

Л. В. Куцапкина

**Окислительно-
восстановительные
реакции в органической
химии**

Подготовка к ЕГЭ

2016

УДК 82-3
ББК 84-4
К95

Куцапкина Л. В.
К95 Окислительно-восстановительные реакции в органической
химии : Подготовка к ЕГЭ. — [б. м.] : [б. и.], 2016. — 26 с. — [б. н.]

Предлагаемое пособие создано для подготовки учащихся к пониманию окислительно-восстановительных процессов в органической химии и создано в помощь учителям. В книге рассмотрены наиболее часто встречающиеся ОВР в вопросе №38 второй части заданий КИМ. Материал будет полезен для обучения и тренировки при записи уравнений, отражающих химические свойства органических веществ, при определении продуктов реакции и расстановки коэффициентов с помощью метода электронного баланса.

УДК 82-3
ББК 84-4

16+ В соответствии с ФЗ от 29.12.2010 №436-ФЗ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Приступая к работе над этим пособием, я руководствовалась необходимостью внести ясность в понимание сложных для учащихся окислительно – восстановительных реакций в органической химии. Типы и содержание заданий, представленные в данной книге, соотнесены с актуальными на момент сдачи в печать этого небольшого пособия с демонстрационным вариантом и спецификацией ЕГЭ, а также с пособиями, выпущенными ФИПИ. Материал, изложенный ниже, основан, в первую очередь, на наиболее часто встречающихся окислительно-восстановительных реакциях в заданиях второй части (вопрос 38) КИМ.

Уравнения, рассмотренные мною, записаны с электронным балансом, рассмотрены с точки зрения окисления- восстановления.

Эта книга предназначена для активного обучения и подготовки к выполнению заданий повышенной сложности, написана с целью оказать помощь как ученикам, так и учителям.

ЖЕЛАЮ УДАЧИ!

ОКИСЛИТЕЛИ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Для окисления веществ в органической химии используют многие соединения (соединения переходных металлов, кислород, озон, перекиси, соединения серы, селена, галогенов, азота и многие другие). В данной работе я уделила внимание, в первую очередь, таким окислителям, как перманганат калия и бихромат аммония.

При окислении органических веществ хром (VI) в любой среде восстанавливается до хрома (III), однако, окисление в щелочной среде в органической химии не находит практического применения.

Перманганат калия в разных средах проявляет себя как сильный окислитель, но его сила увеличивается в кислой среде.

Гидроксид меди (II) обычно используется для окисления альдегидов. Реакция проводится при нагревании, при этом гидроксид меди (II) ярко голубого цвета превращается сначала в гидроксид меди (I) желтого цвета, который затем разлагается до красного оксида меди (I). В качестве окислителя альдегидов также применяют аммиачный раствор гидроксида серебра **реакция серебряного зеркала**.

Классы органических веществ и окисление

	окислитель	продукты окисления
алканы	Кислород (не прямое окисление!)	В ЕГЭ пишем- <u>алканы не окисляются!!!</u> При <u>каталитическом</u> окислении алканов могут образовываться спирты, альдегиды, <u>карбоновые кислоты</u> . Бутан окисляется до уксусной кислоты.

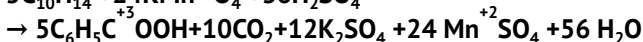
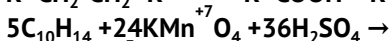
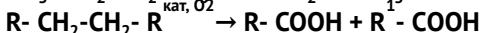
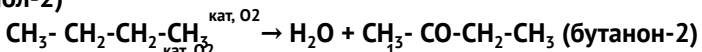
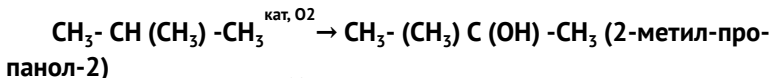
	окислитель	продукты окисления
алкены	$\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$ и вода (среда нейтральная) $\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$ и H^+ (среда кислая)	Двухатомный спирт + Mn^{+4}O_2 + KOH Происходит разрыв двойной связи: $\text{R}-\text{C}^1\text{H}=\text{C}^2\text{H}-\text{R} + [\text{O}] \rightarrow 2 \text{R}-\text{C}^3\text{OON}$
алкины	Вода (кат- соли ртути) $\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$ (среда кислая и нейтральная)	Альдегид (при окислении ацетилен) и кетоны (при окислении гомологов ацетилен) Образуются карбоновые кислоты
алкадиены	$\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$ и вода (среда нейтральная) $\text{KMn}^{+7}\text{O}_4$ и H^+ (среда кислая)	Окисление до многоатомных спиртов Образуются карбоновые кислоты
циклоалканы	В присутствии катализатора	Происходит разрыв цикла и идет окисление в дикарбоновую кислоту
арены	Бензол- не окисляется! Окисляются гомологи бензола	Гомологи бензола окисляются в бензойную кислоту
спирты		Первичные окисляются до альдегидов (могут окисляться до карбоновых кислот) Вторичные окисляются до кетонов Третичные- не окисляются
альдегиды	Оксид меди (II) Аммиачный раствор оксида серебра $[\text{Ag}^+ (\text{NH}_3)_2]\text{OH}$	Формальдегид- до CO_2 Остальные окисляются до карбоновых кислот
амины		Амины окисляются до нитросоединений $\text{R}-\text{NO}_2$
фенол	Оксид хрома (VI)	Фенол окисляется до хинона

ЧАСТЬ 1. ОКИСЛЕНИЕ АЛКАНОВ

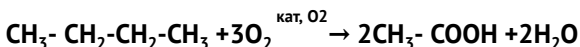
В ЕГЭ пишем — **алканы не окисляются!!!**

При обычных условиях (комнатной температуре) алканы не окисляются даже сильными окислителями, например такими, как перманганат и дихромат калия. При нагревании до 200°C в присутствии катализатора (чаще всего соединений марганца) происходит окисление и, в зависимости от условий, образуются спирты, кетоны, альдегиды, карбоновые кислоты.

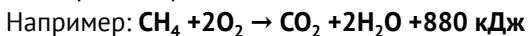
В реакцию вступают наиболее реакционноспособные вторичные или третичные связи С-Н.



При неполном окислении бутана (разрыв связи C₂-C₃) получают уксусную кислоту:



Горение алканов приводит к образованию CO₂ и H₂O и сопровождается выделением большого количества теплоты (экзотермическая реакция).



Высшие алканы (n > 25) под действием кислорода воздуха в жидкой фазе в присутствии солей марганца превращаются в смесь карбоновых кислот со средней длиной цепи C₁₂-C₁₈

Кислорода, содержащегося в воздухе, может оказаться недостаточно при горении высших алканов для их полного окисления до CO₂. Тогда образуются продукты частичного окисления: CO или C и вода. Поэтому высшие алканы горят на воздухе коптящим пламенем, а выделяющийся попутно токсичный угарный газ (без запаха и цвета) представляет опасность для человека.

Примечание:

первичные атомы углерода имеют степень окисления **-3**;

вторичные атомы углерода имеют степень окисления **-2**;

третичные атомы углерода имеют степень окисления **-1**;

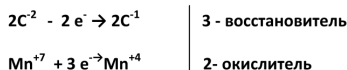
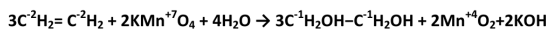
четвертичные атомы углерода имеют степень окисления **-0**;

ЧАСТЬ 2. ОКИСЛЕНИЕ АЛКЕНОВ

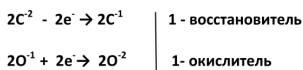
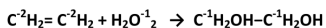
1. При мягком окислении (**нейтральная или слабощелочная среда**) алкены превращаются в двухатомные спирты. Восстановителями служат атомы углерода, между которыми двойная связь.

Реакции протекают следующим образом:

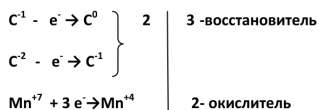
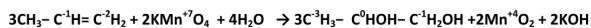
Этен



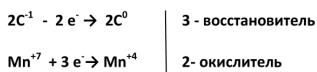
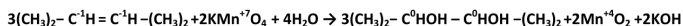
Окисление пероксидом водорода



Пропен



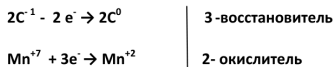
2,3-диметилбутен-2



Окисление циклогексена

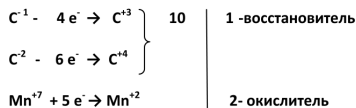
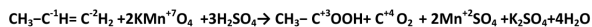


(циклогександиол-1,2)

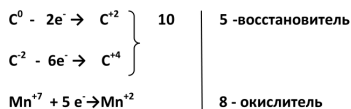


2. В жестких условиях (**кислая среда**) при окислении разрывается углеродная цепь по двойной связи, при этом образуются две кислоты или кислота и углекислый газ.

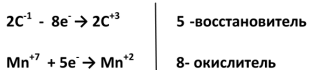
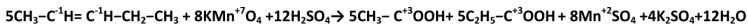
Пропен



2-метил-пропен

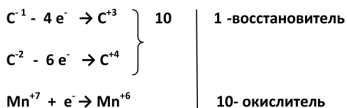
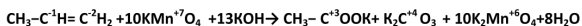


(Пентен-2)

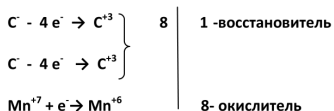
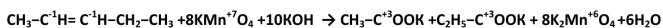


3. В жестких условиях (**сильнощелочная среда**) при окислении также разрывается углеродная цепь по двойной связи, при этом образуются соль карбоновой кислоты и карбонат.

Пропен



(Пентен-2)

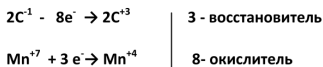
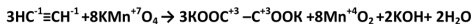


ЧАСТЬ 3. ОКИСЛЕНИЕ АЛКИНОВ

Алкины окисляются в более жестких условиях, чем алкены, при окислении разрывается углеродная цепь по тройной связи, при этом образуются кислоты и углекислый газ. Продукты реакции зависят от условий проведения реакций и природы окислителя. Алкины обесцвечивают разбавленный раствор перманганата калия, что доказывает их непредельность. Происходит при этом мягкое окисление без разрыва сигма С-С связи. Так получается щавелевая кислота.

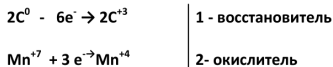
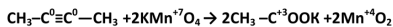
1. Нейтральная среда

Этин



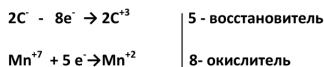
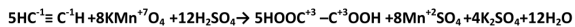
Бутин-2

Бутин-2:

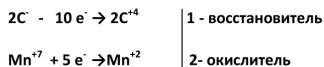
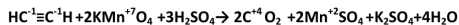


2. Кислая среда

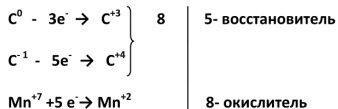
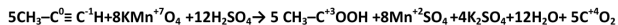
Этин



или:



Пропин



ЧАСТЬ 4. ОКИСЛЕНИЕ ГОМОЛОГОВ БЕНЗОЛА

Бензол не окисляется!

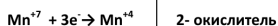
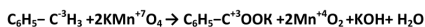
Гомологи бензола окисляются раствором перманганата калия.

Алкильные цепи, соединенные с ароматическими кольцами, окисляются до **карбоксильных групп** под действием таких окис-

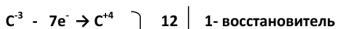
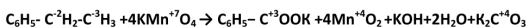
лителей, как бихромат калия в кислой среде, перманганат калия, азотная кислота.

1. Нейтральная среда

Толуол



Этилбензол

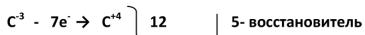
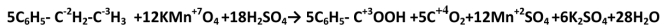


2. Кислая среда

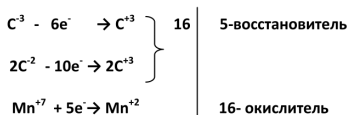
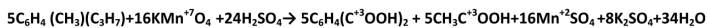
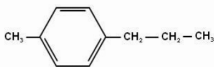
Толуол



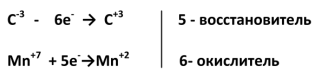
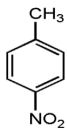
Этилбензол



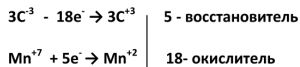
4-пропилтолуол



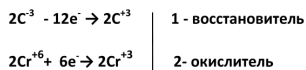
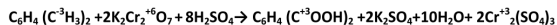
4-нитротолуол (при нагревании с перманганатом калия в сильноокислой среде)



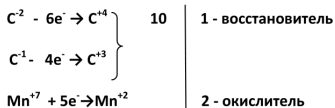
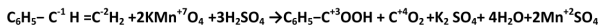
1,3,5-триметилбензол



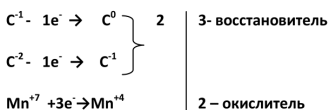
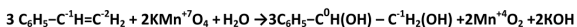
1,2-диметилбензол (окисление бихроматом калия)



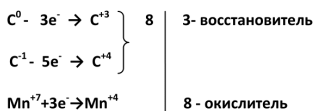
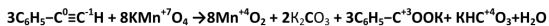
Окисление стирола в кислой среде



Окисление стирола в нейтральной среде



Окисление фенилацетилена



ЧАСТЬ 5. ОКИСЛЕНИЕ СПИРТОВ

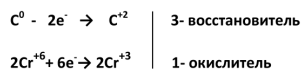
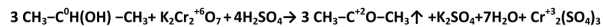
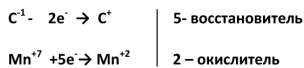
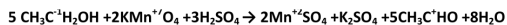
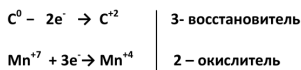
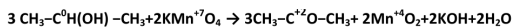
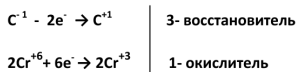
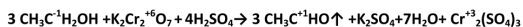
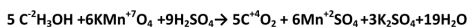
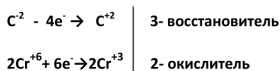
При окислении **первичные спирты** легко превращаются в **альдегиды**, а вторичные – в **кетоны**.

Для окисления вторичных спиртов наиболее часто используют бихромат калия или перманганат калия в кислой среде при комнатной температуре или небольшом нагревании.

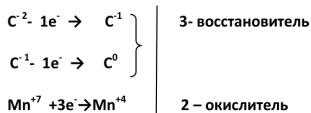
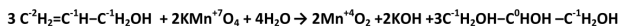
Образующиеся при окислении альдегиды очень легко окисляются до карбоновых кислот, поэтому первичные спирты чаще всего окисляют бихроматом калия в кислой среде при температуре кипения альдегидов (чтобы предотвратить дальнейшее окисление альдегидов). Альдегиды испаряются и не успевают окислиться.

Однако, при избытке окислителей в любой среде первичные спирты превращаются в карбоновые кислоты или соли карбоновых кислот, вторичные спирты превращаются в кетоны. Третичные спирты в этих условиях не окисляются. Метанол окисляется до углекислого газа.

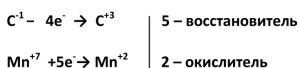
Кислая среда



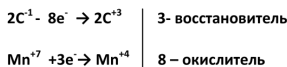
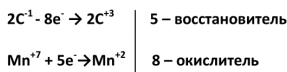
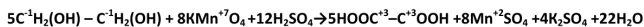
Окисление непредельного спирта в нейтральной среде



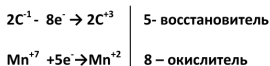
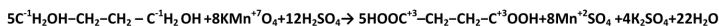
Окисление ароматического спирта



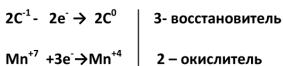
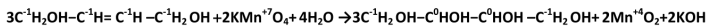
Этиленгликоль $\text{HOCH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ (двухатомный спирт), при нагревании в кислой среде с раствором KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ легко окисляется до щавелевой кислоты, а в нейтральной — до оксалата калия.



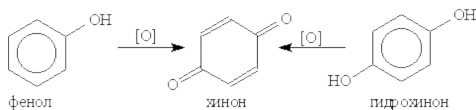
Окисление пропнддиола-1,4



Окисление бутен-2-диола-1,4

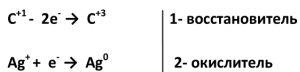
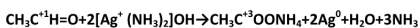


Фенолы легко окисляются даже под действием кислорода воздуха; при стоянии на воздухе фенол постепенно окрашивается в розовато-красный цвет. При энергичном окислении фенола хромовой смесью основным продуктом окисления является хинон. Двухатомные фенолы окисляются еще легче. При окислении гидрохинона образуется хинон.



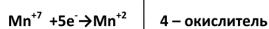
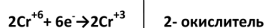
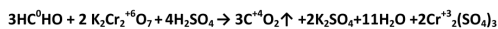
ЧАСТЬ 6. ОКИСЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Альдегиды легко окисляются до карбоновых кислот. Окисление можно проводить без нагревания и на холоду раствором перманганата калия, раствором оксида хрома (VI) в серной кислоте, гидроксидом меди (II), а также аммиачным раствором гидроксида серебра (*реакция серебряного зеркала*).

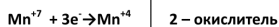
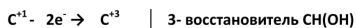
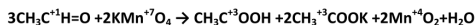
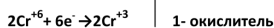


Окисление сильными окислителями при нагревании:

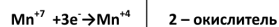
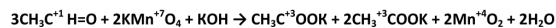
Муравьиный альдегид окисляется хромовой смесью и перманганатом калия в кислой среде до углекислого газа.



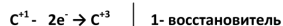
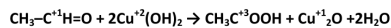
Окисление этанала в кислой среде



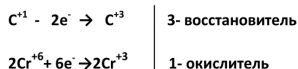
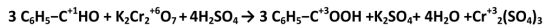
Окисление этанала в щелочной среде



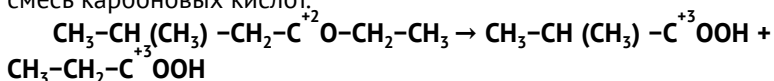
Окисление этанала гидроксидом меди (II)



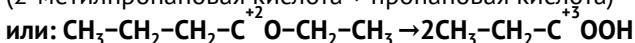
Окисление бензальдегида в кислой среде



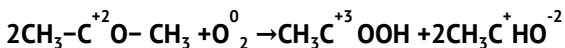
Окисление кетонов протекает в более жестких условиях, чем окисление альдегидов, т.к. сопровождается разрывом углерод-углеродных связей. Для этого применяют сильные окислители в кислой или щелочной среде. В результате реакции образуется смесь карбоновых кислот.



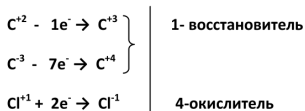
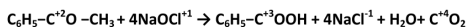
(2-метилпропановая кислота + пропановая кислота)



Ацетон CH_3COCH_3 окисляется кислородом воздуха на медной поверхности, которая является катализатором. Окисление происходит с образованием уксусной кислоты CH_3COOH и уксусного альдегида CH_3CHO :

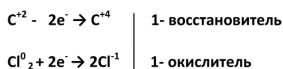
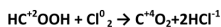
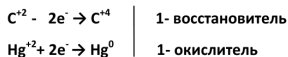
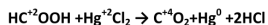


Окисление кетонов обычно ведут с помощью гипохлоритов

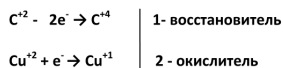
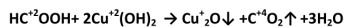


ЧАСТЬ 7. ОКИСЛЕНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

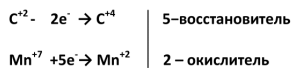
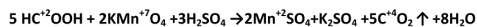
Среди предельных одноосновных кислот легко окисляется только метановая кислота. Это связано с тем, что метановую кислоту можно рассматривать не только как кислоту, но и как альдегид.



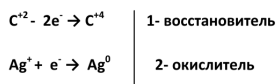
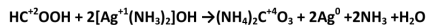
При нагревании



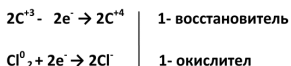
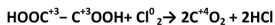
Окисление муравьиной кислоты до углекислого газа



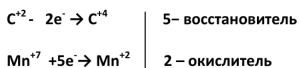
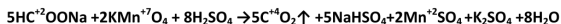
Окисление муравьиной кислоты аммиачным раствором оксида серебра



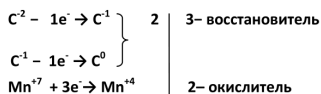
Окисление щавелевой кислоты до углекислого газа



Окисление формиата натрия до углекислого газа



Окисление непредельной карбоновой кислоты (пропеновой)



ЧАСТЬ 8. ВАЖНЕЙШИЕ ОКИСЛИТЕЛИ

Перманганат калия как окислитель



в кислой среде $\text{Mn}^{+2} \rightarrow$ (соль той кислоты, которая участвует в реакции) – $\text{Mn}^{+2}\text{SO}_4$, $\text{Mn}^{+2}\text{Cl}_2$

в нейтральной среде $\rightarrow \text{Mn}^{+4}\text{O}_2 \downarrow$

в щелочной среде $\rightarrow (\text{K}_2\text{Mn}^{+7}\text{O}_4 \text{ или } \text{KNaMn}^{+6}\text{O}_4, \text{Na}_2\text{Mn}^{+6}\text{O}_4)$

Повышение степеней окисления марганца

1. в щелочной среде Mn^{+2} , Mn^{+4} – оксид, гидроксид, соли с очень сильными окислителями, кислородсодержащими солями

хлора (в расплаве) $\rightarrow \text{K}_2\text{Mn}^{+6}\text{O}_4$

2. **в кислой среде** Mn^{+2} — соли с очень сильными окислителями в кислой среде (азотная или уксусная кислоты): PbO_2 , $\text{KBiO}_3 \rightarrow \text{KMn}^{+7}\text{O}_4$, $\text{HMn}^{+7}\text{O}_4$

Дихромат ($\text{K}_2\text{Cr}^{+6}_2\text{O}_7$) и хромат ($\text{K}_2\text{Cr}^{+6}\text{O}_4$) как окислители

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (кислая и нейтральная среда)

K_2CrO_4 (щелочная среда) + восстановители \rightarrow получается **всегда Cr**

1. в кислой среде $\text{Mn}^{+2} \rightarrow$ соли кислот, участвующих в реакции
2. в нейтральной среде $\rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow$
3. в щелочной среде $\rightarrow \text{K}_3[\text{Cr}^{+3}(\text{OH})_6]$, $\text{K}_3\text{Cr}^{+3}\text{O}_3$ ($\text{KCr}^{+3}\text{O}_2$ в расплаве)

Повышение степеней окисления хрома

Cr^{+3} прибавить очень сильные окислители $\rightarrow \text{Cr}^{+6}$ (всегда независимо от среды!).

1. Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$, соли, гидроксокомплексы + очень сильные окислители **в щелочной среде:**

а) KNO_3 , кислородсодержащие соли хлора (в щелочном расплаве) **образуется K_2CrO_4**

б) Cl_2 , Br_2 , H_2O_2 (в щелочном растворе)

2. $\text{Cr}(\text{OH})_3$, соли + очень сильные окислители в (HNO_3 или CH_3COOH): PbO_2 , KBiO_3 **в кислой среде образуется $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$**

ЧАСТЬ 9. АЗОТНАЯ И СЕРНАЯ КИСЛОТЫ

Азотная кислота

При взаимодействии азотной кислоты с металлами не выделяется водород, образуются продукты восстановления азота.

Активные металлы (щелочные, щелочноземельные, цинк) + очень разб. кислота	Активные металлы (щелочные, щелочноземельные, цинк) + кислота среднего разведения	Активные металлы (щелочные, щелочноземельные, цинк) + конц. кислота	Неактивные металлы (правее железа) + разб. кислота	Неактивные металлы (правее железа) + конц. кислота Неметаллы + конц. кислота
$N^{-3}H_4N^{+5}O_3$	N_2^0	N^{+1}_2O	$N^{+2}O$	$N^{+4}O_2$

С **холодной** концентрированной азотной кислотой не реагируют: **Al, Cr, Fe, Be, Co**. **Не реагируют** с азотной кислотой ни при какой концентрации: **Au, Pt, Pd**.

Серная кислота

Разбавленная серная кислота ведет себя как обычная минеральная кислота (например, соляная)	Щелочные металлы и цинк + концентрированная кислота	Щелочноземельные металлы + конц. кислота	Металлы (правее железа) + конц. кислота Неметаллы + конц. кислота
H^0_2	H_2S^{-2}	S^0	$S^{+4}O_2$

С **холодной** концентрированной серной кислотой не реагируют: **Al, Cr, Fe, Be, Co**. **Не реагируют** с к серной кислотой ни при какой концентрации: **Au, Pt, Pd**.

Понятие о реакциях диспропорционирования

Реакции диспропорционирования – это реакции, в которых один и тот же элемент является и окислителем, и восстановителем, одновременно и повышая, и понижая свою степень окисления.

Диспропорционирование неметаллов – серы, фосфора, галогенов (кроме фтора).

<p>Хлор, бром, иод + вода (без нагревания) → 2 кислоты (HCl, HClO)</p> <p>Хлор, бром, иод + щелочь (без нагревания) → 2 соли (KCl и KClO) и вода</p>	$Cl_2^0 \rightarrow Cl^- \text{ и } Cl^+$
<p>Бром, иод + вода (при нагревании) → 2 кислоты (HBr, HBrO₃)</p> <p>Хлор, бром, иод + щелочь (при нагревании) → 2 соли (KCl и KClO₃) и вода</p>	$Cl_2^0 \rightarrow Cl^- \text{ и } Cl^{+5}$
<p>Сера + щёлочь → 2 соли, сульфид и сульфит металла (реакция идёт при кипячении)</p>	$S^0 \rightarrow S^{-2} \text{ и } S^{+4}$
<p>Фосфор + щелочь → фосфин PH₃ и соль гипофосфит KN₂PO₂ (реакция идёт при кипячении)</p>	$P^0 \rightarrow P^{-3} \text{ и } P^{+1}$

Диспропорционирование оксида азота (IV) и солей.

$KCl^{+5}IO_3 \xrightarrow{t^\circ} 2 \text{ соли, хлорид и перхлорат } KCl^{+7}O_4$	$Cl^{+5} \rightarrow Cl^- \text{ и } Cl^{+7}$
$K_2S^{+4}O_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{ сульфид и сульфат калия}$	$S^{+4} \rightarrow S^{-2} \text{ и } S^{+6}$
<p>$N^{+4}O_2 + \text{вода} \rightarrow 2 \text{ кислоты, азотная и азотистая}$ $N^{+4}O_2 + \text{щелочь} \rightarrow 2 \text{ соли, нитрат и нитрит}$</p>	$N^{+4} \rightarrow N^{+3} \text{ и } N^{+5}$

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Окислители в органической химии	4
Часть 1. Окисление алканов	5
Часть 2. Окисление алкенов	7
Часть 3. Окисление алкинов	9
Часть 4. Окисление гомологов бензола	10
Часть 5. Окисление спиртов	13
Часть 6. Окисление альдегидов и кетонов	16
Часть 7. Окисление карбоновых кислот	19
Часть 8. Важнейшие окислители	20
Часть 9. Азотная и серная кислоты	21

Л. В. Куцапкина

Окислительно-восстановительные реакции
в органической химии
Подготовка к ЕГЭ