XII. AXIT HỮU CƠ
(AXIT CACBOXILIC; ACID CARBOXILIC)

XII.1. Định nghĩa

Axit hữu cơ là một loại hợp chất hữu cơ mà trong phân tử có chứa nhóm –COOH (nhóm cacboxyl, $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-H$)

XII.2. Công thức tổng quát

Axit hữu cơ: $\boxed{R(COO)_n}$ | R: Gốc hiđrocabon hóa trị n, có thể là H, có thể là không (zero,0)
n: nguyên, ≥ 1 (n = 1: Axit hữu cơ đơn chức
n ≥ 2: Axit hữu cơ đa chức)

$\boxed{C_xH_y(COOH)_n}$ | $n \geq 2$
$x \geq 0$
$\approx C_xH_{y+n} \Rightarrow y + n \leq 2x + 2$
$\Rightarrow y \leq 2x + 2 - n$

Axit hữu cơ đơn chức: $\boxed{R\text{-}COOH}$ (R: Gốc hiđrocacbon hóa 1, có thể là H)

$\boxed{C_xH_y\text{-}COOH}$ | $x \geq 0$
$\approx C_xH_{y+1} \Rightarrow y + 1 \leq 2x + 2$
$\Rightarrow y \leq 2x + 1$

$C_nH_{2n+2-2k-1}COOH \Rightarrow \boxed{C_nH_{2n-1-2k}COOH}$ $(n \geq 0 ; k = 0, 1, 2, 3, 4,\ldots.)$

$C_nH_{2n+2-m-1}COOH \Rightarrow \boxed{C_nH_{2n+1-m}COOH}$ | $n \geq 0$
m: 0; 2; 4; 6; 8;…

$\boxed{C_nH_{2n-m}O_2}$ | $n \geq 0$
m: 0; 2; 4; 6; 8;…

Axit hữu cơ đơn chức no mạch hở: $C_nH_{2n+2-1}COOH \Rightarrow \boxed{C_nH_{2n+1}COOH}$ $(n \geq 0)$

$\boxed{C_nH_{2n}O_2}$ $(n \geq 1)$

$\boxed{R\text{-}COOH}$ (R: Gốc hiđrocacbon hóa trị 1, no mạch hở, có thể là H)

Bài tập 99

Viết công thức tổng quát có mang nhóm chức của các chất sau đây:

a. Axit hữu cơ đơn chức no mạch hở.
b. Axit hữu cơ đơn chức.
c. Axit hữu cơ đơn chức, chứa một liên kết đôi C=C trong phân tử, mạch hở.
d. Axit hữu cơ chứa hai nhóm chức axit, no, mạch hở.
e. Axit hữu cơ đơn chức, chứa một nhân thơm trong phân tử, ngoài nhân thơm các gốc hiđrocacbon còn lại chỉ gồm liên kết đơn mạch hở.
f. Axit cacboxilic đa chức (ba nhóm chức axit), không no (một liên kết đôi C=C, một liên kết ba C≡C), chứa một vòng trong phân tử.
g. Axit hữu cơ đơn chức no mạch hở có chứa 18 nguyên tử C trong phân tử.

Bài tập 99'

Viết công thức tổng quát của:

a. Chất hữu cơ đồng đẳng axit acrilic.
b. Axit hữu cơ đồng đẳng axit fomic.
c. Chất hữu cơ đồng đẳng axit benzoic.
d. Axit hữu cơ đồng đẳng axit tereptalic.
e. Axit hữu cơ đồng đẳng axit oxalic.
f. Chất hữu cơ đồng đẳng với axit xiclohexancacboxilic.
g. Axit hữu cơ nhị chức, chứa một liên đôi C=C, mạch hở.

XII.3. Các đọc tên (chủ yếu là tên của axit hữu cơ đơn chức no mạch hở)

Ankan ⟶ **Axit ankanoic** (Mạch chính là mạch C chứa nhóm –COOH và dài nhất, C của COOH được đánh số 1)

Axit cacboxilic (Hầu hết axit hữu cơ có tên thông thường, nên thuộc lòng tên một số chất thường gặp)

Thí dụ:

H-COOH (CH_2O_2)	Axit metanoic **Axit fomic**
CH_3COOH ($C_2H_4O_2$)	Axit etanoic **Axit axetic**
CH_3CH_2COOH (C_2H_5COOH; $C_3H_6O_2$)	Axit propanoic **Axit propionic**; Axit metylaxetic
$CH_3CH_2CH_2COOH$ (C_3H_7COOH; $C_4H_8O_2$)	Axit butanoic **Axit n-butiric**; Axit etylaxetic
CH_3-CH(CH_3)-COOH (C_3H_7COOH; $C_4H_8O_2$)	Axit 2- metylpropanoic **Axit isobutiric**; Axit đimetylaxetic

$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$ (C_4H_9COOH; $C_5H_{10}O_2$)	Axit pentanoic **Axit n-valeric**
CH_3-CH-CH_2-COOH CH_3 (C_4H_9COOH; $C_5H_{10}O_2$)	Axit 3-metylbutanoic **Axit isovaleric**
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$ ($C_5H_{11}COOH$; $C_6H_{12}O_2$)	Axit hexanoic **Axit caproic**
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$ ($C_6H_{13}COOH$; $C_7H_{14}COOH$)	Axit heptanoic **Axit enantoic**
$CH_3(CH_2)_6COOH$ ($C_7H_{13}COOH$; $C_8H_{16}O_2$)	Axit octanoic Axit caprilic
$CH_3(CH_2)_7COOH$ ($C_8H_{17}COOH$; $C_9H_{18}O_2$)	Axit nonanoic Axit pelacgonic
$CH_3(CH_2)_8COOH$ ($C_9H_{19}COOH$; $C_{10}H_{20}O_2$)	Axit đecanoic Axit capric

Một số **axit béo (axit béo cao**, gặp trong chất béo, chủ yếu ở dạng este với glixerin**)** thường gặp:

$C_{13}H_{27}COOH$	Axit miristic; Axit tetrađecanoic
$C_{15}H_{31}COOH$	**Axit panmitic**; Axit hexađecanoic
$C_{17}H_{35}COOH$	**Axit stearic**; Axit octađecanoic
$C_{17}H_{33}COOH$	**Axit oleic**; Axit cis-9-octađecenonic
$C_{17}H_{31}COOH$	Axit linoleic; Axit cis, cis - 9, 12 - octađecađienoic
$C_{17}H_{29}COOH$	Axit linolenic; Axit cis, cis, cis – 9, 12, 15 - octađecatrienoic

Một số axit hữu cơ đơn chức không no:

CH_2=CH-COOH	Axit propenoic; **Axit acrilic**
CH_2=C-COOH CH_3	Axit 2- metylpropenoic; **Axit metacrilic**
CH_3-CH=CH-COOH	Axit 2-butenoic; Axit crotonic (dạng trans)

CH_2=CH-CH_2-COOH Axit 3-butenoic; Axit vinylaxetic

CH_2=CH-CH_2-CH_2-COOH Axit 4-pentenoic; Axit alylaxetic

CH_3-C≡C-COOH Axit 2-butinoic; Axit tetrolic

CH≡C-COOH Axit propinoic; Axit propiolic

Một số axit đa chức:

HOOC-COOH Axit etanđioic; **Axit oxalic**

HOOC-CH_2-COOH Axit propanđoic; **Axit malonic**

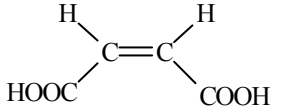
HOOC-CH_2-CH_2-COOH Axit butanđioic; **Axit sucxinic** (Acid succinic)

HOOC-$(CH_2)_3$-COOH Axit pentanđioic; **Axit glutaric**

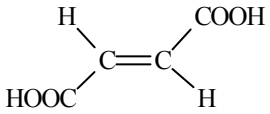
HOOC-$(CH_2)_4$-COOH Axit hexanđioic; **Axit ađipic** (Acid adipic)

HOOC-$(CH_2)_5$-COOH Axit heptanđoic; Axit pimelic

HOOC-$(CH_2)_6$-COOH Axit octanđioic; Axit suberic

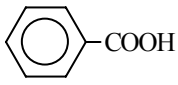


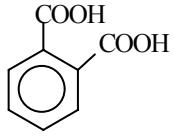
Axit maleic;
Axit cis-butenđioic



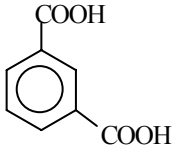
Axit fumaric
Axit trans-butenđioic

Một số axit thơm:

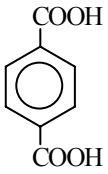
C_6H_5-COOH () **Axit benzoic**; Axit benzencacboxilic; Axit phenyl metanoic



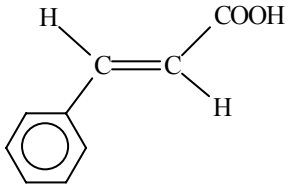
Axit ptalic; Axit o-ptalic; Axit 1,2-benzenđicacboxilic; 1,2-Đicacboxi benzen



Axit isoptalic; Axit 1,3 – benzenđicacboxilic; m-Đicacboxibenzen



Axit tereptalic; Axit p – benzenđicacboxilic;
1,4 – Đicacboxibenzen



Axit xinamic
Axit trans-3-phenylpropenoic

Một số axit tạp chức:

CH_3-CH(OH)-COOH **Axit lactic**; Axit 2-hiđroxipropanoic; Axit α-hiđroxipropionic

HOOC-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH **Axit glutamic**; Axit α-aminoglutaric;
Axit 2-aminopentanđioic

CH_2(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-COOH **Axit gluconic**; Axit 2,3,4,5,6-hexahiđroxihexanoic

HOOC-CH_2-C(OH)(COOH)-CH_2-COOH **Axit xitric (Acid citric); Axit limonic**;
Axit 2-hiđroxi-1,2,3-propantricacboxilic

Bài tập 100
Viết CTCT của các chất sau đây:
Axit acrilic; Axit axetic; Axit benzoic; Axit fomic; Axit ađipic; Axit oxalic; Axit glutamic; Axit metacrilic; Axit lactic; Axit tereptalic; Axit isovaleric; Axit propionic; Axit panmitic; Axit gluconic; Axit malonic.

Bài tập 100'
Hãy cho biết CTCT của các chất sau đây:
Axit stearic; Axit n-butiric; Axit picric; Axit butanoic; Axit lactic; Axit xitric; Axit oleic; Axit propenoic; Axit phenic; Axit α- aminoaxetic; Axit enantoic; Axit cloaxetic; Axit limonic (axit xitric, acid citric); Axit metacrilic; Axit 1,3,5 – benzentricacboxilic.

XII.4. Tính chất hóa học

XII.4.1. Phản ứng cháy

$$C_xH_y(COOH)_n + (x + \frac{y+n}{4})O_2 \xrightarrow{t^0} (x+n)CO_2 + (\frac{y+n}{2})H_2O$$

Axit hữu cơ

$$C_xH_y\text{-}COOH + (x + \frac{y+1}{4})O_2 \xrightarrow{t^0} (x+1)CO_2 + (\frac{y+1}{2})H_2O$$

Axit hữu cơ đơn chức

$$C_nH_{2n+1}COOH + (\frac{3n+1}{2})\ O_2 \xrightarrow{t^0} (n+1)CO_2 + (n+1)H_2O$$

$(Cn_{+1}H_{2n+2}O_2)$

Axit hữu cơ đơn chức no mạch hở

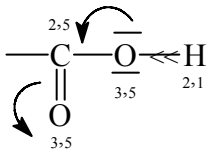
Axit ankanoic

Chú ý:

Axit hữu cơ đơn chức no mạch hở có CTPT dạng $C_nH_{2n}O_2$ (cùng dạng với este đơn chức no mạch hở) nên **axit hữu cơ nào mà khi đốt cháy tạo số mol H_2O bằng số mol CO_2 thì đó là axit hữu cơ đơn chức no mạch hở**. Các axit hữu cơ đa chức hay có vòng khi đốt cháy đều tạo số mol H_2O < số mol CO_2. (Tương tự, este nào khi cháy tạo số mol H_2O bằng số mol CO_2 thì đó là este đơn chức no mạch hở, các este khác khi cháy đều tạo số mol H_2O < số mol CO_2)

XII.4.2. Axit hữu cơ có đầy đủ các tính chất như một axit vô cơ yếu

Nhóm chức axit hữu cơ, –COOH, nhóm cacboxyl, coi như tập hợp gồm hai nhóm: nhóm –OH (nhóm hiđroxyl) và nhóm –CO– (nhóm cacbonyl). Liên kết giữa O và H trong nhóm hiđroxyl tự nó đã bị phân cực. Đôi điện tử góp chung giữa O với H bị kéo về phía O có độ âm điện (3,5) lớn hơn so với H (2,1). Kế bên nhóm hiđroxyl có nhóm cacbonyl (–CO–) rút điện tử nên càng làm tăng thêm sự phân cực của liên kết giữa O với H, càng làm cho đôi điện tử góp chung giữa O với H càng bị kéo về phía O. Điều này làm cho H trong nhóm cacboxyl rất linh động (tức H càng mang nhiều điện tích dương, dễ bị tách ra dưới dạng ion H^+). Do đó khi hòa tan axit hữu cơ vào dung môi nước (H_2O), với sự hỗ trợ của dung môi nước rất phân cực, sự hiđrat-hóa, thì có sự phân ly một phần tạo ion H^+ và ion âm gốc axit hữu cơ trong dung dịch. Tuy nhiên sự phân ly ion này không nhiều, nên axit hữu cơ có đầy đủ các tính chất như một axit vô cơ (phân ly tạo ion H^+) và axit hữu cơ là axit yếu (không phân ly hoàn toàn mà chỉ phân ly một phần tạo ion, còn đa số ở dạng phân tử không phân ly).



Cụ thể axit hữu cơ có **vị chua**, dung dịch axit hữu cơ **dẫn điện** được, axit hữu cơ làm đổi màu **quì xanh hóa đỏ**, **pH dung dịch axit < 7**. Nguyên nhân của các tính chất này là do axit hữu cơ có phân ly ion tạo H^+ trong dung dịch.

Thí dụ:

$$H\text{-}COOH \underset{}{\overset{dd}{\rightleftharpoons}} H\text{-}COO^- + H^+$$

Axit fomic — Ion fomiat — Ion hiđro

$$\underset{\text{Axit axetic}}{CH_3\text{-}COOH} \overset{dd}{\rightleftharpoons} \underset{\text{Ion axetat}}{CH_3\text{-}COO^-} + \underset{\text{Ion hiđro}}{H^+}$$

- **Axit hữu cơ tác dụng với bazơ tạo muối và nước**

$$\underset{\substack{\text{Axit hữu cơ}\\ \text{Axit cacboxilic}}}{RCOOH} + \underset{\text{Bazơ}}{OH^-} \longrightarrow \underset{\substack{\text{Muối của axit hữu cơ}\\ \text{Muối cacboxilat}}}{RCOO^-} + \underset{\text{Nước}}{H_2O}$$

Thí dụ:

$$\underset{\text{Axit axetic}}{CH_3COOH} + \underset{\text{Xút}}{NaOH} \longrightarrow \underset{\text{Natri axetat}}{CH_3COONa} + \underset{\text{Nước}}{H_2O}$$

$$\underset{\text{Axit fomic}}{2HCOOH} + \underset{\text{Bari hiđroxit}}{Ba(OH)_2} \longrightarrow \underset{\text{Bari fomiat}}{Ba(HCOO)_2} + \underset{\text{Nước}}{2H_2O}$$

$$\underset{\text{Axit acrilic}}{CH_2=CH\text{-}COOH} + \underset{\text{Kali hiđroxit}}{KOH} \longrightarrow \underset{\text{Kali acrilat}}{CH_2=CH\text{-}COOK} + H_2O$$

- **Axit hữu cơ tác dụng oxit bazơ tạo muối và nước**

$$\underset{\text{Axit hữu cơ}}{2nR\text{-}COOH} + \underset{\text{Oxit bazơ}}{M_2On} \longrightarrow \underset{\text{Muối axit hữu cơ của KL M}}{2M(R\text{-}COO)_n} + nH_2O$$

Thí dụ:

$$\underset{\text{Axit axetic}}{2CH_3COOH} + \underset{\text{Natri oxit}}{Na_2O} \longrightarrow \underset{\text{Natri axetat}}{2CH_3COONa} + H_2O$$

$$\underset{\text{Axit oxalic}}{HOOC\text{-}COOH} + \underset{\text{Canxi oxit}}{CaO} \longrightarrow \underset{\text{Canxi oxalat}}{CaC_2O_4} + \underset{\text{Nước}}{H_2O}$$

$$\underset{\text{Axit benzoic}}{2C_6H_5\text{-}COOH} + \underset{\text{Kali oxit}}{K_2O} \longrightarrow \underset{\text{Kali benzoat}}{2C_6H_5\text{-}COOK} + H_2O$$

- **Axit hữu cơ tác dụng kim loại (đứng trước H trong DĐT kim loại) tạo muối và khí hiđro**

K Ca Na Mg Al Mn Zn Cr Fe Ni Sn Pb | H Cu Ag Hg Pt Au

$$\underset{\text{Axit hữu cơ}}{nR\text{-}COOH} + \underset{\text{Kim loại (đứng trước H)}}{M} \longrightarrow \underset{\text{Muối axit hữu cơ của KL M (hóa trị n)}}{M(R\text{-}COO)_n} + \frac{n}{2}H_2$$

Thí dụ:

$$\underset{\text{Axit axetic}}{2CH_3COOH} + \underset{\text{Sắt}}{Fe} \longrightarrow \underset{\text{Sắt (II) axetat}}{Fe(CH_3COO)_2} + \underset{\text{Hiđro}}{H_2}$$

$$3H\text{-}COOH + Al \longrightarrow Al(H\text{-}COO)_3 + \frac{3}{2}H_2$$
Axit fomic — Nhôm — Nhôm fomiat — Hiđro

$$CH_3\text{-}COOH + Cu \not\longrightarrow$$

$$CH_2{=}C(CH_3)\text{-}COOH + Na \longrightarrow CH_2{=}C(CH_3)\text{-}COONa + 1/2H_2$$
Axit metacrilic — Natri — Natri metacrilat — Hiđro

$$HOOC\text{-}CH_2\text{-}COOH + 2K \longrightarrow KOOC\text{-}CH_2\text{-}COOK + H_2$$
Axit malonic — Kali — Kali malonat — Hiđro

$$CH_3CH_2COOH + Hg \not\longrightarrow$$
Axit propionic — Thủy ngân

Chú ý: Trong các loại hợp chất hữu cơ, **chỉ có axit hữu cơ** mới **tác dụng** được các **kim loại** (**khác kim loại kiềm**, và đứng trước H trong dãy thế điện hóa, như Mg, Al, Zn, Fe,…) để tạo khí hiđro thoát ra (và muối). (Rượu, phenol chỉ tác dụng được kim loại kiềm).

- **Axit hữu cơ tác dụng được muối của axit yếu hơn tạo axit mới, muối mới**

Axit hữu cơ tuy là một axit yếu, nhưng nó còn mạnh hơn các axit rất yếu khác như axit cacbonic (H_2CO_3), phenol (C_6H_5-OH),… Nên axit hữu cơ đẩy được khí cacbonic (CO_2) ra khỏi muối cacbonat, đẩy được phenol ra khỏi muối phenolat,…

$$2R\text{-}COOH + CO_3^{2-} \longrightarrow 2R\text{-}COO^- + CO_2 + H_2O$$
Axit hữu cơ — Muối cacbonat — Muối cacboxilat — Khí cacbonic — Nước

$$R\text{-}COOH + C_6H_5\text{-}O^- \longrightarrow R\text{-}COO^- + C_6H_5\text{-}OH$$
Axit hữu cơ — Muối phenolat — Muối cacboxilat — Phenol

Thí dụ:

$$2CH_3COOH + CaCO_3 \longrightarrow Ca(CH_3COO)_2 + CO_2 + H_2O$$
Axit axetic / Axit etanoic — Canxi cacbonat / Đá vôi — Canxi axetat — Khí cacbonic — Nước

$$H\text{-}COOH + C_6H_5ONa \longrightarrow H\text{-}COONa + C_6H_5OH$$
Axit fomic — Natri phenolat — Natri fomiat — Phenol

$$CH_3COOH + NaHCO_3 \longrightarrow CH_3COONa + CO_2 + H_2O$$
Axit axetic — Natri cacbonat axit / Natri bicacbonat

$$HOOCCH_2C(OH)(COOH)\text{-}CH_2\text{-}COOH + 3NaHCO_3 \longrightarrow NaOOCCH_2C(OH)(COONa)\text{-}CH_2COONa + 3CO_2 + 3H_2O$$
Axit xitric; Axit limonic — Natri bicacbonat — Natri xitrat (Citrat natrium)

Lưu ý

- **L.1.** **Chất hữu cơ** nào **tác dụng được với muối cacbonat tạo khí CO_2** thoát ra thì phân tử chất hữu cơ phải có chứa **nhóm chức axit hữu cơ (–COOH)**.

- **L.2.** Người ta thường căn cứ vào tính chất axit hữu cơ tạo bọt khí CO_2 khi cho tác dụng với muối cacbonat để **nhận biết axit hữu cơ**, cũng như **tách lấy riêng axit hữu cơ ra khỏi hỗn hợp các chất hữu cơ**: Chất hữu cơ nào tạo bọt khí khi nhỏ vào cục đá vôi ($CaCO_3$) (hay các muối cacbonat khác) thì đó là axit hữu cơ; Cho hỗn hợp các chất hữu cơ trong đó có chứa axit hữu cơ tác dụng với bột $CaCO_3$ có dư, thì chỉ có axit hữu cơ phản ứng tạo muối canxi cacboxilat. Đun nóng để đuổi các chất hữu cơ bay đi, chỉ còn lại muối canxi cacboxilat và $CaCO_3$ còn dư. Sau đó cho dung dịch H_2SO_4 vừa đủ vào các muối này (cho từ từ cho đến hết thoát ra bọt khí CO_2), thu được $CaSO_4$ kết tủa và dung dịch axit hữu cơ. Sau đó có thể chưng cất phân đoạn để thu được axit hữu cơ tinh khiết.

$$\underset{\text{Axit cacboxilic}}{2R\text{-}COOH} + \underset{\text{Canxi cacbonat (Đá vôi)}}{CaCO_3} \longrightarrow \underset{\text{Canxi cacboxilat}}{Ca(R\text{-}COO)_2} + \underset{\text{Khí cacbonic}}{CO_2} + H_2O$$

$$\underset{\text{Canxi cacboxilat}}{Ca(R\text{-}COO)_2} + \underset{\text{Axit sunfuric}}{H_2SO_4} \longrightarrow \underset{\text{Axit hữu cơ}}{2R\text{-}COOH} + \underset{\text{Canxi sunfat}}{CaSO_4}\downarrow$$

Thí dụ:

$$\underset{\text{Axit axetic}}{2CH_3COOH} + \underset{\text{Canxi cacbonat}}{CaCO_3} \longrightarrow \underset{\text{Canxi axetat}}{Ca(CH_3COO)_2} + \underset{\text{Khí cacbonic}}{CO_2} + H_2O$$

$$\underset{\text{Canxi axetat}}{Ca(CH_3COO)_2} + \underset{\text{Axit axetic}}{H_2SO_4} \longrightarrow \underset{\text{Axit axetic}}{2CH_3COOH} + \underset{\text{Canxi sunfat}}{CaSO_4}\downarrow$$

- **L.3.** Cũng có thể căn cứ tính chất **axit hữu cơ làm đổi màu quì xanh (quì tím) hóa đỏ** hay **axit hữu cơ hòa tan được các kim loại không phải là kim loại kiềm, như Mg, Al, Zn,… tạo khí hiđro** thoát ra để nhận biết axit hữu cơ cũng được.

Bài tập 101

Cho bốn chất hữu cơ gồm: Rượu etylic, Phenol, Benzen và Axit axetic.

a. Viết phương trình phản ứng (nếu có) của mỗi chất trên lần lượt với các chất: Na; NaOH; Na_2CO_3.
b. Từ kết quả các phản ứng trên hãy sắp theo thư tự tăng dần sự linh động của H trong các phân tử chất hữu cơ trên.

Bài tập 101'

Cho các chất hữu cơ sau đây: Glixerin, Rượu metylic, Axit fomic và Toluen. Cho mỗi chất trên tác dụng lần lượt với: K, $Cu(OH)_2$, Mg.

a. Viết các phản ứng xảy ra (nếu có).
b. So sánh độ mạnh tính axit của bốn chất hữu cơ cho trên.

Bài tập 102

A là một chất hữu cơ chứa một loại nhóm chức mạch thẳng có công thức nguyên (công thức thực nghiệm) là $(C_3H_5O_2)_n$. Xác định CTCT của A và đọc tên chất này, biết rằng chất này không làm mất màu nước brom và tác dụng được muối cacbonat làm sủi bọt khí.

ĐS: Axit ađipic

Bài tập 102'

A là một chất hữu cơ chứa một loại nhóm chức có công thức dạng $(CHO)_n$. Xác định các CTCT có thể có của A, biết rằng a mol A tác dụng hết với Mg có dư thì thu được a mol H_2.

ĐS: 3CTCT axit hữu cơ nhị chức

Bài tập 103

Nhận biết các chất hữu cơ sau đây đựng trong các bình không nhãn: Axit axetic; Acrolein; Axetanđehit; Axit fomic; Axit acrilic và n-Propylaxetilen.

Bài tập 103'

Nhận biết các chất lỏng sau đây chứa trong các lọ mất nhãn: Etylenglicol; Axit metacrilic; Benzanđehit; Rượu etylic; Axit propionic và phenol. Viết các phản ứng xảy ra.

Bài tập 104

Đốt cháy hoàn toàn 7,2 gam chất hữu cơ A cần dùng vừa đủ 33,6 lít không khí (đktc). Sản phẩm cháy gồm hơi nước và 6,16 lít CO_2 ($27,3^0C$; 1,2 atm).

a. Xác định CTPT của A. Biết rằng khối lượng phân tử của A nhỏ hơn khối lượng phân tử của benzen.
b. Xác định CTCT của A, đọc tên A. Biết rằng A tác dụng được với muối cacbonat tạo khí CO_2.
c. Viết phương trình phản ứng của A với:
   - H_2 (Ni xúc tác, t^0)
   - Mg
   - Vôi sống
   - $Cu(OH)_2$
   - Xôđa
   - Nước brom
   - Viết phản ứng trùng hợp A

   Không khí gồm 20% O_2; 80% N_2 theo thể tích

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

ĐS: Axit acrilic

Bài tập 104'

Đốt cháy hoàn toàn 4,3 gam chất hữu cơ X cần dùng 19,8 lít không khí ($27,3^0C$; 1,4 atm). Sản phẩm cháy chỉ gồm H_2O và 8,8 gam CO_2.

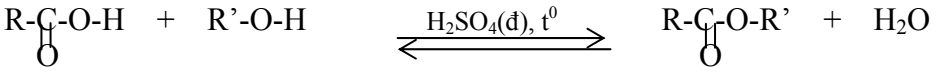
a. Xác định CTPT của X, biết rằng khối lượng phân tử của X nhỏ hơn khối lượng phân tử của toluen.
b. Xác định CTCT và đọc tên X, biết rằng X tác dụng được với Mg tạo khí thoát ra và X mạch hở, phân nhánh.
c. Viết các phản ứng:
   - Trùng hợp X
   - X với nước vôi
   - X với đá vôi
   - X với H_2 (có xúc tác Ni, đun nóng)
   - X với Ba
   - X với vôi sống
d. Từ X và axetilen, viết các phản ứng điều chế thủy tinh hữu cơ (plexiglas, poli metylmetacrilat). Các chất vô cơ, xúc tác coi như có sẵn.

Không khí gồm 20% O_2, 80% N_2 theo thể tích.

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

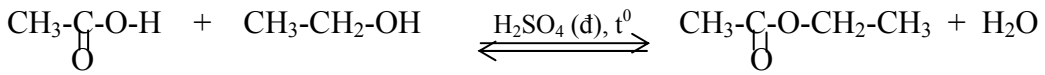
ĐS: Axit metacrilic

XII.4.3. Phản ứng este hóa (Phản ứng tạo este)

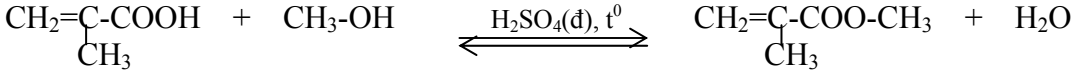


Axit hữu cơ Rượu Este Nước

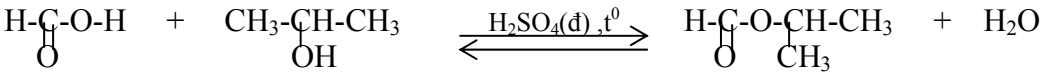
Thí dụ:



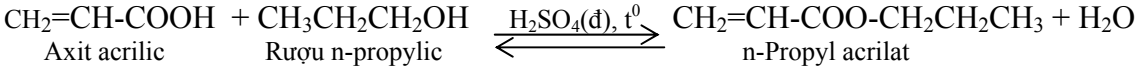
Axit axetic Rượu etylic Etyl axetat Nước



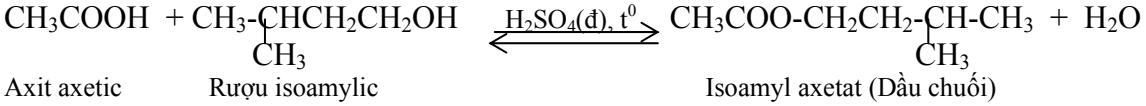
Axit metacrilic Rượu metylic Metyl metacrilat Nước



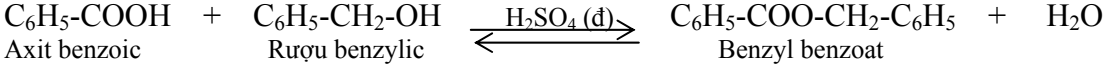
Axit fomic Rượu isopropylic Isopropyl fomiat Nước



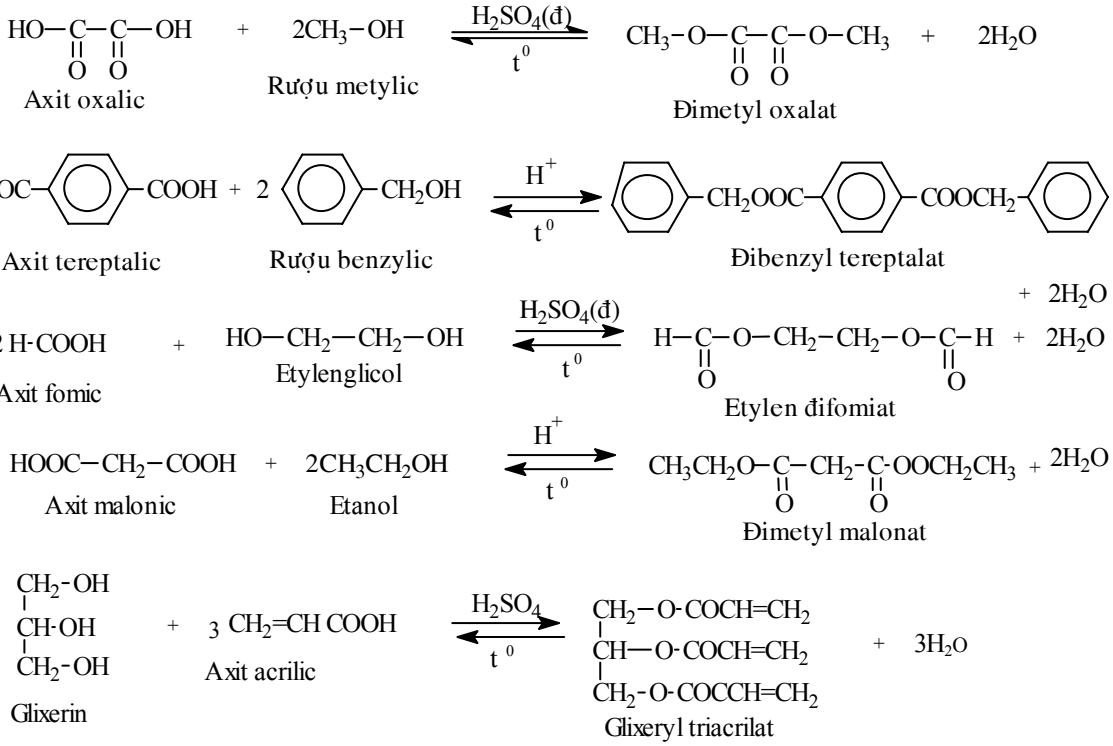
Axit acrilic Rượu n-propylic n-Propyl acrilat



Axit axetic Rượu isoamylic Isoamyl axetat (Dầu chuối)

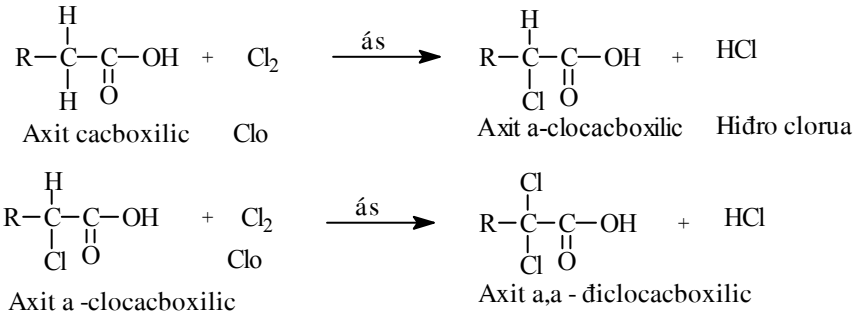


Axit benzoic Rượu benzylic Benzyl benzoat

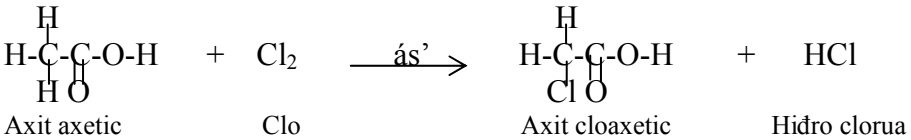


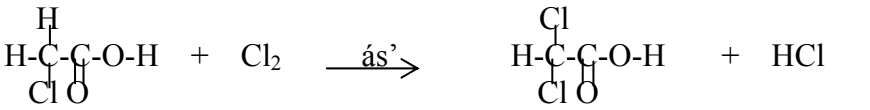
XII.4..4. Phản ứng thế H_α của axit hữu cơ bởi clo (Cl_2)

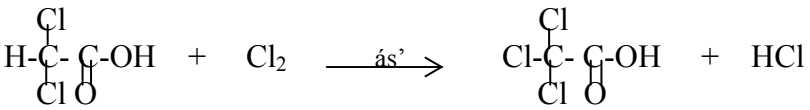
Nguyên tử H_α là nguyên tử H liên kết vào C_α của axit hữu cơ. Cacbon alpha (C_α) là C liên kết vào nhóm chức axit –COOH. Nguyên tử H_α của axit hữu cơ tương đối linh động (do đứng kế bên nhóm –COOH rút điện tử), nên các nguyên tử H_α này dễ bị thay thế bởi các nguyên tử –Cl (của Cl_2) với sự hiện diện của ánh sáng. Nếu Cl_2 dùng đủ dư và thời gian phản ứng đủ lâu thì lần lượt các nguyên tử H_α của axit hữu cơ được thay thế hết bởi các nguyên tử Cl (của Cl_2).



Thí dụ:







Lưu ý

L.1.

Độ mạnh tính axit tăng dần như sau:

	CH_3-COOH	<	Cl-CH_2-COOH	<	Cl_2CH-COOH	<	Cl_3C-COOH
	Axit axetic		Axit cloaxetic		Axit đicloaxetic		Axit tricloaxetic
Ka:	$1,75.10^{-5}$		$1,35.10^{-3}$		5.10^{-2}		3.10^{-1}

Nguyên nhân là nguyên tử –Cl rút điện tử (Cl có độ âm điện 2,8; C có độ âm điện 2,5; H có độ âm điện 2,1). Do đó số nguyên tử Cl càng nhiều thì sự rút điện tử càng mạnh, ảnh hưởng lan truyền đến liên kết giữa O và H trong nhóm –COOH, làm cho H càng linh động, dễ bị phân ly tạo ion H^+ hơn, tức tính axit mạnh hơn.

L.2. Trong dãy đồng đẳng axit hữu cơ đơn chức no mạch hở thì **thường độ mạnh tính axit các chất giảm dần theo chiều tăng khối lượng phân tử** của chúng. Nguyên nhân là khi khối lượng phân tử tăng, tức gốc hiđrocacbon –R (trong R-COOH) tăng dần nên nó càng đẩy điện tử mạnh hơn về nhóm –COOH, làm giảm sự phân cực của liên kết giữa O với H, làm giảm sự linh động của H, tức làm giảm tính axit.

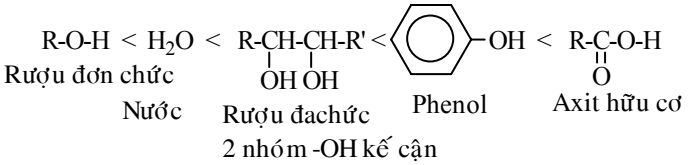
Tính axit các chất giảm dần như sau:

	H-COOH	>	CH_3-COOH	>	CH_3-CH_2-COOH
	Axit fomic		Axit axetic		Axit propionic
Ka:	$1,77.10^{-4}$		$1,75.10^{-5}$		$1,34.10^{-5}$

$CH_3CH_2CH_2COOH > CH_3$-$(CH_2)_3$-COOH > CH_3-$(CH_2)_4$-COOH > CH_3-$(CH_2)_5$-COOH

	Axit n-butiric	Axit n-valeric	Axit caproic	Axit enantoic
Ka:	$1,54.10^{-5}$	$1,51.10^{-5}$	$1,31.10^{-5}$	$1,28.10^{-5}$

L.3. Độ mạnh tính axit các chất tăng dần như sau:



Nguyên nhân độ mạnh tính axit khác nhau là do: Nhóm cacbonyl rút điện tử mạnh hơn nhân thơm, nhân thơm rút điện tử mạnh hơn hai hiđroxyl kế cận, gốc hiđrocacbon R- mạch hở đẩy điện tử mạnh hơn –H.

Thí dụ: Độ mạnh tính axit các chất tăng dần như sau:

CH_3OH < H_2O < $HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$ < $C_6H_5\text{-}OH$ < $H\text{-}COOH$
Rượu metylic Nước Etylenglicol Phenol Axit fomic

Bài tập 105
So sánh độ mạnh tính axit các chất sau đây:
Axit axetic; Rượu etylic; Axit propionic; Phenol; Nước; Axit fomic; Glixerin; Rượu metylic; o-Cresol.

Bài tập 105'
Hãy chọn hằng số Ka thích hợp:
10^{-18}; 10^{-16}; $1{,}9.10^{-16}$; $7{,}94.10^{-16}$; $6{,}76.10^{-11}$; $1{,}3.10^{-10}$; $1{,}34.10^{-5}$; $1{,}75.10^{-5}$; $1{,}35.10^{-3}$; $2{,}69.10^{-3}$; $5{,}75.10^{-2}$; 0,59
cho các chất dưới đây:
Phenol; Axit cloaxetic; Nước; Axit floaxetic (Acid fluoroacetic, $F\text{-}CH_2\text{-}COOH$); Rượu metylic; Axit propionic; p-Cresol; Axit trifloaxetic; Etylenglicol; Axit đifloaxetic (Acid difluoroacetic); Rượu etylic; Axit axetic.

XII.5. Ứng dụng

XII.5.1. Từ axit hữu cơ điều chế được các este, đa số este có mùi thơm hoa quả, được dùng làm hương liệu cũng như dung môi

$$R\text{-}COOH + R'\text{-}OH \underset{}{\overset{H_2SO_4(đ),\ t^0}{\rightleftharpoons}} R\text{-}COO\text{-}R' + H_2O$$
Axit hữu cơ Rượu Este Nước

Thí dụ:

$$CH_3\text{-}COOH + CH_3\text{-}\underset{CH_3}{CH}CH_2CH_2OH \overset{H_2SO_4(đ),\ t^0}{\rightleftharpoons} CH_3COO\text{-}CH_2CH_2\text{-}\underset{CH_3}{CH}CH_3 + H_2O$$
Axit axetic Rượu isoamylic Isoamyl axetat (Dầu chuối)

$$H\text{-}COOH + CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH \overset{H_2SO_4(đ),\ t^0}{\rightleftharpoons} H\text{-}COO\text{-}C_2H_5 + H_2O$$
Axit fomic Rượu etylic Etyl fomiat (mùi rượu rum)

$$CH_3CH_2CH_2COOH + C_5H_{11}OH \overset{H_2SO_4(đ),\ t^0}{\rightleftharpoons} CH_3CH_2CH_2COO\text{-}C_5H_{11} + H_2O$$
Axit n-butiric Rượu isoamylic Isoamyl n-butirat (mùi dứa)

$$H\text{-}COOH + CH_3OH \overset{H_2SO_4(đ),\ t^0}{\rightleftharpoons} H\text{-}COO\text{-}CH_3 + H_2O$$
Axit fomic Rượu metylic Metyl fomiat (mùi táo) Nước

Về mùi của este, các sách thường không thống nhất nhau, vì thực ra mùi của trái chín là hỗn hợp của nhiều este khác nhau.
n-Amyl fomiat ($HCOOC_5H_{11}$) : mùi anh đào
Isoamyl fomiat ($HCOOC_5H_{11}$) : mùi mận
Etyl n-butirat ($C_3H_7COOC_2H_5$) : mùi mơ
Isoamyl isovalerat ($C_4H_9COOC_5H_{11}$) : mùi táo
Hexenyl axetat ($CH_3COOCH_2CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$): mùi thơm trong dầu con cà cuống

n-Amyl propionat ($C_2H_5COOC_5H_{11}$) : mùi dứa
n-Butyl n-butirat ($C_3H_7COOC_4H_9$) : mùi dứa

XII.5.2. Axit axetic được dùng làm: **Giấm ăn;** Điều chế một số muối kim loại dùng làm **chất cầm màu,** nguyên liệu **sản xuất bột sơn;** Điều chế các **este có mùi thơm hoa quả;** Điều chế **axeton;** Điều chế **chất diệt cỏ 2,4-D; 2,4,5-T;** Điều chế **anhiđrit axetic**, từ đó điều chế được **tơ nhân tạo (tơ xelulozơ axetat), thuốc aspirin;…**

- Dung dịch CH_3-COOH 2-5% (sản phẩm của quá trình lên men giấm từ rượu etylic, đường, mật…) được dùng làm giấm ăn.

- $3CH_3COOH + Al \longrightarrow Al(CH_3COO)_3 + \frac{3}{2}H_2$
  Axit axetic Nhôm Nhôm axetat Hiđro

  $6CH_3COOH + Al_2O_3 \longrightarrow 2Al(CH_3COO)_3 + 3H_2O$
  Axit axetic Nhôm oxit Nhôm axetat Nước

  Nhôm axetat là một muối tan nhiều trong nước, nhưng khi đem đun nóng dung dịch nó bị thủy phân tạo nhôm axetat monobazic $(CH_3COO)_2AlOH$ và nhôm axetat đibazic $CH_3COOAl(OH)_2$ không tan trong nước. Vì vậy nhôm axetat được dùng trong công nghiệp nhuộm làm **chất cầm màu** (giữ màu lâu phai). **Sắt axetat**, **Crom axetat** cũng có tính chất tương tự (muối Sắt, Crom II hay III đều được).

- $2CH_3COOH + CuO \longrightarrow Cu(CH_3COO)_2 + H_2O$
  Axit axetic Đồng (II) oxit Đồng (II) axetat Nước

  $2CH_3COOH + PbO \longrightarrow Pb(CH_3COO)_2 + H_2O$
  Axit axetic Chì (II) oxit Chì (II) axetat Nước

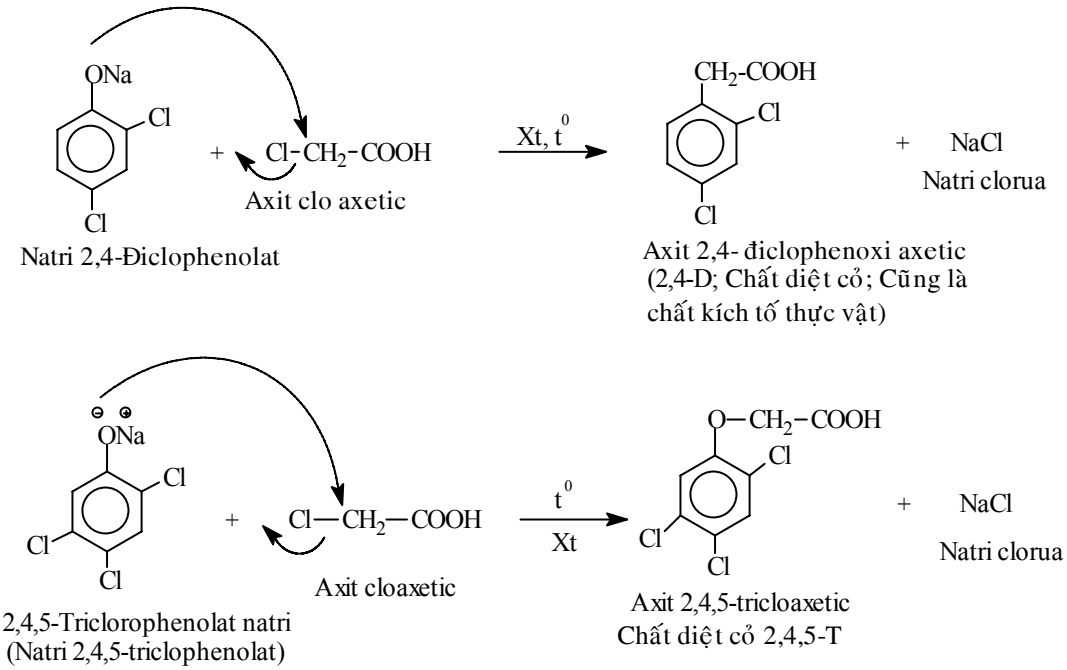
  Đồng (II) axetat, **Chì (II) axetat** được dùng làm **bột sơn**.
  Chì (II) axetat ngậm nước, $Pb(CH_3COO)_2.3H_2O$, rất độc, có vị ngọt ("đường chì").
  Dung dịch muối chì axetat bazic, $CH_3COOPb(OH)$, gọi là "giấm chì", được dùng trong y học để **chữa bỏng** và **bong gân**.

- $2CH_3COOH + CaCO_3 \longrightarrow Ca(CH_3COO)_2 + CO_2 + H_2O$
  Axit axetic Canxi cacbonat Canxi axetat Khí cacbonic

  $2CH_3COOH + CaO \longrightarrow Ca(CH_3COO)_2 + H_2O$
  Canxi oxit Canxi axetat

  $Ca(CH_3COO)_2\ (r) \xrightarrow{t^0} CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + CaCO_3$
  Muối canxi axetat Axeton Canxi cacbonat

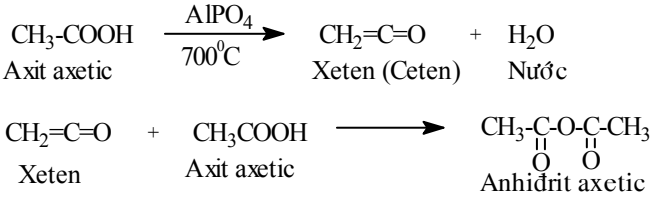
- $CH_3COOH + Cl_2 \xrightarrow{ás'} Cl\text{-}CH_2COOH + HCl$
  Axit axetic Clo Axit cloaxetic Hiđroclorua



Muối natri của axit cloaxetic có tác dụng diệt cỏ và làm rụng lá cây. Người ta dùng muối này để điều chế 2,4-D (axit 2,4-điclophenoxiaxetic) và 2,4,5-T (axit 2,4,5-triclophenoxiaxetic). Ở nồng độ rất thấp dung dịch hai chất này có tác dụng kích thích sự tăng trưởng của thực vật. Tuy nhiên ở nồng độ cao hơn, dung dịch hai chất này lại có tác dụng diệt cỏ và làm rụng lá cây.

Hỗn hợp da cam mà Mỹ đã dùng trong chiến tranh Việt Nam gồm 50% 2,4-D và 50% 2,4,5-T ở dạng este của rượu n-butylic. Trong 2,4,5-T có lẫn tạp chất **dioxin** cực kỳ độc, chất này đã gây tác hại rất lớn cho nhiều người cho đến hiện nay, mặc dù chiến tranh đi qua đã lâu.

- Anhiđrit axetic được điều chế từ phản ứng của axit axetic với xeten, $CH_2=C=O$, chất này được tạo ra do sự loại nước của axit axetic ở nhiệt độ cao.



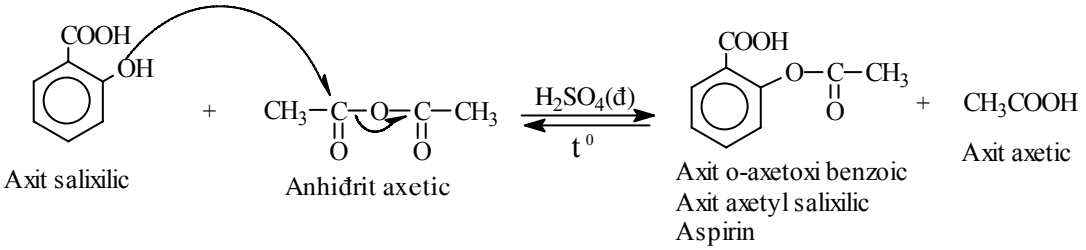
$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 2n(CH_3CO)_2O \xrightarrow{H_2SO_4(đ)} [C_6H_7O_2(OH)(OCOCH_3)_2]_n + 2nCH_3COOH$$

Xenlulozơ — Anhiđrit axetic — Xenlulozơ điaxetat — Axit axetic

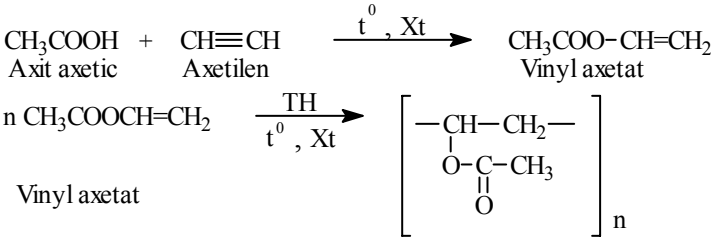
$$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3n(CH_3CO)_2O \xrightarrow{H_2SO_4(đ)} [C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n + 3nCH_3COOH$$

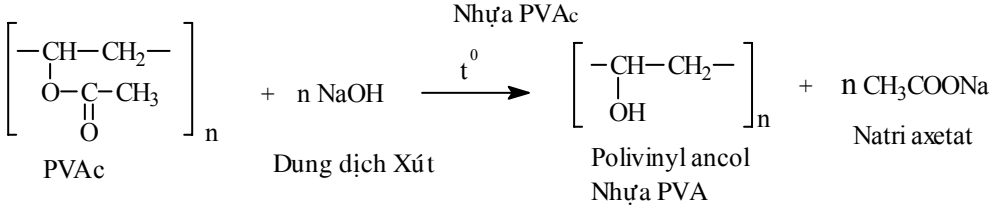
Xenlulozơ — Anhiđrit axetic — Xenlulozơ triaxetat — Axit axetic

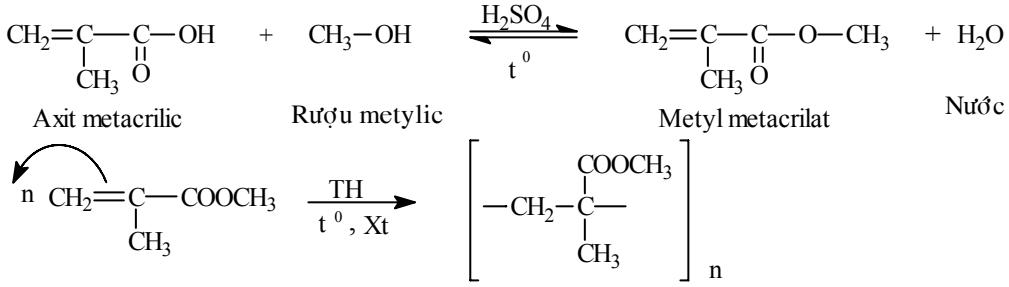
Xenlulozơ điaxetat và xenlulozơ triaxetat được dùng làm tơ sợi nhân tạo (tơ axetat).

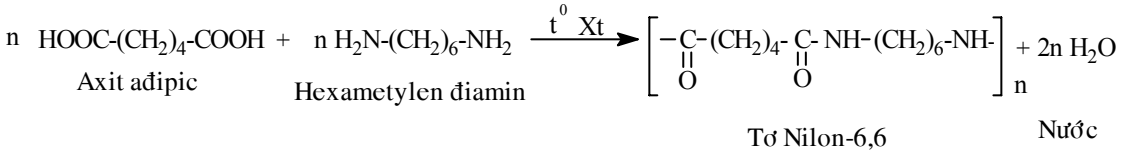


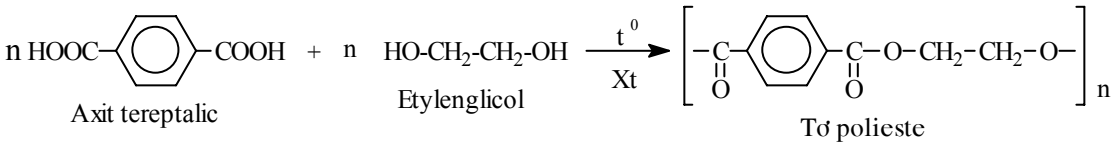
XII.5.3. Từ **axit axetic** điều chế được **nhựa PVAc, PVA**; Từ **axit metacrilic** điều chế được **thủy tinh hữu cơ (plexiglas)**; **Axit ađipic** điều chế **tơ nilon-66**; Từ **axit tereptalic** điều chế được **tơ polieste**; Từ **axit ω-aminoenantoic** điều chế được **tơ enang**; **Axit benzoic** có tính **sát trùng,** dùng **bảo quản thực phẩm**; **Axit xitric (Acid citric, Axit limonic, Axit chanh)** được **dùng trong thực phẩm, đồ uống**;….



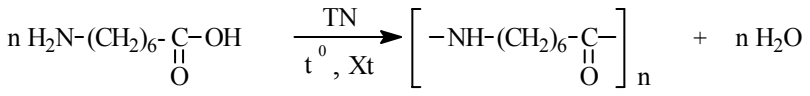








Axit tereptalic — Etylenglicol — Tơ polieste — Nước



Axit w-aminoenantoic — Tơ enang

Bài tập 106
Từ isobutan viết các phương trình phản ứng điều chế: Poliisobutilen; Thủy tinh hữu cơ (polimetylmetacrilat; plexiglas). Các chất vô cơ, xúc tác có sẵn. Không dùng phản ứng đehiđro hóa.

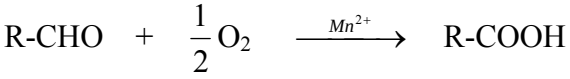
Bài tập 106'
Từ isopentan, viết các phản ứng điều chế: Cao su isopren; Poli (2-metylbuten-2); Poliisobutilen; Plexiglas. Các chất vô cơ, xúc tác có sẵn.

Bài tập 107
Từ p-xilen và metan, viết phương trình phản ứng điều chế tơ polieste.

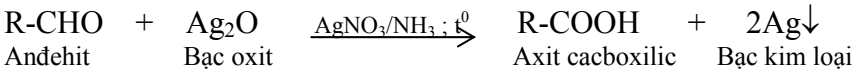
Bài tập 107'
Từ đá vôi, than đá, viết phương trình phản ứng điều chế: PVC; 1,1-Đicloetan; Cao su Buna; Cao su clopropren; PVAc ; PVA.

XII.6. Điều chế

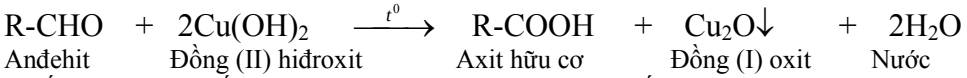
XII.6.1. Oxi hóa hữu hạn anđehit, được axit hữu cơ tương ứng



Anđehit — Oxi (KK) — Axit hữu cơ



Anđehit — Bạc oxit — Axit cacboxilic — Bạc kim loại



Anđehit (Chất khử) — Đồng (II) hiđroxit (Chất oxi hóa) — Axit hữu cơ — Đồng (I) oxit (Kết tủa màu đỏ gạch) — Nước

Các phản ứng điều chế axit hữu cơ từ phản ứng tráng gương của anđehit, cũng như cho anđehit tác dụng $Cu(OH)_2$ đun nóng, chỉ là các **phản ứng lý thuyết**, không dùng trong thực tế để điều chế axit hữu cơ. Vì thành phẩm rất tốn kém, hơn nữa, các phản ứng trên được thực hiện trong môi trường bazơ, axit hữu cơ tạo ra sẽ hiện diện ở dạng muối, chứ không phải axit.

Thí dụ:

$$CH_3\text{-}CHO + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{Mn^{2+}} CH_3\text{-}COOH$$

Etanal (Axetanđhit) — Oxi — Axit etanoic (Axit axetic)

$$CH_2{=}CH\text{-}CHO + Ag_2O \xrightarrow{AgNO_3/NH_3\ ;\ t^0} CH_2{=}CH\text{-}COOH + 2Ag$$

Propenal (Acrolein) — Bạc oxit — Axit propenoic (Axit acrilic) — Bạc

$$C_6H_5\text{-}CHO + 2Cu(OH)_2 \xrightarrow{t^0} C_6H_5\text{-}COOH + Cu_2O\downarrow + 2H_2O$$

Benzanđehit — Đồng (II) hiđroxit — Axit benzoic — Đồng (I) oxit — Nước

$$HOC\text{-}CHO + O_2 \xrightarrow{Mn^{2+}} HOOC\text{-}COOH$$

Etanđial (Glioxal) — Axit etanđioic (Axit oxalic)

$$p\text{-}HOC\text{-}C_6H_4\text{-}CHO + 2Ag_2O \xrightarrow{AgNO_3/NH_3;\ t^0} p\text{-}HOOC\text{-}C_6H_4\text{-}COOH + 4Ag$$

Anđehit tereptalic — Bạc oxit — Axit tereptalic — Bạc

$$HOC\text{-}CH_2\text{-}CHO + 4Cu(OH)_2 \xrightarrow{t^0} HOOC\text{-}CH_2\text{-}COOH + 2Cu_2O\downarrow + 4H_2O$$

Propanđial (Anđehit malonic) — Đồng (II) hiđroxit — Axit propanđioic (Axit malonic) — Đồng (I) oxit (kết tủa màu đỏ gạch)

XII.6.2. Oxi hóa rượu bậc nhất, thu được axit hữu cơ tương ứng

$$R\text{-}CH_2OH + 2\,[O] \longrightarrow R\text{-}COOH + H_2O$$

Rượu bậc một — Chất oxi hóa thích hợp — Axit hữu cơ — Nước

Chất oxi hóa như: O_2 (không khí); CuO; $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$; $KMnO_4$;….

Phản ứng lên men giấm (Phản ứng điều chế axit axetic với tác chất oxi hóa là oxi (O_2) của không khí, có men giấm làm xúc tác. Đây là **Phương pháp cổ điển** điều chế axit axetic).

Điều kiện thuận lợi cho sự lên men giấm là: rượu không quá 10°, nhiệt độ khoảng 25-30°C, rượu và men giấm được tiếp xúc nhiều với không khí. Men giấm được sinh ra bởi vi khuẩn *Mycoderma aceti*. Vi khuẩn này cần không khí để sống và khi tiếp xúc với rượu sẽ tiết ra chất men (enzim) để xúc tác oxi oxi hóa rượu thành axit axetic.

Trong công nghiệp có hai phương pháp lên men giấm: **Phương pháp Pasteur** (Pháp) (rượu loãng chứa trong thùng nông và rộng, cho tiếp xúc với không khí); **Phương pháp Schutzenbach** (Đức) (cho rượu loãng chảy chậm từ trên xuống dưới qua các vỏ bào có tẩm men giấm. Không khí được thổi ngược dòng từ dưới lên. Phương pháp sau cho hiệu suất cao hơn.

$$\overset{-1}{CH_3}\text{-}\overset{}{CH_2}OH + \overset{0}{O_2} \xrightarrow{\text{Men giấm}} \overset{+3\ -2}{CH_3\text{-}COOH} + \overset{-2}{H_2O}$$

Rượu etylic (Chất khử) — Oxi (KK) (Chất oxi hóa) — Axit axetic — Nước

Đồng (II) oxit (CuO) oxi hóa **rượu bậc nhất** tạo **anđehit, anđehit** có thể bị oxi hóa tiếp bởi CuO **tạo axit hữu cơ tương ứng**.

$$\begin{array}{l} R\text{-}CH_2OH + CuO \xrightarrow{t^0} R\text{-}CHO + Cu + H_2O \\ \text{Rượu bậc 1 Đồng (II) oxit Anđehit Đồng kim loại Nước} \\ + \\ R\text{-}CHO + CuO \xrightarrow{t^0} R\text{-}COOH + Cu \\ \text{Anđehit Đồng (II) oxit Axit hữu cơ Đồng} \end{array}$$

$$\Rightarrow R\text{-}CH_2OH + 2CuO \xrightarrow{t^0} R\text{-}COOH + 2Cu + H_2O$$
Rượu bậc 1 Đồng (II) oxit Axit hữu cơ Đồng Nước

Thí dụ:

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH + 2CuO \xrightarrow{t^0} CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOH + 2Cu + H_2O$$
Rượu n-propylic Đồng (II) oxit Axit propionic Đồng Nước

Có thể dùng dung dịch **kali đicromat** trong môi trường **axit sunfuric ($K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$)** để **oxi hóa rượu bậc 1** tạo **axit hữu cơ tương ứng**, còn đicromat bị khử tạo muối crom (III). Đicromat có màu da cam, sau phản ứng tùy theo nồng độ rượu (rượu etylic) mà đicromat bị mất màu da cam ít hay nhiều. Do đó, có thể dùng $Cr_2O_7^{2-}/H^+$ để phát hiện lượng rượu ít hay nhiều trong hơi thở của một người. Cảnh sát giao thông yêu cầu các "bác tài" thổi vào ống đựng các hóa chất này từ đó có thể biết tài xế có uống rượu hay không và uống nhiều hay ít mà cho phép tiếp tục lái xe hay phải bị giữ lại.

$$\overset{-1}{3CH_3\text{-}CH_2OH} + \overset{+6}{2K_2Cr_2O_7} + 8H_2SO_4 \longrightarrow \overset{+3}{3CH_3\text{-}COOH} + \overset{+3}{2Cr_2(SO_4)_3} + 2K_2SO_4 + 11H_2O$$
(Chất khử) (Chất oxi hóa)

$KMnO_4$ (kali pemanganat kali, thuốc tím) **oxi hóa rượu bậc 1 tạo axit hữu cơ tương ứng** (axit tạo ra trong môi trường bazơ, nên ở dạng muối kali của axit hữu cơ, muốn có axit thì đem axít hóa muối này bằng axit mạnh như HCl, H_2SO_4); Còn $KMnO_4$ bị khử tạo mangan đioxit (MnO_2).

$$3R\text{-}CH_2OH + 4KMnO_4 \longrightarrow 3R\text{-}COOK + 4MnO_2\downarrow + KOH + 4H_2O$$
Rượu bậc 1 Kali pemanganat Muối kali của axit hữu cơ Mangan đioxit

$$R\text{-}COOK + H^+ \longrightarrow R\text{-}COOH + K^+$$
Axit mạnh Axit hữu cơ

Thí dụ:

$$3CH_2{=}CH\text{-}CH_2OH + 4KMnO_4 \longrightarrow 3CH_2{=}CH\text{-}COOK + 4MnO_4\downarrow + KOH + 4H_2O$$
Rượu alylic Kali pemanganat Kali acrilat Mangan đioxit

XII.6.3. Tổng hợp axit axetic từ axetilen (phương pháp hiện đại để điều chế axit axetic)

$$CH{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{HgSO_4\ ;\ H_2SO_4\ ;\ 80^0C} [CH_2{=}CH\text{-}OH] \longrightarrow CH_3\text{-}CH{=}O$$
Axetilen Nước Etenol (không bền) Anđehit axetic

$CH_3\text{-}CHO + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{Mn^{2+}} CH_3\text{-}COOH$ (Chất xúc tác thường là $Mn(CH_3COO)_2$ ở 70^0C)

Anđehit axetic Oxi (KK) Axit axetic

Thay vì dùng axetilen, người ta còn dùng etilen đem oxi hóa bằng oxi với chất xúc tác gồm $PdCl_2/CuCl_2$ ở 100°C, áp suất 30 atm, cũng thu được anđehit axetic. Sau đó đem oxi hóa tiếp anđehit axetic bằng oxi của không khí, có muối Mangan (II) axetat làm xúc tác, ở 70°C, sẽ thu được axit axetic, như đã viết trên.

$2CH_2{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow{PdCl_2/CuCl_2\ ;\ 100°C\ ;\ 30\ atm} 2CH_3\text{-}CHO$

Etilen Oxi Anđehit axetic

XII.6.4. Chưng khan gỗ, thu được axit axetic

Gỗ, gồm chủ yếu là xenlulozơ (cellulose) và lignin, được chưng khan trong nồi kín ở 400 – 500°C. Dẫn hỗn hợp hơi thoát ra qua hệ thống làm lạnh để làm ngưng hơi. Thu được một chất nhựa đen gọi là **hắc ín** hay gudron lắng ở lớp dưới và một hỗn hợp lỏng nhẹ hơn, gồm **nước** (H_2O), **axit axetic** (CH_3COOH), **metanol** (CH_3OH) và **axeton** ($CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3$) nằm ở lớp trên. Lấy hỗn hợp lỏng đó ra, cho vôi vào để chuyển axit axetic thành muối canxi axetat. Chưng cất hết nước, metanol và axeton. Còn lại canxi axetat cho tác dụng với axit sunfuric rồi đem chưng cất để thu lấy axit axetic.

$2CH_3COOH + CaO \longrightarrow Ca(CH_3COO)_2 + H_2O$

Axit axetic Canxi oxit (Vôi sống) Canxi axetat

[$2CH_3COOH + CaCO_3 \longrightarrow Ca(CH_3COO)_2 + CO_2 + H_2O$

Axit axetic Canxi cacbonat (Đá vôi) Canxi axetat Khí cacbonic

$2CH_3COOH + Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca(CH_3COO)_2 + 2H_2O$]

Axit axetic Canxi hiđroxit (Vôi tôi) Canxi axetat Nước

$Ca(CH_3COO)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2CH_3COOH + CaSO_4\downarrow$

Canxi axetat Axit sunfuric Axit axetic Canxi sunfat (ít tan)

Bài tập 108

Đốt cháy hoàn toàn một hỗn hợp gồm A ba chất hữu cơ đơn chức, no, mạch hở có cùng CTPT thì cần 7,84 lít O_2 (đktc). Sản phẩm cháy gồm 6,72 lít CO_2 (đktc) và 5,4 gam H_2O.

a. Tìm CTPT. Viết CTCT của ba chất hữu cơ và đọc tên mỗi chất. Biết rằng tỉ khối hơi của hỗn hợp A bằng 2,55.
b. Viết phương trình phản ứng của mỗi chất với: Na; NaOH; Na_2CO_3; Dung dịch $AgNO_3/NH_3$; C_2H_5OH; CuO.

(C = 12 ; H = 1)

ĐS: $C_3H_6O_2$

Bài tập 108'

Hỗn hợp A gồm hai chất hữu cơ đơn chức mạch hở đồng phân. Đốt cháy hết m gam hỗn hợp A cần dùng 6,72 lít oxi (đktc). Sản phẩm cháy chỉ gồm khí cacbonic và nước. Cho sản phẩm cháy hấp thụ vào bình đựng nước vôi dư, khối lượng bình tăng 16,8 gam và thu được 30 gam kết tủa.

a. Tính m. Các phản ứng xảy ra hoàn toàn.
b. Xác định CTPT, CTCT mỗi chất trong hỗn hợp A. Biết rằng khi nhỏ hỗn hợp A vào cục đá vôi thì có hiện tượng sủi bọt khí. Đọc tên từng chất trong hỗn hợp A.
c. Viết phương trình phản ứng của mỗi chất với: $CaCO_3$; H_2; dd $AgNO_3/NH_3$; dd Br_2; Rượu alylic; dd NaOH; và phản ứng trùng hợp của mỗi chất.
d. Từ hỗn hợp trên, viết phương trình phản ứng điều chế poli metylmetacrilat.

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

ĐS: $C_3H_4O_2$

Bài tập 109 (Đề 8, Bộ đề TSĐH môn Hóa)

1. Đun nóng một axit đa chức có công thức $(C_4H_3O_2)_n$ (trong đó n < 4) với một lượng dư hỗn hợp A gồm hai rượu đều có công thức chung là $C_mH_{2m+2}O$ (có mặt H_2SO_4 đặc), được một hỗn hợp B gồm các chất hữu cơ cùng chức.
   Khi đun nóng p (gam) A ở 170^0C (có mặt H_2SO_4 đặc) được V lít hỗn hợp khí hai olefin đồng đẳng kế tiếp nhau. Cho p (gam) A tác dụng hết với Na thu được x (lít) H_2; nếu đốt cháy hết p (gam) A được y (lít) CO_2.
   a. Viết CTCT của axit, biết rằng axit đó không làm mất màu dung dịch nước brom.
   b. Cho biết trong hỗn hợp B có thể có những chất gì?
2. a. Lập biểu thức tính x và y theo p và V.
   b. Khi p = 2,24 gam, V = 0,784 lít, hãy xác định CTCT của hai rượu, biết rằng khi cho hơi rượu qua bột Cu nung nóng tạo ra sản phẩm đều có khả năng cho phản ứng tráng gương.
   c. Tính % về khối lượng các chất trong A (theo số liệu ở câu 2b)

(Cho các thể tích khí đo ở đktc; giả thiết hiệu suất các phản ứng đều 100%)

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

ĐS: $C_6H_4(COOH)_2$; x = $\frac{V}{2}$; y = $\frac{11,2p - 9V}{7}$; 66,96% C_3H_7OH; 33,04% C_4H_9OH

Bài tập 110 (Đề 17 Bộ đề TSĐH môn Hóa)

Cho 800 gam đất đèn tác dụng hết với nước ta thu được 100 lít C_2H_2 ở $27,3^0$C và 2,464 atm.

1. Tính % khối lượng của canxi cacbua trong đất đèn.
2. Lấy $\frac{1}{2}$ lượng C_2H_2 ở trên cho hợp nước (ở 70^0C, có mặt $HgSO_4$) ta được sản phẩm A. Chia A thành hai phần bằng nhau: Một phần khử bằng H_2 (có mặt Ni, t^0) thu được chất B; Một phần oxi hóa bằng O_2 (có mặt Mn^{2+}) thu được chất D. Cuối cùng cho B tác dụng với D khi có mặt H_2SO_4 đặc, ta thu được sản phẩm E.
   Tính khối lượng E, biết hiệu suất của các phản ứng hợp nước, khử, oxi hóa, este hóa đều bằng 80%.
3. Lấy $\frac{1}{2}$ lượng C_2H_2 ở trên đun nóng với than hoạt tính (600^0C) ta thu được hỗn hợp khí gồm C_2H_2 và khí sản phẩm, trong đó khí sản phẩm chiếm 75% thể tích.
   a. Tính hiệu suất phản ứng.
   b. Làm lạnh khí sản phẩm tới nhiệt độ phòng thì thu được bao nhiêu ml chất lỏng (d = 0,8 gam/ml)

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

ĐS:1. 80% 2. 112,64g E 3. 90%; 146,25 ml

Bài tập 111 (Đề 50 Bộ đề TSĐH môn Hóa)

Cho 50 ml dung dịch A gồm axit hữu cơ R-COOH và muối kim loại kiềm của axit đó tác dụng với 120 ml dung dịch $Ba(OH)_2$ 0,125M, sau phản ứng thu được dung dịch B. Để trung hòa $Ba(OH)_2$ dư trong B, cần cho thêm 3,75 gam dung dịch HCl 14,6%, sau đó cô cạn dung dịch thu được 5,4325 gam muối khan.

Mặt khác, khi cho 50 ml dung dịch A tác dụng với H_2SO_4 dư, đun nóng thu được 1,05 lít hơi axit hữu cơ trên (đo ở $136,5^0C$; 1,12 atm).

1. Tính nồng độ mol của các chất tan trong A.
2. Tìm công thức của axit và của muối.
3. Tính pH của dung dịch 0,1 mol/l của axit tìm thấy ở trên, biết độ điện ly $\alpha = 1\%$.

(Ba = 137 ; Li = 7 ; Na = 23 ; K = 39)

ĐS: RCOOH : 0,3M; RCOONa: 0,4 M; CH_3COOH- CH_3COOK; pH = 3

CÂU HỎI ÔN PHẦN XII

1. Axit hữu cơ là gì? Cho thí dụ minh họa.

2. Đọc tên các chất sau đây: HCOOH; CH_2=CH-COOH; n-$C_5H_{11}COOH$; CH_3COOH; HOOC-COOH; $CH_2=C(CH_3)COOH$; $HOOC(CH_2)_4COOH$; C_6H_5COOH; p-HOOC-C_6H_4-COOH; $C_{15}H_{31}COOH$; HOOC-CH_2-COOH; $C_{17}H_{35}COOH$; n-C_4H_9COOH; i-C_3H_7COOH; $C_{17}H_{33}COOH$; CH_3CH_2COOH; C_2H_3COOH; o-HOOC-C_6H_4-COOH; $CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$; Cl-CH_2-COOH.

3. Viết CTCT các chất sau đây: Axit acrilic; Axit benzoic; Axit oxalic; Axit lactic; Axit stearic; Axit tereptalic; Axit ađipic; Axit oleic; Axit metacrilic; Axit panmitic; Axit axetic; Axit picric; Axit fomic; Axit cloaxetic; Axit isovaleric; Axit propionic; Axit butanoic; Axit phenic; Axit isobutiric; Axit caproic; Axit gluconic; Axit citric; Axit malonic; Axit n-butiric; Axit pentanoic; Phenol; Anilin; Nitrobenzen; Benzanđehit; Stiren; Vinyl clorua; Isopren; Cloropren.

4. (TSĐH khối B, 2005)

1. Cho 6 hợp chất hữu cơ đơn chức, mạch hở có cùng công thức phân tử là $C_4H_8O_2$. Viết các công thức cấu tạo thu gọn của các chất đó.
2. Hỗn hợp X gồm một ankan và một ankin có tỷ lệ phân tử khối tương ứng là 22 : 13. Đốt cháy hoàn toàn 0,2 mol hỗn hợp X, thu được 22 gam CO_2 và 9 gam H_2O. Xác định công thức phân tử của ankan và ankin.

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

ĐS: C_3H_8 ; C_2H_2

5. (TSĐH ĐH Đà Nẵng, 2001)

Một hỗn hợp A gồm axit hữu cơ X và este Y của axit hữu cơ đơn chức. Cho A tác dụng vừa đủ với dung dịch NaOH. Chưng cất hỗn hợp sản phẩm thì thu được 9,3 gam một hợp chất hữu cơ B và 39,4 gam hỗn hợp muối khan. Cho chất B tác dụng với Natri dư thu được 3,36 lít H_2 (đktc). Cho B tác dụng với $Cu(OH)_2$ thu được dung dịch

có màu xanh lam. Đem toàn bộ hỗn hợp muối khan trên nung với vôi tôi xút thu được một chất khí D duy nhất (hiđrocacbon) có thể tích 8,96 lít ở $27,3^0$C và 1,1 atm.

1. Xác định CTCT của B, biết MB < 93 đvC.
2. Tính số mol của X, Y trong A.
3. Xác định CTCT của X, Y.

(H = 1; C = 12; O = 16; Na = 23)

ĐS: B: Etylenglicol; 0,1 mol X; 0,15 molY; X: Axit malonic; Y: Đimetyl malonat

6. (TSĐH ĐH Sư Phạm và ĐH Luật tp HCM, 2001)

Hai chất hữu cơ A, B (chứa C, H, O) đều có 53,33% oxi theo khối lượng. Khối lượng phân tử của B gấp 1,5 lần khối lượng phân tử của A. Để đốt cháy hết 0,04 mol hỗn hợp A, B cần 0,10 mol O_2. Mặt khác, khi cho số mol bằng nhau của A và B tác dụng với lượng dư dung dịch NaOH thì lượng muối tạo ra từ B gấp 1,1952 lần lượng muối tạo ra từ A. Biết các phản ứng xảy ra hoàn toàn.

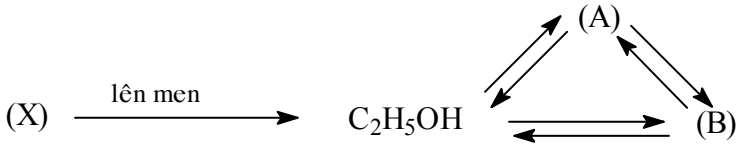
Tìm CTCT của A và B.

(C = 12; H = 1; O = 16; Na = 23)

ĐS: A: CH_3COOH; B: $HO\text{-}CH_2\text{-}COOCH_3$

7. (ĐH Cần Thơ, 2000)

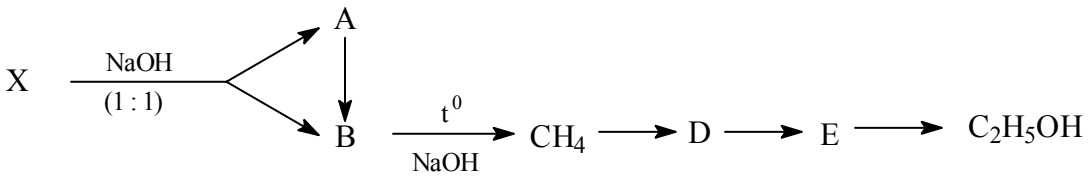
Cho sơ đồ biến hóa sau:



Xác định CTCT thu gọn của (X), (A), (B) và viết các phương trình phản ứng xảy ra (mỗi mũi tên là một phản ứng)

8. (ĐH Cần Thơ, 1999)

Hoàn thành sơ đồ phản ứng sau dưới dạng công thức cấu tạo:



Biết X chứa C, H, O. D có ba nguyên tố. Mỗi mũi tên là một phản ứng (X tác dụng NaOH tạo ra cả A và B)