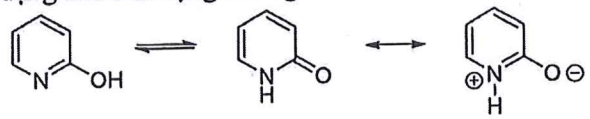
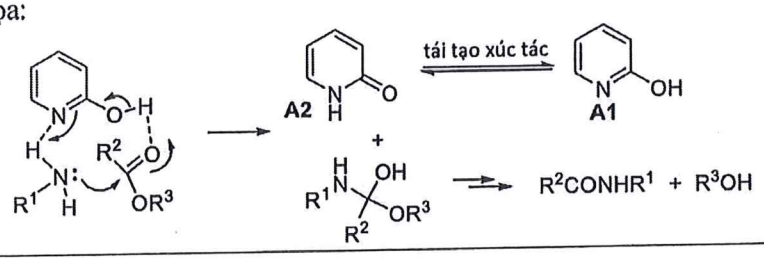
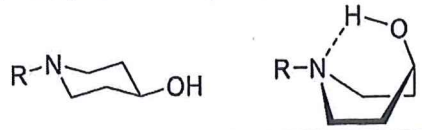
BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

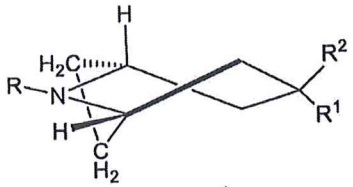
ĐÁP ÁN
Đề thi chính thức

KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA
TRUNG HỌC PHỔ THÔNG
NĂM HỌC 2024 – 2025

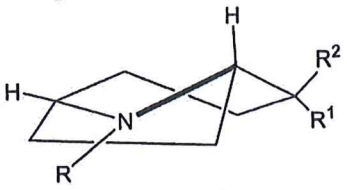
Môn: **Hóa học**
Ngày thi: 26/12/2024
Đáp án gồm 11 trang

Câu	Ý	Nội dung	Điểm
I (*3,5 điểm*)	1		**0,75**
		a) Tăng tính phân cực của dung môi, cân bằng dịch chuyển về phía **A2**. **Giải thích**: Tính phân cực **A2** của lớn hơn **A1**. **A2** có thể tồn tại ở hai dạng cấu trúc cộng hưởng chính **A2** và **A2'**.  A1 A2 A2' Cấu trúc cộng hưởng **A2'** (hình thành hệ thơm bền và lưỡng cực) giải thích cho tính phân cực lớn của **A2** (so với **A1**). Dung môi càng phân cực càng có xu hướng bền hóa **A2** hơn **A1**. Do đó, tăng tính phân cực của dung môi, cân bằng dịch chuyển về phía hình thành **A2**.	
		b) Nhóm chức -OH có thể đóng vai trò Bronsted acid để hoạt hóa nhóm C=O của ester (tăng tính electrophile). Nguyên tử N của vòng pyridine có thể đóng vai trò base. Cơ chế minh họa:  	
	2		**1,25**
		a) **B1** có thể tồn tại ở cả cấu dạng ghế, thuyền (và thuyền xoắn). Ở cấu dạng ghế, các nhóm thế (-R và -OH) đều định hướng equatorial để tránh tương tác 1,3-diaxidal. Ở cấu dạng thuyền, tồn tại liên kết hydrogen nội phân tử bền hóa nó. 	
		b) Việc đưa cầu nối $-CH_2CH_2-$ làm cho **B2** và **B3** có cấu dạng cố định hơn. +) Vòng piperidine tồn tại chủ yếu ở một cấu dạng ghế (*).  chiếm ưu thế sức căng lớn	

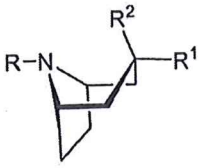
+) Vòng piperidine không có xu hướng tồn tại ở dạng thuyền xoắn (**) hoặc thuyền (***).



dạng thuyền xoắn
(sức căng vòng 5 lớn)

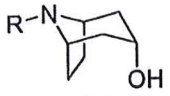


dạng thuyền xoắn
(sức căng vòng 5 lớn)

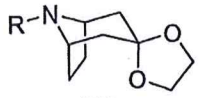


dạng thuyền kém bền
(không được bền hóa
bởi H-bond nữa)

Cấu dạng bền nhất của **B2** và **B3** là các dạng ghế sau:

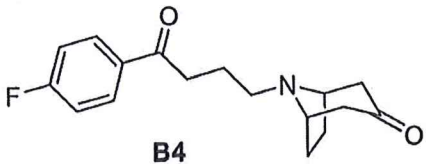


B2



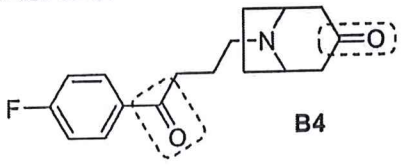
B3

c) *i*) công thức cấu tạo của **B4**.



B4

ii) Giải thích: Nhóm thế khác nhau của hai nhóm carbonyl gây hiệu ứng điện tử khác nhau.



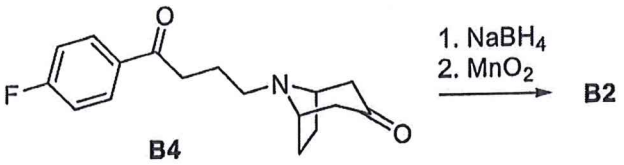
B4

2 nhóm alkyl gây +I

nhóm 4-F-C_6H_4- gây +C
nhóm alkyl gây +I

Do ảnh hưởng +C > +I nên carbonyl trong vòng piperidine có tính electrophile mạnh hơn nhóm carbonyl ở vị trí benzylic. Phản ứng bảo vệ ketal (cộng nucleophile) ưu tiên xảy ra ở tâm electrophile mạnh hơn.

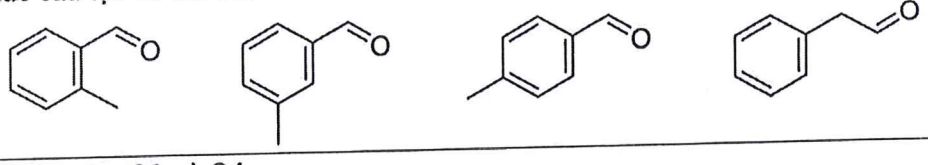
iii) Điều kiện chuyển hóa: 1. $NaBH_4$ hoặc $NaBH_3(OAc)_3$ hoặc $LiAlH_4$ (dư), 2. MnO_2.



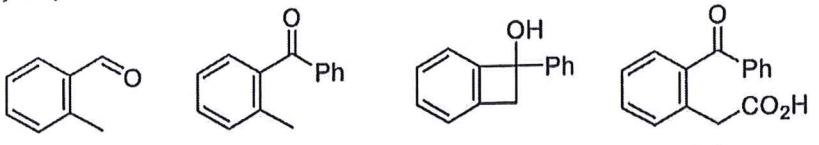
B4 → **B2**

3 **1,5**

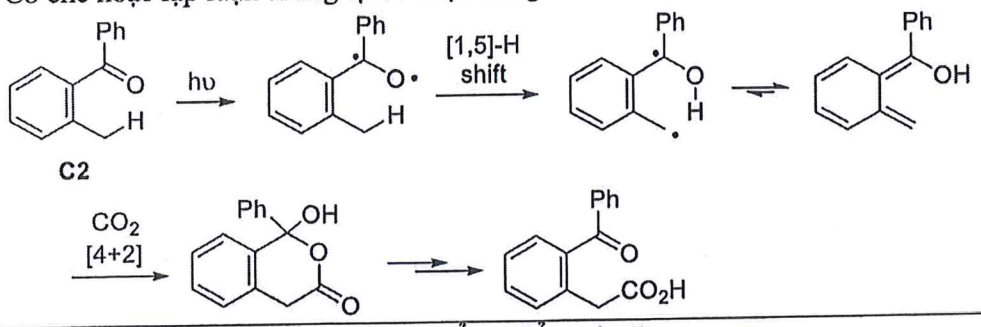
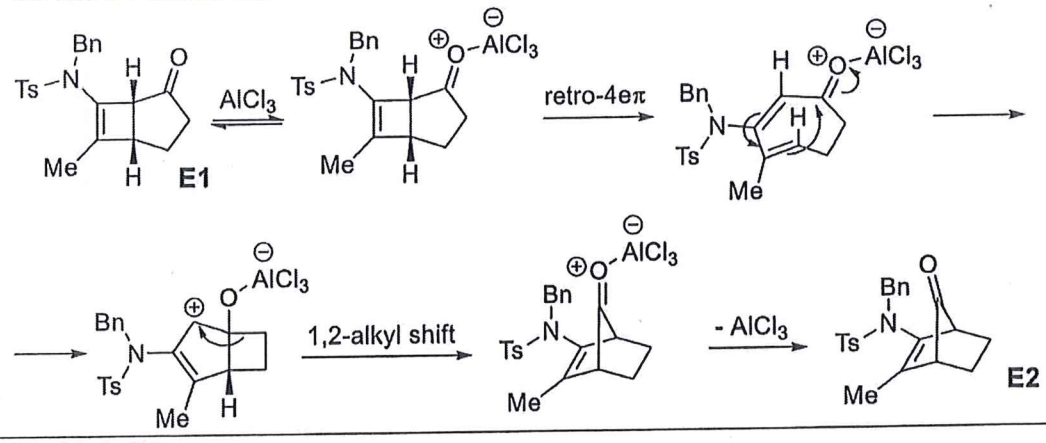
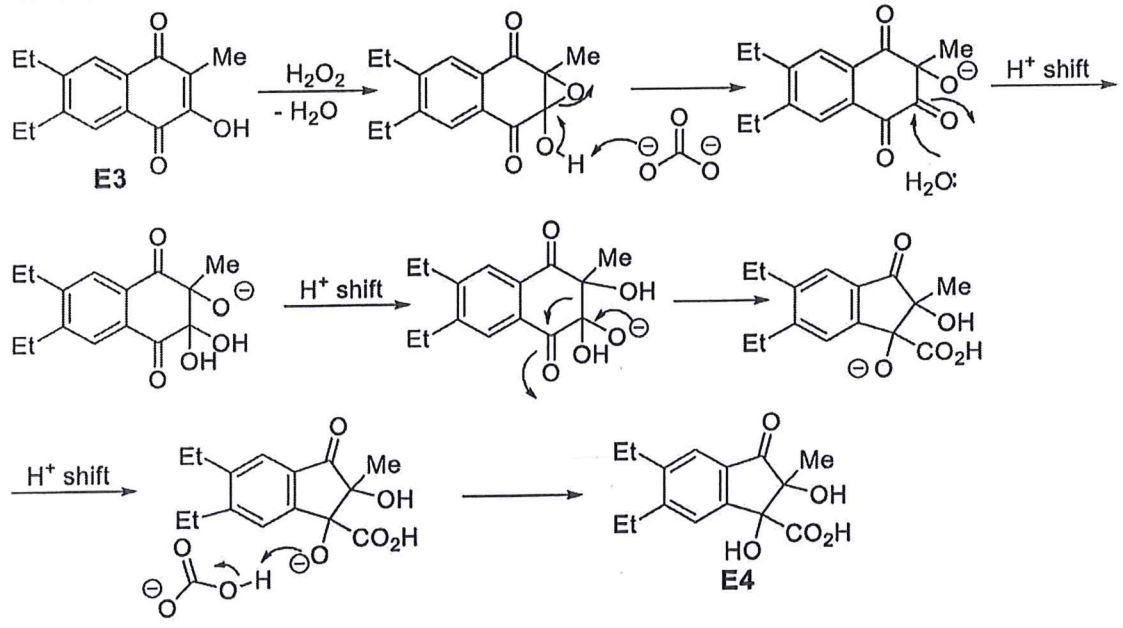
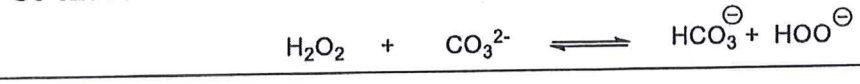
a) Dựa vào dữ kiện phổ hồng ngoại: => nhóm chức -CHO
Dựa vào dữ kiện phổ khối: PTK = 120 => CTPT: C_8H_8O hoặc $C_7H_4O_2$
C1 là dẫn xuất benzene nên CTPT đúng: C_8H_8O
Công thức cấu tạo có thể có:

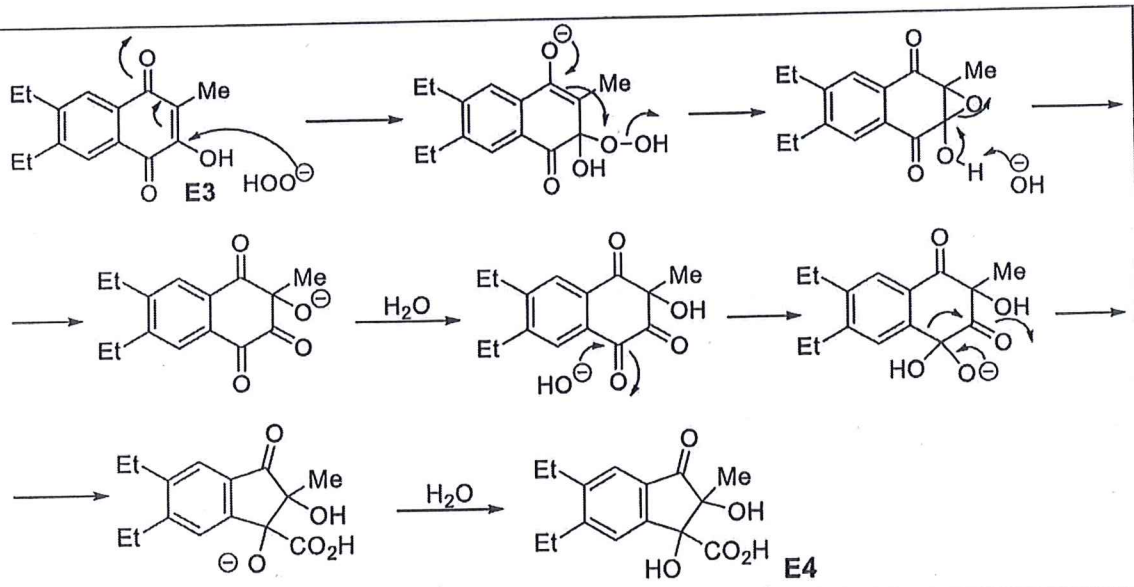


b) CTCT **C1**, **C2**, **C3** và **C4**:

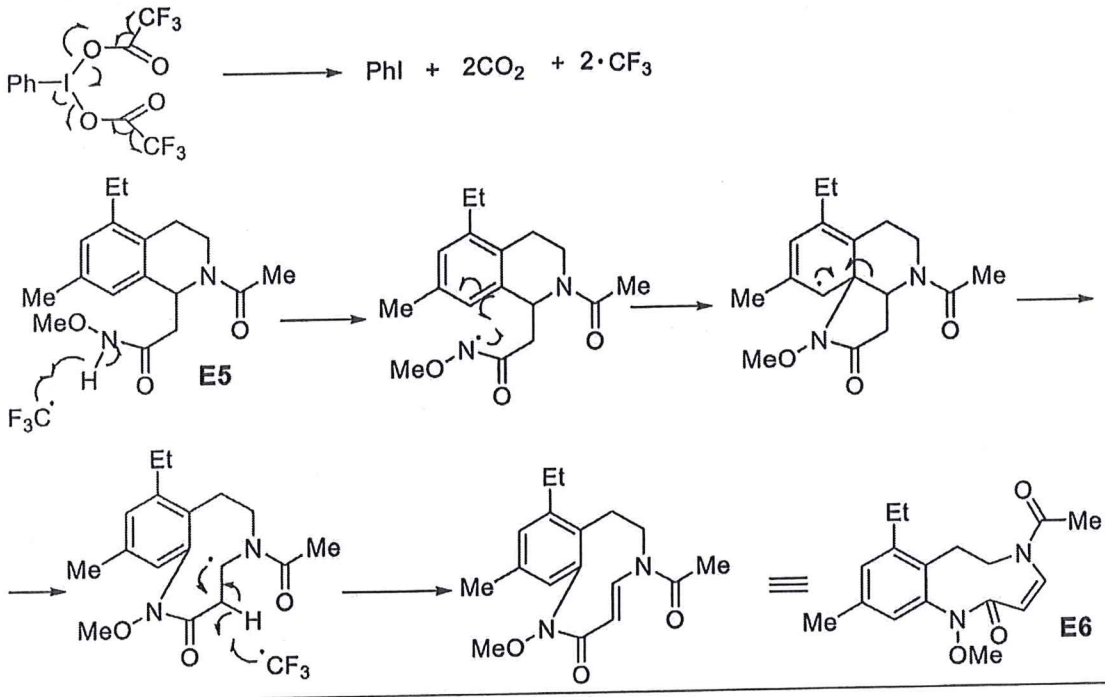


C1 **C2** **C3** **C4**

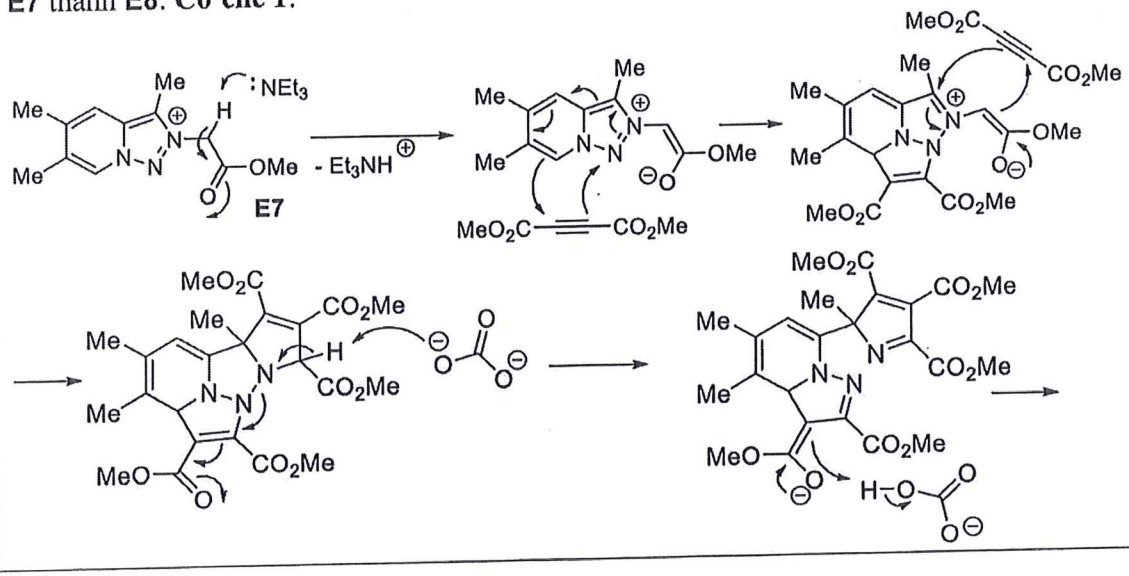
		Cơ chế hoặc lập luận tương tự để chọn đúng **C2**:  	
		Tổng điểm câu I	**3,5**
II *(2,0 điểm)*	**1**	**Cơ chế E1 thành E2:**  	**0,5**
	2	**E3** thành **E4** **Cơ chế 1:**  **Cơ chế 2:**  	**0,5**

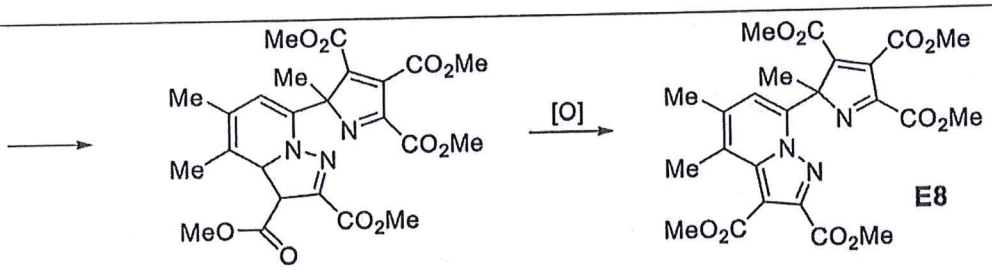


3 Cơ chế **E5** thành **E6**: **0,5**

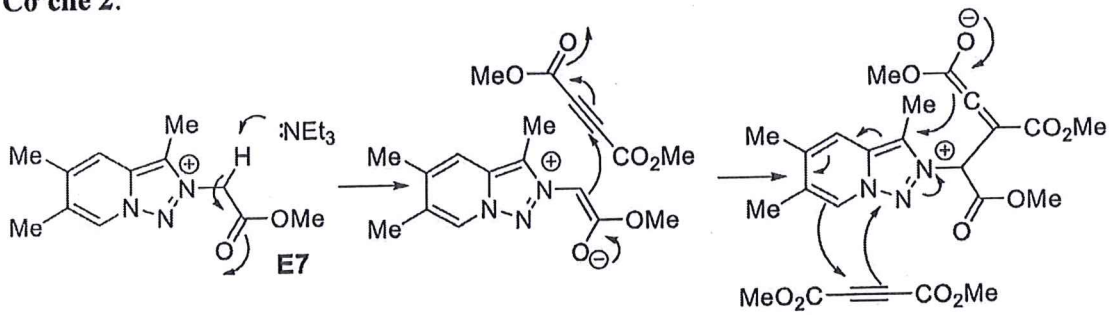


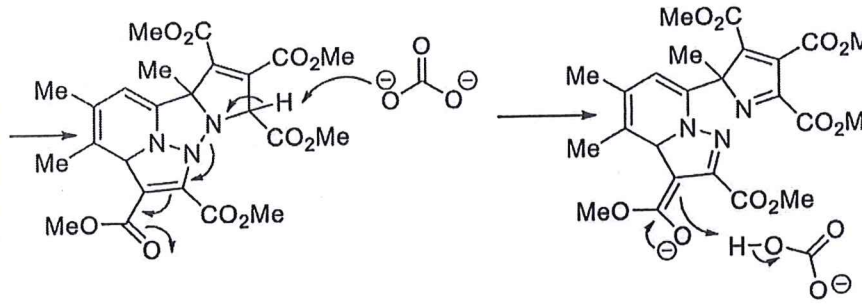
4 **E7** thành **E8**: **Cơ chế 1**: **0,5**

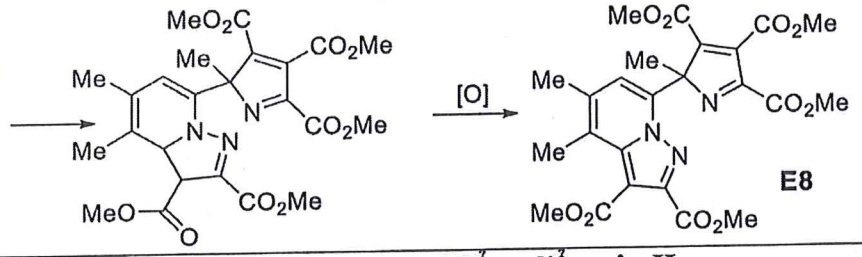




Cơ chế 2:

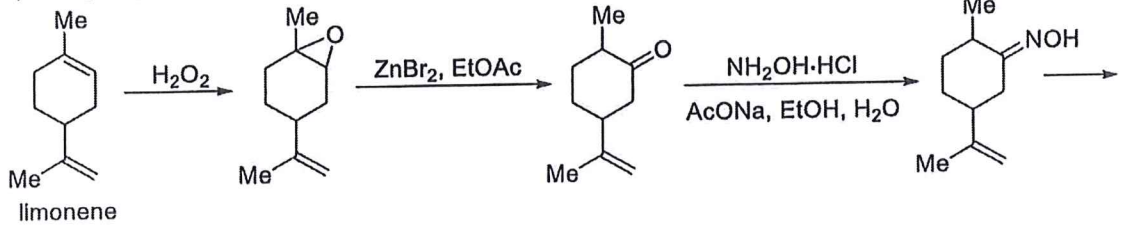


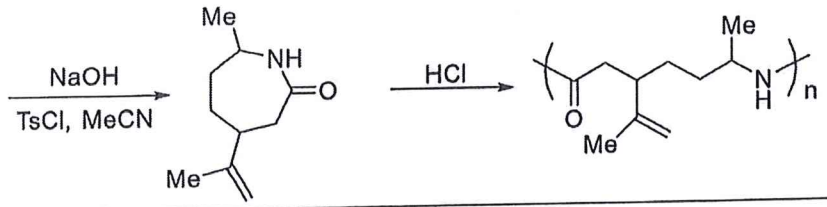




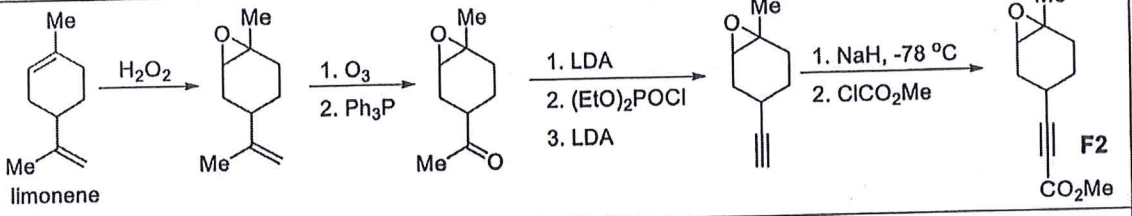
		Tổng điểm câu II	**2,0**
III (*4,0 điểm*)	**1**	**a) Đúng** **b) Sai** **c) Đúng** **d) Đúng**	**1,0**
	2		**1,0**

a) Tổng hợp **F1**:

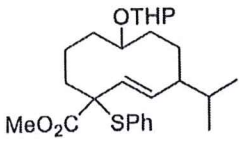




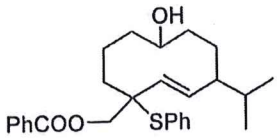
b) Tổng hợp **F2**:



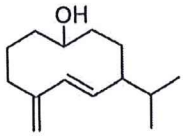
3 Cấu tạo các chất từ **G1** đến **G8** — **1,0**



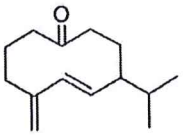
G1: $C_{26}H_{38}O_4S$



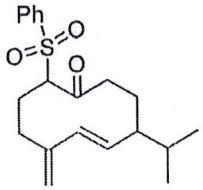
G2: $C_{27}H_{34}O_3S$



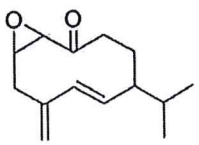
G3: $C_{14}H_{24}O$



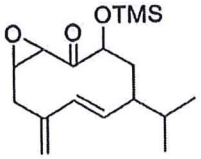
G4: $C_{14}H_{22}O$



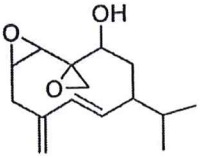
G5: $C_{20}H_{26}O_3S$



G6: $C_{14}H_{20}O_2$

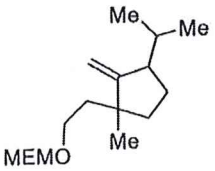


G7: $C_{17}H_{28}O_3Si$

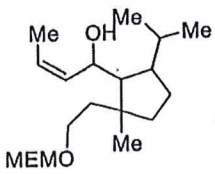


G8: $C_{15}H_{22}O_3$

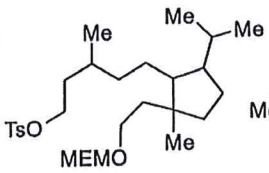
4 Cấu tạo các chất **H1** đến **H8** — **1,0**



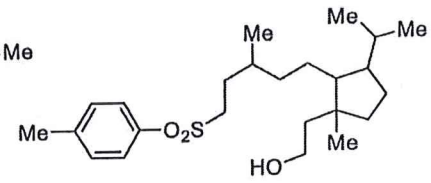
H1: $C_{16}H_{30}O_3$



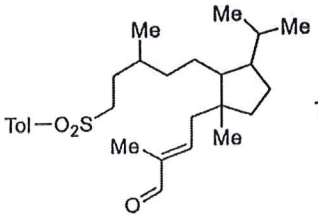
H2: $C_{19}H_{36}O_4$



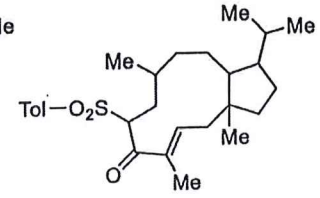
H3: $C_{28}H_{48}O_6S$



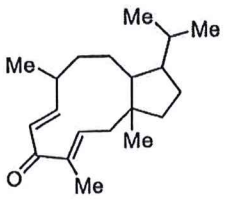
H4: $C_{24}H_{40}O_3S$



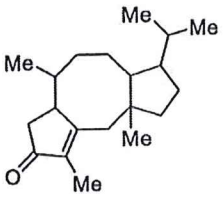
H6: $C_{27}H_{42}O_3S$



H7: $C_{27}H_{40}O_3S$



H8: $C_{20}H_{32}O$

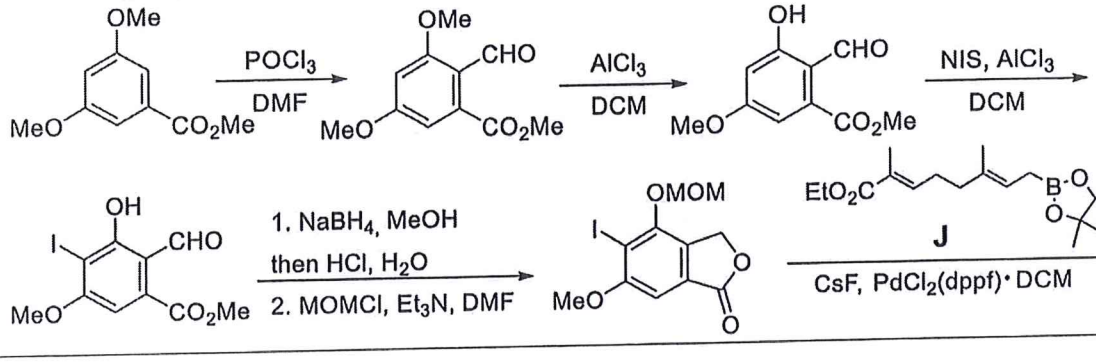


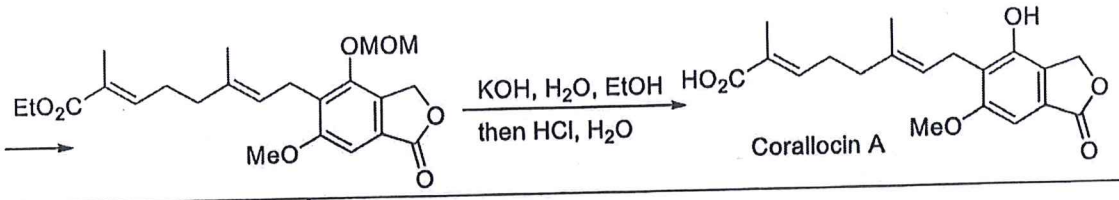
H9: $C_{20}H_{32}O$

Tổng điểm câu III — **4,0**

IV (*3,0 điểm*)

1 Sơ đồ tổng hợp Corallocin A — **0,5**

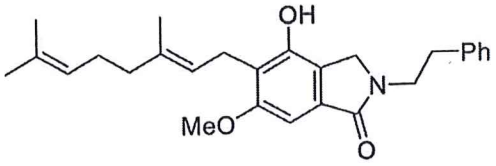




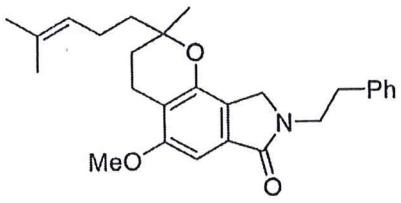
2 Cấu tạo các chất từ **K1** đến **K4**: **0,5**



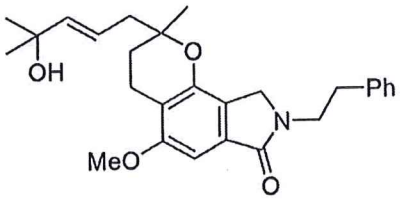
K1: $C_{29}H_{39}NO_2Si$



K2: $C_{27}H_{33}NO_3$



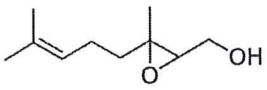
K3: $C_{27}H_{33}NO_3$



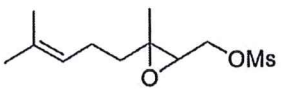
K4: $C_{27}H_{33}NO_4$

3 **2,0**

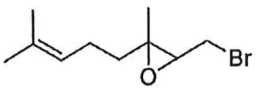
a) Cấu tạo các chất **L1** đến **L4**:



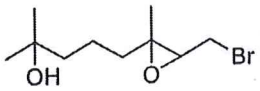
L1



L2

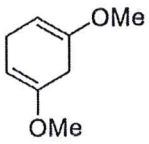


L3

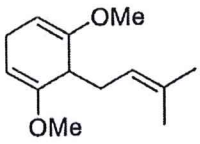


L4

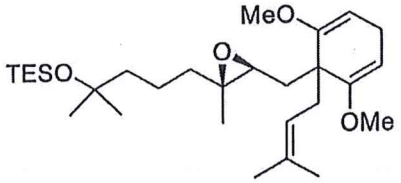
b) Cấu tạo các chất từ **M1** đến **M13**:



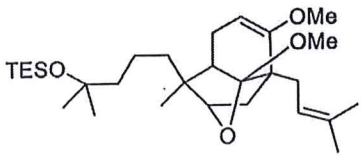
M1



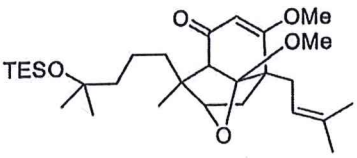
M2: $C_{13}H_{20}O_2$



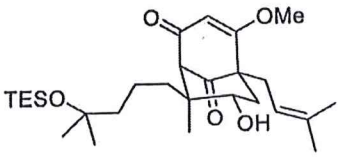
M3: $C_{29}H_{52}O_4Si$



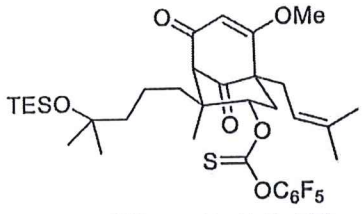
M4: $C_{29}H_{52}O_4Si$



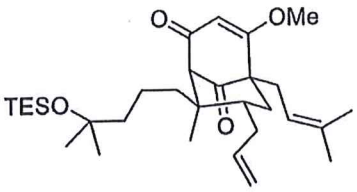
M5: $C_{29}H_{50}O_5Si$



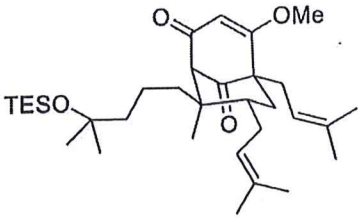
M7: $C_{28}H_{48}O_5Si$



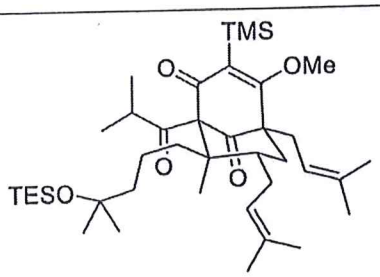
M8: $C_{35}H_{47}F_5O_6SSi$



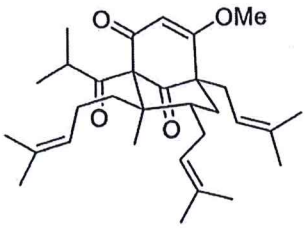
M9: $C_{31}H_{52}O_4Si$



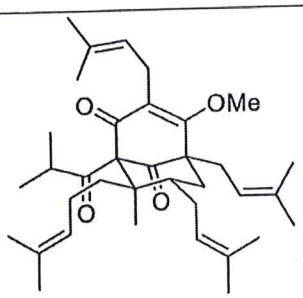
M10: $C_{33}H_{56}O_4Si$



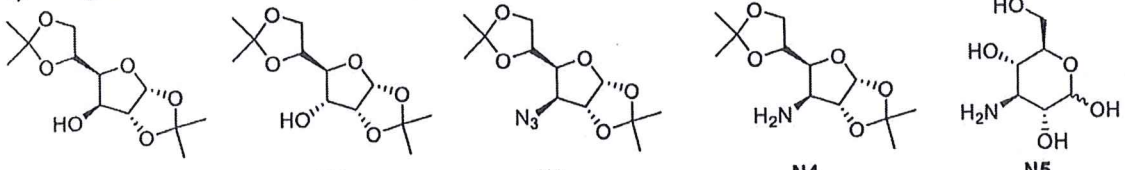
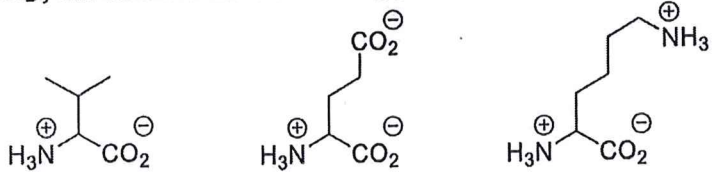
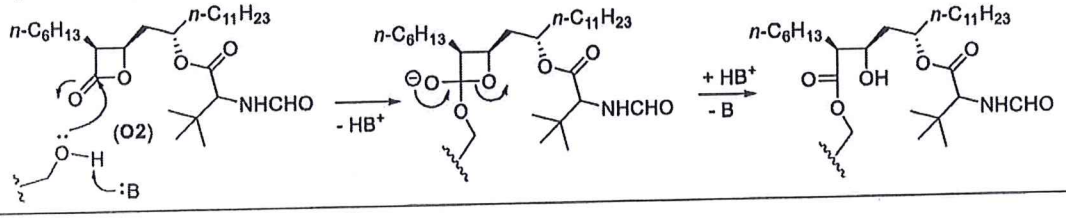
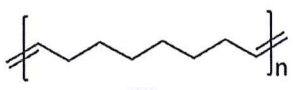
M11: $C_{40}H_{70}O_5Si_2$

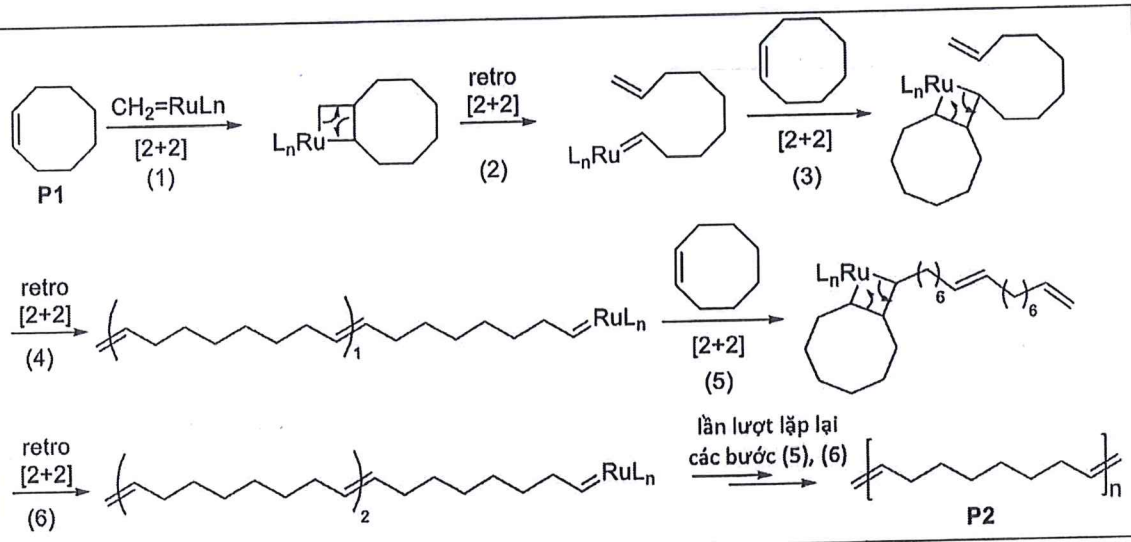


M12: $C_{31}H_{46}O_4$

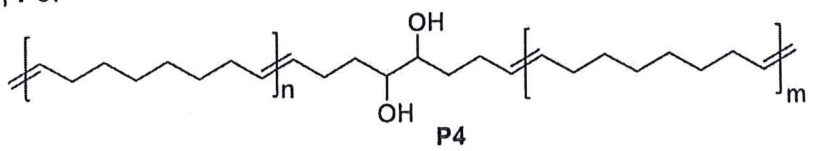


M13: $C_{36}H_{54}O_4$

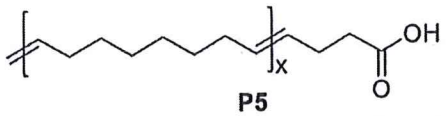
		Tổng điểm câu IV	**3,0**
V *(3,5 điểm)*	**1**		**1,0**
		a) Công thức cấu trúc **N1** đến **N5**. *(5 x 1/8 điểm)*  **N1** **N2** **N3** **N4** **N5**	
		b) **N1** và **N2** là đồng phân epimer (hoặc đồng phân dia).	
		c) Đảo nghịch cấu hình ở C^3 của **N1**, sử dụng phản ứng S_N2. Các lựa chọn minh họa: +) Mitsunobue: 1. AcOH, $EtO_2C\text{-}N{=}N\text{-}CO_2Et$, Ph_3P ; 2. MeONa, MeOH. +) 1. TsCl, pyridine; 2. KOH aq.	
	2		**1,25**
		a) Ở pH 7,4: nhóm $-NH_3^+$ không phân li và tồn tại ở dạng $-NH_3^+$; nhóm $-CO_2H$ phân li và tồn tại ở dạng $-CO_2^-$; các nhóm chức khác không phân li.  valine glutamic acid lysine	
		b) Ở pH 7,4: **O1** tồn tại ở dạng carboxylate  **O1** tạo liên kết ion với hợp phần dương điện của protein. Đơn vị amino acid mang điện tích dương ở mạch nhánh ở pH 7,4 là Lys (xem câu a)	
		c) **O2** đóng vai trò là tác nhân electrophile (vòng β-lactone có tính electrophile mạnh nhất) 	
	3		**1,25**
		a) CTCT **P2**:  **P2** Cơ chế:	



b) CTCT **P4**, **P5**:



P4



P5

c) Cần nồng độ **P6** thấp để khống chế động học của phản ứng, nhằm hạn chế phản ứng liên phân tử (phản ứng oligomer, phản ứng polimer hóa) và ưu tiên phản ứng nội phân tử (phản ứng đóng vòng).

Tổng điểm câu V **3,5**

VI (*4,0 điểm*) **1,0**

a) Khi duy trì **X** ở pH = 2 thì $h = 10^{-2}$ M và $[OH^-] = 10^{-12}$ M

- *Xét các dạng Cr(VI):* Vì $h = 10^{-2} >> K_a = 10^{-6,5}$ nên $[HCrO_4^-] >> [CrO_4^{2-}]$, bỏ qua nồng độ của CrO_4^{2-} so với $HCrO_4^-$

Xét cân bằng chính: $Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2HCrO_4^-$ $\quad K_2 = 10^{-1,64}$

[ ] $\quad (0,03 - x) \quad 2x$

$$K = \frac{4x^2}{0,03-x} = 10^{-1,64} \rightarrow x = 1,06\times10^{-2}\text{ M} \rightarrow [Cr_2O_7^{2-}] = 1,94\times10^{-2}\text{ M}$$

→ ở pH = 2, Cr(VI) tồn tại chủ yếu ở các dạng $Cr_2O_7^{2-}$ và $HCrO_4^-$.

- *Xét các dạng Cr(III):*

$$[Cr^{3+}] = C^0 \times \frac{h}{h+\beta_1^*} = 8,00\times10^{-3} \times \frac{10^{-2}}{10^{-2}+10^{-3,95}} = 7,91\times10^{-3}\text{ M}$$

$$[Cr(OH)^{2+}] = 8,88\times10^{-5}\text{ M}$$

Kiểm tra: $[Cr^{3+}]\times[OH^-]^3 = 3,77\times10^{-39} < K_s = 6,31\times10^{-31}$ → không có kết tủa $Cr(OH)_3$.

→ ở pH = 2, Cr^{3+} là chủ yếu, các dạng $Cr(OH)^{2+}$ và $Cr(OH)_4^-$ không đáng kể.

- Áp dụng phương trình Nernst cho bán phản ứng: $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$

$$E = 1,33 + \frac{0,0592}{6}\lg\frac{1,94\times10^{-2}\times(10^{-2})^{14}}{(7,91\times10^{-3})^2} = 1,078\text{ V}$$

b) Khi duy trì **X** ở pH = 14 thì $h = 10^{-14}$ M và $[OH^-] = 1$ M

- *Với dạng các dạng Cr(VI):* Vì $h = 10^{-14} << K_a = 10^{-6,5}$ nên $[HCrO_4^-] << [CrO_4^{2-}]$, bỏ qua nồng độ của $HCrO_4^-$ so với CrO_4^{2-}.

Cân bằng chính (3): $Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \rightleftharpoons H_2O + 2CrO_4^{2-}$ $\quad K = K_1\times K_w^{-2} = 10^{13,36}$

Vì K rất lớn → phản ứng coi như hoàn toàn. Ở điều kiện này, Cr(VI) tồn tại chủ yếu dạng CrO_4^{2-} 0,06 M; OH^- 1 M (cố định).

- *Với dạng các dạng Cr(III):* Vì môi trường base mạnh nên có phản ứng sau:

(1) $Cr^{3+} + 3OH^- \rightarrow Cr(OH)_3\downarrow$ $\quad K_s^{-1} = 10^{30,20}$

(2) $Cr(OH)_3 + OH^- \rightarrow Cr(OH)_4^-$ $\quad K = K_s^{-1} \times K_a = 10^{-0,30}$

→ $[Cr(OH)_4^-]_{max} = K/[OH^-] = 10^{-0,30} = 0,501$ M >> $8,00\times10^{-3}$ M nên kết tủa $Cr(OH)_3$ đã tan hoàn toàn. Cr^{3+} tồn tại chính ở dạng $Cr(OH)_4^-$. Phản ứng chính

(3) $Cr^{3+} + 4OH^- \rightarrow Cr(OH)_4^-$ $\quad K' = K_s^{-1} \times K = 10^{29,9}$

Vì K' rất lớn → phản ứng coi như hoàn toàn. Ở điều kiện này, Cr(III) tồn tại chủ yếu dạng $Cr(OH)_4^-$ 0,008 M; OH^- 1 M (cố định).

Thời điểm này, hệ tồn tại chính là CrO_4^{2-}; $Cr(OH)_4^-$; OH^-

- Xét cặp oxi hóa khử (*): $CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e \rightleftharpoons Cr(OH)_4^- + 4OH^-$ $\quad E^o = ?$

Cân bằng (*) được tổ hợp từ các quá trình sau:

1/2 x	(1) $2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$	$K_1^{-1} = 10^{14,64}$
1/2 x	(2) $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	$K_2 = 10^{1,33\times6/0,0592} = 10^{134,80}$
1 x	(3) $Cr^{3+} + 3OH^- \rightleftharpoons Cr(OH)_3$	$K_s^{-1} = 10^{30,20}$
1 x	(4) $Cr(OH)_3 + H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)_4^- + H^+$	$K_a = 10^{-14,30}$
7 x	(5) $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	$K_w = 10^{-14\times7}$

$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e \rightleftharpoons Cr(OH)_4^- + 4OH^-$ $\quad K = K_1^{-1/2} \times K_2^{1/2} \times K_s^{-1} \times K_a \times K_w^7 = 10^{-7,38}$

→ $E^o = -7,38\times0,0592/3 = -0,146$ V

Áp dụng phương trình Nernst cho bán phản ứng (*):

$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e \rightleftharpoons Cr(OH)_4^- + 4OH^-$

$$E = -0,146 + \frac{0,0592}{3}\lg\frac{0,06}{0,008\times1^4} = -0,129 \text{ V}$$

2 **1,0**

a) Đặt công thức X2 là Cr_aO_b : $M_{X2} = 94,66a$; với a = 3 ứng với công thức Cr_3O_8

X1: $Cr(OH)_3$ $\quad$ **X2**: Cr_3O_8 $(Cr^{V}_2Cr^{VI})O_8$

X3: $Cr_2(SO_4)_3$ $\quad$ **X4**: $H_2Cr_2O_7$

b) Kết tủa vàng là $BaCrO_4$, dung dịch lục nhạt là $Cr(OH)_6^{3-}$

Tổng số mol $CrO_4^{2-} = \dfrac{1,520+0,760}{253,3} = 9,00\times10^{-3}$ mol

$M_{X5} = \dfrac{1,571}{9\times10^{-3}} = 174,5$, vậy **X5** là $CrOCl_3$

Số oxi hóa của Cr trong **X5** là +5 phù hợp với tỉ lệ phản ứng tách $3Cr^{+5} \longrightarrow 2Cr^{+6} + Cr^{+3}$

Phản ứng

$2CrO_3 + 4SOCl_2 \longrightarrow 2CrOCl_3 + 3SO_2 + SO_2Cl_2$

$3CrOCl_3 + 16OH^- \longrightarrow 2CrO_4^{2-} + [Cr(OH)_6]^{3-} + 9Cl^- + 5H_2O$

$2[Cr(OH)_6]^{3-} + 3H_2O_2 \longrightarrow 2CrO_4^{2-} + 2OH^- + 8H_2O$

3 **2,0**

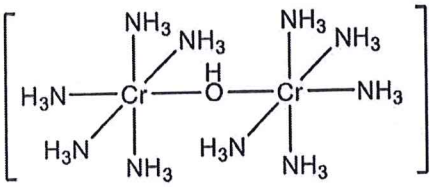
a) Số Cl^- ở cầu ngoại = $\dfrac{m_2}{m_1}.\dfrac{M_Y}{M_{AgCl}}$

Từ các phản ứng, dự đoán trừ **Y2**, các phức chất còn lại là phức chất Cr(III)

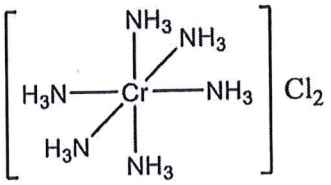
	Y1	**Y3**	**Y4**	**Y5**	**Y6**
%*m*Cr	22,20	21,85	23,11	21,36	22,96
%*m*Cl	37,89	29,83	31,56	14,58	47,02
Tỉ lệ Cl/Cr	5:2	2	2	1	3

M	468,5	238,0	225,0	243,4	226,5
Số Cl^- cầu ngoại	5	2	2	1	1
Số phối tử anion -1 trong cầu nội	1	1	1	2	2

Y1, Y2:

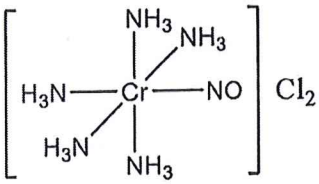


$[Cr_2(NH_3)_{10}OH]Cl_5$

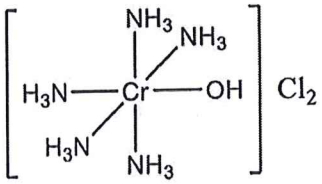


$[Cr(NH_3)_6]Cl_2$

Y3, Y4:

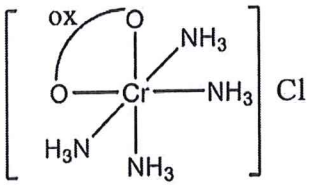


$[Cr(NH_3)_5NO]Cl_2$

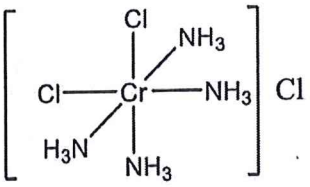


$[Cr(NH_3)_5OH]Cl_2$

Y5, Y6:



$[Cr(NH_3)_4(C_2O_4)]Cl$



cis- $[Cr(NH_3)_4Cl_2]Cl$

b) Y3: $[Cr(NH_3)_5(NO)]Cl_2$ $\mu_{spin} \approx \sqrt{1(1+2)} = 1{,}73\ \mu_B \rightarrow$ 1 electron độc thân

Gán số oxi hóa:

Nguyên tử Cr	Phối tử NO
+3	-1

NO^- đẳng electron với O_2. Liên kết π tạo thành do sự xen phủ giữa obital *d* của Cr^{3+} và MO $\pi^*_x \pi^*_y$ của NO^- và 2 electron độc thân của Cr^{3+} (d^3) cặp đôi với 2 electron độc thân của NO^-. Do đó, **Y3** chỉ còn 1 electron độc thân.

Tổng điểm câu VI	**4,0**
Tổng điểm toàn bài (I+II+III+IV+V+VI)	**20,0**