З. А. Сухина
Коммунальное государственное учреждение школа-лицей №35 Отдела образования г. Уральск Управления образования акимата Западно- Казахстанской области
Республика Казахстан

Реакции окисления альдегидов и кетонов

Из опыта работы в классах с углубленным изучением химии

Альдегиды – вещества с двойственной окислительно-восстановительной функцией. Они занимают промежуточное положение по степени окисления атома углерода между спиртами и кислотами. В соответствии с этим альдегиды могут восстанавливаться до спиртов и окисляться до кислот. Альдегиды легко окисляются даже не очень сильными окислителями в водных растворах. Реакции окисления гидроксидом диамин серебра (реакция «серебряного зеркала») используется для обнаружения альдегидов.

$CH_3COH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow 2Ag + 3NH_3 + CH_3COONH_4 + H_2O$

$CH_3COH + 2OH^- - 2\bar{e} \rightarrow CH_3COOH + H_2O$ 1

$[Ag(NH_3)_2]^+ + 1\bar{e} \rightarrow Ag + 2NH_3$ 2

Метаналь окисляется до углекислого газа (в реакции серебряного зеркала образуется карбонат аммония).

$HCOH + 4[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow 4Ag + 6NH_3 + (NH_4)_2CO_3 + 2H_2O$

Альдегиды окисляются и более сильными окислителями ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$). Кетоны не вступают в реакции с гидроксидом диаминсеребра (I) и гидроксидом меди (II). Их окисление происходит в более жестких условиях с разрывом связей С – С и образованием карбоновых кислот.

$3HCOH + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 \rightarrow 3CO_2 + 2\,Cr_2(SO_4)_3 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$

$HCOH + H_2O - 4\bar{e} \rightarrow CO_2 + 4H^+$ 3

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ 2

$5CH_3COH + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5CH_3COOH + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$

$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ 2

$CH_3COH + H_2O - 2\bar{e} \rightarrow CH_3COOH + 2H^+$ 5

Кетоны могут быть окислены кислым горячим раствором перманганата калия с разрушением углеродного скелета:

$$R_1 - CH_2 - C(O) - CH_2 - R_2 \xrightarrow{KMnO_4} R_1COOH + R_1CH_2COOH + R_2CH_2COOH$$

H^+, t^0C

+ R_2COOH

Эта реакция используется в задачах, чтобы выяснить структуру кетона: получаются четыре продукта, т.к. разрыв связи может произойти с любой стороны от карбонильной группы (некоторые из них могут совпадать)

$10\ CH_3 - CH_2 - C(O) - CH_3 + 14KMnO_4 + 21H_2SO_4 \rightarrow 10CH_3COOH + 5C_2H_5COOH + +5CO_2 + 14MnSO_4 + 7K_2SO_4 + 26H_2O$

$2C_4H_8O + 6H_2O - 14\bar{e} \rightarrow 2CH_3COOH + C_2H_5COOH + CO_2 + 14H^+$ 5

$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ 14

Примеры решения расчетных задач

Задача 1

Для восстановления 30,4г смеси ацетальдегида и предельного кетона с одной карбонильной группой требуется 11,2л (н.у.) водорода. Исходная смесь той же массы может вступить в реакцию с 80 моль перманганата калия в кислом растворе (без разрыва связей С - С). Установите возможное строение кетона.

Решение: Составить уравнение химической реакции окисления альдегида:

$5CH_3COH + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5CH_3COOH + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$ (1)

Зная количество перманганата калия, вычислить количество уксусного альдегида

$\nu(CH_3COH) = 5/2\ \nu(KMnO_4) = 2.5 \cdot 0.08$моль = 0,2 моль

С водородом реагируют оба соединения:

$CH_3COH + H_2 \rightarrow C_2H_5OH$ (2)

$\nu(H_2) = 11,2:22,4$ л/моль = 0,5 моль

Можно рассчитать $\nu(H_2)$ для уравнения химической реакции (2):

$\nu(H_2) = \nu(CH_3COH) = 0,2$моль

$R_1 - CO - R_2 + H_2 \rightarrow R_1 - CH(OH) - R_2$ (3)

$\nu_{ост}(H_2)$ для УХР (3) = 0,5 моль – 0,2 моль = 0,3 моль

ν(кетона) = $\nu(H_2)$ =0,3 моль по 3 уравнению химической реакции

Вычислить массу альдегида и кетона в смеси:

$m(CH_3COH)$ =44г/моль ·0,2 моль = 8,8 г

m(кетона) = 30,4г- 8,8г = 21,6г

М (кетона) = m(кетона)/ ν(кетона) =21,6г/0,3моль= 72г/моль

Кетон имеет общую формулу $\mathbf{C_nH_{2n}O}$, отсюда 14n + 16= 72, т.е. искомое соединение – бутанон или метилэтилкетон:

$\mathbf{CH_3 - C(O) - CH_2 - CH_3}$

Задача 2

Напишите уравнение реакций:

а) метаналь+ $KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow X + \ldots\ldots$

б) $X + Ca(OH)_2$ (избыток) $\rightarrow$

Решение:

а) $5CH_2O + 4\,KMnO_4 + 6H_2SO_4 \rightarrow 5CO_2 + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$

$CH_2O + H_2O - 4e \rightarrow CO_2 + 4\,H^+$ 5

$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ 4

X- CO_2

б) $CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$

Задача 3

Напишите уравнение реакций:

а) бутаналь + $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow X + \ldots\ldots$

б) $X + Mg(OH)_2 \rightarrow$

Решение:

а) $3C_3H_7COOH + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow 3\,C_3H_7COOH + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 4H_2O$

$C_3H_7COH + H_2O - 2e \rightarrow C_3H_7COOH + 2H^+$ 3

$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ 1

X - C_3H_7COOH

б) $2C_3H_7COOH + Mg(OH)_2 \rightarrow (C_3H_7COO)_2Mg + 2H_2O$

Задача 4

При окислении 1 моль неизвестного органического вещества водным раствором перманганата калия, образовались 46г K_2CO_3, 66,7г $KHCO_3$, 116г MnO_2 и вода. Какое вещество подверглось окислению? Напишите уравнение окисления ближайшего гомолога этого вещества кислым раствором $KMnO_4$.

Решение: Согласно условию продуктами являются соли угольной кислоты, значит окисление прошло до углекислого газа, который и реагировал с образовавшейся щелочью. Поэтому исходным веществом был муравьиный альдегид. Сначала рассчитаем количество образовавшихся продуктов:

$\nu(K_2CO_3) = m/M = 46u/138$ г/моль = 0,33 моль

$\nu(KHCO_3) = m/M = 66.7г / 100г/моль = 0,667$ моль

$\nu(MnO_2) = m/M = 116г/87г/моль = 1,33$моль

Найдем целые значения количеств этих веществ, разделив их на меньшее (0,33).

Получаем $\nu(K_2CO_3) : \nu(KHCO_3) : \nu(MnO_2) = 1 : 2 : 4$

Составить уравнение УХР окисления:

$3HCOH + 4KMnO_4 \rightarrow K_2CO_3 + 2KHCO_3 + 4MnO_2 + 2H_2O$

$2HCOH + 4H_2O - 8e \rightarrow CO_3^{2-} + HCO_3^- + 11H^+$ 3

$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$ 8

Коэффициенты перед веществами в правой части уравнения химической реакции подтверждают рассчитанные отношения веществ.

Уравнение окисления ближайшего гомолога муравьиного альдегида кислым раствором $KMnO_4$ выглядит так.

$5CH_3COH + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5CH_3COOH + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$

Задача 5

Аммиачный раствор оксида серебра обработали избытком формалина**.** По окончании реакции раствор обработали избытком соляной кислоты, при этом выделилось 560мл газа (н.у.). Вычислите массу оксида серебра, которая была использована для приготовления его аммиачного раствора.

Решение: Составить уравнение химической реакции окисления формалина аммиачным раствором оксида серебра

$HCOH + 4[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow 4Ag + 6NH_3 + (NH_4)_2CO_3 + 2H_2O$ (1)

Составить уравнение химической реакции взаимодействия карбоната аммония с раствором соляной кислоты.

$(NH_4)_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NH_4Cl + CO_2 + 2H_2O$ (2)

Найдем количество вещества выделившегося углекислого газа по формуле

$\nu(CO_2) = V / Vm = 0.56л:22,4$ л/моль = 0,025 моль

По 2 уравнению химической реакции $\nu((NH_4)_2CO_3) = \nu(CO_2) = 0,025$ моль

По 1 уравнению химической реакции видим, что

$\nu([Ag(NH_3)_2]OH) = 4\ \nu((NH_4)_2CO_3) = 0,025$ моль * 4 = 0,1 моль

Составим схему превращения оксида серебра в аммиачный раствор оксида серебра

$$Ag_2O \rightarrow 2\ [Ag(NH_3)_2]OH$$

Согласно схеме $\nu(Ag_2O) = 0,5\nu([Ag(NH_3)_2]OH) = 0,1$ моль* 0,5 = 0,05 моль

Найдем массу оксида серебра по формуле

$m\ (Ag_2O) = \nu\ (Ag_2O) * M\ (Ag_2O) = 0.05$ моль * 232г/моль = **11,6г**

Задача 6

Водный раствор массой 56,8г. содержащий смесь ацетальдегида и формальдегида. Обработали избытком натрия. При этом выделилось 28л (н.у.) водорода. При обработке исходного раствора той же массы оксидом серебра в аммиачном растворе выделилось 86,4г серебра. Вычислите массовые доли альдегидов в растворе.

Решение: Составить уравнение химической реакции взаимодействия воды с натрием

$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2$ (1)

Найдем количество вещества выделившегося водорода по формуле

$\nu(H_2) = V / Vm = 28л:22,4$ л/моль = 1,25 моль

По 1 уравнению химической реакции видим, что

$\nu([H_2O) = 2\nu((H_2) = 1,25$ моль * 2 = 2,5 моль

Найдем массу альдегидов -

m (альдегидов) = m (раствора) - m (H_2O) = 56,8г -2,5 моль*18г/моль = 11,8г

Составим уравнения химических реакций окисления ацетальдегида и формальдегида аммиачным раствором оксида серебра

$CH_3COH + 2[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow 2Ag + 3NH_3 + CH_3COONH_4 + H_2O$ (2)

$HCOH + 4[Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow 4Ag + 6NH_3 + (NH_4)_2CO_3 + 2H_2O$ (3)

Далее задача решается через составление системы уравнений. Рассчитать количество перманганата калия по формуле :

ν (Ag) = m(Ag) / M (Ag) = 89,4г / 108г/моль = 0,8моль

Пусть ν (CH_3COH) = x моль, тогда ν $(Ag)_1 = 2x$ моль.

ν (HCOH) = y моль, тогда ν $(Ag)_2 = 4y$ моль

Составить систему из двух уравнений и решить ее:

44x + 30y= 11,8 x = 0.2 моль

2x + 4y = 0,8 y = 0,1 моль

ν (CH_3COH) = 0,2моль

m (CH_3COH) = ν (CH_3COH) * M (CH_3COH) = 0.2 моль * 44г/моль = 8,8г

ν (HCOH) = 0,1моль,

тогда m (HCOH) = ν (HCOH) * M (HCOH) = 0.1 моль * 30г/моль = 3г

Рассчитываем массовые доли альдегидов в растворе:

ẇ (CH_3COH) = m (CH_3COH) / m (раствора) =(4,4г/56,8г)* 100% = **15,5%**

ẇ (HCOH) = m (HCOH) / m (раствора) =(3г/56,8г)* 100% = **5,28%**

Список литературы:

1. Ардашникова Е.И. Курс органической химии. Москва «Аквариум», 1998 г.
2. Артеменко А.И.. Органическая химия. Издательство «Высшая школа», Москва, 2001 г.
3. Егоров А.С. и др. «Химия. Пособие – репетитор для поступающих в ВУЗы». Ростов-на-Дону «Феникс»,2003г.
4. Кузьменко Н., В. Еремин, В. Попков. Химия. Издательский дом «Дрофа», Москва, 2002 г.
5. Кузьменко Н.Е., В.В. Еремин, 2400 задач по химии для школьников и

поступающих в вузы. Москва. Издательский дом «Дрофа», 1999г.

6. Кузьменко Н.Е., В.В.Еремин, С.С. Чуранов. Сборник конкурсных задач по химии для школьников и абитуриентов. Издательство «Экзамен», Москва, 2002г.