BÀI TẬP VỀ HỖN HỢP ANCOL - ANĐEHIT - AXIT CACBOXYLIC

A. Lý thuyết và phương pháp giải

Để giải nhanh bài toán hỗn hợp ancol, anđehit, axit cacboxylic dựa vào một số phản ứng đặc trưng của chúng:

1. Đối với ancol

a) Tác dụng với kim loại kiềm tạo khí H₂

$$2R(OH)_x + 2xNa \rightarrow 2R(ONa)_x + xH_2$$

Trong đó x là số nhóm chức ancol

$$\rightarrow$$
 n _{-OH} = 2. n_{H₂}; n_{H₂} = $\frac{x.n_{ancol}}{2}$

b) Đốt cháy ancol (phản ứng oxi hóa hoàn toàn)

Ancol no
$$\rightarrow$$
 $n_{_{H_2O}} > n_{_{CO_2}}$; $n_{ancol} = n_{_{H_2O}}$ - $n_{_{CO_2}}$

c) Phản ứng oxi hóa không hoàn toàn

Ancol + CuO
$$\xrightarrow{t^{\circ}}$$
 anđehit hoặc xeton + Cu + H₂O

$$m_{hoi sau} - m_{hoi truớc} = m_{O trong CuO}$$

2. Đối với anđehit

a) Anđehit no tham gia phản ứng cộng H_2 vào nối đôi và làm mất màu dung dịch brom

$$n_{H_2} = n_{-CHO};$$
 $n_{Br_2} = n_{-CHO}$

Ngoài ra H_2 và Br_2 cũng tham gia phản ứng cộng vào liên kết đôi C=C của gốc hiđrocacbon (nếu có): $n_{H_2} = n_{Br_2} = n_{\pi}$

b) Phản ứng tráng gương

$$n_{Ag} = 2x.n_{\text{ andehit}}$$

Trong đó: x là số nhóm chức -CHO của anđehit.

- Đối với anđehit đơn chức R-CHO (R
$$\neq$$
 H): n $_{anđehit}=\frac{n_{_{Ag}}}{2}$

- Đặc biệt đối với HCHO phản ứng xảy ra như sau :
$$n_{HCHO} = \frac{n_{Ag}}{4}$$

c) Phản ứng đốt cháy của anđehit

- Đốt cháy anđehit no, đơn chức, mạch hở:
$$n_{CO_2} = n_{H_2O}$$

- Đốt cháy anđehit mạch hở có k liên kết
$$\pi$$
 (gồm cả liên kết π ở nhóm chức và gốc hiđrocacbon) trong phân tử: $n_{\rm CO_2} - n_{\rm H_2O} = (k-1).n_{\rm anđehit}$

3) Đối với axit cacboxylic

a) Axit cacboxylic có khả năng phản ứng với kim loại tạo khí \mathbf{H}_2

$$2R(COOH)_x + 2xNa \rightarrow 2R(COONa)_x + xH_2$$

$$n_{-COOH} = 2 n_{H_2}$$

b) Axit cacboxylic có khả năng phản ứng với dung dịch kiềm.

$$R(COOH)_x + xNaOH \rightarrow R(COONa)_x + xH_2O$$

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{-COOH}} = x.n_{\text{axit}}$$
 (Trong đó x là số nhóm chức –COOH)

c) Phản ứng đốt cháy axit cacboxylic.

- Đốt cháy axit cacboxylic no, đơn chức, mạch hở: $n_{CO_2} = n_{H_2O_3}$
- Đốt cháy axit cacboxylic mạch hở có k liên kết π (gồm cả liên kết π ở nhóm chức và gốc hiđrocacbon) trong phân tử: $n_{CO_2} n_{H,O} = (k-1).n$ $_{axit\ cacboxylic}$

d) Phản ứng với muối tạo khí CO2

$$2R(COOH)_x + 2Na_2CO_3 \rightarrow xCO_2$$

 $n_{-COOH} = 2 n_{CO_2}$

$$R(COOH)_x + NaHCO_3 \rightarrow xCO_2$$

 $n_{\text{-COOH}} = n_{\text{CO}_2}$

e) Bài toán có phản ứng este hóa phải tính theo chất có khả năng hết.

2. Vận dụng một số phương pháp giải nhanh

Dồn hỗn hợp về dạng đơn giản

Ví dụ: Hỗn hợp gồm ancol, anđehit, axit cacboxylic ta có thể dồn về

$$\text{g\`om:} \begin{cases} \mathbf{C} \\ \mathbf{H}_2 \\ \mathbf{O} \end{cases}$$

+) Đốt cháy hỗn hợp: $n_C = n_{CO_2}$; $n_{H_2} = n_{H_2O}$

C đốt cháy cần 2 O thành CO₂

H₂ đốt cháy cần 1 O thành H₂O

$$\rightarrow 2.n_C + 1 n_{H_2} = n_O + 2 n_{O_2}$$
 cần dùng

Kết hợp các định luật bảo toàn tính toán theo yêu cầu đề bài.

Chú ý: Dựa vào các dữ kiện về chất đề bài cho (bản chất cấu tạo của từng chất trong hỗn hợp) để dồn hỗn hợp một cách hợp lý sao cho:

- + Tính được số mol các cụm tách ra.
- + Tận dụng được dữ kiện đề bài cho.

B. Ví dụ minh họa

Ví dụ 1: Cho 0,04 mol một hỗn hợp X gồm CH₂=CH-COOH, CH₃COOH và CH₂=CH-CHO phản ứng vừa đủ với dung dịch chứa 6,4 gam brom. Mặt khác, để trung hòa 0,04 mol X cần dùng vừa đủ 40 ml dung dịch NaOH 0,75M. Khối lượng của CH₂=CH-COOH trong X là

Hướng dẫn giải

$$n_{Br_2} = 6.4 : 160 = 0.04 \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaOH}} = 0.04.0,75 = 0.03 \text{ mol}$$

Tổng số mol hỗn hợp:

$$x + y + z = 0.04 \text{ mol } (1)$$

CH₂=CH-COOH và CH₂=CH-CHO phản ứng được với dung dịch brom

$$\rightarrow$$
 x + 2z = 0,04 (2)

NaOH tham gia phản ứng xà phòng hóa với CH₂=CH-COOH, CH₃COOH

$$\rightarrow$$
 x + y = 0,03 (3)

Giải hệ (1), (2), (3) suy ra:
$$\begin{cases} x = 0.02 \\ y = 0.01 \\ z = 0.01 \end{cases}$$

$$\rightarrow$$
 m_{CH₂=CH-COOH} = 0,02.72 = 1,44 gam

Đáp án B

Ví dụ 2: Đốt cháy hoàn toàn 12,88 gam hỗn hợp X gồm 1 axit no, đơn chức, mạch hở và 1 ancol no, đơn chức, mạch hở được 0,54 mol CO_2 và 0,64 mol H_2O . Thực hiện phản ứng este hóa hoàn toàn lượng hỗn hợp trên thì thu được M_2O 0 gam este. Giá trị của M_2O 1 là

D. 11,08 gam

Hướng dẫn giải

Bảo toàn nguyên tố: $n_{C \text{ trong } X} = n_{CO_2} = 0,54 \text{ mol}$; $n_{H_2 \text{ trong } X} = n_{H_2O} = 0,64 \text{ mol}$

$$n_{O\;trong\;X} = m_X - m_C - m_H = 12,88 - 0,54.12 - 0,64.2 = 5,12\;mol \\ \rightarrow n_{O\;trong\;X} = 0,32\;mol \\$$

Dồn hỗn hợp X về :
$$\begin{cases} C & 0,54 \text{ mol} \\ H_2 & 0,64 \text{ mol} \\ O & 0,32 \text{ mol} \end{cases}$$

$$\begin{cases} n_{\text{ancol}} = 0,64 - 0,54 = 0,1 \text{ mol} \\ n_{\text{axit}} = \frac{n_{\text{O}} - n_{\text{O(ancol)}}}{2} = \frac{0,32 - 0,1}{2} = 0,11 \text{ mol} \end{cases}$$

Đặt số cacbon trong ancol và axit lần lượt là n, m

Bảo toàn nguyên tố C: 0,1.n + 0,11.m = 0,54

$$\rightarrow$$
 n = 1; m = 4 thỏa mãn

$$\rightarrow \begin{cases} \text{CH}_3\text{OH } 0,1 \text{ (mol)} \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{COOH } 0,11 \text{(mol)} \end{cases} \rightarrow \text{este } \text{C}_3\text{H}_7\text{COOCH}_3 \text{ 0,1 mol}$$

$$\rightarrow$$
 m_{C₃H₇COOCH₃} = 0,1.102 = 10,2 gam

Đáp án A

C. Bài tập tự luyện

Câu 1: Cho hỗn hợp X gồm ancol metylic và hai axit cacboxylic (no, đơn chức, kế tiếp nhau trong dãy đồng đẳng) tác dụng hết với Na, giải phóng ra 6,72 lít khí H₂ (đktc). Nếu đun nóng hỗn hợp X (có H₂SO₄ đặc làm xúc tác) thì các chất trong hỗn hợp phản ứng vừa đủ với nhau tạo thành 25 gam hỗn hợp este (giả thiết phản ứng este hoá đạt hiệu suất 100%). Hai axit trong hỗn hợp X là

B. HCOOH và CH₃COOH

C. C₂H₅COOH và C₃H₇COOH

D. C₃H₇COOH và C₄H₉COOH

Hướng dẫn giải

$$n_{H_2} = 6,72 : 22,4 = 0,3 \text{ mol}$$

$$n_{-OH} + n_{-COOH} = 2$$
. n_{H_2}

$$\rightarrow$$
 n_{ancol} + n_{axit} = 2.0,3 = 0,6 mol

Các chất trong hỗn hợp phản ứng vừa đủ với nhau \rightarrow n_{acol} = n_{axit} = 0,3 mol Đặt công thức chung của este tạo thành là RCOOCH₃

$$\rightarrow M_{\text{este}} = \frac{m_{\text{este}}}{n_{\text{este}}} = \frac{25}{0.3} = 83.33$$

$$\rightarrow$$
 M_R = 24,33 \rightarrow 15 (-CH₃) < 24,33 < 29 (-C₂H₅)

→ Hai axit là: CH₃COOH và C₂H₅COOH

Đáp án A

Câu 2: Cho 4,6 gam một ancol no , đơn chức phản ứng với CuO nung nóng thu được 6,2 gam hỗn hợp X gồm anđehit, nước và ancol dư. Cho toàn bộ lượng hỗn hợp X phản ứng hoàn toàn với lượng dư dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3 đun nóng, thu được m gam Ag. Giá trị của m là

A. 10.8

B. 21,6

C. 43.2

D. 16,2

Hướng dẫn giải

Ancol + CuO \rightarrow anđehit + H₂O + Cu

$$n_{O \text{ (trong CuO)}} = n_{andehit} = n_{ancol phån \text{ úrng}} = n_{H_2O} = \frac{6,2-4,6}{16} = 0,1 \text{ mol}$$

Đặt phân tử khối của ancol là M (g/mol)

$$\rightarrow$$
 M.($\frac{4,6}{M}$ - 0,1) + (M - 2).0,1 + 18.0,1 = 6,2

$$\rightarrow$$
 M = 32 (g/mol) \rightarrow ancol là CH₃OH

Anđehit là HCHO

$$\rightarrow$$
 n_{Ag} = 4n_{HCHO} = 0,4 mol

$$\rightarrow$$
 m_{Ag} = 0,4.108 = 43,2 gam

Đáp án C

Câu 3: Một hỗn hợp đẳng mol gồm một axit cacboxylic no đơn chức và một ancol no đơn chức. Chia hỗn hợp làm hai phần bằng nhau. Phần 1 đem đốt cháy thu được 0,2 mol CO₂ và 0,25 mol H₂O. Phần 2 đem thực hiện phản ứng este hóa, phản ứng xong đem loại nước rồi đốt cháy thu được 0,2 mol CO₂ và 0,22 mol H₂O. Hiệu suất của phản ứng este hóa là

A. 40%

B. 45%

C. 50%

D. 60%

Hướng dẫn giải

Phần 1:
$$n_{ancol} = n_{H_2O} - n_{CO_2} = 0.25 - 0.2 = 0.05 \text{ mol}$$

Phần 2: Lượng nước loại đi chính là số mol este tạo thành

$$n_{\text{este}} = 0.25 - 0.22 = 0.03 \text{ mol}$$

$$\rightarrow H\% = \frac{0.03}{0.05}.100 = 60\%$$

Đáp án D

Câu 4: Oxi hóa m gam ancol đơn chức X, thu được hỗn hợp Y gồm axit cacboxylic, nước và ancol dư. Chia Y làm hai phần bằng nhau. Phần một phản ứng hoàn toàn với dung dịch KHCO₃ dư, thu được 2,24 lít khí CO₂ (đktc). Phần hai phản ứng với Na vừa đủ, thu được 3,36 lít khí H₂ (đktc) và 19 gam chất rắn khan. Tên của X là

A. propan-1-ol

B. etanol

C. metanol

D. propan-2-ol

Hướng dẫn giải

Phần 1: $n_{\text{-COOH}} = n_{\text{CO}_2} = n_{\text{axit}} = 0,1 \text{ mol}$

Phần 2: $n_{\text{-COOH}} + n_{\text{-OH}} + n_{\text{H}_2\text{O}} = 2$. $n_{\text{H}_2} = 2.0,15 = 0,3 \text{ mol}$

Chất rắn khan còn lại là: RCH2ONa 0,1 mol; NaOH 0,1 mol; RCOONa 0,1 mol

$$\rightarrow$$
 (R + 53).0,1 + 40.0,1 + (R + 67).0,1 = 19

$$\rightarrow$$
 R = 15 (-CH₃)

 \rightarrow X là CH₃CH₂OH (etanol)

Đáp án B

Câu 5: Hỗn hợp X gồm C₂H₄(OH)₂, (COOH)₂, C₃H₅(OH)₃, CH₂(OH)COOH. Đốt cháy m gam X thu được 0,395 mol CO₂ và 0,395 mol H₂O. Biết m gam X phản ứng vừa đủ với 0,185 mol NaOH. Giá trị m là

A. 11,45

B. 17,37

C. 14,41

D. 14,81

Hướng dẫn giải

Dồn hỗn hợp X về
$$\begin{cases} \text{COO} \\ \text{CO} \\ \text{H}_2 \end{cases}$$

Trong đó $n_{COO} = n_{NaOH} = 0,185 \text{ mol}$

Bảo toàn nguyên tố C: $n_{CO} = n_{CO_2} - n_{COO} = 0,395 - 0,185 = 0,21 \text{ mol}$

$$n_{H_2} = n_{H_2O} = 0.395 \text{ mol}$$

Bảo toàn khối lượng: $m_X = m_{COO} + m_{CO} + m_{H_2} = 0,185.44 + 0,21.28 + 0,395.2 = 14,81$ gam

Đáp án D

Đáp án

Câu 6: Hỗn hợp X gồm $C_nH_{2n-1}CHO$; $C_nH_{2n-2}(CHO)_2$; $C_nH_{2n-2}(COOH)_2$;

 $C_nH_{2n-3}(CHO)(COOH)_2$. Cho m gam hỗn hợp X tác dụng với dung dịch $AgNO_3/NH_3$ dư thu được 56,16 gam Ag. Trung hòa m gam hỗn hợp X cần dùng 30 gam dung dịch hỗn hợp NaOH 12% và KOH 5,6%. Đốt m gam hỗn hợp X cần dùng (m + 7,29) gam O_2 . Giá trị **gần nhất** của m là

A. 19,84

B. 20,16

C. 19,02

D. 20,24

Hướng dẫn giải

Dồn hỗn hợp X về
$$\begin{cases} COO \\ CO \\ CH_2 \end{cases}$$

Trong đó
$$n_{COO} = n_{NaOH} + n_{KOH} = \frac{12.30}{100.40} + \frac{5,6.30}{100.56} = 0,09 + 0,03 = 0,12 \text{ mol}$$

Không có HCHO nên
$$n_{CO} = \frac{n_{Ag}}{2} = \frac{56,16}{108.2} = 0,26 \text{ mol}$$

COO đốt cháy thành CO₂

CO đốt cháy cần một O thành CO₂

CH₂ đốt cháy cần một O thành H₂O và hai O thành CO₂

$$\rightarrow 2\,n_{_{\mathrm{O}_2}}$$
 cần dùng = $1n_{\mathrm{CO}}+$ 3. $n_{_{\mathrm{CH}_2}}$

$$\rightarrow 2. \frac{m+7,29}{32} = 0.26 + 3. \ n_{CH_2}$$

$$\rightarrow n_{CH_2} = \frac{1}{3} \cdot (\frac{m+7,29}{16} - 0,26)$$

$$\rightarrow$$
 m = m_{COO} + m_{CO} + m_{CH₂} = 0,12.44 + 0,26.28 + 14. $\frac{1}{3}$.($\frac{m+7,29}{16}$ - 0,26)

$$\rightarrow$$
 m = 19,02 gam

Đáp án C

Câu 7: Hỗn hợp X gồm nhiều ancol, anđehit và axit đều mạch hở. Cho NaOH dư vào m gam X thấy có 0,2 mol NaOH phản ứng. Nếu cho Na dư vào m gam X thì thấy có 12,32 lít khí H₂ (đktc) bay ra. Cho m gam X vào dung dịch AgNO₃/NH₃ dư thấy có 43,2 gam kết tủa xuất hiện. Mặt khác, đốt cháy hoàn toàn m gam X thu được 57,2 gam CO₂. Biết các phản ứng xảy ra hoàn toàn, tổng số mol các ancol trong X là 0,4 mol, trong X không chứa HCHO và HCOOH. Giá trị đúng của m **gần nhất** với :

R. 41

C. 42

D. 43

Hướng dẫn giải

$$n_{\text{-COOH}} = n_{\text{NaOH}} = 0.2 \text{ mol}$$

$$n_{\text{-OH}} + n_{\text{-COOH}} = 2$$
. $n_{\text{H}_2} = 2 \cdot \frac{12,32}{22,4} = 1,1 \text{ mol} \rightarrow n_{\text{-OH}} = 0,9 \text{ mol}$

 n_{Ag} = 0,4 mol \rightarrow n_{-CHO} = 0,2 mol (vì không chứa HCHO và HCOOH) n_{CO_2} = 1,3 mol

Nhận thấy $n_{CO_2} = n_{-COOH} + n_{-CHO} + n_{C-OH}$ nên ngoài các nhóm COOH, CHO, C-OH thì X không còn gốc nào khác

$$\rightarrow$$
 X gồm (COOH)₂ 0,1 mol; (CHO₂)₂ 0,1 mol

Ancol có $n_C = n_O = 0.9$

$$\rightarrow$$
 ancol có dạng $C_nH_{2n+2}O_n$ 0,4 mol với $n = \frac{0.9}{0.4} = 2,25$

$$\rightarrow$$
 m_X = 0,1.90 + 0,1.58 + 0,4.(30.2,25 + 2) = 42,6

Đáp án D

Câu 8: Hỗn hợp X gồm CH₃CHO; OHC-CHO; OHC-CH₂-CHO; OH-CH₂-CH₂-OH; OHC-CH(OH)-CH(OH)-CHO. Cho 0,5 mol X tác dụng với dung dịch AgNO₃/NH₃ dư thu được 151,2 gam Ag mặt khác hiđro hóa hoàn toàn 0,5 mol X rồi cho toàn bộ sản phẩm tác dụng với K dư thu được 12,32 lít khí (đktc). Nếu đốt cháy hoàn toàn m gam X cần vừa đủ 58,24 lít O₂ (đktc) và thu được 114,4 gam CO₂. Giá trị của m là

Hướng dẫn giải

Nếu đốt m gam X: $n_{CO_2} = 2,6 \text{ mol}; n_{O_2} = 2,6 \text{ mol}$

$$\frac{n_{\rm C}}{n_{\rm O_2}} = \frac{n_{\rm CO_2}}{n_{\rm O_2}} = \frac{2.6}{2.6} = 1$$

Xét trong 0,5 mol X: $n_{\text{-CHO}} = \frac{n_{\text{Ag}}}{2} = 0,7 \text{ mol}$

Hiđro hóa hoàn toàn \rightarrow n_{-CHO} + n_{-OH} = 2. n_{H₂} = 2. $\frac{12,32}{22,4}$ = 1,1 mol

$$\rightarrow$$
 n_{-OH} = 1,1 - 0,7 = 0,4 mol

Dồn hỗn hợp X về:
$$\begin{cases} \text{CO} & 0.7 \\ \text{O} & 0.4 \\ \text{H}_2 & 0.5 \\ \text{CH}_2 & a \end{cases}$$

Trong đó: $n_{CO} = n_{-CHO} = 0.7 \text{ mol}$; $n_{O} = n_{-OH} = 0.4 \text{ mol}$

$$n_{H_2} = n_X = 0.5 \text{ mol}$$

Đốt cháy $X \to 0.7 + 0.5 + 3a = 0.4 + 2$. n_{O_2} cần dùng

$$\rightarrow$$
 n_{O_2} cần dùng = 0,4 + 1,5a

$$\rightarrow \frac{n_C}{n_{O_2}} = \frac{0.7 + a}{0.4 + 1.5a} = 1 \rightarrow a = 0.6.$$

 \rightarrow $n_{\rm CO_2~trong~0,5~mol}$ = 0,7 + 0,6 = 1,3 bằng một nửa lượng CO₂ tạo thành khi đốt cháy m gam X

$$\rightarrow$$
 m = 2.(0,7.28 + 0,4.16 + 2.0,5 + 14.0,6) = 70,8 gam

Đáp án D

Câu 9: Đốt cháy m gam hỗn hợp X gồm metanol, etanol, glixerol và sobitol cần vừa đủ 0,51 mol O₂, sau phản ứng thu được 0,56 mol H₂O. Mặt khác cho 0,4 mol hỗn hợp X tác dụng với Na dư thu được 0,425 mol H₂. Phần trăm khối lượng của C₂H₅OH trong X là

Hướng dẫn giải

Xét 0,5 mol hỗn hợp X: $n_{-OH} = n_{O \text{ (trong X)}} = 2$. $n_{H_2} = 0.85 \text{ mol}$

$$\frac{n_{X}}{n_{O}} = \frac{0.4}{0.85}$$

Xét trong m gam X:

Dồn hỗn hợp về
$$\begin{cases} C & a \\ H_2 & 0.56 \\ O & b \end{cases}$$
 Trong đó $n_{H_2} = n_{H_2O} = 0.56$ mol

Đốt cháy X:
$$2n_C + n_{H_2} = n_O + 2. n_{O_2}$$
 cần dùng

$$\rightarrow 2a + 0.56 = b + 2.0.51$$

$$\rightarrow$$
 2a – b = 0,46 (1)

X gồm các ancol no \rightarrow $n_X = n_{H,O} - n_{CO_2} = 0.56 - a$

$$\rightarrow \frac{n_X}{n_0} = \frac{0.4}{0.85} = \frac{0.56 - a}{b} \rightarrow 17a + 8b = 9.52 (2)$$

$$T\dot{u}(1) \ v\dot{a}(2) \rightarrow a = 0.4; \ b = 0.34 \ mol$$

Trừ etanol, các ancol trong X đều có số C bằng số O

$$\rightarrow n_{etanol} = n_C - n_O = 0.4 - 0.34 = 0.06 \text{ mol}$$

$$m_X = 0.4.12 + 0.56.2 + 0.34.16 = 11.36$$
 gam

$$\rightarrow$$
% $m_{\text{etanol}} = \frac{0.06.46}{11.36}.100 = 24.30\%$

Đáp án C

Câu 10: Một hỗn hợp Y gồm CH₃OH, CH₃COOH, C₆H₅OH tác dụng vừa đủ với Na sinh ra 672 ml khí và hỗn hợp rắn X. Nếu đốt cháy hết Y thu được 4,032 lít CO₂. Nếu đốt cháy hết X được Na₂CO₃ và số mol CO₂ tạo ra là?

D. 0,15

Hướng dẫn giải

$$n_{H_2} = 0.03 \text{ mol}$$

$$\rightarrow$$
 n_{-OH} = n_{Na} = 2. n_{H₂} = 0,06 mol

$$n_{C \text{ trong Y}} = n_{CO_2} = 4,032 : 22,4 = 0,18 \text{ mol}$$

$$n_{Na_2CO_3} = n_{C(trong\ Na_2CO_3)} = \frac{1}{2}n_{Na} = 0,03\ mol$$

$$\rightarrow$$
 $n_{\rm CO_2}$ = $n_{C~trong~Y}$ - $n_{C~(trong~Na_2CO_3~)}$ = 0,18 – 0,03 = 0,15 mol

Đáp án D