

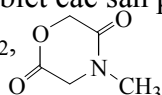
HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC

Môn: HOÁ HỌC- Bảng B

Ngày thi thứ hai: 24.02.2006

Câu I (3,75 điểm): 1. 1,25 điểm; 2. 1 điểm; 3. 1,5 điểm.:

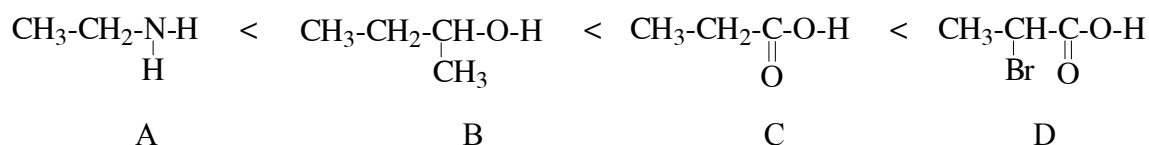
1. Sắp xếp (có giải thích) trình tự tăng dần tính axit của các hợp chất sau:

2. Hãy cho biết các sản phẩm của sự thủy phân trong môi trường axit của các chất $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$, CH_3CONH_2 ,

3. Gọi tên các đồng phân đối quang nhận được khi monoclo hoá methylcyclohexan dưới tác dụng của ánh sáng, giả thiết rằng vòng xiclohexan phẳng.

Hướng dẫn giải:

1. So sánh tính axit là so sánh khả năng phân li cho proton H^+ , khả năng này tùy thuộc vào liên kết H-X- và ảnh hưởng của các nhóm liên kết với -X- của chất. Nếu các nhóm liên kết và bản chất của X làm cho liên kết H-X- kém bền, dễ bị cắt đứt thì H trở nên linh động, khả năng phân li cho proton càng dễ (tính axit càng mạnh). Trình tự tăng dần tính axit của các hợp chất:

**Giải thích:**

- Tính axit của A yếu nhất vì:

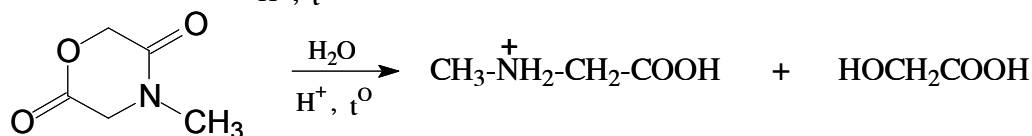
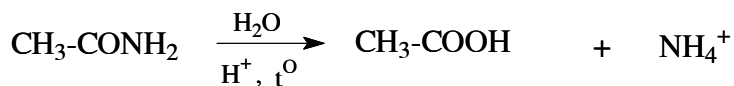
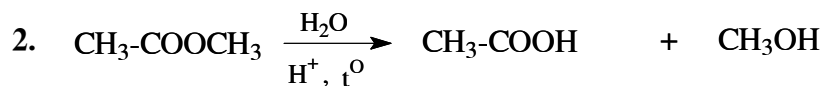
So sánh về độ âm điện của nguyên tử X trong liên kết H-X-; độ âm điện của oxi lớn hơn nitơ nên liên kết -O-H phân cực mạnh hơn liên kết > N-H, hydro trong A kém linh động hơn hydro trong các hợp chất khác trong dãy trên nên A có tính axit yếu nhất.

- Tính axit của B, C, D:

Chất C và D có hiệu ứng -C của nhóm cacbonyl làm O-H phân cực mạnh, đồng thời hiệu ứng liên hợp p-p giúp giải tỏa điện tích âm của ion cacboxylat. Chất B có gốc sec-butyl đẩy e (+I) làm giảm sự phân cực của liên kết O-H trong B nên hydro kém linh động. C và D có tính axit mạnh hơn B.

- Tính axit của D mạnh hơn C vì:

D có nguyên tử brom hút electron (-I) làm cho hydro của nhóm OH càng linh động, nên có tính axit mạnh hơn C.



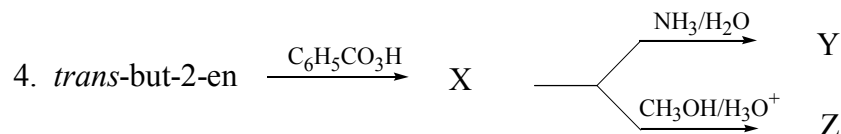
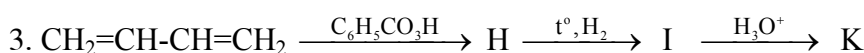
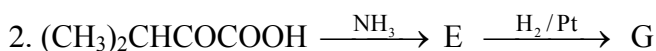
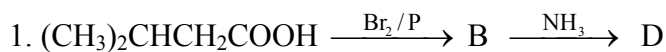
3. a. Các nhóm CH_3S và CH_3O ở vị trí meta có hiệu ứng cảm ứng âm là chính, ở vị trí para chúng có hiệu ứng liên hợp dương. Hiệu ứng +C càng mạnh $K_{\text{meta}} : K_{\text{para}}$ càng lớn. Suy ra hiệu ứng đẩy electron của CH_3O^- mạnh hơn CH_3S^- .

b. Nhờ hiệu ứng +C của CH_3O^- mạnh hơn CH_3S^- , tốc độ phản ứng thủy phân của $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ lớn hơn $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{Cl}$ (dù theo cơ chế $\text{S}_{\text{N}}1$ hay $\text{S}_{\text{N}}2$).

c. Do hiệu ứng +C của $p\text{-CH}_3\text{O}^-$ mạnh hơn của $p\text{-CH}_3\text{S}^-$, tốc độ cộng nucleophin HCN vào $p\text{-CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CH=O}$ lớn hơn $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH=O}$.

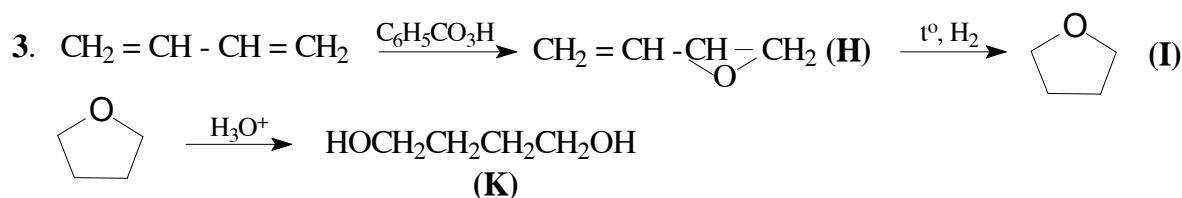
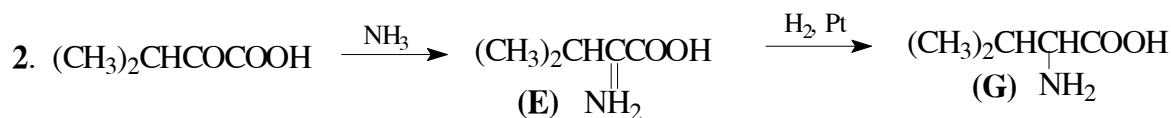
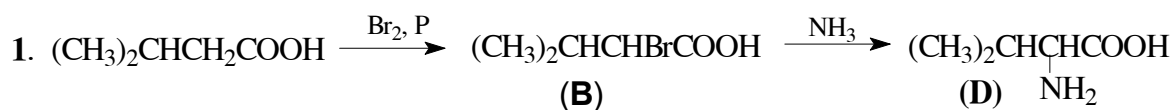
Câu II (3,5 điểm): 1. 0,5 điểm; 2. 0,5 điểm; 3. 0,75 điểm; 4. 1,75 điểm.

Cho sơ đồ chuyển hoá các chất sau:

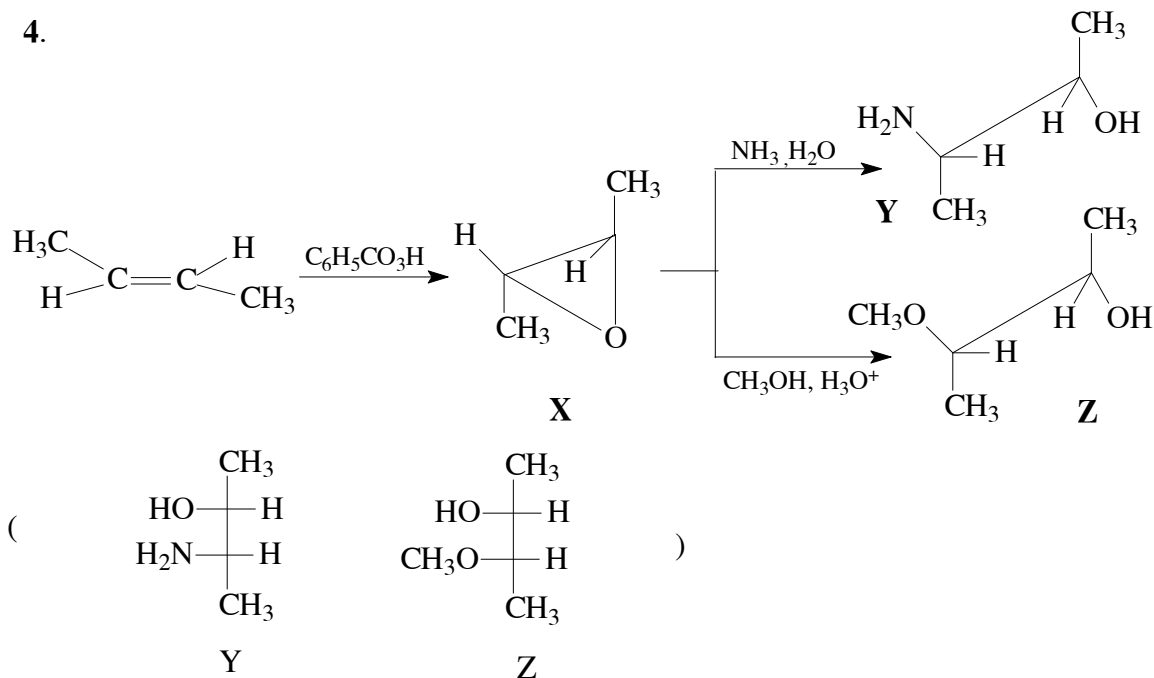


Viết công thức cấu tạo của các sản phẩm hữu cơ B, D, E, G, H, I, K và vẽ cấu trúc không gian của X, Y, Z.

Hướng dẫn giải:



4.



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

1. Hidrocacbon A có công thức phân tử $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$. Cho A tác dụng với H_2 (dư) có Pt xúc tác tạo thành B ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}$). Ozon hoá A rồi thuỷ phân sản phẩm có mặt H_2O_2 thu được D ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$) và E ($\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$). Khi D và E tác dụng với CH_3I dư trong $\text{NaNH}_2/\text{NH}_3$ (lỏng), D và E đều tạo thành G ($\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$). Biết rằng trong quá trình phản ứng của D với $\text{CH}_3\text{I}/\text{OH}^-$ có sinh ra E.

Hãy xác định công thức cấu tạo của A, B, D, E, G.

2. Hợp chất hữu cơ A ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$) không tan trong kiềm, không cho phản ứng màu với dung dịch FeCl_3 3%. Khi hydro hoá A có xúc tác có thể cộng một phân tử H_2 . Ozon phân A thu được CH_2O là một trong số các sản phẩm phản ứng. Oxi hoá A bằng KMnO_4 thu được hợp chất B có phân tử khối 166. B cũng không cho phản ứng màu với dung dịch FeCl_3 3%. Cho B phản ứng với dung dịch HI sẽ thu được một trong các sản phẩm phản ứng là axit 3,4-đihydroxibenzoic.

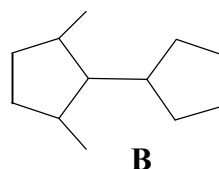
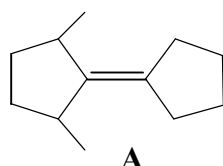
Dựa vào các dữ kiện trên, hãy lập luận để suy ra công thức cấu tạo của A.

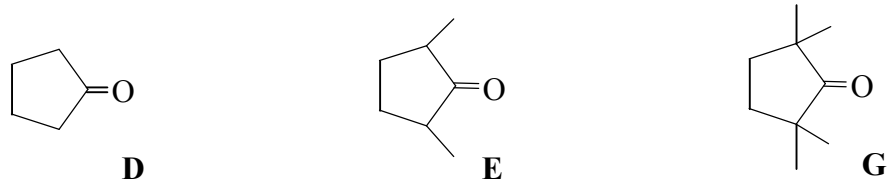
Hướng dẫn giải:

1. Hidrocacbon A tham gia phản ứng cộng hydro, A thuộc hidrocacbon không no (có liên kết đôi trong phân tử), cộng hydro (dư) tạo thành B có công thức phân tử $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$, suy ra B có thể có cấu tạo là 2 vòng no liên kết với nhau bằng liên kết đôi. Dựa vào các dữ kiện tiếp theo của bài, suy ra: D và E là xeton vòng no, và cấu tạo của B được suy ra là đúng.

D và E tác dụng với CH_3I đều tạo thành G ($\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$) và D với $\text{CH}_3\text{I}/\text{OH}^-$ có sinh ra E, chứng tỏ D được thế thêm 4 nhóm $-\text{CH}_3$ và E chỉ thế thêm 2 nhóm $-\text{CH}_3$ ở nguyên tử cacbon cạnh nhóm $>\text{C}=\text{O}$, E đã có sẵn 2 nhóm $-\text{CH}_3$ trong phân tử.

Công thức cấu tạo của A:

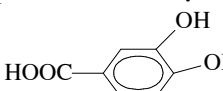




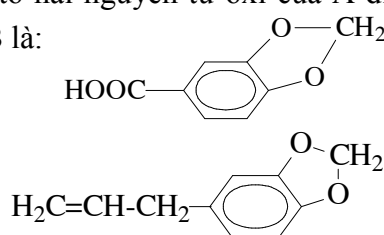
2. Dựa vào tính chất hoá học và thành phần phân tử hợp chất A có số nguyên tử cacbon bằng số nguyên tử hiđro, suy ra A là dẫn xuất của hiđrocacbon thơm.

- A không tan trong kiềm nên không phải là axit hoặc phenol, có thể ở dạng ete.

- A tham gia phản ứng cộng với hiđro và khi ozon phân A thu được CH_2O nên phân tử có nhóm $=\text{CH}_2$, nhóm ở đầu mạch.

- Sản phẩm phản ứng là axit 3,4-đihydroxibenzoic . Sản phẩm này cho biết nhóm cacboxyl $-\text{COOH}$ đính với vòng benzen do nhánh hiđrocacbon bị oxi hoá bởi KMnO_4 , từ các vị trí nhóm $-\text{OH}$ chứng tỏ hai nguyên tử oxi của A đính với C_3 và C_4 ; B có phân tử khối 166. Công thức cấu tạo của B là:

Suy ra cấu tạo của A:

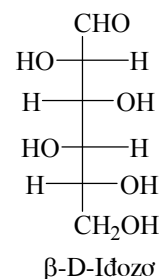


Câu IV (4,0 điểm): 1. 1,5 điểm; 2. 2,5 điểm.

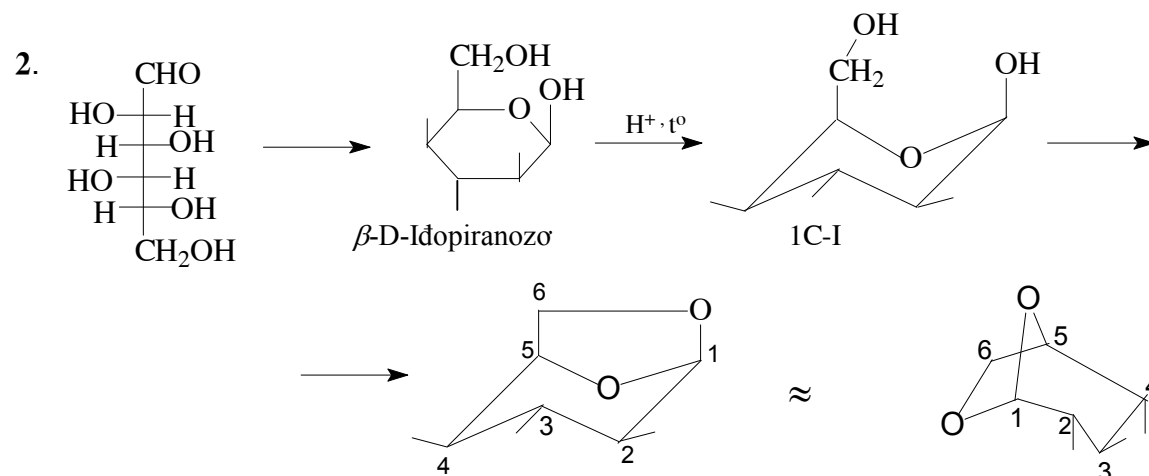
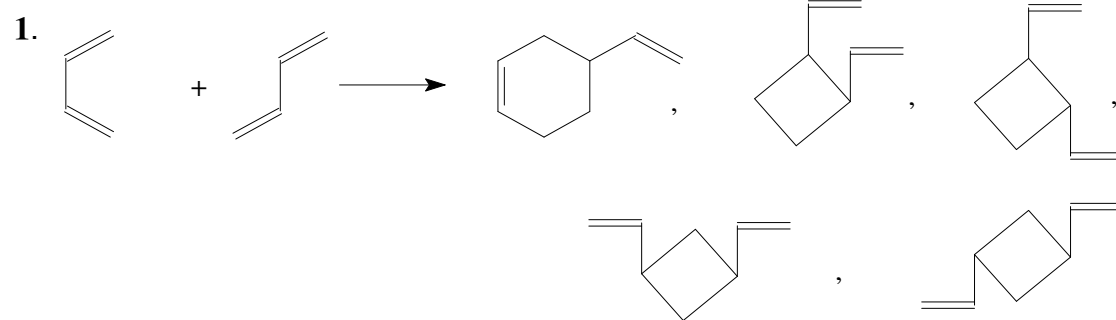
1. Dưới tác dụng của ánh sáng, hai phân tử buta-1,3-đien sẽ phản ứng với nhau cho các sản phẩm đime hoá có tính chất vật lý khác nhau. Hãy viết công thức cấu trúc của các hợp chất đó.

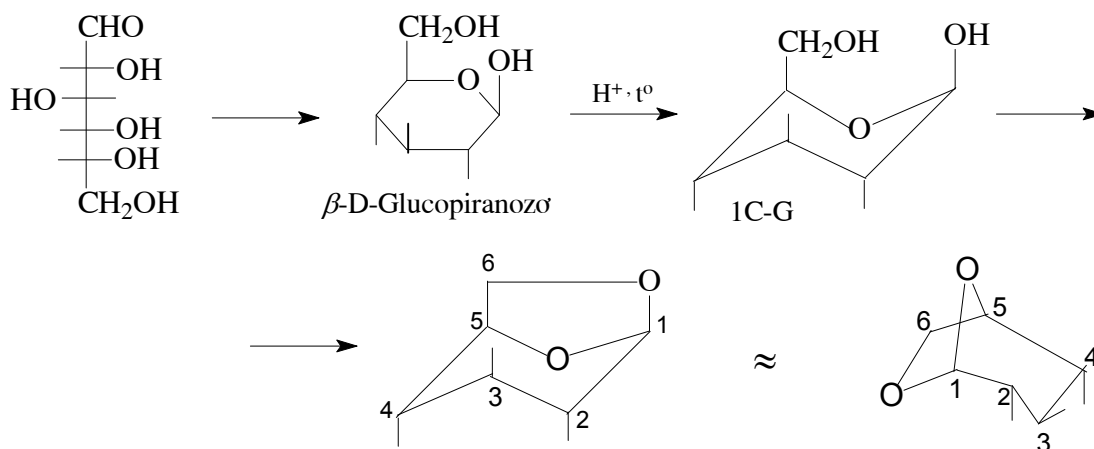
2. Khi đun nóng β -D-đopiranozơ tới 165°C với axit loãng tạo ra anhiđro (1,6) với hiệu suất hơn nhiều so với β -D-glucopiranozơ.

Hãy giải thích điều đó và biểu diễn cấu dạng của 2 hợp chất anhiđro trên.



Hướng dẫn giải:



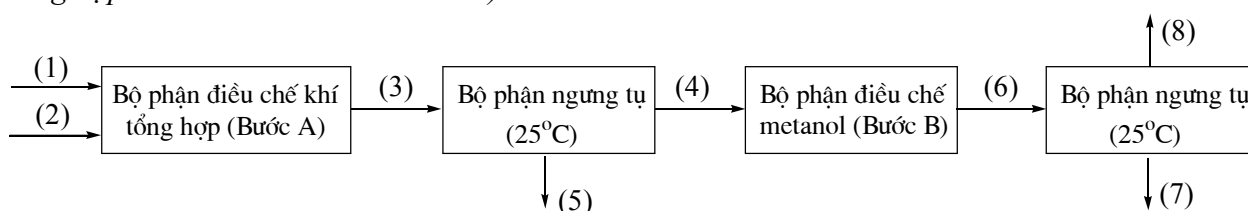


Ở cấu dạng tách 1C–I bền hơn 1C–G do các nhóm OH ở các vị trí 2,3,4 là liên kết equatorial.

Câu V (4,25 điểm): 1. 0,5 điểm; 2. 2,25 điểm; 3. 1,5 điểm.

Khí tổng hợp (CO và H₂) có thể thu được từ phản ứng của hơi nước (H₂O khí) và metan. Metanol (CH₃OH) được sản xuất trong công nghiệp từ khí tổng hợp này.

Toàn bộ quá trình sản xuất liên tục được minh họa theo sơ đồ dưới đây (*Bước A điều chế khí tổng hợp và bước B điều chế metanol*):



Nguyên liệu nạp vào bộ phận điều chế khí tổng hợp (Bước A) gồm khí metan tinh khiết (1) tại áp suất 250kPa, nhiệt độ 25°C và hơi nước (2) tại áp suất 200kPa, nhiệt độ 100°C (giả thiết rằng hơi nước cũng tinh khiết). Tốc độ nạp nguyên liệu của (1) và (2) lần lượt bằng 55 L/s và 150 L/s. (1atm = 101,3kPa).

Thoát ra khỏi bước A là một hỗn hợp khí tổng hợp và lượng dư các chất phản ứng; hỗn hợp này qua (3) vào bộ phận ngưng tụ, chất ngưng tụ sẽ thoát ra theo (5) tại 25°C. Những chất không ngưng tụ qua (4) vào bộ phận điều chế metanol (bước B). Metanol tạo thành và các chất tham gia phản ứng còn dư qua (6) vào bộ phận ngưng tụ tại 25°C, metanol tinh khiết tách ra theo (7), các chất dư tách riêng theo (8).

Giả thiết rằng các khí đều là khí lí tưởng, các phản ứng trong bước A, B và sự tách riêng các chất đều xảy ra hoàn toàn.

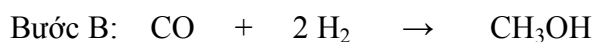
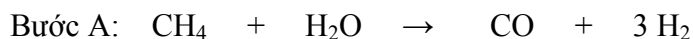
Cho bảng số liệu sau:

Hợp chất	Khối lượng mol phân tử (g.mol ⁻¹)	t _{nc} ^o	t _s ^o	Khối lượng riêng tại 25°C
CH ₄ khí	16,04	-183	-161	0,718 g.L ⁻¹
H ₂ O lỏng	18,02	0	100	1,000 g.mL ⁻¹
CO khí	28,01	-205	-191,5	1,250 g.L ⁻¹
H ₂ khí	2,016	-259,2	-252,8	
CH ₃ OH	32,04	-98	64,7	0,791 g.mL ⁻¹

- Viết các phương trình hóa học trong bước A và B.
- Tính số mol các chất dư sau bước A và sau bước B.
- Tính tốc độ chuyển các chất tại các vị trí (5), (7), (8) ở 25°C và 101,3 kPa.

Hướng dẫn giải:

1.



2. Các khí đều coi là lí tưởng nên trong 1 giây số mol các chất dư sau Bước A và sau Bước B là:

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{250 \times 55 \times 273}{101,3 \times 22,4 \times 298} = 5,551 \text{ mol}; \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{200 \times 150 \times 273}{101,3 \times 22,4 \times 373} = 9,676$$

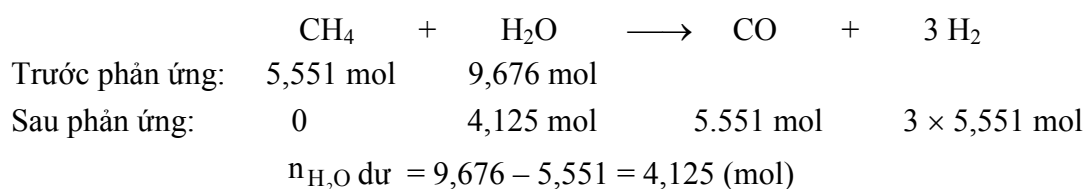
$$\frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{5,551}{9,676} = 0,57 \rightarrow n_{\text{CH}_4} < n_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Trong Bước A còn dư H_2O do phản ứng xảy ra hoàn toàn và theo tỉ lệ mol 1 : 1

Bước B: Phản ứng ở bước A xảy ra hoàn toàn nên tỉ lệ $\text{CO} : \text{H}_2 = 1:3$. Phản ứng ở bước B xảy ra theo tỉ lệ $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$ nên dư H_2 .

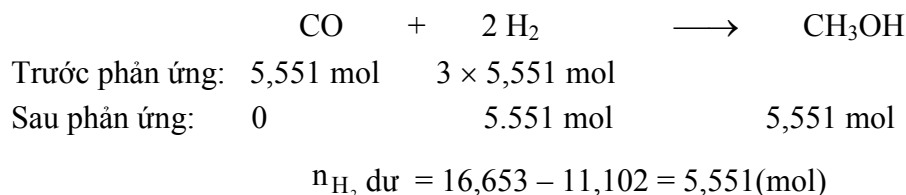
- Tính số mol nước dư trong Bước A:

Xét trong 1 giây:



- Tính số mol hiđro dư trong Bước B:

Xét trong 1 giây:



3. - Tốc độ chuyển nước tại vị trí (5) ở 25°C và 101,3 kPa.

$$V_{\text{H}_2\text{O (lỏng)}} = \frac{4,125 \times 18,02}{1000} = 74,33 \text{ (ml)}$$

Vậy tốc độ chuyển H_2O lỏng bằng 74,33 ml/giây.

- Tốc độ chuyển metanol tại vị trí (7) ở 25°C và 101,3 kPa.

$$V_{\text{CH}_3\text{OH (lỏng)}} = \frac{5,551 \times 32,04}{0,791} = 224,85 \text{ (ml)}$$

Vậy tốc độ chuyển CH_3OH lỏng bằng 224,85 ml/giây.

- Tốc độ chuyển hiđro tại vị trí (8) ở 25°C và 101,3 kPa.

$$V_{\text{H}_2 \text{ dư}} = \frac{5,551 \times 22,4 \times 298 \times 101,3}{273 \times 101,3} = 135,73 \text{ (lít)}$$

Vậy tốc độ chuyển H_2 bằng 135,73 l/giây.

.....

Ghi chú: Nếu thí sinh làm khác với Hướng dẫn chấm nhưng vẫn đúng, giám khảo cũng cho điểm theo biểu điểm.