

**HỘI CÁC TRƯỜNG CHUYÊN**  
**VÙNG DUYÊN HẢI VÀ ĐỒNG BẰNG BẮC BỘ**

**HƯỚNG DẪN CHẤM**  
**ĐỀ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI**  
**MÔN HÓA HỌC - KHỐI 11**

**ĐỀ ĐỀ XUẤT**

**Thời gian làm bài: 180 phút**

**Câu 1: (Tốc độ phản ứng)**

1. Một trong các phản ứng pha khí được nghiên cứu kỹ là :  $\text{H}_2(\text{k}) + \text{I}_2(\text{k}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{k})$

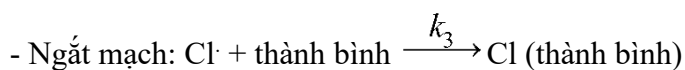
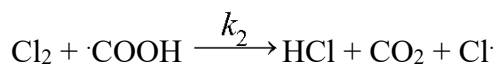
Khảo sát hằng số tốc độ của phản ứng ở các nhiệt độ khác nhau thu được kết quả sau

| T(K) | $K_1(\text{l/mol.s})$ | $K_{-1}(\text{l/mol.s})$ |
|------|-----------------------|--------------------------|
| 400  | $8,37.10^{-12}$       | $3,25.10^{-14}$          |
| 500  | $2,48.10^{-7}$        | $1,95.10^{-9}$           |
| 600  | $2,38.10^{-4}$        | $2,97.10^{-6}$           |
| 700  | $3,22.10^{-2}$        | $5,61.10^{-4}$           |
| 800  | 1,27                  | $2,85.10^{-2}$           |

a. Cho biết phản ứng thu nhiệt hay tỏa nhiệt? Tính entanpi và entropi của phản ứng.

b. Tính độ phân ly của HI ở 600K.

2. Phản ứng clo hóa axit fomic trong pha khí xảy ra theo cơ chế dây chuyền sau:



Hãy chứng tỏ phương trình động học của phản ứng có dạng:

$$-\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = k.[\text{Cl}_2][\text{HCOOH}]$$

|                                                                                              |        |        |       |       |       |       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|
| a) Ta có bảng sau:                                                                           |        |        |       |       |       | 0,25  |
| T(K)                                                                                         | 400    | 500    | 600   | 700   | 800   |       |
| K <sub>cb</sub> (K <sub>1</sub> /K <sub>-1</sub> )                                           | 257,54 | 127,18 | 80,13 | 57,40 | 44,56 |       |
| Ta thấy giá trị K <sub>cb</sub> giảm khi tăng nhiệt độ nên phản ứng <b>tỏa nhiệt</b> (ΔH°<0) |        |        |       |       |       | 0,125 |
| Từ phương trình Van't Hoff ta tính được ΔH° = -11,7 kJ.mol <sup>-1</sup> .                   |        |        |       |       |       |       |
| ΔG° = -RTlnK <sub>cb</sub> = -18,46 kJ.mol <sup>-1</sup>                                     |        |        |       |       |       |       |

|  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |       |
|--|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
|  | $\Delta S^o = \frac{\Delta H^o - \Delta G^o}{T} = 16,9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$                                                                                                                                                                                                                     | 0,25  |
|  | $\begin{array}{ccccccc} & \text{H}_2 & + & \text{I}_2 & \rightarrow & 2\text{HI} & K_p = 80,13 \\ P_o & & & & & 1 & (\text{atm}) \\ P_{cb} & 0,5\alpha & & 0,5\alpha & & 1 - \alpha & (\text{atm}) \\ & \Rightarrow \frac{(1-\alpha)^2}{(0,5\alpha)^2} = 80,13 & & & & & \\ & \Rightarrow \alpha = 0,183 & & & & & \end{array}$ | 0,125 |
|  | <p>2. Áp dụng phương pháp nồng độ ổn định, ta có:</p> $\frac{d[Cl.]}{dt} = 2v_0 - v_1 + v_2 - v_3 = 0$ $\frac{d[COOH]}{dt} = v_1 - v_2 = 0$                                                                                                                                                                                     | 0,25  |
|  | <p>Ta có: <math>2v_0 = v_3</math></p> $\Rightarrow 2k_0[Cl_2] = k_3[Cl.]$ $\Rightarrow [Cl.] = \frac{2k_0}{k_3}[Cl_2]$                                                                                                                                                                                                          | 0,25  |
|  | <p>Ta có: <math>v_1 = v_2</math></p> $\Rightarrow k_1[Cl.][HCOOH] = k_2[Cl_2][COOH]$ $\Rightarrow \frac{2k_0k_1}{k_3}[Cl_2][HCOOH] = k_2[Cl_2][COOH]$ $\Rightarrow [COOH] = \frac{2k_0k_1}{k_2k_3}[HCOOH]$                                                                                                                      | 0,75  |
|  | <p>Có <math>-\frac{d[Cl_2]}{dt} = -k_2[Cl_2][COOH] = -\frac{2k_0k_1}{k_3}[Cl_2][HCOOH]</math></p> $= K[Cl_2][HCOOH] \text{ với } K = -\frac{2k_0k_1}{k_3}$                                                                                                                                                                      |       |

## Câu 2: Cân bằng và phản ứng trong dung dịch – Pin điện

Dung dịch A gồm  $\text{AgNO}_3$  0,050 M và  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,100 M.

1. Tính pH của dung dịch A.

2. Thêm 10,00 ml KI 0,250 M và  $\text{HNO}_3$  0,200 M vào 10,00 ml dung dịch A. Sau phản ứng người ta nhúng một điện cực Ag vào dung dịch B vừa thu được và ghép thành pin (có cầu muối tiếp xúc hai dung dịch) với một điện cực có Ag nhúng vào dung dịch X gồm  $\text{AgNO}_3$  0,010 M và KSCN 0,040 M.

a. Viết sơ đồ pin .

b. Tính sức điện động  $E_{\text{pin}}$  tại  $25^\circ\text{C}$  .

c. Viết phương trình phản ứng xảy ra khi pin hoạt động.

d. Tính hằng số cân bằng của phản ứng trên .

Cho biết:  $\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AgOH} + \text{H}^+ \quad (1) ; K_1 = 10^{-11,70}$

$\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PbOH}^+ + \text{H}^+ \quad (2) ; K_2 = 10^{-7,80}$

$\text{pK}_s$  :  $\text{AgI}$  là 16,0;  $\text{PbI}_2$  là 7,86;  $\text{AgSCN}$  là 12,0 .

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,799 \text{ V} ; \quad \frac{RT}{F} \ln = 0,0592 \lg$$

3.  $E_{\text{pin}}$  sẽ thay đổi ra sao nếu:

a. Thêm một lượng nhỏ NaOH vào dung dịch B?

b. Thêm một lượng nhỏ  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  vào dung dịch X?

|  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |             |
|--|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
|  | <p><b>1.</b></p> $\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ag}(\text{OH}) + \text{H}^+ \quad {}^*\beta = 10^{-11,70}$ $\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Pb}(\text{OH})^+ + \text{H}^+ \quad {}^*\beta = 10^{-7,80}$ <p>Do <math>{}^*\beta_1 \gg {}^*\beta_2 \gg K_w</math></p> <p><math>\Rightarrow</math> pH tính theo CB (2)</p> $\text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Pb}(\text{OH})^+ + \text{H}^+ \quad {}^*\beta = 10^{-7,80}$ $0,1 - x \qquad \qquad x \qquad \qquad x \qquad \qquad (\text{M})$ $\Rightarrow \frac{x^2}{0,1-x} = 10^{-7,8}$ $\Rightarrow x = 3,98 \cdot 10^{-5} (\text{M})$ $\Rightarrow \text{pH} = 4,4$ <p><b>2.</b> Điện cực A: TPBĐ: <math>\begin{cases} \text{Ag}^+: 0,025\text{M} ; \text{Pb}^{2+}: 0,05\text{M} \\ \text{I}^-: 0,125\text{M} ; \text{H}^+ 0,1\text{M} \end{cases}</math></p> $\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI}$ $\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{PbI}_2$ <p>TPGH: <math>\begin{cases} \text{AgI}, \text{PbI}_2 \\ \text{pH} = 1,0 \end{cases}</math></p> | <p>0,25</p> |
|--|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|

|  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                     |
|--|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  | <p>Tại pH = 1,0, coi nồng độ phức hidroxo là không đáng kể<br/>Ta có kết tủa PbI<sub>2</sub> tan là chủ yếu:</p> $\text{PbI}_2 \leftrightarrow \underset{y}{\text{Pb}^{2+}} + \underset{2y}{2\text{I}^-} \quad K_s = 10^{-7,86} \quad (\text{M})$ <p>⇒ <math>4y^3 = 10^{-7,86}</math><br/> ⇒ <math>y = 1,51 \cdot 10^{-3} \text{ (M)}</math><br/> ⇒ <math>[\text{I}^-] = 3,022 \cdot 10^{-3} \text{ (M)}</math><br/> ⇒ <math>[\text{Ag}^+] = \frac{10^{-16}}{[\text{I}^-]} = 3,31 \cdot 10^{-14} \text{ (M)}</math> (Hợp lí)<br/> ⇒ <math>E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 + 0,0592 \lg[\text{Ag}^+] = 0,001 \text{ V}</math></p> <p>Điện cực B: <math>\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightarrow \text{AgSCN}</math><br/> Cân bằng hoà tan kết tủa:</p> $\text{AgSCN} \leftrightarrow \underset{z}{\text{Ag}^+} + \underset{0,03+z}{\text{SCN}^-} \quad K_s = 10^{-12} \quad (\text{M})$ <p>⇒ <math>z \cdot (0,03 + z) = 10^{-12,0}</math><br/> ⇒ <math>z = 3,33 \cdot 10^{-11} \text{ (M)}</math><br/> ⇒ <math>E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 + 0,0592 \lg[\text{Ag}^+] = 0,179 \text{ V}</math><br/> ⇒ Điện cực A là Anode, điện cực B là Cathode</p> <p>Sơ đồ pin:</p> <p>(-) Ag, AgI   H<sup>+</sup> (0,1M)    SCN<sup>-</sup> (0,03M)   Ag, AgSCN (+)<br/> b) <math>E_{\text{pin}} = 0,179 - 0,001 = 0,178 \text{ V}</math><br/> c) A(-): <math>\text{Ag}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI} + 1e</math><br/> K(+): <math>\text{AgSCN} + 1e \rightarrow \text{Ag} + \text{SCN}^-</math><br/> Phản ứng tổng: <math>\text{AgSCN} + \text{I}^- \rightarrow \text{AgI} + \text{SCN}^-</math><br/> d) <math>K = \frac{10^{16}}{10^{12}} = 10^{4,0}</math></p> <p><b>3.a)</b><br/> <b>TH<sub>1</sub>:</b> Lượng NaOH rất ít, HNO<sub>3</sub> dư → E<sub>pin</sub> không đổi.<br/> <b>TH<sub>2</sub>:</b> Lượng NaOH vừa đủ trung hoà HNO<sub>3</sub> → Tạo phức hidroxo → [Pb<sup>2+</sup>] giảm → [I<sup>-</sup>] tăng → [Ag<sup>+</sup>] giảm → E<sub>(-)</sub> giảm → E<sub>pin</sub> tăng.<br/> <b>TH<sub>3</sub>:</b> Lượng NaOH dư, có phản ứng:</p> $\text{PbI}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Pb(OH)}_4^{2-} + 2\text{I}^-$ <p>⇒ [Pb<sup>2+</sup>] giảm → E<sub>pin</sub> tăng.<br/> b) Thêm Fe<sup>3+</sup> → [SCN<sup>-</sup>] giảm → [Ag<sup>+</sup>] tăng → E<sub>(+)</sub> tăng → E<sub>pin</sub> tăng.</p> | <p>0,25</p> <p>0,25</p> <p>0,25</p> <p>0,125</p> <p>0,25</p> <p>0,125</p> <p>0,375</p> <p>0,125</p> |
|--|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|

### Câu 3. Nhiệt hoá học – Cân bằng hoá học

1. Để xác định phân tử CaCl có bền vững về mặt nhiệt động hay không, người ta dựa trên năng lượng mạng lưới hoặc nhiệt hình thành  $\Delta_f H^\circ$ . Dựa vào các dữ liệu sau, tính  $\Delta_f H^\circ$  của CaCl theo chu trình Born – Haber:

Nhiệt nóng chảy ( $\Delta_{\text{fus}} H^\circ$ ) của Ca: 9,3 kJ mol<sup>-1</sup>

Năng lượng ion hóa thứ nhất ( $I_1$ ) của Ca: 589,7 kJ mol<sup>-1</sup>

Năng lượng ion hóa thứ hai ( $I_2$ ) của Ca: 1145,0 kJ mol<sup>-1</sup>

Nhiệt hóa hơi ( $\Delta_v H^\circ$ ) của Ca: 150,0 kJ mol<sup>-1</sup>

Năng lượng phân cắt liên kết ( $D^0$ ) của Cl<sub>2</sub>: 240,0 kJ mol<sup>-1</sup>

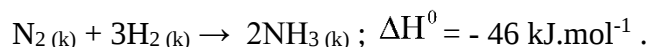
Nhiệt hình thành ( $\Delta_f H^\circ$ ) của CaCl<sub>2</sub>: -796,0 kJ mol<sup>-1</sup>

Ái lực electron ( $E_A$ ) của Cl: -349,0 kJ mol<sup>-1</sup>

Năng lượng mạng lưới ( $\Delta_L H^\circ$ ) của CaCl: -751,9 kJ mol<sup>-1</sup>

2. Để biết liệu CaCl có tự oxi hóa – khử tạo thành Ca và CaCl<sub>2</sub> không, người ta cần tính nhiệt của phản ứng này (biến đổi entropy  $\Delta S$  rất nhỏ, có thể bỏ qua). Sự tự oxi hoá - khử của CaCl có thể xảy ra về mặt nhiệt động hay không? Dùng kết quả tính toán để chứng minh.

3. Cho cân bằng hóa học:



Nếu xuất phát từ hỗn hợp chứa N<sub>2</sub> và H<sub>2</sub> theo tỉ lệ số mol đúng bằng hệ số tỉ lượng 1: 3 thì khi đạt tới trạng thái cân bằng (450°C, 300 atm) NH<sub>3</sub> chiếm 36% thể tích.

a) Tính hằng số cân bằng  $K_P$  (ghi rõ đơn vị nếu có).

b) Giữ áp suất không đổi (300 atm), cần tiến hành ở nhiệt độ nào để khi đạt tới trạng thái cân bằng NH<sub>3</sub> chiếm 50% thể tích? Giả sử  $\Delta H^0$  không thay đổi trong khoảng nhiệt độ nghiên cứu.

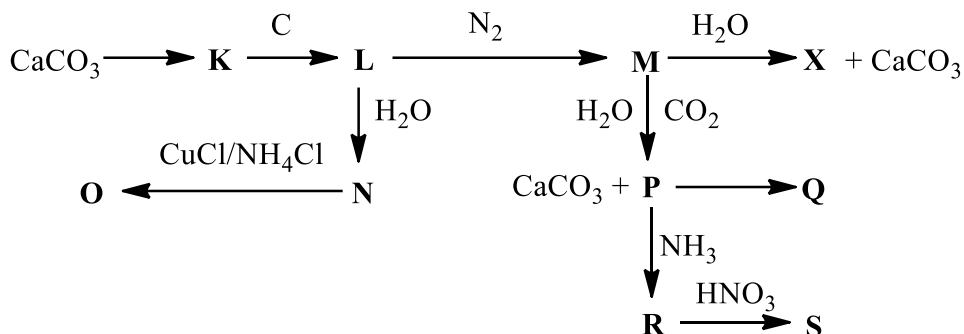
|  |                                                                                                                                                           |      |
|--|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
|  | <p> <math>\Delta_f H^\circ_{\text{CaCl}} = 9,3 + 589,7 + 150 + \frac{1}{2} * 240 - 349 - 751,9</math><br/> <math>= -231,9 \text{ kJ.mol}^{-1}</math> </p> | 0,75 |
|--|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|

|                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |      |                 |               |                  |                                        |                  |                                        |                |   |  |   |  |  |       |                 |     |  |      |  |    |       |     |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|-----------------|---------------|------------------|----------------------------------------|------------------|----------------------------------------|----------------|---|--|---|--|--|-------|-----------------|-----|--|------|--|----|-------|-----|
|                 | $\Rightarrow$ CaCl bền nhiệt động.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |      |                 |               |                  |                                        |                  |                                        |                |   |  |   |  |  |       |                 |     |  |      |  |    |       |     |
|                 | <p><b>2.</b> Do <math>\Delta S^\circ</math> rất nhỏ, coi <math>\Delta H^\circ</math> là yếu tố xét chiều phản ứng:</p> $2\text{CaCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{Ca}$ $\Delta H^\circ = -796,0 + 2.231,9 = -332,2 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$ <p>Do <math>\Delta H^\circ &lt; 0</math>, điều kiện đẳng nhiệt – đẳng áp <math>\rightarrow</math> CaCl bị phân hủy thành CaCl<sub>2</sub> và Ca</p> <p><i>(Học sinh không nêu điều kiện đẳng nhiệt – đẳng áp chỉ được tối đa 0,125 điểm cho phần này)</i></p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 0,25 |                 |               |                  |                                        |                  |                                        |                |   |  |   |  |  |       |                 |     |  |      |  |    |       |     |
|                 | <p><b>3.a)</b></p> <table><tr><td></td><td>N<sub>2</sub></td><td>+</td><td>3H<sub>2</sub></td><td><math>\rightarrow</math></td><td>2NH<sub>3</sub></td><td><math>\Delta H^\circ = - 46 \text{ kJ/mol}</math></td></tr><tr><td>n<sub>o</sub></td><td>1</td><td></td><td>3</td><td></td><td></td><td>(mol)</td></tr><tr><td>n<sub>cb</sub></td><td>1-x</td><td></td><td>3-3x</td><td></td><td>2x</td><td>(mol)</td></tr></table> <p><math>\Rightarrow \frac{2x}{4-2x} = 0,36</math></p> <p><math>\Rightarrow x = 0,5294 \text{ (mol)}</math></p> <p>Có <math>Kp = \frac{(P_{NH_3})^2}{P_{N_2} \cdot (P_{H_2})^3} = Kn \cdot \left(\frac{P_{cb}}{\Sigma n}\right)^{\Delta n}</math></p> $= \frac{(2x)^2(4 - 2x)^2}{(1 - x)(3 - 3x)^3 \cdot 300^2} = 8,138.10^{-5}$ <p><b>b)</b></p> <p>Khi NH<sub>3</sub> chiếm 50% thể tích, khi đó <math>\frac{2x}{4-2x} = 0,5 \rightarrow x = 0,667 \text{ mol}</math></p> <p>Khi đó <math>Kp = 4,214.10^{-4}</math></p> <p>Có <math>\ln \frac{Kp_1}{Kp_2} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)</math></p> <p><math>\Rightarrow \ln \frac{8,138.10^{-5}}{4,214.10^{-4}} = \frac{46.10^3}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{723} - \frac{1}{T_2}\right)</math></p> <p><math>\Rightarrow T_2 = 595,12\text{K}</math></p> |      | N <sub>2</sub>  | +             | 3H <sub>2</sub>  | $\rightarrow$                          | 2NH <sub>3</sub> | $\Delta H^\circ = - 46 \text{ kJ/mol}$ | n <sub>o</sub> | 1 |  | 3 |  |  | (mol) | n <sub>cb</sub> | 1-x |  | 3-3x |  | 2x | (mol) | 0,5 |
|                 | N <sub>2</sub>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | +    | 3H <sub>2</sub> | $\rightarrow$ | 2NH <sub>3</sub> | $\Delta H^\circ = - 46 \text{ kJ/mol}$ |                  |                                        |                |   |  |   |  |  |       |                 |     |  |      |  |    |       |     |
| n <sub>o</sub>  | 1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |      | 3               |               |                  | (mol)                                  |                  |                                        |                |   |  |   |  |  |       |                 |     |  |      |  |    |       |     |
| n <sub>cb</sub> | 1-x                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |      | 3-3x            |               | 2x               | (mol)                                  |                  |                                        |                |   |  |   |  |  |       |                 |     |  |      |  |    |       |     |

#### Câu 4. (Hoá nguyên tố)

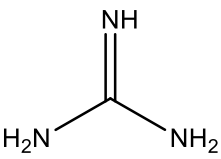
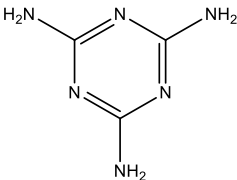
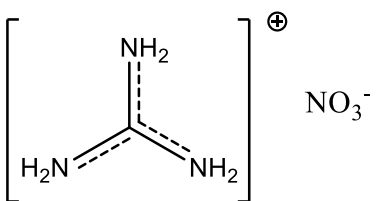
Nitrogen là một nguyên tố phi kim phổ biến, nó tồn tại dưới dạng phân tử khí  $N_2$  chiếm đến 78% khí quyển Trái Đất. Ngoài ra, nó đóng vai trò quan trọng, có mặt trong mọi cơ thể sống. Hiện nay, phương pháp cố định Nitrogen không khí phổ biến nhất là chu trình Haber-Bosch dựa trên phản ứng giữa Nitrogen và Hydrogen để tạo nên Amonia.

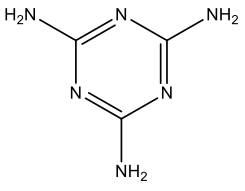
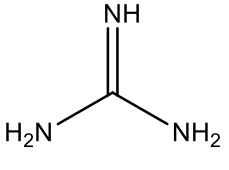
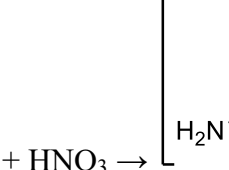
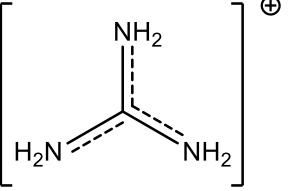
Tuy nhiên ngày nay, người ta vẫn cố định Nitrogen thông qua muối M (Chứa 50% khối lượng Ca) để làm trung gian cho sự tổng hợp các chất N, O, P và Q.



Từ các dữ kiện sau, xác định các chất **K, L, M,...** trong sơ đồ trên, viết phương trình hóa học cho từng phản ứng:

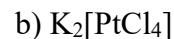
- Các phản ứng tạo thành **K, L, M, X, Q, R** đều có sự tham gia của yếu tố nhiệt độ.
- **Q** là một trimer vòng của **P** và từng gây vụ bê bối lớn tại đất nước đông dân thứ hi thế giới hiện tại.
- **S** là một muối trong đó cation và anion có cấu trúc hình học tương tự nhau.

| Xác định các chất <b>K, L, M,...</b> :                                                                                                                                                                           |                                                                                     |                                                                                      | Xác định các chất: |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| <b>K.</b> CaO                                                                                                                                                                                                    | <b>L.</b> CaC <sub>2</sub>                                                          | <b>M.</b> CaCN <sub>2</sub>                                                          | 1,0                |
| <b>O.</b> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>                                                                                                                                                                          | <b>P.</b> H <sub>2</sub> N-CN                                                       | <b>N.</b> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>                                              | (Mỗi chất          |
| <b>R.</b>                                                                                                                                                                                                        | <b>Q.</b>                                                                           | <b>S.</b>                                                                            | 0,1đ x 8           |
|                                                                                                                               |  |  | Riêng chất         |
| $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$<br>$\text{CaO} + 3\text{C} \rightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO}$<br>$\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$ |                                                                                     |                                                                                      | S được             |
|                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                     |                                                                                      | 0,2đ)              |
|                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                     |                                                                                      | Viết PTHH:         |
|                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                     |                                                                                      | 0,1đ x 10          |

|  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |  |
|--|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|
|  | <p> <math>2\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4</math> (vinylacetylene)<br/> <math>\text{CaC}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{CaCN}_2 + \text{C}</math><br/> <math>\text{CaCN}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_3</math><br/> <math>\text{CaCN}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{N-CN}</math> </p> <div style="text-align: center;">  <p>(Melamine)</p> </div> <p> <math>3 \text{H}_2\text{N-CN} \rightarrow</math> </p> <div style="text-align: center;">  </div> <p> <math>\text{H}_2\text{N-CN} + \text{NH}_3 \rightarrow</math> </p> <div style="text-align: center;">  </div> <p> <math>+ \text{HNO}_3 \rightarrow</math> </p> <div style="text-align: center;">  <p><math>\text{NO}_3^-</math></p> </div> |  |
|--|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|

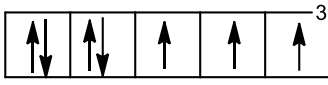
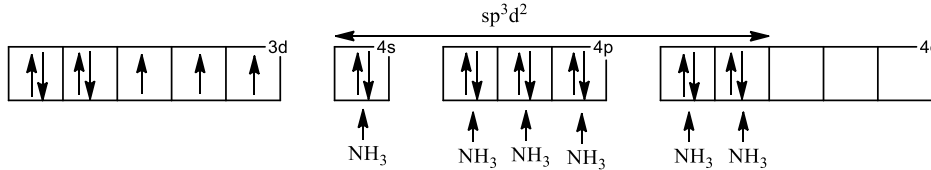
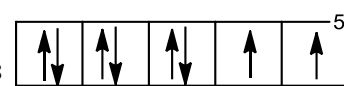
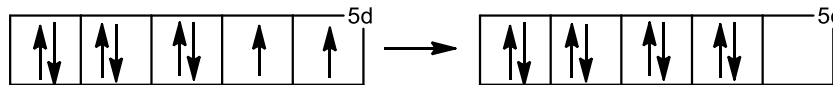
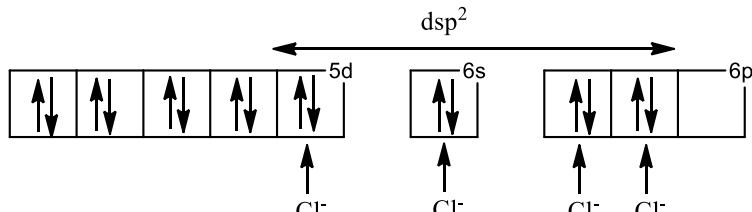
### Câu 5. (Phức chất)

1. Sử dụng thuyết VB giải thích sự hình thành, từ tính và dạng hình học của các phức chất sau:



2. Sử dụng thuyết trường tinh thể, giải thích sự hình thành, từ tính, momen từ và tính năng lượng bền hoá tinh thể cho phức chất spin thấp  $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

3. Cho dòng khí X đi qua kim loại M thu được phức chất  $\text{A}_1$  chứa 28,57% kim loại M theo khối lượng. Phức chất  $\text{A}_1$  bị quang phân tạo thành phức chất  $\text{A}_2$  chứa 30,77% kim loại M theo khối lượng. Xác định  $\text{A}_1$  và  $\text{A}_2$ , vẽ cấu trúc hình học của chúng.

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                   |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><b>1.</b></p> <p>a) <math>\text{Co}^{2+}</math>: <math>[\text{Ar}] 3d^7</math> </p> <p>Lai hóa: <math>1\text{AO}_{4s} + 3\text{AO}_{4p} + 2\text{AO}_{4d} \rightarrow 6\text{AO}_{\text{sp}^3\text{d}^2}</math></p> <p></p> <p>Mỗi <math>\text{AO}_{\text{sp}^3\text{d}^2}</math> trống của <math>\text{Co}^{3+}</math> xen phủ trực với AO chứa cặp e tự do của N tạo thành 6 liên kết <math>\sigma_{\text{N} \rightarrow \text{Co}}</math>.</p> <p>Lai hóa: <math>\text{sp}^3\text{d}^2</math> – Dạng hình học: Bát diện – Thuận từ (Có e độc thân)</p> <p>b) <math>\text{Pt}^{2+}</math>: <math>[\text{Xe}] 4f^{14}5d^8</math> </p> <p>Do phân mức năng lượng 5d và 6s rất gần nhau nên xảy ra sự dãn e:</p> <p></p> <p>Lai hóa: <math>1\text{AO}_{5d} + 1\text{AO}_{6s} + 2\text{AO}_{6p} \rightarrow 4\text{AO}_{\text{dsp}^2}</math></p> <p></p> | <p>1. Mỗi chất<br/>0,5</p> <p>2. 0,5</p> <p>3. Mỗi chất<br/>xác định<br/>CTPT<br/>0,125<br/>Cấu tạo<br/>0,125</p> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

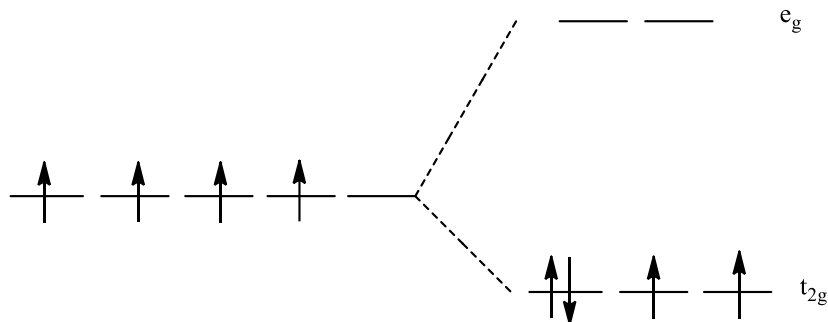
Mỗi  $AO_{dsp^2}$  trống của  $Pt^{2+}$  xen phủ trực với AO chứa cặp e tự do của  $Cl^-$  tạo thành 4 liên kết  $\sigma_{Cl \rightarrow Pt}$ .

Lai hóa:  $dsp^2$  – Dạng hình học: Vuông phẳng – Nghịch từ (Không có e độc thân)

2.

$Mn^{2+}$ :  $[Ar] 3d^4$

Phức spin thấp:



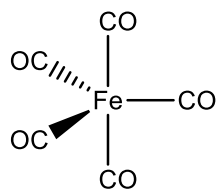
Từ tính: Thuận từ.

Momen từ:  $\mu = \sqrt{2(2 + 2)} = 2,828 \text{ (BM)}$

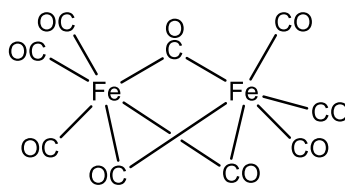
$$CSFE = -\frac{2}{5} \Delta_o * 4 = -\frac{8}{5} \Delta_o$$

3. X: CO    M: Fe    A<sub>1</sub>:  $Fe(CO)_5$     A<sub>2</sub>:  $Fe_2(CO)_9$

A<sub>1</sub>:

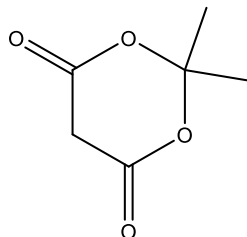


A<sub>2</sub>:



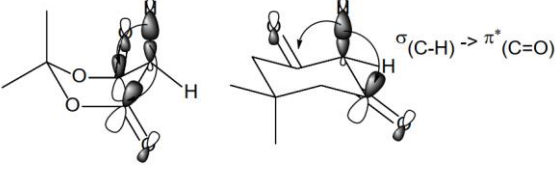
**Câu 6 (2,0 điểm): Đại cương hữu cơ**

Meldrum's acid (A) có  $pK_a = 7.3$  có tính acid cao bất thường so với các dẫn chất diester, ví dụ như dimethyl malonate (B) ( $pK_a=15,9$ ), trong khi đó 5,5-dimethyl-1,3-cyclohexadione (C) và pentane-2,4-dione (D) lại có tính acid không quá khác biệt ( $pK_a=11.2$  so với 13.43).



Meldrum's acid

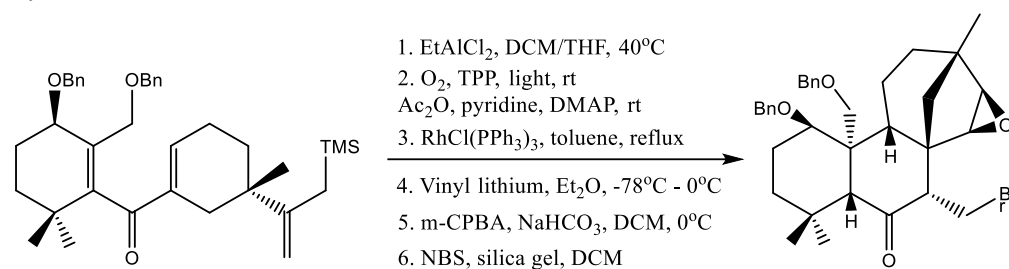
1. Nêu các lí do chung gây ra tính acid của các nguyên tử H trong các hợp chất trên.
2. Hãy giải thích lý do vì sao A và C lại có tính acid cao hơn so với các hợp chất mạch hở tương ứng B và D.
3. Giải thích lý do vì sao Meldrum's acid lại có tính acid cao bất thường.

| Ý  | Hướng dẫn chấm                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Điểm |
|----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 1. | 2 lý do chung gây ra tính acid của các nguyên tử H kể trên:<br>- Độ bền của liên kết C–H: Các liên kết C–H trên bị làm kém bền do sự siêu liên hợp vào hai nhóm C=O kề cận, cụ thể là tương tác $\sigma_{C-H} \rightarrow \pi^*_{C=O}$ .                                                                                                                                                                                                                                                           | 0,25 |
|    | - Độ bền của base liên hợp: Điện tích âm của các base liên hợp tương ứng được bền hóa bởi hiệu ứng –C của hai nhóm C=O kề cận.<br>- Lưu ý: Không cho điểm nếu học sinh giải thích dựa vào độ phân cực của liên kết C–H.                                                                                                                                                                                                                                                                            | 0,25 |
| 2. | Giải thích:<br>- Trong cấu dạng vòng 6 cạnh bền của A và C, MO $\sigma_{C-H}$ (tương ứng với liên kết C–H nằm ở vị trí trục giữa 2 nhóm C=O) có định hướng rất phù hợp để xen phủ cực đại với hai MO $\pi^*_{C=O}$ (tương ứng với 2 liên kết C=O kề cận). B và D là các hợp chất mạch hở, cấu dạng của chúng có chuyển động quay linh hoạt hơn, do đó các tương tác $\sigma_{C-H} \rightarrow \pi^*_{C=O}$ không đạt được hình học xen phủ tối ưu.                                                 | 0,5  |
|    | - Vẽ cấu dạng của A và C để minh họa cho sự xen phủ $\sigma_{C-H} \rightarrow \pi^*_{C=O}$ . Yêu cầu vẽ đúng hình dạng của các MO, đặc biệt là $\pi^*(C=O)$ .<br><br>$\sigma_{(C-H)} \rightarrow \pi^*(C=O)$<br>- Do đó, A và C đều có tính acid cao hơn so với các hợp chất mạch hở tương ứng là B và D.<br>- Học sinh có thể giải thích rằng base liên hợp của A và C thoáng lập thể hơn, do đó được solvate | 0,5  |

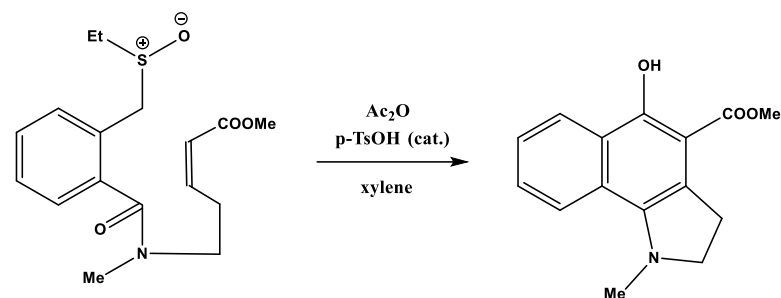
|           |                                                                                                                                                                                                                                                                                           |             |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
|           | hóa tốt hơn <b>B</b> và <b>D</b> .                                                                                                                                                                                                                                                        |             |
| <b>3.</b> | - Trong cấu dạng thuyền cứng nhắc, các tương tác $nO \rightarrow \pi^*_{C=O}$ và $nO \rightarrow \sigma^*_{C-O}$ đều không thuận lợi, do đó tương tác $\sigma_{C-H} \rightarrow \pi^*_{C=O}$ trong <b>A</b> không bị ảnh hưởng như ở <b>C</b> . Học sinh có thể vẽ hình minh họa phù hợp. | <b>0,25</b> |
|           | - Mặt khác, base liên hợp của <b>A</b> được bền hóa bởi tương tác $n_o \rightarrow \sigma^*_{C-O}$ (hiệu ứng anomeric).                                                                                                                                                                   | <b>0,25</b> |

**Câu 7 (2,0 điểm): Cơ chế phản ứng hóa học hữu cơ**

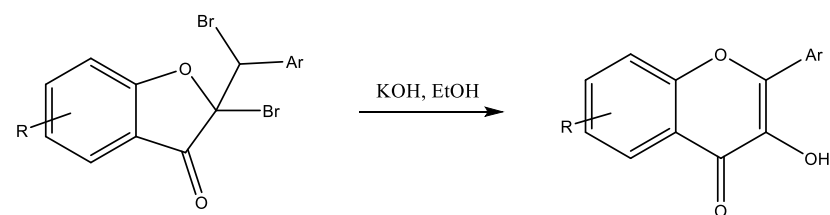
1.



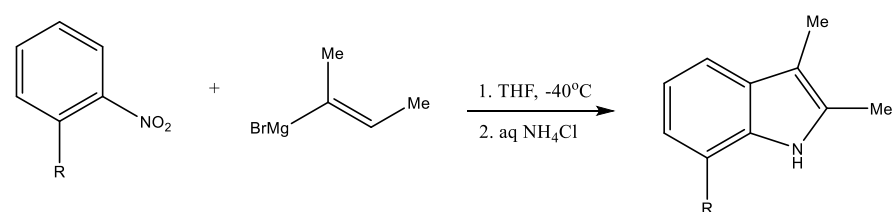
2.



3.



4.



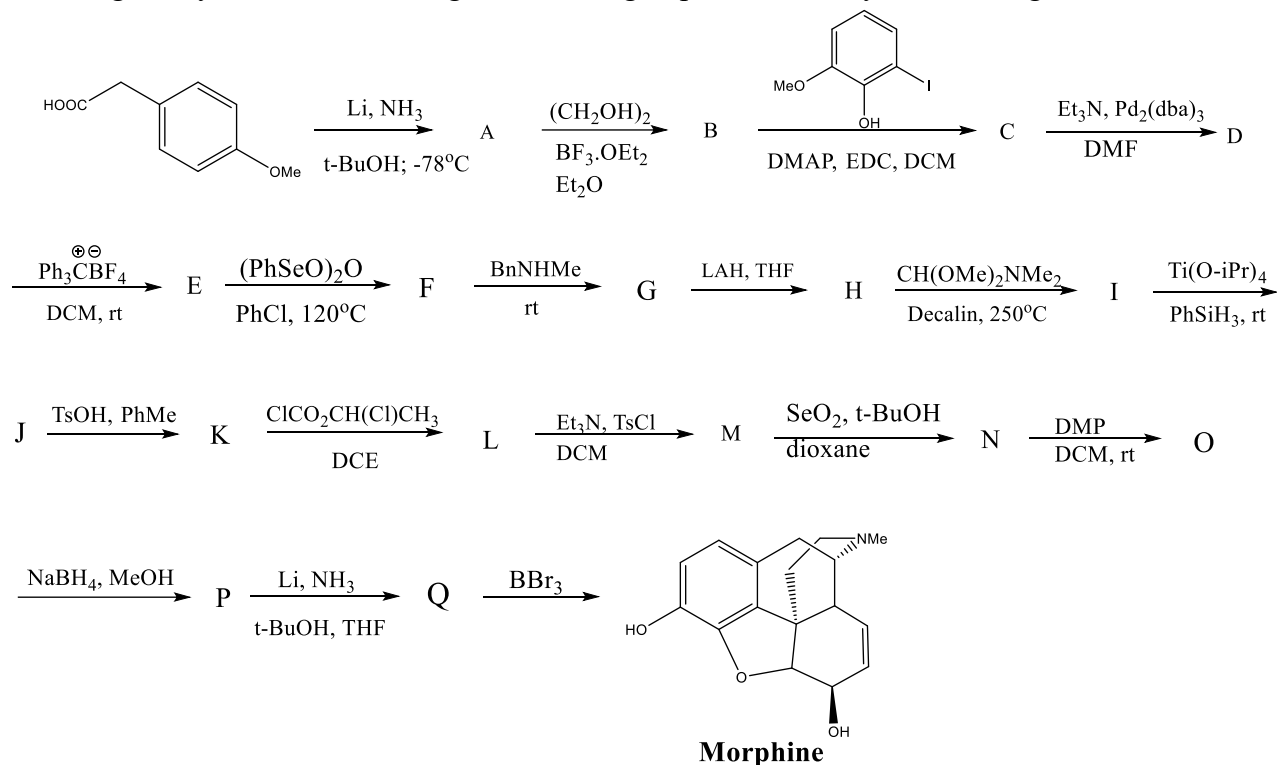
| Ý  | Hướng dẫn chấm | Điểm |
|----|----------------|------|
| 1. |                | 0,5  |

|    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |     |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|    | <p> <math>\text{OBn}</math><br/> <math>\xrightarrow{\text{light, TPP}}</math><br/> <math>\text{OBn}</math><br/> <math>\xrightarrow{\text{DMAP} + \text{Ac}_2\text{O}}</math><br/> <math>\text{OBn}</math><br/> <math>\xrightarrow{\text{RhCl(PPh}_3)_3, \text{ Tsuji-Wilkinson}}</math><br/> <math>\text{OBn}</math><br/> <math>\xrightarrow{\text{Vinyl lithium then work up}}</math><br/> <math>\text{OBn}</math><br/> <math>\xrightarrow{\text{m-CPBA}}</math><br/> <math>\text{OBn}</math><br/> <math>\xrightarrow{\text{NBS}}</math><br/> <math>\text{OBn}</math><br/> <math>\xrightarrow{-\text{H}^+}</math><br/> <math>\text{OBn}</math> </p> | 0,5 |
| 2. | <p> <math>1 \xrightarrow{\text{Ac}_2\text{O}}</math><br/> <math>A \xrightarrow{\text{HOAc}}</math><br/> <math>B \xrightarrow{\text{HOAc}}</math><br/> <math>C \xrightarrow{\text{HOAc}}</math><br/> <math>D \xrightarrow{\text{HOAc}}</math><br/> <math>E \xrightarrow{[4+2]}</math><br/> <math>F \xrightarrow{\text{HSEt}}</math><br/> <math>G \xrightarrow{\text{HOTs}}</math><br/> <math>H \xrightarrow{\text{HOTs}}</math><br/> <math>2</math> </p>                                                                                                                                                                                              | 0,5 |

|           |  |            |
|-----------|--|------------|
| <p>3.</p> |  | <p>0,5</p> |
| <p>4.</p> |  | <p>0,5</p> |

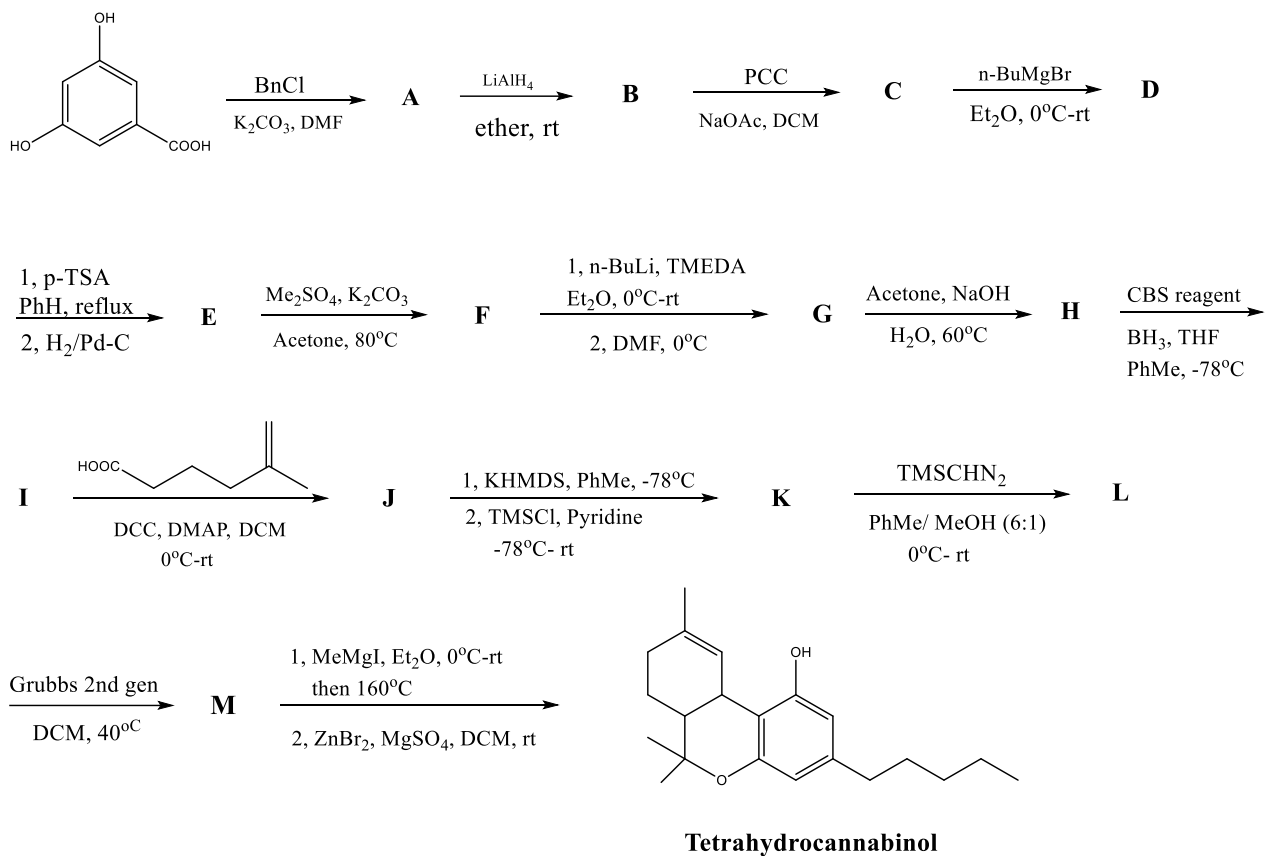
### Câu 8: Sơ đồ tổng hợp hữu cơ

1. Morphine là một loại thuốc phiện mạnh được tìm thấy tự nhiên trong cây thuốc phiện, một loại nhũ màu nâu sẫm ở anh túc (*Papaver somniferum*). Nó chủ yếu được sử dụng như một loại thuốc giảm đau. Nó tác động trực tiếp lên hệ thần kinh trung ương (CNS) để giảm đau và gây thay đổi nhận thức cũng như phản ứng cảm xúc đối với cơn đau. Morphine gây nghiện và dễ bị lạm dụng vì vậy đã có nhiều nhà nghiên cứu tổng hợp nó và sau đây là một trong số đó:



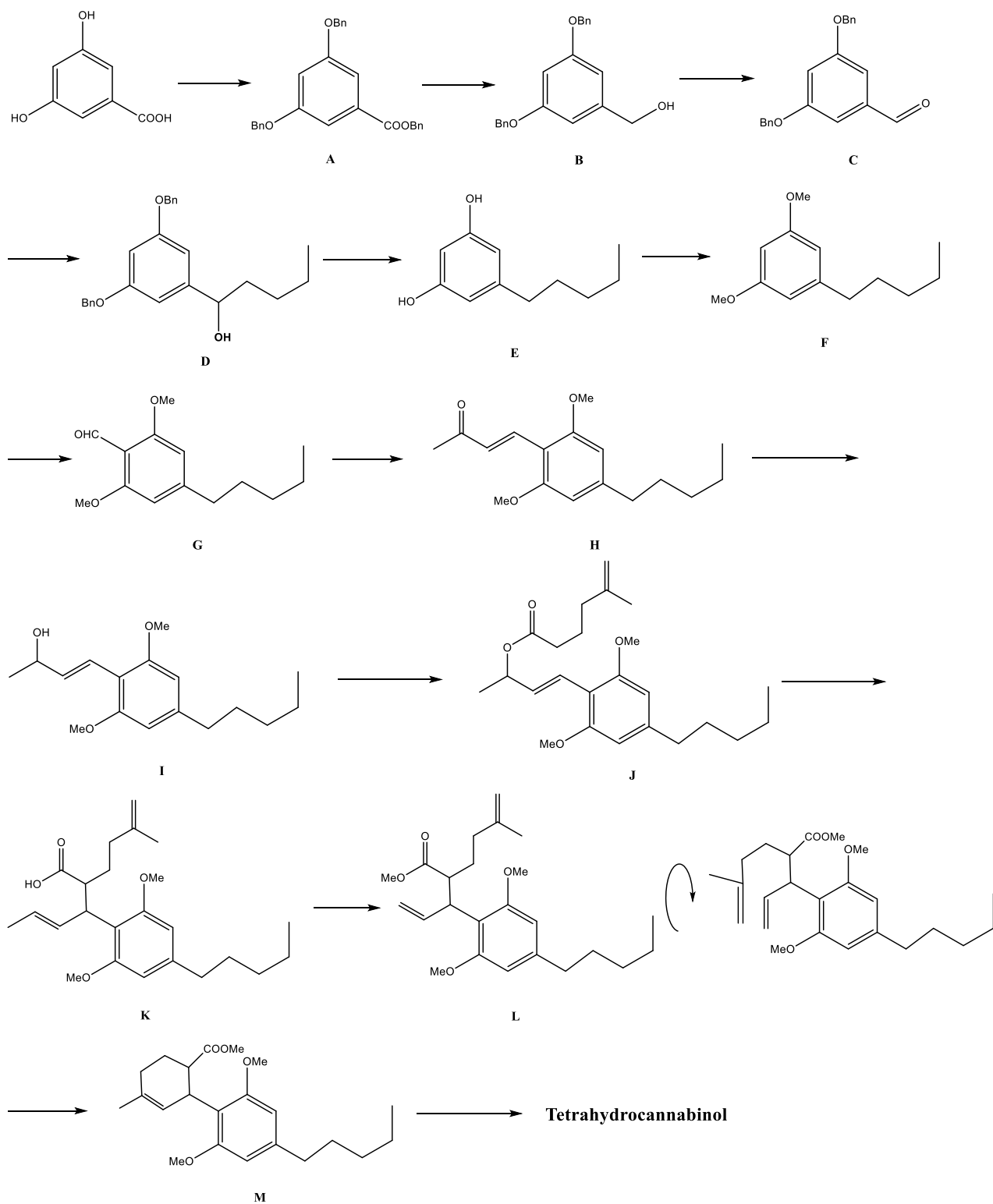
2. Tetrahydrocannabinol (THC) là thành phần hoạt động thần kinh chính của cần sa và là một trong ít nhất 113 tổng số cannabinoid được xác định trên cây này. Giống như hầu hết các chất chuyển hóa thứ cấp có hoạt tính dược lý của thực vật, THC là một chất béo có trong cần sa. Là thành phần chính của cây cần sa để gây ra các hiệu ứng thần kinh. THC lần đầu tiên được phát hiện và phân lập bởi nhà hóa học người Israel Raphael Mechoulam tại Israel vào năm 1964. Người ta phát hiện ra rằng, khi hút thuốc, tetrahydrocannabinol được hấp thụ vào máu và di chuyển đến não, tự gắn vào các thụ thể endocannabinoid tự nhiên nằm trong vỏ não, tiểu não và hạch nền. Đây là những phần của não chịu trách nhiệm về suy nghĩ, trí nhớ, niềm vui, sự phối hợp và chuyển động.

Dưới đây là 1 trong những cách tổng hợp THC người ta đã tìm thấy:



| Ý  | Hướng dẫn chấm                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Điểm                                                                 |
|----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 1. | <p>The synthesis scheme for Morphin involves the following steps:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>4-methoxybenzoic acid reacts with <math>\text{Li, NH}_3</math> in <math>t\text{-BuOH}</math> at <math>-78^\circ\text{C}</math>, followed by <math>(\text{CH}_2\text{OH})_2</math>, <math>\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2</math>, and <math>\text{Et}_2\text{O}</math> to form a bicyclic intermediate.</li> <li>The intermediate reacts with 3,4-dimethoxyphenol in the presence of <math>\text{DMAP}</math>, <math>\text{EDC}</math>, and <math>\text{DCM}</math>.</li> <li>The resulting compound undergoes a Sonogashira coupling with an alkyne using <math>\text{Et}_3\text{N}</math>, <math>\text{Pd}_2(\text{dba})_3</math>, and <math>\text{DMF}</math>.</li> <li>The intermediate is cyclized using <math>\text{Ph}_3\text{CBF}_4</math> in <math>\text{DCM}</math> at room temperature.</li> <li>The product is oxidized using <math>(\text{PhSeO})_2\text{O}</math> and <math>\text{PhCl}</math> at <math>120^\circ\text{C}</math>.</li> <li>The intermediate reacts with <math>\text{BnNHMe}</math> at room temperature.</li> <li>The product is reduced using <math>\text{LAH}</math> in <math>\text{THF}</math>.</li> <li>The intermediate reacts with <math>\text{CH}(\text{OMe})_2\text{NMe}_2</math> in <math>\text{Decalin}</math> at <math>250^\circ\text{C}</math>.</li> <li>The product is oxidized using <math>\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4</math> and <math>\text{PhSiH}_3</math> at room temperature.</li> <li>The intermediate reacts with <math>\text{TsOH}</math> in <math>\text{PhMe}</math>.</li> <li>The product reacts with <math>\text{ClCO}_2\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3</math> in <math>\text{DCE}</math>.</li> <li>The intermediate reacts with <math>\text{Et}_3\text{N}</math> and <math>\text{TsCl}</math> in <math>\text{DCM}</math>.</li> <li>The product reacts with <math>\text{SeO}_2</math>, <math>t\text{-BuOH}</math> in <math>\text{dioxane}</math>.</li> <li>The intermediate is oxidized using <math>\text{DMP}</math> in <math>\text{DCM}</math> at room temperature.</li> <li>The product is reduced using <math>\text{NaBH}_4</math> in <math>\text{MeOH}</math>.</li> <li>The intermediate reacts with <math>\text{Li, NH}_3</math> in <math>t\text{-BuOH}</math>, <math>\text{THF}</math>.</li> <li>The final step involves reaction with <math>\text{BBr}_3</math> to yield Morphin.</li> </ol> | <p>Mỗi chất đúng được 0,05 điểm. Đúng cả dãy được thêm 0,25 điểm</p> |

2.

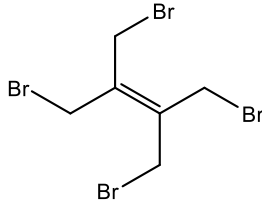
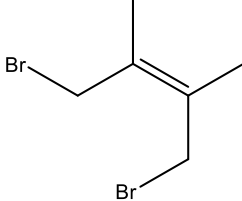
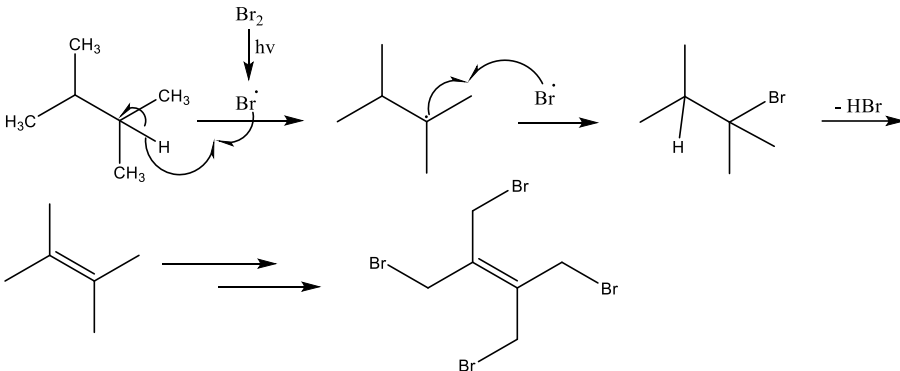
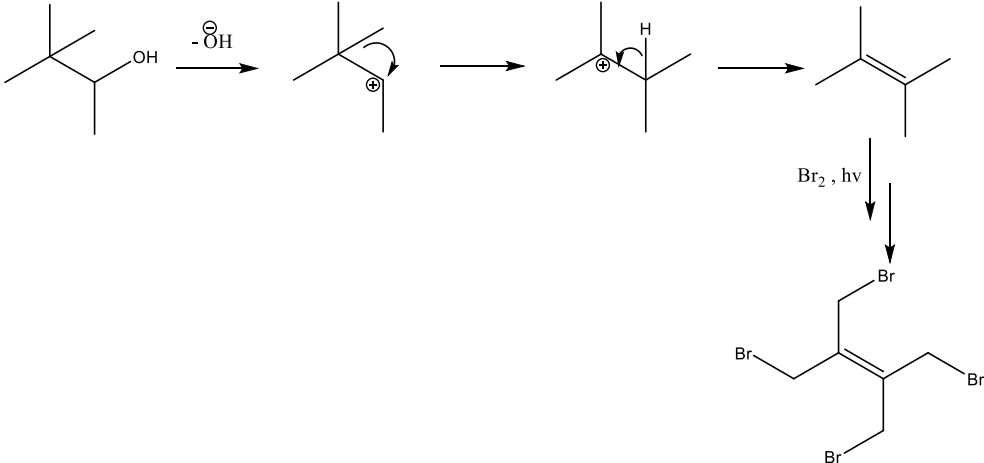


Mỗi  
chất  
đúng  
được  
0,05  
điểm.  
Đúng  
cả  
dãy  
được  
thêm  
0,25  
điểm

**Câu 9 (2,0 điểm): Xác định cấu trúc các chất hữu cơ**

Khi brom với 2,3-dimethylbutane, một lượng lớn các bromua được hình thành. Hợp chất X chỉ cho 1 tín hiệu trong dải  $^1\text{H}$  - NMR và 2 tín hiệu trong phổ  $^{13}\text{C}$  - NMR. Hợp chất này chứa 79,96% brom theo khối lượng. Trong nghiên cứu phản ứng này, người ta phát hiện ra chất trung gian Y. Chất Y đưa ra 3 tín hiệu trong phổ  $^{13}\text{C}$  - NMR và chứa 66,6% brom. Ngoài ra, người ta phát hiện chất X được hình thành bằng cách brom hóa 3,3-dimethyl-2-butanol.

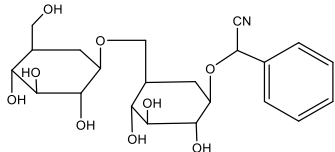
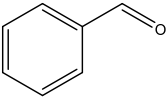
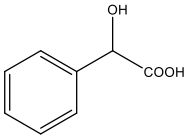
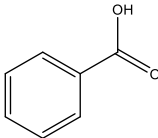
- Xác định cấu trúc của các chất X và Y
- Viết các cơ chế của các mô tả trên

| Ý                                                                                    | Hướng dẫn chấm                                                                          |                                                                                         |     | Điểm |      |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----|------|------|
| 1.                                                                                   | X:<br> | Y:<br> |     | 0,5  |      |
| 2.                                                                                   | Cơ                                                                                      | chế                                                                                     | tạo | X    | 0,75 |
|   |                                                                                         |                                                                                         |     |      |      |
|  |                                                                                         |                                                                                         |     |      |      |

**Câu 10 (2,0 điểm): Hợp chất thiên nhiên**

Amygladin (A),  $C_{20}H_{27}O_{11}N$  là một disaccharide thiên nhiên không có tính khử và chỉ chứa liên kết  $\beta$ -glycoside. Thủy phân A bằng dung dịch acid loãng thu được Glucose và hợp chất B ( $C_7H_6O$ ) làm mất màu nước brom. Khi đun A với dung dịch acid đặc thì thu được glucose và hợp chất C ( $C_8H_8O_3$ ). Oxy hóa C bằng dung dịch  $KMnO_4$ , sau đó acid hóa thì thu được D không làm mất màu dung dịch nước brom. Cho A tác dụng với MeI dư trong môi trường kiềm, sau đó thủy phân trong môi trường acid, rồi cho các sản phẩm tạo thành tác dụng với  $HIO_4$  dư thì thu được 1 số sản phẩm trong đó có 2,3,4,6-tetra-O-methyl-D-glucose, 2,3-dimethoxybutandial và methoxyetanal.

Hãy xác định cấu tạo của Amygladin (A), B, C và D.

| Ý  | Hướng dẫn chấm                                                                          |                                                                                         |                                                                                          |                                                                                           |  | Điểm                  |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|--|-----------------------|
| 1. | A:<br> | B:<br> | C:<br> | D:<br> |  | 0,5<br>điểm/1<br>chất |