

ĐỀ THI CHỌN ĐỘI TUYỂN OLYMPIC - HÓA ĐẠI CƯƠNG-VÔ CƠ

Thời gian làm bài: 90 phút / Không được tham khảo tài liệu

Câu 1 (2,5 điểm)

1) Hàm sóng $1s$ của nguyên tử H như sau:

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{\frac{-r}{a_0}}$$

r là khoảng cách tính từ hạt nhân, a_0 là bán kính Borh. Hỏi:

- Mật độ xác suất có mặt electron ở vị trí nào là lớn nhất?
 - Xác suất phát hiện electron ở khoảng cách nào là lớn nhất (xác suất theo bán kính).
- 2) Ở nhiệt độ rất cao, nguyên tử oxy có thể bị ion hóa và tồn tại dưới dạng ion O^{7+} . Dựa vào công thức tính năng lượng electron của Bohr: $E_n = -13,6 Z^2/n^2$ (eV), hãy tính bước sóng của bức xạ phát ra khi electron trong ion O^{7+} dịch chuyển từ mức năng lượng có $n = 3$ về mức năng lượng có $n = 1$.
- 3) Sử dụng công thức tính năng lượng AO của Slater, hãy so sánh năng lượng của ion Fe^{2+} ($Z = 26$) với các cấu hình electron sau:

- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$
- $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$

Từ kết quả thu được hãy cho biết khi nguyên tử Fe bị ion hóa thành Fe^{2+} sẽ có cấu hình ion nào?

Câu 2 (1,5 điểm)

- Giải thích cấu tạo phân tử CO dựa trên thuyết VB.
- Viết công thức cấu tạo Lewis, dựa vào thuyết đẩy các cặp electron hóa trị và lai hóa orbital để suy ra dạng hình học của các phân tử và ion sau: NO_2 , NO_2^+ , NO_2^- .

Câu 3 (1,0 điểm)

Tính ΔS của phản ứng $Cd + 2AgCl \rightarrow CdCl_2 + 2Ag$ diễn ra trong pin có sức điện động $E = 0,6753V$. Cho nhiệt hình thành chuẩn của $CdCl_2$ và $AgCl$ tương ứng bằng $-389158 J/mol$; $-126654 J/mol$; $P = 1 atm$; $T = 298K$.

Câu 4 (2,0 điểm)

1) Một pin có cấu tạo như sau ở $25^\circ C$:



Cho biết $E^\circ(Cu^{2+}/Cu) = 0,34 V$; $E^\circ(Zn^{2+}/Zn) = -0,76V$.

- Hãy xác định sức điện động của pin
 - Nếu thêm Na_2S vào dung dịch Cu^{2+} cho đến khi nồng độ S^{2-} cân bằng là $0,1M$ thì sức điện động của pin có giá trị bằng bao nhiêu?
- 2) Một dung dịch acid chứa ion Fe^{2+} $0,1M$, tiếp xúc với không khí (20% O_2 và 80% N_2 theo thể tích) ở $25^\circ C$. Chứng minh rằng Fe^{2+} bị oxi không khí oxi hóa, biết rằng khi cân bằng nồng độ H^+ bằng $0,1M$. Hỏi có bao nhiêu phần trăm Fe^{2+} không bị oxi không khí oxi hóa khi ở trạng thái cân bằng? Coi áp suất không khí bằng $1 atm$. Cho biết $E^\circ(O_2/H_2O) = 1,23V$; $E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77V$.

Câu 5 (1,0 điểm)

Áp suất hơi của nước ở $80^\circ C$ bằng $355,1 mmHg$. Xác định áp suất hơi của dung dịch KCl 3,73% nếu độ phân ly biểu kiến của KCl bằng $0,787$.

Câu 6 (2,0 điểm)

Giả sử có dung dịch nước của CO_2 dưới áp suất CO_2 là $1 atm$.

- Tính pH của dung dịch đó.
 - Hòa tan đá vôi $CaCO_3$ vào dung dịch đó cho đến bão hòa cũng dưới áp suất CO_2 là $1 atm$. Tính pH của dung dịch và độ hòa tan của $CaCO_3$.
- Cho biết pK_1 , pK_2 của acid carbonic là $6,4$ và $10,2$; $pT_1(CaCO_3) = 8,3$ và nồng độ CO_2 trong dung dịch $[CO_2] = kP_{CO_2}$ với $k = 0,024 mol.atm^{-1}$.

Các hằng số và công thức cần thiết

Số Avogadro: $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Phương trình khí lý
tượng: $PV = nRT$

Hằng số khí: $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $0.08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Năng lượng của photon: $E = \frac{hc}{\lambda}$

Hằng số Faraday: $F = 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

Năng lượng tự do Gibbs: $G = H - TS$

Hằng số Planck: $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT$$

Vận tốc ánh sáng : $c = 3.000 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Phương trình Faraday: $Q = it$

Không độ C: 273.15 K

Phương trình Arrhenius: $k = Ae^{-E_a/RT}$

$$1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2} \qquad 1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$
$$K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$
$$1 \text{ atm} = 760 \text{ torr} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

BẢNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HÓA HỌC

1																		2												13		14		15		16		17		18	
1 H 1.008		2																														2 He 4.003									
3 Li 6.941		4 Be 9.012																		5 B 10.81		6 C 12.01		7 N 14.01		8 O 16.00		9 F 19.00		10 Ne 20.18											
11 Na 22.99		12 Mg 24.31		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13 Al 26.98		14 Si 28.09		15 P 30.97		16 S 32.07		17 Cl 35.45		18 Ar 39.95							
19 K 39.10		20 Ca 40.08		21 Sc 44.96		22 Ti 47.87		23 V 50.94		24 Cr 52.00		25 Mn 54.94		26 Fe 55.85		27 Co 58.93		28 Ni 58.69		29 Cu 63.55		30 Zn 65.38		31 Ga 69.72		32 Ge 72.64		33 As 74.92		34 Se 78.96		35 Br 79.90		36 Kr 83.80							
37 Rb 85.47		38 Sr 87.62		39 Y 88.91		40 Zr 91.22		41 Nb 92.91		42 Mo 95.96		43 Tc [98]		44 Ru 101.07		45 Rh 102.91		46 Pd 106.42		47 Ag 107.87		48 Cd 112.41		49 In 114.82		50 Sn 118.71		51 Sb 121.76		52 Te 127.60		53 I 126.90		54 Xe 131.29							
55 Cs 132.91		56 Ba 137.33		57 La 138.91		72 Hf 178.49		73 Ta 180.95		74 W 183.84		75 Re 186.21		76 Os 190.23		77 Ir 192.22		78 Pt 195.08		79 Au 196.97		80 Hg 200.59		81 Tl 204.38		82 Pb 207.2		83 Bi 208.98		(209)		(210)		(222)							
87 Fr (223)		88 Ra 226.0		89 Ac (227)		104 Rf (261)		105 Ha (262)																																	
58 Ce 140.12		59 Pr 140.91		60 Nd 144.24		61 Pm (145)		62 Sm 150.36		63 Eu 151.96		64 Gd 157.25		65 Tb 158.93		66 Dy 162.50		67 Ho 164.93		68 Er 167.26		69 Tm 168.93		70 Yb 173.05		71 Lu 174.97															
90 Th 232.04		91 Pa 231.04		92 U 238.03		93 Np 237.05		94 Pu (244)		95 Am (243)		96 Cm (247)		97 Bk (247)		98 Cf (251)		99 Es (254)		100 Fm (257)		101 Md (256)		102 No (254)		103 Lr (257)															

ĐÁP ÁN ĐỀ THI CHỌN ĐỘI TUYỂN OLYMPIC 2015-2016
BỘ MÔN HÓA ĐẠI CƯƠNG - VÔ CƠ

Hotline:

0903223295

Câu 1 (2,5 điểm)

Câu 1.1 (1 điểm)

1) Mật độ xác suất có mặt electron tỉ lệ với ψ^2

$$\psi^2 = \frac{1}{\pi \cdot a_0^3} \cdot e^{-2r/a_0}$$

ψ^2 lớn nhất khi $r \rightarrow 0$, nghĩa là mật độ xs có mặt e lớn nhất gần hạt nhân.

2) XS phát hiện e ở khoảng cách r từ hạt nhân tỉ lệ với $\psi^2 \cdot 4\pi r^2$

$$P = \psi^2 \cdot 4\pi r^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}} \cdot 4\pi r^2 = \frac{4\pi^2}{a_0^3} \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

Lấy đạo hàm theo r để khảo sát sự biến thiên:

$$\frac{dP}{dr} = \frac{8r}{a_0^3} \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}} - \frac{2}{a_0} \cdot \frac{4r^2}{a_0^3} \cdot e^{-\frac{2r}{a_0}} = \frac{8r}{a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} - \frac{8r^2}{a_0^4} e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

$$\rightarrow \frac{dP}{dr} = \frac{8r}{a_0^4} e^{-2r/a_0} (a_0 - r) = 0 \text{ khi } r = 0; r = a_0 \text{ và } r = +\infty$$

r	0	$0 < r < a_0$	a_0	$a_0 < r < +\infty$	$+\infty$
P'	0	+	0	-	0
P			max		

Vậy xs có mặt e lớn nhất ở $r = a_0$.

Câu 1.2 (0,5 điểm)

Oxi có điện tích hạt nhân $Z = 8$

$$h \cdot \frac{c}{\lambda} = E_3 - E_1 = -13,6 \left(\frac{8^2}{3^2} - \frac{8^2}{1^2} \right) \times 1,602 \times 10^{-19} \text{ J} = 773,68 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\lambda = \frac{hc}{773,68 \times 10^{-19}} = \frac{6,62 \times 10^{-34} \times 3,0 \times 10^8}{773,68 \times 10^{-19}} = 1,6 \times 10^{-9} \text{ (m)}$$

Câu 1.3 (1 điểm)

Đối với cả hai cấu hình a và b, vì tổng năng lượng e ở lớp trong là như nhau nên chỉ cần xét tổng năng lượng e ở 3d (đối với cấu hình a) và 3d⁴4s² (đối với cấu hình b).

*~~Đ~~iv cấu hình a):

$$b_{3d} = 18 + 5 \times 0,35 = 19,75 \rightarrow z_{3d}^* = 26 - 19,75 = 6,25$$

$$E_{3d} = -13,6 \cdot \left(\frac{6,25}{3}\right)^2 = -59,03 \rightarrow 6E_{3d} = 6 \times (-59,03) = 354,18 \text{ (eV)} \quad (1)$$

*~~Đ~~iv với cấu hình b)

$$b_{4s} = 10 + 12 \times 0,85 + 0,35 = 20,55 \rightarrow z_{4s}^* = 26 - 20,55 = 5,45$$

$$E_{4s} = -13,6 \cdot \left(\frac{5,45}{3,7}\right)^2 = -29,51 \text{ (eV)}$$

$$b_{3d} = 18 + 3 \times 0,35 = 19,05 \rightarrow z_{3d}^* = 26 - 19,05 = 6,95$$

$$E_{3d} = -13,6 \cdot \left(\frac{6,95}{3}\right)^2 = -72,99 \text{ (eV)}$$

Năng lượng của 4 electron 3d và 2 electron 4s

$$2E_{4s} + 4E_{3d} = 2 \times (-29,51) + 4 \times (-72,99) = -351 \text{ (eV)} \quad (2)$$

So sánh (1) (2) thấy cấu hình a) có năng lượng thấp hơn $\rightarrow$ khi Fe bị oxi hoá thành Fe^{2+} thì Fe^{2+} sẽ có cấu hình a).

Câu 2 (1,5 điểm)

Câu 2.1 (0,75 điểm)

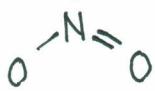
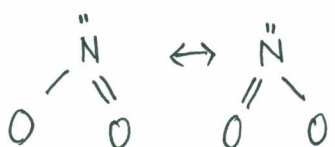
Trong phân tử CO: C ở trạng thái lai hoá sp, 1 orbital sp chứa 1 cặp e tự do, còn orbital sp thứ 2 chứa 1 e đơn thân sẽ tạo lk σ với orbital p_x của oxi (chứa 1 e đơn thân)

- Orbital p_y của C chứa 1 e đơn thân xen phủ với orbital p_y của Oxi chứa 1 e đơn thân $\rightarrow$ tạo lk π .

- orbital p_z của Oxi chứa 2e xen phủ với orbital p_z trống của C tạo lk π cho nhân theo kiểu $P_O \rightarrow P_C$

$\Rightarrow$ công thức cấu tạo của CO là: $\text{C} \equiv \text{O}:$

Câu 2.2 (0,75 điểm)

	CTHH	CT Lewis	Dạng hình học	Lai hoá
1.	NO_2		Gấp khúc	sp^2
2.	NO_2^+	$[\text{O}=\text{N}-\text{O}]^+$	Đường thẳng	sp
3.	NO_2^-		Gấp khúc	sp^2

Câu 3 (1 điểm)

Phản ứng đã cho diễn ra ở đk đẳng nhiệt trong pin điện nên:

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S = -A'_{\max} + q$$

$$\rightarrow q = \Delta H + A'_{\max}$$

$$= [\Delta H_{\text{ht}}(\text{CdCl}_2) - 2\Delta H_{\text{ht}}(\text{AgCl})] + 2 \cdot F \cdot E$$

$$= -389158 - 2(-126654) + 2 \times 96500 \times 0,6753$$

$$= 5517,1 \text{ (J)}$$

$$\Delta S = q/T = -5517,1/298 = -18,51 \text{ (J/K)}$$

Câu 4 (2 điểm)Câu 4.1 (1 điểm)

$$a) E_{\text{pin}} = E^{\circ}_{\text{pin}} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad (1)$$

$$\text{Khi } [\text{Zn}^{2+}] = [\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \text{ M} \rightarrow E_{\text{pin}} = E^{\circ}_{\text{pin}} = 1,10 \text{ (V)}$$

$$b) \text{ khi thêm } \text{Na}_2\text{S} \text{ vào dd } \text{Cu}^{2+} \text{ cho đến khi } [\text{S}^{2-}]_{\text{cb}} = 0,1 \text{ M thì}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = T_{\text{cus}} / [\text{S}^{2-}] = T_{\text{cus}} / 0,1 = 10 \cdot T_{\text{cus}} \quad (2)$$

$$\text{Thay (2) vào (1)} \rightarrow E_{\text{pin}} = 1,10 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{10}{10 T_{\text{cus}}}$$

(Do đề k^o cho số liệu T_{cus} nên sv chỉ cần đưa ra biểu thức chữ)

Câu 4.2 (1 điểm)

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 + \frac{0,059}{4} \lg (0,2 \times 0,1^4) = 1,16 \text{ (V)}$$

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,16 \text{ V} > E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ V} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \text{ bị oxi hóa thành Fe}^{3+}$$



$$E^{\circ}_1 = 1,23 \text{ V}$$

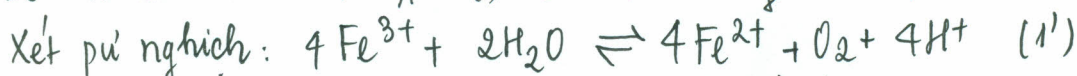


$$E^{\circ}_2 = 0,77 \text{ V}$$



$$P/u(1) \text{ có } K = 10^{\frac{4(1,23 - 0,77)}{0,059}} = 10^{31,2}$$

Do K rất lớn $\rightarrow$ p/u (1) coi như xảy ra hoàn toàn



$$K' = \frac{1}{K} = 10^{-31,2} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^4 \cdot [\text{H}^+]^4 \cdot P_{\text{O}_2}}{[\text{Fe}^{3+}]^4} \quad (2)$$

Gọi x là $[\text{Fe}^{2+}]$ khi cân bằng $\rightarrow$ khi cb có $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 - x \stackrel{(2)}{=} [\text{Fe}^{2+}]$ đã p/u

Theo giả thiết có $[\text{H}^+] = 0,1 \quad (4)$

Thay (3), (4) vào (2) được:

$$K' = \frac{x^4 \cdot 0,1^4 \cdot 0,2}{(0,1-x)^4} = 10^{-31,2} \quad (5)$$

Vì K rất lớn ($K = 10^{31,2}$) nên pứ (v) coi như hoàn toàn, nghĩa là:
 $0,1-x \approx 0,1 \quad (6)$

Thay (6) vào (5) được:

$$K' = \frac{x^4 \cdot 0,1^4 \cdot 0,2}{0,1^4} = 10^{-31,2} \rightarrow x = 10^{-7,63}$$

$$\text{Vậy } \% \text{Fe}^{2+} \text{ không bị oxi hoá} = \frac{10^{-7,63}}{10^{-1}} \times 100\% = 2,34 \cdot 10^{-5}(\%)$$

Câu 5 (1 điểm)

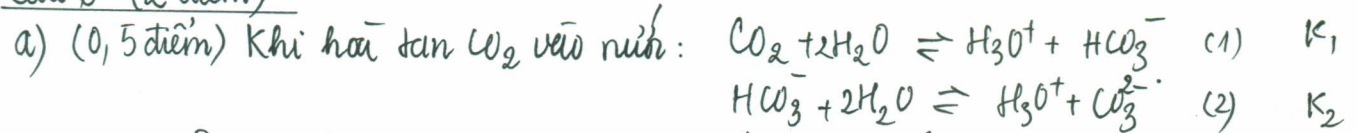
Số mol KCl: $n_{KCl} = 3,73/74,56$; số mol H_2O $n_{H_2O} = 96,27/18$

Đổi với KCl: $i = 1 + \alpha = 1 + 0,787 = 1,787$

$$P_{dd} = X_{dm} \times P^0_{dm} = \frac{96,27/18}{96,27/18 + 1,787 \cdot 3,73/74,56} \times 355,1$$

$$= 349,3 \text{ (mm Hg)}$$

Câu 6 (2 điểm)



$K_2 \ll K_1$ nên coi như đây là dd acid yếu đơn chức:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_1 \cdot C} \quad \text{với } C = [CO_2] = K P_{CO_2} = 0,024 \text{ mol/lit}$$

$$\rightarrow pH = \frac{1}{2} (pK_1 + pC) \approx 4.$$

(1,5đ) b) Khi cho đá vôi vào dung dịch trên thì:



Với $[CO_2]$ luôn luôn = 0,024 M

Do p/v (3) chiếm ưu thế (p/v của 1 muối và acid) nên coi $[HCO_3^-]$ khi (4)
 bằng chủ yếu được tạo ra từ (3); bỏ qua HCO_3^- của (1); vì vậy $[Ca^{2+}] = \frac{1}{2}[HCO_3^-]$

Theo dữ kiện đề bài, lập được các pt sau:

$$K_1 = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{CO_2} = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{0,024} \quad (5)$$

$$K_2 = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (6)$$

$$T_{CaCO_3} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \quad (7)$$

Về 4 pt (4), (5), (6) (7) có 4 ẩn số $[Ca^{2+}]$; $[HCO_3^-]$, $[H_2CO_3^*]$, $[CO_3^{2-}]$

giải hệ này ta được:

$$[HCO_3^-] = 10^{-1,94} = 0,011$$

$$pH = pK_1 + \lg \frac{[HCO_3^-]}{[CO_2]} = 6,4 + \lg \frac{0,011}{0,024} = 6,06$$

$$\begin{aligned} \text{Độ hòa tan của đá vôi } S = [Ca^{2+}] &= \frac{1}{2} [HCO_3^-] = \frac{1}{2} \times 0,011 \\ &= 0,55 \times 10^{-2} \text{ (M)} \end{aligned}$$