BẢN CHÍNH

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

ĐỀ THI CHÍNH THỨC

KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT
NĂM HỌC 2020 - 2021

Môn: **HÓA HỌC**
Thời gian: **180** phút (*không kể thời gian giao đề*)
Ngày thi thứ nhất: **25/12/2020**
(Đề thi có 04 trang, gồm 06 câu)

Cho: H = 1; C = 12; N = 14; O = 16; Cl = 35,5; K = 39; Co = 59; Ag = 108; $Z_C = 6$; $Z_{Co} = 27$; $c = 3.10^8$ m s^{-1}; $F = 96485$ C mol^{-1}; $R = 8{,}314$ J K^{-1} mol^{-1}; 1 u = $1{,}6605.10^{-27}$ kg = 931,5 MeV c^{-2}; 1 eV = $1{,}602.10^{-19}$ J; 1 bar = 10^5 Pa; 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)*

1. Cho phản ứng sau:

$$\alpha + {}^{14}_{7}\mathrm{N} \rightarrow \mathrm{X} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \qquad \Delta E = -1{,}118 \text{ MeV}$$

($\Delta E = -1{,}118$ MeV là năng lượng giải phóng từ độ hụt khối lượng)

a) Xác định hạt nhân X và tính khối lượng của X (theo u).

b) Để phản ứng trên xảy ra, động năng (*KE*) của hạt α dùng để bắn phá ${}^{14}_{7}\mathrm{N}$ đứng yên phải thỏa mãn điều kiện sau:

$$KE \geq |\Delta E|\left(1 + \frac{m_\alpha}{m_N}\right)$$

Trong đó: m_α và m_N lần lượt là khối lượng của hạt α và ${}^{14}_{7}\mathrm{N}$.

Tính tốc độ (theo m s^{-1}) tối thiểu của hạt α để phản ứng trên xảy ra.

c) Các hạt α có năng lượng thấp (không gây phản ứng hạt nhân khi va chạm với nguyên tử) vẫn gây nguy hiểm với sinh vật sống. Giải thích nguyên nhân gây nguy hiểm của hạt α trong trường hợp này.

Cho biết: khối lượng của các hạt nhân: ${}^{1}_{1}\mathrm{H} = 1{,}0081\,\mathrm{u}$; $\alpha = 4{,}0039\,\mathrm{u}$; ${}^{14}_{7}\mathrm{N} = 14{,}0075\,\mathrm{u}$.

2. Cacbon tạo hợp chất ion MC_2 với nhiều kim loại. Độ dài liên kết C–C trong một số hợp chất được liệt kê trong bảng sau:

Hợp chất MC_2	CaC_2	LaC_2	UC_2
Ion kim loại trong MC_2	Ca^{2+}	La^{3+}	U^{4+}
Độ dài liên kết C–C (Å)	1,19	1,29	1,35

a) Sử dụng thuyết obitan phân tử (thuyết MO), giải thích sự khác biệt về độ dài liên kết C–C trong CaC_2, LaC_2 và UC_2.

b) Giải thích vì sao khi thủy phân CaC_2 chỉ sinh ra axetilen, trong khi thủy phân LaC_2 và UC_2 tạo ra hiđro và hỗn hợp hiđrocacbon trong đó có axetilen.

Câu II *(3,0 điểm)*

1. Khi đốt cháy hoàn toàn 0,704 g propan bằng lượng vừa đủ O_2 trong nhiệt lượng kế (đẳng tích, đoạn nhiệt), nhiệt độ của nhiệt lượng kế tăng từ 298 K lên 303,18 K. Bỏ qua sự nhận nhiệt của các sản phẩm cháy.

a) Tính nhiệt đốt cháy đẳng tích và nhiệt đốt cháy đẳng áp tại 298 K của propan (theo kJ mol^{-1}) trong điều kiện đã cho.

b) Tính năng lượng phân li trung bình của liên kết C–H (theo kJ mol^{-1}) của propan ở điều kiện 298 K, 1,0 bar. Coi nhiệt đốt cháy chuẩn đẳng áp ở 298 K của propan bằng giá trị tính được từ ý **1a)**.

Cho biết:

+ Nhiệt dung của nhiệt lượng kế: $C_{NLK} = 6834$ J K^{-1}.

+ Nhiệt hình thành chuẩn của các chất:

$\Delta_f H^\circ_{298,\,C(k)} = 715{,}00$ kJ mol^{-1}; $\Delta_f H^\circ_{298,\,CO_2(k)} = -393{,}51$ kJ mol^{-1}; $\Delta_f H^\circ_{298,\,H_2O(l)} = -285{,}82$ kJ mol^{-1}.

+ Năng lượng phân ly trung bình của các liên kết ở 298 K, 1,0 bar: $E_{H-H} = 434{,}72$ kJ mol^{-1}; $E_{C-C} = 345{,}81$ kJ mol^{-1}.

Giả sử: Mỗi chất khí và hỗn hợp khí đều xử sự như khí lí tưởng.

2. Một thiết bị hình hộp chữ nhật chứa khí được chia thành hai khoang A và B bằng một vách ngăn. Khoang A chứa 5,0 mol không khí ở 1,0 bar. Khoang B chứa 0,025 mol propan và 2,0 mol khí argon ở 1,0 bar. Hai khoang được cân bằng nhiệt ở 298 K.

a) Entropy của hệ tăng hay giảm khi mở vách ngăn giữa hai khoang? Giải thích.

b) Bỏ vách ngăn và đốt cháy hoàn toàn propan. Tính áp suất cuối của hệ nếu nước sinh ra trong sự cháy của propan ở thể lỏng. Bỏ qua sự bay hơi của nước và thể tích của nước lỏng. Giả sử không có sự trao đổi nhiệt giữa thiết bị và môi trường ngoài. Coi nhiệt đốt cháy chuẩn đẳng tích ở 298 K của propan bằng giá trị tính được từ ý **1a)**.

3. Vẫn hệ thiết bị ở ý **2**, nhưng vách ngăn được thay bằng một piston đoạn nhiệt và có khả năng dịch chuyển không ma sát. Cấp nhiệt từ từ cho hỗn hợp khí trong khoang A làm piston dịch chuyển rất chậm về phía khoang B, tới khi thể tích khoang B giảm một nửa so với ban đầu, dừng cấp nhiệt. Trong quá trình cấp nhiệt hỗn hợp khí ở khoang A, hỗn hợp khí trong khoang B luôn được ổn nhiệt bởi một thiết bị điều nhiệt.

a) Tính công do hỗn hợp khí trong khoang A tạo ra. Tính nhiệt độ cuối của hỗn hợp khí trong khoang A.

b) Tính nhiệt và biến thiên nội năng của hỗn hợp khí trong khoang B.

c) Tính biến thiên entropy của cả hệ và môi trường xung quanh.

Cho biết:

+ Nhiệt dung của thiết bị: $C_{TB} = 1047,5\ \text{J K}^{-1}$.

+ Nhiệt dung riêng đẳng áp (không phụ thuộc vào nhiệt độ) của các chất:

Chất	$H_2O(l)$	$N_2(k)$	$O_2(k)$	$Ar(k)$	$CO_2(k)$	$C_3H_8(k)$
C_p° (J mol^{-1} K^{-1})	75,31	29,13	29,34	20,79	37,11	73,50

+ Với nước lỏng: $C^\circ_{p,H_2O(l)} = C^\circ_{v,H_2O(l)}$.

Giả sử: Mỗi chất khí và hỗn hợp khí đều xử sự như khí lí tưởng; oxi chiếm 20% thể tích không khí, còn lại là nitơ.

Câu III *(3,0 điểm)*

1. Xét phản ứng: $Pb(r) + Cl_2(k) \rightleftharpoons PbCl_2(r)$

a) Viết sơ đồ pin điện hóa sao cho khi pin hoạt động thì có phản ứng tổng quát trên. Viết các quá trình oxi hóa và khử xảy ra trên mỗi điện cực.

b) Tính công cực đại của pin hoạt động ở 298 K và 1,0 bar khi tiêu thụ hết 1 mol Pb? Biết ở 298 K, $pK_{s(PbCl_2)} = 4,77$; $E^\circ_{Cl_2(k)/Cl^-(dd)} = 1,360\text{V}$ và $E^\circ_{Pb^{2+}(dd)/Pb(r)} = -0,126\text{V}$.

c) Sức điện động chuẩn của pin E° (V) phụ thuộc vào nhiệt độ T (K) theo phương trình sau:

$$E^\circ = E^\circ_{298,pin} - 4,99\times10^{-4}\times(T-298) - 3,45\times10^{-5}\times(T-298)^2$$

Xác định $\Delta G^\circ, \Delta S^\circ, \Delta H^\circ$ của phản ứng xảy ra trong pin ở 298 K.

Cho biết: liên hệ giữa E°_T, T và ΔS°_T: $\dfrac{dE^\circ_T}{dT} = \dfrac{\Delta S^\circ_T}{nF}$.

d) Bằng tính toán hãy chỉ ra rằng, ở 298 K, nếu phản ứng trên xảy ra một cách không thuận nghịch nhiệt động (không xảy ra trong pin) trong điều kiện đẳng áp thì nhiệt kèm theo phản ứng sẽ thay đổi nhưng biến thiên nội năng ΔU° không đổi.

Chú ý: nếu thí sinh không tính được ý **1c)**, có thể lấy $\Delta G^\circ_{298} = -180\ \text{kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ_{298} = -80\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$, $\Delta H^\circ_{298} = -200\ \text{kJ mol}^{-1}$ để làm ý này.

2. Phương pháp điện phân thường được sử dụng để tinh chế kim loại. Ở 298 K, để tinh chế đồng chứa một lượng nhỏ niken và coban, người ta thiết lập một bình điện phân gồm một điện cực là tấm đồng cần tinh chế và điện cực còn lại là một tấm đồng nguyên chất. Dung dịch điện phân là hỗn hợp của $CuSO_4$ 0,5 M và H_2SO_4 0,5 M.

a) Viết sơ đồ bình điện phân và các quá trình oxi hóa và khử có thể xảy ra ở anot và catot.

b) Tính khoảng giới hạn của thế anot lý thuyết và khoảng giới hạn của thế catot lý thuyết để quá trình tinh chế đồng xảy ra mà không có sự thoát khí ở hai cực. Lượng ion Cu^{2+} trong dung dịch biến đổi như thế nào trong quá trình điện phân?

Cho biết: ở 298 K, $E^\circ_{O_2(k),H^+(dd)/H_2O(l)} = 1,23\text{V}$; $E^\circ_{Cu^{2+}(dd)/Cu(r)} = 0,34\text{V}$; $E^\circ_{Ni^{2+}(dd)/Ni(r)} = -0,23\text{V}$; $E^\circ_{Co^{2+}(dd)/Co(r)} = -0,28\text{V}$; $pK_{a(HSO_4^-)} = 2$.

Câu IV *(3,0 điểm)*

Hiđro peoxit (H_2O_2) thường được dùng để xử lý các chất hữu cơ độc hại, khó phân hủy gây ô nhiễm môi trường. Người ta thực hiện những thí nghiệm dưới đây để nghiên cứu động học của quá trình phân hủy một loại kháng sinh **HR** bằng H_2O_2 thành các sản phẩm không độc hại.

1. Thí nghiệm 1 được thực hiện để xác định bậc động học của phản ứng phân hủy **HR** bằng H_2O_2. Cho vào bình phản ứng một thể tích xác định dung dịch chứa **HR** $8{,}69.10^{-3}$ M, H_2O_2 3,0 M trong dung dịch đệm để ổn định pH của hệ. Hỗn hợp phản ứng được chiếu ánh sáng tử ngoại để phân hủy H_2O_2 thành gốc tự do $^{\bullet}OH$ có tính oxi hóa mạnh. Sau mỗi khoảng thời gian nhất định, một lượng nhỏ hỗn hợp phản ứng được lấy ra để xác định nồng độ của **HR**. Kết quả thu được như sau:

Thời gian (phút)	0	12	62	96	160	320	400	575
Nồng độ HR (M)	$8{,}69.10^{-3}$	$8{,}50.10^{-3}$	$7{,}70.10^{-3}$	$7{,}30.10^{-3}$	$6{,}50.10^{-3}$	$5{,}20.10^{-3}$	$4{,}77.10^{-3}$	$3{,}95.10^{-3}$

Tính bậc và hằng số tốc độ k của phản ứng trong điều kiện thí nghiệm.

2. Nghiên cứu cho thấy gốc $^{\bullet}OH$ được sinh ra trong quá trình quang phân của H_2O_2 và tương tác với **HR** diễn ra như sau:

Bước 1: H_2O_2 hấp thụ ánh sáng tử ngoại tạo gốc $^{\bullet}OH$:

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu,\, k_1} 2\ {}^{\bullet}OH$$

Bước 2: Gốc $^{\bullet}OH$ chỉ tác dụng với **HR**:

$$\mathbf{HR} + {}^{\bullet}OH \xrightarrow{k_2} \mathbf{R1}^{\bullet} + \mathbf{R2}^{\bullet} + H_2O$$

Bước 3: Gốc $\mathbf{R1}^{\bullet}$ chỉ tham gia và chuyển hóa ngay thành sản phẩm cuối cùng **P** (chỉ được tạo thành từ gốc $\mathbf{R1}^{\bullet}$):

$$\mathbf{R1}^{\bullet} + \mathbf{R1}^{\bullet} \xrightarrow{k_3} \mathbf{P}$$

Gốc $\mathbf{R2}^{\bullet}$ tiếp tục tham gia các phản ứng tạo các sản phẩm khác.

Thí nghiệm 2 được thực hiện như thí nghiệm 1 và sau 45 giây kể từ khi bắt đầu chiếu sáng nồng độ sản phẩm **P** đo được là $1{,}25.10^{-5}$ M và tốc độ tạo thành **P** không đổi trong phút đầu tiên. Biết hằng số tốc độ $k_2 = 3{,}0.10^7\ M^{-1}\ s^{-1}$.

Tính tốc độ tạo gốc $^{\bullet}OH$ và nồng độ của gốc $^{\bullet}OH$.

3. Tốc độ phân hủy bởi ánh sáng của H_2O_2 tạo gốc $^{\bullet}OH$ thường rất chậm, nên một lượng nhỏ ion Fe^{2+} được thêm vào nhằm tăng lượng gốc $^{\bullet}OH$ theo phản ứng:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \xrightarrow{k_4} Fe^{3+} + OH^- + {}^{\bullet}OH$$

Thí nghiệm 3 được thực hiện như thí nghiệm 2 nhưng thêm một lượng nhỏ ion Fe^{2+} vào hỗn hợp phản ứng.

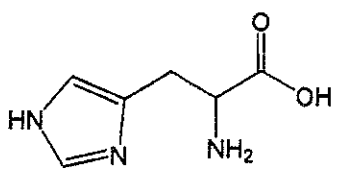
a) Biết hằng số tốc độ $k_4 = 60\ M^{-1}\ s^{-1}$. Nồng độ của **P** trong 45 giây chiếu sáng đầu tiên là $3{,}75.10^{-5}$ M và tốc độ tạo thành **P** không đổi trong phút đầu tiên. Xác định nồng độ của ion Fe^{2+} được thêm vào hỗn hợp phản ứng.

b) Xác định tốc độ đầu của sự hình thành **P** nếu nồng độ Fe^{2+} thêm vào hỗn hợp phản ứng là $6{,}5.10^{-9}$ M.

Giả sử: Trong thí nghiệm 2 và thí nghiệm 3, nồng độ của gốc $^{\bullet}OH$ không đổi trong tiến trình phản ứng. Bỏ qua sự thay đổi nồng độ của **HR** trong phút đầu tiên.

Câu V *(4,0 điểm)*

1. Histidin có công thức cấu tạo như sau:



a) Trong dung dịch nước, histidin tồn tại ở dạng ion lưỡng cực (trung hòa điện) kí hiệu là HA. Khi axit hóa dung dịch, histidin bị proton hóa lần lượt thành H_2A^+ và H_3A^{2+}. Vẽ công thức cấu tạo của dạng H_3A^{2+} và dạng trung hòa điện (thể hiện các nhóm chức mang điện).

b) Tính pH của dung dịch HA 0,0100 M.

c) Tính nồng độ $HClO_4$ cần thiết lập trong dung dịch HA 0,0100 M để dung dịch có pH = 2,0 (dung dịch **X**). Tính nồng độ cân bằng của dạng histidin trung hòa điện trong dung dịch **X**.

2. Sự tạo phức của ion Cu^{2+} với histidin đóng vai trò quan trọng trong sự tương tác của ion này với protein. Histidin có thể tạo với ion Cu^{2+} phức chất CuA^+ và CuA_2.

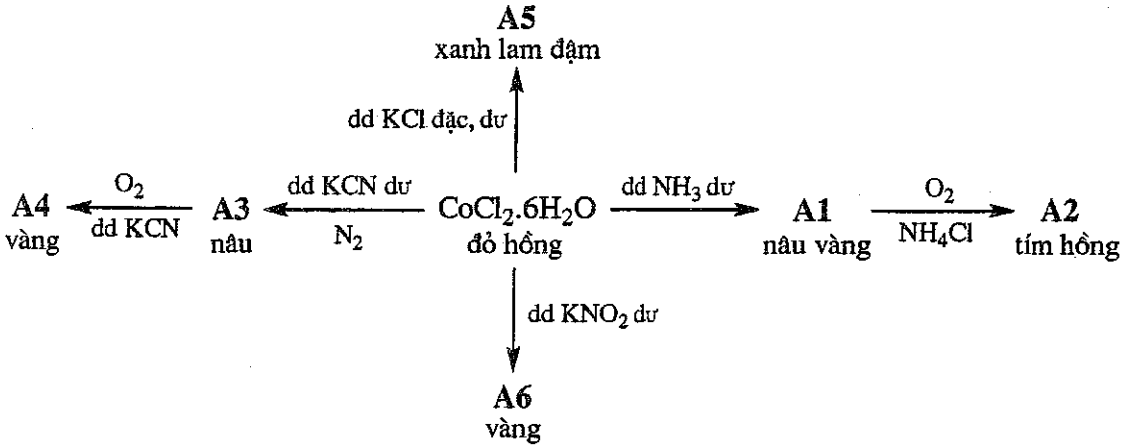
a) Trộn 20,00 mL dung dịch **X** với 20,00 mL dung dịch Cu^{2+} 0,0100 M và pha loãng thành 50,00 mL thu được dung dịch **Y**. Tính phần trăm ion Cu^{2+} tạo phức với histidin trong dung dịch **Y**.

b) Trộn 20,00 mL dung dịch **X** với 20,00 mL dung dịch Cu^{2+} 0,0100 M, thêm từ từ 1,00 mL dung dịch NH_3 0,680 M và pha loãng thành 50,00 mL thu được dung dịch **Z**. Tính nồng độ cân bằng của các dạng tồn tại của ion Cu^{2+} trong dung dịch **Z**. Chỉ ra vai trò của NH_3 trong quá trình tạo phức của ion Cu^{2+} với histidin ở điều kiện đã cho.

Cho biết: ở 298 K, H_3A^{2+} có: $pK_{a1} = 1,82$; $pK_{a2} = 6,00$; $pK_{a3} = 9,17$; $pK_{a(NH_4^+)} = 9,24$; $K_w = 10^{-14}$; $pK_{s(Cu(OH)_2)} = 19,8$; $\log {}^*\beta_{Cu(OH)^+} = -8$; $\log \beta_{Cu(NH_3)_4^{2+}} = 11,75$; $\log \beta_{CuA^+} = 10,11$; $\log \beta_{CuA_2} = 18,01$.

Câu VI *(4,0 điểm)*

Phức chất của coban đóng vai trò quan trọng trong sự phát triển của Hóa học Phức chất. Xét sơ đồ chuyển hóa sau liên quan đến một số phức chất thường gặp của coban.



Các chất từ **A1** đến **A6** đều là phức chất đơn nhân. Khi hòa tan 3,507 g **A2** trong nước và cho phản ứng với dung dịch $AgNO_3$ dư thu được 4,018 g kết tủa trắng. Các chất từ **A2** đến **A6** ở thể rắn khan có phần trăm khối lượng coban và nitơ được cho trong bảng sau:

	A2	**A3**	**A4**	**A5**	**A6**
% Co	23,553	19,281	17,771	21,147	13,053
% N	27,944	22,876	25,301	0	18,584

a) Xác định các chất từ **A1** đến **A6** và viết phương trình phản ứng xảy ra. Biết phản ứng tạo ra **A6** (theo sơ đồ trên) giải phóng khí không màu, hóa đỏ nâu trong không khí.

b) Vẽ cấu trúc (chỉ rõ nguyên tử cho và dạng hình học) và sử dụng thuyết liên kết hóa trị (thuyết VB) để mô tả sự hình thành liên kết phối trí trong **A1**, **A3**, **A5** và **A6**. Biết: **A1** và **A5** là phức chất spin cao, **A3** và **A6** là phức chất spin thấp. Độ dài tất cả liên kết N–O trong **A6** như nhau.

c) Từ phản ứng oxi hóa **A1** trong dung dịch NH_4Cl, ngoài **A2** còn tách được 3 phức chất khan, đơn nhân, nghịch từ có thành phần gần với **A2** là **X1** (vàng), **X2** (tím) và **X3** (xanh lục). Dung dịch nước của từng phức chất đều tạo kết tủa trắng với dung dịch $AgNO_3$. Xác định và vẽ cấu trúc của **X1**, **X2** và **X3**. Biết: **X2** và **X3** là đồng phân hình học của nhau và ion phức trong **X3** có tâm đối xứng.

d) Từ phản ứng oxi hóa **A3** thành **A4** trong dung dịch KCN ở nhiệt độ thấp bằng oxi, tách được phức chất hai nhân, nghịch từ **Y1**, trong đó cacbon chiếm 18,634%, nitơ chiếm 21,739%, oxi chiếm 4,969% theo khối lượng và phần còn lại là các kim loại. Khi hòa tan trong dung dịch H_2SO_4 loãng, **Y1** phân hủy thành phức chất đơn nhân, nghịch từ **Y2** có thành phần gần với **A4**. Biện luận xác định cấu trúc của **Y1**, **Y2**. Biết ion trung tâm trong **Y1** và **Y2** đều có số phối trí 6.

HẾT

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

** Giám thị không giải thích gì thêm.*