BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
ĐỀ THI CHÍNH THỨC

KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT NĂM 2012

Môn: **HOÁ HỌC**
Thời gian: **180** phút (*không kể thời gian giao đề*)
Ngày thi thứ hai: **12/01/2012**
Đề thi có 2 trang, gồm 5 câu

BẢN CHÍNH

Câu 1. *(4,0 điểm)*

Viết công thức cấu tạo của các hợp chất hữu cơ **A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, M, N** để hoàn thành các sơ đồ chuyển hóa sau:

1. $PhCHO \xrightarrow{NaCN} \underset{(C_{14}H_{12}O_2)}{A} \xrightarrow{HNO_3,\ CH_3COOH} B \xrightarrow[2.\ H^+]{1.\ NaOH,\ t^o} C$

2. $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow{PCC,\ CH_2Cl_2} D \xrightarrow{H_2N\text{-}C(CH_3)_3} E \xrightarrow{LiN[CH(CH_3)_2]_2} F$

$CH_2{=}CH\text{-}CHO \xrightarrow{HBr} G \xrightarrow[ete]{Mg} H \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}C(=O)\text{-}CH_3} I \xrightarrow{H_2,\ Pd/C} J \xrightarrow{H_2O,\ H^+} K$

$F, K \xrightarrow{H_2O,\ H^+} M \xrightarrow{} \underset{(C_{15}H_{20}O)}{N}$

Câu 2. *(4,0 điểm)*

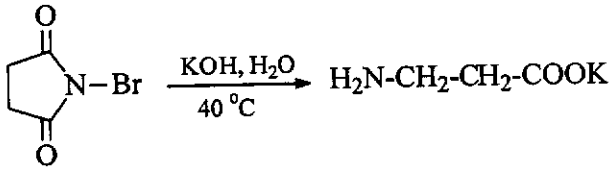
Viết công thức cấu tạo của các hợp chất hữu cơ **A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K** để hoàn thành các sơ đồ chuyển hóa sau:

1. 1,2-Điformylbenzen $(C_8H_6O_2) \xrightarrow{Ph_3P{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}PPh_3} A \xrightarrow{Cl_2} B$

2. β-Metylnaphtalen $(C_{11}H_{10}) \xrightarrow{CrO_3/Py} C \xrightarrow{CH_2{=}CH\text{-}CH{=}CH_2,\ 200\ ^oC} D \xrightarrow{H_2N\text{-}NH_2/C_2H_5ONa} E \xrightarrow{K_2Cr_2O_7/H_2SO_4,\ t^o} F$

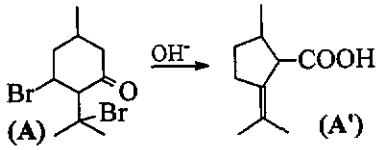
$F \xrightarrow{350\ ^oC} G \xrightarrow{H_2N\text{-}OH} H \xrightarrow[2.\ LiAlH_4]{1.\ H_2SO_4} I \xrightarrow{+G} J \xrightarrow[2.H^+]{1.CH_3COCl} K\ (C_{16}H_{18}O_2)$

3. Viết cơ chế của phản ứng:

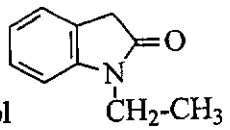


Câu 3. *(4,0 điểm)*

1. Hợp chất (A) chuyển hoá thành hợp chất (A') trong môi trường kiềm theo sơ đồ bên. Hãy dùng mũi tên cong để chỉ rõ cơ chế của phản ứng.

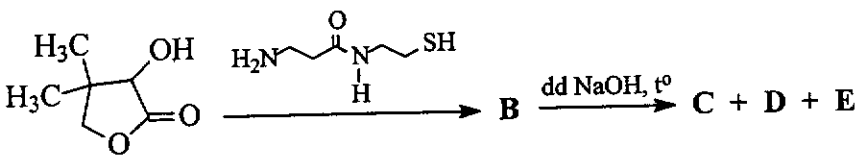


2. Từ anilin, các chất hữu cơ (không quá 2 nguyên tử cacbon trong phân tử) và vô cơ cần thiết, hãy viết các phản ứng điều chế N-etyloxindol.

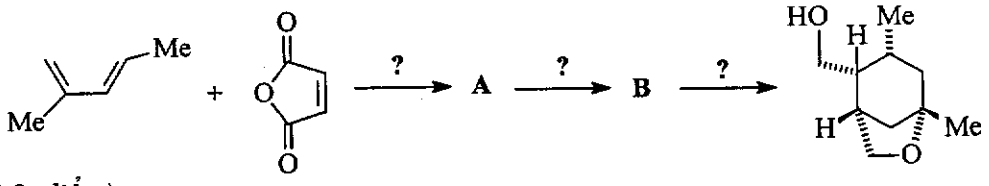


N-Etyloxindol

3. Viết công thức cấu tạo của các hợp chất hữu cơ **B, C, D, E** và cơ chế phản ứng tạo thành **B** theo sơ đồ chuyển hóa sau:

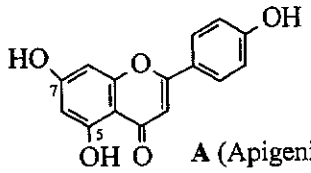


4. Viết các tác nhân phản ứng, điều kiện phản ứng (nếu có) thay cho dấu chấm hỏi (?) và vẽ cấu trúc của các hợp chất hữu cơ **A, B** để hoàn thành sơ đồ chuyển hoá sau:



Câu 4. *(4,0 điểm)*

Apiin là một flavon-glycozit có trong cây cần tây, mùi tây. Thủy phân apiin có xúc tác enzim β-glycosidaza, thu được **A** (apigenin, công thức phân tử là $C_{15}H_{10}O_5$), **B** ($C_6H_{12}O_6$) và **C** ($C_5H_{10}O_5$). Metyl hóa hoàn toàn apiin bởi CH_3I/Ag_2O, sau đó thuỷ phân sản phẩm thì thu được **D** ($C_{17}H_{14}O_5$), **E** ($C_9H_{18}O_6$) và **F** ($C_8H_{16}O_5$). Oxi hóa **E** bằng CrO_3/H_2SO_4, thu được sản phẩm chính là axit (2S),(3S)-đimetoxisucxinic. Khi cắt mạch *Ruff* **C** thì thu được **G** ($C_4H_8O_4$). Mặt khác, **C** chuyển hóa được theo sơ đồ dưới đây:



A (Apigenin)

$$\mathbf{C} \xrightarrow{MeOH/H^+} \mathbf{C_1} \xrightarrow{NaIO_4} \mathbf{C_2} \xrightarrow{NaIO_4} \mathbf{C_3} \xrightarrow{H^+} \mathbf{C_4} + \mathbf{C_5}$$

1. Xác định cấu trúc của **B**.

2. Vẽ công thức Havooc của các đồng phân có thể tồn tại của **C** khi ở dạng furanozơ.

3. Vẽ cấu trúc của $\mathbf{C_1}$, $\mathbf{C_2}$, $\mathbf{C_3}$, $\mathbf{C_4}$ và $\mathbf{C_5}$.

4. Vẽ cấu trúc của apiin, biết phần đisaccarit liên kết với nguyên tử cacbon ở vị trí số 7 của **A**.

Cho: **E** và **F** là các monosaccarit thuộc dãy D, có thể tồn tại ở dạng hỗn hợp các đồng phân anome;

Khi **B** ở dạng α-piranozơ và **C** ở dạng β-furanozơ thì đều phản ứng được với 1 đương lượng $(CH_3)_2CO/H_2SO_4$;

C có tính quang hoạt, còn **G** không có tính quang hoạt; **C** và **G** đều tham gia phản ứng Tolenxơ.

Câu 5. *(4,0 điểm)*

1. Thực nghiệm cho biết năng lượng liên kết, kí hiệu là E, (theo $kJ.mol^{-1}$) của một số liên kết như sau:

Liên kết	O-H (ancol)	C=O (RCHO)	C-H (ankan)	C-C (ankan)
E	437,6	705,2	412,6	331,5
Liên kết	C-O (ancol)	C-C (RCHO)	C-H (RCHO)	H-H
E	332,8	350,3	415,5	430,5

a) Tính nhiệt phản ứng ($\Delta H^0_{pư}$) của phản ứng: $CH_2(CHO)_2 + 2H_2 \rightarrow CH_2(CH_2OH)_2$ (1)

b) $\Delta H^0_{pư}$ tính được ở trên liên hệ như thế nào với độ bền của liên kết hóa học trong chất tham gia và sản phẩm của phản ứng (1)?

2. Cho phản ứng: $CuCO_3$ (rắn) $\rightleftharpoons$ CuO (rắn) + CO_2 (khí) (2)

Thực nghiệm cho biết liên hệ giữa nhiệt độ T (theo Kenvin) với hằng số cân bằng hóa học K_p như sau:

T (K)	400	500	600
K_p	$2,10.10^{-3}$	$1,51.10^{-1}$	2,61

a) Không cần tính, hãy chỉ rõ ảnh hưởng của nhiệt độ T đến cân bằng hóa học của phản ứng (2).

b) Tính nhiệt phản ứng ($\Delta H^0_{pư}$) và biến thiên năng lượng tự do Gipxơ tiêu chuẩn ($\Delta G^0_{pư}$) của phản ứng (2). Hãy nhận xét sự biến thiên theo nhiệt độ của $\Delta H^0_{pư}$ và $\Delta G^0_{pư}$.

3. Thả một viên nước đá có khối lượng 20 gam ở -25 °C vào 200 ml rượu Vodka-Hà Nội 39,5° (giả thiết chỉ chứa nước và rượu) để ở nhiệt độ 25 °C. Tính biến thiên entropi của quá trình thả viên nước đá vào rượu trên đến khi hệ đạt cân bằng. Coi hệ được xét là cô lập.

Cho: R = 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$; khối lượng riêng của nước là $1 g.ml^{-1}$ và của rượu là $0,8 g.ml^{-1}$; nhiệt dung đẳng áp của nước đá là 37,66 $J.mol^{-1}.K^{-1}$, của nước lỏng là 75,31 $J.mol^{-1}.K^{-1}$ và của rượu là 113,00 $J.mol^{-1}.K^{-1}$. Nhiệt nóng chảy của nước đá là 6,009 $kJ.mol^{-1}$.

---------- HẾT ----------

** Thí sinh không được sử dụng tài liệu;*

** Giám thị không giải thích gì thêm.*