HOÀNG LƯƠNG HẠO - NGUYỄN VĂN DUYÊN

GIẢI BÀI TẬP HÓA HỌC 11

CH_3 \
$CH - OH$
CH_3 /

NÂNG CAO

ĐHQG Hà Nội
NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

HOÀNG LƯƠNG HẠO - NGUYỄN VĂN DUYÊN

Giải bài tập

HÓA HỌC 11

NÂNG CAO

NHÀ XUẤT BẢN
ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

Đơn vị liên kết :
Công ty Sách hoa hồng

Lời nói đầu

Quyển sách ***GIẢI BÀI TẬP HÓA HỌC 11 NÂNG CAO*** *này được biên soạn theo chương trình sách giáo khoa hiện hành, nhằm giúp các em có tài liệu tham khảo để ôn tập, củng cố kiến thức, đồng thời vận dụng để làm những bài tập có dạng tương tự hoặc nâng cao đạt kết quả tốt.*

Quý thầy cô và quý phụ huynh có thể xem quyển sách này như tài liệu tham khảo thêm.

Chúng tôi mong nhận được ý kiến xây dựng từ quý độc giả.

NHÓM BIÊN SOẠN

Chương I.

SỰ ĐIỆN LI

§1-2. SỰ ĐIỆN LI - PHÂN LOẠI CHẤT ĐIỆN LI

A. TÓM TẮT LÍ THUYẾT

I. DUNG DỊCH

- Dung dịch là một hỗn hợp đồng nhất gồm dung môi và chất tan hay sản phẩm tương tác giữa chất tan và dung môi.
- Dung dịch với lượng chất tan tối đa (không thể hòa tan thêm được nữa) ở nhiệt độ xác định được gọi là dung dịch bão hòa. Khi dung dịch bão hòa, lượng chất tan không đổi.
- Độ tan là lượng chất tan (g) có thể tan được tối đa trong một lượng dung môi (thường là nước) xác định (thường là 100 gam) để được dung dịch bão hòa ở nhiệt độ xác định.

$$\boxed{C\% = \frac{S}{100+S}.100}$$

II. NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH

1. Nồng độ phần trăm (C%): Số gam chất tan trong 100 gam dung dịch.

$$\boxed{C\% = \frac{m_{ct}}{m_{dd}}.100}$$

2. Nồng độ mol/lít(C_M): Số mol chất tan trong 1 lít dung dịch

$$\boxed{C_M = [A] = \frac{n}{V} \quad (\text{mol/lít})}$$

3. Biểu thức liên hệ

C% và C_M : $$\boxed{C_M = [A] = \frac{10C\%.D}{M_A}.100}$$

C% và S : $$\boxed{S = \frac{C\%}{100 - C\%}.100}$$

III. SỰ ĐIỆN LI

1. Chất điện li : Chất điện li là những chất khi tan trong nước phân li ra ion.

2. Sự điện li:

a) Định nghĩa : Sự điện li là quá trình phân li các chất trong nước ra ion.

- Chất điện li bao gồm: Axit, bazơ và muối.
- Chất không điện li là những chất khi tan trong nước tạo thành dung dịch không dẫn điện được như ancol etylic, glixerol, glucozơ,...

b) Độ mạnh của chất điện li :

Độ điện li : Độ điện li của một chất là tỉ số giữa số phân tử chất tan đã điện li và số phân tử chất tan ban đầu.

$$\boxed{\alpha = \frac{n}{n_0}} \quad (0 < \alpha \le 1) \text{ hay } \boxed{\alpha\% = \frac{n}{n_0} 100\%} \quad (0\% < \alpha\% \le 100\%)$$

Độ điện li phụ thuộc vào nhiệt độ, nồng độ của dung dịch, bản chất của chất tan và dung môi. Khi pha loãng dung dịch, độ điện li của các chất điện li đều tăng.

Chất điện li mạnh, chất điện li yếu

- Chất điện li mạnh là chất khi tan trong nước, các phân tử hòa tan đều phân li ra ion.
  - + Chất điện li mạnh có $\alpha = 1$ hoặc $\alpha\% = 100\%$, gồm có :
    - Các axit mạnh: HCl, HBr, HI, HNO_3, $HClO_4$, H_2SO_4,...
    - Các bazơ mạnh: KOH, $NaOH$, $Ba(OH)_2$,...
    - Các muối tan: $NaCl$, K_2SO_4, $Ba(NO_3)_2$,...
  - + Phương trình điện li được biểu diễn bằng dấu mũi tên chỉ chiều của quá trình điện li ($\rightarrow$). *Ví dụ* : $K_2SO_4 \rightarrow 2K^+ + SO_4^{2-}$
- Chất điện li yếu là chất khi tan trong nước chỉ có một phần số phân tử hòa tan phân li ra ion, phần còn lại vẫn tồn tại dưới dạng phân tử trong dung dịch.
  - + Chất điện li yếu có $\alpha < 1$ hoặc $\alpha\% < 100\%$, gồm có :
    - Các axit yếu: HF, H_2CO_3, H_2SO_3, H_2S, H_3PO_4, CH_3COOH,....
    - Các bazơ yếu: NH_3, $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Mg(OH)_2$,....
  - + Phương trình điện li được biểu diễn bằng dấu mũi tên thuận nghịch ($\rightleftarrows$). *Ví dụ* : $CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$

B. KIẾN THỨC BỔ SUNG

I. BẢNG TAN TRONG NƯỚC CỦA MỘT SỐ HỢP CHẤT VÔ CƠ

HỢP CHẤT		Tan	Không tan	Ít tan
Axit		Đa số tan	H_2SiO_3	
Bazơ		LiOH, KOH, $Ba(OH)_2$, NaOH	Đa số không tan	$Ca(OH)_2$
Muối	Cl^-	Đa số tan	AgCl, $PbCl_2$, CuCl, Hg_2Cl_2	
	NO_3^-	Tất cả tan		
	HCO_3^-	Tất cả tan		
	CO_3^{2-}	M_2CO_3 (M : Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), $(NH_4)_2CO_3$	Đa số không tan	
	SO_4^{2-}	Đa số tan	$BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$	$CaSO_4$, Ag_2SO_4
	PO_4^{3-}	M_2CO_3 (M : Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), $(NH_4)_2CO_3$	Đa số không tan	

II. CHẤT ĐIỆN LI MẠNH

1. Axit mạnh : HCl, HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$, ...
2. Bazơ mạnh : KOH, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, NaOH,...
3. Các muối tan : NaCl, Na_2SO_4, $Ba(NO_3)_2$, KNO_3,...

III. CHẤT ĐIỆN LI YẾU

1. Axit yếu : H_2CO_3, H_2SO_3, H_2S, CH_3COOH,....
2. Bazơ yếu : $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Mg(OH)_2$,...
3. Nước (H_2O).

C. BÀI TẬP CĂN BẢN

I. SỰ ĐIỆN LI

1. *Sự điện li, chất điện li là gì? Những loại chất nào là chất điện li? Lấy một số thí dụ về chất điện li và chất không điện li.*
2. *Các dung dịch axit, bazơ và muối dẫn điện được là do nguyên nhân gì?*
3. *Trong số các chất sau, những chất nào là chất điện li?*

   H_2S, SO_2, Cl_2, H_2SO_3, CH_4, $NaHCO_3$, $Ca(OH)_2$, HF, C_6H_6, NaClO.
4. *Chất nào sau đây không dẫn điện được?*

   A. KCl rắn, khan *B. KOH nóng chảy*

   C. $MgCl_2$ nóng chảy *D. HI trong dung môi nước*
5. *Chất nào dưới đây không phân li ra ion khi hòa tan trong nước?*

   A. $MgCl_2$ *B. $HClO_3$* *C. $C_6H_{12}O_6$ (glucozơ)* *D. $Ba(OH)_2$*
6. *Dung dịch chất nào sau đây không dẫn điện được?*

   A. HCl trong C_6H_6 (benzen) *B. CH_3COONa trong nước*

C. $Ca(OH)_2$ trong nước *D. $NaHSO_4$ trong nước*

7. *Với chất điện li là hợp chất ion và hợp chất cộng hóa trị có cực thì cơ chế của quá trình điện li như thế nào?*

Hướng dẫn giải

1. Xem phần Tóm tắt lí thuyết.

2. Các dung dịch axit, bazơ, muối dẫn điện được là do axit, bazơ, muối khi hòa tan trong nước phân li ra các ion âm và dương nên dung dịch của chúng dẫn điện.

3. Những chất điện li là: H_2S, H_2SO_3, $NaHCO_3$, $Ca(OH)_2$, HF, NaClO.

4. *Chọn A.* Chất không dẫn điện được là KCl rắn khan, vì KCl rắn khan không phân li thành ion nên không dẫn điện được.

5. *Chọn C.* Chất không phân li ra ion khi hòa tan trong nước là glucozơ ($C_6H_{12}O_6$).

6. *Chọn A.* HCl trong C_6H_6 (benzen) không dẫn điện được. Vì HCl tan trong benzen nhưng không điện li ra H^+ và Cl^-.

7. – Đối với các hợp chất ion khi cho vào nước các ion dương, ion âm trên bề mặt tinh thể bị hút về chúng các phân tử nước (cation hút đầu âm và anion hút đầu dương), làm cho lực hút giữa cation và anion yếu đi đến một giai đoạn nào đó, chúng tách ra khỏi tinh thể thành ion phân tán vào nước ⇒ Hợp chất ion tan dần. Trong dung dịch các ion này chuyển động tự do ⇒ Dung dịch dẫn điện.

– Đối với các hợp chất có liên kết cộng hóa trị có cực khi tan trong nước do sự tương tác giữa các phân tử nước với các phân tử của hợp chất này (những cực ngược dấu hút lẫn nhau) dẫn đến sự điện li của các phân tử có liên kết cộng hóa trị thành các ion dương và ion âm. Trong dung dịch các ion này chuyển động tự do ⇒ Dung dịch dẫn điện.

II. PHÂN LOẠI CHẤT ĐIỆN LI

1. *Độ điện li là gì? Thế nào là chất điện li mạnh, chất điện li yếu? Lấy một số thí dụ chất điện li mạnh, chất điện li yếu và viết phương trình điện li của chúng.*

2. *Hãy chọn đáp án đúng. Chất điện li mạnh có độ điện li*

A. $\alpha = 0$. *B. $\alpha = 1$.* *C. $\alpha < 1$.* *D. $0 < \alpha < 1$.*

3. *Hãy chọn đáp án đúng. Chất điện li yếu có độ điện li*

A. $\alpha = 0$. *B. $\alpha = 1$.* *C. $0 < \alpha < 1$.* *D. $\alpha < 0$.*

4. *NaF là chất điện li mạnh, HF là chất điện li yếu. Bằng phương pháp thực nghiệm nào có thể phân biệt được chúng? Mô tả phương pháp đó.*

5. *Tính nồng độ mol của cation và anion trong các dung dịch sau:*

a) $Ba(NO_3)_2$ 0,1M *b) HNO_3 0,02M* *c) KOH 0,01M*

6*. *a) Chứng minh rằng độ điện li α có thể tính bằng công thức: $\alpha = \dfrac{C}{C_0}$. Trong đó C_0 là nồng độ mol của chất hòa tan, C là nồng độ mol của chất hòa tan phân li ra ion.*

b) Tính nồng độ mol của CH_3COOH, CH_3COO^- và H^+ trong dung dịch CH_3COOH 0,043M, biết rằng độ điện li α của CH_3COOH bằng 2%.

7. *Cân bằng sau tồn tại trong dung dịch: $CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$*

   Độ điện li α của CH_3COOH sẽ biến đổi như thế nào?

   a) Khi nhỏ vào vài giọt dung dịch HCl

   b) Khi pha loãng dung dịch

   c) Khi nhỏ vào vài giọt dung dịch NaOH

Hướng dẫn giải

1. Độ điện li : Độ điện li của một chất là tỉ số phân tử chất tan đã điện li và số phân tử chất tan ban đầu.

$$\boxed{\alpha = \frac{n}{n_0}} \ (0 < \alpha \le 1) \text{ hay } \boxed{\alpha\% = \frac{n}{n_0}100\%} \ (0\% < \alpha\% \le 100)$$

Chất điện li mạnh là chất khi tan trong nước, các phân tử hòa tan đều phân li ra *ion*.

+ Chất điện li mạnh có $\alpha = 1$ hoặc $\alpha\% = 100\%$, gồm có :

  – Các axit mạnh: HCl, HBr, HI, HNO_3, $HClO_4$, H_2SO_4,....

  $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$; $HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$

  – Các bazơ mạnh: KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$,....

  $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$; $Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$

  – Các muối tan: NaCl, K_2SO_4, $Ba(NO_3)_2$,...

  $K_2SO_4 \rightarrow 2K^+ + SO_4^{2-}$; $Ba(NO_3)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2NO_3^-$

Chất điện li yếu là chất khi tan trong nước chỉ có một phần số phân tử hòa tan phân li ra ion, phần còn lại vẫn tồn tại dưới dạng phân tử trong dung dịch.

+ Chất điện li yếu có $\alpha < 1$ hoặc $\alpha\% < 100\%$, gồm có :

  – Các axit yếu: HF, H_2CO_3, H_2SO_3, H_2S, H_3PO_4, CH_3COOH,...

  $$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$

  – Các bazơ yếu: NH_3, $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Mg(OH)_2$,....

  $$Zn(OH)_2 \rightleftarrows Zn^{2+} + 2OH^-$$

2. *Chọn B.* Chất điện li mạnh có độ điện li $\alpha = 1$.

3. *Chọn C.* Chất điện li yếu có độ điện li $0 < \alpha < 1$.

4. Lấy hai cốc đựng hai dung dịch trên có cùng nồng độ lắp vào bộ dụng cụ chứng minh tính dẫn điện của dung dịch (hình 1.1) sách giáo khoa, nối các đầu dây dẫn điện với cùng nguồn điện bóng đèn ở cốc nào cháy sáng hơn là NaF (NaF là chất điện li mạnh); bóng đèn ở cốc nào cháy yếu hơn là HF (HF là chất điện li yếu)

5. a) $Ba(NO_3)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2NO_3^-$

   0,1M $\rightarrow$ 0,1M $\rightarrow$ 0,2M

   b) $HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$

   0,02M $\rightarrow$ 0,02M $\rightarrow$ 0,02M

c) $KOH \rightarrow K^+ + OH^-$

$0,01M \rightarrow 0,01M \rightarrow 0,01M$

6*. a) Giả sử dung dịch chất điện li yếu có thể tích là V lít

Số phân tử hòa tan là n_0, số phân tử phân li thành ion là n.

Độ điện li $\alpha = \dfrac{n}{n_0} = \dfrac{n/V}{n_0/V} = \dfrac{C}{C_0}$

b) $CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$

$$0,043 \xrightarrow{\alpha=2\%} \frac{0,043.2}{100} = 8,6.10^{-4} \rightarrow \frac{0,043.2}{100} = 8,6.10^{-4}$$

$[CH_3COO^-] = [H^+] = 8,6.10^{-4}$ mol/lít.

7. Xét cân bằng : $CH_3COOH \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftarrows}} H^+ + CH_3COO^-$

a) Khi thêm HCl nồng độ $[H^+]$ tăng ⇒ cân bằng dịch chuyển theo chiều nghịch (2) tạo CH_3COOH ⇒ số mol H^+ và CH_3COO^- điện li ra ít ⇒ α giảm

b) Khi pha loãng dung dịch, các ion dương và ion âm ở cách xa nhau hơn ít có điều kiện để va chạm vào nhau để tạo lại phân tử ⇒ α tăng.

Ta có: $\alpha = \sqrt{\dfrac{K_A}{C}}$. Như vậy V tăng ⇒ $C = \dfrac{n}{V}$ giảm và K_A không đổi

$$\Rightarrow \frac{K_A}{C} \text{ tăng} \Rightarrow \alpha \text{ tăng.}$$

c) Khi nhỏ vào vài giọt dung dịch NaOH, ion OH^- điện li ra từ NaOH sẽ lấy H^+ : $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$, làm nồng độ H^+ giảm ⇒ cân bằng dịch chuyển theo chiều thuận (1) ⇒ số mol H^+ và CH_3COO^- điện li ra nhiều ⇒ α tăng.

§3-4. AXIT, BAZƠ VÀ MUỐI - SỰ ĐIỆN LI CỦA NƯỚC - pH - CHẤT CHỈ THỊ AXIT - BAZƠ

A. TÓM TẮT LÍ THUYẾT

I. ĐỊNH NGHĨA AXIT - BAZƠ THEO ARENIUT VÀ BRONSTÊT

	ARÊNIUT	BRONSTÊT
Axit	Axit là chất khi tan trong nước phân li ra cation H^+ $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ $CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$	Axit là chất nhường proton H^+ $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$ $CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows CH_3COO^- + H_3O^+$
Bazơ	Bazơ là chất khi tan trong nước phân li ra anion OH^- $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$	Bazơ là chất nhận proton H^+ $NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$

II. AXIT NHIỀU NẤC VÀ BAZƠ NHIỀU NẤC

1. **Axit nhiều nấc:** Những axit khi tan trong nước mà phân tử phân li nhiều nấc ra ion H^+ là các axit nhiều nấc

   Ví dụ : H_3PO_4 là axit nhiều nấc (ba nấc)

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$$

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$$

2. Bazơ nhiều nấc: Những bazơ khi tan trong nước mà phân tử phân li nhiều nấc ra ion OH^- là các bazơ nhiều nấc.

   Ví dụ : $Mg(OH)_2$ là bazơ nhiều nấc (hai nấc)

$$Mg(OH)_2 \rightleftarrows Mg(OH)^+ + OH^-$$

$$Mg(OH)^+ \rightleftarrows Mg^{2+} + OH^-$$

III. HIĐROXIT LƯỠNG TÍNH

Hiđroxit lưỡng tính là hiđroxit khi tan trong nước vừa có thể phân li như axit vừa có thể phân li như bazơ.

Ví dụ : $Zn(OH)_2$ hay H_2ZnO_2

$$Zn(OH)_2 \rightleftarrows Zn^{2+} + 2OH^- \text{ (phân li theo kiểu bazơ)}$$

$$Zn(OH)_2 \rightleftarrows 2H^+ + ZnO_2^{2-} \text{ (phân li theo kiểu axit)}$$

Các hiđroxit lưỡng tính khảo sát trong chương trình gồm :

$Be(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$.

IV. HẰNG SỐ PHÂN LI AXIT–BAZƠ

Axit	Bazơ
$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$	$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$
$K_a = \dfrac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$ $pK_a = -\lg K_a$	$K_b = \dfrac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$ $pK_b = -\lg K_b$
K_a phụ thuộc vào bản chất của axit và nhiệt độ. Giá trị K_a càng nhỏ (hay pK_a càng lớn), lực axit của nó càng yếu.	K_b phụ thuộc vào bản chất của bazơ và nhiệt độ. Giá trị K_b càng nhỏ (hay pK_b càng lớn), lực bazơ của nó càng yếu.

V. MUỐI

1. **Định nghĩa:** Muối là hợp chất được cấu tạo bởi cation kim loại (hoặc cation NH_4^+) với anion gốc axit. *Ví dụ :* Na_2SO_4, NH_4Cl, $BaCl_2$,....

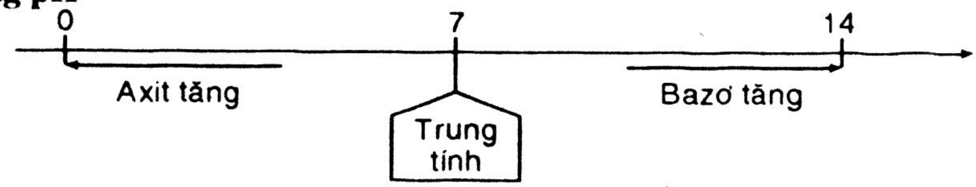
2. **Muối axit, muối trung hòa**

   – Muối axit là những muối mà gốc axit vẫn còn hiđro có thể tách thành proton : $NaHSO_4$, KH_2PO_4, $Ba(HCO_3)_2$,....

– Muối trung hòa là những muối mà gốc axit không còn hiđro có khả năăng phân li ra ion H^+ : Na_2SO_4, K_2CO_3, $Ba_2(PO_4)_3$,...

VI. pH CỦA DUNG DỊCH

1. Thang pH



2. Công thức

$pH = -\lg[H^+] \quad \Leftrightarrow [H^+] = 10^{-pH} = \dfrac{n_{H^+}}{V}$ (mol/lit).

$pOH = -\lg[OH^-] \quad \Leftrightarrow [OH^-] = 10^{-pOH} = \dfrac{n_{OH^-}}{V}$ (mol/lit).

$pH + pOH = 14 \quad \Leftrightarrow [H^+][OH^-] = 10^{-14}$.

B. KIẾN THỨC BỔ SUNG

I. PHƯƠNG PHÁP BẢO TOÀN ĐIỆN TÍCH

Trong một hệ cô lập :

$\sum n_{Q^+} = \sum n_{Q^-}$ hay $\sum$ điện tích vế trái = $\sum$ điện tích vế phải.

Khối lượng muối bằng tổng khối lượng các ion: $m_{muối} = \sum m_{ion}$

II. ĐÁNH GIÁ pH CỦA DUNG DỊCH MUỐI

Một số axit mạnh: HCl, H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$,...

Một số axit yếu: H_2CO_3, H_2SO_3, H_2S, CH_3COOH,...

Một số bazơ mạnh: KOH, $Ba(OH)_2$, $NaOH$, $Ca(OH)_2$

Một số bazơ yếu: NH_4OH, $Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Fe(OH)_3$,...

1. Sự thủy phân muối

a) Khái niệm: Tương tác giữa các ion trong muối với nước gọi là sự thủy phân muốiối.

b) Đặc điểm : Muối tạo bởi axit yếu hoặc bazơ yếu sẽ bị thủy phân.

c) Ví dụ :

– Dung dịch Na_2CO_3: $Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$

Ion CO_3^{2-} bị thủy phân: $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$

– Dung dịch NH_4Cl: $NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

Ion NH_4^+ bị thủy phân: $NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$

– Dung dịch $(NH_4)_2CO_3$: $(NH_4)_2CO_3 \rightarrow 2NH_4^+ + CO_3^{2-}$

Ion NH_4^+ và ion CO_3^{2-} cùng bị thủy phân:

$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$

$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$

2. Đánh giá pH của dung dịch muối

a) Bảng tóm tắt

Muối tạo bởi	Thủy phân	Dung dịch	pH
Axit mạnh + bazơ mạnh	Không	Trung tính	=7
Axit mạnh + bazơ yếu	Có	Tính axit	<7
Axit yếu + bazơ mạnh	Có	Tính bazơ	>7
Axit yếu + bazơ yếu	Có	Tùy thuộc vào độ mạnh yếu của axit hay bazơ mà dung dịch có tính axit hay bazơ.	Axit mạnh hơn <7 Bazơ mạnh hơn >7

b) Kết luận

- pH =7 thì quỳ tím không đổi màu. Nhưng quỳ tím không đổi màu thì chưa chắc pH =7.
- Quỳ tím hóa đỏ thì pH < 7. Nhưng pH<7 thì chưa chắc quỳ tím hóa đỏ.
- Quỳ tím hóa xanh thì pH >7. Nhưng pH >7 thì chưa chắc quỳ tím hóa xanh.

III. CÁC DẠNG BÀI TẬP VỀ pH

1. Dạng 1: *Tính pH của dung dịch axit*

Phương pháp: – Viết phương trình điện li các axit

– Tính $n_{axit} \Rightarrow n_{H^+} \Rightarrow [H^+] = \dfrac{n_{H^+}}{V}$

– Tính $pH = -\lg[H^+]$. (chú ý: $\lg 10^{-x} = -x$)

2. Dạng 2: *Tính pH của dung dịch bazơ*

Phương pháp: – Viết phương trình điện li các bazơ

– Tính $n_{bazơ} \Rightarrow n_{OH^-} \Rightarrow [OH^-] = \dfrac{n_{OH^-}}{V}$

– Tính $pOH = -\lg[OH^-] \Rightarrow pH = 14 - pOH$

3. Dạng 3: *Trộn dung dịch axit mạnh với bazơ mạnh, tính pH sau cùng*

Phương pháp:

- Viết phương trình điện li các axit, bazơ
- Tính : $n_{axit} \Rightarrow n_{H^+}$, $n_{bazơ} \Rightarrow n_{OH^-}$
- Dựa vào phương trình ion thu gọn : $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$, so sánh số mol, tính được số mol ion dư. Ta có hai trường hợp sau :
  + H^+ dư, quay về cách tính pH của dạng 1.
  + OH^- dư, quay về cách tính pH của dạng 2.

4. Dạng 4: *Trộn dung dịch axit mạnh với bazơ mạnh, cho pH sau cùng, tìm một đại lượng chưa biết là C_M hoặc V.*

a) Nguyên tắc: Giải bài toán bằng cách lập phương trình f(x) = g(x)

b) Các bước tiến hành :

◆ Từ pH sau cùng của đề bài cho ta có hai trường hợp sau :

+ pH < 7 (H^+ dư): Từ pH $\Rightarrow [H^+]_{dư} = 10^{-pH} \Rightarrow n_{H^+dư} = 10^{-pH}.V$ (1).

+ pH >7 (OH^-dư): Từ pH $\Rightarrow pOH = 14 - pH \Rightarrow [OH^-]_{dư} = 10^{-pOH}$

$\Rightarrow n_{OH^-dư} = 10^{-pOH}.V$ (2).

◆ Viết phương trình điện li các axit, bazơ

+ Tính : $n_{axit} \Rightarrow n_{H^+}$, $n_{bazơ} \Rightarrow n_{OH^-}$

+ Dựa vào phương trình ion thu gọn : $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$, so sánh số mol, tính được số mol ion dư. Ta có hai trường hợp sau :

– Trường hợp 1: $n_{H^+dư}$ (1')

– Trường hợp 2: $n_{OH^-dư}$ (2')

◆ Kết hợp : (1) = (1') hoặc (2) = (2'). Rút ra phương trình giải.

* Chú ý : Pha loãng dung dịch axit mạnh, bazơ mạnh mạnh bằng nước cất ta luôn có : $n_{H^+_t} = n_{H^+_s}$ và $n_{OH^-_t} = n_{OH^-_s}$

VI. MỘT SỐ PHẢN ỨNG CHỨNG MINH TÍNH LƯỠNG TÍNH CỦA HIĐROXIT

1. Với $Al(OH)_3$

$$Al(OH)_3 + 3HCl \rightarrow AlCl_3 + 3H_2O$$
$$Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow Na[Al(OH)_4]$$
$$2Al(OH)_3 + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba[Al(OH)_4]_2$$

2. Với $Zn(OH)_2$

$$Zn(OH)_2 + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + 2H_2O$$
$$Zn(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4]$$
$$Zn(OH)_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba[Zn(OH)_4]$$

C. MỘT SỐ VÍ DỤ MINH HỌA

Ví dụ 1. *Hòa tan hoàn toàn 1,56 gam hỗn hợp X gồm Mg và Al vào 200 ml dung dịch HCl 1M, thu được 1,792 lít H_2 (đktc) và 200 ml dung dịch Y. Biết các phản ứng xảy ra hoàn toàn và HCl không bị bay hơi trong suốt quá trình phản ứng.*

a) Tính khối lượng mỗi kim loại trong hỗn hợp X.

b) Tính nồng độ mol/lít của các ion có trong dung dịch Y. Bỏ qua sự thủy phân các ion trong dung dịch.

c) Nhỏ từ từ dung dịch NaOH 2M vào dung dịch Y cho đến khi kết tủa không còn thay đổi nữa, lọc thu kết tủa. Tính thể tích dung dịch NaOH 2M nhỏ nhất đã dùng và khối lượng kết tủa thu được.

Giải

a) Đặt số mol Mg và Al trong hỗn hợp X lần lượt là x mol và y mol

$\Rightarrow$ 24x + 27y = 1,56 (*)

$$Mg + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2\uparrow \quad (1)$$
$$x \rightarrow 2x \rightarrow x \rightarrow x$$
$$2Al + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H_2\uparrow \quad (2)$$
$$y \rightarrow 3y \rightarrow y \rightarrow 1{,}5y$$

Từ (1) và (2) $\Rightarrow x + 1{,}5y = \dfrac{1{,}792}{22{,}4}$ (**)

Giải hệ (*) và (**) ta được $\begin{cases} x = 0{,}02 \\ y = 0{,}04 \end{cases}$

Khối lượng mỗi kim loại trong hỗn hợp X

$$m_{Mg} = 0{,}02.24 = 0{,}48\ (g);\ m_{Al} = 0{,}04.27 = 1{,}08\ (g)$$

b) Dung dịch Y: $MgCl_2$ 0,02 mol; $AlCl_3$ 0,04 mol; $HCl_{dư}$ $0{,}2-(2x+3y)= 0{,}04$ mol

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$
$$0{,}04 \rightarrow 0{,}04 \rightarrow 0{,}04$$
$$MgCl_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2Cl^-$$
$$0{,}02 \rightarrow 0{,}02 \rightarrow 0{,}04$$
$$AlCl_3 \rightarrow Al^{3+} + 3Cl^-$$
$$0{,}04 \rightarrow 0{,}04 \rightarrow 0{,}12$$

Nồng độ mol/lít của các ion có trong dung dịch Y

$$[H^+] = \frac{0{,}04}{0{,}2} = 0{,}2 \text{ mol/lít}; \quad [Mg^{2+}] = \frac{0{,}02}{0{,}2} = 0{,}1 \text{ mol/lít};$$

$$[Al^{3+}] = \frac{0{,}04}{0{,}2} = 0{,}2 \text{ mol/lít}; \quad [Cl^-] = \frac{0{,}04 + 0{,}04 + 0{,}12}{0{,}2} = 1 \text{mol/lít}.$$

c) Nhỏ từ từ dung dịch NaOH 2M vào dung dịch Y cho đến khi kết tủa không còn thay đổi nữa, chứng tỏ kết tủa $Al(OH)_3$ đã tan hết do lưỡng tính, chỉ còn lại kết tủa $Mg(OH)_2$.

Phản ứng trung hòa ưu tiên xảy ra trước

$$HCl_{dư} + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O \quad (3)$$
$$0{,}04 \rightarrow 0{,}04$$
$$MgCl_2 + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2\downarrow + 2NaCl \quad (4)$$
$$0{,}02 \rightarrow 0{,}04 \rightarrow 0{,}02$$
$$AlCl_3 + 3NaOH \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NaCl \quad (5)$$
$$0{,}04 \rightarrow 0{,}12 \rightarrow 0{,}04$$
$$Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow Na[Al(OH)_4] \quad (6)$$
$$0{,}04 \rightarrow 0{,}04$$

Từ (3), (4), (5) và (6) $\Rightarrow n_{NaOH} = (0{,}04 + 0{,}04 + 0{,}12 + 0{,}04) = 0{,}24$ mol

Thể tích dung dịch NaOH 2M nhỏ nhất đã dùng: $V_{NaOH} = \dfrac{0{,}24}{2} = 0{,}12\ (l) = 120$ ml

Ví dụ 2. *Trộn 200 ml dung dịch HCl 0,2M với 100 ml dung dịch NaOH aM thu được 300 ml dung dịch X chứa 4,74 gam chất tan.*

a) Tính a.

b) Tính khối lượng $Al(OH)_3$ lớn nhất có thể hòa tan được trong dung dịch XX.

Giải

a) Số mol HCl : 0,2.0,2 = 0,04 mol; số mol NaOH : 0,1.a = 0,1a mol.

Dung dịch X ngoài NaCl còn có HCl dư hoặc NaOH dư.

Trường hợp 1: HCl dư $\Rightarrow$ NaOH thiếu

Theo phương trình phản ứng $n_{NaOH} : n_{HCl} = 1 : 1$ và HCl dư, NaOH thiếu

$$\Rightarrow n_{NaOH} < n_{HCl} \Rightarrow 0,1a < 0,04 \Rightarrow a < 0,4$$

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$$

	NaOH	HCl	NaCl
Trước phản ứng	0,1a	0,04	
Phản ứng	0,1a →	0,1a →	0,1a
Sau phản ứng	0	(0,04 – 0,1a)	0,1a

Dung dịch X: NaCl 0,1a mol; HCl dư (0,04 – 0,1a) mol

$$\Rightarrow 0,1a.58,5 + (0,04 - 0,1a).36,5 = 4,74 \Rightarrow a = 1,5 > 0,4 \text{ (loại)}$$

Trường hợp 2: HCl thiếu $\Rightarrow$ NaOH dư

Theo phương trình phản ứng $n_{NaOH} : n_{HCl} = 1 : 1$ và HCl thiếu, NaOH dư

$$\Rightarrow n_{NaOH} > n_{HCl} \Rightarrow 0,1a > 0,04 \Rightarrow a > 0,4$$

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$$

	NaOH	HCl	NaCl
Trước phản ứng	0,1a	0,04	
Phản ứng	0,04 ←	0,04 →	0,04
Sau phản ứng	(0,1a – 0,04)	0	0,04

Dung dịch X: NaCl 0,04 mol; NaOH dư (0,1a – 0,04) mol

$$\Rightarrow 0,04.58,5 + (0,1a - 0,04).40 = 4,74 \Rightarrow a = 1 \text{ (nhận)}$$

b) Dung dịch X: NaCl 0,04 mol; $NaOH_{dư}$ 0,06 mol

$$Al(OH)_3 + NaOH_{dư} \rightarrow Na[Al(OH)_4]$$

$$0,06 \leftarrow 0,06$$

Khối lượng $Al(OH)_3$ cần dùng : m = 0,06.78 = 4,68 (g).

Ví dụ 3. *Hòa tan hoàn toàn 1,12 lít khí HCl (đktc) vào nước thu được 5000 ml dung dịch X.*

a) Tính pH của dung dịch X.

b) Trộn 500 ml dung dịch X với 100 ml dung dịch NaOH xM, thu được 6000 ml dung dịch Y. Dung dịch Y hòa tan vừa đúng 0,78 gam $Al(OH)_3$. Tính x.

c) Tính khối lượng NaCl, H_2SO_4 tinh khiết cần dùng để điều chế lượng HCl ở trên trong phòng thí nghiệm. Biết phản ứng điều chế đã được đun nóng khhông quá 250^0C và hiệu suất phản ứng là 80%.

Giải

a) Số mol HCl : $\dfrac{1,12}{22,4} = 0,05$ mol

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$
$$0,05 \rightarrow 0,05$$

$\Rightarrow [H^+] = \dfrac{n_{H^+}}{V} = \dfrac{0,05}{0,5} = 10^{-1}M \Rightarrow pH = -\lg[H^+] = -\lg 10^{-1} = 1.$

b) Dung dịch Y ngoài NaCl còn có HCl dư hoặc NaOH dư. HCl và NaOH cùng tác dụng được với $Al(OH)_3$ nên ta xét hai trường hợp sau đây :

Trường hợp 1: HCl dư $\Rightarrow$ NaOH thiếu. Số mol $Al(OH)_3$: 0,01 mol.

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O \quad (1)$$
$$0,02 \leftarrow 0,02 = (0,05 - 0,03)$$
$$Al(OH)_3 + 3HCl_{dư} \rightarrow AlCl_3 + 3H_2O \quad (2)$$
$$0,01 \rightarrow 0,03$$

Từ (2) $\Rightarrow n_{HCl} = 0,03$ mol $\Rightarrow n_{HCl\,(1)} = (0,05 - 0,03) = 0,02$ mol.

Từ (1) $\Rightarrow n_{NaOH} = 0,02$ mol $\Rightarrow x = C_{M_{NaOH}} = \dfrac{0,02}{0,1} = 0,2M.$

Trường hợp 2: HCl thiếu $\Rightarrow$ NaOH dư. Số mol $Al(OH)_3$ 0,01 mol.

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O \quad (3)$$
$$0,05 \rightarrow 0,05$$
$$Al(OH)_3 + NaOH_{dư} \rightarrow Na[Al(OH)_4] \quad (4)$$
$$0,01 \rightarrow 0,01$$

Từ (3) và (4) $\Rightarrow n_{NaOH} = (0,05 + 0,01) = 0,06$ mol $\Rightarrow x = C_{M_{NaOH}} = \dfrac{0,06}{0,1} = 0,6M.$

c) Trong phòng thí nghiệm ở nhiệt độ không quá 250^0C ta có phản ứng sau

$$NaCl_{tinh\ thể} + H_2SO_{4\,đặc} \xrightarrow{t^0 \le 250^0C} NaHSO_4 + HCl$$
$$0,0625 = \frac{0,05.100}{80} \xleftarrow{H\%=80\%} 0,0625 = \frac{0,05.100}{80} \xleftarrow{H\%=80\%} 0,05$$

Khối lượng NaCl đã dùng: m = 0,0625.58,5 = 3,65625 (g).

Khối lượng H_2SO_4 đã dùng: m = 0,0625.98 = 6,125 (g).

Ví dụ 4. *Hòa tan hoàn toàn m gam Na kim loại vào nước thu được 300 ml dung dịch X có pH = 13.*

a) Tính m.

b) Trộn 300 ml dung dịch X với 200 ml dung dịch HCl 0,125M, thu được 500 ml dung dịch A. Tính pH của dung dịch A.

c) Cô cạn dung dịch A thu được a gam chất rắn. Tính a.

Giải

a) Ta có: pH = 13 $\Rightarrow$ pOH = 14 – 13 = 1 $\Rightarrow [OH^-] = 10^{-1}M$

$\Rightarrow n_{OH^-} = [OH^-].V = 10^{-1}.0,3 = 0,03$ mol

$2Na + 2H_2O \rightarrow 2Na^+ + 2OH^- + H_2\uparrow$

0,03 $\leftarrow$ 0,03

Khối lượng Na đã dùng : m = 0,03.23 = 0,69 (g).

b) Số mol HCl : 0,125.0,2 = 0,025 mol

$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

0,025 $\rightarrow$ 0,025

$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$

Trước phản ứng: 0,025 0,03

Phản ứng: 0,025 $\rightarrow$ 0,025

Sau phản ứng: 0 0,005

$$\Rightarrow n_{OH^-\,dư} = 0,005 \text{ mol} \Rightarrow [OH^-]_{dư} = \frac{n_{OH^-\,dư}}{V} = \frac{0,005}{0,5} = 10^{-2}M$$

$\Rightarrow pOH = -lg[OH^-] = -lg10^{-2} = 2 \Rightarrow pH = 14 - 2 = 12.$

c) Dung dịch A: NaCl 0,025 mol; $NaOH_{dư}$ 0,005 mol.

Cô cạn dung dịch NaCl và NaOH cùng kết tinh.

Khối lượng chất rắn thu được: a = 0,025.58,5 + 0,005.40 = 1,6625 (g)

Ví dụ 5.

a) Trộn 300 ml dung dịch $Ba(OH)_2$ 0,15M với 200 ml dung dịch hỗn hợp HCl aM và H_2SO_4 0,1M thu được 500 ml dung dịch có pH =12 và và m gam kết tủa trắng. Tính m và a.

b) Với thuốc thử là quỳ tím hãy trình bày cách phân biệt các dung dịch mất nhãn sau đây: Na_2CO_3, Na_2SO_4, HCl, H_2SO_4, $BaCl_2$.

c) Dung dịch X chứa 0,02 mol Al^{3+}; 0,04 mol SO_4^{2-}; 0,03mol Mg^{2+} và x mol NO_3^-. Cô cạn cẩn thận dung dịch X. Tính khối lượng muối khan thu được. Biết quá trình cô cạn không xảy ra phản ứng nhiệt phân.

Giải

a) Ta có: pH = 13 $\Rightarrow$ pOH = 14 – 12 = 2 $\Rightarrow [OH^-]_{dư} = 10^{-2}M$

$\Rightarrow n_{OH^-\,dư} = [OH^-]_{dư}.V = 10^{-2}.0,5 = 0,005$ mol.

$Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$ (1)

0,045 $\rightarrow$ 0,045 $\rightarrow$ 0,09

$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ (2)

$0,2a \rightarrow 0,2a$ $\Rightarrow \sum n_{H^+} = (0,2a + 0,04)$ mol.

$H_2SO_4 \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$ (3)

$0,02 \rightarrow 0,04 \rightarrow 0,02$

Từ (1) $\Rightarrow$ Số mol OH^- ban đầu là 0,09 mol $\Rightarrow$ Số mol OH^- đã phản ứng là :

$$(0,09 - 0,005) = 0,085 \text{ mol}$$

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

$$(0,2a + 0,04) \rightarrow (0,2a + 0,04)$$

$$\Rightarrow (0,2a + 0,04) = 0,085 \Rightarrow a = 0,225$$

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$$

Trước phản ứng: 0,045 0,02

Phản ứng: 0,02 $\rightarrow$ 0,02

Khối lượng kết tủa thu được $m = m_{BaSO_4} = 0,02.233 = 4,66$ (g).

b) Dùng quỳ tím để thử các mẫu thử.

- Mẫu làm quỳ tím hóa xanh là Na_2CO_3.
- Hai mẫu làm quỳ tím hóa đỏ là HCl và H_2SO_4. (Nhóm I)
- Hai mẫu không làm đổi màu quỳ là Na_2SO_4 và $BaCl_2$. (Nhóm II)

Dùng dung dịch Na_2CO_3 mới vừa nhận được cho vào hai mẫu của nhóm II. Mẫu tạo kết tủa trắng là $BaCl_2$. Mẫu còn lại là Na_2SO_4.

$$Na_2CO_3 + BaCl_2 \rightarrow BaCO_3\downarrow + 2NaCl$$

Dùng dung dịch $BaCl_2$ mới vừa nhận được cho vào hai mẫu của nhóm I. Mẫu tạo kết tủa trắng là H_2SO_4. Mẫu còn lại là HCl.

$$BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HCl$$

c) Áp dụng định luật bảo toàn điện tích ta có :

$$\sum n_{Q^+} = \sum n_{Q^-} \Rightarrow 0,02.3 + 0,03.2 = 0,04.2 + x.1 \Rightarrow x = 0,04$$

Khối lượng muối có trong dung dịch X :

Ta có: $m_{muối} = \sum m_{ion} = m_{Al^{3+}} + m_{Mg^{2+}} + m_{SO_4^{2-}} + m_{NO_3^-}$

$$= 0,02.27 + 0,03.24 + 0,04.96 + 0,04.62 = 7,58 \text{ (g)}.$$

Ví dụ 6. *Cho các dung dịch sau: Dung dịch CH_3COONa (X); dung dịch NH_4Cl (Y)*

a) Đánh giá gần đúng giá trị pH của X và Y. Giải thích.

b) Tính pH của dung dịch X có nồng độ 0,1M, biết K_b của CH_3COO^- là $5,71.10^{-10}$

c) Tính pH của dung dịch Y có nồng độ 0,1M, biết K_a của NH_4^+ là $5,56.10^{-10}$

Giải

a) Dung dịch CH_3COONa cho pH > 7 vì đây là muối tạo bởi bazơ mạnh và axit yếu.

Dung dịch NH_4Cl cho pH < 7 vì đây là muối tạo bởi bazơ yếu và axit mạnh.

b) Xét 1 lít dung dịch CH_3COONa

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$
$$0{,}1 \rightarrow 0{,}1$$
$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

	CH_3COO^-		CH_3COOH	OH^-
Trước thủy phân	0,1		0	0
Thủy phân	x	$\rightarrow$	x	$\rightarrow$ x
Sau thủy phân	(0,1 – x)		x	x

Ta có $K_b = \dfrac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = 5{,}71.\ 10^{-10} \Rightarrow \dfrac{x.x}{(0{,}1-x)} = 5{,}71.10^{-10}$

Vì $x << 0{,}1 \Rightarrow (0{,}1 - x) \approx 0{,}1 \Rightarrow x.x = 0{,}1.5{,}71.10^{-10} = 0{,}571.10^{-10} \Rightarrow x = 0{,}76.10^{-5}$.

$\Rightarrow [OH^-] = 0{,}76.10^{-5}$ mol/lít $\Rightarrow pOH = -lg[OH^-] = -lg0{,}76.10^{-5} = 5{,}12$.

$\Rightarrow pH = 14 - 5{,}12 = 8{,}88$

c) Xét 1 lít dung dịch NH_4Cl

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$
$$0{,}1 \rightarrow 0{,}1$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$$

	NH_4^+		NH_3	H_3O^+
Trước thủy phân	0,1		0	0
Thủy phân	x	$\rightarrow$	x	$\rightarrow$ x
Sau thủy phân	(0,1 – x)		x	x

Ta có: $K_a = \dfrac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = 5{,}56.\ 10^{-10} \Rightarrow \dfrac{x.x}{(0{,}1-x)} = 5{,}56.10^{-10}$.

Vì $x << 0{,}1 \Rightarrow (0{,}1 - x) \approx 0{,}1 \Rightarrow x.x = 0{,}1.5{,}56.10^{-10} = 0{,}556.10^{-10} \Rightarrow x = 0{,}76.10^{-5}$.

$\Rightarrow [H^+] = 0{,}76.10^{-5}$ mol/lít $\Rightarrow pH = -lg[H^+] = -lg0{,}76.10^{-5} = 5{,}12$.

D. BÀI TẬP CĂN BẢN

I. VỀ AXIT - BAZƠ - MUỐI

1. *Phát biểu các định nghĩa axit và bazơ theo thuyết A-rê-ni-ut và thuyết Bron-stêt. Lấy các thí dụ minh họa.*

2. *Thế nào là bazơ một nấc và nhiều nấc, axit một nấc và nhiều nấc, hidroxit lưỡng tính, muối trung hòa, muối axit? Lấy các thí dụ và viết phương trình điện li của chúng trong nước.*

3. *Hằng số phân li axit, hằng số phân li bazơ là gì? Lấy thí dụ.*

4. *Kết luận nào dưới đây là đúng theo thuyết A-rê-ni-ut?*

A. Một hợp chất trong thành phần phân tử có hidro là axit.

B. Một hợp chất trong thành phần phân tử có nhóm OH là bazơ.

C. Một hợp chất trong thành phần phân tử có hidro và phân li ra H^+ trong nước là axit.

D. Một bazơ không nhất thiết phải có nhóm OH trong thành phần phân tử.

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} CH_3{-}CH_3 \quad (2)$$

$$y \quad \rightarrow y \quad \rightarrow \quad y$$

Sản phẩm thu được gồm : CH_3-CH_3 y mol

$CH_2=CH_2$ dư (x – y) mol

$CH\equiv CH$ dư; (a – x) mol

H_2 dư. [b – (x + y)] mol

Nếu đề bài cho phản ứng hoàn toàn thì thông thường H_2 thiếu

$$\Rightarrow b - (x + y) = 0 \text{ hay } b = x + y.$$

Trong dạng bài tập này, sau khi nung hỗn hợp đầu (hỗn hợp X) với Ni thu được hỗn hợp Y. Đề bài thường cho hỗn hợp Y hoặc đi qua dung dịch $AgNO_3/NH_3$ để hấp thụ C_2H_2 dư tạo kết tủa vàng nhạt, hoặc đi qua dung dịch brom để hấp thụ C_2H_2 dư và C_2H_4 dư thu được hỗn hợp Z thoát ra. Áp dụng định luật bảo toàn khối lượng ta có biểu thức toán học quan trọng: $\boxed{m_X = m_Y + m_Z}$. Kết hợp với các giả thiết khác của đề bài, sẽ giải ra yêu cầu của đề bài.

II. PHẢN ỨNG CỦA ANKIN-1 VỚI DUNG DỊCH $AgNO_3/NH_3$

Công thức tổng quát của một hiđrocacbon có nhiều nối ba tác dụng được với dung dịch $AgNO_3/NH_3$ tạo ra kết tủa vàng nhạt $R(C\equiv CH)_n$. Với n là số liên kết ba nằm ở đầu mạch, R là gốc hiđrocacbon. Theo yêu cầu của đề bài giải ra n và R.

$$R(C\equiv CH)_n + n[Ag(NH_3)_2](OH) \rightarrow R(C\equiv CAg)_n\downarrow + nNH_3 + nH_2O$$

III. PHẢN ỨNG OXI HÓA ANKIN

1. **Dung dịch thuốc tím $KMnO_4$:** Tương tự anken và ankađien, ankin có khả năng làm mất màu dung dịch thuốc tím, do phản ứng oxi hóa không hoàn toàn.

$$3HC\equiv CH + 8KMnO_4 \rightarrow 3KOOC{-}COOK + 8MnO_2 + 2KOH + 2H_2O$$

2. **Phản ứng đốt cháy ankin**

– Phương trình phản ứng: $C_nH_{2n-2} + \dfrac{3n-1}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n-1)H_2O$

– Nhận xét : $n_{H_2O} < n_{CO_2}$. Một hiđrocacbon mạch hở cháy cho $n_{CO_2} > n_{H_2O}$

$\Rightarrow$ hiđrocacbon đó là ankin hoặc ankađien.

C. MỘT SỐ VÍ DỤ MINH HỌA

Ví dụ 1. *Hỗn hợp A có thể tích 1,792 lít (đktc) gồm một anken và một ankin (có cùng số cacbon trong phân tử). Đốt cháy hoàn toàn hỗn hợp A rồi dẫn toàn bộ sản phẩm cháy qua bình đựng dung dịch nước vôi trong dư thu được 16 gam kết tủa.*

a) Xác định công thức cấu tạo và gọi tên anken, ankin.

b) Tính thành phần phần trăm khối lượng mỗi chất trong hỗn hợp A. Biết khối lượng hỗn hợp A là 2,12 gam.

c) Cho 4,24 gam hỗn hợp A tác dụng với một lượng dư dung dịch $AgNO_3/NH_3$. Tính khối lượng kết tủa vàng nhạt tạo thành.

Giải

a) Đặt công thức tổng quát của anken và ankin lần lượt là C_nH_{2n} (x mol);

$$C_nH_{2n-2} \text{ (y mol)} \Rightarrow x + y = \frac{1,792}{22,4} \quad (*)$$

$$C_nH_{2n} + \frac{3n}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O \qquad (1)$$

$$x \rightarrow nx$$

$$C_nH_{2n-2} + \frac{3n-1}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n-1)H_2O \qquad (2)$$

$$y \rightarrow ny$$

$$CO_2 + Ca(OH)_{2\,dư} \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O \qquad (3)$$

$$(nx + ny) \rightarrow (nx + ny)$$

Từ (1), (2) và (3) $\Rightarrow nx + ny = \frac{16}{100}$ (**)

Thế (*) vào (**) $\Rightarrow n = 2$

Công thức cấu tạo của anken và ankin: $CH_2{=}CH_2$ và $CH{\equiv}CH$

b) Theo đề bài ta có $\begin{cases} x + y = 0,08 \\ 28x + 26y = 2,12 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x = 0,02 \\ y = 0,06 \end{cases}$

Thành phần phần trăm khối lượng mỗi hiđrocacbon

$$\%m_{C_2H_4} = \frac{0,02.28.100}{2,12} = 26,42\%; \ \%m_{C_4H_8} = 100 - 26,42 = 73,58\%.$$

c) Trong 4,24 gam hỗn hợp A $\Rightarrow n_{C_2H_4} = 0,04$ mol; $n_{C_2H_2} = 0,12$ mol.

$$HC{\equiv}CH + 2[Ag(NH_3)_2](OH) \rightarrow AgC{\equiv}CAg\downarrow + 2NH_3 + H_2O$$

$$0,12 \rightarrow 0,12$$

Khối lượng kết tủa vàng nhạt thu được: $m_{tủa} = 0,12.240 = 28,8$ (g).

Ví dụ 2. *Cho 3,24 gam một hiđrocacbon mạch hở A tác dụng với một lượng dung dịch $AgNO_3/NH_3$. Sau khi phản ứng xảy ra hoàn toàn thu được 9,66 gam kết tủa vàng nhạt.*

a) Xác định công thức cấu tạo và gọi tên A. Biết $M_A < 100$.

b) B là một đồng phân của A, từ B bằng một phản ứng duy nhất điều chế được một polime thông dụng. Cho 5,4 gam B tác dụng hết với dung dịch Br_2 ở 40^0C theo tỉ lệ mol 1:1, thu được hai sản phẩm B_1 và B_2 với tỉ lệ mol tương ứng là 1:4. Xác định công thức cấu tạo của B, B_1, B_2 và tính khối lượng B_1, B_2.

c) Hỗn hợp X có khối lượng 8,64 gam gồm A và B. Tính thể tích H_2 (đktc) nhỏ nhất để làm no hoàn toàn hỗn hợp X.

Giải

a) Đặt công thức tổng quát của A là $R(C\equiv CH)_n$ (x mol), với n là số nối ba nằm đầu mạch.

$$R(C\equiv CH)_n + n[Ag(NH_3)_2](OH) \rightarrow R(C\equiv CAg)_n\downarrow + nNH_3 + nH_2O \quad (1)$$

$$\begin{matrix} x & & \rightarrow & x \end{matrix}$$

Ta có $\begin{cases} x.(R+25n)=3,24 \\ x.(R+132n)=9,66 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} Rx=1,74 & (1) \\ nx=0,06 & (2) \end{cases}$

Lấy (1) chia (2) ta được R = 29n (n ≥ 1)

Theo đề bài ta có: $M_A < 100 \Rightarrow R + 25n < 100 \Rightarrow 29n + 25n < 100 \Rightarrow n < 1,85$

Chọn n = 1 (vì $n \in N^*$) $\Rightarrow$ R = 29 (C_2H_5-)

Công thức cấu tạo của A: $CH_3-CH_2-C\equiv CH$ (But-1-in)

b) B là $CH_2=CH-CH=CH_2$ (Buta-1,3-đien)

$$nCH_2=CH-CH=CH_2 \xrightarrow{t^0,P,Na} -(CH_2-CH=CH-CH_2-)_n \text{ (cao su buna)}$$

Theo đề bài B_1 là sản phẩm cộng (1,2) a mol; B_2 là sản phẩm cộng (1,4) b mol

$\Rightarrow$ a : b = 1 : 4 (*)

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + Br_2 \xrightarrow{40^0C,(1,2)} \underset{Br}{CH_2}-\underset{Br}{CH}-CH=CH_2 \quad (2)$$

$$\begin{matrix} a & & \rightarrow & a \end{matrix}$$

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + Br_2 \xrightarrow{40^0C,(1,4)} \underset{Br}{CH_2}-CH=CH-\underset{Br}{CH_2} \quad (3)$$

$$\begin{matrix} b & & \rightarrow & b \end{matrix}$$

Từ (2) và (3) $\Rightarrow a + b = \dfrac{5,4}{54}$ (**)

Giải hệ (*) và (**) ta được $\begin{cases} a=0,02 \\ b=0,08 \end{cases}$

Khối lượng của B_1 : m = 0,02.214 = 4,28 (g)

Khối lượng của B_2 : m = 0,08.214 = 17,12 (g)

c)
$$CH_3-CH_2-C\equiv CH + 2H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \quad (4)$$

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + 2H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \quad (5)$$

Từ (4) và (5) $\Rightarrow n_{H_2} = 2n_X = \dfrac{8,64}{54} = 0,16$ mol (A và B là đồng phân có M = 54)

Thể tích H_2 cần dùng ở đktc: V = 0,16.22,4 = 3,584 (lít)

Ví dụ 3. *Hỗn hợp khí X có khối lượng 1,34 gam gồm 0,448 lít một hiđrocacbon mạch hở A và 0,672 lít một ankin B (ở đktc). Đốt cháy hoàn toàn hỗn hợp trên rồi cho toàn bộ sản phẩm cháy hấp thụ hết trong dung dịch nước vôi trong dư thì được 10 gam kết tủa.*

a) A thuộc loại hiđrocacbon nào?

b) Xác định công thức cấu tạo của A và B.

c) Cho 0,03 mol A , 0,06 mol B và 0,08 mol H_2 vào một bình kín, trong bình có một ít bột Ni làm xúc tác (V không đáng kể). Nung bình đến nhiệt độ cao để phản ứng xảy ra hoàn toàn thu được hỗn hợp khí Y. Cho hỗn hợp Y tác dụng với một lượng dư dung dịch $AgNO_3/NH_3$ thu được 7,2 gam kết tủa. Tính số mol mỗi chất trong Y.

Giải

a) Đặt công thức tổng quát của A : $C_nH_{2n+2-2k}$ (0,02 mol)

công thức tổng quát của B: C_mH_{2m-2} (0,03 mol)

Sơ đồ hợp thức biểu diễn phản ứng cháy:

$$C_nH_{2n+2-2k} \rightarrow nCO_2 \qquad (1)$$
$$0,02 \rightarrow 0,02n$$
$$C_mH_{2m-2} \rightarrow mCO_2 \qquad (2)$$
$$0,03 \rightarrow 0,03m$$
$$CO_2 + Ca(OH)_{2\,dư} \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O \qquad (3)$$
$$(0,02n + 0,03m) \rightarrow (0,02n + 0,03m)$$

Từ (1), (2) và (3) $\Rightarrow 0,02n + 0,03m = \dfrac{10}{100} \Rightarrow 2n + 3m = 10$

Ta có: $0,02.(14n + 2 - 2k) + 0,03.(14m - 2) = 1,34$

$\Rightarrow 14(0,02n + 0,03m) + 0,04 - 0,04k - 0,06 = 1,34$

$\Leftrightarrow 14.0,1 - 0,04k = 1,36 \Rightarrow k = 1$. Vậy A là anken.

b) Ta có $2n + 3m = 10 \Rightarrow m = \dfrac{10-2n}{3}$ $(2 \le n \le 4; 2 \le m \le 4)$

Bảng biện luận

n	2	3	4	5
m	2	$\frac{4}{3}$	$\frac{2}{3}$	0
Kết luận	Nhận	Loại	Loại	Loại

Vậy công thức cấu tạo của A và B lần lượt là $CH_2{=}CH_2$; $CH{\equiv}CH$.

c) Làm no hoàn toàn 0,03 mol C_2H_4 và 0,06 mol C_2H_2

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} CH_3{-}CH_3 \qquad (4)$$
$$0,03 \rightarrow 0,03$$
$$CH{\equiv}CH + 2H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} CH_3{-}CH_3 \qquad (5)$$
$$0,06 \rightarrow 0,12$$

Số mol H_2 cần dùng $(0,03 + 0,12) = 0,15$ mol $> 0,08$ mol $\Rightarrow H_2$ thiếu, nên phản ứng hợp H_2 xảy ra như sau

$$CH{\equiv}CH + H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} CH_2{=}CH_2 \qquad (6)$$
$$x \rightarrow x \rightarrow x$$

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} CH_3{-}CH_3 \qquad (7)$$

$$y \quad \rightarrow y \quad \rightarrow \quad y$$

Đặt số mol C_2H_2 tham gia phản ứng (6) là x mol, số mol C_2H_4 tham gia phản ứng (7) là y mol.

Vì phản ứng hoàn toàn và H_2 thiếu nên hỗn hợp sau phản ứng gồm: C_2H_6 y mol; C_2H_2 dư (0,06– x) mol; C_2H_4 dư (0,03 + x – y) mol.

$$HC{\equiv}CH_{dư} + 2[Ag(NH_3)_2](OH) \rightarrow AgC{\equiv}CAg\downarrow + 4NH_3 + 2H_2O \quad (8)$$

$$(0{,}06-x) \qquad\qquad \rightarrow (0{,}06-x)$$

Từ (8) $\Rightarrow$ $(0{,}06 - x) = \dfrac{7{,}2}{240}$ (*)

Từ (6) và (7) $\Rightarrow$ x + y = 0,08 (**)

Giải hệ (*) và (**) ta được $\begin{cases} x = 0{,}03 \\ y = 0{,}05 \end{cases}$

Vậy hỗn hợp Y : C_2H_6 0,05 mol; C_2H_2 dư 0,03 mol; C_2H_4 dư 0,01 mol.

Ví dụ 4. *Đốt cháy hoàn toàn 5 lít hỗn hợp hai ankin đồng đẳng kế tiếp cần vừa đúng 23 lít O_2. Biết các thể tích khí đo ở cùng điều kiện nhiệt độ và áp suất.*

a) Xác định công thức phân tử, công thức cấu tạo có thể có của hai ankin.

b) Tính thành phần phần trăm khối lượng mỗi ankin.

c) Cho 0,05 mol hỗn hợp hai ankin trên qua bình đựng một lượng dư dung dịch $AgNO_3/NH_3$. Sau khi phản ứng kết thúc thu được a gam kết tủa vàng nhạt. Biết a > 4,5 gam. Xác định công thức cấu tạo đúng của hai ankin và tính a.

Giải

a) Đặt công thức tổng quát của ankin thứ nhất là C_nH_{2n-2} (x mol), công thức tổng quát của anken thứ hai là C_mH_{2m-2} (y mol)

$\Rightarrow$ Công thức chung của hai anken là $C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}-2}$ (a mol)

$$C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}-2} + \frac{(3\bar{n}-1)}{2}O_2 \rightarrow \bar{n}\,CO_2 + (\bar{n}-1)H_2O$$

$$5 \quad \rightarrow 5.\frac{(3\bar{n}-1)}{2} \text{ (lít)}$$

Theo đề bài ta có $5.\dfrac{(3\bar{n}-1)}{2} = 23 \Rightarrow n = 3 < \bar{n} = 3{,}4 < m = 4$

Công thức phân tử hai ankin: C_3H_4 và C_4H_6

Công thức cấu tạo của C_3H_4: $CH_3{-}C{\equiv}CH$

Công thức cấu tạo của C_4H_6: $CH_3{-}CH_2{-}C{\equiv}CH$, $CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3$

b) Xét 1 mol hỗn hợp ankin, ta có :

$$\begin{cases} x + y = 1 \\ \dfrac{nx + my}{x+y} = \bar{n} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x + y = 1 \\ \dfrac{3x + 4y}{x+y} = 3{,}4 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x = 0{,}6 \\ y = 0{,}4 \end{cases}$$

Thành phần phần trăm khối lượng mỗi ankin

$$\%m_{C_3H_4} = \frac{0,6.40.100}{0,6.40+0,4.54} = 52,63\%; \ \%m_{C_4H_6} = 100 - 52,63 = 47,37\%.$$

c) Đặt số mol của C_3H_4 và C_4H_6 trong 0,05 mol hỗn hợp lần lượt là x' mol và y' mol

$$\text{Ta có} \begin{cases} x'+y'=0,05 \\ \dfrac{3x'+4y'}{x'+y'}=3,4 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x'=0,03 \\ y'=0,02 \end{cases}$$

Có hai trường hợp xảy ra ở đây

$$\textit{Trường hợp 1:} \begin{cases} CH_3-C\equiv CH & 0,03\,mol \\ CH_3-C\equiv C-CH_3 & 0,02\,mol \end{cases}$$

Trong trường hợp này chỉ có $CH_3-C\equiv CH$ tác dụng với dung dịch $AgNO_3/NH_3$

$$CH_3-C\equiv CH + [Ag(NH_3)_2](OH) \rightarrow CH_3-C\equiv CAg\downarrow + 2NH_3 + H_2O$$

0,03 → 0,03

Khối lượng kết tủa thu được: $m_{tủa} = a = 0,03.147 = 4,41(g) < 4,5(g)$

Như vậy trường hợp này không thỏa (loại).

$$\textit{Trường hợp 2:} \begin{cases} CH_3-C\equiv CH & 0,03\,mol \\ CH_3-CH_2-C\equiv CH & 0,02\,mol \end{cases}$$

Trong trường hợp này $CH_3-C\equiv CH$ và $CH_3-CH_2-C\equiv CH$ cùng tác dụng với dung dịch $AgNO_3/NH_3$

$$CH_3-C\equiv CH + [Ag(NH_3)_2](OH) \rightarrow CH_3-C\equiv CAg\downarrow + 2NH_3 + H_2O$$

0,03 → 0,03

$$CH_3-CH_2-C\equiv CH + [Ag(NH_3)_2](OH) \rightarrow CH_3-CH_2-C\equiv CAg\downarrow + 2NH_3 + H_2O$$

0,02 → 0,02

Khối lượng kết tủa thu được: $m_{tủa} = a = 0,03.147 + 0,02.161 = 7,63\ (g) > 4,5(g)$

Vậy công thức cấu tạo của hai ankin:

$CH_3-C\equiv CH$ và $CH_3-CH_2-C\equiv CH$ và a = 7,63 (g)

Ví dụ 5. *Hỗn hợp X gồm một anken A và một ankin B có cùng số cacbon trong phân tử. Biết tỉ khối của X đối với H_2 bằng 13,375.*

a) Xác định công thức cấu tạo của A và B.

b) Trộn 4,28 gam hỗn hợp X với 0,28 gam H_2 thu được hỗn hợp Y. Nung Y với Ni xúc tác một thời gian thu được hỗn hợp Z. Dẫn hợp Z qua bình đựng dung dịch $AgNO_3$ trong dung dịch NH_3 dư thu được m gam kết tủa vàng nhạt và 3,584 lít hỗn hợp khí T (đktc) thoát ra khỏi bình. Biết tỷ khối hơi của T so với H_2 bằng 11. Tính m.

c) Bằng phương pháp hóa học dựa vào hỗn hợp Z, hãy chứng minh rằng hiệu suất phản ứng hợp H_2 của C_2H_2 là nhỏ hơn 100%.

Giải

a) Đặt công thức tổng quát của anken và ankin lần lượt là:

$$C_nH_{2n} \text{ (x mol)}; C_nH_{2n-2} \text{ (y mol)}$$

Ta có $d_{X/H_2} = 13,375 \Rightarrow \overline{M_X} = 26,75 \Rightarrow 14n - 2 < 26,75 < 14n \Leftrightarrow 1,91 < n < 2,05$

Chọn n = 2. Công thức cấu tạo của anken và ankin: $CH_2{=}CH_2$; $CH{\equiv}CH$

b) Ta có $n_T = \dfrac{3,584}{22,4} = 0,16$ mol, $\overline{M_T} = 22 \Rightarrow m_T = 0,16.22 = 3,52$ (g)

Đặt khối lượng C_2H_2 dư trong Z là a gam. Áp dụng định luật bảo toàn khối lượng ta có: $m_Y = m_T + a \Rightarrow 4,28 + 0,28 = 3,52 + a \Rightarrow a = 1,04$ (g)

$$\Rightarrow \text{Số mol } C_2H_2 \text{ dư } \frac{1,04}{26} = 0,04 \text{ mol}$$

$$HC{\equiv}CH_{dư} + 2[Ag(NH_3)_2](OH) \rightarrow AgC{\equiv}CAg\downarrow + 2NH_3 + H_2O$$

$$0,04 \qquad\qquad \rightarrow \qquad 0,04$$

Khối lượng kết tủa thu được: $m_{tủa} = 0,04.240 = 9,6$ (g)

c) Trong trường hợp này ta phải chứng minh C_2H_2 dư và H_2 dư.

- Dẫn hỗn hợp Y qua bình đựng dung dịch $AgNO_3/NH_3$ thấy tạo kết tủa vàng nhạt $\Rightarrow C_2H_2$ bị dư

$$HC{\equiv}CH_{dư} + 2[Ag(NH_3)_2](OH) \rightarrow AgC{\equiv}CAg\downarrow + 2NH_3 + H_2O$$

- Dẫn hỗn hợp Y qua ống đựng CuO nung nóng thấy tạo ra kết tủa màu đỏ $\Rightarrow H_2$ dư

$$\underset{Đen}{CuO} + H_2 \xrightarrow{t^0} \underset{Đỏ}{Cu} + H_2O$$

D. BÀI TẬP CĂN BẢN

I. HIĐROCACBON KHÔNG NO

1. *Hãy điền chữ Đ (đúng) hoặc S (sai) vào dấu [ ] ở mỗi câu sau đây:*
   - *a) Ankin là phần còn lại sau khi lấy đi 1 nguyên tử H từ phân tử ankan.* [ ]
   - *b) Ankin là hiđrocacbon mạch hở có công thức phân tử C_nH_{2n-2}.* [ ]
   - *c) Ankin là hiđrocacbon không no có 1 liên kết ba $C \equiv C$.* [ ]
   - *d) Ankin là hiđrocacbon mạch hở có 1 liên kết ba $C \equiv C$.* [ ]
   - *e) Ankin là hợp chất có công thức chung $R_1{-}C{\equiv}C{-}R_2$ với R_1, R_2 là H hoặc nhóm ankyl.* [ ]

2. *Viết công thức cấu tạo và gọi tên các hiđrocacbon mạch hở ứng với công thức phân tử C_5H_8 và cho biết chúng thuộc những loại đồng phân nào.*

3. *Hãy viết phương trình hóa học của phản ứng giữa propin với các chất sau:*

   a) H_2, xúc tác Ni. *b) H_2, xúc tác $Pd/PbCO_3$.* *c) Br_2/CCl_4 ở -20^0C*

   d) Br_2/CCl_4 ở 20^0C. *e) $AgNO_3$, NH_3/H_2O.* *g) HCl(khí,dư).*

   h) HOH, xúc tác Hg^{2+}/H^+

4. *Bằng phản ứng hóa học, hãy phân biệt các chất trong các nhóm sau:*
a) Etan; etilen và axetilen. *b) Butađien và but-1-in.* *c) But-1-in và but-2-in.*

5. *a) Vì sao trong công nghiệp, phương pháp điều chế axetilen từ metan hiện đang được sử dụng rộng rãi hơn phương pháp đi từ đá vôi và than đá?*
b) Hãy viết sơ đồ phản ứng điều chế vinyl clorua từ axetilen và từ etilen.
c) Vì sao hiện nay con người ta chỉ sử dụng phương pháp đi từ etilen.

6*. *Nhiệt phân 3,36 lít metan ở 1500^0C trong vòng 0,1 giây. Dẫn toàn bộ hỗn hợp khí thu được qua dung dịch $AgNO_3$ trong amoniac cho đến khi nó không làm mất màu dung dịch thuốc tím thì thấy thể tích hỗn hợp khí giảm đi 20% so với ban đầu (các thể tích khí đều đo ở cùng điều kiện).*
a) Tính hiệu suất của phản ứng nhiệt phân.
b) Xác định thành phần % về thể tích hỗn hợp thu được sau nhiệt phân.
c) Hãy đề nghị phương pháp tách axetilen từ hỗn hợp thu được sau nhiệt phân.

Hướng dẫn giải

1. a) S. b) S. c) S. d) Đ. e) Đ.

2. Đồng phân ankin

$CH\equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$; Pen-1-in (A)

$CH_3-C\equiv C-CH_2-CH_3$; Pen-2-in (B)

$CH\equiv C-CH(CH_3)-CH_3$ 3-metylbut-1-in (C)

Đồng phân ankađien

$CH_2=C=CH-CH_2-CH_3$; Penta-1,2-đien (D)

$CH_2=CH-CH=CH-CH_3$; Penta-1,3-đien (E)

$CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$; Penta-1,4-đien (F)

$CH_3-CH=C=CH-CH_2$; Penta-2,3-đien (G)

$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$; 2-metylbuta-1,3-đien (H)

$CH_3-C(CH_3)=C=CH_2$ 3-metylbuta-1,2-đien (I)

Kết luận: – A và B là đồng phân vị trí liên kết ba.
– A và C; B và C là đồng phân mạch cacbon.
– D, E, F và G; H và I là đồng phân vị trí liên kết đôi.
– D, E, F, G là đồng phân mạch cacbon với H và I.
– A, B, C và D, E, F, G, H, I là đồng phân nhóm chức.

3. Phương trình hóa học của propin $CH_3-C\equiv CH$

$CH_3-C\equiv CH+2H_{2dư} \xrightarrow{Ni,t^0} CH_3CH_2CH_3$	$CH_3C\equiv CH+H_2 \xrightarrow{Pb,PbCO_3} CH_3CH=CH_2$
$CH_3-C\equiv CH + Br_2 \xrightarrow[-20^0C]{CCl_4} CH_3-CBr=CHBr$	
$CH_3-C\equiv CH + 2Br_2 \xrightarrow[-20^0C]{CCl_4} CH_3-CBr_2-CHBr_2$	
$CH_3-C\equiv CH + [Ag(NH_3)_2](OH) \xrightarrow{H_2O} CH_3-C\equiv CAg\downarrow + 2NH_3 + H_2O$	
$CH_3-C\equiv CH + 2HCl \rightarrow CH_3-CCl_2-CH_3$	$CH_3-C\equiv CH+ H_2O \rightarrow CH_3-CO-CH_3$

4. a) Phân biệt CH_3-CH_3, $CH_2=CH_2$, $CH\equiv CH$

+ Dùng dung dịch $AgNO_3/NH_3$ nhận biết được C_2H_2 vì tạo ra kết tủa vàng nhạt. $CH\equiv CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow AgC\equiv CAg\downarrow + 4NH_3 + 2H_2O$

+ Dùng dung dịch Br_2 nhận biết được C_2H_4 vì nó làm mất màu dung dịch Br_2. $CH_2=CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_2Br-CH_2Br$

Mẫu còn lại lại C_2H_6.

b) và c) Dùng dung dịch $AgNO_3/NH_3$ nhận biết được but-1-in.

5. a) Trong công nghiệp, phương pháp điều chế axetilen từ metan hiện đang được sử dụng rộng rãi hơn phương pháp đi từ đá vôi và than đá vì metan có nhiều trong khí thiên nhiên và sản phẩm chế biến dầu mỏ, còn phương pháp đi từ đá vôi tốn năng lượng nhiều hơn lại cho khí axetilen có lẫn nhiều tạp khí H_2S, NH_3, PH_3 những khí độc có hại, giá thành cao hơn.

b) Sơ đồ điều chế vinylclorua từ C_2H_2, C_2H_4

$$CH\equiv CH + HCl \xrightarrow[150-200^oC]{HgCl_2} CH_2=CHCl.$$

$$CH_2=CH_2 \xrightarrow{+Cl_2} CH_2Cl-CH_2Cl \xrightarrow[-HCl]{500^oC} CH_2=CHCl.$$

6. a) Số mol CH_4 ban đầu 0,15 mol. Đặt số mol CH_4 bị nhiệt phân là x mol

$$2CH_4 \xrightarrow{1500^oC} C_2H_2 + 3H_2$$

$$x \quad \rightarrow \quad 0{,}5x \rightarrow 1{,}5x$$

Hỗn hợp khí sau nhiệt phân: C_2H_2 0,5x mol; H_2 1,5x mol, $CH_{4dư}$ (0,15 – x) mol.

C_2H_2 bị dung dịch $AgNO_3/NH_3$ hấp thu.

$$CH\equiv CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow AgC\equiv CAg\downarrow + 4NH_3 + 2H_2O$$

Theo đề bài ta có $\% n_{C_2H_2} = 20\% \Rightarrow \dfrac{0{,}5x.100\%}{[0{,}5x + 1{,}5x + (0{,}15 - x)]} = 20\% \Rightarrow x = 0{,}1$

Hiệu suất phản ứng nhiệt phân:

$$H\% = \frac{n_{\text{phản ứng}}}{n_{\text{ban đầu}}}.100\% = \frac{0{,}1}{0{,}15}.100\% = 66{,}67\%.$$

b) Hỗn hợp khí sau nhiệt phân: C_2H_2 0,05 mol; H_2 0,15 mol, $CH_{4dư}$ 0,05mol.

Thành phần phần trăm thể tích các khí trong hỗn hợp sau nhiệt phân

$$\%V_{C_2H_2} = \%V_{CH_4} = \frac{0{,}05.100\%}{(0{,}05 + 0{,}05 + 0{,}15)} = 20\%;\ \%V_{H_2} = 60\%.$$

c) Dẫn hỗn hợp khí đi qua dung dịch $AgNO_3/NH_3$ dư lọc thu lấy kết tủa.

$$CH\equiv CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow AgC\equiv CAg\downarrow + 4NH_3 + 2H_2O$$

Hòa tan kết tủa bằng dung dịch HCl, thu C_2H_2

$$AgC\equiv CAg\downarrow + 2HCl \rightarrow CH\equiv CH\uparrow + 2AgCl\downarrow$$

II. TÍNH CHẤT HIDROCACBON KHÔNG NO

1. *a) Điền các số thích hợp vào bảng*

Hidrocacbon	*CTPT*	*Số nguyên tử H ít hơn ankan tương ứng*	*Số liên kết pi (π)*	*Số vòng (V)*	*Tổng số $\pi + V$*
Ankan	C_nH_{2n+2}	0	0	0	0
Anken	C_nH_{2n}	2	1	0	1
Monoxicloankan	C_nH_{2n}				
Ankađien	C_nH_{2n-2}				
Ankin	C_nH_{2n-2}				
Oximen (*)	$C_{10}H_{16}$				
Limonen (*)	$C_{10}H_{16}$				

(*) Công thức cấu tạo cho ở bài "Khái niệm về tecpen".

(**) Dùng kí hiệu ($\pi + v$) trong các bài tập sẽ có lợi và gọn.

b) Hãy cho biết số lượng nguyên tử H ở phân tử xicloankan và ở phân tử mỗi loại hiđrocacbon không no ít hơn ở phân tử ankan tương ứng là bao nhiêu, giải thích vì sao lại ít hơn ngần ấy.

2. *Hãy điền các từ hoặc các số cho dưới đây vào chỗ trống trong các câu sau:*

a) Anken và .....(1).... đều có ($\pi + v$) = 1; nhưng ....(2).... có (v) = 1 còn ....(3).... có (v) = ...(4)...

b) ....(5).... và ...(6)... đều có ($\pi + v$) = 2; chúng đều có π = ...(7).... và (v) = ...(8)...

A. ankin; B : 1; C: xicloankan; D: 2;

E: anken; G: ankađien; H: 2; K: 0

3. *a) Meton (mùi bạc hà) có công thức phân tử $C_{10}H_{18}O$ có chứa 1 vòng 6 cạnh không chứa liên kết ba. Hỏi trong phân tử có mấy liên kết đôi?*

b) Vitamin A có công thức phân tử $C_{20}H_{30}O$ có chứa 1 vòng 6 cạnh không chứa liên kết ba. Hỏi trong phân tử có mấy liên kết đôi.

4. *a) Hãy viết công thức cấu tạo chung của anken, ankađien, ankin và nêu đặc điểm trong cấu trúc không gian của chúng.*

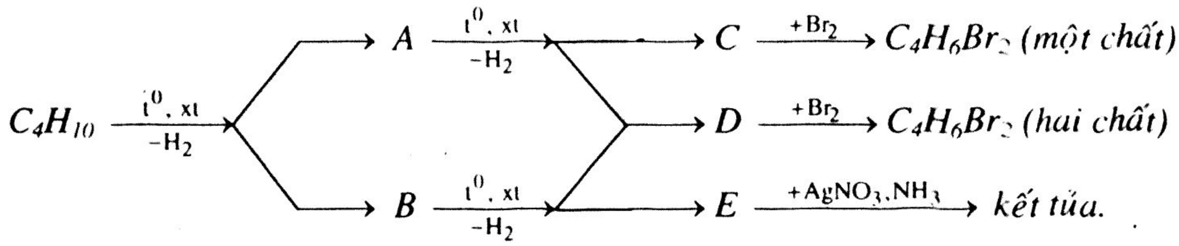
b) Hãy cho biết những nhóm nguyên tử nào quyết định đặc tính hóa học của anken, ankađien, ankin. Vì sao?

c) Hãy kể những phản ứng đặc trưng của anken, anka-1,3-đien và ankin.

5. *a) Hãy nêu những nguyên tắc chung điều chế anken, ankađien, ankin để dùng trong công nghiệp tổng hợp hữu cơ. Lấy thí dụ điều chế chất tiêu biểu cho mỗi loại.*

b) Vì sao etilen là hóa chất hữu cơ được sản xuất với sản lượng lớn nhất?

6. Dùng công thức cấu tạo hãy viết các phương trình hóa học của phản ứng theo sơ đồ sau:



7. Khi đốt cháy hoàn toàn một hiđrocacbon ở thể khí (điều kiện thường) thì thấy thể tích các khí tạo thành sau phản ứng đúng bằng thể tích các khí tham gia phản ứng (ở cùng điều kiện nhiệt độ và áp suất). Hãy cho biết hiđrocacbon đó có thể nhận các công thức phân tử như thế nào?

8. Hỗn hợp A gồm hai chất kế tiếp nhau trong dãy đồng đẳng của etilen. Cho 3,36 lít (đktc) hỗn hợp khí trên phản ứng hoàn toàn với Br_2 trong CCl_4 thì thấy khối lượng bình chứa nước brom tăng thêm 7,7 gam.*

a) Hãy xác định công thức phân tử của hai anken đó.

b) Xác định thành phần phần trăm về thể tích của hỗn hợp A.

c) Viết công thức cấu tạo của các anken đồng phân có cùng công thức phân tử với hai anken đã cho.

9. Nhiệt phân 2,8 lít (đktc) etan ở 1200^0C rồi cho một nửa hỗn hợp khí thu được sục qua bình đựng nước brom (dư) thì thấy khối lượng này tăng thêm 1,465 gam. Cho nửa hỗn hợp khí còn lại phản ứng với dung dịch $AgNO_3$ trong amoniac thì thu được 0,6 gam kết tủa màu vàng. Biết rằng phản ứng nhiệt phân tạo ra etilen, axetilen là phản ứng không hoàn toàn, các phản ứng tiếp sau đó đều xảy ra hoàn toàn. Hãy xác định thành phần phần trăm về thể tích của hỗn hợp khí thu được.*

Hướng dẫn giải

1. a) Điền các số thích hợp vào bảng

Hiđrocacbon	CTPT	Số nguyên tử H ít hơn ankan tương ứng	Số liên kết pi (π)	Số vòng (v)	Tổng số (π + v)
Ankan	C_nH_{2n+2}	0	0	0	0
Monoxicloankan	C_nH_{2n}	2	1	0	1
Anken	C_nH_{2n}	2	0	1	1
Ankađien	C_nH_{2n-2}	4	2	0	2
Ankin	C_nH_{2n-2}	4	2	0	2
Oximen	$C_{10}H_{16}$	6	3	0	3
Limonen	$C_{10}H_{16}$	6	2	1	3

b) 1 nguyên tử C có 4 electron hóa trị.

$\Rightarrow$ n nguyên tử C có 4.n electron hóa trị.

$\Rightarrow$ Số liên kết σ giữa các nguyên tử C trong phân tử ankan (n – 1).

$\Rightarrow$ Số e hóa trị dùng tạo (n – 1) liên kết σ giữa C – C là (n – 1).2

$\Rightarrow$ Số e còn lại để tạo liên kết σ giữa C–H là: $4n-2(n-1) = 4n - 2n + 2 = 2n + 2$

$\Rightarrow$ Số nguyên tử H là: 2n + 2. Công thức ankan: C_nH_{2n+2}

Với các hiđrocacbon không no hay vòng. Số e hóa trị phải dùng cho 1 liên kết π là 2: 1 vòng tương ứng với 1 liên kết π, một nối ba tương ứng với hai nối đôi

Như vậy:

- Số H trong phân tử anken hoặc xicloankan kém hơn ankan có số C tương ứng là 2 vì anken có 1 liên kết π và xicloankan có một vòng.
- Số H trong phân tử ankin hoặc ankađien kém hơn ankan có số C tương ứng là 4 vì ankin có một nối ba và ankađien có hai nối đôi.

2. a) (1) Xicloankan. (2) Xicloankan. (3) Anken. (4) 0.

b) (5) Ankađien. (6) Ankin. (7) 2. (8) 0.

3. a) Menton $C_{10}H_{18}O$ có $(\pi + v) = \dfrac{2.10+2-18}{2} = 2 \Rightarrow 1\pi$ và 1 vòng.

b) Vitamin A $C_{20}H_{30}O$ có $(\pi + v) = \dfrac{2.20+2-30}{2} = 6 \Rightarrow 5\pi$ và 1 vòng.

4. a) – Công thức cấu tạo chung của anken $R_1R_2C{=}CR_3R_4$.

– Công thức cấu tạo chung của ankađien $R_1R_2C{=}CH{-}(CH_2)_n{-}CH{=}CR_3R_4 (n \in N)$.

– Công thức cấu tạo chung của ankin $R_1C{\equiv}CR_2$.

Với anken và ankanđien có thể có cấu trúc không gian.

b) Nối đôi C=C quyết định tính chất hóa học của anken và ankađien; nối ba C≡C quyết định tính chất hóa học của ankin.

c) Phản ứng đặc trưng của anken là phản ứng cộng, của anka-1,3-đien là cộng, của ankin là cộng và thế.

5. a) Nguyên tắc chung điều chế anken, ankađien, ankin là tách H_2 ra khỏi ankan.

Ví dụ: $CH_3{-}CH_3 \xrightarrow{xt,t^0} CH_2{=}CH_2 + H_2$

$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{xt,t^0} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2$

$2CH_4 \xrightarrow{1500^0C} CH{\equiv}CH + 3H_2$

b) Etilen là ngày nay được dùng làm nguyên liệu quan trọng trong sản xuất polime và nhiều hóa chất cơ bản khác nên được sản xuất với sản lượng lớn.

6. $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{xt,t^0} CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + H_2$

$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{xt,t^0} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 + H_2$

$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{xt,t^0} CH_3{-}C{\equiv}C{-}CH_3 + H_2$

$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 \xrightarrow{xt,t^0} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2$

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{xt,t^0} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2$

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow{xt,t^0} CH{\equiv}C{-}CH{=}CH_2 + H_2$

$CH_3-C\equiv C-CH_3 + Br_2 \rightarrow CH_3-CBr=CBr-CH_3$

$CH_2=CH-CH=CH_2 + Br_2 \xrightarrow{(1,2)} CH_2Br-CHBr-CH=CH_2$

$CH_2=CH-CH=CH_2 + Br_2 \xrightarrow{(1,4)} CH_2Br-CH=CH-CH_2Br$

$CH\equiv C-CH=CH_2 + [Ag(NH_3)_2](OH) \rightarrow AgC\equiv C-CH=CH_2 + 2NH_3 + H_2O$.

Vậy: A là $CH_3-CH=CH-CH_3$, B là $CH_3-CH_2-CH=CH_2$, C là $CH_3-C\equiv C-CH_3$

D là $CH_2=CH-CH=CH_2$ và E là $CH_3-CH_2-C\equiv CH$

7. Hiđrocacbon khí ở điều kiện thường nên $1 \leq x \leq 4$ và $0 \leq y \leq 2x + 2$.

Xét 1 mol C_xH_y: $C_xH_y + \left(x+\frac{y}{4}\right)O_2 \rightarrow xCO_2 + \frac{y}{2}H_2O$

$$1 \rightarrow \left(x+\frac{y}{4}\right) \rightarrow x \rightarrow \frac{y}{2}$$

Theo đề bài ta có : $1 + x + \frac{y}{4} = x + \frac{y}{2} \Rightarrow y = 4$

Công thức phân tử của hiđrocacbon có thể là CH_4, C_2H_4, C_3H_4, C_4H_4

8. a) Đặt công thức tổng quát của anken thứ nhất là C_nH_{2n} (x mol), công thức tổng quát của anken thứ hai là C_mH_{2m} (y mol)

$\Rightarrow$ Công thức chung của hai anken là $C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}}$ (a mol)

$$C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}} + Br_2 \rightarrow C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}}Br_2$$

Số mol hỗn hợp A là $\frac{3,36}{22,4} = 0,15$ mol.

Theo đề bài ta có : $0,15.14\bar{n} = 7,7 \Rightarrow n = 3 < \bar{n} = 3,67 = \frac{11}{3} < m = 4$

Công thức phân tử của hai anken là C_3H_6 và C_4H_8

b) Ta có $\begin{cases} x+y=a \\ \dfrac{nx+my}{x+y}=\bar{n} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x+y=0,15 \\ \dfrac{3x+4y}{x+y}=\dfrac{11}{3} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x=0,05 \\ y=0,1 \end{cases}$

Thành phần phần trăm thể tích mỗi anken

$$\%V_{C_3H_6} = \frac{0,05.100\%}{0,15} = 33,33\%;\ \%V_{C_4H_8} = 100\% - 33,33\% = 66,67\%.$$

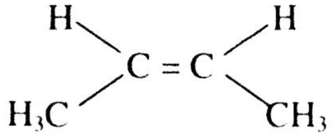
c) Công thức cấu tạo của C_3H_6 : $CH_3-CH=CH_2$ Propen

Công thức cấu tạo của C_4H_8 :

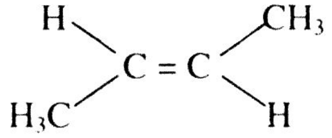
$CH_3-CH_2-CH=CH_2$ But-1-en; $CH_2=C(CH_3)-CH_3$ 2-metylpropen

$CH_3-CH=CH-CH_3$ But-2-en ;

But-2-en có đồng phân hình học :



cis-but-2-en



trans-but-2-en

9. Số mol C_2H_6 ban đầu $\frac{2,8}{22,4} = 0,125$mol. Đặt số mol C_2H_6 tham gia phản ứng (1), (2) lần lượt là 2x mol và 2y mol

$$C_2H_6 \xrightarrow{1200^0C} C_2H_4 + H_2 \qquad (1)$$
$$2x \quad \rightarrow \quad 2x \rightarrow 2x$$

$$C_2H_6 \xrightarrow{1200^0C} C_2H_2 + 2H_2 \qquad (2)$$
$$2y \quad \rightarrow \quad 2y \rightarrow 4y$$

Hỗn hợp sau phản ứng: C_2H_4 2x mol, C_2H_2 2y mol H_2 (2x + 4y) mol, $C_2H_{6dư}$ [0,125–(2x + 2y)] mol.

$$C_2H_4 + Br_2 \rightarrow C_2H_4Br_2;\ C_2H_2 + 2Br_2 \rightarrow C_2H_2Br_4$$

Ta có $m_{C_2H_4} + m_{C_2H_2} = m_{bình\ tăng} \Rightarrow 28x + 26y = 1,465$ (*)

$$CH{\equiv}CH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow AgC{\equiv}CAg\downarrow + 4NH_3 + 2H_2O \quad (3)$$
$$y \qquad\qquad\qquad \rightarrow \quad y$$

Từ (3) $\Rightarrow y = \frac{0,6}{240}$ (**)

Giải hệ (*) và (**) ta được $\begin{cases} x = 0,05 \\ y = 0,0025 \end{cases}$

Hỗn hợp sau phản ứng:

C_2H_4 0,1mol, C_2H_2 0,005mol H_2 0,11 mol, $C_2H_{6dư}$ 0,02mol.

Số mol hỗn hợp sau phản ứng: 0,1 + 0,005 + 0,11 + 0,02 = 0,235 mol

Thành phần phần trăm thể tích các khí trong hỗn hợp sau phản ứng

$\%V_{C_2H_4} = \frac{0,1.100\%}{0,235} = 42,55\%$; $\quad \%V_{C_2H_2} = \frac{0,005.100\%}{0,235} = 2,13\%$

$\%V_{H_2} = \frac{(0,1 + 0,005.2).100\%}{0,235} = 46,80\%$; $\%V_{C_2H_6} = \frac{0,02.100\%}{0,235} = 8,51\%$

Chương VII.

HIĐROCACBON THƠM

§46-47. BENZEN VÀ ANKYL BENZEN. STIREN VÀ NAPHTALEN

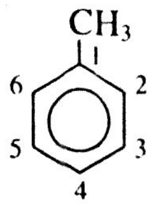
A. TÓM TẮT LÍ THUYẾT

I. ĐỊNH NGHĨA - ĐẶC ĐIỂM CẤU TẠO - DANH PHÁP - TÍNH CHẤT VẬT LÍ

1. **Định nghĩa:** Hiđrocacbon thơm là những hiđrocacbon trong phân tử có chứa một hay nhiều vòng benzen. Công thức phân tử chung của ankyl benzen C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$).

2. **Đặc điểm cấu tạo**
   - Sáu nguyên tử C trong phân tử benzen ở trạng thái lai hóa sp^2.
   - Cả sáu nguyên tử C và sáu nguyên tử H của phân tử benzen cùng nằm trên một mặt phẳng.
   - Các góc hóa trị bằng 120^0.

3. **Danh pháp :** Số chỉ vị trí + tên nhánh + benzen.
   - Đánh số trên vòng sao cho tổng số của các số chỉ tên nhánh là nhỏ nhất.
   - Vị trí 2 và 6 tên vòng benzen đọc là orto; vị trí 3 và 5 đọc là meta; vị trí 4 đọc là para.



4. **Tính chất vật lí**

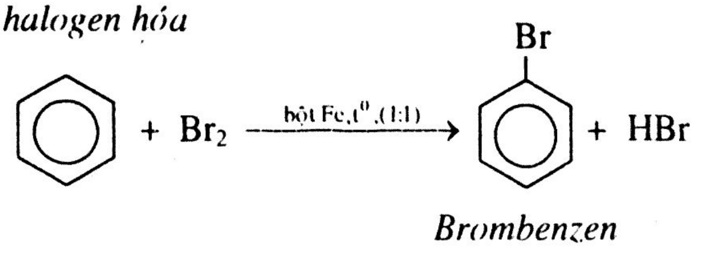
   Benzenvà ankylbenzen là những chất lỏng không màu, có mùi thơm nhẹ, không tan trong nước nhưng tan nhiều trong các dung môi hữu cơ.

II. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

Benzen tương đối dễ tham gia phản ứng thế, khó tham gia phản ứng cộng và bền vững với các chất oxi hóa.

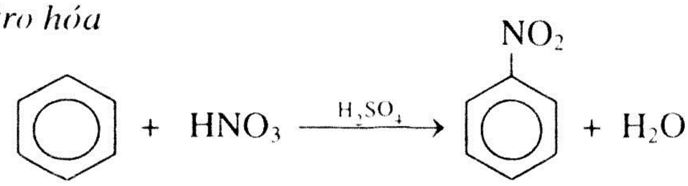
1. **Phản ứng thế**

   a) Phản ứng halogen hóa



Brombenzen

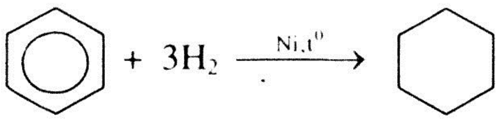
b) Phản ứng nitro hóa



Nitrobenzen

2. Phản ứng cộng

Cộng H_2:



(Xiclohexan)

Hoặc $C_6H_{12} + 3H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} C_6H_{12}$

Cộng Cl_2: $C_6H_6 + 3Cl_2 \xrightarrow{as} C_6H_6Cl_6$ (Hexacloxiclohexan)

3. Phản ứng cháy

$$2C_6H_6 + 15O_2 \rightarrow 12CO_2 + 6H_2O$$

$$C_nH_{2n-6} + \frac{(3n-3)}{3}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n-3)H_2O$$

III. ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG

1. Điều chế:

$$CH_3(CH_2)_4CH_3 \xrightarrow{xt,t^0} C_6H_6 + 4H_2$$

$$CH_3(CH_2)_5CH_3 \xrightarrow{xt,t^0} C_6H_5-CH_3 + 4H_2$$

$$C_6H_6 + CH_2=CH_2 \xrightarrow{xt,t^0} C_6H_5-CH_2-CH_3$$

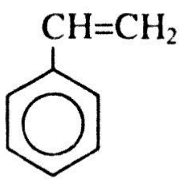
2. Ứng dụng

- Benzen dùng để tổng hợp các monome sản xuất polime. Ngoài ra benzen còn là nguyên liệu để sản xuất phẩm nhuộm, dược phẩm, thuốc trừ dịch hại,...
- Toluen dùng để sản xuất thuốc nổ TNT.

IV. MỘT VÀI HIDROCACBON THƠM KHÁC

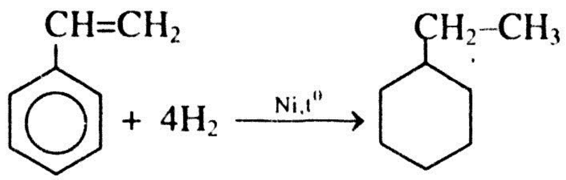
1. Stiren

Công thức phân tử : C_8H_8 *Công thức cấu tạo*



Tính chất hóa học:

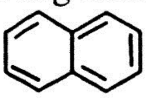
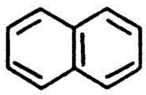
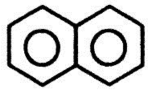
- Cộng H_2:



- Cộng Br_2: $C_6H_5-CH=CH_2 + Br_2 \rightarrow C_6H_5-\underset{Br}{CH}-\underset{Br}{CH_2}$

- Trùng hợp: $nCH_2=\underset{C_6H_5}{CH} \xrightarrow{t^0,xt,P} (-CH_2-\underset{C_6H_5}{CH}-)_n$ PS (Polistiren)

2. Naphtalen: Công thức cấu tạo

 *hoặc*  *hoặc* 

§48. NGUỒN HIĐROCACBON THIÊN NHIÊN

I. DẦU MỎ

1. **Thành phần của dầu mỏ :** Phần lớn là các hiđrocacbon. Ngoài ra còn có một lượng nhỏ chất hữu cơ chứa oxi, nitơ, lưu huỳnh và rất ít các chất vô cơ.
2. **Chưng cất dầu mỏ :** Chưng cất phân đoạn để tách vì chúng có nhiệt độ sôi khác nhau.
   - Chưng cất dưới áp suất cao và $t_{sôi} < 180^0C$: Tách phân đoạn C_1–C_2, C_3–C_4 khỏi phân đoạn C_5–C_{10}.
   - Chưng cất dưới áp suất thấp và $t_{sôi} \geq 400^0C$: Tách lấy nguyên liệu cho crăckinh, dầu nhờn, parafin, nhựa rải đường.
3. **Chế biến dầu mỏ bằng phương pháp hóa học**

   Là biến đổi cấu tạo hóa học của hiđrocacbon của dầu mỏ nhằm mục đích đáp án nhu cầu về số lượng, chất lượng xăng làm nhiên liệu và nhu cầu về nguyên liệu của hóa chất.

   Hai phương pháp chủ yếu dùng để chế hóa dầu mỏ và crăckinh và rifominh
   - *Crăckinh*: Crăckinh là quá trình bẻ gãy phân tử hiđrocacbon mạch dài thành các phân tử hiđrocacbon mạch ngắn hơn nhờ tác dụng nhiệt (crăckinh nhiệt) hoặc của xúc tác và nhiệt (crăckinh xúc tác).
   - *Rifominh*: Rifominh là quá trình dùng xúc tác và nhiệt biến đổi cấu trúc của hiđrocacbon từ không phân nhánh thành phân nhánh, từ không thơm thành thơm.

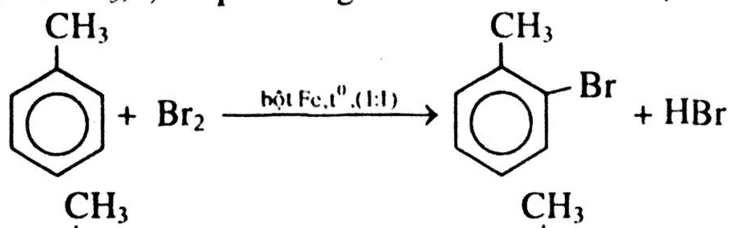
II. THAN MỎ

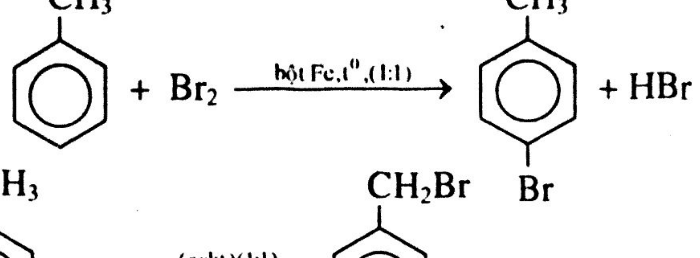
Hiện nay chỉ có than béo (than mỡ) được dùng để chế than cốc và cung cấp một lượng nhỏ hiđrocacbon.

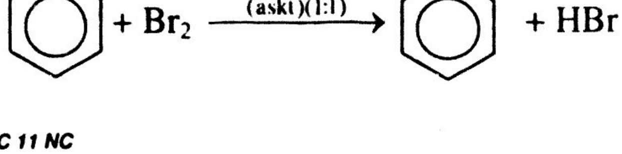
B. KIẾN THỨC BỔ SUNG

QUY TẮC THẾ VÀO VÒNG BENZEN

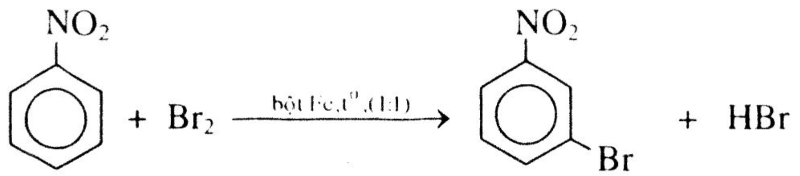
- Nếu ở vòng benzen đã có sẵn nhóm đẩy electron như ($-CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, $-OH$, $-NH_2$, $-OCH_3$,...) thì phản ứng thế sẽ ưu tiên vào vị trí ortho và para.





Đặc biệt: 

– Nếu ở vòng benzen đã có sẵn nhóm hút electron như ($-NO_2$, $-CHO$, $-CN$, $-COOH$,...) thì phản ứng thế sẽ ưu tiên vào vị trí meta.



C. MỘT SỐ VÍ DỤ MINH HỌA

Ví dụ 1. Đốt cháy hoàn toàn m gam ankylbenzen X. Hấp thụ toàn bộ sản phẩm cháy gồm CO_2 và H_2O vào bình đựng dung dịch $Ba(OH)_2$ dư thu được 15,76 gam kết tủa, đồng thời thấy khối lượng bình tăng 4,42 gam.

a) Xác định công thức phân tử, công thức cấu tạo và gọi tên X.

b) X_1 là một đồng phân của X. Biết X_1 chỉ chứa một nhóm thế trên vòng benzen. Cho 21,2 gam X_1 tác dụng hết với Cl_2 theo tỉ lệ mol 1:1 thu được hai sản phẩm A và B với tỉ lệ mol tương ứng 2:3. Xác định công thức cấu tạo và tính khối lượng của A, B.

Giải

a) $$CO_2 + Ba(OH)_2 \text{ dư} \rightarrow BaCO_3\downarrow + H_2O \qquad (1)$$

$$0{,}08 \qquad \leftarrow 0{,}08 = \frac{15{,}76}{197}$$

$\Rightarrow$ $n_{CO_2} = 0{,}08$ mol.

Ta có: $m_{CO_2} + m_{H_2O} = m_{\text{bình tăng}}$

$\Rightarrow$ $0{,}08.44 + m_{H_2O} = 4{,}42 \Rightarrow m_{H_2O} = 0{,}9\ (g) \Rightarrow n_{H_2O} = 0{,}05$ mol.

Đặt công thức tổng quát của X là C_nH_{2n-6} (x mol)

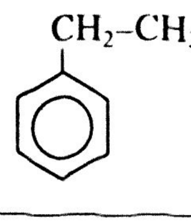
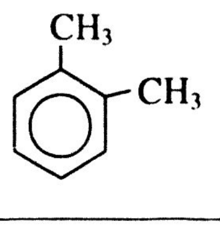
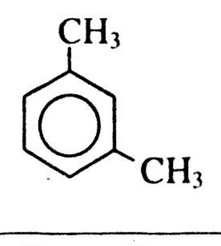
$$C_nH_{2n-6} + \frac{(3n-3)}{3}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n-3)H_2O \qquad (2)$$

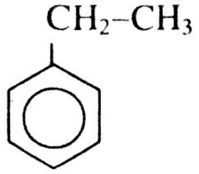
$$x \qquad \rightarrow nx \rightarrow x(n-3)$$

Theo đề bài ta có $\begin{cases} nx = 0{,}08 \\ x(n-3) = 0{,}05 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x = 0{,}01 \\ n = 8 \end{cases}$

Công thức phân tử của X : C_8H_{10}

Công thức cấu tạo của X:

			
Etyl benzen	1,2-đimetyl benzen (o-xilen)	1,3-đimetyl benzen (m-xilen)	1,4-đimetyl benzen (p-xilen)

b) Công thức cấu tạo của X_1 

A là sản phẩm phụ $C_6H_5-CH_2-CH_2Cl$;

B là sản phẩm chính $C_6H_5-CHCl-CH_3$.

Đặt số mol X_1 tham gia phản ứng (3) và (4) lần lượt là a mol và b mol

$\Rightarrow$ a : b = 2 : 3 (*)

$$C_6H_5-CH_2-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{(askt)(1:1)} C_6H_5-CH_2-CH_2Cl + HCl \quad (3)$$

$$a \qquad \rightarrow \qquad a$$

$$C_6H_5-CH_2-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{(askt)(1:1)} C_6H_5-CHCl-CH_3 + HCl \quad (4)$$

$$b \qquad \rightarrow \qquad b$$

Từ (3) và (4) $\Rightarrow a + b = \dfrac{21,2}{106}$ (**)

Giải hệ (*) và (**) ta được $\begin{cases} a = 0,08 \\ b = 0,12 \end{cases}$

Khối lượng của A: m = 0,08.140,5 = 11,24 (g).

Khối lượng của B: m = 0,12.140,5 = 16,86 (g).

Ví dụ 2. *Đốt cháy hoàn toàn m gam một hiđrocacbon A là đồng đẳng của benzen, thu được CO_2 và H_2O với tỉ lệ khối lượng tương ứng 77:18.*

a) Xác định công thức phân tử, công thức cấu tạo và gọi tên A.

b) Bằng phương pháp hóa học, hãy trình bày cách phân biệt A, stiren, benzen đựng trong ba lọ mất nhãn khác nhau.

c) Cho A tác dụng với Br_2 (askt) theo tỉ lệ mol 1:1 thu được sản phẩm X; cho A tác dụng với Br_2 (bột Fe, t^0) theo tỉ lệ mol 1:1 thu được sản phẩm chính Y và Z. Xác định công thức cấu tạo của X, Y, Z và viết các phương trình hóa học của các phản ứng xảy ra.

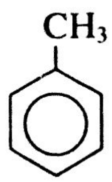
Giải

a) Đặt công thức tổng quát của A là C_nH_{2n-6}

$$C_nH_{2n-6} + \frac{(3n-3)}{3}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n-3)H_2O$$

Theo đề bài ta có $m_{CO_2} : m_{H_2O} = 77:18 \Rightarrow \dfrac{44n}{18(n-3)} = \dfrac{77}{18} \Rightarrow n = 7$

Công thức phân tử của X : C_7H_8

Công thức cấu tạo của X:  (Toluen)

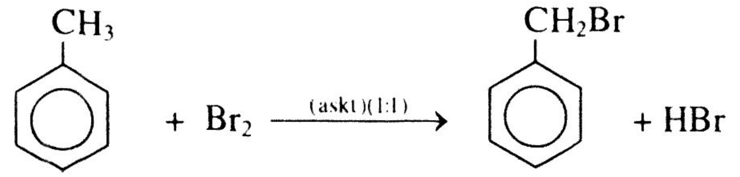
b) Dùng dung dịch $KMnO_4$ ở nhiệt độ thường nhận biết được stiren vì stiren làm mất màu dung dịch $KMnO_4$.

$$3C_6H_5{-}CH{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3C_6H_5{-}\underset{OH}{\underset{|}{CH}}{-}\underset{OH}{\underset{|}{CH_2}} + 2MnO_2 + 2KOH$$

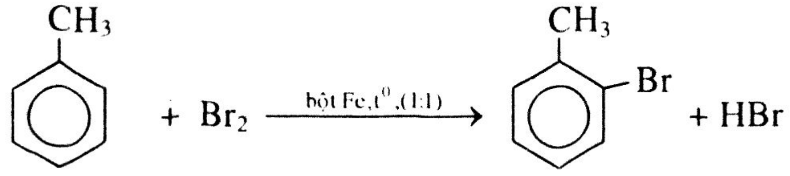
Dùng dung dịch $KMnO_4$ đun nóng nhận biết được toluen vì toluen làm mất màu dung dịch $KMnO_4$. Mẫu còn lại là benzen.

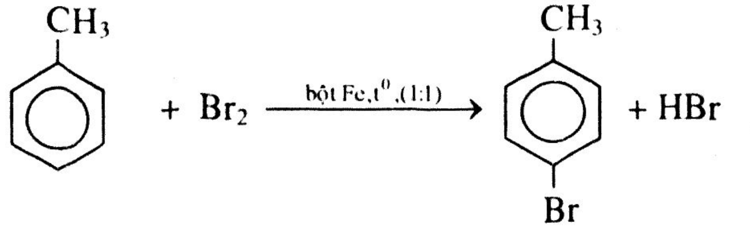
$$C_6H_5{-}CH_3 + 2KMnO_4 \rightarrow C_6H_5{-}COOK + 2MnO_2 + KOH + H_2O$$

Hoặc $C_6H_5{-}CH_3 + 3[O] \xrightarrow{KMnO_4,t^0} C_6H_5{-}COOH + H_2O$

c) 

Nhóm CH_3 đẩy electron nên phản ứng thế định hướng ở ortho và para.





Ví dụ 3. Hai hiđrocacbon thơm A và B có công thức đơn giản nhất là CH. Biết A tác dụng với H_2 theo tỉ lệ mol $n_A : n_{H_2} = 1:3$*; B tác dụng với H_2 theo tỉ lệ mol* $n_B : n_{H_2} = 1:4$.

a) Xác định công thức phân tử, công thức cấu tạo và gọi tên A và B.

b) Bằng phương pháp hóa học, hãy trình bày cách phân biệt A và B đựng trong hai lọ mất nhãn khác nhau.

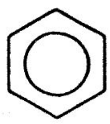
c) Từ B bằng một phản ứng duy nhất, viết phương trình phản ứng điều chế và gọi tên một polime thông dụng.

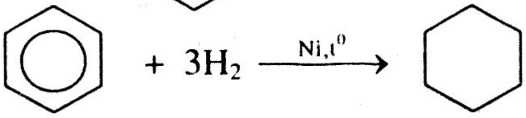
Giải

a) A và B có cùng công thức đơn giản $(CH)_n$

A tác dụng với H_2 theo tỉ lệ mol $n_A : n_{H_2} = 1:3 \Rightarrow$ A có chứa ba liên kết π

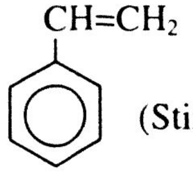
$\Rightarrow n = 6$. Vậy công thức phân tử của A: C_6H_6.

Công thức cấu tạo của A :  (Benzen)

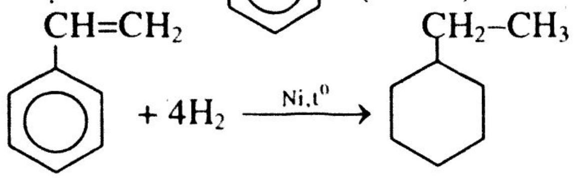


B tác dụng với H_2 theo tỉ lệ mol $n_B : n_{H_2} = 1 : 4 \Rightarrow$ A có chứa bốn liên kết π

$\Rightarrow n = 8$. Vậy công thức phân tử của B: C_8H_8.

Công thức cấu tạo của B : 

(Stiren)



b) Dùng dung dịch Br_2 nhận biết được B vì B làm mất màu nâu đỏ của dung dịch Br_2.

$$C_6H_5-CH=CH_2 + Br_2 \rightarrow C_6H_5-\underset{Br}{\underset{|}{C}}H-\underset{Br}{\underset{|}{C}}H_2$$

c) Từ B điều chế polistiren

$$nCH_2=\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}H \xrightarrow{t^0,xt,P} (-CH_2-\underset{C_6H_5}{\underset{|}{C}}H-)_n \quad \text{PS (Polistiren)}$$

D. BÀI TẬP CĂN BẢN

I. BENZEN VÀ ANKYLBENZEN

1. *Hãy điền chữ Đ (đúng) hoặc S (Sai) vào các dấu [ ] ở mỗi câu sau:*

a) Benzen là một hiđrocacbon không no. [ ]

b) Benzen là một hiđrocacbon thơm. [ ]

c) Ở benzen, 3 liên kết đôi ngắn hơn 3 liên kết đơn. [ ]

d) Ở benzen, 6 liên kết cacbon – cacbon đều như nhau. [ ]

e) Ở benzen, 6 C tạo thành một lục giác đều. [ ]

g) Ở xiclohexan, 6 C tạo thành một lục giác đều. [ ]

2. *Hãy cho biết vì sao người ta biểu diễn công thức cấu tạo của benzen bằng một hình lục giác đều với một vòng tròn ở trong.*

3. *Những hợp chất nào dưới đây có thể và không thể chứa vòng benzen, vì sao?*

a) $C_8H_6Cl_2$. *b)* $C_{10}H_{16}$. *c)* $C_9H_{14}BrCl$. *d)* $C_{10}H_{12}(NO_2)_2$.

4. *a) Hãy viết công thức phân tử các đồng đẳng của benzen chứa 8 và 9 nguyên tử C.*

b) Viết công thức cấu tạo và gọi tên các đồng phân ứng với các công thức tìm được ở câu a).

5. *Viết công thức cấu tạo của các hợp chất sau:*

a) Etyl benzen. *b) 4-cloetyl benzen.* *c) 1,3,5-trimetyl benzen*

d) o-clotoluen. *e) m-clotoluen.* *g) p-clotoluen*

6. *Hãy nêu và giải thích hiện tượng xảy ra trong các thí nghiệm sau:*

a) Cho benzen vào ống nghiệm chứa nước brom, lắc kĩ rồi để yên.

b) Cho brom lỏng vào ống nghiệm chứa benzen, lắc rồi để yên.

c) Cho thêm bột sắt vào ống nghiệm ở thí nghiệm câu b) rồi đun nhẹ.

7. Dùng công thức cấu tạo viết phương trình hóa học và gọi tên sản phẩm ở các phản ứng sau:

a) Toluen + Cl_2, có bột sắt.

b) Toluen + Cl_2, có chiếu sáng.

c) Etylbenzen + HNO_3, có mặt axit sunfuric đặc.

d) Etylbenzen + H_2, có xúc tác Ni, đun nóng.

8. Hãy phân biệt 3 lọ hóa chất không nhãn chứa benzen, xiclohexan và xiclohexen.

9. Hiđrocacbon C_8H_{10} không làm mất màu nước brom, khi bị hiđro hóa thì chuyển thành 1,4-đimetyl xiclohexan. Hãy xác định cấu tạo và gọi tên hiđrocacbon đó theo 3 cách khác nhau.

10. Một học sinh lấy 100ml benzen (D = 0,879g/ml, 20^0C), brom lỏng (D = 3,1g/ml ở 20^0C) và bột sắt để điều chế brombenzen.

a) Hãy vẽ dụng cụ để thực hiện thí nghiệm đó (xem hình 7.3 và hình 8.1).

b) Tính thể tích brom cần dùng.

c) Để hấp thụ khí sinh ra cần dùng dung dịch chứa tối thiểu bao nhiêu gam NaOH.

d) Hãy đề nghị phương pháp tách lấy brombenzen từ hỗn hợp sau phản ứng, biết rằng nó là chất lỏng, sôi ở 156^0C, D = 1,495g/ml ở 20^0C, tan trong benzen, không tan trong nước, không phản ứng với dung dịch kiềm.

e) Sau khi tinh chế, thu được 80,0ml brombenzen (ở 20^0C). Hãy tính hiệu suất phản ứng brom hóa benzen.

Hướng dẫn giải

1. a) S. b) Đ. c) S. d) Đ. e) Đ. g) S.

2. Người ta biểu diễn công thức cấu tạo của benzen bằng một hình lục giác đều với một vòng tròn ở trong vì :

- Sáu nguyên tử C trong phân tử benzen ở trạng thái lai hóa sp^2.
- Cả sáu nguyên tử C và sáu nguyên tử H của phân tử benzen cùng nằm trên một mặt phẳng.
- Các liên kết C–C có độ dài bằng nhau.
- Các góc hóa trị bằng 120^0.

3. Để hình thành một vòng benzen phải cần 4 liên kết π: Một liên kết π dùng để làm vòng (một vòng tương ứng với một liên kết π) và 3 liên kết π còn lại nằm trong vòng. Như vậy một hợp chất chứa vòng benzen sẽ có số liên kết π tối thiểu là 4.

Hợp chất chứa vòng benzen là $C_8H_6Cl_2$ và $C_{10}H_{12}(NO_2)_2$.

Độ bất bão hòa : $C_8H_6Cl_2$ có $k = (\pi + v) = \frac{1}{2}(2.8 + 2 - 8) = 5$

$$C_{10}H_{12}(NO_2)_2 \text{ có } k = (\pi + v) = \frac{1}{2}(2.10 + 2 - 14) = 4$$

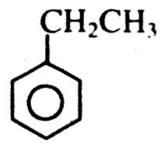
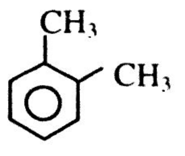
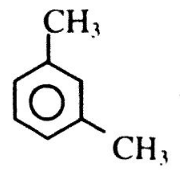
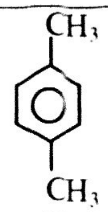
Hợp chất không chứa vòng benzen là $C_{10}H_{16}$ và $C_9H_{14}BrCl$

Độ bất bão hòa : $C_{10}H_{16}$ có $k = (\pi + v) = \dfrac{1}{2}(2.10 + 2 - 16) = 3 < 4$

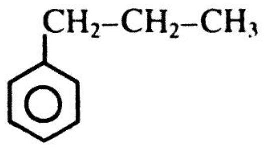
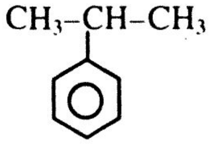
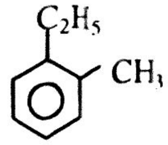
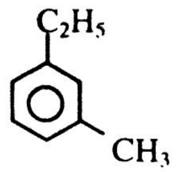
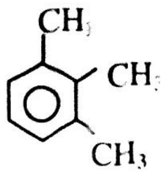
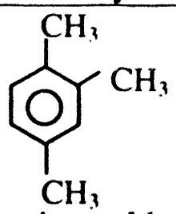
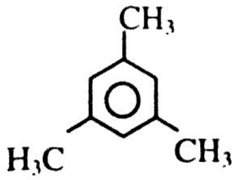
$C_9H_{14}BrCl$ có $k = (\pi + v) = \dfrac{1}{2}(9.2 + 2 - 16) = 2 < 4$

4. a) Công thức chung của dãy đồng đẳng benzen là C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$).
Công thức phân tử các đồng đẳng của benzen cần tìm là C_8H_{10} và C_9H_{12}.

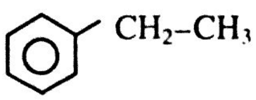
b) Công thức cấu tạo của C_8H_{10} :

 Etyl benzen	 o-xilen (1,2-đimetyl benzen)	 m-xilen (1,3-đimetyl benzen)	 p-xilen (1,4-đimetyl benzen)

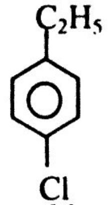
Công thức cấu tạo của C_9H_{12} :

 Propyl benzen	 Isopropyl benzen	 1-etyl-2-metyl benzen
 1-etyl-3-metyl benzen	 1-etyl-4-metyl benzen	 1,2,3-trimetyl benzen
 1,2,4-trimetyl benzen	 1,3,5-trimetyl benzen	

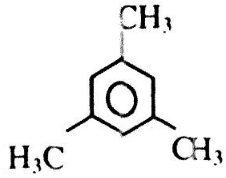
5.

a) 

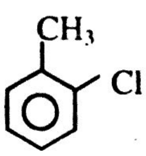
Etyl benzen

b) 

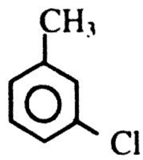
4-cloetyl benzen

c) 

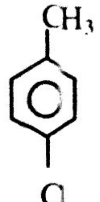
1,3,5-trimetyl benzen

d) 

o-clotoluen

e) 

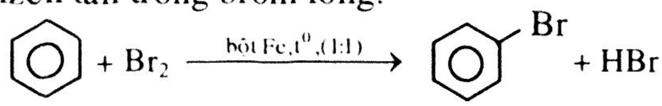
m-clotoluen

g) . 

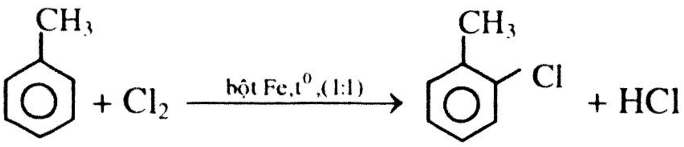
p-clo toluen

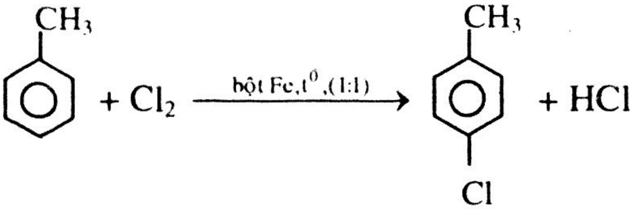
6. a) Benzen không tác dụng với nước brom. Vì vậy khi cho benzen vào ống nghiệm chứa nước brom, lắc kĩ rồi để yên. Chất lỏng trong ống nghiệm sẽ tách thành hai lớp: Lớp chất lỏng trên là dung dịch brom trong benzen có màu vàng (phần này do benzen tan trong brom tạo nên), lớp dưới là nước trong suốt.

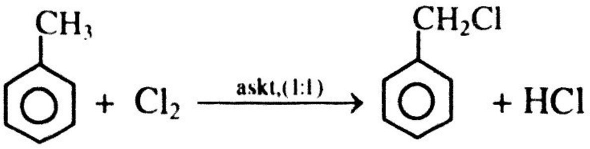
b) Benzen không tác dụng với nước brom lỏng. Tuy nhiên khi cho brom lỏng vào ống nghiệm chứa benzen, lắc rồi để yên. Màu brom sẽ nhạt đi do benzen tan trong brom lỏng.

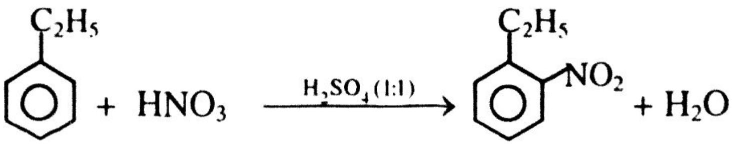
c) 

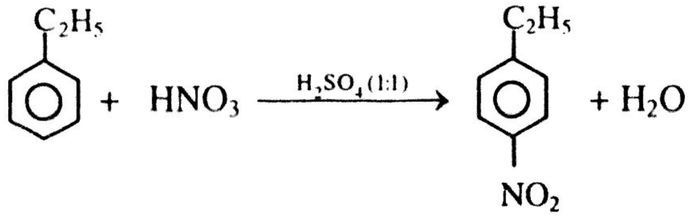
7. Về nguyên tắc đề bài phải báo tỉ lệ mol, ở đây đề bài không báo nên giả sử tỉ lệ mol ở đây giữa toluen và Cl_2 là 1:1.

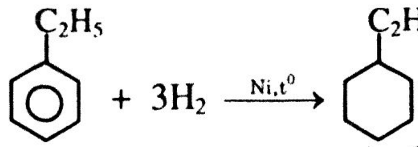




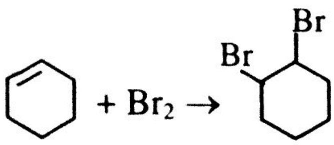




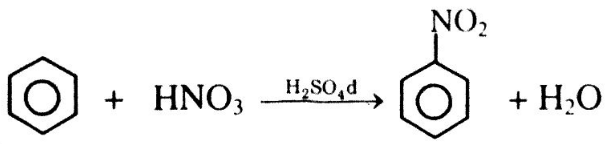




8. Dùng dung dịch Br_2/CCl_4 nhận biết được  vì nó làm mất màu dung dịch Br_2.



Dùng HNO_3/H_2SO_4 đặc nhận biết được C_6H_6 vì nó tạo chất lỏng màu vàng có mùi thơm hạnh nhân ($C_6H_5NO_2$). Mẫu còn lại là C_6H_{12}.



9. C_8H_{10} có $k = \frac{1}{2}(2.8 + 2 - 10) = 4$. C_8H_{10} không làm mất màu dung dịch brom

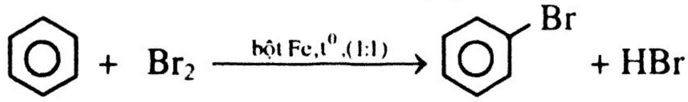
$\Rightarrow$ C_8H_{10} là hợp chất thơm, ngoài vòng benzen không có liên kết C=C

C_8H_{10} bị hiđro hóa tạo ra 1,4-đimetyl xiclohexan.

Vậy công thức cấu tạo của C_8H_{10} là 

1,4-đimetyl benzen hoặc p-metyltoluen hoặc p-xilen

10. b) $m_{C_6H_6} = 0,879.100 = 87,9$ gam $\Rightarrow n_{C_6H_6} = 1,13$ mol



(1)

1,13 → 1,13 → 1,13

Từ (1) $\Rightarrow n_{Br_2} = 1,13$ mol $\Rightarrow V_{Br_2} = \frac{1,13.160}{3,1} = 58,32$ (ml)

c) Từ (1) $\Rightarrow n_{HBr} = 1,13$ mol

$$HBr + NaOH \rightarrow NaBr + H_2O \quad (2)$$

1,13 → 1,13

Từ (2) $\Rightarrow n_{NaOH} = 1,13$ mol $\Rightarrow m_{NaOH} = 1,13.40 = 45,2$ (g)

d) Cho hỗn hợp sau phản ứng gồm C_6H_5Br, HBr, $C_6H_{6\,dư}$ và Br_2 dư tác dụng với dung dịch NaOH loãng. HBr và Br_2 tác dụng với NaOH, chiết thu được hỗn hợp gồm C_6H_5Br và $C_6H_{6\,dư}$. Chưng cất khoảng 80^0C, C_6H_6 bay hơi thu được C_6H_5Br (C_6H_5Br có nhiệt độ sôi 156^0C).

e) Số mol C_6H_6 ban đầu là 1,13 mol.

Khối lượng C_6H_5Br thực tế thu được:

$$m_{C_6H_5Br} = 80.1,495 = 119,6\ (g) \Rightarrow n_{C_6H_5Br} = 0,76\ mol.$$

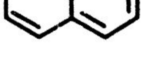
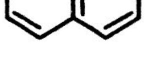
Từ (1) $\Rightarrow$ Số mol C_6H_6 đã phản ứng là 0,76 mol

Hiệu suất phản ứng brom hóa benzen:

$$H\% = \frac{n_{phản\ ứng}}{n_{ban\ đầu}}.100 = \frac{0,76}{1,13}.100 = 67,26\%.$$

II. STIREN VÀ NAPHTALEN

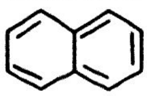
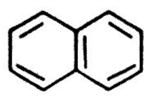
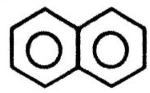
1. *Ba học sinh viết công thức cấu tạo của naphtalen theo ba cách dưới đây và đều cho là mình đúng, bạn sai. Ý kiến của em như thế nào?*

 (A)  (B)  (C)

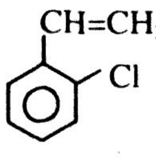
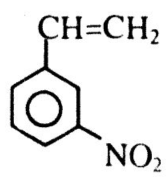
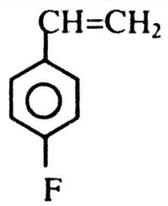
2. *Hãy viết công thức cấu tạo của các chất sau:*
   a) o-clostiren, m-nitrostiren, p-flostiren.
   b) α-clonaphtalen, β-metylnaphtalen, 2-nitronaphtalen, 1-flonaphtalen.
3. *Khi cho stiren tác dụng với brom có mặt bột Fe người ta thu được hỗn hợp 3 chất có công thức phân tử $C_8H_7Br_3$. Hãy viết công thức cấu tạo của chúng và cho biết đã xảy ra các phản ứng nào?*
4. *Axit phtalic $C_8H_6O_4$ dùng nhiều trong sản xuất chất dẻo và dược phẩm được điều chế như sau: Oxi hóa naphtalen bằng O_2 với xúc tác V_2O_5 ở 450^0C rồi cho sản phẩm tácdụng với nước. Hãy dùng công thức viết sơ đồ phản ứng.*
5. *Chỉ dùng một thuốc thử, hãy phân biệt các chất trong các nhóm sau, viết sơ đồ phản ứng xảy ra:*
   a) Benzen, etyl benzen và stiren. *b) Stiren, phenyl exetilen.*
6. *Trong công nghiệp, để điều chế stiren người ta làm như sau: Cho etilen phản ứng với benzen có xúc tác axit thu được etyl benzen rồi cho etyl benzen qua xúc tác ZnO nung nóng.*
   a) Hãy viết phương trình hóa học của phản ứng xảy ra.
   b) Hãy tính xem từ 1 tấn benzen cần tối thiểu bao nhiêu m^3 etilen và tạo thành bao nhiêu kg stiren, biết rằng hiệu suất mỗi giai đoạn phản ứng đều đạt 80%.

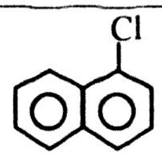
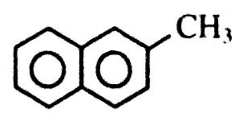
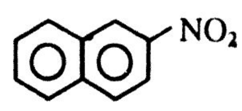
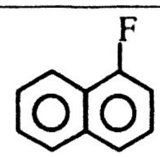
Hướng dẫn giải

1. Ba học sinh đều đúng. Công thức cấu tạo của naphtalen

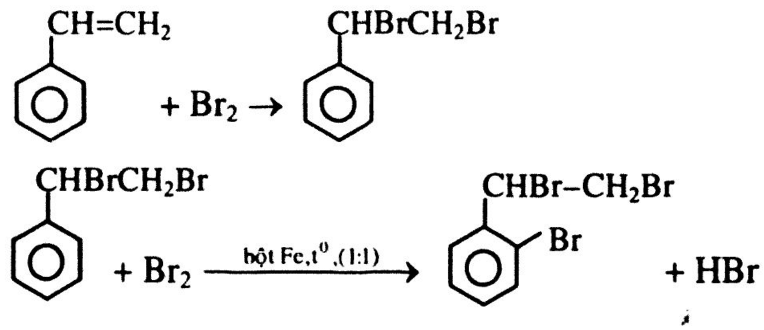
 hoặc  hoặc 

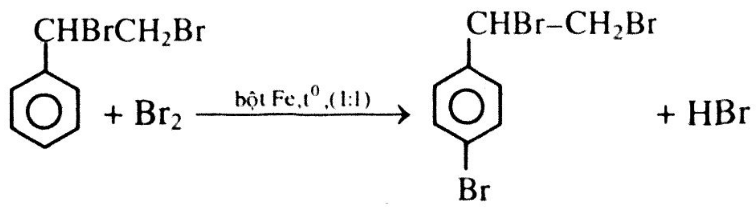
2. a)

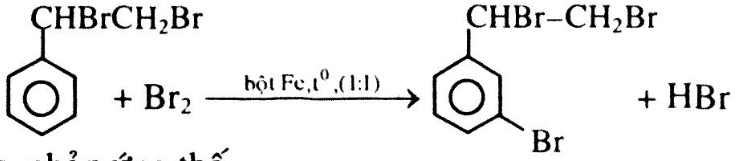
 o-clostiren	 m-nitrostiren	 p-flostiren

 α-clonaphtalen	 β-metyl naphtalen	 2-nitronaphtalen	 1-flonaphtalen

3.

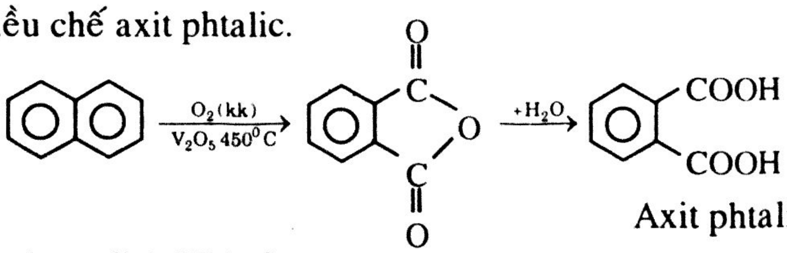






Phản ứng cộng, phản ứng thế.

4. Sơ đồ điều chế axit phtalic.



Axit phtalic

5. a) Dùng dung dịch $KMnO_4$

Stiren làm mất màu $KMnO_4$ ở nhiệt độ thường

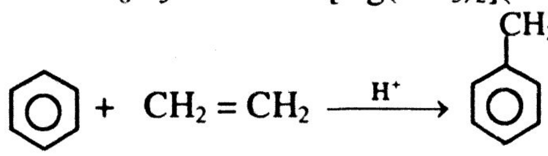
$$3C_6H_5{-}CH{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3C_6H_5{-}\underset{OH}{CH}{-}\underset{OH}{CH_2} + 2KOH + 2MnO_2$$

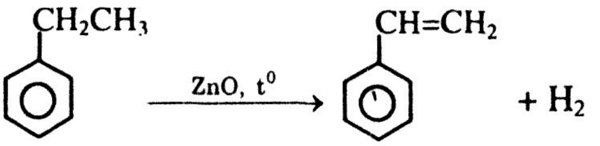
Etyl benzen làm mất màu $KMnO_4$ khi đun nóng

$$C_6H_5{-}C_2H_5 \xrightarrow{KMnO_4, H_2O, 80-100^0C} C_6H_5{-}COOK.$$

b) Dùng dung dịch $AgNO_3/NH_3$ nhận biết được phenylexetilen vì tạo ra kết tủa vàng nhạt.

$$C_6H_5{-}C{\equiv}CH + [Ag(NH_3)_2](OH) \rightarrow C_6H_5{-}C{\equiv}CAg\downarrow + 2NH_3 + H_2O.$$

6. a)  (1)

 (2)

b) Từ (1) ta có $n_{C_2H_4} = n_{C_6H_6} = \dfrac{10^6}{78} = 12820,51$ mol

Sơ đồ hợp thức :

$$\begin{array}{lcl} C_6H_6 & \rightarrow C_2H_4 & \rightarrow C_8H_8 \\ 78\ (g) & \rightarrow 22,4 \text{ lít} & \rightarrow 104\ (g) \\ 1000\ (kg) & \rightarrow x \text{ lít?} & \xrightarrow{H\%=80\%} y \text{ kg?} \end{array}$$

Thể tích C_2H_4 cần dùng ở đktc: $x = \dfrac{10^6.22,4}{78} = 287,18\ m^3$

Khối lượng C_8H_8 thực tế thu được: $y = \dfrac{10^6.104}{78}.\dfrac{80}{100}.\dfrac{80}{100} = 853,33$ (kg).

Chương VIII.
DẪN XUẤT HALOGEN - ANCOL - PHENOL

§51-52. DẪN XUẤT HALOGEN CỦA HIĐROCACBON - LUYỆN TẬP

A. TÓM TẮT LÍ THUYẾT

I. KHÁI NIỆM

Khi thay nguyên tử H của phân tử hiđrocacbon bằng nguyên tử halogen ta được dẫn xuất halogen của hiđrocacbon.

Ví dụ : CH_3-CH_2Cl, $CH_2=CH-CH_2Br$, $ClCH_2-CH_2Cl$,....

II. DANH PHÁP

1. Tên thông thường

Ví dụ : $CHCl_3$ (clorofom), $CHBr_3$ (bromofom),...

2. Tên gốc - chức: Tên gốc – chức = Tên gốc hiđrocacbon + halogenua

Ví dụ:	CH_2Cl_2,	$CH_2=CH-Cl$,	$C_6H_5CH_2Br$,...
	metylenclorua	vinylclorua	benzylbromua

3. Tên thay thế :

Tên thay thế = Số chỉ vị trí halogen – tên halogen + tên hiđrocacbon

Ví dụ:	$ClCH_2-CH_2Cl$,	$CH_3-CHCl-CHCl-CH_2Cl$,...
	1,2-đicloetan	1,2,3-triclobutan

III. TÍNH CHẤT VẬT LÍ

- Ở nhiệt độ thường, các dẫn xuất halogen có phân tử khối nhỏ là chất khí; dẫn xuất có phân tử khối lớn hơn ở thể lỏng nặng hơn nước hoặc rắn.
- Các dẫn xuất halogen không tan trong nước, tan trong dung môi không phân cực.
- Dẫn xuất halogen có hoạt tính sinh học cao.

IV. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

1. Phản ứng thế nguyên tử halogen bằng nhóm –OH

$$CH_3-CH_2Cl + NaOH \xrightarrow{t^0} CH_3-CH_2OH + NaCl$$

$$C_6H_5Cl + 2NaOH \xrightarrow{300^0C, 200atm} C_6H_5ONa + NaCl + H_2O$$

Đặc biệt với anlyl halogenua, phản ứng xảy ra khi đun với nước sôi

$$R-CH=CH-CH_2X + H_2O \xrightarrow{t^0} R-CH=CH-CH_2OH + HX$$

$$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + H_2O \xrightarrow{t^0} CH_2{=}CH{-}CH_2OH + HCl$$

2. Phản ứng tách hiđro halogenua

$$CH_3{-}CH_2Cl + KOH \xrightarrow{C_2H_5OH,\ t^0} CH_2{=}CH_2 + KCl + H_2O$$

Phản ứng khử tuân thủ quy tắc Zai-xep

$$CH_3{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H{-}CH_3 \xrightarrow{C_2H_5OH,\ t^0} \underset{\text{(sản phẩm phụ)}}{CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2} + KCl + H_2O$$

$$CH_3{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H{-}CH_3 \xrightarrow{C_2H_5OH,\ t^0} \underset{\text{(sản phẩm chính)}}{CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3} + KCl + H_2O$$

3. Phản ứng với Mg

$$CH_3{-}CH_2Br + Mg \xrightarrow{\text{ete khan}} CH_3{-}CH_2{-}Mg{-}Br$$

V. ỨNG DỤNG

- Làm dung môi: CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4,...
- Làm nguyên liệu cho tổng hợp hữu cơ.

§53-54. ANCOL

I. ĐỊNH NGHĨA – BẬC ANCOL – DANH PHÁP – TÍNH CHẤT VẬT LÍ ĐỒNG PHÂN

1. Định nghĩa : Ancol là những hợp chất hữu cơ trong phân tử có nhóm hiđroxyl –OH liên kết trực tiếp với nguyên tử cacbon no của gốc hiđrocacbon.

Ví dụ: $CH_3{-}OH$, $CH_2{=}CH{-}CH_2OH$, $C_6H_5{-}CH_2OH$

2. Bậc ancol: Tùy theo nhóm chức –OH liên kết với cacbon bậc nào ta có bậc ancol tương ứng.

Tổng quát	*Ví dụ*	*Bậc ancol*
$R{-}CH_2OH$	$CH_3{-}CH_2{-}OH$	Bậc 1
$R{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{\mid}{C}}H{-}R'$	$CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{\mid}{C}}H{-}CH_2{-}CH_3$	Bậc 2
$R{-}\overset{\displaystyle R'}{\overset{\mid}{\underset{\displaystyle OH}{\underset{\mid}{C}}}}{-}R''$	$CH_3{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\mid}{\underset{\displaystyle OH}{\underset{\mid}{C}}}}{-}CH_2{-}CH_3$	Bậc 3

3. Danh pháp

– Tên thông thường: Ancol + ankyl tương ứng + ic

– Tên thay thế :

+ Chọn mạch chính là mạch dài nhất có chứa–OH .

+ Đánh số thứ tự trên mạch chính sao cho cacbon mang–OH có số nhỏ nhất.

+ Gọi tên:

$\boxed{\text{Số chỉ vị trí nhánh – Tên nhánh + tên mạch chính–Số chỉ OH–ol}}$

Chú ý : Tên mạch nhánh gọi theo gốc ankyl, số nhóm thế giống nhau 2 đọc là (đi); 3 đọc là (tri); 4 đọc là (tetra),... Giữa số và số có dấu ","; giữa chữ và số có dấu "– ".

Công thức	*Tên thường*	*Tên thay thế*
$CH_3–OH$	Ancol metylic	Metanol
$CH_3–CH_2–OH$	Ancol etylic	Etanol
$CH_3–CH_2–CH_2–OH$	Ancol propylic	Propan-1-ol
$CH_3–CH–OH$ $\quad\quad\; CH_3$	Ancol isopropylic	Propan-2-ol
$CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–OH$	Ancol butylic	Butan-1-ol
$CH_3–CH–CH_2–OH$ $\quad\quad\; CH_3$	Ancol isobutylic	2-metyl butan-1-ol
$CH_2–CH_2$ $OH\;\; OH$		Etan-1,2-điol (Etilenglicol)
$CH_2–CH–CH_2$ $OH\;\; OH\;\; OH$		Propan-1,2,3-triol (Glixerol)
$CH_2–CH_2–CH_2$ $OH\quad\quad\;\; OH$		Propan-1,3-điol
$CH_2–CH–CH_3$ $OH\;\; OH$		Propan-1,2-điol
$CH_2=CH–CH_2OH$	Ancol alylic	Propenol

4. Tính chất vật lí

Các ancol có số C từ một đến ba tan vô hạn trong nước. Các chất thuộc cùng dãy đồng đẳng, tính tan trong nước tỉ lệ nghịch với khối lượng phân tử (Khi số C tăng lên thì độ tan giảm).

– Ancol tạo được liên kết hiđro với nước nên ancol tan nhiều trong nước.

Ví dụ: $CH_3–CH_2OH$ tan trong nước tốt hơn $CH_3–O–CH_3$ vì $CH_3–CH_2OH$ tạo được liên kết với nước giúp nó phân tán trong nước.

$$\cdots\underset{C_2H_5}{\underset{|}{O}}–H\cdots\underset{H}{\underset{|}{O}}–H\cdots$$

– Ancol tạo được liên kết hiđro với nhau nên nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi của ancol đều cao hơn so với hiđrocacbon, dẫn xuất halogen hoặc ete có khối lượng mol phân tử chênh lệch nhau không nhiều.

Ví dụ: $CH_3–CH_2OH$ có nhiệt độ sôi cao hơn $CH_3–O–CH_3$ vì các phân tử $CH_3–CH_2OH$ tạo được liên kết với nhau giúp nó ràng buộc chặt chẽ với nhau dẫn đến nhiệt độ sôi cao.

$$\begin{array}{cccc} \ldots O{-}H & \ldots & O{-}H & \ldots \\ | & & | & \\ C_2H_5 & & C_2H_5 & \end{array}$$

5. Đồng phân

- Đồng phân mạch cacbon.
- Đồng phân vị trí nhóm chức: do sự thay đổi vị trí nhóm –OH.
- Đồng phân chức: Do sự khác nhau về nhóm chức. Đồng phân chức của ancol là ete.

II. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

Xét tính chất hóa học của ancol etylic $CH_3{-}CH_2OH$

1. Phản ứng thế H của nhóm –OH

a) Với kim loại kiềm: (Na hoặc K)

$$2CH_3{-}CH_2OH + 2Na \rightarrow 2CH_3{-}CH_2ONa + H_2\uparrow$$

Muối ancolat là chất rắn, tan vào nước bị thủy phân hoàn toàn tạo thành ancol và dung dịch kiềm.

$$CH_3{-}CH_2ONa + HOH \rightarrow CH_3{-}CH_2OH + NaOH.$$

$$CH_3OK + HOH \rightarrow CH_3OH + KOH.$$

b) Phản ứng của ancol đa chức với $Cu(OH)_2$

$$\begin{array}{lcllllll} CH_2-OH & & CH_2-OH & & & HO-CH_2 & & \\ | & & | & \searrow & & | & & \\ 2\,CH-OH & +\,Cu(OH)_2 \rightarrow & CH-O & -Cu- & O & -CH & & +\,2H_2O \\ | & & | & \nwarrow & & | & & \\ CH_2-OH & & CH_2-OH & & H-O & -CH_2 & & \end{array}$$

2. Phản ứng thế nhóm –OH ancol

a) Phản ứng với axit

$$CH_3{-}CH_2OH + HBr \rightarrow CH_3{-}CH_2Br + H_2O$$

$$\begin{array}{lcll} CH_2-OH & & CH_2-ONO_2 & \\ | & & | & \\ CH-OH & +\,3HONO_2 \rightarrow & CH-ONO_2 & +\,3H_2O \\ | & & | & \\ CH_2-OH & & CH_2-ONO_2 & \end{array}$$

b) Phản ứng với ancol (phản ứng ete hóa)

$$CH_3{-}CH_2OH + HO{-}CH_2{-}CH_3 \xrightarrow[140^0C]{H_2SO_4\,đ} CH_3{-}CH_2OCH_2{-}CH_3 + H_2O$$

3. Phản ứng tách nước tạo anken (olefin)

$$CH_3{-}CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4 đặc, 170^0C} CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

Quy tắc Zai-xep: Nhóm –OH ưu tiên tách ra cùng với H ở nguyên tử C bậc cao hơn bên cạnh để tạo thành liên kết đôi C=C

4. Phản ứng oxi hóa

- Oxi hóa không hoàn toàn
  + Ancol bậc một bị oxi hóa nhẹ thành anđehit

$$CH_3-CH_2OH + CuO \xrightarrow{t^0} \underset{\text{Anđehit}}{CH_3-CHO} + Cu + H_2O$$

  + Ancol bậc hai bị oxi hóa nhẹ thành xeton

$$CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + CuO \xrightarrow{t^0} CH_3-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_3 + Cu + H_2O$$

Xeton

- Oxi hóa hoàn toàn (cháy): $CH_3-CH_2OH + 3O_2 \xrightarrow{t^0} 2CO_2 + 3H_2O$

III. ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG

1. Điều chế

a) Trong phòng thí nghiệm

Thủy phân dẫn xuất halogen trong dung dịch kiềm

$$CH_3-CH_2Cl + NaOH \xrightarrow{t^0} CH_3-CH_2OH + NaCl$$

b) Trong công nghiệp

- Điều chế etanol trong công nghiệp

Hiđrat hóa etilen: $CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4,\ 300^0C} CH_3-CH_2OH$

Lên men tinh bột : $(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{enzim} nC_6H_{12}O_6$

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{enzim} 2CH_3-CH_2OH + 2CO_2\uparrow$$

- Điều chế metanol trong công nghiệp

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{t^0,xt} CO + 3H_2$$

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[400^0C,\ 200\ atm]{ZnO,CrO_3} CH_3OH$$

$$2CH_4 + O_2 \xrightarrow[200^0C,\ 100\ atm]{Cu} 2CH_3OH$$

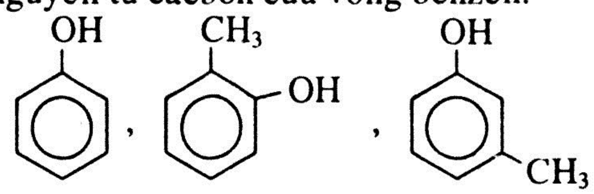
§55-56. PHENOL-LUYỆN TẬP PHENOL, ANCOL

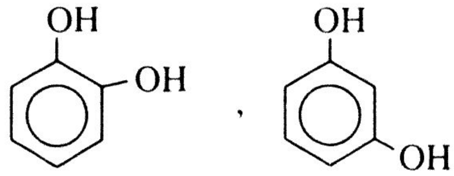
I. ĐỊNH NGHĨA- PHÂN LOẠI- ĐẶC ĐIỂM CẤU TẠO-TÍNH CHẤT VẬT LÍ

1. Định nghĩa: Phenol là những hợp chất hữu cơ trong phân tử có nhóm –OH liên kết trực tiếp với nguyên tử cacbon của vòng benzen.

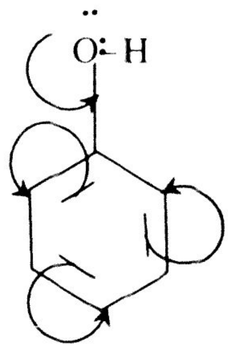
2. Phân loại

Phenol đơn chức :



Phenol đa chức : 

3. Đặc điểm cấu tạo



- Nhóm –OH đẩy electron vào vòng benzen nhờ hiệu ứng liên hợp p-π (electron trên phân lớp p của nguyên tử O và liên kết π của vòng benzen) làm cho vị trí 2,4,6 (ortho, para) giàu electron, phản ứng thế ưu tiên tại các vị trí này.
- Vòng benzen hút electron làm mật độ electron trên nguyên tử O giảm ⇒ Liên kết –O–H phân cực mạnh ⇒ Phenol có tính axit tuy yếu, không làm đổi màu quỳ.

4. Tính chất vật lí

Là chất kết tinh không màu, có mùi đặc trưng, nóng chảy ở 43^0C, rất độc, ít tan trong nước ở nhiệt độ thường, nhưng tan nhiều trong nước nóng ở 66^0C.

III. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

Trong phân tử phenol có nhóm –OH nên phenol có phản ứng thế nguyên tử H của nhóm –OH. Mặt khác, do có vòng benzen nên phenol còn có phản ứng thế brom vào vòng benzen.

1. Phản ứng của nhóm –OH (tính axit của phenol)

a) Với kim loại kiềm: $2C_6H_5OH + 2Na \rightarrow 2C_6H_5ONa + H_2\uparrow$

Natriphenolat

b) Với dung dịch bazơ (kiềm): Khác với ancol, phenol dễ phản ứng với bazơ. Khi cho phenol ở dạng rắn hoặc nóng chảy vào dung dịch NaOH, phenol tan dần, dung dịch trở thành trong suốt:

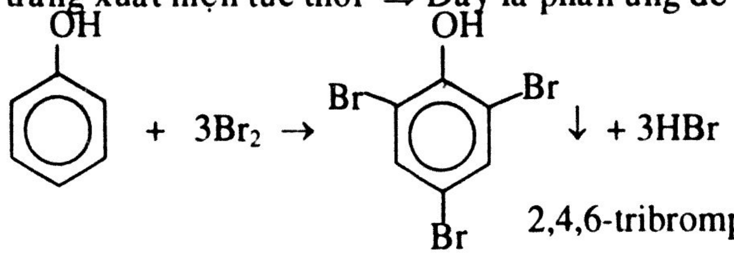
$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

$$C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + NaHCO_3$$

2. Phản ứng của nhân benzen

a) Với dung dịch brom: Tham gia phản ứng thế dễ hơn so với benzen và hiđrocacbon thơm (do nhóm –OH đã ảnh hưởng đến gốc C_6H_5).

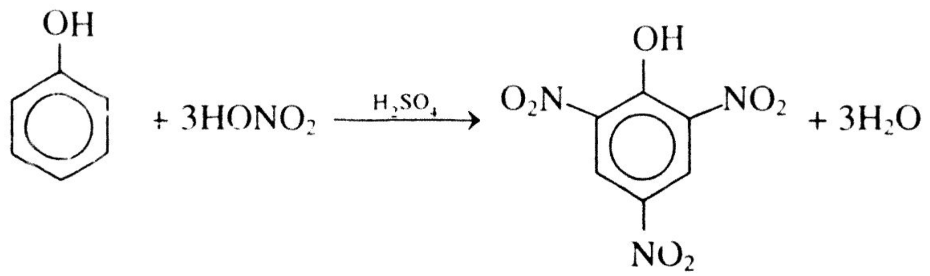
Với nước brom: Benzen không tác dụng với dung dịch brom, còn với phenol do ảnh hưởng của nhóm –OH đến gốc phenyl C_6H_5– (nhóm –OH đẩy electron vào vòng bezen nhờ hiệu ứng liên hợp p-π), nên phản ứng thế brom vào phenol xảy ra dễ dàng. Nhỏ nước brom vào dung dịch phenol, kết tủa trắng xuất hiện tức thời ⇒ Đây là phản ứng để nhận biết phenol



2,4,6-tribromphenol (màu trắng)

Viết gọn : $C_6H_5OH + 3Br_2 \rightarrow C_6H_2Br_3(OH)\downarrow + 3HBr$

b) Với dung dịch axit nitric:



2,4,6-trinitrophenol (màu vàng)

Viết gọn : $C_6H_5OH + 3HONO_2 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_2(NO_2)_3(OH) + 3H_2O$.

IV. ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG

1. Điều chế

$C_6H_6 \xrightarrow{CH_2=CH-CH_3, H^+} C_6H_5CH(CH_3)_2 \xrightarrow{1) O_2 (kk); 2) H_2SO_4} C_6H_5OH + CH_3COCH_3$

2. Ứng dụng: Làm nguyên liệu điều chế nhựa phenolfomanđehit, dược phẩm, phẩm nhuộm, thuốc nổ,...

B. KIẾN THỨC BỔ SUNG

I. ĐỘ CỒN

$$\boxed{\text{Độ cồn} = \frac{V_{\text{ancol nguyên chất}}}{V_{\text{dung dịch ancol}}}}$$

với : $V_{\text{ancol nguyên chất}} + V_{\text{nước}} = V_{\text{dung dịch ancol}}$, $D = \dfrac{m_{\text{ancol nguyên chất}}}{V_{\text{ancol nguyên chất}}}$

Sản xuất ancol etylic từ tinh bột hoặc xenlolozơ nên chuyển về sơ đồ hợp thức, lập quy tắc tam suất để thuận tiện việc tính toán.

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{enzim} nC_6H_{12}O_6$$

$$nC_6H_{12}O_6 \xrightarrow{enzim} 2nCH_3-CH_2OH + 2nCO_2\uparrow$$

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{xt} 2nCH_3-CH_2OH + 2nCO_2\uparrow$$

Sơ đồ hợp thức: $(C_6H_{10}O_5)_n \rightarrow 2nCH_3-CH_2OH$

II. ANCOL KHÔNG BỀN

Khi viết công thức cấu tạo của ancol cần chú ý hai trường hợp không bền của ancol sau đây

1. Một C không được vừa mang nối đôi C=C vừa mang nhóm –OH

Trong trường hợp này ancol không bền sẽ hỗ biến thành anđehit hoặc xeton tùy thuộc vào cấu tạo của ancol.

– Hỗ biến tạo anđehit

Tổng quát	Ví dụ
R–CH=CH–OH $\rightleftharpoons$ R–CH_2–CHO	CH_2=CH–OH $\rightleftharpoons$ CH_3–CHO

– Hỗ biến tạo xeton

Tổng quát	Ví dụ
R–C(OH)= R′ $\rightleftharpoons$ R–C(=O)–R″ (với R″=R′+ 1)	CH_3CH_2–C(OH)=CH_2 $\rightleftharpoons$ CH_3CH_2–C(=O)–CH_3

2. Một C không được mang từ hai nhóm –OH trở lên

Theo điều kiện này một C chỉ được gắn một nhóm –OH. Trong trường hợp một C mang từ hai nhóm –OH trở lên, ancol không bền sẽ hỗ biến (tách nước) thành anđehit hoặc xeton tùy thuộc vào cấu tạo của ancol

♦ Hỗ biến tạo anđehit

Tổng quát	Ví dụ
R–CH(OH)–OH $\rightleftharpoons$ R–CHO + H_2O	CH_3–CH(OH)–OH $\rightleftharpoons$ CH_3–CHO + H_2O

♦ Hỗ biến tạo xeton

Tổng quát	Ví dụ
R–C(R′)(OH)–OH $\rightleftharpoons$ R–C(=O)– R′ + H_2O	CH_3CH_2–C(CH_3)(OH)–OH $\rightleftharpoons$ CH_3CH_2–C(=O)–CH_3+H_2O

III. CÔNG THỨC CHUNG CỦA MỘT SỐ DÃY ĐỒNG ĐẲNG CỦA ANCOL

1. Ancol no đơn chức mạch hở :

$$C_nH_{2n+1}OH \Leftrightarrow C_nH_{2n+2}O \text{ hoặc } ROH \ (n \geq 1)$$

2. Ancol đơn chức mạch hở có một nối đôi :

$$C_nH_{2n-1}OH \Leftrightarrow C_nH_{2n}O \text{ hoặc } ROH \ (n \geq 3)$$

3. Ancol no đa chức (ancol no)

$$C_nH_{2n+2-m}(OH)_m \Leftrightarrow C_nH_{2n+2}O_m \text{ hoặc } R(OH)_k \ (n \geq m \geq 2)$$

IV. NHẬN ĐỊNH VỀ MỘT SỐ ANCOL ĐẶC BIỆT

1. Ancol tách nước tạo anken (olefin) là ancol no đơn chức.

- Tổng quát: $C_nH_{2n+1}OH \xrightarrow{H_2SO_4\text{ đặc}, 170^0C} C_nH_{2n} + H_2O$
- Quy luật : Ancol bậc cao tách nước tuân thủ quy tắc Zai-xep.
- *Ví dụ:* Đun butan-2-ol với H_2SO_4 đặc 170^0C. Xác định sản phẩm chính phụ tạo thành.

CH_3–CH_2–CH(OH)–CH_3 $\xrightarrow{H_2SO_4\text{ đặc}, 170^0C}$ CH_3–CH_2–CH=CH_2 + H_2O (sản phẩm phụ)

CH_3–CH_2–CH(OH)–CH_3 $\xrightarrow{H_2SO_4\text{ đặc}, 170^0C}$ CH_3–CH=CH–CH_3 + H_2O (sản phẩm chính)

2. Ancol cháy cho $n_{H_2O} > n_{CO_2}$ là ancol no.

– Phương trình phản ứng cháy

Ancol no đơn chức: $C_nH_{2n+2}O + \frac{3n}{2} O_2 \rightarrow nCO_2 + (n + 1)H_2O$

Ancol no đa chức: $C_nH_{2n+2}O_m + \frac{(3n + 1 - m)}{2} O_2 \rightarrow nCO_2 + (n + 1)H_2O$

– Ghi nhớ : $\boxed{n_{ancol} = n_{H_2O} - n_{CO_2}}$

3. Ancol đơn chức oxi hóa cho sản phẩm tráng gương là ancol đơn chức bậc một

– Ancol no đơn chức bậc một

$$C_nH_{2n+1}CH_2OH + CuO \xrightarrow{t^0} C_nH_{2n+1}CHO + Cu + H_2O$$

$$CH_3{-}CH_2OH + CuO \xrightarrow{t^0} CH_3{-}CHO + Cu + H_2O$$

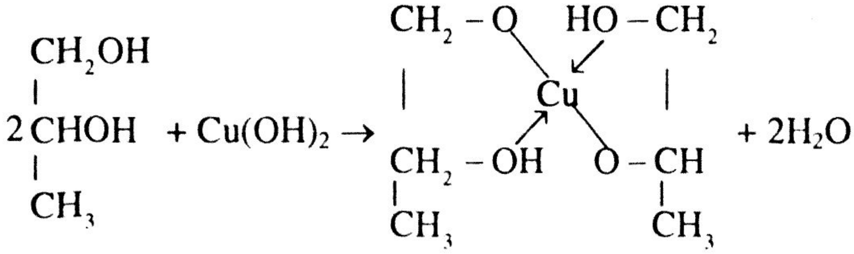
– Ancol đơn chức bậc một

$$R{-}CH_2OH + CuO \xrightarrow{t^0} R{-}CHO + Cu + H_2O$$

$$CH_2{=}CH{-}CH_2OH + CuO \xrightarrow{t^0} CH_2{=}CH{-}CHO + Cu + H_2O$$

4. Ancol hòa tan được $Cu(OH)_2$ tạo ra dung dịch xanh lam trong suốt là ancol đa chức có ít nhất hai nhóm –OH gắn trên hai C kế cận.

Ví dụ:



V. ANCOL TÁCH NƯỚC

1. Ancol tách nước tạo anken (olefin):

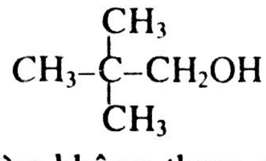
a) Ancol tách nước tạo một olefin duy nhất thông thường là ancol bậc nhất, nhưng cũng có khi ancol bậc hai hoặc ancol bậc ba do cơ cấu của mạch cacbon đặc biệt.

Ancol bậc một tách nước tạo một olefin

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4 đặc, 170^0C} CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 + H_2O.$$

Trong trường hợp này nhóm –OH sẽ tách cùng với một nguyên tử H của cacbon kế cận mà thôi. Vì vậy có những ancol no đơn chức bậc một do mạch cacbon đặc biệt không tham gia phản ứng tách nước tạo anken trong chương trình phổ thông.

Ví dụ :



Ancol này không tham gia phản ứng tách nước tạo anken vì C kế cận không còn H để tách cùng nhóm –OH

Ancol bậc hai tách nước tạo một olefin: Do nhóm –OH nằm ở vị trí đối xứng nên trong trường hợp này chỉ tạo được một olefin không kể đồng phân cis-trans.

$$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H}-CH_2-CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4\,\text{đặc},170^oC} CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3 + H_2O.$$

Ancol bậc ba tách nước tạo một olefin: Trong trường hợp này ba nhóm ankyl gắn với C mang –OH là giống nhau nên chỉ tạo ra được một olefin.

$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4\,\text{đặc},170^oC} CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH_2 + H_2O$$

b) Ancol tách nước tạo hỗn hợp hai olefin (không kể đồng phân cis-trans) thông thường là ancol bậc hai, nhưng cũng có khi ancol bậc ba do mạch cacbon đặc biệt.

Ví dụ : Ancol bậc hai tách nước tạo hai olefin

$$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H}-CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4\,\text{đặc},170^oC} CH_3-CH_2-CH=CH-CH_3 + H_2O$$

(sản phẩm chính)

$$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H}-CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4\,\text{đặc},170^oC} CH_3-CH_2-CH-CH=CH_2 + H_2O$$

(sản phẩm phụ)

Ancol bậc ba tách nước tạo hai olefin

$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4\,\text{đặc},170^oC} CH_2=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_2-CH_3 + H_2O$$

(sản phẩm phụ)

$$CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4\,\text{đặc},170^oC} CH_3-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_3 + H_2O$$

(sản phẩm chính)

c) Ancol tách nước tạo hỗn hợp ba olefin thông thường là ancol bậc ba (không kể đồng phân cis-trans), nhưng cũng có khi là ancol bậc hai. Trong trường hợp này, ancol bậc hai tách nước trên nguyên tắc vẫn tạo hai olefin, nhưng trong đó có một olefin tạo được đồng phân cis-trans nên được tính là ba olefin.

Ancol bậc ba tách nước tạo ba olefin.

$$CH_3-CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4\,\text{đặc},170^oC} CH_3-CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2-CH_3 + H_2O$$

$$CH_3-CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle OH}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4\,\text{đặc},170^oC} CH_3-CH=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_2-CH_2-CH_3 + H_2O$$

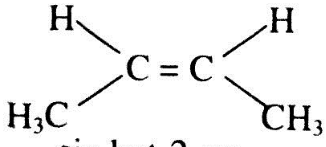
$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH_2-CH_3}{|}}{C}}-CH_2-CH_2-CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4\text{ đặc},170^0C} CH_2=\overset{\overset{CH_2-CH_3}{|}}{C}-CH_2-CH_2-CH_3 + H_2O$$

Ancol bậc hai tách nước tạo ba olefin

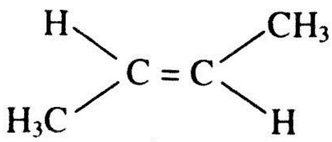
$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4\text{ đặc},170^0C} CH_3-CH_2-CH=CH_2 + H_2O \text{ (sản phẩm chính)}$$

$$CH_3-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4\text{ đặc},170^0C} CH_3-CH=CH-CH_3 + H_2O \text{ (sản phẩm chính)}$$

$CH_3-CH=CH-CH_3$ có đồng phân cis-trans



cis-but-2-en



trans-but-2-en

Như vậy tổng số đồng phân ở đây được tính là ba.

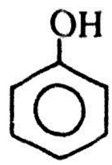
2. Ancol tách nước tạo ete

Ghi nhớ:

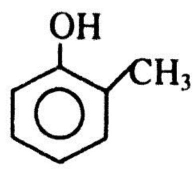
- Nếu có n ancol khác nhau được đun với H_2SO_4 đặc ở 140^0C sẽ thu được số ete tối đa là $\boxed{n.(n+1):2}$.
- $\sum n_{ancol} = 2\sum n_{H_2O}$
- $m_{\text{hỗn hợp ancol}} = m_{\text{hỗn hợp ete}} + m_{\text{nước}}$ (định luật bảo toàn khối lượng).

VI. PHÂN BIỆT PHENOL VÀ ANCOL THƠM

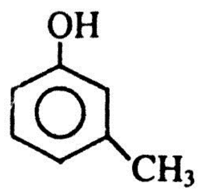
1. Phenol : Phenol là những hợp chất hữu cơ có nhóm –OH (hiđroxyl) liên kết trực tiếp với nguyên tử C của vòng benzen.
Chất tiêu biểu và quan trong nhất C_6H_5OH (thường gọi là phenol)



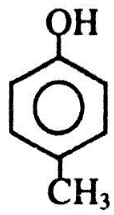
Phenol



o-cresol

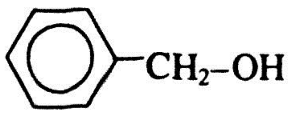


m-cresol



p-cresol

2. Ancol thơm : Ancol thơm là những hợp chất hữu cơ có nhóm –OH (hiđroxyl) liên kết với nguyên tử C nhánh của vòng benzen.



Ancol benzylic

VII. ẢNH HƯỞNG QUA LẠI GIỮA NHÓM –OH VÀ VÒNG BENZEN

- Benzen không tác dụng được với dung dịch Br_2, nhưng phenol tác dụng dễ dàng với dung dịch Br_2 → nhóm –OH ảnh hưởng lên nhân benzen.
- Ancol etylic không tác dụng được với dung dịch NaOH nhưng phenol tác dụng được với dung dịch NaOH → nhân benzen ảnh hưởng lên nhóm –OH.

Kết luận : Nhóm – OH và nhân benzen có ảnh hưởng qua lại lẫn nhau, tạo nên tính chất hóa học đặc trưng của phenol.

C. MỘT SỐ VÍ DỤ MINH HỌA

Ví dụ 1. *Đốt cháy hoàn toàn ancol đơn chức X thu được CO_2 và H_2O với tỉ lệ $m_{CO_2} : m_{H_2O} = 55:27$.*

a) Xác định công thức phân tử, công thức cấu tạo và gọi tên và cho biết bậc của từng ancol.

b) Đun các ancol bậc hai của X với H_2SO_4 đặc ở 170^0C. Viết phương trình hóa học của các phản ứng xảy ra và xác định sản phẩm chính phụ tạo thành nếu có.

c) X_1 là các đồng phân ancol của X. Biết rằng X_1 không tham gia tách nước tạo olefin nhưng oxi hóa cho sản phẩm tráng gương. Xác định công thức cấu tạo đúng của X_1.

Giải

a) Ancol đơn chức X cháy cho $m_{CO_2} : m_{H_2O} = 55:27$

$$\Rightarrow n_{CO_2} : n_{H_2O} = \frac{55}{44} : \frac{27}{18} = 5:6 \Rightarrow n_{CO_2} < n_{H_2O}$$. Đây là ancol no đơn chức.

Đặt công thức tổng quát của X là $C_nH_{2n+1}OH$

$$C_nH_{2n+2}O + \frac{3n}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O$$

Theo đề bài ta có $\dfrac{n_{CO_2}}{n_{H_2O}} = \dfrac{5}{6} \Rightarrow \dfrac{n}{(n+1)} = \dfrac{5}{6} \Rightarrow n = 5.$

Công thức phân tử của X: $C_5H_{11}OH$

Công thức cấu tạo của X :

Công thức cấu tạo	*Tên gọi*	*Bậc ancol*
$CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2OH$	Pentan-1-ol	1
$CH_3–\underset{\mid\atop CH_3}{CH}–CH_2–CH_2OH$	3-metyl butan-1-ol	1
$CH_3–CH_2–\underset{\mid\atop CH_3}{CH}–CH_2OH$	2-metyl butan-1-ol	1

$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2OH$	2,2-đimetyl propanol	1
$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_3$	Pentan-2-ol	2
$CH_3-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2-CH_3$	Pentan-3-ol	2
$CH_3-\overset{CH_3}{CH}-\underset{OH}{CH}-CH_3$	3-metyl butan-2-ol	2
$CH_3-\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-CH_3$	2-metyl butan-2-ol	3

b) $$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4\text{đặc},170^0C} CH_3-CH_2-CH=CH-CH_3 + H_2O$$
(sản phẩm chính)

$$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4\text{đặc},170^0C} CH_3-CH_2-CH-CH=CH_2 + H_2O$$
(sản phẩm phụ)

$$CH_3-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_2-CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4\text{đặc},170^0C} CH_3-CH_2-CH=CH-CH_3 + H_2O$$

$$CH_3-\overset{CH_3}{CH}-\underset{OH}{CH}-CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4\text{đặc},170^0C} CH_3-\overset{CH_3}{CH}-CH=CH_2 + H_2O$$
(sản phẩm phụ)

$$CH_3-\overset{CH_3}{CH}-\underset{OH}{CH}-CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4\text{đặc},170^0C} CH_3-\overset{CH_3}{C}=CH-CH_3 + H_2O$$
(sản phẩm chính)

c) Công thức cấu tạo của X_1 là $CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2OH$.

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2OH + CuO \xrightarrow{t^0} CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CHO + Cu + H_2O$$

Ví dụ 2. *Cho 30 gam dung dịch ancol no đơn chức A trong nước có nồng độ 40% tác dụng với Na dư thu được 13,44 lít H_2 (đktc).*

a) Xác định công thức phân tử, công thức cấu tạo và gọi tên A.

b) Đun 18 gam A với H_2SO_4 đặc ở điều kiện nhiệt độ thích hợp thu được sản phẩm hữu cơ B với hiệu suất 80%. Biết tỉ khối hơi của B đối với A nhỏ hơn 1. Xác định công thức cấu tạo của B. Viết phương trình hóa học của phản ứng xảy ra và tính khối lượng của B.

c) Hỗn hợp X gồm 1,2 gam A (chọn đồng phân có mạch cacbon không phân nhánh); 2,3 gam ancol etylic và 0,96 gam ancol metylic. Đun hỗn hợp X với H_2SO_4 đặc ở 140^0C thu được tối đa x ete có khối lượng m gam. Biết các phản ứng xảy ra hoàn toàn. Tính x và m.

Giải

a) Đặt công thức tổng quát của ancol no đơn chức A là $C_nH_{2n+1}OH$

Ta có $m_{ct} = m_A = \dfrac{C\%.m_{dd}}{100} = \dfrac{30.40}{100} = 12\ (g) \Rightarrow m_{H_2O} = 30 - 12 = 18\ (g)$

Số mol H_2 sinh ra $n = \dfrac{13,44}{22,4} = 0,6$ mol; số mol H_2O $n = \dfrac{18}{18} = 1$ mol

$$2C_nH_{2n+1}OH + 2Na \rightarrow 2C_nH_{2n+1}ONa + H_2\uparrow \qquad (1)$$
$$0,2 \qquad\qquad \leftarrow \quad 0,1 = (0,6 - 0,5)$$
$$2H_2O + 2Na \rightarrow 2NaOH + H_2\uparrow \qquad (2)$$
$$1 \qquad \rightarrow \qquad 0,5$$

Từ (2) $\Rightarrow n_{H_2} = 0,5$ mol $\Rightarrow$ số mol H_2 sinh ra ở (1) là $0,6 - 0,5 = 0,1$ mol

$\Rightarrow$ số mol ancol A là 0,2 mol. Ta có $0,2.(14n + 18) = 12 \Rightarrow n = 3$

Công thức phân tử của A: C_3H_7OH

Công thức cấu tạo của A : $CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH$ (propan-1-ol)

$CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H}{-}CH_3$ (propan-2-ol)

b) Ta có $d_{B/A} < 1 \Rightarrow \dfrac{M_B}{M_A} < 1 \Rightarrow M_B < M_A$. Đây là quá trình tách nước tạo anken. Công thức cấu tạo của B là $CH_3{-}CH{=}CH_2$

$$C_3H_7OH \xrightarrow{H_2SO_4\text{đặc},170^0C} CH_3{-}CH{=}CH_2 + H_2O$$
$$\frac{18}{60} = 0,3 \xrightarrow{H\%=80\%} \frac{0,3.80}{100} = 0,24$$

Khối lượng của B thu được là : m = 0,24.42 = 10,08 (g)

c) Số ete tối đa là : x = n.(n + 1) : 2 = 3.(3 + 1) : 2 = 6.

$n_{C_3H_7OH} = \dfrac{1,2}{60} = 0,02$ mol; $n_{C_2H_5OH} = \dfrac{2,3}{46} = 0,05$ mol; $n_{CH_3OH} = \dfrac{0,96}{32} = 0,03$ mol

Trong quá trình tách nước tạo ete ta có :

$$\sum n_{H_2O} = \frac{1}{2}\sum n_{ancol} = \frac{1}{2}(0,02 + 0,05 + 0,03) = 0,05 \text{ mol.}$$

Áp dụng định luật bảo toàn khối lượng ta có :

$$m_{\text{hỗn hợp ancol}} = m_{\text{hỗn hợp ete}} + m_{\text{nước}} \Rightarrow (1,2 + 2,3 + 0,96) = m + 0,05.18$$
$$\Rightarrow m = 3,56\ (g)$$

***Ví dụ 3.** Đun 7,36 gam ancol X với H_2SO_4 đặc ở 170^0C thu được 2,688 lít olefin (đktc) với hiệu suất 75%.*

a) Xác định công thức cấu tạo và gọi tên X.

b) Đun 36,8 gam X với hỗn hợp Al_2O_3, MgO, ZnO ở 450^0C tách thu được hiđrocacbon Y. Cho toàn bộ lượng Y tác dụng với Br_2 theo tỉ lệ mol 1:1 ở 40^0C thu được hỗn hợp gồm hai sản phẩm đồng phân A và B với tỉ lệ mol n_A: n_B =1:4. Biết các phản ứng xảy ra hoàn toàn. Xác định công thức cấu tạo và tính khối lượng của A và B.

c) Từ một loại nguyên liệu có chứa 81% tinh bột dùng để điều chế X. Từ 1 tấn nguyên liệu trên sẽ điều chế được bao nhiêu lít X 46^0. Biết khối lượng riêng của X nguyên chất là 0,8 gam/ml và hiệu suất của toàn bộ quá trình là 80%.

Giải

a) Ancol tách nước tạo olefin là ancol no đơn chức.

Đặt công thức tổng quát của ancol no đơn chức A là $C_nH_{2n+1}OH$

$$C_nH_{2n+1}OH \xrightarrow{H_2SO_4\text{đặc},170^0C} C_nH_{2n} + H_2O \quad (1)$$

$$0{,}16 = \frac{0{,}12.100}{75} \xleftarrow{H\%=75\%} 0{,}12 = \frac{2{,}688}{22{,}4}$$

Ta có : $0{,}16.(14n + 18) = 7{,}36 \Rightarrow n = 2$.

Công thức phân tử của X: C_2H_5OH

Công thức cấu tạo của X : CH_3-CH_2OH (Ancol etylic)

b) $2CH_3-CH_2OH \xrightarrow{(Al_2O_3+MgO+ZnO),\,450^0C} CH_2=CH-CH=CH_2 + H_2\uparrow + 2H_2O$ (2)

$\frac{36{,}8}{46} = 0{,}4 \quad \rightarrow \quad 0{,}4$

Theo đề bài A là sản phẩm cộng (1,2) x mol; B là sản phẩm cộng (1,4) y mol

$\Rightarrow x : y = 1 : 4$ (*)

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + Br_2 \xrightarrow{40^0C,(1,2)} \underset{Br}{CH_2}-\underset{Br}{CH}-CH=CH_2 \quad (3)$$

$$x \quad \rightarrow \quad x$$

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + Br_2 \xrightarrow{40^0C,(1,4)} \underset{Br}{CH_2}-CH=CH-\underset{Br}{CH_2} \quad (4)$$

$$y \quad \rightarrow \quad y$$

Từ (2), (3) và (4) $\Rightarrow x + y = 0{,}4$ (**)

Giải hệ (*) và (**) ta được $\begin{cases} x = 0{,}08 \\ y = 0{,}32 \end{cases}$

Khối lượng của A : m = 0,08.214 = 17,12 (g)

Khối lượng của B : m = 0,32.214 = 68,48 (g)

c) $(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{H^+,t^0} nC_6H_{12}O_6$

$nC_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{Men rượu}} 2nC_2H_5OH + 2nCO_2\uparrow$

Sơ đồ hợp thức: $(C_6H_{10}O_5)_n \xrightarrow{xt} 2nC_2H_5OH$

$162n\ (g) \rightarrow 2n.46(g)$

$$1000.\frac{81}{100} = 810\text{ kg} \xrightarrow{H\% = 80\%} m_{C_2H_5OH} = 810.\frac{2n.46}{162n}.\frac{80}{100} = 368\ (kg)$$

Thể tích ancol etylic nguyên chất: $V = \frac{m_{rngch}}{D} = \frac{368.1000}{0,8} = 460$ (lít)

Thể tích ancol etylic 46^0 điều chế được: Độ cồn $= \frac{V_{\text{ancol nguyên chất}}}{V_{\text{dung dịch ancol}}}$

$$\Rightarrow \quad V_{\text{dung dịch ancol}} = \frac{V_{\text{ancol nguyên chất}}}{\text{Độ cồn}}.100 = \frac{460}{46}.100 = 1000\ (\text{lít})$$

Ví dụ 4. *Cho 7,36 gam một ancol no mạch hở có số cacbon bằng số nhóm chức tác dụng với Na dư thu được 2,688 lít H_2 (đktc).*

a) Xác định công thức cấu tạo và gọi tên X.

b) Y là một ancol, biết tỉ khối hơi của Y đối với X bằng 0,5. Xác định công thức cấu tạo của Y. Bằng phương pháp hóa học trình bày cách phân biệt X và Y đựng trong hai lọ mất nhãn khác nhau.

c) Đun m gam Y với H_2SO_4 đặc ở điều kiện nhiệt độ thích hợp thu được 4,44 gam sản phẩm hữu cơ Z với hiệu suất 60%. Biết tỉ khối hơi của Z đối với Y lớn hơn 1. Xác định công thức cấu tạo của Z. Viết phương trình hóa học của phản ứng xảy ra và tính m.

Giải

a) Đặt công thức tổng quát của A là $C_nH_{n+2}(OH)_n$ (x mol)

$$C_nH_{n+2}(OH)_n + nNa \rightarrow C_nH_{n+2}(OH)_n + \frac{n}{2}H_2\uparrow$$

$$x \qquad\qquad \rightarrow \qquad\qquad \frac{nx}{2}$$

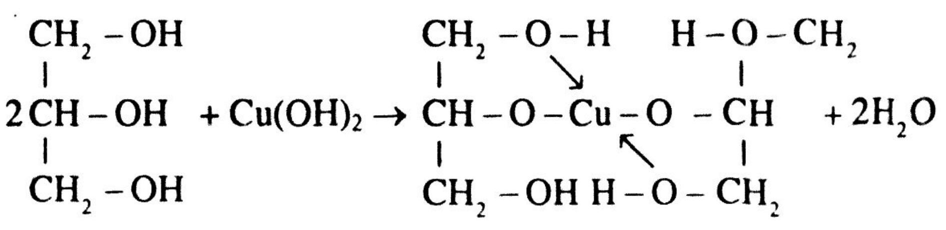
Ta có $\begin{cases} \frac{nx}{2} = \frac{2,688}{22,4} \\ x(30n+2) = 7,36 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x = 0,08 \\ n = 3 \end{cases}$

Công thức phân tử của A : $C_3H_8O_3$.

Công thức cấu tạo của A : $\underset{OH}{CH_2}-\underset{OH}{CH}-\underset{OH}{CH_2}$ (glixerol)

b) Ta có $d_{Y/X} = 0,5 \Rightarrow M_Y = 0,5.92 = 46$ (g/mol) $\Rightarrow$ Y là C_2H_5OH (ancol etylic)

Dùng $Cu(OH)_2$ sẽ nhận biết được X vì tạo ra dung dịch xanh lam trong suốt.



c) Ta có $d_{Z/Y} > 1 \Rightarrow \dfrac{M_Z}{M_Y} > 1 \Rightarrow M_Y < M_Z$. Đây là quá trình tách nước tạo ete.

Công thức cấu tạo của B là $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$ (đietyl ete)

$$2C_2H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4 đặc, 140^0C} CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3 + H_2O$$

$$0,2 = 2.\frac{0,06.100}{60} \xleftarrow{H\%=60\%} 0,06 = \frac{4,44}{74}$$

Khối lượng của Y đã dùng là : m = 0,2.46 = 9,2 (g).

Ví dụ 5. Dẫn V lít (đktc) hỗn hợp X gồm hai anken đồng đẳng kế tiếp vào bình chứa 160 ml dung dịch Br_2 1M. Sau khi phản ứng xảy ra hoàn toàn thấy nồng độ dung dịch Br_2 giảm đi một nửa đồng thời thấy khối lượng bình tăng 2,8 gam.

a) Xác định công thức phân tử, công thức cấu tạo và tính khối lượng mỗi anken.

b) Hiđrat hóa V lít (đktc) hỗn hợp X thu được hỗn hợp ancol Y, trong đó tỉ lệ mol giữa ancol bậc một với ancol bậc hai tương ứng là 11:5. Tính khối lượng mỗi ancol trong hỗn hợp Y. Các phản ứng xảy ra hoàn toàn.

c) Oxi hóa Y bằng CuO đun nóng, viết các phương trình hóa học của các phản ứng xảy ra.

Giải

a) Đặt công thức tổng quát của anken thứ nhất là C_nH_{2n} (x mol), công thức tổng quát của anken thứ hai là C_mH_{2m} (y mol)

$\Rightarrow$ Công thức chung của hai anken là $C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}}$ (a mol)

Khối lượng bình Br_2 tăng chính là khối lượng hỗn hợp anken $\Rightarrow m_X = 2,8$ (g)

Số mol Br_2 ban đầu 0,16.1 = 0,16 mol $\Rightarrow$ số mol Br_2 phản ứng là 0,08 mol.

$$C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}} + Br_2 \rightarrow C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}}Br_2 \qquad (1)$$

$$0,08 \leftarrow 0,08$$

Ta có $0,08.14\bar{n} = 2,8 \Rightarrow n = 2 < \bar{n} = 2,5 < m = 3$

Công thức phân tử của hai anken: C_2H_4; C_3H_6.

Công thức cấu tạo của hai anken: $CH_2=CH_2$; $CH_2=CH-CH_3$.

$$\text{Ta có } \begin{cases} x + y = a \\ \dfrac{nx + my}{x + y} = \bar{n} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x + y = 0,08 \\ \dfrac{2x + 3y}{x + y} = 2,5 \end{cases} \Leftrightarrow x = y = 0,04$$

Khối lượng của mỗi anken: $m_{C_2H_4} = 0,04.28 = 1,12$(g); $m_{C_3H_6} = 0,04.42 = 1,68$ (g)

b) Hỗn hợp X gồm $CH_2=CH_2$ 0,04 mol; $CH_2=CH-CH_3$ 0,04 mol.

Đặt số mol $CH_2=CH-CH_3$ tham gia phản ứng (3), (4) lần lượt là a mol và b mol $\Rightarrow$ a + b = 0,04 (*)

$$CH_2=CH_2 + HOH \rightarrow CH_3-CH_2OH \qquad (2)$$

$$0,04 \rightarrow 0,04$$

$$CH_3-CH=CH_2 + HOH \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2OH \qquad (3)$$

$$a \qquad \rightarrow \qquad a$$

$$CH_3-CH=CH_2 + HOH \rightarrow CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{C}}H-CH_3 \qquad (4)$$

$$b \qquad \rightarrow \qquad b$$

Từ (2), (3) và (4) $\Rightarrow \dfrac{0,04+a}{b} = \dfrac{11}{5}$ (**)

Giải hệ (*) và (**) ta được $\begin{cases} a=0,015 \\ b=0,025 \end{cases}$

Khối lượng mỗi ancol trong hỗn hợp Y: $m_{C_2H_5OH} = 0,04.46 = 1,84$ (g);

$m_{CH_3CH_2CH_2OH} = 0,015.60 = 0,09$ (g); $m_{CH_3CH(OH)CH_3} = 0,025.60 = 1,5$ (g)

c) Ancol bậc một oxi hóa nhẹ thành sản phẩm là anđehit, ancol bậc hai oxi hóa nhẹ thành xeton

$$CH_3-CH_2OH + CuO \xrightarrow{t^0} \underset{\text{Anđehit}}{CH_3-CHO} + Cu + H_2O$$

$$CH_3-CH_2-CH_2OH + CuO \xrightarrow{t^0} \underset{\text{Anđehit}}{CH_3-CH_2-CHO} + Cu + H_2O$$

$$CH_3-\underset{OH}{\underset{|}{C}}H-CH_3 + CuO \xrightarrow{t^0} \underset{\text{Xeton}}{CH_3-\underset{O}{\underset{||}{C}}-CH_3} + Cu + H_2O$$

Ví dụ 6. *Ancol no X có n nguyên tử cacbon và m nhóm –OH trong cấu tạo phân tử. Cho 15,2 gam ancol no đa chức X phản ứng với lượng dư natri, thu được 4,48 lít khí (ở đktc).*

a) Tìm mối liên hệ giữa n và m.

b) Biết n = m + 1. Xác định công thức phân tử, công thức cấu tạo và gọi tên X.

c) Bằng phương pháp hóa học hãy phân biệt các ancol đồng phân của X.

Giải

a) Đặt công thức tổng quát của X là $C_nH_{2n+2-m}(OH)_m$ (x mol) ($n \geq m$)

$$2C_nH_{2n+2-m}(OH)_m + 2mNa \rightarrow 2C_nH_{2n+2-m}(ONa)_m + mH_2\uparrow$$

$$x \qquad \rightarrow \qquad 0,5mx$$

Theo đề bài ta có $\begin{cases} 0,5mx = \dfrac{4,48}{22,4} & (1) \\ x.(14n+2+16m) = 15,2 & (2) \end{cases}$

Lấy (2) chia (1) ta được $\dfrac{14n+2+16m}{m} = 38 \Rightarrow 7n + 1 = 11m$ ($1 \leq m \leq n$)

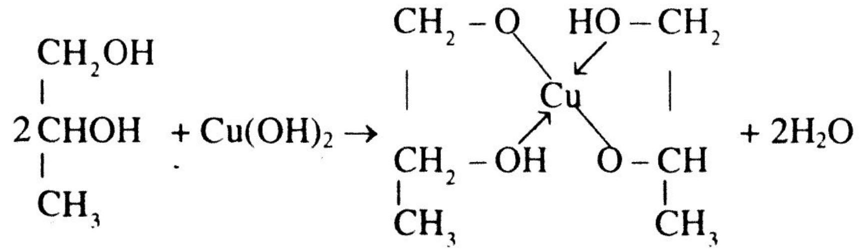
b) Ta có $\begin{cases} 7n+1=11m \\ n=m+1 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} n=3 \\ m=2 \end{cases}$

Công thức phân tử của X: $C_3H_6(OH)_2$

Công thức cấu tạo của X: $\underset{OH}{CH_2}-\underset{OH}{CH}-CH_3$ (propan-1,2-điol)

$\underset{OH}{CH_2}-CH_2-\underset{OH}{CH_2}$ (propan-1,3-điol)

c) Dùng $Cu(OH)_2$ nhận biết được propan-1,2-điol vì tạo ra dung dịch xanh lam trong suốt.



Ví dụ 7. Hỗn hợp X gồm phenol và ancol benzylic có khối lượng m gam được chia thành ba phần bằng nhau :

Phần một tác dụng với Na dư thu được 0,784 lít H_2 (đktc).

Phần hai phản ứng vừa đủ với 40 ml dung dịch NaOH 1M.

a) Tính m.

b) Cho phần ba tác dụng với dung dịch brom dư. Tính khối lượng kết tủa thu được.

Giải

a) Đặt số mol của phenol và ancolbenzylic trong mỗi phần là x mol và y mol.

Phần một : Cả hai chất cùng tác dụng với Na.

$$2C_6H_5OH + 2Na \rightarrow 2C_6H_5ONa + H_2\uparrow \quad (1)$$
$$x \rightarrow 0{,}5x$$
$$2C_6H_5CH_2OH + 2Na \rightarrow 2C_6H_5CH_2ONa + H_2\uparrow \quad (2)$$
$$y \rightarrow 0{,}5y$$

Phần hai : Trong phần này chỉ có phenol tác dụng với dung dịch kiềm

$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O \quad (3)$$
$$x \rightarrow x$$

Từ (1), (2) và (3) $\Rightarrow \begin{cases} 0{,}5x + 0{,}5y = \dfrac{0{,}784}{22{,}4} \\ x = 1.0{,}04 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x = 0{,}04 \\ y = 0{,}03 \end{cases}$

Khối lượng hỗn hợp X : m = 3.004.94 + 3.0,03.108 = 21 (g)

b) Trong phần ba này chỉ có phenol tác dụng được với dung dịch brom

$$C_6H_5OH + 3Br_2 \rightarrow C_6H_2Br_3(OH)\downarrow + 3HBr$$
$$0{,}04 \rightarrow 0{,}04$$

Khối lượng kết tủa thu được: m = 0,04. 331 = 13,24 (g)

Ví dụ 8. Hỗn hợp X gồm phenol, ancol alylic và glixerol có khối lượng m gam được chia thành ba phần bằng nhau.

Phần một tác dụng với Na dư thu được 2,016 lít H_2 (đktc).

Phần hai tác dụng vừa đủ với 100 ml dung dịch Br_2 1M.

Phần ba tác dụng vừa đủ với 100 ml dung dịch NaOH 0,2M.

a) Viết phương trình hóa học của các phản ứng xảy ra và tính m.

b) Bằng phương pháp hóa học, trình bày cách nhận biết phenol, glixerol và ancol alylic đựng trong ba lọ mất nhãn khác nhau.

Giải

a) Đặt số mol của phenol, ancolalylic, glixerol trong mỗi phần lần lượt là x mol y mol và z mol.

Phần một : Cả ba chất cùng tác dụng với Na.

$$2C_6H_5OH + 2Na \rightarrow 2C_6H_5ONa + H_2\uparrow \quad (1)$$
$$x \rightarrow 0{,}5x$$

$$2CH_2{=}CH{-}CH_2OH + 2Na \rightarrow 2CH_2{=}CH{-}CH_2ONa + H_2\uparrow \quad (2)$$
$$y \rightarrow 0{,}5y$$

$$2C_3H_5(OH)_3 + 2Na \rightarrow 2C_3H_5(ONa)_3 + 3H_2\uparrow \quad (3)$$
$$z \rightarrow 1{,}5z$$

Từ (1), (2) và (3) $\Rightarrow 0{,}5x + 0{,}5y + 1{,}5z = \dfrac{2{,}016}{22{,}4}$ (*)

Phần hai : Phenol và ancol alylic cùng tác dụng với dung dịch Br_2.

$$C_6H_5OH + 3Br_2 \rightarrow C_6H_2Br_3(OH)\downarrow + 3HBr \quad (4)$$
$$x \rightarrow 3x$$

$$CH_2{=}CH{-}CH_2OH + Br_2 \rightarrow \underset{Br}{CH_2}{-}\underset{Br}{CH}{-}CH_2OH \quad (5)$$
$$y \rightarrow y$$

Từ (4) và (5) $\Rightarrow 3x + y = 1.0{,}1$ (**)

Phần ba: Trong phần này chỉ có phenol tác dụng với dung dịch kiềm

$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O \quad (6)$$
$$x \rightarrow x$$

Từ (6) $\Rightarrow x = 0{,}2.0{,}1$ (***)

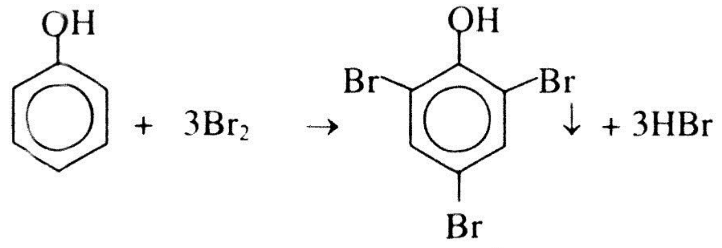
Giải hệ (*), (**) và (***) ta được $\begin{cases} x = 0{,}02 \\ y = 0{,}04 \\ z = 0{,}04 \end{cases}$

Khối lượng hỗn hợp X : m = 3.0,02.94 + 3.0,04.58 + 3.0,04.92 = 23,64 (g)

b) Sự khác nhau giữa nhận biết và phân biệt : Để phân biệt các chất A, B, C, D chỉ cần nhận biết A, B, C. Chất còn lại đương nhiên là D. Trái lại để nhận biết A, B, C, D cần xác định tất cả các chất, không bỏ qua chất nào.

Dùng dung dịch brom :

- Mẫu làm mất màu nâu đỏ của dung dịch brom đồng thời tạo kết tủa trắng là phenol.



(màu trắng)

- Mẫu làm mất màu nâu đỏ của dung dịch brom là ancol alylic

$$CH_2{=}CH{-}CH_2OH + Br_2 \rightarrow \underset{Br}{CH_2}{-}\underset{Br}{CH}{-}CH_2OH$$

Dùng $Cu(OH)_2$ nhận biết được mẫu còn lại glixerol (tạo ra dung dịch xanh lam trong suốt).

$$\begin{array}{l} CH_2-OH \\ \mid \\ 2\,CH-OH \\ \mid \\ CH_2-OH \end{array} + Cu(OH)_2 \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-OH \quad\quad HO-CH_2 \\ \mid \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \mid \\ CH-O-Cu-O-CH \\ \mid \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \mid \\ CH_2-OH \;\; H-O-CH_2 \end{array} + 2H_2O$$

C. BÀI TẬP CĂN BẢN

I. DẪN XUẤT HALOGEN CỦA HIĐROCACBON

1. *Gọi tên các dẫn xuất halogen sau theo 2 cách và chỉ rõ bậc của chúng:*

a) CH_3I, CHI_3, $BrCH_2CH_2CH_2CH_2Br$, CH_3CHFCH_3, $(CH_3)_2CClCH_2CH_3$

b) $CH_2{=}CHCH_2Br$, $C_6H_5CH_2I$, p-$FC_6H_4CH_3$, o-$ClC_6H_4CH_2CH_3$, m-$F_2C_6H_4$

2. *Hãy viết công thức cấu trúc (công thức lập thể) và gọi tên các đồng phân ứng với công thức phân tử:*

a) C_2H_2ClF. *b)* C_3H_5Cl.

3. *Nhiệt độ sôi (^0C) của một số dẫn xuất halogen cho trong bảng sau:*

Công thức	*X = F*	*X = Cl*	*X = Br*	*X = I*	*X = H*
CH_3X	–78	–24	4	42	–162
CHX_3	–82	61	150	*Thăng hoa ở 210*	–162
CH_3CH_2X	–38	12	38	72	–89
$CH_3CH_2CH_2X$	–3	47	71	102	–42
$(CH_3)_2CHX$	–10	36	60	89	–42
C_6H_5X	85	132	156	188	80

a) Hãy cho biết sự biến đổi nhiệt độ sôi ghi trong bảng có theo quy luật nào không?

b) Hãy ghi nhiệt độ sôi của các hiđrocacbon vào cột cuối cùng của bảng và so sánh với nhiệt độ sôi của các dẫn xuất halogen tương ứng rồi rút ra nhận xét.

4. *Hãy ghép các chất được kí hiệu bởi các chữ cái ở cột bên phải vào các loại dẫn xuất halogen ở cột bên trái sao cho phù hợp.*

a) Dẫn xuất halogen loại ankyl | *A. $CH_2=CH-CH_2-C_6H_4-Br$*
b) Dẫn xuất halogen loại anlyl | *B. $CH_2=CH-CHBr-C_6H_5$*
c) Dẫn xuất halogen loại phenyl | *C. $CH_2=CHBr-CH_2-C_6H_5$*
d) Dẫn xuất halogen loại vinyl | *D. $CH_3-C_6H_4-CH_2-CH_2Br$*

5. *Hãy viết phương trình hóa học của các phản ứng sau và gọi tên sản phẩm tạo thành:*

a) $CH_3CHBrCH_2CH_3$ với dung dịch NaOH/H_2O, đun nóng.

b) $CH_3CHBrCH_2CH_3$ với dung dịch KOH/ancol, đun nóng.

6. *Hãy hoàn thành các sơ đồ phản ứng tổng hợp PVC và cao su cloropren cho dưới đây và cho biết hiện nay PVC được tổng hợp theo sơ đồ phản ứng nào?*

a) $CH_2 = CH_2 \xrightarrow{Cl_2} A \xrightarrow{NaOH,\ etanol} B \xrightarrow{xt, t^0, p} PVC$

b) $CH_4 \xrightarrow{1500^0C} C_2H_2 \xrightarrow{HCl} B \xrightarrow{xt, t^0, p} PVC$

c) $2CH \equiv CH \xrightarrow{xt, t^0} C_4H_4 \xrightarrow{HCl,\ xt} C_4H_5Cl \xrightarrow{xt, t^0, p}$ *Cao su cloropren*

7. *Hãy phân biệt các chất sau bằng phương pháp hóa học:*

a) Hexyl bromua, brombenzen, 1–brombut–2–en.

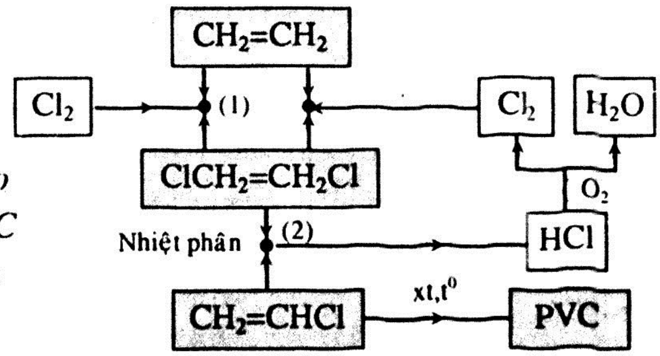
b) 1–clopent–2–en, pent–2–en, 1–clopentan.

8. *Trong công nghiệp, ngày nay người ta điều chế poli(vinylclorua) (PVC) theo sơ đồ kĩ thuật như ở hình sau:*

a) Từ sơ đồ kĩ thuật đã cho, hãy viết phương trình hóa học của phản ứng xảy ra ở giai đoạn clo hóa (1), giai đoạn nhiệt phân (2) và giai đoạn chuyển HCl thành Cl_2 (3).

b) Nêu ưu điểm của sơ đồ này so với sơ đồ điều chế PVC cho ở câu (a) và (b) bài tập 6.

c) Tính thể tích khí etilen và khí clo (đktc) cần để sản xuất 1 tấn PVC theo sơ đồ trên, giả sử các phản ứng đều đạt hiệu suất 100%.



Hướng dẫn giải

1. a)

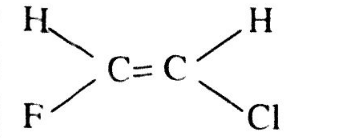
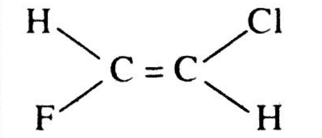
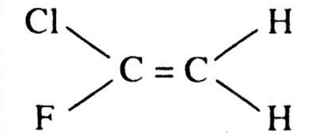
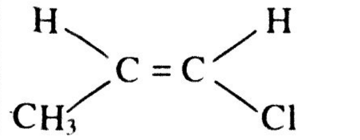
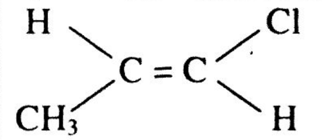
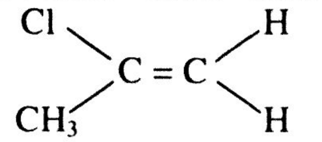
Công thức	*Tên–gốc chức*	*Tên thay thế*	*Bậc*
CH_3I	Metyliođua	Iotmetan	I
CHI_3		Triiotmetan	I
$Br(CH_2)_4Br$	Buta-1,4-điyl đibromua	1,4-đibrombutan	I
CH_3CHFCH_3	Isopropylflorua	2-flopropan	II
$(CH_3)_2CClCH_2CH_3$	ter-pentylclorua	2-clo-2-metylbutan	III

CHI_3 có tên thông thường là Iođofom.

b)

Công thức	Tên–gốc chức	Tên thay thế	Bậc
$CH_2=CH-CH_2Br$	Alylbromua	3-brompropen	I
$C_6H_5CH_2I$	Benzyliođua	Iometylbenzen	I
p-$FC_6H_4CH_3$	Tolylflorua	1-flo-4-metylbenzen	III
o-$ClC_6H_4CH_2CH_3$	2-etylphenylclorua	1-clo-2-etylbenzen	III
m–$F_2C_6H_4$	m-phenylenđiflorua	1,2-điflobenzen	III

2. Công thức lập thể và tên của đồng phân C_2H_2ClF và C_3H_5Cl

 cis-clo-2-floeten	 trans-clo-2-floeten	 1-clo-2-floeten
 cis-1-clopropen	 trans-1-clopropen	 2-clopropen

3. a) Quy luật biến đổi nhiệt độ sôi

- Ở nhiệt độ thường CH_3F, CH_3Cl, CH_3Br là chất khí; CH_3I là chất lỏng.
- Trong hợp chất RX (R là gốc hiđrocacbon, X là halogen)
  + Nhiệt độ sôi tăng dần khi X lần lượt được thay thế bằng F, Cl, Br, I.
  + Nhiệt độ sôi tăng dần khi R tăng.

b) – Nhiệt độ sôi dẫn xuất halogen cao hơn nhiệt độ sôi các ankan tương ứng.

- Các hợp chất hữu cơ đồng phân về mạch cacbon thì đồng phân mạch thẳng có nhiệt độ sôi cao hơn đồng phân mạch nhánh do hiệu ứng Van dec Van.

4. a) D. b) B. c) A. d) C.

5.

a) $CH_3-\underset{\underset{\displaystyle Br}{|}}{C}H-CH_2-CH_3 + NaOH \xrightarrow{t^0} CH_3-\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{C}H-CH_2-CH_3 + NaBr$

b) $CH_3-\underset{\underset{\displaystyle Br}{|}}{C}H-CH_2-CH_3 + KOH \xrightarrow{ancol,t^0} CH_2=CH-CH_2-CH_3 + KBr + H_2O$
(sản phẩm phụ)

$CH_3-\underset{\underset{\displaystyle Br}{|}}{C}H-CH_2-CH_3 + KOH \xrightarrow{ancol,t^0} CH_3-CH=CH-CH_3 + KBr + H_2O$
(sản phẩm chính)

6. a) $CH_2=CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl-CH_2Cl$

$CH_2Cl-CH_2Cl + NaOH \xrightarrow{etanol,t^0} CH_2 = CHCl + NaCl + H_2O$

$$nCH_2 = CHCl \xrightarrow{t^0,xt,P} (-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-)_n \text{ (PVC)}$$

Đây là sơ đồ điều chế PVC trong công nghiệp hiện nay.

b) $2CH_4 \xrightarrow{1500^0C} CH \equiv CH + 3H_2$

$CH \equiv CH + HCl \xrightarrow[t^0]{HgCl_2} CH_2 = CHCl$

$$nCH_2 = CHCl \xrightarrow{HCl, HgCl_2, 150-200^0C} (-CH_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-)_n \text{ (PVC)}$$

c) $2CH{\equiv}CH \xrightarrow{CuCl, NH_4Cl, t^0} CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + HCl \xrightarrow{(1:1)} CH_2{=}CH{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{C}{=}CH_2$$

$$nCH_2{=}CH{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{C}{=}CH_2 \xrightarrow{t^0,xt,P} (-CH_2{-}CH{=}\underset{\underset{Cl}{|}}{C}{-}CH_2-)_n \textit{ (Cao su clopren)}$$

7. a) – Dùng dung dịch Br_2: mất màu dung dịch Br_2 là: $CH_2Br-CH=CH-CH_3$

$$CH_2Br-CH=CH-CH_3 + Br_2 \rightarrow CH_2Br-CHBr-CHBr-CH_3$$

– Đun hai mẫu còn lại với dung dịch NaOH, chiết lấy phần nằm dưới (ancol nổi lên trên) cho tác dụng với dung dịch $AgNO_3$ thấy có kết tủa vàng nhạt là hexyl bromua. Mẫu còn lại là benzen.

$$CH_3(CH_2)_5CH_2Br + NaOH \xrightarrow{t^0} CH_3(CH_2)_5CH_2OH + NaBr$$

$$NaBr + AgNO_3 \rightarrow AgBr\downarrow + NaNO_3$$

b) Tương tự câu a, dùng dung dịch Br_2: Hai mẫu làm mất màu dung dịch Br_2 là 1-clopent-2-en và pent-2-en. Mẫu còn lại là 1-clopentan. Thủy phân 1-clopent-2-en và pent-2-en, rồi dùng dung dịch $AgNO_3$.

8. a) $2CH_4 \xrightarrow{1500^0C} CH \equiv CH + 3H_2$

$CH \equiv CH + HCl \xrightarrow[t^0]{HgCl_2} CH_2{=}CHCl$

$4HCl + O_2 \rightarrow 2Cl_2 + 2H_2O$

b) Ưu điểm:

– Tận dụng Cl_2, chất thải là H_2O không gây ô nhiễm môi trường.

– Không dùng NaOH và etanol.

c) Sơ đồ hợp thức của chu trình điều chế PVC

$$\begin{array}{lll} nC_2H_4 & \rightarrow nCl_2 & \rightarrow (-CH_2-CHCl-)_n \\ 22{,}4n \text{ (lít)} & \rightarrow 22{,}4n \text{ (lít)} & \rightarrow 62{,}5n \text{ (g)} \\ y \text{ lít} \xleftarrow{H\%=100} & x \text{ lít} \xleftarrow{H\%=100} & 10^6 \text{ (g)} \end{array}$$

Thể tích C_2H_4 và Cl_2 đã dùng ở đktc:

$$V_{C_2H_4} = V_{Cl_2} = \frac{10^6.22{,}4n}{62{,}5n} = 358400 \text{ (lít)}$$

II. DẪN XUẤT HALOGEN

1. *a) Hãy thiết lập biểu thức tính giá trị ($\pi + v$) đối với dẫn xuất halogen (xem bài tập 1 ở bài 44).*

b) Tính ($\pi + v$) đối với các chất sau: $C_6H_6Cl_6$, C_5H_5Cl, $C_8H_5Br_3$, $C_{12}H_4Cl_4O_2$.

2. *a) Trong hai liên kết C–Cl và H–Cl liên kết nào phân cực hơn, vì sao?*

b) Vì sao dẫn xuất halogen hầu như không tan trong nước mà tan trong dung môi hữu cơ như hiđrocacbon, ete, ancol?

3. *Cho các hợp chất sau: 2-clobutan, vinyl bromua, benzyl clorua.*

a) Hãy viết công thức cấu tạo và dùng các mũi tên thẳng, mũi tên cong để chỉ chiều di chuyển mật độ eletron ở các nhóm chức của các hợp chất đó.

b) Hãy viết phương trình nếu xảy ra phản ứng của từng hợp chất cho ở câu a lần lượt với các tác nhân sau:

a) $NaOH/H_2O/t^0$; *b) KOH/butanol/t^0.* *c) Mg/ete.*

4. *Khi đun sôi dung dịch gồm C_4H_9I, etanol và KOH người ta thu được ba anken mà khi hiđro hóa chúng đều nhận được butan. Hãy viết sơ đồ phản ứng tạo ra các anken và cho biết anken nào là sản phẩm phụ.*

5. *Cho các hóa chất sau: Etanol, axit axetic, etyl clorua, axit sunfuric, natri hiđroxit và magan đioxit.*

a) Hãy đề nghị một sơ đồ phản ứng đơn giản nhất để điều chế 1,2-đicloetan.

b) Hãy tính xem để điều chế 49,5 gam 1,2-đicloetan thì cần dùng bao nhiêu gam mỗi chất trong sơ đồ phản ứng đề nghị (coi hiệu suất các phản ứng đều đạt 100%).

6. *Để điều chế cloropren (2-clobuta-1,3-đien), người ta đime hóa axetilen rồi cho sản phẩm thu được phản ứng với HCl.*

a) Hãy viết phương trình hóa học của các phản ứng xảy ra và cho biết sản phẩm phụ trong mỗi giai đoạn được tạo ra như thế nào?

b) Viết phương trình hóa học của phản ứng trùng hợp cloropen, gọi tên sản phẩm và cho biết ứng dụng của nó.

7. *Hãy đề nghị sơ đồ các phản ứng kế tiếp nhau để thu được các chuyển hóa sau:*

a) $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl \rightarrow CH_3CHClCH_2CH_3$. b) $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5CHClCH_2Cl$

8. *Hãy điền chữ Đ (đúng) hoặc S (sai) vào các dấu [ ] ở mỗi câu sau:*

a) Sản phẩm chính khi monoclo hóa isopentan là dẫn xuất clo bậc III. [ ]

b) Sản phẩm chính khi monobrom hóa isopentan là dẫn xuất brom bậc III. [ ]

c) Sản phẩm chính khi đun sôi 2-clobutan với KOH/etanol là but-1-en. [ ]

d) Sản phẩm chính khi chiếu sáng hỗn hợp toluen và clo là p-clotoluen. [ ]

Hướng dẫn giải

1. a) Công thức của dẫn xuất halogen $C_xH_yCl_u$. Biểu thức tính giá trị $k = (\pi + v)$

$k = (\pi + v) = \frac{1}{2}[2x + 2 - (y + u)]$. Số nguyên tử oxi không ảnh hưởng đến k.

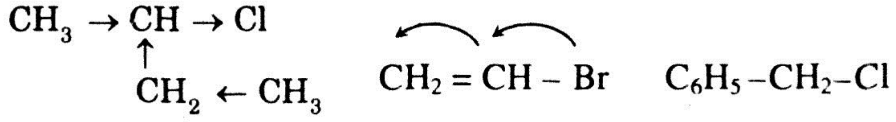
b) Áp dụng công thức trên ta tính được giá trị k của $C_6H_6Cl_6$, C_5H_5Cl, $C_8H_5Br_3$, $C_{12}H_4Cl_4O_2$ lần lượt là 1, 3, 5 và 9.

2. a) Liên kết C–Cl. Hiệu độ âm điện $\Delta\lambda = 3,16 - 2,55 = 0,61$

Liên kết H–Cl. Hiệu độ âm điện $\Delta\lambda = 3,16 - 2,2 = 0,96$.

$\Rightarrow \Delta\lambda_{HCl} > \Delta\lambda_{CCl} \Rightarrow$ Liên kết H–Cl phân cực hơn liên kết C–Cl.

b) Các dẫn xuất halogen đều là hợp chất cộng hóa trị nên thực tế không tan trong H_2O, chúng tan trong dung môi hữu cơ.

3. a) 

b) Với $NaOH/H_2O$, t^0

$CH_3–CHCl–CH_2–CH_3 + NaOH \xrightarrow{t^0} CH_3–CH(OH)–CH_2–CH_3 + NaCl$

$C_6H_5–CH_2–Cl + NaOH \xrightarrow{t^0} C_6H_5–CH_2–OH + NaCl$

CH_2=CH–Br do hiệu ứng cộng hưởng p–π nên không tác dụng với dung dịch NaOH ở nhiệt độ thường và đun nóng.

Với KOH/butanol/t^0.

$CH_3–CH(Cl)–CH_2–CH_3 + KOH \xrightarrow{ancol,t^0} CH_2=CH–CH_2–CH_3 + KCl + H_2O$ (sản phẩm phụ)

$CH_3–CH(Cl)–CH_2–CH_3 + KOH \xrightarrow{ancol,t^0} CH_3–CH=CH–CH_3 + KCl + H_2O$ (sản phẩm chính)

$C_6H_5–CH_2–Cl + KOH \xrightarrow{ancol,t^0} C_6H_5–CH_2–OH + KCl$

Với Mg/ete

$CH_3–CHCl–CH_2–CH_3 + Mg \xrightarrow{ete\ khan} CH_3–CH(C_2H_5)–Mg–Cl$

$CH_2 = CH–Br + Mg \xrightarrow{ete\ khan} CH_2 =CH–Mg–Br$

$C_6H_5–Cl + Mg \xrightarrow{ete\ khan} C_6H_5–Mg–Cl$

4. Công thức cấu tạo của C_4H_9I là $CH_3–CH(I)–CH_2–CH_3$

$CH_3–CH(I)–CH_2–CH_3 + KOH \xrightarrow{ancol,t^0} CH_2=CH–CH_2–CH_3 + KI + H_2O$ (sản phẩm phụ)

$CH_3–CH(I)–CH_2–CH_3 + KOH \xrightarrow{ancol,t^0} CH_3–CH=CH–CH_3 + KI + H_2O$ (sản phẩm chính)

$CH_3–CH=CH–CH_3$ có đồng phân hình học

cis-but-2-en trans-but-2-en

5. a) $CH_3-CH_2Cl + NaOH \xrightarrow{C_2H_5OH,t^0} CH_2=CH_2 + NaCl + H_2O$ (1)

$\quad 2 \leftarrow 2 \quad \leftarrow \quad 2 \leftarrow 2$

$2NaCl + H_2SO_{4\,đặc} \xrightarrow{t^0} Na_2SO_4 + 2HCl\uparrow$ (2)

$\quad 2 \leftarrow 1 \quad \leftarrow \quad 2$

$MnO_2 + 4HCl \xrightarrow{t^0} MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$ (3)

$\quad 0{,}5 \leftarrow 2 \quad \leftarrow \quad 0{,}5$

$CH_2=CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl-CH_2Cl$

$\quad 0{,}5 \quad \leftarrow 0{,}5 \quad \leftarrow \quad 0{,}5$

b) Số mol $C_2H_4Cl_2$ $\dfrac{49{,}5}{99} = 0{,}5$ mol.

Khối lượng các chất cần dùng: C_2H_5Cl 2.64,5 = 129 (g); NaOH 2.40 = 80 (g);
H_2SO_4 1.98 = 98 (g); MnO_2 0,5.87 = 43,5 (g)

6. $2CH\equiv CH \xrightarrow{NH_4Cl,CuCl,t^0} CH_2=CH-C\equiv CH$

a) $CH_2=CH-C\equiv CH + HCl \xrightarrow{ancol,t^0} CH_2=C(Cl)-CH=CH_2$

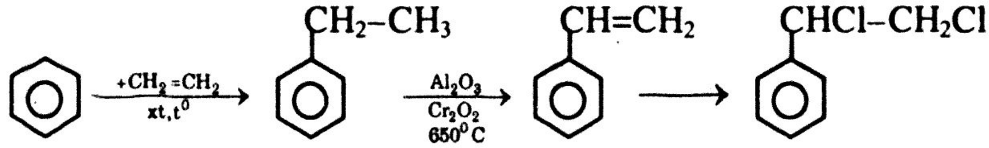
b) $nCH_2=C(Cl)H-C=CH_2 \xrightarrow{t^0,xt,P} (-CH_2-C(Cl)H=C-CH_2-)_n$ *(Cao su clopren)*

Ứng dụng : Dùng làm cao su.

7. a) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2Cl + KOH \xrightarrow{ancol,t^0} CH_2=CH-CH_2-CH_3 + KCl + H_2O$

$CH_3-CH_2-CH=CH_2 + HCl \rightarrow CH_3-CH_2-CHCl-CH_3$ (sản phẩm chính)

$CH_3-CH_2-CH=CH_2 + HCl \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2Cl$ (sản phẩm phụ)

b) 

8. a) S. b) Đ. c) S. d) S.

III. CẤU TẠO–DANH PHÁP–TÍNH CHẤT VẬT LÍ CỦA ANCOL

1. *Hãy điền các cụm từ thích hợp vào chỗ trống trong các câu sau: "Về hình thức thì bậc của ancol biến đổi ... (a)..., nhưng về thực chất thì người ta chỉ chia ancol thành ... (b) ... bậc.*

A. Từ I đến IV. B. Từ I đến III. C. Từ 0 đến IV. E. 1. G. 2. H. 3. K. 4.

2. *Gọi tên thông thường (gốc chức), tên IUPAC và cho biết bậc của các ancol sau:*

a) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$. b) $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$. c) $(CH_3)_3COH$

d) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$. e) $CH_2 = CH-CH_2OH$. g) $C_6H_5CH_2OH$

3. *Viết công thức cấu tạo của các ancol sau:*

a) Ancol isobutylic. b) Ancol isoamylic. c) 2-metylhexan-3-ol

d) Xiclohexanol. e) But-3-en-1-ol. g) 2-phenyletan-1-ol

4. *Hai đồng phân A và B chỉ chứa C, H và O. Đốt cháy hoàn toàn 1,38g A thu được 1,344 lít khí CO_2 (đktc) và 1,62 gam nước. Tỉ khối hơi với hiđro bằng 23. A tác dụng với natri giải phóng hiđro còn B không phản ứng với natri. Hãy xác định công thức phân tử, nhóm chức và công thức cấu tạo của A và B.*
5. *Hãy viết công thức cấu tạo và gọi tên các ancol đồng phân ứng với công thức phân tử $C_5H_{12}O$.*
6. *Trong các cặp chất sau đây chất nào có nhiệt độ sôi cao hơn, tan trong nước tốt hơn, vì sao?*

   a) CH_3OH và CH_3OCH_3 *b) C_2H_5OH và $C_2H_5OCH_3$*

   c) C_2H_5F và C_2H_5OH *d) $C_6H_5CH_2OH$ và $C_6H_5OCH_3$*

Hướng dẫn giải

1. Về hình thức thì bậc của ancol biến đổi từ bậc 0 đến bậc III, nhưng về thực chất thì người ta chỉ chia ancol thành 3 bậc.

2.

Công thức cấu tạo	*Tên–gốc chức (gốc chức)*	*Tên thay thế*	*Bậc*
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	Ancol butylic	Butan-1-ol	I
$CH_3CH(OH)CH_2CH_3$	Ancol sec-butylic	Butan-2-ol	II
$(CH_3)_3COH$	Ancol ter-butylic	2-metyl-propan-2-ol	III
$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$	Ancol isoamylic	3-metyl butan-1-ol	I
$CH_2=CH-CH_2OH$	Ancol alylic	Propen-1-ol	I
$C_6H_5-CH_2OH$	Ancol benzylic	Phenyl metanol	I

3. Công thức cấu tạo

Tên gọi	*Công thức cấu tạo*
a) Ancol isobutylic	$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{CH}-CH_2OH$
b) 3-metyl butan-1-ol	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$
c) 2-metyl hexan-3-ol	$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{OH}{\vert}}{CH}-CH_2-CH_3$
d) Xiclo hexanol	–OH
e) But-3-en-1-ol	$CH_2=CH-CH_2-CH_2OH$
g) 2-phenyl etan-1-ol	$C_6H_5-CH_2-CH_2OH$

4. Ta có $d_{A/H_2} = 23 \Rightarrow M_A = M_B = 46$ (g/mol)

Đặt công thức tổng quát của A, B là $C_xH_yO_z$ (a mol)

$$C_xH_yO_z + \left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right)O_2 \rightarrow xCO_2 + \frac{y}{2}H_2O$$

$$a \quad \rightarrow a\left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right) \rightarrow \quad ax \rightarrow \quad \frac{ay}{2}$$

Theo đề bài ta có $\begin{cases} ax = \dfrac{1,344}{22,4} \\ \dfrac{ay}{2} = \dfrac{1,62}{18} \\ a(12x + y + 16z) = 1,38 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} ax = 0,06 \\ ay = 0,18 \\ az = 0,03 \end{cases}$

$\Rightarrow$ Tỉ lệ x : y: z = 0,06: 0,18: 0,03 = 2: 6: 1

Công thức đơn giản của A là $(C_2H_6O)_n$

Với $M_A = 46 \Rightarrow (12.2 + 1.6 + 16).n = 46 \Rightarrow n = 1$.

Công thức phân tử của A là C_2H_6O.

Theo đề bài A là $CH_3{-}CH_2OH$ (ancol etylic), B là $CH_3{-}O{-}CH_3$ (đimetylete).

5. Công thức cấu tạo và gọi tên các ancol có công thức phân tử $C_5H_{12}O$

$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH$;
Pentan-1-ol

$CH_3{-}CH(CH_3){-}CH_2{-}CH_2OH$
3-metyl butan-1-ol

$CH_3{-}CH_2{-}CH(CH_3){-}CH_2OH$;
2-metyl butan-1-ol

$CH_3{-}C(CH_3)_2{-}CH_2OH$
2,2-dimetyl propanol

$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_3$;
Pentan-2-ol

$CH_3{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_2{-}CH_3$
Pentan-3-ol

$CH_3{-}CH(CH_3){-}CH(OH){-}CH_3$;
3-metyl butan-2-ol

$CH_3{-}C(CH_3)(OH){-}CH_2{-}CH_3$
2-metyl butan-2-ol

6. a) CH_3OH có nhiệt độ sôi hơn CH_3OCH_3 vì CH_3OH tạo được liên kết hiđro liên phân tử

···O – H···O – H···O – H···
/ / /
CH_3 CH_3 CH_3

CH_3OH tan trong nước tốt hơn CH_3OCH_3 vì CH_3OH tạo được liên kết hidro với nước giúp nó phân tán tốt trong nước, tức là tan được trong nước.

$$\begin{array}{l} \cdots O - H \cdots O - H \cdots O - H \\ \;\;/ \qquad\quad / \qquad\quad / \\ CH_3 \qquad H \qquad CH_3 \end{array}$$

b), c), d) Tương tự câu a ta có :

Nhiệt độ sôi $C_2H_5OH > CH_3OC_2H_5$; $C_2H_5OH > C_2H_5F$; $C_6H_5CH_2OH > C_6H_5OCH_3$

Độ tan $C_2H_5OH > CH_3OC_2H_5$; $C_2H_5OH > C_2H_5F$; $C_6H_5CH_2OH > C_6H_5OCH_3$

IV. TÍNH CHẤT HÓA HỌC–ỨNG DỤNG VÀ ĐIỀU CHẾ ANCOL

1. Trong phòng thí nghiệm, để tiêu hủy các mẩu natri dư, trong các cách dưới đây, cách nào đúng?

A. Cho vào máng nước thải. *B. Cho vào dầu hỏa.*

C. Cho vào cồn $\geq 96^0$. *D. Cho vào dung dịch NaOH.*

2. Hãy viết các phương trình hóa học của phản ứng và gọi tên các sản phẩm hữu cơ tạo thành trong các trường hợp sau:

a) Propan-2-ol tác dụng với H_2SO_4 đặc ở 140^0C.

b) Metanol tác dụng với H_2SO_4 đặc tạo thành đimetyl sunfat.

c) Propan-2-ol tác dụng với HBr và H_2SO_4 đun nóng.

d) Ancol isoamylic tác dụng với H_2SO_4 đặc ở 180^0C.

3. Trong công nghiệp, glixerol được điều chế như sau: Propen tác dụng với clo ở 450^0C thu được 3-cloropen; Cho 3-cloropen tác dụng với clo trong nước thu được 1,3-điclopropan-2-ol. Thủy phân 1,3-điclopropan-2-ol bằng dung dịch xút thu được glixerol. Hãy viết các phương trình hóa học của phản ứng xảy ra.

4. Cho 16,6 gam một hỗn hợp hai ancol kế tiếp nhau trong dãy đồng đẳng của metanol phản ứng với Na dư thì thu được 3,36 lít H_2 (đktc). Xác định công thức cấu tạo và thành phần % khối lượng của hai ancol trong hỗn hợp đó.

5. Một học sinh đề nghị sơ đồ sản xuất metanol và etanol đi từ các sản phẩm của công nghiệp dầu khí như sau:

$$CH_4 \xrightarrow{Cl_2,\ as} CH_3Cl \xrightarrow{H_2O,\ OH^-} CH_3OH$$

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{H_2,\ Ni} CH_3{-}CH_3 \xrightarrow{Cl_2,\ as} CH_3{-}CH_2Cl \xrightarrow{H_2O,\ OH^-} CH_3CH_2OH$$

a) Hãy chỉ ra những điểm bất hợp lí của các sơ đồ trên.

b) Hãy nêu sơ đồ đang được áp dụng trong công nghiệp và giải thích vì sao những sơ đồ đó là hợp lí.

6. Bằng phương pháp hóa học, hãy phân biệt các chất trong các nhóm sau:

a) Butyl metyl ete, butan-1,4-điol và etylen glicol (etan-1,2-điol)

b) Xiclopentanol, pent-4-en-1-ol và glixerol.

7. Trong tinh dầu bạc hà có mentol, tinh dầu hoa hồng có geraniol. Công thức thu gọn nhất của chúng cho ở bài khái niệm về tecpen.*

a) Hãy viết công thức thu gọn, phân loại và gọi tên chúng theo IUPAC.

b) Viết phương trình hóa học của phản ứng khi cho tác dụng với Br_2 dư và với CuO đun nóng.

8. *Biết rằng ở 20^0C, khối lượng riêng của etanol bằng 0,789 g/ml, của nước coi như bằng 1 g/ml, của dung dịch etanol 90% trong nước bằng 0,818 g/ml. Hỏi khi pha loãng dung dịch etanol 90% thì thể tích dung dịch thu được bằng, lớn hay nhỏ hơn tổng thể tích của etanol và nước đã dùng.*

Hướng dẫn giải

1. *Chọn C.* Với cồn > 90^0 phản ứng giữa Na và cồn xảy ra nhẹ nhàng hơn không gây cháy nổ.

2. $2CH_3CH(OH)CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4\ đ,\ 140^0C} (CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2 + H_2O$

(Đi isopropyl ete)

$2CH_3OH + H_2SO_{4đặc} \rightarrow (CH_3)_2SO_4 + H_2O$

Dimetyl sunfat

$CH_3-CH(CH_3)-OH + HBr \xrightarrow{H_2SO_4\ đ,\ t^0} CH_3-CH(CH_3)-Br + H_2O$

(Isoproyl bromua)

$(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4\ đ,\ 180^0C} (CH_3)_2CH-CH=CH_2 + H_2O$

3-metyl but-1-en

3. $CH_2=CH-CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{450^0C} CH_2=CH-CH_2Cl + HCl$

$CH_2=CH-CH_2Cl + Cl_2 + H_2O \rightarrow CH_2ClCH(OH)CH_2Cl$

$CH_2ClCH(OH)CH_2Cl + 2NaOH \xrightarrow{t^0} CH_2OHCH(OH)CH_2OH + 2NaCl$

4. Đặt công thức của ancol no đơn chức thứ nhất là $C_nH_{2n+1}OH$ (x mol), công thức của ancol no đơn chức thứ hai là $C_mH_{2m+1}OH$ (y mol)

$\Rightarrow$ Công thức chung của hai ancol là $C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+1}OH$ (a mol)

$$2C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+1}OH + 2Na \rightarrow 2C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+1}ONa + H_2\uparrow$$

$$0,3 \quad \leftarrow \quad 0,15 = \frac{3,36}{22,4}$$

Ta có $0,3.(14\bar{n} + 18) = 16,6 \Rightarrow n = 2 < \bar{n} = 2,66 = \frac{8}{3} < m = 3.$

Công thức phân tử của hai ancol: C_2H_5OH và C_3H_7OH

Ta có $\begin{cases} x + y = a \\ \dfrac{nx + my}{x + y} = \bar{n} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x + y = 0,3 \\ \dfrac{2x + 3y}{x + y} = \dfrac{8}{3} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x = 0,1 \\ y = 0,2 \end{cases}$

Thành phần phần trăm khối lượng mỗi ancol:

$$\%m_{C_2H_5OH} = \frac{0,1.46.100\%}{16,6} = 27,71\%;\ \%m_{C_3H_7OH} = 100\% - 27,71\% = 72,29\%.$$

5. a) – Ở sơ đồ thứ nhất, giai đoạn điều chế CH_3Cl là không cần thiết, vì từ CH_4 điều chế trực tiếp được CH_3OH. Lãng phí giai đoạn này đồng thời quá trình này thải ra HCl độc hại vào môi trường.

– Ở sơ đồ thứ hai phải trải qua nhiều giai đoạn tốn kém không cần thiết vì từ C_2H_4 điều chế trực tiếp được C_2H_5OH. Mặt khác hoạt tính hóa học của C_2H_4 cao hơn C_2H_6 rất nhiều. Vì vậy nên dùng C_2H_4 để điều chế C_2H_5OH.

b) Sơ đồ đang được áp dụng để điều chế CH_3OH và C_2H_5OH hiện nay trong công nghiệp hiện nay là

$$2CH_4 + O_2 \xrightarrow[200^oC\ 100atm]{Cu} 2CH_3OH$$

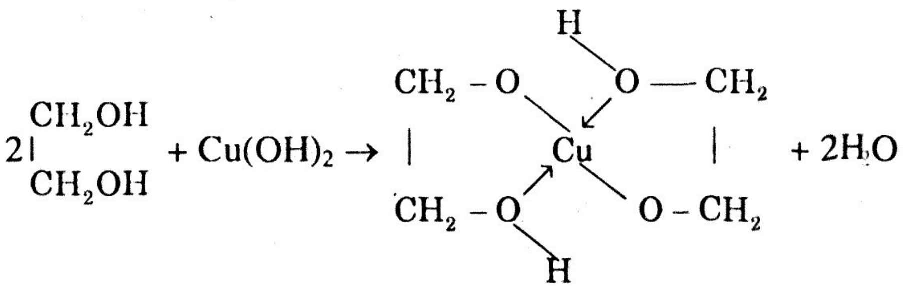
$$CH_2 = CH_2 + HOH \xrightarrow{H_3PO_4\ 300^oC} CH_3{-}CH_2{-}OH$$

Hoặc từ tinh bột

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{enzim} C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Ưu điểm của các sơ đồ điều chế metanol, etanol áp dụng trong công nghiệp hiện nay là phản ứng điều chế trực tiếp, hiệu suất cao, không thải ra chất độc, tận dụng các nguyên liệu có sẵn trong tự nhiên.

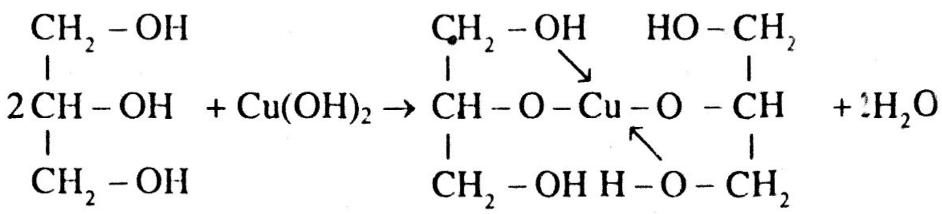
6. a) – Dùng $Cu(OH)_2$ nhận biết được etylen glicol vì tạo ra dung dịch xanh lam trong suốt.



– Dùng Na nhận biết được butan-1,4-điol vì sủi bọt khí. Mẫu còn lại là butylmetyl ete.

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2OH \\ | \\ CH_2 - CH_2OH \end{array} + 2Na \rightarrow \begin{array}{l} CH_2 - CH_2ONa \\ | \\ CH_2 - CH_2ONa \end{array} + H_2\uparrow$$

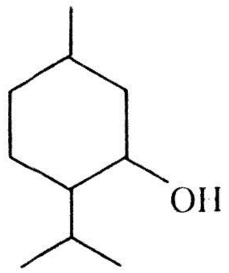
b) – Dùng $Cu(OH)_2$ nhận biết được glixerol vì tạo ra dung dịch xanh lam trong suốt.



– Dùng dung dịch Br_2 nhận biết được pent-4-en-1-ol vì nó làm mất màu dung dịch Br_2. Mẫu còn lại là xiclopentanol.

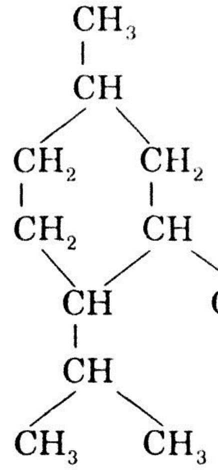
$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2OH + Br_2 \rightarrow CH_2Br-CHBr-CH_2-CH_2-CH_2OH$

7. a) Công thức cấu tạo của menton



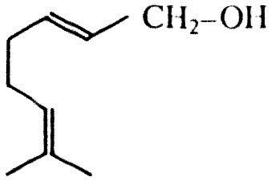
$C_{10}H_{20}O$

Mentol



2-isopropyl-5-metyl xiclo hexanol

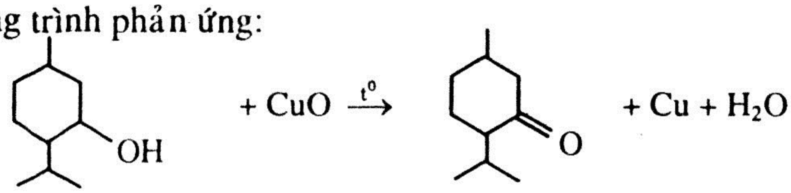
Công thức cấu tạo của geranion

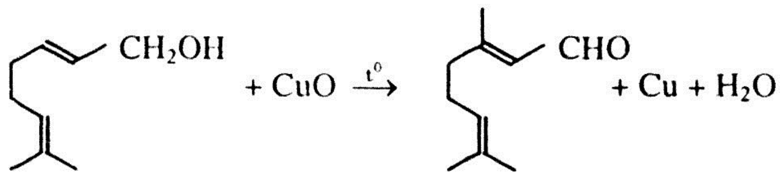


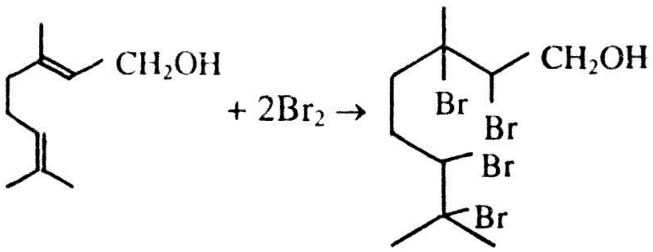
$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H=CH-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2OH$

3,7-đimetyocta-2,6-đien-1-ol

b) Phương trình phản ứng:







8. Xét 100 ml dung dịch etanol 90% $\Rightarrow m_{\text{dung dịch}} = D.V = 0{,}818.100 = 81{,}8$ (g)

$\Rightarrow m_{C_2H_5OH} = 73{,}62$ (g) $\Rightarrow m_{H_2O} = 8{,}18$ (g)

Tổng thể tích của ancol và nước ban đầu

$V = \dfrac{73{,}62}{0{,}789} + \dfrac{8{,}18}{1} = 101{,}49$ (ml) > 100 (ml). Như vậy khi pha trộn thể tích giảm.

V PHENOL

1 Khi thay nguyên tử H của hiđrocacbon bằng nhóm –OH thì được dẫn xuất hiđroxi. Hãy điền chữ Đ (đúng) hoặc S (sai) vào dấu [ ] ở mỗi định nghĩa sau:

a) Phenol là dẫn xuất hiđroxi của hiđrocacbon thơm. [ ]

b) Phenol là dẫn xuất hiđroxi mà nhóm OH đính với C của vòng thơm. [ ]

c) Ancol thơm là dẫn xuất hiđroxi của hiđrocacbon thơm. [ ]

d) Ancol thơm là đồng đẳng của phenol. [ ]

2. *Hãy viết công thức cấu tạo các đồng phân có công thức phân tử C_7H_8O chứa vòng benzen. Gọi tên và phân loại chúng theo nhóm chức.*

3. *Hãy đưa ra các bằng chứng thực nghiệm (viết phương trình hóa học của phản ứng) để chứng tỏ rằng:*

a) Phenol là axit mạnh hơn etanol. Giải thích.

b) Phản ứng thế ở vòng benzen của phenol dễ hơn của nitrobenzen. Giải thích

4. *Cho phenol tác dụng với hiđro có xúc tác Ni và đun nóng thì thu được xiclohexanol. Viết phương trình hóa học của phản ứng và đề nghị phương pháp tách lấy xiclohexanol và thu hồi phenol còn dư (dựa vào tính chất vật lí và hóa học).*

5. *Hãy nhận biết các chất trong các nhóm sau đây dựa vào tính chất vật lí và hóa học của chúng:*

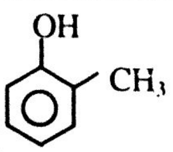
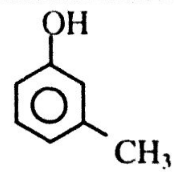
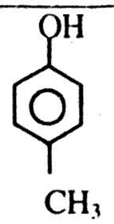
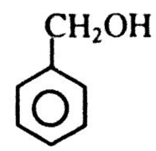
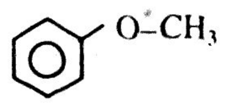
a) Phenol, etanol và xiclohexanol. *b) p-crezol, glixerol và benzyl clorua.*

6. *Cho từ từ nước brom vào một hỗn hợp gồm phenol và stiren đến khi ngừng mất màu thì hết 300 g dung dịch nước brom nồng độ 3,2%. Để trung hòa hỗn hợp thu được cần dùng 14,4ml dung dịch NaOH 10% (D = 1,11g/cm^3). Hãy tính thành phần phần trăm của hỗn hợp ban đầu.*

Hướng dẫn giải

1. a) S. b) Đ. c) S. d) S.

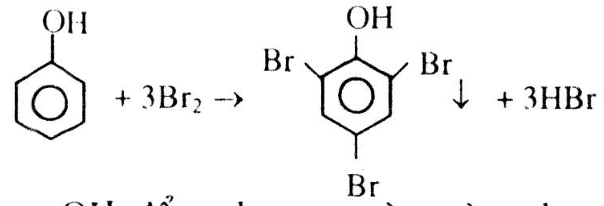
2. Đồng phân chứa vòng benzen của C_7H_8O

				
o-crezol (phenol)	m-crezol (phenol)	p-crezol (phenol)	Ancolbenzylic (ancol thơm)	Metylphenyletete (ete thơm)

3. a) Phenol có tính axit mạnh hơn etanol vì phenol phản ứng với dung dịch NaOH, etanol không phản ứng dung dịch NaOH.

$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

Vòng benzen hút electron làm mật độ electron trên nguyên tử O giảm $\Rightarrow$ Liên kết –O–H phân cực mạnh $\Rightarrow$ Phenol có tính axit tuy yếu. Trong khi đó nhóm $-C_2H_5$ của ancol etylic đẩy electron làm mật độ electron trên nguyên tử O tăng $\Rightarrow$ Liên kết –O–H ít phân cực hơn.

b) 

Nhóm –OH đẩy electron vào vòng benzen nhờ hiệu ứng liên hợp p-π (electron trên phân lớp p của nguyên tử O và liên kết π của vòng benzen) làm cho vị trí 2,4,6 (ortho, para) giàu electron, phản ứng thế ưu tiên tại các vị trí này. Trong khi đó nhóm $-NO_2$ trong phân tử nitrobenzen hút electron làm cho vị trí 2,4,6 không còn giàu electron như trường hợp phenol.

4. – $C_6H_5OH + 3H_2 \xrightarrow{Ni, t^0} C_6H_{11}OH$

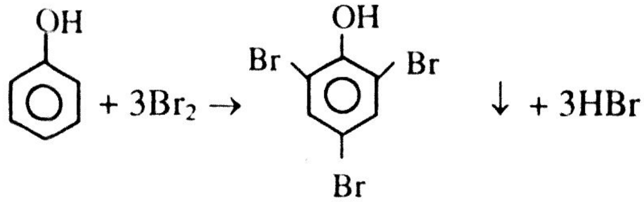
– Cho hỗn hợp C_6H_5OH và $C_6H_{11}OH$ tác dụng với dung dịch NaOH đặc. Phenol tác dụng tạo muối, tách lớp chìm xuống dưới, $C_6H_{11}OH$ không phản ứng nổi lên trên. Chiết thu $C_6H_{11}OH$ và C_6H_5ONa. Thổi khí CO_2 vào dung dịch C_6H_5ONa. Phenol tách lớp nổi lên trên, chiết thu được phenol.

$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

$$C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + NaHCO_3.$$

5. Thiết nghĩ đề bài nên chỉnh cụm từ "nhận biết" thành "phân biệt".

a) Dung dịch brom nhận biết được phenol vì nó tạo ra kết tủa trắng .



Dung H_2O nhận biết được C_2H_5OH vì nó tan trong nước tốt hơn $C_6H_{11}OH$.

b) Dùng $Cu(OH)_2$ nhận biết được glixerol vì tạo ra dung dịch xanh lam trong suốt.

$$\begin{array}{l} CH_2-OH \\ | \\ 2CH-OH \\ | \\ CH_2-OH \end{array} + Cu(OH)_2 \rightarrow \begin{array}{lcl} CH_2-OH & & HO-CH_2 \\ | & \searrow & | \\ CH-O-Cu-O & & -CH \\ | & \nwarrow & | \\ CH_2-OH & & H-O-CH_2 \end{array} + 2H_2O$$

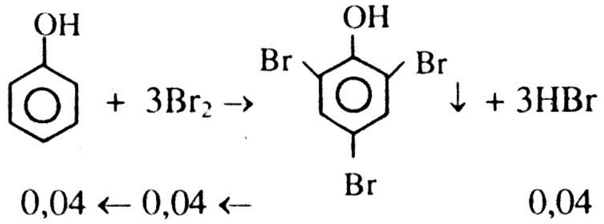
Cho hai mẫu còn lại tác dụng với dung dịch NaOH, đun nóng, chiết lấy phần dung dịch nằm phía dưới. Cho phần dung dịch này tác dụng với dung dịch $AgNO_3$ nếu thấy tạo kết tủa trắng $\Rightarrow C_6H_5CH_2Cl$

$$C_6H_5CH_2Cl + NaOH \xrightarrow{t^0} C_6H_5CH_2OH + NaCl$$

$$CH_3–C_6H_4–OH + NaOH \xrightarrow{t^0} CH_3–C_6H_4–ONa + H_2O$$

$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$$

6. Số mol Br_2: $\dfrac{300.3,2}{100.160} = 0,06$ mol; số mol NaOH: $\dfrac{1,11.14,4.10}{100.40} = 0,04$ mol.



(1)

$$0,04 \leftarrow 0,04 \leftarrow \qquad\qquad 0,04$$

$$C_6H_5\text{–}CH\text{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow C_6H_5\text{–}CHBr\text{–}CH_2Br \qquad (2)$$

$$0,02 \qquad\qquad \leftarrow 0,02 = (0,06 - 0,04)$$

Thiết nghĩ đề bài nên thêm cụm từ "Lọc bỏ kết tủa, trung hòa dung dịch thu được"

$$HBr + NaOH \rightarrow NaBr + H_2O \qquad (3)$$

$$0,04 \qquad \leftarrow 0,04$$

Từ (3) $\Rightarrow n_{HBr} = 0,04$ mol.

Từ (1) $\Rightarrow n_{Br_2} = 0,04$ mol $\Rightarrow$ số mol Br_2 tham gia phản ứng (2) là 0,02 mol.

Đề bài không báo rõ tính thành phần phần trăm số mol hay khối lượng, đã có số mol của phenol 0,04 mol, stiren 0,02 mol. Các em học sinh tự tính thành phần phần trăm khối lượng hoặc số mol.

VI. ANCOL– PHENOL

1. *Hãy điền Đ (đúng) hoặc chữ S (sai) vào các dấu [ ] ở mỗi câu sau:*

a) Ancol là hợp chất chứa nhóm OH liên kết trực tiếp với nguyên tử C lai hóa sp^3. [ ]

b) Phenol là hợp chất chứa nhóm OH liên kết trực tiếp với nguyên tử C lai hóa sp^2. [ ]

c) Phân tử ancol không được chứa vòng benzen. [ ]

d) Liên kết C–O ở ancol bền hơn liên kết C–O ở phenol. [ ]

e) Liên kết O–H ở ancol phân cực hơn liên kết O–H ở phenol. [ ]

2. *Hãy so sánh ancol với phenol về đặc điểm cấu tạo, tính chất hóa học đặc trưng và nêu nguyên nhân dẫn đến sự khác nhau giữa chúng.*

3. *Hoàn thành các phương trình hóa học của phản ứng sau, vẽ rõ vòng benzen:*

a) o-$BrC_6H_4CH_2Br$ + NaOH (dd) $\rightarrow$ *b)* p-$HOCH_2C_6H_4OH$ + HBr $\rightarrow$

c) m-$HOCH_2C_6H_4OH$ + NaOH (dd) $\rightarrow$ *d)* p-$CH_3C_6H_4OH$ + Br_2 (dd) $\rightarrow$

4. *Hiện nay, trong công nghiệp người ta điều chế etanol và phenol như thế nào? Viết sơ đồ phản ứng.*

5. *Đốt cháy hoàn toàn một hỗn hợp gồm hai ancol kế tiếp nhau trong dãy đồng đẳng của metanol, người ta thu được 3,584 lít CO_2 (đktc) và 3,96 gam H_2O.*

a) Xác định công thức phân tử của hai ancol và thành phần phần trăm của chúng trong hỗn hợp.

b) Hai ancol này có thể có công thức cấu tạo như thế nào?

6*. *Hãy viết các phương trình hóa học của phản ứng để thực hiện các chuyển hóa sau:*

a) $CH_3CH_2CH_2Br$ thành $CH_3CHBrCH_3$;

b) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$ thành $(CH_3)_2C(OH)CH_2CH_3$.

7*. *Hãy hoàn thành sơ đồ phản ứng sau (các chữ cái chỉ các sản phẩm chính):*

$$\begin{tikzcd}
CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2Cl \arrow[r, "KOH,\ etanol", "t^0"'] \arrow[d, "NaOH", "H_2O"'] & A \arrow[r, "HCl"] \arrow[d, "t^0"', "HOH{,}H^+"] & B \arrow[r, "KOH,\ etanol", "t^0"'] \arrow[d, "t^0"', "NaOH/H_2O"] & C \arrow[r, "HCl"] \arrow[d, "HOH{,}H^+"', "t^0"] & D \arrow[d, "t^0"', "NaOH/H_2O"] \\
E & G & H & I & K
\end{tikzcd}$$

Hướng dẫn giải

1. a) Đ. b) S. c) S. d) S. e) S.

2. *Giống nhau :* Có nhóm –OH trong phân tử, tác dụng được với Na, K kim loại.

Khác nhau :

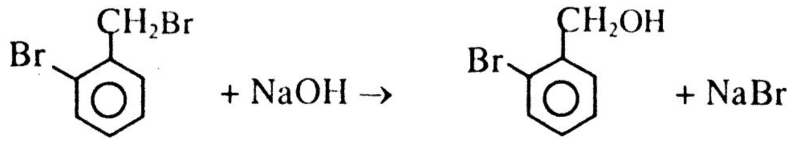
Ancol	Phenol
– Nhóm –OH không gắn trực tiếp vào vòng benzen.	– Nhóm –OH gắn trực tiếp vào vòng benzen.
– Không tác dụng được với dung dịch kiềm. $C_2H_5OH + NaOH$ không phản ứng	– Tác dụng được với dung dịch kiềm. $C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$
– Không phản ứng thế với dung dịch Br_2. $C_2H_5OH + Br_2$ không phản ứng	– Phản ứng thế với dung dịch Br_2. $C_6H_5OH + 3Br_2 \rightarrow C_6H_2OHBr_3\downarrow + 3HBr$
– Phản ứng thế với HBr, HCl,... $C_2H_5OH + HBr \rightarrow C_2H_5Br + H_2O$.	– Không phản ứng thế với HBr, HCl,... $C_6H_5OH + HBr$ không phản ứng
– Phản ứng trực tiếp với ancol tạo ete, axit hữu cơ tạo este.	– Không phản ứng trực tiếp với ancol tạo ete và axit hữu cơ tạo este.

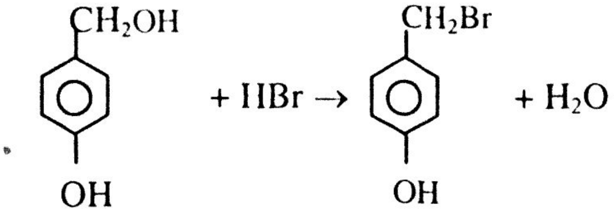
Nguyên nhân:

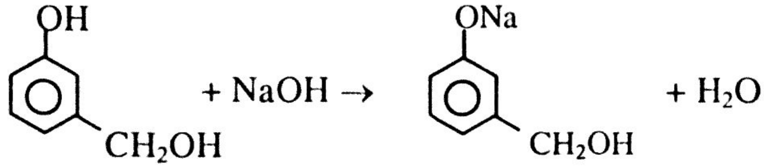
– Nhóm –OH đẩy electron vào vòng benzen nhờ hiệu ứng liên hợp p-π (electron trên phân lớp p của nguyên tử O và liên kết π của vòng benzen) làm cho vị trí 2,4,6 (ortho, para) giàu electron, phản ứng thế ưu tiên tại các vị trí này.

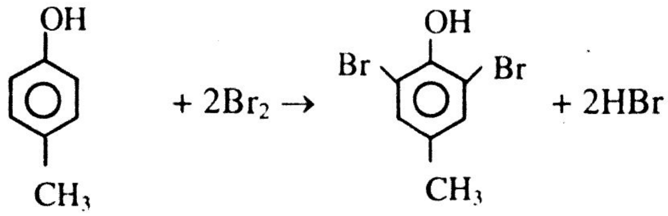
– Vòng benzen hút electron làm mật độ electron trên nguyên tử O giảm $\Rightarrow$ Liên kết –O–H phân cực mạnh $\Rightarrow$ Phenol có tính axit tuy yếu.

Kết luận : Nhóm –OH và nhân benzen có ảnh hưởng qua lại lẫn nhau, tạo nên tính chất hóa học đặc trưng của phenol.

3. a) 

b) 

c) 

d) 

4. Sơ đồ điều chế etanol trong công nghiệp

$$(C_6H_{10}O_5)_n \rightarrow C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_2H_5OH \text{ hoặc } C_2H_4 \rightarrow C_2H_5OH$$

Sơ đồ điều chế phenol trong công nghiệp

$$C_6H_6 \xrightarrow{CH_2=CH-CH_3,\,H^+} C_6H_5CH(CH_3)_2 \xrightarrow{1)O_2(kk);\,2)H_2SO_4} C_6H_5OH + CH_3COCH_3$$

5. a) Đặt công thức của ancol no đơn chức thứ nhất là $C_nH_{2n+1}OH$ (x mol), công thức của ancol no đơn chức thứ hai là $C_mH_{2m+1}OH$ (y mol)

$\Rightarrow$ Công thức chung của hai ancol là $C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+1}OH$ (a mol)

$$C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+1}OH + \frac{3\bar{n}}{2}O_2 \rightarrow \bar{n}\,CO_2 + (\bar{n} + 1)H_2O$$

$$\begin{array}{lll} a & \rightarrow a\bar{n} & \rightarrow a(\bar{n} + 1) \end{array}$$

Ta có $\begin{cases} a\bar{n} = \dfrac{3,584}{22,4} \\ a(\bar{n}+1) = \dfrac{3,96}{18} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} a = 0,06 \\ \bar{n} = 2,67 \end{cases} \Rightarrow\ n = 2 < \bar{n} = 2,66 = \dfrac{8}{3} < m = 3.$

Công thức phân tử của hai ancol: C_2H_5OH và C_3H_7OH

b) Ta có $\begin{cases} x + y = a \\ \dfrac{nx + my}{x + y} = \bar{n} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x + y = 0,06 \\ \dfrac{2x + 3y}{x + y} = \dfrac{8}{3} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x = 0,02 \\ y = 0,04 \end{cases}$

Đề bài không báo rõ tính thành phần phần trăm khối lượng hay số mol, ta xét thành phần phần trăm khối lượng mỗi ancol. Bài này chính là bài số 4 trang 229 sách giáo khoa.

$$\%m_{C_2H_5OH} = \frac{0,02.46.100}{(0,02.46 + 0,04.60)} = 27,71\%;\ \%m_{C_3H_7OH} = 100-27,7 = 72,29\%.$$

c) Công thức cấu tạo của hai ancol:

$$CH_3-CH_2OH,\ CH_3-CH_2-CH_2OH,\ CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-OH$$

6. a) $CH_3-CH_2-CH_2Br + KOH \xrightarrow{ancol,t^0} CH_3-CH{=}CH_2 + KBr + H_2O$

$CH_3-CH{=}CH_2 + HBr \rightarrow CH_3-CHBr-CH_3$

b) $CH_3CH(CH_3)CH_2-CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4\ đ,170^0C} CH_3CH(CH_3)CH{=}CH_2 + H_2O$

$CH_3CH(CH_3)CH{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+,t^0} CH_3CH(CH_3)CH(OH)CH_3$

$CH_3CH(CH_3)CH(OH)CH_3 \xrightarrow{H_2SO_4\ đ,170^0C} CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}CH-CH_3 + H_2O$

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}CH-CH_3 + H_2O \xrightarrow{H^+,t^0} CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-CH_2-CH_3$$

7.

$(CH_3)_2CHCH_2CH_2Cl + KOH \xrightarrow{ancol,t^0} (CH_3)_2CH-CH{=}CH_2 + KCl + H_2O$ (A)

$(CH_3)_2CH-CH{=}CH_2 + HCl \rightarrow (CH_3)_2CH-CHCl-CH_3$ (B)

$(CH_3)_2CH-CHCl-CH_3 + KOH \xrightarrow{ancol,t^0} (CH_3)_2C{=}CH-CH_3 + KCl + H_2O$ (C)

$(CH_3)_2C{=}CH-CH_3 + HCl \rightarrow (CH_3)_2CCl-CH_2-CH_3$ (D)

$(CH_3)_2CHCH_2CH_2Cl + NaOH \xrightarrow{t^0} (CH_3)_2CHCH_2CH_2OH + NaCl$ (E)

$(CH_3)_2CH-CHCl-CH_3 + NaOH \xrightarrow{t^0} (CH_3)_2CH-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 + NaCl$ (H)

$(CH_3)_2CCl-CH_2-CH_3 + NaOH \xrightarrow{t^0} CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-CH-CH_3 + NaCl$ (K)

$(CH_3)_2CH-CH{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+,t^0} CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$ (G)

$(CH_3)_2CCl-CH-CH_3 + NaOH \xrightarrow{t^0} CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-CH_2-CH_3$ (I)

Chương IX.
ANĐEHIT – XETON – AXIT CACBOXYLIC

§58. ANĐEHIT

A. TÓM TẮT LÍ THUYẾT

I. ĐỊNH NGHĨA–DANH PHÁP–TÍNH CHẤT VẬT LÍ

1. **Định nghĩa:** Anđehit là hợp chất hữu cơ mà phân tử có chứa nhóm –CHO liên kết trực tiếp với nguyên tử cacbon hoặc nguyên tử hiđro.

2. **Danh pháp:**

Tên thường: Anđehit + tên thường của axit (bỏ từ "axit")

Công thức axit	Tên axit	Công thức anđehit	Tên anđehit
H–COOH	Axit fomic	H–CHO	Anđehit fomic
CH_3–COOH	Axit axetic	CH_3–CHO	Anđehit axetic
CH_3CH_2–COOH	Axit propionic	CH_3CH_2–CHO	Anđehit propionic
CH_2=CH–COOH	Axit acrylic	CH_2=CH–CHO	Anđehit acrylic

Tên thay thế : Tên anđehit = Tên hiđrocacbon mạch chính + al

Chú ý : Mạch chính là mạch cacbon dài nhất có nhóm –CHO và C mang nhóm chức được đánh số 1.

Ví dụ : $CH_3–\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}H}–CH_2–CHO$ 3-metyl butanal

3. **Tính chất vật lí**

– Anđehit fomic và anđehit axetic là những chất khí không màu, mùi xốc, tan tốt trong nước và các dung môi hữu cơ.

– So với hiđrocacbon có cùng số C trong phân tử, nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi của anđehit cao hơn, nhưng so với ancol có cùng số C thì lại thấp hơn.

– Mỗi anđehit có mùi riêng biệt.

II. TÍNH CHẤT HÓA HỌC: Xét tính chất hóa học của CH_3CHO

1. **Phản ứng cộng**

Phản ứng cộng H_2 (phản ứng khử): Tạo thành ancol bậc một.

$$CH_3CHO + H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} CH_3CH_2OH$$

Phản ứng cộng hidro xianua: $CH_3CHO + HCN \rightarrow CH_3\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}H{-}OH$

2. Phản ứng oxi hóa

– Tác dụng với nước brom, $KMnO_4$

Anđehit bị oxi hóa, nó làm mất màu dung dịch brom, dung dịch thuốc tím tạo thành axit cacboxylic.

$CH_3CHO + Br_2 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + 2HBr$

– Tác dụng với dung dịch $AgNO_3/NH_3$ (phản ứng tráng gương)

$CH_3CHO + 2[Ag(NH_3)_2](OH) \rightarrow CH_3COONH_4 + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O$

Phản ứng này dùng để nhận biết anđehit.

III. ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG

1. Điều chế

– *Từ ancol bậc một*: $CH_3CH_2OH + CuO \xrightarrow{t^0} CH_3CHO + Cu + H_2O$

Riêng HCHO được điều chế trong công nghiệp bằng cách oxi hóa ancol metylic ở 600–700^{0}C với xúc tác là Cu hoặc Ag.

$$2CH_3OH + O_2 \xrightarrow{Ag,\,600^0C} 2HCHO + 2H_2O$$

– *Từ hidrocacbon*

Oxi hóa không hoàn toàn metan: $CH_4 + O_2 \xrightarrow{xt,\,t^0} HCHO + H_2O$

Oxi hóa etilen: $2CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow{PbCl_2,\,CuCl_2} 2CH_3CHO$

2. Ứng dụng

– HCHO chủ yếu dùng để sản xuất phenolfomanđehit, tổng hợp phẩm nhuộm, dược phẩm. Dung dịch HCHO 37–40% gọi là fomalin (còn gọi là fomon) được dùng để ngâm xác động vật, thuộc da, tẩy uế,...

– CH_3CHO dùng để sản xuất axit axetic.

§59. XETON-LUYỆN TẬP ANĐEHIT VÀ XETON

I. ĐỊNH NGHĨA–DANH PHÁP–TÍNH CHẤT VẬT LÍ

1. Định nghĩa: Xeton là hợp chất hữu cơ mà phân tử có chứa nhóm –CO liên kết trực tiếp với hai nguyên tử cacbon.

2. Danh pháp

– *Tên thường*: $\boxed{\text{Xeton = Tên các gốc hiđrocacbon + xeton}}$

Ví dụ : $CH_3{-}CO{-}CH_2CH_3$ (etylemetylxeton)

– *Tên thay thế* : $\boxed{\text{Xeton = Tên mạch hiđrocacbon + số (chỉ vị trí CO) + on}}$

Ví dụ : $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CO{-}CH_3$ (pentan-2-on)

3. **Tính chất vật lí**

- Axeton là chất lỏng dễ bay hơi, tan vô hạn trong nước và hòa tan được nhiều chất hữu cơ khác.
- So với hiđrocacbon có cùng số C trong phân tử, nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi của xeton cao hơn, nhưng so với ancol có cùng số C thì lại thấp hơn.
- Mỗi xeton có mùi riêng biệt.

II. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

Xét tính chất hóa học của axeton $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$

1. **Phản ứng cộng**

- Phản ứng cộng H_2 (phản ứng khử): Tạo thành ancol bậc hai.

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni, t^0} CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$$

- Phản ứng cộng hiđro xianua

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + HCN \rightarrow CH_3-\overset{\overset{CN}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-CH_3$$

2. **Phản ứng ở gốc hiđrocacbon**

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + Br_2 \xrightarrow{CH_3COOH} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2Br + HBr$$

III. ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG

1. **Điều chế**: Từ ancol bậc hai

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 + CuO \xrightarrow{t^0} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + Cu + H_2O$$

2. **Ứng dụng:** Axeton dùng làm dung môi, làm chất đầu để tổng hợp nhiều chất hữu cơ quan trọng.

§60-61-62. AXIT CACBOXYLIC-LUYỆN TẬP

I. ĐỊNH NGHĨA–ĐẶC ĐIỂM CẤU TẠO–DANH PHÁP–TÍNH CHẤT VẬT LÍ

1. **Định nghĩa:** Axit cacboxylic là những hợp chất hữu cơ mà phân tử có nhóm cacboxyl (–COOH) liên kết trực tiếp với nguyên tử cacbon hoặc nguyên tử hiđro.

Nhóm $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$ được gọi là nhóm cacboxyl, viết gọn là –COOH

2. **Đặc điểm cấu tạo:** Tương tác giữa nhóm –CO– với nhóm –OH trong nhóm –COOH đã dẫn đến hệ quả: Nguyên tử H ở nhóm –OH axit trở nên linh động hơn ở nhóm –OH ancol, phenol và phản ứng của nhóm –CO– cũng không còn giống như của anđehit, xeton.

3. Danh pháp

- *Tên thông thường:* Liên quan đến nguồn gốc của axit

Công thức axit	Tên axit
H–COOH	Axit fomic
CH_3–COOH	Axit axetic
CH_3CH_2–COOH	Axit propionic
CH_2=CH–COOH	Axit acrylic

- *Tên thay thế :* $\boxed{\text{Axit + tên mạch hiđrocacbon + oic}}$

Chú ý : Mạch chính là mạch cacbon dài nhất có nhóm –COOH và C mang nhóm chức được đánh số 1.

Ví dụ : $CH_3-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}H-\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}H-COOH$ Axit 2,3-đimetyl butanoic

4. Tính chất vật lí

- Các axit ở thể lỏng hoặc rắn. Nhiệt độ sôi của axit cao hơn hẳn nhiệt độ sôi của ancol, anđehit, xeton có cùng số nguyên tử cacbon, do liên kết hiđro ở axit bền hơn của ancol. Chúng tạo được liên kết hiđro chặt chẽ dạng nhị phân (đime) giữa hai phân tử axit.
- Ba axit đứng đầu dãy đồng đẳng tan vô hạn trong nước vì tạo được liên kết hiđro với nước giúp nó phân tán tốt trong nước. Khi n tăng, độ tan giảm, đến n = 11 thì hoàn toàn không tan.

II. TÍNH CHẤT HÓA HỌC

Xét tính chất hóa học của CH_3COOH

1. Tính axit : Axit cacboxylic là những axit yếu nhưng có đầy đủ tính chất của một axit

- Với thuốc thử màu: Làm quỳ tím hóa đỏ.
- Tác dụng với một số kim loại giải phóng H_2

$$2CH_3COOH + 2Na \rightarrow 2CH_3COONa + H_2\uparrow$$

– Tác dụng với bazơ, oxit bazơ

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$

$$2CH_3COOH + CaO \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + H_2O$$

– Tác dụng với muối của axit yếu hơn

$$2CH_3COOH + CaCO_3 \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + CO_2\uparrow + H_2O$$

2. Phản ứng với ancol (phản ứng este hóa)

$$RCO\boxed{OH + H}O{-}R' \xrightleftharpoons{H_2SO_4 đ, t^0} RCOOR' + H_2O$$

$$CH_3CO\boxed{OH + H}O{-}C_2H_5 \xrightleftharpoons{H_2SO_4 đ, t^0} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

3. Phản ứng thế ở gốc hiđrocacbon (phản ứng thế H ở cacbon α)

$$CH_3COOH + Cl_2 \xrightarrow{P} \underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H_2COOH + HCl$$

4. Phản ứng cộng vào gốc không no

$$CH_2{=}CH{-}COOH + Br_2 \rightarrow \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}H_2{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}H{-}COOH$$

$$CH_2{=}CH{-}COOH + H_2 \xrightarrow{Ni, t^0} CH_3{-}CH_2{-}COOH$$

III. ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG

1. Điều chế

– Trong phòng thí nghiệm

$$C_6H_5{-}CH_3 \xrightarrow{KMnO_4, H_2O, t^0} C_6H_5{-}COOK \xrightarrow{H^+} C_6H_5{-}COOH$$

$$R{-}X \xrightarrow{+KCN} RCN \xrightarrow{H_3O^+, t^0} RCOOH$$

– Trong công nghiệp

Lên men giấm : $CH_3CH_2OH + O_2 \xrightarrow[25-30^0C]{\text{men giấm}} CH_3COOH + H_2O$

Oxi hóa anđehit axetic : $2CH_3CHO + O_2 \xrightarrow{xt, t^0} 2CH_3COOH$

Đi từ metanol: $CH_3OH + CO \xrightarrow{xt, t^0} CH_3COOH$

2. Ứng dụng

– Axit axetic là nguyên liệu để tổng hợp thuốc diệt cỏ 2,4-D, este, xenlulozơ axetat,..

– Các axit khác được dùng để chế xà phòng, phẩm nhuộm, thuốc...

B. KIẾN THỨC BỔ SUNG

I. CÔNG THỨC CHUNG CỦA MỘT SỐ DÃY ĐỒNG ĐẲNG CỦA ANĐEHIT

1. Anđehit no đơn chức mạch hở:

   $C_nH_{2n+1}CHO \Leftrightarrow C_{n+1}H_{2n+2}O$ hoặc $C_mH_{2m}O$ hoặc RCHO ($n \geq 0$, $m \geq 1$)

2. Anđehit đơn chức mạch hở có một nối đôi : $C_nH_{2n-1}CHO$ hoặc RCHO ($n \geq 2$)
3. Anđehit nhị chức no mạch hở: $C_nH_{2n}(CHO)_2$ hoặc $R(CHO)_2$ ($n \geq 0$)

II. MỘT SỐ PHẢN ỨNG QUAN TRỌNG LIÊN QUAN ĐẾN ANĐEHIT

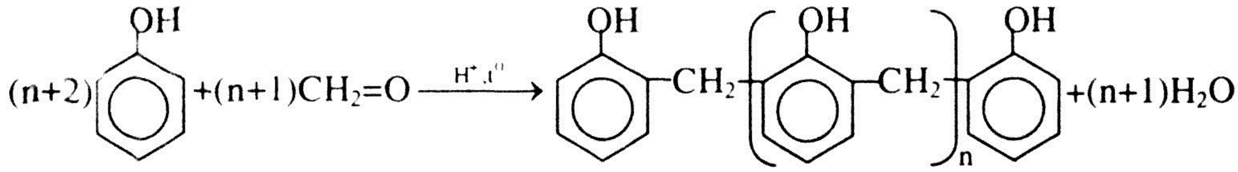
1. Phản ứng của anđehit với $Cu(OH)_2$ đun nóng trong môi trường kiềm

$$CH_3CHO + 2Cu(OH)_2 + NaOH \xrightarrow{t^0} CH_3COONa + \underset{\text{Đỏ gạch}}{Cu_2O\downarrow} + 3H_2O$$

$$RCHO + 2Cu(OH)_2 + NaOH \xrightarrow{t^0} RCOONa + \underset{\text{Đỏ gạch}}{Cu_2O\downarrow} + 3H_2O$$

Ngoài phản ứng tráng gương còn dùng phản ứng này để nhận biết anđehit.

2. Phản ứng điều chế nhựa phenolfomađehit



3. Phản ứng của anđehit không no với H_2 (Ni, t^0)

Phản ứng xảy ra ở cả nhóm chức và gốc hiđrocacbon

$$CH_2{=}CH{-}CHO + 2H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} CH_3{-}CH_2{-}CH_2OH$$

$$C_nH_{2n-1}CHO + 2H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} C_nH_{2n+1}{-}CH_2OH$$

4. Phản ứng điều chế CH_3CHO từ C_2H_2

$$CH{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{HgSO_4, 80^0C} CH_3CHO \leftarrow \underset{\text{(không bền)}}{[CH_2{=}CHOH]}$$

III. PHẢN ỨNG TRÁNG GƯƠNG CỦA ANĐEHIT ĐƠN CHỨC

Các anđehit đơn chức tráng gương với tỉ lệ mol $n_A : n_{Ag} = 1:2$. Nhưng với HCHO thì $n_A : n_{Ag} = 1:4$. Như vậy HCHO là anđehit đơn chức duy nhất tráng gương với tỉ lệ mol $n_A : n_{Ag} = 1:4$

$$HCHO + 2[Ag(NH_3)_2](OH) \rightarrow HCOONH_4 + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O$$

$$HCOONH_4 + 2[Ag(NH_3)_2](OH) \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O$$

$$HCHO + 4[Ag(NH_3)_2](OH) \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + 4Ag\downarrow + 6NH_3 + 2H_2O$$

Như vậy khi đề bài cho một anđehit đơn chức X tráng gương nên xét hai trường hợp và dùng phương pháp phản ứng toán học để tìm ra trường hợp thích hợp. Cụ thể là xét như sau:

Trường hợp 1: X là HCHO

$$HCHO + 4[Ag(NH_3)_2](OH) \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + 4Ag\downarrow + 6NH_3 + 2H_2O$$

Trường hợp 2: X là RCHO ($R \neq 1$)

$$RCHO + 2[Ag(NH_3)_2](OH) \rightarrow RCOONH_4 + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O$$

IV. NHẬN ĐỊNH VỀ MỘT SỐ ANĐEHIT ĐẶC BIỆT

1. Anđehit cháy cho $n_{CO_2} = n_{H_2O}$ là anđehit no đơn chức.

2. Anđehit đơn chức mạch hở tác dụng với H_2 theo tỉ lệ mol $n_A : n_{H_2} = 1:1$ là anđehit no đơn chức.

3. Anđehit tráng gương với tỉ lệ mol n_A: n_{Ag} = 1:4 là HCHO hoặc $R(CHO)_2$.

4. Hỗn hợp hai anđehit đơn chức (hỗn hợp X) tráng gương với $n_{Ag} > 2n_X$
⇒ Trong hỗn hợp X có HCHO.

V. PHÂN BIỆT ANĐEHIT NO VÀ KHÔNG NO

Nên nhớ rằng nhóm –CHO làm mất màu dung dịch Br_2 trong trường hợp dung môi là nước. Trong trường hợp dung môi là CCl_4 thì nhóm –CHO không làm mất màu dung dịch Br_2. Như vậy để phân biệt anđehit no và không no phải dùng dung dịch Br_2 với dung môi là CCl_4. Trong trường hợp này anđehit không no làm mất màu dung dịch Br_2 bởi nối đôi C=C.

Ví dụ : Phân biệt CH_3–CHO và CH_2=CH–CHO đựng trong hai lọ mất nhãn khác nhau.

Dùng dung dịch Br_2 dung môi CCl_4 nhận biết được CH_2=CH–CHO vì nó làm mất màu dung dịch Br_2.

$$CH_2{=}CH{-}CHO + Br_2 \rightarrow \underset{Br}{CH_2}{-}\underset{Br}{CH}{-}CHO$$

VI. CÔNG THỨC CHUNG CỦA MỘT SỐ DÃY ĐỒNG ĐẲNG CỦA AXIT

1. Axit no đơn chức mạch hở:

$C_nH_{2n+1}COOH \Leftrightarrow C_{n+1}H_{2n+2}O_2$ hoặc $C_mH_{2m}O_2$ hoặc RCOOH ($n \geq 0$, $m \geq 1$)

2. Axit đơn chức mạch hở có một nối đôi : $C_nH_{2n-1}COOH$ hoặc RCOOH ($n \geq 2$)

3. Anđehit nhị chức no mạch hở: $C_nH_{2n}(COOH)_2$ hoặc $R(COOH)_2$ ($n \geq 0$)

VII. NHẬN ĐỊNH VỀ MỘT SỐ AXIT ĐẶC BIỆT

1. Axit cháy cho $n_{CO_2} = n_{H_2O}$ là axit no đơn chức.

2. Axit hữu cơ tham gia được phản ứng tráng gương là axit fomic. Sở dĩ axit này tham gia được phản ứng tráng gương vì trong cấu tạo phân tử của nó có chứa nhóm –CHO.

$$HCOOH + 2[Ag(NH_3)_2](OH) \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + 2Ag\downarrow + 2NH_3 + H_2O$$

VIII. NHIỆT ĐỘ SÔI CỦA HỢP CHẤT HỮU CƠ

1. **Liên kết hiđro :** Những chất tạo được liên kết hiđro (thường là những chất có chứa nhóm –OH, –COOH, $-NH_2$,...) sẽ có nhiệt độ sôi cao. Axit tạo được liên kết hiđro chặt chẽ hơn ancol có số C tương ứng nên có nhiệt độ sôi cao hơn.
Ví dụ : Nhiệt độ sôi $CH_3COOH > CH_3{-}CH_2OH$.

2. **Khối lượng phân tử :** Những chất thuộc cùng dãy đồng đẳng, nhiệt độ sôi tỉ lệ thuận với khối lượng phân tử (các chất thuộc cùng dãy đồng đẳng thì chất có khối lượng phân tử lớn sẽ có nhiệt độ sôi cao).

Ví dụ : Nhiệt độ sôi $CH_3-CH_2OH > CH_3OH$.

Ngoài ra đối với những hợp chất hữu cơ có đồng phân về mạch cacbon, nhiệt độ sôi còn chịu ảnh hưởng đến cấu trúc của phân tử. Thông thường những đồng phân nhánh luôn luôn có nhiệt độ sôi thấp hơn đồng phân mạch thẳng. Điều này cho thấy do hiệu ứng dây (Lực Van de Van): Những phân tử mạch nhánh có hình dạng ngắn gọn làm cho lực liên phân tử giảm. Việc này đưa đến nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy giảm theo.

Ví dụ : Nhiệt độ sôi $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 > CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$

X. ĐỘ MẠNH CỦA AXIT HỮU CƠ

Khả năng phân li cho proton H^+ tùy thuộc vào sự phân cực của liên kết –O–H.

- Các nhóm hút electron làm giảm mật độ electron trên nguyên tử O ⇒ làm tăng độ phân cực của liên kết –O–H ⇒ H linh động hơn ⇒ Tính axit tăng.
- Các nhóm đẩy electron làm tăng mật độ electron trên nguyên tử O ⇒ làm giảm độ phân cực của liên kết –O–H ⇒ H kém linh động hơn ⇒ Tính axit giảm.

Nhìn chung dựa trên cấu tạo của axit ta chỉ có thể so sánh được quy luật tính axit trong một số trường hợp nhất định.

1. **Những axit thuộc cùng một dãy đồng đẳng**

Trong dãy đồng đẳng của axit no đơn chức, gốc ankyl càng lớn sự đẩy electron càng mạnh, làm mật độ electron trên nguyên tử O tăng ⇒ Liên kết –O–H kém phân cực ⇒ H kém linh động hơn ⇒ Tính axit giảm.

Ví dụ : Tính axit $HCOOH > CH_3COOH$.

Kết luận : Như vậy trong dãy đồng đẳng của axit no đơn chức theo chiều tăng dần của số C, tính axit giảm dần.

2. **Những axit có gắn nguyên tử halogen**

Trong trường hợp này tính axit bị chi phối bởi loại nguyên tố halogen, số nguyên tố halogen và vị trí của chúng trên nguyên tử C.

- Độ âm điện giảm dần theo thứ tự F > Cl > Br > I ⇒ Khả năng hút electron giảm dần theo thứ tự F > Cl > Br > I ⇒ Tính axit giảm dần theo thứ tự đó.

  Ví dụ : Tính axit : $\underset{\underset{F}{|}}{CH_2}-COOH > \underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2}-COOH > \underset{\underset{Br}{|}}{CH_2}-COOH > \underset{\underset{I}{|}}{CH_2}-COOH$.

- Số nguyên tử halogen càng lớn càng làm tăng khả năng hút electron ⇒ Càng làm tăng tính axit.

  Ví dụ: Tính axit: $CHCl_2-COOH > CH_2Cl-COOH > CH_3-COOH$.

- Các nguyên tử halogen nằm càng gần nhóm –COOH càng làm tăng khả năng hút electron ⇒ Càng làm tăng tính axit.

  Ví dụ: Tính axit : $CH_2Cl-CH_2-COOH < CH_3-CHCl-COOH$.

C. MỘT SỐ VÍ DỤ MINH HỌA

Ví dụ 1. *Cho 5,28 gam một anđehit đơn chức A tác dụng với một lượng dư dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3 thu được 25,92 gam Ag.*

a) Xác định công thức cấu tạo và gọi tên A.

b) Hỗn hợp X gồm 2,64 gam A và 2,4 gam một anđehit no đơn chức B. Để tác dụng hết với hỗn hợp X cần vừa đúng 3,136 lít H_2 (đktc) thu được hỗn hợp ancol Y. Xác định công thức cấu tạo của B.

c) Đun Y với H_2SO_4 đặc ở 140^0C đến khi phản ứng hoàn toàn thu được m gam hỗn hợp ete. Tính m.

Giải

a) Số mol Ag : $\dfrac{25,92}{108} = 0,24$ mol.

Trường hợp 1: X là HCHO

$$HCHO + 4[Ag(NH_3)_2](OH) \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + 4Ag\downarrow + 6NH_3 + 2H_2O \quad (1)$$
$$0,06 \qquad \leftarrow \qquad 0,24$$

Khối lượng HCHO : m = 0,06.30 = 1,8 (g) $\neq$ 5,28(g) (loại)

Trường hợp 2: X là RCHO (R$\neq$ 1)

$$RCHO + 2[Ag(NH_3)_2](OH) \rightarrow RCOONH_4 + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O \quad (2)$$
$$0,12 \qquad \leftarrow \qquad 0,24$$

Ta có: 0,12.(R + 29) = 5,28 $\Rightarrow$ R = 15 (CH_3–)

Công thức cấu tạo của X : CH_3CHO (anđehit axetic hay etanal)

b) Đặt công thức tổng quát của B là $C_nH_{2n+1}CHO$ (x mol)

Số mol của CH_3CHO: $\dfrac{2,64}{44} = 0,06$ (mol); số mol H_2 : $\dfrac{3,136}{22,4} = 0,14$ (mol)

$$CH_3CHO + H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} CH_3CH_2OH \quad (3)$$
$$0,06 \rightarrow 0,06 \rightarrow 0,06$$

$$C_nH_{2n+1}CHO + H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} C_nH_{2n+1}CH_2OH \quad (4)$$
$$x \rightarrow x \rightarrow x$$

Từ (3) và (4) $\Rightarrow$ 0,06 + x = 0,14 $\Rightarrow$ x = 0,08

Ta có 0,08.(14n + 30) = 2,4 $\Rightarrow$ n = 0

Công thức cấu tạo của B: HCHO (anđehit fomic hay metanal)

c) Hỗn hợp Y : CH_3CH_2OH 0,06 mol; CH_3OH 0,08 mol

Trong quá trình tách nước tạo ete ta có :

$$\sum n_{H_2O} = \frac{1}{2}\sum n_{ancol} = \frac{1}{2}(0,06 + 0,08) = 0,07 \text{ mol}$$

Áp dụng định luật bảo toàn khối lượng : $m_{\text{hỗn hợp ancol}} = m_{\text{hỗn hợp ete}} + m_{\text{nước}}$

$$\Rightarrow 0,06.46 + 0,08.32 = m + 0,07.18$$
$$\Rightarrow \qquad m = 4,06 \text{ (g)}$$

Ví dụ 2. Cho 8,4 gam một anđehit đơn chức A thực hiện phản ứng tráng gương thu được một lượng bạc kim loại. Hòa tan lượng bạc kim loại này vào dung dịch HNO_3 đặc, thu được 6,72 lít khí NO_2 (đktc) duy nhất.

a) Xác định công thức cấu tạo và gọi tên A.

b) Tính thể tích khí H_2 (đktc) để hiđro hóa hoàn toàn 4,2 gam A.

c) Bằng phương pháp hóa học hãy trình bày cách phân biệt A và anđehit fomic đựng trong hai lọ mất nhãn khác nhau.

Giải

a) Số mol NO_2 : $\frac{6,72}{22,4} = 0,3$ mol.

$$Ag + 2HNO_3 \rightarrow AgNO_3 + NO_2\uparrow + H_2O$$
$$0,3 \quad \leftarrow \quad 0,3$$

=> Số mol Ag 0,3 mol.

Trường hợp 1: A là HCHO

$$HCHO + 4[Ag(NH_3)_2](OH) \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + 4Ag\downarrow + 6NH_3 + 2H_2O \quad (1)$$
$$0,075 \quad \leftarrow \quad 0,3$$

Khối lượng HCHO : m = 0,075.30 = 2,25 (g) ≠ 8,4 (g) (loại)

Trường hợp 2: A là RCHO (R ≠ 1)

$$RCHO + 2[Ag(NH_3)_2](OH) \rightarrow RCOONH_4 + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O \quad (2)$$
$$0,15 \quad \leftarrow \quad 0,3$$

Ta có 0,15.(R + 29) = 8,4 ⇒ R = 27 (CH_2=CH–)

Công thức cấu tạo của A : CH_2=CH–CHO (anđehit acrylic)

b) Số mol CH_2=CH–CHO: $\frac{4,2}{56} = 0,075$ mol

$$CH_2=CH-CHO + 2H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} CH_3-CH_2-CH_2OH$$
$$0,075 \rightarrow 0,15$$

Thể tích H_2 đã dùng ở đktc: V = 0,15.22,4 = 3,36 (lít)

c) Dùng dung dịch Br_2 trong CCl_4 nhận biết được A (CH_2=CH–CHO) vì A làm mất màu dung dịch Br_2, còn lại là B(HCHO).

$$CH_2=CH-CHO + Br_2 \rightarrow \underset{Br}{CH_2}-\underset{Br}{CH}-CHO$$

Ví dụ 3. Hỗn hợp X gồm hai ancol no đơn chức. Chia m gam hỗn hợp X thành ba phần bằng nhau. Đốt cháy phần một thu được 2,912 lít CO_2 (đktc) và 3,6 gam H_2O.

a) Tính m.

b) Cho phần hai phản ứng hoàn toàn với CuO ở nhiệt độ cao, được hỗn hợp Y chứa hai anđehit (ancol chỉ biến thành anđehit). Toàn bộ Y phản ứng với một lượng dư dung dịch $AgNO_3/NH_3$, thu được 23,76 gam Ag. Xác định công thức cấu tạo và gọi tên hai ancol.

c) Đốt cháy hoàn toàn phần ba, rồi cho toàn bộ sản phẩm hấp thụ hết vào 100 ml dung dịch NaOH, thu được 12,68 gam muối. Tính nồng độ mol/lit của dung dịch NaOH.

Giải

a) Đặt công thức tổng quát của ancol no đơn chức thứ nhất là $C_nH_{2n+1}OH$ (x mol), công thức tổng quát của ancol no đơn chức thứ hai là $C_mH_{2m+1}OH$ (y mol)

$\Rightarrow$ Công thức chung của hai ancol là $C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+1}OH$ (a mol), trong phần một

$$C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+1}OH + \frac{3\bar{n}}{2}O_2 \rightarrow \bar{n}CO_2 + (\bar{n}+1)H_2O$$

$$a \qquad\qquad \rightarrow \bar{n}a \quad \rightarrow a(\bar{n}+1)$$

Theo đề bài ta có $\begin{cases} a\bar{n} = \dfrac{2,912}{22,4} \\ a(\bar{n}+1) = \dfrac{3,6}{18} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} a\bar{n} = 0,13 \\ a = 0,07 \end{cases}$

Khối lượng hỗn hợp X: $m = 3.a.(14\bar{n} + 18) = 42\bar{n}a + 54a = 9,24$ (g)

b) Số mol Ag: $\dfrac{23,76}{108} = 0,22$ mol $> 2n_X = 2.0,07 = 0,14$ mol $\Rightarrow$ Trong hỗn hợp Y có HCHO $\Rightarrow$ hỗn hợp X có CH_3OH. Giả sử $C_nH_{2n+1}OH$ là ancol $CH_3OH \Rightarrow n = 1$.

Sơ đồ hợp thức của quá trình oxi hóa và tráng gương

$$CH_3OH \rightarrow HCHO \rightarrow 4Ag\downarrow$$
$$x \rightarrow x \rightarrow 4x$$
$$C_nH_{2n+1}OH \rightarrow C_{n-1}H_{2n-1}CHO \rightarrow 2Ag\downarrow$$
$$y \rightarrow y \rightarrow 2y$$

Ta có $x + y = a \Rightarrow x + y = 0,07$ (*)

Từ hai sơ đồ hợp thức $\Rightarrow 4x + 2y = 0,22$ (**)

Giải hệ (*) và (**) ta được $\begin{cases} x = 0,04 \\ y = 0,03 \end{cases}$

Khối lượng hỗn hợp X $\Rightarrow 0,04.32 + 0,03.(14m + 18) = 9,24:3 = 3,08 \Rightarrow m = 3$.

Công thức cấu tạo của hai ancol: CH_3OH (metanol); $CH_3CH_2CH_2OH$ (propan-1-ol)

c) Đốt cháy phần ba

$$2CH_3OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 4H_2O$$
$$0,04 \qquad \rightarrow 0,04$$
$$2C_3H_7OH + 9O_2 \rightarrow 6CO_2 + 8H_2O$$
$$0,03 \qquad \rightarrow 0,09$$

$\Rightarrow$ Tổng số mol CO_2 tạo thành $(0,04 + 0,09) = 0,13$ mol

Xét trường hợp tạo hai muối, đặt số mol CO_2 tham gia hai phản ứng là a mol và b mol.

$$CO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$
$$a \rightarrow 2a \rightarrow a$$
$$CO_2 + NaOH \rightarrow NaHCO_3$$
$$b \rightarrow b \rightarrow b$$

Ta có: $\begin{cases} a + b = 0,13 \\ 106a + 84b = 12,68 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} a = 0,08 \\ b = 0,05 \end{cases}$

=> Tổng số mol NaOH $(2a + b) = 0,21$ mol.

Nồng độ mol/lít của dung dịch NaOH đã dùng: $C_M = \dfrac{0,21}{0,1} = 2,1M$.

Ví dụ 4. Oxi hóa m gam ancol đơn chức A bằng CuO ở nhiệt độ cao thu được hỗn hợp khí X gồm anđehit, nước và ancol dư. Làm lạnh hỗn hợp X rồi chia thành ba phần bằng nhau. Cho phần một tác dụng với Na dư thu được 5,6 khí H_2 (đktc). Cho phần hai tác dụng với một lượng dư dung dịch $AgNO_3$ trong dung dịch NH_3 dư thu được 64,8 gam Ag.

a) Tính hiệu suất phản ứng oxi hóa ancol thành anđehit.

b) Đốt cháy hoàn toàn bằng oxi thu được 33,6 lít CO_2 (đktc) và 27 gam H_2O. Xác định công thức cấu tạo của A.

Giải

a) Ancol đơn chức oxi hóa cho andehit là ancol đơn chức bậc một. Đặt công thức tổng quát của A là $R-CH_2OH$ hoặc $C_xH_y-CH_2OH$ (3a mol); số mol A bị oxi hóa là 3b mol.

$$R-CH_2OH + CuO \xrightarrow{t^o} R-CHO + Cu + H_2O \quad (1)$$
$$3b \rightarrow 3b \rightarrow 3b$$

Hỗn hợp X : R-CHO 3b mol; H_2O 3b mol; $R-CH_2OH_{dư}$ (3a – 3b) mol.

Phần một tác dụng với Na dư

$$2H_2O + 2Na \rightarrow 2NaOH + H_2\uparrow \quad (2)$$
$$b \rightarrow 0,5b$$
$$R-CH_2OH_{dư} + 2Na \rightarrow 2R-CH_2ONa + H_2\uparrow \quad (3)$$
$$(a - b) \rightarrow 0,5(a - b)$$

Từ (2) và (3) $\Rightarrow 0,5b + 0,5(a - b) = \dfrac{5,6}{22,4} \Rightarrow a = 0,5$

Phần hai tác dụng với dung dịch $AgNO_3/NH_3$

$$RCHO + 2[Ag(NH_3)_2](OH) \rightarrow RCOONH_4 + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O \quad (4)$$
$$b \rightarrow 2b$$

Từ (4) $\Rightarrow 2b = \dfrac{64,8}{108} \Rightarrow b = 0,3$

Hiệu suất phản ứng oxi hóa: $H\% = \dfrac{n_{phản\ ứng}}{n_{ban\ đầu}}.100 = \dfrac{0,3}{0,5}$

b) *Phần ba* : C_xH_y-CHO 0,3 mol; H_2O 0,3 mol; $C_xH_y-CH_2OH_{dư}$ 0,2 mol.

Sơ đồ hợp thức của phản ứng cháy

$$C_xH_y-CHO \rightarrow (x+1)CO_2 + \frac{y+1}{2}H_2O \qquad (5)$$

$$0,3 \rightarrow 0,3(x+1) \rightarrow 0,15(y+1)$$

$$C_xH_y-CH_2OH_{dư} \rightarrow (x+1)CO_2 + \frac{y+3}{2}H_2O \qquad (6)$$

$$0,2 \rightarrow 0,2(x+1) \rightarrow 0,1(y+3)$$

Từ (5) và (6) $\Rightarrow \begin{cases} 0,3(x+1)+0,2(x+1)=\dfrac{33,6}{22,4} \\ 0,15(y+1)+0,1(y+3)+0,3=\dfrac{27}{18} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x=2 \\ y=3 \end{cases}$

Công thức cấu tạo của A: $CH_2=CH-CH_2OH$ (ancol alylic)

Ví dụ 5. *Cho m gam một axit đơn chức A vào bình chứa một lượng dư dung dịch $NaHCO_3$ thu được 1,344 lít CO_2 (đktc), đồng thời thấy khối lượng bình tăng 0,96 gam. Coi như CO_2 tan trong nước không đáng kể.*

a) Xác định công thức và gọi tên A.

b) Đun 1,8 gam A với 1,84 gam ancol etylic với H_2SO_4 đặc thu được m gam este với hiệu suất 60%. Tính m.

c) Bằng phương pháp hóa học trình bày cách phân biệt A, axit fomic, axit acrylic đựng trong ba lọ mất nhãn khác nhau.

Giải

a) Đặt công thức tổng quát của axit đơn chức A là RCOOH

$$RCOOH + NaHCO_3 \rightarrow RCOONa + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$0,06 \leftarrow \qquad 0,06 = \frac{1,344}{22,4}$$

Ta có: $m_A - m_{CO_2} = m_{bình\ tăng} \Rightarrow 0,06.(R+45)-0,06.44 = 0,96 \Rightarrow R = 15(CH_3-)$

Công thức cấu tạo của A : CH_3COOH (axit axetic)

b) Số mol CH_3COOH : $\frac{1,8}{60} = 0,03$ mol; số mol C_2H_5OH : $\frac{1,84}{46} = 0,04$ mol.

	CH_3COOH +	$HO-C_2H_5$	$\xrightleftharpoons{H_2SO_4\ đ,t^0}$	$CH_3COOC_2H_5$ +	H_2O
Trước phản ứng	0,03	0,04		0	0
Phản ứng	0,03		$\xrightarrow{H\% = 60\%}$	$0,03.\frac{60}{100} = 0,018$	

Khối lượng este thu được : $m = m_{este} = 0,018.88 = 1,584$ (g)

c) Dùng phản ứng tráng gương nhận biết được axit fomic vì tạo ra kết tủa Ag.

$$HCOOH + 2[Ag(NH_3)_2](OH) \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + 2Ag\downarrow + 2NH_3 + H_2O$$

Dùng dung dịch Br_2 nhận biết được axit acrylic vì nó làm mất màu dung dịch Br_2. Mẫu còn lại là axit axetic.

$$CH_2{=}CH{-}COOH + Br_2 \rightarrow \underset{Br}{CH_2}{-}\underset{Br}{CH}{-}COOH$$

Ví dụ 6. *Hỗn hợp gồm hai axit no đơn chức mạch hở đồng đẳng kế tiếp có khối lượng 16,4 gam được chia thành hai phần bằng nhau. Trung hòa phần một cần vừa đúng 160 ml dung dịch NaOH 1M, thu được dung dịch A.*

a) Xác định công thức cấu tạo và tính khối lượng mỗi axit trong hỗn hợp X.

b) Đun phần hai với 9,2 gam ancol etylic thu được m gam hỗn hợp este. Tính m, biết hiệu suất phản ứng este hóa 75% đối với mỗi este.

c) Cô cạn dung dịch A rồi tiến hành đốt cháy hoàn toàn hỗn hợp muối thu được m' gam chất bột màu trắng. Viết các phương trình phản ứng xảy ra và tính m'.

Giải

a) Đặt công thức tổng quát của ancol thứ nhất là R_1COOH (x mol), công thức tổng quát của ancol thứ hai là R_2COOH (y mol) ⇒ Công thức chung của hai anken là $\overline{R}COOH$ (a mol). Số mol NaOH 1.016 = 0,16 mol

Phần một : $\overline{R}COOH + NaOH \rightarrow \overline{R}COONa + H_2O$

0,16 ← 0,16

Ta có $0{,}16.(\overline{R} + 45) = 16{,}4:2 \Rightarrow R_1 = 1(H-) < \overline{R} = 6{,}25 < R_2 = 15(CH_3-)$

Công thức cấu tạo của hai axit : HCOOH (axit fomic), CH_3COOH (axit axetic)

$$\text{Ta có}\begin{cases} x+y=a \\ \dfrac{R_1x+R_2y}{x+y}=\overline{R} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x+y=0{,}16 \\ \dfrac{1x+15y}{x+y}=6{,}25 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x=0{,}1 \\ y=0{,}06 \end{cases}$$

Khối lượng mỗi axit trong hỗn hợp X:

$m_{HCOOH} = 2.0{,}1.46 = 9{,}2$ (g); $m_{CH_3COOH} = 2.0{,}06.60 = 7{,}2$ (g)

b) Số mol ancol etylic: $\dfrac{9{,}2}{46} = 0{,}2$ mol.

$$\overline{R}COOH + HO{-}C_2H_5 \xrightleftharpoons{H_2SO_4\,đ,\,t^0} \overline{R}COOC_2H_5 + H_2O$$

Trước phản ứng	0,16	0,2	0	0
Phản ứng	0,16	$\xrightarrow{H\% = 75\%}$	$0{,}16.\dfrac{75}{100} = 0{,}12$	

Khối lượng este thu được : $m = 0{,}12.(\overline{R} + 73) = 0{,}12.(6{,}25 + 73) = 9{,}51$ (g)

c) Dung dịch A : HCOONa 0,1 mol ; CH_3COONa 0,06 mol.

$$2HCOONa + O_2 \xrightarrow{t^0} Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

0,1 → 0,05

$$2CH_3COONa + 4O_2 \xrightarrow{t^0} Na_2CO_3 + 3CO_2 + 3H_2O$$

0,06 → 0,03

Khối lượng Na_2CO_3 thu được : m' = (0,05 + 0,03).106 = 8,48 (g).

Ví dụ 7. Oxi hóa m gam một ancol đơn chức A thu được hỗn hợp khí X có khối lượng (m + 2,56) gam gồm axit, anđehit, nước và ancol dư. Làm lạnh hỗn hợp X rồi chia thành hai phần bằng nhau. Cho phần một tác dụng với một lượng dư dung dịch $AgNO_3/NH_3$ thu được 8,64 gam Ag. Phần hai cho tác dụng với một lượng vừa đủ Na thu được 5,4 gam rắn Y và 1,12 lít khí (đktc).

a) Xác định công thức cấu tạo của A.

b) Tính hiệu suất phản ứng oxi hóa.

c) Tính khối lượng nguyên liệu có chứa có chứa 81% tinh bột cần dùng để điều chế m gam ancol A. Biết hiệu suất của toàn bộ quá trình là 80%.

Giải

a) Ancol đơn chức oxi hóa cho sản phẩm tráng gương là ancol đơn chức bậc một. Đặt công thức tổng quát của A là $R-CH_2OH$ 2a mol ; số mol $R-CH_2OH$ tham gia phản ứng (1) và (2) lần lượt là 2x mol và 2y mol.

$$2R-CH_2OH + O_2 \xrightarrow{xt} 2R-CHO + 2H_2O \quad (1)$$
$$2x \rightarrow x \rightarrow 2x \rightarrow 2x$$

$$R-CH_2OH + O_2 \xrightarrow{xt} R-COOH + H_2O \quad (2)$$
$$2y \rightarrow 2y \rightarrow 2y \rightarrow 2y$$

Từ (1) và (2) $\Rightarrow x + 2y = \dfrac{(m+2,56)-m}{32} = 0,08$ (*)

Hỗn hợp X: $R-CHO$ 2x mol ; $R-COOH$ 2y mol ; $H_2O(2x + 2y)$ mol ;
$R-CH_2OH_{dư}[2a - (2x + 2y)]$ mol.

Phần một tác dụng với dung dịch $AgNO_3/NH_3$

$$RCHO + 2[Ag(NH_3)_2](OH) \rightarrow RCOONH_4 + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O \quad (3)$$
$$x \rightarrow 2x$$

Từ (3) $\Rightarrow 2x = \dfrac{8,64}{108}$ (**)

Giải hệ (*) và (**) ta được $\begin{cases} x = 0,04 \\ y = 0,02 \end{cases}$

Phần hai : $R-CHO$ 0,04 mol ; $R-COOH$ 0,02 mol ;
H_2O 0,06 mol ; $R-CH_2OH_{dư}(a - 0,06)$ mol.

$$2R-COOH + 2Na \rightarrow 2RCOONa + H_2\uparrow \quad (4)$$
$$0,02 \rightarrow 0,02 \rightarrow 0,01$$

$$2H_2O + 2Na \rightarrow 2NaOH + H_2\uparrow \quad (5)$$
$$0,06 \rightarrow 0,06 \rightarrow 0,03$$

$$2R-CH_2OH_{dư} + 2Na \rightarrow 2R-CH_2ONa + H_2\uparrow \quad (6)$$
$$(a - 0,06) \rightarrow (a - 0,06) \rightarrow 0,5(a - 0,06)$$

Từ (4), (5) và (6) $\Rightarrow 0,01 + 0,03 + 0,5(a - 0,06) = \dfrac{1,12}{22,4} \Rightarrow a = 0,08$

Chất rắn Y: RCOONa 0,02 mol; NaOH 0,06 mol; R–CH_2ONa 0,02 mol.

$\Rightarrow$ 0,02.(R + 67) + 0,06.40 + 0,02.(R + 53) = 5,4 $\Rightarrow$ R = 15 (CH_3–)

Công thức cấu tạo của A : CH_3CH_2OH (ancol etylic)

b) Hiệu suất phản ứng oxi hóa: $H\% = \dfrac{n_{\text{phản ứng}}}{n_{\text{ban đầu}}}.100 = \dfrac{(x+y)}{a}.100 = 75\%$.

c) Khối lượng C_2H_5OH: m = 2.0,08.46 = 7,36 (g)

$$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{H^+, t^0} nC_6H_{12}O_6$$

$$nC_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{Men rượu}} 2nC_2H_5OH + 2nCO_2\uparrow$$

Sơ đồ hợp thức: $(C_6H_{10}O_5)_n \xrightarrow{xt} 2nC_2H_5OH$

162n (g) $\rightarrow$ 2n.46(g)

? $\xleftarrow{H\%=80\%}$ 7,36 (g)

Khối lượng tinh bột đã dùng: $m = \dfrac{7,36.162n}{2n.46}.\dfrac{100}{80} = 16,2$ (g)

Khối lượng nguyên liệu đã dùng: $m = \dfrac{16,2.100}{81} = 20$ (g).

Ví dụ 8. Đốt cháy hoàn toàn 3,44 gam chất hữu cơ A chứa C, H, O rồi dẫn sản phẩm thu được vào bình chứa dung dịch $Ba(OH)_2$ dư, thấy khối lượng bình tăng 9,2 gam và có 31,52 gam kết tủa. Biết tỉ khối hơi của A đối với H_2 bằng 43.

a) Xác định công thức phân tử, công thức cấu tạo và gọi tên của A, biết rằng A có cấu tạo mạch nhánh và khi tác dụng được với Na_2CO_3 thì giải phóng CO_2.

b) Từ A và khí metan (các chất xúc tác vô cơ có đủ), viết phương trình điều chế và gọi tên một polime quan trọng.

c) Hỗn hợp X gồm 0,04 mol A và 0,05 mol một axit hữu cơ đơn chức mạch hở B. Cho X tác dụng với 120 ml dung dịch NaOH 1M, thu được dung dịch Y. Cô cạn cẩn thận dung dịch Y thu được 10,22 gam chất rắn. Xác định công thức cấu tạo và gọi tên B.

Giải

a) Sản phẩm cháy gồm CO_2 và H_2O được hấp thụ vào bình đựng dung dịch $Ba(OH)_2$.

$$CO_2 + Ba(OH)_{2\,dư} \rightarrow BaCO_3\downarrow + H_2O$$

0,16 $\leftarrow$ $0,16 = \dfrac{31,52}{197}$

Ta có: $m_{CO_2} + m_{H_2O} = m_{\text{bình tăng}}$

$\Rightarrow 0,16.44 + m_{H_2O} = 9,2 \Rightarrow m_{H_2O} = 2,16$ (g) $\Rightarrow n_{H_2O} = \dfrac{2,16}{18} = 0,12$ mol

Ta có $d_{A/H_2} = 43 \Rightarrow M_A = 86$ (g/mol)

Đặt công thức tổng quát của A là là $C_xH_yO_z$ (a mol)

$$C_xH_yO_z + \left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right)O_2 \rightarrow xCO_2 + \frac{y}{2}H_2O$$

$$a \rightarrow a\left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right) \rightarrow ax \rightarrow \frac{ay}{2}$$

Theo đề bài ta có $\begin{cases} ax = 0,16 \\ \dfrac{ay}{2} = 0,12 \\ a(12x + y + 16z) = 3,44 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} ax = 0,16 \\ ay = 0,24 \\ az = 0,08 \end{cases}$

$\Rightarrow$ Tỉ lệ x : y : z = 0,16 : 0,24 : 0,08 = 2 : 3 : 1

Công thức đơn giản của A là $(C_2H_3O)_n$ với $M_A = 86$

$\Rightarrow (12.2 + 1.3 + 16).n = 86 \Rightarrow n = 2.$

Công thức phân tử của A: $C_4H_6O_2$

A tác dụng với Na_2CO_3 giải phóng $CO_2 \Rightarrow$ C có chứa nhóm –COOH. Theo đề bài A là axit không no có mạch cacbon phân nhánh.

Công thức cấu tạo của A : $CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-COOH$ (axit metacrylic)

b) Polime đó là thủy tinh hữu cơ (polimetyl metacrylat)

$$CH_4 + O_2 \xrightarrow[200^0C,\ 100\,atm]{Cu} 2CH_3OH$$

$$CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-COOH + HO-CH_3 \xrightleftharpoons{H_2SO_4\,đ,\,t^0} CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-COO-CH_3 + H_2O$$

$$nCH_2=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{C}}}} \xrightarrow{t^0,xt,P} (-CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{C}}}}-)_n \quad \text{(Thủy tinh hữu cơ)}$$

c) Đặt công thức tổng quát của B là RCOOH, số mol NaOH : 1.012 = 0,12 mol.

$$C_3H_5COOH + NaOH \rightarrow C_3H_5COONa + H_2O$$
$$0,04 \rightarrow 0,04 \rightarrow 0,04$$
$$RCOOH + NaOH \rightarrow RCOONa + H_2O$$
$$0,05 \rightarrow 0,05 \rightarrow 0,05$$

Chất rắn Y: C_3H_5COONa 0,04 mol; RCOONa 0,05 mol;

$NaOH_{dư}$(0,12 – 0,09) = 0,03 mol.

$\Rightarrow$ 0,04.108 + 0,05.(R + 67) + 0,03.40 = 10,22 $\Rightarrow$ R = 27 ($CH_2=CH-$)

Công thức cấu tạo của B: $CH_2=CH-COOH$ (axit acrylic)

D. BÀI TẬP CĂN BẢN

I. ANĐEHIT VÀ XETON

1. Hãy điền các cụm từ thích hợp vào chỗ trống trong câu sau: "Liên kết đôi C=O gồm... (1)... và ...(2)..., C và O đều ở trạng thái...(3), O có..(4)..., lớn *hơn nên hút... (5)... về phía mình làm cho... (6)... trở thành... (7)...: O mang điện tích... (8)..., C mang điện tích... (9)..."*

A. liên kết;	B. electron;	C. liên kết σ;
D. phân cực;	E. liên kết π;	G. δ^+;
H. độ âm điện;	I. δ^-;	K. lai hóa sp^2.

2. Hãy lập công thức chung cho dãy đồng đẳng của anđehit fomic và cho dãy đồng đẳng của axeton.

3. Gọi tên thông thường và tên thay thế các anđehit và xeton sau:

a) CH_3CHO. b) $CH_3CH(Cl)CHO$. c) $(CH_3)_2CHCHO$. d) $CH_2=CH-CHO$

e) trans-$CH_3CH=CHCHO$. g) $CH_3COC_2H_5$. h) p-$CH_3C_6H_4CHO$

i) Cl_3CCHO. k) $CH_2=CHCOCH_3$.

4. Viết công thức cấu tạo các hợp chất sau:

a) Fomanđehit. b) Benzanđehit. c) Axeton. d) 2-metylbutanal

e) But-2-en-1-al g) Axetophenon. h) Etyl vinyl xeton

i) 3-phenyl prop-2-en-1-al (có trong tinh dầu quế)

5. a) Công thức phân tử $C_nH_{2n}O$ có thể thuộc những loại hợp chất nào, cho thí dụ đối với C_3H_6O.

b) Viết công thức cấu tạo các anđehit và xeton đồng phân có công thức phân tử $C_5H_{10}O$.

6. Hãy giải thích vì sao:

a) Các chất sau đây có phân tử khối xấp xỉ nhau nhưng lại có điểm sôi khác nhau nhiều: propan-2-ol (82^0C), propanal (49^0C) và 2-metylpropen (-7^0C).

b) Anđehit fomic (M=30g/mol) tan trong nước tốt hơn so với etan (M=30 g/mol).

7. Hãy nêu dẫn chứng (có viết phương trình hóa học của phản ứng) chứng tỏ:

a) Anđehit và xeton đều là những hợp chất không no.

b) Anđehit dễ bị oxi hóa, còn xeton thì khó bị oxi hóa.

c) Fomanđehit có phản ứng cộng HOH

8. Hãy điền chữ Đ (đúng) hoặc S (sai) vào dấu [ ] ở mỗi câu sau:

a) Anđehit là chất khử yếu hơn xeton. [ ]

b) Anđehit no không tham gia phản ứng cộng. [ ]

c) Anđehit no là hợp chất mà nhóm –CHO đính với gốc hiđrocacbon no hoặc H. [ ]

d) Công thức phân tử chung của các anđehit no là $C_nH_{2n}O$. [ ]

e) Anđehit không phản ứng với nước. [ ]

9. Viết phương trình hóa học của các phản ứng xảy ra theo các sơ đồ sau:

a) $CO \xrightarrow[t^0,p]{+H_2,xt} A \xrightarrow[t^0]{+O_2,xt} B \xrightarrow[t^0]{+AgNO_3/NH_3} ?$

b) $CH_2 = CH_2 \xrightarrow[t^0]{+O_2,PdCl_2,CuCl_2} B \xrightarrow{+HCN} D$

c) $C_6H_5CH = CH_2 \xrightarrow[t^0]{+H_2O dư,H^+} E \xrightarrow{CuO} G \xrightarrow{Br_2,H^+} H$

d) $C_6H_5OH \xrightarrow[t^0]{+H_2,Ni} I \xrightarrow[t^0]{CuO} K \xrightarrow{Br_2,H^+} L$

10. Oxi hóa 4,6 gam hỗn hợp chứa cùng số mol của hai ancol đơn chức thành anđehit thì dùng hết 7,95 gam CuO. Cho toàn bộ lượng anđehit thu được tác dụng với dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3 thì thu được 32,4 gam Ag. Xác định công thức cấu tạo hai ancol đó. Biết các phản ứng xảy ra hoàn toàn.

Hướng dẫn giải

1. Liên kết C=O gồm liên kết σ và liên kết π. C và O đều ở trạng thái lai hóa sp^2, O có độ âm điện lớn hơn nên hút electron về phía mình làm cho liên kết C=O trở nên phân cực. O mang điện tích δ^- còn C mang điện tích δ^+

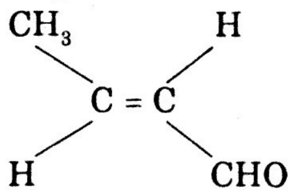
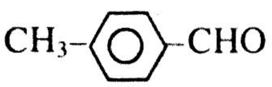
2. Dãy đồng đẳng của anđehit fomic (anđehit no đơn chức):

$$C_nH_{2n+1}CHO \text{ hay } C_mH_{2m}O \ (n \geq 0,\ m \geq 2)$$

Dãy đồng đẳng của axeton:

$$C_nH_{2n+1}COC_mH_{2m+1} \text{ hoặc } C_kH_{2k}O \ (n,\ m \geq k \geq 3)$$

3.

	Công thức cấu tạo	*Tên thường*	*Tên thay thế*
a)	$CH_3–CHO$	Anđehit axetic	Etanal
b)	$CH_3CHClCHO$	Anđehit α-clopropionic	2-clo propanal
c)	$CH_3CH(CH_3)CHO$	Anđehit isobutiric	2-metylpropanal
d)	$CH_2=CH–CHO$	Anđehit acrylic	propenal
e)		Anđehit trans crotonic	trans-but-2-en-1-al
g)	$CH_3–CO–C_2H_5$	Etyl metyl xeton	Butan-2-on
h)		Anđehit p-metyl benzoic	4-metyl benzanđehit
i)	$Cl_3C–CHO$	Anđehit triclo axetic	2,2,2-triclo etanal
k)	$CH_2=CH–CO–CH_3$	Metyl vinyl xeton	But-3-en-2-on

4.

	Tên gọi	*Công thức cấu tạo*
a)	Fomanđehit	$HCHO$
b)	Benzanđehit	$C_6H_5–CHO$
c)	Axeton	$CH_3–CO–CH_3$
d)	2-metylbutanal	$CH_3CH_2CH(CH_3)CHO$
e)	But-2-en-1-al	$CH_3–CH=CH–CH=O$
g)	Axeton phenon	$CH_3–CO–C_6H_5$
h)	Etyl vinyl xeton	$CH_3CH_2–CO–CH=CH_2$
i)	3-phenyl prop-2-en-1-al	$C_6H_5–CH=CH–CHO$

5. a) Đặt kí hiệu của $C_nH_{2n}O$ là X. X có $k = (\pi + v) = \frac{1}{2}(2n + 2 - 2n) = 1$.

Tùy thuộc vào điều kiện của n mà X có các loại hợp chất khác nhau. Thiết nghĩ đề bài không cho điều kiện của n thì không thể xác định được X thuộc loại hợp chất nào. Tuy nhiên ta có thể xét một số trường hợp có thể có sau đây:

- Nếu $1 \le n \le 2$, thì X là hợp chất anđehit.
- Nếu $n \ge 3$, thì X là hợp chất anđehit hoặc xeton hoặc ancol có một nối đôi hoặc ancol vòng hoặc ete vòng.

C_3H_6O có 7 đồng phân.

b)

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CHO$	Pentanal
$CH_3-CH(CH_3)CH_2-CHO$	3-metyl butanal
$CH_3-CH_2-CH(CH_3)CHO$	2-metyl butanal
$(CH_3)_3CHO$	2,2-đimetyl propanal
$CH_3-CH_2-CH_2-CO-CH_3$	Pentan-2-on
$CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_3$	Pentan-3-on
$CH_3-CH(CH_3)CO-CH_3$	3-metyl butan-2-on

6. a) Propan-2-ol tạo được liên kết hiđro liên phân tử nên có nhiệt độ sôi cao. Propanal không tạo được liên kết hiđro liên phân tử nhưng do sự phân cực liên kết CO nên có nhiệt độ sôi trung bình.
2-metylpropen không tạo được liên kết hiđro liên phân tử, không phân cực nên có nhiệt độ sôi thấp nhất.

b) Anđehit fomic (HCHO) tan tốt hơn so với etan CH_3-CH_3 vì HCHO tạo được liên kết hiđro với nước, giúp nó phân tán tốt trong nước.

7. a) Anđehit, xeton đều là những hợp chất không no.

$$CH_3-CHO + H_2 \xrightarrow{Ni,t^o} CH_3-CH_2OH$$

$$CH_3-CO-CH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni,t^o} CH_3-CHOH-CH_3$$

b) Anđehit dễ bị oxi hóa, xeton khó bị oxi hóa

$$CH_3-CHO + Br_2 + H_2O \rightarrow CH_3-COOH + 2HBr$$

c) HCHO có phản ứng cộng H_2O

$$HCHO + H_2O \rightleftarrows CH_2(OH)_2 \text{ (không bền)}$$

8. a) S. b) S. c) Đ. d) S. e) S.

9. Phương trình phản ứng theo sơ đồ

a) $CO + 2H_2 \xrightarrow{t^o,xt,P} CH_3OH$ (A)

$2CH_3OH + O_2 \xrightarrow{Ag,600^oC} 2HCHO + H_2O$ (B)

$HCHO + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow HCOONH_4 + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O$

Hoặc $HCHO + 4[Ag(NH_3)_2](OH) \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + 4Ag\downarrow + 6NH_3 + 2H_2O$

b) $2CH_2=CH_2 + O_2 \xrightarrow{CuCl_2,PdCl_2,t^o} 2CH_3-CHO$ (C)

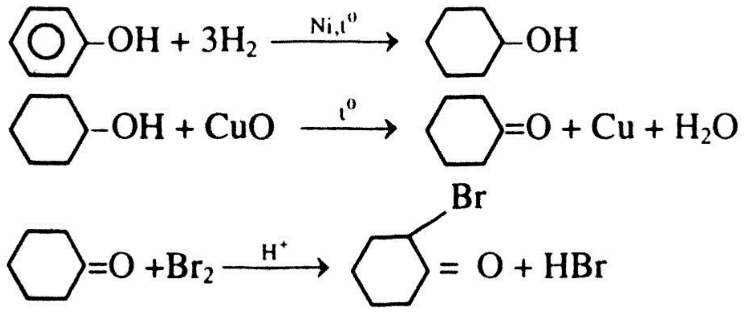
$CH_3-CHO + HCN \rightarrow CH_3-CH(OH)-CN$

c) $C_6H_5-CH=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+, t^0} C_6H_5-CH(OH)-CH_3$

$C_6H_5-CH(OH)-CH_3 + CuO \xrightarrow{t^0} C_6H_5-CO-CH_3 + Cu + H_2O$

$C_6H_5-CO-CH_3 + Br_2 \xrightarrow{H^+} C_6H_5-CO-CH_2Br + HBr$

d)



10. Thiết nghĩ đề bài nên cho khối lượng CuO là 8 gam, không cần cho giả thiết "có cùng số mol" và đề bài nên báo rõ ràng là quá trình oxi hóa tạo ra hai anđehit (ancol chỉ biến thành anđehit) để bài toán giải nhẹ nhàng hơn, phù hợp với suy nghĩ của các em học sinh hơn.

Số mol CuO: $\frac{8}{80} = 0,1$ mol; số mol Ag: $\frac{32,4}{108} = 0,3$ mol.

Về nguyên tắc bài tập này phải xét qua hai trường hợp sau đây:

Trường hợp 1: Hai ancol đơn chức bậc một ⇒ Hai anđehit đơn chức.

Hai anđehit đơn chức tráng gương lại phải xét tiếp hai trường hợp nhỏ

– Trường hợp a: Hai anđehit là HCHO và RCHO ($R \neq 1$).

– Trường hợp b: Hai anđehit là RCHO và R'CHO ($R, R' \neq 1$)

Trường hợp 2: Một ancol đơn chức bậc một ⇒ Một anđehit đơn chức.

Một anđehit tráng gương lại phải xét tiếp hai trường hợp nhỏ

– Trường hợp a: Anđehit là HCHO

– Trường hợp b: Anđehit là RCHO ($R \neq 1$).

Tuy nhiên ancol tác dụng với CuO theo tỉ lệ mol 1:1; anđehit đơn chức tráng gương với tỉ lệ mol 1:2, chỉ có ancol bậc một và bậc hai mới bị oxi hóa bởi CuO.

Như vậy ta có $n_{ancol} \leq n_{CuO} = 0,1$ mol ⇒ $n_{Ag} \leq 0,2$ mol. Nhưng ở đây $n_{Ag} = 0,3$ mol

⇒ Hỗn hợp đầu là hai col đơn chức bậc một và có một ancol là CH_3OH (x mol).

Đặt công thức tổng quát của ancol thứ hai là RCH_2OH (y mol)

Sơ đồ hợp thức của quá trình oxi hóa và tráng gương

$$CH_3OH \rightarrow CuO \rightarrow HCHO \rightarrow 4Ag \qquad (1)$$
$$x \rightarrow x \rightarrow 4x$$
$$RCH_2OH \rightarrow CuO \rightarrow RCHO \rightarrow 2Ag \qquad (2)$$
$$y \rightarrow y \rightarrow 2y$$

Từ (1) và (2) ⇒ $\begin{cases} x + y = 0,1 \\ 4x + 2y = 0,3 \end{cases} \Leftrightarrow x = y = 0,05$

Khối lượng hỗn hợp ancol $\Rightarrow 0,05.32 + 0,05.(R + 31) = 4,6 \Rightarrow R = 29$ (C_2H_5)

Vậy công thức cấu tạo của hai ancol : CH_3OH và $CH_3CH_2CH_2OH$.

II. ANĐEHIT VÀ XETON

1. *Hãy nêu đặc điểm cấu trúc của nhóm cacbonyl, và nhận xét về sự khác nhau giữa nhóm chức anđehit và nhóm xeton.*
2. *Hãy so sánh nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi và độ tan trong nước của anđehit, xeton với ancol tương ứng. Giải thích nguyên nhân dẫn tới sự khác nhau giữa chúng.*
3. *a) Hãy nêu những phản ứng ở nhóm chức của anđehit và của xeton, cho thí dụ minh họa.*

   b) Hãy nêu các phản ứng có thể dùng để phân biệt anđehit và xeton, cho thí dụ minh họa.
4. *a) Hãy viết phương trình hóa học của phản ứng điều chế anđehit fomic, anđehit axetic và axeton trong công nghiệp hiện nay.*

   b) Fomon, fomalin là gì, chúng được sử dụng để làm gì?
5. *Dùng phương pháp hóa học hãy nhận biết các chất trong các nhóm sau, viết phương trình hóa học các phản ứng xảy ra:*

   a) Fomalin, axeton, xiclohexen, glixerol.

   b) Ancol benzylic, benzen, benzanđehit.
6. *Từ quả cây hồi người ta tách được 4-metoxibenzanđehit, từ quả cây hồi hoang tách được p-isopropylbenzanđehit, từ quả cây vanilla tách được 4-hiđroxi-3 metoxibenzanđehit (vanilin, dùng làm chất thơm cho bánh kẹo). Cho biết metoxi là $-CH_3O$*

   a) Hãy viết công thức cấu tạo của các anđehit nêu trên và nói ngay (π + v) của chúng mà không cần dùng công thức tính toán.

   b) Trong ba chất trên chất nào tan trong nước nhiều hơn, chất nào có nhiệt độ sôi cao nhất, vì sao?
7. ***Khi nung nóng butan với xúc tác người ta thu được 3 anken đều có công thức phân tử C_4H_8. Cho 3 anken đó phản ứng với H_2O, ở nhiệt độ cao, có xúc tác axit, rồi oxi hóa các ancol thu được bằng CuO ở nhiệt độ cao thì thu được hỗn hợp các đồng phân có công thức phân tử C_4H_8O.***

   a) Hãy viết sơ đồ phản ứng biểu diễn quá trình nêu trên.

   b) Hãy chỉ rõ sản phẩm chính, phụ ở mỗi phản ứng đã cho.

8*. ***Cho canxi cacbua phản ứng với nước rồi dẫn khí sinh ra sục qua dung dịch gồm $HgSO_4$, H_2SO_4, H_2O ở 80^0C thì thu được hỗn hợp A gồm hai chất khí. Để xác định hiệu suất phản ứng người ta cho 2,02 gam hỗn hợp A phản ứng với dung dịch $AgNO_3$ trong amoniac dư, thì thu được 11,04 gam hỗn hợp rắn B.***

   a) Hãy viết phương trình hóa học của các phản ứng xảy ra.

   b) Tính hiệu suất phản ứng cộng nước vào axetilen trong từng trường hợp đã nêu.

9*. ***Trong quá trình bảo quản, fomalin bị đục dần, sau đó lắng xuống đáy bình thành lớp bột màu trắng. Phân tích chất bột màu trắng đó thấy C chiếm***

39,95%, H chiếm 6,67%. Đun chất bột màu trắng đó với nước có thêm vài giọt axit thì thu được một dung dịch có phản ứng tráng bạc. Hãy xác định công thức của chất bột màu trắng và giải thích những hiện tượng nêu trên.

10. *Hãy điền chữ Đ (đúng) hoặc S (sai) vào dấu [ ] ở mỗi câu sau:*

a) Anđehit axetic được sản xuất chủ yếu từ axetilen [ ]

b) Axeton được sản xuất chủ yếu bằng cách oxi hóa propan-2-ol [ ]

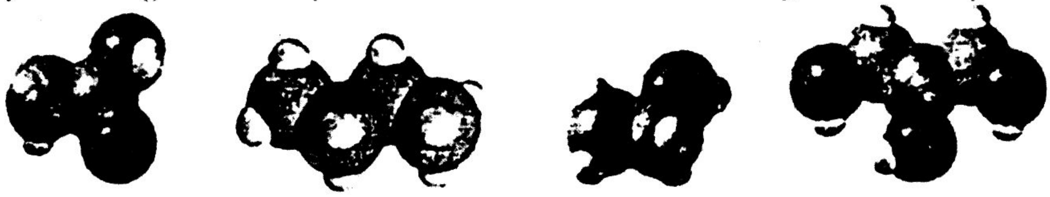
c) Fomanđehit thường được bán dưới dạng khí hóa lỏng [ ]

d) Người ta lau sạch sơn màu trên móng tay bằng axeton [ ]

11. *Hãy ghép các tên anđehit hoặc xeton cho ở cột bên phải vào các câu cho bởi ở cột bên trái:*

a) Mùi sả thơm trong dầu gội đầu là của...	*A. anđehit xinamic*
b) Mùi thơm đặc trưng của kẹo bạc hà là của...	*B. xitronelol*
c) Mùi thơm đặc biệt của bánh quy là của...	*C. menton*
d) Mùi thơm của quế là của...	*D. vanilin*

12. *Hãy viết công thức cấu tạo các chất mà mô hình của chúng cho dưới đây:*



a) b) c) d)

Hướng dẫn giải

1. Đặc điểm và cấu trúc anđehit và xeton

- Nguyên tử C mang liên kết đôi có trạng thái lai hóa sp^2
- Liên kết đôi C = O gồm 1 liên kết σ bền và 1 liên kết π không bền.
- Liên kết C = O bị phân cực.

Nhóm cacbonyl trong phân tử xeton có cấu trúc tương tự nhóm cacbonyl trong phân tử anđehit. Tuy nhiên, nguyên tử cacbon trong phân tử xeton bị chướng ngại lập thể, liên kết C=O trong phân tử xeton ít phân cực hơn so với anđehit.

2. Ancol tạo được liên kết hiđro liên phân tử, còn anđehit và xeton thì không. Vì vậy ancol có nhiệt độ sôi cao hơn anđehit và xeton có số C tương ứng.

3. a) Xem tóm tắt lí thuyết.

b) Dùng dung dịch nước brom nhận biết được anđehit vì anđehit làm mất màu dung dịch nước brom.

Ví dụ : Phân biệt CH_3COCH_3 và CH_3CH_2CHO.

Dùng dung dịch nước brom nhận biết được CH_3CH_2CHO vì nó làm mất màu dung dịch nước brom.

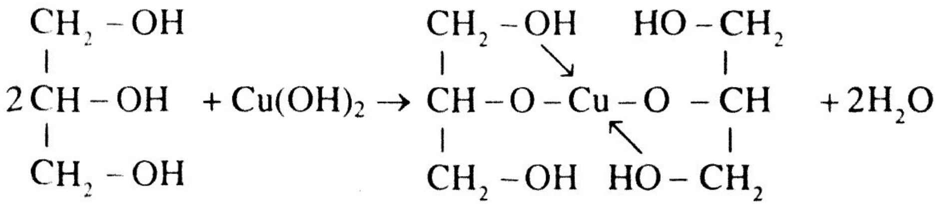
$$CH_3CH_2CHO + Br_2 + H_2O \rightarrow CH_3CH_2COOH + 2HBr.$$

4. Xem tóm tắt lí thuyết.

5. a) Dùng dung dịch $AgNO_3/NH_3$ nhận biết được fomalin vì tạo ra kết tủa Ag.

$$HCHO + 4[Ag(NH_3)_2](OH) \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + 4Ag\downarrow + 6NH_3 + 2H_2O$$

Dùng $Cu(OH)_2$ nhận biết được glixeron vì tạo thành dung dịch xanh lam trong suốt



Dùng dung dịch brom nhận biết được xiclohexen. Mẫu còn lại là axeton.

b) Ancol benzylic, benzen, benzanđehit.

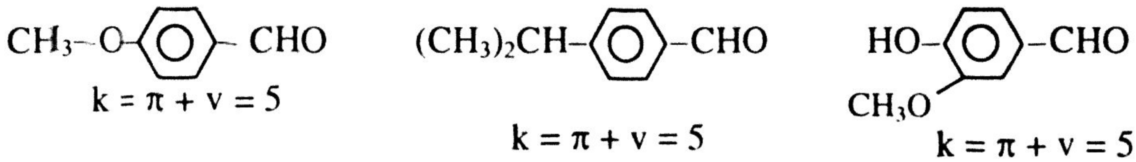
Dùng dung dịch $AgNO_3/NH_3$ nhận biết được benzanđehit vì tạo ra kết tủa Ag.

$$C_6H_5CHO + 2[Ag(NH_3)_2](OH) \rightarrow C_6H_5COONH_4 + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O$$

Dùng Na nhận biết được ancol benzylic vì sủi bọt khí. Mẫu còn lại là benzen.

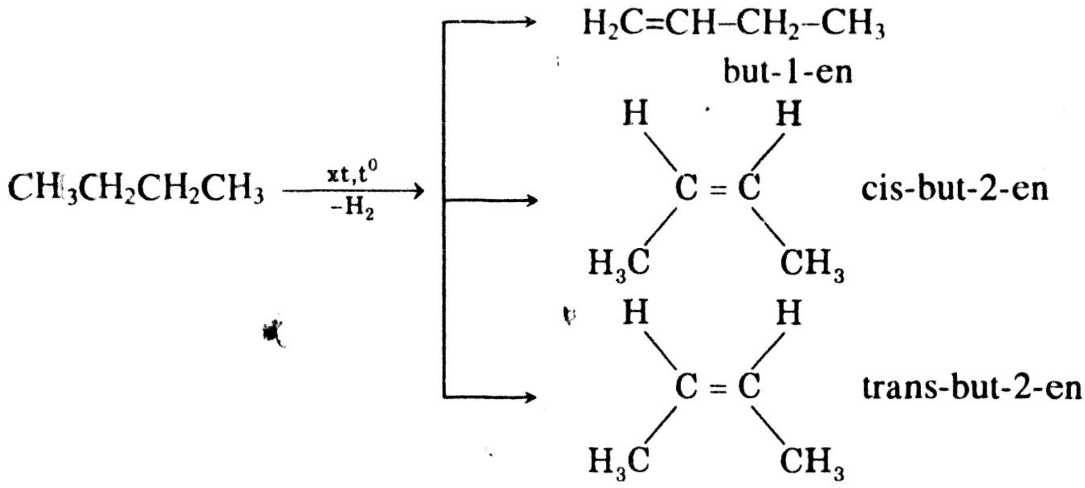
$$2C_6H_5CH_2OH + 2Na \rightarrow 2C_6H_5CH_2ONa + H_2\uparrow$$

6. a)



b) Chất 4-hiđroxi-3-metoxibenzanđehit có nhiệt độ sôi cao nhất, tan trong nước nhiều nhất vì chứa nhóm –CHO và nhóm –OH đều có khả năng tạo liên kết hiđro.

7.



$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 + H_2O \xrightarrow{H^+,t^0} CH_3{-}CH(OH){-}CH_2{-}CH_3 \text{ (sản phẩm chính)}$$

$$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3 + H_2O \xrightarrow{H^+,t^0} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH \text{ (sản phẩm phụ)}$$

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + H_2O \xrightarrow{H^+,t^0} CH_3{-}CH(OH){-}CH_2{-}CH_3$$

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH + CuO \xrightarrow{t^0} CH_3-CH_2-CH_2-CHO + Cu + H_2O$

$CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3 + CuO \xrightarrow{t^0} CH_3-CO-CH_2-CH_3 + Cu + H_2O$

8. $CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow$ (1)

$C_2H_2 + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{HgSO_4, 80^0C} CH_3CHO$ (2)

x → x

$CH_3CHO + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CH_3COONH_4 + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O$ (3

x → 2x

$C_2H_2 + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow AgC\equiv CAg\downarrow + 4NH_3 + 2H_2O$ (4

y → y

Từ (3) và (4) $\Rightarrow 2x.108 + 240y = 11,04$ (**)

Giải hệ (*) và (**) ta được : $x = 0,04$; $y = 0,01$

Hiệu suất phản ứng cộng nước vào axetilen $H\% = \dfrac{x}{x+y}.100\% = 80\%$

9. Theo đề bài có %O = 53,38%. Đặt công thức tổng quát : $C_xH_yO_z$.

Ta có $12x : y : 16z = 39,95 : 6,67 : 53,38$

$\Rightarrow x : y : z = \dfrac{39,95}{12} : 6,67 : \dfrac{53,38}{16} = 1 : 2 : 1$

Công thức đơn giản $(CH_2O)_n$. Công thức phân tử chất bột màu trắng đó là $(CH_2O)_n$. Đây là sản phẩm tự trùng hợp của fomanđehit (n là hệ số trùng hợp)

$$nCH_2{=}O \xrightarrow{H_2O} (-CH_2O-)_n \quad (n = 10 - 100)$$

10. a) S. b) S. c) S. d) Đ.

11. a) A. b) C. c) D. d) B.

12. a) CH_3COOH. b) $CH_3CH_2CH_2CH_3$.

c) CH_3CH_2OH. d) $CH_2OHCHOHCH_2OH$

III. CẤU TRÚC –DANH PHÁP VÀ TÍNH CHẤT VẬT LÍ CỦA AXIT

1. Hãy điền chữ Đ (đúng) hoặc S (sai) vào dấu [ ] ở mỗi câu sau:

a) Axit cacbonic có nhóm cacboxyl. [ ]

b) Axit cacbonic là axit cacboxylic. [ ]

c) Axit cacboxylic no là axit không chứa liên kết bội. [ ]

d) Axit cacboxylic không no là axit có chứa liên kết C=C hoặc C≡C [ ]

2. *a) Axit cacboxylic là gì? Phân loại axit cacboxylic theo cấu tạo gốc hiđrocacbon*

b) Viết công thức cấu tạo chung của dãy axit no đơn chức, mạch hở. Gọi tên thông thường và tên quốc tế của 5 thành viên đầu của dãy với mạch cacbon không phân nhánh.

3. *Viết công thức cấu tạo và gọi tên thay thế các axit đồng phân có công thức phân tử :*

a) $C_5H_{10}O_2$. *b)* $C_4H_6O_2$.

4. *Vị chua của trái cây là do các axit hữu cơ có trong đó gây nên. Trong quả táo có axit 2-hiđroxibutanđioic (axit malic), trong quả nho có axit-2,3-đi hiđroxibutanđioic (axit tacric), trong quả chanh có axit 2-hiđroxipropan-1,2,3-tricacboxylic (axit xitric, còn gọi là axit limonic). Hãy điền các tên dưới các công thức sau cho phù hợp.*
5. *Nêu đặc điểm cấu tạo và sự phân bố mật độ electron ở nhóm cacboxyl. Giải thích:*
   a) Vì sao lực của axit cacboxylic lớn hơn của phenol và ancol.
   b) Vì sao nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy của axit cacboxylic cao hơn so với anđehit, xeton và ancol có cùng số cacbon.

Hướng dẫn giải

1. a) Đ. b) S. c) S. d) Đ.
2. a) Axit cacboxylic là những hợp chất hữu cơ mà phân tử có nhóm cacboxyl (-COOH) liên kết trực tiếp với nguyên tử cacbon hoặc nguyên tử hiđro.
   Có bốn loại : Axit no, axit không no, axit thơm và axit đa chức.
   b) Công thức chung của axit no đơn chức : $C_nH_{2n+1}COOH$ ($n \geq 0$).

Công thức cấu tạo	*Tên thông thường*	*Tên quốc tế*
$HCOOH$	Axit fomic	Axit metanoic
CH_3COOH	Axit axetic	Axit etanoic
CH_3CH_2COOH	Axit propionic	Axit propanoic
$CH_3CH_2CH_2COOH$	Axit butiric	Axit butanoic
$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$	Axit valeic	Axit pentanoic

3. a) $C_5H_{10}O_2$

$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$ Axit pentanoic	$CH_3-CH_2-CH-COOH$ $\quad\quad\quad\quad\quad\quad |$ $\quad\quad\quad\quad\quad\quad CH_3$ Axit 2-metyl butanoic
$CH_3-CH-CH_2-COOH$ $\quad\quad\quad |$ $\quad\quad\quad CH_3$ Axit 3-metyl butanoic	$\quad\quad\ CH_3$ $\quad\quad\ |$ $CH_3-C-COOH$ $\quad\quad\ |$ $\quad\quad\ CH_3$ Axit 2,2-đimetyl propanoic

b) $C_4H_6O_2$

$CH_2=CH-CH_2-COOH$ Axit but-3-enoic	$CH_3-CH=CH-COOH$ Axit but-2-enoic	$CH_2=C-COOH$ $\quad\quad\quad |$ $\quad\quad\quad CH_3$ Axit-2-metyl propenoic

4.

$HOOC-CH-CH_2-COOH$ $\quad\quad\quad\quad |$ $\quad\quad\quad\quad OH$ Axit 2-hiđroxi butanđioic	$HOOC-CH-CH-COOH$ $\quad\quad\quad\quad | \quad\ |$ $\quad\quad\quad\quad OH\ OH$ Axit-2,3-đi hiđroxi butanđioic
$\quad\quad\quad\quad\quad\quad COOH$ $\quad\quad\quad\quad\quad\quad |$ $HOOC-CH_2-C-CH_2-COOH$ $\quad\quad\quad\quad\quad\quad |$ $\quad\quad\quad\quad\quad\quad OH$	Axit 2-hiđroxi propan-1,2,3-tricacboxylic

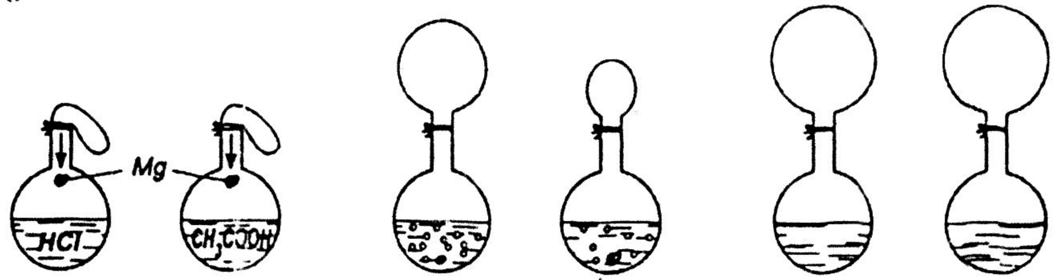
5. a) Khả năng phân li cho proton H^+ tùy thuộc vào sự phân cực của liên kết –O–H (Xem SGK)
   - Các nhóm hút electron làm giảm mật độ electron trên nguyên tử O ⇒ làm tăng độ phân cực của liên kết –O–H ⇒ H linh động hơn ⇒ Tính axit tăng.
   - Các nhóm đẩy electron làm tăng mật độ electron trên nguyên tử O ⇒ làm giảm độ phân cực của liên kết –O–H ⇒ H kém linh động hơn ⇒ Tính axit giảm.

   Dựa trên đặc điểm cấu tạo và sự phân bố mật độ electron, ta thấy liên kết –O–H trong phân tử axit phân cực nhất rồi đến phenol và cuối cùng là ancol etylic.

   b) Nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy của axit cacboxylic cao hơn so với anđehit, xeton và ancol có cùng số cacbon vì axit tạo được liên kết hiđro liên phân tử bền vững hơn.

IV. TÍNH CHẤT HÓA HỌC–ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG AXIT CACBOXYLIC

1. *Viết phương trình hóa học để chứng minh rằng:*
   a) Axit axetic có đầy đủ tính chất của một axit.
   b) Axit axetic là một axit yếu, nhưng vẫn mạnh hơn cacbonic; còn phenol là một axit yếu hơn axit cacbonic.
2. *Hãy điền chữ Đ (đúng) hoặc chữ S (sai) vào các dấu [ ] ở mỗi câu sau:*
   a) Giấm ăn làm đỏ quỳ tím. [ ]
   b) Nước ép từ quả chanh không hòa tan được $CaCO_3$. [ ]
   c) Dùng axit axetic tẩy sạch được cặn bám ở trong phích nước nóng. [ ]
   d) Phản ứng của axit axetic với etanol là phản ứng trung hòa. [ ]
3. *Hãy sắp xếp các axit trong các dãy sau theo thứ tự tăng dần lực axit:*
   a) CH_3COOH, Cl_3CCOOH, $Cl_2CHCOOH$, $ClCH_2COOH$.
   b) $ClCH_2CH_2CH_2COOH$, $CH_3CH(Cl)CH_2COOH$, $CH_3CH_2CH(Cl)COOH$, $CH_3CH_2CH_2COOH$.
4. ***Hai bình như nhau, bình A chứa 0,5 lít axit clohiđric 2M, bình B chứa 0,5 lít axit axetic 2M, được bịt kín bởi 2 bóng cao su như nhau. Hai mẩu Mg khối lượng như nhau được thả xuống cùng một lúc. Kết quả sau 1 phút và sau 10 phút (phản ứng đã kết thúc) được thể hiện như ở hình dưới đây. Hãy nhận xét và giải thích.***



(A) Khởi đầu (B) (A) Sau 1 phút (B) (A) Sau 10 phút (B)

5. *Viết phương trình hóa học của phản ứng khi cho axit acrylic tác dụng với các chất sau:*

a) C_6H_5ONa. *b) $NaHCO_3$.* *c) H_2 (Ni, t^0).*

d) Br_2/CCl_4. *e) P_2O_5.* *g) Trùng hợp.*

6. *Hoàn thành các sơ đồ phản ứng sau (các chữ cái chỉ sản phẩm hữu cơ chính):*

a) $CH_3CHO \xrightarrow{HCN} A \xrightarrow{H_3O^+,\ t^0} B.$ *b)* $C_2H_5Br \xrightarrow{Mg,\ ete} A \xrightarrow{CO_2} B \xrightarrow{HCl} C$

c) $CH_2{=}CH{-}COOH \xrightarrow{t^0,\ p,\ xt} D$

7. *Hãy nhận biết các chất trong các nhóm sau:*

a) Etanol, fomalin, axeton, axit axetic;

b) Phenol, p-nitrobenzanđehit, axit benzoic.

8. *Để trung hòa 40 ml giấm cần dùng 25 ml dung dịch NaOH 1M. Coi khối lượng riêng của giấm không khác khối lượng riêng của nước. Hãy tính nồng độ % của axit axetic trong mẫu giấm nói trên.*

9*. *Thêm nước vào 10 ml axit axetic băng (axit 100%, D = 1,05g/cm^3) đến thể tích 1,75 lít ở 25^{0}C rồi dùng máy đo thì thấy pH = 2,9.*

a) Tính nồng độ mol/l của dung dịch thu được.

b) Tính độ điện li α của axit axetic ở dung dịch nói trên.

c) Tính gần đúng hằng số cân bằng của axit axetic ở 25^{0}C.

Hướng dẫn giải

1. a) CH_3COOH có đầy đủ tính chất của một axit

$CH_3{-}COOH + H_2O \rightleftarrows CH_3{-}COO^- + H_3O^+$. Làm quỳ tím hóa đỏ.

$2CH_3COOH + 2Na \rightarrow 2CH_3COONa + H_2\uparrow$

$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$

$2CH_3COOH + CaO \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + H_2O$

$2CH_3COOH + CaCO_3 \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + CO_2\uparrow + H_2O$

b) $2CH_3{-}COOH + Na_2CO_3 \rightarrow 2CH_3{-}COONa + CO_2\uparrow + H_2O$

$C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + NaHCO_3$

2. a) Đ. b) S. c) Đ. d) S.

3. Học sinh xem phần kiến thức bổ sung chương IX.

Lực axit theo thứ tự tăng dần từ trái qua phải:

a) $CH_3COOH < ClCH_2{-}COOH < Cl_2CH{-}COOH < Cl_3C{-}COOH$.

b) $CH_3(CH_2)_2COOH<Cl(CH_2)_3COOH<CH_3CHClCH_2COOH<CH_3CH_2CHClCOOH$.

4. $Mg + 2HCl \rightarrow MgCl_2 \rightarrow H_2\uparrow$

$Mg + 2CH_3COOH \rightarrow (CH_3COO)_2Mg + H_2\uparrow$

$n_{CH_3COOH} = n_{HCl} = 0{,}5.2 = 1mol.$

HCl là chất điện li mạnh nên phân li hoàn toàn $\Rightarrow$ nồng độ H^+ lớn $\Rightarrow$ H_2 thoát ra mạnh hơn. CH_3COOH là chất điện li yếu $\Rightarrow$ nồng độ H^+ nhỏ $\Rightarrow$ H_2 thoát ra yếu hơn.

Sau 1 phút ta thấy khí H_2 ở bình HCl nhiều hơn so với CH_3COOH (Mg phản ứng với HCl nhanh hơn CH_3COOH). Sau khi phản ứng kết thúc 10 phút khí H_2 bay ra ở 2 bình là như nhau vì n_{H_2} = 0,5mol (bằng nhau).

5. a) $CH_2=CH-COOH + C_6H_5ONa \rightarrow CH_2=CH-COONa + C_6H_5OH$

b) $CH_2=CH-COOH + NaHCO_3 \rightarrow CH_2=CH-COONa + CO_2\uparrow + H_2O$

c) $CH_2=CH-COOH + H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} CH_3-CH_2-COOH$

d) $CH_2=CH-COOH + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} CH_2Br-CHBr-COOH$

e) $2CH_2=CH-COOH \xrightarrow{P_2O_5} (CH_2=CH-CO)_2O + H_2O$

6. a) $CH_3-CHO + HCN \rightarrow CH_3CH(CN)OH$

$CH_3CH(CN)OH + 2H_2O \xrightarrow{H^+,t^0} CH_3CH(OH)COOH$

b) $CH_3-CH_2-Br + Mg \xrightarrow{ete} CH_3-CH_2-Mg-Br$

$CH_3-CH_2-Mg-Br + CO_2 \rightarrow CH_3-CH_2COOMgBr$

$CH_3-CH_2COOMgBr + HCl \rightarrow CH_3CH_2COOH + MgClBr$

c) $$n\underset{\displaystyle |\atop COOH}{CH_2=CH} \xrightarrow{t^0,xt,P} (-CH_2-\underset{\displaystyle |\atop COOH}{CH}-)_n$$

7. a) Dùng quỳ tím nhận biết được axit axetic vì làm quỳ tím hóa đỏ.

Dùng phản ứng tráng gương nhận biết được fomalin vì tạo ra kết tủa Ag.

$$HCHO + 4[Ag(NH_3)_2](OH) \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + 4Ag\downarrow + 6NH_3 + 2H_2O$$

Dùng Na nhận biết được C_2H_5OH vì sủi bọt khí H_2. Mẫu còn lại là axeton.

$$2C_2H_5OH + 2Na \rightarrow 2C_2H_5ONa + H_2\uparrow$$

b) Dùng quỳ tím nhận biết được axit benzoic vì làm quỳ tím hóa đỏ.

Dùng phản ứng tráng gương nhận biết được p-nitrobenzenđehit vì tạo ra kết tủa Ag. Mẫu còn lại là phenol.

$$p\text{-}NO_2-C_4H_6CHO + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow p\text{-}NO_2-C_4H_6COONH_4 + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O$$

8. Số mol NaOH 0,025.1 = 0,025 mol

$$CH_3-COOH + NaOH \rightarrow CH_3-COONa + H_2O$$
$$0{,}025 \quad \leftarrow 0{,}025$$

Khối lượng CH_3COOH : $m_{ct} = 0{,}025.60 = 1{,}5(g)$

Khối lượng dung dịch CH_3COOH: $m_{dung\ dịch} = D.V = 1.40 = 40$ (g)

Nồng độ phần trăm của dung dịch CH_3COOH: $C\% = \frac{1,5}{40}.100\% = 3,75\%$

9. a) Số mol CH_3COOH : $n = \frac{C\%.D.V}{100.M} = 0,175$ mol

Nồng độ mol/l của CH_3COOH trong dung dịch: $C_M = \frac{0,175}{1,75} = 0,1M$

b) $pH = 2,9 \Rightarrow [H^+] = 10^{-2,9}$ M

	CH_3COOH	$\rightleftarrows$	CH_3COO^-	+	H^+
Trước điện li	0,1		0		0
Điện li	0,1α	→	0,1α	→	0,1α
Sau điện li	(0,1 – 0,1α)		0,1α		0,1α

Ta có : $0,1\alpha = 10^{-2,9} \Rightarrow \alpha = 10^{-1,9}$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{0,1\alpha.0,1\alpha}{0,1.(1-\alpha)}$$

Vì $\alpha << 1 \Rightarrow 0,1.(1-\alpha) \approx 0,1 \Rightarrow K_a = 0,1\alpha^2 = 0,1.\ 10^{-3,8} = 10^{-4,8}$

V. AXITCACBOXYLIC

1. *Hãy điền các từ ngữ thích hợp vào chỗ trống trong đoạn viết về cấu trúc nhóm cacboxyl sau đây: "Nhóm cacboxyl được hợp bởi... (1)... và ...(2)... Do mật độ electron dịch chuyển từ nhóm ...(3)... về, nên nhóm ...(4)... ở axit cacboxylic kém hoạt động hơn nhóm ...(5)... ở anđenhit và ở ...(6)..., còn nguyên tử H ở nhóm ...(7)... axit thì linh động hơn ở nhóm OH ...(8)... và ở nhóm ...(9)... phenol".*

A : ancol;	*B : OH;*	*C : nhóm hiđroxyl;*
D : nhóm cacboxyl;	*E : C = O;*	*G : xeton.*

(Chú ý: mỗi cụm từ có thể dùng nhiều lần).

2. *Hãy so sánh nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi và độ tan trong nước của anđenhit và axit tương ứng. Giải thích nguyên nhân dẫn tới sự khác nhau giữa chúng.*

3. *a) Hãy nêu những phản ứng ở nhóm chức axit cacboxylic, cho thí dụ minh họa.*

b) Hãy nêu các phản ứng ở gốc hiđrocacbon của axit cacboxylic, cho thí dụ minh họa.

4. *a) Hãy nêu phương pháp chung điều chế axit cacboxylic.*

b) Hãy viết phương trình hóa học của phản ứng điều chế axit axetic trong công nghiệp đi từ metanol, từ etilen và từ axetilen. Hiện nay người ta sử dụng phương pháp nào là chính, vì sao?

5. *Vì sao axit axetic được sản xuất nhiều hơn so với các axit hữu cơ khác?*

6. *Hãy phân biệt các chất trong các nhóm sau:*

a) Etyl axetat, fomalin, axit axetic và etanol.

b) Các dung dịch: axetanđehit, glixerol, axit acrylic và axit axetic.

7. *Cho nước brom vào hỗn hợp gồm phenol và axit axetic, đến khi ngừng mất màu nước brom và thu được 33,1g kết tủa trắng. Để trung hòa phần nước lọc, cần dùng hết 248,0 ml dung dịch NaOH 10,0% (D = 1,11 g/cm^3). Xác định thành phần phần trăm hỗn hợp ban đầu.*

8*. *Kết quả phân tích nguyên tố cho thấy hợp chất A chứa 55,81% C, 7,01% H còn lại oxi; A là chất lỏng rất ít tan trong nước, không có vị chua, không làm mất màu nước brom, 1,72g A phản ứng vừa đủ với 20,0 ml dung dịch NaOH 1,0M và tạo thành một hợp chất duy nhất B có công thức phân tử $C_4H_7O_3Na$. Khi đun nóng với dung dịch axit vô cơ, từ B lại tạo thành A.*

a) Xác định công thức phân tử của A.

b) Từ công thức phân tử và tính chất của A, cho biết A thuộc loại hợp chất nào.

c) Viết công thức cấu tạo của A, B và các phương trình hóa học đã nêu.

9. Tổng hợp isoamyl axetal (để làm "dầu chuối") gồm 3 giai đoạn như sau:*

A. Cho 60,0 ml axit axetic "băng" (axit 100%, D = 1,05 g/cm^3), 108,6 ml 3-metylbutan-1-ol (ancol isoamylic, D = 0,81 g/cm^3, nhiệt độ sôi xem bảng 8.3) và 1 ml H_2SO_4 vào bình cầu có lắp máy khuấy, ống sinh hàn (xem hình vẽ ở đầu chương) rồi đun sôi trong vòng 8 giờ.

B. Sau khi để nguội, lắc hỗn hợp thu được với nước, chiết bỏ lớp nước, rồi lắc với dung dịch Na_2CO_3, chiết bỏ lớp dung dịch nước, lại lắc hỗn hợp thu được với nước, chiết bỏ lớp nước.

C. Chưng cất lấy sản phẩm ở 142-143^oC thu được 60,0 ml isoamyl axetat. Isoamyl axetat là chất lỏng D = 0,87 g/cm^3, sôi ở 142,5^oC, có mùi thơm như mùi chuối chín (mùi dầu chuối).

a) Dùng hình vẽ để mô tả 3 giai đoạn A, B, C (xem hình 4.1, 4.2).

b) Viết phương trình hóa học của phản ứng xảy ra ở giai đoạn A và B.

c) Tính hiệu suất của phản ứng.

Hướng dẫn giải

1. Nhóm cacboxyl được tạo bởi nhóm cacbonyl và nhóm hiđroxyl.

2. – Nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi của axit cao hơn anđehit có số C tương ứng vì axit tạo được liên kết hiđro liên phân tử chặt chẽ.

– Axit có nhiệt độ sôi cao hơn anđehit có số C tương ứng vì axit tạo được liên kết hiđro với nước, giúp nó phân tán tốt trong nước.

3. a) Những phản ứng ở nhóm chức axit cacboxylic. Xét CH_3COOH

Với thuốc thử màu: Làm quỳ tím hóa đỏ.

– Tác dụng với một số kim loại giải phóng H_2

$$2CH_3COOH + 2Na \rightarrow 2CH_3COONa + H_2\uparrow$$

– Tác dụng với bazơ, oxit bazơ

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$

$$2CH_3COOH + CaO \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + H_2O$$

– Tác dụng với muối của axit yếu hơn

$$2CH_3COOH + CaCO_3 \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + CO_2\uparrow + H_2O$$

– Tác dụng với ancol (phản ứng este hóa)

$$CH_3CO\boxed{OH + H}O{-}C_2H_5 \xrightleftharpoons{H_2SO_4đ, t^0} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

b) Những phản ứng ở gốc axit

– Phản ứng thế ở gốc hiđrocacbon (phản ứng thế H ở cacbon α)

$$CH_3COOH + Cl_2 \xrightarrow{P} \underset{\underset{Cl}{|}}{CH_2}COOH + HCl$$

– Phản ứng cộng vào gốc không no.

$CH_2=CH-COOH + Br_2 \rightarrow \underset{Br}{CH_2}-\underset{Br}{CH}-COOH$

$CH_2=CH-COOH + H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} CH_3-CH_2-COOH$

4. a) Phương pháp chung để điều chế axit cacboxylic: Oxi hóa anđehit, ancol bậc một, đồng đẳng của benzen, anken,... Ngoài ra để điều chế axit có them một nguyên tử cacbon so với ban đầu, người ta dùng dẫn xuất halogen, chuyển hợp chất này thành nitrin rồi thủy phân hoặc hợp chất cơ magie rồi cho tác dụng với CO_2 và thủy phân.

b) Điều chế CH_3COOH trong công nghiệp

- Lên men giấm : $CH_3CH_2OH + O_2 \xrightarrow[25-30^0C]{\text{men giấm}} CH_3COOH + H_2O$
- Oxi hóa anđehit axetic : $2CH_3CHO + O_2 \xrightarrow{xt,t^0} 2CH_3COOH$
- Đi từ metanol: $CH_3OH + CO \xrightarrow{xt,t^0} CH_3COOH$

Phương pháp điều chế CH_3COOH chính hiện nay là đi từ CH_3OH và CO. Các hóa chất này được điều chế từ CH_4 có sẵn trong khí thiên nhiên và khí dầu mỏ.

5. CH_3COOH được sản xuất nhiều hơn vì nó có nhiều ứng dụng: Làm nguyên liệu để tổng hợp thuốc diệt cỏ 2,4-D, este, xenlulozơ axetat,...

6. a) Dùng quỳ tím nhận biết được CH_3COOH vì làm quỳ tím hóa đỏ.

Dùng phản ứng tráng gương nhận biết được fomalin vì tạo ra kết tủa Ag.

$HCHO + 4[Ag(NH_3)_2](OH) \rightarrow (NH_4)_2CO_3 + 4Ag\downarrow + 6NH_3 + 2H_2O$

Dùng Na nhận biết được C_2H_5OH vì sủi bọt khí H_2. Mẫu còn lại là etyl axetat.

$2C_2H_5OH + 2Na \rightarrow 2C_2H_5ONa + H_2\uparrow$

b) Dùng quỳ tím nhận được hai nhóm hóa chất sau: Nhóm làm quỳ tím hóa đỏ là $CH_2=CHCOOH$ và CH_3COOH (nhóm I), nhóm không làm đổi màu quỳ tím CH_3CHO và $C_3H_8O_3$ (nhóm II).

- *Nhóm I:* Dùng dung dịch Br_2 nhận biết được $CH_2=CHCOOH$ vì làm mất màu dung dịch Br_2 mẫu còn lại là CH_3COOH

$CH_2=CHCOOH + Br_2 \rightarrow CH_2Br-CHBr-COOH$

- *Nhóm II:* Dùng phản ứng tráng gương nhận biết được CH_3CHO vì tạo ra kết tủa Ag. Mẫu còn lại là $C_3H_8O_3$

$CH_3CHO + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow CH_3COONH_4 + 2Ag\downarrow + 3NH_3 + H_2O$

7. Số mol NaOH : $\dfrac{248.1,11}{40.100}.10 = 0,69$ mol; số mol kết tủa : $\dfrac{33,1}{331} = 0,1$ mol.

$C_6H_5OH + 3Br_2 \rightarrow C_6H_2OH\,Br_3\downarrow + 3HBr$ (1)

0,1 ← 0,1 → 0,3

Phần nước lọc gồm HBr 0,3 mol ; CH_3COOH

$HBr + NaOH \rightarrow NaBr + H_2O$ (2)

0,3 → 0,3

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O \qquad (3)$$

$$0{,}39 \quad \leftarrow 0{,}39 = (0{,}69 - 0{,}3)$$

Từ (2) $\Rightarrow n_{NaOH} = 0{,}3$ mol $\Rightarrow n_{NaOH\,(3)} = 0{,}39$ mol $\Rightarrow n_{CH_3COOH} = 0{,}39$ mol.

Đề bài lại một lần nữa không báo rõ là tính thành phần trăm khối lượng hoặc số mol. Đã có số mol của phenol và axit axetic, các em tự tính lấy theo khối lượng hoặc số mol.

8. a) %O = 100 – (55,81 + 7,01) = 37,18%; số mol NaOH 0,02 mol

Đặt công thức tổng quát của A : $C_xH_yO_z$.

Ta có $x : y : z = \dfrac{\%C}{12} : \dfrac{\%H}{1} : \dfrac{\%O}{16} : \dfrac{\%N}{14} = 2 : 3 : 1.$

Công thức đơn giản của A : $(C_2H_3O)_n$.

A không có vị chua $\Rightarrow$ A không phải là axit. A tác dụng được với dung dịch kiềm tạo ra sản phẩm B: $C_4H_7O_3Na$ và A không mất màu dung dịch brom $\Rightarrow$ A là este đơn chức mạch vòng $\Rightarrow n_A = n_{NaOH} = 0{,}02$ mol $\Rightarrow M_A = 86$ đvC.

Công thức phân tử của A : $C_4H_6O_2$.

Công thức cấu tạo của A: $\begin{array}{l} CH_2 - COO \\ | \qquad\quad\ | \\ CH_2 - CH_2 \end{array}$

9. a) Cho axit axetic, ancol isoamylic, axit sunfuric vào bình cầu đun trên bếp cách cát trong 4 giờ.

Để nguội, rửa sản phẩm bằng nước, chiết loại bỏ H_2SO_4 và CH_3COOH dư. Tiếp tục lắc hỗn hợp với Na_2CO_3, chiết và chưng cất sản phẩm ở 142-143^{0}C thu được isoamyl axetat.

b) $CH_3COOH + (CH_3)_2CH(CH_2)_2OH \xrightleftharpoons{H_2SO_4\,đ,t^0} CH_3COO(CH_2)_2CH(CH_3)_2 + H_2O$

$2CH_3COOH + Na_2CO_3 \rightarrow 2CH_3COONa + CO_2\uparrow + H_2O$

$H_2SO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$

c) Khối lượng axit ban đầu : m = 60.1,05 = 63 (g) $\Rightarrow n_{axit} = 1{,}05$ mol.

Khối lượng ancol isoamylic ban đầu: m = 108,6.0,81 = 88 (g) $\Rightarrow n_{ancol} = 1$ mol

Khối lượng este thu được : m = 60.0,87 = 52 (g) $\Rightarrow n_{este} = 0{,}4$ mol

Ancol là chất thiếu, dựa vào ancol để tính hiệu suất

$$CH_3COOH + (CH_3)_2CH(CH_2)_2OH \xrightleftharpoons{H_2SO_4\,đ,t^0} CH_3COO(CH_2)_2CH(CH_3)_2 + H_2O$$

$$1{,}05 \qquad\qquad 1 \qquad\qquad \rightarrow \qquad\qquad 1$$

Hiệu suất $H\% = \dfrac{n_{phản\ ứng}}{n_{ban\ đầu}}.100 = \dfrac{0{,}4.100}{1} = 40\%.$

MỤC LỤC

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

16 Hàng Chuối - Hai Bà Trưng - Hà Nội

Điện thoại : (04) 3971 4896 - Fax : (04) 3971 4899

Chịu trách nhiệm xuất bản :

Giám đốc : **PHÙNG QUỐC BẢO**

Tổng biên tập : **PHẠM THỊ TRÂM**

Biên tập : Quốc Thắng

Trình bày : Diệu Tâm

Bìa : Công ty Sách Hoa Hồng

Đối tác liên kết xuất bản : Công ty Sách Hoa Hồng

GIẢI BÀI TẬP HÓA HỌC 11 NÂNG CAO

Mã số : 1L-176ĐH2010

In 2000 cuốn, khổ 16 × 24cm tại Công ty TNHH In Song Nguyên.

Số xuất bản: 290-2010/CXB/27-50/ĐHQGHN, ngày 01/4/2010.

Quyết định xuất bản số : 176LK-TN/XB.

In xong và nộp lưu chiểu quý II năm 2010.