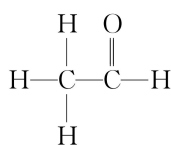


## 第三节 醛 酮

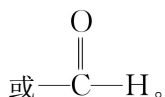
[核心素养发展目标] 1.通过对醛基中原子成键情况的分析,了解醛类的结构特点,理解乙醛的化学性质与醛基的关系,学会醛基的检验方法。2.了解甲醛对环境和健康的影响,关注有机化合物安全使用的问题。

### 一、乙醛

#### 1. 乙醛的组成和物理性质



(1)乙醛的分子式:  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ , 结构式:  $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ | \quad || \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ , 结构简式:  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , 官能团:  $-\text{CHO}$



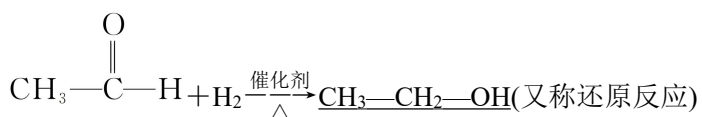
(2)乙醛是无色、具有刺激性气味的液体,密度比水的小,沸点  $20.8\text{ }^\circ\text{C}$ ,易挥发,易燃烧,能与水、乙醇等互溶。

#### 2. 乙醛的化学性质

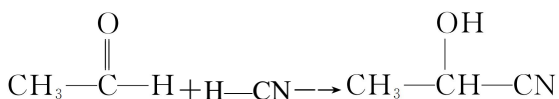
乙醛分子中的醛基官能团对乙醛的化学性质起决定作用。

##### (1)加成反应

###### ①催化加氢



###### ②与 HCN 加成



2-羟基丙腈

在醛基的碳氧双键中,氧原子的电负性较大,碳氧双键中的电子偏向氧原子,使醛基具有较强的极性。当与极性分子加成时,氧原子连接带正电荷的原子或原子团,碳原子连接带负电荷的原子或原子团。



##### (2)氧化反应

###### ①与银氨溶液反应

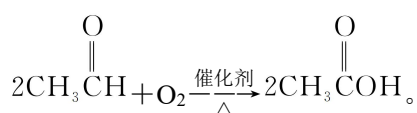
实验操作	
实验现象	向 A 中滴加氨水，现象为先产生白色沉淀后变澄清，加入乙醛，水浴加热一段时间后，试管内壁出现一层光亮的银镜
有关反应的化学方程式	A 中： $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{AgOH} \downarrow (\text{白色}) + \text{NH}_4\text{NO}_3$ 、 $\text{AgOH} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$ ； C 中： $\text{CH}_3\text{CHO} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \xrightarrow{\Delta} 2\text{Ag} \downarrow + \text{CH}_3\text{COONH}_4 + 3\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

### ②与新制氢氧化铜反应

实验操作	
实验现象	A 中溶液出现蓝色絮状沉淀，滴入乙醛，加热至沸腾后，C 中溶液有砖红色沉淀产生
有关反应的化学方程式	A 中： $2\text{NaOH} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ； C 中： $\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} \xrightarrow{\Delta} \text{CH}_3\text{COONa} + \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$

### ③催化氧化

乙醛在一定温度和催化剂存在的条件下，能被氧气氧化成乙酸：



#### ■ 特别提醒 ■

(1)乙醛与银氨溶液反应又叫做银镜反应，常用来检验醛基， $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH}$ 或 $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OR}$ 有醛基结构，也能发生银镜反应。

(2)乙醛可以被银氨溶液和新制氢氧化铜等弱氧化剂氧化，更能与溴水、酸性高锰酸钾等强氧化剂反应。

#### 【正误判断】

(1)乙醛能使酸性高锰酸钾溶液褪色( )

(2)乙醛和乙酸的混合液可以用分液漏斗分离( )

- (3)用新制银氨溶液可区分甲酸甲酯和乙醛( )
- (4)银氨溶液的配制,将硝酸银溶液滴加到氨水中至生成的白色沉淀恰好完全溶解为止( )
- (5)乙醛加氢得到乙醇的反应是加成反应,也称为还原反应( )

答案 (1)√ (2)× (3)× (4)× (5)√

### 【应用体验】

1. 下列有关银镜反应实验的说法不正确的是( )
- A. 实验前先用热的烧碱溶液洗涤有油脂的试管,再用蒸馏水洗涤
- B. 向 2%的硝酸银溶液中滴入 2%的稀氨水,直至产生的沉淀恰好溶解,配得银氨溶液
- C. 采用水浴加热,不能直接加热
- D. 可用浓盐酸洗去银镜

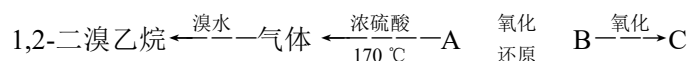
答案 D

2. 某学生做乙醛的还原性实验时,取  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4$  溶液和  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaOH}$  溶液各 1 mL, 在一支洁净的试管内混合后,向其中又加入 0.5 mL 40%的乙醛溶液,加热,结果无砖红色沉淀出现。导致该实验失败的原因可能是( )

- A. 加入 NaOH 溶液的量不够
- B. 加入乙醛的量太少
- C. 加入  $\text{CuSO}_4$  溶液的量不够
- D. 加入乙醛的量太多

答案 A

3. 有机化合物 A 在一定条件下可发生以下转化:



其中 B 可发生银镜反应, C 跟石灰石反应产生能使澄清石灰水变浑浊的气体。

(1)A、B、C 的结构简式和名称依次是\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。

(2)写出下列反应的化学方程式:

①A→B 的化学方程式为\_\_\_\_\_;

②B→C 的化学方程式为\_\_\_\_\_;

③B→A 的化学方程式为\_\_\_\_\_。

答案 (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  乙醇  $\text{CH}_3\text{CHO}$  乙醛  $\text{CH}_3\text{COOH}$  乙酸

(2)① $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{Cu/Ag}} 2\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}_2\text{O}$

② $2\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 2\text{CH}_3\text{COOH}$

③ $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

## 二、醛类和酮

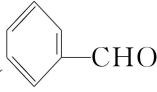
羰基与一个氢原子相连便形成醛基( $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—H}$ )。烃基(或氢原子)与醛基相连而构成的化合物叫

做醛。饱和一元醛通式： $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ 。羰基与两个烃基相连的化合物叫做酮( $\text{R—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—R}'$ )。

### 1. 醛类

#### (1)常见的醛

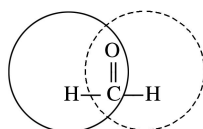
①甲醛是最简单的醛，又叫蚁醛，结构式： $\text{H—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—H}$ ，是一种无色、有强烈刺激性气味的气体，易溶于水，它的水溶液(又称福尔马林)具有杀菌、防腐性能，可用于消毒和制作生物标本。

②苯甲醛()是最简单的芳香醛，俗称苦杏仁油，是一种有苦杏仁气味的无色液体，是制造染料、香料及药物的重要原料。

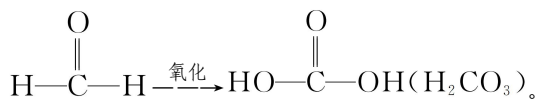
#### (2)醛类的化学性质

醛类的化学性质与乙醛类似，能被还原成醇，被氧化成羧酸，可以发生银镜反应，能与氰化氢加成。

**特别提醒** 甲醛中碳原子采取  $\text{sp}^2$  杂化，4 个原子共平面，其结构可以看作两个醛基：



。因此与银氨溶液或新制氢氧化铜反应时，相当于两个醛基的用量，且



### 2. 酮

#### (1)丙酮

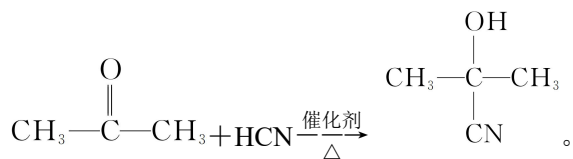
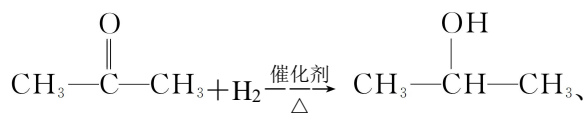
丙酮是最简单的酮，结构简式： $\text{CH}_3\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—CH}_3$ 。

##### ①物理性质

常温下丙酮是无色透明的液体，沸点  $56.2\text{ }^\circ\text{C}$ ，易挥发，能与水、乙醇等互溶。

##### ②化学性质

不能被银氨溶液、新制的氢氧化铜等弱氧化剂氧化，但能催化加氢生成醇，也能与氰化氢加成。反应的化学方程式：



## (2)酮的应用

酮是重要的有机溶剂和化工原料，丙酮可用作化学纤维、钢瓶储存乙炔等的溶剂，还用于生产有机玻璃、农药和涂料等。

## 【正误判断】

- (1)甲醛的水溶液俗称福尔马林，可用于浸制生物标本，具有防腐性( )
- (2)酮类物质能与氢气发生加成反应，不能被银氨溶液氧化，所以只能发生还原反应，不能发生氧化反应( )
- (3)丙酮是结构最简单的酮，也可以发生银镜反应和加氢还原( )
- (4)丙酮难溶于水，但丙酮是常用的有机溶剂( )
- (5)醛和酮都能与  $\text{H}_2$ 、 $\text{HCN}$  等发生加成反应( )

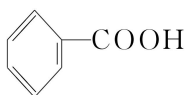
答案 (1)√ (2)× (3)× (4)× (5)√

## 【深度思考】

1. 回答下列问题

- (1)由丙醛制取 1-丙醇和丙酸的化学方程式：\_\_\_\_\_，\_\_\_\_\_。
- (2)苯甲醛在空气中久置，在容器内壁会出现晶体，写出该晶体的名称和结构简式。

答案 (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} + \text{H}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$   $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} + \text{O}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$



(2)苯甲酸

2. 丙酮和丙醛是同分异构体，可采用哪些方法鉴别它们？

提示 ①银氨溶液或新制的  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  鉴别；

②核磁共振氢谱和红外光谱法。

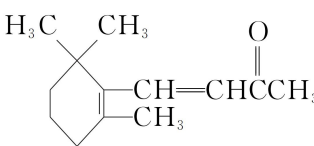
## ■ 归纳总结 ■

### 醛和酮的区别与联系

	醛	酮
官能团	醛基： $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$	酮羰基： $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$
官能团位置	碳链末端(最简单的醛是甲醛)	碳链中间(最简单的酮是丙酮)

结构通式	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array} (\text{R 为烃基或氢原子})$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array} (\text{R、R}' \text{ 均为烃基})$
联系	碳原子数相同的饱和一元脂肪醛和饱和一元脂肪酮互为同分异构体	

### 随堂演练 知识落实

1. 已知 $\beta$ -紫罗兰酮的结构简式为  , 下列关于该有机物的说法正确的是( )

- A. 其分子式为  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$
- B. 能使溴的四氯化碳溶液、酸性高锰酸钾溶液褪色
- C. 属于芳香族化合物
- D. 能发生加成反应、取代反应、水解反应

答案 B

解析 由有机物结构简式可知该有机物的分子式为  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ , A 项错误; 分子中含有碳碳双键, 能使溴的四氯化碳溶液、酸性高锰酸钾溶液褪色, B 项正确; 分子中不含有苯环, 不属于芳香族化合物, C 项错误; 分子中含有的官能团为碳碳双键和酮羰基, 都不能发生水解反应, D 项错误。

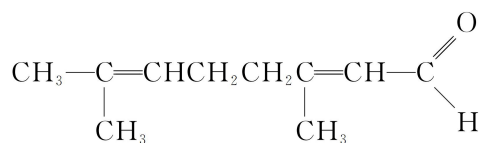
2. 下列说法正确的是( )

- A. 凡能发生银镜反应的物质一定是醛
- B. 乙醛能发生银镜反应, 表明了醛具有氧化性
- C. 在加热和有催化剂的条件下, 醇都能被空气中的  $\text{O}_2$  所氧化, 生成对应的醛
- D. 福尔马林是甲醛的水溶液, 可用于浸制生物标本

答案 D

解析 能发生银镜反应的物质含有醛基, 但不一定为醛, 如甲酸, A 项错误; 乙醛能发生银镜反应, 表明了醛具有还原性, B 项错误; 在加热和有催化剂(如铜)的条件下, 与羟基所连碳原子上有氢原子的醇可能被空气中的  $\text{O}_2$  所氧化, 生成对应的醛或酮, C 项错误; 福尔马林是甲醛的水溶液, 可以使蛋白质发生变性, 可用于浸制生物标本, D 项正确。

3. 已知柠檬醛的结构简式:



(1) 试推测柠檬醛可能发生的反应有 \_\_\_\_\_ (填字母)。

①能使溴的四氯化碳溶液褪色 ②能与乙醇发生酯化反应 ③能发生银镜反应 ④能与新制的  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  反应

⑤能使酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液褪色

A. ①②③④

B. ①②④⑤

C. ①③④⑤

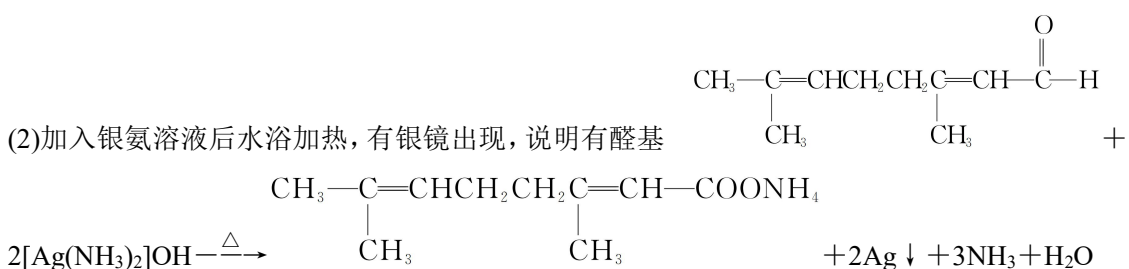
D. ①②③④⑤

(2)检验柠檬醛分子含有醛基的方法: \_\_\_\_\_, 发生反应的化学方程式: \_\_\_\_\_。

(3)检验柠檬醛分子中含有碳碳双键的方法: \_\_\_\_\_。

(4)实验操作中,应先检验哪一种官能团? \_\_\_\_\_。

答案 (1)C



(3)加银氨溶液[或新制  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ]氧化—CHO 后,调 pH 至酸性,再加入溴的四氯化碳溶液(或酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液),若溶液褪色说明含有碳碳双键

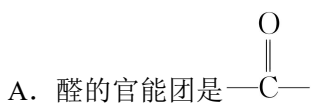
(4)醛基(或—CHO)

## 课时对点练

### 基础对点练

#### 题组一 醛、酮的结构

1. 下列关于醛的说法正确的是( )



B. 所有醛中都含醛基和烃基

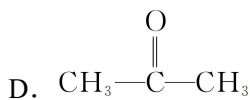
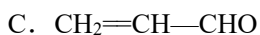
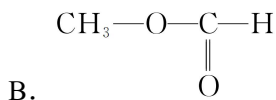
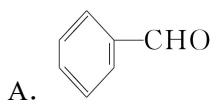
C. 一元醛的分子式符合  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$  的通式

D. 所有醛都能使溴水和酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液褪色,并能发生银镜反应

答案 D

解析 醛的官能团是醛基(—CHO);醛分子中都含有醛基(—CHO),醛基有较强的还原性,可还原溴水和酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液;甲醛中无烃基;只有饱和一元醛的通式为  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ 。

2. 下列物质中既不属于醛,也不属于酮的是( )



答案 B

3. 分子式为  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ , 且结构中含有  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$  的有机物共有( )

A. 4种 B. 5种 C. 6种 D. 7种

答案 D

解析 分子式为  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  满足饱和一元醛、酮的通式  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ , 且结构中含有  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ , 故可以从醛类、酮类两方面考虑。醛类: 可写为  $\text{C}_4\text{H}_9-\text{CHO}$ , 因为  $\text{C}_4\text{H}_9-$  有 4 种结构, 故醛有 4 种形式。酮类: 可写为  $\text{CH}_3\text{COC}_3\text{H}_7$ , 因  $-\text{C}_3\text{H}_7$  有 2 种结构, 故此种形式的酮有 2 种, 分别为  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$ ; 也可写成  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$ , 此种形式的酮只有 1 种, 所以酮类共有 3 种形式。综上所述, 满足条件的有机物共有  $4+3=7$  种。

4. 烯烃、一氧化碳和氢气在催化剂作用下, 发生烯烃的醛化反应, 又叫羰基的合成。如由乙烯可制丙醛:  $\text{CH}_2=\text{CH}_2+\text{CO}+\text{H}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ , 由丁烯进行醛化反应也可得到醛, 在它的同分异构体中, 属于醛的有(含自身)( )

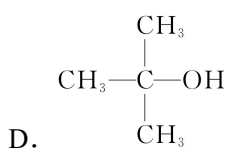
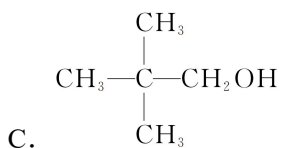
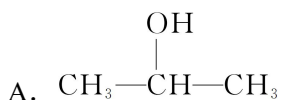
A. 2种 B. 3种 C. 4种 D. 5种

答案 C

解析 丁烯进行醛化反应得到的醛为戊醛, 可以看作  $-\text{CHO}$  取代丁烷中 1 个氢原子形成, 丁烷有正丁烷、异丁烷两种, 正丁烷分子中有 2 种氢原子,  $-\text{CHO}$  取代正丁烷中 1 个氢原子形成的醛有 2 种, 异丁烷分子中有 2 种氢原子,  $-\text{CHO}$  取代异丁烷中 1 个氢原子形成的醛有 2 种, 故戊醛共有 4 种结构。

### 题组二 醛、酮的性质

5. 下列物质不能由醛或酮加氢还原制得的醇是( )



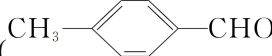
答案 D

6. 下列有关醛的判断正确的是( )



A. 用溴水检验  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$  中是否含有碳碳双键

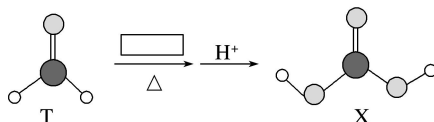
B. 1 mol  $\text{HCHO}$  发生银镜反应最多生成 2 mol  $\text{Ag}$

C. 对甲基苯甲醛()使酸性高锰酸钾溶液褪色, 说明它含有醛基

D. 能发生银镜反应的有机物不一定是醛类

答案 D

7. (2020·河北省张家口一中高二期中)C、H、O 三种元素组成的 T、X 在一定条件下可以发生如下转化:



X 不稳定, 易分解。为使转化能够成功进行, 方框内不可能加入的试剂是( )

A. 新制的  $\text{Cu}(\text{OH})_2$

B.  $\text{NaOH}$  溶液

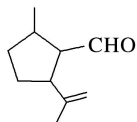
C.  $\text{KMnO}_4$  溶液

D.  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$  溶液

答案 B

解析  $\text{HCHO}$  中含有两个  $-\text{CHO}$ , 能被新制的  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  氧化为  $-\text{COOH}$ , 从而生成  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , A 不符合题意;  $\text{NaOH}$  溶液没有氧化性, 与  $\text{HCHO}$  不发生反应, 不能将其氧化为  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , B 符合题意;  $\text{KMnO}_4$  溶液为强氧化剂, 能将  $\text{HCHO}$  氧化为  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , C 不符合题意;  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$  溶液具有与新制的  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  类似的性质, D 不符合题意。

8. (2020·应城市第一高级中学高二期中)有机物 A 是一种重要的化工原料, 其结构简式为



, 下列关于 A 的说法不正确的是( )

A. 能被银氨溶液氧化

B. 能使酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液褪色

C. 1 mol A 只能与 1 mol  $\text{H}_2$  发生加成反应

D. 检验 A 中官能团的一种方法: 先加入足量的新制  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , 微热, 酸化后再加溴水

答案 C

解析 有机物 A 中所含的官能团有  $-\text{CHO}$ , 能被银氨溶液氧化, 故 A 正确; 有机物 A 含有碳碳双键和  $-\text{CHO}$ , 都能使酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液褪色, 故 B 正确; 1 mol A 中含碳碳双键和  $-\text{CHO}$  各 1 mol, 能与 2 mol  $\text{H}_2$  发生加成反应, 故 C 错误; 碳碳双键和  $-\text{CHO}$  均能使溴水褪色, 先加新制  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , 微热产生砖红色沉淀, 能检验出  $-\text{CHO}$ , 反应后溶液仍显碱性, 溴水能与碱反应, 需先加酸酸化, 再加溴水, 溴水褪色检验出碳碳双键, 故 D 正确。

### 题组三 醛、酮的定量计算

9. (2020·合肥一六八中学高二月考)甲醛、乙醛、丙酮的混合物中, 氢元素的质量分数为 9%,

则氧元素的质量分数为( )

- A. 16%    B. 37%  
C. 48%    D. 无法计算

答案 B

解析 由甲醛(HCHO)、乙醛(CH<sub>3</sub>CHO)和丙酮(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>)组成的混合物中, C、H两种元素的原子个数比始终是1:2, C、H两种元素的质量比为(1×12):(2×1)=6:1, 由于氢元素的质量分数为9%, 则碳元素的质量分数为54%, 因混合物中共有三种元素, 则氧元素的质量分数为1-54%-9%=37%。

10. (2020·馆陶县第一中学高二月考)某饱和一元醛发生银镜反应, 可得21.6 g银, 等物质的量的该醛完全燃烧时生成7.2 g水, 则该醛可能是( )

- A. 乙醛    B. 丙醛  
C. 甲醛    D. 丁醛

答案 D

解析 21.6 g银的物质的量是  $n(\text{Ag}) = \frac{21.6 \text{ g}}{108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.2 \text{ mol}$ , 根据醛发生银镜反应后物质的

量关系 R—CHO ~ 2Ag 可知, 反应产生 0.2 mol Ag, 则饱和一元醛物质的量为 0.1 mol。醛完

全燃烧时, 生成水的质量为 7.2 g,  $n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{7.2 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.4 \text{ mol}$ , 则其中含 H 为 0.8 mol, 根

据饱和一元醛通式: C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O 得, 2n = 8, 所 n = 4, 则该醛为丁醛, 故合理选项是 D。

### 综合强化练

11. 乙烯酮 (CH<sub>2</sub>=C=O) 在一定条件下能与含活泼氢的化合物发生加成反应:



- A. 与 NH<sub>3</sub> 加成生成  $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$   
B. 与 H<sub>2</sub>O 加成生成  $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$   
C. 与 CH<sub>3</sub>OH 加成生成  $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{OH}$   
D. 与 CH<sub>3</sub>COOH 加成生成  $(\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}})_2\text{O}$

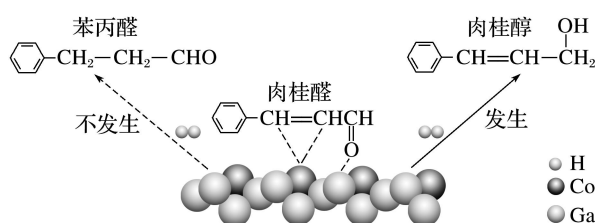
答案 C

解析 乙烯酮(CH<sub>2</sub>=C=O)与 NH<sub>3</sub> 加成生成 CH<sub>3</sub>CONH<sub>2</sub>, A 正确; 乙烯酮(CH<sub>2</sub>=C=O)与

H<sub>2</sub>O 加成时得 CH<sub>3</sub>COOH, B 正确; 烯酮(CH<sub>2</sub>=C=O)与 CH<sub>3</sub>OH 加成时得 CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>,

C 错误; 烯酮(CH<sub>2</sub>=C=O)与 CH<sub>3</sub>COOH 加成时得  $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{COCCH}_3$ , D 正确。

12. (2020·广州高二期末)我国科研人员使用催化剂 CoGa<sub>3</sub> 实现了 H<sub>2</sub> 还原肉桂醛生成肉桂醇, 反应机理的示意图如下:



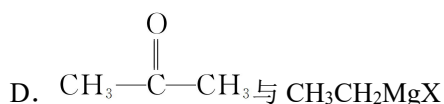
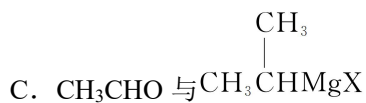
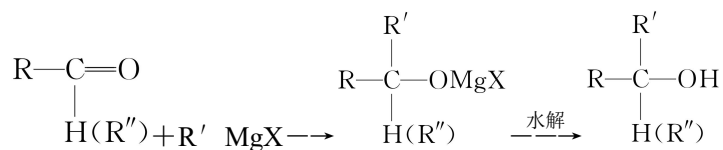
下列说法错误的是( )

- A. 该催化剂实现了选择性还原肉桂醛中的醛基
- B. 还原反应过程只发生了极性键的断裂
- C. 肉桂醛分子中存在顺反异构
- D. 等物质的量的苯丙醛、肉桂醇完全燃烧消耗 O<sub>2</sub> 的量相等

答案 B

解析 肉桂醛在催化条件下, 只有醛基与氢气发生加成反应, 说明催化剂具有选择性, 故 A 正确; 还原反应过程中 H—H、C=O 断裂, 分别为非极性键和极性键, 故 B 错误; 肉桂醛分子中碳碳双键连接不同的原子或原子团, 存在顺反异构, 故 C 正确; 根据苯丙醛和肉桂醇的结构简式可知, 二者的分子式相同, 则等物质的量的苯丙醛、肉桂醇完全燃烧消耗 O<sub>2</sub> 的量相等, 故 D 正确。

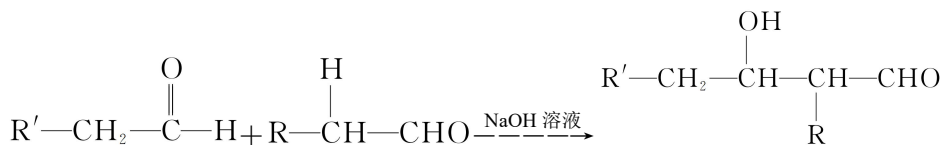
13. (2020·枣庄市第三中学高二月考)已知醛或酮可与格氏试剂(R' MgX)发生加成反应, 所得产物经水解可得醇, 若用此种方法制取 HOC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 可选用的醛或酮与格氏试剂是 ( )



答案 D

解析 二者反应后水解生成  $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ , A 不符合题意; 二者反应后水解生成  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ , B 不符合题意; 二者反应后水解生成  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , C 不符合题意; 二者反应后水解生成  $\text{HOC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , D 符合题意。

14. 已知两个醛分子在 NaOH 溶液作用下可以发生加成反应, 生成羟基醛:



如果将甲醛、乙醛、丙醛在 NaOH 溶液中发生反应, 最多可以形成羟基醛的种类有( )

A. 3 种 B. 4 种 C. 5 种 D. 6 种

答案 D

解析 该反应的原理实际上是醛基的邻位碳原子上的氢原子与羰基的加成, 乙醛、丙醛中醛基的邻位碳原子上均有氢原子, 而甲醛没有。故乙醛、丙醛分子中的邻位碳原子上的氢原子分别与甲醛、乙醛和丙醛中的羰基加成可以生成 6 种羟基醛。

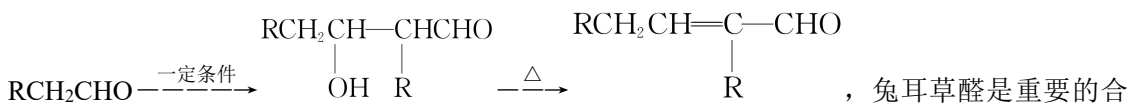
15. (2020·沈阳重点联合体高二期中)有下列九种物质: ①乙酸、②苯、③聚乙烯、④苯酚、⑤2-丁炔、⑥甲醛、⑦邻二甲苯、⑧环己烯、⑨丙酮, 既能使酸性高锰酸钾溶液褪色又能与溴水反应使之褪色的是( )

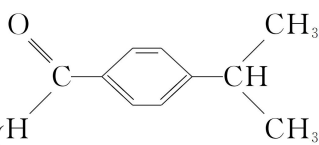
A. ③④⑤⑧ B. ④⑤⑦⑧⑨  
C. ④⑤⑥⑧ D. ③④⑤⑦⑧

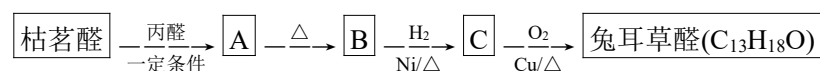
答案 C

解析 ①乙酸、②苯、③聚乙烯与酸性高锰酸钾溶液、溴水均不反应; ⑦邻二甲苯与酸性高锰酸钾溶液反应, 而与溴水不反应; ④⑤⑥⑧既能使酸性高锰酸钾溶液褪色又能与溴水反应使之褪色。

16. (2020·绥化县第一中学高二月考)已知: 醛在一定条件下可以两分子间反应  $\text{RCH}_2\text{CHO} +$



成香料, 它具有独特的新鲜水果的清香。由枯茗醛()合成兔耳草醛的路线如下:

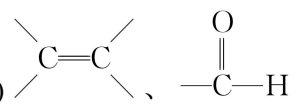


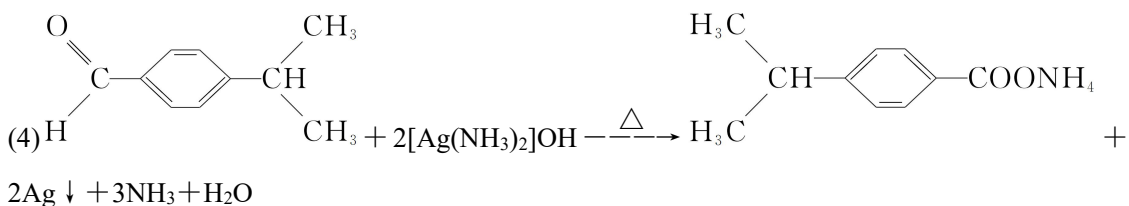
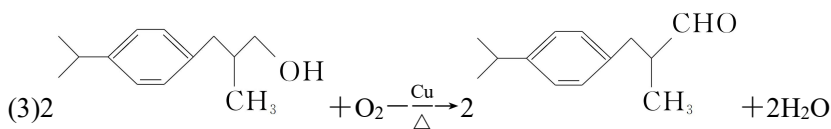
(1) 枯茗醛的核磁共振氢谱有 \_\_\_\_\_ 组峰; A→B 的反应类型是 \_\_\_\_\_。

(2) B 中含有的官能团是 \_\_\_\_\_ (写结构式); 检验 B 中含氧官能团的实验试剂是 \_\_\_\_\_。

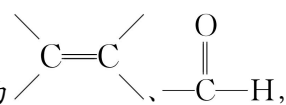
(3)写出 C→兔耳草醛的化学方程式：\_\_\_\_\_。

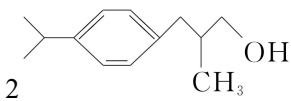
(4)枯茗醛发生银镜反应的化学方程式：\_\_\_\_\_。

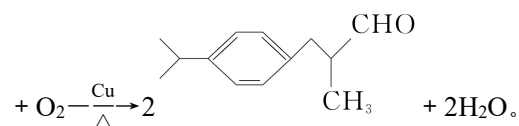
答案 (1)5 消去反应 (2)  银氨溶液(或新制氢氧化铜)



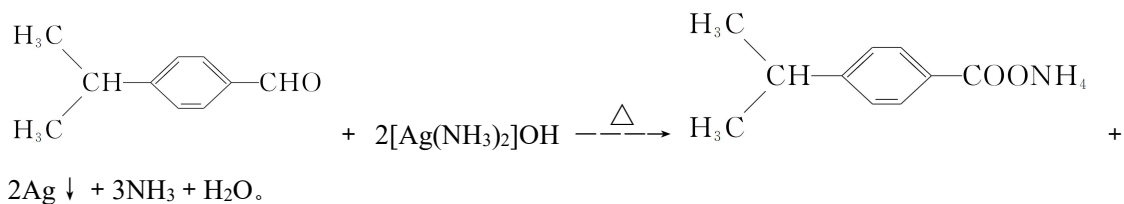
解析 (1)枯茗醛除醛基外，分子中上下对称，其对称位上的氢是等效的，故其核磁共振氢谱有 5 组峰，A→B 的过程中 A 脱去了一个 H<sub>2</sub>O 生成 B，B 中多了一个碳碳双键，所以反应类型是消去反应。

(2)根据 B 的结构可知 B 中含有的官能团是碳碳双键和醛基，结构式为 ，其中含氧官能团为醛基，检验醛基可用银氨溶液或新制氢氧化铜。

(3)由上述分析，C 发生催化氧化生成兔耳草醛，反应的化学方程式为 2 



(4)枯茗醛在加热的条件下与银氨溶液发生银镜反应，反应的化学方程式为



17. (2020·安徽省长丰县第一中学高二月考)向溴水中加入足量乙醛溶液，可以看到溴水褪色。据此对溴水与乙醛发生的有机反应类型进行如下探究，请你完成下列填空：

I. 猜测：

(1)溴水与乙醛发生取代反应；

(2)溴水与乙醛发生加成反应；

(3)溴水与乙醛发生\_\_\_\_\_反应。

## II. 设计方案并论证:

为探究哪一种猜测正确, 某研究性学习小组提出了如下两种实验方案:

方案 1: 检验褪色后溶液的酸碱性。

方案 2: 测定反应前用于溴水制备的  $\text{Br}_2$  的物质的量和反应后  $\text{Br}^-$  的物质的量。

(1) 方案 1 是否可行? \_\_\_\_\_。理由是\_\_\_\_\_。

(2) 假设测得反应前用于溴水制备的  $\text{Br}_2$  的物质的量为  $a \text{ mol}$ ,

若测得反应后  $n(\text{Br}^-) = \underline{\hspace{2cm}}$  mol, 则说明溴水与乙醛发生加成反应;

若测得反应后  $n(\text{Br}^-) = \underline{\hspace{2cm}}$  mol, 则说明溴水与乙醛发生取代反应;

若测得反应后  $n(\text{Br}^-) = \underline{\hspace{2cm}}$  mol, 则说明猜测(3)正确。

III. 实验验证: 某同学在含  $0.005 \text{ mol Br}_2$  的  $10 \text{ mL}$  溶液中, 加入足量乙醛溶液使其褪色; 再加入过量  $\text{AgNO}_3$  溶液, 得到淡黄色沉淀  $1.88 \text{ g}$  (已知反应生成的有机物与  $\text{AgNO}_3$  不反应)。根据计算结果, 推知溴水与乙醛反应的离子方程式为\_\_\_\_\_。

## IV. 拓展:

请你设计对照实验, 探究乙醛和乙醇的还原性强弱(填写下表)。

实验操作步骤	实验现象	结论

答案 I.(3)氧化

II.(1)不可行 溴水与乙醛发生取代反应有  $\text{HBr}$  生成, 乙醛被氧化生成乙酸和  $\text{HBr}$ , 溶液均呈酸性 (2)  $0 \quad a \quad 2a$

III.  $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}^+ + 2\text{Br}^-$

IV. 在两支洁净的试管中分别加入  $2 \text{ mL}$  新制银氨溶液, 各滴入几滴乙醛和乙醇, 振荡, 水浴加热 滴加乙醛的试管中有银镜生成, 而滴加乙醇的试管无现象 乙醛的还原性比乙醇强

解析 I.(3)乙醛中官能团为  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{CHO}$  具有还原性, 可被氧化, 所以可能发生氧化反应。

II.(1)方案 1 中, 无论取代(生成  $\text{HBr}$ )或氧化乙醛(生成  $\text{CH}_3\text{COOH}$  和  $\text{HBr}$ ), 均使反应后溶液显酸性, 故不可行。

(2)由于乙醛是足量的, 乙醛中官能团为  $-\text{CHO}$ , 溴水中的溴全部参与反应: 取代反应后生成  $n(\text{Br}^-) = a \text{ mol}$ , 加成反应后  $n(\text{Br}^-) = 0 \text{ mol}$ , 氧化反应后  $n(\text{Br}^-) = 2a \text{ mol}$ 。

III. 得到固体  $1.88 \text{ g}$  为  $\text{AgBr}$  的质量,  $n(\text{AgBr}) = \frac{1.88 \text{ g}}{188 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.01 \text{ mol}$ ,  $n(\text{Br}^-) = 2n(\text{Br}_2)$ , 则

反应为氧化反应, 其离子方程式为  $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}^+ + 2\text{Br}^-$ 。