

Bài
61

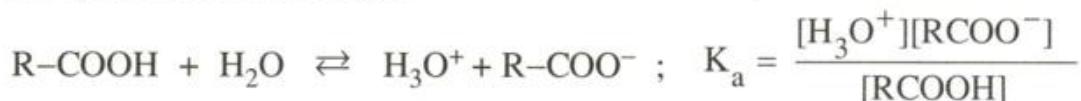
AXIT CACBOXYLIC : TÍNH CHẤT HÓA HỌC, ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG

- Hiểu mối liên quan giữa cấu trúc và tính chất của nhóm cacboxyl.
- Biết vận dụng kiến thức cũ vào phản ứng của gốc hiđrocacbon của axit cacboxylic.
- Biết phương pháp điều chế và ứng dụng của axit cacboxylic.

I - TÍNH CHẤT HÓA HỌC

1. Tính axit và ảnh hưởng của nhóm thế

Do mật độ electron ở nhóm OH dịch chuyển về phía nhóm C=O, nguyên tử H của nhóm OH trở nên linh động nên axit cacboxylic điện li không hoàn toàn trong nước theo cân bằng :



K_a là mức đo lực axit : K_a càng lớn thì axit càng mạnh và ngược lại. Lực axit của axit cacboxylic phụ thuộc vào cấu tạo của nhóm nguyên tử liên kết với nhóm cacboxyl (kí hiệu chung là R).

Axit cacboxylic là những axit yếu. Tuy vậy, chúng có đầy đủ tính chất của một axit như : làm đỏ quỳ tím, tác dụng với kim loại giải phóng hiđro, phản ứng với bazơ, đẩy được axit yếu hơn ra khỏi muối.

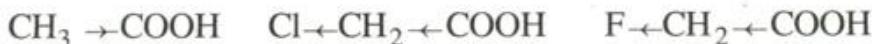
- Trong các axit no đơn chức, axit fomic (R là H) mạnh hơn cả. Các nhóm ankyl đẩy electron về phía nhóm cacboxyl nên làm giảm lực axit :



$$K_a(25^\circ C) : 17,72 \cdot 10^{-5} \quad 1,75 \cdot 10^{-5} \quad 1,33 \cdot 10^{-5} \quad 1,29 \cdot 10^{-5}$$

- Các nguyên tử có độ âm điện lớn ở gốc R hút electron của nhóm cacboxyl nên làm tăng lực axit.

Thí dụ :

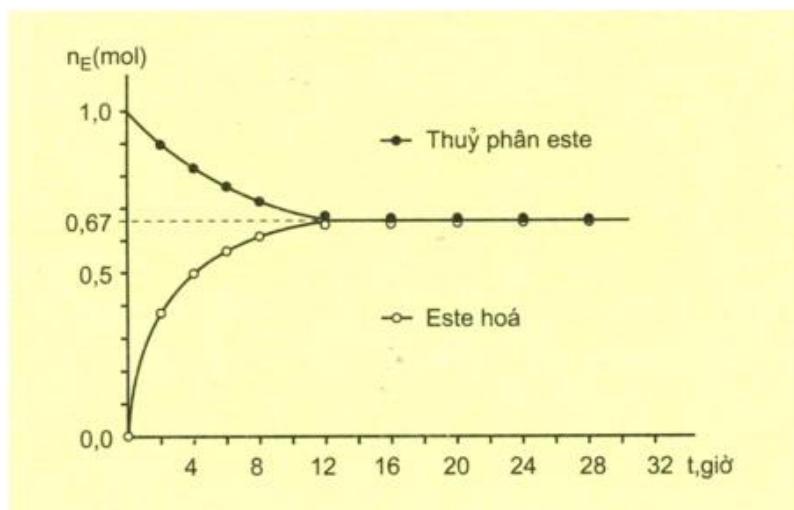


$$K_a(25^\circ\text{C}) : \quad 1,75 \cdot 10^{-5} \quad 13,5 \cdot 10^{-5} \quad 26,9 \cdot 10^{-5}$$

2. Phản ứng tạo thành dẫn xuất axit

a) Phản ứng với ancol (phản ứng este hóa)

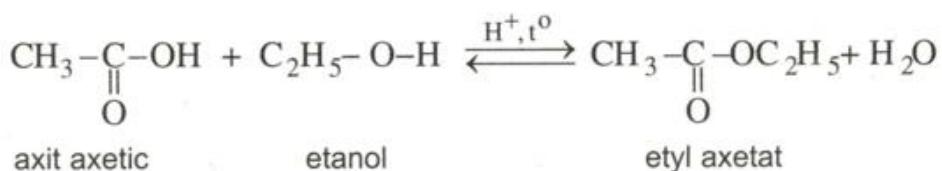
- **Thực nghiệm :** Trong những bình thuỷ tinh hàn kín chứa hỗn hợp phản ứng, được đun nóng ở 80°C . Sau phản ứng, chuẩn độ bằng dung dịch NaOH 1M ta xác định được lượng axit axetic, từ đó tính được số mol este, n_E , ở mỗi bình. Kết quả thực nghiệm được biểu diễn trên đồ thị ở hình 9.4.



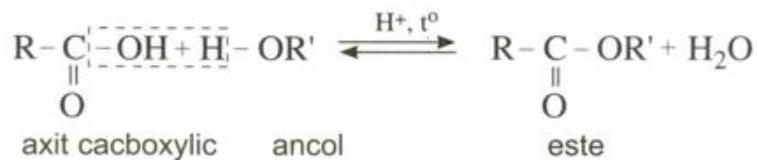
Hình 9.4. Sự phụ thuộc số mol este tạo thành vào thời gian phản ứng.

- **Nhận xét :** Phản ứng của 1 mol axit axetic và 1 mol ancol etylic (xúc tác axit) đạt tới giới hạn là tạo ra $2/3$ mol este, còn dư $1/3$ mol axit axetic và $1/3$ mol ancol etylic. Khi xuất phát từ 1 mol este và 1 mol nước (xúc tác axit) thì thu được $1/3$ mol axit axetic, $1/3$ mol ancol etylic, còn dư $2/3$ mol este, tức là cũng đạt tới giới hạn trên.

- **Kết luận :** Phản ứng của axit axetic với etanol xúc tác axit là phản ứng thuận nghịch



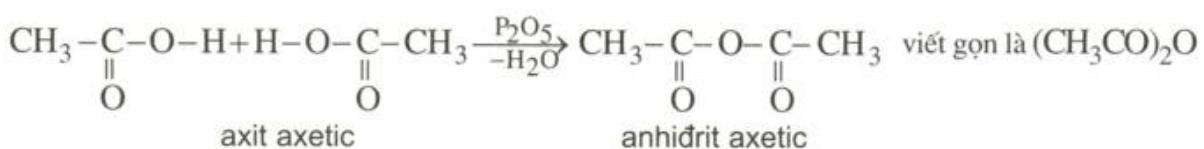
Một cách tổng quát, phản ứng giữa axit cacboxylic và ancol được viết như sau :



Chiều thuận là phản ứng este hoá, chiều nghịch là phản ứng thuỷ phân este.

b) Phản ứng tách nước liên phân tử

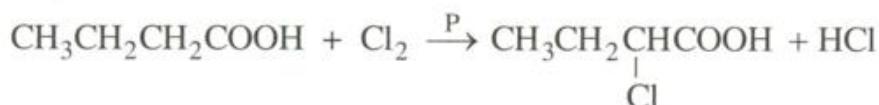
Khi dùng P_2O_5 làm xúc tác, hai phân tử axit tách đi một phân tử nước tạo thành phân tử anhydrit axit. *Thí dụ :*



3. Phản ứng ở gốc hiđrocacbon

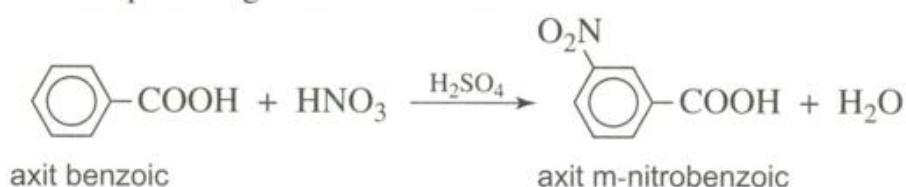
a) Phản ứng thế ở gốc no

Khi dùng photpho (P) làm xúc tác, Cl chỉ thế cho H ở cacbon bên cạnh nhóm cacboxyl. *Thí dụ :*



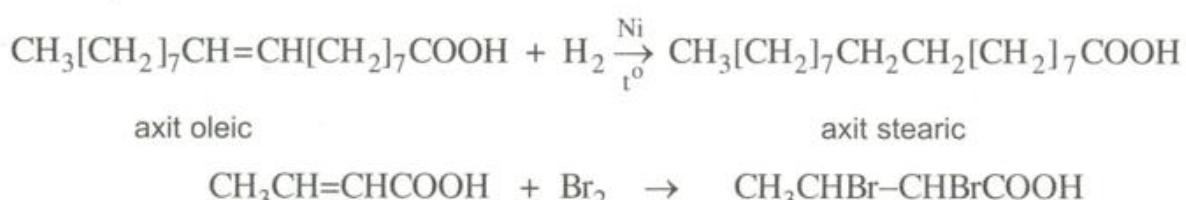
b) Phản ứng thế ở gốc thơm

Nhóm cacboxyl ở vòng benzen định hướng cho phản ứng thế tiếp theo vào vị trí meta và làm cho phản ứng khó khăn hơn so với thế vào benzen :



c) Phản ứng cộng vào gốc không no

Axit không no tham gia phản ứng cộng H_2 , Br_2 , Cl_2 ... như hiđrocacbon không no. *Thí dụ :*



II - ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG

1. Điều chế

a) Trong phòng thí nghiệm

- Oxi hoá hiđrocacbon, ancol,... :



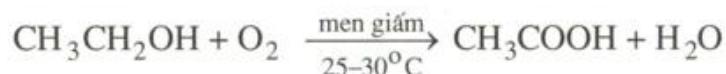
- Đi từ dẫn xuất halogen :



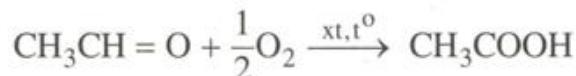
b) Trong công nghiệp

Axit axetic được sản xuất theo các phương pháp sau.

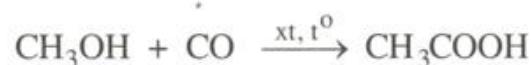
- Lên men giấm** là phương pháp cổ nhất, ngày nay chỉ còn dùng để sản xuất giấm ăn :



- Oxi hoá andehit axetic** trước đây là phương pháp chủ yếu sản xuất axit axetic :



- Đi từ metanol và cacbon oxit**, nhờ xúc tác thích hợp là phương pháp hiện đại sản xuất axit axetic :



Vì metanol và cacbon oxit đều được điều chế từ metan có sẵn trong khí thiên nhiên và khí dầu mỏ nên phương pháp này cho axit axetic với giá hạ nhất.

2. Ứng dụng

a) Axit axetic

Axit axetic được dùng để điều chế những chất có ứng dụng quan trọng như : axit cloaxetic (dùng tổng hợp chất diệt cỏ 2,4-D ; 2,4,5-T...), muối axetat của nhôm, crom, sắt (dùng làm chất cầm màu khi nhuộm vải, sợi), một số este (làm dược liệu, hương liệu, dung môi,...), xenlulozơ axetat (chế tơ axetat),...

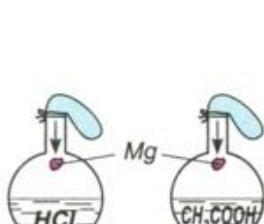
b) Các axit khác

Các axit béo như axit panmitic ($C_{15}H_{31}COOH$), axit stearic ($C_{17}H_{35}COOH$)... được dùng để chế xà phòng. Axit benzoic được dùng trong tổng hợp phẩm nhuộm, nồng dược,... Axit salixylic dùng để chế thuốc cảm, thuốc xoa bóp, giảm đau,...

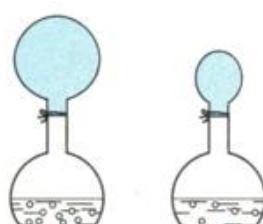
Các axit dicacboxylic (như axit adipic, axit phtalic,...) được dùng trong sản xuất poliamit, polieste để chế tơ sợi tổng hợp.

BÀI TẬP

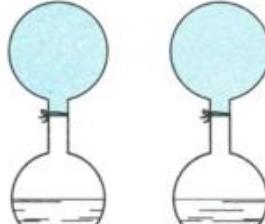
1. Viết phương trình hoá học của các phản ứng để minh họa :
 - a) Axit axetic có đầy đủ tính chất của một axit.
 - b) Axit axetic là một axit yếu, nhưng vẫn mạnh hơn axit cacbonic ; còn phenol là một axit yếu hơn axit cacbonic.
2. Hãy điền chữ Đ (đúng) hoặc chữ S (sa) vào các dấu [] ở mỗi câu sau :
 - a) Giấm ăn làm đỏ quỳ tím. []
 - b) Nước ép từ quả chanh không hoà 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 hoà. []
3. Hãy sắp xếp các axit trong các dãy sau theo thứ tự tăng dần lực axit :
 - a) CH_3COOH , Cl_3CCOOH , $Cl_2CHCOOH$, $CICH_2COOH$.
 - b) $CICH_2CH_2CH_2COOH$, $CH_3CH(Cl)CH_2COOH$, $CH_3CH_2CH(Cl)COOH$, $CH_3CH_2CH_2COOH$.
4. Hai bình như nhau, bình A chứa 0,50 lít axit clohiđric 2M, bình B chứa 0,50 lít axit axetic 2,0 M, 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 lần lượt với các chất sau :



6. Hoàn thành các sơ đồ phản ứng sau (các chữ cái chỉ sản phẩm hữu cơ chính) :



7. Hãy phân biệt các chất trong các nhóm sau :

- a) Etanol, fomalin, axeton, axit axetic ; b) Phenol, *p*-nitrobenzandehit, axit benzoic.

8. Để trung hoà 40,0 ml giấm cần dùng 25,0 ml dung dịch NaOH 1,00 M. 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 10,0 ml axit axetic bằng (axit 100%, $D = 1,05 \text{ g/cm}^3$) đến thể tích 1,75 lít ở 25°C rồi dùng máy đo thì thấy $\text{pH} = 2,9$.

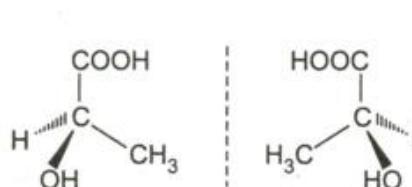
- a) Tính nồng độ mol của dung dịch thu được.
b) Tính độ điện li α của axit axetic ở dung dịch nói trên.
c) Tính gần đúng hằng số cân bằng của axit axetic ở 25°C .



BÍ ẨN TRONG SỮA CHUA

Khi nghiên cứu các chất kết tinh thu được trong quá trình làm rượu nho, Béc-zê-li-uýt (Berzelius, 1831) và L. Pa-stơ (Louis Pasteur, 1860) đã phát hiện được các dạng khác nhau của "axit nho" có cùng công thức cấu tạo là HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH (gọi là axit tactic), có mọi tính chất hóa học giống nhau, nhưng tính chất quang học lại khác nhau.

Sau đó người ta cũng tách được hai dạng khác nhau của axit lactic (có trong sữa chua, dưa chua,...). Hai dạng này có cùng công thức cấu tạo $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, có t_{nc} , t_s và tính chất hóa học như nhau, chỉ khác nhau về tính chất quang học, vì vậy được gọi là hai đồng phân quang học, thuộc loại đồng phân lập thể. Thuyết cấu tạo hóa học của Bút-lê-rốp không giải thích được hiện tượng đồng phân quang học đó. Chỉ sau thuyết "cacbon tứ diện" của Lơ-ben (LeBel), Van-Hoff (Vant Hoff 1874) người ta mới hiểu được hiện tượng đồng phân quang học.



axit (-) lactic – gương – axit (+) lactic Bàn tay trái - Gương - Bàn tay phải

Chỉ cần chú ý rằng, nguyên tử C thứ hai của axit lactic đính với 4 nhóm thế khác nhau (H, OH, CH_3 và COOH) nên có 2 cách phân bố khác nhau trong không gian, là sẽ hiểu được điều bí ẩn đó. Về mặt đối xứng hình học, hai đồng phân quang học của axit lactic cũng tương tự như bàn tay trái và bàn tay phải của người bình thường vậy. Khi vận động nhiều ở cơ bắp, một dạng của axit lactic sẽ tích tụ lại làm cho ta cảm thấy mỏi mệt.