ĐỀ THI TUYỂN CHỌN THI OLYMPIC HOÁ

(Vòng 1 – Trường ĐH Bách Khoa năm 2005)

(Làm bài trong 180 phút)

I. Dựa vào quy tắc Slater hãy tính năng lượng của electron 4s ở nguyên tử Kali (Z = 19).

Gợi ý: $E_e = -13,6\left(\frac{Z^*}{n^*}\right)^2$ (eV)

$Z^* = Z - \sigma$, σ là hệ số chắn được tính theo Slater như sau: chia các AO trong nguyên tử thành các nhóm:

(1s); (2s, 2p); (3s, 3p); (3d); (4s, 4p); (4d); (4f); (5s, 5p); (5d) …

- Đối với một electron i chiếm AO ns hoặc np, sự chắn gây ra bởi một electron j ở AO n' là $\sigma_{j\to i}$ như sau:

  $\sigma_{j\to i} = 1$ nếu $n' < n - 1$

  $\sigma_{j\to i} = 0,85$ nếu $n' = n - 1$

  $\sigma_{j\to i} = 0,35$ nếu $n' = n$

  $\sigma_{j\to i} = 0$ nếu $n' > n$
- Đối với một electron i ở AO nd hoặc nf, sự chắn gây ra bởi một electron j cùng nhóm là $\sigma_{j\to i} = 0,35$, với một electron j ở các nhóm bên trái là $\sigma_{j\to i} = 1$, với một electron ở các nhóm bên phải là $\sigma_{j\to i} = 0$.
- n^* là số lượng tử chính biểu kiến đối với electron cần tính năng lượng:

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0	4,2

II.

1. Dự đoán cấu hình hình học của các ion và phân tử sau: NO_2^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, OCN^-, HClO.
2. Viết công thức cấu tạo của phân tử N_2O theo phương pháp VB và chỉ rõ sự hình thành các liên kết trong phân tử đó như thế nào? Cấu hình hình học của phân tử N_2O ra sao?

III.

$4Fe^{2+} + O_2(k) + 4H^+ \rightleftharpoons 4Fe^{3+} + 2H_2O$ (trong môi trường axit)

$4Fe(OH)_2(r) + O_2(k) + 2H_2O \rightleftharpoons 4Fe(OH)_3(r)$ (trong môi trường kiềm)

1. Bằng tính toán hãy cho biết phản ứng nào trên đây xảy ra dễ hơn, biết rằng thế khử chuẩn $\varepsilon^o_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77V$, $\varepsilon^o_{O_2/H_2O} = 1,23V$, tích số tan của $Fe(OH)_3$ là 10^{-36} của $Fe(OH)_2$ là 10^{-14} ở 25°C.
2. Tính hằng số cân bằng của hai phản ứng trên ở 25°C.

IV.

1. $SO_2(k) + 1/2O_2(k) \rightleftharpoons SO_3(k)$, $\Delta H^o = -98,5kJ$

Ở 400°C, $k_p = 460$. Thiết lập phương trình $\Delta G^o = f(T)$

Tính ΔG_1^o của phản ứng ở 25°C, coi ΔH^o và ΔS^o là const đối với nhiệt độ.

2. $SO_3(k) + H_2O(l) \rightarrow HSO_4^- + H^+$, $\Delta G_2^o = -134,5$ kJ ở 25°C

Hãy tính:

a. ΔG_3^o của phản ứng (3) sau ở 25°C:

$$SO_2(k) + 1/2O_2(k) + H_2O(l) \rightleftharpoons HSO_4^- + H^+ \quad (3)$$

b. Suất điện động chuẩn của pin nếu sử dụng phản ứng (3).

c. Thế khử chuẩn của cặp $HSO_4^-/SO_2(k)$, biết $\varepsilon^o_{O_2/H_2O} = 1,23V$.

V.

1. Thiết lập phương trình liên hệ giữa $lg[M^{n+}]$ và pH, pK_s của mỗi hiđroxit sau: $Zn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$. ($[M^{n+}]$ là nồng độ ion kim loại, K_s là tích số tan của hiđroxit bazơ).
2. K_s của $Zn(OH)_2 = 10^{-16}$, của $Fe(OH)_2 = 10^{-14}$, của $Fe(OH)_3 = 10^{-38}$. Nồng độ ban đầu của mỗi ion trong dung dịch đều bằng 10^{-2}M. Ở pH nào bắt đầu kết tủa từng ion một.
3. Ở pH = 0 chứa Fe^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+} đều có nồng độ 10^{-2}M. Khi thêm NaOH vào thì hiđroxit nào kết tủa trước?
4. Dung dịch chỉ chứa Fe^{2+}, Fe^{3+} đều có nồng độ 10^{-2}M. Nếu chấp nhận một ion kết tủa hoàn toàn khi nồng độ ion đó còn lại trong dung dịch ít hơn $\frac{1}{1000}$ lượng ban đầu thì ở khoảng pH nào chỉ kết tủa một hiđroxit, còn hiđroxit kia không kết tủa.
5. $Zn(OH)_2$ hoà tan trong NaOH theo tỉ lệ số mol 1:1:

$$Zn(OH)_2(r) + OH^- \rightleftharpoons ZnO_2H^- + H_2O$$

Tìm x trong phương trình $pH = pK_s + lg[x]$. Ở đây $K_s = [Zn\,O_2H^-][H^+]$

6. Nếu ban đầu $[Zn^{2+}] = 10^{-2}$M thì khi thêm NaOH vào (thể tích dung dịch không biến đổi) thấy $Zn(OH)_2$ bắt đầu tan hoàn toàn ở pH = 13. Tính K_s của $Zn(OH)_2$.

VI.

$$CH_3Br + OH^- \rightarrow CH_3OH + Br^-$$

Nồng độ ban đầu của CH_3Br và OH^- đều bằng nhau (C_o). Số liệu thí nghiệm thu được như sau:

C_o(M)	0,02	0,05	0,10	0,15	0,20
$t_{1/2}$ (phút)	277,5	111,25	55	37,0	27,5

Chứng minh phản ứng trên là bậc hai.