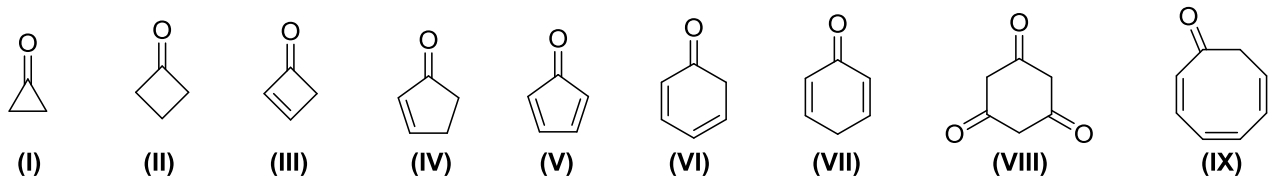
BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
ĐỀ THI CHÍNH THỨC

KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT
NĂM 2014

Môn: **HOÁ HỌC**
Thời gian: **180** phút (*không kể thời gian giao đề)*
Ngày thi thứ hai: **04/01/2014**
(Đề thi có 03 trang, gồm 05 câu)

Câu I *(4,0 điểm)*

1. Cho các hợp chất sau:

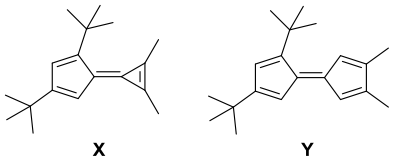


a) So sánh khả năng enol hóa của các hợp chất trên. Giải thích ngắn gọn.

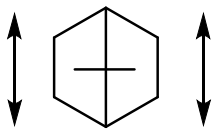
b) Hợp chất (**V**) dễ chuyển thành hợp chất **T** có công thức $C_{10}H_8O_2$. Hãy cho biết công thức cấu tạo của **T** và giải thích.

c) Hợp chất (**VIII**) tạo được oxim khi phản ứng với hydroxylamin, hợp chất (**VI**) thì không. Giải thích.

2. Cho các hợp chất **X** và **Y** có công thức như trong hình vẽ. So sánh (có giải thích) momen lưỡng cực của các hợp chất **X** và **Y**.



3. Vẽ công thức phối cảnh và công thức chiếu Niumen của hợp chất 7,7-dimetylbixiclo[2.2.1]heptan



4. Hợp chất **A** (CH_2N_2) có momen lưỡng cực là 4,52D (Cho biết momen lưỡng cực của fomandehit là 2,33D). Chất **A** phản ứng với amoniac cho hợp chất **B** (CH_5N_3). Ở nhiệt độ thường **A** chuyển hóa thành hợp chất **C** ($C_2H_4N_4$) nóng chảy ở 210^{o}C. Ở nhiệt độ cao **A** chuyển hóa thành hợp chất **E** ($C_3H_6N_6$) nóng chảy ở 350^{o}C.

a) Hãy viết (có giải thích ngắn gọn) công thức cấu tạo các hợp chất **A**, **B**, **C** và **E**.

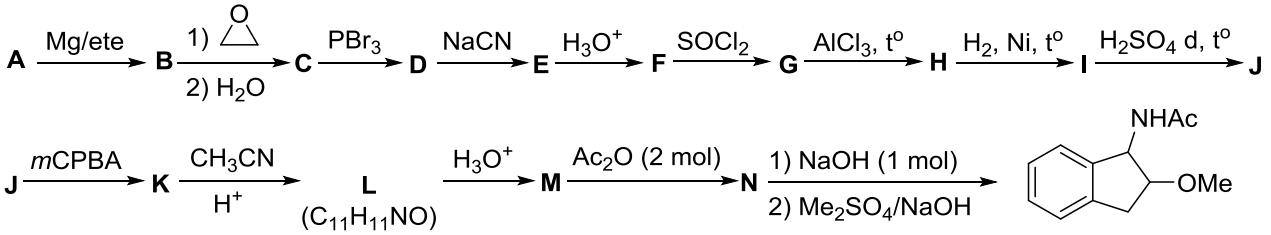
b) Viết cơ chế của phản ứng tạo thành **B**, **C** và **E**.

c) So sánh (có giải thích) lực bazơ của **A**, **B**, **C** và **E**.

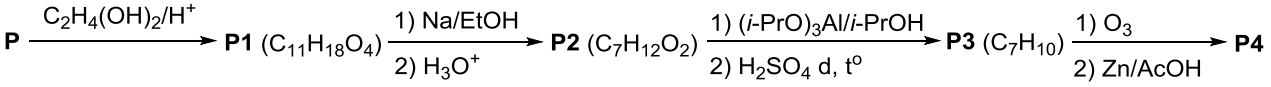
d) Dùng công thức cấu tạo, viết phương trình phản ứng của **A** với MeOH, H_2S, dung dịch NaOH đặc và với $AgNO_3$ tạo kết tủa Ag_2CN_2.

Câu II *(3,0 điểm)*

1. Xác định cấu tạo của các hợp chất chưa biết trong sơ đồ sau:



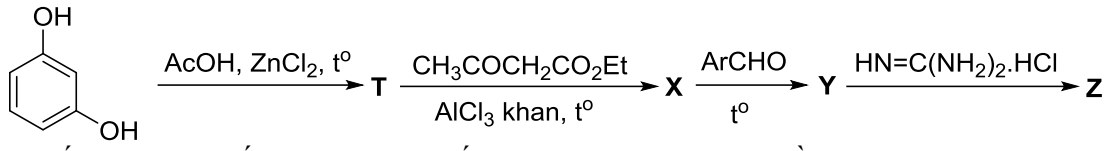
2. Ba hợp chất **P**, **Q**, và **S** có cùng công thức phân tử $C_9H_{14}O_3$. Người ta thực hiện quá trình chuyển hóa **P** theo sơ đồ sau:



a) Biết **P4** có công thức O=CH-CH_2-CH_2-CO-CH_2-CH=O, hãy xác định công thức cấu tạo của **P**, **P1**, **P2** và **P3** trong sơ đồ trên.

b) Khi xử lý các chất **Q** hoặc **S** bằng EtONa/EtOH đều tạo ra **P**. Xác định công thức cấu tạo của **Q** và **S**. Giải thích ngắn gọn sự chuyển hóa **Q** và **S** thành **P**.

3. Pirimidin và dẫn xuất của nó có khá nhiều hoạt tính sinh học như kháng khuẩn, kháng nấm, chống sốt rét, kháng virus HIV… Sơ đồ dưới đây dùng để tổng hợp 2-amino-6-aryl-4-(5-hydroxi-4-metylcumarin-6-yl)pirimidin (chất **Z**)



Hãy cho biết công thức cấu tạo của các chất **T**, **X**, **Y** và **Z** trong sơ đồ trên.

Câu III *(4,0 điểm)*

1. Một monosaccarit **A** không quang hoạt có công thức phân tử $C_6H_{10}O_6$. Chất **A** có phản ứng với thuốc thử Feling nhưng không phản ứng với nước brom. Khử **A** bằng $NaBH_4$ tạo thành các hợp chất **B** và **C** có cùng công thức phân tử $C_6H_{12}O_6$. Khi bị oxy hóa bởi HIO_4, 1 mol **B** hoặc 1 mol **C** đều tạo thành 6 mol HCOOH. Khi cho **B** hoặc **C** phản ứng với anhydrit axetic đều tạo thành sản phẩm có cùng công thức phân tử $C_{18}H_{24}O_2$. Khi oxy hóa mạnh, **A** tạo thành axit (D, L)-idaric. Hãy xác định cấu trúc của **A**. Giải thích tại sao **A** có khả năng phản ứng với thuốc thử Felinh? Biết axit idaric có thể thu được khi oxy hóa idozơ bằng HNO_3.

2. Cho *N*-benzoylglyxin phản ứng với anhydrit axetic thu được chất **D** ($C_{11}H_{11}NO_4$). Chất **D** sau đó dễ dàng chuyển thành chất **E** ($C_9H_7NO_2$). Khi cho **E** ngưng tụ với benzandehit (tỉ lệ mol 1:1, có mặt natri axetat) cho chất **F** ($C_{16}H_{11}NO_2$). Sản phẩm thu được sau khi khử chất **F** bằng hydro (xúc tác Pt, t^o) đem thủy phân trong môi trường axit sẽ tạo ra aminoaxit **G**. Xác định công thức cấu tạo của các chất **D**, **E**, **F** và **G**. Gọi tên **G**.

3. Chất trung tính **X** ($C_{42}H_{81}NO_8$) là một glucocerebroside có vai trò kiểm soát quá trình trao đổi chất qua màng tế bào. Ozon hóa **X** rồi chế hóa với $(CH_3)_2S/H_2O$ thu được hợp chất **K** ($C_{14}H_{28}O$) và một dung dịch (dung dịch 1) mà góc quay cực không thay đổi theo thời gian. Chế hóa dung dịch đó với *β*-glucozidaza thu được D-glucozơ và hợp chất **L**. Thủy phân **L** trong dung dịch NaOH thì thu được hợp chất **M** ($C_{17}H_{35}COONa$) và hợp chất **N** chứa nitơ. Dung dịch **N** có sự quay hỗ biến và phản ứng với HIO_4 cho hỗn hợp sản phẩm có chứa axit fomic.

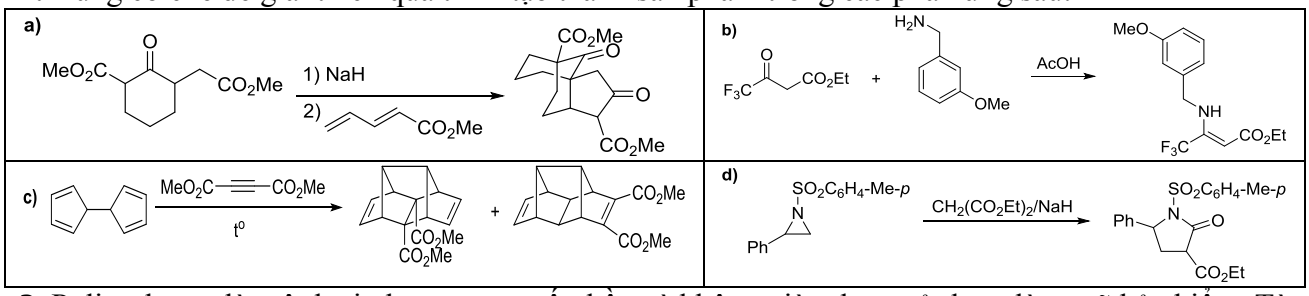
a) Hãy cho biết công thức cấu tạo của **K**, **M** và **N**.

b) Xác định công thức cấu tạo của **X**.

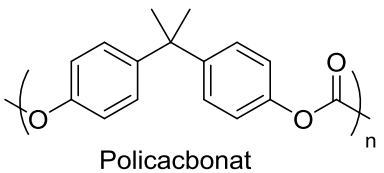
c) Có bao nhiêu đồng phân lập thể ứng với công thức cấu tạo của **X**?

Câu IV *(4,5 điểm)*

1. Dùng cơ chế để giải thích quá trình tạo thành sản phẩm trong các phản ứng sau:



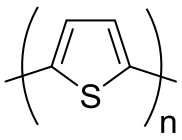
2. Policacbonat là một loại nhựa trong suốt, bền và không giòn được sử dụng làm mũ bảo hiểm. Từ cumen và các chất vô cơ cần thiết, hãy viết phương trình tổng hợp policacbonat có công thức ở dưới đây:



Policacbonat

3. a) Giải Nobel Hóa học năm 2000 được trao cho các công trình nghiên cứu về polime dẫn điện. Polithiophen là một trong số polime dẫn điện được nghiên cứu nhiều do có nhiều tính chất điện

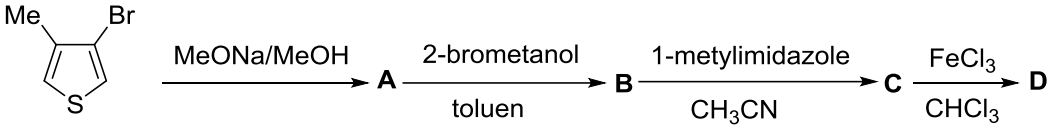
hóa thú vị. Sở dĩ polithiophen có những tính chất thú vị này là do nó có thể chuyển từ trạng thái khử (hình vẽ) sang trạng thái oxy hóa bằng quá trình pha tạp (pha tạp điện hóa hoặc hóa học). Polithiophen có hai trạng thái oxy hóa cơ bản là polaron và bipolaron. Ở trạng thái polaron, trên ba mắt xích thiophen liên tiếp xuất hiện một điện tích dương và một gốc tự do. Ở trạng thái bipolaron, trên ba mắt xích thiophen liên tiếp xuất hiện hai điện tích dương. Hãy trình bày cấu trúc polaron và bipolaron của polithiophen.



Polithiophen

b) Polithiophen có thể được tổng hợp từ thiophen với chất oxy hóa $FeCl_3$. Hãy trình bày cơ chế của phản ứng này, biết trong quá trình phản ứng xuất hiện các tiểu phân vừa mang điện tích dương, vừa mang gốc tự do (được gọi là cation-gốc).

c) Gần đây các hợp chất đa điện ly (polyelectrolyte) được quan tâm nghiên cứu do có nhiều ứng dụng trong các linh kiện điện hóa. Hợp chất đa điện ly trên cơ sở polythiophen càng được lưu tâm nghiên cứu do tích hợp được các tính chất điện hóa của polythiophen. Sơ đồ dưới đây dùng để tổng hợp một loại hợp chất đa điện ly (chất **D**). Hãy cho biết công thức cấu tạo của các chất **A**, **B**, **C** và **D** trong sơ đồ:



Câu V *(4,0 điểm)*

1. Hợp chất **X** là hydroxit của kim loại **M.** Khi **X** được đun nóng (trong điều kiện không có không khí) thì thu được chất rắn **Y** và hỗn hợp khí **Z** (ở 400K, 1 atm). Hợp chất **Y** chứa 27,6% oxy về khối lượng. Hỗn hợp khí **Z** có tỉ khối so với He bằng 3,17.

a) Xác định công thức và tính phần trăm số mol các khí có trong hỗn hợp **Z.**

b) Xác định công thức của **X** và **Y.**

Cho: H = 1; O = 16; Cr = 52; Mn = 55; Fe = 56; Cu = 64; Zn = 65; Pb = 207.

2. Chuẩn độ 100,00 mL dung dịch HCl 0,10M bằng dung dịch chuẩn NaOH 0,10M

a) Tính thể tích dung dịch chuẩn NaOH (V mL) cần thêm vào 100,0 mL dung dịch HCl trên để thu được dung dịch có pH = 4,0.

b) Nếu dùng chất chỉ thị metyl da cam (đổi màu ở pH = 4) cho sự chuẩn độ đó thì sai số là bao nhiêu phần trăm?

3. Tính biến thiên entanpy (ΔH) của quá trình chuyển hoàn toàn 2 mol nước đá ở 0^oC (273K), 1 atm thành hơi nước ở 100^oC, 1 atm. Biết nhiệt nóng chảy của nước đá ở 0^oC, 1 atm là 6,009 $kJ.mol^{-1}$; nhiệt dung của nước lỏng (C_p) được coi là không đổi theo nhiệt độ; C_p = 75,31 $J.mol^{-1}.K^{-1}$; biến thiên entropy (ΔS) của quá trình trên là 309,08 $J.K^{-1}$.

4. Trong phân tử XY, tổng số hạt proton, nơtron và electron bằng 45. Trong Y số nơtron bằng số electron. Số electron của Y nhiều hơn của X là 1 hạt. Hạt nhân X có số nơtron nhiều hơn proton 1 hạt. Thực nghiệm cho biết XY thuận từ.

a) Hãy trình bày chi tiết, kể cả phép tính và kết quả lập công thức phân tử XY.

b) Thuyết liên kết hóa trị (VB), thuyết obitan phân tử (MO) giải thích liên kết hóa học trong phân tử XY như thế nào.

---------- HẾT ----------

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

** Giám thị không giải thích gì thêm.*