BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA
TRUNG HỌC PHỔ THÔNG
NĂM HỌC 2023-2024

HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC

Môn: **HÓA HỌC**

Ngày thi thứ hai: **06/01/2024**

(Hướng dẫn chấm thi có 11 trang)

I. HƯỚNG DẪN CHUNG

1. Giám khảo chấm đúng như Đáp án – Thang điểm của Bộ Giáo dục và Đào tạo.

2. Nếu thí sinh có cách trả lời khác đáp án nhưng đúng thì giám khảo vẫn chấm điểm theo thang điểm của Hướng dẫn chấm 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; Boc: *tert*-butoxycarbonyl; Bn: benzyl; ^{t}Bu: *tert*-butyl; Bz: benzoyl; Cbz: benzyloxycarbonyl; DBU: 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene; DIBALH: diisobutylaluminium hydride; DMAP: 4-dimethylaminopyridine; DMF: *N,N*-dimethylformamide; DMSO: dimethylsunfoxide; Et: ethyl; KHMDS: potassium hexamethyldisilazide; LDA: lithium diisopropylamide; LHMDS: lithium hexamethyldisilazide; *m*CPBA: *m*-chloroperbenzoic acid; Me: methyl; Ms: mesyl; PCC: pyridinium chlorochromate; Ph: phenyl; PIFA: bis(trifluoroacetoxy)iodobenzene; PMB: *p*-methoxybenzyl; ^{i}Pr: *iso*-propyl; TBA: tetrabutylammonium; TBS: *tert*-butyldimethylsilyl; TEMPO: 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl free radical; TES: triethylsilyl; TIPS: triisopropylsilyl; Tf: trifluoromethanesulfonyl; TFA: trifluoroacetic acid; THF: tetrahydrofuran; TMS: trimethylsilyl; Tol: tolyl; Ts: tosyl; *l*: lỏng.

Cho: H = 1,0; C = 12,0; N = 14,0; O = 16,0; Na = 23,0; Mn = 54,9; Zn = 65,4; Br = 79,9; I = 126,9; $Z_H = 1$; $Z_C = 6$; $Z_O = 8$; $Z_{Na} = 11$; $Z_{Mn} = 25$; $Z_{Br} = 35$; $Z_I = 53$.

Các quy trình tổng hợp hữu cơ có đủ các chất vô cơ, dung môi, xúc tác, điều kiện cần thiết và bỏ qua yếu tố lập thể.

II. ĐÁP ÁN – THANG ĐIỂM

<table>
<tr><th>Câu</th><th>Nội dung</th></tr>
<tr><td>I (3,5 điểm)</td><td>
1.a) Để xác định A, sử dụng các số liệu thiêu nhiệt chuẩn của các alkane: sự chênh lệch của thiêu nhiệt chuẩn giữa 2 alkane liền kề nhau, hơn kém nhau 1 nhóm CH_2, chính là thiêu nhiệt chuẩn tính cho 1 nhóm CH_2
<table>
<tr><td>Alkane</td><td>propane</td><td>n-butane</td><td>n-pentane</td><td>n-hexane</td></tr>
<tr><td>$\Delta_c H^0_{298}$</td><td>– 530,59</td><td>– 687,62</td><td>– 845,12</td><td>– 1002,39</td></tr>
<tr><td>$|A|$ =, kcal mol^{-1}</td><td>-</td><td>157,03</td><td>157,50</td><td>157,27</td></tr>
</table>
Giá trị trung bình của $|A| = 157{,}3$ kcal mol^{-1}
$SC\ (\text{cyclopropane}) = \left|\frac{-499{,}76}{3}\right| - 157{,}3 = 9{,}29\ \text{kcal mol}^{-1}$
$SC\ (\text{cyclopentane}) = \left|\frac{-793{,}40}{5}\right| - 157{,}3 = 1{,}38\ \text{kcal mol}^{-1}$
Vì SC của cyclopropane lớn hơn của cyclopentane nên vòng cyclopropane kém bền hơn cyclopentane.
Nếu thí sinh sử dụng phương pháp hồi quy tuyến tính, xác định giá trị thiêu nhiệt chuẩn của các nhóm CH_3 và CH_2 vẫn cho điểm tối đa.
</td></tr>
<tr><td></td><td>1.b) Có 2 liên kết C – H giống nhau, tổng %s trong đóng góp trong 2 AO lai hóa tạo 2 liên kết C – H này là 2 × 31,94% = 63,88%</td></tr>
</table>

Có 2 liên kết C – C giống nhau, %s trong mỗi AO lai hóa tham gia tạo liên kết là (100% – 63,88%)/2 = 18,06 %

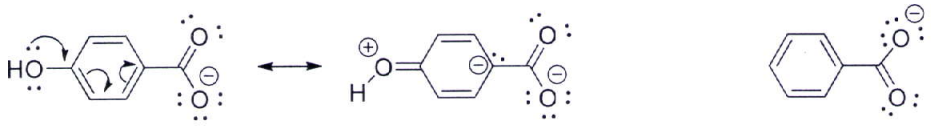
$$\cos\theta = \frac{18,06}{18,06-100} = -0,220 \Rightarrow \theta = 102,71^\circ$$

$$\alpha = (102,71-60)/2 = 21,35^\circ$$

1.c) Sức căng của vòng là tổ hợp của hai loại tương tác: sức căng (nội) vòng và tương tác đẩy giữa các liên kết C–H. Góc C–C–C trong cyclopropane nhỏ hơn so với góc tương ứng của cyclobutane dẫn đến sức căng nội vòng của cyclopropane lớn hơn so với cyclobutane. Tuy nhiên, trong cyclobutane có nhiều hơn 2 liên kết C–H so với cyclopropane dẫn đến tương tác đẩy giữa chúng (*torisonal strain*) trong cyclobutane cao hơn. Hai yếu tố này dẫn đến việc cyclopropane và cyclobutane có sức căng gần bằng nhau.

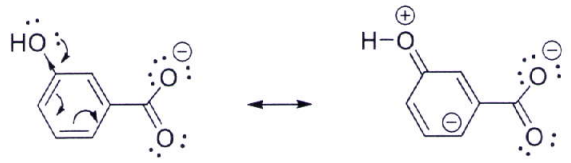
2.a) 4,54: p*K*a của *p*-hydroxybenzoic acid;
4,06: p*K*a của *m*-hydroxybenzoic acid;
2,97: p*K*a của *o*-hydroxybenzoic acid;

2.b) Ở dạng base liên hợp *p*-hydroxybenzoate, nhóm HO đẩy electron về nguyên tử carbon liên kết trực tiếp với nhóm COO^- theo hiệu ứng liên hợp (+C) làm tăng ***tương tác đẩy tĩnh điện giữa hai trung tâm điện âm gần nhau***. Mặt khác, hiệu ứng –I của nhóm OH lại yếu vì ở xa nhóm COO^- khiến cho base liên hợp này không được bền hóa nhiều bởi hiệu ứng –I. Bởi vậy, *p*-hydroxybenzoic acid có tính acid yếu hơn benzoic acid và yếu nhất trong số ba đồng phân.



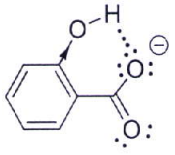
p-hydroxybenzoate benzoate

Ở dạng base liên hợp *m*-hydroxybenzoate, nhóm HO không đẩy electron về nguyên tử carbon liên kết trực tiếp với nhóm COO^- như trường hợp base liên hợp *p*-hydroxybenzoate, dẫn đến base liên hợp này không bị giảm độ bền bởi tương tác đẩy tĩnh điện nhiều như với trường hợp đồng phân *para*. Đồng thời, hiệu ứng cảm ứng hút electron (–I) của liên kết C–O(H) phenol ở gần nhóm COO^- hơn so với đồng phân *para*- góp phần làm giải tỏa bớt điện tích âm trong hệ *m*-hydroxybenzoate. Do đó, *m*-hydroxybenzoic acid có tính acid mạnh hơn benzoic acid.



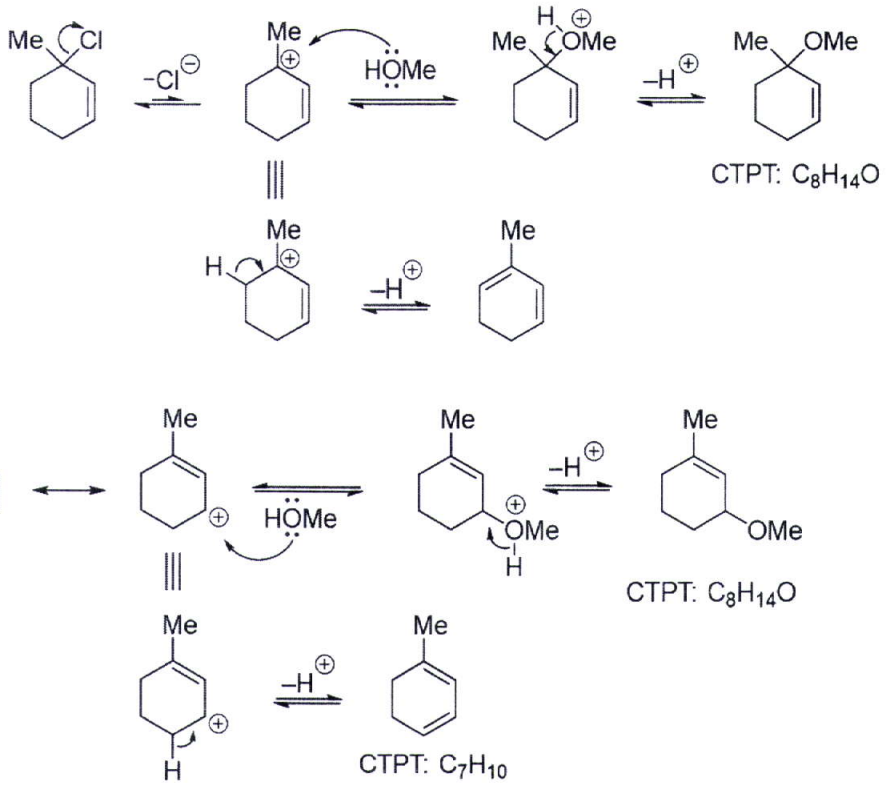
m-hydroxybenzoate

Ở dạng base liên hợp *o*-hydroxybenzoate, hiệu ứng liên hợp (+C) của nhóm OH làm giảm bền hệ benzoate tương tự như đồng phân *para*-. Tuy nhiên nhóm OH lại có hiệu ứng hút electron (–I) mạnh hơn do ở gần với nhóm COO^- hơn so với hai đồng phân còn lại và đặc biệt tạo liên kết hydrogen nội phân tử với nhóm COO^- làm bền hóa dạng base liên hợp này hơn. Tổng các hiệu ứng này dẫn đến *o*-hydroxybenzoic acid có tính acid mạnh hơn so với benzoic acid và mạnh nhất trong số ba đồng phân.



o-hydroxybenzoate

3.a) Có hai đồng phân $C_8H_{14}O$ chủ yếu thu được từ phản ứng thế S_N1 và hai đồng phân C_7H_{10} chủ yếu thu được từ phản ứng tách loại E1.



Thí sinh vẽ sơ đồ trình bày sự hình thành theo hướng hình thành sản phẩm methylenecyclohexene (kém bền hơn) thì vẫn cho đủ điểm.

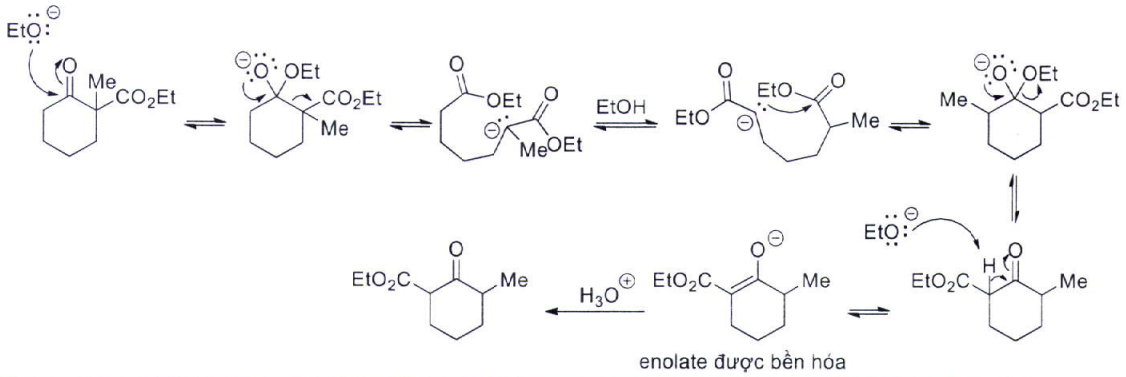
3.b) Để phản ứng tách với base (theo cơ chế E2) xảy ra thuận lợi trong vòng cyclohexane, liên kết C–H và C–Cl ở hai nguyên tử C cạnh nhau cần ở tương quan *trans diaxial* (*anti*). Tuy nhiên, đồng phân dưới đây dù ở cấu dạng nào cũng không chứa liên kết C–H và C–Cl ở tương quan *trans diaxial* nên đồng phân này tham gia phản ứng tách E2 ra chậm hơn rất nhiều so với các đồng phân khác.



không chứa đồng thời liên kết *trans diaxial* C–H và C–Cl

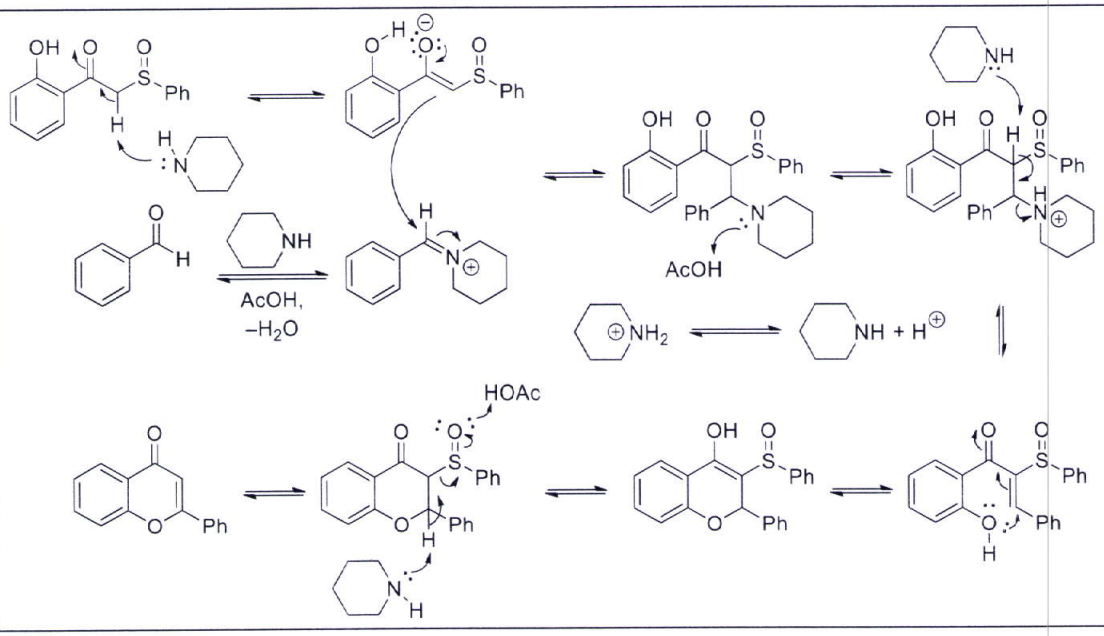
II *(2,0 điểm)*

1.

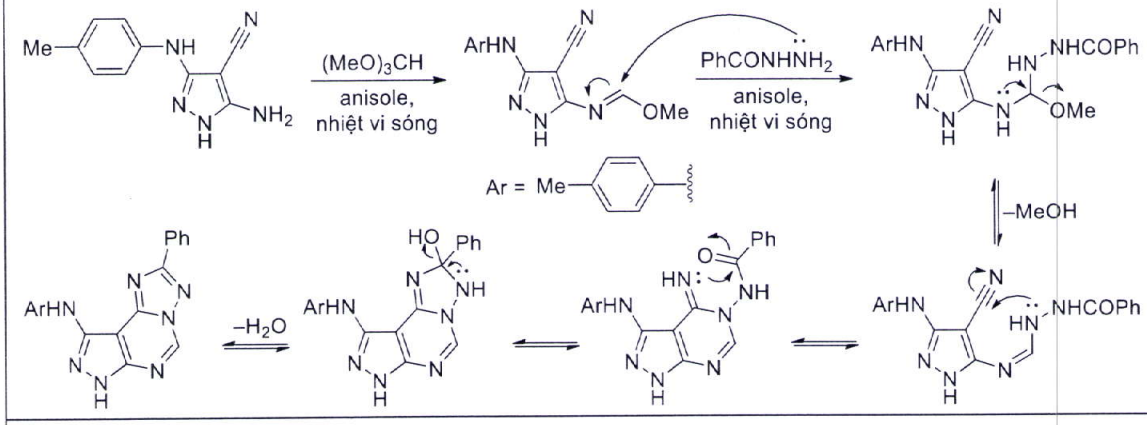


enolate được bền hóa

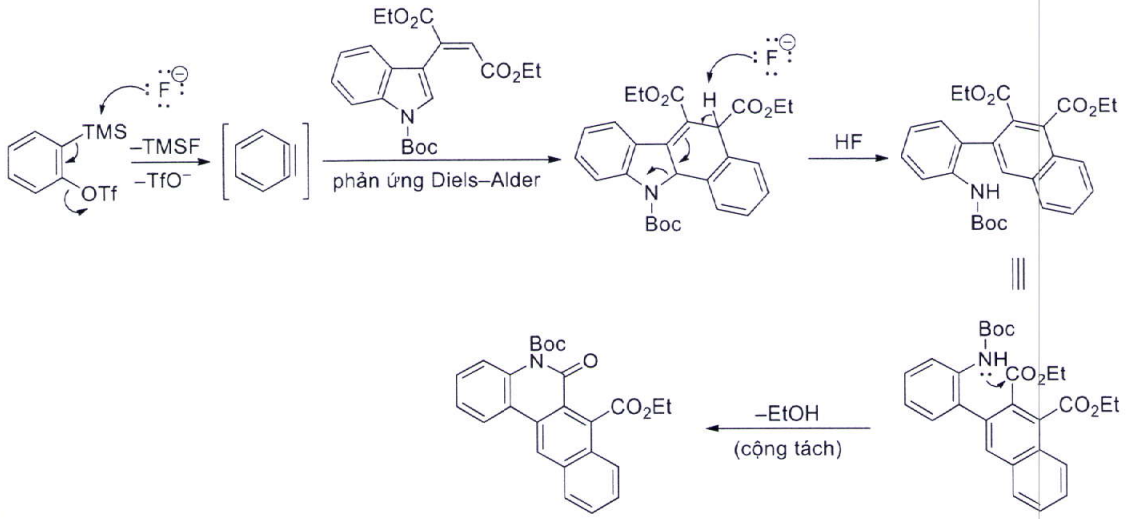
2.



3.

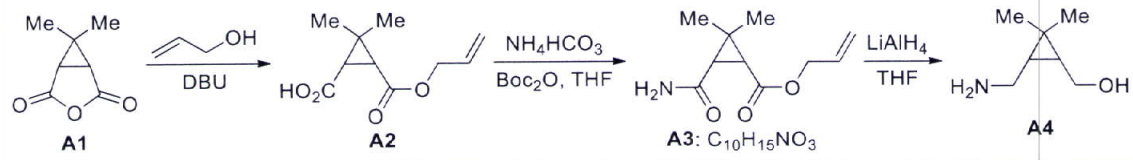


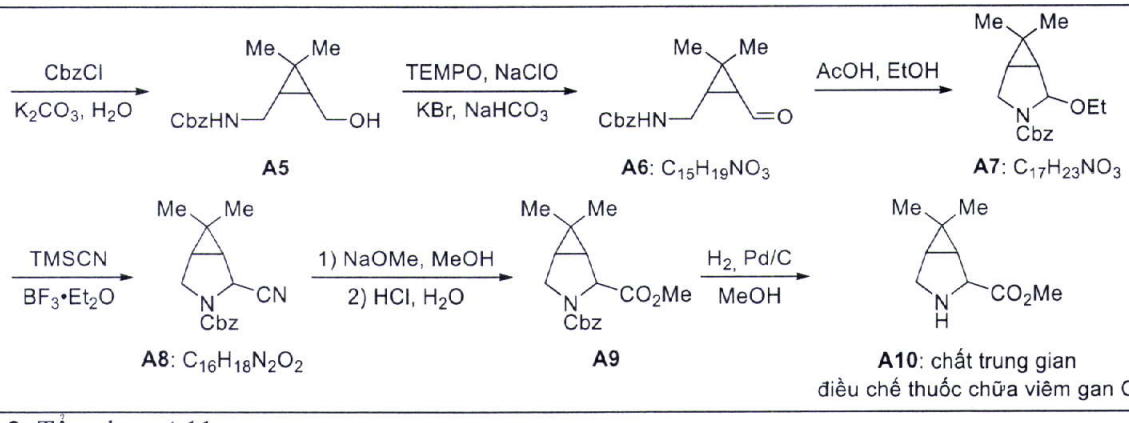
4.



III *(3,0 điểm)*

1.



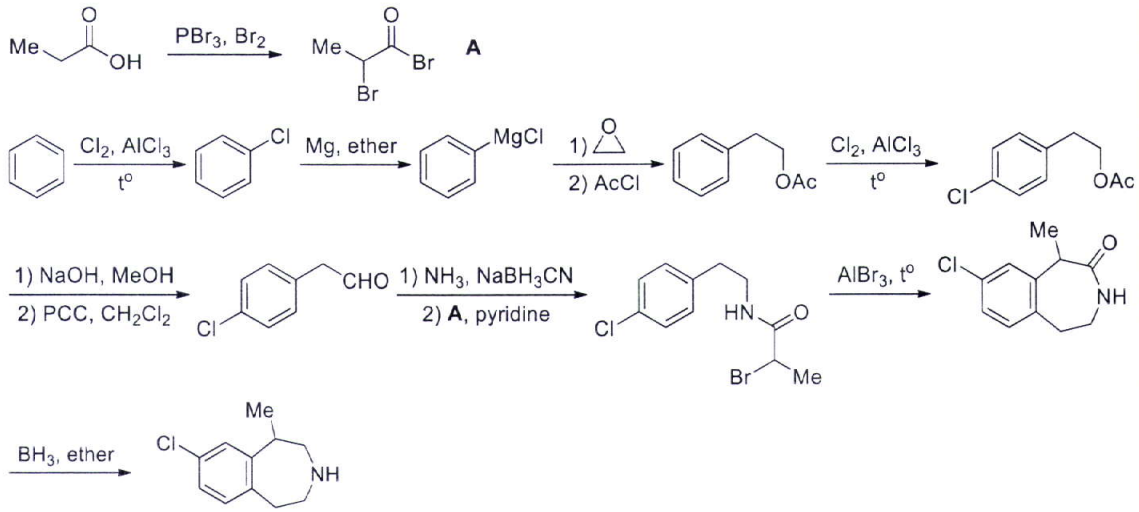


A5 **A6**: $C_{15}H_{19}NO_3$ **A7**: $C_{17}H_{23}NO_3$

A8: $C_{16}H_{18}N_2O_2$ **A9**

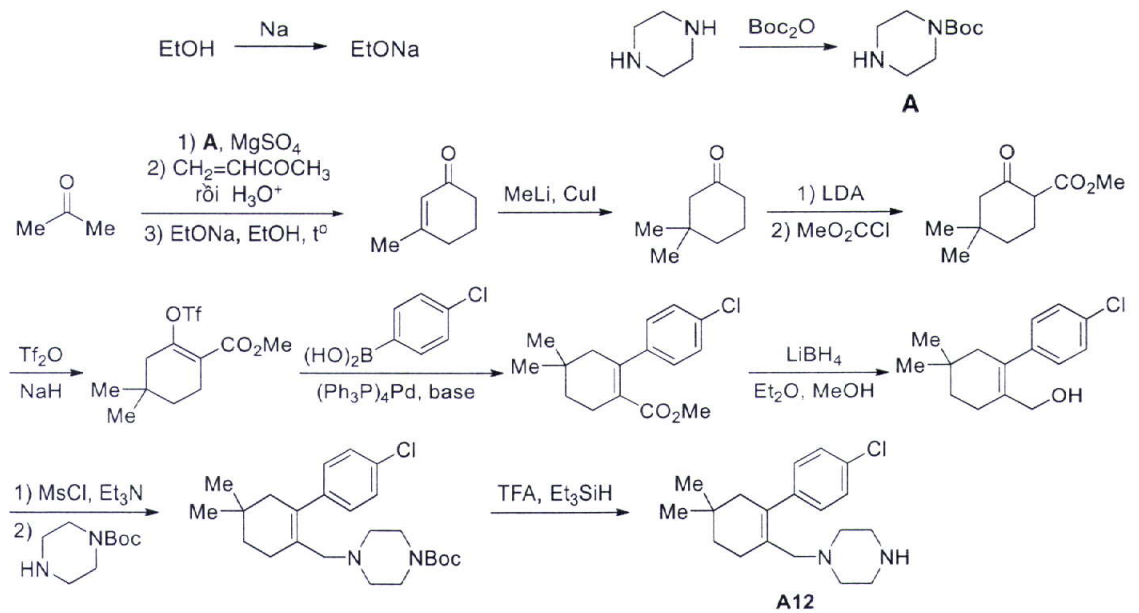
A10: chất trung gian điều chế thuốc chữa viêm gan C

2. Tổng hợp **A11**:



A11

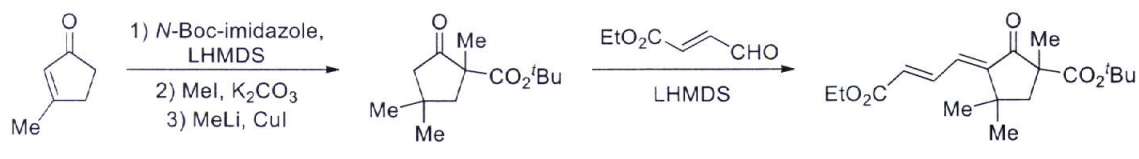
Tổng hợp **A12**:



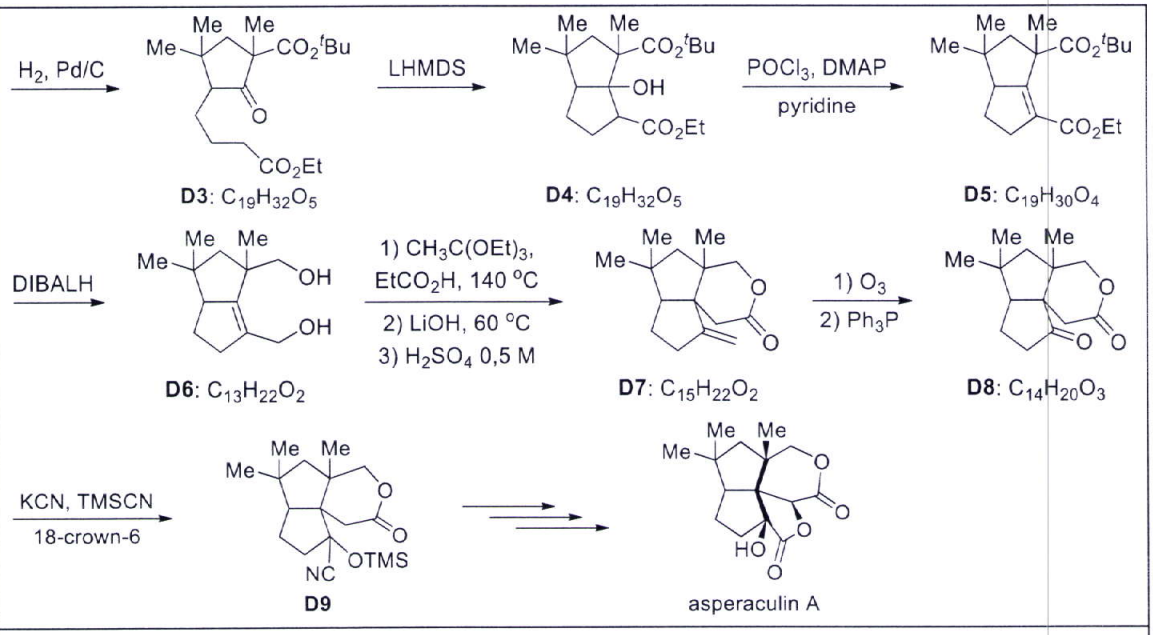
A12

IV *(4,0 điểm)*

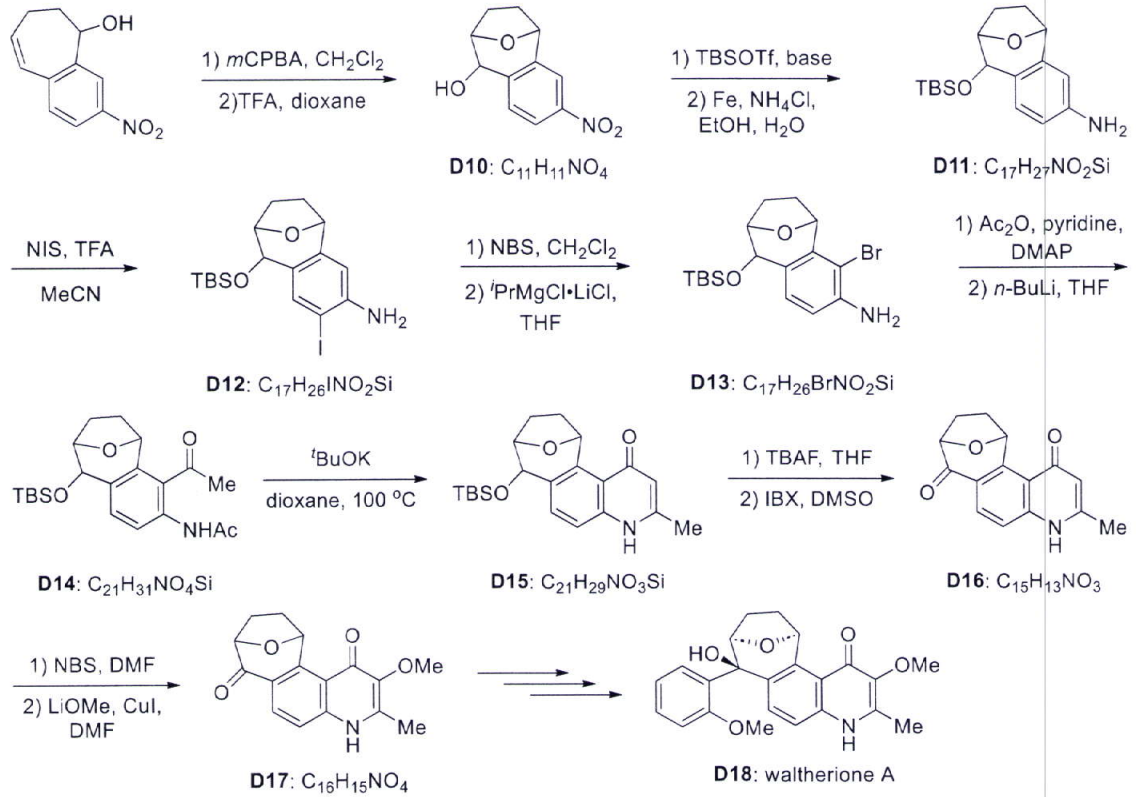
1.



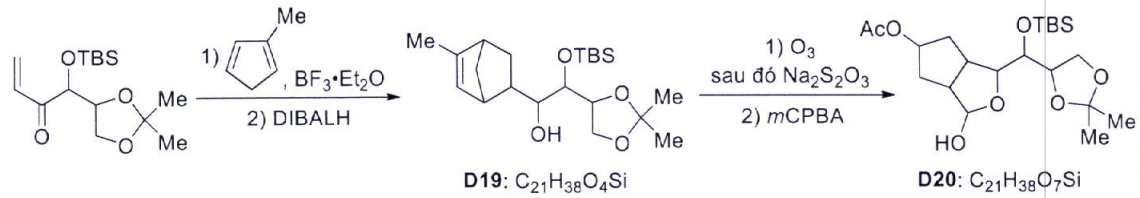
D1: $C_{13}H_{22}O_3$ **D2**: $C_{19}H_{28}O_5$

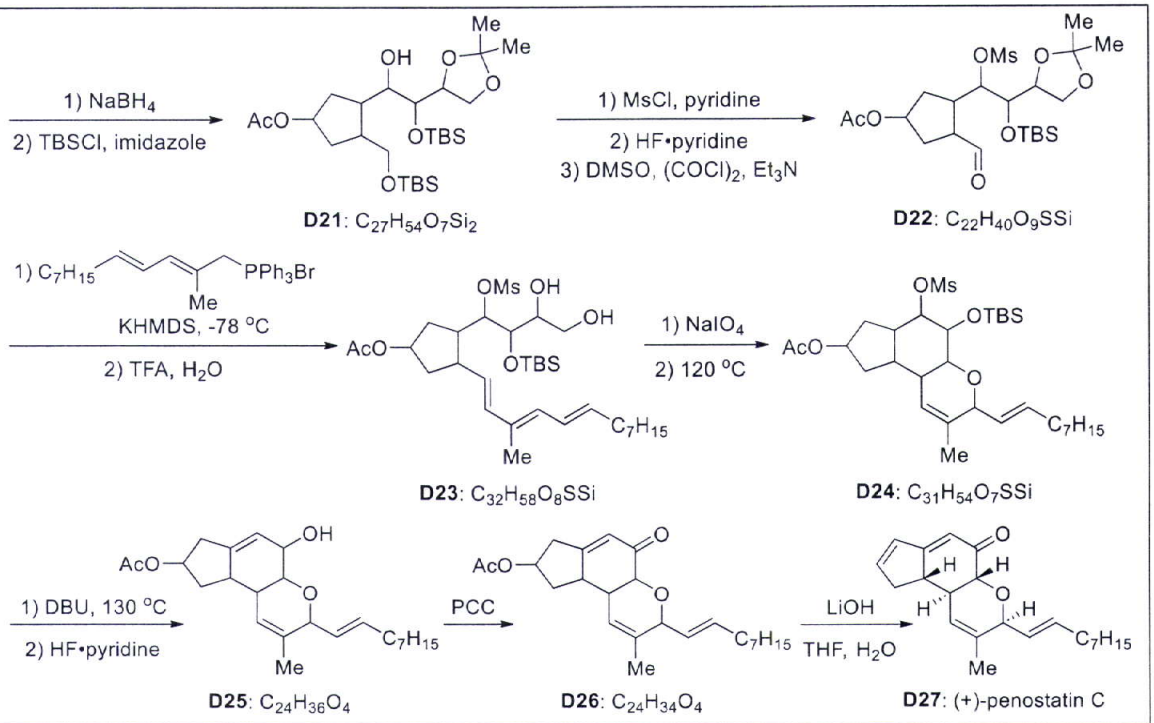


2.



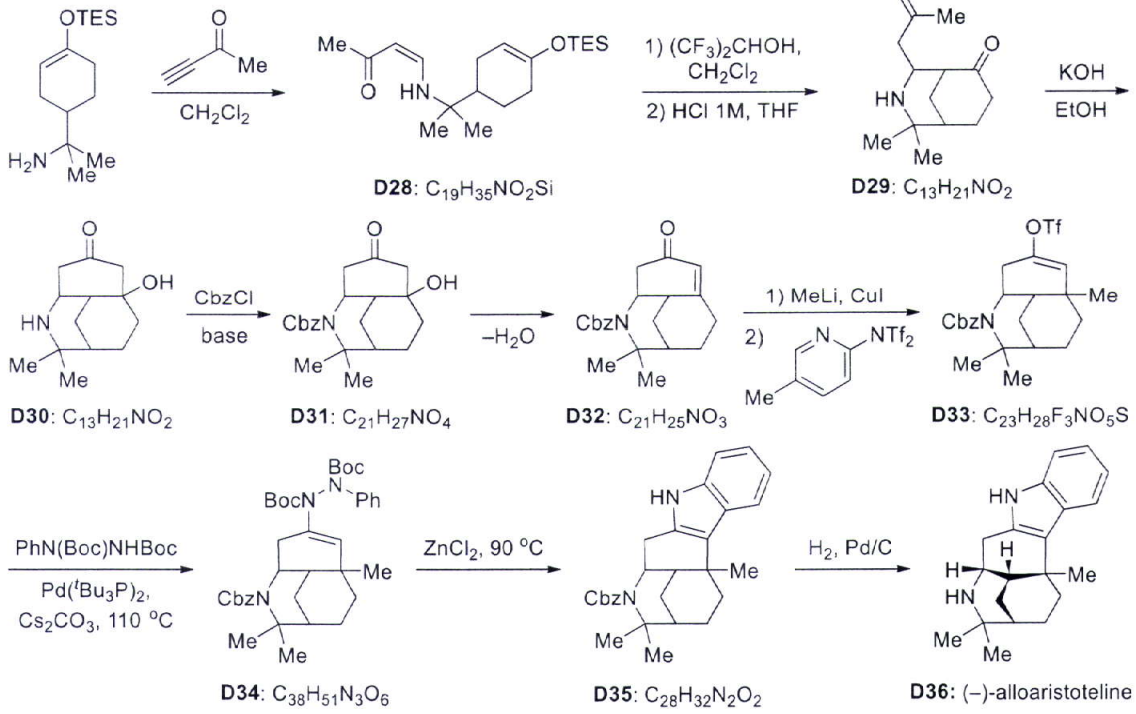
3. *Thí sinh có thể vẽ cấu tạo sản phẩm* **D20** *dưới dạng aldehyde/alcohol tự do.*





D21: $C_{27}H_{54}O_7Si_2$ **D22**: $C_{22}H_{40}O_9SSi$ **D23**: $C_{32}H_{58}O_8SSi$ **D24**: $C_{31}H_{54}O_7SSi$ **D25**: $C_{24}H_{36}O_4$ **D26**: $C_{24}H_{34}O_4$ **D27**: (+)-penostatin C

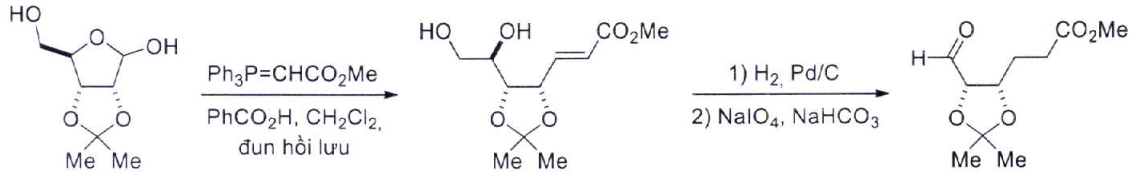
4.



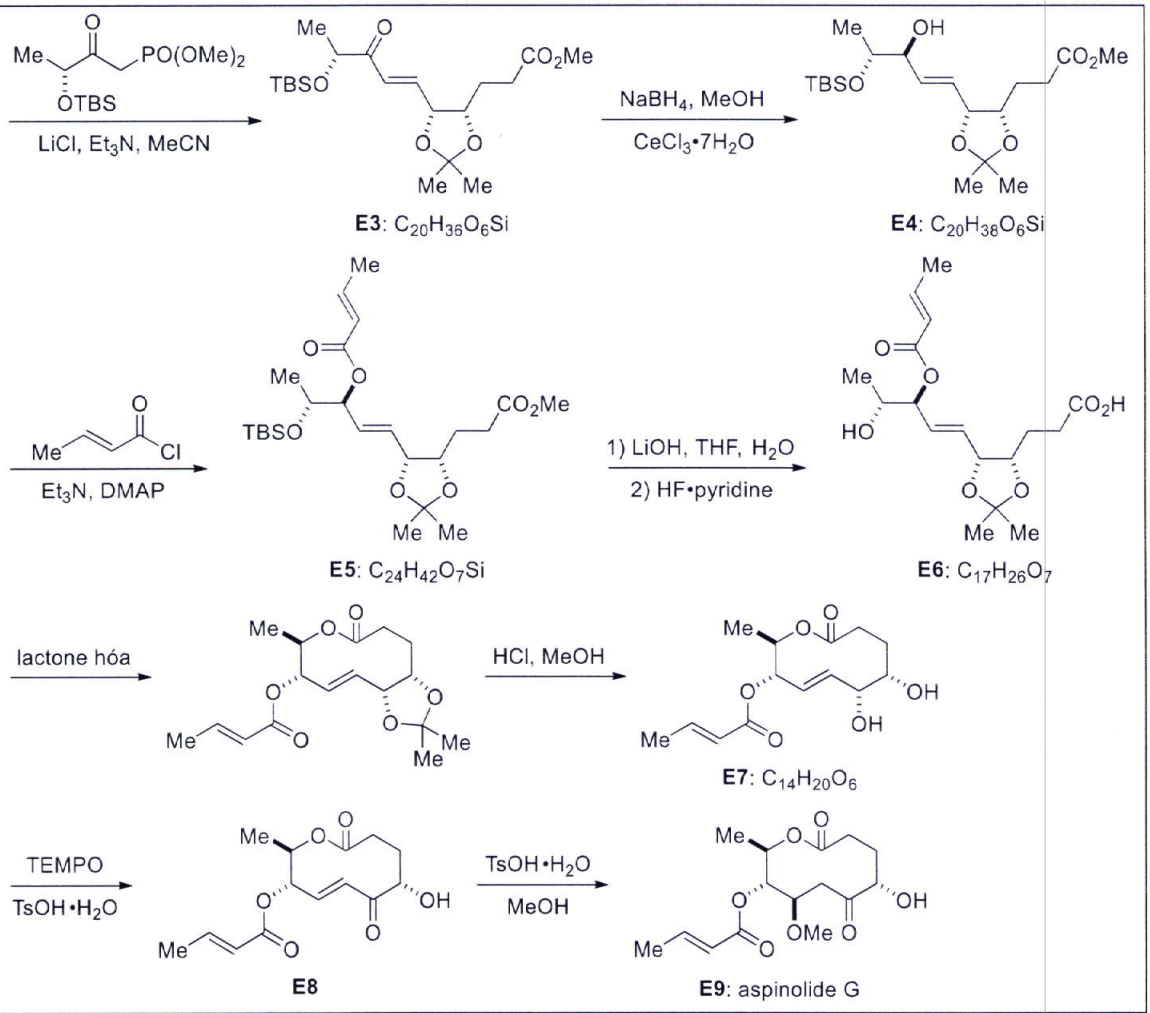
D28: $C_{19}H_{35}NO_2Si$ **D29**: $C_{13}H_{21}NO_2$ **D30**: $C_{13}H_{21}NO_2$ **D31**: $C_{21}H_{27}NO_4$ **D32**: $C_{21}H_{25}NO_3$ **D33**: $C_{23}H_{28}F_3NO_5S$ **D34**: $C_{38}H_{51}N_3O_6$ **D35**: $C_{28}H_{32}N_2O_2$ **D36**: (–)-alloaristoteline

V *(2,5 điểm)*

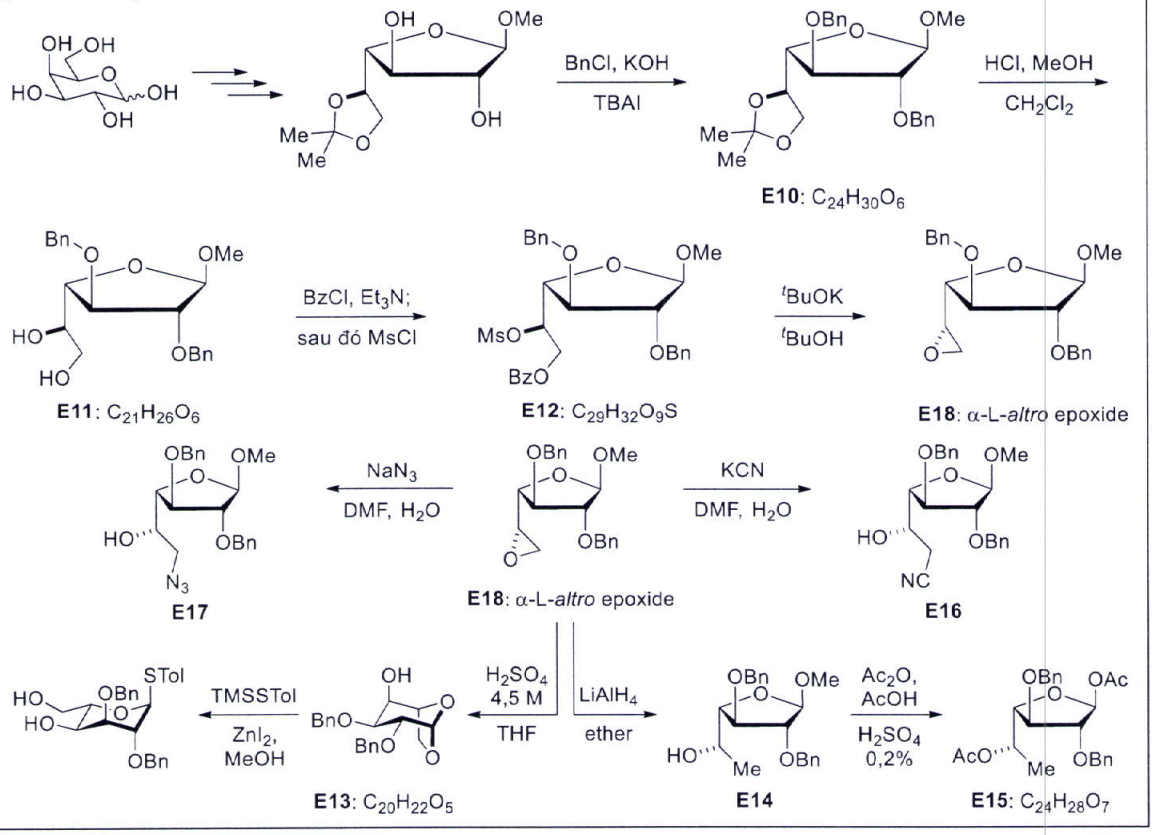
1. *Cấu trúc lập thể để minh họa đặc trưng cấu trúc của đường. Thí sinh chỉ cần vẽ* ***cấu tạo*** *sản phẩm theo yêu cầu của đề bài.*



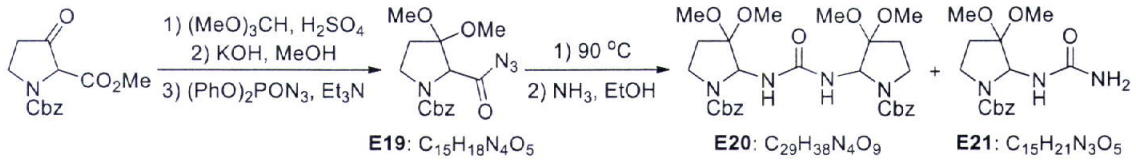
E1: $C_{11}H_{18}O_6$ **E2**: $C_{10}H_{16}O_5$

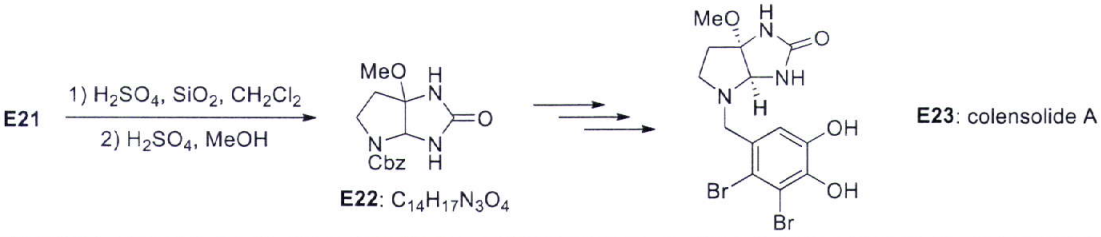


2. *Cấu trúc lập thể để minh họa đặc trưng cấu trúc của đường. Thí sinh chỉ cần vẽ* ***cấu tạo*** *sản phẩm theo yêu cầu của đề bài.*



3.





VI *(5,0 điểm)*

1.a)

Xét 2 nửa phản ứng khử:

$Mn^{3+} + e \longrightarrow Mn^{2+}$ (1) $\Delta G_1^o = -1 \times F \times 1,50$

$MnO_2 + e + 4H^+ \longrightarrow Mn^{3+} + 2H_2O$ (2) $\Delta G_2^o = -1 \times F \times 0,95$

Xét phản ứng phân hủy Mn^{3+}, là tổ hợp của (1) – (2):

$2Mn^{3+} + 2H_2O \longrightarrow Mn^{2+} + MnO_2 + 4H^+$ $\Delta G^o = -1 \times F \times (1,50 - 0,95) < 0$

Phản ứng trên có $\Delta G^o < 0$ nên Mn^{3+} không bền trong môi trường acid (có thể bị phân hủy tạo thành Mn^{2+} và MnO_2).

1.b)

i) Tính toán để xác định công thức hóa học của **X**.

Gọi công thức của manganese oxide là: Mn_xO_y

Bảo toàn mol electron: $2 \times x \dfrac{0,2744}{54,9x + 16y} = 3 \times n_{KMnO_4} = 3 \times 0,1 \times 0,024 = 7,2 \times 10^{-3}$

=> x = 3, y = 4 => **X: Mn_3O_4**

ii) Phương trình hóa học các phản ứng xảy ra:

$2Mn_xO_y + 2xH_2SO_4 + (2y - 2x)H_2O_2 \longrightarrow 2xMnSO_4 + (2y - 2x)O_2 + 2yH_2O$ (1)

Hoặc $Mn_3O_4 + 3H_2SO_4 + H_2O_2 \longrightarrow 3MnSO_4 + O_2 + 4H_2O$

$ZnO + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2O$ (2)

$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$ (3)

$3MnSO_4 + 2KMnO_4 + 2H_2O \longrightarrow 5MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$ (4)

- Vai trò của ZnO: Trung hòa lượng acid H_2SO_4 sinh ra, tạo môi trường acid yếu, thuận lợi cho quá trình oxi hóa Mn^{2+} bằng $KMnO_4$ để tạo MnO_2.

1.c) **X1: $Mn(OAc)_2$** **X2: Mn_2O_3** **X3: $Mn(NO_3)_2$**

X4: MnO_2 **X5: $MnPO_4$**

Phương trình phản ứng:

$Mn_3O_4 + 2HOAc(loãng) \longrightarrow Mn(OAc)_2 + Mn_2O_3 + H_2O$

$Mn_3O_4 + 4HNO_3(loãng) \longrightarrow 2Mn(NO_3)_2 + MnO_2 + 2H_2O$

$3Mn_3O_4 + HNO_3 + 9H_3PO_4 \longrightarrow 9MnPO_4\downarrow + NO + 14H_2O$

1.d)

i) Xác định các chất từ **Y1** đến **Y6**.

Y1: $[Mn_2(CO)_{10}]$ **Y2: $[Mn(CO)_5Br]$**

Y4: $Na[Mn(CO)_5]$ **Y5: $Na_3[Mn(CO)_4]$**

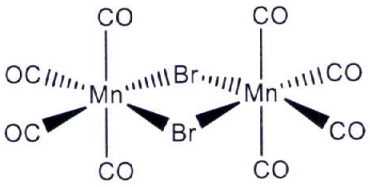
Y3 có công thức $Mn_x(CO)_yBr_z$

$$M_{Y3} = \frac{54,9x}{0,2224} = 246,8x$$

Với x = 1 => y = 4, z = 1 => **Y3**: $[Mn(CO)_4Br]_n$

Vẽ cấu trúc của **Y3**:

Trong đơn vị **[Mn(CO)$_4$Br]**, Mn có 16 electron nên thiếu 2 electron, để thỏa mãn quy tắc 18 electron nên phải đime qua cầu Br^- ⇒ **Y3 : [Mn(CO)$_4$Br]$_2$**



Chú ý: Nếu thí sinh vẽ cấu trúc trimer, tetramer ... qua cầu Br^- vẫn cho đủ điểm.

Nếu thí sinh vẽ cấu trúc trimer, tetramer ... qua liên kết Mn-Mn thì không cho điểm.

Y6 có công thức $Mn_x(CO)_yH_tNa_u$

$$M_{Y6} = \frac{54,9x}{0,3270} = 167,9x$$

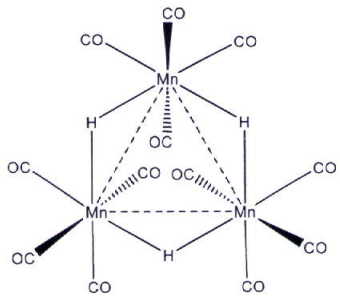
Với x = 1 => y = 4, t = 1, u = 0 => **Y6** : $[HMn(CO)_4]_n$

Trong đơn vị **[HMn(CO)$_4$]**, Mn có 16 electron ⇒ mỗi Mn phải tạo 2 liên kết Mn-Mn để thỏa mãn 18 electron. Xung quanh Mn có 5 phối tử ⇒có 1 phối tử là cầu nối để thỏa mãn số phối trí là 6 (bát diện).

- Nếu CO là phối tử cầu nối ⇒có 3 loại CO (vị trí *trans* với CO đầu mút, CO cầu nối và H) ⇒loại.
- Nếu H là phối tử cầu nối ⇒có 2 loại CO (vị trí *trans* với CO đầu mút và H cầu nối) ⇒thỏa mãn.

Y6 : [HMn(CO)$_4$]$_3$

Vẽ cấu trúc của **Y6**.



Chú ý: Nếu thí sinh vẽ cấu trúc tetramer và đảm bảo chứa cầu nối H vẫn cho đủ điểm.

ii) Viết ptpư điều chế chất **Y1**, **Y6**:

$$2MnI_2 + 2ZnEt_2 + 10CO \xrightarrow{THF} Mn_2(CO)_{10} + 2ZnI_2 + 2C_4H_{10}$$

Nếu thí sinh viết phương trình phản ứng:

$$2MnI_2 + ZnEt_2 + 10CO \xrightarrow{THF} Mn_2(CO)_{10} + ZnI_2 + 2C_2H_5I$$

thì trừ 0,125 điểm.

$$3[Mn(CO)_4]^{3-} + 9H^+ \longrightarrow [HMn(CO)_4]_3 + 3H_2$$

2.a) Sau một thời gian điện phân, điện cực Cu (A) có khối lượng tăng lên.

Giải thích:

Ở điện cực anode (+): $Cu\ (r) \rightarrow Cu^{2+}(dd) + 2e$

Ở điện cực cathode (–): $Cu^{2+}(dd) + 2e \rightarrow Cu(r)$

	2.b) Giá trị pH của dung dịch $CuSO_4$ không thay đổi trong quá trình điện phân, vì: *i*) không có quá trình nước điện phân ở hai điện cực; *ii*) nồng độ Cu^{2+} trong dung dịch không đổi do sinh ra ở anode và mất đi ở cathode.
	2.c) *i*) - Thêm vào dung dịch điện phân Na_2SO_4 rắn, lúc đầu làm tăng tốc độ điện phân, vì Na_2SO_4 phân li làm tăng nồng độ ion (Na^+, SO_4^{2-}) $\Rightarrow$ tăng độ dẫn điện $\Rightarrow$ tăng cường độ dòng điện (do tăng tốc độ trao đổi electron ở điện cực) $\Rightarrow$ tăng tốc độ điện phân. - Sau đó, nếu lượng Na_2SO_4 cho vào trở nên quá lớn, tốc độ điện phân có thể giảm do làm giảm sự khuếch tán của ion Cu^{2+} tới điện cực. *Chú ý: Thí sinh chỉ cần giải thích được một trong hai yếu tố ảnh hưởng trên.* *ii*) Khi giảm nồng độ $CuSO_4$ trong dung dịch điện phân làm giảm tốc độ điện phân vì làm giảm nồng độ các ion Cu^{2+}, SO_4^{2-} $\Rightarrow$ giảm độ dẫn điện $\Rightarrow$ giảm cường độ dòng điện.
	Tổng điểm toàn bài: 20,0 điểm