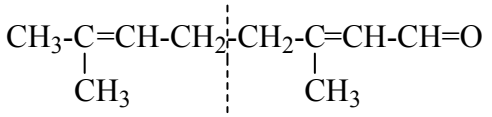
BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO **KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA LỚP 12 THPT NĂM 2011**

ĐÁP ÁN ĐỀ THI CHÍNH THỨC
Môn: HOÁ HỌC
Ngày thi thứ hai: 12/01/2011
(Gồm 06 trang)

Câu 1

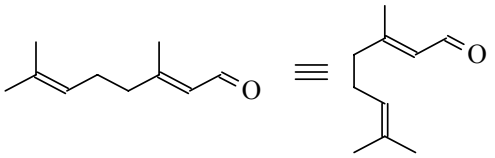
1 (*2,25 điểm*)

a) - Cấu tạo phân tử xitral tuân theo qui tắc isoprenoit:

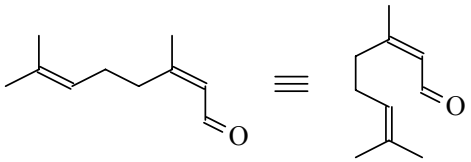


- Hai đồng phân của xitral là:

Đồng phân a
(*E*)-3,7-Đimetylocta-2,6-đienal

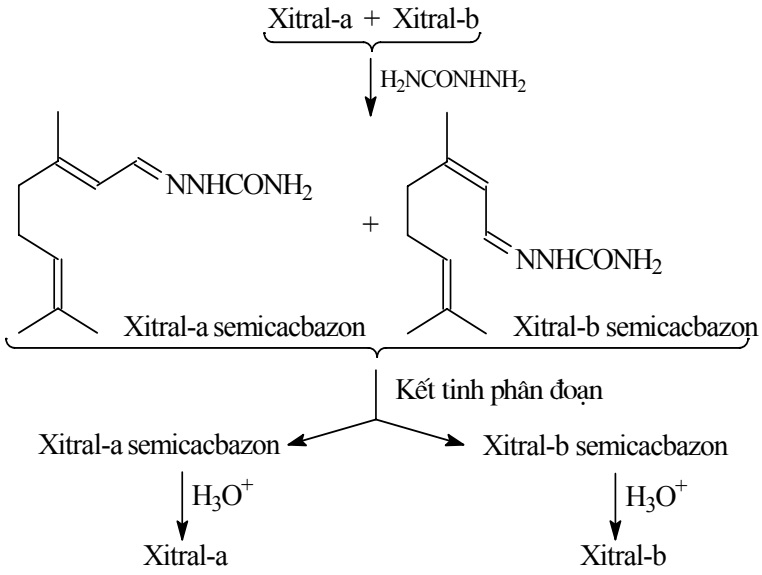


Đồng phân b
(*Z*)-3,7-Đimetylocta-2,6-đienal

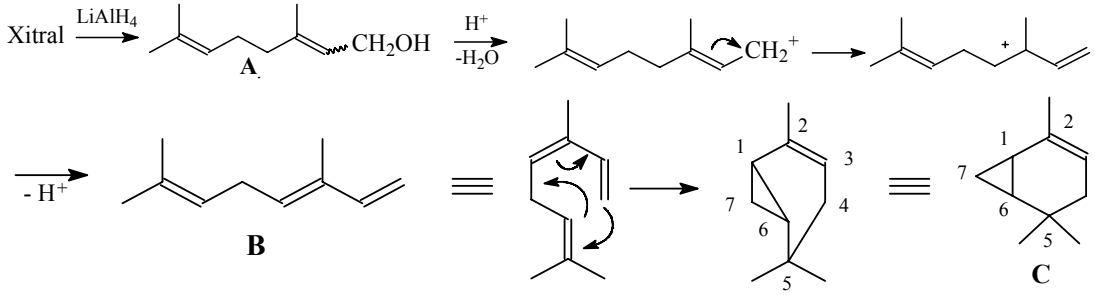


a và b là hai đồng phân hình học (cis/trans).

b) Tách riêng hai đồng phân a và b:



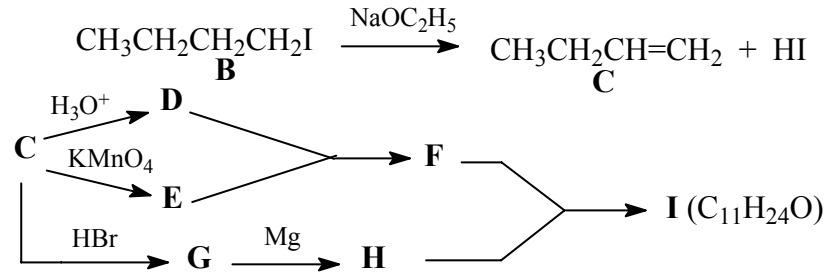
c) Công thức cấu tạo của **A**, **B**, **C**. Giải thích quá trình chuyển hóa tạo thành **C**:

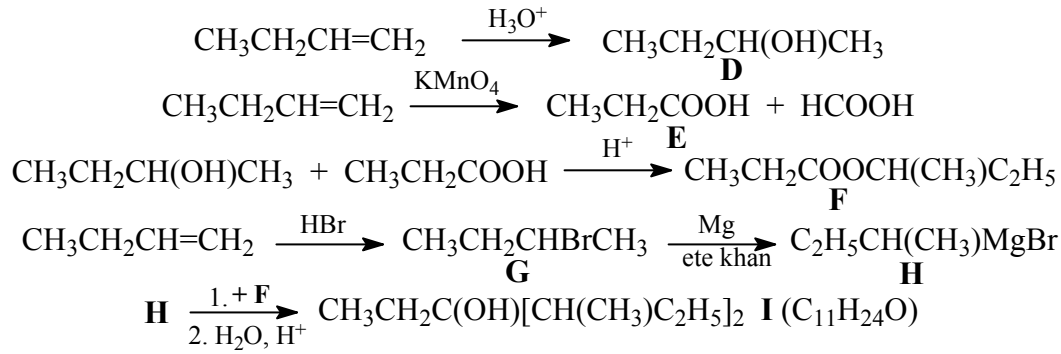


2 (*1,5 điểm*)

Sơ đồ các phản ứng chuyển hóa từ **A** đến **I** và gọi tên các hợp chất hữu cơ:





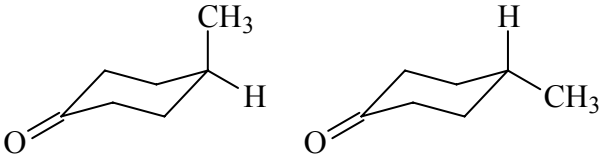


A: Metyl iođua, **B**: *n*-Butyl iođua, **C**: But-1-en, **D**: *sec*-Butanol, **E**: Axit propionic, **F**: *sec*-Butyl propionat, **G**: 2-Brombutan, **H**: *sec*-Butylmagie bromua, **I**: Etyl đi-*sec*-butyl cacbinol.

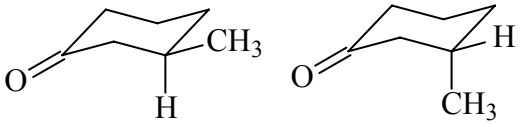
Chú ý: Nếu ở giai đoạn tạo **G** sử dụng HBr/peoxit (hiệu ứng Kharat) thì các sản phẩm sẽ là: **G**: *n*-BuBr, **H**: *n*-BuMgBr, **I**: EtC(OH)(*n*-Bu)$_2$.

3 (*0,75 điểm*)

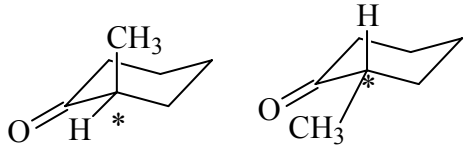
4-Metylxiclohexanon: không quang hoạt



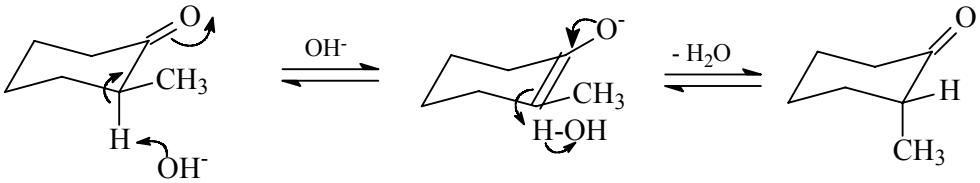
3-Metylxiclohexanon: quang hoạt



2-Metylxiclohexanon: quang hoạt



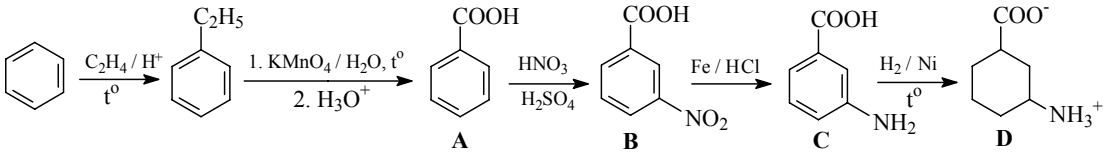
Trong môi trường bazơ tính quang hoạt của 2-metylxiclohexanon sẽ mất đi do sự raxemic hóa theo cơ chế sau đây:



Câu 2

1 (*1,5 điểm*)

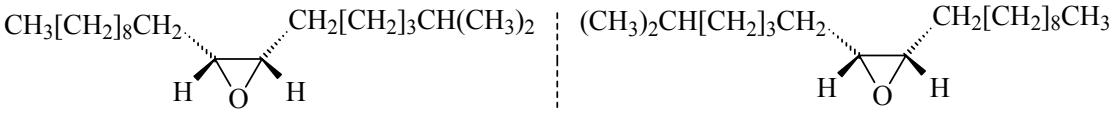
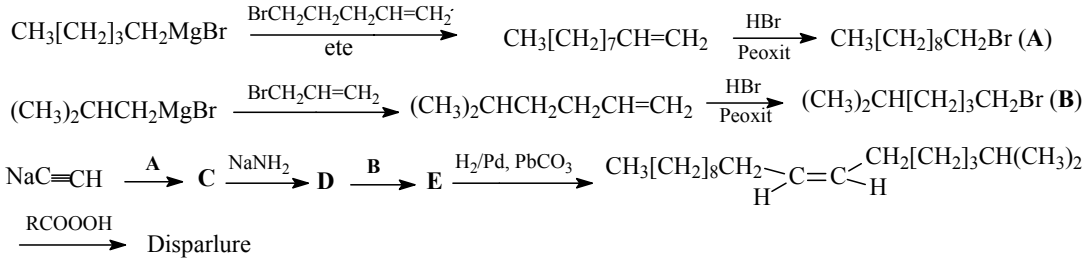
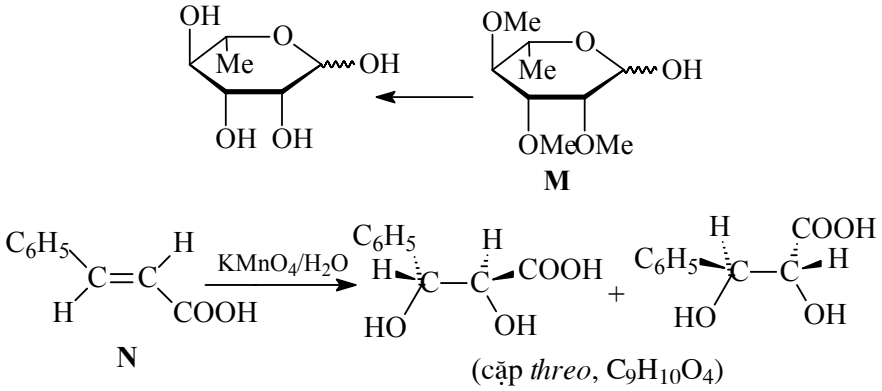
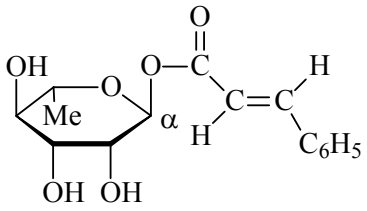
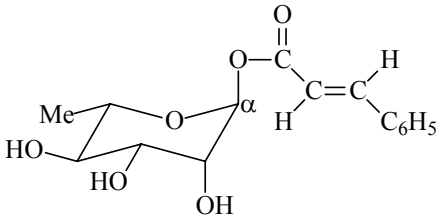
Sơ đồ chuyển hóa:



So sánh nhiệt độ nóng chảy và so sánh lực axit của các chất **A**, **B**, **C**, **D**. Giải thích:

Lực axit: **B** > **A** > **C** > **D** (**C** không ở dạng ion lưỡng cực, chỉ có **D** ở dạng ion lưỡng cực).

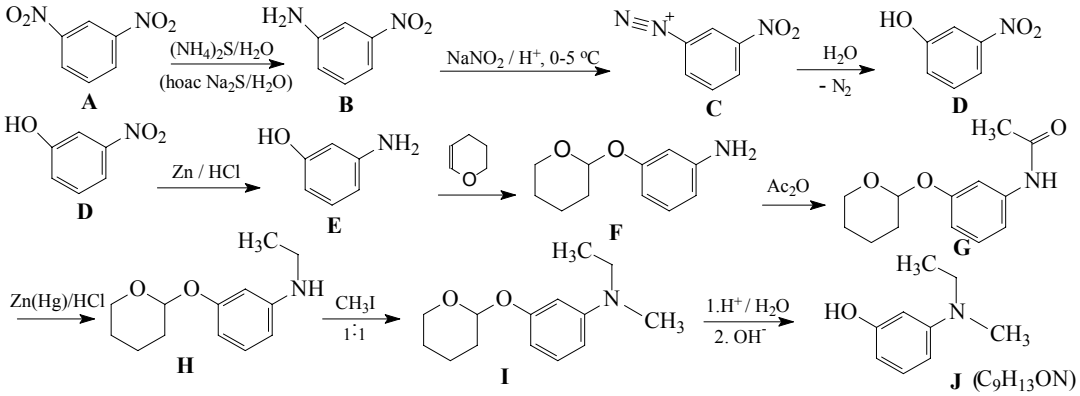
Nhiệt độ nóng chảy: **D** > **C** > **B** > **A**. **D** ở dạng ion lưỡng cực, bị phân hủy trước khi

	nóng chảy ở nhiệt độ > 200 ^oC; **B** và **C** đều có khối lượng lớn hơn và nhiều liên kết hiđro liên phân tử hơn **A** nên t^o_{nc} của **C**, **B** cao hơn của **A.** Mặt khác, nhóm NH_2 ở **C** vừa làm tăng momen lưỡng cực, vừa tạo liên kết hiđro liên phân tử nhiều hơn so với nhóm NO_2 ở **B** vì vậy t^o_{nc} của **C** (178-180 ^oC) cao hơn của **B** (139-141 ^oC).
2 (*1,5 điểm*)	a) Công thức các đồng phân lập thể của *cis*-1-Đecyl-2-(5-metylhexyl)etilenoxit (hay disparlure):  (Đầu bài cho đồng phân *cis* nên chỉ vẽ 2 đối quang của nó như trên).
	b) Sơ đồ tổng hợp dispalure từ axetilen, các chất vô cơ, hữu cơ (chứa không quá 5 cacbon): 
3 (*1,5 điểm*)	**X**ác định công thức lập thể của **K**, **M**, **N** và vẽ cấu dạng bền của **K**: Dữ kiện của đầu bài cho phép xác định được cấu trúc của **M**, rồi suy ra cấu trúc của hợp phần gluxit trong **K**; **N** phải là một anken cấu hình *trans* vì phản ứng với $KMnO_4$ cho sản phẩm là một cặp *threo*:  Công thức lập thể của **K**:  Cấu dạng bền của **K**: 

Câu 3

1 (*2,0 điểm*)

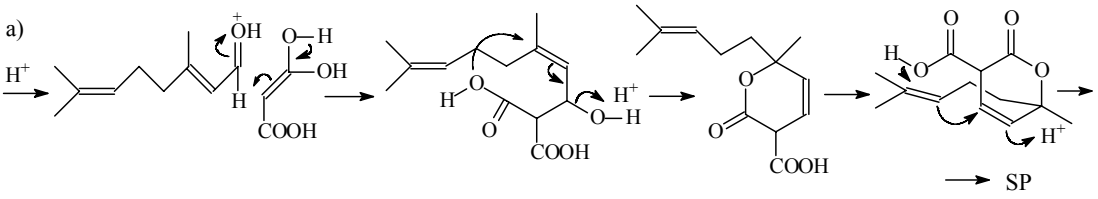
Sơ đồ chuyển hóa:



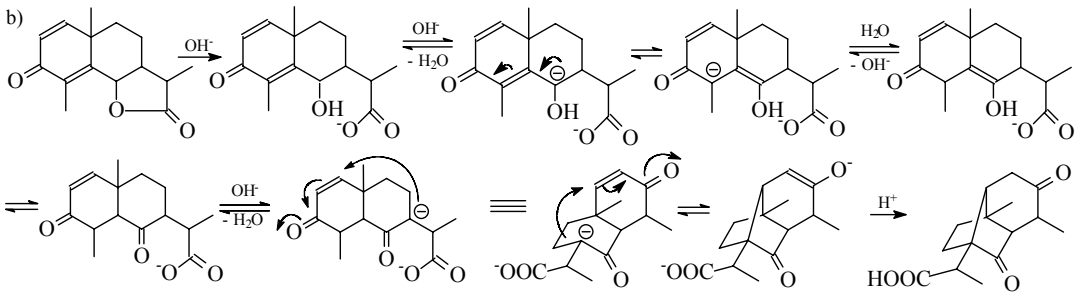
2 (*1,5 điểm*)

Giải thích cơ chế của các phản ứng:

a)

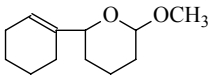


b)

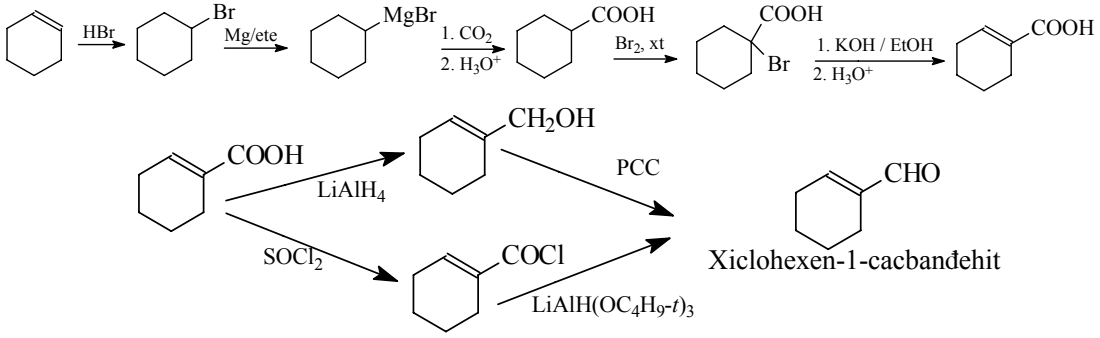


Câu 4

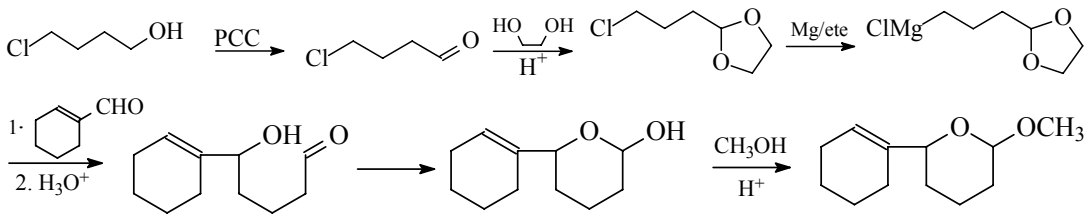
1 (*2,0 điểm*)

Từ xiclohexen và 4-clorobutan-1-ol, tổng hợp 

Trước hết phải tổng hợp chất trung gian xiclohexen-1-cacbanđehit từ xiclohexen:



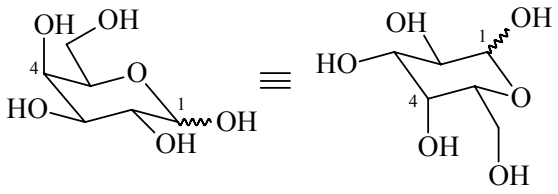
Sau đó, từ xiclohexen-1-cacbanđehit và 4-clorobutan-1-ol tổng hợp chất mà đầu bài yêu cầu theo sơ đồ sau:

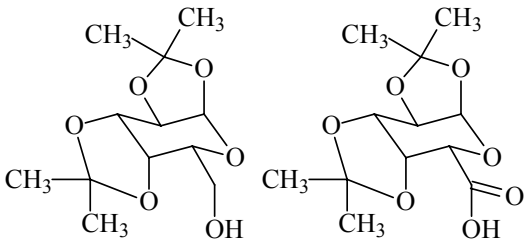


2 (*1,5 điểm*)

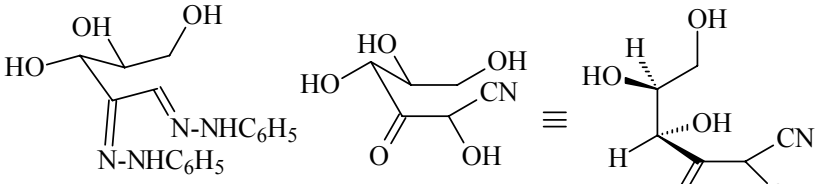
Các tác nhân (a), (b), (c), (f), (g): (a): $(CH_3)_2C{=}O/\ H^+$, (b): $KMnO_4$, (c): H_2O/H_2SO_4, (f): $C_6H_5NHNH_2$ (dư), (g): $C_6H_5CH{=}O/\ H^+$

Công thức lập thể của các hợp chất hữu cơ *D*-galactopiranozơ, **A**, **B**, **F**, **H**:





A **B**



F **H**

Câu 5

1 (*0,75 điểm*)

Phương trình các nửa phản ứng xảy ra trên catot và anot:

Các quá trình có thể xảy ra trên catot:

$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu\downarrow$ (1)

$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

$Co^{2+} + 2e \rightarrow Co\downarrow$

Quá trình xảy ra trên anot: $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$ (2)

2 (*1,25 điểm*)

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = 0,337 + \frac{0,0592}{2}\lg 0,02 = 0,287\ V$$

$$E_{Co^{2+}/Co} = E^0_{Co^{2+}/Co} = -\ 0,277\ V$$

$$E_{2H^+/H_2} = \frac{0,0592}{2}\lg(0,01)^2 = -\ 0,118\ V$$

Vì $E_{Cu^{2+}/Cu} > E_{2H^+/H_2} > E_{Co^{2+}/Co}$ nên thứ tự điện phân trên catot là: Cu^{2+}, H^+, Co^{2+}.

Khi 10% Cu^{2+} bị điện phân, $E_{Cu^{2+}/Cu}$ = 0,285 V (khi đó H_2 chưa thoát ra), nếu ngắt mạch điện và nối đoạn mạch 2 cực sẽ hình thành pin điện có cực dương (catot) là cặp O_2/H_2O và cực âm (anot) là cặp Cu^{2+}/Cu. Phản ứng xảy ra:

trên catot: $O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$

trên anot: $2\times$ | $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$

$2Cu\downarrow + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2Cu^{2+} + 2H_2O$

Pin phóng điện cho tới khi thế của 2 điện cực trở nên bằng nhau.

3 (*1,0 điểm*)

Để tách hoàn toàn được Cu^{2+} thế catot cần đặt là: $E_{2H^+/H_2} < E_c < E_{Cu^{2+}/Cu}$. Khi Cu^{2+} bị điện phân hoàn toàn thì $[Cu^{2+}] = 0,02.0,005\% = 1.10^{-6}$ M

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = 0,337 + \frac{0,0592}{2}\lg 10^{-6} = 0,159\ V$$

$$[H^+] = 0,01 + 2(0,02 - 10^{-6}) \approx 0,05\ M$$

$$E_{2H^+/H_2} = \frac{0,0592}{2}\lg(0,05)^2 = -\ 0,077\ V.$$

Vậy trong trường hợp tính không kể đến quá thế của H_2 trên điện cực platin thì thế catot cần khống chế trong khoảng $-\ 0,077\ V < E_c < 0,159\ V$, khi đó Cu^{2+} sẽ bị điện phân hoàn toàn.

4 (*1,0 điểm*)	Từ (2) ta có số mol của oxi giải phóng ra: $n_{O_2} = \frac{0,5.25.60}{4.96500} = 1,943.10^{-3}$ (mol). Thể tích khí oxi thoát ra trên anot (đktc) là: $V_{O_2} = 1,943.10^{-3}.22,4 = 0,0435$ (L). Theo (1), số mol ion đồng bị điện phân sau 25 phút: $n_{Cu^{2+}} = \frac{0,5.25.60}{2.96500} = 3,886.10^{-3}$ (mol) $< 0,02.200.10^{-3} = 4.10^{-3}$ (mol). Như vậy Cu^{2+} chưa bị điện phân hết. Nồng độ Cu^{2+} còn lại là: $[Cu^{2+}] = \frac{(4.10^{-3} - 3,886.10^{-3}).\ 1000}{200} = 5,7.10^{-4}$ (M) Khi đó thế catot $E_c = E_{Cu^{2+}/Cu} = 0,337 + \frac{0,0592}{2}\lg(5,7.10^{-4}) = 0,24$ (V).

---------- HẾT ----------