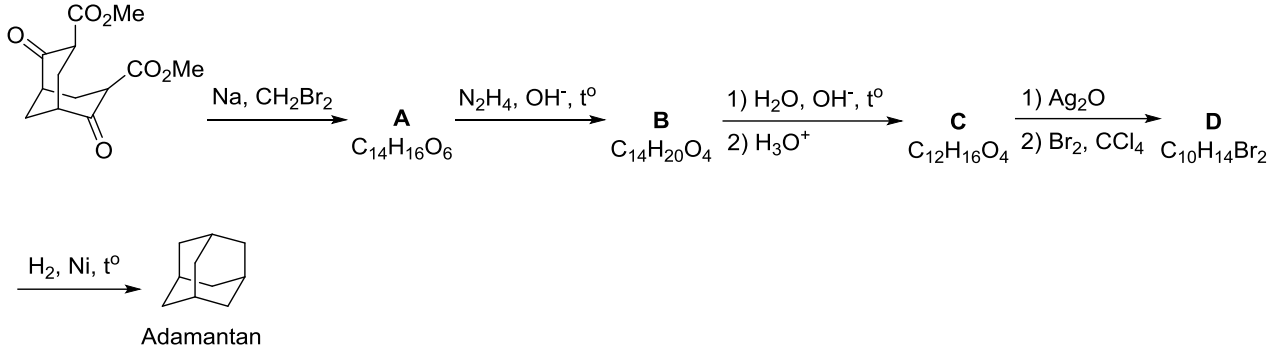
BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
ĐỀ THI CHÍNH THỨC

KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT
NĂM 2016

Môn: **HOÁ HỌC**
Thời gian: **180** phút (*không kể thời gian giao đề)*
Ngày thi thứ hai: **07/01/2016**
(Đề thi có 03 trang, gồm 05 câu)

Câu I *(3,5 điểm)*

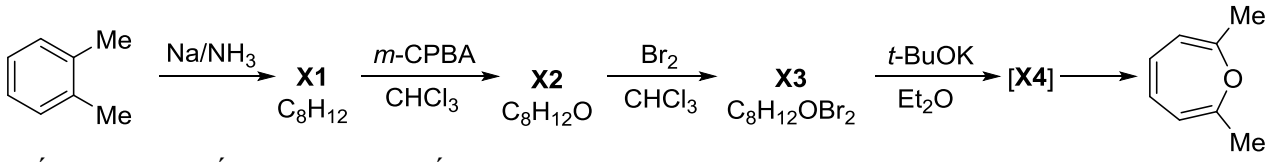
1. Adamantan (được đặt theo từ *adamos* trong tiếng Hy Lạp có nghĩa là kim cương) được tổng hợp theo sơ đồ:



Hãy cho biết cấu trúc của các chất **A**, **B**, **C**, **D**.

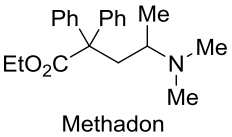
2. Chất **E** và **G** có cùng công thức phân tử $C_{10}H_{14}$. Chất **E** không làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực, không bị oxy hóa bằng $KMnO_4$ trong môi trường kiềm. Chất **G** làm quay mặt phẳng ánh sáng phân cực; khi bị oxy hóa bằng $KMnO_4$ trong môi trường kiềm **G** cho muối của axit benzoic. Viết công thức và gọi tên của các chất **E**, **G**.

3. Cho sơ đồ chuyển hóa:



Viết công thức cấu tạo của các chất **X1**, **X2**, **X3** và **X4**.

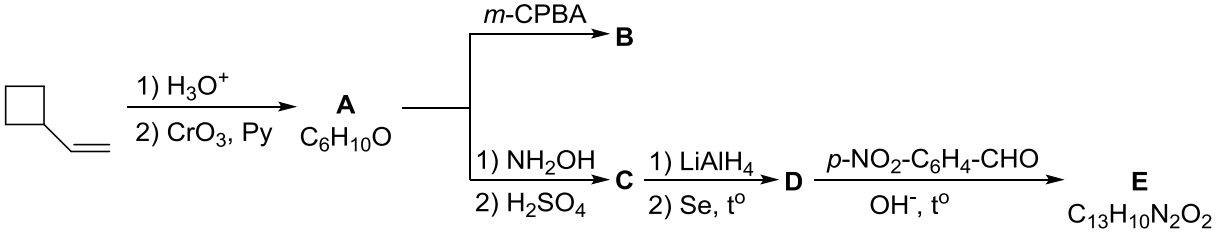
4. Methadon là chất được dùng làm thuốc cai nghiện ma túy phổ biến hiện nay. Từ Me_2NH, Ph_2CH-CN, EtOH, CH_2=CH-CH_3 và các chất vô cơ cần thiết khác, viết sơ đồ tổng hợp methadon (bỏ qua yếu tố lập thể).



Methadon

Câu II *(4,5 điểm)*

1. Cho sơ đồ chuyển hóa:



Viết công thức cấu tạo của các chất **A**, **B**, **C**, **D** và **E**. Biết **B** là một δ-lacton.

2. Este có thể bị thủy phân trong môi trường kiềm, trung tính và axit.

a) Viết cơ chế thủy phân etyl axetat trong môi trường kiềm, trung tính và axit.

b) Người ta nghiên cứu động học của phản ứng thủy phân 4-nitrophenyl axetat như sau: Nhỏ một giọt (0,02 mL) dung dịch 4-nitrophenyl axetat nồng độ 0,01M (loãng, gần như không màu) vào 4 mL dung dịch đệm X (pH = 10, không màu), khuấy đều, thu được dung dịch **Y** có màu vàng xuất hiện. Chiếu một chùm tia sáng đơn sắc có bước sóng 400 nm qua dung dịch **Y** theo thời gian *t* thu được kết quả như sau:

t(s)	60	120	180	240	300	360	420	600	720	810	900	1200	5950	6000
A	0,11	0,19	0,26	0,31	0,35	0,39	0,42	0,50	0,54	0,57	0,59	0,64	0,90	0,90

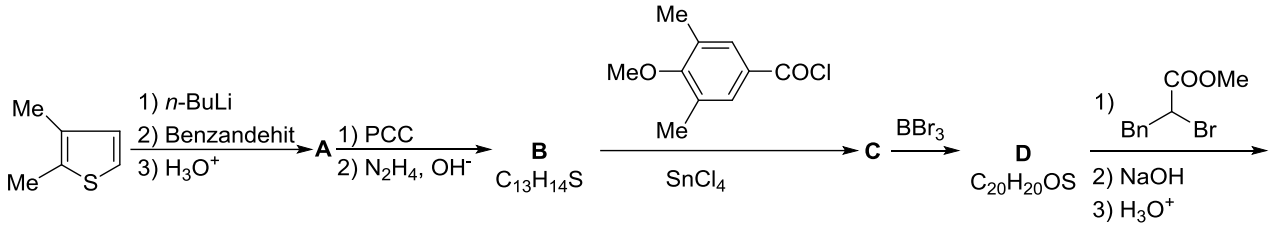
Giải thích tại sao dung dịch **Y** có màu vàng và tính nồng độ ($mol.L^{-1}$) của 4-nitrophenyl axetat trong dung dịch **Y** tại t = 300s. Xác định độ hấp thụ quang của dung dịch **Y** tại t = 1000s.

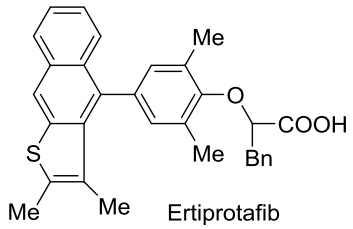
c) Nếu trong thí nghiệm ở câu **b)** sử dụng **X** là dung dịch đệm có pH = 7,65 (không màu) thì sau khi hệ đạt đến trạng thái cân bằng, dung dịch **Y** có độ hấp thụ quang là bao nhiêu?

3. Tamoxifen được sử dụng để sản xuất thuốc Nolvadex điều trị ung thứ vú. Để tổng hợp tamoxifen người ta làm như sau: Cho axit phenylaxetic tương tác với PCl_5 rồi phản ứng với metoxybenzen trong sự có mặt của $SnCl_4$ thu được chất **G**. Chất **G** phản ứng với EtI có mặt NaH tạo thành chất **H**. Chất **H** tác dụng với EtSLi (hoặc BBr_3) thu được chất **I** ($C_{16}H_{16}O_2$). Sau khi kiềm hóa, cho **I** phản ứng với 1,2-dicloetan, thu được chất **K** ($C_{18}H_{19}O_2Cl$). Chất **K** phản ứng với phenyl magie bromua, sau đó sản phẩm tạo thành được xử lý trong môi trường axit loãng thu được chất **L** ($C_{24}H_{25}O_2Cl$). Dưới tác dụng của HCl trong metanol, **L** chuyển thành chất **M**. Amin hóa **M** bằng Me_2NH thu được tamoxifen có công thức $C_{26}H_{29}NO$. Xác định công thức cấu tạo của các chất **G, H, I, K, L, M** và tamoxifen.

Câu III *(4,5 điểm)*

1. Ertiprotafib được sử dụng làm thuốc kháng tế bào ung thư. Sơ đồ tổng hợp ertiprotafib như sau:





Xác định công thức cấu tạo của các chất **A**, **B**, **C** và **D**.

2. Chất **E** ($C_{17}H_{29}NO_{11}$) được tách ra từ một loài sao biển. Thủy phân **E** nhờ enzym *β*–glucozidaza thu được chất **G** ($C_6H_{12}O_5$, thuộc dãy *D*) và chất **H**. Cho **E** phản ứng với MeI/Ag_2O dư, sau đó sản phẩm được thủy phân trong môi trường axit, thu được axit (2*S*,3*R*)-3-hydroxi-1-metylpirolidin-2-cacboxylic, chất **F** ($C_8H_{16}O_5$) và chất **I** ($C_9H_{18}O_5$). Khi oxy hóa **F** và **I** bởi HNO_3 thì từ **F** thu được hỗn hợp axit trong đó có axit axetic và axit (2*S*,3*S*)-2,3-dimetoxybutandioic (-***T***), còn từ **I** tạo thành axit axetic, axit (2*R*, 3*R*)-2,3-dimetoxybutandioic (+**T**) và axit 2,3,4-trimetoxypentadioic không quang hoạt (chất **K**). Đun nóng **H** thu được chất **L** ($C_{10}H_{14}N_2O_4$). Biết pirolidin là dị vòng no năm cạnh chứa 1 nguyên tử nitơ

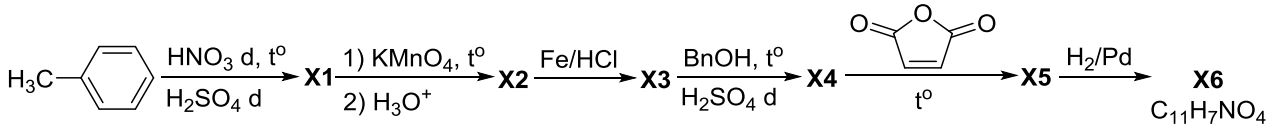
a) Vẽ công thức lập thể của chất **K** và chỉ rõ yếu tố đối xứng trong cấu trúc của **K.**

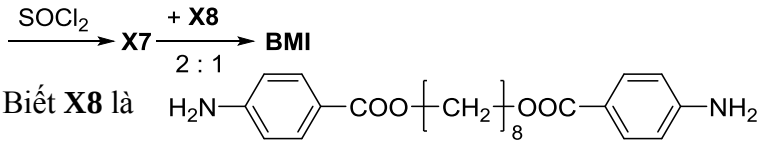
b) Vẽ công thức chiếu Fisơ của **F** và **I**, ghi rõ cấu hình tuyệt đối của các nguyên tử cacbon bất đối.

c) Xác định cấu trúc của **H**, **L** và cho biết **L** có quang hoạt không.

d) Xác định cấu trúc của **E** và vẽ công thức phối cảnh của **E.**

3. Bismaleimit tinh thể lỏng (**BMI**) được sử dụng trong công nghệ điện tử, hàng không vũ trụ,… Một loại **BMI** được tổng hợp theo sơ đồ sau:



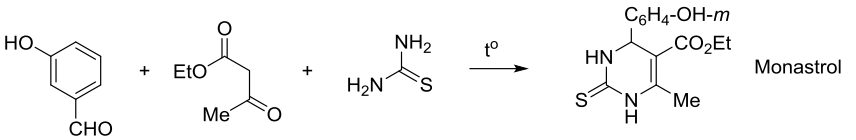


a) Xác định công thức cấu tạo của các chất **X1**, **X2**, **X3**, **X4**, **X5**, **X6**, **X7** và **BMI.**

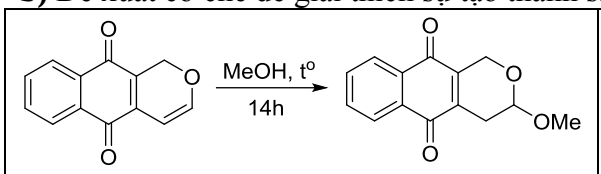
b) Viết sơ đồ tổng hợp **X8** từ **X3**, octametylen dibromua và các chất cần thiết khác.

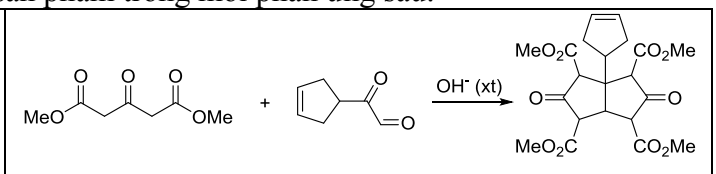
Câu IV (*3,5 điểm*)

1. a) Monastrol được dùng làm thuốc ức chế sự phân bào của các tế bào ung thư. Trong công nghiệp, monastrol được tổng hợp bằng cách sử dụng phản ứng đa tác nhân theo sơ đồ hình trên. Hãy đề xuất cơ chế để giải thích sự tạo thành sản phẩm của phản ứng.

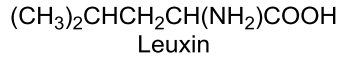


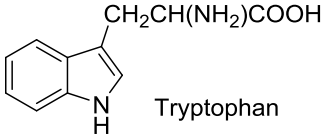
b) Đề xuất cơ chế để giải thích sự tạo thành sản phẩm trong mỗi phản ứng sau:

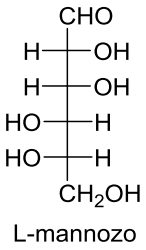




2. Phosphoramidon (chất **H**) là chất ức chế enzym thermolysin, một enzym thuộc nhóm proteaza. Chất **H** là một muối dinatri có công thức $C_{23}H_{32}N_3Na_2PO_{10}$. Tiến hành phân cắt chất **H** thu được dipeptit leuxyl tryptopan (chất **I**), L-rhamanozơ (chất **K**) và muối NaH_2PO_4. Đầu N của dipeptit **I** được nối với phân đoạn photphat bằng liên kết N – P. Nhóm photphat liên kết với đơn vị **K** qua liên kết este. Metyl hóa hoàn toàn **H** rồi thủy phân hoàn toàn sản phẩm thu được 2,3,4-tri-*O*-metyl-L-rhamanozơ và các sản phẩm khác không phải là gluxit. Oxy hóa **K** bằng axit nitric loãng thu được axit monocacboxylic $C_6H_{12}O_6$ có mạch cacbon không phân nhánh. Đơn vị **K** trong phosphoramidon chứa các nguyên tử C2, C3, C4, C5 có cấu hình tuyệt đối giống như các vị trí cacbon tương ứng trong L-mannozơ và có cấu hình C1 là *R*. Viết công thức chiếu Fisơ của **K** và cấu trúc của phosphoramidon. Cho biết công thức của một số chất như sau:







Câu V *(4,0 điểm)*

1. Để xác định tích số tan của Hg_2I_2, một mẫu Hg_2I_2 được điều chế, trong đó iot tồn tại dưới dạng ^{131}I phóng xạ. Đếm tốc độ phóng xạ của mẫu Hg_2I_2 thì thấy cứ 1 mol nguyên tử iot trong mỗi phút có $5{,}0.10^{11}$ phân rã. Sau đó lấy một lượng dư Hg_2I_2 cho vào nước, khuấy đều đến bão hòa. Lấy ra 150 mL dung dịch bão hòa đó, đo tốc độ phân rã được 33 phân rã/phút

a) Viết phương trình cân bằng hòa tan của $Hg_2I_2(r)$ trong nước. Tại sao thủy ngân tồn tại dưới dạng Hg_2^{2+}.

b) Dựa vào các dữ kiện đã cho, tính tích số tan của Hg_2I_2

2. Trong các dạng năng lượng bền vững, hydro là nguồn năng lượng phong phú và dồi dào. Cách sử dụng hydro hiệu quả nhất là tạo điện năng từ pin nhiên liệu. Xét một pin nhiên liệu được tạo ra từ hai điện cực $2H^+(aq)/H_2(k)$ và $O_2(k)$, $H^+(aq)/H_2O(l)$ với các giá trị thế điện cực chuẩn (tại p = 1 atm, $T = 298K$) tương ứng là 0,00V và 1,23V.

a) Viết các phương trình phản ứng xảy ra ở mỗi điện cực (anot và catot) và phản ứng tổng quát xảy ra khi pin hoạt động (các hệ số tối giản). Tính E^o_{pin}

b) Thế điện cực của pin phụ thuộc vào nhiều yếu tố như nồng độ, áp suất và nhiệt độ. Trong khoảng nhiệt độ hẹp, biến thiên thế điện cực chuẩn của pin có thể biểu diễn bằng hệ thức $nF\dfrac{\Delta E^o}{\Delta T} = \Delta S^o (1)$. Bằng các kiến thức nhiệt động học đã biết, chứng minh hệ thức (1).

c) Cho pin nhiên liệu đề cập ở phần đầu với nồng độ và áp suất ban đầu của các chất như sau: $[H^+]$ (ở mỗi điện cực) = 1M, $p(H_2)$ = 0,95 atm; $p(O_2)$ = 1,1 atm. Tính E^o_{pin} khi pin hoạt động ở 40°C. Cho biết entropy ($J.K^{-1}.mol^{-1}$) của $H_2(k)$, $O_2(k)$ và $H_2O(l)$ lần lượt là 130,7; 205,2; 70,0.

d) Tính công có ích cực đại (kJ) sinh ra bởi pin trên. Biết trong quá trình hoạt động pin trên đã sinh ra 4 mol H_2O.

Cho R = 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$; T(K) = t(^oC) + 273; F = 96500 $C.mol^{-1}$.

3. Vàng thường có trong các loại đá, được tách bằng cách cho đá nghiền tác dụng với dung dịch NaCN có sục không khí. Trong quá trình này, vàng chuyển thành $[Au(CN)_2]^-$ tan trong nước (Phản ứng 1). Khi đạt đến cân bằng, phần dung dịch được lấy ra, vàng được thu hồi bằng cách cho phức vàng tác dụng với kẽm và kẽm được chuyển thành $[Zn(CN)_4]^{2-}$ (Phản ứng 2).

a) Viết và cân bằng phương trình ion của các phản ứng (1) và (2).

b) Vàng trong tự nhiên thường ở dạng hợp kim với bạc. Bạc cũng bị oxy hóa bởi dung dịch NaCN có sục không khí tạo thành $[Ag(CN)_2]^-$. Dung dịch có thể tích 500 lít chứa $[Au(CN)_2]^-$ 0,01M và $[Ag(CN)_2]^-$ 0,003M được cho bay hơi đến khi còn 1/3 thể tích ban đầu và được xử lý bằng 39,65g Zn. Hãy tính nồng độ $[Au(CN)_2]^-$ và $[Ag(CN)_2]^-$ sau khi phản ứng xảy ra hoàn toàn.

c) $[Au(CN)_2]^-$ là một phức bền trong một số điều kiện nhất định. Nồng độ của NaCN là bao nhiêu để giữ được 99% theo số mol của vàng trong dung dịch ở dạng phức xianua.

Cho Zn = 65, $[Au(CN)_2]^-$ có $K_f = 4.10^{28}$

$[Zn(CN)_4]^{2-} + 2e \rightarrow Zn + 4CN^-$ $\quad E^o = -1,26V$

$[Au(CN)_2]^- + e \rightarrow Au + 2CN^-$ $\quad E^o = -0,60V$

$[Ag(CN)_2]^- + e \rightarrow Ag + 2CN^-$ $\quad E^o = -0,31V$