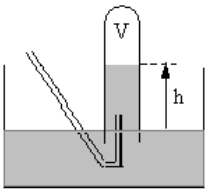
BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO **KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT NĂM 2014**

ĐỀ THI CHÍNH THỨC
Môn: **HOÁ HỌC**
Ngày thi thứ nhất: **03/01/2014**

Câu I (3,0 *điểm*)



Nhiệt phân hoàn toàn x gam $KClO_3$ (có MnO_2 xúc tác), khí thoát ra được thu qua chậu đựng dung dịch H_2SO_4 loãng (D = 1,15 g/mL) vào ống nghiệm úp ngược (như hình vẽ).
Các dữ kiện thí nghiệm: Nhiệt độ 17^oC; áp suất khí quyển 752 mm Hg; thể tích khí thu được trong ống nghiệm V = 238 cm^3; khoảng cách giữa 2 mặt thoáng h = 27 cm; khối lượng riêng của Hg là 13,6 g/cm^3; áp suất hơi nước trong ống nghiệm là 13,068 mm Hg.

1. Tính x.

2. Nung nóng một thời gian hỗn hợp A gồm 10x gam $KClO_3$ (giá trị x thu được ở trên) và y gam $KMnO_4$, thu được chất rắn B và 3,584 lít khí O_2 (đktc). Cho B tác dụng hết với dung dịch HCl đặc, nóng, dư, thu được 6,272 lít khí Cl_2 (đktc). Viết tất cả các phương trình phản ứng có thể xảy ra và tính y.

Câu II (4,0 *điểm*)

1.Cho các ion sau đây: He^+, Li^{2+}, Be^{3+}.

a)Áp dụng biểu thức tính năng lượng: $E_n = -13,6(Z^2/n^2)$ (có đơn vị là eV); n là số lượng tử chính, Z là số điện tích hạt nhân, hãy tính năng lượng E_2 theo đơn vị kJ/mol cho mỗi ion trên (trong đáp số có 4 chữ số thập phân).

b)Có thể dùng trị số nào trong các trị số năng lượng tính được ở trên để tính năng lượng ion hóa của hệ tương ứng? Tại sao?

c) Ở trạng thái cơ bản, trong số các ion trên, ion nào bền nhất, ion nào kém bền nhất? Tại sao?

2. Thực nghiệm cho biết đồng tinh thể có khối lượng riêng D = 8,93 g/cm^3; bán kính nguyên tử đồng là 128 pm. Đồng kết tinh theo mạng tinh thể lập phương đơn giản hay lập phương tâm diện? Tại sao?

3. Đồng vị $^{131}_{53}I$ dùng trong y học thường được điều chế bằng cách bắn phá bia chứa $^{130}_{52}Te$ bằng nơtron trong lò phản ứng hạt nhân, Trong phương pháp này, trước tiên $^{130}_{52}Te$ nhận 1 nơtron chuyển hóa thành $^{131}_{52}Te$, rồi đồng vị này phân rã β^- tạo thành $^{131}_{53}I$.

a)Viết phương trình các phản ứng hạt nhân xảy ra khi điều chế $^{131}_{53}I$.

b)Trong thời gian 3 giờ, 1 mL dung dịch $^{131}_{53}I$ ban đầu phát ra $1,08.10^{14}$ hạt β^-.

- Tính nồng độ ban đầu của $^{131}_{53}I$ trong dung dịch theo đơn vị μmol/L.
- Sau bao nhiêu ngày, hoạt độ phóng xạ riêng của dung dịch $^{131}_{53}I$ chỉ còn 10^3 Bq/mL?

Biết chu kì bán rã của $^{131}_{53}I$ là 8,02 ngày

Câu III (4,5 *điểm*)

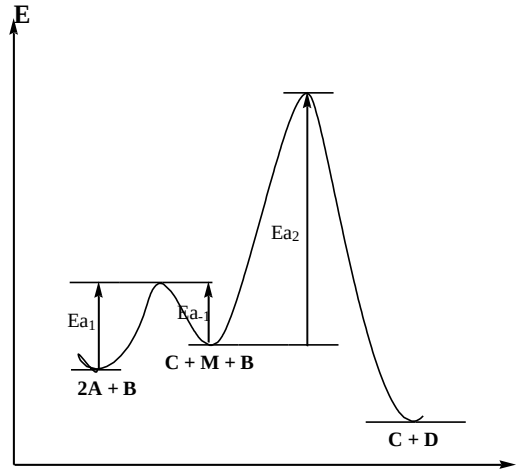
1.Cho phản ứng:

$$2A + B \rightarrow C + D$$

Thực nghiệm cho biết phương trình động học tốc độ của phản ứng có dạng như sau:

$$v = k\frac{[A]^2[B]}{[C]}$$

Giản đồ năng lượng của phản ứng có dạng như hình vẽ. Thực nghiệm cho biết phản ứng xảy ra qua 2 giai đoạn, một trong 2 giai đoạn đó là thuận nghịch.



a) Đề xuất cơ chế của phản ứng sao cho phù hợp với phương trình động học và giản đồ năng lượng đã cho.

b) Trên cơ sở cơ chế phản ứng, hãy tìm hệ thức liên hệ giữa hằng số tốc độ chung của phản ứng với các hằng số tốc độ của các giai đoạn.

c) Tìm hệ thức liên hệ giữa năng lượng hoạt hóa chung (Ea) của phản ứng với các giá trị Ea_1, Ea_{-1} và Ea_2. Biết rằng, năng lượng hoạt hóa E phụ thuộc vào hằng số tốc độ phản ứng k theo phương trình:

$$E = RT^2\frac{d\ln K}{dT}$$

2. Đối với phản ứng đề hiđro hóa etan:

$$C_2H_6\ (k) \rightleftharpoons C_2H_4\ (k) + H_2\ (k) \qquad (1)$$

có các số liệu sau: $\Delta G^o_{900K} = 22{,}39\ kJ.mol^{-1}$ và các giá trị entropy được ghi ở bảng dưới đây:

Chất	H_2	C_2H_6	C_2H_4
S^o_{900K} [$J.mol^{-1}.K^{-1}$]	163,0	319,7	291,7

a) Tính K_p của phản ứng (1) tại 900K.

b) Tính ΔH^o_{900K} của phản ứng $C_2H_4\ (k) + H_2\ (k) \rightarrow C_2H_6\ (k)$

c) Tính K_p tại 600K của phản ứng (1), giả thiết trong khoảng nhiệt độ từ 600K đến 900K thì ΔH^o và ΔS^o không thay đổi.

3. Ở 1396K và áp suất $1{,}0133.10^5\ N.m^{-2}$, độ phân li của hơi nước thành hiđro và oxi là $0{,}567.10^{-4}$; độ phân li của cacbon đioxit thành cacbon oxit và oxi là $1{,}551.10^{-4}$. Hãy xác định thành phần hỗn hợp khí (ở trạng thái cân bằng) được tạo thành theo phản ứng:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$$

từ hai thể tích như nhau của cacbon oxit và hơi nước ở điều kiện trên.

Câu IV (4,5 *điểm*)

1. Chất **A** là hợp chất có thành phần chỉ gồm nitơ và hiđro. Chất **A** được sử dụng làm nhiên liệu cho tên lửa. Ở cùng điều kiện về nhiệt độ và áp suất, một thể tích hơi của **A** có khối lượng bằng khối lượng của cùng một thể tích khí oxi.

a) Xác định công thức phân tử, công thức cấu tạo của **A** và cho biết trạng thái lai hóa của nitơ trong **A**.

b) Dựa vào đặc điểm cấu tạo, hãy so sánh tính bazơ và tính khử của **A** với NH_3. Giải thích.

c) Người ta thực hiện thí nghiệm sau: cho 25,00 mL dung dịch **A** nồng độ 0,025M vào dung dịch $Fe_2(SO_4)_3$ dư, đun nóng, thu được dung dịch B và một chất khí **X**. Chuẩn độ 1/2 dung dịch B trong môi trường axit, cần vừa đủ 12,40 mL dung dịch $KMnO_4$. Biết rằng chuẩn độ 10,00 mL dung dịch $H_2C_2O_4$ 0,05M (trong môi trường axit H_2SO_4) cần vừa đủ 9,95 mL dung dịch $KMnO_4$ ở trên. Xác định chất **X**.

2. Năm 1965, các nhà khoa học đã tìm ra phương pháp cố định nitơ ở nhiệt độ phòng bằng cách dẫn khí nitơ đi qua dung dịch pentaaminoaquơruteni(II) (**A_1**). Khi đó, nitơ sẽ thay thế nước trong cầu nội của **A_1** tạo phức chất mới **A_2**. Phức chất **A_2** có tính thuận từ.

a) Viết phương trình phản ứng xảy ra.

b) Áp dụng thuyết liên kết hóa trị (VB), hãy mô tả liên kết trong phức **A_2** và dự đoán cấu trúc hình học của nó. Xác định hóa trị và số oxi hóa của ruteni trong phức chất **A_2**.

3. Trong dung dịch OH^- 1,0M của $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ tồn tại cân bằng:

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + OH^- \rightleftharpoons [Co(NH_3)_4(NH_2)Cl]^+ + H_2O.$$

Ở 25°C, tại thời điểm cân bằng xác định được rằng ít nhất 95% phức chất tồn tại ở dạng axit $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$. Chứng minh $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ là một axit rất yếu có $K_a \leq 5{,}26.10^{-16}$.

4. NH_3 có khả năng phản ứng với nhiều ion kim loại chuyển tiếp. Alfred Werner (được giải Nobel hóa học năm 1913) đã phân lập thành công một số phức chất giữa $CoCl_3$ và NH_3, trong đó có phức chất bát diện với công thức phân tử là $CoCl_3 4NH_3$. Tùy thuộc vào điều kiện tổng hợp, phức chất này có màu tím hoặc màu xanh. Khi cho lượng dư dung dịch $AgNO_3$ tác dụng với dung dịch chứa 1 mol phức chất này đều thu được 1 mol AgCl kết tủa. Hãy xác định các công thức có thể có của phức chất nêu trên.

Câu V (4,0 *điểm*)

1. Tính hằng số cân bằng của phản ứng:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$

2. Trộn 10,00 mL dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,80M với 10,00 mL dung dịch A gồm $BaCl_2$ 0,08M và $SrCl_2$ 0,08M thu được hỗn hợp B. Hãy cho biết hiện tượng xảy ra và thành phần hỗn hợp B.

3. Tính khối lượng CH_3COONa cần cho vào hỗn hợp B, khi có mặt C_6H_5COOH 0,02M để bắt đầu có kết tủa $SrCrO_4$ tách ra (bỏ qua sự tăng thể tích do thêm CH_3COONa).

4. Tính khoảng pH cần thiết lập để có thể tách hoàn toàn ion Ba^{2+} ra khỏi ion Sr^{2+} bằng $K_2Cr_2O_7$ khi trộn 10,00 mL dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,80 M với 10,00 mL dung dịch A (coi Ba^{2+} được tách hoàn toàn khi nồng độ còn lại của Ba^{2+} trong dung dịch nhỏ hơn hoặc bằng $1{,}0.10^{-6}$M).

Cho: $CrO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCrO_4^- + OH^-$ $\quad K_b = 10^{-7,5}$

$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2HCrO_4^-$ $\quad K = 10^{-1,64}$

$pK_a(CH_3COOH) = 4{,}76$; $pK_a(C_6H_5COOH) = 4{,}20$; $pK_w(H_2O) = 14{,}0$; $pK_s(BaCrO_4) = 9{,}93$; $pK_s(SrCrO_4) = 4{,}65$.