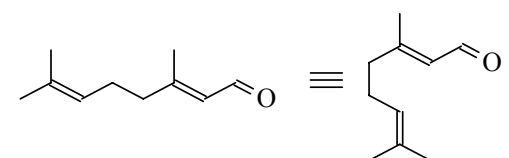
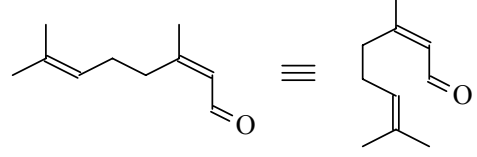
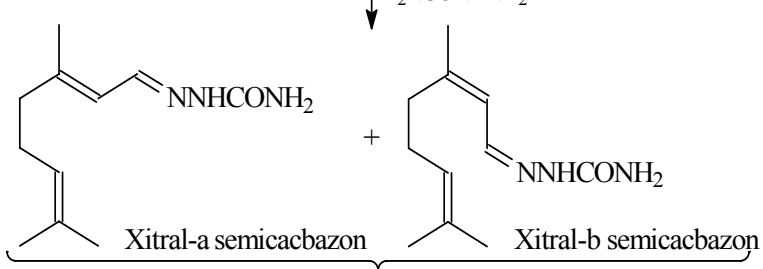
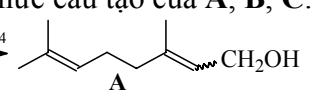
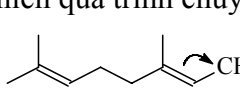
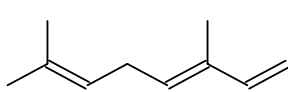
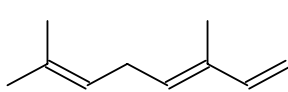

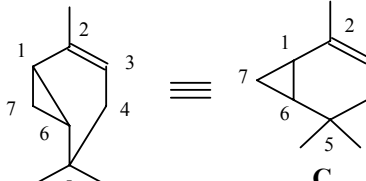
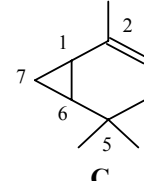


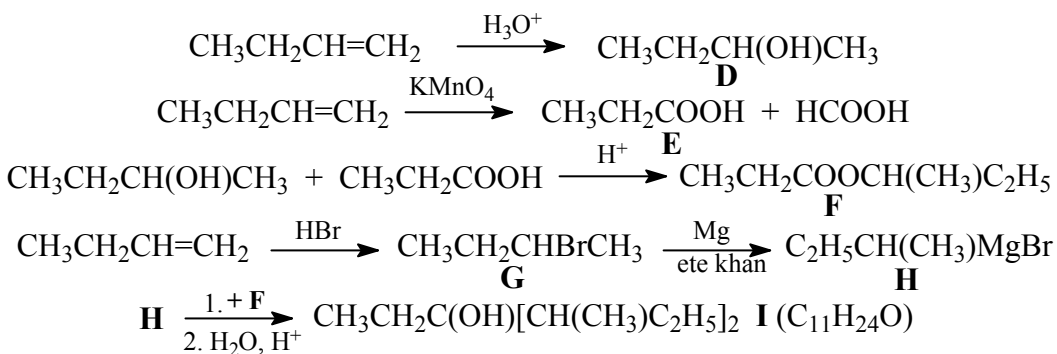
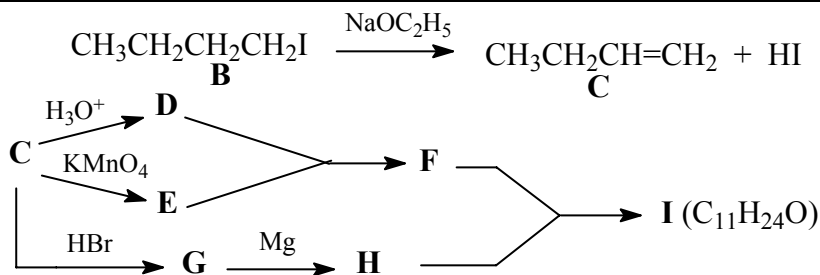
ĐÁP ÁN ĐỀ THI CHÍNH THỨC

Môn: HOÁ HỌC

Ngày thi thứ hai: 12/01/2011

(Gồm 06 trang)

<p>Câu 1</p>	
<p>1 (2,25 điểm)</p>	<p>a) - Cấu tạo phân tử xitral tuân theo qui tắc isoprenoit:</p> $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$ <p>- Hai đồng phân của xitral là:</p> <p>Đồng phân a (E)-3,7-Đimetylocta-2,6-đienal</p>  <p>Đồng phân b (Z)-3,7-Đimetylocta-2,6-đienal</p>  <p>a và b là hai đồng phân hình học (cis/trans).</p>
	<p>b) Tách riêng hai đồng phân a và b:</p> <p>Xitral-a + Xitral-b</p> $\downarrow \text{H}_2\text{NCONHNH}_2$  <p>Xitral-a semicabazon + Xitral-b semicabazon</p> <p>Kết tinh phân đoạn</p> <p>Xitral-a semicabazon Xitral-b semicabazon</p> $\downarrow \text{H}_3\text{O}^+ \qquad \qquad \downarrow \text{H}_3\text{O}^+$ <p>Xitral-a Xitral-b</p>
	<p>c) Công thức cấu tạo của A, B, C. Giải thích quá trình chuyển hóa tạo thành C:</p> <p>Xitral $\xrightarrow{\text{LiAlH}_4}$  $\xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{H}^+}$  \rightarrow  $\xrightarrow{-\text{H}^+}$  \equiv  \rightarrow  \equiv </p>
<p>2 (1,5 điểm)</p>	<p>Sơ đồ các phản ứng chuyển hóa từ A đến I và gọi tên các hợp chất hữu cơ:</p> $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{HI}} \underset{\text{A}}{\text{CH}_3\text{I}} + \underset{\text{B}}{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}} + \text{H}_2\text{O}$

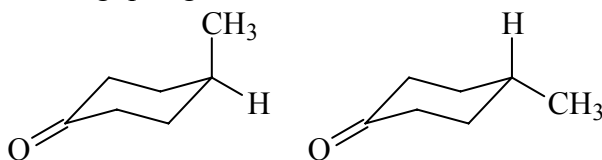


A: Metyl iodua, **B:** *n*-Butyl iodua, **C:** But-1-en, **D:** *sec*-Butanol, **E:** Axit propionic, **F:** *sec*-Butyl propionat, **G:** 2-Brombutan, **H:** *sec*-Butylmagie bromua, **I:** Etyl di-*sec*-butyl cacbinol.

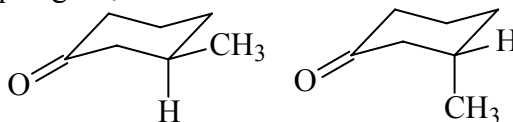
Chú ý: Nếu ở giai đoạn tạo **G** sử dụng HBr/peoxit (hiệu ứng Kharat) thì các sản phẩm sẽ là: **G:** *n*-BuBr, **H:** *n*-BuMgBr, **I:** EtC(OH)(*n*-Bu)₂.

3
(0,75
điểm)

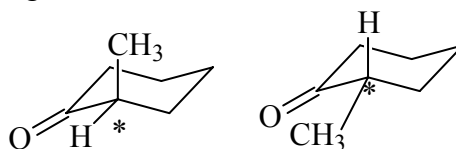
4-Metylxiclohexanon: không quang hoạt



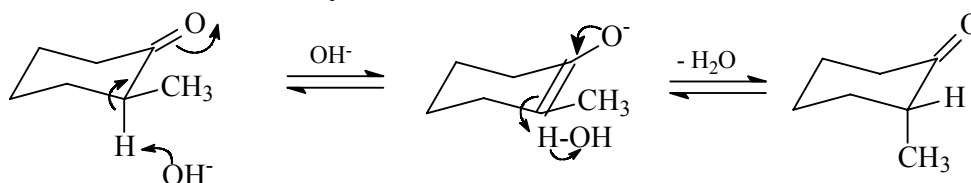
3-Metylxiclohexanon: quang hoạt



2-Metylxiclohexanon: quang hoạt



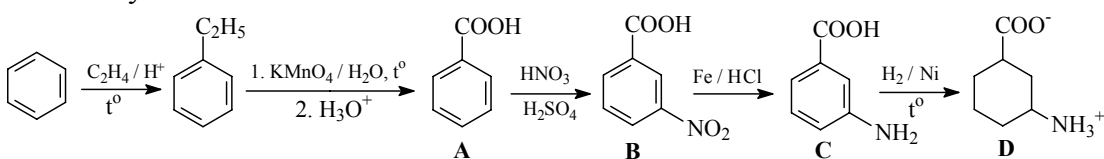
Trong môi trường bazơ tính quang hoạt của 2-metylxiclohexanon sẽ mất đi do sự raxemic hóa theo cơ chế sau đây:



Câu 2

1
(1,5
điểm)

Sơ đồ chuyển hóa:

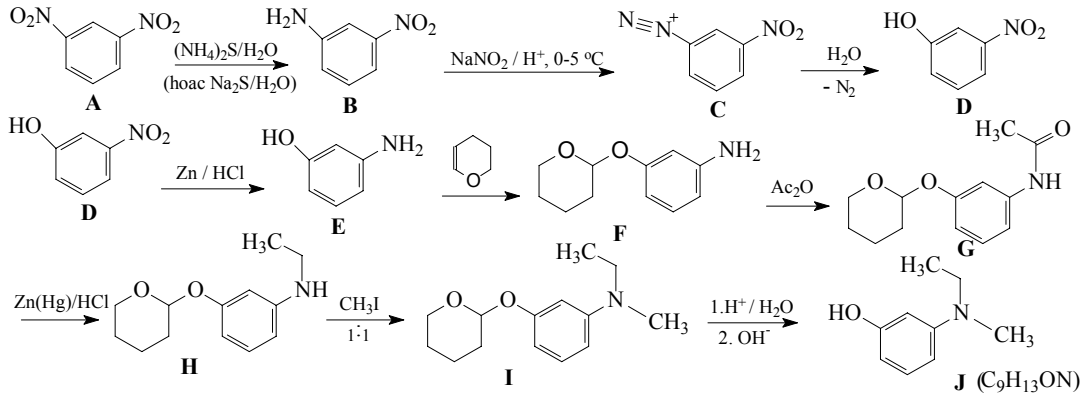
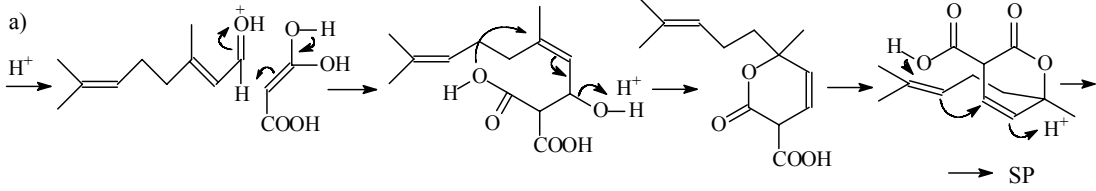
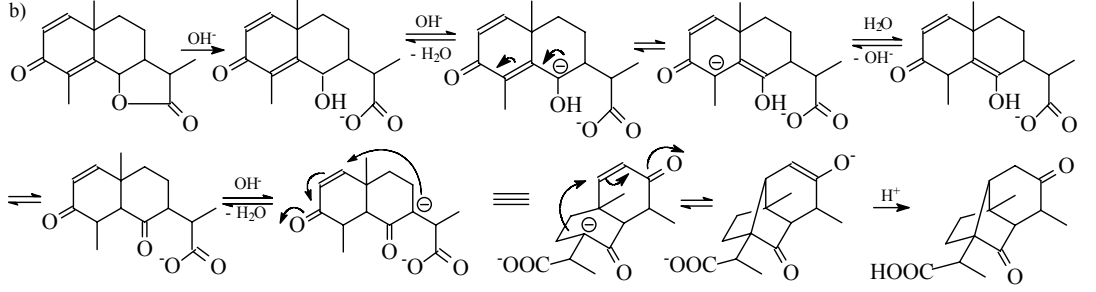
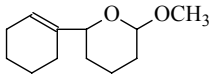
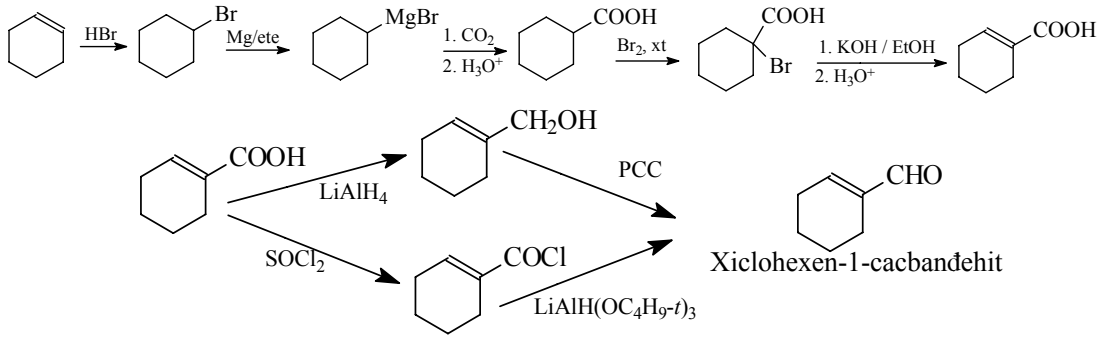
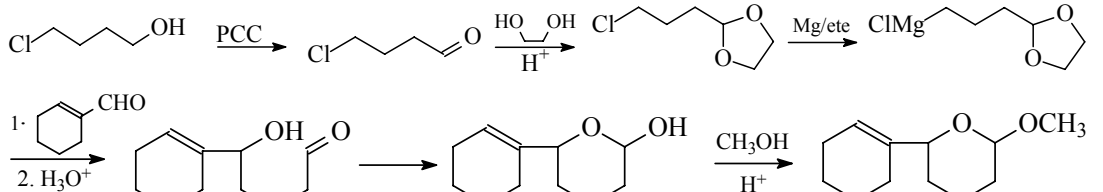


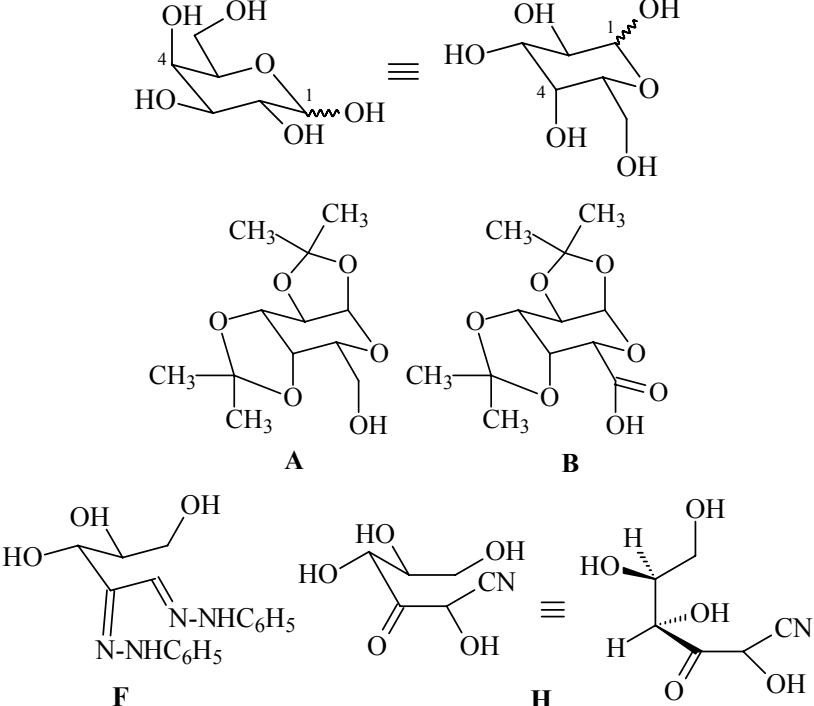
So sánh nhiệt độ nóng chảy và so sánh lực axit của các chất **A**, **B**, **C**, **D**. Giải thích:

Lực axit: **B** > **A** > **C** > **D** (**C** không ở dạng ion lưỡng cực, chỉ có **D** ở dạng ion lưỡng cực).

Nhiệt độ nóng chảy: **D** > **C** > **B** > **A**. **D** ở dạng ion lưỡng cực, bị phân hủy trước khi

	<p>nóng chảy ở nhiệt độ > 200 °C; B và C đều có khối lượng lớn hơn và nhiều liên kết hidro liên phân tử hơn A nên t_{nc} của C, B cao hơn của A. Mặt khác, nhóm NH₂ ở C vừa làm tăng momen lưỡng cực, vừa tạo liên kết hidro liên phân tử nhiều hơn so với nhóm NO₂ ở B vì vậy t_{nc} của C (178-180 °C) cao hơn của B (139-141 °C).</p>
<p>2 (1,5 điểm)</p>	<p>a) Công thức các đồng phân lập thể của <i>cis</i>-1-Đecyl-2-(5-methylhexyl)etilenoxit (hay disparlure):</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p>(Đầu bài cho đồng phân <i>cis</i> nên chỉ vẽ 2 đối quang của nó như trên).</p>
	<p>b) Sơ đồ tổng hợp disparlure từ axetilen, các chất vô cơ, hữu cơ (chứa không quá 5 cacbon):</p> $\text{CH}_3[\text{CH}_2]_3\text{CH}_2\text{MgBr} \xrightarrow[\text{ete}]{\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2} \text{CH}_3[\text{CH}_2]_7\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{Peoxit}]{\text{HBr}} \text{CH}_3[\text{CH}_2]_8\text{CH}_2\text{Br} \text{ (A)}$ $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{MgBr} \xrightarrow{\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2} (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{Peoxit}]{\text{HBr}} (\text{CH}_3)_2\text{CH}[\text{CH}_2]_3\text{CH}_2\text{Br} \text{ (B)}$ $\text{NaC}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{A}} \text{C} \xrightarrow{\text{NaNH}_2} \text{D} \xrightarrow{\text{B}} \text{E} \xrightarrow{\text{H}_2/\text{Pd, PbCO}_3} \text{CH}_3[\text{CH}_2]_8\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})-\text{CH}_2[\text{CH}_2]_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ $\xrightarrow{\text{RCOOH}} \text{Disparlure}$
<p>3 (1,5 điểm)</p>	<p>Xác định công thức lập thể của K, M, N và vẽ cấu dạng bên của K: Dữ kiện của đầu bài cho phép xác định được cấu trúc của M, rồi suy ra cấu trúc của hợp phần gluxit trong K; N phải là một anken cấu hình <i>trans</i> vì phản ứng với KMnO₄ cho sản phẩm là một cặp <i>threo</i>:</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p>Công thức lập thể của K:</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p>Cấu dạng bên của K:</p> <div style="text-align: center;"> </div>

Câu 3	<p>1 (2,0 điểm)</p> <p>Sơ đồ chuyển hóa:</p> 
2 (1,5 điểm)	<p>Giải thích cơ chế của các phản ứng:</p> <p>a)</p>  <p>b)</p> 
Câu 4	<p>1 (2,0 điểm)</p> <p>Từ xiclohexen và 4-clorobutan-1-ol, tổng hợp </p> <p>Trước hết phải tổng hợp chất trung gian xiclohexen-1-cacbandêhit từ xiclohexen:</p>  <p>Sau đó, từ xiclohexen-1-cacbandêhit và 4-clorobutan-1-ol tổng hợp chất mà đầu bài yêu cầu theo sơ đồ sau:</p> 

<p>2 (1,5 điểm)</p>	<p>Các tác nhân (a), (b), (c), (f), (g): (a): $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}/\text{H}^+$, (b): KMnO_4, (c): $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4$, (f): $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ (dư), (g): $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{O}/\text{H}^+$ Công thức lập thể của các hợp chất hữu cơ <i>D</i>-galactopiranozo, A, B, F, H:</p>  <p>The image shows four chemical structures labeled A, B, F, and H. A and B are chair conformations of D-galactopyranose. F and H are derivatives of D-galactose, with F being a cyclic hemiacetal and H being an open-chain form with a cyano group.</p>
<p>Câu 5</p>	
<p>1 (0,75 điểm)</p>	<p>Phương trình các nửa phản ứng xảy ra trên catot và anot: Các quá trình có thể xảy ra trên catot: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}\downarrow$ (1) $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$ $\text{Co}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Co}\downarrow$ Quá trình xảy ra trên anot: $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}$ (2)</p>
<p>2 (1,25 điểm)</p>	$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,337 + \frac{0,0592}{2} \lg 0,02 = 0,287 \text{ V}$ $E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^0 = -0,277 \text{ V}$ $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{0,0592}{2} \lg (0,01)^2 = -0,118 \text{ V}$ <p>Vì $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} > E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} > E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}$ nên thứ tự điện phân trên catot là: Cu^{2+}, H^+, Co^{2+}.</p> <p>Khi 10% Cu^{2+} bị điện phân, $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,285 \text{ V}$ (khi đó H_2 chưa thoát ra), nếu ngắt mạch điện và nối đoạn mạch 2 cực sẽ hình thành pin điện có cực dương (catot) là cặp $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ và cực âm (anot) là cặp Cu^{2+}/Cu. Phản ứng xảy ra:</p> <p>trên catot: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ trên anot: $2 \times \text{Cu} \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}$ $2\text{Cu}\downarrow + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$</p> <p>Pin phóng điện cho tới khi thế của 2 điện cực trở nên bằng nhau.</p>
<p>3 (1,0 điểm)</p>	<p>Để tách hoàn toàn được Cu^{2+} thế catot cần đặt là: $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} < E_c < E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$. Khi Cu^{2+} bị điện phân hoàn toàn thì $[\text{Cu}^{2+}] = 0,02 \cdot 0,005\% = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$</p> $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,337 + \frac{0,0592}{2} \lg 10^{-6} = 0,159 \text{ V}$ $[\text{H}^+] = 0,01 + 2(0,02 - 10^{-6}) \approx 0,05 \text{ M}$ $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{0,0592}{2} \lg (0,05)^2 = -0,077 \text{ V}.$ <p>Vậy trong trường hợp tính không kể đến quá thế của H_2 trên điện cực platin thì thế catot cần khống chế trong khoảng $-0,077 \text{ V} < E_c < 0,159 \text{ V}$, khi đó Cu^{2+} sẽ bị điện phân hoàn toàn.</p>

4 <i>(1,0</i> <i>điểm)</i>	<p>Từ (2) ta có số mol của oxi giải phóng ra: $n_{O_2} = \frac{0,5.25.60}{4.96500} = 1,943.10^{-3}$ (mol).</p> <p>Thể tích khí oxi thoát ra trên anot (đktc) là: $V_{O_2} = 1,943.10^{-3}.22,4 = 0,0435$ (L).</p> <p>Theo (1), số mol ion đồng bị điện phân sau 25 phút:</p> $n_{Cu^{2+}} = \frac{0,5.25.60}{2.96500} = 3,886.10^{-3}$ (mol) < $0,02.200.10^{-3} = 4.10^{-3}$ (mol). <p>Như vậy Cu^{2+} chưa bị điện phân hết. Nồng độ Cu^{2+} còn lại là:</p> $[Cu^{2+}] = \frac{(4.10^{-3} - 3,886.10^{-3}). 1000}{200} = 5,7.10^{-4}$ (M) <p>Khi đó thế catot $E_c = E_{Cu^{2+}/Cu} = 0,337 + \frac{0,0592}{2} \lg(5,7.10^{-4}) = 0,24$ (V).</p>
---	--

----- HẾT -----