BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO **KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT NĂM 2012**

Dự thảo

HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC

Môn: **HOÁ HỌC**

Ngày thi thứ hai: **12/01/2012**

Câu 1. *(4,0 điểm)*: **1.** *1,5 điểm;* **2.** *2,5 điểm.*

Viết công thức cấu tạo của các hợp chất hữu cơ **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G**, **H**, **I**, **J**, **K**, **M**, **N** để hoàn thành các sơ đồ chuyển hóa sau:

1. $PhCHO \xrightarrow{NaCN} \underset{(C_{14}H_{12}O_2)}{\mathbf{A}} \xrightarrow{HNO_3,\ CH_3COOH} \mathbf{B} \xrightarrow[2.\ H^+]{1.\ NaOH,\ t^o} \mathbf{C}$

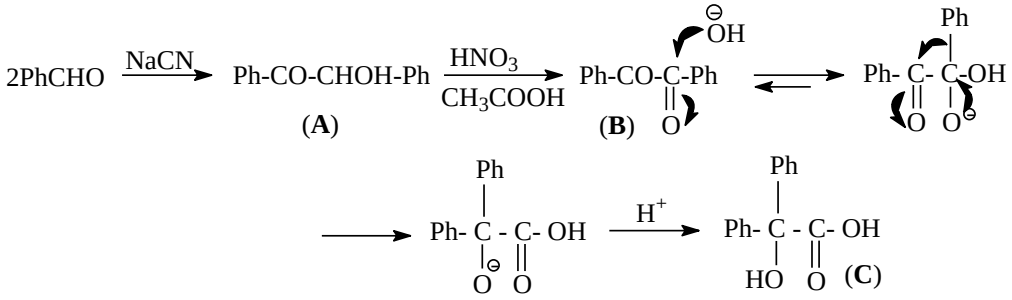
2. $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow{PCC,\ CH_2Cl_2} \mathbf{D} \xrightarrow{H_2N\text{-}C(CH_3)_3} \mathbf{E} \xrightarrow{LiN[CH(CH_3)_2]_2} \mathbf{F}$

$CH_2{=}CH\text{-}CHO \xrightarrow[HO\quad OH]{HBr} \mathbf{G} \xrightarrow[ete]{Mg} \mathbf{H} \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}C(=O)\text{-}CH_3} \mathbf{I} \xrightarrow{H_2,\ Pd/C} \mathbf{J} \xrightarrow{H_2O,\ H^+} \mathbf{K}$

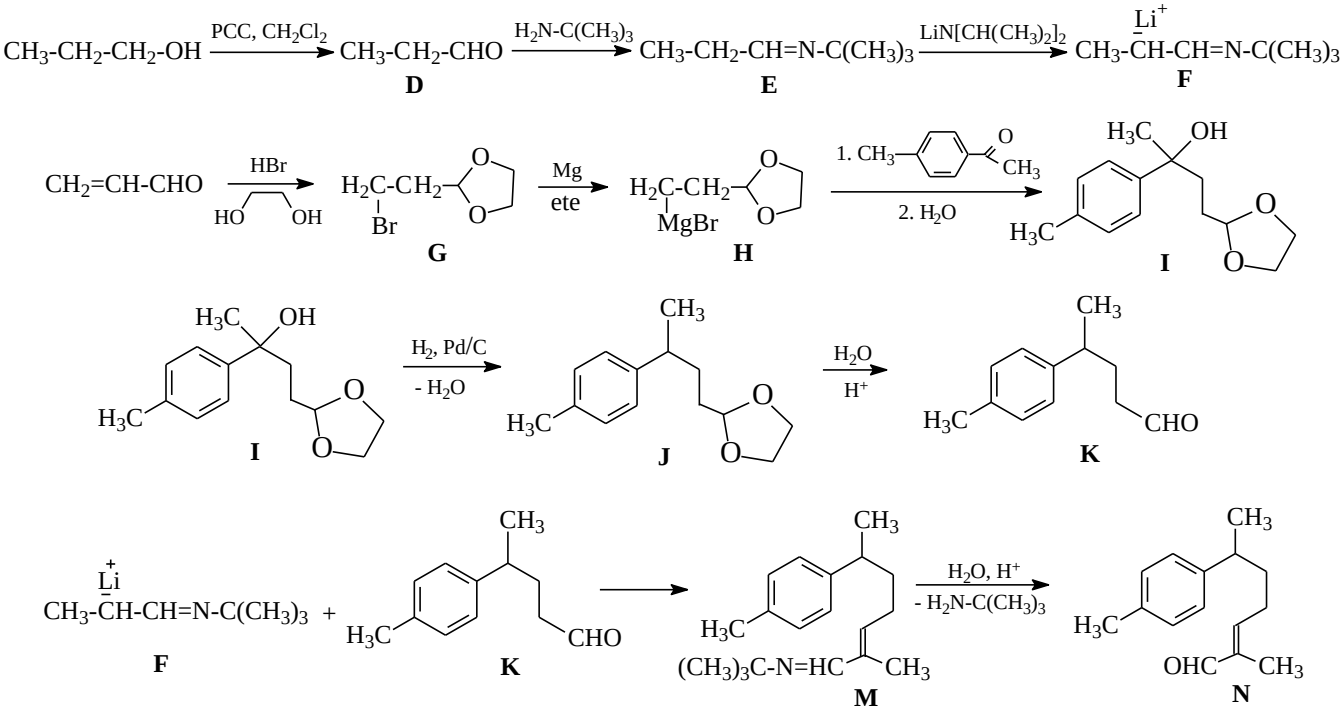
$\mathbf{F} + \mathbf{K} \rightarrow \mathbf{M} \xrightarrow{H_2O,\ H^+} \underset{(C_{15}H_{20}O)}{\mathbf{N}}$

***Hướng dẫn chấm*:**

1.



2.



Câu 2. *(4,0 điểm)*: **1.** *1 điểm;* **2.** *1,5 điểm;* **3.** *1,5 điểm.*

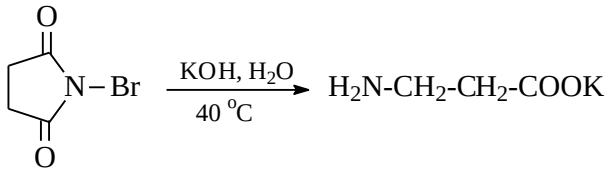
Viết công thức cấu tạo của các hợp chất hữu cơ **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G**, **H**, **I**, **J**, **K** để hoàn thành các sơ đồ chuyển hóa sau:

1. 1,2-Điformylbenzen ($C_8H_6O_2$) $\xrightarrow{Ph_3P=CH-CH=CH-CH=PPh_3}$ **A** $\xrightarrow{Cl_2}$ **B**

2. β-Metylnaphtalen ($C_{11}H_{10}$) $\xrightarrow{CrO_3/Py}$ **C** $\xrightarrow{CH_2=CH-CH=CH_2,\ 200\ ^oC}$ **D** $\xrightarrow{H_2N-NH_2/C_2H_5ONa}$ **E** $\xrightarrow{K_2Cr_2O_7/H_2SO_4,t^o}$ **F**

F $\xrightarrow{350\ ^oC}$ **G** $\xrightarrow{H_2N-OH}$ **H** $\xrightarrow[2.\ LiAlH_4]{1.\ H_2SO_4}$ **I** $\xrightarrow{+\ G}$ **J** $\xrightarrow[2.H^+]{1.CH_3COCl}$ **K** ($C_{16}H_{18}O_2$)

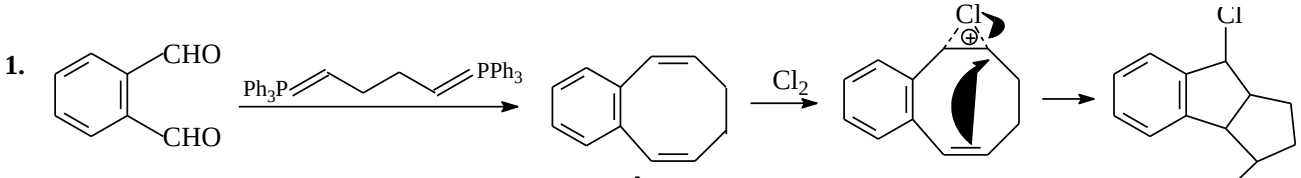
3. Viết cơ chế của phản ứng:



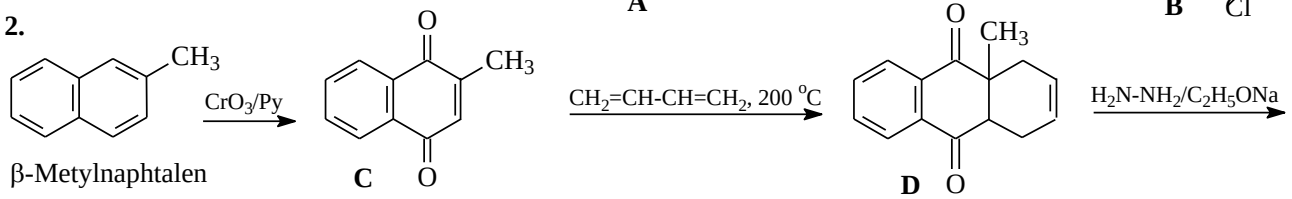
***Hướng dẫn chấm*:**

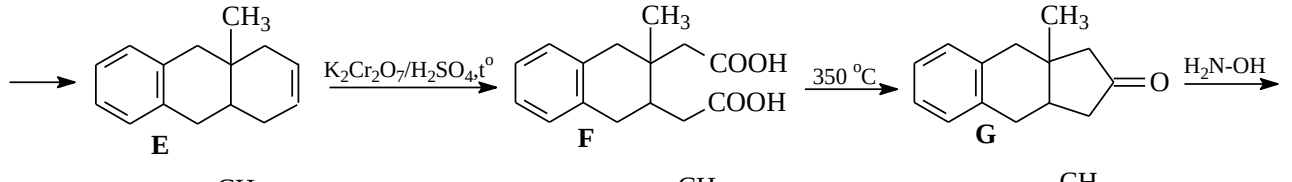
B có thể là sản phẩm cộng 2 Cl_2.

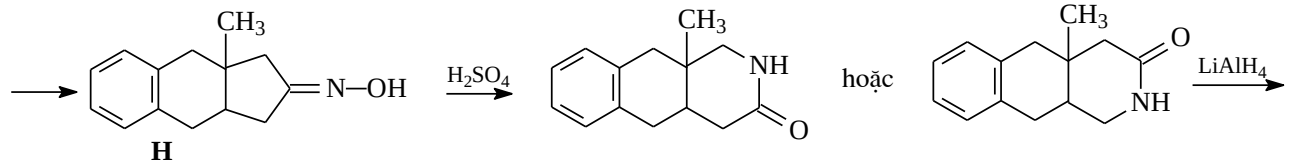
1.

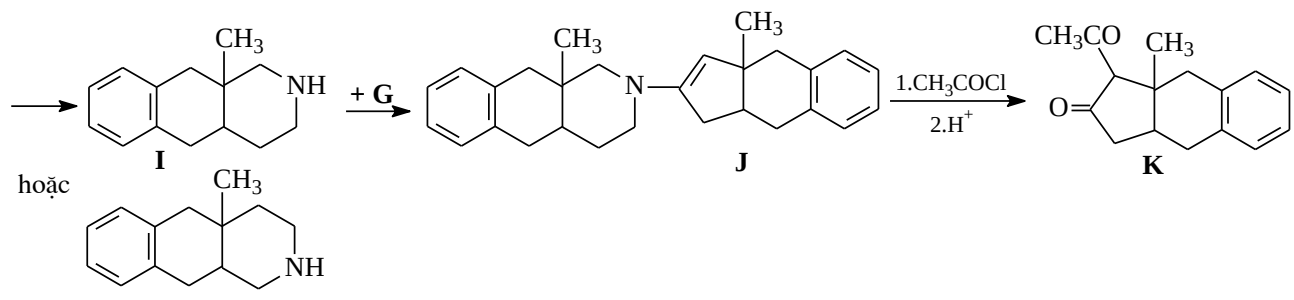


2.

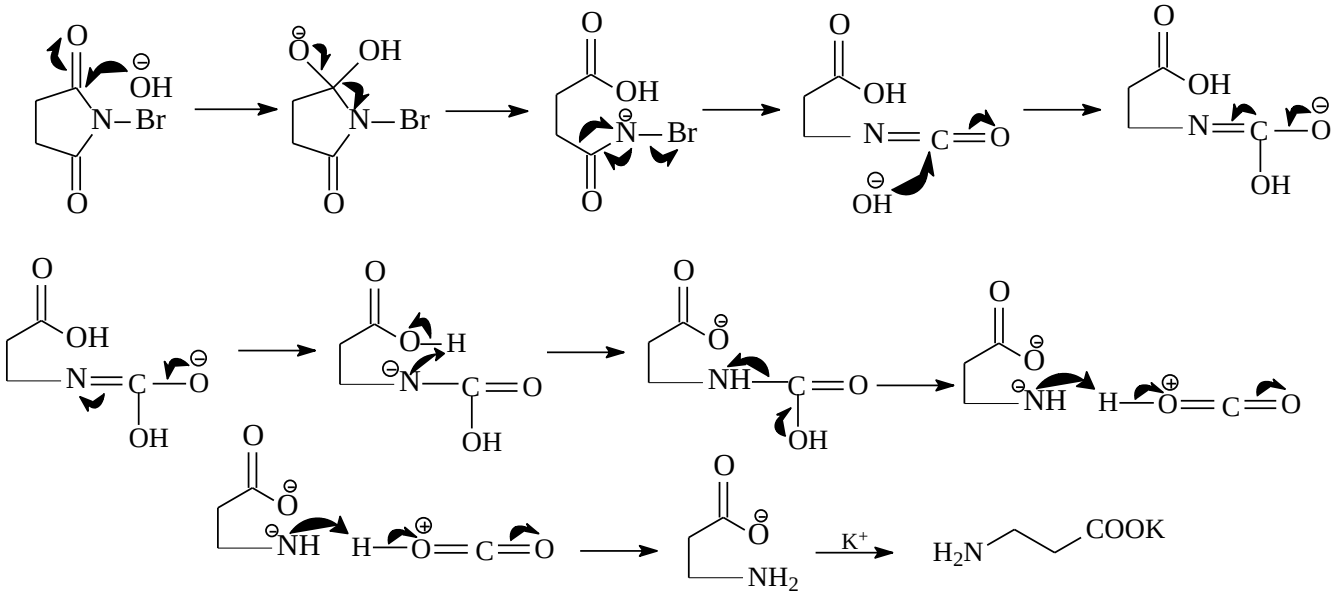






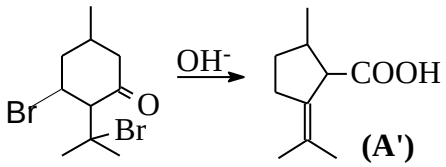


3. Cơ chế của phản ứng:



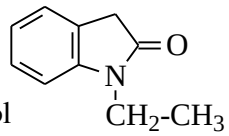
Câu 3. *(4,0 điểm)*: **1.** *1 điểm;* **2.** *1 điểm;* **3.** *1 điểm;* **4.** *1 điểm.*

1. Hợp chất (**A**) chuyển hoá thành hợp chất (**A'**) trong môi trường kiềm theo sơ đồ bên. Hãy dùng mũi tên cong để chỉ rõ cơ chế của phản ứng.



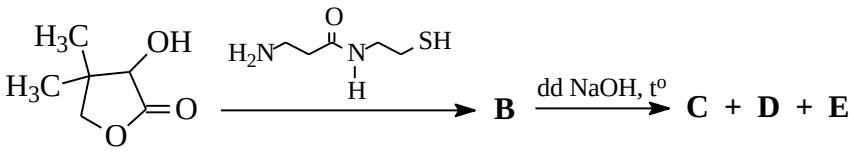
(**A**) **(A')**

2. Từ anilin, các chất hữu cơ (không quá 2 nguyên tử cacbon trong phân tử) và vô cơ cần thiết; hãy viết các phản ứng điều chế N-etyloxinđol.

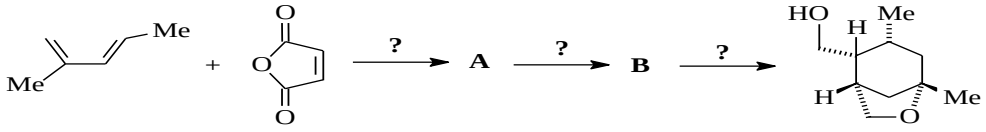


N-Etyloxinđol

3. Viết công thức cấu tạo của các hợp chất hữu cơ **B**, **C**, **D**, **E** và cơ chế phản ứng tạo thành **B** theo sơ đồ chuyển hóa sau:



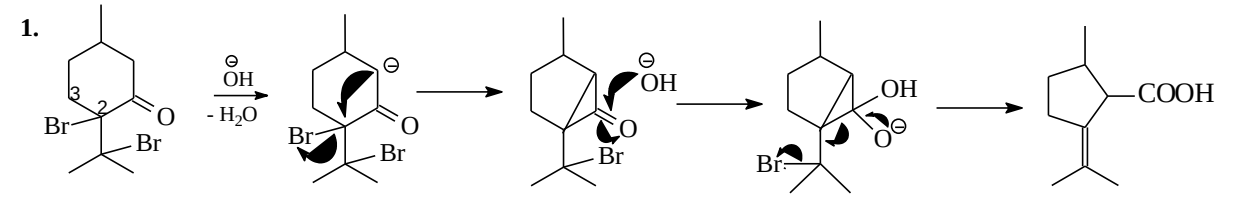
4. Viết các tác nhân phản ứng, điều kiện phản ứng (nếu có) thay cho dấu chấm hỏi (?) và vẽ cấu trúc của các hợp chất hữu cơ **A**, **B** để hoàn thành sơ đồ chuyển hoá sau:



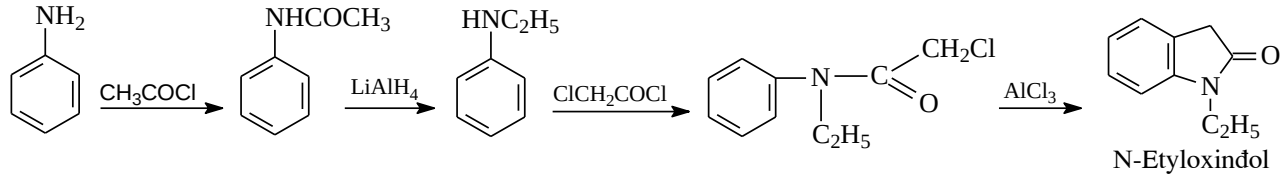
Hướng dẫn chấm:

Nếu nguyên tử Br thứ 2 ở vị trí số 3 của vòng thì khi phản ứng với OH^- không tạo ra sản phẩm **A**'. Muốn tạo ra **A'**, nguyên tử Br đó phải ở vị trí 2 và phản ứng xảy ra như sau:

1.

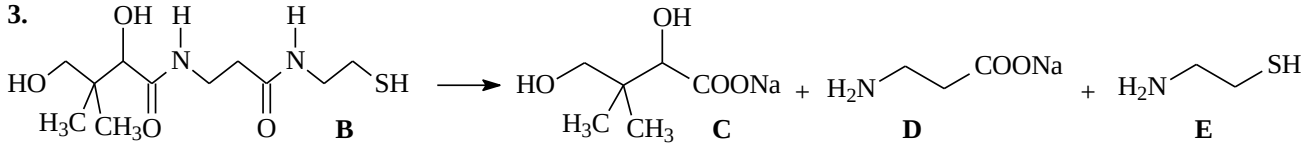


2.

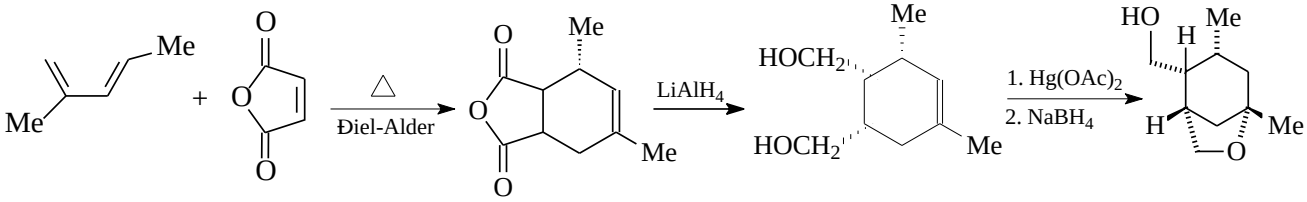


N-Etyloxinđol

3.



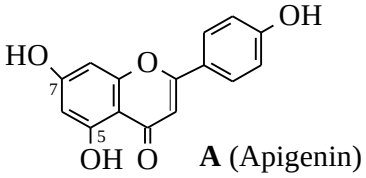
4.



(Giai đoạn cuối cùng có thể dùng H_3O^+).

Câu 4. *(4,0 điểm)*: **1.** *1 điểm;* **2.** *1 điểm;* **3.** *1,5 điểm;* **4.** *0,5 điểm.*

Apiin là một flavon-glycozit có trong cây cần tây, mùi tây. Thủy phân apiin có xúc tác enzim β-glycosidaza, thu được **A** (apigenin, công thức phân tử là $C_{15}H_{10}O_5$), **B** ($C_6H_{12}O_6$) và **C** ($C_5H_{10}O_5$). Metyl hóa hoàn toàn apiin bởi CH_3I/Ag_2O, sau đó thuỷ phân sản phẩm thì thu được **D** ($C_{17}H_{14}O_5$), **E** ($C_9H_{18}O_6$) và **F** ($C_8H_{16}O_5$). Oxi hóa **E** bằng CrO_3/H_2SO_4, được sản phẩm chính là axit (2S),(3S)-đimetoxisucxinic. Khi cắt mạch *Ruff* **C** thì thu được **G** ($C_4H_8O_4$).



A (Apigenin)

Mặt khác, **C** chuyển hóa được theo sơ đồ dưới đây:

$$\mathbf{C} \xrightarrow{MeOH/H^+} \mathbf{C_1} \xrightarrow{NaIO_4} \mathbf{C_2} \xrightarrow{NaIO_4} \mathbf{C_3} \xrightarrow{H^+} \mathbf{C_4} + \mathbf{C_5}$$

1. Xác định cấu trúc của **B**.

2. Vẽ công thức Havooc của các đồng phân có thể tồn tại của **C** khi ở dạng furanozơ.

3. Vẽ cấu trúc của $\mathbf{C_1}$, $\mathbf{C_2}$, $\mathbf{C_3}$, $\mathbf{C_4}$ và $\mathbf{C_5}$.

4. Vẽ cấu trúc của apiin, biết phần đisaccarit liên kết với nguyên tử cacbon ở vị trí số 7 của **A**.

Cho: **E** và **F** là các monosaccarit thuộc dãy D, có thể tồn tại ở dạng hỗn hợp các đồng phân anome;

Khi **B** ở dạng α-piranozơ và **C** ở dạng β-furanozơ thì đều phản ứng được với 1 đương lượng $(CH_3)_2CO/H_2SO_4$;

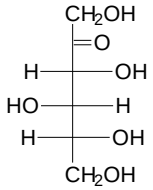
C có tính quang hoạt, còn **G** không có tính quang hoạt; **C** và **G** đều tham gia phản ứng Tolenxơ.

Hướng dẫn chấm:

1. Từ các dẫn xuất metyl, **E** và **F**, suy được thứ tự liên kết của các monosaccrit: **C-B-Apigenin**.

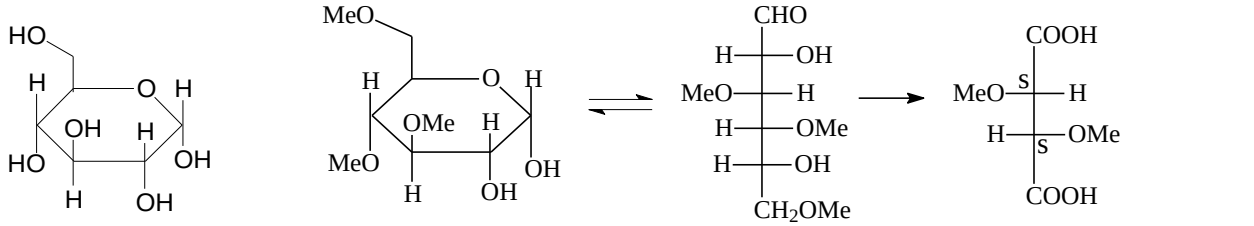
*Xác định **B***.

Kết hợp điều kiện **B** ở dạng α-piranozơ phản ứng được với 1 đương lượng axeton và sản phẩm oxi hóa **E** là axit (2S),(3S)-đimetoxisucxinic, suy ra **B** có thể là D-glucozơ, D-sorbozơ,…



D-Sorbose

Khi **B** là D-glucozơ: Hai nhóm cacboxyl được tạo thành do oxi hóa nhóm OH ở C2 và OH ở C5 của **E**. Do vậy, **C** liên kết với **B** qua vị trí **2**.



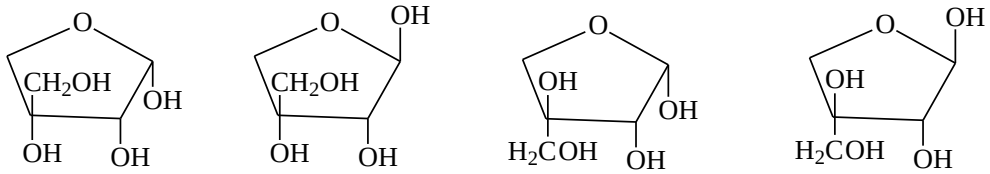
α-D-Glucopiranose **E** (α-anome) Axit (2S),(3S)-Đimetoxisucxinic

2. *Xác định đường **C***. Theo đầu bài **C** là monosaccarit dãy D, có tính quang hoạt, khi cắt mạch *Ruff* cho **G** không quang hoạt, suy ra **C** là một D-andotetrozơ, dạng β có nhánh CH_2OH (apiozơ).



(**C**) (**G**)

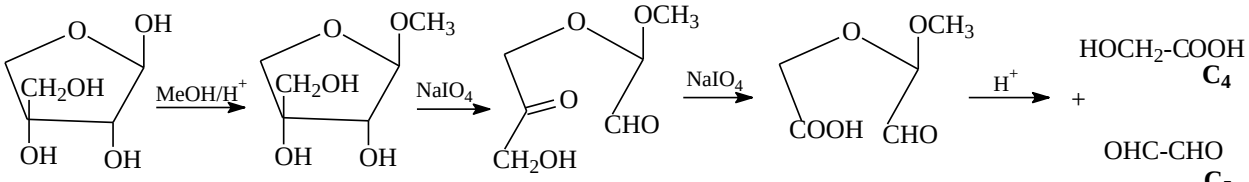
Nhóm CHO có thể nối với mỗi nhóm CH_2OH, cho 2 dạng vòng furanozơ. Mỗi dạng lại có 2 đồng phân: α- và β-anome. Như vậy, về mặt lí thuyết khi ở dạng furanozơ, **C** có thể tồn tại 4 đồng phân như sau (Dãy D: OH ở C2 nằm *bên phải* ở công thức Fisơ, và *nằm dưới* mặt phẳng vòng ở công thức Haworth):



α-Anome (**1**) β-Anome (**2**) α-Anome (**3**) β-Anome (**4**)

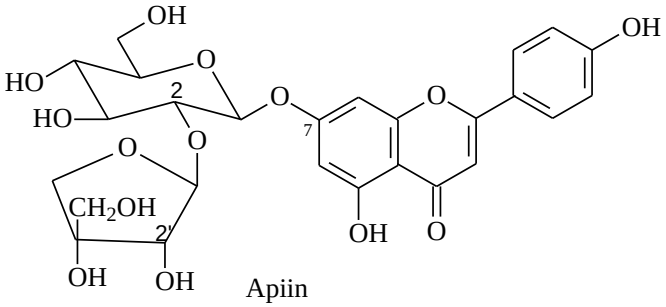
Trong số 4 dạng trên chỉ có 2 dạng (**1**) và (**2**) có nhóm CH_2OH ở phía trên của vòng là đảm bảo dữ kiện của đề bài.

3. Công thức của **C, C1, C2, C3, C4** và **C5**.



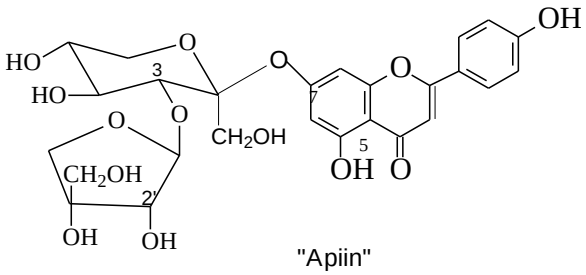
β-Anome **C1** **C2** **C3**

4. Khi **B** là D-glucozơ thì công thức của Apiin là



Apiin

Khi **B** là D-sorbozơ thì "apiin" có công thức sau (mặc dù chưa tìm thấy chất này tồn tại ở dạng glycozit trong thiên nhiên).



"Apiin"

Câu 5. *(4,0 điểm)*: **1.** *1,5 điểm;* **2.** *1,5 điểm;* **3.** *1,0 điểm.*

1. Thực nghiệm cho biết năng lượng liên kết, kí hiệu là E, (theo $kJ.mol^{-1}$) của một số liên kết như sau:

Liên kết	O-H (ancol)	C=O (RCHO)	C-H (ankan)	C-C (ankan)
E	437,6	705,2	412,6	331,5
Liên kết	C-O (ancol)	C-C (RCHO)	C-H (RCHO)	H-H
E	332,8	350,3	415,5	430,5

a) Tính nhiệt phản ứng ($\Delta H^0_{pư}$) của phản ứng: $CH_2(CHO)_2 + 2H_2 \rightarrow CH_2(CH_2OH)_2$ (1)

b) $\Delta H^0_{pư}$ tính được ở trên liên hệ như thế nào với độ bền của liên kết hóa học trong chất tham gia và sản phẩm của phản ứng (1)?

2. Cho phản ứng: $CuCO_3$ (rắn) $\rightleftharpoons$ CuO (rắn) + CO_2 (khí) (2)

Thực nghiệm cho biết liên hệ giữa nhiệt độ T (theo Kenvin) với hằng số cân bằng hóa học K_p như sau:

T (K)	400	500	600
K_p	$2,10.10^{-3}$	$1,51.10^{-1}$	2,61

a) Không cần tính, hãy chỉ rõ ảnh hưởng của nhiệt độ T đến cân bằng hóa học của phản ứng (2).

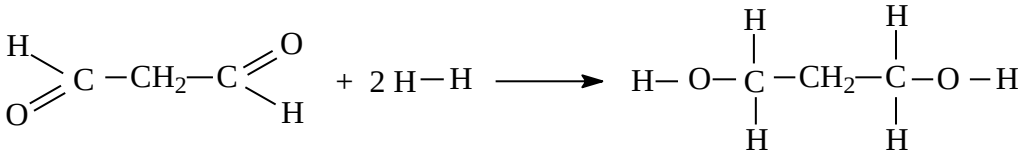
b) Tính nhiệt phản ứng ($\Delta H^0_{pư}$) và biến thiên năng lượng tự do Gipxơ tiêu chuẩn ($\Delta G^0_{pư}$) của phản ứng (2). Hãy nhận xét sự biến thiên theo nhiệt độ của $\Delta H^0_{pư}$ và $\Delta G^0_{pư}$.

3. Thả một viên nước đá có khối lượng 20 gam ở -25 ^oC vào 200 ml rượu Vodka-Hà Nội 39,5^o (giả thiết chỉ chứa nước và rượu) để ở nhiệt độ 25 ^oC. Tính biến thiên entropi của quá trình thả viên nước đá vào rượu trên đến khi hệ đạt cân bằng. Coi hệ được xét là cô lập.

Cho: R = 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$; khối lượng riêng của nước là 1$g.ml^{-1}$ và của rượu là 0,8 $g.ml^{-1}$; nhiệt dung đẳng áp của nước đá là 37,66 $J.mol^{-1}.K^{-1}$, của nước lỏng là 75,31 $J.mol^{-1}.K^{-1}$ và của rượu là 113,00 $J.mol^{-1}.K^{-1}$. Nhiệt nóng chảy của nước đá là 6,009 $kJ.mol^{-1}$.

Hướng dẫn chấm:

1. a) Phương trình phản ứng:



(1)

$$\Delta H^0_{pư} = \sum_{i=1}^{m} \nu_i E_i - \sum_{j=1}^{n} \nu_j E_j$$

i là liên kết thứ i trong chất đầu; ν_i là số mol liên kết i

j là liên kết thứ j trong chất cuối; ν_j là số mol liên kết j

Vậy $\Delta H^0_{pư} = (2E_{C=O} + 2E_{H-H} + 2E_{C-H\ (RCHO)} + 2E_{C-H\ (Ankan)} + 2E_{C-C\ (RCHO)})$
$- (2E_{C-O} + 2E_{O-H} + 6E_{C-H\ (Ankan)} + 2E_{C-C\ (Ankan)}$

$= (2 . 705,2 + 2 . 430,5 + 2 . 415,5 + 2 . 412,6 + 2 . 350,3) - (2 . 332,8 + 2 . 437,6 + 6 . 412,6 + 2 . 331,5)$
$= 2 (705,2 + 430,5 + 415,5 + 350,3) - 2 (332,8 + 437,6 + 2 . 412,6 + 331,5) = - 51,2$ (kJ)

b) Phản ứng tỏa nhiệt vì tổng năng lượng cần thiết để phá hủy các liên kết ở các phân tử chất đầu nhỏ hơn tổng năng lượng tỏa ra khi hình thành các liên kết ở phân tử chất cuối

2. a) Theo bài ra, khi nhiệt độ T tăng, giá trị K_p tăng. Vậy phản ứng (2) thu nhiệt, $\Delta H^0_{pư} > 0$. Như vậy khi T tăng, cân bằng hóa học chuyển dịch sang phải.

b) $$\Delta H^0_{pư} = \frac{RT_1T_2 \ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}}{T_2 - T_1}$$

Với $T_1 = 400$, $T_2 = 500 \rightarrow \Delta H^0_{pu} = 71,08$ (kJ.mol^{-1})

Với $T_1 = 500$, $T_2 = 600 \rightarrow \Delta H^0_{pu} = 71,06$ (kJ.mol^{-1})

Vậy $\Delta H^0_{pư} = 71,07$ (kJ/mol).

$$\Delta G^0_{pư} = - RT\ln K_p$$

Với $T_1 = 400$; $K_{p1} = 2,10.10^{-3} \rightarrow \Delta G^0_1 = +\ 20,51$ (kJ.mol^{-1})

Với $T_2 = 500$; $K_{p2} = 1,51.10^{-1} \rightarrow \Delta G^0_2 = +\ 7,86$ (kJ.mol^{-1})

Với $T_3 = 600$; $K_{p3} = 2,61 \rightarrow \Delta G^0_3 = -\ 4,78$ (kJ.mol^{-1}).

Nhận xét: theo chiều tăng của nhiệt độ thì $\Delta H^0_{pư}$ hầu như không thay đổi, nhưng $\Delta G^0_{pư}$ giảm.

3. Thành phần của rượu và nước trong rượu 39,5^o là:

$$V_{C_2H_5OH} = \frac{39,5 . 200}{100} = 79 \text{ (ml)} \rightarrow V_{H_2O} = 200 - 79 = 121 \text{ (ml)}$$

$\rightarrow m_{C_2H_5OH} = 79 . 0,8 = 63,2$ (g) và $m_{H_2O} = 121 . 1 = 121$ (g).

Khi thả viên nước đá vào hỗn hợp rượu, nhiệt tỏa ra của hỗn hợp rượu bằng đúng nhiệt thu vào của viên nước đá thì hệ đạt cân bằng. Gọi nhiệt độ của hệ khi hệ đạt cân bằng là t_{cb} (^{o}C).

Quá trình thu nhiệt gồm 3 giai đoạn:

$$H_2O\ (r) \xrightarrow{Q_1} H_2O\ (r) \xrightarrow{Q_2} H_2O\ (l) \xrightarrow{Q_3} H_2O\ (l)$$
$$-25\ ^oC \qquad 0\ ^oC \qquad 0\ ^oC \qquad t_{cb}\ ^oC$$

$$Q_{thu} = Q_1 + Q_2 + Q_3 = \frac{20}{18} . 37,66 . (0 - (-25)) + \frac{20}{18} . 6,009.10^3 + \frac{20}{18} . 75,31 . (t_{cb} - 0)$$

$$\rightarrow Q_{thu} = 7722,78 + 83,68 . t_{cb}$$

Mặt khác nhiệt tỏa ra của quá trình:

$$Q_{tỏa} = Q_{tỏa\ của\ nước} + Q_{tỏa\ của\ rượu} = \frac{121}{18} . 75,31 . (25 - t_{cb}) + \frac{63,2}{46} . 113,00 .(25 - t_{cb})$$

$$\rightarrow Q_{tỏa} = 661,50 . (25 - t_{cb})$$

Do $Q_{tỏa} = Q_{thu}$ nên ta có: $7722,78 + 83,68 . t_{cb} = 661,50 . (25 - t_{cb}) \rightarrow t_{cb} = 11,83$ (^oC).

Biến thiên entropi của hệ ($\Delta S_{hệ}$) bằng tổng biến thiên entropi viên nước đá từ -25 ^oC lên 11,83 ^oC ($\Delta S_{nđ}$) và biến thiên entropi hỗn hợp rượu nước từ 25 ^oC xuống 11,83 ^oC (ΔS_{hhr}).

Biến thiên entropi của nước đá tăng từ - 25 ^oC đến 11,83 ^oC gồm 3 thành phần:

$$\underset{-25\ ^oC}{H_2O\ (r)} \xrightarrow{\Delta S_1} \underset{0\ ^oC}{H_2O\ (r)} \xrightarrow{\Delta S_2} \underset{0\ ^oC}{H_2O\ (l)} \xrightarrow{\Delta S_3} \underset{t_{cb}\ ^oC}{H_2O\ (l)}$$

Vậy $\Delta S_{nđ} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$

$$\rightarrow \Delta S_{nđ} = \frac{20}{18} . 37,66 . \ln \frac{273}{273 - 25} + \frac{20}{18} . \frac{6,009.10^3}{273} + \frac{20}{18} . 75,31 . \ln \frac{273 + 11,83}{273} = 32,03\ (J.K^{-1})$$

Biến thiên entropi hỗn hợp rượu nước giảm từ 25 ^oC xuống 11,83 ^oC gồm 2 thành phần:

$$\Delta S_{hhr} = \Delta S_{nước} + \Delta S_{rượu}$$

$$\rightarrow \Delta S_{hhr} = \frac{121}{18} . 75,31 . \ln \frac{273 + 11,83}{298} + \frac{63,2}{46} . 113,00 . \ln \frac{273 + 11,83}{298} = -29,9\ (J.K^{-1}).$$

Vậy $\Delta S_{hệ} = 32,03 - 29,9 = 2,13\ (J.K^{-1})$

---------- HẾT ----------

(*Nếu thí sinh làm theo cách khác mà đúng vẫn cho đủ điểm theo biểu điểm*)