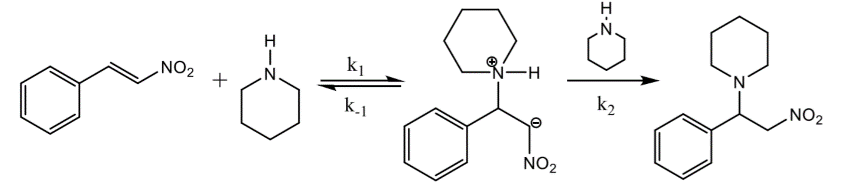
|  |  |
| --- | --- |
| SỞ GDĐT NINH BÌNH  TRƯỜNG THPT CHUYÊN  LƯƠNG VĂN TỤY  \*\*\*\*\*\*\*\* | HDC ĐỀ THI ĐỀ XUẤT  KÌ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI KHU VỰC DUYÊN HẢI NĂM 2023  MÔN: HÓA HỌC - KHỐI 11  Thời gian làm bài: 180 phút  ( HDC này gồm 08 câu, 15 trang) |

Câu 1 (2,5 điểm) Tốc độ phản ứng.

1.1. Nghiên cứu về động học phản ứng Michael của β-nitrostyrene với piperidine và trạng thái chuyển tiếp của nó. Sơ đồ phản ứng như sau:



Phương trình tốc độ của phản ứng là:



a) Xác định bậc toàn phần của phản ứng và bậc riêng phần đối với β-nitrostyrene và piperidine.

b) Biết rằng giai đoạn đầu của phản ứng là một cân bằng thuận nghịch, giai đoạn thứ 2 được xúc tác bởi phân tử piperidine và là giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng. Cả hai giai đoạn đều là phản ứng cơ bản. Thiết lập phương trình tốc độ tạo thành sản phẩm. Tính hằng số tốc độ khả kiến.

1.2. Xét phản ứng sau: CH3X + Y → CH3Y + X (\*)

Dữ liệu dưới đây cho hai thực nghiệm với phản ứng này tại 250C.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Thực nghiệm 1: [Y]0 = 3,0M | | Thực nghiệm 2: [Y]0 = 4,5M | |
| [CH3X] (mol/l) | t (giờ) | [CH3X] (mol/l) | t (giờ) |
| 7,08×10-3 | 1,0 | 4,50×10-3 | 0 |
| 4,52×10-3 | 1,5 | 1,70×10-3 | 1,0 |
| 2,23×10-3 | 2,3 | 4,19×10-4 | 2,5 |
| 4,76×10-4 | 4,0 | 1,11×10-4 | 4,0 |
| 8,44×10-5 | 5,7 | 2,81×10-5 | 5,5 |
| 2,75×10-5 | 7,0 |  |  |

Thực nghiệm cũng được tiến hành ở 850C, giá trị hằng số vận tốc xác định được tại nhiệt độ này là 7,88×108 (thời gian đơn vị là giờ), với [CH3X]0= 1,0×10-2M và [Y]0=3,0M.

a) Chứng minh phản ứng (\*) có bậc 1 đối với CH3X. Xác định phương trình định luật vận tốc và giá trị k cho phản ứng đó tại 250C.

b) Xác định chu kì bán hủy tại 850C.

c) Xác định năng lượng hoạt hóa Ea của phản ứng (\*).

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Câu 1 | | Nội dung | Điểm |
| 1.1  *(1,25 điểm)* | | a) Bậc phản ứng theo β-nitrostyrene : 1  Piperidine : 2  Toàn phần : 3 | 0,25 |
| b) Tốc độ tạo thành sản phẩm có dạng:  (1)  Trong đó:  Thế vào (1):    Hằng số tốc độ khả kiến: | 0,25  0,25  0,25  0,25 |
| 1.2  *(1,25 điểm)* | a) Xét phương trình định luật vận tốc: v = k.[CH3X]n[Y]m (1)  Trong cả hai thực nghiệm, Y được lấy dư nhiều so với X, nên [Y] coi như không đổi nên phương trình (1) có thể viết  v = k’.[CH3X] (k’ = k[Y])  Xét thực nghiệm 1:  - Nếu phản ứng là bậc 1 đối với CH3X thì phương trình động học có dạng:  lnC = -kt + lnC0   |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | | Thực nghiệm 1: [Y]0=3,0M | | | | | t (giờ) | [CH3X] (mol/l) | ln[CH3X] | | 1,0 | 7,08×10-3 | -4,95 | | 1,5 | 4,52×10-3 | -5,40 | | 2,3 | 2,23×10-3 | -6,11 | | 4,0 | 4,76×10-4 | -7,65 | | 5,7 | 8,44×10-5 | -9,38 | | 7,0 | 2,75×10-5 | -10,5 |   - Sử dụng máy tính để hồi quy tuyến tính ln[CH3X] theo t ta được:  ln[CH3X] = -0,93t – 3,99 với độ lệch r = -0,9998 *(hợp lý)*  Điều đó có nghĩa rằng phương trình động học bậc nhất đối với [CH3X] là phù hợp thực nghiệm. | 0,25  0,25 |
| Xét thực nghiệm 2:  Tương tự ta cũng có: ln[CH3X] = -0,92t – 5,44; k’’= 0,92 giờ-1.   |  |  |  | | --- | --- | --- | | Thực nghiệm 2: [Y]0=4,5M | | | | t (giờ) | [CH3X] (mol/l) | ln[CH3X] | | 0 | 4,50×10-3 | -5,40 | | 1,0 | 1,70×10-3 | -6,38 | | 2,5 | 4,19×10-4 | -7,78 | | 4,0 | 1,11×10-4 | -9,11 | | 5,5 | 2,81×10-5 | -10,48 |   Như vậy:  Thực nghiệm 1: ln[CH3X] = -0,93t – 3,99; k’ = 0,93 giờ-1.  Thực nghiệm 2: ln[CH3X] = -0,92t – 5,44; k’’= 0,92 giờ-1.  Từ , phản ứng là bậc không theo Y.  Phương trình định luật vận tốc: v = k[CH3X] với k = 0,925 giờ -1 tại 250C. | 0,25 |
|  | b) t1/2 = ln2/k = 8,8. 10-10 (giờ -1) | 0,25 |
| c) | 0,25 |

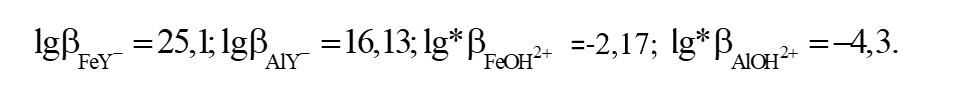
Câu 2 (2,5 điểm) Cân bằng và phản ứng trong dung dịch. Pin điện - Điện phân.

2.1. Dung dịch X chứa Al3+ nồng độ 0,100M và Fe3+ 0,050M.

a) Có thể chuẩn độ riêng Fe3+ trong dung dịch X bằng EDTA được không khi pH trong quá trình chuẩn độ được duy trì bằng 2. (Giả sử chuẩn độ riêng được khi hằng số bền điều kiện của phức hơn kém nhau >104 lần)?

b) Tính nồng độ cân bằng của các cấu tử khi đã thêm 25,0 mL dung dịch EDTA 0,050 M vào 25,0 mL dung dịch X (pH của dung dịch luôn duy trì bằng 2).

*Biết* : EDTA có pK1 = 2,0; pK2 = 2,67; pK3 = 6,16; pK4 = 10,26;



EDTA: Ethylendiaminetetraacetic acid.

2.2. Giá trị *E*o cho các bán phản ứng của các ion Fe3+ và ion Ce4+ như sau:

Fe3+ + e → Fe2+ *E*o = +0,77V

Ce4+ + e → Ce3+ *E*o = +1,61V

Hai chất chỉ thị sau được dùng để xác định điểm tương đương trong các phép chuẩn độ oxy hóa – khử:

Di-bolane (dip): Inox + 2e → Inkh ; *E*odip = +0,76V

(Tím) (Không màu)

*p*-nitro-di-bolane (pn): Inox + 2e → Inkh ; *E*odip = +1,01V

(Tím) (Không màu)

Cả hai chất chỉ thị trên đều đổi màu khi tỉ lệ nồng độ [Inox]/[Inkh] = 10. Bằng tính toán, hãy cho biết chất chỉ thị nào ở trên thích hợp cho phép chuẩn độ Fe2+ bằng Ce4+?

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Câu 2 | Nội dung | Điểm |
| 2.1  (1.25 đ) | Mô tả các cân bằng trong dung dịch.  Tính hằng số bền điều kiện của các phức với EDTA  0,597 0,995    =3,671.10-14  2,759.1011 = 1011,44  4,927.102 = 102,69.  Hằng số bền điều kiện của FeY lớn hơn của AlY 109 lần nên hoàn toàn có thể chuẩn độ riêng Fe3+ bằng EDTA.  - Khi thêm 25,0 mL dung dịch EDTA 0,05 M vào 25,0 mL dung dịch Al3+ 0,10 M và Fe3+ 0,05 M :  Vì CV = C01V0 nên chỉ chuẩn độ Fe3+  TpGH : FeY-  0,025 M, Al3+ 0,05 M  Trong dung dịch chỉ có phản ứng tạo phức cạnh tranh   |  |  |  |  |  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | | Al3+ | + | FeY |  | AlY | + | Fe3+, |  |  | |  |  |  |  |  |  |  |  |  | |  |  |  |  |  |  |  |  |  |   ⇒ M  [Fe3+]' = 1,49⋅10-6 M ⇒ [Fe3+] = 8,9⋅10-7 M; [Al3+]' = 0,05 M ⇒ [Al3+] = 0,04975 M;  [Y4-]' = 6,092⋅10-8 M ⇒ [Y4-] = 2,236⋅10-21 M; | 0,25  0,25  0,25  0,25  0,25 |
| 2.2.  (1,25 điểm) | Với Di-bolane:    Tại 0,79V, tính [Fe3+]/[Fe2+]    % [Fe2+] còn lại =  Vậy *không dùng* di-bolane làm chất chỉ thị được.  Với *p*-di-nitro-di-bolane:    Tại 1,04V, tính [Fe3+]/[Fe2+]    % [Fe2+] còn lại =  Vậy với *p*-di-nitro-di-bolane thì % [Fe2+] còn lại là 2,75.10-3% *nên p-di-nitro-di-bolane là chất chỉ thị thích hợp.*  *(HS có thể làm theo cặp Ce)* | 0,25  0,25  0,25  0,25  0,25 |

Câu 3 (2,5 điểm) Nhiệt động học và cân bằng hóa học.

3.1. Ở điều kiện thường, Selen là chất rắn, phân tử gồm 8 nguyên tử selen. Selen bay hơi, tạo ra pha khí gồm các dạng Sen cân bằng nhau (n = 28). Biết sinh nhiệt của Se8(k) là  . Biết hiệu ứng nhiệt  (kcal.mol-1) của các quá trình:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Phản ứng | 3Se2(k)  Se6(k) | 2Se4(k)  Se8(k) | 2Se2(k)  Se4(k) | Se6(k)  2Se3(k) |
|  | -71,4 | -35,5 | -31,7 | 53,4 |

a) Xác định sinh nhiệt của Se6(k) và Se3(k) theo đơn vị kcal.mol-1. So sánh hai giá trị và giải thích.

b) Năng lượng trung bình mỗi liên kết trong phân tử Se6(k) là 49,4 kcal.mol-1. Xác định năng lượng liên kết trong phân tử Se2(k)

c) Trong một thí nghiệm điều chế hơi selen, người ta nung selen thì thu được hỗn hợp các phân tử với áp suất tương ứng như sau:

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Phân tử | Se8(k) | Se7(k) | Se6(k) | Se5(k) | Se4(k) | Se3(k) | Se2(k) |
| P(kPa) | 12 | 10 | 9,8 | 8,7 | 6,1 | 2 | 1,5 |

Xác định số nguyên tử trung bình  trong phân tử khí .

d) Giá trị  sẽ thay đổi như thế nào nếu:

i. Tăng áp suất

ii. Tăng nhiệt độ

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Câu 3 | Nội dung | Điểm |
| 3.1  (1,5 điểm) | a) 0,75 điểm  Xét quá trình:    Như vậy: 4/3. =  = 40,5 + 35,5 + 2.31,7 + 4/3.(-71,4) = 44,2 kcal.mol-1  Suy ra, = 33,15 kcal.mol-1  Xét quá trình:    Như vậy: 8/3.=  = 8/6.33,15 + 8/6.53,4  Suy ra, = 43,275 kcal.mol-1.  Nhận xét: >  do phân tử Se3(k) có dạng tam giác, các góc bị biến dạng, chịu sức căng lớn nên phân tử kém bền | 0,25  0,25  0,25 |
|  | b) 0,25 điểm  Phân tử Se6(k) có cấu tạo lục giác đều nên quá trình 3Se2(k)  Se6(k) có: | 0,25 |
|  | c) 0,25 điểm  Vì được đo trong cùng điều kiện nhiệt độ và áp suất nên tỉ lệ về áp suất cũng chính là tỉ lệ về số mol. Vì vậy, phân tử khối trung bình của phân tử khí Selen là  = 475,5 g.mol-1.  Suy ra, = 6,02 | 0,25 |
|  | d) 0,25 điểm  Tăng áp suất thì cân bằng chuyển dịch theo chiều làm giảm số mol khí nên phân tử selen có khối lượng phân tử lớn sẽ chiếm ưu thế, vì vậy,  sẽ tăng.  Tăng nhiệt độ, cân bằng chuyển dịch theo chiều phản ứng thu nhiệt, phá vỡ liên kết tạo ra các phân tử selen có khối lượng phân tử nhỏ hơn, vì vậy,  giảm. | 0,25 |

3.2. Khi đốt cháy 3,9 gam hơi benzen ở 250C, 1 atm với một lượng oxi dư toả ra 163400 J, sản phẩm gồm CO2(k) và H2O(l).

a) Tính nhiệt toả ra khi đốt cháy 7,8 gam hơi benzen bằng oxi dư trong không khí ở 250C, sản phẩm gồm CO2(k) và H2O(l).

b) Tính nhiệt độ của ngọn lửa 7,8 gam hơi benzen cháy ở áp suất 1 atm, 250C trong không khí (chứa 20% oxi và 80% nitơ về thể tích). Biết tại nhiệt độ đó nước tạo ra ở thể khí.

*Biết:* (CO2 khí) = 26,80 + 42,3.10-3T (J/mol.K);

 (N2 khí) = 27,10 + 6,00.10-3T (J/mol.K);

 bay hơi của nước lỏng ở 373 K là 40,66 (kJ/mol);

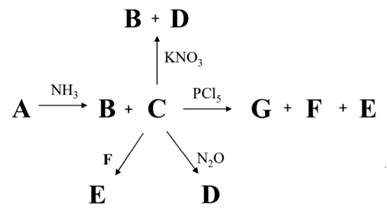
 của nước lỏng là 75,3 (J/mol.K);

 của nước khí là 30,2 + 1,00.10-2T (J/mol.K).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 3.2  (1,0 điểm) | Nội dung | Điểm |
|  | a) Ở 298K: C6H6(h) + 7,5O2(k) → 6CO2(k) + 3H2O(l)  - Nếu phản ứng này xảy ra ngoài không khí thì nhiệt toả ra:  QP = ΔH = = -3268000 J/mol = -3268 kJ/mol. | 0,25 |
| b) nhiệt độ ngọn lửa >373K (Nước tạo ra ở khí). Nhiệt toả ra do phản ứng đốt cháy 1 mol hơi benzen dùng để:  - Tăng nhiệt độ của 7,5 mol N2 (nếu có) và 6 mol CO2 từ nhiệt độ đầu đến nhiệt độ ngọn lửa;  - Tăng nhiệt độ của 3 mol nước lỏng từ 298K đến nhiệt độ sôi;  - Chuyển pha 3 mol nước lỏng tại 373K;  - Tăng nhiệt độ của 3 mol nước hơi từ 373K lên nhiệt độ ngọn lửa. | 0,25 |
| Nếu đốt cháy benzen ngoài không khí thì:  ΣCP của N2 và CO2 = = 973,8 + 0,4338.T  -ΔH =  =  3268.1000 = 973,8.(T – 298) + 0,2169(T2 – 2982) + 225,9.(373 – 298) + 121980 + 90,6(T – 373) + 0,015.(T2 – 3732) = 1064,4T + 0,2319T2 – 167889,0474  1064,4T + 0,2319T2 – 3474412,223 = 0  T = 2204,96 K | 0,25  0,25 |

Câu 4 (2,5 điểm) Hóa nguyên tố (Kim loại, phi kim nhóm IVA, VA). Phức chất.

1. Amoniac lỏng được sử dụng rộng rãi làm dung môi cho các phản ứng mà gần như không thể thực hiện được trong nước. Một số các chuyển hóa được cho trong sơ đồ sau. Hợp chất C có thể được tạo thành bằng cách hòa tan oxit A trong amoniac lỏng. Phản ứng của C với KNO3 ở 100oC tạo thành hai hợp chất B và D. Sản phẩm rắn duy nhất của phản ứng giữa C với F là muối E. Tương tác của C với PCl5 tạo thành ba chất rắn. A, G, E, D là các hợp chất lưỡng nguyên tố. Biết % khối lượng oxi trong B là 28,57%.



a) Xác định các chất A-G, biết rằng tất cả các phản ứng được thực hiện trong amoniac lỏng. Chú ý rằng chỉ các chất (A-G) là chất rắn ở 20oC.

b) Hòa tan G trong nước nóng thu được các muối X và Y có thành phần định tính giống nhau với tỉ lệ 2:1. Xác định công thức các chất X, Y.

4.2.

a) Các peroxide của Cr có số oxi hóa cao thường kém bền và dễ phân hủy, nhưng Cr(O2)2[NH(C2H4NH2)2] thì lại rất bền. Phức chất này vẫn giữ được những đặc trưng cấu trúc của peroxide. Xác định số oxi hóa của Cr, vẽ cấu trúc của phức chất trên.

b) Phối tử L là một hợp chất hữu cơ được tổng hợp từ bippyridin và H2O2. L có khối lượng phân tử là 188. Viết cấu tạo của L, biết bippyridin cũng có phản ứng tương tự pyridin:

C5H5N + [O] → C5H5NO

Phức chất của L với Fe có công thức là FeLm(ClO4)m.3H2O (A). Phức chất của L với Cr có công thức là CrLxCly(ClO4)z.H2O (B). Hàm lượng nguyên tố của A và B được xác định như sau:

A: 5,47% Fe; 37,03% C; 3,09% H; 10,94% Cl; 8,64% N.

B: 8,44% Cr; 38,93% C; 2,92% H; 17,25% Cl; 9,08% N.

c) Xác định công thức phân tử, công thức cấu tạo của A, B. Biết giá trị momen từ của A là 6,13 và của B là 3,88.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Câu 4 | Hướng dẫn chấm | Điểm |
| 4.1  (1,0điểm) | a) A: K2O; B: KOH; C: KNH2; D: KN3; E: KCl; F: NH4Cl; G: P3N5.  (Phương trình phản ứng: không yêu cầu HS viết  K2O + NH3  → KNH2 + KOH  2KNH2 + KNO3  KN3 + 2KOH + H2O  KNH2 + NH4Cl → KCl + 2NH3  KNH2 + PCl5 → P3N5 + NH4Cl + KCl  KNH2 + N2O → KN3 + H2O  b) X: (NH4)2HPO4; Y: NH4H2PO4. | 0,75/8 chất  0,25 |
| 4.2  (1,5 điểm) |  |  |
| a. | |  |  | | --- | --- | | Cr có số oxi hóa +4 |  | | 0,25 |
| b. | L được tổng hợp từ bippyridin và trong phản ứng bippyridin bị oxi hóa tương tự pyridin.  Mbippyridin = 156; ML = 188 ⟹ ML - Mbippyridin = 32 ⟹ công thức phân tử của L là C10H8N2O2.  Cấu tạo của bippyridin:    Cấu tạo của L là: (HS chỉ cần vẽ 1 trong các công thức dưới đây) | 0,25  0,25 |
| c) | Phức chất của L với Fe có công thức là FeLm(ClO4)m.3H2O (A)  A: 5,47%Fe; 37,03%C; 3,09%H; 10,94%Cl; 8,64%N.  = 1: 31: 3  Thay vào ta có m  3 ⟹ công thức của A là FeC30H30Cl3N6O21 hay [FeL3](ClO4)3.3H2O.  Tương tự cho phức B ta có công thức của phức B là: [CrL2 Cl2](ClO4).H2O (B).  Theo đề:  - Momen từ của A là 6,13 =  ⟹ cấu hình của Fe3+ tương ứng với với cấu hình spin cao: t2g3eg2.  - Momen từ của B là 3,88 = ⟹ cấu hình của Cr3+ tương ứng với cấu hình: t2g3eg0.  Vậy cấu tạo của A, B là:    (A) (B) | 0,25  0,25  0,25 |

Câu 5 (2,5 điểm) Đại cương hữu cơ

5.1. Khi thay thế một nguyên từ H trong hợp chất A3 bằng một nguyên tử Br (hợp chất A4) thì có sự giảm về momen lưỡng cực. Hãy giải thích sự thay đổi đó.



5.2.

a) Giải thích tại sao: ở pH thấp hơn 2, hoặc cao hơn 12 các nhóm thế của axit *cis*-3-aminoxiclohexanoic đều chiếm vị trí *e* còn ở pH 6 – 9 thì cả hai nhóm thế đều chiếm vị trí *a*.

b) So sánh tính axit hai đồng phân *cis* và *trans* của xiclohexa-1,3-diol và giải thích.

|  |  |
| --- | --- |
| **c)**1,8-Bis=(dimetylamino) naphtalen (pKa = 12,8) là một bazơ hữu cơ rất mạnh mặc dù nguyên tử N gắn trực tiếp vào vòng thơm. Tuy nhiên tính nucleophin của nó rất yếu. Thực nghiệm cho thấy nó dễ dàng deproton hóa phenol, nhưng lại không thể deproton hóa trinitrometan (là axit mạnh hơn phenol). Hãy giải thích tính bazơ mạnh bất thường, tính nucleophin yếu của nó và cho biết lý do tại sao nó không thể deproton hóa được trinitrometan. | A picture containing text, antenna, clock  Description automatically generated |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 5** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **5.1**  **(0,5 điểm)** | Cấu trúc trong hệ có tính thơm, chiều của momen lưỡng cực hướng về phía nguyên tử oxy C=O. Chính vì vây việc gắn thêm brom sẽ làm giảm momen lưỡng cực tổng của phân tử (Do liên kết C-Br ngược phía C-O làm giảm momen lưỡng cực của phân tử). | **0,25đ**  **0,25đ** |
| **5.2**  **(2,0 điểm)** | **a.** Ở pH thấp hẳn hoặc cao hẳn, các nhóm thế phân bố ở *e* để tránh tương tác không gian, nhưng ở pH từ 6-9 thì nhóm amin ở dạng NH3+, nhóm axit ở dạng COO-. Điều này dẫn đến việc các nhóm thế ở *a* sẽ bền hơn do tương tác hút tĩnh điện.      **b.** Đồng phân *cis* *aa* có liên kết hydro bền vững sẽ bền hóa anion RO- sinh ra nên có tính axit cao hơn tất cả các cấu dạng còn lại  Chart, radar chart  Description automatically generated  **c.**  - Các cặp electron của N không liên hợp được với vòng thơm do lực đẩy giữa chúng làm mất tính song song với các eπ của vòng thơm nên tính bazơ mạnh bất thường.  - Dễ dàng deproton hóa phenol, nhưng lại không thể deproton hóa trinitrometan (là axit mạnh hơn phenol):  Ban đầu các cặp e của N đẩy nhau mạnh tạo nên sức căng, cation sinh ra có liên kết hydro nội phân tử triệt tiêu được sức căng này. Tuy nhiên do cấu trúc cồng kềnh nên nó không thể deproton hóa được trinitrometan.  A diagram of a house  Description automatically generated with low confidence  - Tính Nucleophin yếu do cặp e hướng vào phía trong, khó tiếp cận tác nhân electrophin. | **0,25đ**  **0,25đ**  **0,25đ**  **0,25đ**  **0,25đ**  **0,25đ**  **0,25đ**  **0,25đ** |

Câu 6 (2,5 điểm) Sơ đồ tổng hợp hữu cơ. Cơ chế phản ứng hóa hữu cơ.

Gephyrotoxin là một hợp chất tự nhiên có ở da của loài ếch nhiệt đới *Dendrobates histrionicus* ở Colombia. Hợp chất này không độc và tác động tới hoạt động của hệ thần kinh. Gephyrotoxin được tổng hợp theo sơ đồ phản ứng sau:



Hãy xác định cấu trúc các hợp chất từ A đến N trong sơ đồ tổng hợp Gephyrotoxin.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Câu 6  (2,5 điểm) | Nội dung | | | | Điểm |
|  |  |  |  |  | A: 0,1đ  B→N: 0,2đ/chất |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |

Câu 7 (2,5 điểm) Xác định cấu trúc các chất hữu cơ (mô tả sơ đồ tổng hợp bằng lời dẫn)

Hidrocacbon A (C6H10) không có đồng phân lập thể, 1 mol A chỉ làm mất màu 1 mol KMnO4 (dung dịch nước) hoặc 1 mol Br2 (trong dung dịch CCl4) ở nhiệt độ thường. A phản ứng với lượng dư H2/xúc tác Ni tạo thành các hợp chất là đồng phân cấu tạo của nhau có cùng CTPT C6H14. Trong dung dịch axit H3PO4 50%, A chuyển thành C (C6H12O) không làm mất màu dung dịch KMnO4 hoặc dung dịch Br2/CCl4 ở nhiệt độ thường. Chế hóa C với CrO3/piridin thu được D.

7.1. Xử lý D với m-CPBA thu được 2 sản phẩm E1 và E2 là đồng phân cấu tạo của nhau có cùng CTPT C6H10O2, trong đó E1 là sản phảm chính. Khử hóa E1 và E2 bằng LiAlH4 thu được F1 và F2 có cùng CTPT C6H14O2; F1 hoặc F2 phản ứng với PCC hoặc C5H5N.SO3 thu được sản phẩm tương ứng X1 và X2, trong đó X1 có phản ứng idofom. Xác định CTCT của các chất nêu trên.

7.2. Khi cho D tác dụng với hidroxiamin ở pH khoảng 5-6 thu được G. Xử lý G với PCl5 thu được H1 và H2 là đồng phân cấu tạo của nhau có cùng CTPT C6H11NO, trong đó H1 là sản phẩm chính. Cho H1 hoặc H2 phản ứng với LiAlH4, rồi đun nóng sảm phẩm thu được với xúc tác Se thu được sản phẩm tương ứng là I1 và I2 có cùng công thức C6H7N không làm mất màu dung KMnO4 hoặc dung dịch Br2/CCl4 ở nhiệt độ thường. Hãy xác đinh CTCT của các chất nêu trên biết rằng I1 phản ứng được với 4-nitrobenzandehit khi có mặt Ac2O làm xúc tác cho E (C13H10N2O2).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Câu 7  (2,5 điểm) | Nội dung | Điểm |
| 7.1  (1,3 điểm) | Hidrocacbon A (C6H10, ∆= 2) không có đồng phân lập thể, 1 mol A chỉ làm mất màu 1 mol KMnO4 (dung dịch) hoặc 1 mol Br2 (trong dung dịch CCl4) ở nhiệt độ thường. A phản ứng với lượng dư H2/xúc tác Ni tạo thành các hợp chất là đồng phân cấu tạo của nhau có cùng CTPT C6H14(∆= 0) => A có 1 vòng 4 cạnh và có 1 liên kết đôi.  => Các CTCT có thể có của A là:    Trong dung dịch axit H3PO4 50%, A chuyển thành C (C6H12O) không làm mất màu dung dịch KMnO4 hoặc dung dịch Br2/CCl4 ở nhiệt độ thường. Chế hóa C với CrO3/piridin thu được D. Nên: | 9 chất  D: 0,1đ  Còn lại: 0,15đ/chất |
| 7.2  (1,2 điểm) | (G) | 6 chất  0,2đ/chất |

Câu 8 (2,5 điểm) Hóa học các hợp chất thiên nhiên (Cacbohidrat và các hợp chất hữu cơ chứa nito đơn giản)

|  |
| --- |
| 8.1. Geniposit (hình dưới) là một hợp chất được tách ra từ quả dành dành. Thuỷ phân geniposit sinh ra hai sản phẩm là genipin và D-glucozơ. Genipin tham gia phản ứng tạo màu với gelatin (đây là cơ sở để phát hiện dấu vân tay trong kỹ thuật hình sự). Hãy viết sơ đồ phản ứng tạo genipin và phản ứng của genipin với một aminoaxit để giải thích hiện tượng trên. |



8.2. Đisacarit X là một đường có tính khử. Thủy phân hoàn toàn 1 mol X cho 1 mol D-glucozơ và 1 mol D-mannozơ. Metyl hóa hoàn toàn X bằng CH3I/Ag2O thu được hợp chất B không còn tính khử. Đun nóng B trong dung dịch axit HCl loãng thu được C (2,3,6-tri-O-metyl của D-glucozơ) và D (2,3,4,6-tetra-O-metyl của D-mannozơ). Biết rằng X có liên kết α-1,4-glicozit. Xác định cấu trúc vòng Havooc, cấu dạng bền nhất và tên hệ thống của X.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu 8**  **(2,5 điểm)** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **8.1**  **(1,5 điểm)** | Phản ứng thuỷ phân geniposit thu được genipin và D-glucozơ    Gelatin (có trong da) cấu tạo từ các polipeptit, lấy đại diện là một aminoaxit như glyxin, ta có phương trình:    sản phẩm có màu để phát hiện dấu vân tay trong kỹ thuật hình sự. | ***Viết đúng sản phẩm 0,5 điểm***  ***Viết đúng sản phẩm 0,5 điểm***  ***Chỉ ra sản phẩm có màu 0,5đ*** |
| **8.2**  **(1,0 điểm)** | X là đường có tính khử ⇒ X còn –OH hemiaxetal  Thủy phân hoàn toàn X cho 1 mol D-glucozơ và 1 mol D-mannozơ nên  X tạo ra từ 1 phân tử glucozơ và 1 phân tử mannozơ liên kết α-1,4- glicozit  1 mol X 🡪 1 mol D- glucozơ + 1 mol D-Mannozơ    Thứ tự liên kết là α-D- mannozơ và (α,β)-D-glucopiranozơ liên kết  α-1,4-glicozit    4-O-(α-D-Mannopiranozyl)-(α,β) -D-Glucopiranozơ | ***Cấu trúc vòng: 0,5đ***  ***Cấu dạng bền nhất: 0,25đ***  ***Tên: 0,25đ*** |

...........HẾT...........

Giáo viên ra đề và làm HDC

1. Trần Thị Liên, SĐT: 0913981122

2. Nguyễn Thị Thảo, SĐT: 036 2278702