BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO **KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT NĂM HỌC 2019 - 2020**

ĐỀ THI CHÍNH THỨC

Môn: **HÓA HỌC**
Thời gian: **180** phút (*không kể thời gian giao đề*)
Ngày thi thứ nhất: **27/12/2019**
(*Đề thi có 04 trang, gồm 06 câu*)

Cho: H = 1; C = 12; O = 16; P = 31; S = 32; Cl = 35,5; Ca = 40; Ni = 58,69; Co = 58,93; La = 138,91; e_o = 1,602.10^{-19} C; N_A = 6,022.10^{23} mol^{-1}; h = 6,626.10^{-34} J·s; c = 3.10^8 $m.s^{-1}$; F = 96485 C·mol^{-1}; R = 0,08205 atm·L·K^{-1}·mol^{-1}; 1 W = 1 J·s^{-1}; 1 Ci = 3,7.10^{10} phân rã·s^{-1}; Z_{Co} = 27; Z_{Ni} = 28; ở 298 K: $\frac{2,303RT}{F} = 0,0592$.

Các kí hiệu viết tắt: *dd*: dung dịch; *k*: khí; *l*: lỏng; *r*: rắn.

Câu I *(3,0 điểm)*

Năng lượng E_n của electron trong nguyên tử hydrogen được tính bằng biểu thức:

$$E_n = -\frac{R_H}{n^2}$$

Trong đó: R_H là hằng số Rydberg, n là số lượng tử chính (n = 1, 2, 3, …).

1. Bước sóng dài nhất trong dãy phổ Balmer khi electron chuyển về trạng thái năng lượng E_2 (n = 2) là 657,0 nm. Tính giá trị hằng số Rydberg (theo eV) trong biểu thức trên (ghi kết quả với 3 chữ số sau dấu phẩy).

2. Năng lượng của phân tử H_2 ở trạng thái cơ bản là –31,675 eV.

a) Tính năng lượng cần thiết (theo eV) cho sự phân cắt đồng li của một phân tử H_2 ở trạng thái cơ bản.

b) Biết ái lực electron của nguyên tử hydrogen là –0,757 eV. Tính năng lượng cần thiết (theo eV) cho sự phân cắt dị li của một phân tử H_2 ở trạng thái cơ bản.

c) Biết năng lượng phân li của cation H_2^+ là 2,788 eV. Tính năng lượng ion hóa thứ nhất (theo eV) của phân tử H_2.

Biết trong các trường hợp trên, các hạt được hình thành đều ở trạng thái cơ bản.

3. Một phân tử H_2 ở trạng thái cơ bản hấp thụ một photon có bước sóng 83,0 nm.

a) Quá trình nào trong ba quá trình: phân cắt đồng li, phân cắt dị li và ion hóa sẽ xảy ra?

b) Xác định các trạng thái electron có thể và tính tổng động năng (theo eV) của các hạt hình thành từ quá trình xác định được ở ý **3.a)**.

Câu II *(3,0 điểm)*

1. Khí methane thường được sử dụng làm khí đốt để cung cấp nhiệt cho mục đích dân dụng và một số mục đích công nghiệp.

Tính nhiệt độ lớn nhất (theo độ Kelvin) mà ngọn lửa có thể đạt được khi đốt cháy methane bằng oxygen không khí ở 1,0 atm. Biết methane và không khí có nhiệt độ ban đầu đều là 298 K, không khí được lấy để lượng oxygen phản ứng vừa đủ với methane.

2. Thạch cao nung $(CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O)$ được sản xuất bằng cách dehydrate hóa một phần thạch cao sống $(CaSO_4 \cdot 2H_2O)$ trong lò nung ở 400 K:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O(r) \longrightarrow CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O(r) + \frac{3}{2}\ H_2O(k) \qquad (*)$$

a) Tính $\Delta_r H^o$ (theo kJ·mol^{-1}) của phản ứng (*) tại 298 K và 400 K.

b) Năng lượng cần thiết để thực hiện phản ứng (*) được cung cấp bởi quá trình đốt cháy khí methane bằng oxygen không khí. Tính khối lượng thạch cao nung (theo kg) thu được khi sử dụng 1,00 kg khí methane làm nhiên liệu cho quá trình nung thạch cao.

Biết không khí được lấy vừa đủ cho phản ứng đốt cháy, thạch cao sống và hỗn hợp khí được đưa vào lò nung ở 298 K, thạch cao nung và khí đi ra khỏi lò nung có nhiệt độ 400 K, hiệu suất nhiệt của lò nung là 80,0%.

Cho biết:
+ Không khí chỉ gồm N_2 và O_2 có tỉ lệ số mol tương ứng là 4 : 1.
+ Sản phẩm đốt cháy methane là CO_2 và hơi nước.
+ Các giá trị nhiệt dung không phụ thuộc vào nhiệt độ trong khoảng nhiệt độ nghiên cứu.
+ Nhiệt hình thành chuẩn $(\Delta_f H^o_{298})$ và nhiệt dung đẳng áp (C^o_p) của các chất ở 298 K được cho trong bảng sau:

	$H_2O(k)$	$O_2(k)$	$N_2(k)$	$CO_2(k)$	$CH_4(k)$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O(r)$	$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O(r)$
$\Delta_f H^o_{298}$ (kJ·mol^{-1})	–241,82	0	0	–393,51	–74,81	–2021,00	–1575,00
C^o_p (J·K^{-1}·mol^{-1})	33,58	29,36	29,13	37,11	35,31	186,00	120,00

Câu III *(2,5 điểm)*
1. Pin nhiên liệu được nghiên cứu rộng rãi nhằm thay thế nguồn nhiên liệu hóa thạch ngày càng cạn kiệt. Trong pin nhiên liệu, dòng điện được tạo ra do phản ứng oxi hóa nhiên liệu (hydrogen, carbon monooxide methanol, ethanol, …) bằng oxygen không khí. Pin sử dụng nhiên liệu lỏng như methanol, ethanol được đặc biệt quan tâm do có nguồn nhiêu liệu sinh học dồi dào và pin hoạt động ở nhiệt độ thường. Cấu tạo của một pin ethanol-oxygen như sau:
(–) Hợp kim Pt/Ru | $C_2H_5OH(l)$, KOH (*dd*) | màng khuếch tán ion | KOH(*dd*), $O_2(k)$ | Hợp kim Pt/Ru (+)
Trong đó C_2H_5OH bị oxi hóa thành CO_2 và H_2O.
a) Viết phương trình hóa học cho bán phản ứng xảy ra ở mỗi điện cực và phản ứng tổng cộng xảy ra khi pin hoạt động. Tính sức điện động chuẩn của pin ở 298 K.
b) Một bóng đèn LED có công suất 1,5 W được thắp sáng bằng pin nhiên liệu ethanol-oxygen. Tính thời gian (theo giờ) bóng đèn được thắp sáng liên tục khi sử dụng 20,0 gam ethanol làm nhiên liệu. Biết hiệu suất quá trình oxi hóa ethanol ở anode là 40,0%.
Cho biết:

	$\Delta_f H^o_{298}$ (kJ·mol^{-1})	S^o_{298} (J·K^{-1}·mol^{-1})
$O_2(k)$	0	205,14
$H_2O(l)$	–285,83	69,91
$C_2H_5OH(l)$	–277,69	160,70
$CO_2(k)$	–393,51	213,74

2. Một loại pin sạc hoạt động dựa trên phản ứng sau:

$$6\ NiO(OH)(r) + LaNi_5H_6(r) \underset{\text{tích điện}}{\overset{\text{phóng điện}}{\rightleftarrows}} 6\ Ni(OH)_2(r) + LaNi_5(r)$$

Pin gồm hai điện cực, một điện cực làm bằng hợp kim $LaNi_5$ của lanthanum và nickel (*điện cực 1*), điện cực còn lại làm từ $Ni(OH)_2$ (*điện cực 2*). Môi trường điện li trong pin là dung dịch KOH 30%.
a) Viết phương trình hóa học cho bán phản ứng xảy ra ở mỗi điện cực trong quá trình tích điện của pin.
b) Ở trạng thái ban đầu, pin không tích điện, *điện cực 1* có khối lượng là 5,0 gam, $Ni(OH)_2$ trong *điện cực 2* cũng có khối lượng là 5,0 gam. Nếu sử dụng dòng điện một chiều có cường độ không đổi 3,0 A để tích điện cho pin (sạc pin), sau bao nhiêu phút pin được sạc đầy? Tính khối lượng (theo gam) của *điện cực 1* khi pin được sạc đầy.
Câu IV (*3,0 điểm*)
1. Trong dung dịch nước, anion iodide (I^-) dễ bị oxi hóa bởi anion peroxydisulfate $(S_2O_8^{2-})$ theo phương trình hóa học sau:

$$S_2O_8^{2-}(dd) + 3\ I^-(dd) \longrightarrow 2\ SO_4^{2-}(dd) + I_3^-(dd) \qquad (**)$$

Nồng độ của I_3^- theo thời gian được theo dõi bằng phương pháp đo độ hấp thụ quang do cấu tử I_3^- có màu trong khi các cấu tử khác không màu. Người ta tiến hành hai thí nghiệm ở 298 K để nghiên cứu động học của phản ứng (**) và thu được kết quả như sau:

Thí nghiệm 1: Nồng độ ban đầu của các chất: $C^o(S_2O_8^{2-}) = 0,002$ M; $C^o(I^-) = 0,600$ M.

Thời gian (s)	0	20	40	60	80	100
$C(I_3^-)$ (M)	0	$2,6.10^{-4}$	$4,9.10^{-4}$	$6,9.10^{-4}$	$8,6.10^{-4}$	$10,1.10^{-4}$

Thí nghiệm 2: Nồng độ ban đầu của các chất: $C^o(S_2O_8^{2-}) = 0,003$ M; $C^o(I^-) = 0,300$ M.

Thời gian (s)	0	20	40	60	80	100
$C(I_3^-)$ (M)	0	$2,0.10^{-4}$	$3,9.10^{-4}$	$5,7.10^{-4}$	$7,3.10^{-4}$	$8,8.10^{-4}$

a) Xác định phương trình động học, bậc và hằng số tốc độ của phản ứng (**) tại 298 K.

b) Cơ chế của phản ứng (**) được đề nghị như sau:

$$S_2O_8^{2-}(dd) + I^-(dd) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} IS_2O_8^{3-}(dd)$$

$$IS_2O_8^{3-}(dd) \xrightarrow{k_2} 2SO_4^{2-}(dd) + I^+(dd)$$

$$I^-(dd) + I^+(dd) \xrightarrow{k_3} I_2(dd)$$

$$I_2(dd) + I^-(dd) \xrightarrow{k_4} I_3^-(dd)$$

Giả sử có thể áp dụng nguyên lí nồng độ dừng cho tất cả cấu tử trung gian. Chứng minh rằng cơ chế trên phù hợp với biểu thức tốc độ xác định từ thực nghiệm.

2. ^{210}Po là một trong các đồng vị của nguyên tố polonium. ^{210}Po phân rã α, tạo thành đồng vị bền ^{206}Pb với chu kì bán rã 138,4 ngày.

a) Một thiết bị phát hiện được độ phóng xạ nhỏ nhất là 10^{-4} μCi. Tính lượng ^{210}Po nhỏ nhất (theo gam) mà thiết bị này có thể phát hiện được.

b) Chất thải phóng xạ chứa ^{210}Po được coi là an toàn với môi trường khi độ phóng xạ không vượt quá 0,25 μCi. Một mẫu chất thải ban đầu chứa 0,10 mg $^{210}PoCl_2$ được coi là an toàn phóng xạ sau thời gian ngắn nhất là bao nhiêu ngày?

Câu V *(4,5 điểm)*

1. Nguyên tố **X** có trong thành phần của các acid **A1**, **A2** và **A3**. Phần trăm khối lượng các nguyên tố trong **A1**, **A2** và **A3** như sau:

Chất	%O	%H	%**X**
A1	46,72	1,46	51,82
A2	56,81	1,18	42,01
A3	63,68	1,00	35,32

a) Xác định **X**, **A1**, **A2** và **A3**. Sắp xếp theo chiều tăng dần tính acid của **A1**, **A2**, **A3** và giải thích.

b) Đơn chất của **X** phản ứng với dung dịch KOH lạnh, được dung dịch chứa **X1**. Đun nóng dung dịch này được dung dịch chứa **X2**. Hợp chất **X1** phản ứng với KI ngay trong môi trường trung tính trong khi **X2** chỉ phản ứng với KI trong môi trường acid. Oxi hóa **X2** trong điều kiện thích hợp được **X3**. Hợp chất **X2** phản ứng với SO_2 hoặc oxalic acid trong môi trường sulfuric acid đều tạo ra chất khí **X4** màu vàng lục, tan nhiều trong nước, chứa 52,59% nguyên tố **X** về khối lượng. Hấp thụ **X4** vào dung dịch KOH, được dung dịch chỉ chứa **X2** và **X5**. Hợp chất **X4** cũng được tạo thành khi cho **X5** phản ứng với dung dịch HCl. Biết **X1**, **X2**, **X3** và **X5** là các muối tan trong nước.

Biện luận và xác định **X1**, **X2**, **X3**, **X4**, **X5**. Viết phương trình hóa học của các phản ứng liên quan tới **X4** ở trên.

2. Quặng smaltite dùng để sản xuất nickel thường có hàm lượng nickel thấp và lẫn một số kim loại như sắt và cobalt. Sau khi đốt cháy quặng smaltite được hỗn hợp chất rắn **B1** gồm NiO, Fe_3O_4 và Co_3O_4. Hòa tan **B1** trong dung dịch HNO_3 đặc, dư, được dung dịch **B2**. Thêm $CaCO_3$ dư vào **B2**, sau khi phản ứng kết thúc, được kết tủa **Y1**. Thêm tiếp chloride vôi vừa đủ vào hỗn hợp phản ứng được tiếp kết tủa **Y2**. Lọc tách **Y1**, **Y2** và $CaCO_3$ dư, thu lấy dung dịch **B3**. Thêm dung dịch xút dư vào **B3**, lọc lấy kết tủa rồi nung trong bình kín tới khối lượng không đổi, được chất rắn **Y3**. Nung nóng **Y3** trong dòng khí H_2, được chất rắn **Y4** là nickel kim loại có lẫn một lượng nhỏ cobalt kim loại.

a) Viết phương trình hóa học của các phản ứng xảy ra trong quá trình điều chế nickel trên.

b) Để điều chế nickel từ **Y4**, người ta thực hiện quy trình sau: Đun nóng **Y4** với khí CO ở áp suất cao đến 80 ^oC, được **Y5** và **Y6** lần lượt là phức carbonyl của nickel và cobalt. Khi giảm áp suất, **Y6** dần

chuyển thành **Y7** khí bay hơi. Làm bay hơi **Y5** khỏi hỗn hợp rồi phân hủy ở 230 ^oC, được nickel có độ tinh khiết cao. Biết phần trăm khối lượng carbon trong **Y5**, **Y6** và **Y7** lần lượt là 28,12%, 28,08% và 25,19%.

Sử dụng quy tắc mười tám electron, xác định công thức phân tử và vẽ cấu trúc của **Y5**, **Y6** và **Y7**.

3. Trong tinh thể nickel(II) oxide (NiO), mỗi nguyên tử nickel được bao quanh bởi sáu nguyên tử oxygen tạo nên những bát diện đều giống nhau. Biết rằng tinh thể NiO thuộc hệ lập phương trong đó nguyên tử oxygen chiếm vị trí các đỉnh và tâm các mặt của hình lập phương.

a) Lập luận và cho biết vị trí của nguyên tử nickel trong mỗi ô mạng.

b) Biết khoảng cách giữa hai nguyên tử oxygen gần nhất trong mạng tinh thể của NiO là 2,97 Å. Tính khối lượng riêng (theo $g{\cdot}cm^{-3}$) của NiO.

Câu VI *(4 điểm)*

1. Để tạo vị chua cho nước coca-cola, người ta thường thêm H_3PO_4 với hàm lượng phosphorus là 160 mg trong 1,0 L nước uống này. Ngoài ra, tổng lượng CO_2 được nén vào chai chứa 330,0 mL nước coca-cola là 1,10 g.

a) Giả thiết toàn bộ CO_2 tan trong nước coca-cola. Tính độ chua (pH) của nước coca-cola trong chai.

b) Sau khi mở nắp chai coca-cola và để cân bằng trong không khí thì pH của nước coca-cola thay đổi như thế nào? Giải thích.

c) Tính thể tích (theo mL) dung dịch NaOH $5{,}00.10^{-3}$ M cần cho vào 10,0 mL nước coca-cola ở ý **(b)** để thu được dung dịch có pH = 8,00. Bỏ qua ảnh hưởng của CO_2 trong không khí đến thí nghiệm.

d) Thực tế, chai coca-cola có dung tích 350,0 mL chỉ chứa 330,0 mL nước coca-cola và 1,10 g CO_2. Do vậy, một phần CO_2 tồn tại trong phase khí. Tính áp suất (theo atm) của khí CO_2 trong khoảng không phía trên chất lỏng trong chai. Coi nước bay hơi không đáng kể, trong chai coca-cola không có không khí.

Cho biết: Ở 298 K, H_3PO_4 có: $pK_{a1} = 2{,}15$; $pK_{a2} = 7{,}21$; $pK_{a3} = 12{,}32$; $(CO_2 + H_2O)$ có: $pK_{a1} = 6{,}35$; $pK_{a2} = 10{,}33$; $CO_2(dd) \rightleftharpoons CO_2(k)$ $K_H = \dfrac{P_{CO_2}}{[CO_2]} = 30{,}2$; hàm lượng CO_2 trung bình trong không khí là 0,0385% về số mol; áp suất khí quyển là 1,0 atm; các thành phần khác trong nước coca-cola không ảnh hưởng đến kết quả tính toán.

2. Để tách iodine ra khỏi nước từ dung dịch chứa ion iodide (I^-), có thể oxid hóa I^- thành I_2 bằng tác nhân thích hợp rồi chiết vào dung môi hữu cơ. Tiến hành thí nghiệm sau: Lấy 10,0 mL dung dịch **A** gồm KI 0,012 M và KCl 0,012 M trộn với 10,0 mL dung dịch $K_2Cr_2O_7$ 0,050 M và 20,00 mL dung dịch đệm có pH = 2,50 (giả thiết pH của dung dịch đệm không đổi sau khi pha loãng và sau phản ứng) rồi thêm *V* (mL) chloroform ($CHCl_3$) vào hỗn hợp, lắc đều. Sau khi hệ đạt tới trạng thái cân bằng, tách lấy phần chloroform chứa I_2.

a) Tính giá trị của *V* để có thể tách được 99,0% lượng iodine ra khỏi dung dịch nước.

b) Dung dịch **B** gồm KI và KBr có nồng độ bằng nhau và bằng 0,012 M. Bằng tính toán, cho biết nếu sử dụng quy trình như thí nghiệm trên có thể tách riêng được iodine không? Biết rằng, iodine được coi là tác riêng khi tối thiểu 99,0% lương iodine và tối đa 1,0% lượng bromine được chiết vào pha hữu cơ.

Cho biết: Các thí nghiệm đều thực hiện ở 298 K;

Ở 298 K: $E^o_{Cr_2O_7^{2-}, H^+/Cr^{3+}} = 1{,}330$ V; $E^o_{Cl_2(dd)/Cl^-} = 1{,}360$ V; $E^o_{Br_2(dd)/Br^-} = 1{,}085$ V; $E^o_{I_2(dd)/I^-} = 0{,}621$ V; độ tan của Br_2 trong nước là 0,214 M; độ tan của I_2 trong nước là $1{,}30.10^{-3}$ M; sự phân bố của Br_2 và I_2 giữa hai pha nước – chloroform theo 2 cân bằng sau:

$$Br_{2(H_2O)} \rightleftharpoons Br_{2(CHCl_3)} \qquad K_{D1} = \frac{[Br_2]_{(CHCl_3)}}{[Br_2]_{(H_2O)}} = 37;$$

$$I_{2(H_2O)} \rightleftharpoons I_{2(CHCl_3)} \qquad K_{D2} = \frac{[I_2]_{(CHCl_3)}}{[I_2]_{(H_2O)}} = 122.$$

----------HẾT----------

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

** Giám thị không giải thích gì thêm.*