BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO **KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA**
LỚP 12 THPT NĂM 2007

ĐỀ THI CHÍNH THỨC

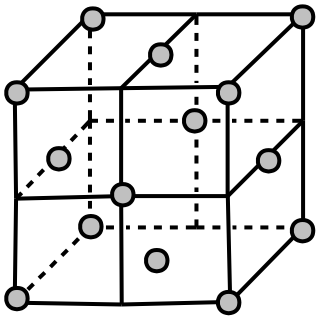
HƯỚNG DẪN CHẤM
Môn: HOÁ HỌC (gồm 11 trang)

CÂU 1 (2,0 điểm)

Thực nghiệm cho biết ở pha rắn, vàng (Au) có khối lượng riêng là 19,4g/cm^3 và có mạng lưới lập phương tâm diện. Độ dài cạnh của ô mạng đơn vị là 4,070.10^{-10}m. Khối lượng mol nguyên tử của Au là 196,97g/mol.

1. Tính phần trăm thể tích không gian trống trong mạng lưới tinh thể của Au.
2. Xác định trị số của số Avogadro.

Hướng dẫn giải:



a) Cạnh hình lập phương = a, khoảng cách hai đỉnh kề nhau:

a = 4,070.10^{-10}m

Khoảng cách từ đỉnh đến tâm mặt lập phương là nửa đường chéo của mỗi mặt vuông:

½ (a$\sqrt{2}$) = a/ $\sqrt{2}$ < a

đó là khoảng cách gần nhất giữa hai nguyên tử bằng hai lần bán kính nguyên tử Au.

4,070 X10^{-10}m : $\sqrt{2}$ = 2,878.10^{-10}m = 2r

- r : bán kính nguyên tử Au = 1,439.10^{-10}m
- Mỗi ô mạng đơn vị có thể tích = a^3 = (4,070 . 10^{-10} m)^3
  = 67, 419143.10^{-30} m^3
  và có chứa 4 nguyên tử Au .
  Thể tích 4 nguyên tử Au là 4 nguyên tử x 4/3 πr^3

$$= 4\,\frac{4}{3}(3{,}1416)\,(1{,}439.\,10^{-10})^3$$

$$= 49,\,927.10^{-30}\text{m}^3$$

Độ đặc khít = (49,927.10^{-30}m^3)/ (67,419.10^{-30} m^3) = 0,74054 = 74,054%

Độ trống = 100% -74,054% = 25,946%

b) Tính số Avogadro

* 1 mol Au = N_A nguyên tử Au có khối lượng 196,97 gam

1 nguyên tử Au có khối lượng = $\frac{196{,}97g}{N_A \text{ ng.tu}}$

Tỉ khối của Au rắn: d (Au) = 19,4 g/cm^3 = $\frac{\text{khlg 4 ngtu Au}}{\text{Vo mang}} = \frac{4.196{,}97}{N_A.a^3}$

$$19{,}4\ \text{g/cm}^3 = 4 \text{ nguyên tử x } \frac{196{,}97g}{N_A \text{ ng.tu}} \text{ x } \frac{1}{67{,}4191\text{x}10^{-30}\text{m}^3.10^6\text{cm}^3/\text{m}^3}$$

$$\Rightarrow \quad N_A = 6{,}02386.10^{23}$$

CÂU 2 (2,5 điểm)

Cho 0,1mol mỗi axit H_3PO_2 và H_3PO_3 tác dụng với dung dịch KOH dư thì thu được hai muối có khối lượng lần lượt là 10,408g và 15,816g.

1. Xác định công thức cấu tạo và gọi tên hai phân tử axit trên.
2. Hãy cho biết kiểu lai hoá của nguyên tử photpho (P) và cấu trúc hình học của hai phân tử axit trên.

Hướng dẫn giải:

1. Từ 0,1 mol H_3PO_2 phản ứng với KOH tạo ra 0,1 mol muối

$\Rightarrow$ M $_{muối}$ = 10,408/ 0,1 mol = 104,08g/mol

$K_xH_{3-x}PO_2$ có M = 39,09 x + 1, 008 (3-x) + 30,97 + 32 = 104,08

M = 38,08 x + 65,994 = 104, 08 $\Rightarrow$ x = 1

Công thức của muối là $\boxed{KH_2PO_2}$ $\rightarrow$ phân tử axit có 1 nguyên tử H có tính axit

Từ 0,1 mol H_3PO_3 $\rightarrow$ 0,1 mol muối $K_yH_{3-y}PO_3$ $\Rightarrow$ khối lượng muối = 15,86g

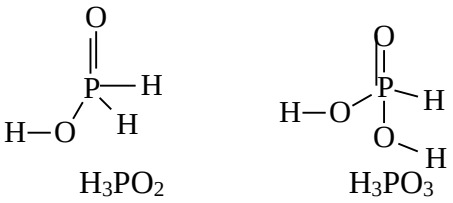
$\Rightarrow$ M $_{muối}$ = 158,16g/mol

39,09 y + 1, 008 (3-y) + 30,97 + 48 = 158,16

38,08 y + 81,994 = 158, 16 $\Rightarrow$ 38,08 y = 76,166 $\Rightarrow$ y = 2

Công thức của muối là $\boxed{K_2HPO_3}$ $\rightarrow$ phân tử axit có 2 nguyên tử H axit

Các nguyên tử H axit phải liên kết với O để bị phân cực mạnh nên hai axit có công thức cấu tạo:



H_3PO_2 axit hypophotphorơ

H_3PO_3 axit photphorơ

2. Trong 2 phân tử nguyên tử P đều có lai hoá sp^3. Cả hai đều có cấu tạo tứ diện, nguyên tử P ở tâm tứ diện không đều.

CÂU 3 (2,0 điểm)

Một dung dịch có ba chất HCl, $BaCl_2$, $FeCl_3$ cùng nồng độ 0,0150M. Sục khí CO_2 vào dung dịch này cho đến bão hoà. Sau đó thêm từ từ NaOH vào dung dịch đến nồng độ 0,120M. Cho biết: nồng độ CO_2 trong dung dịch bão hoà là 3.10^{-2}M; thể tích của dung dịch không thay đổi khi cho CO_2 và NaOH vào; các hằng số: pKa của H_2CO_3 là 6,35 và 10,33; pKs của $Fe(OH)_3$ là 37,5 và của $BaCO_3$ là 8,30; pKa của Fe^{3+} là 2,17.

Tính pH của dung dịch thu được.

Hướng dẫn giải:

Khi cho khí CO_2 vào hỗn hợp gồm H^+ 0,0150M; Ba^{2+} 0,0150 M; Fe^{3+} 0,0150 M có các quá trình:

$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$ $\quad Ka_1 = 10^{-6,35}$

$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$ $\quad Ka_2 = 10^{-10,33}$

$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$

$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons FeOH^{2+} + H^+$ $\quad K_a = 10^{-2,17}$

Dung dịch có môi trường axit mạnh (vì có HCl và Fe^{3+}), sự điện ly CO_2 là không đáng kể (vì nồng độ CO_3^{2-} vô cùng bé) nên không có kết tủa $BaCO_3$ tạo thành.

Khi thêm NaOH xảy ra các phản ứng:

- Trung hoà HCl: $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

  0,015M 0,120M

  - 0,105M

- kết tủa $Fe(OH)_3$: $Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$

  0,015 0,105

  - 0,06 0,015

- Phản ứng với CO_2:

  $CO_2 + 2OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O$

  3.10^{-2} 0,06 M

  - - 0,030

- Kết tủa $BaCO_3$:

Ba^{2+} + CO_3^{2-} → $BaCO_3$↓

0,015 0,030

- 0,015 0,015

Thành phần hỗn hợp kết tủa có:

$Fe(OH)_3$ $BaCO_3$

0,0150 mol 0,0150 mol

Trong dung dịch có:

CO_3^{2-} 0,015M; Cl^- ; Na^+ ; H_2O

Các cân bằng xảy ra:

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ 10^{-14} (1)

$Fe(OH)_3\downarrow \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^-$ $K_{s1} = 10^{-37,5}$ (2)

$BaCO_3\downarrow \rightleftharpoons Ba^{2+} + CO^{2-}_3$ $K_{s2} = 10^{-8,30}$ (3)

$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$ $K_{b1} = 10^{-14}/10^{-10,33} = 10^{-3,67}$ (4)

So sánh cho thấy cân bằng (4) là cân bằng quyết định pH của dung dịch (vì OH^- do H_2O điện ly và do $Fe(OH)_3$ tan ra là rất bé), nồng độ CO_3^{2-} do $BaCO_3$ tan ra không đáng kể (vì có dư CO_3^{2-} từ dung dịch).

Tính pH theo (4)

$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$ $10^{-3,67}$

C : 0,015

[ ]: (0,015 –x) x x

$x^2/(0,015-x) = 10^{-3,67} \rightarrow x = [OH^-] = 1,69.10^{-3}M \rightarrow$ pH = 11,23

Kiểm tra (không cần đối với học sinh):

+ $[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-11,23}} \approx 10^{-3} >> [H^+]$ (do đó H_2O điện ly không đáng kể)

+ $[Fe^{3+}] = \frac{10^{-37,5}}{(10^{-38})^3} \approx 10^{-29}$ rất nhỏ do đó OH^- do $Fe(OH)_3$ tan ra không đáng kể.

+ $[Ba^{2+}] = \frac{10^{-8,3}}{(0,015-1,7.10^{-3})} = 4,2.10^{-7}$ << 0,015. Vì vậy $[CO_3^{2-}]$ do $BaCO_3$ tan ra không đáng kể. Vậy cách giải trên là chính xác.

CÂU 4 (1,5 điểm)

Hỗn hợp bột A gồm 3 kim loại Mg, Zn, Al. Khi hoà tan hết 7,539g A vào 1lít dung dịch HNO_3 thu được 1lít dung dịch B và hỗn hợp khí D gồm NO và N_2O. Thu khí D vào bình dung tích 3,20lít có chứa sẵn N_2 ở 0^0C và 0,23atm thì nhiệt độ trong bình tăng lên đến $27,3^0C$, áp suất tăng lên đến 1,10atm, khối lượng bình tăng thêm 3,720g.

Nếu cho 7,539g A vào 1lít dung dịch KOH 2M thì sau khi kết thúc phản ứng khối lượng dung dịch tăng thêm 5,718g.

Tính thành phần phần trăm khối lượng mỗi kim loại trong A.

Hướng dẫn:

Giả sử trong 7,539 A có (Mg: x mol; Zn: y mol; Al: z mol)

- Phương trình hoà tan:

$3M + 4n\ HNO_3 \rightarrow 3M(NO_3)_n + nNO\uparrow + 2nH_2O$ (1)

$8M + 10n\ HNO_3 \rightarrow 8\ M(NO_3)_n + nN_2O\uparrow + 5n\ H_2O$ (2)

với Mg: n = 2, Zn: n = 2, Al: n = 3 (*có thể viết từng phản ứng riêng biệt*)

- Tính tổng số mol hỗn hợp khí C:

Nếu đưa toàn bộ bình khí (chứa hỗn hợp C và N_2) về 0^0C thì áp suất khí là:

$$p_{\text{tổng}} = \frac{1{,}1 atm.273{,}15 K}{300{,}45 K} = 1{,}00 atm$$

$$p_c = 1 \text{ atm} - 0{,}23 \text{ atm} = 0{,}77 \text{ atm}$$

$$n_c = \frac{0{,}77 atm.3{,}2 L}{0{,}08205.\frac{L.atm}{K.mol}.273{,}15 K} = 0{,}11 mol$$

+ Tính số mol mỗi khí trong hỗn hợp C:

$$\left.\begin{array}{l} 0{,}11 \text{ mol C} \left\{\begin{array}{l} NO : a \text{ mol} \\ N_2O: b \text{ mol} \end{array}\right. \\ 3{,}720 \text{ g} \end{array}\right\} \begin{array}{l} a + b = 0{,}11 \text{ mol} \\ 30\,a + 44\,b = 3{,}720 g \end{array} \Rightarrow \begin{array}{l} a = 0{,}08 \text{ mol NO} \\ b = 0{,}03 \text{ mol } N_2O \end{array}$$

+ Số electron do NO_3^- nhận từ hỗn hợp A:

$$\left.\begin{array}{l} NO_3^- + 3e \rightarrow NO \\ \qquad 0{,}24 \text{ mol} \leftarrow 0{,}08 \text{ mol} \\ 2NO_3^- + 8e \rightarrow N_2O \\ \qquad 0{,}24 \text{ mol} \leftarrow 0{,}03 \text{ mol} \end{array}\right\} 0{,}24 + 0{,}24 = 0{,}48 \text{ mol electron}$$

+ Số electron do A nhường:

$$2x + 2y + 3z = 0{,}48 \text{ (mol electron)}$$

+ Khi cho 7,539 A vào 1 lít dung dịch KOH 2M

$$Zn + 2KOH \rightarrow K_2ZnO_2 + H_2 \uparrow$$

$$2Al + 2KOH + 2H_2O \rightarrow 2KAlO_2 + 3H_2$$

+ Biện luận dư KOH:

$$n_{Al} < \frac{7{,}539 g}{26{,}98 g/mol} = 0{,}28 mol \quad n_{Zn} < \frac{7{,}539 g}{65{,}38 g/mol} = 0{,}12 mol$$

$$n_{KOH} = 2 \text{ mol} > 0{,}28 \text{ mol} \Rightarrow \text{ dư KOH}$$

+ Độ giảm khối lượng dung dịch:

$$y\,(65{,}38 - 2{,}016) + z\,(26{,}98 - 3{,}024) = 5{,}718$$

+ Từ đó có hệ phương trình đại số:

$$\left.\begin{array}{l} 24{,}30\,x + 65{,}38\,y + 26{,}98\,z = 7{,}539 \text{ (g)} \\ 2x + 2y + 3z = 0{,}48 \text{ (mol e)} \\ 63{,}364\,y + 23{,}956\,z = 5{,}718 \text{ (g)} \end{array}\right\} \Rightarrow \left\{\begin{array}{l} x = 0{,}06 \text{ mol Mg} \\ y = 0{,}06 \text{ mol Zn} \\ z = 0{,}08 \text{ mol Al} \end{array}\right.$$

Thành phần khối lượng A:

$$\left\{\begin{array}{l} Mg : 0{,}06 \text{ mol x } 24{,}30 g/\text{ mol} = 1{,}458 g \rightarrow 19{,}34\ \% \\ Zn : 0{,}06 \text{ mol x } 65{,}38 \text{ g/mol} = 3{,}9228 \rightarrow 52{,}03\ \% \\ Al : 0{,}08 \text{ mol x } 26{,}98 \text{ g/mol} = 2{,}1584 g \rightarrow 28{,}63\ \% \end{array}\right.$$

CÂU 5 (2,0 điểm)

Muối $KClO_4$ được điều chế bằng cách điện phân dung dịch $KClO_3$. Thực tế khi điện phân ở một điện cực, ngoài nửa phản ứng tạo ra sản phẩm chính là $KClO_4$ còn đồng thời xảy ra nửa phản ứng phụ tạo thành một khí không màu. Ở điện cực thứ hai chỉ xảy ra nửa phản ứng tạo ra một khí duy nhất. Hiệu suất tạo thành sản phẩm chính chỉ đạt 60%.

1. Viết ký hiệu của tế bào điện phân và các nửa phản ứng ở anot và catot.

2. Tính điện lượng tiêu thụ và thể tích khí thoát ra ở điện cực (đo ở 25^0C và 1atm) khi điều chế được 332,52g $KClO_4$.

Hướng dẫn giải:

1. Kí hiệu của tế bào điện phân: Pt | $KClO_3$ (dd) | Pt

Phản ứng chính: anot: $ClO_3^- - 2e + H_2O \rightarrow ClO_4^- + 2H^+$

catot: $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$

$ClO_3^- + H_2O \rightarrow ClO_4^- + H_2$

Phản ứng phụ: anot: $H_2O - 2e \rightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2$

catot: $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$

$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2$

2. $M_{KClO_4} = 39,098 + 35,453 + 64,000 = 138,551$

$n_{KClO_4} = \frac{332,52}{138,551} = 2,4 mol$

$q = 2,4 \text{ mol} . 2F\frac{c}{mol} . \frac{100}{60} = 8.F = 8(96485\,C) = 771880\,C$

$q = \boxed{771880\ C}$

3. Khí ở catot là hydro: $n_{H_2} = \frac{8F}{2F/mol} = 4\,mol$

$V_{H_2} = \frac{nRT}{P} = \frac{4.0,08205.298}{1} = 97,80$ lit

Khí ở anot là oxy: n_F tạo ra $O_2 = 8 . 0,4 = 3,2$ F

$n_{O_2} = \frac{3,2\,F}{4F/mol} = 0,8\,mol$

$V_{O_2} = \frac{nRT}{P} = \frac{0,8.0,08205.298}{1} = 19,56$ lit

CÂU 6 (2,0 điểm)

1. Cho hai phản ứng giữa graphit và oxi:

(a) $C(gr) + ½\ O_2(k) \rightleftharpoons CO(k)$

(b) $C(gr) + O_2(k) \rightleftharpoons CO_2(k)$

Các đại lượng ΔH^0, ΔS^0 (phụ thuộc nhiệt độ) của mỗi phản ứng như sau:

ΔH^0_T(a) (J/mol) = - 112298,8 + 5,94T ΔH^0_T(b) (J/mol) = - 393740,1 + 0,77T

ΔS^0_T(a) (J/K.mol) = 54,0 + 6,21lnT ΔS^0_T(b) (J/K.mol) = 1,54 - 0,77 lnT

Hãy lập các hàm năng lượng tự do Gibbs theo nhiệt độ ΔG^0_T(a) = f(T), ΔG^0_T(b) = f(T) và cho biết khi tăng nhiệt độ thì chúng biến đổi như thế nào?

2. Trong một thí nghiệm người ta cho bột NiO và khí CO vào một bình kín, đun nóng bình lên đến 1400^0C. Sau khi đạt tới cân bằng, trong bình có bốn chất là NiO (r), Ni (r), CO (k) và CO_2 (k) trong đó CO chiếm 1%, CO_2 chiếm 99% thể tích; áp suất khí bằng 1bar (10^5Pa).

Dựa vào kết quả thí nghiệm và các dữ kiện nhiệt động đã cho ở trên, hãy tính áp suất khí O_2 tồn tại cân bằng với hỗn hợp NiO và Ni ở 1400^0C.

Hướng dẫn giải:

1) (a) $\Delta G^0_T(a) = \Delta H^0_T(a) - T\Delta S^0_T(a)$

$\Delta G^0_T(a) =$ (- 112298,8 + 5,94 T) – T(54,0 + 6,21 lnT)

$\boxed{\Delta G^0_T(a) = -112298,8 - 48,06T - 6,21T.\ lnT}$

Khi tăng T $\rightarrow \Delta G^0$ giảm .

(b) $\Delta G_T^0(b) = (- 393740,1 + 0,77\ T) - T\ (1,54 - 0,77\ \ln T)$

$\Delta G_T^0(b) = (- 393740,1 - 0,77\ T + 0,77\ T\ln T)$

Với T > 2,718 $\rightarrow$ 0,77 lnT > 0,77 T nên khi T tăng thì ΔG_T^0 tăng .

2. * Từ các phương trình (a), (b) tìm hàm Kp (c) ở 1673K cho phản ứng (c):

(a) $C\ (gr) + \frac{1}{2} O_2\ (k) \rightleftharpoons CO\ (k)$ | x -1

(b) $C\ (gr) + O_2\ (k) \rightleftharpoons CO_2\ (k)$ | x 1

(c) $CO\ (k) + \frac{1}{2} O_2\ (k) \rightleftharpoons CO_2\ (k)$

(c) = (b) - (a)

$$\Delta G_T^0(c) = \Delta G_T^0(b) - \Delta G_T^0(a)$$

$$\Delta G_T^0(c) = [\ -393740,1 - 0,77\ T + 0,77\ T\ln T] - [-112298,8 - 48,06T - 6,21\ T\ln T]$$

$$\Delta G_T^0(c) = -281441,3 + 47,29T + 6,98\,T\ln T$$

$$\Delta G_{1673}^0(c) = -115650 J/mol$$

$$\ln K_{p,1673}(c) = \frac{-\Delta G^0(c)}{RT} = \frac{115650}{8,314.1673} = 8,313457$$

$$K_{p,\,1673}\ (c) = 4083$$

* Xét các phản ứng

(c) $CO\ (k) + \frac{1}{2} O_2\ (k) \rightleftharpoons CO_2\ (k)$ | x -1

(d) $NiO\ (r) + CO\ (k) \rightleftharpoons Ni\ (r) + CO_2\ (k)$ | x 1

(1) $NiO\ (r) \rightleftharpoons Ni\ (r) + \frac{1}{2} O_2\ (k)$

Ở 1673K có $K_p\ (d) = \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} = \frac{99}{1}$

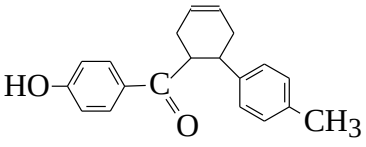
$$Kp\ (1) = p_{O_2}^{1/2} = \frac{Kp(d)}{Kp(c)} = \frac{99}{4083} = 0,024247 = 2,42247.10^{-2} \text{ ở } 1673K$$

$$p_{O_2} = [K_p(1)]^2 = (2,4247.\ 10^{-2})^2$$

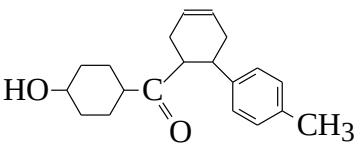
$P_{O_2} = \boxed{5,88\ .\ 10^{-4}\ bar} = \boxed{58,\ 8\ Pa}$

CÂU 7 (1,0 điểm)

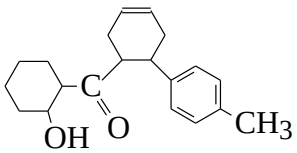
Có ba hợp chất: A, B và C



A



B



C

1. Hãy so sánh tính axit của A và B.

2. Hãy so sánh nhiệt độ sôi và độ tan trong dung môi không phân cực của B và C.

3. Cho biết số đồng phân lập thể có thể có của A, B và C.

Hướng dẫn giải:

Ba hợp chất A, B và C:

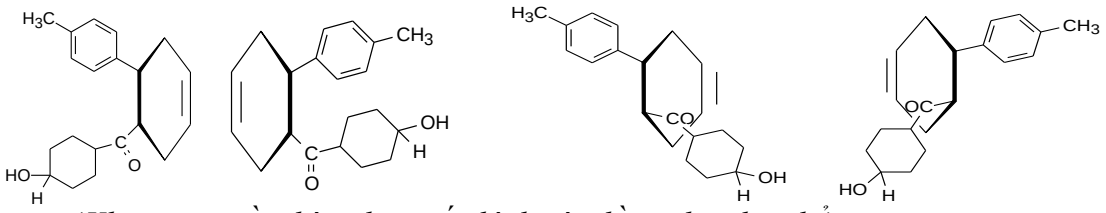
1. So sánh tính axit: (***0,25 đ***)

Tính axit được đánh gía bởi sự dễ dàng phân li proton của nhóm OH. Khả năng này thuận lợi khi có các hiệu ứng kéo electron (-I hoặc –C) nằm kề nhóm OH. Ở A vừa có hiệu ứng liên hợp (-C) và hiệu ứng cảm ứng (-I); ở B chỉ có hiệu ứng (-I). Tính axit của (A) > (B).

2. *So sánh điểm sôi và độ tan* (***0,25 đ***) Liên kết hidro làm tăng điểm sôi. Chất C có liên kết hidro nội phân tử, B có liên kết hidro liên phân tử nên nhiệt độ sôi của (C) < nhiệt độ sôi của (B). (C) có độ tan trong dung môi không phân cực lớn hơn (B).

3. *Đồng phân lập thể* **.** (***0,5đ***)

A, B đều có 2 tâm bất đối, hai nhóm thế có thể nằm ở 2 phía khác nhau của vòng xiclohexen và chúng có thể tồn tại 4 đồng phân lập thể. C có 4 tâm bất đối có 16 đồng phân



(*Không yêu cầu thí sinh vẽ cấu hình các đồng phân lập thể*)

CÂU 8 (3,0 điểm)

1. Ephedrin (G) là một hoạt chất dùng làm thuốc chữa bệnh về hô hấp được chiết từ cây ma hoàng. Ephedrin đã được tổng hợp theo sơ đồ sau:

$$C_6H_6 \xrightarrow{CO,HCl/\,AlCl_3} D \xrightarrow{CH_3CH_2NO_2,OH^-} E \xrightarrow{H_2/\,Ni} F \xrightarrow{CH_3Br} G$$

a. Viết công thức của D, E, F và G trong sơ đồ trên.

b. Viết cơ chế phản ứng của các giai đoạn tạo thành D và E.

c. Đi từ benzen, axit propanoic và các tác nhân cần thiết khác, hãy đưa ra một sơ đồ tổng hợp ephedrin.

2. Tiến hành phản ứng giữa 3,5,5-trimetyl xiclohex-2-enon và *n*-butyl magiê iođua. Sau đó, thuỷ phân hỗn hợp bằng dung dịch HCl 4M thu được hợp chất B. B bị chuyển thành năm đồng phân, kí hiệu từ D1 đến D5 có công thức phân tử $C_{13}H_{22}$.

Viết công thức cấu tạo của các đồng phân D1, D2, D3, D4, D5 và giải thích sự hình thành chúng.

3. Một monotecpenoit mạch hở A có công thức phân tử $C_{10}H_{18}O$ (khung cacbon gồm hai đơn vị isopren nối với nhau theo qui tắc đầu-đuôi). Oxi hoá A thu được hỗn hợp các chất A1, A2 và A3. Chất A1 (C_3H_6O) cho phản ứng iodofom và không làm mất màu nước brôm. Chất A2 ($C_2H_2O_4$) phản ứng được với Na_2CO_3 và với $CaCl_2$ cho kết tủa trắng không tan trong axit axetic; A_2 làm mất màu dung dịch $KMnO_4$ loãng. Chất A3 ($C_5H_8O_3$) cho phản ứng iodofom và phản ứng được với Na_2CO_3.

a. Viết công thức cấu tạo của A1, A2 và A3.

b. Vẽ công thức các đồng phân hình học của A và gọi tên theo danh pháp IUPAC.

Hướng dẫn:

1. (***1,5 đ***)

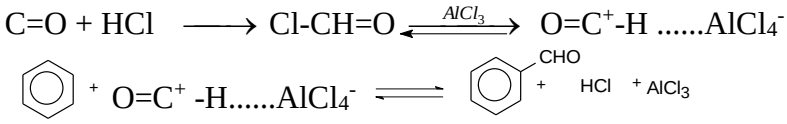
a. Tổng hợp ephedrin: (***0,50 đ***)

$$C_6H_6 \xrightarrow[AlCl_3]{CO,HCl} \underset{(D)}{C_6H_5CHO} \xrightarrow{CH_3CH_2NO_2,OH^-} \underset{(E)}{C_6H_5\underset{OH}{\underset{|}{C}}H\text{-}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}HNO_2} \xrightarrow{H_2,Ni} \underset{(F)}{C_6H_5\underset{OH}{\underset{|}{C}}H\text{-}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}H\text{-}NH_2}$$

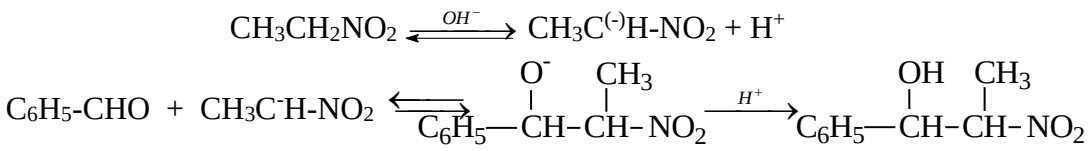
$$\xrightarrow{CH_3Br} \underset{OH\ \ CH_3}{C_6H_5\underset{OH}{\underset{|}{C}}H\text{-}\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}H\text{-}NHCH_3}\ (G)$$

b. (***0,50 đ***)

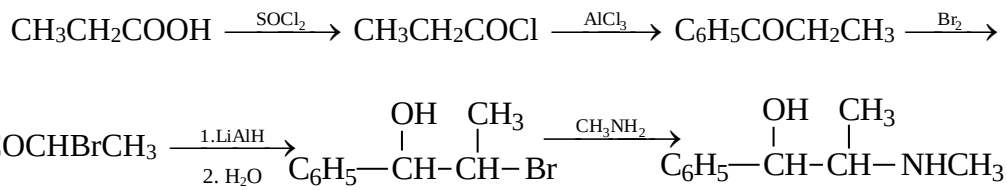
Cơ chế phản ứng tạo thành D: phản ứng thế electrophin vào nhân thơm, S_E



Cơ chế phản ứng tạo thành E: phản ứng cộng nucleophin vào nhóm cacbonyl, A_N

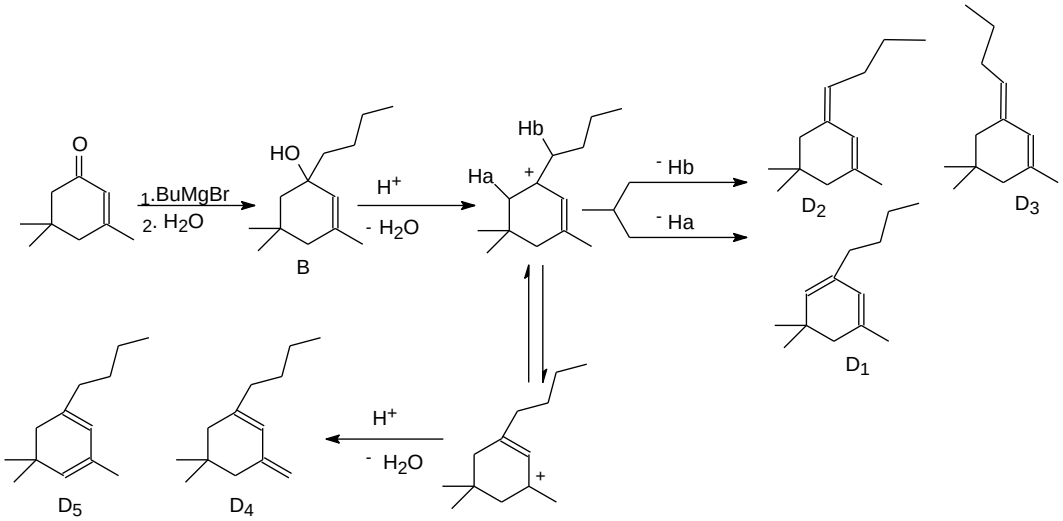


c. (***0,5 đ***) Sơ đồ tổng hợp khác đi từ axit propanoic và các tác nhân cần thiết khác.



2. (*1,0 đ*)

Công thức cấu tạo của 5 đồng phân, kí hiệu từ D1, D2, D3, D4 đến D5



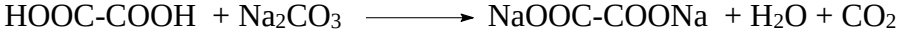
3. (1,0 đ)

a. (*0,75 đ*) A là hợp chất mạch hở nên có 2 nối đôi

A1 tham gia phản ứng iodofom nên A1 là hợp chất metyl xeton



A2 phản ứng với Na_2CO_3 nên đây là một axit, dựa vào công thức phân tử đây là một diaxit

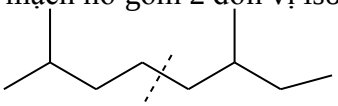


A3, $C_5H_8O_3$, cho phản ứng iodoform, phản ứng được với Na_2CO_3.

A_3 vừa có nhóm chức metyl xeton vừa có nhóm chức axit

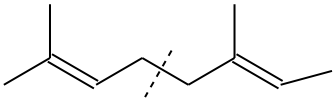
A1: CH_3COCH_3; A2 : HOOC-COOH và A2: $CH_3COCH_2CH_2COOH$

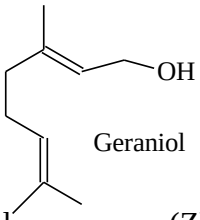
b. A monoterpen mạch hở gồm 2 đơn vị isopren nối với nhau theo qui tác đầu đuôi, nên có bộ khung cacbon là:



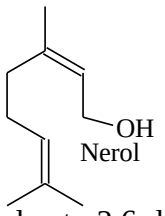
Đầu đuôi Đầu đuôi

Dựa vào cấu tạo của A1, A2, A3 nên xác định được vị trí các liên kết đôi trong mạch

cacbon:  . Vì có sự hình thành axit oxalic nên A có thể là:



Geraniol



Nerol

(E) -3,7- dimetyl octa-2,6-dienol (Z)-3,7-dimetyl octa-2,6-dienol

CÂU 9 (2,0 điểm)

1. Thủy phân hoàn toàn một hexapeptit M thu được Ala, Arg, Gly, Ile, Phe và Tyr. Các peptit E (chứa Phe, Arg) và G (chứa Arg, Ile, Phe) được tạo thành trong số các sản phẩm thủy phân không hoàn toàn M. Dùng 2,4-dinitroflobenzen xác định được amino axit Ala. Thủy phân M nhờ tripsin thu được tripeptit A (chứa Ala, Arg, Tyr) và một chất B.

a. Xác định thứ tự liên kết của các amino axit trong M.

b. Amino axit nào có pH_I lớn nhất và amino axit nào có pH_I nhỏ nhất?

Biết cấu tạo chung của các amino axit là H_2N-CHR-COOH

AA':	Ala	Arg	Gly	Ile	Phe	Tyr
R :	CH_3	$(CH_2)_3NHC(=NH)NH_2$	H	$CH(CH_3)C_2H_5$	$CH_2C_6H_5$	*p*-$HOC_6H_4CH_2$

2. Isoleuxin được điều chế theo dãy các phản ứng sau (A, B, C, D là kí hiệu các chất cần tìm):

$$CH_3CH_2-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow[C_2H_5ONa]{(C_2H_5OOC)_2CH_2} A \xrightarrow[2.\ HCl]{1.\ KOH} B \xrightarrow{Br_2} C \xrightarrow{t^0} D \xrightarrow{NH_3} \text{Isoleuxin}$$

Hãy cho biết công thức của các chất A, B, C, D và Isoleuxin.

Hướng dẫn giải:

1. (*1,0 đ*)

a. Hexapeptit M có đầu N là Ala. Thuỷ phân M nhờ tripsin xác định được tripeptit là: Ala – Tyr – Arg. Dipeptit E có cấu tạo Arg-Phe. Tripeptit G có cấu tạo: Arg-Phe-Ile. Do vậy amino axit đầu C là: Gly.

Ala-Tyr – Arg
Arg-Phe
Arg- Phe-Ile
Gly

Vậy cấu tạo của M: Ala – Tyr – Arg – Phe – Ile – Gly.

b. pH_I lớn nhất: Arg, vì có nhóm guanidin (có 3 nguyên tử N)
pH_I nhỏ nhất: Phe, vì có nhóm phenyl.

2. (*1,0 đ*) Sơ đồ điều chế Isoleuxin:

$$CH_3CH_2-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow[C_2H_5ONa]{(C_2H_5OOC)_2CH_2} A \xrightarrow[2.\ HCl]{1.\ KOH} B \xrightarrow{Br_2} C \xrightarrow{t^0} D \xrightarrow{NH_3} \text{Isoleuxin}$$

Mỗi công thức A, B, C và D *0,25 đ*

$C_2H_5\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HCH(CO_2C_2H_5)_2$ **A**

$C_2H_5\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HCH(CO_2H)_2$ **B**

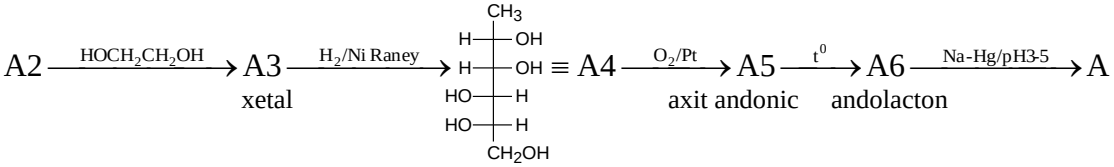
$C_2H_5\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{Br}{|}}{C}}HC(CO_2H)_2$ **C**

$C_2H_5\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{Br}{|}}{C}}HCHCO_2H$ **D**

CÂU 10 (2,0 điểm)

1. Rutinozơ là gốc đường của một số hợp chất có tác dụng làm bền thành mạch máu. Rutinozơ cho phản ứng với thuốc thử Feling, khi bị thuỷ phân bởi α-glycosidaza cho andozơ A ($C_6H_{12}O_5$) và D-andozơ B ($C_6H_{12}O_6$) theo tỉ lệ mol (1:1). Từ andozơ B tiến hành liên tiếp hai lần cắt mạch Ruff và sau đó oxi hoá với HNO_3 thu được axit *meso*-tactric; B dễ dàng cho dẫn xuất monoxetal với axeton trong axit. Hãy viết các phản ứng để xác định B.

2. Andozơ B cho cùng sản phẩm ozazon như một andohexozơ khác (kí hiệu là A1); A2 là đồng phân đối quang của A1. Thực hiện chuyển hoá A2 theo sơ đồ sau thu được A.



(*Lưu ý*: phản ứng từ A4 đến A5 đặc trưng cho sự chuyển hoá ancol bậc 1 cuối mạch thành axit).

Dùng công thức chiếu Fisơ để biểu diễn cấu trúc các chất A1, A2, A3, A5, A6 và A. Biết rằng 1mol A phản ứng với 4mol HIO_4 cho 4mol HCOOH và 1mol CH_3CHO.

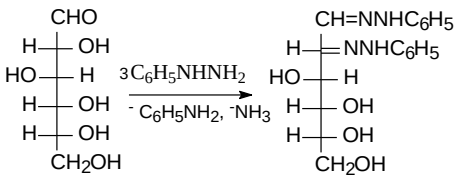
3. Metyl hoá hoàn toàn rutinozơ với DMS/OH^- cho dẫn xuất heptametyl (X), khi thuỷ phân X trong môi trường axit thu được tri-O-metyl của A và 2,3,4-tri-O-metyl của B. Oxi hoá 1mol metyl rutinozit cần 4mol HIO_4, cho 2mol HCOOH và 1mol tetraandehit.

Hãy vẽ công thức Haworth và công thức cấu dạng của rutinozơ.

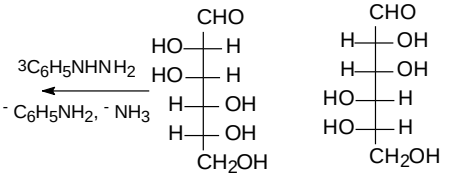
Hướng dẫn:

1. Xác định B (***0,5 đ***) : Oxi hoá sản phẩm từ hai lần cắt mạch Ruff của B tạo thành axit meso tactric: vậy B có 2 nhóm OH ở cacbon thứ 4 và thứ 5 nằm cùng về một phía. B chỉ tạo dẫn xuất monoxetal khi phản ứng với axeton, vậy nhóm OH ở cacbon thứ ba và thứ hai nằm khác phía nhau và khác phía với nhóm OH ở cacbon thứ tư và thứ năm.

Từ A4 suy được cấu tạo của A2, từ đó xác định rằng cấu tạo của A1 là đối quang của A2 và kết luận được cấu tạo của B là đồng phân epime của A1, chỉ khác A1 vị trí nhóm OH ở cacbon thứ hai. Cấu tạo của B là:



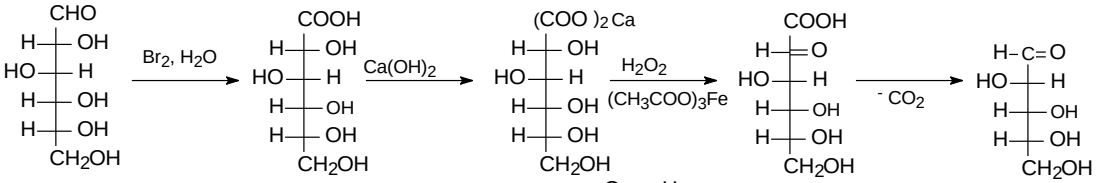
(B)



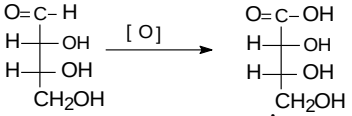
(A1) (A2)

D- Mannozơ

Phản ứng Ruff:

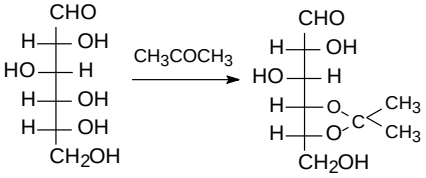


D – Glucozơ (B)



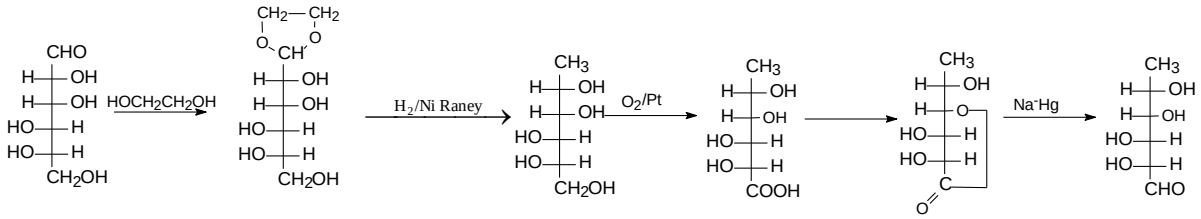
axit *meso*- tactric

Sản phẩm sau 2 lần thực hiện phản ứng Ruff:



Monoxetal

2. Xác định A (***0,5 đ***)



(A2) (A3) (A4) (A5) (A6) (A)

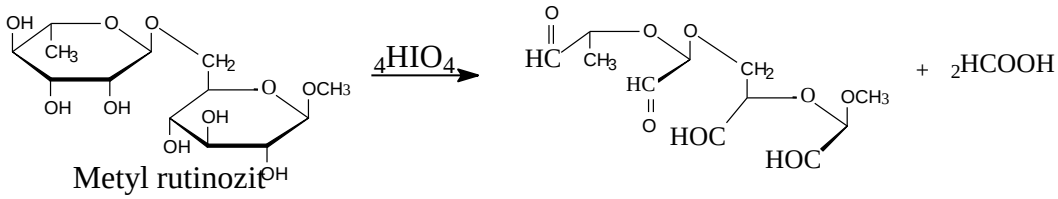
L – Mannozơ Axetal Anditol Axit andonic Andolacton

3. Xác định rutinozơ(***1,0 đ***):

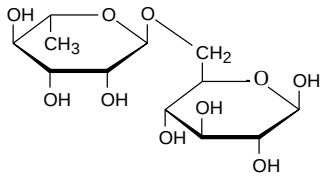
Công thức và các phản ứng của Rutinơzơ:

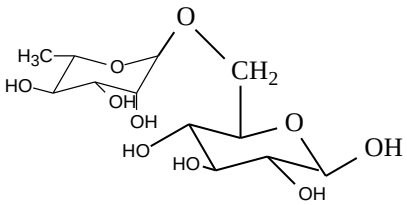
Mục 1 và 4 cho biết gluxit A (C1) nối với B qua vị trí 6 (C6) bởi liên kết α-glycozit. Do C5 của B tham gia vào vòng oxiral nên B là một pyranozơ (6 cạnh).

Mục 5 cho biết gluxit A cũng là một pyranozơ.



Metyl rutinozit





Công thức của Rutinozơ: