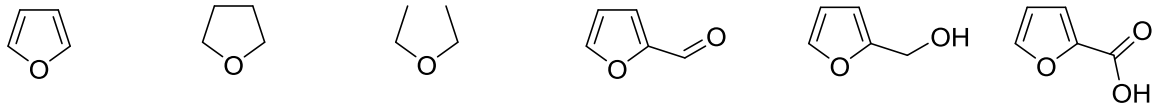
BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
ĐỀ THI CHÍNH THỨC

KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT NĂM 2013

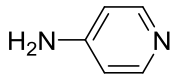
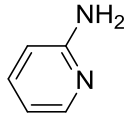
Môn: **HOÁ HỌC**
Thời gian: **180** phút (*không kể thời gian giao đề)*
Ngày thi thứ hai: **12/01/2013**
(Đề thi có 03 trang, gồm 05 câu)

Câu 1 *(2,5 điểm)*
1. Cho dãy hợp chất sau:

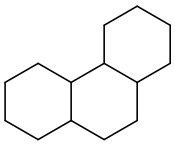


A **B** **C** **D** **E** **G**

a) Hãy chỉ rõ đặc điểm cấu trúc cho thấy **A** là hợp chất thơm. So sánh khả năng phản ứng thế electrophin của **A** với benzen và cho biết vị trí phản ứng ưu tiên ở **A**. Giải thích.
b) So sánh (có giải thích) momen lưỡng cực của **A**, **B**, **C** về độ lớn.
c) So sánh (có giải thích) nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi của dãy hợp chất trên.
2. So sánh (có giải thích) tính bazơ của hai hợp chất **X**, **Y** dưới đây:

X:  **Y:** 

3. Hãy cho biết hợp chất dưới đây có bao nhiêu đồng phân lập thể và biểu diễn cấu trúc không gian của các đồng phân lập thể đó:



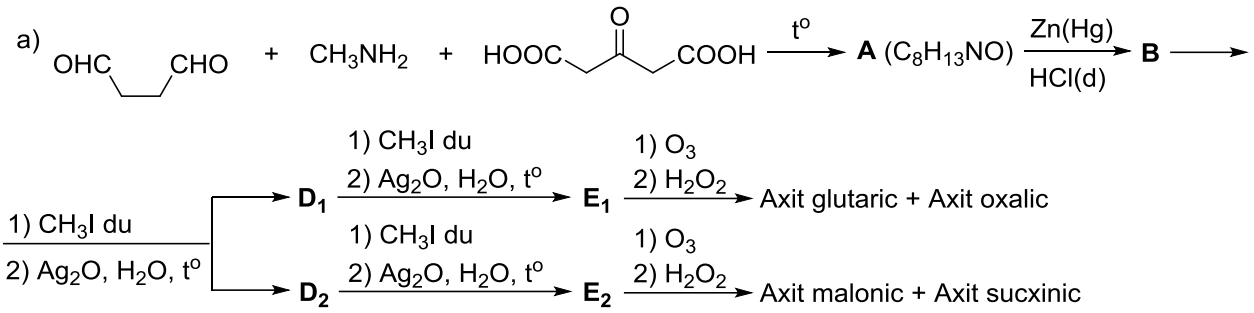
Câu 2 *(3,5 điểm)*
1. Hợp chất **X** được tạo bởi ba nguyên tố hóa học và có khối lượng mol bằng 282 gam, trong đó oxi chiếm 17,02% về khối lượng. Đốt cháy hoàn toàn **X** thu được số mol CO_2 gấp đôi số mol H_2O. Cho **X** tác dụng với lượng dư nhôm isopropylat trong ancol isopropylic thu được hợp chất **Y** có khối lượng mol bằng 288 gam. Ozon phân khử hoặc ozon phân oxy hóa **X** cùng thu được một hợp chất **Z** duy nhất có khối lượng mol bằng 314 gam. Khử **Z** bằng $NaBH_4$, sau đó cho sản phẩm tạo thành tác dụng với $NaIO_4$ tạo ra một hỗn hợp gồm *o*-$C_6H_4(CHO)_2$ và OHC-$(CH_2)_5$-CH(OH)-$(CH_2)_2$-CHO. Mặt khác khi xử lý **X** bằng $NaNH_2$/DMF (N,N-dimetylfomamit, $(CH_3)_2NCHO$) thì thu được hợp chất $\mathbf{X_1}$ ($C_{18}H_{18}O_3$). Cho $\mathbf{X_1}$ tác dụng với H_2/Pd sau đó đun nóng sản phẩm tạo thành với H_2SO_4 (đặc) tạo ra hợp chất **P** ($C_{18}H_{20}O$). Hãy lập luận để xác định công thức cấu tạo của **X**, **Y**, **Z**, $\mathbf{X_1}$ và **P**.

(*Cho* **H** = 1, **C** = 12, **O** = 16)

2. Thêm từ từ dung dịch **A** (metyl *t*-butyl xeton) vào isobutyl magie bromua. Phản ứng kèm theo sự thoát khí **B**, biết rằng khi ozon phân **B** thì thu được axeton và một khí khác. Sau khi thủy phân hỗn hợp phản ứng, tách chiết và chưng cất phân đoạn thì thu được hai ancol **C** ($C_{10}H_{22}O$), **D** (($C_6H_{14}O$) và một xetoancol **E** ($C_{12}H_{24}O$)
a) Viết sơ đồ phản ứng điều chế **A** từ axeton.
b) Xác định công thức cấu tạo và giải thích quá trình hình thành các chất **B**, **C**, **D** và **E**.

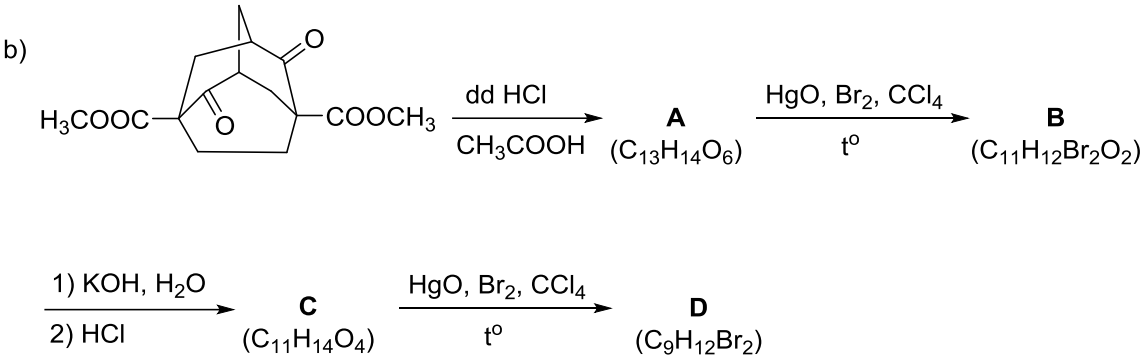
Câu 3 *(6,5 điểm)*
1. Hoàn thành các sơ đồ phản ứng dưới đây:

a)



Hãy giải thích sự hình thành hợp chất **A** trong sơ đồ trên bằng cơ chế phản ứng.

b)

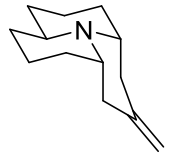


2. Giả sử có đủ các hóa chất và điều kiện phản ứng cần thiết, hãy tổng hợp:

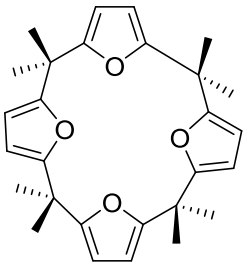
a) Hợp chất **X** từ dietyl malonat.

b) Hợp chất **Y** từ furan.

X:

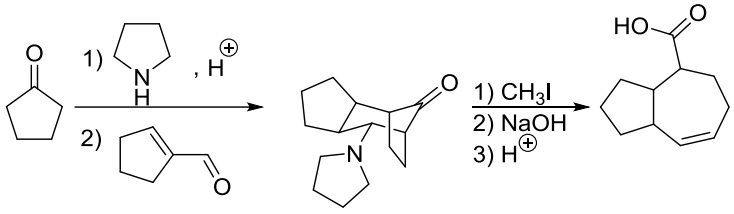


Y:

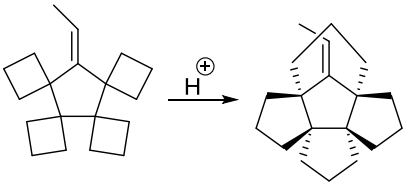


3. Bằng cơ chế phản ứng, giải thích sự hình thành sản phẩm trong các sơ đồ chuyển hóa sau:

a)



b)



Câu 4 *(2,0 điểm)*

Khi cho hợp chất **A** ($C_7H_{12}O_6$) tác dụng với axit periodic ($HIO_4.2H_2O$) dư, thu được hợp chất **B** từ hỗn hợp sản phẩm. Thủy phân **B** với xúc tác axit thu được glioxal (OHC-CHO) và axit *D*-glyxeric (*D* – $HOCH_2CH(OH)COOH$). Metyl hóa **A** bằng $(CH_3)_2SO_4$ dư, xúc tác kiềm thu được hợp chất **C**. Cho **C** tác dụng với ozon rồi chế hóa sản phẩm bằng kẽm kim loại trong axit clohydric thu được metyl (*S*)-2-metoxi-3-oxopropanoat và metyl (*R*)-2-hydroxi-3-metoxipropanoat.

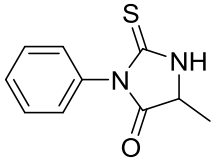
Hãy xác định cấu trúc của **A**, **B** và **C**, biết rằng trong phân tử **A** một nửa số nguyên tử cacbon bất đối có cấu hình *R*.

Câu 5 *(1,5 điểm)*

1. Từ dietyl malonat và các hóa chất cần thiết khác, hãy trình bày một phương pháp thích hợp để điều chế methionin ($CH_3SCH_2CH_2CH(NH_2)COOH$).

2. Từ glyxin và alanin, hãy đề xuất một sơ đồ tổng hợp có định hướng dipeptit Ala-Gly với hiệu suất cao, giả thiết có đủ các hóa chất và điều kiện phản ứng cần thiết.

3. Một tetradecapeptit **A** điều khiển hoạt động của tuyến yên được tách ra từ vỏ não. Khi xác định trình tự của **A** bằng phương pháp Edman, người ta thu được hợp chất dưới đây:



Khi thủy phân chọn lọc **A** tạo ra các đoạn mạch peptit sau: Phe-Trp; Thr-Ser-Cys; Lys-Thr-Phe; Thr-Phe-Thr-Ser-Cys; Asn-Phe-Phe-Trp-Lys; Ala-Gly-Cys-Lys-Asn-Phe.

Hãy xác định cấu trúc bậc I của **A**, biết **A** có một cầu disunfua (-S-S-)

Câu 6 *(4,0 điểm)*

1. Khảo sát bằng thực nghiệm ở 25^{o}C phản ứng thủy phân metyl axetat với sự có mặt của HCl dư, nồng độ 0,05M. Thể tích dung dịch NaOH có nồng độ cố định dùng để trung hòa 20 ml hỗn hợp phản ứng theo thời gian như sau:

t (phút)	0	21	75	119	∞
V dd NaOH (ml)	19,52	20,64	23,44	25,36	37,76

a) Viết phương trình hóa học của phản ứng xảy ra.

b) Chứng minh phản ứng thủy phân metyl axetat là phản ứng bậc 1. Tính hằng số tốc độ và thời gian nửa phản ứng.

2. a) Các chất AgCl và $Cr(OH)_3$ không tan trong nước, nhưng trong nước amoniac lại tạo ra những hợp chất tan. Dựa vào thuyết liên kết hóa trị (thuyết VB), hãy giải thích sự tạo thành liên kết giữa ion Ag^+, Cr^{3+} và các phân tử amoniac trong các hợp chất tan đó.

b) Hãy thiết lập sơ đồ pin để khi pin làm việc thì xảy ra phản ứng:

$$Zn^{2+} + 4NH_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+}$$

Viết phương trình hóa học của bán phản ứng xảy ra trên mỗi điện cực. Tính E^o_{pin}

Biết: $E^o_{Zn^{2+}/Zn}$ = -0,76V; hằng số bền của ion phức $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$: $\beta = 10^{8,89}$

Ở 25^{o}C: $\frac{2,303RT}{F} = 0,0592$

---------- HẾT ----------

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

** Giám thị không giải thích gì thêm.*