

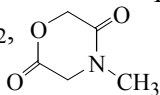
HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC

Môn: HOÁ HỌC- Bảng A

Ngày thi thứ hai: 24.02.2006

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

1. 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 ,



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

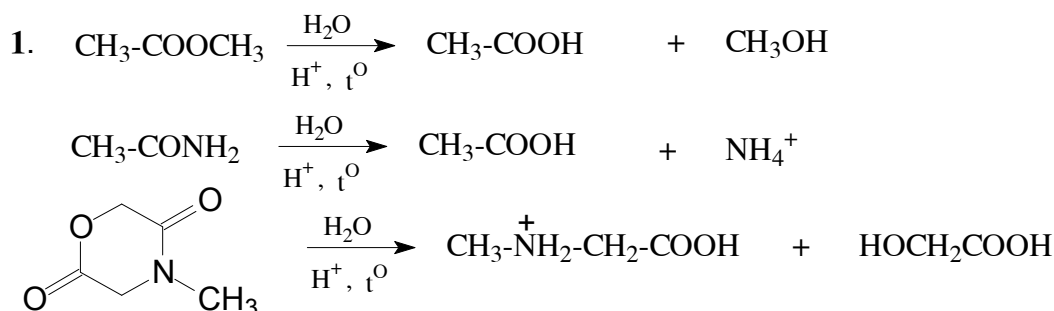
3. Axit $m\text{-RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ và axit $p\text{-RC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ có tỉ lệ hằng số phân li $K_{\text{meta}}/K_{\text{para}}$ như sau:

R :	H	CH_3S	CH_3O
$K_{\text{meta}}/K_{\text{para}}$:	1	1,87	2,50

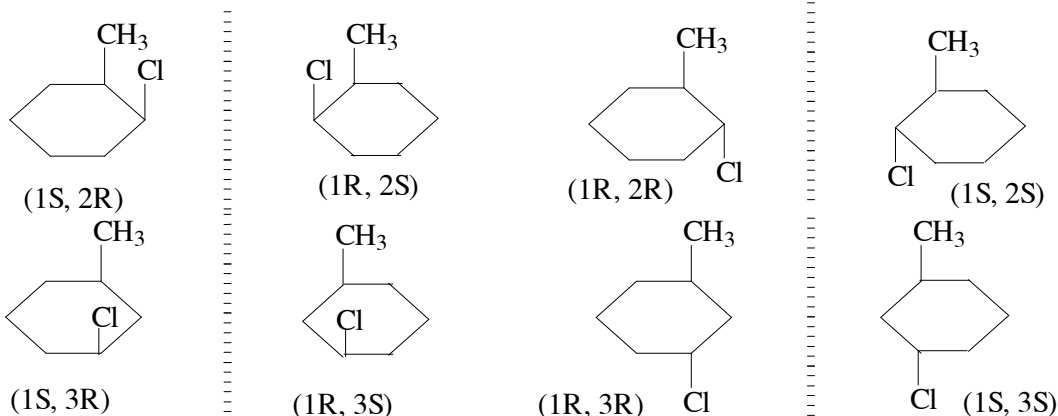
Dựa vào các số liệu trên, hãy so sánh (có giải thích):

- Hiệu ứng đẩy electron của các nhóm $\text{CH}_3\text{S-}$ và $\text{CH}_3\text{O-}$.
- Tốc độ phản ứng thủy phân $\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{Cl}$ và $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$.
- Tốc độ phản ứng cộng HCN vào $p\text{-CH}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ và $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO}$.

Hướng dẫn giải:



2. Có 8 đồng phân:

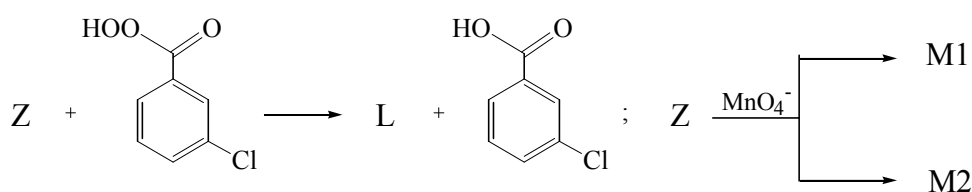
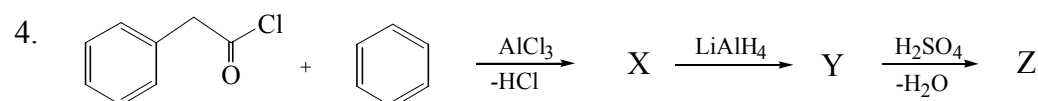
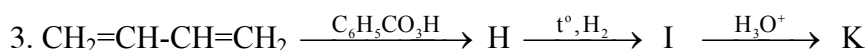
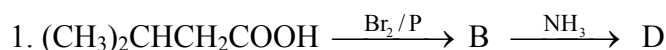


3. a. Các nhóm CH_3S và CH_3O ở vị trí meta có hiệu ứng cảm ứng âm là chính, ở vị trí para chúng có hiệu ứng liên hợp dương. Hiệu ứng +C càng mạnh $K_{\text{meta}} : K_{\text{para}}$ càng lớn. Suy ra hiệu ứng đẩy electron của $\text{CH}_3\text{O-}$ mạnh hơn $\text{CH}_3\text{S-}$.

- 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 $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH=O}$.

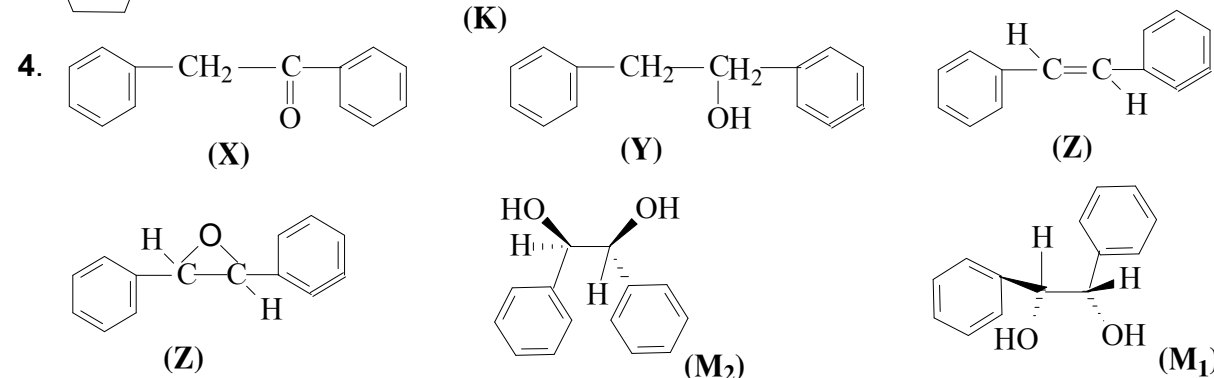
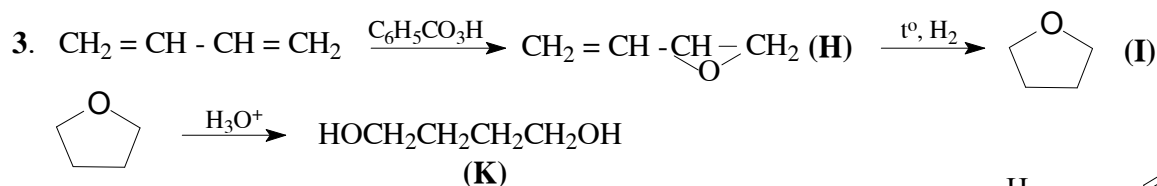
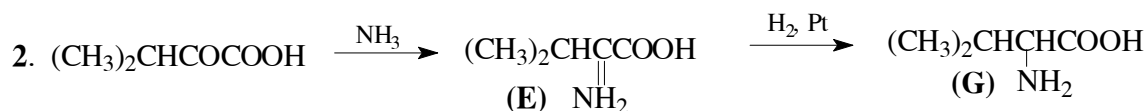
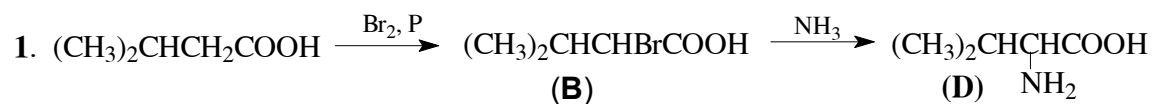
Câu II (3,75 điểm): 1. 0,5 điểm; 2. 0,5 điểm; 3. 0,75 điểm; 4. 2,0 điểm.

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, X, Y và vẽ cấu trúc không gian của Z, L, M₁, M₂.

Hướng dẫn giải:



Câu III (3,75 điểm): 1. 2,0 điểm; 2. 1,75 điểm.

1. Từ hạt tiêu người ta tách được hợp chất A ($\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$) là chất trung tính. Ozon phân A thu được các hợp chất: etadiol, B, D. Thủy phân B thu được OHC-COOH và hợp chất dị vòng 6 cạnh piperidin ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$). Cho D tác dụng với dung dịch HI đặc thu được 3,4-đihydroxibenzandehit.

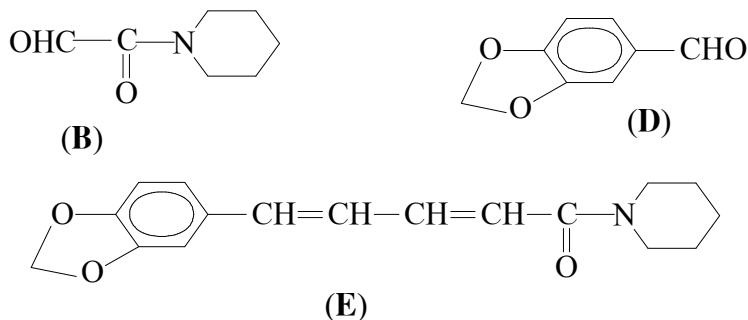
Hãy xác định công thức cấu tạo của A, B, D. Có bao nhiêu đồng phân lập thể của A?

2. Hai hợp chất thơm đa vòng X và Y có cùng công thức phân tử là $C_{14}H_{10}$. Oxi hoá X bằng $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ cho sản phẩm D ($C_{14}H_{10}O_4$), oxi hoá X bằng oxi có xúc tác V_2O_5 và nhiệt độ $340^\circ C$ đến $390^\circ C$ cho sản phẩm E ($C_{14}H_8O_2$). Khi oxi hoá Y giống như X (bằng $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ hoặc oxi có xúc tác V_2O_5 và nhiệt độ $340^\circ C$ đến $390^\circ C$) thì thu được G ($C_{14}H_8O_2$).

Hãy xác định công thức cấu tạo của X, Y, D, E, G.

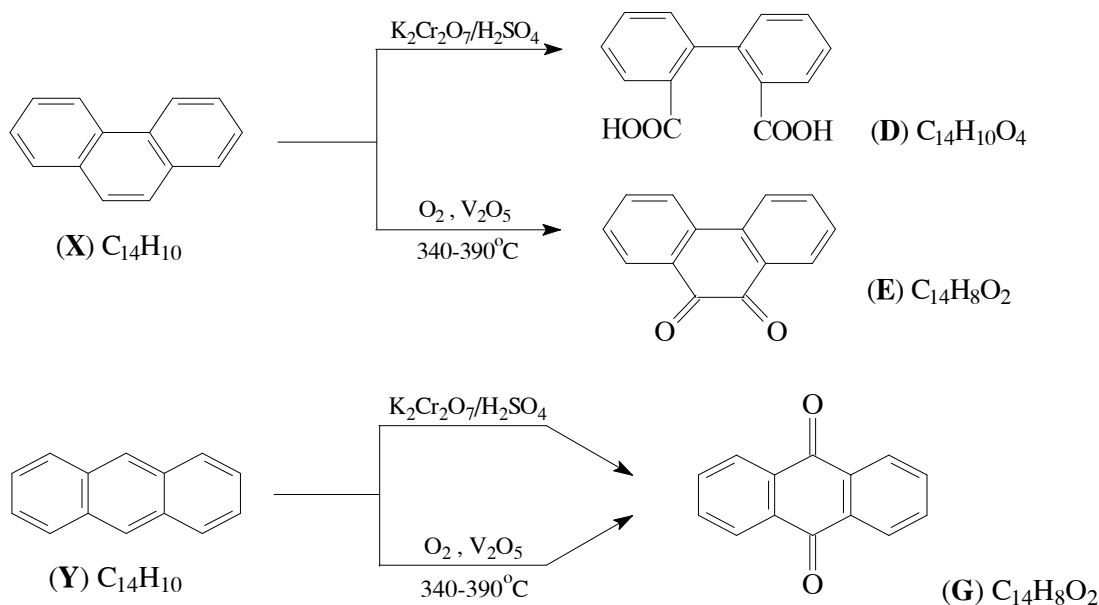
Hướng dẫn giải:

1. Ozon phân A thu được etadial chứng tỏ trong A có nhóm $=CH-CH=$. Thủy phân B thu được $OHC-COOH$ và piperidin, suy ra B có liên kết $O=C-N-$ và N nằm trong vòng 6 cạnh. D phản ứng với HI thu được 3,4-đihydroxibenzandehit. Vậy có các công thức cấu tạo:



Trong A có 2 liên kết đôi, số đồng phân hình học là 4: ZZ, EE, ZE, EZ.

2.



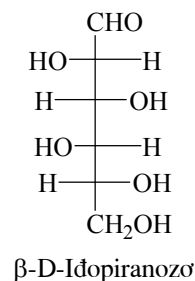
Câu IV (4,5 điểm): 1. 2,25 điểm; 2. 2,25 điểm.

1. Khi đun nóng β -D-idopiranozơ tới $165^\circ C$ với axit loãng tạo ra anhidro (1,6) với hiệu suất hơn nhiều so với β -D-glucopiranozơ.

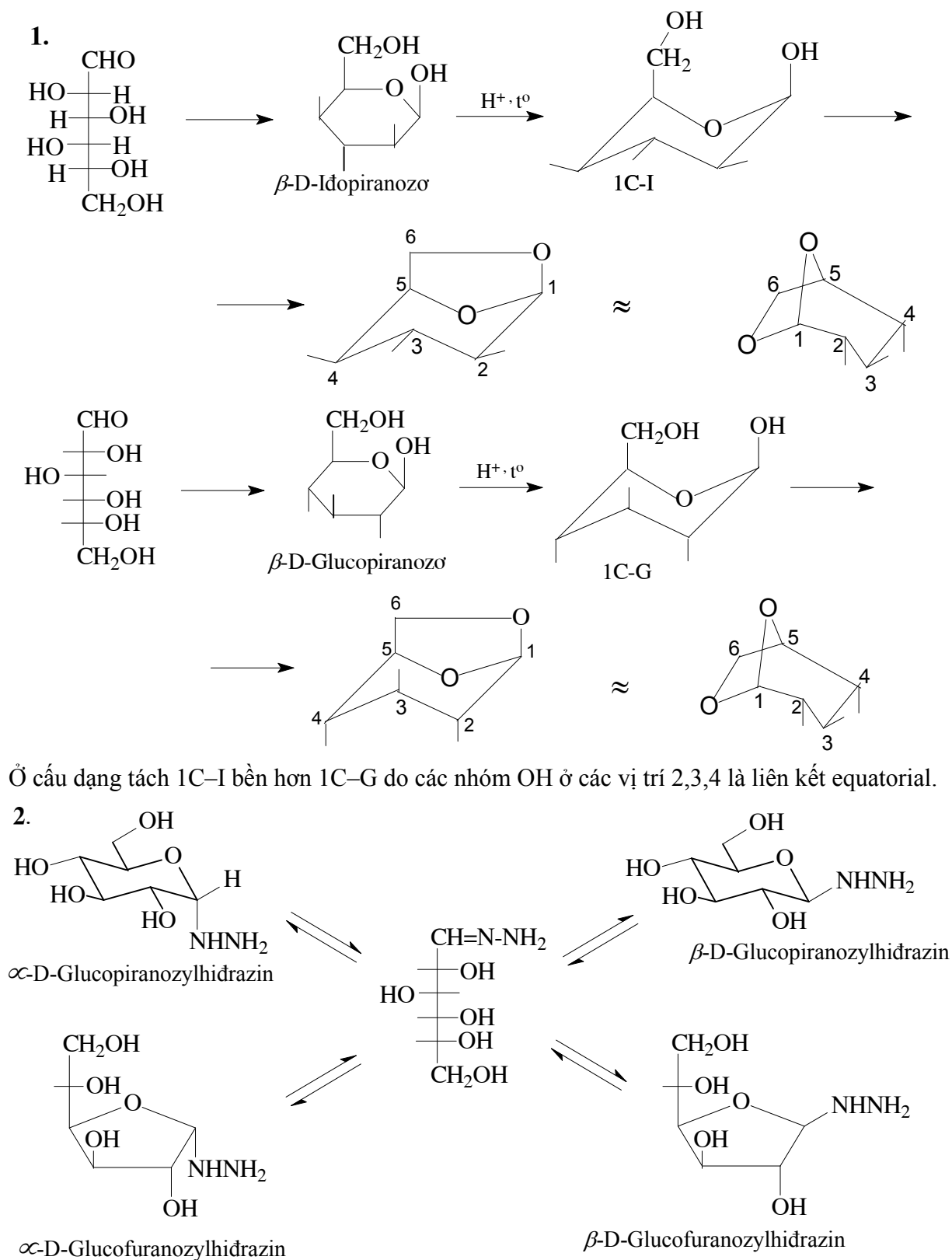
Hãy giải thích điều đó và biểu diễn cấu dạng của 2 hợp chất anhidro trên.

2. Khi cho D-glucosơ phản ứng với hidrazin hydrat, đầu tiên glucozylhidrazon tồn tại ở dạng mạch hở, song ở $pH \leq 7$ nó dễ dàng chuyển thành dạng vòng glucozylhidrazin.

Hãy viết công thức cấu trúc các dạng chuyển hoá của glucozylhidrazin và gọi tên.



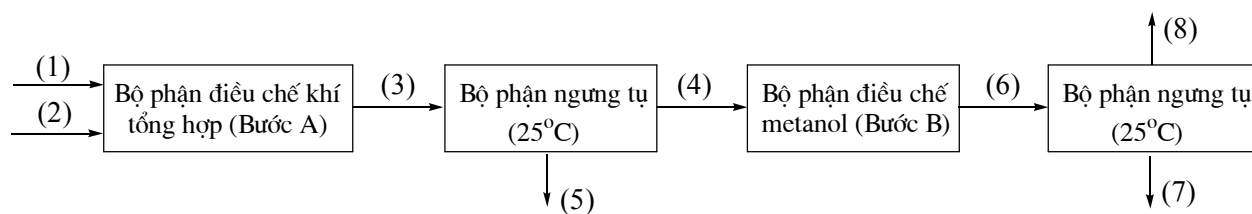
Hướng dẫn giải:



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

Khí tổng hợp (CO và H_2) có thể thu được từ phản ứng của hơi nước (H_2O khí) và metan. Metanol (CH_3OH) 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.

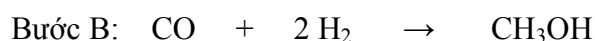
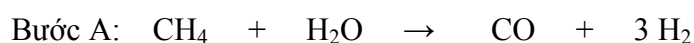
Cho bảng số liệu sau:

Hợp chất	Khối lượng mol phân tử (g.mol ⁻¹)	t ^o _{nc} (°C)	t ^o _s (°C)	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:

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

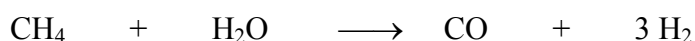
$$\frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{5,551}{9,676} = 0,57 \rightarrow n_{\text{CH}_4} < n_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Trong Bước A còn dư H₂O 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 CO : H₂ = 1:3. Phản ứng ở bước B xảy ra theo tỉ lệ CO : H₂ = 1 : 2 nên dư H₂.

- Tính số mol nước dư trong Bước A:

Xét trong 1 giây:



Trước phản ứng: 5,551 mol 9,676 mol

Sau phản ứng: 0 4,125 mol 5.551 mol $3 \times 5,551 \text{ mol}$

$$n_{\text{H}_2\text{O dư}} = 9,676 - 5,551 = 4,125 \text{ (mol)}$$

- Tính số mol hiđro dư trong Bước B:

Xét trong 1 giây:



Trước phản ứng: 5,551 mol $3 \times 5,551 \text{ mol}$

Sau phản ứng: 0 5.551 mol 5,551 mol

$$n_{\text{H}_2 \text{ dư}} = 16,653 - 11,102 = 5,551 \text{ (mol)}$$

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 H₂O 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 CH₃OH 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 H₂ 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.