

A. CÂU HỎI LÝ THUYẾT**Câu I :**

Trong công nghiệp người ta sản xuất cao su Buna, cao su Cloropren
 $(-CH_2-CH=CCl-CH_2)_n$, polyvinylaxetat $(-CH_2-\underset{\substack{| \\ OCOCH_3}}{CH}-)_n$ và polyvinylclorua từ khí

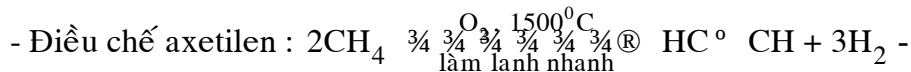
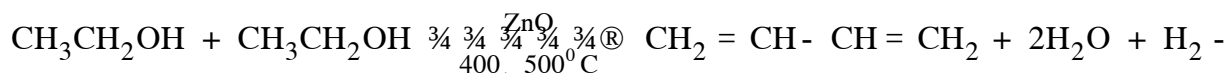
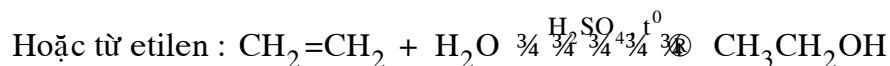
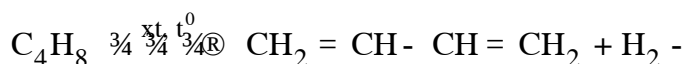
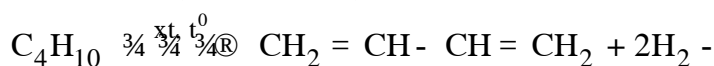
cracking dầu mỏ, khí thiên nhiên hoặc khí mỏ dầu và các hợp chất vô cơ thích hợp.

Viết đầy đủ các phương trình các phản ứng (có ghi điều kiện).

Hướng dẫn giải :

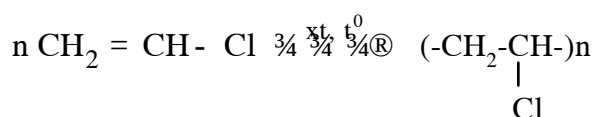
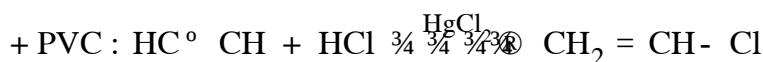
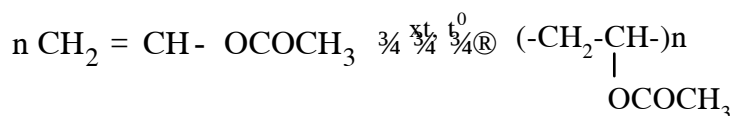
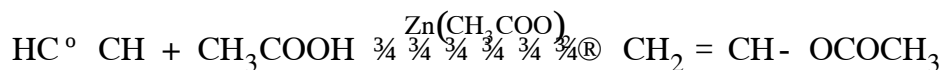
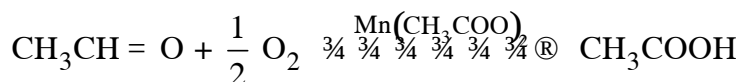
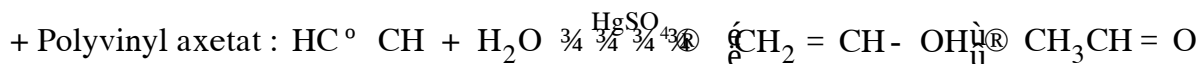
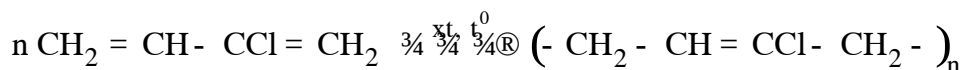
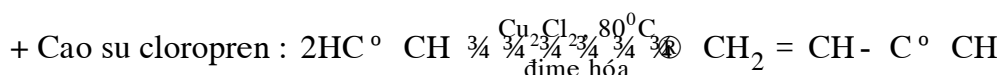
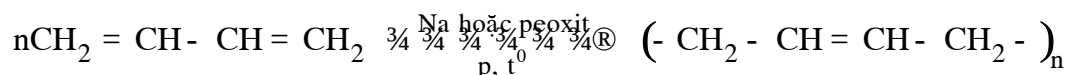
- Tách lấy n-butan, n-buten, etilen (từ khí crackinh dầu mỏ) và metan (từ khí thiên nhiên, khí dầu mỏ).

- Điều chế butadien-1,3 từ n-butan, n-buten :



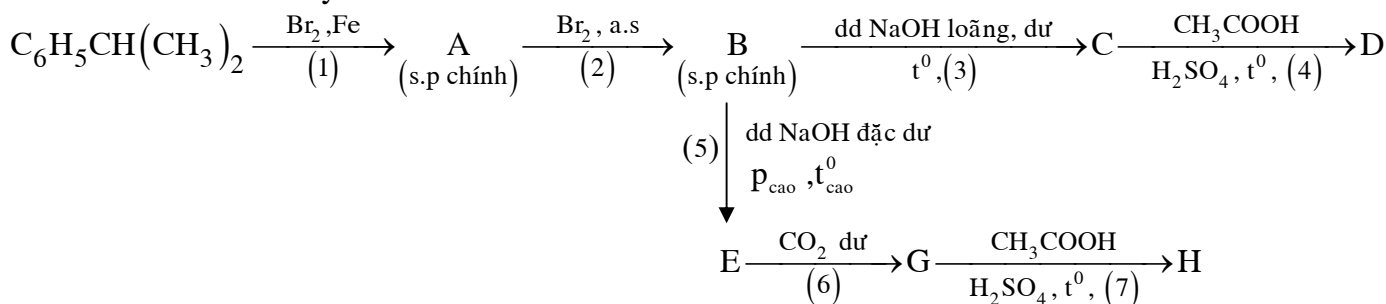
- Trùng hợp :

+ Cao su Buna :



Câu II :

1. Theo sơ đồ chuyển hoá sau :



các chất phản ứng của phản ứng (1), (2) được lấy theo tỷ lệ mol là 1:1.

(a) Viết đầy đủ các phương trình phản ứng.

(b) Viết cơ chế phản ứng (2).

2. Có các hợp chất sau CH_3COOH (lỏng), $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (rắn), $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ (rắn), CH_3OH (lỏng), CH_3ONa (rắn).

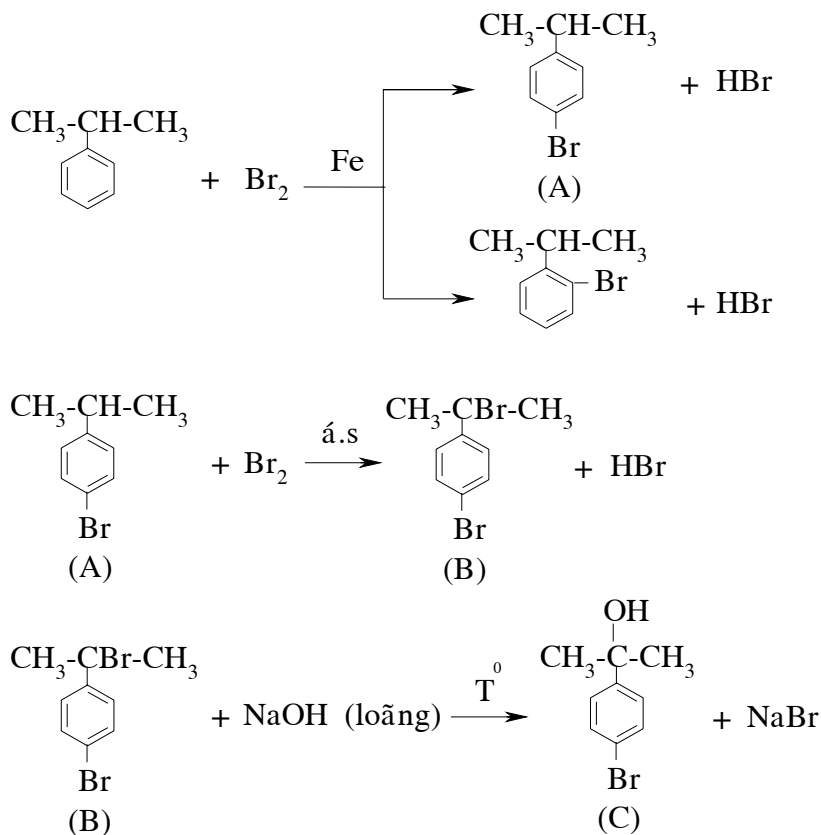
Những cặp chất nào có thể phản ứng với nhau? Tại sao? Viết các phương trình phản ứng (tự chọn chất xúc tác và điều kiện phản ứng thích hợp).

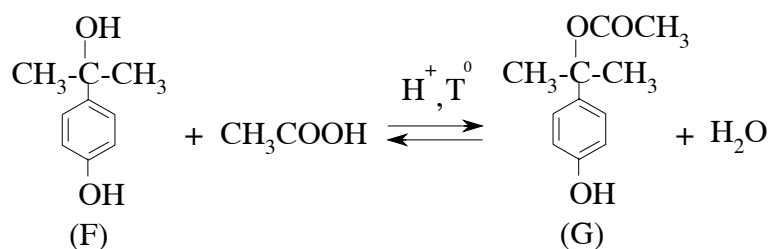
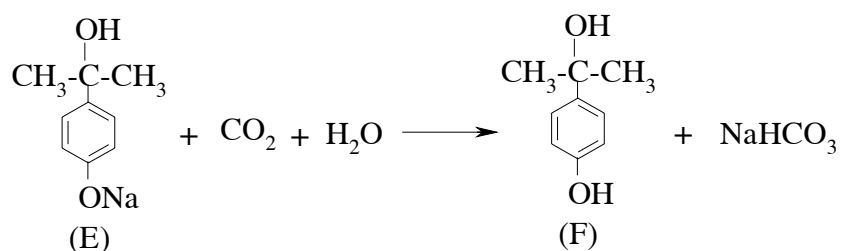
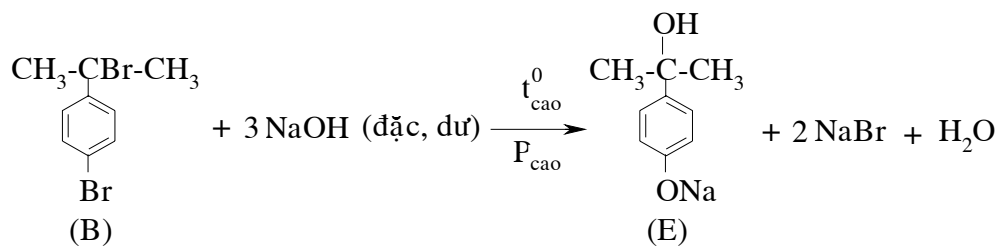
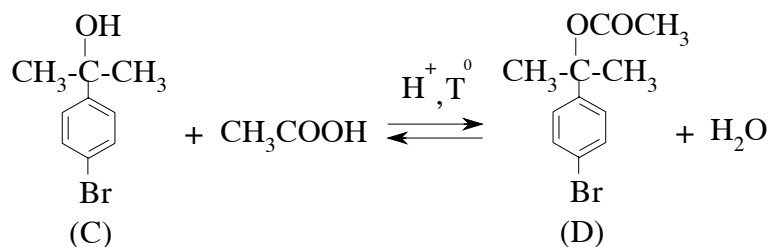
3. Có các dung dịch (dung môi là nước) sau : CH_3NH_2 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$, $^-\text{ClH}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$.

Những cặp dung dịch nào có thể phản ứng với nhau? Tại sao? Viết các phương trình phản ứng.

Hướng dẫn giải :

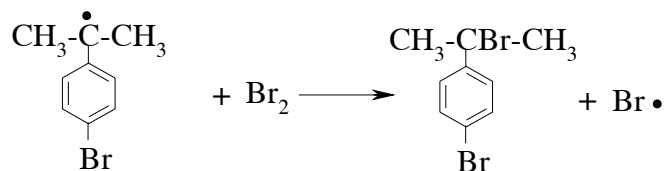
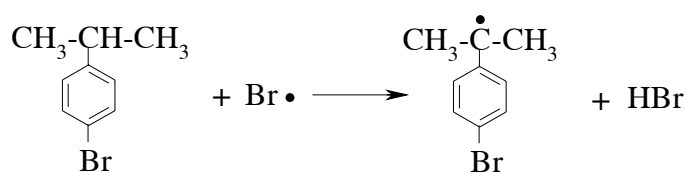
1. a)



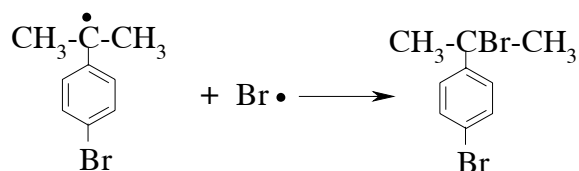


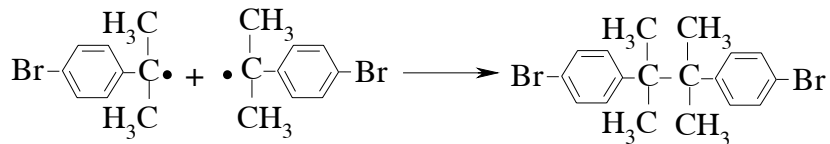
b) Cơ chế phản ứng (2) :

- khơi mào phản ứng : $\text{Br}_2 \xrightarrow{\text{ÁS}} 2\text{Br}^\bullet$
- phát triển mạch dây chuyền phản ứng :

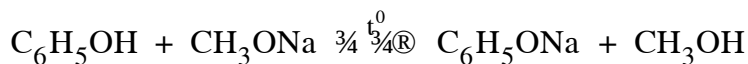
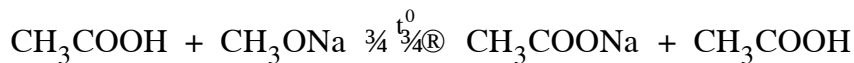
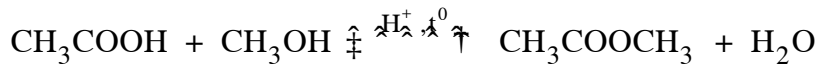
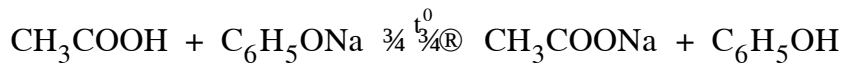


- tắt mạch phản ứng : $\text{Br}^\bullet + \text{Br}^\bullet \rightarrow \text{Br}_2$



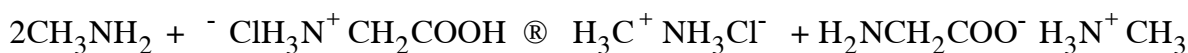
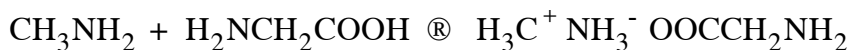
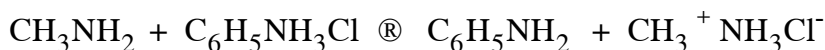


2. Những cặp chất có phản ứng với nhau :



Do tính acid của các chất giảm dần theo thứ tự từ trái sang phải : CH_3COOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, CH_3OH .

3. Những cặp dung dịch có thể phản ứng với nhau :



do tính bazơ của CH_3NH_2 mạnh hơn của $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

Câu III : (thí sinh tự giải)

Câu IV :

1. a) Giải thích các hiện tượng sau :

- Tại sao ống xả khí của các động cơ đốt trong và bóng đèn thấp bằng dầu thấp (dầu hoả) thường có muội đen?

- Tại sao Saccarozơ và mantozơ có cùng phân thức phân tử $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ và đều có cấu tạo mạch vòng nhưng chỉ mantozơ cho phản ứng tráng gương? Viết phương trình phản ứng?

b) Hãy cho biết các hiện tượng xảy ra :

- Khi đốt metan, benzen trong không khí.

- Khi cho saccarozơ, etxăng vào nước.

Giải thích các hiện tượng đó.

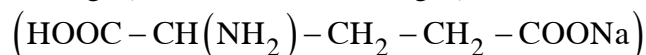
2. a) Dùng phương pháp hóa học để phân biệt :

- Sợi bông, sợi len (từ lông cừu) và tơ nylon (tơ polyamit).

- Polystiren và polyvinylclorua.

- Da thật và da nhân tạo (sản xuất từ PVC).

- Dung dịch saccarozơ và dung dịch mì chính.



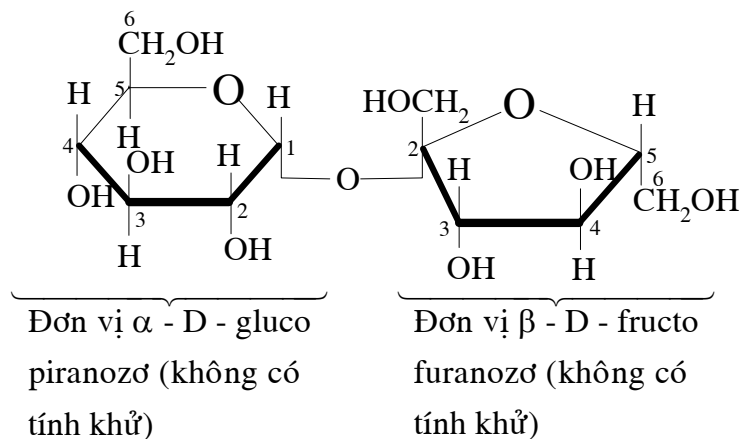
b) Trình bày phương pháp hóa học tách lấy riêng từng chất trong hỗn hợp : etilen và axetilen.

Trình bày phương pháp vật lý và hóa học tách lấy riêng từng chất trong hỗn hợp :
benzen ($t_{\text{sôi}}^0:80\text{ }^{\circ}\text{C}$), phenol ($t_{\text{sôi}}^0:182\text{ }^{\circ}\text{C}$), anilin ($t_{\text{sôi}}^0:184\text{ }^{\circ}\text{C}$) và rượu benzylic ($t_{\text{sôi}}^0:220\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Hướng dẫn giải :

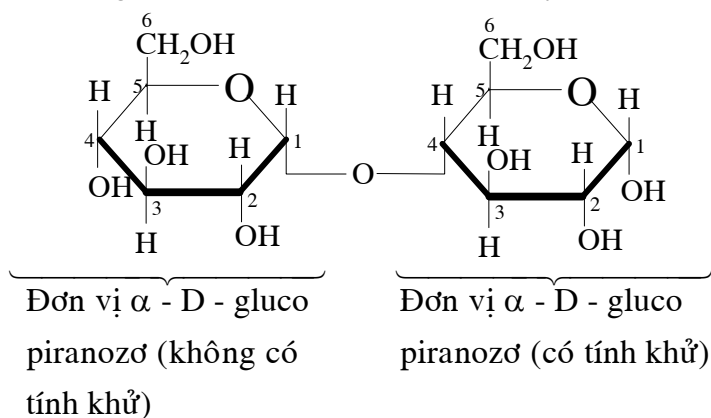
1. a) - Do etxăng và dầu thấp cháy không hoàn toàn, vì thiếu oxigen.

- Trong nước chỉ phân tử mantozơ có khả năng mở vòng tạo ra dạng có chứa nhóm chức andehid



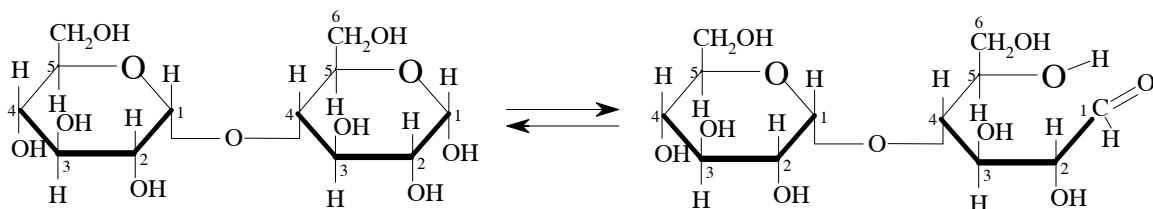
Saccarozơ

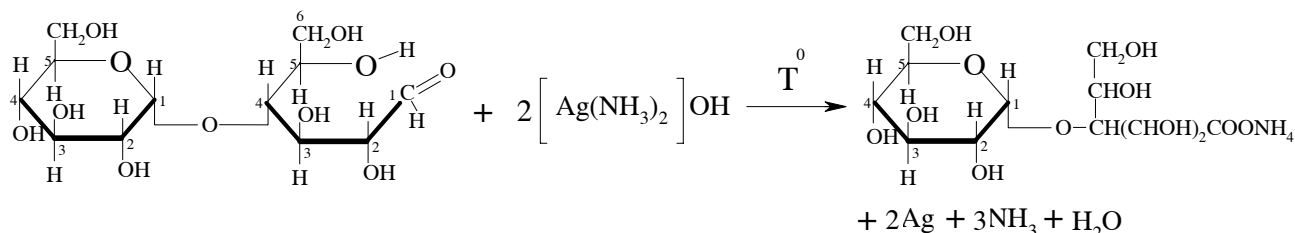
- Trong phân tử saccarozơ không còn nhóm $-\text{OH}$ semiaxetal tự do nên không có dạng mạch hở, do đó không có tính chất của nhóm carbonyl.



Mantozơ

- Trong phân tử mantozơ, đơn vị monosaccarit thứ hai có nhóm $-\text{OH}$ semiaxetal tự do, do đó có thể có dạng mạch hở :





b) – Metan cháy cho ngọn lửa xanh nhạt, benzen cho ngọn lửa vàng và kèm theo muội đen (do carbon có hàm lượng cao và thiếu oxi).

- Saccarozơ tan trong nước, do tạo ra liên kết hidro giữa các phân tử nước với nhóm –OH của phân tử saccarozơ. Etxăng không tan trong nước (do không có liên kết hidro với nước) và nổi lên (do nhẹ hơn nước).

2. a) Có một số phương pháp, thí dụ dùng phương pháp đốt cháy :

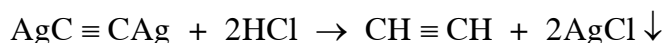
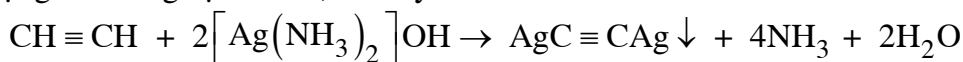
- Bông cháy chậm, để lại tro xám. Len cháy cho mùi khét và bị vón khi cháy. Tơ nilon bị chảy vón rồi cháy.

- Khi đốt, PVC cháy và tạo ra HCl, nhận ra Cl^- nhờ Ag^+ . Khi cháy polystiren không cho HCl.

- Đốt da thật cho mùi khét, da nhân tạo được nhận ra như nhận biết PVC.

- Đun nóng cả hai dung dịch (saccarozơ, mì chính) trong môi trường acid ($\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HCl} \dots$), trung hòa acid, thực hiện phản ứng tráng gương. Dung dịch nào cho kết tủa bạc kim loại là dung dịch có chứa saccarozơ. (Viết phương trình phản ứng thủy phân và tráng gương).

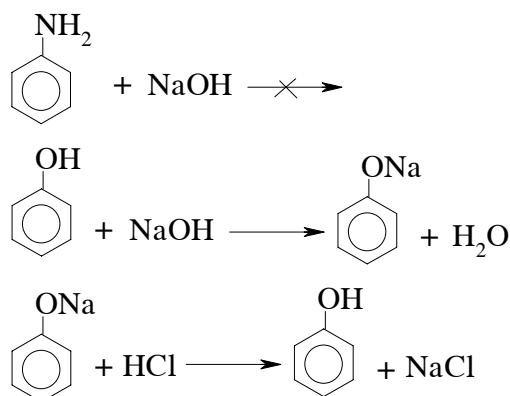
b) - Cho hỗn hợp etilen và axetilen đi qua dung dịch AgNO_3 (lấy dư). Và NH_3 (lấy dư). Etilen không phản ứng, thu riêng. Dung dịch xuất hiện kết tủa Ag_2C_2 , lọc lấy kết tủa, cho tác dụng với dung dịch HCl, thu lấy axetilen.



- Phân tách hỗn hợp benzen, phenol, anilin và rượu benzylic :

+ chưng cất để lấy benzen trước ($t_{\text{sôi}}^0$: thấp), lấy tiếp hỗn hợp phenol và anilin ($t_{\text{sôi}}^0$: gần nhau), cuối cùng là rượu benzylic ($t_{\text{sôi}}^0$: cao nhất).

+ Tách từng chất trong hỗn hợp phenol-anilin : cho hỗn hợp tác dụng với dung dịch NaOH loãng, dư. Anilin không phản ứng và tách thành lớp, chiết lấy lớp anilin. Phenol chuyển thành $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ tan trong nước, chiết lấy dung dịch $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$, cho dung dịch phản ứng với HCl dư (hoặc CO_2 dư), chiết lấy phenol.

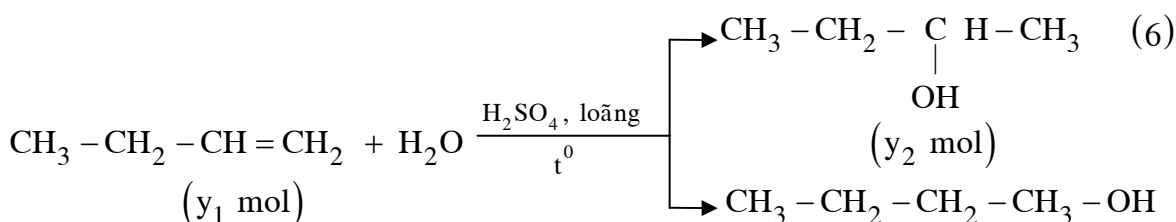
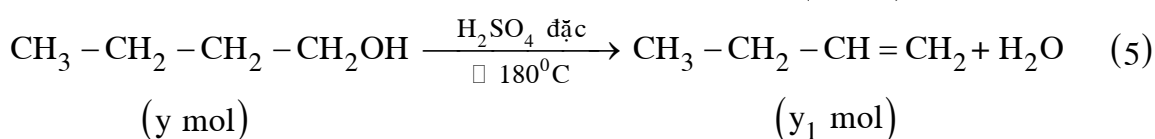
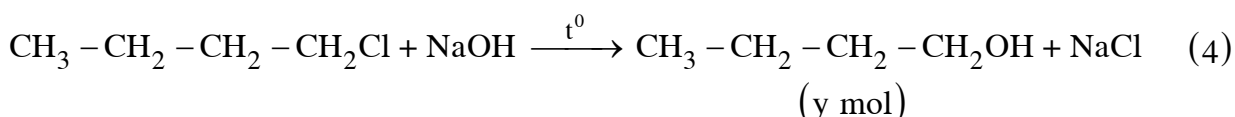
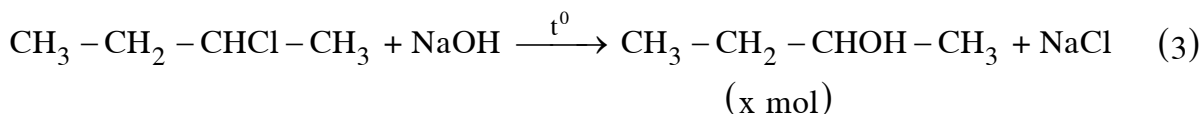
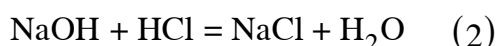
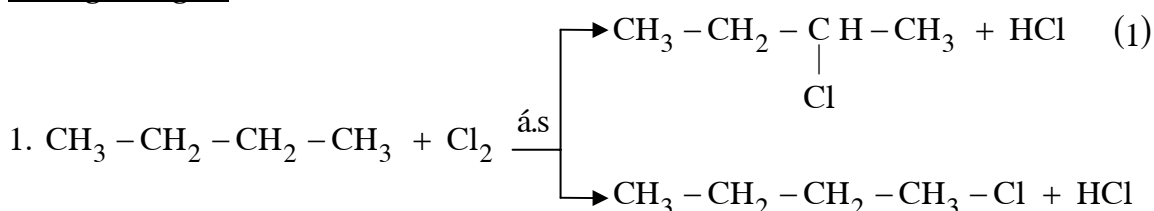


B. BÀI TOÁN

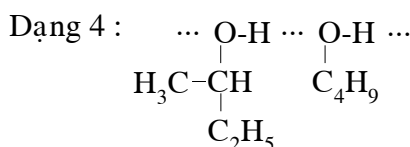
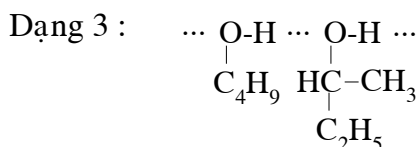
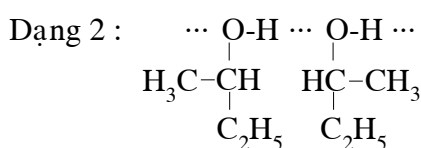
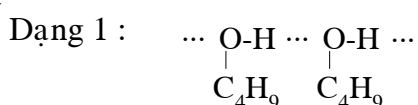
Cho n-butan phản ứng với clor (theo tỷ lệ mol là 1:1), có chiếu sáng, thu được hỗn hợp chất lỏng A và hỗn hợp khí B. Để hấp thụ hết khí HCl trong B cần vừa đủ 3,2 lít NaOH 1,25M. Đun nóng hỗn hợp A với dung dịch NaOH, thu được hỗn hợp sản phẩm hữu cơ C (chất lỏng). Tách riêng đồng phân có hàm lượng thấp trong C, rồi nhờ hai phản ứng hóa học chuyển nó thành đồng phân có hàm lượng cao. Sau quá trình chuyển hóa đó, tổng khối lượng của đồng phân có hàm lượng cao ít hơn khối lượng C là 23,27 gam. Hiệu suất của mỗi phản ứng hữu cơ đạt 80% (riêng phản ứng chuyển hóa đồng phân có hàm lượng thấp thành đồng phân có hàm lượng cao chỉ tính hiệu suất của sản phẩm chính).

- Viết các phương trình phản ứng.
- So sánh nhiệt độ sôi của hỗn hợp C với hỗn hợp A? Giải thích. Nêu các phương pháp để tách riêng A và C.
- Tính khối lượng của hỗn hợp A, hỗn hợp C và khối lượng của n-butan đã dùng ban đầu.
- Tính thành phần phần trăm của hỗn hợp C.
- Trong phản ứng thế của n-butan với clor, hãy xác định nguyên tử hidro liên kết với carbon bậc hai dễ thế hơn nguyên tử hidro liên kết với carbon bậc một là bao nhiêu lần?

Hướng dẫn giải :

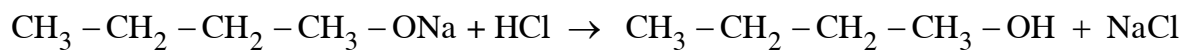
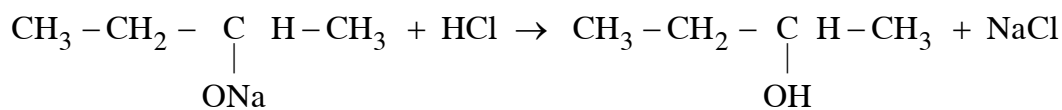
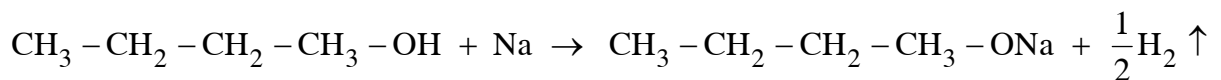
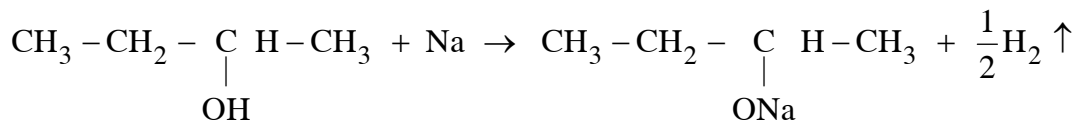
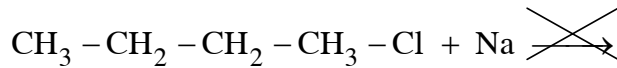
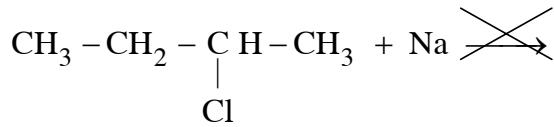


2. Hỗn hợp C có nhiệt độ sôi cao hơn A vì hỗn hợp C gồm 2 rượu có liên kết hidro giữa các phân tử với nhau :



- Tách A ra khỏi C : phương pháp vật lý (chưng cất vì A có $t_{\text{sôi}}^0$ thấp hơn C).

Phương pháp hóa học : cho hỗn hợp A, C phản ứng với Na ; A không phản ứng. Chiết lấy A; C phản ứng, tạo ra natributylat kết tủa, thu lấy kết tủa, cho phản ứng với dung dịch HCl hoặc CO_2 dư.



3. -Khối lượng hỗn hợp A :

$$\text{Số mol NaOH đã dùng : } n_{\text{NaOH}} = C_M \cdot V = 1,25 \cdot 3,2 = 4(\text{mol}).$$

$$\text{Từ (2)} \Rightarrow n_{\text{HCl}} = n_{\text{NaOH}} = 4(\text{mol}).$$

$$\text{Từ (1)} \Rightarrow n_{\text{hhA}} = n_{\text{HCl}} = 4(\text{mol}).$$

$$\Rightarrow m_{\text{hhA}} = n_{\text{hhA}} \cdot M = 4 \cdot 92,5 = 370 (\text{gam}).$$

- Khối lượng hỗn hợp C : từ (3) và (4) $\Rightarrow n_{\text{hhC}} = n_{\text{hhA}} = 4(\text{mol}).$

$$\Rightarrow m_{\text{hhC}} = n_{\text{hhC}} \cdot M \cdot \frac{80}{100} = 4 \cdot 74 \cdot \frac{80}{100} = 236,8 (\text{gam}).$$

- Khối lượng n-butan : từ (1) $\Rightarrow n_{\text{n-bu tan}} = n_{\text{HCl}} = 4(\text{mol}).$

$$\Rightarrow m_{\text{n-bu tan}} = n_{\text{n-bu tan}} \cdot M \cdot \frac{80}{100} = 4 \cdot 58 \cdot \frac{80}{100} = 290 (\text{gam}).$$

$$4. \text{ Từ (5) : } y_1 = \frac{80}{100} y; \text{ từ (6) : } y_2 = \frac{80}{100} y_1 \Rightarrow y_2 = 0,64y.$$

$$\text{Từ (3) và (4)} \Rightarrow n_{\text{hhC}} = x + y = 4 \cdot \frac{80}{100} = 3,2 (\text{mol}) \quad (*)$$

$$\text{Mặt khác tổng khối lượng của đồng phân có hàm lượng cao ít hơn khối lượng C là } 23,27 \text{ gam : } \Rightarrow (x + y) - (x + 0,64y) = \frac{23,27}{74} = 0,3144 (\text{mol}) \quad (**)$$

$$\text{Ta có hệ : } \begin{cases} x + y = 3,2 (\text{mol}) \\ (x + y) - (x + 0,64y) = 0,3144 (\text{mol}) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 2,327 (\text{mol}) \\ y = 0,873 (\text{mol}) \end{cases}$$

$$\text{Thành phần phần trăm của butanol-2 : } \%(\text{C}_2\text{H}_5\text{CHOHCH}_3) = \frac{2,327}{(2,327 + 0,873)} \cdot 100 = 72,72\%.$$

$$\text{Thành phần phần trăm của butanol-1 : } \%(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}) = \frac{0,873}{(2,327 + 0,873)} \cdot 100 = 27,28\%.$$

5. Khối lượng của 2-clorbutan trong hỗn hợp A :

$$m_{2\text{-clorbutan}} = x \cdot M \cdot \frac{100}{80} = \frac{2,327 \times 92,5 \times 100}{80} = 269,059 \text{ (gam)}.$$

Thành phần phần trăm của 2-clorbutan trong hỗn hợp A :

$$\%_{2\text{-clorbutan}} = \frac{269,059 \cdot 100}{370} = 72,72\%$$

Gọi x là số lần của một nguyên tử H ở carbon bậc II dễ bị thế (bởi clor) hơn một nguyên tử H ở carbon bậc I. Ta có :

$$\frac{4x \cdot 100}{(4x + 1 \cdot 6)} = 72,72\% \Rightarrow x = 3,998 \approx 4 \text{ lần}.$$

Ghi chú : thí sinh có cách giải khác (đúng và hợp lý) đều cho điểm tương ứng.