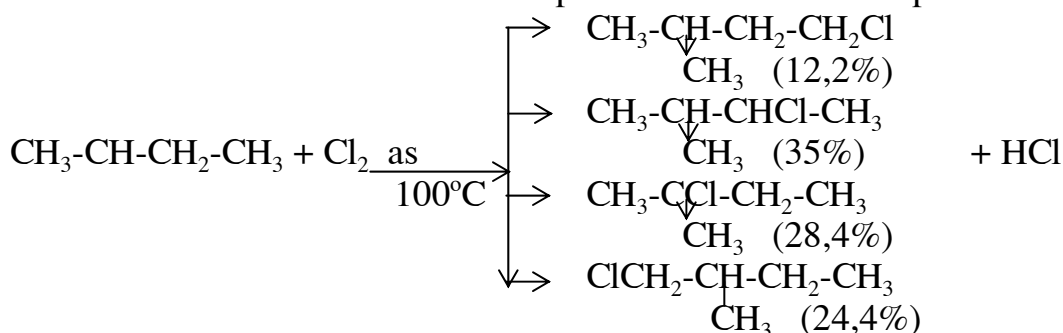


BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC
HÓA HỌC HỮU CƠ (BẢNG A)
 Năm học: 1995 - 1996

Câu I: 1. Theo tên và cấu trúc 4 sản phẩm thì chất đầu là Isopentan



Cơ chế phản ứng là cơ chế gốc.

Vd: * $\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{as}} 2\text{Cl}^\bullet$ (khởi mào)

- $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}^\bullet\text{H}-\text{CH}_3 + \text{HCl}$ (phát triển)
 $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}^\bullet\text{H}-\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3 + \text{Cl}^\bullet$
- Tắt mạch: $2\text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Cl}_2$
 $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}^\bullet\text{H}-\text{CH}_3 + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$
 $2\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}^\bullet\text{H}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$

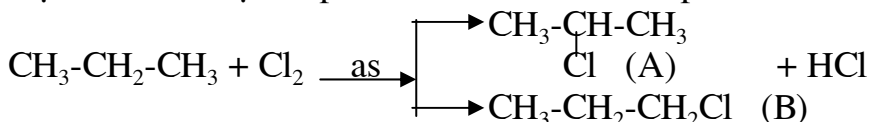
2. Nếu thay clo bằng Brom thì tỉ lệ dẫn xuất Brom bậc cao nhất (bậc 3) sẽ tăng, còn tỉ lệ dẫn xuất Br bậc thấp sẽ giảm.

Giải thích: Do Brom có khả năng phản ứng kém clo nên tính chọn lọc cao hơn $\rightarrow$ dễ thế Hydro ở cacbon bậc cao.

3. Tính khả năng phản ứng tương đối của hydro ở cacbon bậc khác nhau:

$$\begin{array}{l} \text{C}_\text{I}-\text{H} = 24,4/6 = 4,67 \\ \text{C}_\text{II}-\text{H} = 35/2 = 17,5 \\ \text{C}_\text{III}-\text{H} = 28,4/1 = 28,4 \end{array} \quad \left| \quad \begin{array}{l} \text{Vậy tỉ lệ:} \\ \text{C}_\text{I}-\text{H} : \text{C}_\text{II}-\text{H} : \text{C}_\text{III}-\text{H} = 4,67 : 17,5 : 28,4 \\ = 1 : 4,3 : 7 \end{array} \right.$$

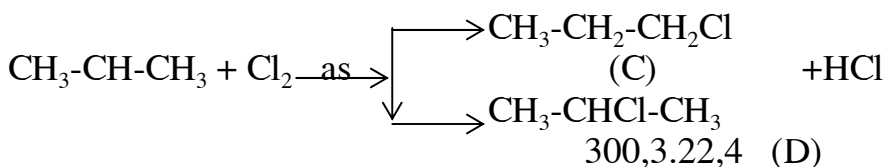
Dự đoán: * Tỉ lệ sản phẩm mono Clo hoá Propan



$$\%A = 6.100\% / [6 + (4,3.2)] = 41,1\%$$

$$\%B = 58,9\%$$

* Tỉ lệ sản phẩm mono clo hoá IsoButan:



$$\%C = 9.100\% / (9 + 7) = 56,25\% \quad \text{và} \quad \%D = 43,75\%$$

Từ kết quả trên cho thấy, trong mọi phản ứng dẫn xuất clo bậc cao nhất không phải đều chiếm tỉ lệ % cao nhất.

Câu II: 1. a) * Những chất tan tốt trong nước là:

C_2H_5OH ; $HOCH_2-CHOH-CH_2OH$; CH_3COOH và $C_6H_{12}O_6$

Vì: - Có liên kết H với H_2O

- Góc hidrocarbon tương đối nhỏ.

* Những chất tan kém trong nước là:

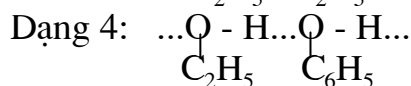
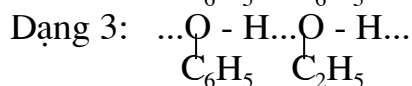
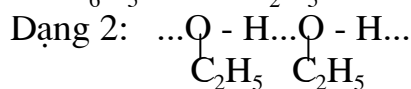
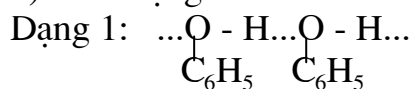
$n-C_{10}H_{21}OH$; C_6H_5OH và $C_6H_5NH_2$

Vì: - Có liên kết H với H_2O , nhưng góc Hidrocarbon lớn, kị nước.

* Những chất không tan trong nước là:

$n-C_6H_{14}$ và C_6H_6 do không có liên kết hidro với nước.

b) Có 4 dạng liên kết hidro giữa 2 phân tử C_6H_5OH và C_2H_5OH



- Dạng (3) bền nhất, và dạng (4) kém bền nhất.

Giải thích: Trong C_6H_5OH có gốc C_6H_5- hút $e^- \rightarrow$ $\left| \begin{array}{l} O \text{ có } -\delta \text{ nhỏ nhất} \\ H \text{ có } +\delta \text{ lớn nhất} \end{array} \right.$

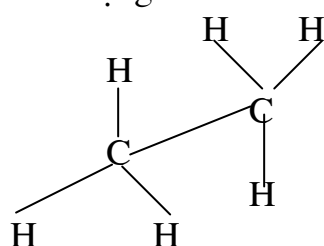
Trong C_2H_5OH có gốc C_2H_5- đẩy $e^- \rightarrow$ $\left| \begin{array}{l} O \text{ có } -\delta \text{ lớn nhất} \\ H \text{ có } +\delta \text{ nhỏ nhất} \end{array} \right.$

($\delta+$ và $\delta-$ là điện tích dương và âm)

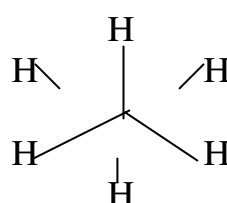
Vậy, dạng 3 có $\delta+$ lớn hút $\delta-$ lớn

Còn dạng 4 có $\delta+$ nhỏ hút $\delta-$ nhỏ.

2. a)

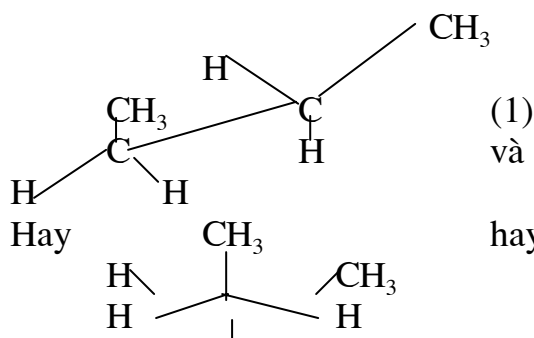


hay

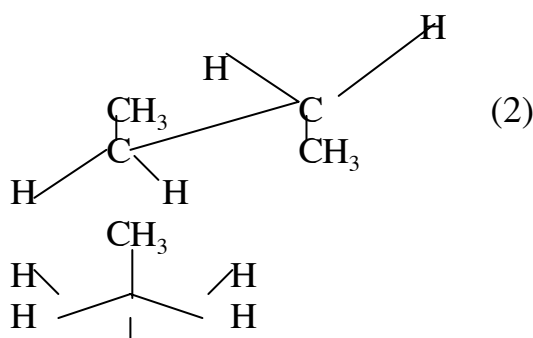


Vì ở dạng xen kẽ các nguyên tử H thuộc 2 nguyên tử C ở xa nhau nhất nên lực đẩy tương hỗ giữa chúng kém nhất.

b)



hay



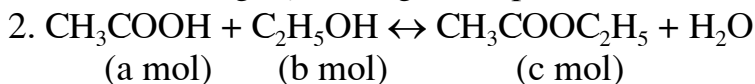
$\begin{array}{ccc} \text{H} & & \text{CH}_3 \\ \text{C} & \text{---} & \text{C} \end{array}$
 Có 2 dạng xen kẽ, dạng (2) bền hơn vì 2 nhóm CH_3 - ở xa nhau hơn.

Câu III: 1. - Biện pháp để phản ứng Este hoá nhanh đạt tới CBHH là
+ Dùng xúc tác và đun nóng.

- Biện pháp chuyển dịch CBHH về phía tạo Este là:

+ Tăng nồng độ 1 trong 2 chất phản ứng.

+ Giảm nồng độ 1 trong 2 sản phẩm



Hằng số cân bằng $K = \frac{c^2}{(a-c)(b-c)} = 0,6552 / (1 - 0,655)(1 - 0,655) = 3,605$.

* Nếu a = 1 và b tăng 5 lần:

Gọi x là số mol Este ta có: $3,605 = \frac{x_2}{(1-x)(5-x)}$

$$\rightarrow 2,6x_2 - 21,6x + 18 = 0 \rightarrow \begin{cases} x_1 = 7,37 > 1 & \text{(loại)} \\ x_2 = 0,94 & \text{(nhận)} \end{cases}$$

Vậy lượng Este đã tăng $0,94/0,655 \approx 1,44$ lần

Câu IV: 1. a) Theo gt: các chất đều có vòng Benzen.

Liên kết trực tiếp với vòng Benzen có:

- Brom

- Mạch hiđrocacbon chứa nhóm chức (A: $-\text{COO}^-$; B: $-\text{COOH}$; C: $-\text{OH}$).

- Theo sơ đồ chuyển hoá đã cho ta thấy trong cấu tạo G chưa có liên kết đôi

$\text{C}=\text{C} \rightarrow \text{C}-\text{C}$ không có đồng phân cis-trans.

Vậy công thức cấu tạo:

A: $\text{p-Br-C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br-p}$

B: $\text{p-Br-C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$

C: $\text{p-Br-C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$

D: $\text{p-Br-C}_6\text{H}_4-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$

E: $\text{p-Br-C}_6\text{H}_4-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{COONa}$

G: $\text{p-Br-C}_6\text{H}_4-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{COOH}$

H: $\text{p-Br-C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ (có đồng phân cis-trans)

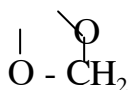
Hoặc A có cấu tạo: $\text{p-Br-C}_6\text{H}_4-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COO}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br-p}$

để cuối cùng H có cấu tạo: $\text{p-Br-C}_6\text{H}_4-\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}-\text{COOH}$ và không có đồng phân cis-trans

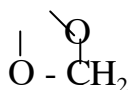
*Viết 4 phương trình phản ứng: ...

b) Nhiệt độ nóng chảy của B cao hơn của C vì liên kết hiđro giữa các phân tử axit bền hơn ở rượu, đồng thời giữa 2 phân tử axit có 2 liên kết hiđro khá bền vững.

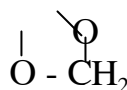
2.Theo gt: (công thức phân tử, đồng phân cis-trans và khả năng phản ứng tráng bạc của heliotropin) suy ra cấu tạo:



Heliotropin



Iso Safron

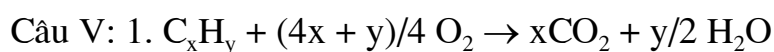


Safron

3. a) Phản ứng phân huỷ Ozon là phản ứng dây chuyền theo cơ chế gốc. Nguyên tử Cl sinh ra ở phản ứng (c) lại tiếp tục tham gia phản ứng (b). Quá trình này được lặp đi lặp lại hàng chục ngàn lần. Do đó, mỗi nguyên tử clo tạo ra từ 1 phân tử CF_2Cl_2 có thể phân huỷ hàng chục ngàn phân tử O_3 .

b) Đồng thời với hiện tượng “lỗ thủng ozon” là hiện tượng “Mưa axit” (HCl) do: $\text{CH}_4 + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{CH}_3^\bullet + \text{HCl}$

Hiện tượng này góp phần giảm bớt sự phân huỷ Ozon.



Tổng số mol $\text{A} + \text{O}_2$ lúc đầu = $1 + (4x + y)/4 = (4 + 4x + y)/4 \text{ mol}$ (n_1)

Tổng số mol sản phẩm ở 195°C = $x + y/2 = (4x + 2y)/4 \text{ mol}$ (n_2)

Sau khi làm lạnh đến 0°C chỉ còn $\text{CO}_2 = x \text{ mol}$ (n_3)

Theo gt ta có 3 trạng thái (1) Lúc đầu có $\text{A} + \text{O}_2$ (ở 0°C)

(2) Sản phẩm cháy (ở 195°C)

(3) Sản phẩm cháy (ở 0°C)

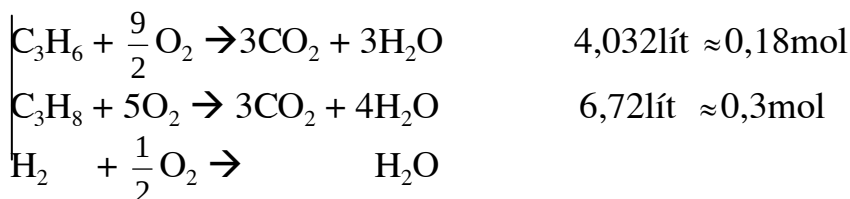
Ta có: $PV = nRT$ do cùng áp suất nên:

$$\begin{aligned} & \left| \begin{array}{l} pV_1 = n_1RT_1 \\ pV_2 = n_2RT_2 \end{array} \right. \rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1T_1}{n_2T_2} = \frac{1}{2} \rightarrow n_2T_2 = 2n_1T_1 \\ & \rightarrow \frac{4x + 2y}{4x + 4 + y} = \frac{2.273}{273 + 195} = \frac{546}{468} \rightarrow 5y = 4x + 28 \quad (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \left| \begin{array}{l} pV_1 = n_1RT_1 \\ pV_3 = n_3RT_1 \end{array} \right. \rightarrow \frac{V_1}{V_3} = \frac{n_1}{n_3} = \frac{2}{1} \rightarrow n_1 = 2n_3 \\ & \Rightarrow \frac{4x + y + 4}{4} = 2x \Rightarrow y = 4x - 4 \quad (2) \end{aligned}$$

Ghép (1) và (2) cho $x=3$; $y=8 \Rightarrow$ cthức $\text{A} : \text{C}_3\text{H}_8$

(2) $\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$ (B Gồm $\text{C}_3\text{H}_6, \text{H}_2, \text{C}_3\text{H}_8$ dư)



$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$ Độ tăng lượng dung dịch $\text{Br}_2 = m\text{C}_3\text{H}_6 = 0,21\text{g} \sim 0,3\text{mol}$

Số mol C_3H_6 trong B = $0,005.4,032 / 0,252 = 0,08\text{mol} \sim 44,44\%$ (trong tổng 0,18mol)

Theo pt:

Tổng số mol $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8$ (cháy) = $0,3/3 = 0,1\text{mol}$

$\rightarrow$ số mol C_3H_8 trong B = $0,1 - 0,08 = 0,02 \sim 11,11\%$

Vậy % thể tích của H_2 trong B là:

$$100 - 44,44 - 11,11 = 44,45\%$$