BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO **KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT NĂM 2016**

ĐỀ THI CHÍNH THỨC

Môn: **HOÁ HỌC**
Thời gian: **180** phút (*không kể thời gian giao đề)*
Ngày thi thứ nhất: **06/01/2016**
(Đề thi có 03 trang, gồm 06 câu)

Cho: H = 1; C = 12; O = 16; Na = 23; Cl = 35,5; K = 39; Cr = 52; Mn = 55; Ni = 58; Co = 59; T(K) = t(^{o}C) + 273; R = 8,314 J·mol^{-1}·K^{-1} = 0,082 atm·L·mol^{-1}·K^{-1}; F = 96500 C.mol^{-1}; N_A = 6,022.10^{23}.

Ở 298K: $\frac{RT}{nF}\ln = \frac{0,0592}{n}\lg$

Câu I *(3,0 điểm)*

1. Ở điều kiện chuẩn, tại 298K, entanpi của các phản ứng và entropi của các chất như sau:

Số TT phản ứng	Phản ứng	$\Delta H_f^o{}_{298}$ (kJ)
1	$2NH_3 + 3N_2O \rightarrow 4N_2 + 3H_2O$	-1011
2	$N_2O + 3H_2 \rightarrow N_2H_4 + H_2O$	-317,0
3	$2NH_3 + 1/2O_2 \rightarrow N_2H_4 + H_2O$	-143
4	$H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$	-286

Chất	N_2H_4	H_2O	N_2	O_2
S^o_{298} (J/K.mol)	240	66,6	191	205

a) Tính entanpi tạo thành $\Delta_fH^o_{298}$ của N_2H_4, N_2O, NH_3.

b) Viết phương trình phản ứng oxi hóa hoàn toàn (đốt cháy) hydrazin tạo thành N_2 và H_2O. Tính nhiệt đẳng áp (Q_p) ở 298K, ΔG^o_{298} và hằng số cân bằng *K* của phản ứng oxi hóa hydrazin.

c) Nếu hỗn hợp ban đầu gồm 2 mol NH_3 và 0,5 mol O_2 thì nhiệt đẳng tích (Q_v) của phản ứng (3) là bao nhiêu?

2. Urani tự nhiên chứa khoảng 99,38% $^{238}_{92}U$; 0,7% $^{235}_{92}U$ (về khối lượng) cùng với một lượng nhỏ các đồng vị phóng xạ là sản phẩm phân rã của các đồng vị trên như $^{226}_{88}Ra$, $^{210}_{84}Po$ ... Một mẫu quặng urani có khối lượng 10 kg lấy từ mỏ Nông Sơn (Quảng Nam) có hoạt độ phóng xạ của $^{226}_{88}Ra$ bằng 7,51.10^4 Bq.

a) Hoạt độ phóng xạ của $^{238}_{92}U$, $^{210}_{84}Po$ và $^{235}_{92}U$ trong mẫu quặng nói trên bằng bao nhiêu? Cho rằng có cân bằng thế kỷ giữa các đồng vị phóng xạ khởi đầu các họ phóng xạ tự nhiên và các con cháu của chúng. Cho chu kỳ bán rã của $^{238}_{92}U$ bằng 4,47.10^9 năm, của $^{226}_{88}Ra$ bằng 1620 năm, của $^{235}_{92}U$ bằng 7,038.10^8 năm (một năm có 365 ngày).

b) Những ước tính trung bình cho rằng sự phân hạch 1 kg ^{235}U sinh ra 6,55.10^{10} kJ. Tính xem trong bao nhiêu kg quặng urani nói trên có chứa một lượng ^{235}U mà sự phân hạch tỏa ra năng lượng bằng 1,82.10^8 kWh.

Câu II *(3,0 điểm)*

1. Năm 1976, J.L.Clark người Mỹ phát minh ra dạng pin ướt có sức điện động E_T khá ổn định cỡ 1,434V, ngày nay được sử dụng trong các thiết bị điện tử. Dựa trên nguyên tắc chung, thiết lập một pin gồm một cực hỗn hống (amalgam) Zn 10% nhúng trong dung dịch bão hòa của $ZnSO_4.7H_2O$; điện cực còn lại tạo lập bởi Hg_2SO_4 và Hg(l). Từ các dữ kiện đã cho hãy:

a) Thiết lập sơ đồ pin Clark, chỉ rõ catot và anot. Viết các phương trình phản ứng xảy ra trên các điện cực và phản ứng tổng cộng xảy ra trong pin.

b) Tính nhiệt phản ứng theo kJ ở 25^{o}C.

c) Dựa vào các số liệu tính toán thu được, nhận xét về hướng của các phản ứng xảy ra trong pin.

Cho biết sức điện động E_T được tính theo biểu thức sau:

$E_T(V) = 1,4328 - 0,00119(T - 288) - 0,000007(T - 288)^2$

2. a) Sử dụng các bán phản ứng và thế điện cực chuẩn dưới đây đối với nguyên tố clo để tính tích số ion của nước (K_W).

$ClO_4^- + H_2O + 2e \rightarrow ClO_3^- + 2OH^-$ $\quad E^o = 0,37V$

$ClO_4^- + 2H^+ + 2e \rightarrow ClO_3^- + H_2O$ $\quad E^o = 1,20V$

b) Kali dicromat là một trong những tác nhân tạo kết tủa được sử dụng rộng rãi. Những cân bằng dưới đây được thiết lập trong dung dịch nước của crom (VI).

$HCrO_4^- + H_2O \rightleftharpoons CrO_4^{2-} + H_3O^+$ $\quad pK_1 = 6,50$

$2HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$ $\quad pK_2 = -1,36$

Bỏ qua các cân bằng khác liên quan đến crom. Giả sử tất cả các hệ số hoạt độ đều bằng 1 (nghĩa là có thể sử dụng nồng độ để tính các hằng số cân bằng).

Dùng kết quả tích số ion của nước K_W tính được ở ý **a)**, tính hằng số cân bằng của các phản ứng dưới đây:

$CrO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCrO_4^- + OH^-$ $\quad (1)$

$Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \rightleftharpoons 2CrO_4^- + H_2O$ $\quad (2)$

Trong trường hợp không tính được K_W của nước ở ý **a)**, lấy $K_W = 1,0.10^{-14}$ để tính.

c) Tích số tan của $BaCrO_4$ là $K_s = 1,2.10^{-10}$. $BaCr_2O_7$ tan dễ dàng trong nước. Cân bằng của phản ứng (2) sẽ chuyển dời theo chiều nào khi thêm các tác nhân sau vào dung dịch tương đối đậm đặc của $K_2Cr_2O_7$?

i) KOH ii) HCl iii) $BaCl_2$ iv) H_2O

Câu III *(3,5 điểm)*

1. Cho phản ứng phân hủy ozon ở pha khí: $2O_3 \xrightarrow{k} 3O_2$ (*)

Phản ứng này được xem như tuân theo cơ chế sau:

$M + O_3 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O_2 + O + M$ $\quad (1)$

$O + O_3 \xrightarrow{k_2} 2O_2$ $\quad (2)$

Ở đây M là phân tử khí trơ nào đó có khả năng trao đổi năng lượng với ozon khi va chạm, trong khi bản thân nó không đổi. Biết rằng tốc độ phản ứng (2) lớn hơn rất nhiều so với tốc độ phản ứng thuận và phản ứng nghịch trong cân bằng (1) ($v_2 >> v_{-1}$ và $v_2 >> v_1$)

a) Có thể áp dụng nguyên lý nồng độ ổn định đối với nguyên tử O được không? Tại sao?

b) Xác định biểu thức vận tốc phản ứng (*) và biểu diễn hằng số tốc độ phản ứng tổng quát (k) theo các hằng số tốc độ thành phần.

2. Dung dịch **X** gồm $FeSO_4$ 2.10^{-2} M, $MnSO_4$ 4.10^{-2} M, H_2SO_4 1M. Cho 1mL dung dịch Br_2 2.10^{-2} M vào 1 mL dung dịch **X** thu được dung dịch **Y**. Thêm dần 2 mL dung dịch $AgNO_3$ 0,2 M vào dung dịch **Y** thu được dung dịch **Z.**

a) Viết các phương trình phản ứng xảy ra và mô tả các hiện tượng kèm theo.

b) Tính nồng độ cân bằng của các ion trong dung dịch **Z**

Cho: $E^o_{Br_2/2Br^-} = 1,085V$; $E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771V$; $E^o_{MnO_2,H^+/Mn^{2+}} = 1,23V$

$K_{s,\,AgBr} = 10^{-12,3}$. Coi H_2SO_4 phân ly hoàn toàn

Câu IV *(4,0 điểm)*

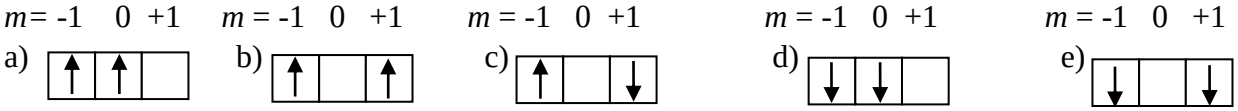
1. Đối với nguyên tử H và những ion chỉ có 1 electron thì năng lượng của các electron được xác định theo biểu thức $E_n = E_H \dfrac{Z^2}{n^2}$, với E_H = $-2,178.10^{-18}$ J và Z là số hiệu nguyên tử, n là số lượng tử chính

Xác định năng lượng ion hóa theo kJ/mol của nguyên tử H và những ion một electron sau:

a) H b) He^+ c) Li^{2+} d) C^{5+}; e) Fe^{25+}

Giải thích sự biến thiên của các giá trị năng lượng ion hóa khi đi từ nguyên tử H đến ion Fe^{25+}.

2. Một nguyên tử ở trạng thái cơ bản có phân lớp electron ngoài cùng là $2p^2$. Cách biểu diễn nào dưới đây của hai electron này là đúng?



3. Electron cuối cùng trong nguyên tố **A** có các số lượng tử $n = 2$; $m = -1$; $m_s = +1/2$. Số electron độc thân của nguyên tố **X** ở trạng thái cơ bản thuộc phân lớp 4d hoặc 5s cũng bằng số electron độc thân của **A**. Có bao nhiêu nguyên tối **X** thỏa mãn dữ kiện trên, đó là những nguyên tố nào (có thể sử dụng bảng tuần hoàn các nguyên tố hóa học để trả lời) ?

Electron của ion He^+ ở trạng thái kích thích có giá trị số lượng tử chính bằng số lượng tử phụ của phân lớp chứa electron độc thân của nguyên tố **X.** Năng lượng của electron này ở He^+ bằng năng lượng của electron ở trạng thái cơ bản của nguyên tử H. Xác định chính xác nguyên tố **X**.

4. Ion C_2^{2-} tồn tại trong một số hợp chất, ví dụ CaC_2.

a) Viết cấu hình electron của phân tử C_2 và ion C_2^{2-} theo lý thuyết MO.

b) So sánh độ bền liên kết, độ dài liên kết của C_2 và ion C_2^{2-}. Giải thích.

c) So sánh năng lượng ion hóa thứ nhất (I_1) của C_2, C_2^{2-} và nguyên tử C. Giải thích.

Câu V *(3,0 điểm)*

1. a) Thực nghiệm đã xác nhận tính dẫn điện tốt của bạc (Ag), đồng (Cu) và vàng (Au). Dựa vào cấu tạo nguyên tử, giải thích kết quả đó.

b) Thực tế, có thể dùng kim loại nhóm IA vào việc dẫn điện được không? Tại sao?

2. Một hợp kim gồm Cr, Fe, Co và Ni. Người ta phân tích hàm lượng các kim loại trong mẫu hợp kim theo quy trình sau: Cân 1,40 gam hợp kim, hòa tan hết vào dung dịch HNO_3 đặc nóng, rồi thêm NaOH dư vào thu được dung dịch **A** và kết tủa **B**. Lọc tách kết tủa rồi thêm dung dịch H_2O_2 dư vào dung dịch nước lọc, cô cạn. Lấy chất rắn thu được hòa tan hoàn toàn trong dung dịch H_2SO_4 loãng. Thêm một lượng dư KI vào dung dịch vừa thu được. Sau khi phản ứng xảy ra hoàn toàn, chuẩn độ lượng I_2 sinh ra bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,2M thấy tốn hết 30,0 mL. Kết tủa **B** được khuấy đều trong dung dịch NH_3 dư tới phản ứng hoàn toàn thu được kết tủa **C** và dung dịch **D**. Nung kết tủa **C** trong không khí ở 400^{o}C đến khối lượng không đổi thì thu được 0,96g chất rắn **E**. Thêm lượng dư KOH và $K_2S_2O_8$ vào dung dịch **D**, đun nóng tới phản ứng hoàn toàn thì thu được một oxit màu đen **F** có khối lượng 0,81 gam và dung dịch **G**. Hòa tan hết 0,81 gam chất **F** trong dung dịch HNO_3 thu được dung dịch **H** và 100,8 mL khí không màu **I** (điều kiện tiêu chuẩn). Viết các phương trình phản ứng xảy ra và xác định % về khối lượng các nguyên tố trong mẫu hợp kim trên.

Câu VI (*3,5 điểm*)

Nồng độ đường trong máu có thể được xác định bằng phương pháp Hagedorn – Jensen. Phương pháp này dựa vào phản ứng của $Na_3[Fe(CN)_6]$ oxi hóa glucozơ thành axit gluconic. Quy trình phân tích như sau: Lấy 0,20 mL mẫu máu cho vào bình tam giác, thêm 5,00 mL dung dịch $Na_3[Fe(CN)_6]$ (natri hexaxianoferat (III)) 4,012 mmol/L rồi đun cách thủy thu được dung dịch **A**. Thêm lần lượt các dung dịch KI dư, $ZnCl_2$ dư và CH_3COOH vào dung dịch **A.** Sau khi các phản ứng xảy ra hoàn toàn, lượng I_2 sinh ra được chuẩn độ bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ 4,00 mmol/L. Giả thiết các thành phần khác trong máu không ảnh hưởng đến kết quả thí nghiệm.

a) Viết các phương trình phản ứng xảy ra theo quy trình trên.

b) Tại sao không thể dùng các muối sắt (III) khác như $FeCl_3$, $Fe(NO_3)_3$... để thay cho muối phức $Na_3[Fe(CN)_6]$ trong thí nghiệm trên. Cho biết pH của máu là 7,4.

c) Tính hằng số cân bằng của phản ứng $2[Fe(CN)_6]^{3-} + 3I^- \rightleftharpoons 2[Fe(CN)_6]^{4-} + I_3^-$, từ đó cho biết vai trò của $ZnCl_2$ trong quy trình trên.

d) Tính nồng độ (mg/mL) của glucozơ có trong mẫu máu, biết rằng phép chuẩn độ cần 3,28 mL dung dịch $Na_2S_2O_3$ để đạt tới điểm tương đương.

Cho biết: $E^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771V; E^o_{I_3^-/3I^-} = 0,5355V$

Các phức $[Fe(CN)_6]^{3-}$ và $[Fe(CN)_6]^{4-}$ có hằng số bền tổng cộng lần lượt là 10^{42} và 10^{35}.