IV. ANKAĐIEN (ĐIOLEFIN)

IV.1. Định nghĩa

Ankađien là một loại hiđrocacbon mà trong phân tử có chứa **hai liên kết đôi C=C mạch hở**. (**di** = hai, **en** = nối đôi)

IV.2. Công thức tổng quát

$\boxed{C_nH_{2n-2}}$

$n \geq 3$ tổng quát
$n \geq 4$ nếu là ankađien liên hợp (luân hợp, tiếp cách), trong đó hai liên kết đôi C=C cách nhau bởi một liên kết đơn C-C, C=C-C=C

Ank**an** ⟶ Ank**ađien** (có thêm số chỉ vị trí của hai liên đôi C=C, đặt ở phía trước hoặc phía sau, được đánh số nhỏ. Mạch chính là mạch cacbon có chứa hai liên kết đôi C=C, dài nhất và mang nhiều nhóm thế hơn)

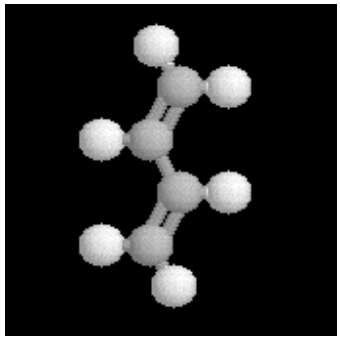
Một số ankađien có tên thông thường, nên thuộc lòng.

Thí dụ:

$CH_2=C=CH_2$ Propađien
(C_3H_4) **Alen**

$\overset{4}{C}H_3-\overset{3}{C}H=\overset{2}{C}=\overset{1}{C}H_2$ 1,2- Butađien
(C_4H_6) Butađien-1,2

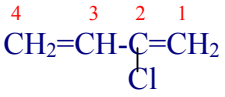
$\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}H=\overset{4}{C}H_2$ 1,3- Butađien
(C_4H_6) **Butađien-1,3**
Đivinyl



$\overset{4}{C}H_2=\overset{3}{C}H-\overset{2}{C}(CH_3)=\overset{1}{C}H_2$ 2- Metyl-1,3-butađien
2- Metylbutađen-1,3
(C_5H_8) **Isopren**

$\overset{5}{C}H_3-\overset{4}{C}(CH_3)=\overset{3}{C}(CH_3)-\overset{2}{C}H=\overset{1}{C}H_2$ 3, 4- Đimetyl-1,3-pentađien
(C_7H_{12}) 3,4-Đimetylpentađien-1,3

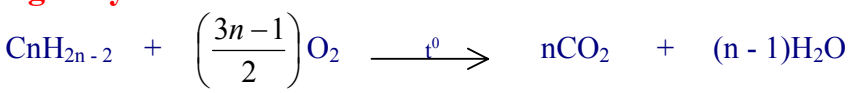
$\overset{1}{C}H_2=\overset{2}{C}(CH_3)-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}(CH_2-CH_3)-\overset{6}{C}H_3-\overset{7}{C}H-CH_2-CH_2-CH_3$ $(C_{14}H_{26})$ 2,4-Đimetyl-4-etyl-5-n-propyl heptađien-1,5



2-Clo-1,3-butađien ; 2-Clobutađien-1,3
Cloropren

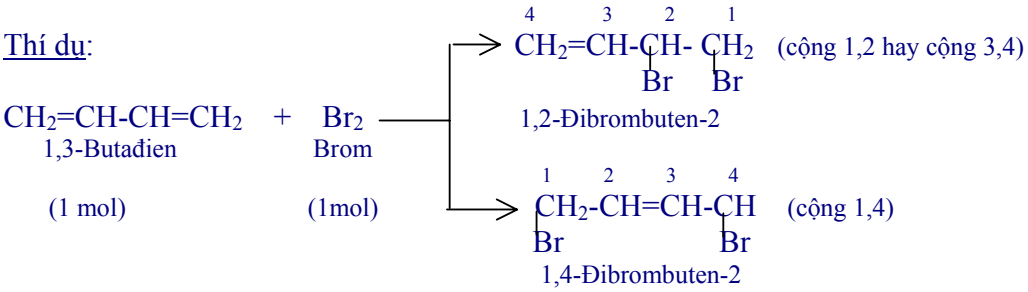
IV.4. Tính chất hóa học

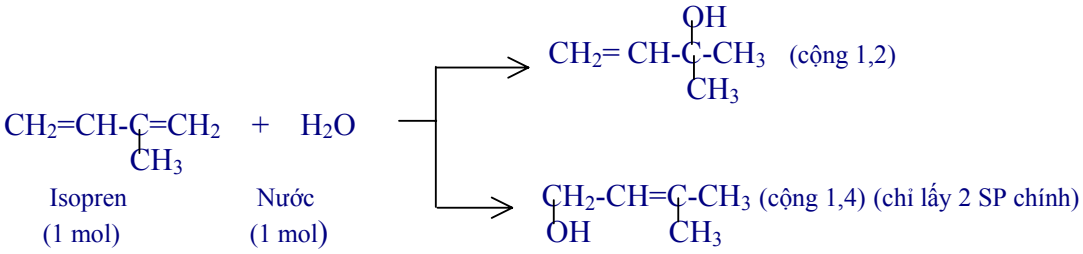
IV.4.1. Phản ứng cháy

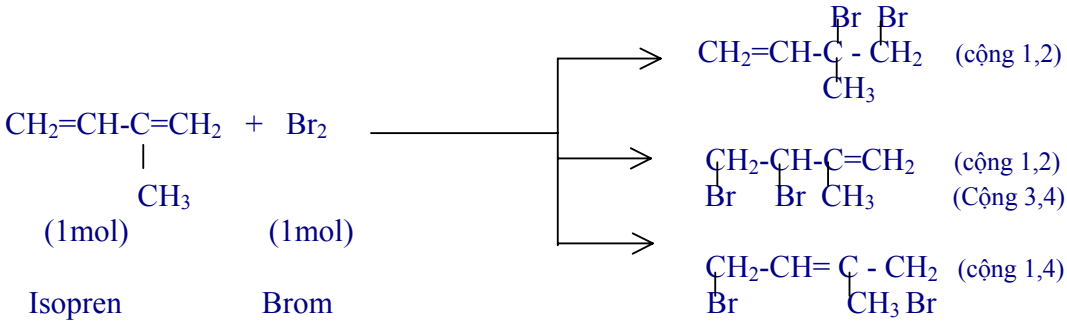


IV.4.2. Phản ứng cộng

Các tính chất hóa học của ankađien **cơ bản giống như của anken**. Cụ thể, ankađien cũng cho được phản ứng cộng hiđro H_2, phản ứng cộng halogen X_2, phản ứng cộng nước H_2O, phản ứng cộng HX, phản ứng trùng hợp, phản ứng bị oxi hóa bởi dung dịch $KMnO_4$ ... giống như anken. Riêng với loại **ankađien liên hợp** (luân hợp, tiếp cách, trong đó hai liên kết đôi C=C cách nhau bởi liên kết đơn C-C, C=C-C=C), khi cộng X_2, cộng H_2O, cộng HX, theo tỉ lệ mol 1 : 1, thì ngoài sản phẩm cộng bình thường (cộng 1,2 hay cộng 3,4), còn có **sản phẩm cộng đặc biệt (cộng 1,4)**. Nguyên nhân của sản phẩm cộng 1,4 là do sự linh động của điện tử pi (π) có trong ankađien liên hợp.







Chú ý là khi tác chất Br_2 có dư thì chỉ có một sản phẩm cộng, đó là brom cộng vào tất cả các nối đôi hay cộng theo tỉ lệ mol $n_{\text{ankađien liên hợp}} : n_{Br_2} = 1:2$

Thí dụ:

$$\underset{(1\ mol)}{CH_2=CH-CH=CH_2} + \underset{(2\ mol)}{2Br_2} \longrightarrow CH_2(Br)-CH(Br)-CH(Br)-CH_2(Br)$$

IV.5. Ứng dụng

Ankađien liên hợp, cũng như các dẫn xuất của chúng, được dùng để **điều chế cao su nhân tạo**. Vì sản phẩm trùng hợp và đồng trùng hợp của chúng có tính đàn hồi giống như cao su tự nhiên.

IV.5.1. Từ butađien-1,3 điều chế được **cao su Buna**, cao su **Buna-S**, cao su **Buna-N**

$$\underset{\text{Butađien-1,3}}{nCH_2=CH-CH=CH_2} \xrightarrow{TH,\ Na} \underset{\text{Cao su buna}}{(-CH_2-CH=CH-CH_2-)_n}$$

$$\underset{\text{Butađien-1,3}}{nCH_2=CH-CH=CH_2} + \underset{\text{Stiren}}{nC_6H_5-CH=CH_2} \xrightarrow{ĐTH,\ Na} \underset{\text{Cao su buna-S}}{(-CH_2-CH=CH-CH_2-CH(C_6H_5)-CH_2-)_n}$$

$$\underset{\text{Butađien-1,3}}{nCH_2=CH-CH=CH_2} + \underset{\text{Nitrinacrilic Acrilonitrin}}{nCH_2=CH-CN} \xrightarrow{ĐTH,\ Na} \underset{\text{Cao su buna-N}}{(-CH_2-CH=CH-CH_2-CH(CN)-CH_2-)_n}$$

IV.5.2. Từ isopren điều chế được **cao su isopren**

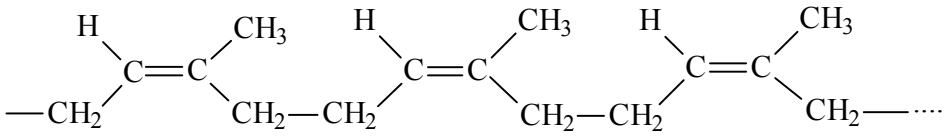
$$\underset{\text{Isopren}}{nCH_2=C(CH_3)-CH=CH_2} \xrightarrow{TH,\ Na} \underset{\text{Cao su isopren}}{(-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-)_n}$$

IV.5.3. Từ cloropren điều chế được **cao su clopropen**

$$\underset{\text{Clopropren}}{nCH_2=CH-C(Cl)=CH_2} \xrightarrow{TH,\ Na} \underset{\text{Cao su clopropren}}{(-CH_2-CH=C(Cl)-CH_2-)_n}$$

Lưu ý

L.1. **Cao su tự nhiên** là **nhựa (mủ) của cây cao su** (caoutchouc, tiếng Pháp), cây heveaở Brazil. Cao su tự nhiên là **polime của isopren**, có cấu tạo lập thể điều hòa, dạng cis, các nhóm metylen ($-CH_2-$) đều nằm cùng một bên mặt phẳng nối đôi.

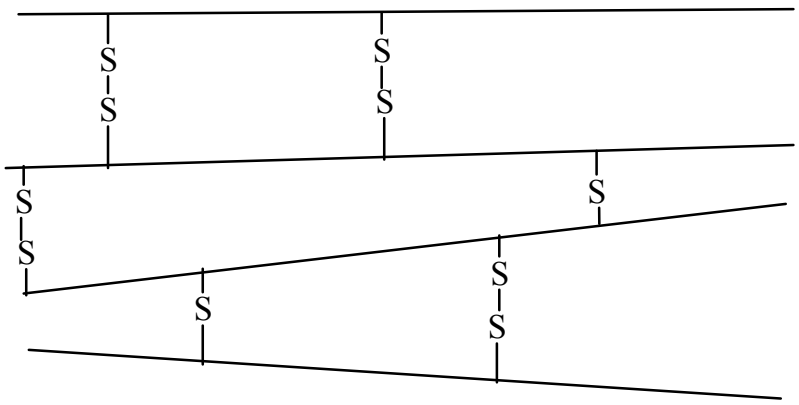


Các tính chất quan trọng của cao su là: tính **đàn hồi**, **không thấm nước**, **không thấm khí.**.. Sở dĩ cao su có tính đàn hồi vì mạch cacbon có cơ cấu góc và có sự quay tự do quanh liên kết đơn (liên kết σ), nên ứng với một cấu tạo có thể có nhiều cấu trạng (cấu dạng) khác nhau. Trạng thái bình thường của cao su là ứng với cấu trạng bền nhất của nó. Dưới tác dụng của lực bên ngoài, thì cao su chuyển thành cấu trạng khác, nhưng không bền, nên khi lực ngoài không tác dụng nữa, thì cao su trở về cấu trạng cũ bền hơn và do đó nó có tính đàn hồi.

L.2. **Tính đàn hồi** của một chất là tính **biến dạng** được của chất đó dưới tác dụng của lực bên ngoài (ngoại lực) và khi lực ngoài không tác dụng nữa thì nó **trở về hình dạng cũ**.

L.3. **Tính dẻo** của một chất là tính **biến dạng** của một vật dưới tác dụng của lực ngoài, nhưng khi lực ngoài không tác dụng nữa thì vật đó vẫn **giữ nguyên hình dạng đã bị biến đổi**.

L.4. **Sự lưu hóa cao su** là quá trình **chế hóa cao su với lưu huỳnh** nhằm tạo ra cao su lưu hóa có chất lượng tốt hơn. Cụ thể cao su lưu hóa giữ được tính đàn hồi trong khoảng nhiệt độ rộng hơn, ít bị mài mòn dưới sự tác dụng của ma sát hơn, ít bị hòa tan trong dung môi hữu cơ hơn,.... Bản chất của sự lưu hóa cao su là lưu huỳnh cho vào tạo các cầu nối đisunfua (disulfur, -S-S-) hay sunfua (sulfur, -S-) liên kết các mạch đại phân tử cao su lại với nhau (nơi cacbon mang nối đôi) tạo ra cao su lưu hóa có mạng không gian ba chiều. Tuy nhiên nếu dùng khá nhiều lưu huỳnh thì sẽ tạo thành một khối rắn cứng, không còn đàn hồi được.



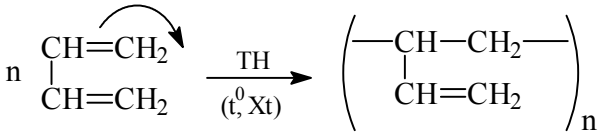
Các đại phân tử cao su liên kết với nhau bằng các cầu nối đisufua và sunfua tạo thành cao su lưu hóa

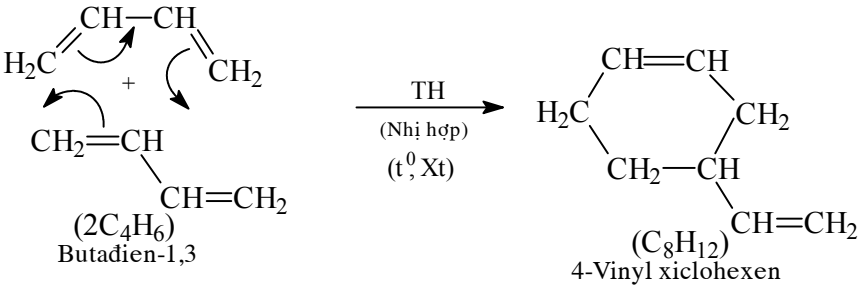
L.5. **Phản ứng đồng trùng hợp** là phản ứng trong đó các phân tử của ít nhất **hai chất khác nhau** kết hợp lại để tạo ra chất có khối lượng phân tử lớn hơn. Chất có khối lượng phân tử lớn (sản phẩm đồng trùng hợp) được lặp đi, lặp lại bởi các đơn vị

mắt xích giống nhau. Số đơn vị mắt xích có trong một phân tử sản phẩm đồng trùng hợp được gọi là *hệ số đồng trùng hợp*.

$$nA + nB \xrightarrow{\text{ĐTH}} (AB)_n$$ n: hệ số đồng trùng hợp

L.6. Khi trùng hợp 1,3-butađien để tạo cao su buna, có thể còn các sản phẩm phụ như sau:





Bài tập 29

Khi trùng hợp butađien-1,3, ngoài cao su buna, người ta còn thu được một polime khác (A) và một sản phụ (B).

a. Viết phản ứng tạo cao su Buna và A.
b. Xác định CTCT của B. Biết rằng khi hiđro hóa B thì thu được etylxiclohexan.

(Bộ đề TSĐH môn Hóa)

Bài tập 29'

Khi trùng hợp isopren để tạo cao su isopren, ngoài cao su isopren, người ta còn thu được hai polime nữa và một chất X.

a. Viết phản ứng tạo cao su isopren và hai polime trên.
b. Xác định CTCT của X, biết rằng khi hiđro hóa X thì thu được chất 1-metyl-3-isopropylxiclohexan.

Bài tập 29''

Khi trùng hợp cloropren để tạo cao su cloropren, người ta còn thu được hai polime nữa và một chất Y. Hiđro hóa hoàn toàn Y, thu được 1-clo-3-(1-cloetyl)xiclohexan.

a. Viết các phản ứng tạo các polime.
b. Xác định CTCT của Y.

IV. 6. Điều chế (Chủ yếu là điều chế butađien-1,3 và isopren)

IV.6.1. Rượu etylic ⟶ Butađien-1,3

Vừa đehiđrat hóa vừa đehiđro hóa rượu etylic, thu được butađien-1,3

$$2CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow[(Al_2O_3,\ 450^0C)]{t^0,\ xt} CH_2{=}CH\text{-}CH{=}CH_2 + 2H_2O + H_2$$

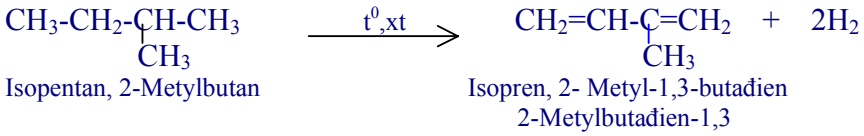
IV.6.2. n-Butan ⟶ Butađien-1,3

Đehiđro hóa n-butan, thu được butađien-1,3.

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

IV.6.3. Isopentan ⟶ Isopren

Đehiđro hóa isopentan, thu được isopren.

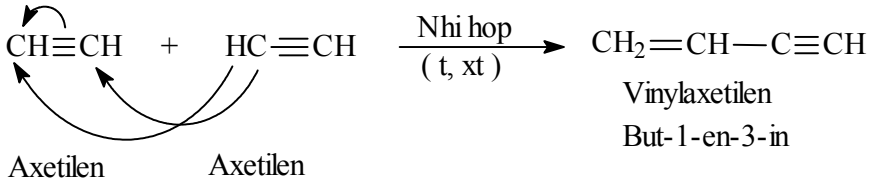


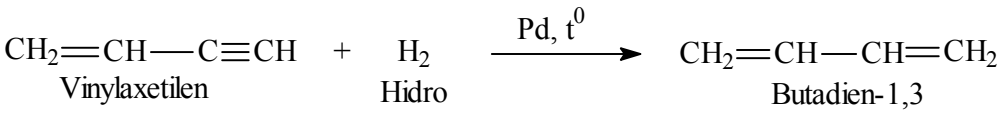
Isopentan, 2-Metylbutan

Isopren, 2- Metyl-1,3-butađien
2-Metylbutađien-1,3

IV.6.4. Axetilen ⟶ Butađien-1,3

Axetilen ⟶ Vinylaxetilen ⟶ 1,3-Butađien

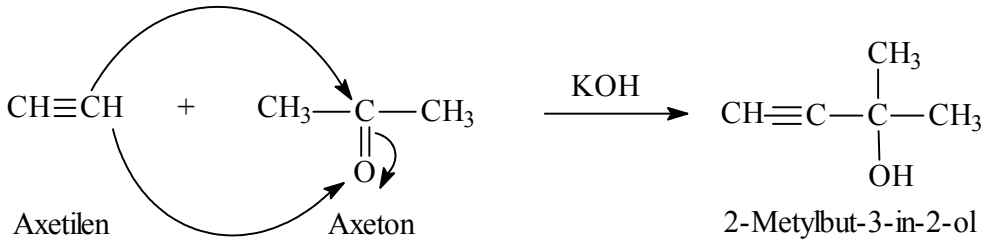


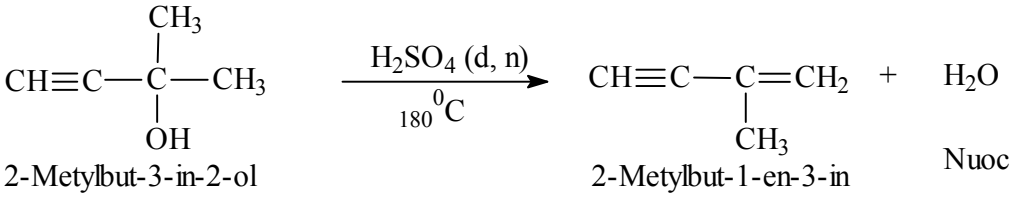


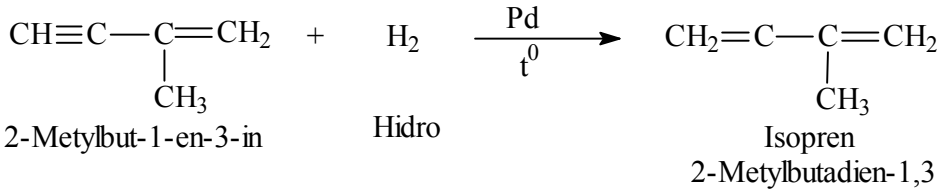
IV.6.5. Axetilen ⟶ Isopren

Axetilen hòa tan được trong dung môi axeton (aceton). Trong dung dịch thu được thì axetilen là chất tan (không có phản ứng). Tuy nhiên, trong môi trường **bazơ mạnh**,

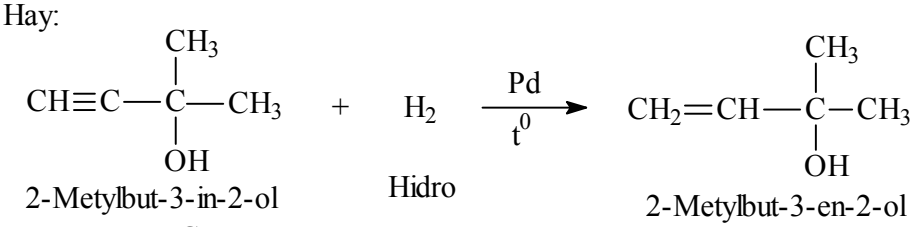
axetilen sẽ tham gia phản ứng cộng vào nhóm cacbonyl của axeton. Phản ứng này gọi là **phản ứng Favorski**, được dùng để điều chế isopren trong phòng thí nghiệm.

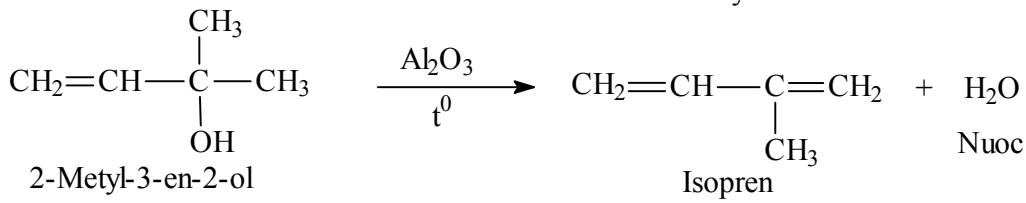






Hay:





Bài tập 30

Cao su nhân tạo đầu tiên được điều chế vào năm 1932 bởi Lebedev, người Nga. Cao su này được điều chế từ khoai tây theo sơ đồ:

Khoai tây ⟶ Tinh bột ⟶ Glucozơ ⟶ Rượu etylic ⟶ Butađien-1,3 ⟶ Cao su Buna.

a. Viết các phương trình phản ứng (nếu có).
b. Hãy viết các phương trình phản ứng điều chế các loại cao su: Buna, Buna-S, Buna- N, Cloropren, Isopren từ tinh bột hoặc từ xenlulozơ (cellulose). Có sẵn stiren.

Bài tập 30'
Từ dầu mỏ khai thác được, người ta lấy các ankan và từ đó có thể điều chế các loại cao su nhân tạo: Buna, Isopren, Clopren, Buna-S, Buna-N. Viết phương trình các phản ứng xảy ra. Các chất vô cơ, xúc tác coi như có sẵn.

Bài tập 31
Từ đá vôi, than đá, viết các phương trình phản ứng điều chế các loại cao su nhân tạo: Buna, Buna-S, Buna-N, Cloropren, Isopren.

Bài tập 31'
Nhôm cacbua được tạo ra do nhôm oxit tác dụng với cacbon ở nhiệt độ cao. Nhôm cacbua cũng được tạo ra do nhôm tác dụng với cacbon ở nhiệt độ cao. Từ nhôm, than và các chất vô cơ khác, hãy viết phương trình phản ứng điều chế các loại cao su nhân tạo: Buna, Buna-S, Buna-N, Cloropren và Isopren.

Bài tập 32
Từ khí thiên nhiên, viết các phản ứng tạo các loại cao su nhân tạo: Buna, Buna-S, Buna-N, Cloropren, Isopren. Các chất vô cơ, xúc tác có sẵn. Cho biết stiren có thể được điều chế theo như sau: Benzen tác dụng etyl clorua có xúc tác $AlCl_3$, tạo etyl benzen (phản ứng Friedel- Crafts). Đehiđro hóa etyl benzen, thu được stiren.

Bài tập 32'
Axetilen tác dụng axeton trong môi trường bazơ, từ đó có thể điều chế cao su isopren; Axetilen tác dụng axit xianhiđric (acid cianhidric, HCN), điều chế được nitrinacrilic; Vinylaxetilen tác dụng hiđroclorua có thể điều chế cloproren;... Viết các phương trình phản ứng điều chế các loại cao su nhân tạo: Buna, Buna-S, Buna-S, Cloropren, Isopren.

Bài tập 33
Đốt cháy 10 cm^3 hỗn hợp hơi hai ankađien liên hợp A, B kế cận nhau (B đứng sau A trong dãy đồng đẳng), thu được 44 cm^3 CO_2.
a. Xác định A, B và gọi tên A, B biết rằng mạch cacbon dài nhất của A, B bằng nhau.
b. Tính tỉ khối của hỗn hợp hơi A, B.
c. B tác dụng HCl theo tỉ lệ mol 1 : 1, trên lý thuyết, sẽ có tối đa bao nhiêu sản phẩm? Trong thực tế, người ta thu được hai sản phẩm C và D. Xác định C, D. Giải thích.

Thể tích các khí, hơi đo trong cùng điều kiện về nhiệt độ và áp suất.
(C = 12; H = 1)
ĐS: a. C_4H_6; C_5H_8 b. 2,055

Bài tập 33'
5,56 gam hỗn hợp A gồm hai chất X, Y là hai ankađien liên hợp. Khối lượng phân tử của Y lớn hơn X là 14 đvC. Đốt cháy hoàn toàn 5,56 gam hỗn hợp A cần dùng 63,84 lít không khí (đktc).
a. Xác định CTPT của X, Y.
b. Xác định CTCT của X, Y và đọc tên X, Y. Cho biết mạch cacbon dài nhất trong X, Y bằng nhau. Tính phần trăm khối lượng mỗi chất trong hỗn hợp A.

c. Với hai thể tích bằng nhau giữa hỗn hợp hơi A và không khí thì hỗn hợp A nặng hay nhẹ hơn không khí bao nhiêu lần?

d. Nếu cho Y tác dụng với H_2O theo tỉ lệ số mol là 1 : 1 thì trên nguyên tắc có thể thu được bao nhiêu sản phẩm? Trong đó có hai sản phẩm chiếm tỉ lệ cao nhất. Viết tất cả các phản ứng xảy ra. Giải thích sự hiện diện của hai sản phẩm chính.
Không khí gồm 20% O_2 và 80% N_2 theo thể tích.

(C = 12; H = 1; N = 14; O = 16)

ĐS: b. 38,85% C_4H_6; 61,15% C_5H_8 c. 2,145 lần ($\overline{M_{KK}} = 28,8$)

Bài tập 34

A là một polime. Đốt cháy A thu được 6,16 gam CO_2, 1,89 gam H_2O và phải dùng một khối lượng oxi vừa đúng khối lượng CO_2 sinh ra.

a. Xác định công thức thực nghiệm (công thức nguyên) của A.

b. A, có tính đàn hồi, được tạo ra do sự trùng hợp của ankađien B. Xác định B và các đồng phân có thể có của polime sau phản ứng trùng hợp.

c. Cho 3,36 lít khí B (đktc) vào 1 lít dung dịch Br_2 0,2M thì dung dịch mất màu hoàn toàn. Xác định khối lượng sản phẩm cộng thu được. Cho biết:
- Toàn bộ B đều bị hấp thụ trong dung dịch.
- Sản phẩm cộng 1,2 gấp 4 lần sản phẩm cộng 1,4.

(C = 12; H = 1; O = 16; Br = 80)

ÑS: a. $(C_2H_3)_n$ b. CH_2=CH-CH=CH_2 c. 17,12g CH_2Br-CHBr-CH=CH_2; 4,28g CH_2Br-CH=CH-CH_2Br ; 18,7g CH_2Br-CHBr-CHBr-CH_2Br

Bài tập 34'

X là một polime. Đốt cháy hoàn toàn m gam X bằng oxi vừa đủ, sản phẩm cháy chỉ gồm CO_2 và H_2O. Cho hấp thụ sản phẩm cháy hoàn toàn vào bình đựng 30 lít dung dịch $Ca(OH)_2$ 0,02M, thấy khối lượng bình tăng thêm 58,4 gam, trong bình có 20 gam kết tủa. Nếu đun nóng dung dịch trong bình lại thấy xuất hiện kết tủa nữa.

a. Tính m và tìm công thức của X, biết rằng đã dùng 31,36 lít O_2 (đktc).

b. X có tính đàn hồi được tạo ra do sự trùng hợp của ankađien Y. Xác định CTCT của Y và các đồng phân của polime sau phản ứng trùng hợp.

c. Cho 20,4 gam Y vào 2,1 lít dung dịch Br_2 0,2M thấy dung dịch Br_2 bị mất màu hoàn toàn, tất cả Y đều tham gia phản ứng cộng brom. Xác định khối lượng từng sản phẩm cộng brom. Biết rằng tỉ lệ số mol Y tham gia cộng brom 1,2; 1,2; 1,4 lần lượt là 2:1:3.

(C = 12 ; H = 1 ; Br = 80 ; Ca = 40 ; O = 16)

ĐS: a. m = 13,6g; X: $(C_5H_8)_n$ b. Y: isopren c. 13,68g CH_2=CH-CCH_3Br-CH_2Br ; 6,84g CH_2Br-CHBr-CCH_3=CH_2 ; 20,52g CH_2Br-CH=CCH_3-CH_2Br ; 46,56g CH_2Br-CHBr-CCH_3Br-CH_2Br

CÂU HỎI ÔN PHẦN IV

1. Ankađien là gì? Cho thí dụ.

2. Ankađien liên hợp là gì? Cho thí dụ.

3. Viết công thức cấu tạo của chất 2,4,6-trimetyl-3,5-đietylheptađien-1,4.

4. Đọc tên chất sau: $CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = CH - \underset{\underset{CH\text{-}CH_3}{|}}{C} = CH_2 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH_3$

5. Hãy cho biết công thức tổng quát dãy đồng đẳng của chất hữu cơ A mà khi đốt cháy 0,1 mol A cần 0,55 mol O_2, sản phẩm cháy gồm 0,4 mol CO_2 và 0,3 mol H_2O.

6. Viết CTCT các đồng phân cis, trans có thể có của heptađien-2,4.

7. X là một hiđrocacbon. Thể tích khí oxi bằng 2,125 thể tích hơi chất X tương đương khối lượng (các thể tích khí, hơi đo cùng điều kiện về nhiệt độ, áp suất). Xác định các CTCT có thể có của X, biết rằng X mạch hở, phân nhánh.

(C = 12; H = 1; O = 16)

8. Cao su là gì? Nêu ba tính chất vật lý quan trọng của cao su.

9. Sự lưu hóa cao su là gì? Sự lưu hóa cao su nhằm mục đích gì? Hãy cho biết bản chất của sự lưu hóa cao su.

10. Phân biệt tính đàn hồi với tính dẻo.

11. Hãy cho biết tên và công thức cấu tạo của 5 loại cao su nhân tạo: cao su Buna, cao su Buna-S, cao su Buna-N, cao su Cloropren và cao su Isopren.

12. Hãy cho biết đặc điểm cấu tạo của cao su tự nhiên.

13. Phản ứng đồng trùng hợp là gì? Phân biệt phản ứng trùng hợp với phản ứng đồng trùng hợp. Nêu đặc điểm cấu tạo của các monome tham gia phản ứng trùng hợp và đồng trùng hợp.

14. Từ metan có thể điều chế được các loại cao su nhân tạo: Buna, Cloproren, Buna-N, Buna-S và Isopren, Viết phương trình phản ứng. Các chất vô cơ, xúc tác có sẵn.

15. Viết phương trình phản ứng giữa butađien-1,3 với Br_2 theo tỉ lệ mol 1 : 1 và tỉ lệ mol 1 : 2.

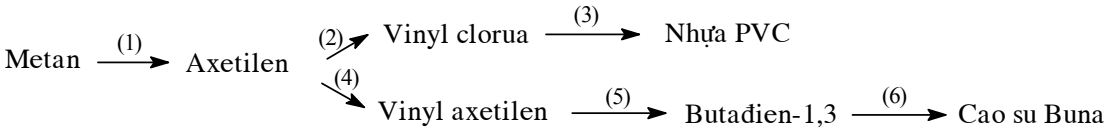
16. Đốt cháy hoàn toàn 2,7 gam chất hữu cơ A mạch thẳng. Sản phẩm cháy chỉ gồm CO_2 và H_2O. Cho sản phẩm cháy hấp thụ vào bình đựng nước vôi do sự hòa tan của 8,4 gam CaO trong nước có dư. Sau khi hấp thụ sản phẩm cháy, khối lượng bình đựng nước vôi tăng 11,5 gam. Trong bình có tạo 10 gam kết tủa. Nếu đun nóng phần nước trong thấy có tạo thêm kết tủa.

a. Xác định CTPT của A. Cho biết $dA/H_2 < 30$.

b. Từ A viết phương trình phản ứng điều chế 5 loại cao su nhân tạo trong chương trình phổ thông.

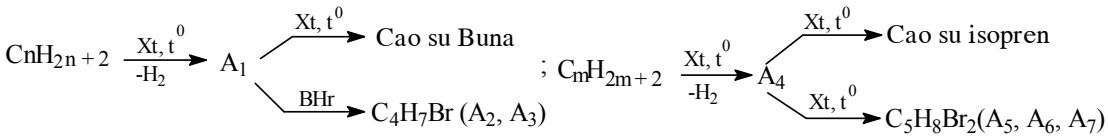
(Ca = 40; C = 12; O = 16; H = 1)

17. Viết các phương trình phản ứng theo sơ đồ biến hóa sau (các chất hữu cơ viết dưới dạng CTCT):



(Đề thi TTSĐH khối B, 2004)

18. Viết các phương trình phản ứng hóa học dưới dạng CTCT rút gọn của các chất theo các dãy chuyển hóa sau (cho biết A_2 và A_3 là các sản phẩm chính):



(Đề thi TSĐH khối A, 2005)

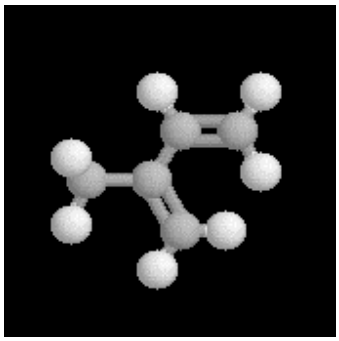
(Vui lòng sửa ***BHr*** ở hàng cuối câu **18** thành ***HBr***)

19. Viết các đồng phân cis, trans có thể có của 3-metylhexađien-2,4

20. Tại sao khi cho ankađien liên hợp cộng brom theo tỉ lệ số mol 1 : 1 có sản phẩm cộng 1,2 và sản phẩm cộng 1,4? Tại sao gọi 1,2 (hay 3,4) và 1,4?

21. Cao su tự nhiên có cấu tạo lập thể điều hòa nghĩa là gì? Vẽ 3 đơn vị mắt xích của cao su tự nhiên để minh họa tính chất này? Tại sao cao su có tính chất đàn hồi? Tại sao cao su không thấm nước (không bị hòa tan trong nước)?

22. **Cấu trạng** (Cấu dạng) với **Cấu tạo** của một chất khác nhau thế nào?

23.  **?**