BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

ĐỀ THI CHÍNH THỨC

KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA TRUNG HỌC PHỔ THÔNG NĂM HỌC 2021-2022

Môn: **HOÁ HỌC**
Thời gian: **180** phút (*không kể thời gian giao đề*)
Ngày thi: **04/3/2022**
Đề thi gồm 04 trang, 06 câu

Cho: H = 1; C = 12; N = 14; O = 16; S = 32; Cl = 35,5; Ca = 40; Cu = 63,5; $Z_N = 7$; $Z_O = 8$; $Z_F = 9$; $Z_{Cu} = 29$; $e = 1{,}6.10^{-19}$ C; $m_e = 9{,}1.10^{-31}$ kg; $c = 3.10^8$ m s^{-1}; $F = 96485$ C mol^{-1}; $R = 8{,}314$ J K^{-1} mol^{-1}; $\varepsilon_0 = 8{,}854.10^{-12}$ C^2 J^{-1} m^{-1}; $h = 6{,}626.10^{-34}$ J s; 1 bar = 10^5 Pa; ở 298 K: $\frac{2{,}303RT}{F} = 0{,}0592$.

Kí hiệu thể của chất: thể rắn: *r*; thể lỏng: *l*; thể khí: *k*.

Câu I *(3,0 điểm)*

1. **X** là ion một electron. Năng lượng E_n của electron trong **X** được tính bằng biểu thức:

$$E_n = -\frac{m_e Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$

trong đó, m_e là khối lượng electron, Z là số đơn vị điện tích hạt nhân, e là điện tích electron, ε_0 là hằng số điện môi của chân không, h là hằng số Planck, n là số lượng tử chính (n = 1, 2, 3, ...).

a) Sự chuyển electron từ các trạng thái năng lượng cao hơn về trạng thái năng lượng E_4 (n = 4) chỉ cho một vạch ở vùng nhìn thấy trong số các tín hiệu quang phổ của **X**. Xác định Z và bước sóng (theo nm) của vạch phổ đó.

b) Tính số vạch phổ trong vùng nhìn thấy khi electron của **X** chuyển từ các trạng thái năng lượng cao hơn về trạng thái năng lượng E_5 (n = 5).

Biết ánh sáng nhìn thấy có bước sóng trong khoảng từ 380 nm đến 800 nm.

2. Liên kết N–O phổ biến trong các hợp chất của nitrogen.

a) Độ dài liên kết N–O trong ion NO^+ (1,06 Å) ngắn hơn độ dài liên kết N–O trong ion NO_2^+ (1,15 Å). Giải thích.

b) Độ dài của các liên kết N–O trong một số phân tử ở thể khí như sau:

Phân tử	HNO_3	N_2O_5	N_2O_3
Độ dài liên kết N–O (Å)	1,41; 1,21	1,50; 1,19	1,20; 1,14

Vẽ cấu tạo và quy gán độ dài liên kết N–O trong các phân tử HNO_3, N_2O_5 và N_2O_3.

c) Giải thích sự khác biệt về độ dài các liên kết trong FNO ở thể khí và thể rắn được cho trong bảng sau:

	FNO(*k*)	FNO(*r*)
Độ dài liên kết N–F (Å)	1,52	1,65
Độ dài liên kết N–O (Å)	1,13	1,08

Câu II *(3,0 điểm)*

Hoá học về sự chuyển dịch cân bằng: N_2O_4(*k*, không màu) ⇌ $2NO_2$(*k*, màu nâu đỏ) (1).

1. Nạp một lượng N_2O_4 vào một xylanh chân không bằng thuỷ tinh trong suốt được đóng kín bởi một piston được giữ cố định. Nhiệt độ trong xylanh được giữ không đổi ở T_1. Khi cân bằng được thiết lập, áp suất tổng trong xylanh là 1,9 bar. Tại thời điểm này, 60,0% lượng N_2O_4 ban đầu đã phân li thành NO_2.

a) Tính hằng số cân bằng của (1) ở nhiệt độ T_1.

b) Tiếp theo, piston được dịch chuyển đột ngột để thể tích của hỗn hợp khí trong xylanh tăng gấp đôi (nhiệt độ T_1 luôn được giữ không đổi).

i) Sử dụng nguyên lí dịch chuyển cân bằng Le Chatelier để dự đoán sự thay đổi màu sắc của hỗn hợp khí trong xylanh.

ii) Xác định áp suất riêng phần (theo bar) của từng khí trong hỗn hợp tại trạng thái cân bằng mới.

2. Lặp lại thí nghiệm ở phần **1.a)** nhưng nhiệt độ trong xylanh được giữ không đổi ở 298 K và piston có thể tự dịch chuyển. Nạp một lượng N_2O_4 vào xylanh. Khi N_2O_4 phân li, piston dịch chuyển chống lại áp suất bên ngoài 1,0 bar (được giữ không đổi). Khi piston dừng lại, 19,0% lượng N_2O_4 ban đầu đã phân li thành NO_2.

a) Xác định khối lượng riêng (theo g L^{-1}) của hỗn hợp khí trong xylanh khi piston dừng chuyển động.
b) Xác định hằng số cân bằng của (1) ở điều kiện thí nghiệm.
c) Xác định nhiệt độ T_1 (theo Kelvin) trong thí nghiệm ở phần **1**.

3. Một động cơ nhiệt sử dụng khí để sinh công. Động cơ này làm việc theo một chu trình gồm bốn giai đoạn thuận nghịch (chu trình **A**): giãn đẳng nhiệt ở nhiệt độ T_h (nhiệt độ nguồn nóng) đến thể tích gấp đôi (giai đoạn 1); tiếp theo giãn đoạn nhiệt đến nhiệt độ T_c (nhiệt độ nguồn lạnh) (giai đoạn 2); sau đó nén đẳng nhiệt (giai đoạn 3); và cuối cùng nén đoạn nhiệt để trở về trạng thái đầu với nhiệt độ T_h (giai đoạn 4).

a) Dựa trên sự dịch chuyển cân bằng (1) khi thay đổi các điều kiện như áp suất và nhiệt độ, N_2O_4 có thể được sử dụng như nguồn sinh công trong một số động cơ làm việc mô phỏng theo chu trình trên, trong đó hai giai đoạn giãn nở là:
– Giai đoạn 1: 300 mL hỗn hợp khí ở trạng thái cân bằng với áp suất tổng và nhiệt độ T_1 như trong thí nghiệm ở phần **1.a)** được giãn nở thuận nghịch đẳng nhiệt đến thể tích gấp đôi.
– Giai đoạn 2: sau khi đạt cân bằng, hỗn hợp khí tiếp tục được giãn nở đoạn nhiệt thuận nghịch đến nhiệt độ 298 K.
Giả thiết trong mỗi quá trình giãn nở, số mol của hỗn hợp khí không đổi cho tới khi sự giãn nở kết thúc. Xác định công được sinh ra trong giai đoạn 1 và giai đoạn 2.

b) Nếu thay hỗn hợp khí ở phần **3.a)** bằng 300 mL khí lí tưởng hai nguyên tử ở nhiệt độ T_1 và áp suất 1,9 bar là trạng thái đầu để thực hiện chu trình thuận nghịch **A** với $T_h = T_1$ và $T_c = 298$ K.
i) Tính công trong mỗi giai đoạn và trong toàn bộ chu trình.
ii) So sánh tổng công sinh ra trong giai đoạn 1 và 2 ở phần **3.a)** với giai đoạn 1 và 2 ở phần **3.b)**.

Cho biết: các giá trị nhiệt hình thành chuẩn ($\Delta_f H^\circ_{298\,K}$) và nhiệt dung đẳng áp (C_p°) của các khí không đổi trong khoảng nhiệt độ thí nghiệm và được cho trong bảng sau:

	$\Delta_f H^\circ_{298\,K}$ (kJ mol^{-1})	C_p° (J K^{-1} mol^{-1})
$NO_2(k)$	33,18	37,20
$N_2O_4(k)$	9,16	77,28

Các thí nghiệm được thực hiện ở điều kiện sao cho trong xylanh chỉ có hỗn hợp hai khí N_2O_4 và NO_2. Giả thiết các khí, hỗn hợp khí xử sự như khí lí tưởng.

Câu III *(3,0 điểm)*

1. Điện phân là một phương pháp điện hoá được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực công nghiệp như mạ điện, tinh chế kim loại, làm giàu kim loại, sản xuất hoá chất,...
Tiến hành điện phân dung dịch KCl 0,10 M ở pH = 7,0.

a) Tính hiệu điện thế lí thuyết tối thiểu cần áp vào hai điện cực để quá trình điện phân bắt đầu xảy ra. Dự đoán sản phẩm ở anode và cathode khi áp hiệu điện thế lí thuyết tối thiểu.

b) Trên thực tế, để có quá trình điện phân bắt đầu xảy ra, người ta phải áp vào cathode một thế nhỏ hơn ($E_{c\,(thực\,tế)} = E_{c\,(lí\,thuyết)} - \eta_c$) và áp vào anode một thế lớn hơn ($E_{a\,(thực\,tế)} = E_{a\,(lí\,thuyết)} + \eta_a$) so với thế lí thuyết. Tính hiệu điện thế thực tế tối thiểu cần áp vào hai điện cực để quá trình điện phân bắt đầu xảy ra. Chỉ ra sản phẩm ở anode và cathode khi áp hiệu điện thế thực tế tối thiểu.
Cho biết: ở điều kiện điện phân trên:

	$H_2(k)$	$K(r)$	$Cl_2(k)$	$O_2(k)$
η_c (V)	0,60	0,00	-	-
η_a (V)	-	-	0,10	0,83

2. Trong môi trường nước biển (pH = 7,9) và có oxygen hoà tan, đồng kim loại (Cu) bị ăn mòn và hình thành đồng(II) hydroxide.

a) Hãy viết nửa phản ứng oxi hoá, nửa phản ứng khử và phản ứng tổng của quá trình tạo thành $Cu(OH)_2$ trong nước biển. Xác định hằng số cân bằng của phản ứng tổng.

b) Để bảo vệ các thiết bị bằng đồng trong môi trường nước biển khỏi sự ăn mòn, người ta thường áp dụng một số phương pháp như sơn phủ bề mặt, điện hoá (dùng kim loại hi sinh),... Trong thực tế, kẽm thường được chọn làm kim loại hi sinh.
i) Dùng tính toán, chứng minh kẽm có thể làm kim loại hi sinh.
ii) Viết sơ đồ pin điện hoá mô phỏng quá trình bảo vệ đồng kim loại bằng kẽm kim loại.

iii) Viết nửa phản ứng xảy ra ở anode, cathode và phản ứng tổng xảy ra trong pin. Tính sức điện động của pin.
Cho biết: Ở 298 K: $E^o(Cl_2(k)/Cl^-)$ = 1,36 V; $E^o(O_2(k),H^+/H_2O)$ = 1,23 V; $E^o(Cu^{2+}/Cu)$ = 0,34 V; $E^o(Zn^{2+}/Zn)$ = –0,76 V; $E^o(K^+/K)$ = –2,94 V; $E^o(H^+/H_2(k))$ = 0,00 V; $Cu(OH)_2$ có pK_s = 19,32; $Zn(OH)_2$ có pK_s = 16,42; pK_w = 14,00. Cho rằng áp suất của oxygen trong nước biển là 0,21 bar. Cho áp suất của các khí sản phẩm thoát ra trên các điện cực đều là 1,0 bar. Các thí nghiệm được thực hiện ở 298 K. P^o = 1,0 bar.

Câu IV *(3,0 điểm)*

1. Cho phản ứng thuận nghịch bậc 1 – 1 giữa **A** và **B** như sau:

$$\mathbf{A}(dd) \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathbf{B}(dd) \quad \text{có } k_1 = 0{,}4\ s^{-1} \text{ và hằng số cân bằng } K = 8.$$

Ban đầu, nồng độ của **B** bằng 0. Hãy xác định thời gian phản ứng để nồng độ **B** bằng nồng độ **A**.

2. Một trong các cơ chế của phản ứng được xúc tác bởi enzyme (**E**) là cơ chế Michaelis – Menten:

$$\mathbf{E} + \mathbf{S} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathbf{ES} \xrightarrow{k_2} \mathbf{E} + \mathbf{P}$$

Dựa trên cơ chế này, biểu thức tính tốc độ phản ứng (v) của cơ chất **S** được xúc tác bởi enzyme **E** được xác lập như sau:

$$v = \frac{k_2 \times [\mathbf{E}]_0 \times [\mathbf{S}]}{K_M + [\mathbf{S}]} \text{ với } K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

trong đó, $[\mathbf{E}]_0$ là nồng độ đầu của enzyme; K_M là hằng số Michaelis.

a) Trong các tế bào sinh học, sự thuỷ phân của adenosine triphosphate (ATP) được xúc tác bởi enzyme ATPase giải phóng năng lượng giúp cơ thể thực hiện vận động, hoạt động não bộ, thần kinh và tổng hợp protein,...

Trong một thí nghiệm thuỷ phân ATP (kí hiệu là **S**) ở 20 °C với xúc tác là enzyme ATPase (kí hiệu là **E**), tốc độ của phản ứng phụ thuộc vào nồng độ cơ chất **S** được đưa ra trong bảng sau:

[S] (mol L^{-1})	0,0035	0,0102	0,024	0,045	0,074
v (mol L^{-1} s^{-1})	0,0113	0,0214	0,0293	0,0336	0,0359

Xác định hằng số Michaelis (K_M) của phản ứng thuỷ phân ATP.

b) Enzyme có hoạt tính xúc tác rất cao nhưng thường bị ức chế bởi một số chất, các chất này được kí hiệu chung là **I**. Giả thiết cơ chế của phản ứng thuỷ phân ATP khi có mặt **I** như sau:

$$(1)\ \mathbf{E} + \mathbf{S} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathbf{ES}$$

$$(2)\ \mathbf{ES} \xrightarrow{k_2} \mathbf{E} + \mathbf{P}$$

$$(3)\ \mathbf{E} + \mathbf{I} \rightleftharpoons \mathbf{EI} \quad \text{hằng số } K' = \frac{1}{K_I} \text{ với } K_I = \frac{[\mathbf{E}] \times [\mathbf{I}]}{[\mathbf{EI}]}$$

i) Dựa vào cơ chế đã cho với giả thiết bước (2) là bước quyết định tốc độ phản ứng, chứng minh biểu thức tính tốc độ phản ứng thuỷ phân ATP được xúc tác bởi ATPase khi có mặt **I** là:

$$v = \frac{d\mathbf{P}}{dt} = \frac{k_2 \times [\mathbf{E}]_0 \times [\mathbf{S}]}{K_M \times \left(1 + \frac{[\mathbf{I}]}{K_I}\right) + [\mathbf{S}]}$$

ii) Với nồng độ **S** là $9{,}6.10^{-3}$ mol L^{-1} và $K_I = 4{,}1.10^{-4}$ mol L^{-1}. Xác định nồng độ **I** để tốc độ phản ứng giảm 65% so với khi không có **I**.

iii) Nếu thêm **I** với nồng độ tìm được ở ii) thì nồng độ **S** phải tăng lên bao nhiêu lần so với nồng độ **S** ở ii) để tốc độ phản ứng chỉ giảm 25% so với khi không có **I**.

Sử dụng gần đúng $[\mathbf{I}] \approx [\mathbf{I}]_0$ cho tính toán.

Câu V *(4,0 điểm)*

1. Citric acid hay acid chanh là acid 3 nấc có nhiều trong quả chanh. Hàm lượng citric acid trong nước cốt chanh khoảng 65 g L^{-1}. Sau khi pha loãng nước cốt chanh, thu được dung dịch **X** có giá trị pH đo được là 2,40.

a) Tính nồng độ mol L^{-1} của citric acid trong dung dịch **X** (ghi giá trị nồng độ đến 3 chữ số sau dấu phẩy). Coi như các thành phần khác trong dung dịch **X** không ảnh hưởng đến kết quả tính toán.

b) Các vật dụng dùng để đun, đựng nước nóng,... sau một thời gian dài sử dụng thường có cặn rắn bám ở đáy. Thành phần chủ yếu của cặn là $CaCO_3$ nên có thể sử dụng nước chanh để loại bỏ cặn. Trong một bình đun nước có 2,5 g cặn $CaCO_3$.

Có thể loại bỏ (hoà tan) hoàn toàn được lượng cặn nêu trên bằng 1,00 L dung dịch **X** hay không? Giải thích bằng tính toán.

Cho biết: Ở 298 K: citric acid có $pK_{a1} = 3,13$; $pK_{a2} = 4,76$; $pK_{a3} = 6,40$; $(H_2O + CO_2)$ có $pK_{a1} = 6,35$; $pK_{a2} = 10,33$; $CaCO_3$ có $pK_s = 8,35$; $*\beta(CaOH^+) = 10^{-12,60}$; $pK_w = 14,00$; độ tan của CO_2 trong nước là $3,0.10^{-2}$ M. Để đơn giản, bỏ qua sự tạo phức của ion Ca^{2+} với ion citrate. Thí nghiệm được thực hiện ở 298 K. Citric acid không phản ứng với vật liệu làm bình đun nước.

2. Trong phân tích định tính, để nhận biết sự có mặt của ion Fe^{3+} và ion Mg^{2+} trong dung dịch, ion Fe^{3+} thường được tách riêng dưới dạng $Fe(OH)_3$ kết tủa bằng cách điều chỉnh pH của dung dịch, ion Mg^{2+} còn lại trong dung dịch.

Cho dung dịch **Y** gồm $Fe(NO_3)_3$ 0,100 M; $Mg(NO_3)_2$ 0,150 M và HNO_3 0,0100 M.

a) Tính pH của dung dịch **Y**.

b) Một ion được coi là kết tủa và tách riêng ra khỏi dung dịch nếu tổng nồng độ các dạng tồn tại của ion đó trong dung dịch $\leq 10^{-6}$ M, còn ion khác chưa kết tủa. Tính khoảng pH cần điều chỉnh để tách riêng ion Fe^{3+} ra khỏi dung dịch dưới dạng $Fe(OH)_3$ kết tủa từ dung dịch **Y**. Giả sử việc điều chỉnh pH không làm thay đổi thể tích của dung dịch **Y**.

c) Cho từ từ từng giọt dung dịch NH_3 2,00 M vào 1,00 mL dung dịch **Y** để tách riêng ion Fe^{3+}. Tính số giọt dung dịch NH_3 tối thiểu và tối đa có thể dùng để tách riêng được ion Fe^{3+} ra khỏi dung dịch **Y**. Coi thể tích các giọt dung dịch đều là 0,030 mL.

Cho biết: Ở 298 K: NH_4^+ có $pK_a = 9,24$; $Mg(OH)_2$ có $pK_s = 10,90$; $Fe(OH)_3$ có $pK_s = 37,00$; $*\beta(MgOH^+) = 10^{-12,80}$; $*\beta(FeOH^{2+}) = 10^{-2,17}$; $pK_w = 14,00$. Thí nghiệm được thực hiện ở 298 K.

Câu VI *(4,0 điểm)*

1. **C1** là hợp chất đồng(II) carbonate-base khan, màu xanh lam, chứa 55,30% đồng về khối lượng. Khi cho **C1** tác dụng với HNO_3 loãng, thu được dung dịch màu xanh lam nhạt; kết tinh dung dịch này, thu được tinh thể **C2** màu xanh lục chứa 26,29% đồng về khối lượng. Khi **C2** tác dụng với dung dịch NaOH loãng, thu được kết tủa **C3** màu lam nhạt. Cho **C3** tác dụng với dung dịch hỗn hợp glucose và NaOH đun nóng, thu được kết tủa **C4** màu đỏ gạch. Hòa tan **C4** trong HCl đặc ở điều kiện không có khí O_2, thu được dung dịch không màu; pha loãng dung dịch này, xuất hiện kết tủa màu trắng **C5**. Đun sôi huyền phù **C5** trong điều kiện không có khí O_2, thu được kết tủa **C6** màu đỏ. Mặt khác, khi nhiệt phân **C2** thu được chất rắn **C7** màu đen. Khi cho **C7** tác dụng với Na_2O_2 trong khí quyển O_2, thu được muối **C8** màu xanh-đen, nghịch từ. Cho **C2** tác dụng với dung dịch $Na_2S_2O_3$ ở nhiệt độ thường, thu được kết tủa **C9** màu trắng; tiếp tục đun nóng hỗn hợp phản ứng, kết tủa **C9** chuyển thành kết tủa **C10** màu đen chứa 79,87% đồng về khối lượng. Hợp chất **C10** cũng thu được khi ngâm **C6** trong dung dịch $(NH_4)_2S$ một thời gian ở điều kiện không có khí O_2. Huyền phù **C4** trong dung dịch NaOH tác dụng chậm với H_2O_2 đặc, lạnh, thu được kết tủa **C11** màu vàng-xanh. Khi đun nóng nhẹ 1,00 g **C11** đến khối lượng không đổi, thu được một chất khí không màu và 0,83 g chất rắn **C7**.

a) Xác định công thức hóa học của các chất từ **C1** đến **C11**.

b) Viết phương trình hoá học của các phản ứng trong thí nghiệm trên.

2. Sục khí NO vào dung dịch $CuCl_2$ trong ethanol khan, từ hỗn hợp phản ứng tách được phức chất **D1** đơn nhân và nghịch từ. Ở điều kiện thường, phức chất **D1** chuyển chậm thành phức chất **D2** nghịch từ. Kết quả phân tích hàm lượng nguyên tố C, H, O, N trong **D1** và **D2** được cho trong bảng sau:

	$\%m_C$	$\%m_H$	$\%m_O$	$\%m_N$
D1	11,40	2,85	15,20	6,65
D2	0,00	0,00	9,73	8,51

a) Xác định công thức phân tử của **D1** và **D2**. Biết phức chất **D1** và **D2** tuân theo quy tắc 18 electron của Sigdwich, khối lượng phân tử của **D2** nhỏ hơn 400 đvC và sự tạo thành liên kết của phối tử NO trong hai phức chất **D1** và **D2** là giống nhau.

b) Vẽ cấu trúc phân tử của **D1** và **D2**. Sử dụng thuyết liên kết hoá trị (thuyết VB) mô tả sự tạo thành liên kết phối trí trong **D1** và **D2**.

---------- HẾT ----------

- *Thí sinh **KHÔNG** được sử dụng tài liệu;*
- *Giám thị **KHÔNG** giải thích gì thêm.*