

### Памятка по теме «Карбоновые кислоты».

-COOH функциональная группа карбоновых кислот – карбоксильная.

**Физические свойства:** C<sub>1</sub> – C<sub>10</sub> – жидкости, C<sub>11</sub> и далее – твердые вещества; ненасыщенные карбоновые кислоты жидкие, а дикарбоновые и ароматические кислоты – кристаллические вещества. За счет образования межмолекулярных водородных связей муравьиная (метановая) и уксусная (этановая) кислоты существуют в виде димеров даже в газообразном состоянии. Водородная связь в кислотах сильнее, чем в спиртах, поэтому температура кипения насыщенных монокрбоновых кислот выше температуры кипения спиртов близкой молекулярной массы. В водных растворах кислоты образуют водородные связи с молекулами воды. Этим обусловлена растворимость низших карбоновых кислот в воде. Муравьиная, уксусная и пропионовая (пропановая) кислоты неограниченно растворимы в воде, из-за резкого раздражающего запаха вызывают ожоги слизистых оболочек. С ростом молекулярной массы растворимость в воде уменьшается. Двухосновная (дикарбоновая) щавелевая кислота HOOC-COOH хорошо растворима в воде, бензойная C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-COOH и олеиновая C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COOH кислоты практически не растворяются в воде.

Предельные карбоновые кислоты могут иметь структурные изомеры: 1) межклассовые изомеры – сложные эфиры; 2) начиная с масляной (бутановой) кислоты могут иметь изомеры углеродного скелета. Для непредельных карбоновых кислот: олеиновой CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-CH=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-COOH, линолевой C<sub>17</sub>H<sub>31</sub>COOH, линоленовой C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>COOH кислот возможна пространственная изомерия - геометрическая (цис-транс-изомерия).

#### Химические свойства карбоновых кислот.

1. Кислотные свойства – реакции, идущие с разрывом **О-Н** связи.

1). Карбоновые кислоты слабые, поэтому обратимо диссоциируют  $\text{HCOOH} \leftrightarrow \text{HCOO}^- + \text{H}^+$ .

Рост силы кислот:  $\text{CF}_3\text{-COOH} > \text{CCl}_3\text{-COOH} > \text{HCOOH} > \text{CH}_3\text{-COOH}$ .

2). Реагируют с активными металлами  $2\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{Mg} \rightarrow (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} + \text{H}_2\uparrow$ .

Образовалась средняя соль – ацетат магния.

3). Реагируют с основными оксидами  $2\text{HCOOH} + \text{CuO} \rightarrow (\text{HCOO})_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ . Образовалась средняя соль – формиат меди (II).

4). Реагируют с основаниями  $\text{HOOC-COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{HOOC-COONa} + \text{H}_2\text{O}$ .

При недостатке гидроксида натрия образуется кислая соль – гидрооксалат натрия, а в соотношении 1:2 образуется средняя соль – оксалат натрия

$\text{HOOC-COOH} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaOOC-COONa} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

5). Реагируют с солями более слабых кислот – «гашение» соды уксусом:

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ .

Натриевые и калиевые соли высших насыщенных карбоновых кислот обладают хорошими моющими свойствами и составляют основу мыла (натриевые соли – твердые мыла, калиевые соли – жидкие мыла): C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COONa – стеарат натрия. В «жесткой» воде мыло долго не образует пену, так как оно расходуется на связывание ионов кальция или магния:

$2\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa} + \text{CaCl}_2 \rightarrow (\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Ca}\downarrow + 2\text{NaCl}$ .

2. Реакции с разрывом **С-О** связи:

1) **хлорангидриды** получают действием хлорида фосфора (V) на кислоты

$\text{CH}_3\text{-CO-OH} + \text{PCl}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CO-Cl} + \text{POCl}_3 + \text{HCl}$ ;

2) **ангидриды** образуются из карбоновых кислот при действии водоотнимающих средств  $2\text{CH}_3\text{-CO-OH} + \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow (\text{CH}_3\text{-CO-})_2\text{O} + 2\text{HPO}_3$ . Муравьиная кислота не образует ангидрид;

3) **сложные эфиры** образуются при нагревании кислот со спиртом в присутствии серной кислоты – реакция этерификации – **ионный механизм, нуклеофильное замещение**.

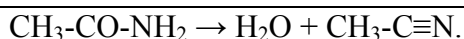
$\text{CH}_3\text{-CO-OH} + \text{H-OCH}_3 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$  метиловый эфир уксусной кислоты

(метилацетат или метиловый эфир этановой кислоты);

4) **амиды** кислот образуются: а) при нагревании солей аммония

$\text{CH}_3\text{-CO-ONH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{-CO-NH}_2$  ацетиламид, б) при взаимодействии хлорангидридов карбоновых кислот с аммиаком  $\text{CH}_3\text{-CO-Cl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CO-NH}_2 + \text{HCl}$ . При нагревании

амидов в присутствии водоотнимающих средств образуются нитрилы



**Хлорангидриды, ангидриды, сложные эфиры, амиды низших карбоновых кислот** – летучие жидкости. Все они легко гидролизуются с образованием исходной кислоты в кислой среде обратимо, а в щелочной среде необратимо с образованием солей карбоновых кислот.

3. **Реакции замещения атома водорода в  $\alpha$ -положении** на галоген может протекать на свету или в присутствии катализатора – красного фосфора



4. **Реакции с разрывом С-С связи.** Декарбоксилирование галогензамещенных и двухосновных карбоновых кислот при нагревании  $\text{CCl}_3\text{-COOH} \rightarrow \text{CHCl}_3 + \text{CO}_2\uparrow$ ,  $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_2\uparrow$ . Сплавление солей карбоновых кислот со щелочами дает возможность получать углеводороды с меньшим числом атомов углерода  $\text{CH}_3\text{-COONa} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_4\uparrow + \text{Na}_2\text{CO}_3$ .

5. **Непредельным карбоновым кислотам** характерны реакции присоединения (протекают против правила Марковникова), обесцвечивание бромной воды, полимеризации и окисления.

6. Для **бензойной кислоты** характерны реакции замещения атомов водорода в бензольном кольце. Карбоксильная группа –COOH ориентирует заместитель в мета-положение. Орто-ацетоксибензойная (двухосновная) кислота (аспирин или ацетилсалициловая) используется как болеутоляющее и жаропонижающее средство.

7. **Особые свойства муравьиной кислоты** обусловлены наличием двух функциональных групп: карбоксильной и альдегидной. Поэтому она легко окисляется до углекислого газа  $\text{HCOOH} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \rightarrow 2\text{Ag} + \text{NH}_4\text{HCO}_3 + 3\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  или в упрощенном виде  $\text{HCOOH} + \text{Ag}_2\text{O} (\text{NH}_3) \rightarrow 2\text{Ag} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (реакция «серебряного зеркала»). Так же ее можно окислить свежесажженным гидроксидом меди (II) при нагревании  $\text{HCOOH} + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{O}\downarrow$  красный осадок. Эти реакции являются качественными на муравьиную кислоту. Муравьиная кислота окисляется хлором  $\text{HCOOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$  и разлагается при нагревании в присутствии концентрированной серной кислоты  $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ .

8. **Особые свойства щавелевой кислоты:** разлагается при нагревании и в присутствии концентрированной серной кислоты  $\text{HOOC-COOH} \rightarrow \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , а также является сильным восстановителем



#### **Получение карбоновых кислот.**

1. Общий способ получения - окисление альдегидов и первичных спиртов. В качестве окислителей применяют перманганат калия и бихромат калия.

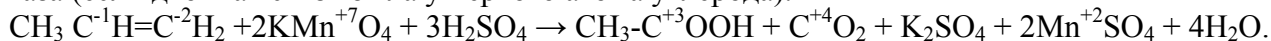


2. Гидролиз галогензамещенных углеводородов, содержащих три атома галогена у одного атома углерода.  $\text{RCCl}_3 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{R-COOH} + 3\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ .

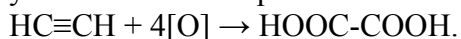
3. Получение из нитридов (нитрилов)  $\text{CH}_3\text{-Br} + \text{NaCN} \rightarrow \text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N} + \text{NaBr}$ ,  $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{Cl}$  – увеличение углеродной цепи.

4. Окисление предельных углеводородов (нефтяные фракции и газы крекинга) кислородом воздуха в присутствии катализаторов проходит **по цепному механизму** и приводит к образованию смеси карбоновых кислот. При окислении бутана получают уксусную кислоту, а при окислении метана получают муравьиную кислоту.  $2\text{C}_4\text{H}_{10} + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{CH}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HCOOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

5. Окисление алкенов кипящим раствором перманганата калия в кислой среде приводит к разрыву двойной связи и образованию смеси продуктов: кислот, кетонов или углекислого газа (если двойная связь была у первого атома углерода).



6. Окисление алкинов различными окислителями. Рвется тройная связь, и образуются карбоновые кислоты, а если тройная связь была у первого атома углерода, то образуется углекислый газ. При неполном окислении ацетилена образуется щавелевая кислота.



7. При окислении сильными окислителями гомологов бензола образуется бензойная кислота, а остальная часть боковой цепи окисляется до углекислого газа.  
 $C_6H_5-C_3H_7 + 9[O] \rightarrow C_6H_5COOH + 2CO_2 + 3H_2O$ .
8. Получение уксусной кислоты брожением этанола  $2C_2H_5OH + 2O_2 \rightarrow 2CH_3COOH + 2H_2O$ .
9. Получение уксусной кислоты карбонилированием метанола при нагревании в присутствии катализатора и повышенном давлении  $CH_3OH + CO \rightarrow CH_3COOH$ .
10. Получение муравьиной кислоты взаимодействием расплава гидроксида натрия с угарным газом под давлением и последующей обработкой сильной кислотой.  
 $NaOH + CO \rightarrow HCOONa$ ,  $HCOONa + HCl \rightarrow HCOOH + NaCl$ .

Деятельность ученика	
	Рефлексия. Письменная работа. По желанию, выберите карточку с заданием первого уровня (оценивается 3 баллами), второго уровня (оценивается 4 баллами), третьего уровня (оценивается 5 баллами).

### Задания первого уровня.

Первый уровень. Первый вариант.	Первый уровень. Второй вариант.
<p>1. С уксусной кислотой взаимодействует каждое из двух веществ: 1) NaOH и CO<sub>2</sub>; 2) NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 3) C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH; 4) CO и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.</p> <p>2. Промежуточное вещество X в схеме превращений: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> → X → C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH 1) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>; 2) CH<sub>3</sub>COOH; 3) C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH; 4) C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>.</p> <p>3. При сплавлении натриевой соли пропановой кислоты со щелочью образуются 1) этан и карбонат натрия; 2) этилен и карбонат натрия; 3) ацетилен и карбонат натрия; 4) пропан и карбонат натрия.</p>	<p>1. Уксусная кислота образуется при окислении 1) этанола; 2) этилена; 3) этилацетата; 4) муравьиной кислоты.</p> <p>2. Неизвестное органическое вещество дает реакцию «серебряного зеркала», а при добавлении соды к раствору этого вещества выделяется газ. Формула вещества 1) H<sub>2</sub>CO; 2) HCOOH; 3) CH<sub>3</sub>COOH; 4) CH<sub>3</sub>Cl.</p> <p>3. Укажите промежуточное вещество X в схеме превращений:  <math>CH_3CH(OH)CH_3 \rightarrow X \rightarrow CH_3COOH</math> 1) <math>CH_3CH=CH_2</math>; 2) <math>CH_3CH_2OH</math>; 3) <math>CH_3CHClCH_3</math>; 4) <math>CH_3CH=O</math>.</p>

### Задания второго уровня.

Второй уровень. Первый вариант.	Второй уровень. Второй вариант.
<p>1. Пропановая кислота способна взаимодействовать с 1) Cl<sub>2</sub>; 2) HCl; 3) CO<sub>2</sub>; 4) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 5) NaHCO<sub>3</sub>; 6) C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH. Ответ запишите в виде возрастающего набора цифр без пробелов и дополнительных символов.</p> <p>2. Сколько граммов воды надо испарить из 200 г 10%-ного раствора ацетата натрия, чтобы получить 25%-ный раствор?</p> <p>3. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:  <math>C_4H_9Br \rightarrow X \rightarrow C_8H_{10} \rightarrow Y \rightarrow C_8H_8 \rightarrow C_6H_5COOH</math></p>	<p>1. Свежеосажденный Cu(OH)<sub>2</sub> может реагировать с 1) глицерином; 2) этилацетатом; 3) этаналем; 4) муравьиной кислотой; 5) ацетоном; 6) этанолом. Ответ запишите в виде возрастающего набора цифр без пробелов и дополнительных символов.</p> <p>2. Установите молекулярную формулу предельной одноосновной карбоновой кислоты, кальциевая соль которой содержит 30,77% кальция.</p> <p>3. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения: <math>Na \xrightarrow{Br_2} KOH_{сп} \xrightarrow{KMnO_4, H^+} C_2H_4 \rightarrow C_2H_5Cl \rightarrow Y \rightarrow X_1 \rightarrow C_4H_8 \rightarrow CH_3COOH</math></p>

### Задания третьего уровня.

Третий уровень. Первый вариант.	Третий уровень. Второй вариант.
<p>1. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения: <math>\text{KOH}_{\text{сп}}, \text{t}^{\circ}, \text{CaCl}_2, \text{KMnO}_4, \text{H}^+</math>  <math>\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 \rightarrow \text{X}_1 \rightarrow \text{X}_2 \rightarrow \text{X}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}</math></p> <p>2. Для полной нейтрализации смеси уксусной и пропионовой кислот общей массой 5,64 г потребовалось 75 мл 10%-ного раствора гидрокарбоната калия (плотность раствора 1,07 г/мл). Определите состав исходной смеси в массовых %.</p> <p>3. Окислением 1,4-диметилбензола массой 21,2 г получили терефталевую (бензол-1,4-дикарбоновую) кислоту, на полную нейтрализацию которой затратили 154 мл 10%-ного раствора гидроксида калия (плотность раствора 1,09 г/мл). Определите выход реакции окисления.</p>	<p>1. Смешали 100 мл 30% раствора муравьиной кислоты (<math>\rho=1,11</math> г/мл) и 300 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия (<math>\rho=1,10</math> г/мл). Сколько мл воды следует добавить к полученной смеси, чтобы массовая доля формиата натрия в ней составила бы 8%?</p> <p>2. Для нейтрализации предельной одноосновной карбоновой кислоты массой 3,68 г требуется 16,95 мл 22,4%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,18 г/мл). Определите молекулярную формулу кислоты.</p> <p>3. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:  <math>\text{KMnO}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{HBr}, \text{KOH}_{\text{сп}}, \text{H}_2\text{O}, \text{Hg}^{+2}, \text{Cu}(\text{OH})_2</math>  <math>\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{X}_1 \rightarrow \text{X}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{X}_3 \rightarrow \text{X}_4</math></p>

**Домашнее задание.** § 49, § 50 (1 – 6), § 51 (1 – 8), § 52 (1 – 5), § 53 (1 – 6), § 54.

### Вопросы для устного опроса по теме «Карбоновые кислоты».

1. Какие соединения относят к карбоновым кислотам?
2. Назовите общую формулу предельных одноосновных карбоновых кислот.
3. В каком агрегатном состоянии находятся карбоновые кислоты и почему?
4. Какие виды изомерии характерны для карбоновых кислот?
5. Какие свойства характерны для карбоновых и неорганических кислот?
6. В чем различие свойств предельных и непредельных карбоновых кислот?
7. В чем различие предельных и бензойной кислот?
8. В чем различие уксусной и щавелевой кислот?
9. В чем различие муравьиной и уксусной кислот?
10. Какую реакцию называют реакцией этерификации?
11. Какие способы получения карбоновых кислот Вам известны?
12. Какие способы получения уксусной кислоты Вам известны?
13. Какие способы получения муравьиной кислоты Вам известны?
14. Что Вам известно об ангидридах кислот?
15. Что Вам известно о хлорангидридах кислот?
16. Что Вам известно о сложных эфирах?
17. Что Вам известно об амидах кислот?