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

NĂM 2013

HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC

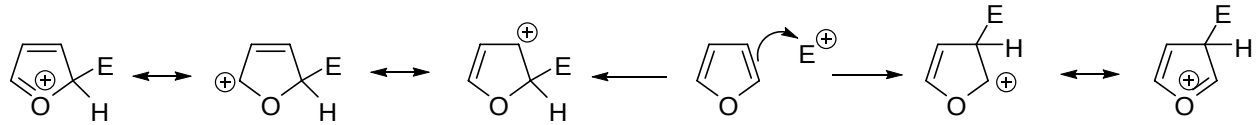
Môn: **HOÁ HỌC**

Ngày thi thứ hai: **12/01/2013**

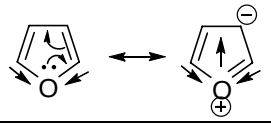
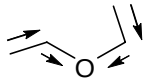
Câu 1: *(2,5 điểm)*

1. **a)**

- Ở **A** cả 4C và O đều ở trạng thái sp^2 tạo thành một vòng phẳng. Một obitan p của O chứa 2e và 4 obitan p của 4C chứa 4e xen phủ với nhau tạo thành hệ liên hợp khép kín thỏa mãn công thức 4n + 2. Vậy **A** là một hợp chất thơm.
- Mật độ e π ở mỗi vị trí của **A** (6e/5 vị trí) lớn hơn ở mỗi vị trí trong vòng benzen (6e/6 vị trí) nên **A** dễ tham gia phản ứng thế electrophin hơn benzen.
- Sự tạo thành phức σ ở vị trí 2 (ở giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng) bền hơn ở vị trí 3 do điện tích dương được giải tỏa ở nhiều vị trí hơn:



b) Độ lớn momen lưỡng cực của **B** > **C** > **A**. Giải thích:

(**A**) 	(**B**) 	(**C**) 
Hiệu ứng –I của O làm nguyên tử này tích điện âm, nhưng hiệu ứng liên hợp thơm ngược chiều lại làm giảm mật độ e π của nó. Vì O có độ âm điện lớn nên sự giảm đó không làm đổi chiều của momen lưỡng cực. Tổng hợp lại thì phía O vẫn là đầu mang điện tích âm của lưỡng cực nhưng độ lớn giảm nhiều.	Hiệu ứng – I của O làm cho nó tích điện âm và là đầu âm của lưỡng cực. Các hợp phần của momen lưỡng cực đều hướng về phía O nên tổng hợp lại thành một momen lớn nhất.	Hiệu ứng không gian khiến hai nhóm metyl không ở gần nhau làm cho các hợp phần của momen lưỡng cực không luôn hướng về phía O. Tổng hợp lại momen lưỡng cực của **C** có độ lớn nhỏ hơn của **B** nhưng lớn hơn của **A**.

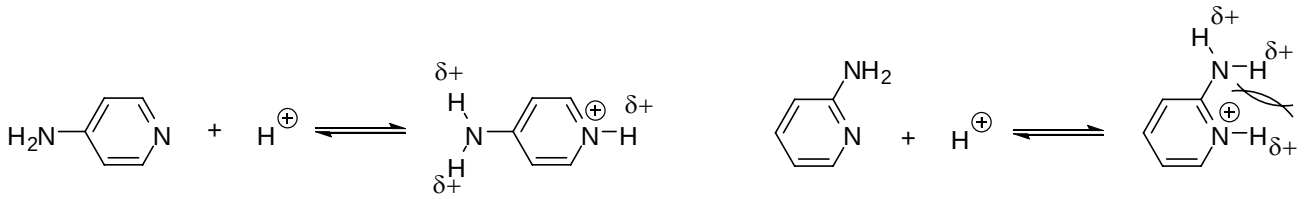
c) - Nhiệt độ nóng chảy: **G** > **E** > **D** > **A** > **B** > **C**

- Nhiệt độ sôi: **G** > **E** > **D** > **B** > **C** > **A**
- Giải thích: **G**, **E** và **D** có phân tử khối lớn hơn và có nhiều nhóm phân cực hơn so với **A**, **B**, **C**; **G** tạo liên kết hiđro liên phân tử mạnh hơn **E** nên t^onc và t^os đều biến đổi theo thứ tự: **G** > **E** > **D** > **A**, **B**, **C**. Ở trạng thái rắn, lực Van deVan ($Fv \sim p.p'/r^n$ với $n \geq 4$) phụ thuộc chủ yếu vào khoảng cách giữa các phân tử (r). Vì $r_A < r_B < r_C$ nên t^onc theo giảm theo thứ tự **A** > **B** > **C**. Ở trạng thái sôi, lực Van deVan phụ thuộc chủ yếu vào điện tích p và p' của lưỡng cực (vì khi đó khoảng cách giữa các phân tử quá lớn). Vì $\mu_B > \mu_C > \mu_A$ nên t^os giảm theo thứ tự **B** > **C** > **A**.

2. Trong cả hai phân tử, nguyên tử N trong dị vòng đều quyết định lực bazơ của phân tử tương ứng.

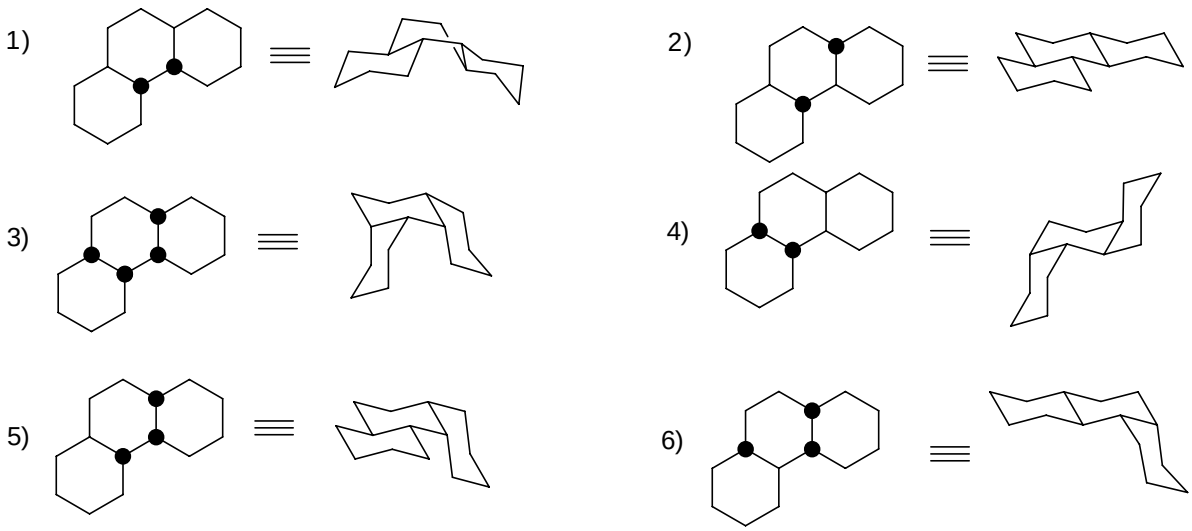
- Ở trạng thái tĩnh, nhóm NH_2 ở vị trí octo gây hiệu ứng không gian với nguyên tử N trong dị vòng, đồng thời hiệu ứng –I của nhóm này cũng phát huy tác dụng mạnh hơn vị trí para, nên làm giảm mật độ e của N trong dị vòng.

- Ở trạng thái động, xét độ bền của axit liên hợp của hai hợp chất này:



Ở dạng axit liên hợp của đồng phân octo xuất hiện lực đẩy tĩnh điện giữa hai trung tâm mang điện tích dương là các nguyên tử H của nhóm NH_2 và nguyên tử H ở nguyên tử N bị proton hóa. Lực đẩy tĩnh điện này làm giảm độ bền của axit liên hợp, làm cân bằng dịch chuyển theo chiều nghịch, làm giảm lực bazơ của bazơ tương ứng.

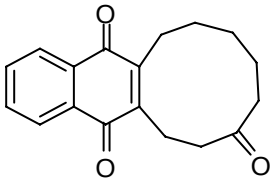
3. Hợp chất đã cho có 6 đồng phân lập thể. Trong các đồng phân này, các vòng 6 cạnh tồn tại ở dạng ghế:



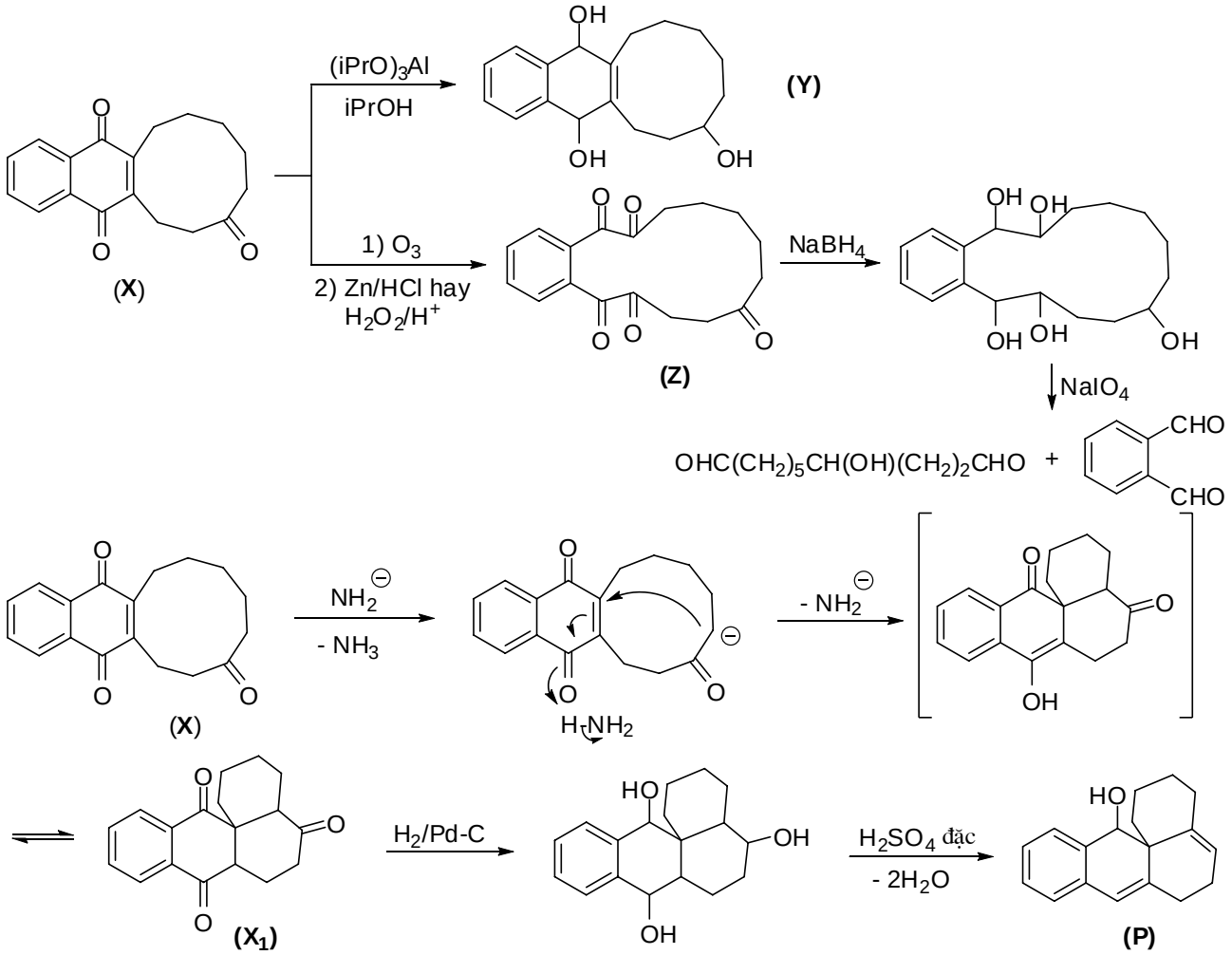
Câu 2. *(3,5 điểm)*

1. Đốt cháy hoàn toàn **X** thu được $n_{CO_2} = 2n_{H_2O}$. Suy ra số nguyên tử C bằng số nguyên tử H. Gọi công thức phân tử của **X** là: $C_xH_xO_z$. Ta có: $z = \dfrac{282.17,02}{16.100} = 3$.

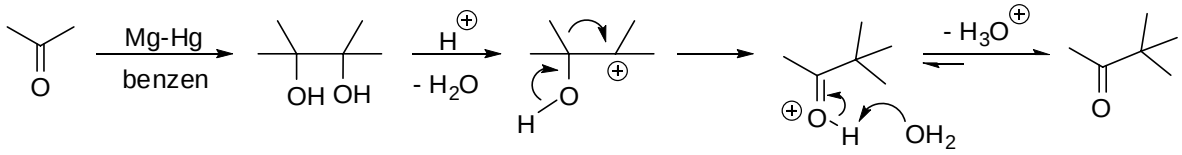
- Vì M_X= 13x + 3.16= 282, suy ra x= 18. Công thức phân tử của **X** là $C_{18}H_{18}O_3$.
- Theo đề bài, M_Y - M_X = 6, như vậy, khi bị khử, **X** đã nhận thêm 6H, chứng tỏ trong phân tử **X** có 3 nhóm >C=O của anđehit hoặc xeton.
- Theo đề bài, M_Z-M_X= 32, chứng tỏ khi bị ozon phân, **X** nhận thêm 2 nguyên tử O để tạo thành **Z**. Vậy liên kết đôi C=C ở trong vòng và ở liên kết đôi này không còn H.
- Cấu trúc của **X** như sau:



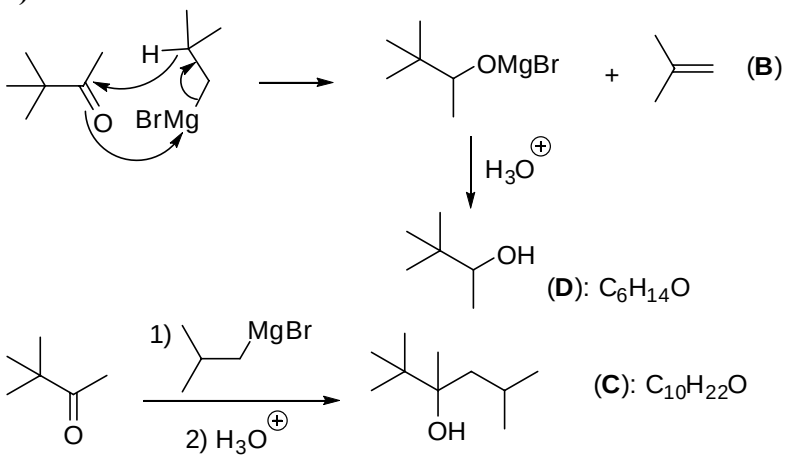
- Các phản ứng của **X**:

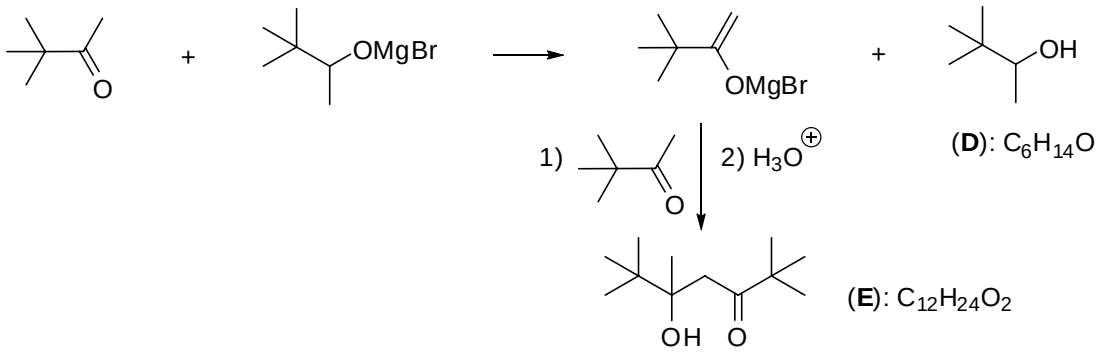


2. a)



b)

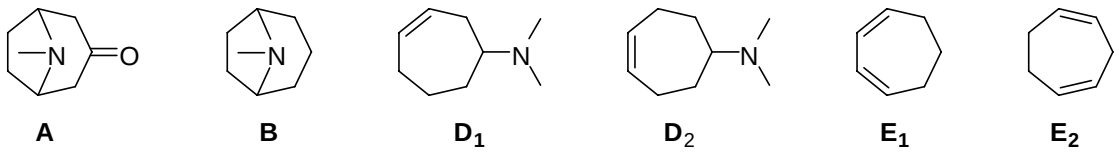




Câu 3. *(6,5 điểm)*

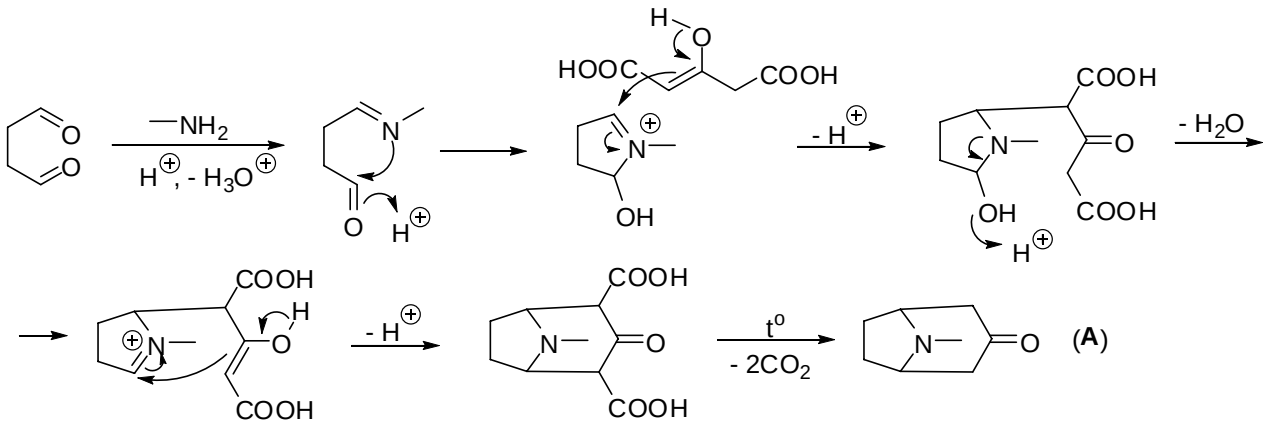
1. Dãy chuyển hóa:

a)

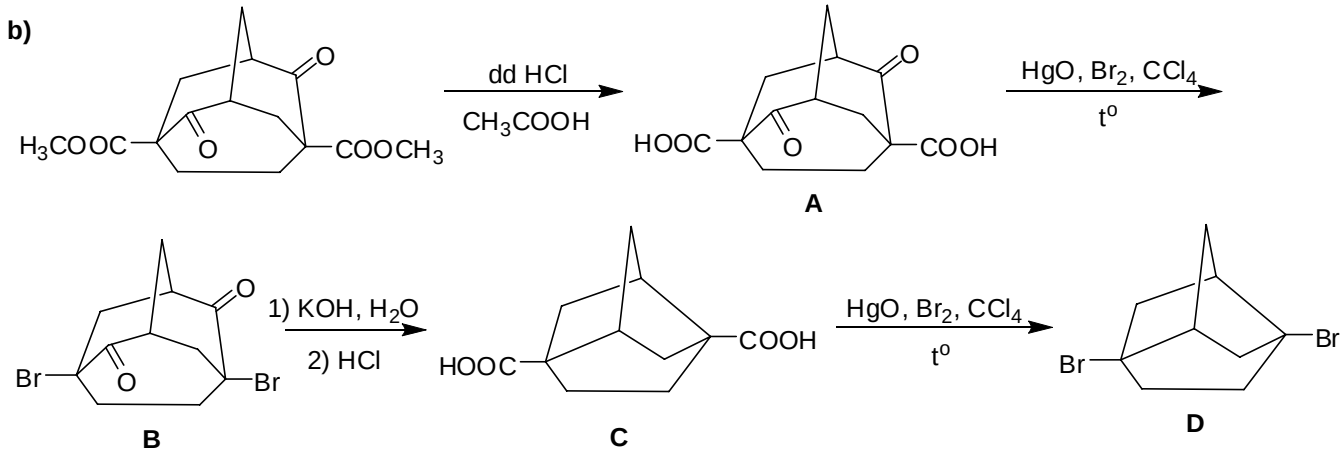


A **B** **D_1** **D_2** **E_1** **E_2**

Cơ chế phản ứng hình thành A:

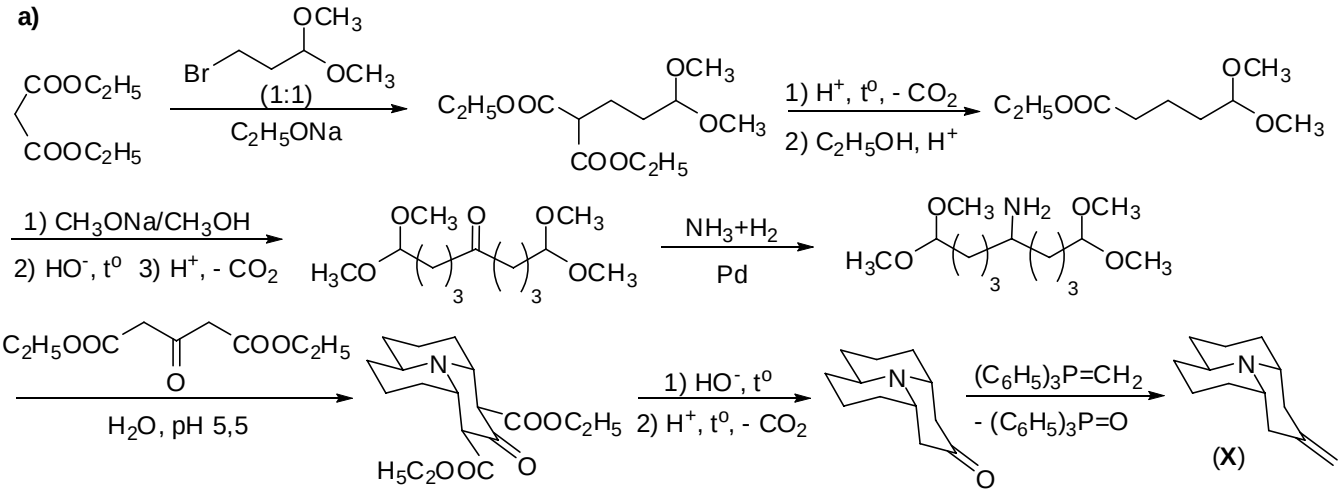


b)

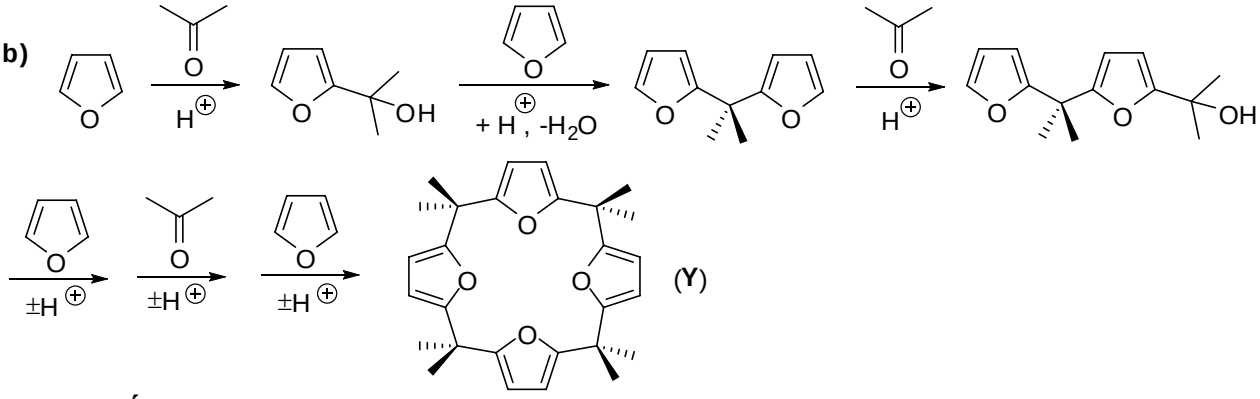


2.Tổng hợp hữu cơ:

a)

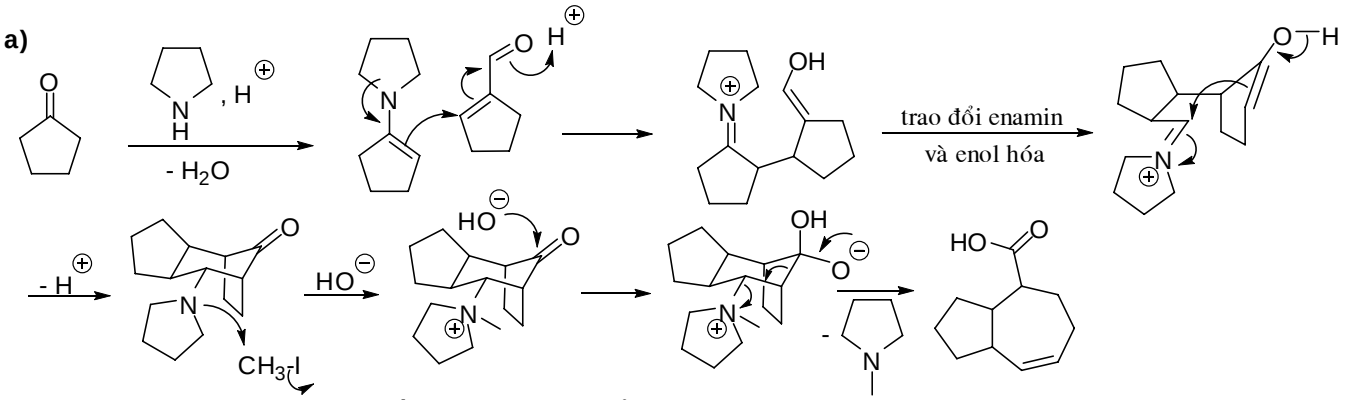


b)

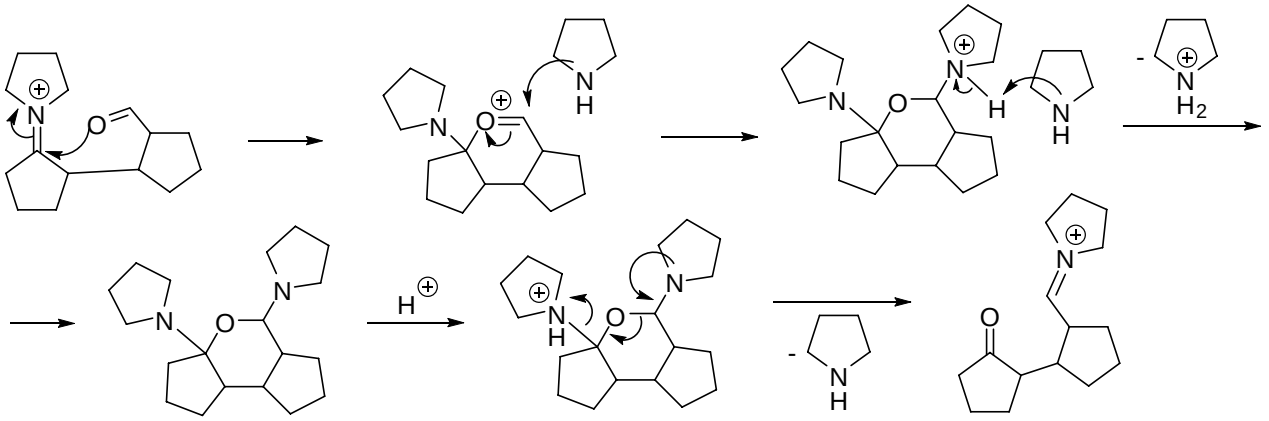


3. Cơ chế phản ứng:

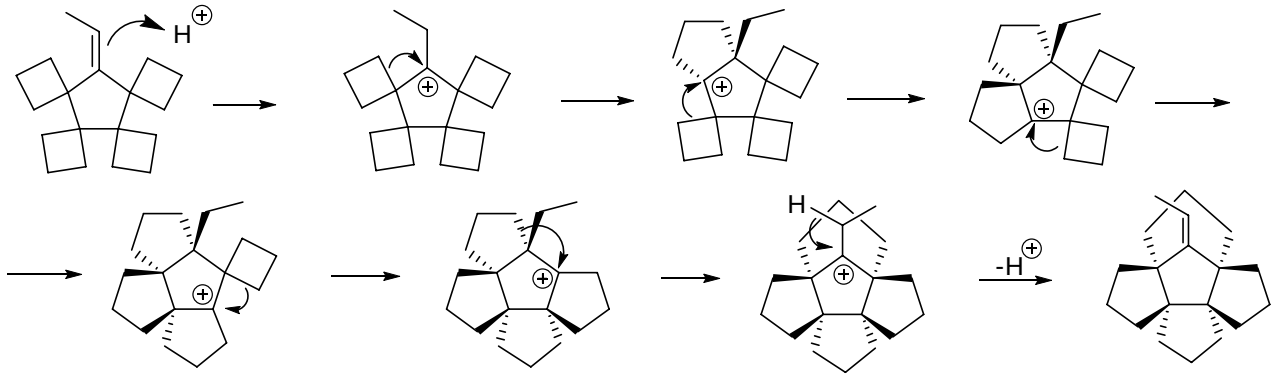
a)



Một trong các cách giải thích về quá trình trao đổi enamin:

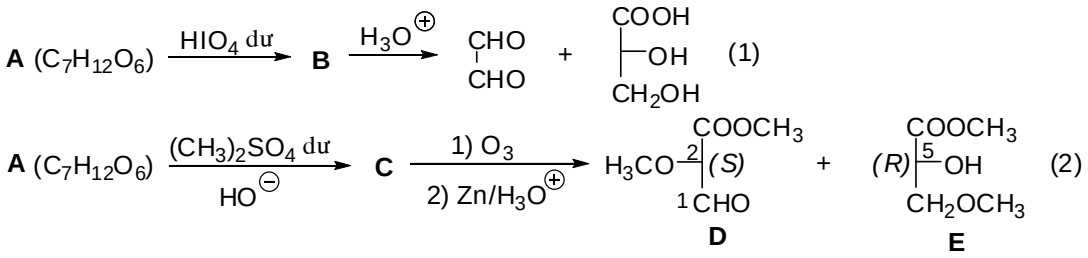


b)

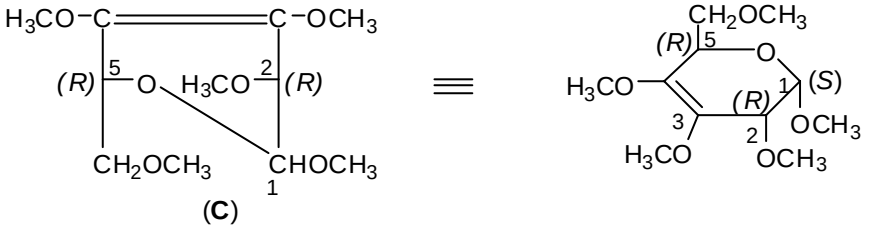


Câu 4. *(2,0 điểm)*

- Minh họa dữ kiện đầu bài:

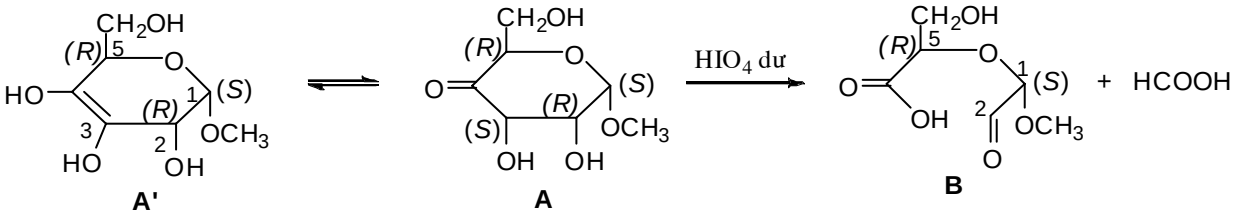


- Từ sơ đồ phản ứng (2) suy ra mạch cacbon của hợp chất **C** chứa 6 nguyên tử cacbon với liên kết C=C ở giữa, mạch cacbon của hợp chất **A** cũng chứa 6 nguyên tử cacbon, nguyên tử cacbon thứ 7 ở hợp chất **A** nối với mạch cacbon phải qua nguyên tử oxi. Vì đã dùng $(CH_3)_2SO_4$ dư nên ở hợp chất **C** không còn nhóm OH ancol, vậy nhóm OH ancol ở hợp chất **E** đã được sinh ra trong môi trường của phản ứng ozon phân do bị thủy phân bởi H_3O^+. Do đó, trước khi bị thủy phân, nhóm nguyên tử O-C^5 ở hợp chất **E** liên kết với C^1 ở hợp chất **D**, nguyên tử O-C^1 ở hợp chất **D** liên kết với nhóm CH_3 (để đủ 7 nguyên tử cacbon). Khi ozon phân hợp chất **C** đã tạo ra một nhóm O=$COCH_3$ ở hợp chất **D** và một nhóm O=$COCH_3$ ở hợp chất **E**. Vậy hợp chất **C** có công thức như dưới đây, với chú ý rằng thứ tự độ hơn cấp xung quanh nguyên tử C^2 ở hợp chất **D** và hợp chất **C** là khác nhau nên cấu hình của C^2 trong hai hợp chất này cũng khác nhau, đồng thời cấu hình của C^1 phải khác C^2 theo đầu bài:



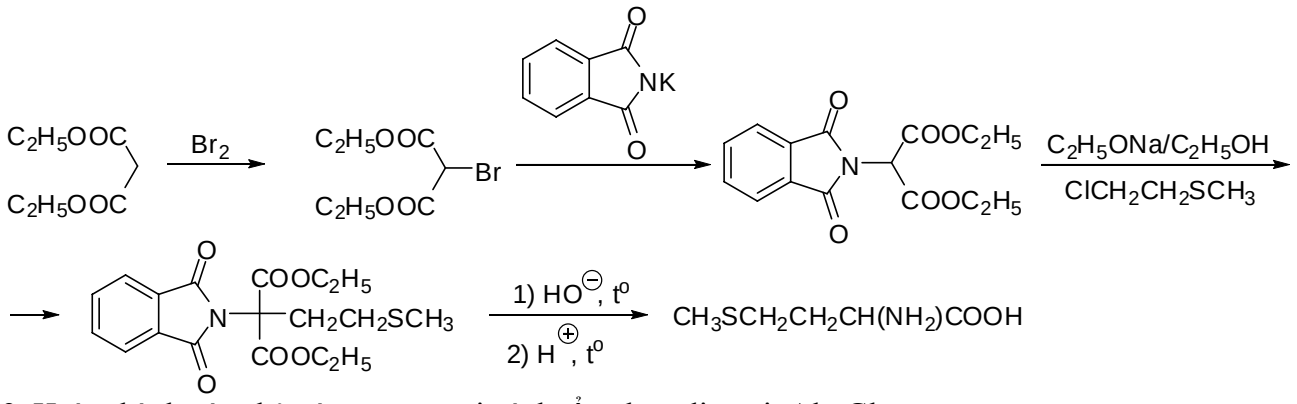
- Ở sơ đồ phản ứng (1), hợp chất **B** thu được khi chế hóa hợp chất **A** với HIO_4 dư nên hợp chất **B** không thể có hai nhóm >C=O cạnh nhau, hai nhóm –OH cạnh nhau, hoặc một nhóm >C=O cạnh một nhóm –OH. Vậy, một trong hai nhóm -CH=O ở glioxal và một trong hai nhóm –OH ancol ở axit D-glyxeric được tạo ra do phản ứng thủy phân xetan, suy ra hợp chất **B** là một xetan. Nhóm –COOH ở axit D-glyxeric được tạo ra từ nhóm >C=O xeton cạnh nhóm -CHOH. Nhóm >C=O này khi bị hiđrat hóa tạo ra cấu trúc 1,1,2-triol với nhóm -CHOH bên cạnh và bị phân cắt bởi HIO_4.
- Hợp chất **A** ở dạng xeton vì theo đầu bài, trong phân tử **A** phải có hai nguyên tử cacbon bất đối ở cấu hình *S*. Trong dung dịch kiềm, hợp chất **A** hỗ biến thành dạng **A'** rồi bị metyl hóa thành hợp chất **C**.

Vậy cấu trúc của **A** và **B** như sau:



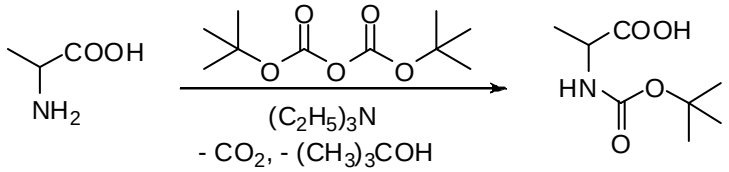
Câu 5. *(1,5 điểm)*

1. Tổng hợp methionin

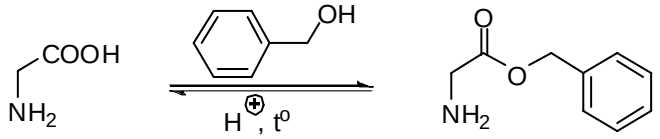


2. Hoàn thành các phản ứng trong qui trình tổng hợp đipeptit Ala-Gly:

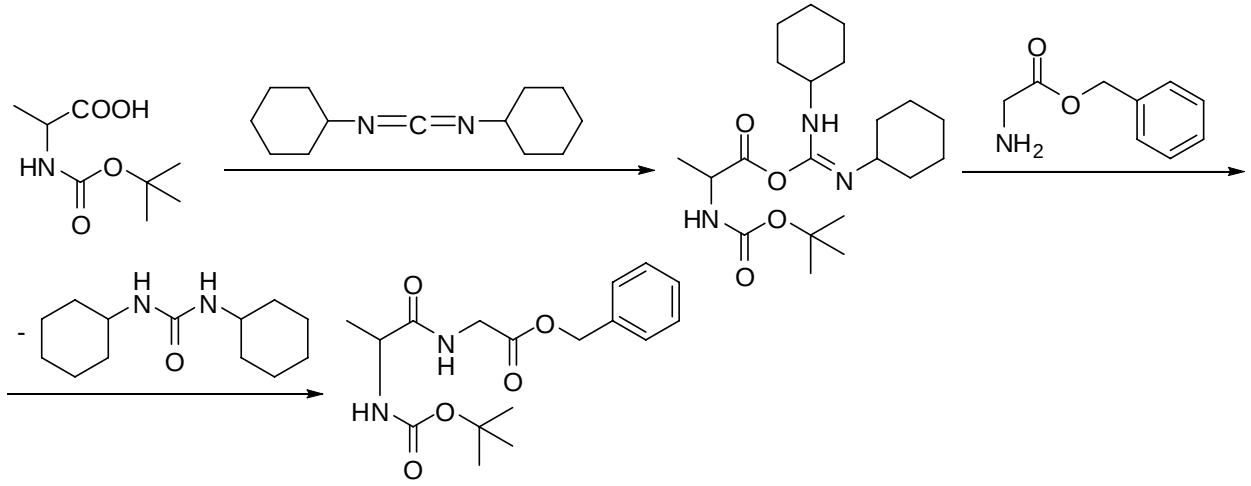
i) Bảo vệ nhóm -NH_2 của alanin:



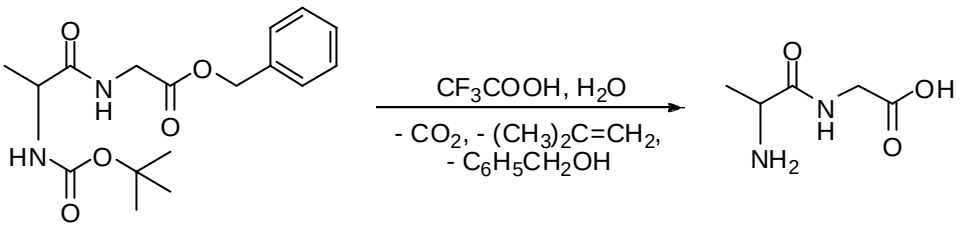
ii) Bảo vệ nhóm –COOH của glyxin:



iii) Tạo liên kết peptit giữa các amino axit đã được bảo vệ nhóm chức:

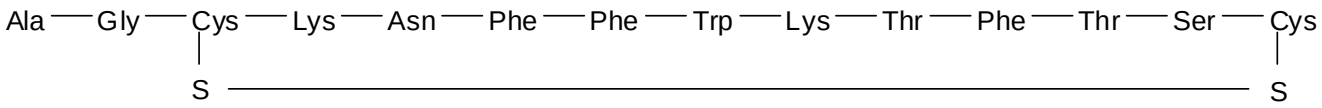


iv) Loại các nhóm bảo vệ để thu được đipeptit Ala-Gly



(Nếu học sinh sử dụng các phương pháp tổng hợp peptit khác một cách hợp lý thì vẫn cho điểm tối đa).

3. Trình tự của tetrađecapeptit **A**:



Câu 6. *(4,0 điểm)*

1. a) Các phản ứng hoá học:

$CH_3COOCH_3 + H_2O \overset{HCl}{\rightleftharpoons} CH_3COOH + CH_3OH$

$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$

$NaOH + CH_3COOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$

$NaOH + CH_3COOCH_3 \rightarrow CH_3COONa + CH_3OH$

b) Để chứng minh phản ứng thuỷ phân este là phản ứng bậc 1, ta thay nồng độ của este được xác định bằng thực nghiệm ở những thời điểm khác nhau vào phương trình động học của phản ứng bậc 1 ta phải thu được giá trị của hằng số tốc độ phản ứng không đổi.

Phương trình tính hằng số tốc độ phản ứng:

$k = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}$ trong đó a là nồng độ đầu của este; (a-x) là nồng độ este ở thời điểm t

- Ở thời điểm t= ∞ thì V_∞ là thể tích ứng với sự kết thúc thuỷ phân este trong môi trường axit.
- Ở thời điểm t= 0 ứng với V_o, thì hiệu thể tích $V_\infty - V_o$ sẽ tỉ lệ với nồng độ đầu của este, còn $V_\infty - V_t$ sẽ tỉ lệ với nồng độ este tại thời điểm t. Do đó

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{V_\infty - V_o}{V_\infty - V_t}$$

Ta có : $k_1 = \frac{1}{21}\ln\frac{37,76 - 19,52}{37,76 - 20,64} = 3,017.10^{-3}$

$k_2 = \frac{1}{75}\ln\frac{37,76 - 19,52}{37,75 - 23,44} = 3,226.10^{-3}$

$k_3 = \frac{1}{119}\ln\frac{37,76 - 19,52}{37,76 - 25,36} = 3,243.10^{-3}$

Các giá trị $k_1 \approx k_2 \approx k_3$, vậy phản ứng thuỷ phân este là phản ứng bậc 1.

$k = \frac{k_1 + k_2 + k_3}{3} = 3,162.10^{-3}\ (s^{-1})$

Tính thời gian nửa phản ứng:

Ta có (a-x)= a/2 → phương trình k.t = ln2

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{3{,}162.10^{-3}} = 219{,}21\ (s)$$

2. a) AgCl và $Cr(OH)_3$ không tan trong nước, nhưng tan trong dung dịch amoniac do tạo thành các phức chất theo phản ứng sau:

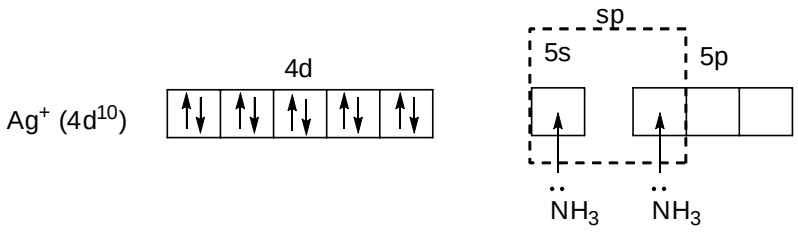
$$AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl$$

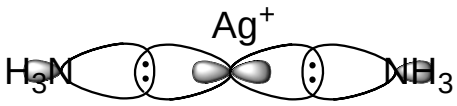
$$Cr(OH)_3 + 6NH_3 \rightarrow [Cr(NH_3)_6](OH)_3$$

Giải thích sự tạo thành liên kết giữa ion Ag^+, Cr^{3+} và các phân tử amoniac trong các phức chất.

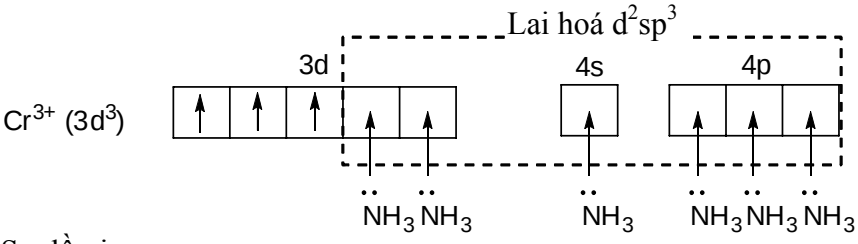
- Trong phức chất $[Ag(NH_3)_2]^+$, ion Ag^+ lai hoá sp. Mỗi obitan lai hoá sp của Ag^+ (không có electron) xen phủ với obitan lai hoá sp^3 có cặp electron chưa tham gia liên kết của N trong NH_3, tạo ra liên kết cho nhận giữa NH_3 và Ag^+

Ag (Z=47): $[Kr]4d^{10}5s^1 \rightarrow Ag^+$: $[Kr]4d^{10}5s^o5p^o$





- Trong phức chất $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, ion Cr^{3+} lai hoá d^2sp^3. Mỗi obitan lai hoá của Cr^{3+} (không có electron) xen phủ với obitan lai hoá sp^3 có cặp electron chưa tham gia liên kết của N trong NH_3, tạo ra liên kết cho nhận giữa NH_3 và Cr^{3+}
- Cr (Z=24): $[Ar]3d^54s^1 \rightarrow Cr^{3+}$: $[Ar]3d^3$



b) Sơ đồ pin:

$$(-)\quad Zn \left| NH_3, [Zn(NH_3)_4]^{2+} \right\| Zn^{2+} \left| Zn \right. \quad (+)$$

Phản ứng xảy ra trên từng điện cực:

Cực (+): $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$

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

Phản ứng xảy ra trong pin: $Zn^{2+} + 4NH_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+}$

Tính $E^o_{[Zn(NH_3)_4]^{2+}/Zn}$

Ta có:

$[Zn(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4NH_3$ (1) $K_1 = \beta^{-1}$

$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$ (2) $K_2 = 10^{\frac{2E^o_{Zn^{2+}/Zn}}{0,0592}}$

(1) + (2) : $[Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2e \rightarrow Zn + 4NH_3$ $K = K_1 . K_2$.

$$K = K_1 . K_2 = \beta^{-1} . 10^{\frac{2E^o_{Zn^{2+}/Zn}}{0,0592}} = 10^{\frac{2E^o_{[Zn(NH_3)_4]^{2+}/Zn}}{0,0592}}$$

$$E^o_{[Zn(NH_3)_4]^{2+}/Zn} = E^o_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{0,0592}{2}\lg\beta^{-1} = (-0,76) + \frac{0,0592}{2}\lg 10^{-8,89} = -1,02\ (V)$$

$$E^o_{pin} = E^o_{Zn^{2+}/Zn} - E^o_{[Zn(NH_3)_4]^{2+}/Zn} = (-0,76) - (-1,02) = 0,26\ V$$

---------- HẾT ----------

(*Nếu thí sinh làm theo cách khác mà đúng, vẫn cho đủ điểm theo biểu điểm*)