

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO KỶ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT
NĂM 2018**

HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC

Môn: HOÁ HỌC

Ngày thi thứ nhất: 11/01/2018

I. Hướng dẫn chung

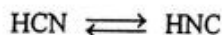
1. Cán bộ chấm thi chấm đúng như Hướng dẫn chấm, đáp án, thang điểm của Bộ Giáo dục và Đào tạo.
2. Đối với câu, ý mà thí sinh có cách trả lời khác so với đáp án nhưng đúng thì vẫn cho điểm tối đa của câu, ý đó theo thang điểm.
3. Cán bộ chấm thi không quy tròn điểm thành phần, điểm từng câu, điểm của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

II. Hướng dẫn cụ thể

Câu I (3,0 điểm)

HNC (hidro isoxianua) là một đồng phân của HCN. Chất này được tìm thấy phổ biến trong môi trường giữa các vì sao.

1. Viết công thức cấu tạo của HCN và HNC. Lập luận để cho biết các điện tích thực $-0,47e_0$ và $-0,24e_0$ lần lượt thuộc về nguyên tử N trong phân tử nào?
2. Công trình nghiên cứu thực nghiệm của nhóm tác giả Chin Fong Pau và Warren J. Hehre (năm 1982) cho biết biến thiên nội năng của phản ứng chuyển HCN thành HNC là $46,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ tại nhiệt độ 100 K. Dựa vào dữ kiện này cùng các giả thiết gần đúng hợp lý, tính hằng số cân bằng K (tại 100 K) cho cân bằng:

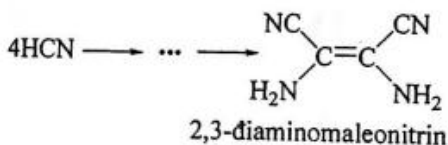


3. Trong không gian giữa các vì sao, người ta phát hiện ra hai phản ứng quan trọng liên quan đến sự hình thành HNC như sau:



Đề xuất công thức cấu tạo của $[\text{HNCH}]^+$ và $[\text{H}_2\text{NC}]^+$, từ đó giải thích vì sao nguyên tử H bị tách ra khi hai ion này nhận thêm electron. Cho rằng không có phản ứng trung gian nào khác.

4. Phân tử 2,3-điaminomaleonitrin có thể được tạo thành từ HCN. Bằng các lập luận hợp lý dựa theo cấu trúc các chất trung gian thích hợp ở ý 2 và 3 cùng các kiến thức về cấu tạo phân tử, liên kết hóa học, đề xuất cơ chế tạo thành hợp chất trên chỉ từ HCN.



Hướng dẫn chấm:

1. Công thức cấu tạo:



Giá trị $-0,47e_0$ thuộc về nguyên tử N trong HNC vì N ở giữa 2 nguyên tử H và C có độ âm điện nhỏ hơn nên cả 3 cặp electron góp chung lệch nhiều về phía N hơn (so với 3 cặp electron góp chung trong HCN).

2. Phản ứng $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{HNC}$ không có sự biến đổi về số mol. Từ đó, biến thiên entropy là không đáng kể, do vậy ở nhiệt độ rất thấp thì có thể coi $T\Delta S = 0$. Như vậy, từ biểu thức $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ cùng giả thiết vừa đặt ra, suy ra $\Delta G = \Delta H$.

3. Gọi khối lượng nước đun nóng được là m :

$$Q_{\text{thu}} = [C_p^\circ(\text{bình đun}) + \frac{m}{18} C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}, l)] \cdot (348 - 300)$$

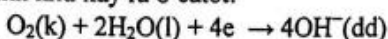
$$\Rightarrow m = \frac{18}{C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}, l)} \left(\frac{Q_{\text{thu}}}{48} - C_p^\circ(\text{bình đun}) \right) = \frac{18}{75,3} \left(\frac{502563,688 \cdot 10^3}{48} - 6750 \right) = 2,501 \cdot 10^6 \text{ (gam)} = 2,501 \text{ (tấn)}$$

Câu III (3,0 điểm)

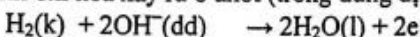
Pin nhiên liệu đang được đặc biệt quan tâm nghiên cứu vì tiềm năng sử dụng trong tương lai do có nhiều ưu điểm so với pin Galvani hiện nay. Dòng điện tạo ra trong pin do phản ứng oxi hóa nhiên liệu (H_2 , CH_3OH , CH_4 , ...) bằng O_2 của không khí. Ưu điểm của pin là sản sinh dòng điện với hiệu suất cao, các sản phẩm oxi hóa là H_2O , CO_2 thân thiện với môi trường.

Trong pin hydro – oxi, các quá trình oxi hóa – khử xảy ra như sau:

Quá trình khử xảy ra ở catot:



Quá trình oxi hóa xảy ra ở anot (trong dung dịch KOH):



1. Viết phản ứng tổng cộng xảy ra khi pin hydro – oxi hoạt động. Tính sức điện động chuẩn của pin ở 25°C .

2. Một hạn chế của pin hydro – oxi là sức điện động chuẩn giảm khi nhiệt độ tăng.

a) Giải thích (bằng lập luận hoặc tính toán) lí do sức điện động chuẩn của pin giảm khi nhiệt độ tăng.

b) Ở nhiệt độ nào thì giá trị sức điện động chuẩn của pin giảm đi 10% so với ở 25°C ?

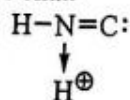
3. Tính khối lượng (g) hydro ($M_{\text{H}_2} = 2,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) cần sử dụng trong pin nhiên liệu để có thể cung cấp một điện lượng là 10500 mAh, giả thiết hiệu suất các quá trình đều bằng 100%.

Mặt khác lại có biểu thức $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$, với $\Delta n = 0$ do biến thiên số mol khí $\Delta n = 0$, vì thế $\Delta H = \Delta U$. Như vậy, phản ứng $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{HNC}$ có $\Delta G = 46,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Giả sử $\Delta G = \Delta G^0 = 46,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, khi ấy có $\Delta G^0 = -RT \ln K$. Suy ra:

$$K = e^{\frac{46,9 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 100}} = 3,17 \cdot 10^{-25}$$

3. Công thức cấu tạo các chất:



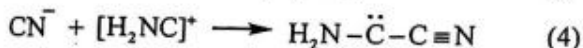
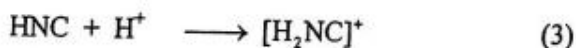
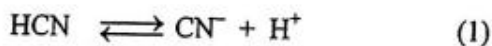
Electron sẽ tương tác với H^+ nên không còn obitan trống, từ đó phá vỡ liên kết cho nhận nên nguyên tử H được tách ra.

4. Sản phẩm cuối cùng có tính đối xứng cao, không có phản ứng bậc 4 trong thực tế, nên đề xuất cơ chế như sau:

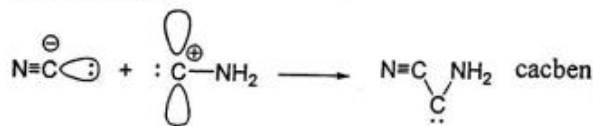
Phương trình tổng quát:



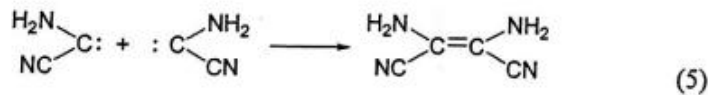
Cơ chế tổng quát:



Cơ chế chi tiết:



Chú ý: $\text{:}\overset{\oplus}{\text{C}}\text{--NH}_2$ là một dạng cộng hưởng của $\text{:C}=\text{N}^{\oplus}\text{H}$



Câu II (3,0 điểm)

Butan ($M_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 58,13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$), sử dụng làm khí đốt để cung cấp nhiệt cho các mục đích dân dụng, được nén ở áp suất cao trong các bình thép, mỗi bình như vậy chứa 13 kg butan. Giả thiết đốt cháy hoàn toàn 13 kg khí butan trong điều kiện đẳng áp bằng $V(\text{L})$ không khí vừa đủ, ở nhiệt độ 300 K để đun một bình nước lớn. Lượng nhiệt sinh ra từ phản ứng (ở 300 K) một phần làm nóng các sản phẩm của phản ứng (giả thiết chỉ gồm $\text{CO}_2(\text{k})$ và $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$) và lượng N_2 có trong $V(\text{L})$ không khí lên 450 K; một phần làm nóng bình đun và nước trong bình; phần còn lại hao phí do bức xạ nhiệt ra môi trường xung quanh. Biết lượng nhiệt bức xạ ra môi trường xung quanh bằng $1/9$ lượng nhiệt được nhận bởi bình đun và nước trong bình.

- Tính nhiệt đốt cháy chuẩn, $\Delta_c H^\circ$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), của khí butan ở 300 K.
- Tính lượng nhiệt (theo kJ) mà bình đun và nước trong bình nhận được khi đốt cháy toàn bộ lượng butan có trong bình thép trong điều kiện đã cho.

Trang 2 / 20

trang 2/10

- Tính khối lượng nước trong bình có thể đun nóng được (trong một lần đun) từ 27°C đến 75°C khi đốt cháy hết 13 kg khí butan nói trên. Giả thiết, nước trong bình bay hơi không đáng kể trong điều kiện đã cho.

Cho rằng:

+ Nhiệt hình thành của các chất:

$$\Delta_f H_{300}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285,83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; \Delta_f H_{300}^\circ(\text{CO}_2, \text{k}) = -393,51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}; \Delta_f H_{300}^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}, \text{k}) = -126,14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

+ Nhiệt hóa hơi của nước lỏng: $\Delta_v H_{373}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 40,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

+ Nhiệt dung:

$$C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75,3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}; C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{k}) = 33,86 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1};$$

$$C_p^\circ(\text{N}_2, \text{k}) = 28,74 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}; C_p^\circ(\text{CO}_2, \text{k}) = 41,63 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1};$$

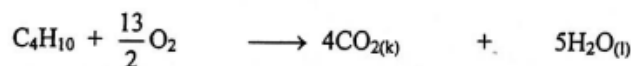
$$C_p^\circ(\text{bình đun}) = 6750 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}.$$

Coi các giá trị nhiệt dung không thay đổi theo nhiệt độ.

+ Không khí gồm N_2 và O_2 theo tỉ lệ thể tích tương ứng là 4 : 1.

Hướng dẫn chấm:

1.

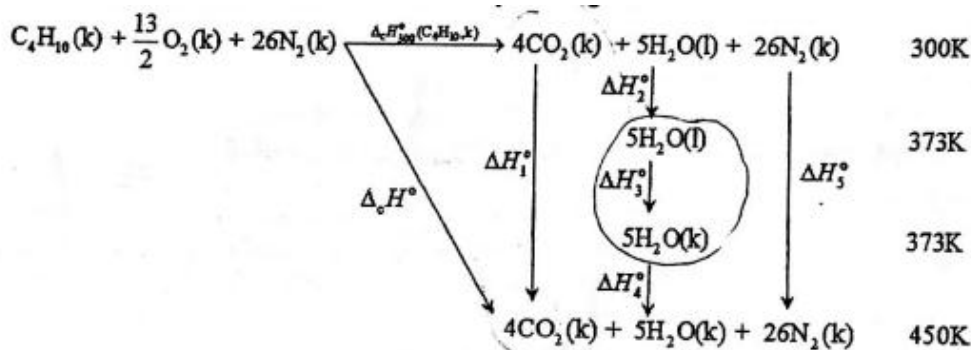


$$\Delta_c H_{300}^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}, \text{k}) = \Delta H_{300}^\circ(\text{pu}) = 4\Delta_f H_{300}^\circ(\text{CO}_2, \text{k}) + 5\Delta_f H_{300}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_f H_{300}^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}, \text{k})$$

$$\Delta_c H_{300}^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}, \text{k}) = 4(-393,50) + 5(-285,83) - (-126,14) = -2877,01 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$2. \text{ Lượng butan có trong bình: } n = \frac{13 \cdot 10^3}{58,13} = 223,64 \text{ (mol).}$$

Vì đốt cháy bằng không khí nên ta có sơ đồ phản ứng:



Gọi lượng nhiệt cung cấp được cho bình đun nước và bức xạ nhiệt khi đốt cháy 1 mol butan là ΔH° . Từ sơ đồ, theo định luật Hess:

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow \Delta H^\circ &= -\Delta_c H_{300}^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}, \text{k}) - \Delta H_1^\circ - \Delta H_2^\circ - \Delta H_3^\circ - \Delta H_4^\circ - \Delta H_5^\circ \\
 &= -\Delta_c H_{300}^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}, \text{k}) - 4C_p^\circ(\text{CO}_2, \text{k}) \cdot (450 - 300) - 5C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \cdot (373 - 300) \\
 &\quad - 5\Delta_v H_{373}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - 5C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{k}) \cdot (450 - 373) - 26C_p^\circ(\text{N}_2, \text{k}) \cdot (450 - 300) \\
 &= 2877,01 - 4 \cdot 41,63 \cdot 10^{-3} \cdot 150 - 5 \cdot 75,3 \cdot 10^{-3} \cdot 73 - 5 \cdot 40,5 \\
 &\quad - 5 \cdot 33,86 \cdot 10^{-3} \cdot 77 - 26 \cdot 28,74 \cdot 10^{-3} \cdot 150 = 2496,9254 \text{ (kJ)}.
 \end{aligned}$$

Nhiệt lượng cung cấp khi đốt cháy n mol butan:

$$Q = n\Delta H^\circ = 2496,9254n \text{ (kJ)}.$$

Do bình đun chỉ nhận được 90% lượng nhiệt cung cấp này $\Rightarrow$ lượng nhiệt mà bình đun nước nhận được khi đốt cháy toàn bộ lượng butan trong bình là:

$$Q_{\text{thu}} = 0,9Q_{\text{tỏa}} = 0,9 \cdot 2496,9254n = 0,9 \cdot 2496,9254 \cdot 223,64 = 502563,688 \text{ (kJ)}.$$

$\frac{1}{4}$

trang 3/10

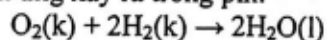
Cho biết:

Cấu tử	$\Delta_f H_{298}^\circ \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_{298}^\circ \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\text{O}_2(\text{k})$	0,00	205,14
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-285,83	69,91
$\text{OH}^-(\text{dd})$	-210,41	-10,75
$\text{H}_2(\text{k})$	0,00	130,68

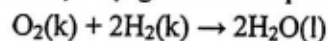
Giả thiết trong khoảng nhiệt độ nghiên cứu, $\Delta_f H^\circ$ và S° của các cấu tử là không đổi.

Hướng dẫn chấm:

1. Phản ứng xảy ra trong pin:



Tính sức điện động chuẩn của pin ở 25°C.



$$\begin{aligned}
 \Delta_r H_{298}^\circ &= 2\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{O}_2, \text{k}) - 2\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2, \text{k}) \\
 &= 2(-285,83) - 0 - 2 \cdot 0 = -571,66 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}).
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_r S_{298}^\circ &= 2S_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - S_{298}^\circ(\text{O}_2, \text{k}) - 2S_{298}^\circ(\text{H}_2, \text{k}) \\
 &= 2 \cdot 69,91 - 205,14 - 2 \cdot 130,68 = -326,68 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}).
 \end{aligned}$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ = -571,66 \cdot 10^3 - (-326,68) \cdot T = -474,31 \cdot 10^3 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}).$$

$$\text{Mặt khác: } \Delta_r G^\circ = -nF\Delta E_{\text{pin}}^\circ$$

$$\Rightarrow E_{\text{pin}}^{\circ} = -\frac{-474,31 \cdot 10^3}{4,96485} = 1,229 \text{ (V)}.$$

2. a)

$$\Delta_r G^{\circ} = \Delta_r H_{298}^{\circ} - T \Delta_r S = -571,66 \cdot 10^3 - (-326,68) \cdot T = -nFE_{\text{pin}}^{\circ}.$$

$$\Rightarrow E_{\text{pin}}^{\circ} = -\frac{-571,66 \cdot 10^3 - (-326,68)T}{nF} = \frac{571,66 \cdot 10^3 - 326,68T}{nF}$$

$\Rightarrow$ Khi nhiệt độ tăng thì sức điện động của pin giảm.

Ghi chú: Học sinh có thể giải thích theo cách sau đây "Phản ứng thuận tỏa nhiệt nên phản ứng này càng không thuận lợi về nhiệt động khi nhiệt độ càng cao".

b) Ở nhiệt độ nào thì sức điện động của pin giảm đi 10% so với ở 25°C?

Tại nhiệt độ T , E_{pin} giảm 10%.

$$\Rightarrow E_{\text{pin}}^{\circ} = \frac{571,66 \cdot 10^3 - 326,68T}{nF} = 0,9 \cdot 1,229 \Rightarrow T = 443,16 \text{ K}.$$

Hay $t = 170,16^{\circ}\text{C}$.

3. Tính khối lượng hiđro cần sử dụng:

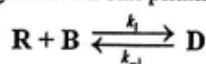
$$10500 \text{ mAh} = 10,5 \text{ Ah} = 37800 \text{ As}.$$

Từ định luật Faraday, suy ra số mol $e = 0,3918 \text{ (mol)}$.

Khối lượng của hiđro: $0,1959 \cdot 2,00 = 0,3917 \text{ (g)}$.

Câu IV (3,0 điểm)

Được chất Reumicin (**R**) được dùng để điều trị ung bướu. **R** tác dụng với chất kiềm **B**, tạo thành chất trung gian **D** và sản phẩm cuối **C** theo cơ chế sau:



Tiến hành một thí nghiệm trong điều kiện đồng thời: $[\text{B}]$ rất lớn và $[\text{B}] \gg [\text{R}]$, kết quả cho thấy đồ thị của $\ln[\text{R}]$ phụ thuộc tuyến tính (đồ thị có dạng đường thẳng) vào thời gian t .

1. Viết phương trình phản ứng tổng cộng dựa vào cơ chế trên. Bậc riêng phần của **R** trong phản ứng tổng cộng ở điều kiện nêu trên là bao nhiêu?

2. Sử dụng sự gần đúng nồng độ dừng, viết biểu thức định luật tốc độ của phản ứng tổng cộng theo k_1 , k_{-1} , k_2 , $[\text{B}]$ và $[\text{R}]$ trong trường hợp tổng quát với mọi nồng độ của **B** và **R**. Từ đó, viết biểu thức định luật tốc độ của phản ứng cho trường hợp $[\text{B}]$ rất lớn, đồng thời $[\text{B}] \gg [\text{R}]$ và rút ra biểu thức của $k_{\text{tổng cộng}}$.

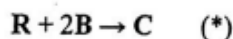
3. Có thể xác định được giá trị gần đúng của k_1 bằng cách đo $k_{\text{tổng cộng}}$ ở $[\text{B}]$ rất lớn, đồng thời $[\text{B}] \gg [\text{R}]$.

a) Đưa ra biểu thức tính k_1 trong trường hợp này.

b) Dựa vào giá trị thực nghiệm của $k_{\text{tổng cộng}}$ cũng có thể tính được tỉ số k_2/k_{-1} . Rút ra biểu thức tính tỉ số k_2/k_{-1} .

Hướng dẫn chấm:

1. Viết phương trình phản ứng tổng cộng dựa vào cơ chế đã cho:



Khi $[\text{B}] \gg [\text{R}]$, sự phụ thuộc thời gian của nồng độ **R** tuân theo phương trình động học dạng / ^ , tích phân của phản ứng bậc 1: $\ln[\text{R}] = \ln[\text{R}]_0 - k_{\text{tổng cộng}} t$. Vậy, bậc phản ứng của **R** bằng 1.

2. Biểu thức định luật tốc độ của phản ứng (*) có dạng: $v = k_{\text{tổng cộng}} [\text{R}]$

Định nghĩa tốc độ phản ứng (*) qua biến thiên nồng độ sản phẩm cuối cùng C:

$$v = \frac{d[C]}{dt} = k_2[D][B] \quad (1)$$

Áp dụng điều kiện nồng độ dừng cho nồng độ của sản phẩm trung gian D:

$$\frac{d[D]}{dt} = k_1[R][B] - k_{-1}[D] - k_2[B][D] = 0 \quad (2)$$

$$\rightarrow [D] = \frac{k_1[R][B]}{k_{-1} + k_2[B]} \quad (3)$$

Thay (3) vào (1) ta có:

$$v = \frac{k_1 k_2 [B]^2 [R]}{k_{-1} + k_2 [B]} \quad (4)$$

Khi $[B] \gg [R]$ (nồng độ B có thể coi là không đổi), lúc đó $v = k_{\text{tổng cộng}}[R]$
Với

$$k_{\text{tổng cộng}} = \frac{k_1 k_2 [B]^2}{k_{-1} + k_2 [B]} \quad (5)$$

Với giá trị đủ lớn của $[B]$ có thể lấy gần đúng:

$$k_{-1} + k_2 [B] \approx k_2 [B] \quad (6)$$

rút ra:

$$k_{\text{tổng cộng}} = k_1 [B] \quad (7)$$

3. a) Biểu thức tính k_1 :

$$k_1 = k_{\text{tổng cộng}} / [B] \quad (8)$$

b) Biểu thức (5) có thể được viết dưới dạng:

$$k_{\text{tổng cộng}} = k_1 [B] \quad (7)$$

3. a) Biểu thức tính k_1 :

$$k_1 = k_{\text{tổng cộng}} / [B] \quad (8)$$

b) Biểu thức (5) có thể được viết dưới dạng:

$$k_{\text{tổng cộng}} = \frac{k_1 \frac{k_2}{k_{-1}} [B]^2}{1 + \frac{k_2}{k_{-1}} [B]} \rightarrow k_{\text{tổng cộng}} + k_{\text{tổng cộng}} \frac{k_2}{k_{-1}} [B] = k_1 \frac{k_2}{k_{-1}} [B]^2$$

$$\rightarrow k_2 : k_{-1} = k_{\text{tổng cộng}} : (k_1 [B]^2 - k_{\text{tổng cộng}} [B])$$

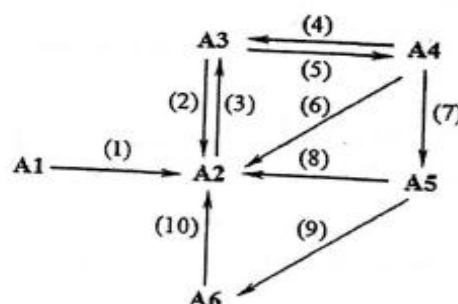
Biết k_1 tính từ (8), có giá trị thực nghiệm của $k_{\text{tổng cộng}}$, có thể tính được tỉ số k_2/k_{-1} .

Câu V (4,0 điểm)

Cho sơ đồ chuyển hóa như hình bên.

Các hợp chất A1, A2, A3, A4, A5 và A6 đều chứa nguyên tố kim loại A và nguyên tố oxy; số oxy hóa của A tăng dần từ +2 đến +7 trong các hợp chất từ A1, A2, A3 đến A4. Hợp chất A2 chỉ gồm 2 nguyên tố, phần trăm khối lượng của oxy trong A2 là 36,78%.

1. Xác định công thức phân tử của các chất từ A1 đến A6. Viết phương trình hóa học của các phản ứng xảy ra trong sơ đồ trên.



2. Trong phòng thí nghiệm, dung dịch của A4 thường được sử dụng trong các phép chuẩn độ oxi – hóa khử. Giải thích (bằng các phương trình hóa học) tại sao:

a) Khi thực hiện phép chuẩn độ này, người ta cho dung dịch của A4 vào buret, chất khử vào bình tam giác mà không làm ngược lại.

b) Dung dịch của A4 được bảo quản trong các bình tối màu.

3. Cho dung dịch của A4 tác dụng với AgNO_3 , thu được kết tủa màu đỏ X1. Cho BaCl_2 (vừa đủ) vào dung dịch bão hòa của X1, thu được kết tủa trắng X2 và dung dịch của X3. Khi cho H_2SO_4 (loãng) vào dung dịch của X3, thu được kết tủa trắng X4 và dung dịch của X5. Đun nóng dung dịch của X5 thì thu được kết tủa A2. Còn nếu cho A4 tác dụng với H_2SO_4 đậm đặc thì thu được oxit X6 là một chất oxi hóa rất mạnh. Xác định công thức phân tử các chất từ X1 đến X6 và viết phương trình hóa học của các phản ứng xảy ra trong các thí nghiệm trên. Biết các hợp chất X1, X3, X5 và X6 đều chứa nguyên tố kim loại A.

Hướng dẫn chấm:

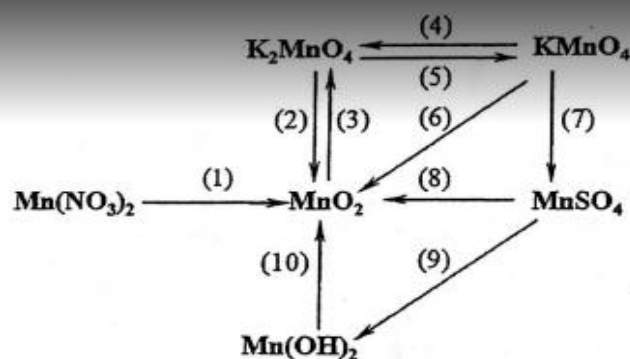
1. Hợp chất A2 có 2 nguyên tố gồm nguyên tố kim loại A và nguyên tố oxi, vì thế, gọi công thức của A2 là A_2O_n . Phần trăm khối lượng của oxi trong A2 là 36,78% nên phần trăm khối lượng của A là $100\% - 36,78\% = 63,22\%$.

Từ đó, tỉ lệ khối lượng của oxi và A:

$$\frac{16n}{2M_A} = \frac{36,78}{63,22} \longrightarrow M_A = 13,75n$$

Với $n = 4$, $M_A = 55 \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$, kim loại A là Mn.

Sơ đồ phản ứng:

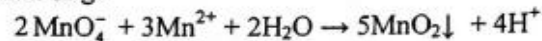


Các phương trình hóa học:

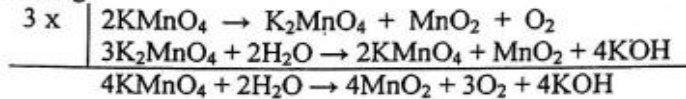
- (1) $\text{Mn(NO}_3)_2 \xrightarrow{e^-} \text{MnO}_2 + 2\text{NO}_2$
 - (2) $\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{Fe(OH)}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{Fe(OH)}_3 + 2\text{KOH}$
 - (3) $3\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + 6\text{KOH} \xrightarrow{e^-} 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$
 - (4) $2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{KMnO}_4 + 2\text{KCl}$
 - (5) $2\text{KMnO}_4 \xrightarrow{e^-} \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$
- Hoặc:
- (6) $2\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + 2\text{KOH} \longrightarrow 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 - (6) $2\text{KMnO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{MnO}_2 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH}$
 - (7) $2\text{KMnO}_4 + 5\text{K}_2\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{MnSO}_4 + 6\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
 - (8) $3\text{MnSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 5\text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$
 - (9) $\text{MnSO}_4 + 2\text{NaOH} \longrightarrow \text{Mn(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
 - (10) $\text{Mn(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

2. Giải thích:

a) Nếu để KMnO_4 trong bình tam giác, khi chuẩn độ oxi hóa khử sẽ tạo thành Mn^{2+} , Mn^{2+} phản ứng với lượng dư MnO_4^- tạo thành kết tủa khó tan MnO_2 , gây sai số chuẩn độ. Phương trình hóa học của phản ứng:



b) Dung dịch KMnO_4 để lâu trong các bình sáng màu sẽ bị phân hủy nhanh hơn dưới tác dụng của ánh sáng:



3. Xác định các chất và viết phương trình hóa học:

- (1) $\text{KMnO}_4 + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgMnO}_4\downarrow + \text{KNO}_3$
(A4) (X1)
- (2) $\text{AgMnO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{MnO}_4)_2 + \text{AgCl}\downarrow$
(K_s của AgMnO_4 là $1,6 \cdot 10^{-3}$) (X3) (X2)
(K_s của AgCl là $1,7 \cdot 10^{-10}$)
- (3) $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{HMnO}_4 + \text{BaSO}_4\downarrow$
(X5) (X4)
- (4) $4\text{HMnO}_4 \rightarrow 4\text{MnO}_2 + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
(A2)
- (5) $2\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ đặc} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$
(tách nước của axit HMnO_4) (X6)

Câu VI (4,0 điểm)

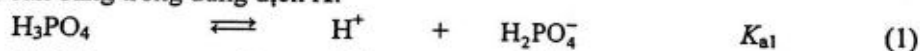
Giả thiết có dung dịch A gồm H_3PO_4 nồng độ a M và $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 0,030 M. Dung dịch A có pH bằng 1,56.

1. Tính a (ghi kết quả với 3 chữ số sau dấu phẩy).
2. Tính độ điện li của $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ trong dung dịch A.
3. Có kết tủa tách ra không khi trộn 1,00 mL dung dịch A với 2,00 mL dung dịch CaCl_2 0,066 M? Giải thích bằng tính toán.
4. Trộn 2,00 mL dung dịch A với 3,00 mL dung dịch NaOH 0,290 M, thu được dung dịch B. Thêm từ từ từng giọt CaCl_2 0,066 M vào 1,00 mL dung dịch B cho tới dư. Bằng tính toán cho biết: Có kết tủa tách ra không? Nếu có, cho biết kết tủa gồm những chất gì? Giả sử không có sự đồng kết tủa (cộng kết).

Cho biết: $\text{p}K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 2,15; 7,21; 12,32$; $\text{p}K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = 4,20$; $\text{p}K_w(\text{H}_2\text{O}) = 14,00$.
 $\text{p}K_s(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 28,92$; $\text{p}K_s(\text{CaHPO}_4) = 6,58$.

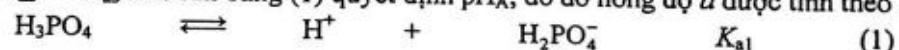
Hướng dẫn chấm:

1. Các cân bằng trong dung dịch A:



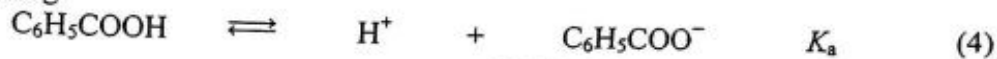
$$\text{pH}_A = 1,56 \rightarrow \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_a} = \frac{10^{-1,56}}{10^{-4,2}} \gg 1 \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}] \gg [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]$$

Và vì $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$ nên cân bằng (1) quyết định pH_A , do đó nồng độ a được tính theo (1):



$$[] \rightarrow \frac{a - 10^{-1,56}}{10^{-1,56}} \quad 10^{-1,56} \quad 10^{-1,56}$$

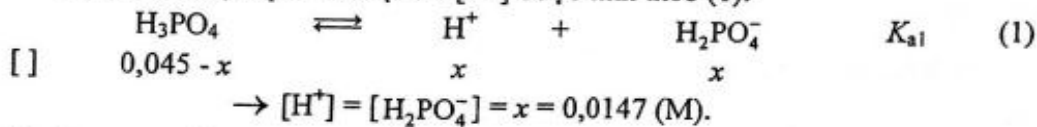
2. Xét cân bằng:



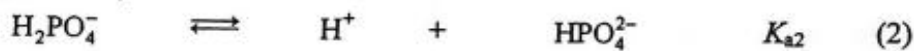
Độ điện li của $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ là: $\alpha_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} = \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]} = 2,29 \cdot 10^{-3}$.
(hay $\alpha\% = 0,229\%$)

3. Hệ thu được sau khi trộn: H_3PO_4 0,045 M; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 0,01 M; Ca^{2+} 0,044 M.

Vì (1) quyết định pH của hệ nên $[\text{H}^+]$ được tính theo (1):



Sau đó $\text{C}'_{\text{HPO}_4^{2-}}$ và $\text{C}'_{\text{PO}_4^{3-}}$ được tính lần lượt theo (2) và (3):



$$\text{C}'_{\text{HPO}_4^{2-}} = [\text{HPO}_4^{2-}] = K_{a2} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}^+]} = K_{a2} = 10^{-7,21}$$



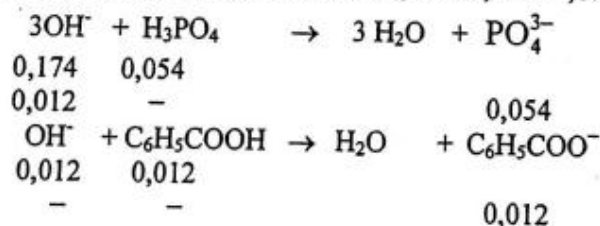
$$\text{C}'_{\text{PO}_4^{3-}} = [\text{PO}_4^{3-}] = K_{a3} \cdot \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}^+]} = 2 \cdot 10^{-18} \text{ M}.$$

Kiểm tra điều kiện xuất hiện kết tủa:

$$(\text{C}'_{\text{Ca}^{2+}})^3 \cdot (\text{C}'_{\text{PO}_4^{3-}})^2 = (0,044)^3 \cdot (2 \cdot 10^{-18})^2 < K_{S(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)} \rightarrow \text{không có kết tủa } \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \text{ tách ra.}$$

$$\text{Tương tự: } \text{C}'_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \text{C}'_{\text{HPO}_4^{2-}} = 0,044 \cdot 10^{-7,21} < K_{S(\text{CaHPO}_4)} \rightarrow \text{không có kết tủa } \text{CaHPO}_4 \text{ tách ra.}$$

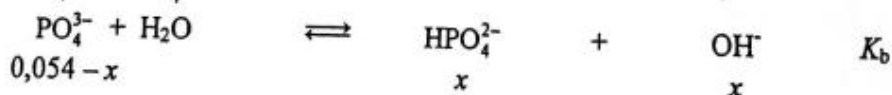
4. Sau khi trộn: H_3PO_4 0,054 M; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 0,012 M; OH^- 0,174 M.



Vậy thành phần dung dịch B gồm: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ 0,012 M; PO_4^{3-} 0,054 M.

Đối với PO_4^{3-} , vì $K_{b1} \gg K_{b2} \gg K_{b3}$ và vì $K_{b1} \cdot \text{C}_{\text{PO}_4^{3-}} \gg K_b \cdot \text{C}_{\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-}$ do đó

$\text{C}'_{\text{HPO}_4^{2-}}$ và $\text{C}'_{\text{PO}_4^{3-}}$ được tính theo cân bằng:



→ $C'_{\text{HPO}_4^{2-}} = [\text{HPO}_4^{2-}] = x = 0,0247 \text{ M}$ và $C'_{\text{PO}_4^{3-}} = [\text{PO}_4^{3-}] = 0,0293 \text{ M}$.

Xét thứ tự kết tủa:

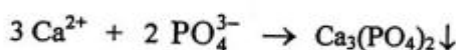
- Để có $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ kết tủa:

$$\rightarrow C'_{\text{Ca}^{2+}(1)} \geq \sqrt[3]{\frac{K_s(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)}{(C'_{\text{PO}_4^{3-}})^2}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-28,92}}{(0,0293)^2}} = 2,41 \cdot 10^{-9} (\text{M}).$$

- Để có kết tủa CaHPO_4 tách ra:

$$\rightarrow C'_{\text{Ca}^{2+}(2)} \geq \frac{K_s(\text{CaHPO}_4)}{C'_{\text{HPO}_4^{2-}}} = \frac{10^{-6,58}}{0,0247} = 1,65 \cdot 10^{-5} (\text{M}) > C'_{\text{Ca}^{2+}(1)}.$$

Vậy $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ sẽ kết tủa trước. Vì thêm dần từng giọt CaCl_2 0,066 M vào 1,00 mL dung dịch B cho tới dư, do đó:



PO_4^{3-} sẽ kết tủa hết, do đó chỉ có $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ kết tủa mà CaHPO_4 không tách ra.

HẾT

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT NĂM 2018

HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC

Môn: HOÁ HỌC

Ngày thi thứ hai: 12/01/2018

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. 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.
3. 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.

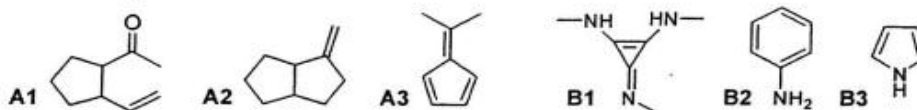
II. Hướng dẫn cụ thể

Một số kí hiệu viết tắt: Me: metyl; Et: etyl; Ac: axetyl; PCC: piridini cloromat, Ph: Phenyl.

Trong các quy trình tổng hợp hữu cơ, các chất vô cơ và điều kiện cần thiết có đủ.

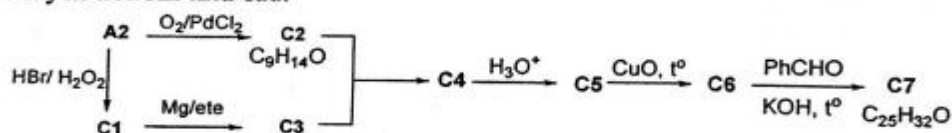
Câu I (3,0 điểm)

1. Cho các chất sau đây:



- a) Giữa A1 và A2, chất nào dễ tham gia phản ứng hơn với Br_2 theo cơ chế cộng electrophin (vào liên kết đôi $\text{C}=\text{C}$)? Giải thích.
- b) So sánh lực axit giữa A2 và A3. Giải thích.
- c) Trong số các chất: B1, B2 và B3, chất nào có lực bazơ lớn nhất? Giải thích.
- d) Đề xuất sơ đồ tổng hợp A2 từ A1.
- e) Cho sơ đồ chuyển hóa A2 như sau:

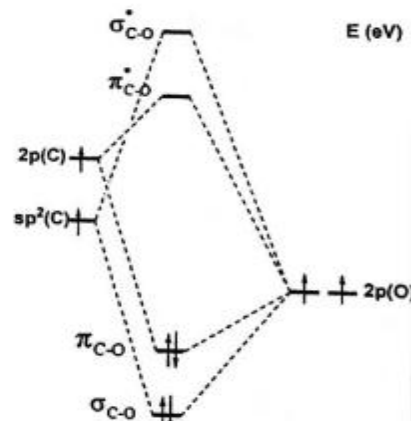
e) Cho sơ đồ chuyển hóa A2 như sau:



Vẽ (không cần giải thích) công thức cấu tạo của các chất C1, C2, C3, C4, C5, C6 và C7.

2. Giản đồ năng lượng orbital (obitan) phân tử (MO) của nhóm cacbonyl được cho ở hình bên. Giá trị năng lượng HOMO (orbital phân tử bị chiếm có mức năng lượng cao nhất) và LUMO (orbital phân tử không bị chiếm có mức năng lượng thấp nhất) của $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$, $[\text{CH}_3\text{CH}=\text{OH}]^+$ (khi $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ được hoạt hóa bằng axit), CN^- và giá trị năng lượng của AO 1s của H^+ được cho trong bảng sau:

	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$	$[\text{CH}_3\text{CH}=\text{OH}]^+$	CN^-	H^+
HOMO (eV)	-13,44	-14,04	-12,46	0,00
LUMO (eV)	-9,50	-9,74	-8,47	



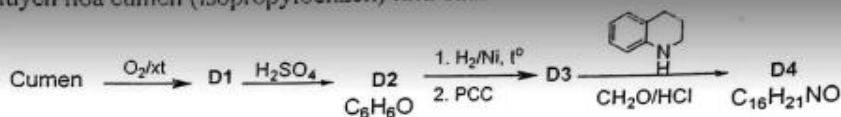
Biết rằng HOMO của phân tử (hoặc ion) này có thể tương tác với LUMO của phân tử (hoặc ion) kia. Khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO càng gần thì tương tác càng mạnh.

a) Dựa vào các dữ kiện cho biết ở trên, giải thích vì sao trong phản ứng cộng giữa HCN và $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ thì cơ chế của phản ứng là A_N (nhóm CN^- tấn công trước) mà không phải là A_E (H^+ tấn công trước).

b) Đưa ra minh chứng về mặt năng lượng để giải thích tại sao khi $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ được hoạt hóa bằng axit thì phản ứng cộng với CN^- xảy ra thuận lợi hơn.

Trang 1/10

3. Cho sơ đồ chuyển hóa cumen (isopropylbenzen) như sau:



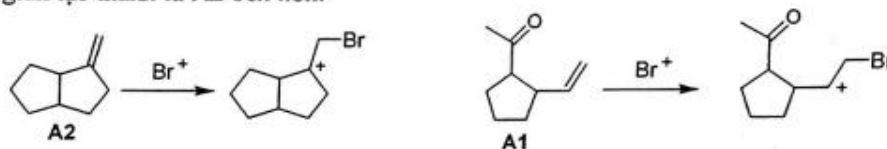
Vẽ (không cần giải thích) công thức cấu tạo của các chất D1, D2, D3 và D4.

Hướng dẫn chấm

1. a) Giữa A1 và A2, chất nào dễ tham gia phản ứng với Br_2 theo cơ chế cộng electrophin (vào liên kết đôi $\text{C}=\text{C}$) hơn? Giải thích.

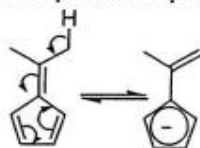
Theo cơ chế của phản ứng cộng electrophin của Br_2 vào liên kết đôi $\text{C}=\text{C}$, tác nhân tấn công là Br^+ , nếu liên kết đôi giàu electron và cacbocation trung gian bền thì phản ứng thuận lợi.

A2 dễ tham gia phản ứng cộng hơn A1 do hai nguyên nhân: thứ nhất là nhóm cacbonyl của A1 hút điện tử qua hệ liên kết σ (hiệu ứng -I) làm cho liên kết đôi $\text{C}=\text{C}$ nghèo electron hơn A2; thứ hai là do cacbocation bậc ba trung gian tạo thành từ A2 bền hơn.

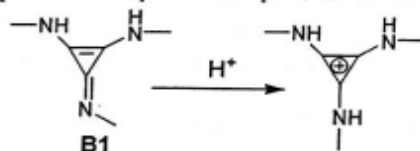


b) So sánh lực axit giữa A2 và A3. Giải thích.

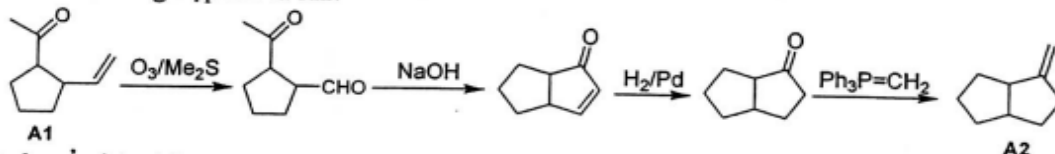
A3 có tính axit cao hơn A2. Khi A3 tách proton tạo thành hệ có tính thơm.



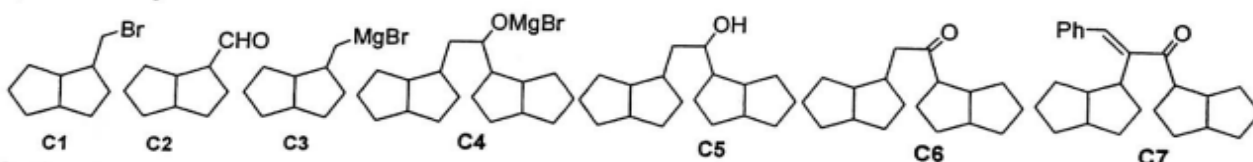
c) Trong số các chất: **B1**, **B2** và **B3**, chất nào có lực bazơ lớn nhất? Giải thích.
B1 có tính bazơ cao nhất do khi bị proton hóa tạo thành hệ thơm.



d) Đề xuất sơ đồ tổng hợp **A2** từ **A1**.



e) Sơ đồ chuyển hóa **A2**:



2. a)

- Với H^+ , có thể coi AO 1s là LUMO. Khoảng cách năng lượng của AO này với HOMO của $CH_3CH=O$ là 13,44 eV.

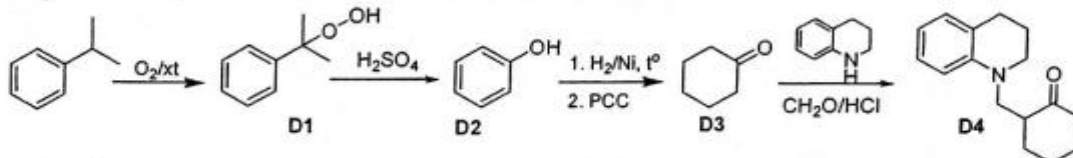
- Khoảng cách năng lượng của LUMO (CN^-) với HOMO của $CH_3CH=O$ là 4,97 eV.

- Khoảng cách năng lượng của HOMO (CN^-) với LUMO của $CH_3CH=O$ là 2,96 eV.

Do vậy về mặt năng lượng, trong phản ứng HCN với $CH_3CH=O$ thì cơ chế của phản ứng là A_N (nhóm CN^- tấn công trước) mà không phải là A_E (H^+ tấn công trước).

b) Tương tự: Khoảng cách năng lượng của HOMO (CN^-) với LUMO của $[CH_3CH=OH]^+$ là 2,72 eV. Do vậy khi $CH_3CH=O$ được hoạt hóa bằng axit thì phản ứng cộng với CN^- xảy ra thuận lợi hơn do khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO giảm từ 2,96 eV xuống còn 2,72 eV.

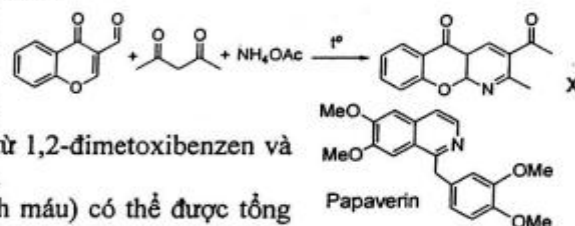
3. Vẽ công thức cấu tạo của các chất **D1**, **D2**, **D3** và **D4**



Câu II (3,0 điểm)

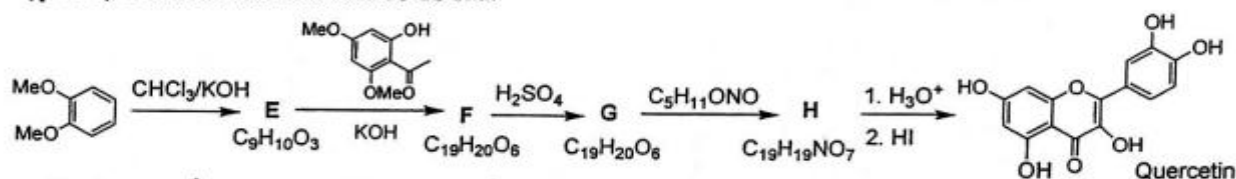
1. Cho *cis*-2-aminocyclohexanol phản ứng với dung dịch $NaNO_2/HCl$, thu được chất **A** và chất **B** đều có công thức phân tử $C_6H_{10}O$. Cho *trans*-2-aminocyclohexanol phản ứng với dung dịch $NaNO_2/HCl$, thu được chất **A**. Cả **A** và **B** đều phản ứng với thuốc thử 2,4-đinitrophenylhydrazin. Xác định công thức cấu tạo của **A** và **B**. Đề xuất cơ chế giải thích sự tạo thành **A** và **B**.

2. Phản ứng đa tác nhân là một phương pháp để tổng hợp các dị vòng. Dị vòng **X** được điều chế theo phản ứng ở hình bên. Đề xuất cơ chế để giải thích sự tạo thành **X**.



3. Papaverin (hình bên) là hoạt chất dùng để bào chế thuốc chống co thắt. Đề xuất sơ đồ tổng hợp papaverin từ 1,2-đimethoxybenzen và các hợp chất hữu cơ chứa không quá 2 nguyên tử cacbon.

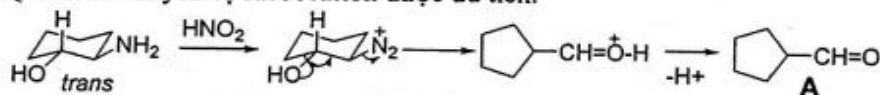
4. Quercetin (chất chống oxi hóa và làm bền thành mạch máu) có thể được tổng hợp từ 1,2-đimethoxybenzen theo sơ đồ sau:



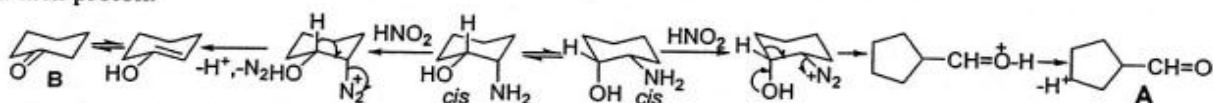
Vẽ (không cần giải thích) công thức cấu tạo của các chất **E**, **F**, **G** và **H**.

Hướng dẫn chấm

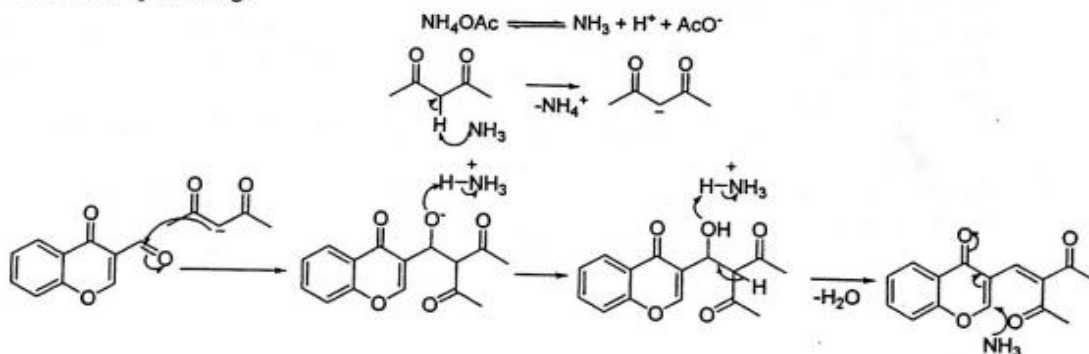
1. Đồng phân *trans*-2-aminocyclohexanol tồn tại chủ yếu ở cấu dạng (*e*, *e*). Khi đó nguyên tử H không được ưu tiên tách ra. Quá trình chuyển vị carbocation được ưu tiên.



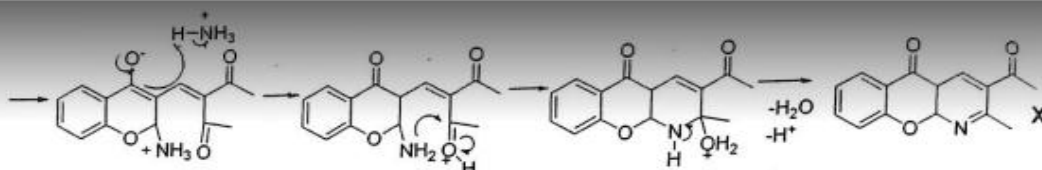
Đồng phân *cis*-2-aminocyclohexanol tồn tại cả 2 cấu dạng nên xảy ra cả 2 quá trình chuyển vị carbocation và tách proton.



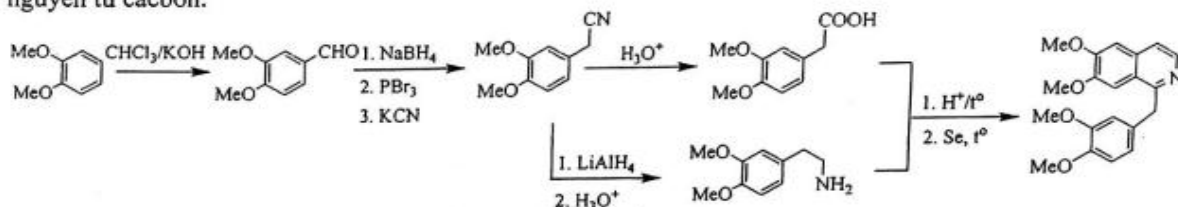
2. Đề xuất cơ chế phản ứng.



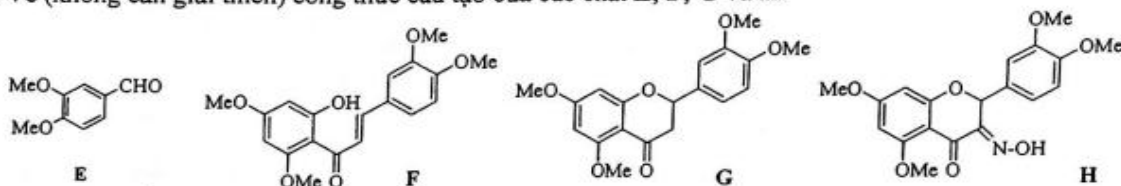
Trang 3/10



3. Đề xuất sơ đồ tổng hợp papaverin từ 1,2-dimethoxybenzen và các hợp chất hữu cơ chứa không quá 2 nguyên tử cacbon.



4. Vẽ (không cần giải thích) công thức cấu tạo của các chất E, F, G và H.

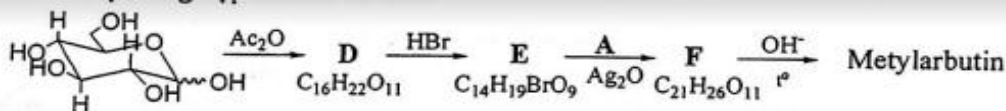


Câu III (3,0 điểm)

1. Metylarbutin ($C_{13}H_{18}O_7$) được tìm thấy trong quả lê, không phản ứng với thuốc thử Tollens (Tollen). Khi thủy phân metylarbutin bằng enzym β -glucozidaza, thu được D-glucosơ và hợp chất thơm A ($C_7H_8O_2$). Cho A phản ứng với HI, thu được chất B ($C_6H_6O_2$) không màu, phân tử không phân cực, có tính axit và phản ứng được với nước brom. Khi để lâu trong không khí, chất B bị oxi hóa tạo thành sản phẩm có màu da cam. Cho metylarbutin phản ứng với lượng dư dimetyl sunfat trong môi trường kiềm, thu được chất C. Thủy phân C bằng dung dịch HCl loãng, thu được 2,3,4,6-tetra-O-metylglucosơ và chất A.

a) Xác định (có giải thích) công thức cấu tạo của A, B và cấu trúc của metylarbutin.

b) Metylarbutin được tổng hợp theo sơ đồ sau:

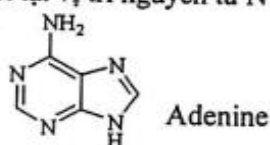


+ Vẽ (không cần giải thích) cấu trúc của các chất D, E và F.

+ Đề xuất cơ chế để giải thích sự hình thành E và F.

2. Thủy phân hoàn toàn một axit X ($C_{10}H_{14}O_7N_5P$), thu được adenine (hình dưới), cacbohidrat Y ($C_5H_{10}O_5$) và axit photphoric theo tỉ lệ 1:1:1 về số mol. Axit X không phản ứng với thuốc thử Tollens (Tolen). Y tham gia phản ứng tráng gương; oxi hóa Y bằng nước brom, thu được axit $C_5H_{10}O_6$ quang hoạt; oxi hóa Y bằng HNO_3 , thu được axit $C_5H_8O_7$ không quang hoạt. Y và cacbohidrat X1 (chất so sánh) có cấu hình thuộc dãy D và cùng tạo thành một osazon. Thoái phân Wohl X1, sau đó oxi hóa sản phẩm tạo thành, thu được hợp chất $C_4H_6O_6$ không quang hoạt. Thủy phân không hoàn toàn X, thu được adenine và X2 ($C_5H_{11}O_8P$). Khử hóa X2 bằng H_2/Pd , thu được chất X3 ($C_5H_{13}O_8P$) không quang hoạt. Thủy phân X bằng dung dịch NH_3 loãng, thu được muối amoni của H_3PO_4 và adenosine. Xử lí adenosine bằng $Me_2SO_4/NaOH$, thu được chất X4. Thủy phân X4 trong axit, thu được chất X5 ($C_8H_{16}O_5$). Khi oxi hóa mạnh X5, thu được axit 2,3-dimetoxibutanđioic không quang hoạt.

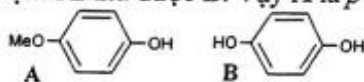
Xác định (có giải thích) cấu trúc của X, Y, X1, X2, X5 và adenosine, trong đó hợp phần cacbohidrat Y được biểu diễn dưới dạng công thức Haworth (Havoo). Biết nguyên tử C1 của hợp phần cacbohidrat trong axit X có cấu hình β và adenine tạo liên kết tại vị trí nguyên tử N có lực bazơ yếu nhất.



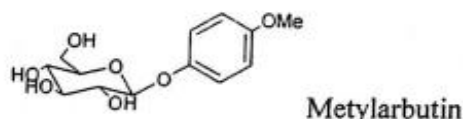
Trang 4/10

Hướng dẫn chấm

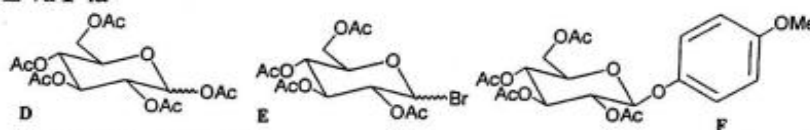
1. a) Chất B không phân cực, có tính axit, phản ứng mạnh với nước brom và để lâu trong không khí thấy xuất hiện màu da cam nên B là hidroquinon. Hidroquinon B để lâu trong không khí chuyển hóa thành quinon có màu da cam. Thủy phân A trong dung dịch HI thu được B. Vậy A là *p*-metoxiphenol.



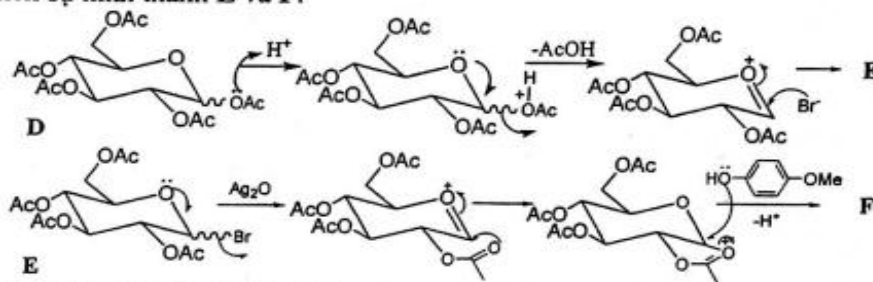
Theo đầu bài, metylarbutin có liên kết β -glicozit và glucosơ tồn tại ở dạng vòng 6 cạnh. Vậy cấu trúc của metylarbutin là:



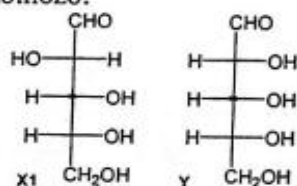
b) Cấu trúc của D, E và F là



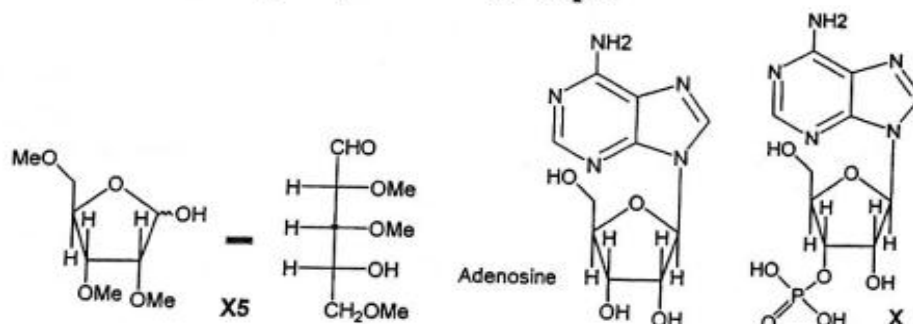
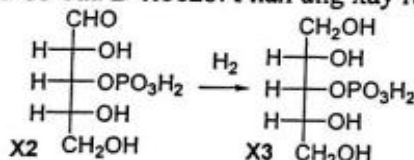
- Cơ chế giải thích sự hình thành E và F:



2. Cacbohidrat Y ($C_5H_{10}O_5$) bị oxi hóa bởi nước brom nên Y là một andopentozơ. Khi oxi hóa Y bằng HNO_3 , thu được axit không quang hoạt nên Y là ribozơ hoặc xylozơ. Cacbohidrat X1 cho cùng một osazon với Y nên Y và X1 là 2 đồng phân epime ở C2. Do thoái phân X1 thu được axit *meso*-tartaric thuộc dãy D nên Y là D-ribozơ và X1 là D-arabinozơ.



Thủy phân axit X cho axit photphoric chứng tỏ một nhóm OH của hợp phần Y liên kết với gốc photphat $H_2PO_4^-$. Phản ứng khử dẫn xuất photphat của D-ribozơ (X2) cho sản phẩm X3 không có tính quang hoạt chứng tỏ gốc photphat phải gắn vào C3 của D-ribozơ. Phản ứng xảy ra như sau:



Trang 5/10

Metyl hóa hoàn toàn adenosine, thủy phân, oxi hóa sản phẩm thu được axit 2,3-đimetoxybutanoic không quang hoạt cho thấy hợp phần glucit trong axit adenylic tồn tại ở dạng vòng 5 cạnh.

C1 liên kết với nguyên tử N có tính bazơ yếu nhất của adenine (do axit X không có tính khử) tức liên kết với N trong NH của vòng 5 cạnh. Axit X có công thức như trên.

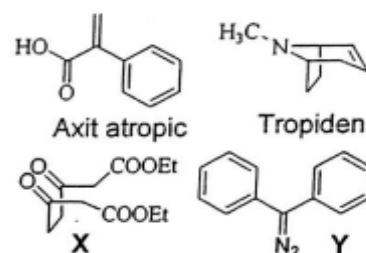
Câu IV (3,0 điểm)

1. Atropin ($C_{17}H_{23}NO_3$) là ancaloit thiên nhiên có độc tính, có tác dụng giãn cơ. Thủy phân atropin, thu được tropin, axit atropic (hình bên) và axit $C_6H_5CH(CH_2OH)COOH$. Tropin là ancol không quang hoạt. Khi dehidrat hóa tropin, thu được tropiden (hình bên).

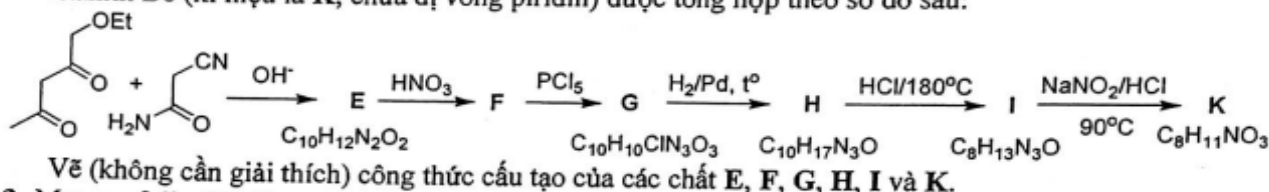
a) Vẽ (không cần giải thích) công thức cấu tạo của tropin và atropin.

b) Đề xuất sơ đồ tổng hợp tropin từ $MeNH_2$ và chất X (hình bên).

c) Tropin phản ứng với Y (hình bên), thu được benztropin là hoạt chất dùng để bào chế thuốc chữa trị bệnh Parkinson. Vẽ (không cần giải thích) công thức cấu tạo của benztropin.

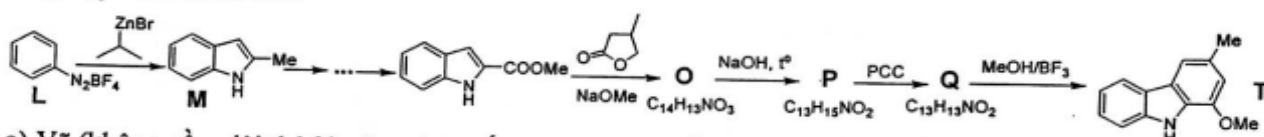


2. Vitamin B6 (kí hiệu là K, chứa dị vòng piridin) được tổng hợp theo sơ đồ sau:



Vẽ (không cần giải thích) công thức cấu tạo của các chất E, F, G, H, I và K.

3. Murrayafolin (T) là ancaloit được phân lập từ thực vật. Trong phòng thí nghiệm, murrayafolin được tổng hợp theo sơ đồ sau:

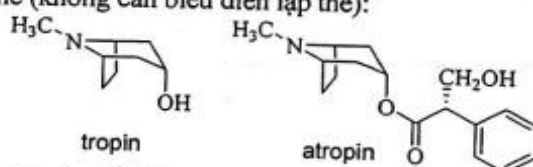


a) Vẽ (không cần giải thích) công thức cấu tạo của các chất O, P và Q.

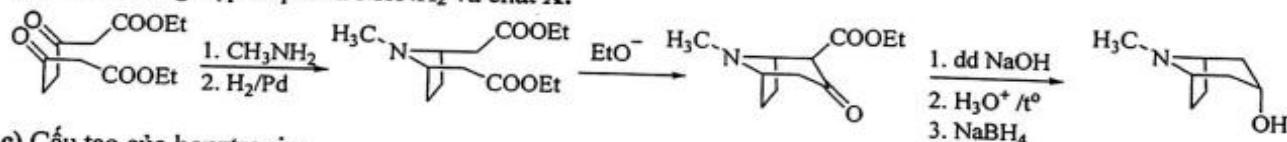
- a) Vẽ (không cần giải thích) công thức cấu tạo của các chất O, P và Q.
b) Đề xuất cơ chế của phản ứng chuyển hóa L thành M.

Hướng dẫn chấm

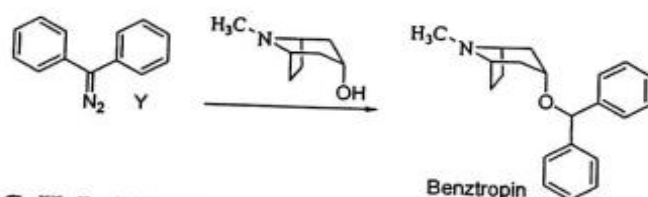
1. a) Cấu tạo của tropin và atropin (không cần biểu diễn lập thể):



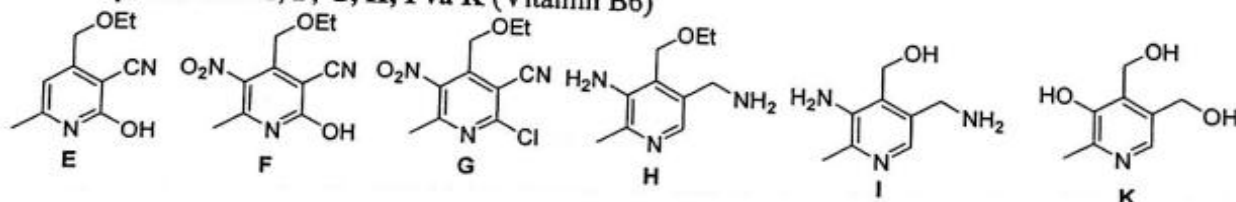
- b) Đề xuất tổng hợp tropin từ MeNH_2 và chất X:



- c) Cấu tạo của benztropin:

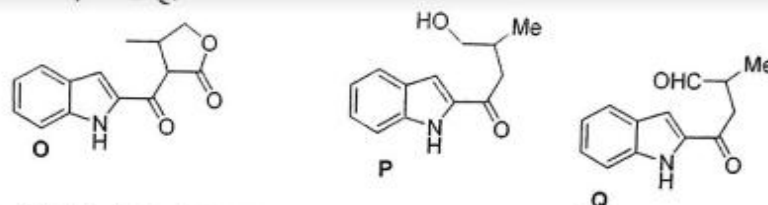


2. Vẽ cấu tạo các chất E, F, G, H, I và K (Vitamin B6)

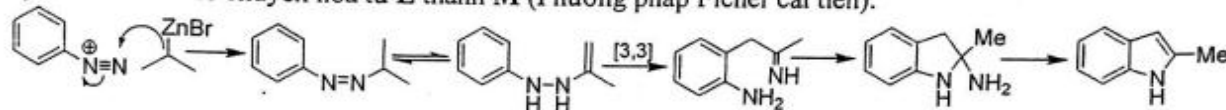


Trang 6/10

3. a) Vẽ cấu tạo các chất O, P và Q.



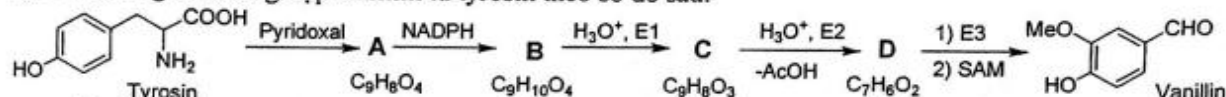
- b) Đề xuất cơ chế chuyển hóa từ L thành M (Phương pháp Fischer cải tiến).



Câu V (4,0 điểm)

1. Hợp chất thơm vanillin là tiền chất trong tổng hợp hóa học và sinh tổng hợp.

- a) Con đường sinh tổng hợp vanillin từ tyrosin theo sơ đồ sau:

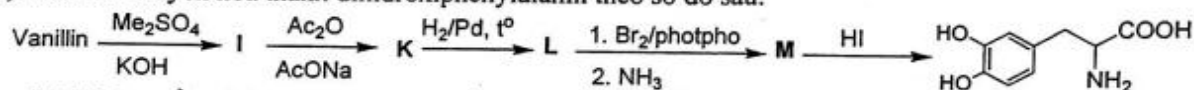


Biết rằng, pyridoxal là enzym decaminaza, NADPH có tính khử tương tự như NaBH_4 , E1 là enzym dehidrat hóa, E2 là enzym hydrat hóa, E3 là enzym, SAM là tác nhân metyl hóa tương tự như $\text{MeI/Ag}_2\text{O}$.

+ Vai trò của enzym E3 là gì?

+ Vẽ (không cần giải thích) công thức cấu tạo của các chất A, B, C và D.

- b) Vanillin chuyển hóa thành dihydroxyphenylalanin theo sơ đồ sau:

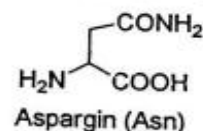


Vẽ (không cần giải thích) công thức cấu tạo các chất I, K, L và M.

2. Glicozit thiên nhiên X chứa hợp phần quercetin (xem công thức ở Câu II.4). Thủy phân X bằng enzym α -glicosidaza, thu được chất X1 ($C_6H_{12}O_5$) và chất X2. Thủy phân X2 bằng enzym β -glucosidaza, thu được chất X3 ($C_6H_{12}O_6$) và quercetin. Metyl hóa hoàn toàn X rồi thủy phân sản phẩm có xúc tác axit, thu được chất X4 ($C_9H_{18}O_5$), chất X5 ($C_9H_{18}O_6$) và chất X6. Oxi hóa X4 bằng HNO_3 , thu được chủ yếu là axit (2*R*,4*R*)-2,3,4-trimetoxipentandioic, axit *meso*-2,3-dimetoxibutandioic và axit axetic. Oxi hóa X5 bằng HNO_3 tạo thành axit *meso*-2,3,4-trimetoxipentandioic. Cho biết, X1 có cấu hình L, X3 có cấu hình D và X6 tồn tại ở một cân bằng xeto - enol.

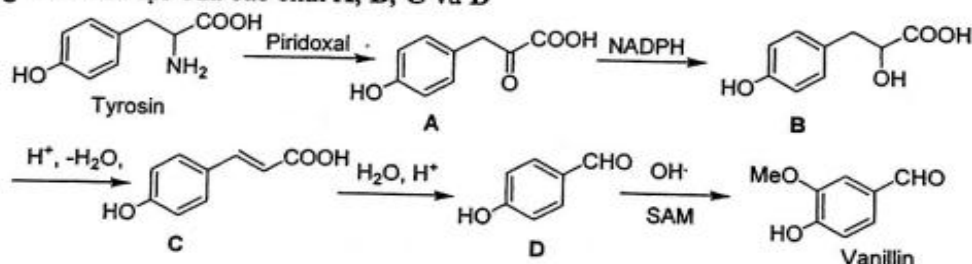
Xác định (có giải thích) cấu trúc của các chất X1, X2, X3, X4, X5 và X6, trong đó các hợp phần cacbohidrat được biểu diễn dưới dạng công thức Haworth (Havoooc).

3. Peptit tự nhiên Y có cấu trúc $^1\text{Peptit-Asn-Gly-Peptit}^2$ để lâu trong môi trường kiềm nhẹ thì có sự giải phóng amoniac từ đoạn mạch Asn-Gly. Nếu để lâu thêm một thời gian nữa trong điều kiện này thì peptit Y chuyển hóa thành hai peptit mới Y1 và Y2 là đồng phân của nhau. Xác định cấu trúc của các peptit Y1 và Y2. Giải thích quá trình chuyển hóa Y thành Y1 và Y2. Biết các đoạn mạch $^1\text{Peptit}$ và $^2\text{Peptit}$ không bị biến đổi trong điều kiện trên.



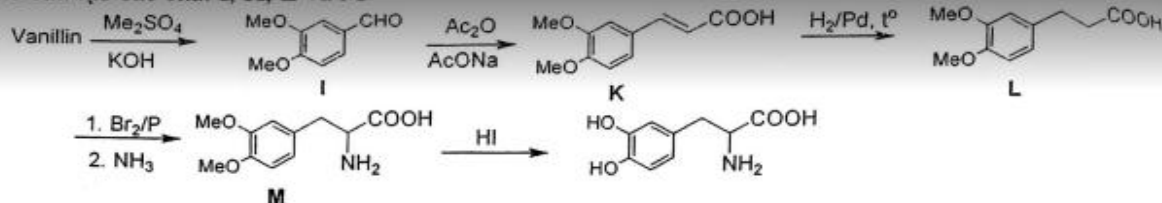
Hướng dẫn chấm

1. a) Vẽ công thức cấu tạo của các chất A, B, C và D

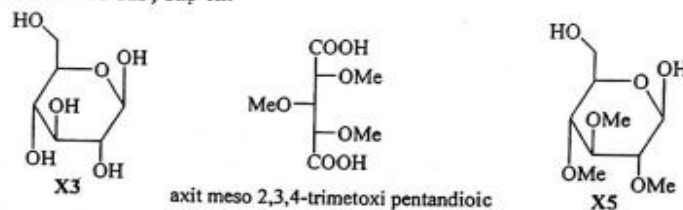


Trang 7/10

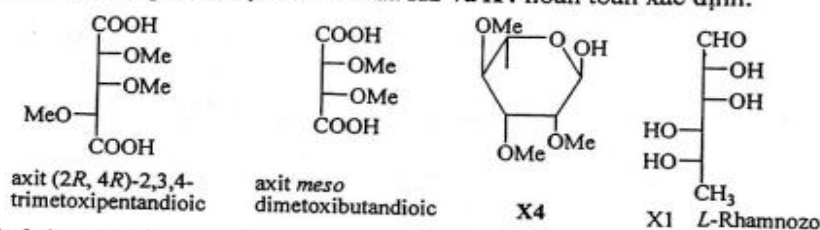
b) Vẽ cấu tạo các chất I, K, L và M



2. Thủy phân X2 bằng enzyme β -glucosidaza, thu được chất X3 ($C_6H_{12}O_6$) có cấu hình D, do đó X3 bền nhất là β -D-glucopyranosơ. X5 ($C_9H_{18}O_6$) có nguồn gốc từ X3, oxi hóa bằng HNO_3 , X5 tạo thành axit 2,3,4-trimetoxipentandioic do đó X3, X5 là:

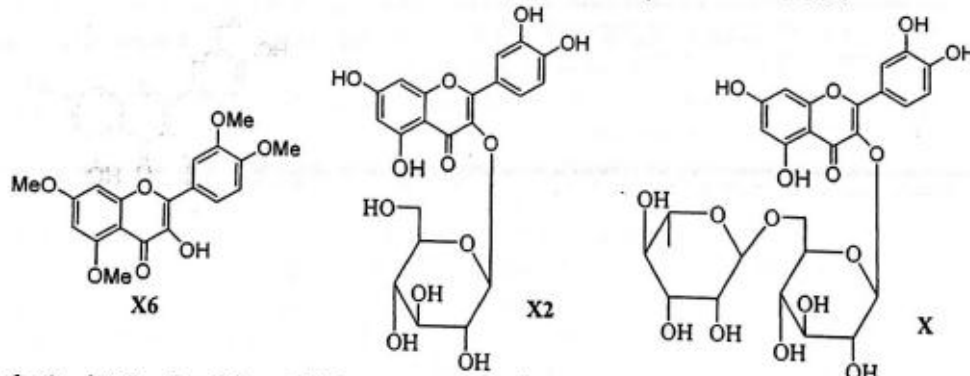


X4 có nguồn gốc từ X1, có cấu hình L, oxi hóa X4 bằng HNO_3 , thu được chủ yếu là axit (2*R*,4*R*)-2,3,4-trimetoxipentandioic (T), axit *meso*-2,3-dimetoxibutandioic và axit axetic nên có thể xác định được lập thể các nhóm OH và bộ khung cacbon, cấu trúc của X1 và X4 hoàn toàn xác định:

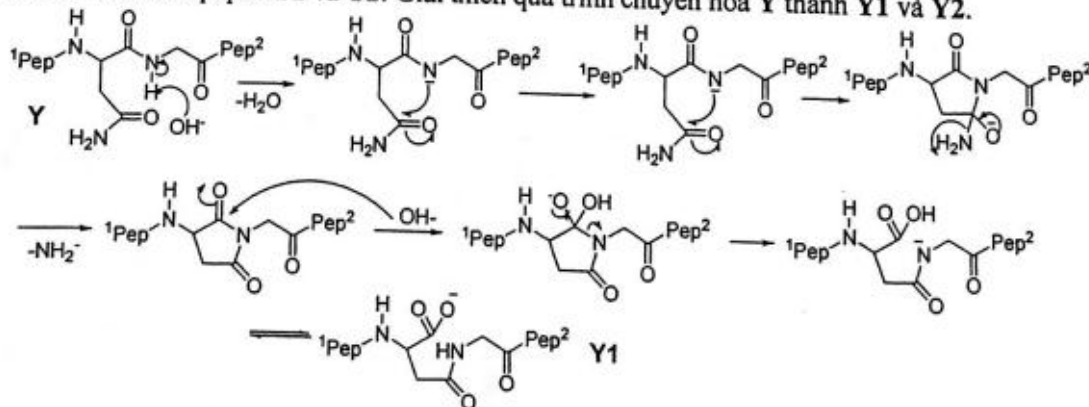


Cấu trúc của X từ đường L-Rhamnosơ, một đường D-glucosơ và quercetin như sau:

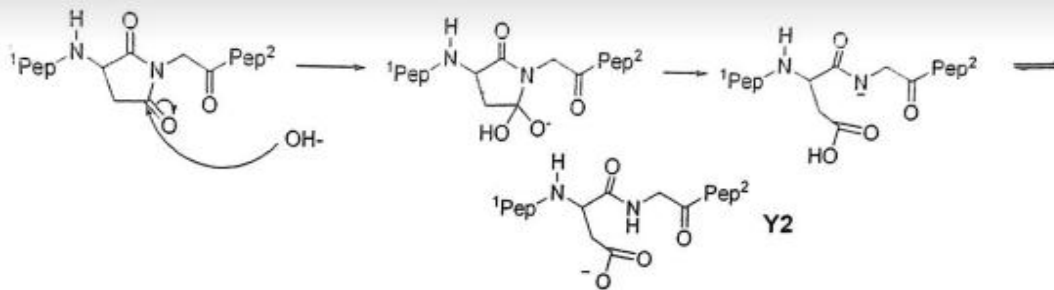
Cấu trúc của X từ đường L-Rhamnozơ, một đường D-glucozơ và quercetin như sau:



Chú ý: X1 thuộc dãy L nên nhóm $-OH$ hemiacetal có cấu hình α khi nằm ngược chiều với nhóm $-CH_3$.
3. Vẽ cấu trúc của các peptit Y1 và Y2. Giải thích quá trình chuyển hóa Y thành Y1 và Y2.



Trang 8/10



Chú ý: Nếu HS giải thích việc hình thành Y1 bằng cách thủy phân liên kết peptit rồi tạo liên kết mới thì không cho điểm. HS giải thích việc hình thành Y2 bằng cách thủy phân nhóm amit thì vẫn cho điểm.

Câu VI (4,0 điểm)

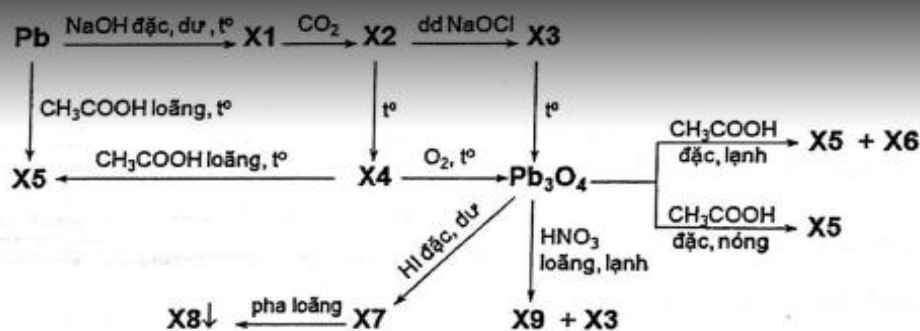
1. Cho các hệ lượng tử X: H, Li^{2+} , B^{4+} . Kí hiệu năng lượng electron của mỗi hệ là $E_n[X]$ (đơn vị eV); n là số lượng tử chính. Kết hợp lí thuyết với thực nghiệm, người ta thu được dãy giá trị năng lượng cho mỗi hệ như sau:

	E_1	E_2	E_3
Dãy a: B^{4+}	-340,0	-85,00	-37,77
Dãy b: H	-13,60	-3,40	-1,51
Dãy c: Li^{2+}	-122,4	-30,60	-13,60

a) Chỉ ra quy luật liên hệ (dạng biểu thức) giữa $E_n[X]$ với số lượng tử chính n trong mỗi dãy trên. Tính $E_4[X]$ cho mỗi dãy.

b) Dựa vào bảng trên, xác định giá trị năng lượng ion hóa của mỗi hệ. Giải thích.

2. Cho sơ đồ chuyển hóa sau:



Các chất từ X1 đến X9 đều là hợp chất của chì. Phản ứng nhiệt phân X2 tiến hành trong bình kín không chứa không khí.

a) Xác định công thức phân tử của các chất từ X1 đến X9 và viết phương trình hóa học của các phản ứng xảy ra.

b) Hòa tan hoàn toàn 0,5 gam Pb_3O_4 ($M_{\text{Pb}_3\text{O}_4} = 685 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) trong dung dịch HI đặc, dư. Điều chỉnh pH của dung dịch sau phản ứng về khoảng 4 + 5 rồi chuẩn độ ngay dung dịch thu được bằng dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,10 M thì hết V mL. Tính V .

Hướng dẫn chấm

1. a) So sánh từng cặp liên nhau hay cách nhau 1 đơn vị của số lượng tử chính n , thấy qui luật liên hệ giữa $E_n[\text{X}]$ với số lượng tử chính n trong mỗi dãy trên là:

$$E_n[\text{X}] = \text{Const}/n^2 \quad (*)$$

Trong đó Const là hằng số của mỗi dãy a, b và c riêng rẽ.

Áp dụng quy luật đó, tính $E_4[\text{X}]$ cho mỗi dãy trên:

- Dãy a): $E_1[\text{B}^{4+}] = -340$; $E_2[\text{B}^{4+}] = -85,0$.

$$E_1[\text{B}^{4+}] = -340/1 \Rightarrow \text{Const} = -340/1 = -340 \text{ (eV)}.$$

Vậy $E_4[\text{B}^{4+}] = -340/4^2 = -21,25 \text{ (eV)}.$

Tương tự, ta có với các dãy b) và c).

- Dãy b): $E_1[H] = -13,6 \Rightarrow \text{Const} = -13,6/1 = -13,6 \text{ (eV)}$.

Vậy $E_4[H] = -13,6/4^2 = -0,85 \text{ (eV)}$.

- Dãy c): $E_1[Li^{2+}] = -122,4 \Rightarrow \text{Const} = -122,4 \text{ (eV)}$.

Vậy $E_4[Li^{2+}] = -122,4/4^2 = -7,65 \text{ (eV)}$.

b) Trong mỗi dãy trên, hệ lượng tử chỉ có 1 electron, trạng thái cơ bản của hệ có cấu hình là $1s^1$ ($n = 1$).

Vậy, theo định nghĩa, năng lượng ion hóa của mỗi hệ đó là:

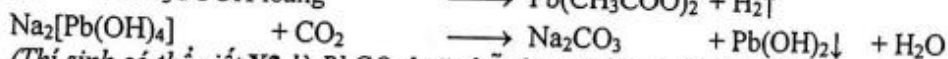
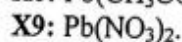
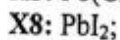
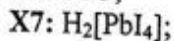
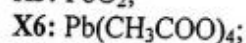
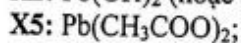
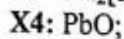
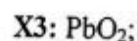
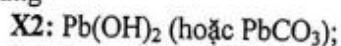
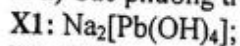
$$I_1[X] = -E_1[X]$$

Nên: $I_1[B^{4+}] = -E_1[B^{4+}] = -(-340) = 340 \text{ (eV)}$.

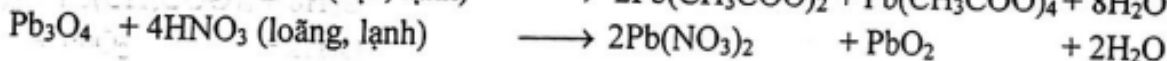
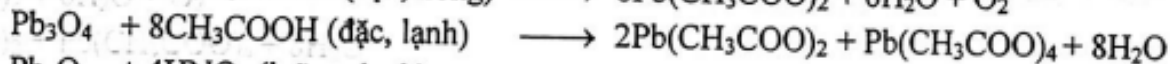
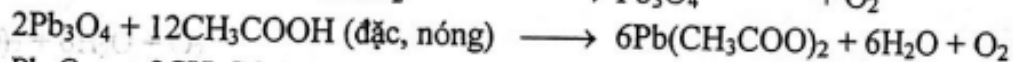
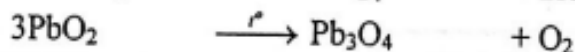
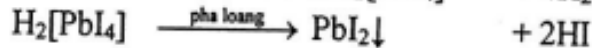
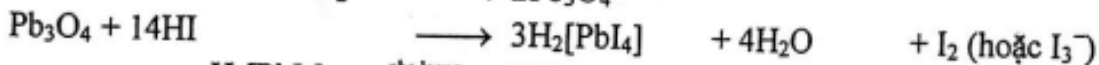
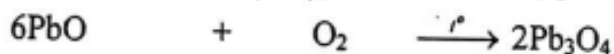
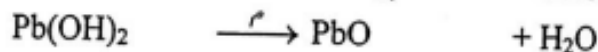
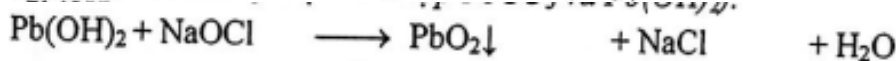
$$I_1[H] = -E_1[H] = -(-13,6) = 13,6 \text{ (eV)}$$

$$I_1[Li^{2+}] = -E_1[Li^{2+}] = -(-122,4) = 122,4 \text{ (eV)}$$

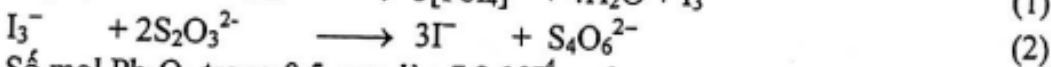
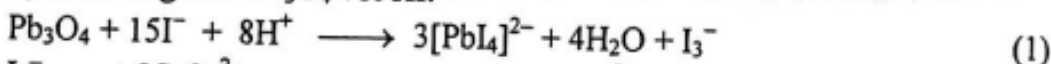
2. a) Các phương trình phản ứng



(Thí sinh có thể viết X2 là $PbCO_3$ hoặc hỗn hợp $PbCO_3$ và $Pb(OH)_2$).



b) Phản ứng của Pb_3O_4 với HI:



Số mol Pb_3O_4 trong 0,5 gam là: $7,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

Từ (1) và (2) $\Rightarrow n(S_2O_3^{2-}) = 1,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow V = 14,6 \text{ mL}$.

----- HẾT -----