BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

ĐỀ THI CHÍNH THỨC

KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA
TRUNG HỌC PHỔ THÔNG
NĂM HỌC 2023-2024

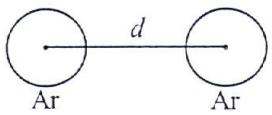
Môn: **HÓA HỌC**
Thời gian: **180** phút *(không kể thời gian giao đề)*
Ngày thi thứ nhất: **05/01/2024**
(Đề thi gồm 04 trang, có 06 câu)

Cho: H = 1,0; Li = 6,9; B =10,8; C = 12,0; N = 14,0; O = 16,0; F = 19,0; Na = 23,0; P = 31,0; S = 32,0; Ar = 39,9; Ca = 40,0; Mn = 54,9; Ni = 58,7; Co = 58,9; Y = 88,9; Cd = 112,4; Pb = 207,2; $Z_H = 1$; $Z_C = 6$; $Z_O = 8$; $Z_{Ar} = 18$; $Z_{Mn} = 25$; $e = 1{,}6\times10^{-19}$ C; $F = 96485$ C mol^{-1}; $R = 8{,}314$ J K^{-1} mol^{-1}; $N_A = 6{,}022\times10^{23}$ mol^{-1}; ở 298 K: $\frac{2{,}303RT}{F} = 0{,}0592$; 0 °C = 273 K; 1 pm = 10^{-12} m.

Kí hiệu: *r*: rắn; *l*: lỏng; *k*: khí; *aq*: dung dịch nước.

Câu I *(3,0 điểm)*

1. Xét hệ gồm hai nguyên tử argon (Ar) ở trạng thái cơ bản, mỗi nguyên tử được coi là một khối cầu, khoảng cách (d) giữa hai nguyên tử bằng khoảng cách giữa tâm của hai khối cầu (xem *Hình 1*). Coi như không có tương tác bên ngoài nào tác dụng lên hệ.



Hình 1

Sự phụ thuộc của thế năng tương tác ($V(d)$) giữa hai nguyên tử khí hiếm vào khoảng cách d có thể được xác định theo phương trình Lennard – Jones như sau:

$$V(d) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{d}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{d}\right)^{6}\right]$$

trong đó ε và σ là các thông số đặc trưng cho từng khí hiếm. Đối với Ar, $\varepsilon = 0{,}930$ kJ mol^{-1} và $\sigma = 3{,}62$ Å. Nếu $V(d) < 0$, các nguyên tử có xu hướng tiến lại gần nhau; nếu $V(d) > 0$, các nguyên tử có xu hướng tiến ra xa nhau.

a) Tính thế năng tương tác giữa hai nguyên tử Ar ở các khoảng cách $d = 5{,}00$ Å và 3,50 Å. Hãy cho biết ở những khoảng cách đó, các nguyên tử có xu hướng tiến lại gần hay tiến ra xa nhau.

b) Bán kính van der Waals (r_{vdw}) của Ar là một nửa khoảng cách nhỏ nhất mà hai nguyên tử Ar có thể tiến lại gần nhau. Dựa vào phương trình Lennard – Jones, xác định r_{vdw} (Å) của nguyên tử Ar.

c) Xác định khoảng cách mà tại đó hệ hai nguyên tử Ar là bền nhất. Tính giá trị thế năng tương tác (kJ mol^{-1}) tại khoảng cách đó.

2. Mặc dù được coi là trơ về mặt hóa học nhưng một số hợp chất của Ar đã được khám phá, trong đó có ArH^+. Ion này được tìm thấy trong vũ trụ lần đầu tiên vào năm 2013.

a) Áp dụng thuyết orbital phân tử (MO), vẽ giản đồ MO và từ đó giải thích sự tồn tại của ion ArH^+.

Cho biết: trục liên kết là trục *Oz* nối giữa hai hạt nhân nguyên tử; năng lượng ion hóa thứ nhất của H và Ar lần lượt là 13,6 eV và 15,8 eV.

b) Trong pha khí, ion ArH^+ có thể tham gia phản ứng nhường H^+ cho carbon monoxide tạo ra hai ion (đều có điện tích 1+) là đồng phân của nhau.

i) Viết phương trình phản ứng minh họa.

ii) Vẽ công thức Lewis của hai ion trên và dự đoán (có giải thích) đồng phân nào bền hơn?

Câu II *(2,5 điểm)*

1. Hemoglobin (Hb) là một protein trong máu người, có chức năng vận chuyển khí oxygen (O_2). Mỗi phân tử Hb có thể liên kết tối đa với 4 phân tử O_2. Để đánh giá khả năng liên kết của Hb với O_2, có thể sử dụng đại lượng "độ bão hòa oxygen của Hb", kí hiệu là s. Đại lượng s được tính bằng tỉ lệ giữa lượng O_2 đã liên kết với Hb so với lượng O_2 tối đa mà Hb có thể liên kết.

a) Độ bão hòa oxygen của Hb trong máu phụ thuộc vào nhiều yếu tố như: pH, nhiệt độ, ... Từ thực nghiệm, có thể xây dựng đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của s vào áp suất riêng phần (P) của $O_2(k)$ (xem *Hình 2*). Dựa vào đồ thị, tính lượng khí O_2 (mmol) giải phóng ở cơ bởi 100 mL máu đi từ phổi tới cơ (coi oxygen không bị mất trên đường vận chuyển).

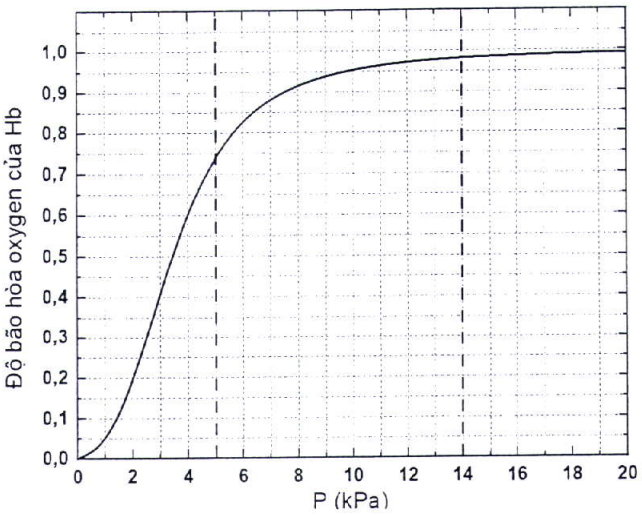


Cho biết: nồng độ Hb trong máu người bình thường là 150 g L^{-1}; ở phổi, trung bình 1,0 gam Hb liên kết được với 0,061 mmol O_2; áp suất riêng phần của $O_2(k)$ ở phổi và ở cơ tương ứng là 14 kPa và 5 kPa.

b) Nếu chỉ xét tới các phản ứng giữa $Hb(aq)$ với $O_2(k)$ để tạo thành các phức chất $Hb(O_2)_n(aq)$ (với n = 1; 2; 3 và 4) có các hằng số bền từng nấc tương ứng là K_1, K_2, K_3 và K_4, hãy:

i) Viết các cân bằng tạo phức chất $Hb(O_2)_n$ ứng với các hằng số K_1, K_2, K_3 và K_4.

ii) Thiết lập biểu thức tính s theo K_1, K_2, K_3, K_4 và áp suất riêng phần (P) của $O_2(k)$.



Hình 2. Sự phụ thuộc của độ bão hòa oxygen của Hb trong máu vào áp suất riêng phần của O_2

2. pH của một số hệ sinh hóa có thể được duy trì bởi hệ đệm phosphate (PBS). Cho dung dịch PBS có pH = 7,18 chứa $H_2PO_4^-$ 0,120 M và HPO_4^{2-} C_o M. Tiến hành hai thí nghiệm với dung dịch PBS như sau:

a) *Thí nghiệm 1*: Thêm $1{,}00\times10^{-3}$ mol HCl vào 1 lít dung dịch PBS. Tính pH của dung dịch khi hệ cân bằng.

b) *Thí nghiệm 2*: Lấy 1 lít dung dịch PBS để tạo môi trường cho quá trình lên men của vi sinh vật. Trong quá trình hoạt động, trung bình mỗi ngày, các vi sinh vật giải phóng t mol ion H^+ vào dung dịch. Sau 5 ngày làm thí nghiệm, pH của môi trường được xác định là 7,00. Tính giá trị của t. Coi sự thay đổi pH của môi trường chỉ do lượng H^+ của vi sinh vật giải phóng ra; các thành phần khác trong môi trường nuôi cấy không được tính tới.

Cho biết: ở điều kiện các thí nghiệm trên, H_3PO_4 có pK_{a1} = 2,15; pK_{a2} = 7,21 và pK_{a3} = 12,32. Bỏ qua sự thay đổi thể tích và sự điện li của nước khi tính toán.

Câu III *(3,0 điểm)*

1. Ắcquy chì được sử dụng phổ biến trong nhiều phương tiện giao thông. Ắcquy chì gồm điện cực chì và điện cực chì có phủ PbO_2 nhúng trong chất điện li là dung dịch H_2SO_4 (nồng độ khoảng 30%). Xét một ắcquy chì có sức điện động chuẩn E^o (V) phụ thuộc vào nhiệt độ T (K) theo phương trình:

$$E^o = 1{,}640 + 1{,}34\times10^{-3}\times T$$

a) Viết các bán phản ứng xảy ra trên mỗi điện cực và phản ứng tổng cộng xảy ra trong ắcquy chì khi phóng điện. Biết rằng, sulfuric acid chỉ là acid mạnh ở nấc thứ nhất.

b) Tính Δ_rG^o, Δ_rH^o và $T\Delta_rS^o$ (kJ mol^{-1}) của phản ứng xảy ra khi ắcquy phóng điện ở nhiệt độ 25 °C.

c) Để nạp điện cho ắcquy, người ta sử dụng dòng điện một chiều có cường độ 2,0 A trong 1,0 giờ. Tính khối lượng $PbSO_4$ (gam) đã phản ứng trong quá trình này. Coi hiệu suất nạp điện là 100%.

2. Bên cạnh ắcquy chì, còn có một số loại pin khác có thể sạc lại, ví dụ như pin nickel–cadmium (NiCd). Phản ứng tổng cộng xảy ra trong pin NiCd theo phương trình hóa học sau:

$$Cd(r) + 2NiO(OH)(r) + 2H_2O(l) \longrightarrow Cd(OH)_2(r) + 2Ni(OH)_2(r)$$

Một ắcquy chì và một pin NiCd được thử nghiệm cung cấp năng lượng cho xe điện với mục tiêu thu được nhiều công, nhưng khối lượng của pin là tối thiểu. Gọi w là tỉ số giữa công cực đại và khối lượng chất tham gia phản ứng của ắcquy hoặc pin. Tính w (kJ g^{-1}) của ắcquy chì (ở ý **III.1**) và của pin NiCd ở 25 °C.

Cho biết: ở 25 °C, E^o của pin NiCd bằng 1,30 V. Bỏ qua khối lượng các thành phần khác của pin hoặc ắcquy không xuất hiện dưới dạng chất phản ứng trong phương trình tổng cộng.

3. Để di chuyển một quãng đường 100 km, một ô tô cần năng lượng là 8,0 kWh tương đương năng lượng cung cấp bởi 8,0 lít (5,30 kg) xăng. Bình xăng có khối lượng vỏ bình là 10,0 kg và có dung tích 48,0 lít được đổ đầy xăng. Giả sử thay thế toàn bộ bình xăng đầy này bằng ắcquy chì có mật độ năng lượng (tính theo khối lượng bình ắcquy) là 50 Wh kg^{-1} để cung cấp năng lượng tương đương. Tính sự chênh lệch khối lượng của bình ắcquy và bình xăng đầy.

4. Hiện nay, pin ion lithium được sử dụng phổ biến do gọn nhẹ và có mật độ năng lượng cao. Xét một pin ion lithium gồm một điện cực dương làm từ $LiMn_2O_4$ và một điện cực âm làm từ graphite. Các nguyên tử Li có thể xâm nhập vào giữa các lớp của graphite tạo thành hợp chất có công thức dạng Li_xC_6. Phản ứng tổng cộng xảy ra khi pin nạp điện và phóng điện như sau:

$$LiMn_2O_4 + C_6 \underset{\text{phóng điện}}{\overset{\text{nạp điện}}{\rightleftharpoons}} Li_{1-x}Mn_2O_4 + Li_xC_6$$

a) Viết các bán phản ứng xảy ra trên mỗi điện cực khi pin nạp điện và phóng điện.

b) Dung lượng điện của một pin có thể đo theo đơn vị mAh. Xác định giá trị của x nếu dung lượng điện lí thuyết của một pin ion lithium tính trên 1,0 gam graphite là 372 mAh.

Câu IV *(3,0 điểm)*

1. Xét các phản ứng sơ cấp xảy ra song song như sau:

$$RCl + OH^- \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ROH + Cl^-$$

$$RCl + C_6H_5O^- \xrightarrow{k_2} ROC_6H_5 + Cl^-$$

Nồng độ đầu của các chất: $[OH^-]_o = [RCl]_o = 1{,}0$ mol L^{-1}; hằng số tốc độ phản ứng $k_1 = 1{,}15\times10^{-4}$ L mol^{-1} s^{-1}; $k_{-1} = 1{,}04\times10^{-7}$ L mol^{-1} s^{-1}; C_6H_5 = phenyl.

Theo dõi sự phụ thuộc nồng độ của $C_6H_5O^-$ theo thời gian (t) thu được kết quả như sau:

t (phút)	0	40	60	90	120	150
$[C_6H_5O^-]\times10^4$ (mol L^{-1})	47,62	40,95	38,34	35,67	32,91	30,92

a) Tính nồng độ ROH tại thời điểm $t = 30$ phút.

b) Xác định hằng số tốc độ phản ứng k_2 khi đơn vị nồng độ là mol L^{-1} và đơn vị thời gian là giây (s).

c) Tính nồng độ ROC_6H_5 tại thời điểm $t = 30$ phút.

2. Cơ chế dây chuyền của phản ứng $Br_2(k) + H_2(k) \rightarrow 2HBr(k)$ được đề xuất như sau:

Khơi mào: $Br_2 \xrightarrow{k_1} 2Br^\bullet$ (1)

Phát triển mạch: $Br^\bullet + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H^\bullet$ (2)

$H^\bullet + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br^\bullet$ (3)

$H^\bullet + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br^\bullet$ (4)

Tắt mạch: $2Br^\bullet \xrightarrow{k_5} Br_2$ (5)

trong đó k_i (i = 1; 2; ...; 5) tương ứng là hằng số tốc độ của các bước từ (1) tới (5).

Áp dụng nguyên lí nồng độ dừng cho các tiểu phân trung gian phản ứng, thiết lập phương trình tốc độ tạo thành HBr tại thời điểm bắt đầu phản ứng.

Câu V *(4,5 điểm)*

1. Tinh thể CaF_2 có cấu trúc kiểu fluorite. Trong ô mạng cơ sở, cation Ca^{2+} chiếm vị trí nút mạng lập phương tâm diện, còn anion F^- chiếm tất cả các hốc tứ diện. CaF_2 rắn có thể hòa tan một lượng nhỏ YF_3 thu được tinh thể $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$. Trong đó, cation Y^{3+} có bán kính gần với Ca^{2+}, thay thế một phần Ca^{2+} trong mạng tinh thể CaF_2. Do đó, trong tinh thể $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$, anion F^- sẽ chiếm tất cả các hốc tứ diện tạo bởi các cation và chiếm thêm một số hốc trống khác.

a) Tính độ dài hằng số mạng a (cm), độ đặc khít (%) và khối lượng riêng (g cm^{-3}) của tinh thể CaF_2. Cho biết bán kính của các ion: $r(Ca^{2+}) = 120{,}0$ pm; $r(F^-) = 118{,}0$ pm.

b) Một tinh thể $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ có khối lượng riêng là 3,38 (g cm^{-3}). Giả thiết hằng số mạng của tinh thể này bằng hằng số mạng của tinh thể CaF_2 tính được ở trên. Xác định giá trị x.

c) Ngoài vị trí các hốc tứ diện, chỉ rõ vị trí các hốc trống khác trong ô mạng cơ sở của tinh thể $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ có thể bị chiếm bởi anion F^-.

d) Nếu trong tinh thể $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$, anion F^- chiếm tất cả các hốc tứ diện và 25% số hốc trống khác thì giá trị x bằng bao nhiêu?

2. Phosphorus trắng tác dụng với oxygen tạo thành hai hợp chất **A1** và **A2**. Khi cho 1 mol **A1** kết hợp với 2 mol H_2O thu được chất **A3** hoặc **A4** (**A3** và **A4** là hai đồng phân bền), còn khi cho 1 mol **A1** kết hợp với 3 mol H_2O thì thu được chất **A5** mạch không phân nhánh. Chất **A1** tác dụng với dung dịch HF đặc có thể thu được hai acid **A6** và **A7**. Cho **A6** tác dụng với NaOH loãng theo tỉ lệ mol 1:1, thu được tinh thể chất **A8**. Đun hồi lưu hỗn hợp **A7** với **A1** rồi chưng cất phân đoạn thì thu được **A9**. Khi cho **A2** tác dụng với HF lỏng ở nhiệt độ thấp thu được chất khí **A10**, còn khi **A2** phản ứng với hỗn hợp HF lỏng và $[(C_2H_5)_4N]F$ thì thu được chất rắn **A11**.

Cho biết: mỗi phân tử **A3**, **A4** và **A5** có 4 nguyên tử P; mỗi phân tử **A6** và **A7** có 1 nguyên tử P. Phần trăm khối lượng các nguyên tố P, O và F trong một số hợp chất như sau:

	A1	**A2**	**A8**	**A9**	**A10**	**A11**
%P	43,66	56,36	19,62	33,33	28,70	12,06
%O	56,34	43,64	50,63	25,81	0	0
%F	0	0	12,03	40,86	70,37	36,96

a) Xác định công thức cấu tạo của phân tử hoặc ion có chứa phosphorus trong các chất từ **A1** đến **A11**.

b) Áp dụng thuyết lực đẩy giữa các cặp electron vỏ hóa trị (thuyết **VSEPR**), vẽ cấu trúc của **A10**.

Câu VI *(4,0 điểm)*

1. Sodium carbonate (Na_2CO_3) là hóa chất thường dùng để làm mềm nước cứng theo phương pháp hóa học. Độ cứng của nước có thể được tính theo số mg $CaCO_3$ trong 1 lít nước, trong đó độ cứng không vượt quá 60 mg L^{-1} là nước mềm.

a) Từ Na_2CO_3 rắn, pha 1 lít dung dịch Na_2CO_3 0,020 M (dung dịch **Y**). Tính pH của **Y**.

b) Để xử lí một mẫu nước cứng vĩnh cửu có độ cứng *b* (mg $CaCO_3$/L), người ta cho 1 lít **Y** vào 19 lít mẫu nước cứng, lắc đều, thu được nước mềm với nồng độ cân bằng của Ca^{2+} là $5{,}00\times10^{-4}$ M và có kết tủa $CaCO_3$. Giả thiết rằng, mẫu nước cứng chứa Ca^{2+} và các ion khác; các ion khác này không ảnh hưởng đến các cân bằng trong hệ. Tính giá trị của *b*.

Cho biết: ở 25 °C, pK_s ($CaCO_3$) = 8,35; ($H_2O + CO_2(aq)$) có pK_{a1} = 6,35; pK_{a2} = 10,33; pK_w (H_2O) = 14,00. Bỏ qua ảnh hưởng của CO_2 và sự thủy phân của Ca^{2+} đến các cân bằng trong hệ.

2. Cho dung dịch **Z** gồm $Ni(NO_3)_2$ $2{,}10\times10^{-2}$ M và $Cd(NO_3)_2$ $2{,}10\times10^{-2}$ M. Tiến hành thí nghiệm nhận biết ion Cd^{2+} trong **Z** như sau:

Bước 1: Cho 1,00 mL dung dịch KCN 0,84 M vào 1,00 mL **Z**, lắc đều, thu được dung dịch **Q**.

Bước 2: Thêm tiếp 0,10 mL dung dịch Na_2S 0,42 M vào **Q**, lắc đều. Khi hệ cân bằng, thu được hỗn hợp **R**.

(*Lưu ý: dung dịch cyanide rất độc; thí nghiệm với cyanide và sulfide phải được thực hiện trong tủ hút*).

a) Xác định pH của dung dịch **Q** thu được ở *Bước 1*.

b) Bằng tính toán, chứng minh rằng kết tủa trong hỗn hợp **R** chỉ là CdS. Tính khối lượng (gam) kết tủa CdS thu được.

Cho biết: Thí nghiệm này chỉ xem xét các phức chất $Ni(CN)_4^{2-}$ và $Cd(CN)_4^{2-}$. Ở 25°C, $lg\beta_4$ ($Ni(CN)_4^{2-}$) = 30,22; $lg\beta_4$ ($Cd(CN)_4^{2-}$) = 17,92; pK_s (NiS) = 18,50; pK_s (CdS) = 26,10; pK_a (HCN) = 9,35; H_2S có pK_{a1} = 7,02; pK_{a2} = 12,90; pK_w (H_2O) = 14,00. Bỏ qua sự thủy phân của Ni^{2+}, Cd^{2+} trong dung dịch.

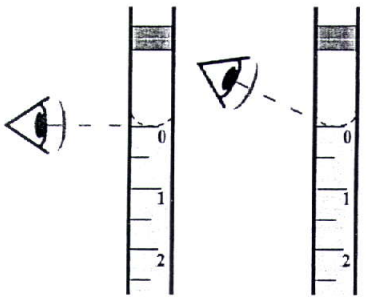
3. Tiến hành pha dung dịch borax có nồng độ C_o = 0,050 M từ chất rắn $Na_2B_4O_7{\cdot}10H_2O$ trong bình định mức 100,0 mL. Dùng pipet lấy chính xác 10,0 mL dung dịch borax vào bình tam giác, thêm 2 giọt chỉ thị methyl red rồi chuẩn độ bằng dung dịch HCl C_x M đến khi dung dịch chuyển sang màu đỏ thì dừng. Đọc và ghi lại thể tích HCl trên buret. Phản ứng chuẩn độ xảy ra như sau:

$$B_4O_7^{2-} + 2H^+ + 5H_2O \rightarrow 4H_3BO_3$$

a) Tính khối lượng $Na_2B_4O_7{\cdot}10H_2O$ cần dùng và trình bày ngắn gọn cách pha dung dịch borax từ chất rắn.

b) *Hình 3* mô tả cách đọc thể tích dung dịch trong pipet khi lấy borax vào bình tam giác (*để dễ quan sát, chất lỏng được mô tả có màu*). Hãy chọn cách quan sát đúng trong *Hình 3* (chọn **Cách I** hoặc **Cách II**).

c) Nếu bình định mức pha dung dịch borax có thể tích nhỏ hơn 100 mL (lỗi do quá trình sản xuất) thì dẫn đến sai số trong phép xác định nồng độ HCl. Giả sử chỉ xem xét đến sự sai lệch thể tích của bình định mức, hãy cho biết nồng độ HCl xác định được từ kết quả chuẩn độ cao hơn hay thấp hơn so với giá trị thực? Giải thích.



(Cách I) **(Cách II)**

Hình 3. Cách đọc thể tích dung dịch trong pipet

---------- HẾT ----------

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

* *Giám thị KHÔNG giải thích gì thêm.*