BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT NĂM 2019
HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC
Môn: **HOÁ HỌC**
Ngày thi thứ hai: **14/01/2019**

I. Hướng dẫn chung

1. Cán bộ chấm thi chấm đúng như Hướng dẫn chấm, đáp án, thang điểm của Bộ Giáo dục và Đào tạo.
2. Cán bộ chấm thi không quy tròn điểm thành phần, điểm từng câu, điểm của bài thi và tổng điểm hai bài thi của thí sinh.
3. Thí sinh trả lời đúng ý nào thì cho đủ điểm ý đó. Đối với câu, ý mà thí sinh có cách trả lời khác so với đáp án nhưng đúng thì vẫn cho điểm tối đa của câu, ý đó theo thang điểm.

II. Hướng dẫn cụ thể

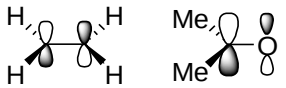
Một số kí hiệu viết tắt: Ac: acetyl; AIBN: 2,2'-azobisisobutironitril; Bn: benzyl; Bu: butyl; CAS: $Ce(NH_4)_4(SO_4)_4$ (là chất oxi hóa 1e); DDQ: 2,3-diclo-5,6-dicyanobenzoquinon (là chất oxi hoá); DMF: *N*,*N*-dimetylformamid; DMSO: dimetylsulfoxid; Et: etyl; Me: metyl; NIS: *N*-iodosucinimid; NMO: *N*-metylmorpholin (là chất oxi hoá); PPA: acid poliphosphoric; PCC: piridinium clorocromat; Ph: phenyl; TBS: *t*-butyldiphenylsilyl; Ts: tosyl; THF: tetrahydrofuran; xt: xúc tác; xt [Pd]: xúc tác phức Pd.
Trong các quy trình tổng hợp hữu cơ, có đủ các chất vô cơ và điều kiện cần thiết.

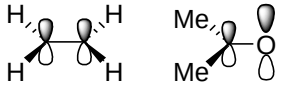
Câu I *(4,0 điểm)*

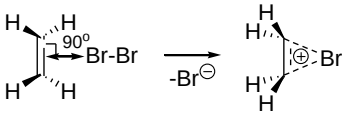
I.1. Dựa trên cấu trúc phân tử, so sánh và giải thích độ bền tương đối giữa cấu dạng xen kẽ và cấu dạng che khuất của phân tử etan.

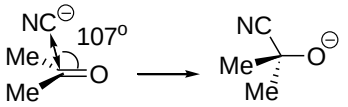
I.2. Phản ứng cộng giữa C_2H_4 với Br_2 tạo thành ion bromonium trung gian. Góc tạo bởi trục liên kết $\sigma_{C\text{-}C}$ với hướng tương tác giữa 2 phân tử khoảng 90°. Tuy nhiên, khi tiến hành phản ứng cộng CN^- vào liên kết C=O của aceton, góc tạo bởi hướng tương tác của CN^- với trục liên kết $\sigma_{C\text{-}O}$ lại xấp xỉ 107°.

Trên cơ sở các orbital π liên kết và π* phản liên kết trong phân tử etilen, aceton và các góc tương tác được cho dưới đây, giải thích sự khác biệt này.

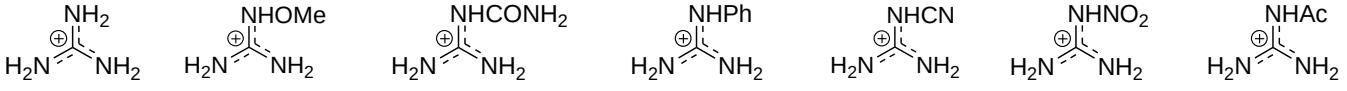
Orbital π*: 

Orbital π: 

Góc tương tác của C_2H_4 và Br_2: 

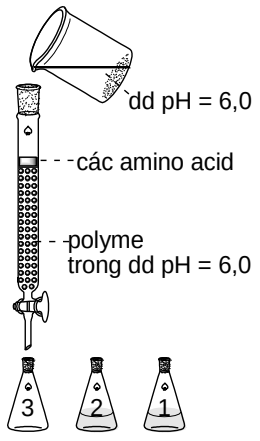
Góc tương tác của aceton và CN^-: 

I.3. Trên cơ sở xem xét ảnh hưởng của các nhóm thế hút electron đến lực acid, hãy gán các giá trị pK_a tương ứng cho các ion từ **1** đến **7** dưới đây. Biết rằng các giá trị pK_a (xếp ngẫu nhiên) của chúng là: 7,5; –0,9; –0,4; 7,9; 10,8; 8,3; 14,5 và lực acid của **2** mạnh hơn của **3**.



1 **2** **3** **4** **5** **6** **7**

I.4. Có thể tách hỗn hợp có số mol gần bằng nhau của lysin ($H_2N(CH_2)_4CH(NH_2)CO_2H$), acid aspatic ($HO_2CCH_2CH(NH_2)CO_2H$) và valin ($Me_2CHCH(NH_2)CO_2H$) bằng cách hòa tan hỗn hợp này trong lượng vừa đủ dung dịch đệm (dd) pH = 6,0 rồi đổ vào một cột tách chứa sẵn polyme dạng [-CH_2-CH(*p*-$C_6H_4SO_3H$)-CH_2-CH(Ph)-]$_n$ trong dung dịch đệm pH = 6,0 (như mô hình bên). Tiếp đó, thêm từ từ dung dịch đệm pH = 6,0 lên cột tách để dung dịch đệm mang theo các amino acid chảy qua, đồng thời thiết lập tương tác và cân bằng trao đổi ion với khối polyme. Các tương tác và cân bằng này khác nhau ứng với mỗi amino acid khiến chúng tách dần ra khỏi nhau. Người ta hứng lần lượt dung dịch chảy ra khỏi cột tách bằng các bình khác nhau (gọi là phân đoạn) và lần lượt thu được các amino acid có độ tinh khiết nhất định trong các phân đoạn tương ứng.

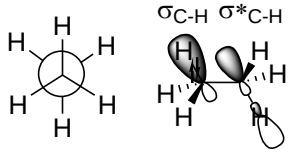


Cho biết pK_a của acid acetic là 4,75; pK_a của acid *p*-Me-$C_6H_4SO_3H$ là –3,0; pK_{a1} và pK_{a2}

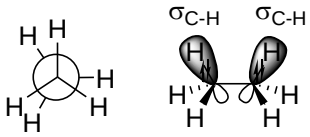
của valin tương ứng là 2,32 và 9,62. Dự đoán dạng tồn tại và giải thích trình tự ra khỏi cột tách của lysin, acid aspatic và valin.

Đáp án và hướng dẫn chấm Câu I

I.1. Phân tích cấu dạng xen kẽ và che khuất của etan: *Tổng: 4/8 điểm*



Cấu dạng xen kẽ của etan



Cấu dạng che khuất của etan

Thí sinh vẽ được cấu dạng xen kẽ và che khuất thì được 2/8 điểm (mỗi cấu dạng đúng được 1/8 điểm).

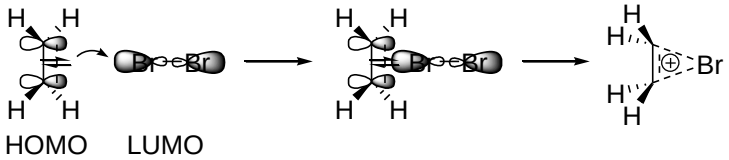
Thí sinh có thể giải thích bằng tương tác của các nguyên tử giống nhau với nhau.

Như trên giản đồ, cấu dạng xen kẽ của etan có sự tương tác bền hoá giữa cặp e trên liên kết σ_{C-H} với orbital trống σ^*_{C-H}. Trong khi đó, ở cấu dạng che khuất xuất hiện tương tác đẩy giữa 2 cặp e trên 2 liên kết σ_{C-H}. Vì thế cấu dạng xen kẽ bền hơn cấu dạng che khuất.

Thí sinh giải thích được sự xen phủ $\sigma_{C-H} - \sigma^*_{C-H}$ ở cấu dạng xen kẽ, tương tác đẩy $\sigma_{C-H} - \sigma_{C-H}$ ở cấu dạng che khuất thì được 1/8 điểm, từ đó kết luận được cấu dạng xen kẽ bền hơn cấu dạng che khuất thì được 1/8 điểm.

I.2. *Tổng: 7/8 điểm*

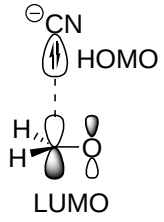
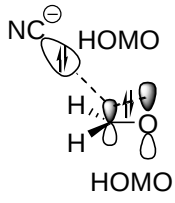
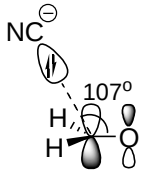
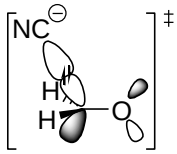
- Phản ứng cộng hợp Br_2 vào etilen theo cơ chế cộng A_E, ở đó etilen đóng vai trò nucleophil, mang cặp e_π tấn công vào orbital σ* trống của phân tử Br_2. Vì thế hướng tấn công vuông góc với trục liên kết σ_{C-C} để xen phủ đạt cực đại.



Thí sinh chỉ ra được cơ chế cộng hợp A_E thì được 1/8 điểm, vẽ được giản đồ orbital (không phải ghi HOMO/LUMO) thì được 1/8 điểm.

Thí sinh có thể giải thích do tương tác với orbital p trống của Br+ với các orbital p của liên kết pi.

- Phản ứng cộng hợp CN^- vào C=O theo cơ chế cộng A_N, ở đó CN^- đóng vai trò nucleophil, mang cặp e tự do tấn công vào orbital $\pi^*_{C=O}$. Tuy rằng sự xen phủ đạt cực đại khi CN^- tấn công đồng trục với orbital p của nguyên tử C trong liên kết C=O, tạo thành góc 90° so với liên kết σ_{C-O}. Tuy nhiên, hướng tấn công trực diện này gặp lực đẩy của cặp e trên liên kết $\pi_{C=O}$. Tổ hợp hai hiệu ứng này làm lệch góc tấn công thành góc 107 độ.

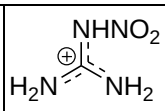
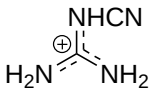
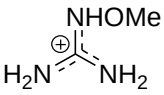
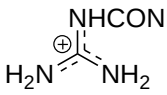
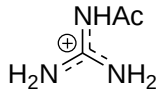
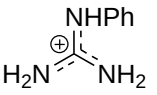
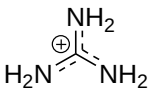
			
Hướng tương tác xen phủ cực đại $n - \pi^*_{C=O}$	Tương tác đẩy $n - \pi_{C=O}$	Hiệu ứng tổng	Trạng thái chuyển tiếp

Thí sinh chỉ ra được cơ chế cộng hợp A_N thì được 1/8 điểm; vẽ và chỉ ra được tương tác xen phủ cực đại $n - \pi^*_{C=O}$ thì được 1/8 điểm; vẽ và chỉ ra được tương tác đẩy $n - \pi_{C=O}$ thì được 1/8 điểm; vẽ được giản

đồ orbital tổng thì được 1/8 điểm và đưa đến kết luận hiệu ứng tổng tạo thành góc tấn công 107° thì được 1/8 điểm.

Thí sinh có thể giải thích do nguyên tử oxi giầu electron tạo lực đẩy với tác nhân CN- làm sai lệch góc tương tác.

I.3. Trên cơ sở hiệu ứng hút e nên gán được giá trị pK_a tương ứng như sau: *Tổng: 7/8 điểm*

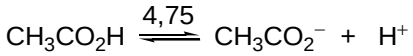
ion	 **6**	 **5**	 **2**	 **3**	 **7**	 **4**	 **1**
pKa	–0,9	–0,4	7,5	7,9	8,33	10,8	14,5

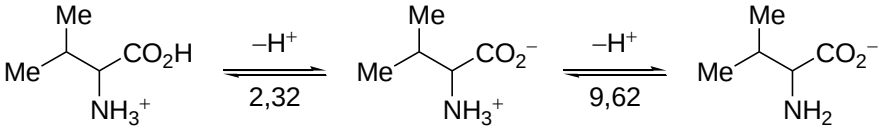
Thí sinh chỉ ra được 1 giá trị pK_a ứng với mỗi công thức ion đúng thì được 1/8 điểm.

I.4. *Tổng: 14/8 điểm*

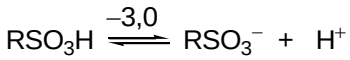
I.4.1 Xét cân bằng ion và dự đoán các giá trị pK_a chưa biết dựa trên cấu trúc phân tử: *6/8 điểm*

- Xét các cân bằng ion trong dung dịch của các acid đã biết giá trị pK_a: *2/8 điểm*



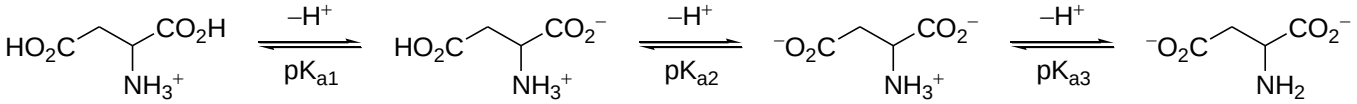


Hệ polymer sẽ có pK_a gần với *p*-TsOH (–3,0) do có cấu trúc tương tự:



- Trên cơ sở cấu tạo phân tử tương quan với các giá trị pK_a của acid acetic, valin, ta có thể dự đoán các giá trị pK_a của acid aspatic, lysin và hệ polyme như sau:

Đối với acid aspatic:



Thí sinh viết được cân bằng ion này thì được 1/8 điểm.

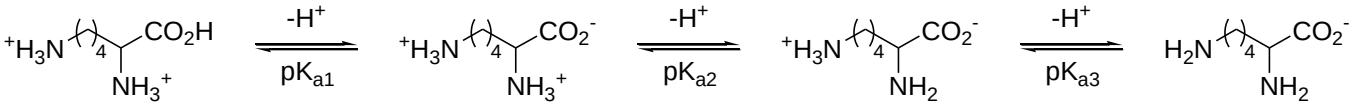
Nấc phân li của nhóm $-CO_2H$ thứ nhất chịu hiệu ứng cảm ứng hút e của nhóm $-NH_3^+$ ở vị trí α tương tự valin. Vì thế có thể dự đoán $pK_{a1} \sim 2,3$ (thực tế là 1,88)

Nấc phân li của nhóm $-CO_2H$ thứ hai vẫn chịu hiệu ứng cảm ứng hút e của nhóm $–NH_3^+$ ở vị trí β nên yếu hơn nấc thứ nhất, nhưng lại mạnh hơn của acid acetic. Vì thế có thể dự đoán $2,3 < pK_{a2}$ (thực tế là 3,65) < 4,7.

Nấc phân li của nhóm $-NH_3^+$ tương tự nấc thứ 2 của valin. Vì thế có thể dự đoán $pK_{a3} \sim 9,6$ (thực tế là 9,6).

Thí sinh dự đoán được đúng ít nhất hai giá trị pK_{a1} và pK_{a2} của acid aspatic thì được 1/8 điểm.

Đối với lysin:



Thí sinh viết được cân bằng ion này thì được 1/8 điểm.

Nấc phân li của nhóm $–CO_2H$ chịu hiệu ứng cảm ứng hút e của nhóm $-NH_3^+$ ở vị trí α tương tự valin. Vì thế có thể dự đoán $pK_{a1} \sim 2,3$ (thực tế là 2,18)

Nấc phân li của nhóm $-NH_3^+$ thứ nhất tương tự nấc thứ 2 của valin. Vì thế có thể dự đoán pK_{a2} ~ 9,6 (thực tế là 9,12).

Nấc phân li của nhóm $-NH_3^+$ thứ hai yếu hơn nấc thứ nhất, nhưng lại mạnh hơn nước. Vì thế có thể dự đoán 9,6 < pK_{a3} (thực tế là 10,53) < 14.

Thí sinh dự đoán được đúng ít nhất hai giá trị pK_{a2} và pK_{a3} của lysin thì được 1/8 điểm.

I.4.2 Xét dạng tồn tại chủ yếu của hệ ở pH=6,0: *4/8 điểm*

Đối với valin:

Như vậy, ở pH=6,0 gần điểm đẳng điện của valin (pI=(2,32+9,62)/2=5,97), nên phân tử valin chủ yếu ở dạng trung hòa.

Thí sinh chỉ ra đúng dạng tồn tại chủ yếu của valin ở pH=6 là ở dạng trung hòa thì được 1/8 điểm.

Đối với acid aspatic:

Điểm đẳng điện của acid aspatic có thể được dự đoán như sau: (2,3+2,3)/2=2,3 <pI(Asp)=(pK_{a1}+pK_{a2})/2 <(2,3+4,7)/2 =3,5; Như vậy, giá trị 2,3< pI(Asp) <3,5, suy ra ở pH=6,0 thì acid aspatic tồn tại chủ yếu ở dạng $^-O_2CCH_2(NH_3^+)CO_2^-$ mang điện âm (-1).

Thí sinh chỉ ra đúng dạng tồn tại chủ yếu của acid aspatic ở pH=6 là ở dạng anion thì được 1/8 điểm.

Đối với lysin:

Điểm đẳng điện của lysin có thể được dự đoán như sau: (9,6+9,6)/2=9,6 <pI(Lys)=(pK_{a2}+pK_{a3})/2 <(9,6+14)/2 =11,8; Như vậy, giá trị 9,6< pI(Lys) <11,8, suy ra ở pH=6,0 thì lysin tồn tại chủ yếu ở dạng $^+H_3N(CH_2)_4CH(NH_3^+)CO_2^-$ mang điện dương (+1).

Thí sinh chỉ ra đúng dạng tồn tại chủ yếu của acid lysin ở pH=6 là ở dạng cation thì được 1/8 điểm.

Đối với hệ polyme:

Do pK_a ~ -3,0 nên ở pH=6,0 thì pha polyme rắn chủ yếu tồn tại ở dạng polianion $(R\text{-}SO_3^-)_n$.

Thí sinh chỉ ra đúng dạng tồn tại chủ yếu của pha polime rắn ở pH=6 là ở dạng polianion hoặc anion thì được 1/8 điểm.

I.4.3 Dự đoán và giải thích trình tự ra khỏi cột tách của lysin, acid aspatic và valin: *4/8 điểm*

- Acid aspatic chủ yếu tồn tại ở dạng ion âm $^-O_2CCH_2(NH_3^+)CO_2^-$ trong khi pha polyme rắn cũng chủ yếu ở dạng polianion $(R\text{-}SO_3^-)_n$ nên chủ yếu có tương tác đẩy với acid aspatic. Vì thế phân đoạn đầu tiên sẽ chủ yếu thu được acid aspatic;
- Valin chủ yếu tồn tại ở dạng trung hòa $(CH_3)_2CH(NH_3^+)CO_2^-$ trong khi pha polyme rắn chủ yếu ở dạng polianion $(R\text{-}SO_3^-)_n$ nên tương tác hút-đẩy cân bằng với valin. Vì thế phân đoạn thứ hai sẽ chủ yếu thu được valin;
- Lysin chủ yếu tồn tại ở dạng ion dương $^+H_3N(CH_2)_4CH(NH_3^+)CO_2^-$ trong khi pha polyme rắn chủ yếu ở dạng polianion $(R\text{-}SO_3^-)_n$ nên chủ yếu có tương tác hút với lysin. Vì thế lysin sẽ bị giữ trên pha rắn lâu nhất và sẽ nhận được ở phân đoạn 3.

*Thí sinh chỉ ra đúng tương tác của pha polyme rắn với mỗi acid được 1/8 điểm (tổng 3 tương tác là 3x1/8 điểm). Từ đó, thí sinh kết luận đúng trình tự thu được các acid ở ba phân đoạn thì được 1/8 điểm. (Lưu ý, nếu thí sinh không làm các ý **I**.4.1, I.4.2 mà chỉ lập luận đúng **I**.4.3 thì vẫn cho đủ điểm của mục **I**.4.3)*

Thí sinh viết được phương trình phân ly, chỉ rõ được mỗi dạng tồn tại của mỗi phân tử, polime thì được 0.25 điểm (nếu chỉ làm một trong 2 ý thì được 0.125 điểm một ý).

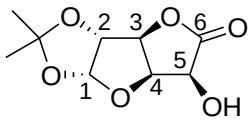
Chỉ ra tương tác của từng chất với polime thì được 0.125 điểm

Chỉ ra từng thứ tự phân đoạn của mỗi chất thì được 0.125 điểm một chất

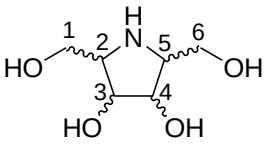
Câu II *(3,0 điểm)*

II.1. Mỗi hợp chất trong số 10 đồng phân lập thể của một dẫn xuất đường có thể được tổng hợp qua quá trình gồm nhiều bước, đi từ glucuronolacton **8**D hoặc đồng phân đối quang **8**L của nó. Trong quá trình

chuyển hoá này, cấu hình của cacbon số 4 không thay đổi, nhưng cấu hình của cacbon số 2, 3, 5 có thể thay đổi tuỳ vào điều kiện phản ứng cụ thể.



8D



các sản phẩm có cấu trúc lập thể xác định

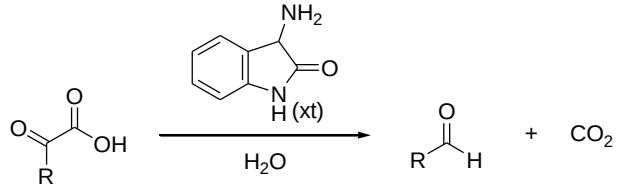
a. Vẽ cấu trúc của hợp chất **8**L.

b. Vẽ cấu trúc của 10 sản phẩm có thể được tổng hợp từ **8**D và **8**L.

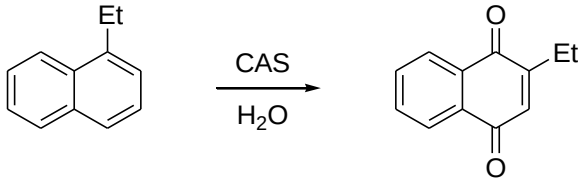
c. Về lí thuyết, 4 sản phẩm có thể được tạo thành từ cả **8**D và **8**L. Xác định (có giải thích) 4 sản phẩm này.

II.2. Đề xuất cơ chế hình thành sản phẩm cho mỗi quá trình sau:

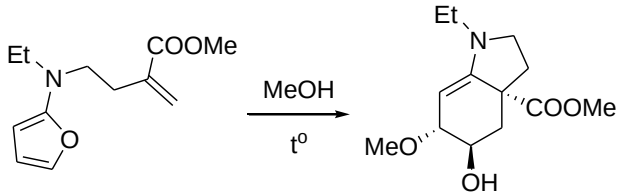
a.



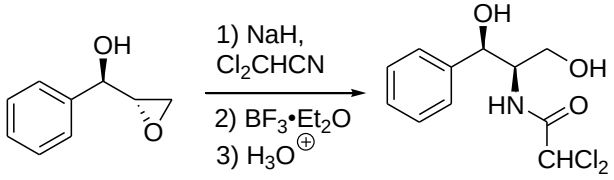
b.



c.



d.



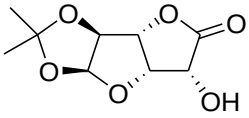
II.3. Cho $CH_3C{\equiv}CH$, aceton và hydroxylamin phản ứng với nhau trong môi trường kiềm, dung môi DMSO tạo thành 2 chất trung gian **9a** và **9b** có cùng công thức phân tử $C_6H_{11}NO$. Trong điều kiện phản ứng, hai chất **9a** và **9b** tự chuyển thành hai chất có tính thơm **9c** và **9d** tương ứng có cùng công thức phân tử C_6H_9N. Cho **9c** phản ứng với MeMgCl, sau đó thêm $BrCH_2CO_2Et$ vào hỗn hợp phản ứng thì thu được chất hữu cơ **10**. Cho **9d** phản ứng với $KHCO_3$ và $BrCH_2CO_2Et$ thu được chất hữu cơ **11**.

Vẽ công thức cấu tạo của các chất **9a**, **9b**, **9c**, **9d**, **10** và **11**.

Đáp án và hướng dẫn chấm Câu II

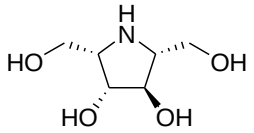
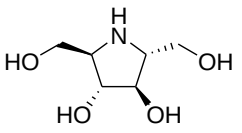
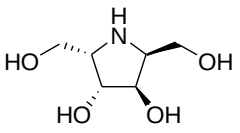
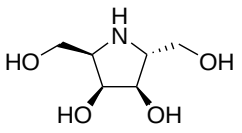
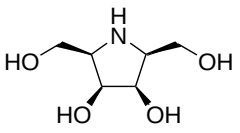
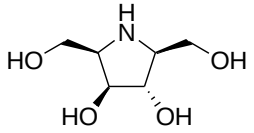
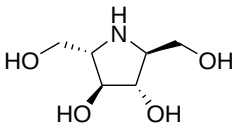
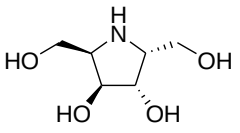
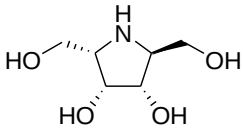
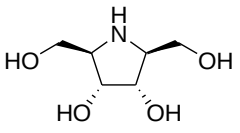
II.1. *Tổng: 10/8 điểm*

a. **8**L là đối quang của **8**D nên có cấu trúc như sau: *1/8 điểm*



Thí sinh vẽ đúng cấu trúc của hợp chất **8**L *thì được 1/8 điểm.*

b. Các đồng phân bao gồm: *5/8 điểm*

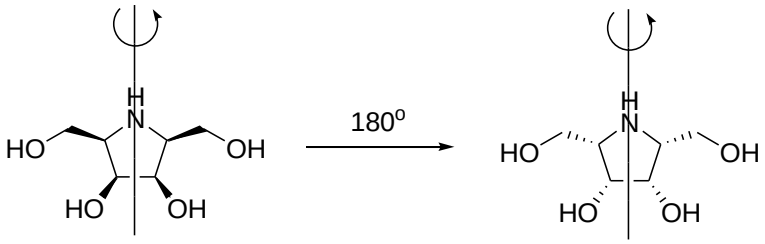
<table>
<tr><td>
S1</td><td>
S2</td><td>
S3</td><td>
S4</td><td>
S5</td></tr>
<tr><td>
S6</td><td>
S7</td><td>
S8</td><td>
S9</td><td>
S10</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Cặp đối quang</td><td rowspan="2">Cặp đối quang</td><td rowspan="2">Cặp đối quang</td><td>Cặp đối quang</td><td>Đồng phân meso</td></tr>
<tr><td colspan="2">Được điều chế cả từ 8D hay 8L</td></tr>
</table>

Thí sinh vẽ được mỗi cặp đối quang thì được 1/8 điểm (tổng 4/8 điểm) và hai đồng phân meso được 1/8 điểm. Nếu thí sinh vẽ thừa do không loại các trường hợp trùng nhau thì chấm điểm như sau: giả sử như vẽ được 16 công thức thì chỉ tính 10 công thức đúng nhân với (5/8)/16 điểm.

c. *4/8 điểm*

Bốn hợp chất được tạo thành cả từ **8**D hay **8**L là bốn hợp chất S4, S5, S9, S10. Do có thể thay đổi cấu hình ở các tâm lập thể C2, C3 và C5 nhưng không thay đổi cấu hình lập thể của C4 hay lập thể của C4 là xác định theo chất đầu là **8**D hay **8**L. Với 10 hợp chất ở trên, khi quay các chất 180° quanh trục thẳng đứng ta có kết quả sau:

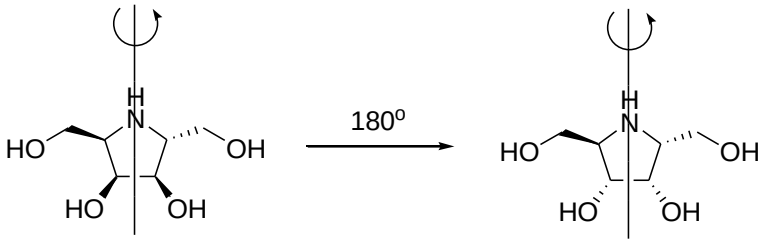
- Với đồng phân *meso* thứ nhất (S5):



Có thể được điều chế từ **8**D Có thể được điều chế từ **8**L

Thí sinh chỉ ra đúng đồng phân meso được tạo bởi cả 8D và 8L thì được 1/8 điểm.

- Với đồng phân S4:



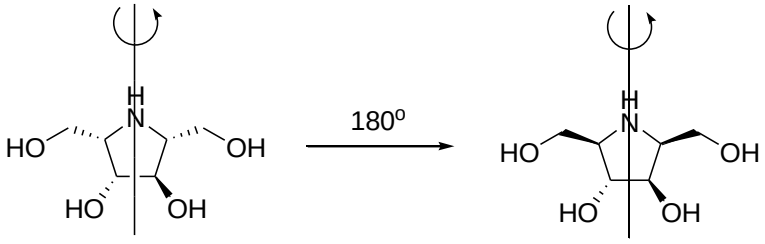
Có thể được điều chế từ **8**D Có thể được điều chế từ **8**L

Thí sinh chỉ ra đúng đồng phân S4 (hoặc S9, S10) được tạo bởi cả 8D và 8L thì được 1/8 điểm.

- Các hợp chất S9, S10 cũng cho kết quả tương tự.

Thí sinh chỉ ra đúng hai đồng phân còn lại S9, S10 được tạo bởi cả 8D và 8L thì được 2x1/8 điểm.

- Với sáu hợp chất còn lại thì kết quả không như vậy, chẳng hạn với S1:

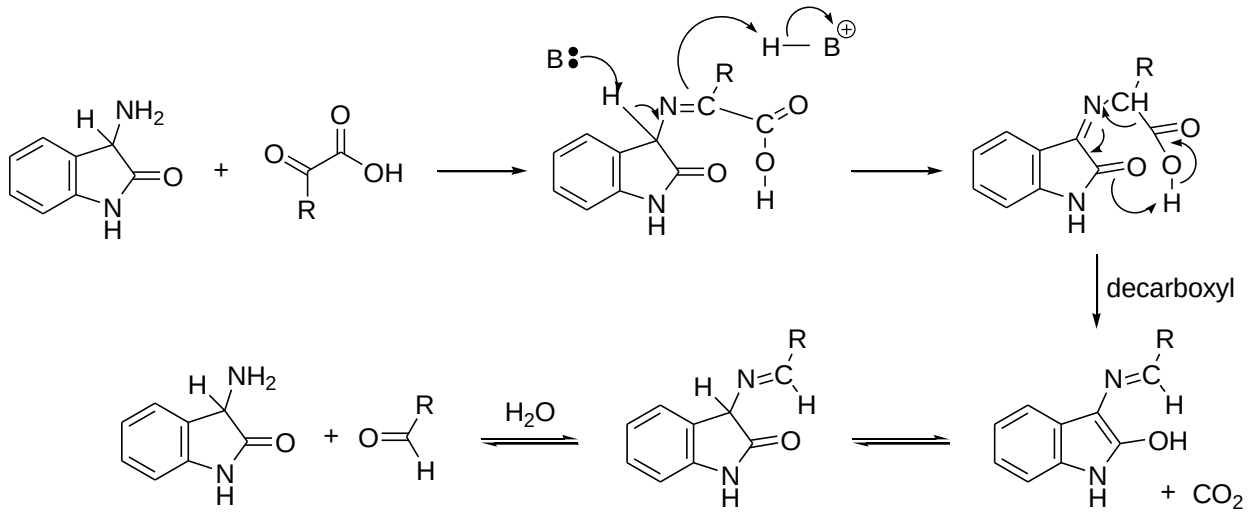


Có thể được điều chế từ **8**D Không thể được điều chế từ **8**L

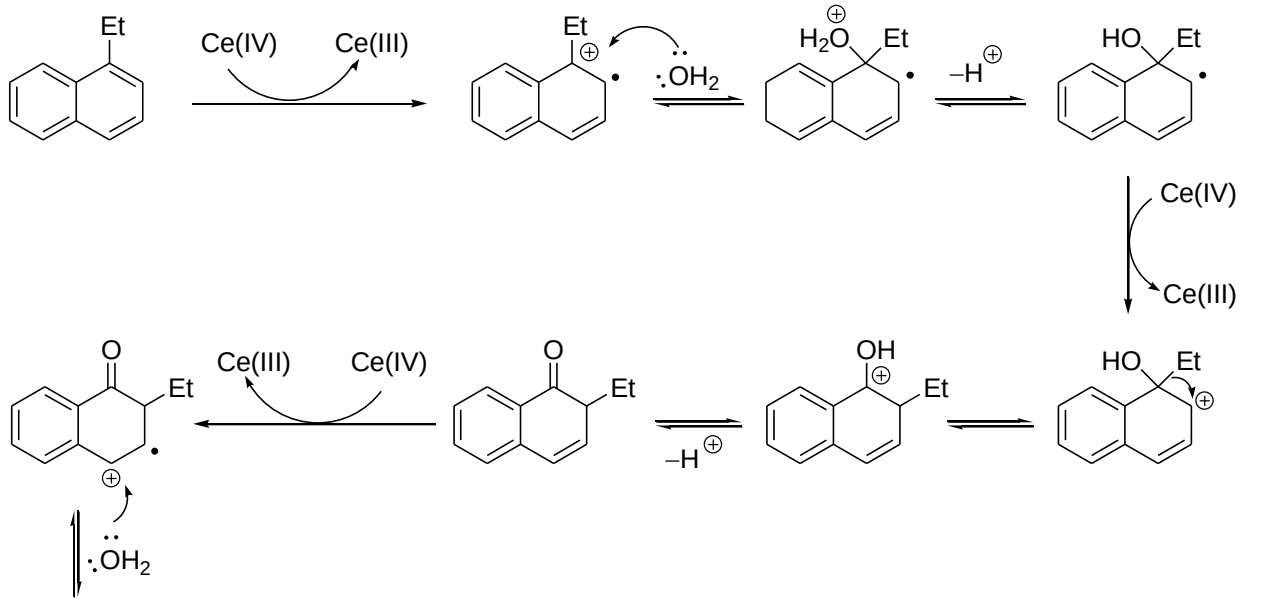
II.2. *Tổng: 8/8 điểm*

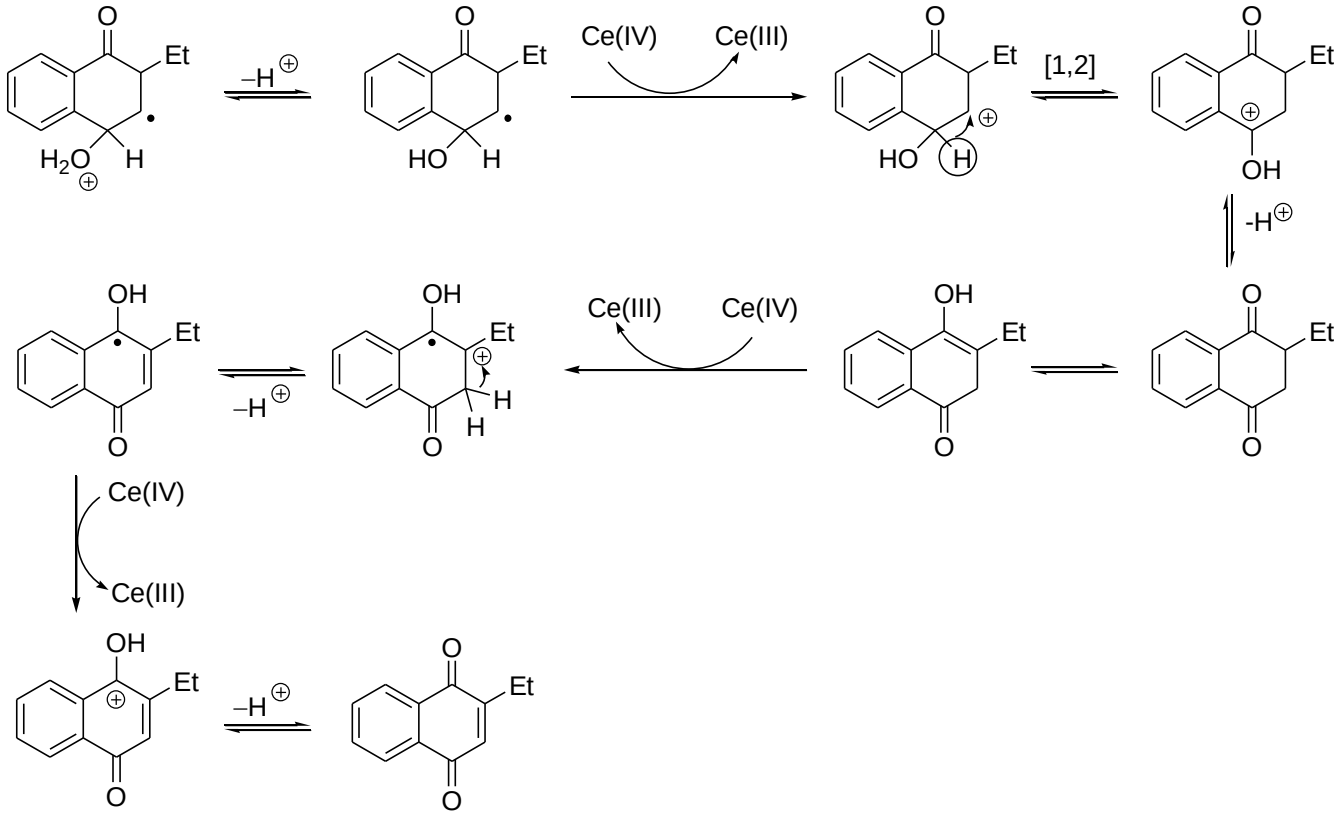
Thí sinh đề xuất được cơ chế hợp lí cho mỗi cơ chế thì được 2/8 điểm cho một cơ chế. Một cơ chế được xem là hợp lí khi thỏa mãn hai điều kiện sau: (1) sử dụng hết các tác nhân, điều kiện cho trong phản ứng và đi qua các phản ứng hoặc dạng chất trung gian đã đã được công nhận; (2) không có sự xung đột môi trường với tác nhân và chất trung gian: cụ thể phản ứng trong môi trường base mạnh thì không sinh ra H^+; trong môi trường acid mạnh thì không sinh ra carbanion.
Nếu vi phạm mỗi điều kiện này thì trừ đi 1/8 điểm tương ứng.

a. Cơ chế đề xuất: *2/8 điểm*

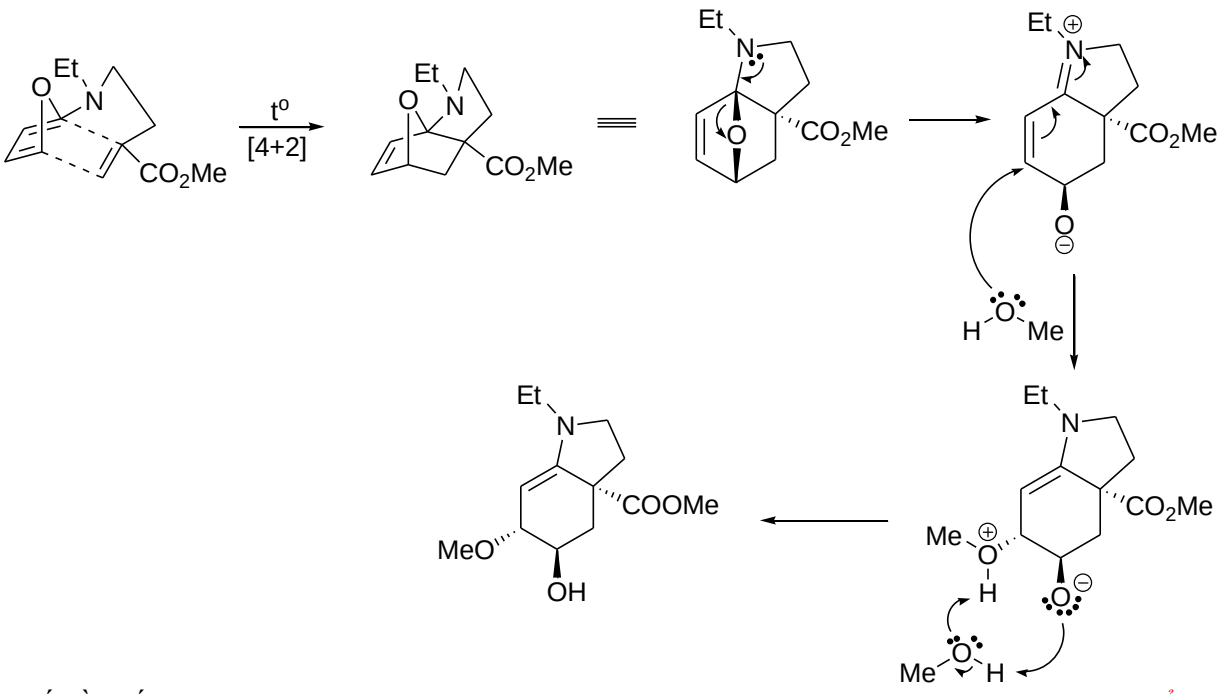


b. Cơ chế đề xuất: *2/8 điểm*

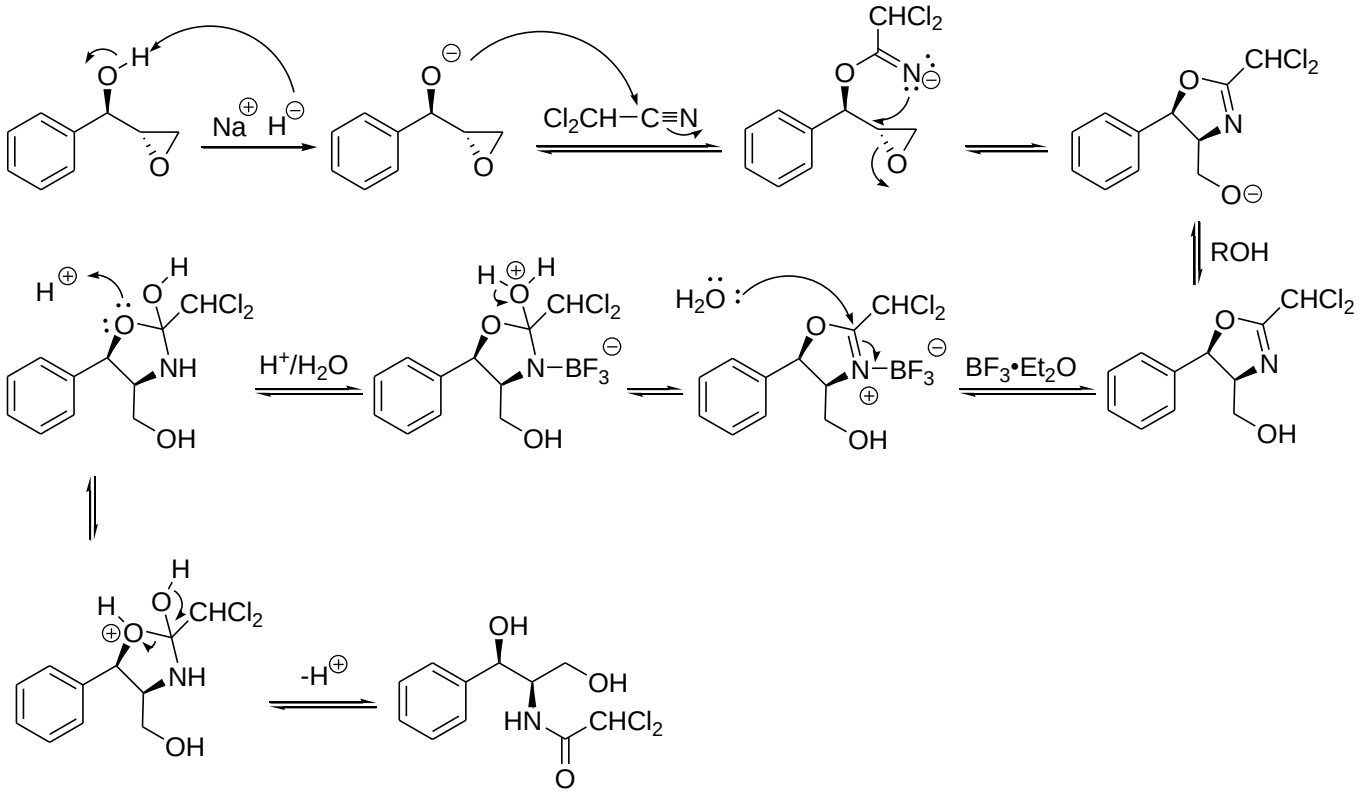



O
Et
–H⊕
H2O⊕
H
HO
Ce(IV)
Ce(III)
[1,2]
OH
-H⊕
Ce(III)
Ce(IV)
Ce(IV)
Ce(III)

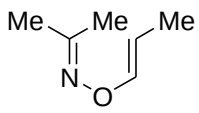
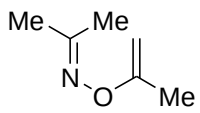
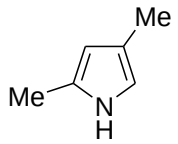
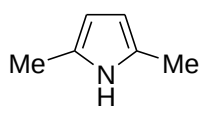
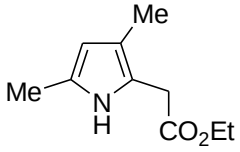
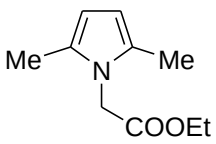
c. Cơ chế đề xuất: *2/8 điểm*



d. Cơ chế đề xuất: *2/8 điểm*

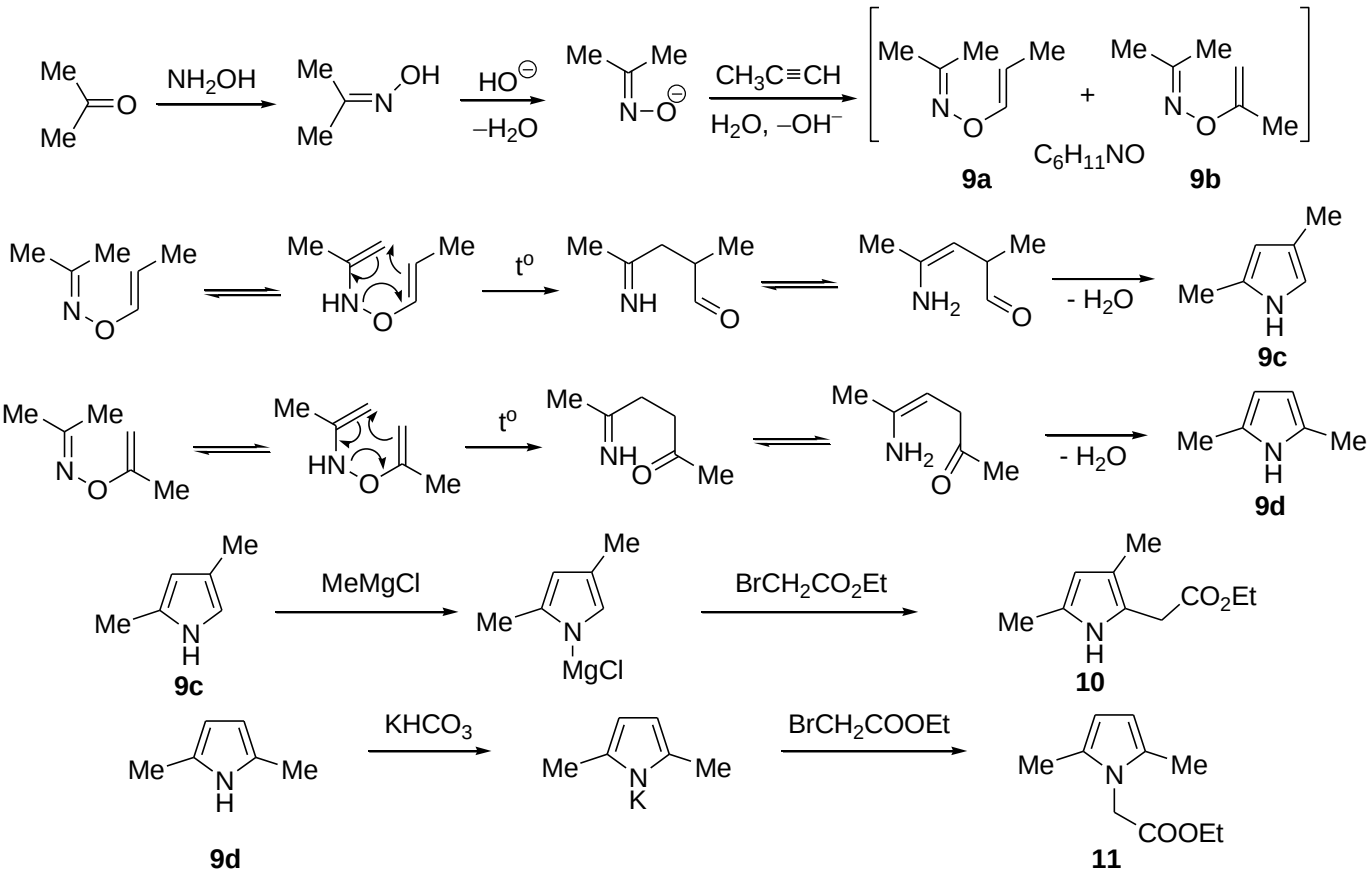


II.3 *Tổng 6/8 điểm*

					
9a	**9b**	**9c**	**9d**	**10**	**11**

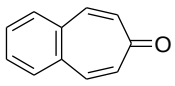
*Thí sinh vẽ đúng mỗi công thức cấu tạo được **9a**, **9b**, **9c**, **9d**, **10** hay **11** thì được 1/8 điểm/công thức.*

Giải thích sự hình thành các sản phẩm: (Không tính điểm)



Câu III *(3,0 điểm)*

III.1. Nhiều hợp chất thiên nhiên chứa nhân tropon có hoạt tính sinh học phong phú.



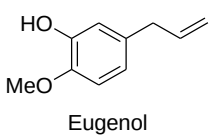
12

a. Từ benzen và các chất cần thiết chứa không quá 3 nguyên tử cacbon trong phân tử, đề xuất sơ đồ (có điều kiện phản ứng) tổng hợp 4,5-benzotropon (**12**).

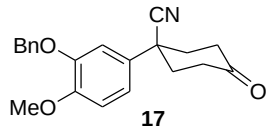
b. Khử hoá **12** bằng $LiAlH_4$ rồi metyl hoá sản phẩm tạo thành bằng hệ NaH và MeI, thu được chất **13**. Hợp chất **13** phản ứng với MeMgI tạo thành hai đồng phân **15** và **16** (phân tử khối bằng 156). Quá trình chuyển hóa này đi qua tiểu phân trung gian **14**. Sau đó, **14** tiếp tục phản ứng tạo thành **15** và **16**.

Vẽ công thức cấu tạo của **13**, **14**, **15** và **16**. Giải thích sự hình thành **14**.

III.2. Eugenol là hợp chất thiên nhiên có nhiều ứng dụng trong tổng hợp hữu cơ và dược phẩm.



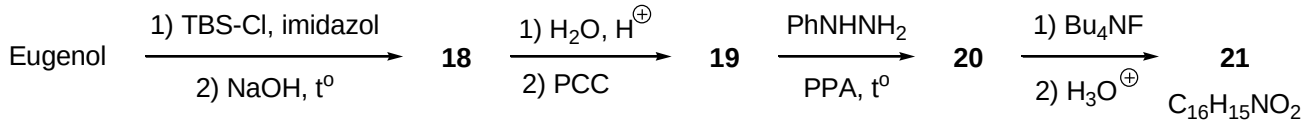
Eugenol



17

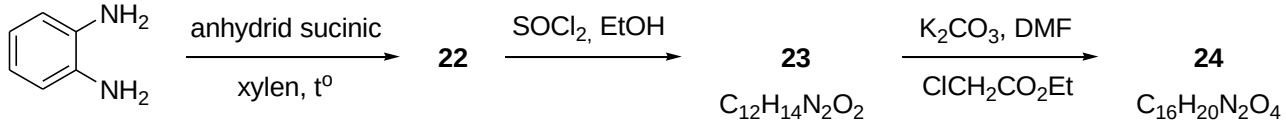
a. Hợp chất **17** là sản phẩm trung gian trong tổng hợp Afrilo, một chất ức chế enzym GSK phosphatase. Từ eugenol, hãy đề xuất sơ đồ (có điều kiện phản ứng) tổng hợp chất **17**.

b. Cũng từ eugenol, người ta đã tổng hợp được hợp chất **21** theo sơ đồ chuyển hoá sau:



Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **18** đến **21**.

III.3. Các hợp chất dị vòng từ **22** đến **24** được điều chế theo sơ đồ sau:



Cho biết quy trình điều chế chất **22** từ *o*-phenylendiamin và quy trình điều chế chất **24** từ chất **23** như sau:

- *Điều chế chất* **22**: Đun hồi lưu *o*-phenylendiamin, anhydrid sucinic và xylen trong 3 giờ. Làm lạnh, gạn lấy kết tủa đem hòa tan trong dung dịch HCl 1 M ở 60 °C. Làm nguội và lọc bỏ phần cặn, thu lấy dịch lọc

chứa chất tan (hữu cơ) **X**. Sau đó xử lí dịch lọc này bằng NaOAc đến pH = 6 thì kết tủa màu trắng được tạo thành. Lọc lấy kết tủa, làm khô thu được sản phẩm **22**.

- *Điều chế chất* **24**: Tiến hành phản ứng giữa chất **23**, K_2CO_3 khan và $ClCH_2CO_2Et$ trong dung môi DMF khan, ở điều kiện khan (sục khí N_2 kết hợp với ngăn hơi ẩm bằng CaO). Khi phản ứng kết thúc, thu lấy hợp chất **24**.

a. Vẽ công thức cấu tạo của các chất **22**, **23** và **24**.

b. Hãy giải thích và vẽ công thức cấu tạo của chất tan **X**.

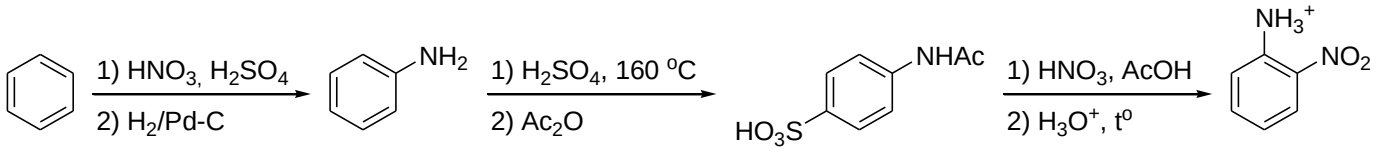
c. Hãy cho biết vai trò của K_2CO_3 khan trong quá trình điều chế chất **24**. Tại sao trong quá trình này, phải tiến hành phản ứng trong điều kiện khan?

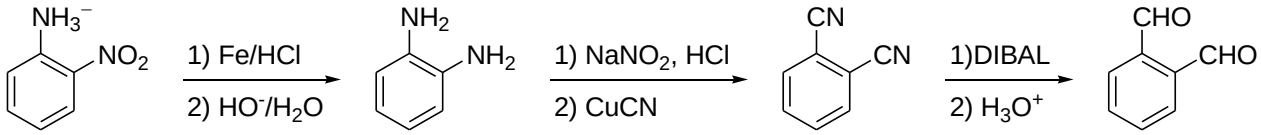
Đáp án và hướng dẫn chấm Câu III

III.1. *Tổng 8/8 điểm*

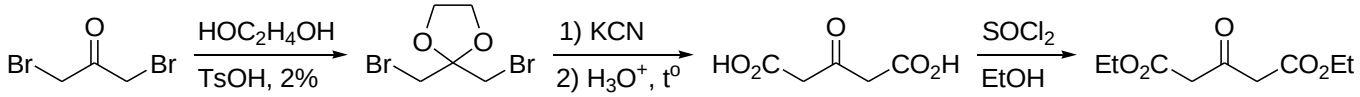
a. Đề xuất sơ đồ tổng hợp **12:** *4/8 điểm*

- *Tổng hợp andehyd phtalic:*

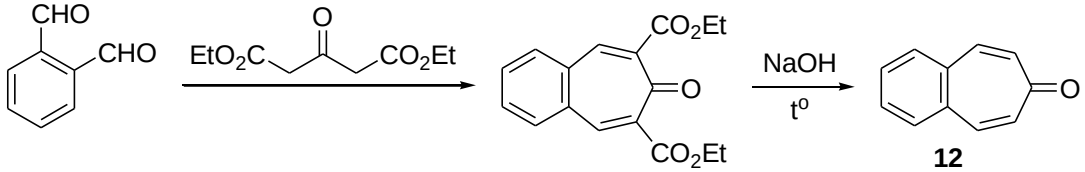




- *Tổng hợp dietyl 3-oxopentanedioat:*



- *Tổng hợp 4,5-benzotropon (**12**):*

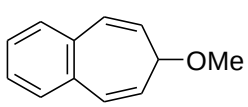
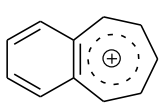
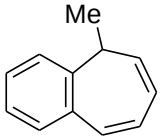
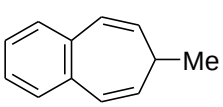


12

*Thí sinh đề xuất được sơ đồ tổng hợp **12** hợp lí thì được 4/8 điểm. Sơ đồ tổng được xem là hợp lí khi thỏa mãn các điều kiện sau: (1) sử dụng các phản ứng được công nhận và hóa chất bài cho; (2) chất tạo thành sau mỗi phản ứng đúng; (3) phản ứng phải có tính chọn lọc tương đối (thí dụ: phản ứng có sẵn nhóm thế trên nhân benzen định hướng meta như CN thì không chấp nhận dùng để điều chế sản phẩm thế ortho hay para, phản ứng cộng hợp H-X vào anken nếu không có peroxide thì không chấp nhận sản phẩm nghịch Markovnikov.*

Nếu vi phạm điều kiện (1) hoặc (2) thì trừ đi 2/8 điểm tương ứng cho mỗi lần vi phạm. Nếu vi phạm điều kiện (3) thì trừ đi 1/8 điểm tương ứng cho mỗi lần vi phạm.

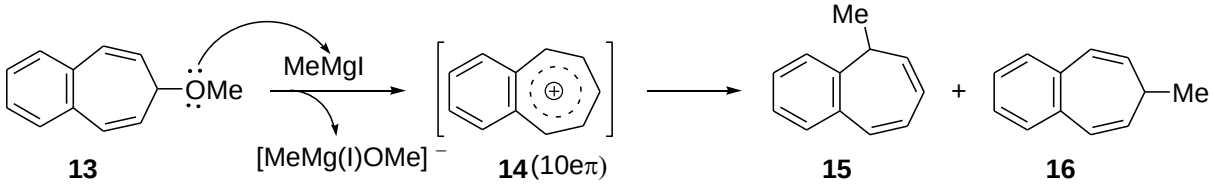
b. *4/8 điểm*

 **13**	 **14**	 **15**	 **16**

*Thí sinh vẽ đúng mỗi công thức cấu tạo của **13, 15** hay **16** thì được 1/8 điểm/công thức.*

Cation **14** thỏa mãn điều kiện thơm 4x2 + 2 = 10 eπ theo Huckel. Trong quá trình chuyển hoá **13** qua **14**, MeMgI đóng vai trò acid Lewis hỗ trợ tách nhóm MeO^- tạo thành tiểu phân **14** có tính thơm.

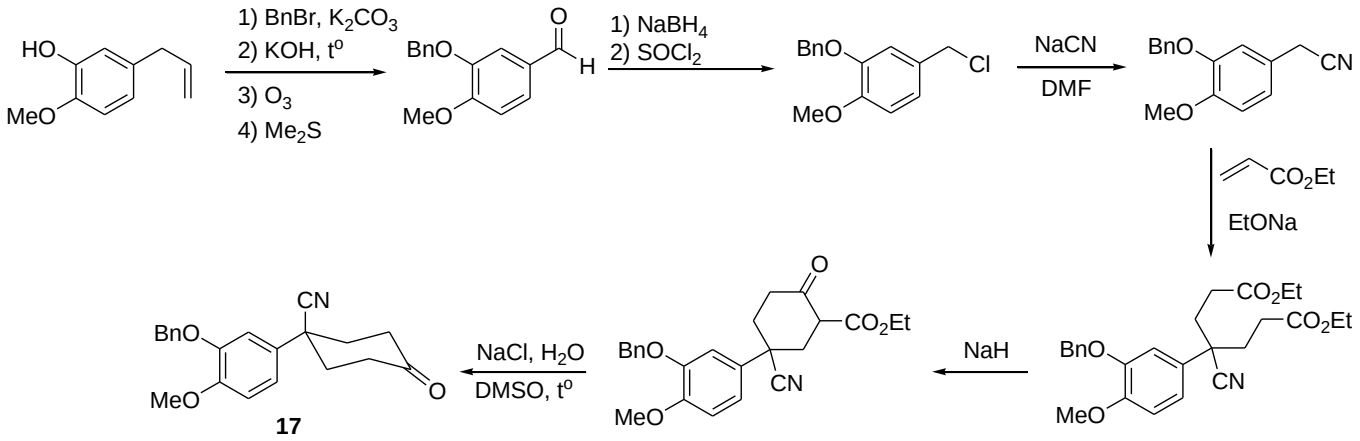
*Thí sinh giải thích được sự hình thành **14** do tạo cation trung gian thơm và vẽ đúng CTCT của **14** thì được 1/8 điểm. Nếu chỉ vẽ công thức cấu tạo của **14** mà không giải thích thì không cho điểm.*



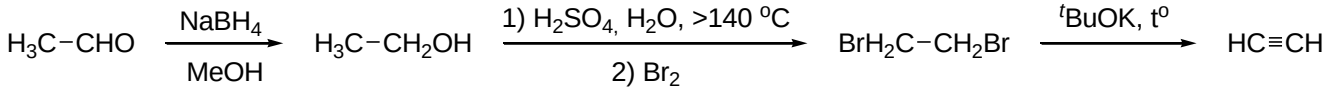
13 **14** (10eπ) **15** **16**

III.2 *Tổng: 8/8 điểm*

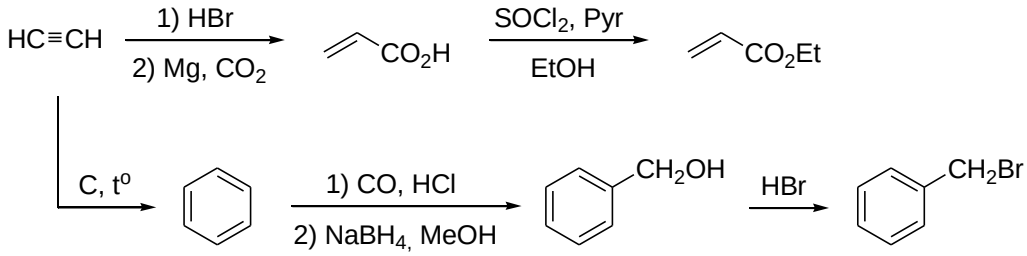
a. Đề xuất sơ đồ tổng hợp **17** như sau: *4/8 điểm*



Tổng hợp các tác nhân:



(MeCHO lấy từ phản ứng ozon phân trên.)

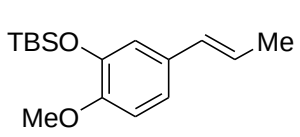
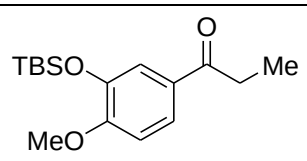
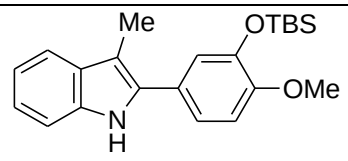
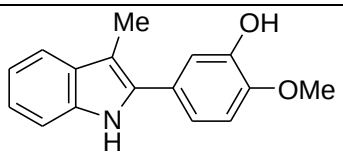


*Thí sinh đề xuất được sơ đồ tổng hợp **17** hợp lí thì được 4/8 điểm. Sơ đồ tổng được xem là hợp lí khi thỏa mãn các điều kiện sau: (1) sử dụng các phản ứng được công nhận và hóa chất bài cho; (2) chất tạo thành sau mỗi phản ứng đúng; (3) phản ứng phải có tính chọn lọc tương đối (thí dụ: phản ứng có sẵn nhóm thế trên nhân benzen định hướng meta như CN thì không chấp nhận dùng để điều chế sản phẩm thế ortho hay para, phản ứng cộng hợp H-X vào anken nếu không có peroxide thì không chấp nhận sản phẩm nghịch Markovnikov).*

Nếu vi phạm điều kiện (1) hoặc (2) thì trừ đi 2/8 điểm tương ứng cho mỗi lần vi phạm. Nếu vi phạm điều kiện (3) thì trừ đi 1/8 điểm tương ứng cho mỗi lần vi phạm.

Không cần sơ đồ tổng hợp các tác nhân (Ethyl acrylate và benzyl bromide) vẫn cho đủ điểm.

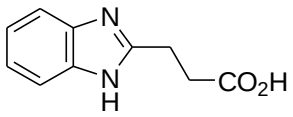
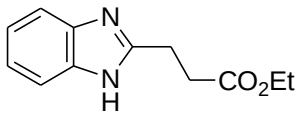
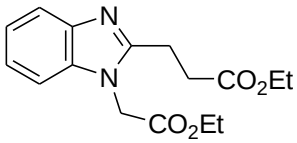
b. *4/8 điểm*

 **18**	 **19**	 **20**	 **21**

*Thí sinh vẽ đúng mỗi công thức cấu tạo của **18**, **19**, **20** hay **21** thì được 1/8 điểm/công thức.*

III.3 *Tổng 8/8 điểm*

a. *3/8 điểm*

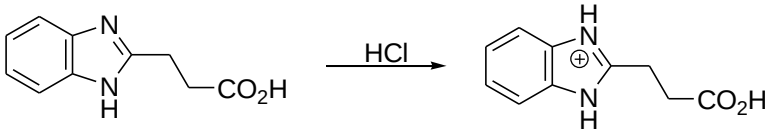
		
22	**23**	**24**

*Thí sinh vẽ đúng mỗi công thức cấu tạo của **22**, **23** hay **24** thì được 1/8 điểm/công thức.*

Hợp chất 22 viết dưới dạng muối vẫn cho đủ điểm

b. *2/8 điểm*

Đây là quá trình tinh chế dựa trên phản ứng acid/base. Chất **22** hình thành lẫn với tạp chất (có thể là sản phẩm oxi hoá phenylendiamin), khi proton hoá chuyển thành muối benzoimidazolium tan trong nước.

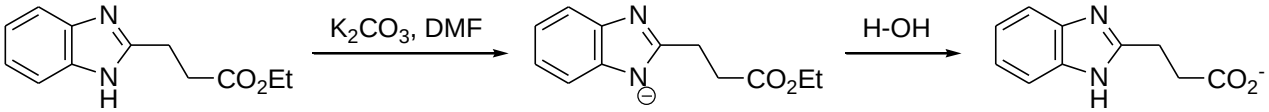


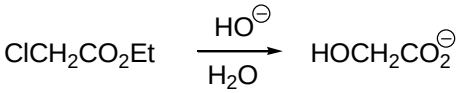
Thí sinh giải thích được phản ứng acid/base tạo thành muối tan trong nước và vẽ đúng công thức cấu tạo của muối benzoimidazolium thì được 2/8 điểm. Còn chỉ giải thích mà không viết cấu tạo, hoặc chỉ vẽ cấu tạo mà không giải thích thì chỉ được 1/8 điểm.

Nếu không giải thích mà chỉ vẽ phản ứng thì cũng được 2/8 điểm.

c. *3/8 điểm*

K_2CO_3 khan đóng vai trò base tách H^+ gắn với nguyên tử N trên vòng benzoimidazole, tạo thành tác nhân nucleophil cho phản ứng thế. K_2CO_3 và anion amid N^- đồng thời có tính base nên phản ứng cần được tiến hành ở điều kiện khan, tránh việc các chất này phản ứng với hydro linh động trong phân tử nước sinh ra HO^- và tạo trở lại nhân 1H-benzo[d]imidazole giảm mạnh tính nucleophil. Đồng thời, anion HO^- gây ra các phản ứng cạnh tranh như thủy phân este và thay thế Cl.





Thí sinh giải thích được vai trò của K_2CO_3 (hoặc viết phản ứng) để tách proton trên N của vòng benzoimidazol thì được 1/8 điểm.

Thí sinh giải thích được vai trò của việc làm khan (hoặc viết phản ứng) để tránh tạo thành HO^- thì được 1/8 điểm.

Thí sinh viết phản ứng hoặc chỉ ra được ảnh hưởng của HO^- đến hệ phản ứng thì được 1/8 điểm.

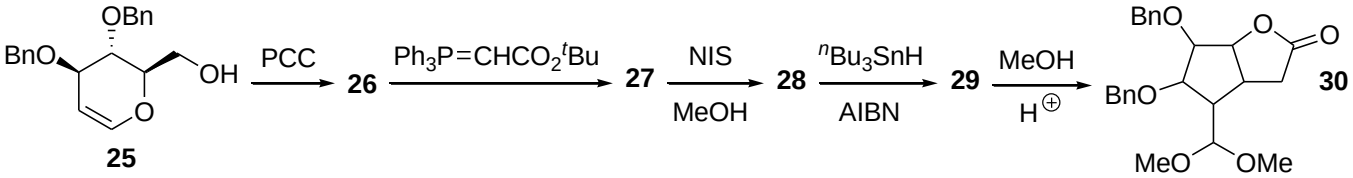
Sửa đổi thang điểm: Giải thích vai trò của K_2CO_3 thì được 0.25 điểm

Nếu nói vai trò của K_2CO_3 là dùng để bẫy HCl hay dùng để tăng tính Nucleophile vẫn cho đủ điểm

Vai trò của điều kiện khan (một trong 2 ý như đáp án cũ) đều được 0.125 điểm

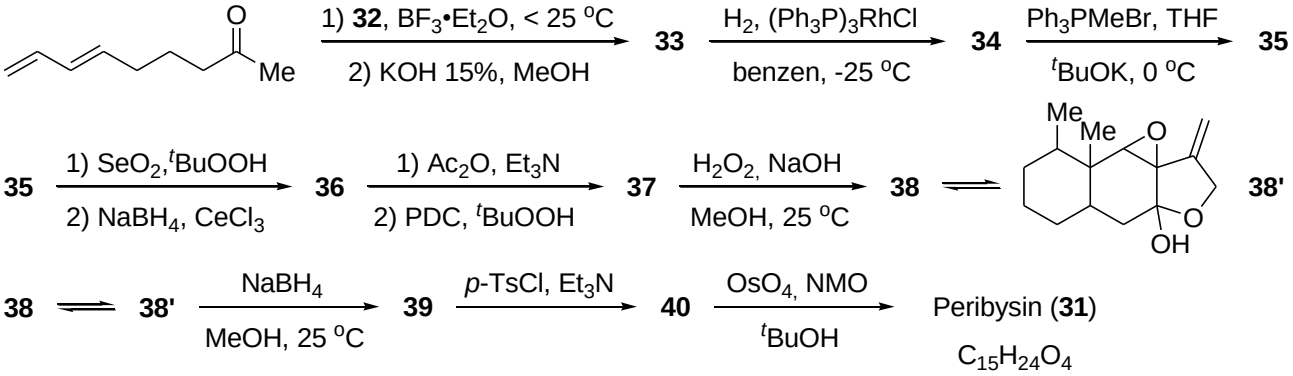
Câu IV *(3,0 điểm)*

IV.1. Từ chất **25** dưới đây, người ta điều chế được chất **30** theo sơ đồ chuyển hóa sau:



Vẽ công thức cấu trúc của các chất từ **26** đến **30**.

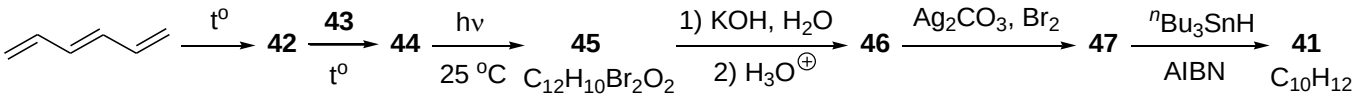
IV.2. Peribysin (**31**) là hợp chất có hoạt tính sinh học. Hợp chất **31** được tổng hợp theo sơ đồ sau:



a. Cho biết **32** là (*E*)-2-metylbut-2-enal. Từ các chất cung cấp không quá 2 nguyên tử cacbon (chất có thể chứa nhiều hơn 2 cacbon nhưng chỉ sử dụng không quá 2 cacbon vào phản ứng), hãy đề xuất sơ đồ tổng hợp chất **32** (có điều kiện phản ứng).

b. Vẽ công thức cấu tạo của chất **31** và các chất từ **33** đến **40**.

IV.3. Chất **41** được tổng hợp theo sơ đồ sau:

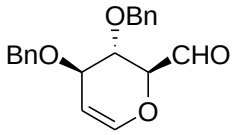
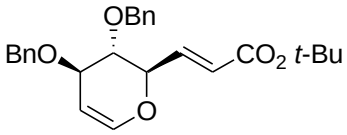
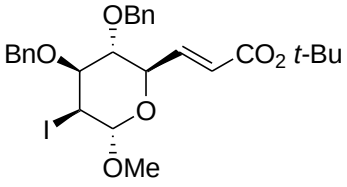
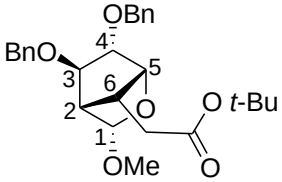
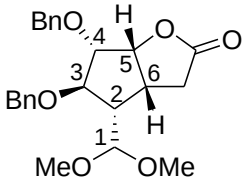


Biết rằng, chất **41** là hợp chất bão hòa (no) có 2 mặt phẳng đối xứng, chứa 4 loại hydro và chỉ chứa cacbon bậc 2 và bậc 3 với tỉ lệ tương ứng 1:4; chất **43** ($C_6H_2Br_2O_2$) chỉ chứa C_{sp^2} và có tâm đối xứng.

Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **41** đến **47**.

Đáp án và hướng dẫn chấm Câu IV

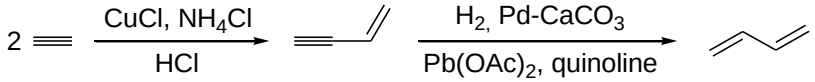
IV.1 *Tổng: 5/8 điểm*

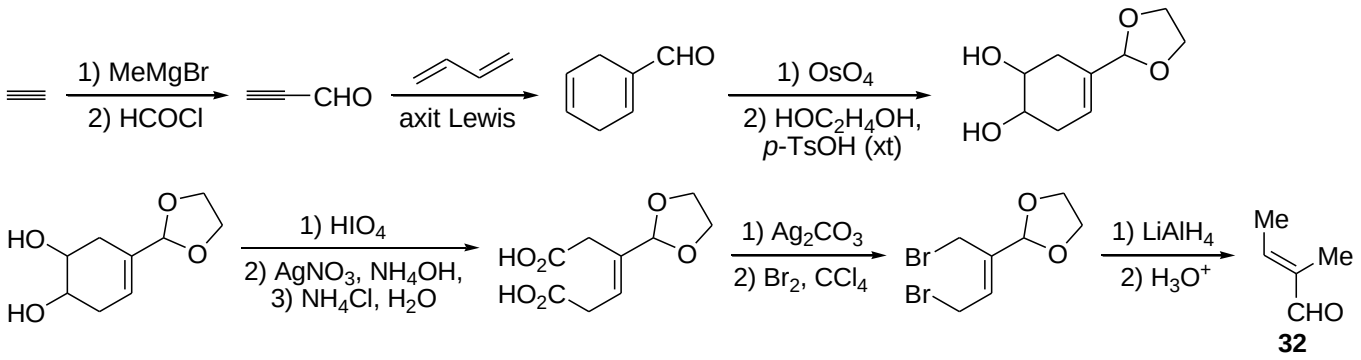
 **26**	 **27**	 **28**
 **29**	 **30**	

*Thí sinh vẽ đúng mỗi công thức cấu tạo của **26, 27, 28, 29** hay cấu trúc của **30** thì được 1/8 điểm/công thức.*

IV.2. *Tổng: 12/8 điểm*

a. Đề xuất sơ đồ tổng hợp như sau: *3/8 điểm*





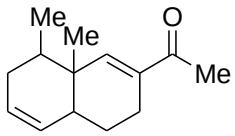
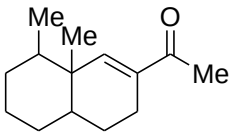
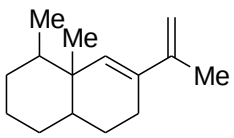
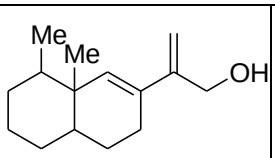
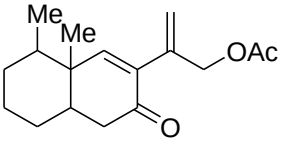
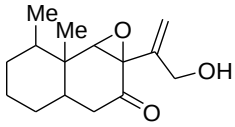
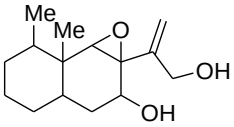
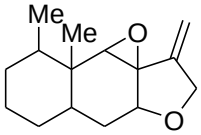
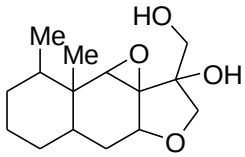
32

*Thí sinh đề xuất được sơ đồ tổng hợp **32** hợp lí thì được 3/8 điểm. Sơ đồ tổng được xem là hợp lí khi thỏa mãn các điều kiện sau: (1) sử dụng các phản ứng được công nhận và hóa chất bài cho; (2) chất tạo thành sau mỗi phản ứng đúng; (3) điểm quyết định là điều chế được **32** với cấu hình E- nên phản ứng phải có tính chọn lọc tốt.*

Nếu phản ứng đặc thù lập thể chỉ ra đồng phân Z- thì cho không điểm, nếu chọn lọc thấp thì trừ 2/8 điểm.

Nếu vi phạm điều kiện (1) hoặc (2) thì trừ đi 2/8 điểm tương ứng cho mỗi lần vi phạm.

b. *9/8 điểm*

 **33**	 **34**	 **35**	 **36**	 **37**
 **38**	 **39**	 **40**	 **31**	

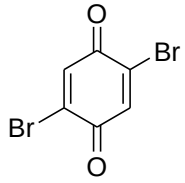
*Thí sinh vẽ đúng mỗi công thức cấu tạo của chất **31**, các chất từ **33** đến **40** thì được 1/8 điểm/công thức.*

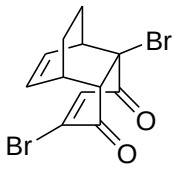
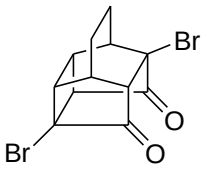
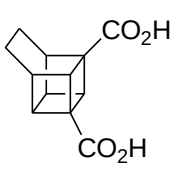
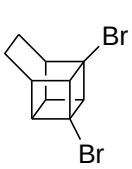
IV.3. *Tổng: 7/8 điểm*

Hợp chất **41** là hợp chất bão hòa (no) có 2 mặt phẳng đối xứng, chứa 4 loại hydro và chỉ chứa cacbon bậc 2 và bậc 3 với tỉ lệ tương ứng 1:4, có CTPT $C_{10}H_{12}$, suy ra **41** có CTCT như sau:



Hợp chất **43** ($C_6H_2Br_2O_2$) chỉ chứa C_{sp2} và có tâm đối xứng, suy ra **43** có CTCT như sau:

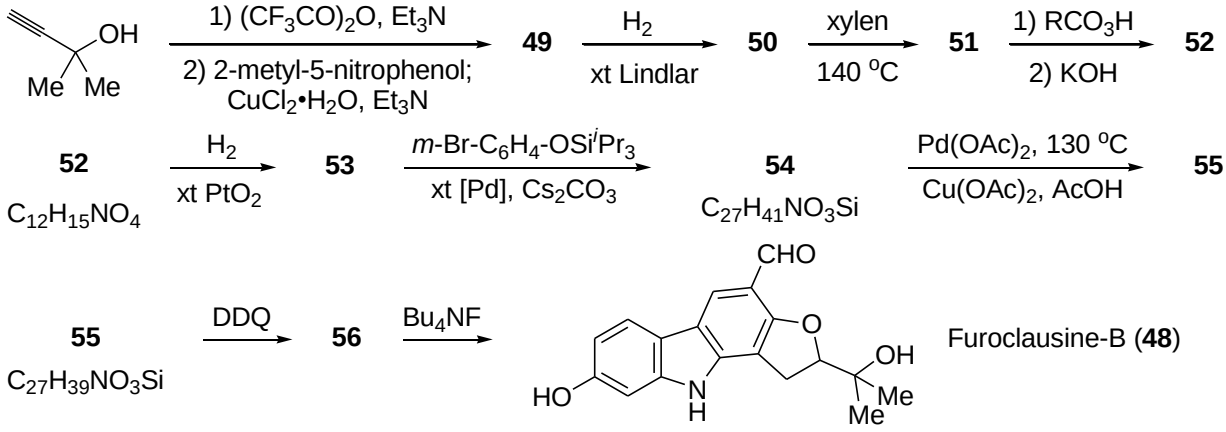


 **42**	 **44**	 **45**	 **46**	 **47**

*Thí sinh vẽ đúng mỗi công thức cấu tạo từ **41** đến **47** thì được 1/8 điểm/công thức.*

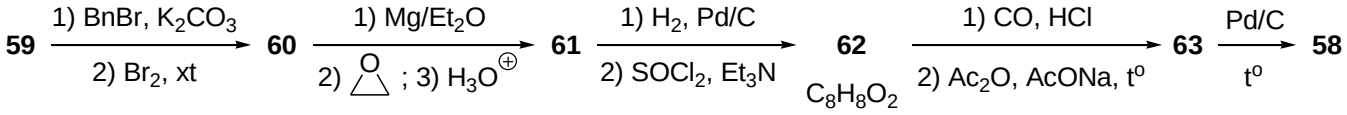
Câu V *(3,0 điểm)*

V.1. Hợp chất Furoclausine-B (**48**) được phân lập từ các dược liệu truyền thống, có tác dụng chữa nhiều bệnh viêm nhiễm. Hợp chất **48** được tổng hợp toàn phần theo sơ đồ sau:



Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **49** đến **56**.

V.2. Hợp chất **57** ($C_{17}H_{18}O_9$) là chất tự vệ của một số loài cây. Thủy phân chất **57** với enzym *β*-glycosidase thu được chất **58** ($C_{11}H_6O_3$) và D-glucose. Chất **58** có thể được tổng hợp theo sơ đồ sau:



Biết rằng chất **59** ($C_6H_6O_2$) có tính thơm, chứa 4 loại hydro trong phân tử, có phản ứng tạo màu đặc trưng với dung dịch $FeCl_3$ và không có phản ứng đặc trưng với phenylhydrazin. Khi đun nóng trong nước thì chất **57** bị đồng phân hoá thành chất **64**. Thủy phân chất **64** với enzym *β*-glycosidase thu được chất **65** ($C_{11}H_8O_4$). Đun nóng chất **65** trong môi trường acid thì thu được chất **58**.

a. Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **58** đến **63** và công thức cấu trúc của chất **57**.

b. Dùng công thức cấu tạo, vẽ sơ đồ giải thích quá trình chuyển từ chất **57** → **64** → **65** → **58**.

V.3. Hợp chất Sinigrin (**66**) có trong cải gia vị hoặc mù tạt. Chất **66** ở dạng muối kali, phân tử khối nhỏ hơn 500, chứa 30,22% C, 4,06% H, 3,52% N, 36,23% O, 16,13% S theo khối lượng, còn lại là K. Thủy phân chất **66** bằng enzym *β*-glycosidase tách được đường D-aldopyranose (**67**) và hoạt chất **68** (chứa 20,42% C, 2,57% H, 5,95% N, 27,20% O theo khối lượng, còn lại là K và S). Hoạt chất **68** dễ dàng phân hủy theo cơ chế tương tự phản ứng chuyển vị Beckmann tạo thành isothiocyanat (R-NCS) **69** mạch hở (chứa 48,45% C, 32,34% S theo khối lượng, còn lại là H và N; tỉ lệ các loại nguyên tử hydro là 2:1:2). Ở cấu dạng bền, chất **67** chứa các nhóm thế đều ở dạng *equatorial*.

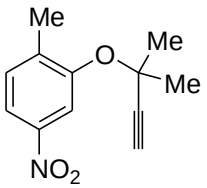
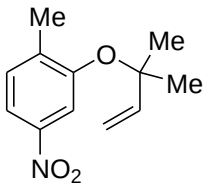
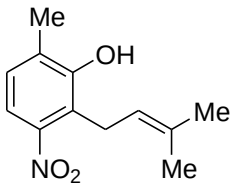
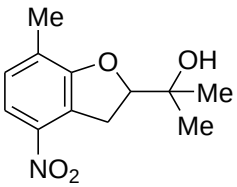
a. Vẽ cấu trúc của các chất từ **66** đến **69**.

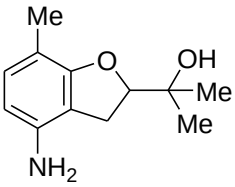
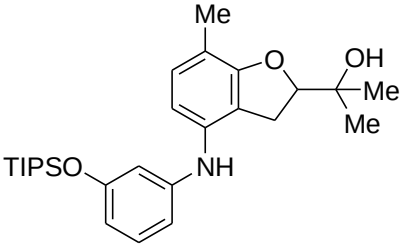
b. Đề xuất cơ chế phản ứng từ chất **68** thành chất **69**.

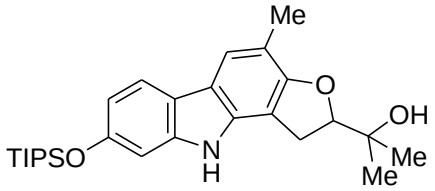
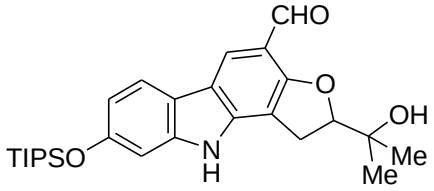
Biết C = 12,01; H = 1,01; N = 14,01; O =16,00; S = 32,06.

Đáp án và hướng dẫn chấm Câu V

V.1. *Tổng: 8/8 điểm*

 **49**	 **50**	 **51**	 **52**

 **53**	 **54** (TIPS: $^{i}Pr_3Si$-)

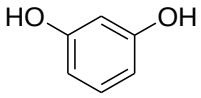
 **55**	 **56**

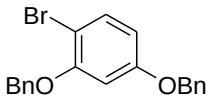
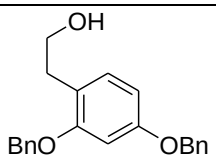
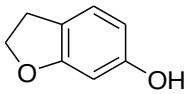
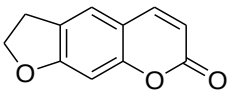
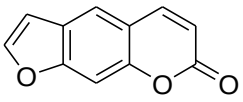
*Thí sinh vẽ đúng mỗi công thức cấu tạo từ **49** đến **56** thì được 1/8 điểm/công thức.*

V.2. *Tổng: 8/8 điểm*

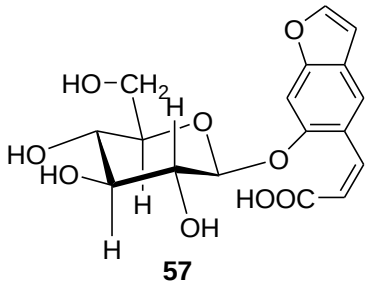
a. *7/8 điểm*

Do hợp chất **59** ($C_6H_6O_2$) có tính thơm chứa 4 loại hydro trong phân tử, có phản ứng tạo màu đặc trưng với dung dịch $FeCl_3$ và không có phản ứng đặc trưng với phenylhydrazin, suy ra CTCT của **59** là:



 **60**	 **61**	 **62**	 **63**	 **58**

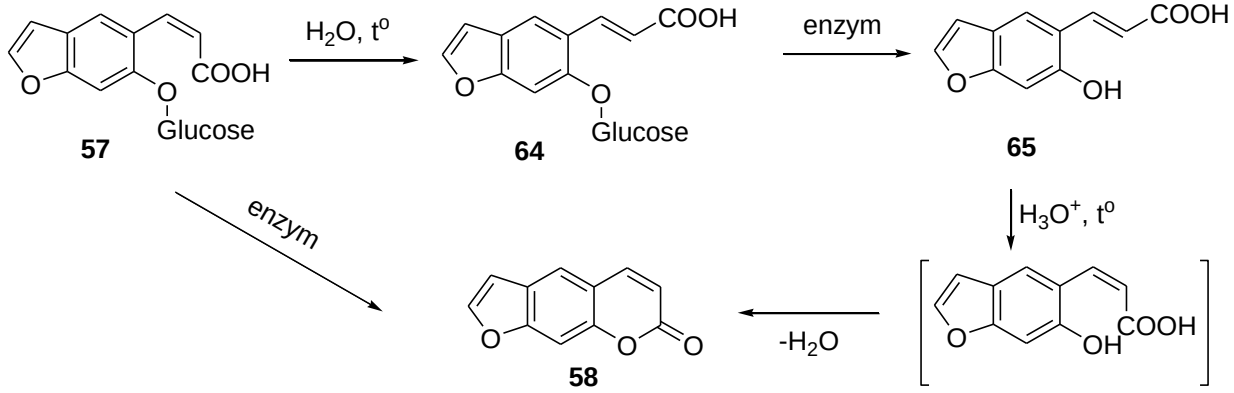
Từ cấu tạo của **58**, kết hợp với dữ kiện đầu bài, suy ra cấu trúc của **57** là:



57

*Thí sinh vẽ đúng mỗi công thức cấu tạo từ **57** đến **63** thì được 1/8 điểm/công thức.*

b. Quá trình chuyển từ **57** → **64** → **65** → **58:** *1/8 điểm*

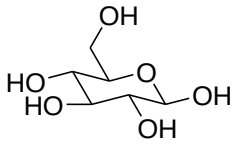


*Thí sinh vẽ được sơ đồ từ **57** → **64** → **65** → **58** thì được 1/8 điểm*

V.3. *Tổng: 8/8 điểm*

a. *7/8 điểm*

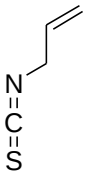
Đường **67** là *β*-D-glucopyranose thỏa mãn điều kiện ở cấu dạng bền có các nhóm thế đều ở dạng *equatorial*. Bởi vậy, cấu trúc của **67** là:



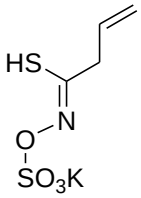
Trên cơ sở dữ liệu về thành phần phần trăm nguyên tố và giới hạn phân tử khối, ta xác định được công thức phân tử của **66**, **68** và **69** là:

CTPT của **66**: $C_{10}H_{16}KNO_9S_2$
CTPT của **68**: $C_4H_6KNO_4S_2$
CTPT của **69**: C_4H_5NS

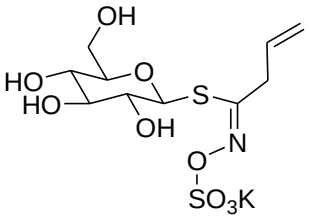
Isothiocyanat **69** mạch hở có tỉ lệ các loại hydro là 2:1:2, suy ra công thức cấu trúc của **69** là:



Như vậy, qua chuyển vị Beckmann, **68** chuyển thành **69** và tách ra $KHSO_4$**,** suy ra suy ra công thức cấu trúc của **68** là:

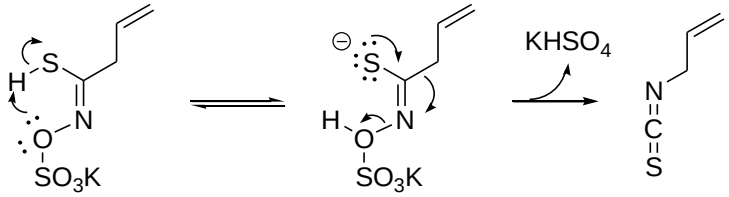


Từ các dữ liệu trên, suy ra cấu trúc của **66** là:



*Thí sinh tính đúng mỗi CTPT của **66**, **68** hay **69** được 1/8 điểm/công thức.*
*Thí sinh vẽ đúng mỗi công thức cấu trúc từ **66** đến **69** thì được 1/8 điểm/công thức.*

b. Cơ chế phản ứng chuyển từ **68** thành **69**: *1/8 điểm*



*Thí sinh vẽ được phản ứng chuyển vị từ **68** đến **69** thì được 1/8 điểm.*

Câu VI *(4,0 điểm)*

VI.1.

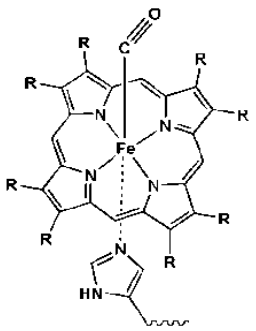
a. Vẽ cấu trúc hình học của các phân tử sau: BCl_3, PCl_3, NCl_3 (biểu diễn cả các cặp electron hóa trị không tham gia liên kết của nguyên tử trung tâm, nếu có).

b. So sánh và giải thích góc liên kết ClXCl (X là B, P, N) của các phân tử BCl_3, PCl_3 và NCl_3.

c. Giải thích tại sao trong pha khí, phân tử PBr_5 kém bền hơn PCl_5.

d. Khi ngưng tụ hơi PCl_5 thu được pha rắn là hợp chất ion $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$. Vẽ cấu trúc hình học của các ion $[PCl_4]^+$ và $[PCl_6]^-$.

VI.2. Trong cơ thể, hemoglobin (Hb) có vai trò vận chuyển O_2 tới các tế bào. Cơ thể bị ngộ độc khí CO do sự hình thành phức chất HbCO, làm giảm lượng Hb. Hình bên mô tả hợp phần phức chất được tạo thành giữa CO và trung tâm hoạt động chứa Fe^{2+} của Hb. Khi lượng Hb trong máu mất đi khoảng 25% thì sẽ gây ảnh hưởng nghiêm trọng tới tính mạng. Cho biết các cân bằng của các khí O_2 và CO với Hb trong máu như sau:



(1) $Hb + O_2 \rightleftharpoons HbO_2 \quad K_1 = 60$

(2) $Hb + CO \rightleftharpoons HbCO \quad K_2 = 1{,}5.10^4$

a. Giải thích tại sao phức chất HbCO bền.

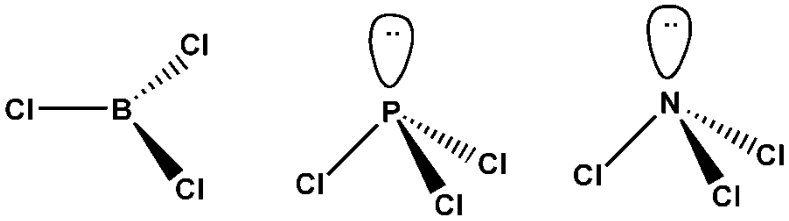
b. Xét một hệ cân bằng chỉ gồm hai phản ứng (1) và (2) của Hb với không khí bị ô nhiễm (giả thiết có 21% O_2 về thể tích, còn lại là CO và N_2). Xác định phần trăm thể tích của CO cân bằng trong không khí khi 25% lượng Hb bị chuyển hoá thành HbCO.

Biết $Z_B = 5$, $Z_N = 7$, $Z_P = 15$, $Z_{Cl} = 17$, $Z_{Fe} = 26$, $Z_{Br} = 35$; áp suất khí quyển là 1 atm.

Đáp án và hướng dẫn chấm câu VI

VI.1. (20/8 điểm)

a. Cấu trúc hình học (*6/8 điểm*)



Tam giác phẳng Chóp tam giác Chóp tam giác

b. So sánh góc liên kết ClXCl (X = B, P, N) của các phân tử BCl_3, PCl_3, NCl_3 (*6/8 điểm*)

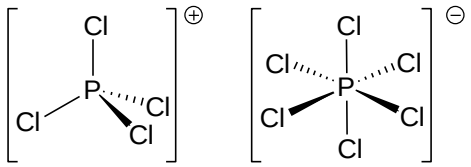
- Theo thuyết VSEPR, phân tử BCl_3 ở dạng AX_3E_0 nên có cấu trúc tam giác phẳng → góc liên kết ClBCl = 120°.
- Phân tử PCl_3 và NCl_3 đều có dạng AX_3E_1 nên có cấu trúc chóp tam giác nhưng liên kết N-Cl ngắn hơn P-Cl, độ âm điện của N>P nên các cặp electron liên kết sẽ gần N hơn. Do đó, lực đẩy giữa chúng lớn hơn nên góc liên kết lớn hơn.

Vậy góc liên kết ClXCl theo thứ tự tăng dần là ClPCl < ClNCl < ClBCl.

c. Vì kích thước của Br lớn hơn Cl nên liên kết P-Br kém bền hơn P-Cl. (*4/8 điểm*)

(Bán kính nguyên tử tham khảo: $r_P = 1{,}07$ Å; $r_{Cl} = 1{,}02$ Å, $r_{Br} = 1{,}20$ Å).

d. Cấu trúc hình học $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$ (*4/8 điểm)*



$[PCl_4]^+[PCl_6]^-$

VI.2. (12/8 điểm)

a. (4/8 điểm)

- Phức chất HbCO bền do:

+ Phức chất phức bát diện của Fe(II) nên nguyên tử trung tâm Fe bão hòa cầu phối trí.

+ Phức chất bát diện Fe(II) thỏa mãn quy tắc 18 electron.

+ Hiệu ứng đẩy electron của hệ vòng porphirin nên mật độ electron trên nguyên tử trung tâm Fe tăng lên làm cho liên kết π cho Fe→CO mạnh hơn.

b. (8/8 điểm)

(1) $Hb + O_2 \rightleftharpoons HbO_2 \quad K_1 = 60$

(2) $Hb + CO \rightleftharpoons HbCO \quad K_2 = 1{,}5.10^4$

Gọi nồng độ ban đầu $[Hb]_o = a$ và nồng độ cân bằng $[HbO_2] = b$
$\Rightarrow$ Tại thời điểm cân bằng với 25% Hb chuyển thành HbCO:
[HbCO] = 0,25a; [Hb] = 0,75a-b
Vậy:

$$K_1 = \frac{b}{(0,75a - b)P_{O_2}} \rightarrow b = 0,69485a$$ (*4/8 điểm*)

$$K_2 = \frac{0,25a}{(0,75a - b)P_{CO}} \rightarrow p_{CO} = 3,022.10^{-4} \text{ (atm)}$$ (*2/8 điểm*)

$$\rightarrow \%CO = 0,030\%$$ (*2/8 điểm*)

Nếu thí sinh viết biểu thức K_C thì được 0,5 điểm

---------- HẾT ----------

** Thí sinh không được sử dụng tài liệu;*

** Cán bộ coi thi không giải thích gì thêm.*