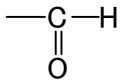
XI. ANĐEHIT (ALDEHID)

XI.1. Định nghĩa

Andehit là một loại hợp chất hữu cơ mà trong phân tử có chứa nhóm **–CHO**



(, nhóm fomyl, formil).

XI.2. Công thức tổng quát

$\boxed{R(CHO)_n}$

- $n \geq 1$ (n = 1: Anđehit đon chức;
  n ≥ 2: Andehit đa chức)
- R: Gốc hiđrocacbon hóa trị n, R có thể là H, có thể không có

$\boxed{C_xH_y(CHO)_n}$

- $n \geq 1$
- $x \geq 0$
- $\approx C_xH_{y+n} \Rightarrow$ (y + n) nguyên, dương, chẵn
  $y + n \leq 2n + 2$

$\boxed{C_nH_{2n+2-2k-x}(CHO)_x}$ $(n \geq 0;\ k = 0, 1, 2, 3,\ldots;\ x \geq 1)$

$\boxed{C_nH_{2n+2-m-x}(CHO)_x}$

- $x \geq 1$
- $n \geq 0$
- m: số nguyên, dương, chẵn, có thể bằng 0 (m = 0, 2, 4, 6, 8,…)

Anđehit đơn chức: $\boxed{R\text{-}CHO}$ R: Gốc hiđrocacbon hóa trị I, R có thể là H

$\boxed{C_xH_yCHO}$

- $x \geq 0$
- $\approx C_xH_{y+1} \Rightarrow C_xH_{y+1}$
  $\Rightarrow$ (y + 1) chẵn $\Rightarrow$ y lẻ
  $\Rightarrow y + 1 \leq 2x + 2$
  $\Rightarrow y \leq 2x + 1$

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

$C_nH_{2n+2-m-1}CHO \Rightarrow \boxed{C_nH_{2n+1-m}CHO}$ $(n \geq 0;\ m = 0, 2, 4, 6, 8,\ldots)$

Anđehit đơn chức, no, mạch hở:

$\boxed{C_nH_{2n+1}CHO}$ $(n \geq 0)$ Hay: $\boxed{C_nH_{2n}O}$ $(n \geq 1)$

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

Bài tập 87

Viết công thức tổng quát có mang nhóm chức của:

a. Anđehit đơn chức no mạch hở.
b. Andehit đa chức no mạch hở.
c. Anđehit đơn chức có chứa một liên kết đôi C=C trong phân tử, mạch hở.
d. Anđehit đơn chức no, có chứa một vòng.
e. Anđehit đơn chức, có chứa một nhân thơm, ngoài nhân thơm là các gốc hiđrocacbon no mạch hở.
f. Anđehit đa chức có chứa hai nhóm chức anđehit no mạch hở.
g. Anđehit đa chức có chứa ba nhóm chức anđehit, hai liên kết đôi C=C, một liên kết ba C≡C, một vòng trong phân tử.

Bài tập 87'

Viết công thức chung có mang nhóm chức của:

a. Dãy đồng đẳng của anđehit fomic (HCHO).
b. Chất đồng đẳng với anđehit acrilic (acrolein, CH_2=CH-CHO).
c. Dãy đồng đẳng của benzanđehit (bezaldehid, C_6H_5CHO).
d. Chất đồng đẳng với anđehit oxalic (HOC-CHO).
e. Chất đồng đẳng với xiclohexylmetanal ($C_6H_{11}CHO$, formyl ciclohexan).
f. Dãy đồng đẳng cinamaldehid (xinamanđehit, C_6H_5-CH=CH-CHO).
g. Dãy đồng đẳng củaa crotonaldehid (crotonanđehit, CH_3-CH=CH-CHO).

Bài tập 88

a. Viết công thức tổng quát có mang nhóm chức của anđehit A đơn chức, không no, có một nối đôi, mạch hở.
b. Viết các CTCT có thể có của A nếu gốc hiđrocacbon của nó có chứa 3 nguyên tử cacbon.

ĐS: 4 CTCT

Bài tập 88'

a. Viết công thức chung của anđehit A nhị chức, chứa một liên kết đôi C=C mạch hở.
b. Viết các CTCT có thể có của A cho biết khi đốt cháy hoàn toàn 1 mol A thì thu được 5 mol CO_2.

ĐS: 7 CTCT

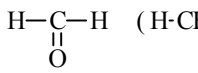
XI.3. Cách đọc tên (Chủ yếu là tên của **anđehit đơn chức no mạch hở**)

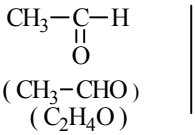
Ankan ⟶ **Ankanal** (Mạch chính là mạch C có chứa nhóm –CHO và dài nhất. C của nhóm –CHO được đánh số 1)

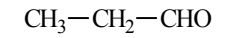
Axit cacboxilic ⟶ **Andehit cacboxilic**
Cacboxilandehit

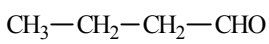
Một số anđehit có tên thông thường (nên biết)

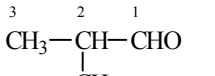
Thí dụ:

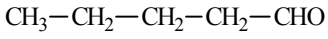

(H-CHO , CH_2O) | Metanal
Anñehit fomic
Fomanñehit

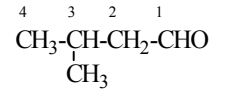

(CH_3-CHO)
(C_2H_4O) | Etanal
Anñehit axetic
Axetanñehit

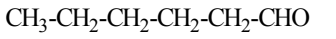

(C_2H_5CHO , C_3H_6O) | Propanal
Anñehit propionic
Propionanñehit

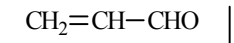

(C_3H_7CHO , C_4H_8O) | Butanal
Anñehit butiric
Butiranñehit

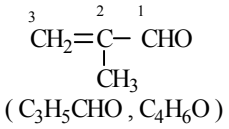

(C_3H_7CHO , C_4H_8O) | 2-Metyl propanal
Anñehit isobutiric
Isobutiranñehit

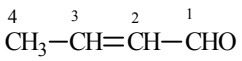

(C_4H_9CHO , $C_5H_{10}O$) | Pentanal
Anñehit n-valeric
n-Valeranñehit

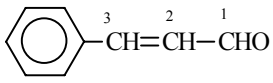

(C_4H_9CHO , $C_5H_{10}O$) | 3-Metyl butanal
Anñehit isovaleric
Isovaleranñehit

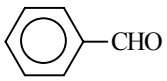

($C_5H_{11}CHO$, $C_6H_{12}O$) | Hexanal
Anñehit caproic
Caprolanñehit

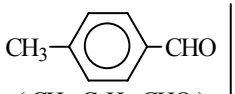

(C_2H_3CHO , C_3H_4O) | Propenal
Anñehit acrilic
Acrilanñehit
Acrolein

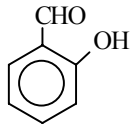

(C_3H_5CHO , C_4H_6O) | 2-Metyl propenal
Anñehit metacrilic
Metacrilanñehit


(C_3H_5CHO , C_4H_6O) | 2-Butenal
But-2-enal
Anñehit crotonic (trans)
Crotonanñehit (trans)


($C_6H_5-CH=CH-CHO$) | 3-Phenyl propenal
Anñehit xinamic (trans)
Xinamanñehit (trans)
(Cinamaldehid) (trans)


(C_6H_5CHO) | Phenyl metanal
Anñehit benzoic
Benzanñehit
Fomyl benzen

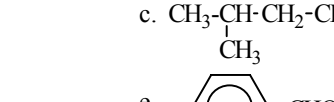

($CH_3-C_6H_4-CHO$) | p-Toluanñehit
Anñehit p-toluic
p-Metylphenyl metanal


Salixilanñehit
Anñehit salixilic
o-Hiñroxi bezanñehit

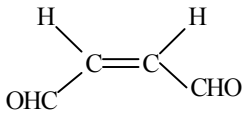
HOC−CHO | Etanñial
Anñehit oxalic
Oxalanñehit
Glioxal

HOC-CH_2-CHO | Propanñial
Anñehit malonic
Malonanñehit

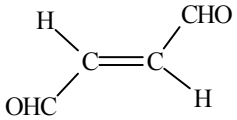
HOC-CH_2-CH_2-CHO | Butanñial
Anñehit sucxinic
Suxinanñehit



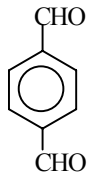
Anñehit o-ptalic
o-Ptalanñehit
o-Ñifomyl benzen



Anñehit maleic
Maleanñehit
Cis-2-butenñial

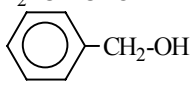


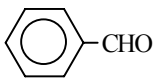
Anñehit fumaric
Fumaranñehit
Trans-2-butenñial

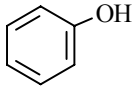


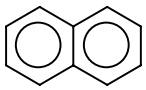
Anñehit tereptalic
Tereptalanñehit
p-Ñifomylbenzen

Bài tập 89
Đọc tên các chất sau đây:

a. CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CHO
b. CH_2=CH-CHO
c. CH_3-CH(-CH_3)-CH_2-CHO
d. 

e. 

f. 

g. H−C(=O)−C(=O)−H
h. CH_2=C(−CH_3)−CHO
i. H-CHO
j. CH_3-CH_2-CHO
k. HO-CH_2-CH_2-OH
l. HOC-CH_2-CHO
m. CH_3−C(=O)−CH_3
n. CH_3−O−CH_3
o. CH_3−CH(−OH)−CH_3
p. 

Bài tập 89'
Viết CTCT của các chất có tên sau đây:

a. Anđehit axetic
b. Glioxal
c. Acrolein
d. Fomanđehit
e. Benzanđehit
f. Axetanđehit
g. Butanal
h. o-Cresol
i. Glixerin
j. Axit picric
k. Anđehit metacrilic
l. Stiren
m. Isopren
n. Anđehit acrilic

o. Etylenglicol
q. Toluen
s. Propylenglicol
u. Rượu n-amylic
w. Axit benzoic
y. Isobutilen
p. Anđehit oxalic
r. p-Xilen
t. Anđehit propionic
v. Rượu sec-butylic
x. Vinyl axetilen
z. Rượu alylic

XI.4. Tính chất hóa học

XI.4.1. Phản ứng cháy

$$C_xH_y(CHO)_n + (x + \frac{y}{4} + \frac{3n}{4})O_2 \xrightarrow{t^0} (x + n)CO_2 + (\frac{y+n}{2})H_2O$$

Anđehit — Khí cacbonic — Hơi nước

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

Anđehit đa chức no mạch hở

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

$(C_{n+1}H_{2n+2}O)$

Anđehit đơn chức no mạch hở (1 mol) — (n + 1) mol — (n + 1) mol

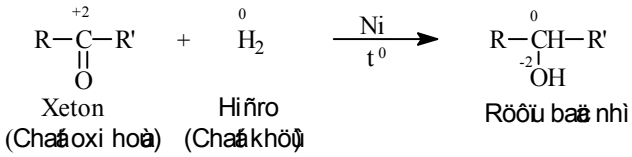
Chú ý:
Chỉ có **anđehit đơn chức no mạch hở** (CTPT có dạng $C_nH_{2n}O$) khi **cháy** mới tạo **số mol H_2O bằng số mol CO_2**. Các anđehit đa chức, không no hoặc có vòng khi cháy đều tạo số mol H_2O nhỏ hơn số mol CO_2.

XI.4.2. Phản ứng cộng hiđro

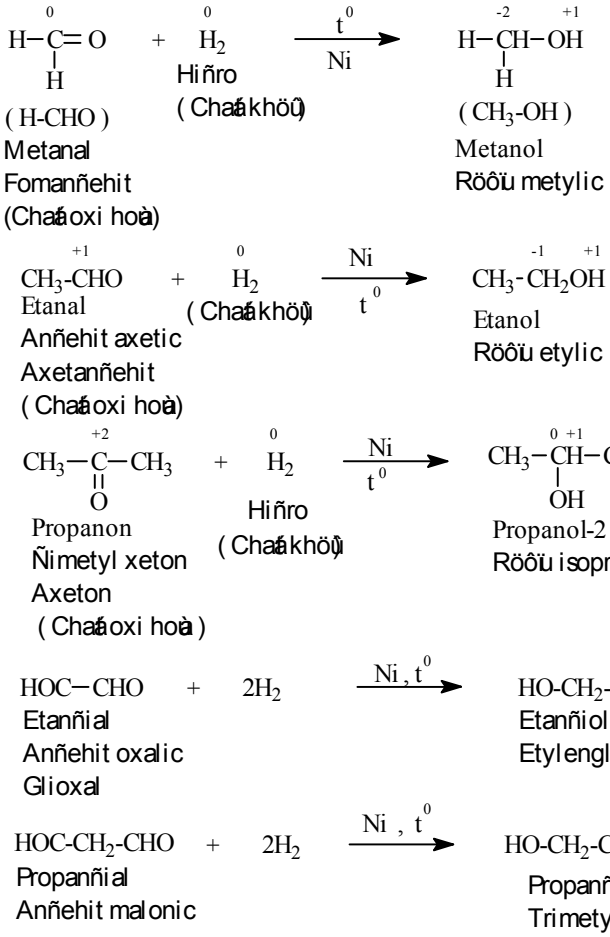
Nối đôi C=O của anđehit (cũng như của xeton) tham gia được phản ứng cộng hiđro (H_2) với sự hiện diện chất xúc tác Ni (Nickel, Niken, Kền) hay Pt (Platin, Bạch kim) hay Pd (Paladium, Palađi) và đun nóng để tạo nhóm –CH–OH (nhóm chức rượu bậc 1, $–CH_2–OH$, đối với anđehit; nhóm chức rượu bậc 2, –CH–OH, đối với xeton).

$$\overset{+1}{R\text{-}CH=O} + \overset{0}{H_2} \xrightarrow{Ni,t^0} \overset{-1\ -2}{R\text{-}CH_2OH}$$

Anđehit — Hiđro — Rượu bậc nhất
Chất oxi hóa — Chất khử



Thí dụ:



Lưu ý

L.1. Điều kiện cộng hiđro vào liên kết đôi C=O của anđehit, xeton giống như điều kiện cộng hiđro vào liên kết đôi C=C, liên kết ba C≡C. Nhưng cộng hiđro vào C=C, C≡C dễ hơn so với C=O, nên anđehit, xeton không no khi cộng hiđro thì hiđro cộng vào liên kết đôi C=C, C≡C của gốc hiđrocacbon không no trước rồi mới cộng vào liên kết đôi C=O của nhóm chức anđehit, xeton sau. Do đó khi cho **anđehit, xeton không no, cộng hiđro thì ta thu được rượu bậc 1, rượu bậc 2 no**.

$$C_nH_{2n+2-2k-x}(CHO)_x + (k+x)H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} C_nH_{2n+2-x}(CH_2OH)_x$$

Anđehit mạch hở (no hay không no) — Hiđro — Rượu bậc 1 no mạch hở (đơn chức hay đa chức)

Thí dụ:

$$CH_2{=}CH{-}CHO + 2H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$$

Propenal, Anđehit acrilic, Acrolein — Hiđro — Propanol-1, Rượu n-propylic

$$CH_3{-}CH{=}CH{-}CHO + 2H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}OH$$

2-Butenal, Crotonalđehit — Butanol-1, Rượu n-butylic

$CH{\equiv}C\text{-}CHO + 3H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$

Propinal — Propanol-1
Propacgylanđehit — Rượu n-propylic

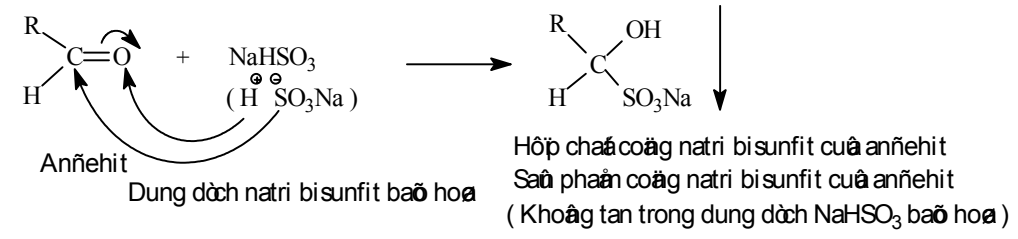
$CH_3\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}CH{=}CH_2 + 2H_2 \xrightarrow{Ni,t^0} CH_3\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\text{-}CH_2\text{-}CH_3$

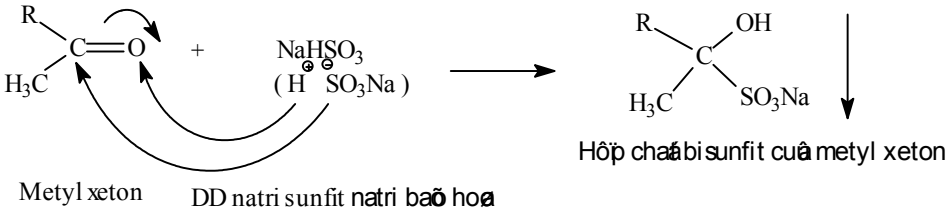
Metyl vinyl xeton — Rượu sec-butylic
But-3-en-2-on; 3,2-Butenon

L.2. Trong phản ứng anđhit cộng hiđro để tạo rượu bậc 1 tương ứng, thì anđehit đóng vai trò chất oxi hóa, còn hiđro đóng vai trò chất khử. Do đó người ta còn nói dùng hiđro để khử anđehit tạo rượu bậc 1 tương ứng; Hay anđehit bị khử bởi hiđro để tạo rượu bậc một tương ứng. Trong đa số trường hợp phản ứng khác, thì anđehit thể hiện tính khử, nhóm chức anđehit (–CHO) dễ bị oxi hóa tạo thành nhóm chức axit hữu cơ (–COOH).

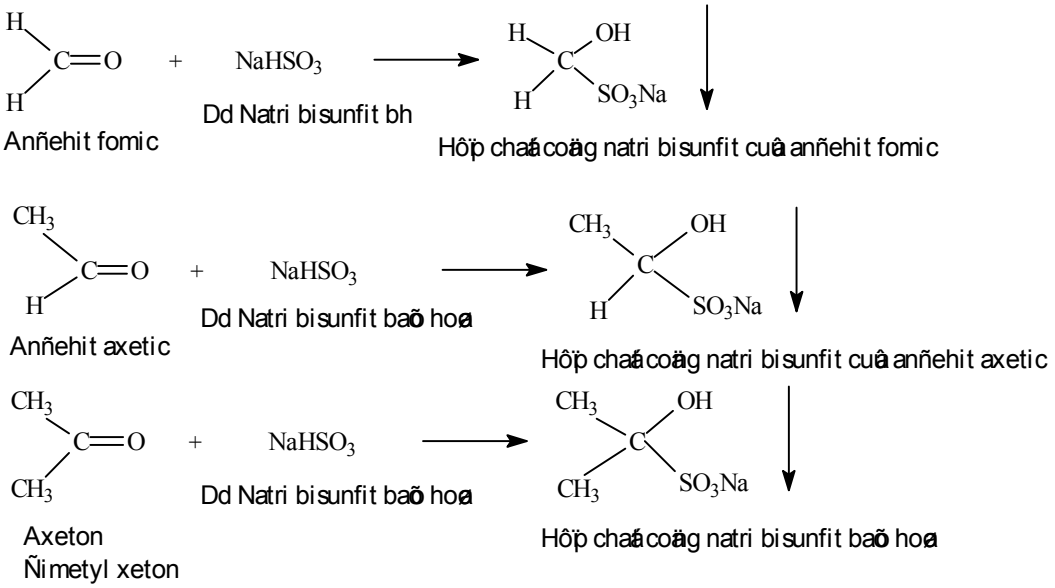
XI.4.3. Phản ứng cộng dung dịch Natri bisunfit bão hòa ($NaHSO_3$)

Anđehit (R-CHO) và **metyl xeton** ($R\text{-}CO\text{-}CH_3$) tác dụng được với dung dịch bão hòa natri bisunfit ($NaHSO_3$) tạo hợp chất cộng bisunfit không tan, có màu trắng. Tổng quát, các xeton khác không tham gia phản ứng này vì chướng ngại lập thể (các nhóm thế quá lớn, không đủ chỗ để bốn nhóm lớn cùng liên kết vào một nguyên tử cacbon (C).



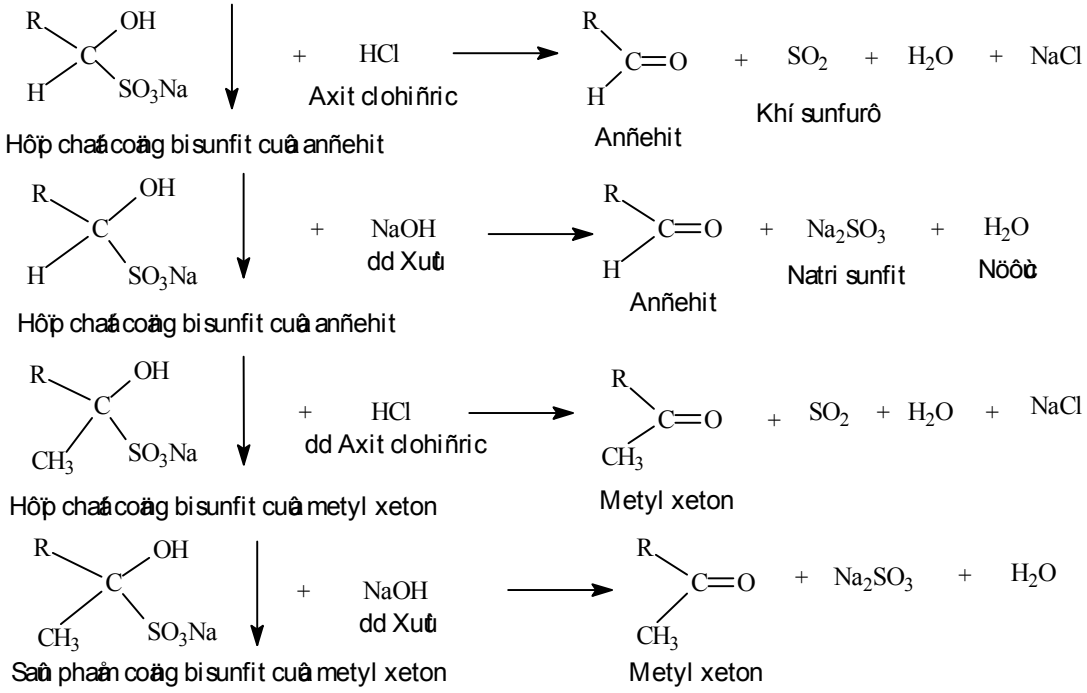


Thí dụ:



Lưu ý

Người ta thường dùng phản ứng đặc trưng này để **tách lấy riêng anđehit (R-CHO)** cũng như **metyl xeton (R-CO-CH_3)** ra khỏi hỗn hợp các chất hữu cơ. Cho hỗn hợp các chất hữu cơ có chứa anđehit hoặc metyl xeton tác dụng với dung dịch natri bisunfit bão hòa thì chỉ có anđehit hoặc metyl xeton tác dụng tạo hợp chất cộng không tan, có màu trắng. Sau đó lọc lấy sản phẩm cộng bisunfit này rồi cho tác dụng với dung dịch axit clohiđric (dd HCl) hoặc dung dịch xút (dd NaOH) sẽ tái tạo được anđehit, cũng như metyl xeton.

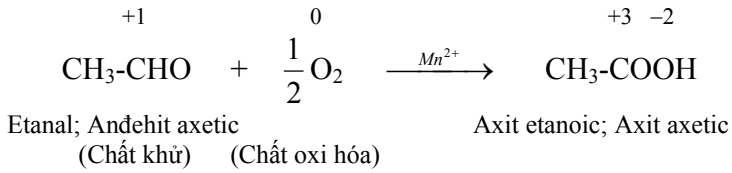


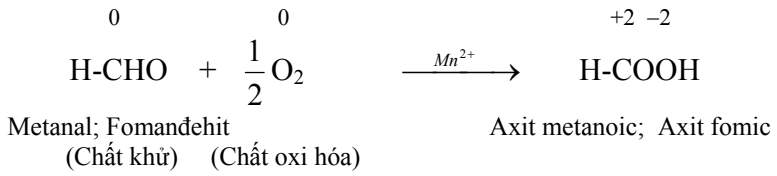
Bài tập 90
Tách lấy riêng từng chất ra khỏi hỗn hợp gồm: bezanđehit, stiren, toluen và phenol.

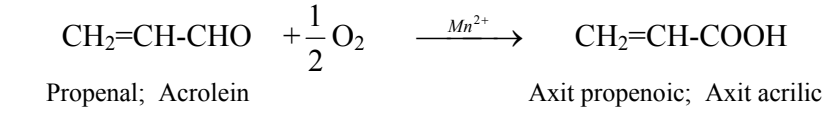
Bài tập 90'
Tách lấy riêng từng chất ra khỏi hỗn hợp gồm: Axeton, benzen, rượu benzylic và n-butyl axetilen.

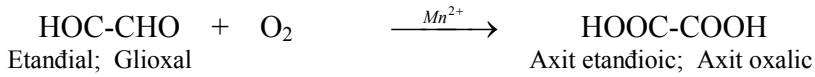
XI.4.4. Phản ứng bị oxi hóa hữu hạn bởi oxi (của không khí) có muối mangan (II) làm xúc tác

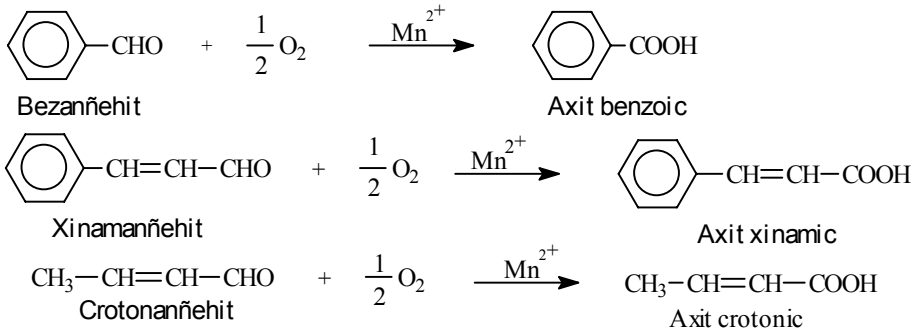
Thí dụ:





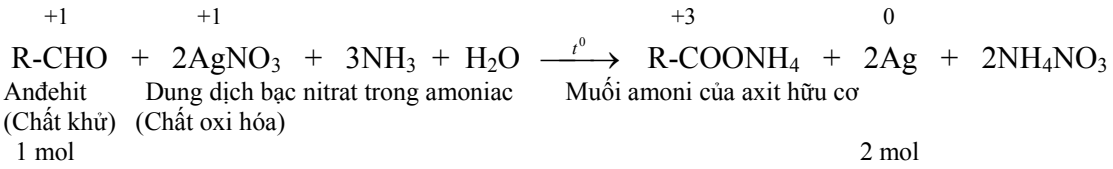




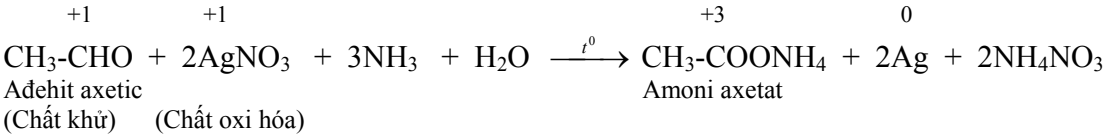


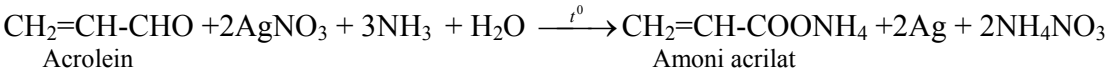
XI.4.5. Phản ứng tráng gương (tráng bạc, tráng kiếng, tráng thủy, phản ứng anđehit bị oxi hóa bởi dung dịch bạc nitrat trong amoniac)

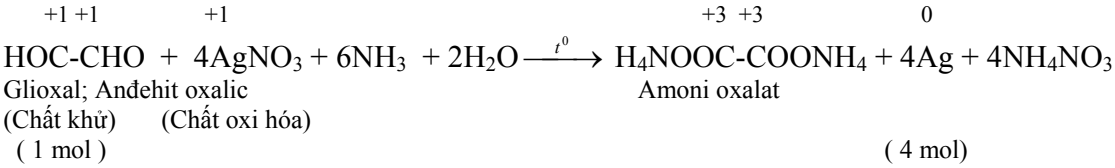
Anđehit tác dụng với dung dịch bạc nitrat trong amoniac (dd $AgNO_3/NH_3$, thuốc thử Tollens) tạo ra kim loại bạc (Ag) bám vào thành bên trong của ống nghiệm có màu trắng sáng đặc trưng. Do đó người ta thường dùng phản ứng đặc trưng này để nhận biết anđehit, cũng như để tráng lớp kim loại bạc trên mặt thủy tinh (tạo gương soi, bình thủy giữ nhiệt, …). Trong phản ứng này, anđehit đóng vai trò chất khử, nó bị oxi hóa tạo axit hữu cơ tương ứng, nhưng do trong môi trường bazơ, amoniac (NH_3) có dư, nên axit hữu cơ hiện diện ở dạng muối amoni của axit hữu cơ. Còn ion bạc (Ag^+), trong $AgNO_3/NH_3$, đóng vai trò chất oxi hóa, nó bị khử tạo ra bạc kim loại.

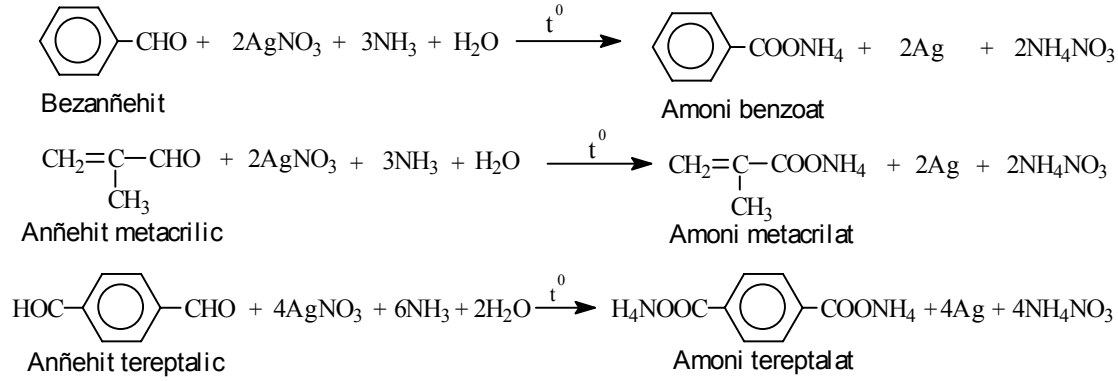


Thí dụ:









Lưu ý

L.1. Phản ứng tráng gương còn được viết theo các cách khác như sau:

$$\overset{+1}{\text{R-CHO}} + \overset{+1}{\text{Ag}_2\text{O}} \xrightarrow{AgNO_3 / NH_3, t^0} \overset{+3}{\text{R-COOH}} + \overset{0}{2\text{Ag}}$$

Anđehit (Chất khử) (1 mol) — Bạc oxit (Chất oxi hóa) — Axit hữu cơ — Bạc kim loại (2 mol)

$$\text{R-CHO} + 2[\text{Ag(NH}_3)_2]\text{OH} \xrightarrow{AgNO_3 / NH_3, t^0} \text{R-COONH}_4 + 2\text{Ag} + 3\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

Anđehit — Phức của bạc với amoniac ở dạng hiđroxit — Amoni cacboxilat

$$\text{R-CHO} + 2[\text{Ag(NH}_3)_2]\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{AgNO_3 / NH_3, t^0} \text{R-COONH}_4 + 2\text{Ag} + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_3$$

Anđehit — Phức của bạc với aminiac ở dạng muối nitrat — Muối amoni của axit hữu cơ

$$\text{R-CHO} + 2[\text{Ag(NH}_3)_2]^+ + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{AgNO_3 / NH_3, t^0} \text{R-COO}^- + 2\text{Ag} + 2\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$$

Anđehit — Ion phức của bạc với amoniac — Muối của axit hữu cơ

Thí dụ: Viết phản ứng tráng gương của anđehit axetic theo 5 cách khác nhau

$$\text{CH}_3\text{-CHO} + 2\text{AgNO}_3 + 3\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{t^0} \text{CH}_3\text{-COONH}_4 + 2\text{Ag} + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$$

$$\text{CH}_3\text{-CHO} + \text{Ag}_2\text{O} \xrightarrow{AgNO_3 / NH_3, t^0} \text{CH}_3\text{-COOH} + 2\text{Ag}$$

$$\text{CH}_3\text{-CHO} + 2[\text{Ag(NH}_3)_2]\text{OH} \xrightarrow{AgNO_3 / NH_3, t^0} \text{CH}_3\text{-COONH}_4 + 2\text{Ag} + 3\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{CH}_3\text{-CHO} + 2[\text{Ag(NH}_3)_2]\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{AgNO_3 / NH_3, t^0} \text{CH}_3\text{-COONH}_4 + 2\text{Ag} + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_3$$

$$\text{CH}_3\text{-CHO} + 2[\text{Ag(NH}_3)_2]^+ + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{AgNO_3 / NH_3, t^0} \text{CH}_3\text{-COO}^- + 2\text{Ag} + 3\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$$

Trong chương trình hóa phổ thông không phân ban, để đơn giản hóa, người ta viết Ag_2O. Do đó trong đề thi sẽ viết theo cách này.

L.2.. Trong hầu hết trường hợp khi cho anđehit đơn chức tác dụng với dung dịch bạc nitrat trong amoniac thì với 1 mol anđehit đơn chức, sau khi thực hiện phản ứng tráng gương sẽ thu được 2 mol bạc kim loại. Tuy nhiên với anđehit fomic (HCHO), mặc dù là anđehit đơn chức đơn giản nhất, nhưng sau khi thực hiện phản ứng tráng gương với lượng dư dd $AgNO_3$ trong amoniac thì **1 mol anđehit fomic thu được 4 mol Ag**. Nguyên nhân là trong cấu tạo của fomanđehit coi như có chứa 2 nhóm chức –CHO, nên với lượng dư $AgNO_3/NH_3$, nó tham gia được phản ứng tráng gương hai lần và do đó thu được 4 mol Ag từ 1 mol HCHO.

$$H\text{-}CHO + 2AgNO_3 + 3NH_3 + H_2O \xrightarrow{t^0} H\text{-}COONH_4 + 2Ag + 2NH_4NO_3$$

$$H\text{-}COONH_4 + 2AgNO_3 + 3NH_3 + H_2O \xrightarrow{t^0} NH_4O\text{-}COONH_4 + 2Ag + 2NH_4NO_3$$

$$HCHO + 4AgNO_3 + 6NH_3 + 2H_2O \xrightarrow{t^0} (NH_4)_2CO_3 + 4Ag + 4NH_4NO_3$$

Anđehit fomic (1 mol) — Amoni cacbonat (4 mol)

$$HCHO + Ag_2O \xrightarrow{AgNO_3 / NH_3, t^0} H\text{-}COOH + 2Ag$$

$$HCOOH + Ag_2O \xrightarrow{AgNO_3 / NH_3, t^0} HOCOOH + 2Ag$$

678

$$CO_2 + H_2O$$

$$H\text{-}CHO + 2Ag_2O \xrightarrow{AgNO_3 / NH_3, t^0} CO_2 + H_2O + 4Ag$$

(1 mol) (4 mol)

Bài tập 91

A là một hợp chất hữu cơ đơn chức. Lấy 672 cm^3 hơi A (đktc) cho tác dụng hoàn toàn với lượng dư dung dịch bạc nitrat trong amoniac, thu được m gam kim loại. Đem m gam kim loại hòa tan hết trong dung dịch HNO_3 loãng, thu được 704 ml khí NO ở 27,3°C; 1,4 atm.

a. Xác định CTCT của A.
b. Viết một phản ứng minh họa A có tính oxi hóa và một phản ứng minh họa A có tính khử.

ĐS: HCHO

Bài tập 91'

A là một hợp chất hữu cơ có chứa một loại nhóm chức trong phân tử, phân tử A chứa nhiều hơn một nguyên tử cacbon. Lấy 210 cm^3 hơi A (ở 136,5°C; 608 mmHg cho tác dụng hoàn toàn lượng dư dd $AgNO_3/NH_3$, thu được m gam kim loại. Đem m gam kim loại trên hòa tan hết trong dung dịch H_2SO_4 (đặc, nóng), thu được 224 cm^3 một khí có mùi hắc (đktc).

a. Xác định CTCT của A. Biết rằng $dA/H_2 < 35$.
b. Viết phản ứng A : bị khử bởi H_2; bị oxi hóa hoàn toàn và bị oxi hữu hạn bởi O_2.

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

ĐS: HOC-CHO

Bài tập 92

Hỗn hợp H gồm hai anđehit no mạch hở A, B. Cho 10,2 gam hỗn hợp H tác dụng vừa đủ với dung dịch $AgNO_3/NH_3$ thì thu được 64,8 gam Ag. Mặt khác, nếu lấy 12,75 gam hỗn hợp H cho hóa hơi hết ở 136,5°C, áp suất 2 atm thì thu được thể tích hơi là 4,2 lít.

a. Xác định CTCT có thể có của A và B nếu số mol của chúng trong hỗn hợp bằng nhau.

b. Cho hỗn hợp H trên tác dụng với lượng dư dung dịch $AgNO_3/NH_3$, thu được dung dịch D. Cho dung dịch H_2SO_4 dư vào dung dịch D thấy có tạo khí thoát ra. Xác định CTCT đúng của A, B.

(C = 12 ; H = 1 ; Ag = 108)

ĐS: a. H-CHO, HOC-CH_2-CHO; CH_3-CHO, HOC-CHO b. H-CHO, HOC-CH_2-CHO

Bài tập 92'

Cho 11,76 gam hỗn hợp A gồm hai anđehit no, mạch hở bay hơi thì thu được 4,928 lít (ở 27,3°C; 1,4 atm). Nếu cho lượng hỗn hợp A trên tác dụng với lượng dư dung dịch $AgNO_3/NH_3$ thì thu được 120,96 gam bạc kim loại. Nếu cho lượng hỗn hợp A trên phản ứng hết với H_2 thì cần dùng 8,064 lít H_2 (đktc).

Xác định CTCT, đọc tên và tính phần trăm khối lượng mỗi anđehit trong hỗn hợp A.

(C = 12 ; H = 1 ; Ag = 108; O = 16)

ĐS: 51,02% HCHO; 48,98% HOC-CH_2-CHO

XI.4.6. Phản ứng với đồng (II) hiđroxit trong dung dịch kiềm, đun nóng

Anđehit bị oxi hóa bởi đồng (II) hiđroxit trong dung dịch kiềm đun nóng tạo thành axit hữu cơ tương ứng, nhưng trong môi trường kiềm nên axit hiện diện ở dạng muối, còn $Cu(OH)_2$ bị khử tạo thành đồng (I) oxit không tan, có màu đỏ gạch.

$$\overset{+1}{\text{R-CHO}} + \overset{+2}{2\text{Cu(OH)}_2} + \text{OH}^- \xrightarrow{t^0} \overset{+3}{\text{R-COO}^-} + \overset{+1}{\text{Cu}_2\text{O}} + 3\text{H}_2\text{O}$$

Anđehit (Chất khử) — Đồng (II) hiđroxit trong mt kiềm (Chất oxi hóa) — Muối của axit hữu cơ — Đồng (I) oxit Kết tủa màu đỏ gạch

Thí dụ:

$$\text{CH}_3\text{-CHO} + 2\text{Cu(OH)}_2 + \text{NaOH} \xrightarrow{t^0} \text{CH}_3\text{-COONa} + \text{Cu}_2\text{O}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$$

Anđehit axetic — Đồng (II) hiđroxit trong dd xút — Natri axetat — Đồng (I) oxit

$$\text{CH}_2\text{=CH-CHO} + 2\text{Cu(OH)}_2 + \text{KOH} \xrightarrow{t^0} \text{CH}_2\text{=CH-COOK} + \text{Cu}_2\text{O}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$$

Anđehit acrilic — Kali acrilat

$$\text{HOC-CHO} + 4\text{Cu(OH)}_2 + 2\text{NaOH} \xrightarrow{t^0} \text{NaOOC-COONa} + 2\text{Cu}_2\text{O}\downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$$

Anđehit oxalic — Natri oxalat

$$\overset{+1}{\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}} + \overset{+2}{2\text{Cu(OH)}_2} + \text{NaOH} \xrightarrow{t^0} \overset{+3}{\text{C}_6\text{H}_5\text{-COONa}} + \overset{+1}{\text{Cu}_2\text{O}}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$$

Benzanđehit — Đồng (II) hiđroxit — Natri benzoat — Đồng (I) oxit

Lưu ý

L.1. Để đơn giản hóa, người ta bỏ qua môi trường kiềm trong phản ứng trên. Lúc này anđehit bị oxi hóa tạo thành axit hữu cơ tương ứng.

$$\overset{+1}{\text{R-CHO}} + \overset{+2}{2\text{Cu(OH)}_2} \xrightarrow{t^0} \overset{+3}{\text{R-COOH}} + \overset{+1}{\text{Cu}_2\text{O}} + 2\text{H}_2\text{O}$$

Anđehit (Chất khử) (1 mol) — Đồng (II) hiđroxit (Chất oxi hóa) — Axit hữu cơ — Đồng (I) oxit (1 mol)

Thí dụ:

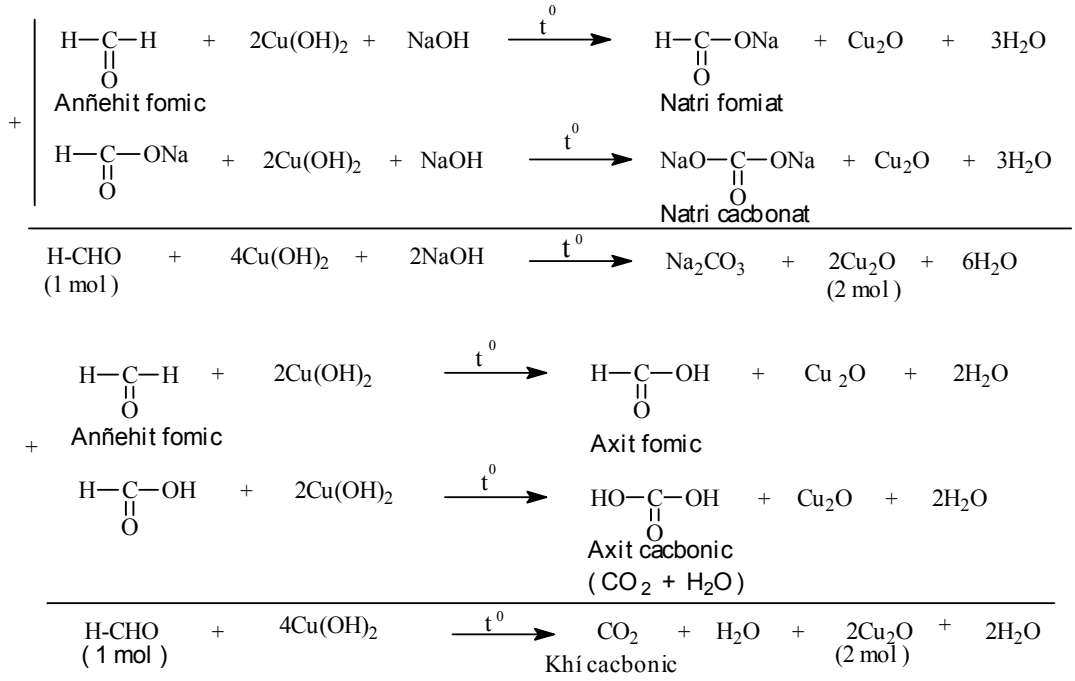
$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CHO + 2Cu(OH)_2 \xrightarrow{t^0} CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOH + Cu_2O\downarrow + 2H_2O$

Propanal — Đồng (II) hiđroxit — Axit propanoic — Đồng (I) oxit

Anđehit propionic — Axit propionic

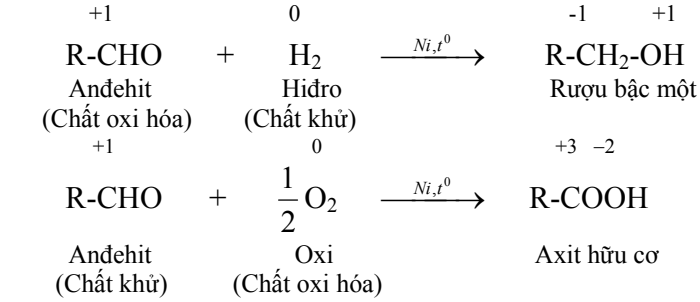
L.2. Thay vì dùng $Cu(OH)_2$ trong dung dịch kiềm đun nóng, người ta còn dùng **dung dịch Fehling** (dung dịch hỗn hợp gồm đồng (II) sunfat, muối tartrat natri kali, xút và nước, $CuSO_4$ – NaOOC-$(CHOH)_2$-COOK – NaOH – H_2O) để oxi hóa anđehit tạo axit hữu cơ tương ứng, nhưng trong môi trường kiềm nên axit hiện diện ở dạng muối, còn Cu^{2+} bị khử tạo đồng (I) oxit có màu đỏ gạch. Do đó, có thể căn cứ phản ứng đặc trưng này để nhận biết anđehit. Nếu là anđehit thì khi cho tác dụng với $Cu(OH)_2$ trong dung dịch kiềm đun nóng, hay với dung dịch Fehling, sẽ thu được kết tủa màu đỏ gạch (Cu_2O).

L.3. Với 1 mol anđehit đơn chức sau khi phản ứng với $Cu(OH)_2/OH^-$, t° sẽ thu được 1 mol Cu_2O. Riêng với H-CHO, sau khi cho tác dụng với lượng dư $Cu(OH)_2/ OH^-$, t° sẽ thu được muối cacbonat (môi trường kiềm) hay khí CO_2 thoát ra (nếu bỏ qua môi trường kiềm). Vì trong cấu tạo của H-CHO coi như có chứa 2 nhóm –CHO trong phân tử.

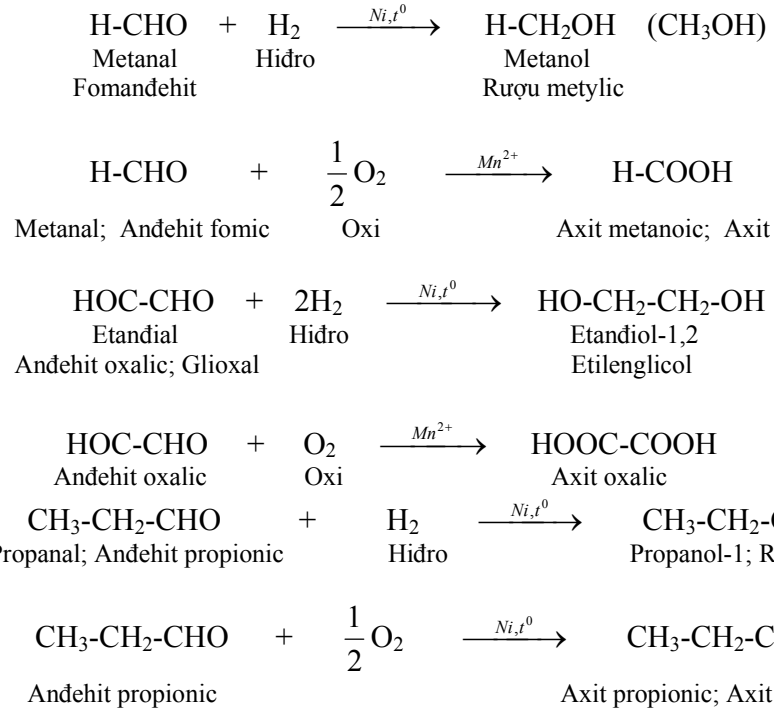


XI.5. Ứng dụng

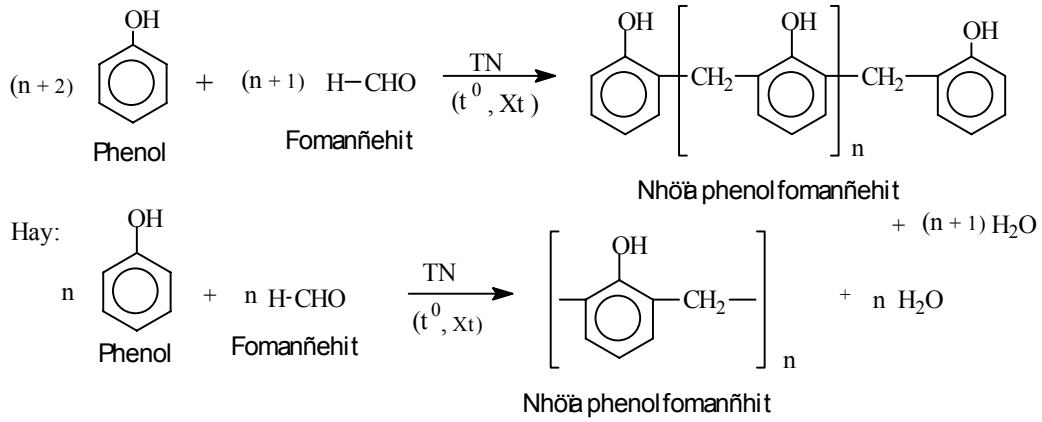
XI.5.1. Anđehit là hợp chất trung gian mà từ đó điều chế được rượu bậc 1 ($R\text{-}CH_2OH$) và axit hữu cơ (R-COOH) tương ứng.



Thí dụ:



XI.5.2. Fomanđehit (H-CHO) được dùng làm chất sát trùng (dung dịch **formol**, formalin)**,** điều chế **nhựa phenolfomanđehit**, **glucose**, **rượu metylic**, **axit fomic**,…



$$6\ \text{H-CHO} \xrightarrow{TH, Ca(OH)_2} C_6H_{12}O_6$$
Fomanđehit — Glucozơ (Glucose)

$$\text{H-CHO} + H_2 \xrightarrow{Ni, t^0} \text{H-CH}_2\text{OH}\ (CH_3OH)$$
Metanal (Anđehit fomic) — Hiđro — Metanol (Rượu metylic)

$$\text{H-CHO} + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{Mn^{2+}} \text{H-COOH}$$
Anđehit fomic (Metanal) — Oxi (KK) — Axit fomic (Axit metanoic)

XI.5.3. Thực hiện phản ứng tráng gương, tráng được lớp kim loại bạc vào bề mặt thủy tinh (tạo gương soi, bình thủy giữ nhiệt, linh kiện điện tử,…)

$$\text{R-CHO} + 2AgNO_3 + 3NH_3 + H_2O \xrightarrow{t^0} \text{R-COONH}_4 + 2Ag + 2NH_4NO_3$$
Anđehit — dd Bạc nitrat trong amoniac — Muối amoni của axit hữu cơ — Bạc kim loại

$$\text{R-CHO} + Ag_2O \xrightarrow{\text{dd } NH_3;\ t^0} \text{R-COOH} + 2Ag\downarrow$$
Anđehit — Bạc oxit — Axit hữu cơ — Bạc kim loại

XI.6. Điều chế

XI.6.1. Oxi hóa hữu hạn rượu bậc nhất bằng **CuO**, đun nóng, được **anđehit.** Hay **oxi hóa hữu hạn rượu bậc một** bằng **oxi của không khí** có **bột kim loại đồng làm xúc tác**, đun nóng, thu được **anđehit**

$$\text{R-CH}_2\text{OH} + CuO \xrightarrow{t^0} \text{R-CHO} + Cu + H_2O$$
Rượu bậc 1 — Đồng (II) oxit — Anđehit — Đồng kim loại — Nước

$$\text{R-CH}_2\text{OH} + O_2 \xrightarrow{Cu, t^0} \text{R-CHO} + H_2O$$
Rượu bậc 1 — Oxi (KK) — Anđehit — Nước

Thí dụ:

$$CH_3\text{-CH}_2\text{OH} + CuO \xrightarrow{t^0} CH_3\text{-CHO} + Cu + H_2O$$
Rượu etylic — Đồng (II) oxit — Anđehit axetic — Đồng — Nước

$$CH_3\text{-CH}_2\text{OH} + O_2 \xrightarrow{Cu, t^0} CH_3\text{-CHO} + H_2O$$
Rượu etylic — Oxi (KK) — Anđehit axetic — Nước

$$CH_3OH + CuO \xrightarrow{t^0} \text{H-CHO} + Cu + H_2O$$
Metanol — Metanal

$$CH_2\text{=CH-CH}_2\text{OH} + O_2 \xrightarrow{Cu, t^0} CH_2\text{=CH-CHO} + H_2O$$
Propenol; Rượu alylic — Propenal; Acrolein

$$\underset{\text{Rượu benzylic}}{C_6H_5\text{-}CH_2OH} + CuO \xrightarrow{t^0} \underset{\text{Benzanđehit}}{C_6H_5\text{-}CHO} + Cu + H_2O$$

$$\underset{\text{Etylenglicol}}{HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH} + 2CuO \xrightarrow{t^0} \underset{\text{Anđehit oxalic, Glioxal}}{HOC\text{-}CHO} + 2Cu + 2H_2O$$

XI.6.2. Từ axetilen điều chế được anđehit axetic

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

XI.6.3. Từ metan điều chế được fomanđehit

$$\underset{\text{Metan}}{CH_4} + \underset{\text{Oxi (KK)}}{O_2} \xrightarrow{\text{Nitơ oxit, } 600-800^0C} \underset{\text{Metanal, Anđehit fomic}}{H\text{-}CHO} + H_2O$$

Cách khác (qua nhiều giai đoạn): $CH_4 \rightarrow CH_3Cl \rightarrow CH_3OH \rightarrow H\text{-}CHO$

Bài tập 93

A là một anđehit đơn chức, chứa một liên kết đôi C=C trong phân tử, mạch hở. Đốt cháy hoàn toàn a mol A rồi cho sản phẩm cháy hấp thụ hoàn toàn vào dung dịch nước vôi trong có dư thì thu được 400a gam kết tủa.

a. Xác định các CTCT có thể có của A. Đọc tên các chất này.
b. A có mạch cacbon phân nhánh. Xác định CTCT đúng của A. Viết phương trình phản ứng của A với:
   - H_2, có Ni làm xúc tác, đun nóng
   - Dung dịch natri bisunfit bão hòa
   - Dung dịch brom
   - Dung dịch bạc nitrat trong amoniac
   - Đồng (II) hiđroxit trong dung dịch xút, đun nóng
   - Oxi, có muối Mn^{2+} làm xúc tác
   - Phản ứng trùng hợp A

(C = 12 ; O = 16 ; Ca = 40)

ĐS: C_3H_5CHO

Bài tập 93'

A là một chất hữu cơ, chứa một loại nhóm chức trong phân tử, mạch hở. Đốt cháy hết a mol A rồi cho sản phẩm cháy hấp thụ hết vào bình đựng nước barit (dung dịch $Ba(OH)_2$) dư thì thu được 788a gam kết tủa, khối lượng bình tăng 212a gam. Nếu cho a mol A tác dụng với lượng dư dung dịch bạc nitrat trong amoniac thì thu được 432a gam bạc kim loại.

a. Xác định các CTCT có thể có của A.
b. A có cấu tạo mạch thẳng, các nhóm lớn ở xa nhau nhất. Xác định CTCT đúng của A. Đọc tên A. Viết phương trình phản ứng của A với:
   - Khí hiđro có Nickel làm xúc tác, đun nóng
   - Nước brom

- $Cu(OH)_2$, t°
- Ag_2O/NH_3
- O_2, Mn^{2+}
- Phản ứng oxi hóa hoàn toàn A bởi CuO, đun nóng, tạo ra các chất vô cơ
- Phản ứng trùng hợp A

(C = 2 ; H = 1 ; O = 16 ; Ba = 137 ; Ag = 108)

ĐS: A: Trans-butenđial

Bài tập 94

Thêm 58 gam B vào 200 gam dung dịch 22% của một anđehit đơn chức A (B là đồng đẳng kế tiếp sau A), được dung dịch D. Lấy $\frac{1}{10}$ dung dịch D cho tác dụng hết với dung dịch bạc nitrat trong amoniac thì thu được 43,2 gam Ag.

a. Tính nồng độ % của A và B trong dung dịch D.
b. Xác định CTCT của A, B. Biết rằng A có chứa nhiều hơn 1 nguyên tử Cacbon trong phân tử.

(C = 12 ; H = 1 ; O = 16 ; Ag = 108)

ĐS: 17,05%A; 22,48%B CH_3CHO; CH_3CH_2CHO

Bài tập 94'

X, Y là hai anđehit đơn chức, không no, đều chứa một liên kết đôi C=C, mạch hở, hơn kém nhau một nhóm metylen trong phân tử.

Cho 8,4 gam X vào 300 gam dung dịch có hòa tan Y nồng độ 2,8%, thu được dung dịch D. Cho dung dịch D tác dụng hết với dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3, thu được 58,32 gam Ag.

a. Tính nồng độ phần trăm của X, Y trong dung dịch D.
b. Xác định CTCT của X, Y. Biết rằng Y có mạch cacbon phân nhánh. Đọc tên X, Y.

(C = 12 ; H = 1 ; O = 16 ; Ag = 108)

ĐS: 2,72%% X; 2,72% Y; X: Acrolein; Y: Anđehit metacrilic

Bài tập 95

A là một anđehit đơn chức. Lấy 0,2 mol A cho tác dụng hoàn toàn với lượng dư dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3 thì thu được 86,4 gam kim loại.

a. Xác định A.
b. Lấy 10 gam dung dịch A có nồng độ 36% đem oxi hóa bằng O_2, có muối Mn^{2+} làm xúc tác, thu được dung dịch B. Cho lượng dung dịch B này tác dụng hoàn toàn với lượng dư dd $AgNO_3/NH_3$ thì thu được 30,24 gam Ag. Tính hiệu suất phản ứng oxi hóa A, biết rằng A bị oxi hóa chỉ tạo ra axit hữu cơ tương ứng.

(C = 12 ; H = 1 ; O = 16 ; Ag = 108)

ĐS: A: H-CHO; HS: 83,33%

Bài tập 95'

A là một anđehit đơn chức. Lấy 0,01 mol A cho tác dụng hoàn toàn với 100 ml dung dịch $AgNO_3$ 1M trong amoniac. Cho lượng dư dung dịch NaCl vào dung dịch thu được sau phản ứng tráng bạc thì thu được 8,61 gam kết tủa trắng.

a. Xác định A.

b. Lấy 7,5 gam dung dịch A nồng độ 20% đem oxi hóa bằng O_2 nhằm thu axit hữu cơ tương ứng, thu được dung dịch B. Cho lượng dư dd $AgNO_3/NH_3$ vào dịch B, sau khi kết thúc phản ứng, lấy kim loại thu được đem hòa tan hết trong dung dịch HNO_3 đậm đặc thì thu được 2,688 lít một khí màu nâu duy nhất (đktc). Tính hiệu suất phản ứng oxi hóa A bằng O_2. Trừ phản ứng oxi hóa A bằng oxi, các các phản ứng khác đều có hiệu suất 100%.

(Ag = 108 ; Cl = 35,5 ; C = 12 ; H = 1 ; O = 16)

ĐS: H-CHO; 80%

Bài tập 96

X là một chất hữu cơ. Đốt cháy hoàn toàn 3,6 gam X thu được CO_2 và H_2O. Cho sản phẩm cháy hấp thụ hết vào bình đựng dung dịch $Ba(OH)_2$, khối lượng bình tăng 7,44 gam. Trong bình có 15,76 gam kết tủa. Nếu đun nóng dung dịch trong bình, thấy tạo thêm 3,94 gam kết tủa nữa.

a. Xác định CTPT, CTCT và đọc tên X. Biết rằng CTPT của X cũng là công thức đơn giản của nó.
b. Từ X viết các phản ứng điều chế mười hai (12) este đơn chức no, không no mà số nguyên tử cacbon trong phân tử nhỏ hơn 5. Các chất vô cơ, xúc tác coi như có sẵn.

(C = 12 ; H = 1 ; O = 16 ; Ba = 137)

ĐS: H-CHO

Bài tập 96'

X là một chất hữu cơ. Đốt cháy m gam X, cần dùng 13,44 lít không khí (đktc) (không khí chứa 20% khí oxi theo thể tích). Cho sản phẩm cháy (gồm CO_2 và H_2O) hấp thụ hết vào bình đựng 1,2 lít dung dịch $Ba(OH)_2$ 0,1M, khối lượng bình tăng 8,48 gam. Dung dịch trong bình $Ba(OH)_2$ giảm 7,28 gam so với khối lượng dung dịch trước khi hấp thụ sản phẩm cháy.

a. Tính m.
b. Xác định CTPT của X.
c. Cho biết X chứa một loại nhóm chức, X tác dụng dung dịch Fehling tạo kết tủa màu đỏ gạch. Xác định CTCT và đọc tên X.
d. Bằng năm (5) phản ứng điều chế năm chất hữu cơ chứa một loại nhóm chức (chỉ gồm các nguyên tố C, H, O). Các chất vô cơ, xúc tác thích hợp có sẵn.

(C = 12 ; H = 1 ; O = 16 ; Ba = 137)

ĐS: m = 4,64g HOC-CHO

Bài tập 97 (Bộ đề TSĐH môn Hóa học)

A, B là các hợp chất hữu cơ trong phân tử chỉ chứa một trong các nhóm chức –OH, -CHO và –COOH. Cho 24,3 gam hỗn hợp chứa A và B tác dụng với 200 ml dung dịch $AgNO_3$ 2,5 mol/l trong amoniac, lúc đó tất cả Ag^+ bị khử hết thành Ag kim loại. Lấy các muối amoni tạo thành cho tác dụng hết với dung dịch H_2SO_4 và chưng cất để lấy hỗn hợp axit hữu cơ. Cho Na_2CO_3 từ từ vào hỗn hợp axit đó đến hết thoát khí thì thu được 4,923 lít CO_2 (ở 21^0C và 744,8 mmHg) và dung dịch chứa 34,9 gam hỗn hợp hai muối của hai axit hữu cơ.

a. Tìm CTPT và CTCT của A, B.
b. Tính % khối lượng của A, B trong hỗn hợp ban đầu.

(H = 1 ; C = 12 ; O = 16 ; Na = 23 ; Ag = 108)
ĐS: 54,32% CH_3-CHO; 45,68% CH_3-CH_2-COOH

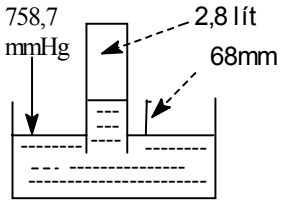
Bài tập 97'
Hỗn hợp A gồm X và Y là hai hợp chất hữu cơ đơn chức mà trong phân tử có chứa một trong các nhóm chức: rượu (-OH), anđehit (–CHO), axit (–COOH) và phân tử chứa nhiều hơn một nguyên tử cacbon. Cho 15,72 gam hỗn hợp A tác dụng với 100 ml dung dịch $AgNO_3$ 2M trong amoniac. Tất cả Ag^+ bị khử hết tạo kim loại, amoniac còn dư trong môi trường. Cho các muối amoni thu được cho tác dụng hết với dung dịch H_2SO_4 thì thu được axit hữu cơ tương ứng. Cho Xôđa (Soda, Na_2CO_3) từ từ vào hỗn hợp axit hữu cơ trên cho đến hết tạo khí thì thu được 2,8 lít CO_2 (đktc) và dung dịch thu được có chứa 21,7 gam hỗn hợp hai muối của của hai axit hữu cơ.
a. Xác định CTPT, CTCT của A và B.
b. Tính % khối lượng của X, Y trong hỗn hợp A.

(C = 12 ; H = 1 ; O = 16 ; Ag = 108)
ĐS: 57,25% CH_3COOH; 42,75% CH_2=CH-CHO

Bài tập 98 (Bộ đề tuyển sinh đại học môn hóa học)
Khử 1,6 gam hỗn hợp hai anđehit no bằng H_2 ta thu được hỗn hợp hai rượu. Đun nóng hỗn hợp hai rượu với H_2SO_4 đặc thì thu được hỗn hợp hai olefin là đồng đẳng liên tiếp.
Cho hỗn hợp hai olefin cùng với 3,36 lít O_2 (dư, ở đktc) vào một ống úp trên chậu nước (xem hình vẽ). Sau khi bật tia lửa điện để đốt cháy hoàn toàn olefin, đưa nhiệt độ ống về 25°C, ta nhận thấy:
- Mực nước trong ống cao hơn mực nước trong chậu là 68 mm.
- Thể tích phần ống chứa khí là 2,8 lít.

1. Tìm CTPT của các anđehit. Biết rằng:
- Áp suất khí quyển là 758,7 mmHg.
- Áp suất gây ra bởi hơi nước trong ống ở 25°C là 23,7 mmHg.
- Khối lượng riêng của Hg là 13,6 g/cm^3.

Giả thiết các phản ứng xảy ra hoàn toàn, khí CO_2 không tan vào nước.
2. Tính khối lượng mỗi anđehit.



(C = 12 ; H = 1 ; O = 16)
ĐS: 0,44 gam CH_3CHO; 1,16 gam CH_3CH_2CHO

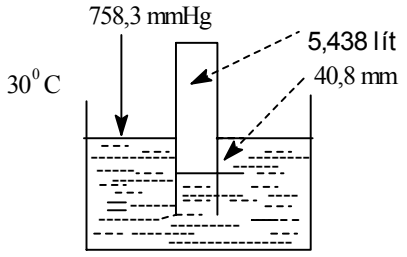
Bài tập 98'
Hỗn hợp A gồm hai anđehit đều có chứa một liên kết đôi C=C trong phân tử. Khử hoàn toàn 3,22 gam hỗn hợp A bằng H_2, thu được hỗn hợp rượu. Đun nóng lượng rượu này với axit sunfuric đậm đặc thì thu được hỗn hợp hai anken hơn kém nhau một nguyên tử

cacbon trong phân tử. Cho hỗn hợp anken thu được cùng với 6,72 lít O_2 (đktc) vào một ống úp trên chậu nước (xem hình vẽ). Bật tia lửa điện để đốt cháy hết anken (có O_2 dư), rồi đưa về nhiệt độ 30°C, thấy mực nước trong ống thấp hơn mực nước ngoài chậu là 40,8 mm. Cho biết áp suất hơi nước bão hòa trong ống ở 30°C là 31,7 mmHg. Thể tích của khí trong ống là 5,438 lít. Áp suất khí quyển bên ngoài ống là 758,3 mmHg. Thủy ngân có tỉ khối là 13,6.

a. Xác định CTCT và đọc tên hai anđehit trong hỗn hợp A, biết rằng mạch cacbon dài nhất trong hai chất này bằng nhau.
b. Tính % khối lượng mỗi chất trong hỗn hợp A.
c. Từ hỗn hợp A viết các phương trình phản ứng điều chế thủy tinh hữu cơ (plexiglas, metyl metacrilat) và isopropyl isobutirat. Các chất vô cơ và xúc tác thích hợp có sẵn.

Các phản ứng ở hai câu đầu xảy ra hoàn toàn.

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



ĐS: 34,78% propenal; 65,22% 2-Metylpropenal

CÂU HỎI ÔN PHẦN XI

1. Anđehit là gì? Hãy cho biết tên và CTCT của 4 anđehit trong đó có: một anđehit đơn chức no; một anđehit không no, chứa một nối đôi C=C; một anđehit đa chức đều mạch hở và một anđehit thơm.

2. Viết CTCT của: Benzanđehit; Glioxal; Acrolein; Fomanđehit; Propanđial; Anđehit metacrilic; Anđehit tereptalic; Crotonanđehit; Xinamanđehit; Anđehit malonic; Hexanal; Anđehit n-valeric; Phenol; Rượu benzylic; o-Cresol; p-Nitrobezanđehit; Anđehit acrilic; Anđehit oxalic; Axetanđehit; Anđehit fomic.

3. Đọc tên các chất sau đây:
CH_3CH_2CHO; CH_3-CO-CH_3; CH_2O; CH_2O_2; C_6H_5CHO; HOC-CHO; CH_3CH=CHCHO; C_6H_5-CH=CH-CHO; HOC-CH_2-CHO; p-HOC-C_6H_4-CHO; CH_4O; o-CH_3-C_6H_4-OH; CH_2=CHCHO; CH_3CHO; C_6H_5-CH_2OH; i-C_5H_{12}; CH≡CCHO; $CH_3OCH_2CH_3$; CH_2=$CHCH_2OH$; $CH_3CH_2COCH_3$

4. Nhị hợp fomanđehit thu được chất hiđroxietanal. Viết phản ứng. Đây là phản ứng oxi hóa khử hay phản ứng trao đổi? Nếu là phản ứng oxi hóa khử thì thuộc loại phản ứng nào? Xác định nguyên tử nào cho điện tử, nguyên tử nào nhận điện tử? (nếu là phản ứng oxi hóa khử).

5. A là chất hữu cơ chứa một loại nhóm chức. Đốt cháy 1 mol A thu được 3 mol CO_2 và 2 mol H_2O. Nếu cho 1 mol A tác dụng hoàn toàn với lượng dư dung dịch $AgNO_3$ trong amoniac thì thu được 2 mol kim loại. Xác định A. Viết 4 phản ứng trong đó A đóng vai trò chất khử và 1 phản ứng trong đó A đóng vai trò chất oxi hóa. Từ A viết các phương trình phản ứng điều chế isopropyl α-clopropionat.

6. A là một anđehit nhị chức mạch hở. Một mol A làm mất màu vừa đủ 1 mol Br_2 trong dung dịch.

a. Viết công thức tổng quát có mang nhóm chức của A.
b. Xác định các CTCT có thể có của A nếu gốc hiđrocacbon của A chứa 2 nguyên tử Cacbon.
c. A có mạch Cacbon không phân nhánh (A tìm được ở câu b). Viết các phản ứng: Trùng hợp A; A bị khử bởi H_2; A bị oxi hóa hoàn toàn bởi CuO tạo ra các chất vô cơ; A cháy; A tác dụng dd $AgNO_3/NH_3$; A tác dụng bạc oxit trong amoniac; A tác dụng $Cu(OH)_2$, đun nóng; A tác dụng $Cu(OH)_2$ trong dung dịch NaOH, đun nóng; A tác dụng nước brom; A tác dụng dung dịch $KMnO_4$, chỉ có C nối đôi C=C bị oxi hóa; Phản ứng hiđrat hóa A.

ĐS: $C_nH_{2n-2}(CHO)_2$; HOC-CH=CH-CHO; 3 CTCT

7. (**Bộ đề tuyển sinh đại học môn hóa học**)

a. Giải thích tại sao axit fomic cũng có thể tham gia phản ứng tráng gương (trong môi trường NH_3) và phản ứng với $Cu(OH)_2$ tạo Cu_2O đỏ gạch (trong môi trường NaOH)?
b. Fomalin là gì? Nếu cho 1,97 gam fomalin tác dụng với lượng dư $AgNO_3$ trong NH_3 tạo ra 10,8 gam bạc kim loại thì nồng độ % của anđehit fomic trong fomalin là bao nhiêu? Giả sử trong fomalin nồng độ axit fomic không đáng kể.
c. Công thức nguyên của một anđehit no, đa chức là $(C_2H_3O)_n$. Hãy biện luận để tìm CTPT, CTCT của anđehit. Từ anđehit này có thể điều chế được butađien-1,3 không? Nếu được hãy viết các phương trình phản ứng.

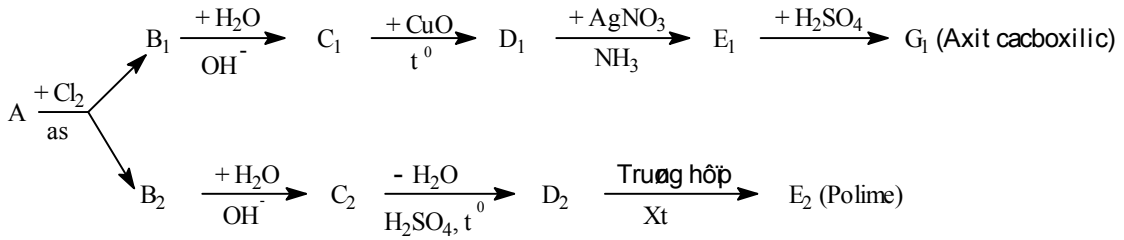
(C = 12 ; H = 1 ; O = 16 ; Ag = 108)

ĐS: 38,07%; $C_4H_6O_2$

8. (**Bộ đề TSĐH môn hóa học**)

Cho aren A có công thức C_8H_{10}

a. Viết CTCT và gọi tên các đồng phân của A.
b. Viết các phương trình phản ứng theo sơ đồ:



9. (**Bộ đề TSĐH môn hóa học**) Cho hiđrat hóa p-etyl benzen và cho tác dụng Cl_2 theo tỉ lệ mol 1 : 1

Khi cho bay hơi hết 5,8 gam một chất hữu cơ X ta thu được 4,48 lít hơi X ở 109,2°C và 0,7 atm. Mặt khác cho 5,8 gam X tác dụng với $AgNO_3$ trong NH_3 dư thấy tạo thành 43,2 gam Ag.

a. Xác định CTPT, viết CTCT của X.

b. Cho các sơ đồ biến hóa:

- $A \xrightarrow{+B} C \xrightarrow{+H_2O;OH^-} D \xrightarrow{+E;t^0} X$
- Sản phẩm tráng gương của X $\xrightarrow{+H_2SO_4}$ F (Axít hữu cơ)
- $KMnO_4 + F + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + CO_2 + K_2SO_4 + H_2O$

Xác định các chất ứng với các chữ cái A, B, C, D, E , F, gọi tên chúng và viết các phương trình phản ứng.

(C = 12 ; H = 1 ; O = 16 ; Ag = 108)

ĐS:X:HOC-CHO; A:CH_2=CH_2; B: Br_2; C: Br-CH_2CH_2-Br; D: HO-CH_2CH_2OH; E: CuO

10. (Bộ đề TSĐH môn hóa học)

a. Hoàn thành sơ đồ biến hóa:

$CH{\equiv}CH + 2HCHO \xrightarrow{Xt} X$ (Butinđiol-1,4) $\xrightarrow{+2H_2,Xt} Y \xrightarrow{-2H_2O,Xt} Z \xrightarrow{TH,Xt}$ Cao su Buna.

b. Hãy xác định CTPT của A (chứa các nguyên tố C, H, O) và viết các phương trình phản ứng biết rằng:

- A tác dụng được với Na giải phóng H_2.
- A tác dụng được với $Cu(OH)_2$ tạo thành dung dịch xanh lam.
- A có thể tham gia phản ứng tráng gương (tác dụng với $AgNO_3$ trong NH_3).
- Khi đốt cháy 0,1 mol A thì thu được không quá 7 lít khí (sản phẩm) ở 136,5^{0}C, 1 atm.

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

ĐS: A: H-COOH

11. Khi đốt cháy hoàn toàn 0,1 mol chất hữu cơ A (CxHyOz) thu được dưới 35,2 gam CO_2. Mặt khác 0,5 mol A tác dụng hết với Na cho 1 gam hiđro. Tìm CTCT của A.

Biết rằng để trung hòa 0,2 mol A cần đúng 100ml dung dịch NaOH 2M, hiệu suất các phản ứng đạt 100%.

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

ĐS: (o, m, p) HO-C_6H_4-CH_2-OH (TSĐH ĐH Sư Phạm, Luật tp HCH, 2001)

12. (TSĐH khối A, 2005)

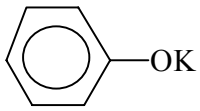
1. a) Viết các phương trình phản ứng hóa học chứng tỏ phenol có tính axit, nhưng là axit yếu.
   b) Axit fomic có thể cho phản ứng tráng gương với bạc oxit trong dung dịch amoniac và phản ứng khử $Cu(OH)_2$ thành kết tủa đỏ gạch Cu_2O. Giải thích và viết các phương trình phản ứng hóa học xảy ra.
2. Đốt cháy hoàn toàn 1,04 gam một hợp chất hữu cơ D cần vừa đủ 2,24 lít khí O_2 (đktc), chỉ thu được khí CO_2, hơi H_2O theo tỉ lệ thể tích $V_{CO_2} : V_{H_2O} = 2 : 1$ ở cùng điều kiện nhiệt độ và áp suất.

Xác định công thức phân tử, công thức cấu tạo D, biết tỉ khối hơi của D so với hiđro bằng 52, D chứa vòng benzen và tác dụng được với dung dịch brom. Viết phương trình phản ứng hóa học xảy ra.

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

ĐS: D: C_8H_8; Stiren

13. Xác định CTCT của (A), (B), (C), (D), (I) và hoàn thành các phương trình phản ứng theo sơ đồ sau:

(A) + KOH(dd) $\xrightarrow{t^0}$ (B) + (C) +  + H_2O

(B) + NaOH(r) $\xrightarrow[\text{Voâtoû}]{t^0}$ $CH_4\uparrow$ + Na_2CO_3 + ...

$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{men}$ (C) + CO_2

(B) + H_2SO_4 $\longrightarrow$ (D) + K_2SO_4

(D) + (C) $\longrightarrow$ (I) + H_2O

Biết rằng tỉ lệ mol của (B) và NaOH là 1 : 2; tỉ lệ số mol của (D) và (C) là 1 : 2

(**TSĐH Đại học Y Dược tp HCM, 1998**)

ĐS: A: Etylphenyl maleat

14. Hỗn hợp M gồm hai rượu đơn chức. Chia 45,6 gam hỗn hợp M thành ba phần bằng nhau. Cho phần một tác dụng với Na (dư), được 3,36 lít khí hiđro (đktc). Cho phần hai phản ứng hoàn toàn với CuO ở nhiệt độ cao, được hỗn hợp M_1 chứa hai anđehit (rượu chỉ biến thành anđehit). Toàn bộ lượng M_1 phản ứng hết với Ag_2O trong NH_3, thu được 86,4 gam Ag.

1. Viết các phương trình phản ứng hóa học và gọi tên hai rượu trong hỗn hợp M.
2. Đốt cháy hoàn toàn phần ba, rồi cho toàn bộ sản phẩm hấp thụ hết vào 500 ml dung dịch NaOH, được 65,4 gam muối. Tính nồng độ mol/lít của dung dịch NaOH.

(**TSĐH khối B, 2005**)

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

ĐS: CH_3OH, n-C_3H_7OH; 2M

15. (**TSĐH khối A, năm 2006)**

Hỗn hợp E gồm một rượu (hay ancol) đơn chức X, một axit cacboxylic đơn chức Y và một este Z tạo bởi X và Y.

Lấy 0,13 mol hỗn hợp E cho phản ứng vừa đủ với 50 ml dung dịch KOH 1M đun nóng, được p gam rượu X. Hóa hơi p gam X rồi dẫn vào ống đựng CuO dư nung nóng, thu được anđehit F. Cho toàn bộ F tác dụng hết với lượng dư Ag_2O trong dung dịch NH_3 (hay $AgNO_3$ trong dung dịch NH_3), đun nóng, thu được 43,2 gam Ag.

1) Xác định công thức cấu tạo của X và tính giá trị p.

2) Nếu đốt cháy hoàn toàn 0,13 mol hỗn hợp E bằng oxi, thì được 5,6 lít CO_2 (đktc) và 5,94 gam H_2O. Xác định công thức cấu tạo của Y, Z và tính thành phần phần trăm theo khối lượng của mỗi chất trong hỗn hợp E.

Giả thiết hiệu suất các phản ứng là 100%

(C = 12; H = 1; O = 16; Ag = 108)

ĐS: CH_3OH; p = 3,2 gam;

39,14% CH_3OH; 33,94% CH_3CH_2OH; 26,92% $CH_3CH_2COOCH_3$