BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA TRUNG HỌC PHỔ THÔNG NĂM HỌC 2022 - 2023

HƯỚNG DẪN CHẤM THI
Đề thi chính thức

Môn: **HOÁ HỌC**

Thời gian: **180** phút (*không kể thời gian giao đề*)

Ngày thi: **25/02/2023**

Hướng dẫn chấm thi gồm **09** trang

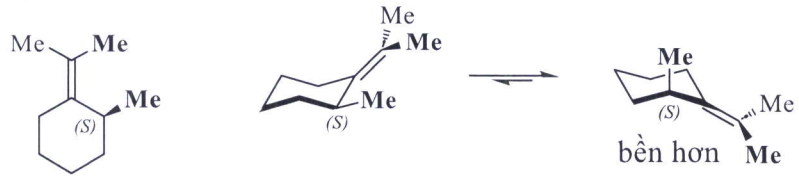
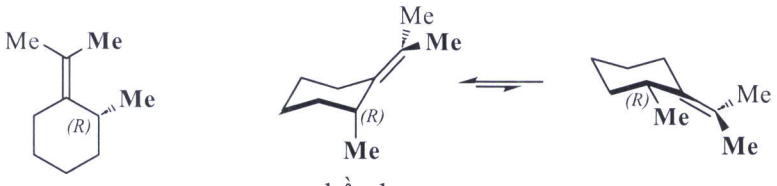
I. HƯỚNG DẪN CHUNG

1. Giám khảo chấm đúng như đáp án, biểu điểm của Bộ Giáo dục và Đào tạo.
2. Nếu thí sinh có cách trả lời khác đáp án nhưng đúng thì vẫn chấm theo biểu điểm của hướng dẫn chấ thi.
3. Giám khảo không quy tròn điểm thành phần của từng câu, điểm của bài thi.

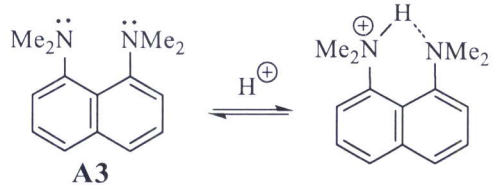
Các chữ và kí hiệu viết tắt: Ac: acetyl; AIBN: azoisobutyronitrile; Bn: benzyl; *n*-Bu: *n*-butyl; DIPEA: *N,N*-diisopropylethylamine; DMAP: 4-dimethylaminopyridine; DMF: *N,N*-dimethylformamide; DMSO: dimethylsulfoxide; Et: ethyl; Me: methyl; NBS: *N*-bromosuccinimide; Ph: phenyl; ^{i}Pr: isopropyl;
Tf: trifluoromethanesulfonyl; THF: tetrahydrofurane; Ts: tosyl; dd: dung dịch; đk: điều kiện; k: khí; xt: xúc tác; VSEPR: lực đẩy giữa các cặp electron vỏ hóa trị.
Cho: O = 16,0; F = 19,0; As = 74,9; I = 126,9; Z_I = 53.

Trong các quy trình tổng hợp hữu cơ, có đủ các chất vô cơ, dung môi, xúc tác và điều kiện cần thiết.

II. ĐÁP ÁN, BIỂU ĐIỂM

Câu	Nội dung
I *(3.5 điểm)*	**1. a)** Vẽ cân bằng giữa 2 đồng phân cấu dạng ghế, xác định cấu dạng bền hơn và gán kí hiệu *R*, *S* cho từng đồng phân lập thể của **A1**. *Biết*: tương tác của 2 nhóm **methyl in đậm** quyết định đến độ bền của cấu dạng. Đáp án:   bền hơn
	b) Cho giá trị pK_a của acid liên hợp **A2** và **A3** lần lượt là 5,1 và 12,1. Giải thích tính base cao bất thường của **A3** so với **A2**. Đáp án: Trong **A3** có thế năng cao do hiệu ứng lập thể của các nhóm methyl khiến cho các cặp e tự do trên nitrogen khó liên hợp vào vòng thơm và 2 cặp electron tự do trên 2 nguyên tử nitrogen đẩy nhau vì ở gần nhau. Quá trình proton hóa **A3** tạo ra acid liên hợp H**A3**$^+$ đã làm bền hoá hệ do một cặp electron tự do trên một nitrogen liên kết với proton và cặp electron tự do của nguyên tử nitrogen còn lại tạo liên kết hydrogen N-H···N. Cấu trúc "2 càng" giữ proton này rất bền nên acid liên hợp H**A3**$^+$ được bền hoá, dẫn đến tính base của **A3** mạnh hơn **A2** (acid liên hợp H**A2**$^+$ không có cấu trúc giữ proton "2 càng" và **A2** ít bị tương tác không gian mạnh của các nhóm

methyl nên ảnh hưởng không nhiều đến sự liên hợp của cặp e tự do vào vòng thơm) rất nhiều.

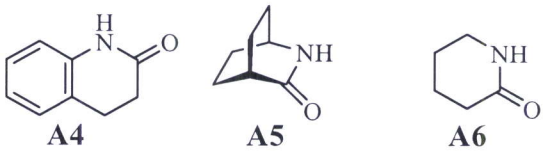


A3

(Nếu thí sinh chỉ giải thích qua hiệu ứng không gian của các nhóm methyl trên **A3** làm cho các cặp e tự do không liên hợp vào vòng thơm được thì cho nửa tổng số điểm)

c) Cho giá trị pK_a (ứng với nhóm -NH-) của **A4**, **A5** và **A6** trong dung môi DMSO (xếp ngẫu nhiên) là 25,4; 20,7; 26,6. Gán giá trị pK_a cho từng chất **A4**, **A5** và **A6**.

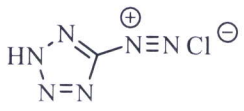
Đáp án:



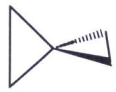
A4	**A5**	**A6**
20,7	25,4	26,6

2. a) Vẽ công thức cấu tạo của **B1** và công thức cấu trúc của **B2**. Gọi tên **B2** theo danh pháp IUPAC.

Đáp án:



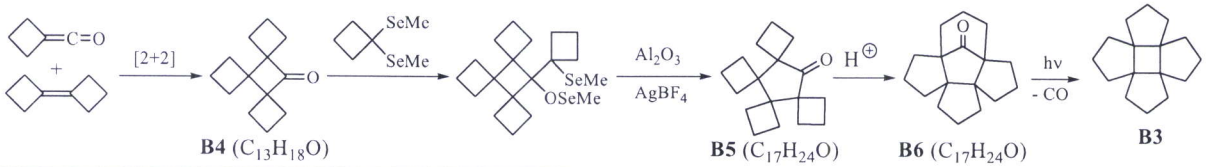
B1



B2 spiro[2.2]pentane

b) Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **B4** đến **B6**. *Biết*: **B5** chứa một vòng 5 cạnh (được tạo thành tương tự chuyển vị pinacol).

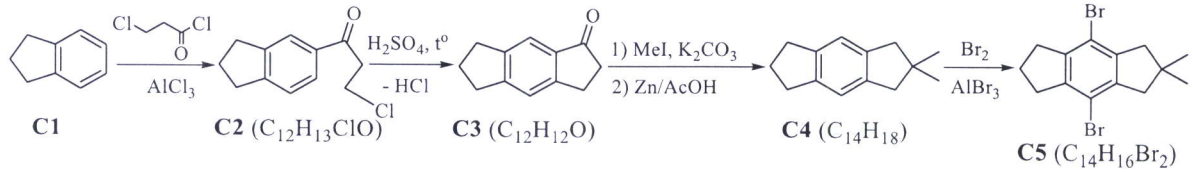
Đáp án:



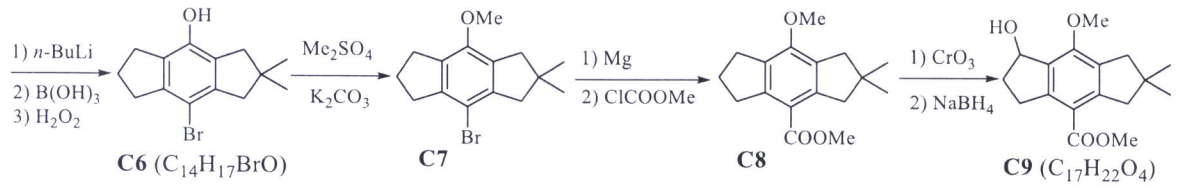
B4 ($C_{13}H_{18}O$) **B5** ($C_{17}H_{24}O$) **B6** ($C_{17}H_{24}O$) **B3**

3. Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **C2** đến **C11**.

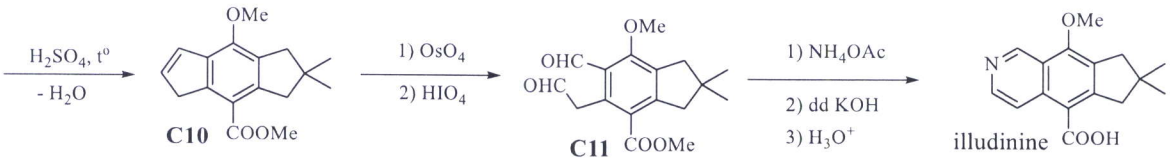
Đáp án:



C1 **C2** ($C_{12}H_{13}ClO$) **C3** ($C_{12}H_{12}O$) **C4** ($C_{14}H_{18}$) **C5** ($C_{14}H_{16}Br_2$)



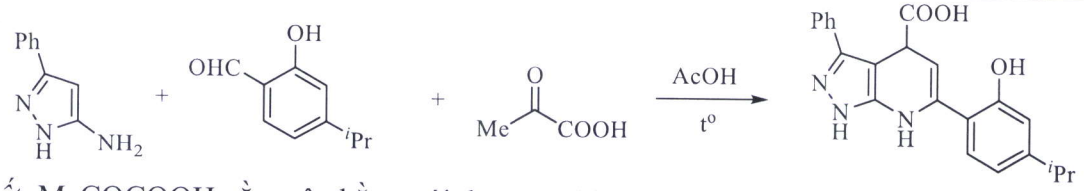
C6 ($C_{14}H_{17}BrO$) **C7** **C8** **C9** ($C_{17}H_{22}O_4$)



C10 **C11** illudinine

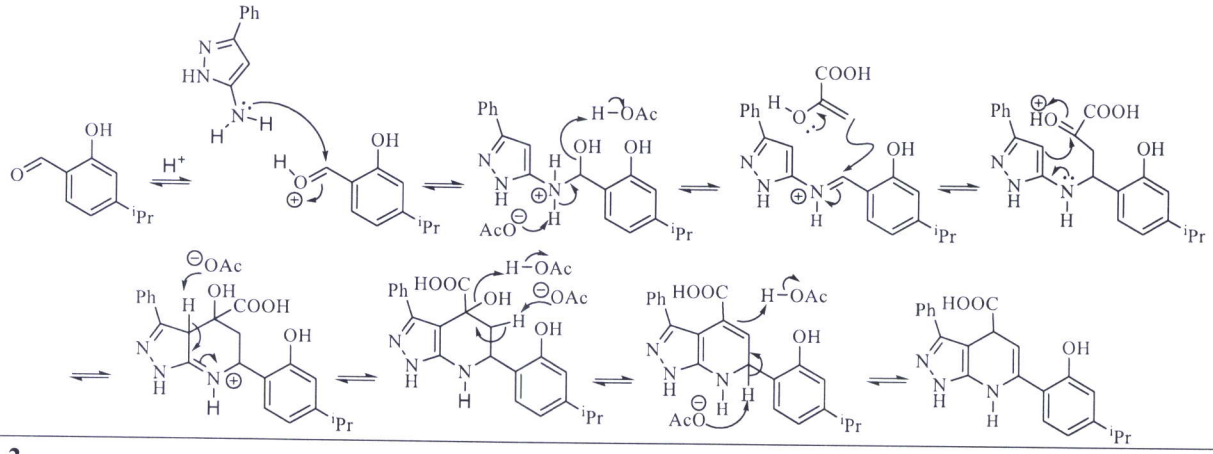
II *(2,5 điểm)*

1.

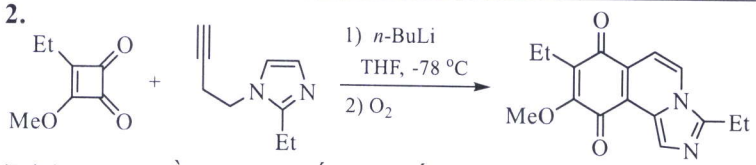


Biết: MeCOCOOH nằm cân bằng với dạng enol khi tham gia phản ứng với imine trung gian.

Đáp án:



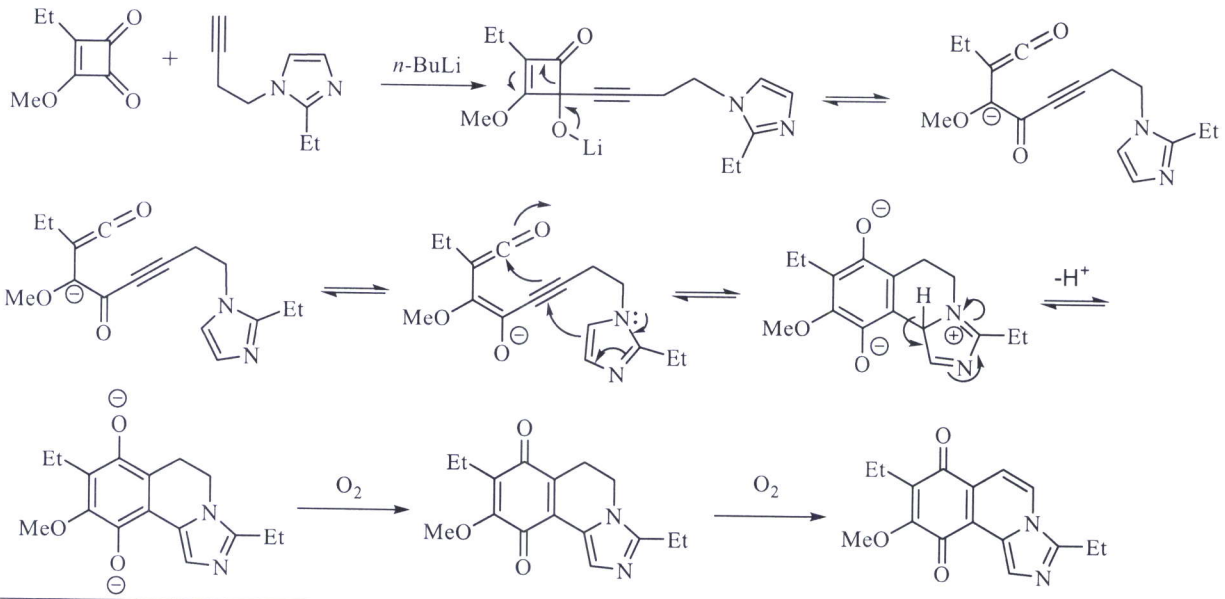
2.



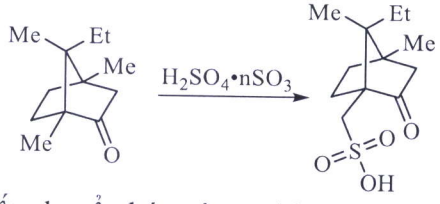
(Không yêu cầu vẽ chi tiết cơ chế phản ứng với oxygen)

Biết: giai đoạn đầu tiên *n*-BuLi phản ứng với hydrogen của nhóm $H-C\equiv C-$.

Đáp án:

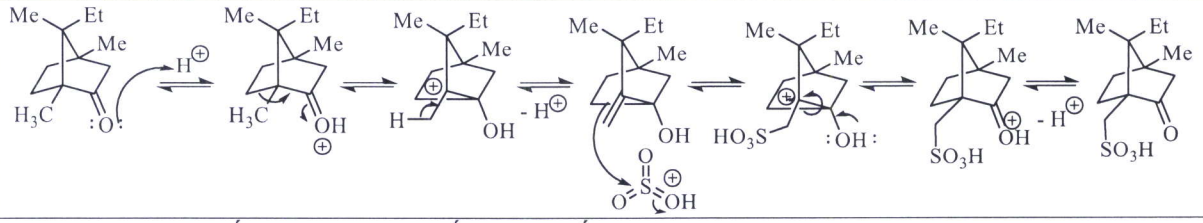


3.



Biết: chuyển hóa có tạo thành trung gian chứa nhóm chức alkene và trung gian SO_3H^+.

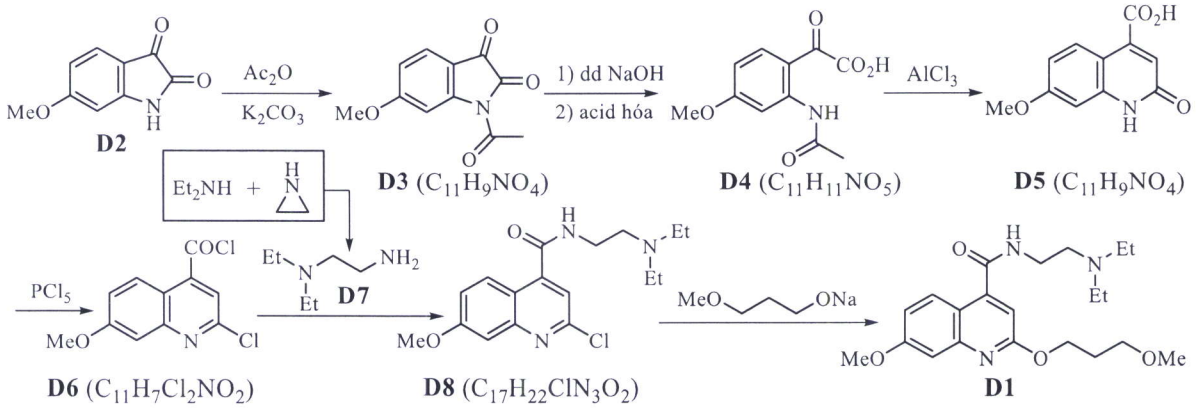
Đáp án:



III *(3,0 điểm)*

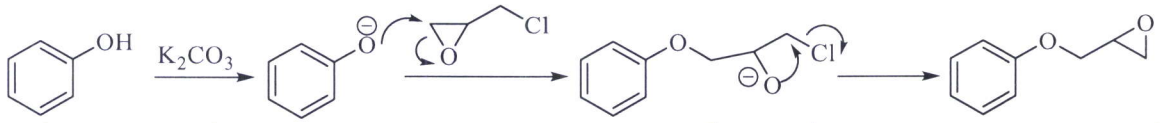
1. Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **D3** đến **D8**.

Đáp án:



2. a) Vẽ cơ chế đề xuất cho phản ứng của phenol với 2-(chloromethyl)oxirane (C_3H_5ClO) có mặt K_2CO_3.

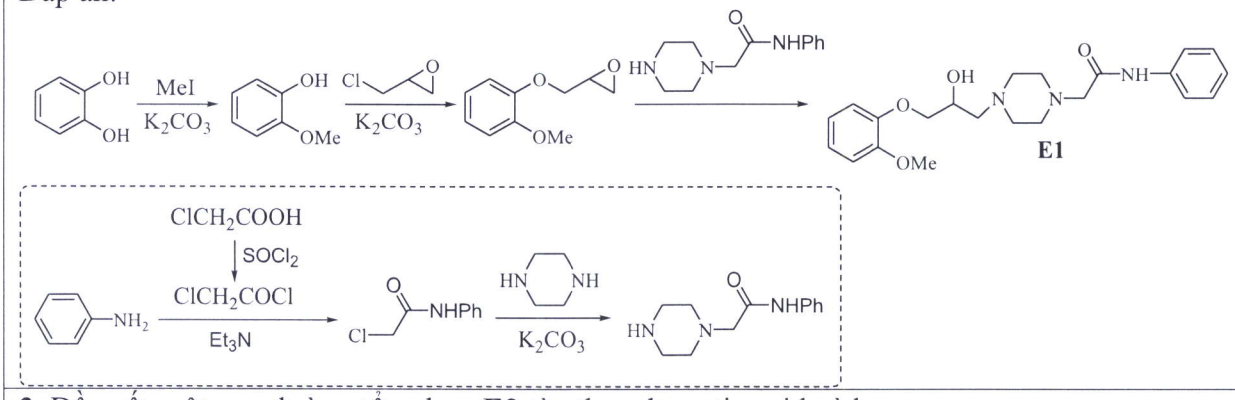
Đáp án:



(Nếu thí sinh viết ion phenolate thực hiện phản ứng thế trực tiếp với chloro thì cho nửa tổng số điểm)

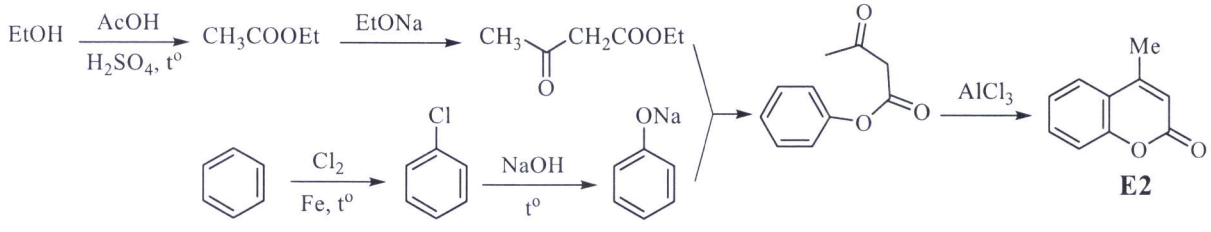
b) Đề xuất một quy trình tổng hợp **E1** từ 2-hydroxyphenol, MeI, 2-(chloromethyl)oxirane, piperazine ($C_4H_{10}N_2$, chứa vòng 6 cạnh và 2 nguyên tử nitrogen ở vị trí 1,4), 2-chloroacetic acid và aniline.

Đáp án:



3. Đề xuất một con đường tổng hợp **E2** từ ethanol, acetic acid và benzene.

Đáp án:

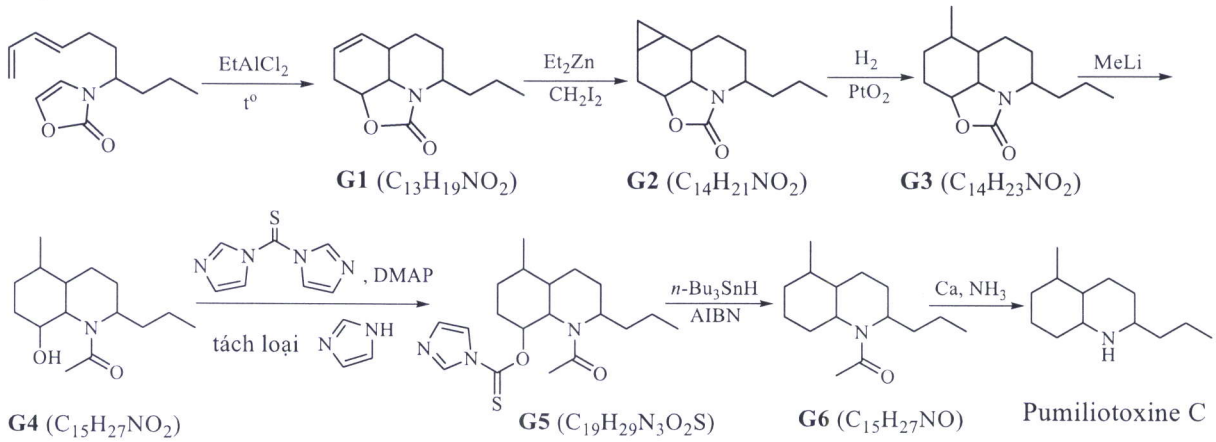


<u>Lưu ý khi chấm câu III 2.b và III 3</u>: Các sơ đồ đề xuất điều chế trong đáp án chỉ mang tính gợi ý về nguyên tắc. Thí sinh có thể đề xuất cách khác nhưng đúng thì vẫn được đủ điểm.

IV *(4,0 điểm)*

1. Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **G1** đến **G6**. *Biết*: phản ứng khử hóa **G5** thành **G6** xảy ra theo cơ chế gốc tự do.

Đáp án:

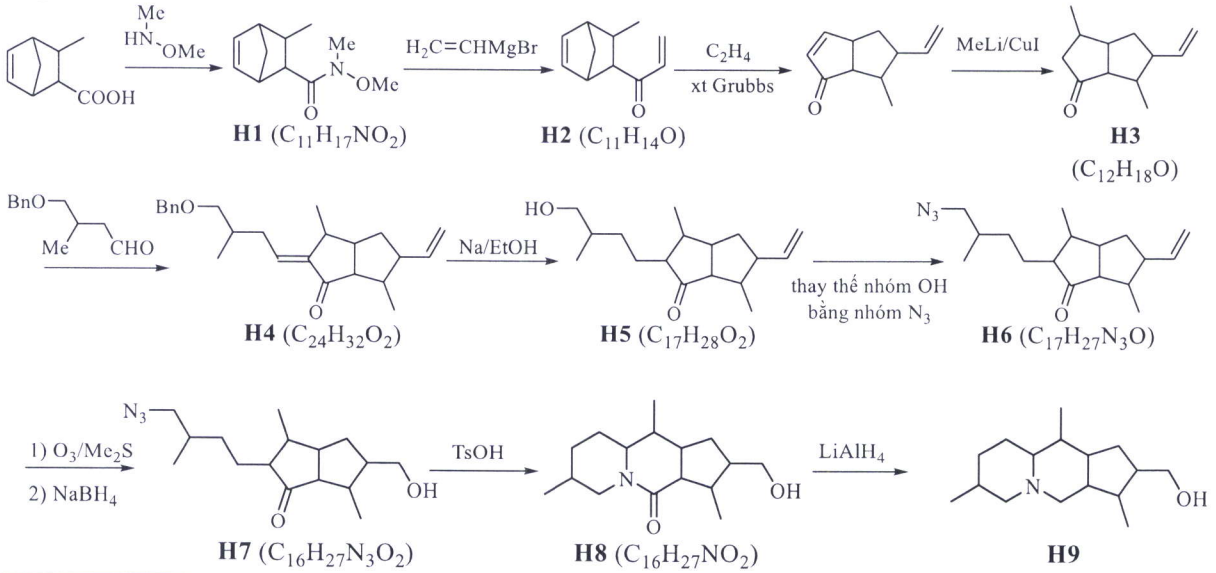


G1 ($C_{13}H_{19}NO_2$) **G2** ($C_{14}H_{21}NO_2$) **G3** ($C_{14}H_{23}NO_2$)

G4 ($C_{15}H_{27}NO_2$) **G5** ($C_{19}H_{29}N_3O_2S$) **G6** ($C_{15}H_{27}NO$) Pumiliotoxine C

2. Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **H1** đến **H8**. *Biết*: **H8** là sản phẩm chuyển vị và có chứa 2 vòng 6 cạnh.

Đáp án:



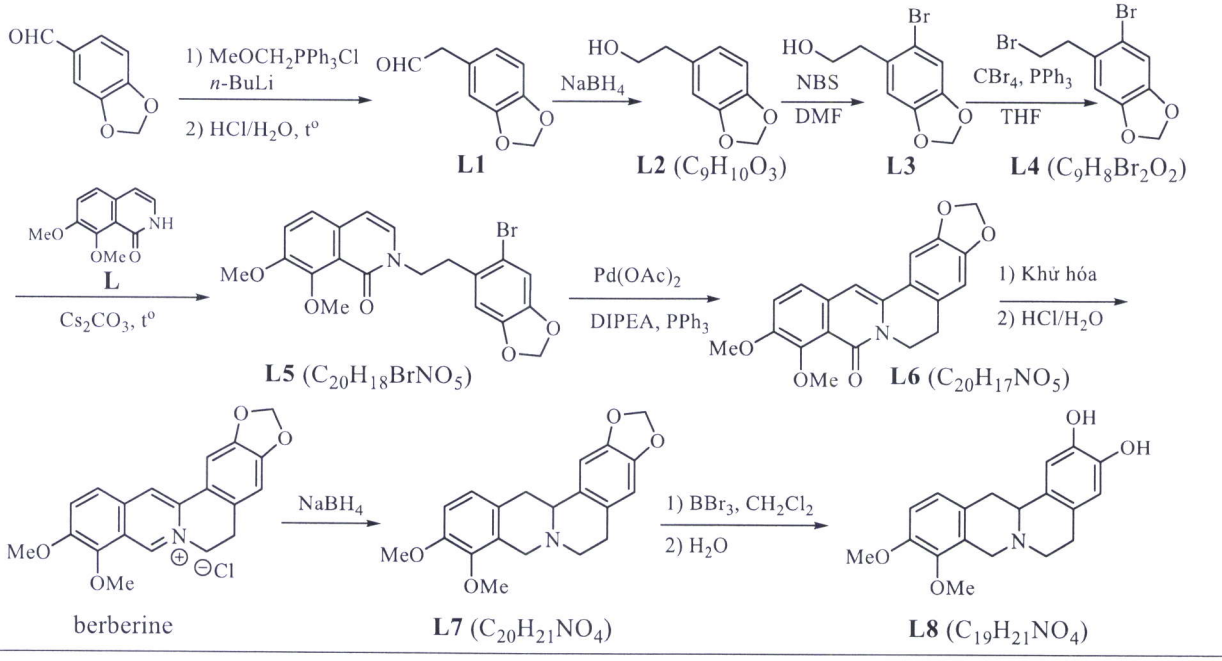
H1 ($C_{11}H_{17}NO_2$) **H2** ($C_{11}H_{14}O$) **H3** ($C_{12}H_{18}O$)

H4 ($C_{24}H_{32}O_2$) **H5** ($C_{17}H_{28}O_2$) **H6** ($C_{17}H_{27}N_3O$)

H7 ($C_{16}H_{27}N_3O_2$) **H8** ($C_{16}H_{27}NO_2$) **H9**

3. a) Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **L1** đến **L8**.

Đáp án:



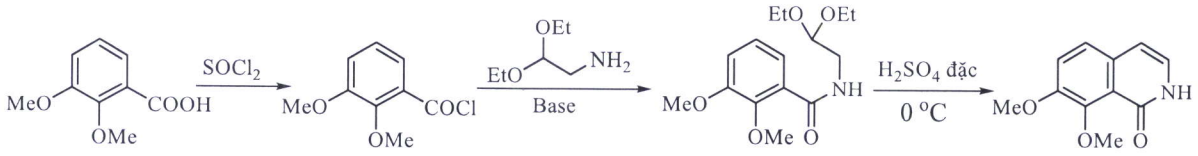
L1 **L2** ($C_9H_{10}O_3$) **L3** **L4** ($C_9H_8Br_2O_2$)

L5 ($C_{20}H_{18}BrNO_5$) **L6** ($C_{20}H_{17}NO_5$)

berberine **L7** ($C_{20}H_{21}NO_4$) **L8** ($C_{19}H_{21}NO_4$)

b) Đề xuất sơ đồ tổng hợp **L** từ các chất 2,3-dimethoxybenzoic acid và 2,2-diethoxyethan-1-amine.

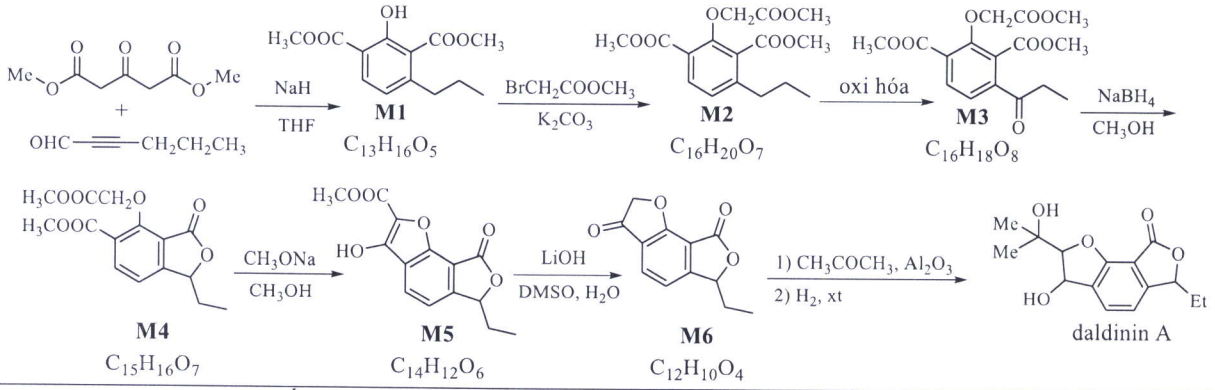
Đáp án:



L

4. Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **M1** đến **M6**. *Biết*: **M1** chứa vòng 6 cạnh, phản ứng oxi hóa **M2** thành **M3** tại liên kết C-H no của nhóm benzyl.

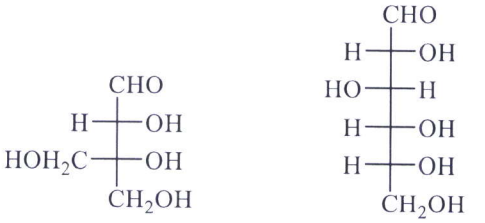
Đáp án:



V *(3,0 điểm)*

1. a) Vẽ công thức chiếu Fischer (Fisơ) dạng mạch hở của **X1** và **X2**.

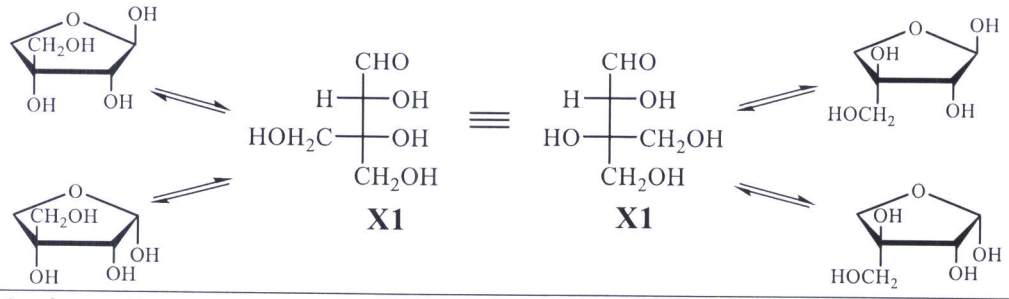
Đáp án:



X1 ($C_5H_{10}O_5$) **X2** ($C_6H_{12}O_6$)

b) Dạng mạch hở của **X1** nằm trong cân bằng với các dạng mạch vòng hemiacetal furanose tương ứng. Vẽ công thức Haworth (Havooc) của các dạng mạch vòng furanose có thể có của **X1.**

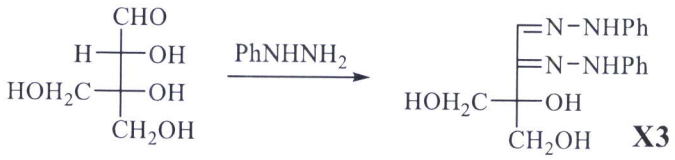
Đáp án:



X1 **X1**

c) X1 phản ứng với phenylhydrazine tạo thành phenylosazone **X3**. Vẽ công thức chiếu Fischer (Fisơ) của **X3** và cho biết **X3** có hoạt động quang học không?

Đáp án:

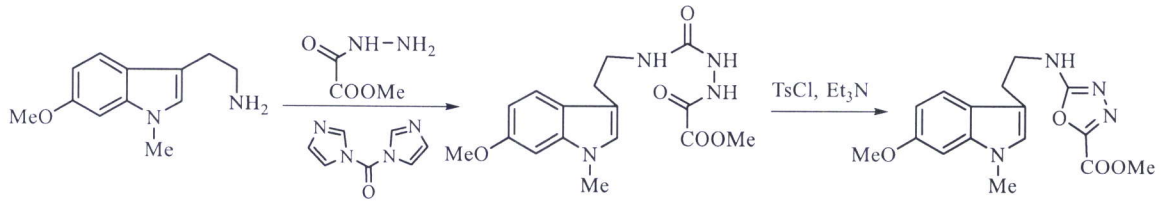


X3

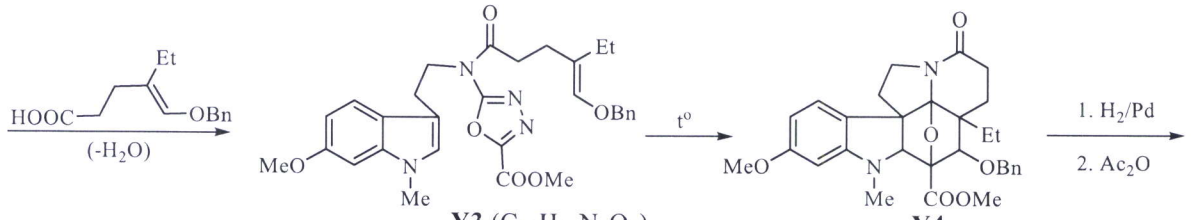
Không quang hoạt

2. a) Vẽ công thức cấu tạo của các chất **Y1**, **Y2**, **Y3**, **Y5**, **Y6** và **vindoline**. *Biết*: phản ứng chuyển **Y1** thành **Y2** là quá trình đóng vòng 5 cạnh chứa oxygen và nitrogen; **Y6** và **vindoline** chứa nhóm chức alcohol bậc 3 bền.

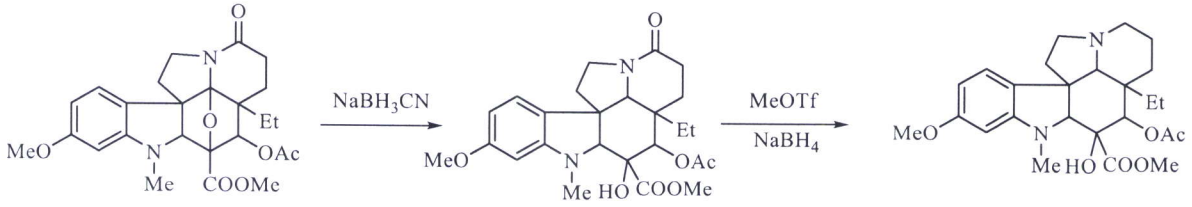
Đáp án:



Y1 ($C_{16}H_{20}N_4O_5$) **Y2** ($C_{16}H_{18}N_4O_4$)



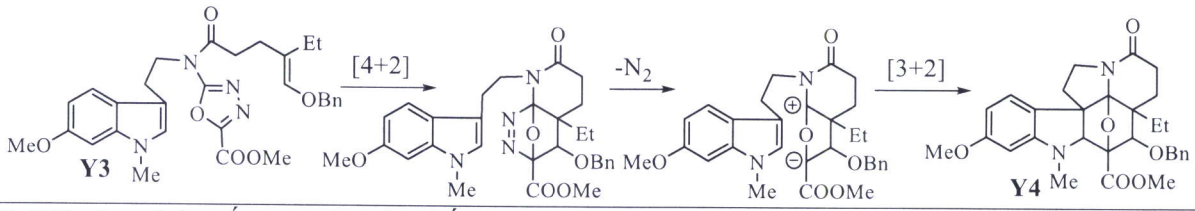
Y3 ($C_{30}H_{34}N_4O_6$) **Y4**



Y5 ($C_{25}H_{30}N_2O_7$) **Y6** ($C_{25}H_{32}N_2O_7$) vindoline ($C_{25}H_{34}N_2O_6$)

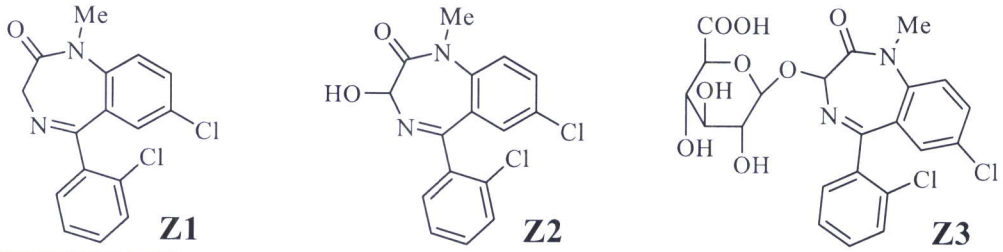
b) Vẽ cơ chế đề xuất cho phản ứng chuyển **Y3** thành **Y4**. *Biết*: phản ứng đi qua giai đoạn [4+2], sau đó hình thành trung gian 1,3-lưỡng cực do tách loại N_2.

Đáp án:



3. Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **Z1-Z3**.

Đáp án:



Z1 **Z2** **Z3**

VI *(4,0 điểm)*

1. a) *i*) Viết cấu hình electron, tính bậc liên kết của I_2 và ion I_2^+ (coi giản đồ orbital phân tử của I_2 và ion I_2^+ tương tự giản đồ của F_2). So sánh độ dài liên kết I-I trong I_2 và ion I_2^+.

Đáp án:

Sử dụng các AO hóa trị của I để tổ hợp tạo MO, có:

Cấu hình electron của I_2: $(\sigma_{5s})^2(\sigma_{5s}^*)^2(\sigma_{5pz})^2(\pi_{5px}^2\ \pi_{5py}^2)(\pi_{5px}^{*2}\ \pi_{5py}^{*2})$

Cấu hình electron của I_2^+: $(\sigma_{5s})^2(\sigma_{5s}^*)^2(\sigma_{5pz})^2(\pi_{5px}^2\ \pi_{5py})^2(\pi_{5px}^{*2}\ \pi_{5py}^{*1})$

Bậc liên kết của I_2 và I_2^+ lần lượt là 1 và 1,5 nên độ dài liên kết của I_2 lớn hơn của I_2^+

(viết cấu hình mà không ghi rõ AO tham gia tổ hợp tạo MO (5s, 5p) thì được nửa số điểm)

ii) Giải thích tại sao ion I_2^+ có thể dimer hóa tạo thành ion I_4^{2+} và ion I_4^{2+} có 2 loại độ dài liên kết I–I khác nhau.

Đáp án:

Mỗi ion I_2^+ có 1 MO phản liên kết π_{5py}* chứa 1 electron độc thân, nên hai ion I_2^+ có thể tương tác với nhau tạo thành liên kết, hình thành ion I_4^{2+}. Sự tổ hợp giữa hai MO π_{5py}* của hai ion I_2^+ sẽ tạo ra 2 MO, trong đó 1 MO có năng lượng thấp chứa 2 electron và 1 MO có năng lượng cao trống. Trong ion I_4^{2+}, liên kết I-I được hình thành từ sự tổ hợp của các AO 5p sẽ bền hơn và do

đó có độ dài ngắn hơn liên kết I-I được tạo thành từ sự tổ hợp của 2 MO phản liên kết π_{5py}*.
(Giải thích theo cách khác đúng vẫn được đủ điểm)

b) *i*) Xác định công thức hóa học của các chất từ **U1** đến **U10**.

Đáp án:

Vì **U1** là đơn chất chứa halogen ở thể rắn trong điều kiện thường và làm đổi màu hồ tinh bột nên là I_2, khi đó **U2** là KI. Tùy theo điều kiện, I_2 phản ứng với F_2 có thể cho sản phẩm IF_n khác nhau, vì **U4** có dạng hình chữ T nên phải là IF_3. Khi I_2 phản ứng với AgF ở 0°C tạo ra **U6** và **U7** trong đó **U7** màu vàng ít tan trong nước nên **U7** là AgI và **U6** là IF. Khi I_2 phản ứng với O_3 tạo ra I_xO_y trong đó oxygen chiếm 22,10% phần trăm về khối lượng nên **U9** là I_4O_9. Vì **U10** chỉ có một cation chứa 4 nguyên tử **U** (**U** là I) chiếm 57,33% về khối lượng nên **U10** là $(I_4)(AsF_6)_2$.

Các chất **U3**, **U5**, **U8** được xác định từ tính chất của các chất phản ứng trong sơ đồ.

Vậy **U1**: I_2; **U2**: KI; **U3**: CuI, **U4**: IF_3; **U5**: HI; **U6**: IF; **U7**: AgI; **U8**: HIO_3; **U9**: I_4O_9; **U10**: $(I_4)(AsF_6)_2$.

ii) Viết các phương trình phản ứng từ (1) đến (10) và cho biết vai trò của **U1** trong từng phản ứng (4), (5), (6), (7), (9), (10).

Đáp án:

1) $I_2 + 2K_2S_2O_3 \rightarrow K_2S_4O_6 + 2KI$

2) $4KI + 2CuSO_4 \rightarrow I_2 + 2CuI + 2K_2SO_4$

3) $I_2 + 3F_2 \xrightarrow{\text{đk thích hợp}} 2IF_3$

4) $2I_2 + N_2H_4 \rightarrow N_2 + 4HI$ — I_2 có vai trò là chất oxi hóa

5) $3I_2 + 2P_{đỏ} + 6H_2O \rightarrow 2H_3PO_3 + 6HI$ — I_2 có vai trò là chất oxi hóa

6) $I_2 + AgF \xrightarrow{0^oC} IF + AgI$ — I_2 vừa là chất oxi hóa vừa là chất khử

7) $I_2 + 5Cl_2 + 6H_2O \rightarrow 2HIO_3 + 10HCl$ — I_2 có vai trò là chất khử

8) $2HIO_3 + 5SnCl_2 + 10HCl \rightarrow I_2 + 5SnCl_4 + 6H_2O$

9) $2I_2 + 3O_3 \rightarrow I_4O_9$ — I_2 có vai trò là chất khử

10) $2I_2 + 3AsF_5 \xrightarrow{SO_2\ lỏng} (I_4)(AsF_6)_2 + AsF_3$ — I_2 có vai trò là chất khử.

2. a) Dung dịch **A** chứa Fe^{2+} 0,010 M và H^+ 0,50 M. Bằng tính toán hãy đánh giá khả năng oxi hóa Fe^{2+} trong dung dịch **A** khi để cân bằng với không khí.

Đáp án:

Phản ứng

$$4Fe^{2+} + O_{2(k)} + 4H^+ \rightleftharpoons 4Fe^{3+} + 2H_2O \quad K = 10^{\frac{4\times(1,229-0,771)}{0,0592}} = 10^{30,95}$$

Thành phần giới hạn sau phản ứng (1) là: $C(Fe^{3+}) = 0,01$ M, $C(H^+) = 0,49$ M cân bằng với $O_{2(k)}$

Cách 1: Tính theo cân bằng với $O_{2(k)}$

Tính theo cân bằng

$$4Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons 4Fe^{2+} + O_{2(k)} + 4H^+ \quad K = 10^{-30,95}$$

C	0,01		$p(O_2)$	0,49
[]	(0,01-4x)	4x	$p(O_2)$	(0,49+4x)

Theo định luật tác dụng khối lượng

$$\frac{(4x)^4\, p_{O_2}\,(0,49+4x)^4}{(0,01-4x)^4} = 10^{-30,95}$$; với $p(O_2) = 0,208$ và giả thiết 4x<<0,01

$$[Fe^{2+}] = 4x = \sqrt[4]{\frac{10^{-30,95}\times 0,01^4}{0,208\times 0,49^4}} = 10^{-9,27} = 5,53.10^{-10}\,\text{M} << 10^{-6}\,\text{M}$$

Vậy Fe^{2+} có thể bị oxi hóa hoàn toàn.

Cách 2: Tính theo cân bằng với O_2 trong dung dịch

Theo cân bằng $O_{2(k)} \rightleftharpoons O_{2(dd)}$ $\quad K = 10^{-2,92}$

$$\frac{[O_2]}{p_{O_2}} = 10^{-2,92} \rightarrow [O_2] = 10^{-2,92}\times 0,208 = 2,50\times 10^{-4}\,\text{M}$$

Cân bằng với O_2 trong dung dịch

$4Fe^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons 4Fe^{2+} + O_{2(dd)} + 4H^+ \quad K = 10^{-30,95-2,92} = 10^{-33,87}$

C	0,01		$2,5\times10^{-4}$	0,49
[]	(0,01-4x)	4x	$2,5\times10^{-4}$	(0,49+4x)

$$\frac{(4x)^4 2,5\times10^{-4}(0,49+4x)^4}{(0,01-4x)^4} = 10^{-33,87} \rightarrow (4x) = [Fe^{2+}] = 10^{-9,26} = 5,53\times10^{-10}\text{M} << 10^{-6}\text{ M}$$

Vậy Fe^{2+} có thể bị oxi hóa hoàn toàn.

Nếu không làm tròn các phép tính trung gian thì $[Fe^{2+}] = 5,54\times10^{-10}$ M

b) Tính $\%Fe^{2+}$ trong dung dịch **A** đã bị oxi hóa thành Fe^{3+} ở thời điểm lấy làm thí nghiệm.

Đáp án:

Thành phần ban đầu của dung dịch

$C(Fe^{3+}) = x$ M; $C(Fe^{2+}) = (0,01\times10/10,5 - x)$ M;

$C(H^+) = (0,5\times10/10,5 - x) = (5/10,5 - x)$ M;

$C(SCN^-) = 0,01\times0,5/10,5 = 1/2100 = 4,76\times10^{-4}$ M

Cân bằng

$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons FeSCN^{2+} \quad \beta$

$SCN^- + H^+ \rightleftharpoons HSCN \quad K_a^{-1}$

Theo định luật bảo toàn nồng độ

$C(Fe^{3+}) = [Fe^{3+}] + [FeSCN^{2+}]$ (1)

$C(SCN^-) = 1/2100 = [FeSCN^{2+}] + [HSCN] + [SCN^-]$ (2)

$C(H^+) = 5/10,5 - x = [H^+] + [HSCN]$ (3)

Theo định luật tác dụng khối lượng

$$[HSCN] = \frac{[H^+]}{K_a}[SCN^-] \quad (4)$$

$$\frac{[FeSCN^{2+}]}{[SCN^-][Fe^{3+}]} = \beta \quad (5)$$

Vì $[HSCN] < C(SCN^-) = 4,76\times10^{-4} << C(H^+) = 0,5/10,5$ và giả thiết $x << C(H^+)$

Nên từ (3) $\rightarrow [H^+] = 5/10,5$ M

Thay vào (4) $\rightarrow$ $[HSCN] = \frac{5}{10^{-0,89}\times10,5}[SCN^-] = 3,696\times[SCN^-]$

Thay vào (2) với $[FeSCN^{2+}] = 9\times10^{-6} \rightarrow \frac{1}{2100} - 9\times10^{-6} = (3,696+1)[SCN^-]$

$\rightarrow [SCN^-] = 9,95\times10^{-5}$M, $[HSCN] = 3,68\times10^{-4}$ M

Thay vào (5) $\rightarrow$ $[Fe^{3+}] = \frac{[FeSCN^{2+}]}{[SCN^-]\beta} = \frac{9\times10^{-6}}{9,95\times10^{-5}\times10^{3,03}} = 8,44\times10^{-5}$M

Thay vào (1): $C(Fe^{3+}) = [Fe^{3+}] + [FeSCN^{2+}] = 8,44\times10^{-5} + 9\times10^{-6} = 9,34\times10^{-5}$ M $= x <<$ (5/10,5), nên giả thiết đúng.

$\%Fe^{2+}$ bị oxi hóa $= 9,34\times10^{-5}/(0,01\times10/10,5)\times100\% = 0,98\%$

Nếu giải tổ hợp các phương trình (2 - 5) ra 4 ẩn là $[Fe^{3+}]$, [HSCN], $[SCN^-]$, $[H^+]$ cũng ra đáp án tương tự.

---------- HẾT ----------