BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

ĐỀ THI CHÍNH THỨC

BẢN CHÍNH

KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT NĂM 2017

Môn: **HOÁ HỌC**

Thời gian: **180** phút (*không kể thời gian giao đề*)

Ngày thi thứ nhất: **05/01/2017**

(Đề thi có 03 trang, gồm 06 câu)

Cho biết: H = 1; C = 12; N = 14; O = 16; K = 39; Mn = 55; I = 127; T (K) = t (°C) + 273,15; 1 bar = 10^5 N·m^{-2}; 1 atm = 1,0132.10^5 N·m^{-2}; 1 nm = 10^{-9} m; Hằng số Avogađro, N_A = 6,0221.10^{23} mol^{-1}; Hằng số khí, R = 8,3145 J·K^{-1}·mol^{-1} = 0,08205 atm·L·K^{-1}·mol^{-1}; Điện tích nguyên tố, e = 1,602.10^{-19} C; Hằng số điện, ε_o = 8,854.10^{-12} J^{-1}·C^2·m^{-1}; Hằng số Planck, h = 6,6261.10^{-34} J·s; Tốc độ ánh sáng, c = 2,9979.10^8 m·s^{-1}; Khối lượng proton, m_p = 1,6726.10^{-27} kg; Khối lượng electron, m_e = 9,1094.10^{-31} kg; Khối lượng notron, m_n = 1,6749.10^{-27} kg; 1 năm = 365 ngày; 1 Bq = 1 phân rã/giây; ở 25°C: $\frac{2,303RT}{F}$ = 0,0592; K: [Ar]4s^1; Rb: [Kr]5s^1; Cs: [Xe]6s^1; Cu: [Ar]3d^{10}4s^1; Ag: [Kr]4d^{10}5s^1; Au: [Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1.

Câu I *(2,5 điểm)*

Năng lượng E_n (J) của một electron trong trường lực một hạt nhân được tính bằng biểu thức:

$$E_n(\text{J}) = -\frac{\mu e^4 Z^2}{8\varepsilon_o^2 h^2 n^2}$$

Trong đó, e là điện tích nguyên tố; Z là điện tích hạt nhân; ε_o là hằng số điện; h là hằng số Planck; n là số lượng tử chính (n = 1, 2, 3, ...); μ (kg) là khối lượng rút gọn của hệ, được tính bằng biểu thức: $\mu = (m_{\text{hạt nhân}}.m_{\text{electron}}) : (m_{\text{hạt nhân}} + m_{\text{electron}})$.

a) Tính bước sóng λ_{max} (nm) của dãy phổ Lyman khi electron chuyển từ n = 2 về n = 1 trong nguyên tử hiđro.

b) Tần số tương ứng với bước sóng λ_{max} của dãy Lyman có sự khác biệt nhỏ giữa hiđro và đơteri (một đồng vị của hiđro, trong hạt nhân có một proton và một nơtron). Hiệu ứng này gọi là sự chuyển dịch đồng vị. Nguyên nhân là do sự khác biệt về khối lượng rút gọn giữa đơteri và hiđro. Tính sự khác biệt về tần số $\Delta\nu$ (Hz) của photon phát xạ khi electron chuyển từ n = 2 về n = 1 trong đơteri và hiđro.

c) Positroni là một hệ gồm một positron, là hạt có điện tích +1, và một electron. Khi electron chuyển từ n = 3 về n = 2, hệ bức xạ photon có bước sóng λ = 1312 nm. Tính khối lượng m (kg) của positron.

Câu II *(4,0 điểm)*

1. Thực nghiệm cho biết, NH_3 phản ứng với BF_3 tạo ra một chất rắn **X** duy nhất, có màu trắng.

a) Viết phương trình hóa học của phản ứng. Phản ứng này thuộc loại nào? Giải thích.

b) Viết công thức Lewis của mỗi phân tử trong phản ứng trên. Cho biết dạng hình học của mỗi phân tử đó theo thuyết VSEPR (thuyết về sự đẩy giữa các cặp electron ở lớp vỏ hóa trị).

c) Dự đoán giá trị của mỗi góc liên kết trong phân tử chất **X**.

2. Gần đây, người ta tìm ra một loại hợp chất mới, đầy hứa hẹn để làm nhiên liệu cho động cơ của tên lửa đẩy. Hợp chất đó là $NH_4N(NO_2)_2$ (amoni đinitroamit).

a) Viết các công thức Lewis cho anion $N(NO_2)_2^-$ và các dạng cộng hưởng bền nhất của nó. Giả thiết các nguyên tử trong anion này đều nằm trong một mặt phẳng.

b) Khi nổ, phân tử amoni đinitroamit bị phân hủy thành khí nitơ, hơi nước và khí oxi. Viết phương trình hóa học và tính hiệu ứng nhiệt của phản ứng đó.

Cho biết:

Liên kết	N–H	N–N	N=N	N–O	N=O	N≡N	H–O	O=O
Năng lượng (kJ·mol^{-1})	391	160	418	201	607	941	467	495

3. Năng lượng ion hóa thứ nhất của một mol Br_2(khí) có giá trị 240,88 kJ. Tính số sóng $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) nhỏ nhất của một photon để có thể tách electron đầu tiên ra khỏi một phân tử Br_2(khí).

4. Cho biết loại liên kết giữa các hạt ở nút mạng lưới trong mỗi loại tinh thể của các chất rắn sau: bạc; canxi oxit; kim cương; than chì (graphit) và iot.

Câu III *(2,5 điểm)*

1. Một bệnh nhân nặng 60,0 kg bị sốt đột ngột. Trong thời gian rất ngắn, nhiệt độ của cơ thể bệnh nhân tăng từ $t_1 = 36{,}5°C$ lên $t_2 = 40{,}5°C$. Một cách gần đúng thô, giả thiết, cơ thể bệnh nhân tương đương với 60,0 kg nước tinh khiết không trao đổi nhiệt và chất với môi trường bên ngoài. Các đại lượng ΔH^o, ΔS^o và ΔG^o dưới đây chỉ xét riêng cho quá trình nhiệt độ của cơ thể tăng từ t_1 lên t_2, không xét cho các phản ứng dẫn đến sự thay đổi nhiệt độ đó và được tính trong điều kiện đẳng áp, p = const.

a) Khi sốt cao, cơ thể rất nóng do nhận nhiều nhiệt từ các phản ứng sinh hóa xảy ra trong cơ thể. Tính biến thiên entanpy ΔH^o (kJ) khi nhiệt độ của cơ thể tăng từ t_1 lên t_2. Biết rằng, nhiệt dung mol đẳng áp của nước, $C^o_{p,m} = 75{,}291\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$, được coi là không đổi trong khoảng nhiệt độ từ t_1 đến t_2.

b) Tính biến thiên entropy ΔS^o ($J{\cdot}K^{-1}$) khi nhiệt độ của cơ thể tăng từ t_1 lên t_2.

c) Tính biến thiên năng lượng tự do Gibbs ΔG^o (kJ) khi nhiệt độ của cơ thể tăng từ t_1 lên t_2. Biết rằng, entropy của nước tại 36,5°C, $S^o = 72{,}6\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$. ΔG^o trong trường hợp này được tính theo công thức: $\Delta G^o = \Delta H^o - \Delta(TS^o) = \Delta H^o - \Delta T.S^o - T.\Delta S^o$.

Nếu thí sinh không tính được câu c, giả sử lấy $\Delta G^o = -1{,}2.10^6$ J để tính tiếp.

d) Khi sốt cao, cơ thể mất năng lượng một cách vô ích. Giả sử cũng với phần năng lượng đó, khi khỏe, người ấy chạy được một quãng đường dài nhất là bao nhiêu km? Biết rằng, năng lượng tiêu thụ khi chạy mỗi 1 km là 200 kJ.

2. Một mẫu N_2(khí) (coi N_2 là khí lí tưởng) tại 350 K và 2,50 bar được cho tăng thể tích lên gấp ba lần trong quá trình giãn nở đoạn nhiệt bất thuận nghịch chống lại áp suất bên ngoài không đổi, $p_{ngoài} = 0{,}25$ bar. Tổng công giãn nở của hệ là –873 J.

a) Tính các biến thiên entropy ΔS ($J{\cdot}K^{-1}$) của hệ, của môi trường xung quanh và của hệ cô lập trong quá trình trên.

b) Đại lượng nào trong các đại lượng đã tính cho biết khả năng tự diễn biến của hệ?

Câu IV *(3,5 điểm)*

1. Cacbon tự nhiên chứa 2 đồng vị bền, ^{12}C (98,9% khối lượng) và ^{13}C (1,1% khối lượng) cùng lượng vết đồng vị phóng xạ ^{14}C (phân rã β^-, $t_{1/2} = 5730$ năm). Hoạt độ phóng xạ riêng của cacbon trong cơ thể sống là $230\ Bq{\cdot}kg^{-1}$. Năm 1983, người ta tìm thấy một con thuyền cổ chìm ngoài khơi Đại Tây Dương. Cacbon trong gỗ của con thuyền này có hoạt độ phóng xạ riêng là $180\ Bq{\cdot}kg^{-1}$.

a) Tỉ lệ số nguyên tử giữa các đồng vị $^{13}C/^{12}C$ và $^{14}C/^{12}C$ trong cơ thể sống là bao nhiêu?

b) Cây để dùng làm gỗ đóng thuyền trên được đốn hạ vào năm nào?

c) Giả thiết, $180\ Bq{\cdot}kg^{-1}$ là trị số trung bình của các giá trị đo được, còn sai số trung bình trong việc đo hoạt độ phóng xạ của cacbon trong mẫu gỗ nói trên là ±1,3%. Cho biết cây được đốn hạ trong khoảng thời gian từ năm nào đến năm nào?

2. Poli(etylen terephtalat), còn gọi là PET, là một polime tổng hợp. PET được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp dệt, bao bì và làm chai lọ. PET được tạo thành từ phản ứng trùng ngưng giữa hai monome **A** và **B**.

a) Cho biết tên gọi và công thức cấu tạo của hai monome trên.

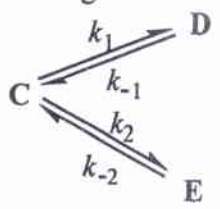
b) Viết phương trình hóa học của phản ứng tổng hợp PET từ hai monome trên.

c) Thực hiện phản ứng tổng hợp PET với nồng độ ban đầu của hai monome bằng nhau. Sự phụ thuộc của tổng nồng độ các monome còn lại theo thời gian được cho trong bảng dưới đây:

t (phút)	0	30	60	90	120
([A] + [B]) ($mol{\cdot}L^{-1}$)	4,000	2,000	1,334	1,000	0,800

Tính hằng số tốc độ của phản ứng trùng ngưng và cho biết bậc tổng cộng của phản ứng.

3. Giả thiết có phản ứng chuyển hóa **C** thành **D** và **E** như ở hình bên. Các hằng số tốc độ có giá trị: $k_1 = 1{,}2.10^{-2}$ giây^{-1}; $k_{-1} = 1{,}5.10^{-5}$ giây^{-1}; $k_2 = 3{,}2.10^{-2}$ giây^{-1}; $k_{-2} = 1{,}1.10^{-4}$ giây^{-1}. Tại thời điểm $t = 0$, nồng độ của các chất như sau: $[C]_o = 1$ M; $[D]_o = [E]_o = 0$.



a) Tính nồng độ các chất **C**, **D** và **E** tại thời điểm $t = 30$ giây.

b) Tính nồng độ các chất **C**, **D** và **E** tại thời điểm $t = \infty$.

Câu V *(3,0 điểm)*

1. Tiến hành 3 thí nghiệm giữa 3 dung dịch đều chứa 0,166 g KI ở các môi trường khác nhau với dung dịch $KMnO_4$ nồng độ C ($mol \cdot L^{-1}$). Các kết quả như sau:

Thí nghiệm 1: dung dịch KI phản ứng vừa đủ với 4,00 mL dung dịch $KMnO_4$.

Thí nghiệm 2: dung dịch KI phản ứng vừa đủ với 40,00 mL dung dịch $KMnO_4$.

Thí nghiệm 3: dung dịch KI phản ứng vừa đủ với 160,00 mL dung dịch $KMnO_4$.

a) Biện luận để viết phương trình hóa học xảy ra trong mỗi thí nghiệm, biết trong *Thí nghiệm 3* có mặt của $Ba(NO_3)_2$ dư.

b) Tính nồng độ C ($mol \cdot L^{-1}$) của dung dịch $KMnO_4$ đã dùng.

c) Thêm 5,00 mL dung dịch $CuSO_4$ 0,02 M vào dung dịch chứa 0,166 g KI rồi điều chỉnh môi trường như trong *Thí nghiệm 1*, thu được hỗn hợp **X**. Tính thể tích dung dịch V (mL) $KMnO_4$ nồng độ C ($mol \cdot L^{-1}$) trên để phản ứng vừa đủ với hỗn hợp **X**.

2. Ở trạng thái hơi, các nguyên tử của các nguyên tố kim loại nhóm IA và nhóm IB có khả năng hình thành phân tử hai nguyên tử với các năng lượng liên kết như sau:

Phân tử	Cu_2	Ag_2	Au_2	K_2	Rb_2	Cs_2
Năng lượng liên kết ($kJ \cdot mol^{-1}$)	174,3	157,5	210	50,2	46,0	41,8

a) So sánh và giải thích độ bền liên kết trong các phân tử kim loại của nhóm IB với độ bền liên kết trong các phân tử kim loại của nhóm IA.

b) Giải thích sự khác nhau về quy luật biến đổi của các năng lượng liên kết trong mỗi dãy phân tử sau: $Cu_2 - Ag_2 - Au_2$ và $K_2 - Rb_2 - Cs_2$.

Câu VI *(4,5 điểm)*

1. Tính thế khử chuẩn của cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} trong môi trường axit và thế khử chuẩn của cặp $Fe(OH)_3/Fe(OH)_2$ trong môi trường kiềm. Khả năng khử của Fe(II) trong môi trường nào mạnh hơn?

Cho biết: $E^\circ_{Fe^{2+}/Fe} = -0,440$ V; $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe} = -0,036$ V; $pK_s(Fe(OH)_2) = 14,78$; $pK_s(Fe(OH)_3) = 37,42$.

2. Thêm V (mL) dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,02 M vào 100 mL dung dịch $FeSO_4$ 0,12 M (tại pH = 0 và không đổi trong suốt quá trình phản ứng), thu được dung dịch **A**. Tính thế khử của cặp Fe^{3+}/Fe^{2+} trong dung dịch **A** ở mỗi trường hợp sau đây: i) $V = 50$ mL; ii) $V = 100$ mL; iii) $V = 101$ mL.

Cho biết: $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771$ V; $E^\circ_{Cr_2O_7^{2-},H^+/2Cr^{3+}} = 1,330$ V.

3. Một bài tập hóa phân tích có đầu bài như sau: "Trộn 15,00 mL dung dịch HCl nồng độ C ($mol \cdot L^{-1}$) với 5,00 mL dung dịch $Na_2C_2O_4$ 0,100 M, thu được dung dịch **X** có pH = 1,25. Tính nồng độ C ($mol \cdot L^{-1}$)." Để tính nồng độ C ($mol \cdot L^{-1}$) đó, một học sinh lập luận như sau: "Vì pH = pK_{a1} = 1,25, suy ra $[H_2C_2O_4] = [HC_2O_4^-] >> [C_2O_4^{2-}]$, nên hệ thu được là hệ đệm. Như vậy, lượng axit cho vào trung hòa hết nấc 1 và trung hòa hết nửa nấc 2 của $C_2O_4^{2-}$, tức là trung hòa hết 1,5 nấc của $C_2O_4^{2-}$.

Do đó, $C = \dfrac{1,5.0,100.5,00}{15,00} = 0,050\ (mol \cdot L^{-1})$."

a) Bằng các lập luận và tính toán, cho biết học sinh đó giải đúng hay sai.

b) Tính nồng độ C ($mol \cdot L^{-1}$) của dung dịch HCl đã cho.

*Nếu thí sinh không tính được ý **b**, giả sử dung dịch **X** chỉ chứa $H_2C_2O_4$ 0,016 M để tính tiếp.*

c) Trộn 5,00 mL dung dịch **X** với 5,00 mL dung dịch gồm Ca^{2+} 0,01 M và Sr^{2+} 0,01 M. Khi hệ đạt tới trạng thái cân bằng, cho biết có những kết tủa nào tách ra. Giả thiết không có sự cộng kết.

d) Thiết lập sơ đồ pin được ghép bởi điện cực $Pt(H_2)$ nhúng trong dung dịch **X** với điện cực $Pt(H_2)$ nhúng trong dung dịch **Y** chứa $(NH_4)_2S$ 0,02 M. Áp suất H_2 ở cả hai điện cực đều bằng 1 atm. Viết nửa phản ứng hóa học xảy ra ở mỗi điện cực và phản ứng tổng cộng khi pin hoạt động.

Cho biết: $pK_{a1}(H_2C_2O_4) = 1,25$; $pK_{a2}(H_2C_2O_4) = 4,27$; $pK_s(CaC_2O_4) = 8,75$; $pK_s(SrC_2O_4) = 6,40$; $pK_{a1}(H_2S) = 7,02$; $pK_{a2}(H_2S) = 12,90$; $pK_a(NH_4^+) = 9,24$; $pK_w(H_2O) = 14$.

---------- HẾT ----------

* *Thí sinh không được sử dụng tài liệu;*

* *Cán bộ coi thi không giải thích gì thêm.*