

“醛”知识聚焦

山东省泰安第一中学 271000 崔红

一、醛的概念

醛是由烃基与醛基相连而构成的化合物。但应注意甲醛($\text{H}-\text{CHO}$)和乙二醛($\text{OHC}-\text{CHO}$)结构的特殊性。

二、醛的分类

1. 根据与醛基相连的烃基的不同,醛可以分为脂肪醛(如乙醛)和芳香醛(如苯甲醛 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$)。脂肪醛又分为饱和脂肪醛(如乙醛)和不饱和脂肪醛(如丙烯醛 $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$)。

2. 根据醛分子中醛基的数目,醛可以分为一元醛(如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$)、二元醛(如 OHCCH_2CHO)和多元醛。

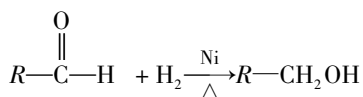
三、醛的通式与官能团

一元醛的通式为 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$,可简写为 $\text{R}-\text{CHO}$ 或 RCHO ;醛的官能团是醛基($-\text{CHO}$)。饱和一元脂肪醛分子式的通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ 。

四、醛的化学性质

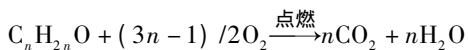
醛的化学性质由醛基决定。醛能够与氢气发生加成反应,能够发生氧化反应。

1. 加成反应:在镍的催化作用下,醛能与 H_2 发生加成反应生成醇。其反应原理是醛基碳氧双键上的一个键(π 键)和氢气分子中的氢氢键断裂,碳氧键上的碳原子和氧原子分别与氢原子结合生成醇。

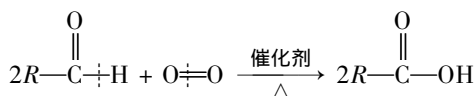


2. 氧化反应:醛能够燃烧,能够发生催化氧化反应,能够被弱氧化剂氧化。

(1) 燃烧反应:醛能够在空气中完全燃烧生成 CO_2 和水。如:

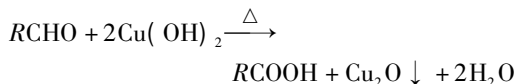
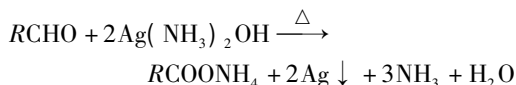


(2) 催化氧化:在一定条件下,醛能被空气中的氧气氧化生成羧酸。其反应原理是醛基上的碳氢键和氧分子中的氧氧键断裂,醛基上的碳原子和氢原子同时与氧原子结合生成羧基(相当于在醛基的碳氢键上嵌入氧原子)。



注意:一元醛(RCHO)发生催化氧化反应生成一元羧酸(RCOOH)。

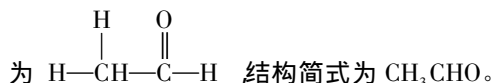
(3) 被弱氧化剂氧化:醛能与银氨溶液发生银镜反应,能被新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 悬浊液氧化生成 Cu_2O 红色沉淀。其反应原理与上述醛的催化氧化反应原理相同。这两个反应都可用于醛基的检验。



注意:醛也能被强氧化剂(如浓溴水、酸性 KMnO_4 溶液、酸性 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液等)氧化生成羧酸。

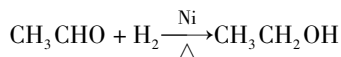
五、醛的代表物——乙醛

1. 分子结构:乙醛的分子式为 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$,结构式



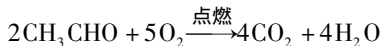
2. 化学性质:乙醛具有醛的通性。

(1) 加成反应:在镍的催化作用下,乙醛与 H_2 发生加成反应生成乙醇。

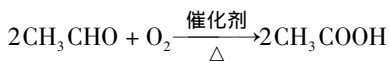


(2) 氧化反应:乙醛能够燃烧,能够发生催化氧化反应,能够被弱氧化剂氧化。

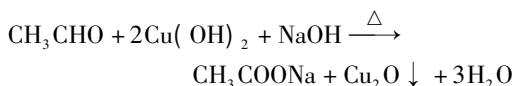
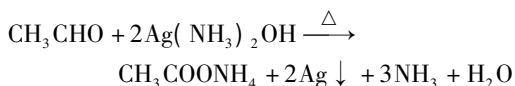
① 燃烧反应:乙醛能够在空气中完全燃烧生成 CO_2 和水。



② 催化氧化:在一定温度和催化剂存在的条件下,乙醛能被空气中的氧气氧化生成乙酸。



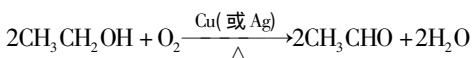
③ 被弱氧化剂氧化:乙醛能与银氨溶液发生银镜反应,能被新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 悬浊液氧化生成 Cu_2O 红色沉淀。



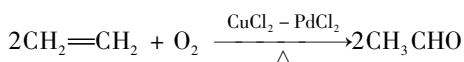
注意: 乙醛也能被强氧化剂(如浓溴水、酸性 KMnO_4 溶液、酸性 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液等)氧化生成乙酸。

3. 工业制法: 乙醛的工业制法主要有乙醇氧化法、乙烯氧化法和乙炔水化法。

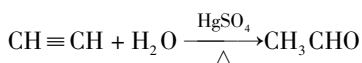
(1) 乙醇氧化法:



(2) 乙烯氧化法:



(3) 乙炔水化法:



4. 主要用途:

乙醛是一种重要的有机化工原料。乙醛可用于制乙酸、乙醇、乙酸乙酯、丁醇等,乙醛还是制农药、医药等的原料。

六、特殊的醛——甲醛

1. 分子结构:

甲醛的分子式为 CH_2O , 结构式为 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \end{array}$ 结构简式为 HCHO , 可认为甲醛分子中相当于含有两个醛基。

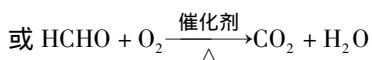
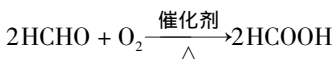
2. 化学性质: 甲醛具有醛的通性。

(1) 加成反应: 在镍的催化作用下, 甲醛与 H_2 发生加成反应生成甲醇。 $\text{HCHO} + \text{H}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{Ni}} \text{CH}_3\text{OH}$

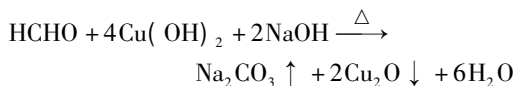
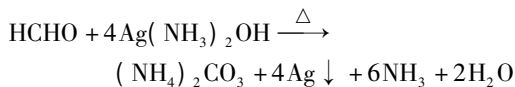
(2) 氧化反应: 甲醛能够燃烧, 能够发生催化氧化反应, 能够被弱氧化剂氧化。

① 燃烧反应: 甲醛能够在空气中完全燃烧生成 CO_2 和水。 $\text{HCHO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

② 催化氧化: 在一定温度和催化剂存在的条件下, 甲醛能被空气中的氧气氧化生成甲酸或 CO_2 和水。



③ 被弱氧化剂氧化: 甲醛能与银氨溶液发生银镜反应, 能被新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 悬浊液氧化生成 Cu_2O 红色沉淀。



注意: 甲醛也能被强氧化剂(如浓溴水、酸性 KMnO_4 溶液、酸性 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液等)氧化生成 CO_2 和水。

七、醛的考查方式例析

1. 考查醛的结构特点

例1 下列关于醛的叙述不正确的是()。

- A. 饱和一元脂肪醛的相对分子质量均为偶数
- B. 丙醛与丙酮互为同分异构体
- C. 乙醛分子中的所有原子可能处于同一平面
- D. 苯甲醛分子中的所有原子可能处于同一平面

解析 因饱和一元脂肪醛分子式的通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$, 则其相对分子质量均为偶数; 因丙醛与丙酮的分子式相同(均为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) 而结构式不同(结构简式分别为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ 和 CH_3COCH_3) 则二者互为同分异构体; 尽管甲醛是平面型分子, 但甲烷是正四面体型分子, 则乙醛分子中的所有原子不可能处于同一平面; 因苯和甲醛均是平面型分子, 则苯甲醛分子中的所有原子可能处于同一平面。故答案为 C。

2. 考查饱和一元脂肪醛同分异构体数目的判断

例2 已知戊基有 8 种结构, 不必试写, 立即可以断定分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ 的醛共有()。

- A. 5 种
- B. 6 种
- C. 7 种
- D. 8 种

解析 因分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ 的醛可看作是戊基与醛基相连的化合物, 即为 $\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{CHO}$; 而 $\text{C}_5\text{H}_{11}-$ 有 8 种结构, 则 $\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{CHO}$ (即分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ 的醛) 也有 8 种。故答案为 D。

3. 考查醛的化学性质

例3 已知某种信息素 X 的结构简式为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{CHO}$, 下列有关叙述不正确的是()。

- A. X 能使酸性 KMnO_4 溶液或溴水褪色
- B. 在一定条件下, X 能被空气中的氧气氧化生成一元羧酸
- C. X 能被银氨溶液或新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 氧化

吃透氧化还原反应

江苏省海门中学 226100 王 红

氧化还原反应是高中化学学习的重难点,其考查点较多,在历年高考中备受命题人的青睐。命题多以选择题的形式出现。正确理解氧化还原间的概念,学会熟练的通过电子守恒关系式解题,判断氧化还原性的强弱变化规律变得尤为重要。本文主要从四个方面对氧化还原反应的题型进行系统的讲解。

一、氧化还原反应的基本概念

氧化还原反应的实质是发生电子的转移。学习氧化还原反应的基本要求是学会正确判断化学反应中的氧化剂及氧化产物,还原剂及还原产物,而弄清氧化还原反应概念间的关系是解答这类题目的关键。

例1 已知氧化还原反应 $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \longrightarrow \text{KCl} + \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, 有 0.1 mol KMnO_4 参加反应, 则下面叙述正确的是()。

- A. 还原产物有 Cl_2
- B. 有 0.5 mol 电子发生转移
- C. 有 0.5 mol Cl_2 生成
- D. 有 16 mol HCl 参加反应

分析 解答这类题目时,需要先把题目中的方程式配平完整,然后分析元素的价态变化,通过化合价升高被氧化,化合价降低被还原,来确定氧化还原反应的氧化剂与还原剂,氧化产物与还原产物,并通过电子守恒来计算答题。

解 把氧化还原方程式配平: $2\text{KMnO}_4 +$

► D. 在镍的催化作用下, X 与足量 H_2 发生加成反应生成醇的分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}$

解析 因 X 分子中含有醛基和碳碳双键, 则 X 能使酸性 KMnO_4 溶液或溴水褪色; 因 X 属于醛, 则在一定条件下 X 能被空气中的氧气氧化(发生催化氧化反应)生成一元羧酸; 因 X 分子中含有醛基, 则 X 能被银氨溶液或新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 氧化; 因 X 分子中含有 1 个醛基和 1 个碳碳双键, 则在镍的催化作用下 X 与足量 H_2 发生加成反应生成含 18 个碳原子的饱和一元醇, 其分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}$ 。故答案为 D。

4. 考查有关醛的计算

例4 将一定量的某饱和一元醛分为二等



可知 Cl_2 为氧化产物, 故 A 错误; Mn 由 +7 价被还原为 +2 价, 若 0.1 mol KMnO_4 参加此反应, 对应消耗 1.6 mol HCl , 这个过程会转移 0.5 mol 的电子, 生成 0.25 mol Cl_2 , 故 B 正确, C、D 错误。

评注 本题考查氧化还原反应概念间的关系, 即价态升高是还原剂, 具有还原性, 被氧化得到氧化产物; 价态降低是氧化剂, 具有氧化性, 被还原得到还原产物。要求学生做题积极思考, 认真审题。

二、氧化还原反应的计算

氧化还原反应的计算问题在高考中的主要考查形式有: 反应中氧化剂与还原剂之间的物质的量之比, 某一元素的价态在反应前后的变化的情况等。解答这类题目的关键是列出守恒关系式, 依据电子守恒求解。

例2 ClO_2 是一种工业常用消毒剂, 其是由 H_2SO_4 将 NaClO_3 和 Na_2SO_3 的混合溶液酸化制备得到。在以上制备反应中, 试求 NaClO_3 与 Na_2SO_3 的物质的量比为()。

- A. 1:1
- B. 2:1
- C. 1:2
- D. 2:3

分析 此题考查了氧化还原反应的计算, 解题关键是分析出反应中的氧化剂与还原剂, 元素的价态变化, 并列电子守恒、电荷守恒的关系式。

解 本题中 NaClO_3 为氧化剂, Na_2SO_3 为还原剂, 一份充分燃烧生成标准状况下的 CO_2 4.48 L, 另一份与足量的银氨溶液反应生成 21.6 g 银, 则该醛为()。

- A. 乙醛
- B. 丙醛
- C. 丁醛
- D. 戊醛

解析 因 $n(\text{Ag}) = 21.6 \text{ g} \div 108 \text{ g/mol} = 0.2 \text{ mol}$, 而 1 mol 一元醛(甲醛除外)与足量的银氨溶液反应可生成 2 mol Ag, 则醛的物质的量为 $0.2 \text{ mol} \div 2 = 0.1 \text{ mol}$; 又因 0.1 mol 该醛充分燃烧生成 CO_2 的物质的量为 $n(\text{CO}_2) = 4.48 \text{ L} \div 22.4 \text{ L/mol} = 0.2 \text{ mol}$, 即 1 mol 该醛充分燃烧生成 CO_2 的物质的量为 2 mol, 则该饱和一元醛为乙醛。故答案为 A。

(收稿日期: 2017-03-15)