,}5355V < E^o_{MnO_2,\,H^+/Mn^{2+}} = 1{,}23V$

nên để khử Mn(IV) bằng KI phải tiến hành trong môi trường axit.

- Sau khi axit hóa dung dịch cần chuẩn độ ngay vì nếu để lâu thì oxi không khí có thể oxi hóa I^- trong môi trường axit, gây sai số:

$$6\,I^- + O_2 + 4\,H^+ \rightarrow 2\,I_3^- + 2\,H_2O$$

d) Từ các phương trình phản ứng (1), (2) và (3), ta có:

$$n_{O_2} = \frac{1}{2}n_{MnO(OH)_2} = \frac{1}{2}n_{I_3^-} = \frac{1}{4}n_{S_2O_3^{2-}} = \frac{20{,}53.10^{-3}\ .\ 8.10^{-3}}{4} = 0{,}041.10^{-3}\ (mol)$$

Vậy hàm lượng của oxi trong nước là:

$$\frac{0{,}041.10^{-3}.32}{150}.1000 = 8{,}747\ .10^{-3}\ (g/\ell) = 8{,}747\ (mg/\ell)$$

2. a) Khi chuẩn độ 50ml HA bằng dung dịch NaOH 0,1M tới điểm tương đương:

$$HA + OH^- \rightarrow A^- + H_2O$$

Ta có $C_{HA}.50 = 60\ .\ 0{,}1 \rightarrow C_{HA} = \frac{60.0{,}1}{50} = 0{,}12(M)$

$$\frac{0{,}432}{M.50}.1000 = 0{,}12 \rightarrow M_{HA} = 72\ (g/mol)$$

b) $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$

$$K_a = \frac{[H^+].[A^-]}{[HA]} \rightarrow [H^+] = K_a.\frac{[HA]}{[A^-]}$$

Trong đó $\frac{[HA]}{[A^-]} = \frac{60\text{-}50{,}77}{50{,}77} = 0{,}182$

$[H^+] = 10^{-5} = K_a.0{,}182 \rightarrow K_a = 5{,}5.10^{-5}$.

Câu 5. (*4,0 điểm*)

1. a) Xét phản ứng:

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

Xảy ra theo cơ chế:

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

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

$$v = d[\text{sản phẩm}]/dt = d[Sn^{4+}]/dt = k_2 [Sn^{3+}].[Fe^{3+}] \quad (4)$$

Mặt khác, trong điều kiện trạng thái ổn định

$$v = (1/1)d[Sn^{4+}]/dt = (-1/2)d[Fe^{3+}]/dt$$

Áp dụng nguyên lý nồng độ ổn định cho trạng thái trung gian Sn^{3+} có:

$d[Sn^{3+}]/dt = k_1 [Sn^{2+}].[Fe^{3+}] - k_{-1}[Sn^{3+}].[Fe^{2+}] - k_2[Sn^{3+}].[Fe^{3+}] \approx 0$

Do đó:

$$[Sn^{3+}] = \frac{k_1.[Sn^{2+}].[Fe^{3+}]}{k_{-1}.[Fe^{2+}]+k_2[Fe^{3+}]} \quad (5)$$

Thế (5) vào (4):

$$v = \frac{k_1 k_2.[Sn^{2+}].[Fe^{3+}]^2}{k_{-1}.[Fe^{2+}]+k_2[Fe^{3+}]} \quad (6)$$

Theo đề $[Fe^{2+}] >> [Fe^{3+}]$, ta có:

$$k_{-1}.[Fe^{2+}]+k_2[Fe^{3+}] = k_{-1}.[Fe^{2+}].$$

Khi đó, phương trình (6) được đơn giản thành:

$$v = = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}.\frac{[Sn^{2+}].[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]} = k.\frac{[Sn^{2+}].[Fe^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]} \quad (7)$$

trong đó $k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$. Phương trình (7) thu được chính là phương trình thực nghiệm theo đề bài.

Vậy cơ chế đề xuất là phù hợp với thực nghiệm.

b) $k = k$ (thực nghiệm) $= \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = K.k_2$, trong đó $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$ là hằng số cân bằng của phản ứng (2).

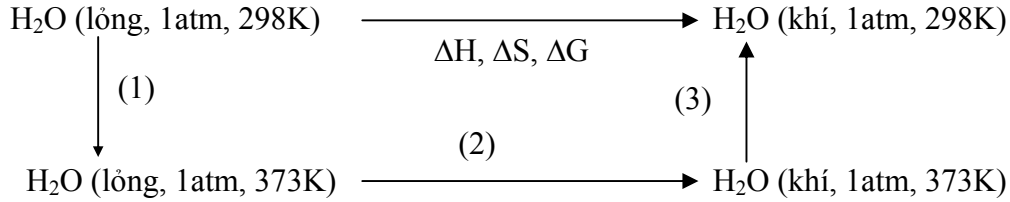
Do đó có thể tính k_2 theo k (thực nghiệm) và hằng số cân bằng K.

$$k_2 = \frac{k}{K}$$

2.a) Ta có thể chia quá trình hoá hơi của nước ở 25°C và 1atm làm 3 quá trình nhỏ thuận nghịch như sau:

1- Nâng đẳng áp nước lỏng từ 298K lên 373K.
2- Làm hoá hơi đẳng nhiệt đẳng áp nước lỏng ở 373K và 1atm.
3- Hạ nhiệt độ hơi nước đẳng áp từ 373K xuống 298K.

Biểu diễn các quá trình trên theo sơ đồ sau:



Đối với quá trình (1)

$\Delta H_1 = C_{p,H_2O(\ell)}$. (373-298) = 75,31. 75= 5648,25 J/mol

$\Delta S_1 = C_{p,H_2O(\ell)} . \ln \frac{T_2}{T_1} . = 75,31. \ln \frac{373}{298} = 16,906 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Đối với quá trình (2):

$\Delta H_2 = 40,668\text{kJ/mol}$

$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{hh}}{T} = \frac{40668}{373} = 109,03 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Đối với quá trình (3):

$\Delta H_3 = C_{p,H_2O(k)} . (298- 373) = 33,47. (-75) = -2510,25 \text{ J/mol}$

$\Delta S_3 = C_{p,H_2O(k)} \ln \frac{T_2}{T_1} . = 33,47. \ln \frac{298}{373} = -7,513 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Áp dụng định luật Hess đối với cả quá trình ta có:

$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 40668 + 5648,25 + (-2510,25) = 43806\text{J/mol}$

$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 16,906 + 109,03 + (-7,513) = 118,423 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S = 43806 – 298. 118,423 = 8516\text{J/mol} = 8,516\text{kJ/mol}$

b) Quá trình khảo sát là quá trình đẳng nhiệt đẳng áp (T = 298K, p=1atm) nên $\Delta G_{T,p}$ được sử dụng làm tiêu chuẩn để đánh giá chiều của quá trình và cân bằng của hệ. Ở đây $\Delta G_{T,P}$ = 8,516kJ/mol >0 nên quá trình hoá hơi này là một quá trình không thuận nghịch nhưng không thể tự diễn ra mà phải có sự tác động từ bên ngoài.

---------- HẾT ----------

(*Nếu thí sinh làm theo cách khác mà đúng, vẫn cho đủ điểm theo biểu điểm*)