

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2-3

**Работа посвящена исследованию физических и химических свойств моно и поликарбоновых кислот и их функциональных производных.**

### Необходимые теоретические сведения

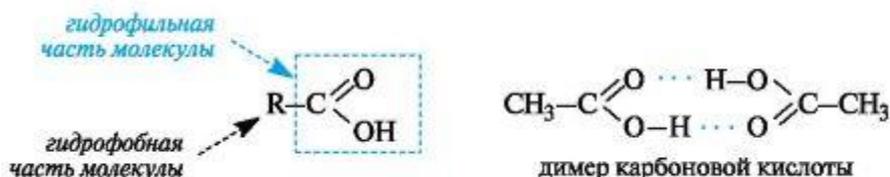
Карбоновые кислоты – это органические соединения, производные углеводородов, содержащие одну или несколько карбоксильных –COOH групп.

По числу карбоксильных групп кислоты подразделяются на одноосновные (монокрбоновые) и многоосновные (дикарбоновые, трикарбоновые и т.д.).

По характеру углеводородного радикала различают кислоты: предельные, непредельные и ароматические.

Низшие представители гомологического ряда предельных одноосновных кислот при обычных условиях представляют собой летучие бесцветные жидкости, обладающие характерным острым запахом. Средние представители этого гомологического ряда – вязкие, "маслообразные" жидкости; начиная с C<sub>10</sub>, – твердые вещества. Все дикарбоновые кислоты при комнатной температуре представляют собой белые кристаллические вещества. Низшие члены рядов монокрбоновых и дикарбоновых кислот растворимы в воде. Растворимость карбоновых кислот уменьшается по мере возрастания их относительной молекулярной массы.

В жидком состоянии и в неводных растворах молекулы монокрбоновых кислот димеризуются в результате образования между ними водородных связей:

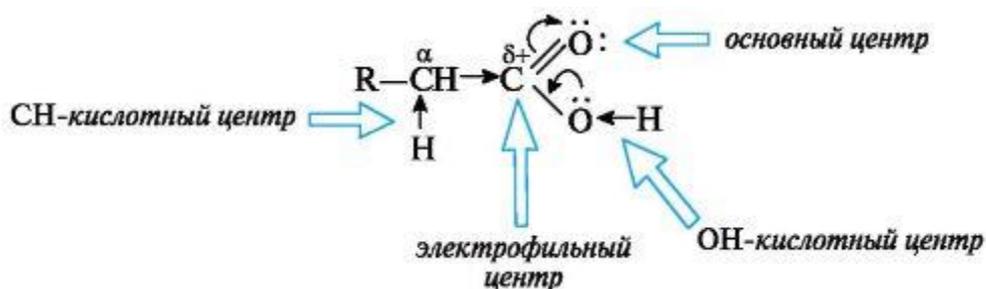


Систематические названия карбоновых кислот составляют из названия главной углеродной цепи молекулы, суффикса –овая и слова кислота. Для

многословных кислот используются суффиксы *-диовая*, *-триовая* и т.д. Названия солей и эфиров кислот производят обычно от латинских названий кислот, а по международной номенклатуре – от названий углеводородов, добавляя окончание *-оат*:

**Методы получения карбоновых кислот** многочисленны. Окислением первичных спиртов и альдегидов получают карбоновые кислоты с тем же числом атомов углерода. Также карбоновые кислоты получают реакциями гидролиза тригалогензамещенных углеводородов или нитрилов.

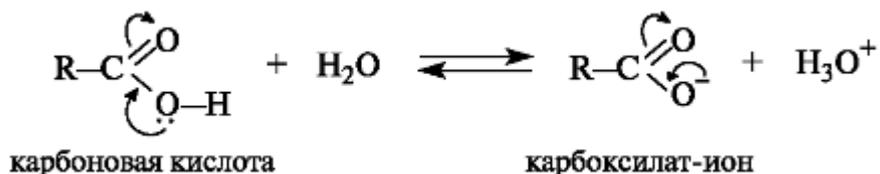
**Химические свойства** карбоновых кислот обусловлены особенностями электронного строения карбоксильной группы, которая сочетает в себе две функциональные группы – карбонильную и гидроксильную.



Поэтому для карбоновых кислот характерны

- 1) кислотные свойства - способность отщеплять протон (ОН-кислотный центр)
- 2) нуклеофильное замещение у ацильного атома
- 3) восстановление (образование спиртов, альдегидов)
- 4) радикальное галогенирование  $\alpha$ -водорода

**Кислотные свойства** проявляют соединения, способные отдавать катионы водорода. В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют на ионы:



Для карбоновых кислот значения  $pK_a$  лежат в интервале 4.2-4.9. Эти кислоты обладают существенно более высокой кислотностью, чем спирты ( $pK_a$  16-18),

фенолы ( $pK_a \sim 10$ ) и тиолы ( $pK_a$  11-12) Дикарбоновые кислоты сильнее монокарбоновых. Длина и разветвленность насыщенного алкильного радикала не оказывает существенного влияния на кислотные свойства карбоновых кислот. В целом алифатические монокарбоновые кислоты обладают практически одинаковой кислотностью ( $pK_a$  4.8-5.0), за исключением муравьиной кислоты, у которой кислотность на порядок выше, что связано с более высокой сольватацией ионов. На кислотность карбоновых кислот значительно влияют заместители, введенные в углеводородный радикал. Электроноакцепторные заместители способствуют делокализации отрицательного заряда, стабилизируют анионы и тем самым увеличивают кислотность. Электронодонорные заместители, напротив, ее понижают



Кислотные свойства выражаются в способности карбоновых кислот к образованию солей. Так как кислотные свойства кислот выше, чем у спиртов, они способны реагировать не только с активными металлами, но и с основными оксидами, основаниями и солями слабых кислот.

В результате замещения гидроксигруппы образуются функциональные производные карбоновых кислот: галогенангидриды, ангидриды, сложные эфиры, амиды.



Карбоновые кислоты при действии восстановителей в присутствии катализаторов способны превращаться в альдегиды, спирты и даже углеводороды.

Карбоновые кислоты широко распространены в природе в свободном состоянии и в виде производных (главным образом, сложных эфиров). Карбоновые кислоты, их производные, а также многочисленные соединения, содержащие наряду с карбоксильной и другие функциональные группы, находят разнообразное практическое применение: при крашении и печатании тканей; в производстве ацетилцеллюлозы; как сырьё для производства мыла, лаков и красок, поверхностно-активных веществ, как эмульгаторы в производстве каучуков, как пластификаторы в производстве резин и др.

## **Практическая часть**

### **1. Исследование физических свойств карбоновых кислот**

#### **Опыт 1.1. Изучение растворимости карбоновых кислот**

**Реактивы:** уксусная кислота (конц.), щавелевая кислота, винная кислота, янтарная кислота, стеариновая кислота, лимонная кислота

**Приборы и материалы:** пробирки, пипетки, шпатели

**Задание:** Проведите эксперименты. Объясните полученные данные

#### **Ход работы**

Поместите в пробирки по 0.5 мл (жидкости) или 0.1 г (твердые кислоты) исследуемых кислот. Добавьте в каждую пробирку 1 мл воды и хорошо встряхните. Если кислота не растворяется при обычной температуре, нагрейте смесь на пламени горелки. Охладив нагретые смеси, отметьте, выделяются ли снова кристаллы кислоты, растворившиеся лишь при нагревании. Результаты запишите в таблицу 1. Объясните полученные результаты.

**Таблица1.** Растворимость в воде карбоновых кислот

Кислоты	Формула	Тип карбоновой кислоты	pK <sub>a</sub>	Растворимость кислот
Уксусная	CH <sub>3</sub> -COOH	Одноосновная предельная	4.75	
Стеариновая	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	Одноосновная предельная	~4.8-5.0	
Щавелевая	HOOC-COOH	Двухосновная предельная	1.23	
Янтарная (бутандиовая кислота, этан-1,2-дикарбоновая кислота)	HOOC-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	Двухосновная предельная	4.21 5.63	
Гликолевая кислота	HOOC-CH <sub>2</sub> -OH	Одноосновная оксикислота	3.83	
Молочная кислота	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	Одноосновная оксикислота	3.83	
Яблочная кислота	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	Двухосновная оксикислота	3.46 5.05	
Винная (диоксиянтарная или тартаровая кислота)	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{HOOC}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	Двухосновная оксикислота	3.04 4.37	
Лимонная	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\   \\ \text{OH} \end{array}$	Трехосновная оксикислота	3.13 4.66 6.40 16.0	

## **Опыт 1.2. Определение плотности уксусной кислоты**

**Реактивы:** Уксусная кислота (1-10% раствор, по усмотрению преподавателя).

**Приборы и материалы:** Пикнометры объемом 5 мл, пипетки, набор ареометров, мерные цилиндры (100 мл), аналитические весы.

**Задание:** В ходе выполнения данной работы определите плотность уксусной кислоты двумя методами и сравните полученные результаты, полученные с использованием ареометра и пикнометра

## **Опыт 1.3. Кислотные свойства карбоновых кислот**

**Реактивы:** Уксусная кислота (9% раствор), лимонная кислота, лакмус (1% спиртовой раствор), метилоранж (1% спиртовой раствор), дистиллированная вода .

**Приборы и материалы:** Пробирки, пипетки, рН- метр.

**Задание:** Проведите эксперимент. Отметьте происходящие изменения. Определите рН раствора уксусной кислоты и сравните рН уксусной кислоты, измеренной с помощью разных индикаторов.

### **Ход работы**

Приготовьте водный раствор лимонной кислоты, содержащий такое же мольное количество молей как и в 9% растворе уксусной кислоты. В две пробирки налейте по 1 мл раствора уксусной кислоты. В первую пробирку добавьте 0.1 мл лакмуса, а во вторую 0.1 мл метилоранжа. Определить рН растворов. Проведите такие же эксперименты с раствором лимонной кислоты.

Налейте в стакан 10 мл водного раствора уксусной кислоты и измерьте рН раствора с помощью рН-метра. Проведите аналогичные измерения с раствором лимонной кислоты. Сравните полученные результаты. Объясните наблюдаемые результаты.

## 2. Исследование химических свойств карбоновых кислот

### Опыт 2.1. Взаимодействие карбоновых кислот с металлами

Взаимодействие с металлами, стоящими в электрохимическом ряду напряжений до водорода, характерно для класса кислот (как органических, так и неорганических) и обусловлено наличием в молекулах гидроксильной группы, содержащей сильно полярную связь между атомами водорода и кислорода.

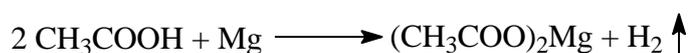
**Реактивы:** уксусная кислота (конц.), щавелевая кислота (раствор), магний (стружка), цинк, железо или медь

**Приборы и материалы:** пробирки, пипетки, шпатели

**Задание:** Проведите эксперименты. Объясните происходящие изменения. Напишите уравнения реакций

#### Ход работы

В три пробирки налейте по 1 мл уксусной кислоты. В первую пробирку поместите магниевую стружку, во вторую – мелкие кусочки цинка, в третью – кусочки железной или медной проволоки. Наблюдается газо-выделение



Проделайте аналогичные эксперименты со щавелевой кислотой

### Опыт 2.2. Взаимодействие карбоновых кислот с карбонатом натрия

Взаимодействие карбоновых кислот с солями более слабых кислот также обусловлено наличием гидроксильной группы

**Реактивы:** уксусная кислота (10% раствор), стеариновая кислота, карбонат натрия (5% раствор).

**Приборы и материалы:** пробирки, пипетки

**Задание:** Проведите эксперименты. Объясните происходящие изменения. Напишите уравнения реакций

#### Ход работы

В пробирку налейте 1 мл раствора карбоната натрия и добавьте 1 мл раствора уксусной кислоты. Происходит газовыделение.



### Опыт 2.3. Обнаружение уксусной кислоты

Реакция уксусной кислоты или ее солей с хлоридом железа является качественной реакцией на анион уксусной кислоты.:

**Реактивы:** уксусная кислота (10 %-й раствор), гидроксид натрия (10 %-й раствор), лакмус (0.1%-й), хлорид железа (1 %-й раствор), дистиллированная вода, универсальная индикаторная бумага.

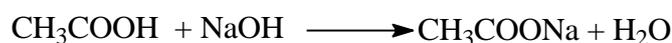
**Приборы и материалы:** пробирки, пипетки, спиртовка, штатив с лапками

**Задание:** Проведите эксперимент. Объясните происходящие изменения.

Напишите уравнения реакций

#### Ход работы

В пробирку поместите 1 мл раствора уксусной кислоты, добавьте 1 каплю лакмуса. В кислых средах ( $\text{pH} < 4.5$ ) лакмус приобретает красную окраску, в щелочных ( $\text{pH} > 8.3$ ) - синюю. При добавлении лакмуса цвет раствора должен стать красным. Данный раствор нейтрализуйте раствором гидроксида натрия (цвет раствора должен стать бледно синим). В результате происходит образование ацетата натрия



Добавьте 2 капли раствора хлорида железа. Раствор окрасится в желто-красный цвет. Это указывает на образование ацетата железа



Закрепите пробирку в штативе и нагрейте в пламени спиртовки до кипения.

Происходит выпадение бурого осадка. Это связано гидролизом ацетата железа и образованием основной соли ацетата железа



Проделайте эксперимент с лимонной кислотой. Для этого растворите несколько кристалликов лимонной кислоты в 2 мл воды. Затем нейтрализуйте лимонную кислоту раствором гидроксида натрия (рН 7) и добавьте 0.5 мл раствора хлорида железа. Нагрейте пробирку в пламени спиртовки. Опишите наблюдаемые изменения. Сравните полученные результаты для моно и поликарбоновых кислот.

#### **Опыт 2.4. Разложение лимонной кислоты**

Лимонная кислота (2-гидрокси-3-карбоксипропантриовая кислота) содержится в лимоне, смородине, винограде, вишне и др. По химическим свойствам обладает всеми свойствами карбоновых и окси-кислот. Подлинность лимонной кислоты устанавливается по реакции разложения при температуре или действии серной кислоты

**Реактивы:** лимонная кислота, серная кислота (конц.), гидроксид кальция, дистиллированная вода, раствор Люголя, гидроксид натрия (10 %-й раствор).

**Приборы и материалы:** пробирки, пипетки, спиртовка, шпатели, пробка с газоотводной трубкой, штатив с лапками

**Задание:** Проведите эксперимент. Опишите происходящие изменения в пробирке при добавлении серной кислоты. Опишите происходящие изменения в пробирке с баритовой или известковой водой. Опишите происходящие изменения в пробирке с раствором Люголя. Напишите уравнение реакции

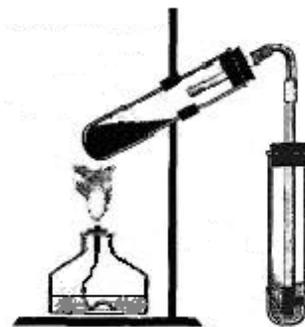
#### **Ход работы**

Для анализа продуктов разложения лимонной кислоты приготовьте две пробирки с растворами: первая пробирка содержит 1 мл баритовой или известковой воды; вторая пробирка – содержит 1 мл раствора Люголя, обесцвеченного гидроксидом натрия (0.5-1 мл).

В чистую пробирку поместите 0.3 г кристаллической лимонной кислоты и прилейте 1 мл серной кислоты. Пробирку закрепите в лапке наклонно и закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой (рис. 1).

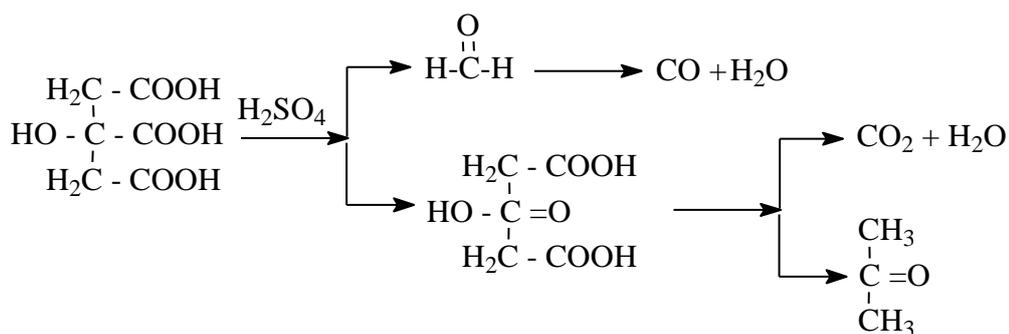
Реакционную смесь осторожно нагрейте в пламени спиртовки. Газоотводную трубку поочередно опускайте в пробирки с баритовой (или известковой) водой и со смесью Люголя со щелочью.

Выделяющийся газ пропускайте через анализируемые растворы не менее 30-60 сек.

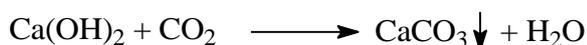


**Рисунок 1.** Прибор для анализа продуктов разложения

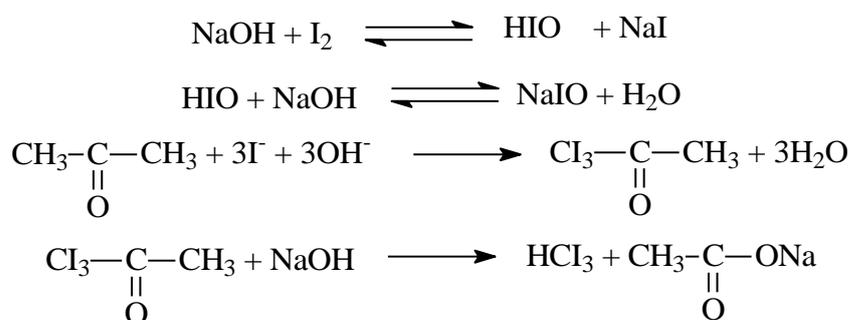
Лимонная кислота в присутствии серной кислоты разлагается с образованием углекислого газа, ацетона и муравьиной кислоты:



При пропускании выделяющегося газа через раствор с известковой водой наблюдается его помутнение, что связано с образованием карбоната кальция



Пропускание газа через пробирку со смесью Люголя со щелочью наблюдается образование бледно-желтого осадка с характерным запахом иодоформа. Раствор Люголя содержит иод (1 часть иода, 2 части иодида калия, 17 частей стерильной дистиллированной воды). Иодоформная реакция (проба Либена) – качественная реакция на ацетон. Она связана со способностью карбонилсодержащих соединений замещать атом водорода у  $\alpha$ -углеродного атома углерода на галоген. Реакция протекает через ряд стадий с образованием конечного продукта йодоформа ( $\text{CHI}_3$ ), имеющего специфический запах.



### Опыт 2.5. Изучение отношения карбоновых кислот к окислению

За исключением метановой (муравьиной), этановой (уксусной) и этандиовой (щавелевой) кислот, карбоновые кислоты окисляются с трудом.

**Реактивы:** уксусная кислота (10% раствор), этандиовая (щавелевая) кислота, перманганат калия (0.1% раствор), серная кислота (10% раствор), вода дистиллированная, гидроксид кальция

**Приборы и материалы:** пробирки, пипетки, водяная баня, плитка электрическая.

**Задание:** Проведите эксперименты. Объясните происходящие изменения. Напишите уравнения реакций

#### Ход работы

В пробирку поместите 0.2 г щавелевой кислоты, прилейте 2 мл дистиллированной воды. Все хорошо перемешайте. Прибавьте 3 капли раствора серной кислоты и 2 капли раствора перманганата калия. Приготовьте известковую воду. Для этого возьмите 1 мл дистиллированной воды и добавьте 0.1-0.2 г гидроксида кальция. Пробирку закрепите в лапке наклонно и закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой (**рис. 1**). Газоотводную трубку опустите в пробирку с известковой водой. Реакционную смесь осторожно нагрейте в пламени спиртовки. Происходит обесцвечивание реакционной смеси. Это указывает на окисление щавелевой кислоты



Происходит помутнение раствора известковой воды, что связано с образованием карбоната кальция



Проделайте аналогичный опыт с уксусной кислотой. В эксперименте с уксусной кислотой не происходит изменение цвета перманганата калия и выделения углекислого газа. Это связано с тем, что уксусная кислота не подвергается окислению перманганатом калия в кислой среде.

### Опыт 2.6. Реакция мочевины с гашеной известью

Мочевина способна гидролизываться в кислой и щелочной среде. В почве гидролиз мочевины водой протекает медленно. В живых организмах гидролиз мочевины происходит под действием фермента уреазы (*urea* — лат. мочеви́на).

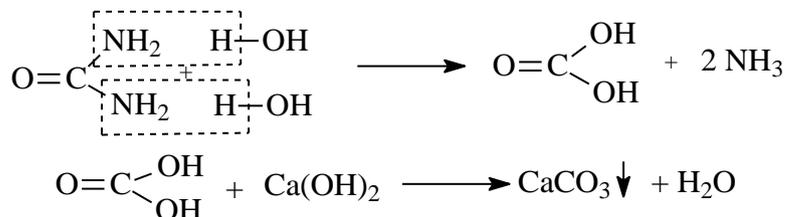
**Реактивы:** мочеви́на кристаллическая, хлорид кальция (10%-й водн.), гидроксид натрия (10%-ый водн.)

**Приборы и материалы:** пробирки, пипетки, водяная баня, плитка электрическая, лакмусовая бумага (синяя и красная)

**Задание:** Проведите эксперименты. Объясните происходящие изменения. Напишите уравнения реакций

#### Ход работы

Приготовьте 2 мл известковой воды. Для этого смешайте 1 мл гидроксида натрия с 1 мл гидроксида кальция. В чистую пробирку поместите 0.1-0.2 г мочевины и добавьте 1-2 мл известковой воды (насыщенный раствор гидроксида кальция). Раствор кипятите до выпадения осадка карбоната кальция.



Поднесите влажную красную лакмусовую бумажку к отверстию пробирки во время кипячения раствора. Она становится синей, что связано с выделением аммиака:



### **Опыт 2.7. Получение щавелевой кислоты окислением сахарозы**

При окислении сахарозы сильными окислителями происходит её окислительная деструкция с образованием щавелевой кислоты  $\text{HOOC}-\text{COOH}$ .

**Реактивы:** Свекольный сахар, азотная кислота (конц.).

**Приборы и материалы:** Колба коническая, фарфоровая чашка, химические стаканы, пипетки, спиртовка, водяная баня, аналитические весы, стеклянная воронка, бумажные фильтры.

**Задание:** Проведите эксперимент. Получите щавелевую кислоту. Напишите уравнение реакции.

#### **Ход работы**

В конической колбе нагрейте 1 г растёртого в порошок сахара с 5 мл концентрированной азотной кислоты. Как только начнётся выделение бурых паров оксидов азота, нагревание прекратите. Реакция окисления самопроизвольно протекает ещё некоторое время. Затем, когда выделение бурых паров заканчивается, жидкость перелейте в фарфоровую чашку и упарьте на водяной бане до 2-3 мл. При охлаждении из раствора будет выкристаллизовываться щавелевая кислота. Отфильтруйте её и перекристаллизуйте из воды.

#### **Вопросы по работе**

1. Какие соединения относятся к моно- и дикарбоновым кислотам?
2. Объясните, почему температура кипения монокарбоновых кислот выше, температуры кипения соответствующих спиртов и альдегидов.
3. Объясните, почему с увеличением длин алкильной группы растворимость карбоновых кислот уменьшается.

4. Назовите основные реакционные центры карбоновых кислот, определяющие их химические свойства. Какие химические свойства характерны для карбоновых кислот?
5. Сравните кислотность и основные свойства фенолов, спиртов и карбоновых кислот. Назовите параметр, который обычно используют для характеристики кислотности соединений
6. Какие существуют качественные реакции для анализа карбоновых кислот?
7. Какие существуют качественные реакции для анализа дикарбоновых кислот?
8. Какие существуют способы получения моно и дикарбоновых кислот?