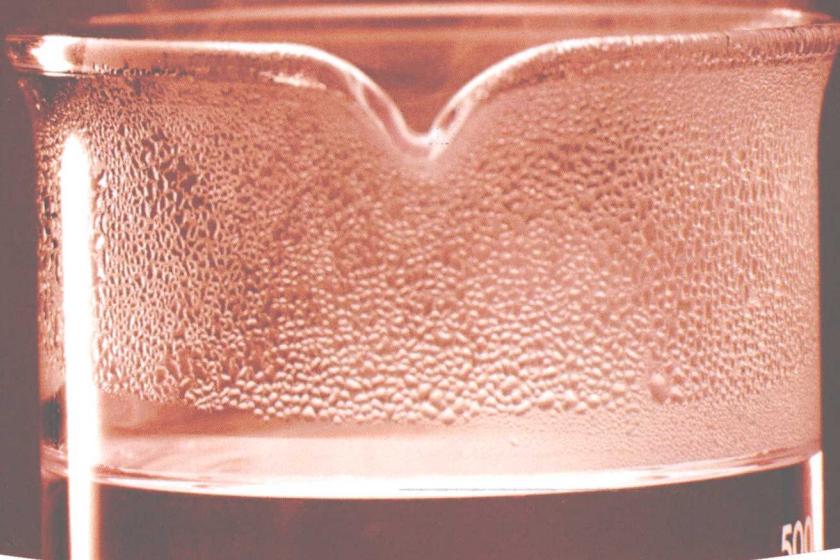




GAOZHONG HUAXUE JINGSAI DUBEN



高中化学竞赛读本

下册



YZL10890140939

◎ 胡列扬 著



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS
浙江大学出版社

高中化学竞赛读本

高中化学竞赛读本

(下册)

胡列扬 著



YZLI0890140939



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS
浙江大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

高中化学竞赛读本·下册/胡列扬著. —杭州：浙江大学出版社，2011.11

ISBN 978-7-308-09305-7

I. ①高… II. ①胡… III. ①中学化学课—高中—教学参考资料 IV. ①G634. 83

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 231507 号

高中化学竞赛读本(下册)

胡列扬 著

责任编辑 杨晓鸣

封面设计 刘依群

出版发行 浙江大学出版社

(杭州市天目山路 148 号 邮政编码 310007)

(网址：<http://www.zjupress.com>)

排 版 杭州大漠照排印刷有限公司

印 刷 浙江云广印业有限公司

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 30

字 数 768 千

版 印 次 2011 年 11 月第 1 版 2011 年 11 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-308-09305-7

定 价 48.00 元

版权所有 翻印必究 印装差错 负责调换

浙江大学出版社发行部邮购电话 (0571) 88925591

序

国际化学奥林匹克竞赛举办了 40 届,为全世界中学生提供了一个增长知识、探索研究、展现创造能力、促进交流的机会,受到愈来愈多国家和地区的高度重视。我国从 1988 年参加这项活动,20 年来,届届都取得了优异的成绩,令人欣慰;更为重要的是激励了广大中学生学习和探索化学的兴趣,扩大了化学视野,加深了对化学学科的认识,使一批批学有余力的中学生脱颖而出,有的已把化学作为毕生从事的专业,同时也锻炼和造就了许多优秀的中青年教师。

中国化学会举办“全国高中学生化学竞赛”已有 20 余届,其宗旨在于普及化学知识,鼓励青少年接触化学发展前沿,了解化学对科学技术、社会进步和人民健康的作用,探索早期发现和培养优秀人才的方法和途径,促进化学教育教学新思想与新方法的交流,推动化学教育教学改革,提升我国化学教学水平,选拔参加一年一度的国际化学竞赛优秀选手。

为了扩大中学生化学新视野,适应化学竞赛,给竞赛学子与辅导教师提供竞赛参考资料,胡列扬老师编著的这套《高中化学竞赛读本》,内容丰富,深入浅出,新颖活泼,特色鲜明,不落俗套,值得一读。《读本》从中学生实际出发,遵循学习规律,注重学法指导,重视科学思维的训练与科学素质的提高,积极营造创新求异氛围,引导读者质疑。陈述具体,点拨到位,多维呈现原理形成过程,背景知识具体,改变了其他版本中浓缩知识,强化训练的做法。有利于读者消化吸收,有利于读者把握知识脉络,有利于科学探索与争鸣。思考探索栏,营造出磨励思维氛围;科苑导读栏,既有名家垂范,又有大量科学前沿信息;科学思想深邃,人文气息浓厚;书中原创题,体现了作者对竞赛事业的执着与奉献精神。

该书既是一本竞赛辅导用书,也是一本科普读物。文理交融,图文并茂,穿插故事,启迪思维。描绘著名科学家的求索足迹和爱国情怀,敞开探索空间,让读者去寻奇探幽,领悟化学的奥秘,提高科学鉴赏力,我相信读者会喜爱的。

年轻人优于年长者,就在于充满好奇心,希望广大青年学子,带着你的好奇心,跟着兴趣走,学科学,爱科学,用科学,永攀高峰,为中华科技腾飞,争做栋梁材!

胡列扬
二〇〇一年一月

前 言

真诚感谢著名科学家、中科院院长、亚洲化学会联合会主席白春礼院士为本书作序；真诚感谢中国化学会的前辈们（北京医科大学王夔院士，北京大学严宣申教授、段连运教授，北京师范大学吴国庆教授，首都师范大学曹居东教授，中国科学技术大学张祖德教授），是他们让我深深地热爱竞赛工作；真诚感谢浙江大学出版社对《高中化学竞赛读本》出版的大力支持；最后，真诚感谢读者对《高中化学竞赛培训教材》的厚爱。没有读者支持，短短5年间不可能印刷12次。读者的热忱促使我潜心全程全新修订，才有《高中化学竞赛培训教材》涅槃成《高中化学竞赛读本》。十月怀胎，一朝分娩。《竞赛读本》则积作者20余年之功，凝炼而成。愚者千虑，也有所得，《竞赛读本》有以下鲜明特色：

体系新颖 指导得法 从竞赛学子实际出发，遵循学习规律，重在引导。按竞赛大纲要求由浅入深编排，点拨到位，简明扼要。先无机，后有机，再综合。将学科前沿、生活实际、社会热点有机结合，适时开启科学视窗，引领读者走近科学，激发读者兴趣与激情；知识脉络清晰，过程简明，栏目丰富，新颖活泼，图文并茂，史料详实，名家垂范，哲理故事，融入智慧，思想深邃，文理交融。

题例新颖 不落俗套 配有一定数量原创题，抛砖引玉，激发灵感，引领创新。设置了一些富有挑战性的思考探索题，适合不同层次读者，也可供学有余力的读者探索，对锤炼思维的求异、发散、创新、灵活运用原理解决实际问题很有裨益。

主干突出 拓展鲜明 主干陈述的知识是竞赛基础知识，拓展内容是竞赛较高要求——是中学化学基础知识的自然延伸，一般参赛读者不会感到有多大难度，是中学化学与大学化学的纽带，也是挑战与跨越的垫脚石。有自信，能自强，锲而不舍，就没有过不了的火焰山。

背景清晰 陈述详尽 基础知识阐述与创新能力激发相结合，重视知识过程铺垫，重要理论知识和科学概念铺垫背景知识；注重理论联系实际和理论对实践的指导原则，适合于读者自学和作教师辅导帮手。竞赛与常规文化课学习既相似又有不同（开篇有的地方超越了读者现有知识水平，可以泛览，或跳过去，以后再回来），根据作者多年辅导心得和自学体会，建议读者在学习本书过程中，注意运用以下观点和方法，以便更好地驾驭知识。

一、灵活运用唯物辩证法

1. 变化的观点。理无常是，事无常非。今日所用，后或弃之，今之所弃，后或用之，一切都在于你心领神会。光的波动性与粒子性争论了几百年，经典力学的确定性与量子力学的不确定原理，泾渭分明，原子由坚不可摧到外实内虚又无限可分。燃素论、生命力论、惰性气体等原理、概念，都已成为历史天空的流星，在天际陨落。与时俱进不是虚拟口号，是哲理名言。回到化学中来，一切皆变要成为一种理念，要落实到具体实践当中。

2. 量变质变观。量变质变在化学中可随手拈来。质子数变,元素异种,CO与CO₂,O₂与O₃,Na₂O与Na₂O₂,浓硫酸与稀硫酸,元素的衰变,同分异构,化学变化,等等。

3. 相反相成。化合与分解,氧化与还原,一般与特殊,正常与反常,混沌与有序,确定性与随机性,连续性与量子化,阴阳相生,正负相随,虚实相伴,既对立,又统一。从大视野,新角度观察,反常是正常,特殊融于一般。宏观连续,微观离散,空里有实,实里是空,科学无意识印证了佛语“空不异色,色不异空”的正确性。科学与宗教有统一性。

二、科学原理的简明性

科学是简明的,和谐的,需要你由此及彼,由表及里地去联想,去探索,去粗取精,去伪存真。需要你用联系的观点,同中求异,异中求同,透过现象看清本质。如复分解反应、亲电取代、亲核取代、亲电加成、亲核加成,等等,都遵循着一个基本法则——电性规则。电性规则是高级规则,核心是异性重组,等价交换。切记老子的治学名言“为学日益,为道日损”。重视具体知识积累,不断提炼升华。道可道,非常道,会其意,留其真。

三、充分发挥想象力

想象比什么都重要。爱因斯坦有句名言,想象包括了世间的一切。为了便于科学交流与文化传播,前人创建了许多约定俗成的简明符号,后人获益匪浅。但是书面表达只能用二维平面模写三维结构,符号简洁却远离真实,还有排版的艺术化,使得许多结构信息被压缩了,需要我们发挥想象力,去解压,还原本真,让它们的三维图像在你的脑海里清晰呈现。如晶体结构、笼形化合物、包合物、旋光异构中的对映体、取代反应中的构型转化,没有丰富想象力,就不易准确把握微粒中各原子或原子团的空间位置,唯有心到,会意神悟。

四、观其大略 抓住实质

每学一章内容,应该先观其大略,了解轮廓,然后再细读深思,揣度知识间的内在联系,进行深度加工,使知识结构化,简约化,做到厚积薄发,由博返约。征途中少不了荆棘和坎坷,重峦叠障,需要你付出艰辛的脑力劳动,借用开国元帅叶剑英将军诗句,奉献给竞赛学子:攻城不怕坚,读书莫畏难。科学有险阻,苦战能过关。风光无限,险峰可攀。

五、两观并重

结构决定性质,性质源于结构。像物质反应的难易、氧化性、还原性强弱、热稳定性高低、物质的颜色深浅、离子水解度大小、元素在自然界中的矿藏等信息都蕴藏在结构中。反应热、核外电子排布、重排反应,均受能量观支配。能量观与结构观,互为因果,互相印证,殊途同归,并行不悖。把握好两者的区别与内在关系。

六、用活量质观

所谓量质观,就是指既要重视物质的数量,又要注重物质的性质,将两者有机结合起来,分析处理问题。事实上任何物质都是质与量的辩证统一,无质之量和无量之质都是不存在的,这是我们解决问题的哲学基础。只考虑量不考虑质或是只考虑质不考虑量都是

不可取的。

七、学贵思疑 揭示真谛

读书需有疑，小疑则小进，大疑则大进，无疑则难进。青年学子思想活跃，朝气蓬勃，应该大胆质疑，敢向权威说不。既要融入书中，又要游离书外，把握特点，看出不足。本书肯定有许多不足和错误，敬请甄别，切莫盲从。

八、静心体验科学之美

每门学科都有它的形式美和内在美。化学的魅力在于实验美、结构美、动态辩证统一美。热爱美、追求美、占有美、创造美是人类的天性。古人说，读书之乐乐如何？绿满窗前草不除。美在于你用心去体验，去领悟原理的简洁性和普适性。美需要你去提炼，去创造，需要你由此及彼，由表及里，从更深层次上抽象概括，把握知识间的内在联系。科学是美丽的，愿读者在研读过程中，能够分享科学之美，让科学美永驻你的心房。

胡列扬

2010年春于岸上蓝山翠竹苑

目 录



第十章 烃 1

第一节 饱和烃 / 2

- 一、甲烷分子结构与性质 / 2
- 二、直链烷烃 / 3
- 三、脂环烃 / 5

第二节 立体有机化学 / 7

- 一、烷烃四面体及其构象 / 7
- 二、旋光性物质 / 9
- 三、相对构型和绝对构型 / 12
- 四、化学反应中的立体化学 / 13

能力训练二十八 / 18

第三节 不饱和脂肪烃 / 19

- 一、烯 烃 / 19
- 二、二烯烃 / 25
- 三、乙炔与炔烃 / 26

能力训练二十九 / 32

第四节 芳 烃 / 36

- 一、苯的性质 / 36
- 二、稠环芳香烃 / 41

能力训练三十 / 46

第十章节测试题 / 48



第十一章 烃的衍生物 52

第一节 溴乙烷 卤代烃 / 52

- 一、溴乙烷 / 52
- 二、卤代烃 / 53

能力训练三十一 / 56

第二节 醇 酚 醚 / 58

一、乙 醇 / 58

二、醇 类 / 59

三、苯 酚 / 61

四、醚 类 / 63

能力训练三十二 / 67

第三节 醛与酮 / 70

一、醛、酮结构 / 70

二、化学性质 / 71

能力训练三十三 / 76

第四节 羧酸及其衍生物 / 79

一、羧 酸 / 79

二、羧酸衍生物 / 83

三、有机综合题解 / 87

能力训练三十四 / 103

第十一章章节测试题 / 108

第十一章

 第十二章 综合有机 115

第一节 仪器分析原理综述 / 115

一、波谱分析 / 115

二、红外光谱(IR) / 115

三、紫外光谱(UV) / 116

四、核磁共振¹H NMR 谱 / 116

五、质谱(MS) / 122

能力训练三十五 / 125

第二节 生命活动的物质 / 127

一、油脂类物质 / 127

二、糖类物质 / 128

三、含氮有机物与生命有机物 / 133

能力训练三十六 / 145

第三节 有机化学反应 / 150

一、碳增长反应 / 150

二、常见的降解反应 / 151

三、成环反应 / 151

四、典型有机反应 / 151

能力训练三十七 / 167

第四节 有机合成与展望 / 171	一、有机合成路线设计 / 171	二、合成路线设计一般原则 / 173	三、有机合成路线设计 / 173	四、合成路线的书写 / 175	五、分子拆开 / 175	六、有机合成的策略 / 179	七、有机合成与展望 / 181	八、合成题解法概要 / 183	能力训练三十八 / 185	第五节 有机物结构推断 / 192	能力训练三十九 / 196	第十二章章节测试题 / 199									
	第十三章 综合无机 203																				
第一节 科学大视野 / 204	一、科学无止境 走向新天地 / 204	二、化学科学与人类安全的关系 / 207	第二节 化学方程式书写方法 / 207	一、性质决定产物 / 208	二、条件不同产物不同 / 208	三、类型入手 揭示规律 / 209	四、抓住本质进行类比 / 213	五、举一反三 触类旁通 / 214	能力训练四十 / 224	第三节 绿色化学 / 231	一、绿色化学十二条原则 / 231	二、绿色化学研究的内容 / 232	三、生物质与生物燃料 / 235	四、化学产品对健康的评估 / 235	第四节 核化学 / 237	一、元素放射性 / 238	二、核反应 / 238	三、人工核反应及其功绩 / 240	能力训练四十一 / 241	第五节 分子对称性原理 / 244	一、对称的普遍性与基本性 / 244

二、分子结构与点群 / 247

三、对称性应用 / 249

第六节 超分子化学 / 250

一、超分子化学与超分子 / 251

二、识别和组装 / 252

三、晶体工程 / 257

四、超分子稳定形成的因素 / 258

五、分子识别与组装的应用 / 259

能力训练四十二 / 265



第十四章 结构理论拓展 270

第一节 配合物 / 270

一、晶体场理论 / 270

二、影响配离子稳定性的主要因素 / 272

三、电中性原理与 18 电子规则 / 272

四、配合物的反应规律 / 274

五、配合物取代反应基本规律 / 275

六、高配位配合物的立体结构 / 275

七、多齿配合物 / 276

能力训练四十三 / 278

第二节 结构理论拓展 / 281

一、共价键的类型 / 281

二、原子簇合物 / 282

三、晶体结构知识 / 285

第三节 分子轨道理论 / 296

能力训练四十四 / 301



第十五章 思维创新天地宽 305

一、从空的彩蛋说起 / 305

二、驾起思维桥梁 走向成功彼岸 / 307

1. 概念分析法 / 307

2. 理论思维方法 / 309

3. 辩证思维方法 / 311

4. 抽象概括方法 / 320

5. 创造性思维方法 / 325

6. 直觉思维方法 / 326

7. 质疑思维方法	/ 328
8. 逆向思维方法	/ 331
9. 模型化方法	/ 333
10. 理想化方法	/ 336
11. 系统化方法	/ 338
12. 动态思维方法	/ 340
13. 发散思维方法	/ 342
14. 数学思维方法	/ 347
15. 推理方法	/ 352
16. 层层推进法	/ 357
17. 科学想象法	/ 360
18. 结构分析法	/ 365
19. 能量分析法	/ 368
20. 因果分析法	/ 369
21. 强弱分析法	/ 369
22. 要素分析法	/ 371
23. 信息加工方法	/ 372
24. 实验探究	/ 374
能力训练四十五	/ 375
第十六章 思维能力训练 384



综合训练一	/ 384
综合训练二	/ 390
综合训练三	/ 396
综合训练四	/ 401



参考答案 409
------	-----------

本章要点：掌握有机物的分类，烃类物质的通性，常见有机物的性质，学会用结构式表示有机物，能用结构简式表示分子式。

第十章 烃

化学从哲学中独立出来后，化学家把当时已知物质按不同来源分为三大类：矿物物质、植物物质、动物物质。这种分类缺乏科学基础，造成混乱。如把草木灰中的碳酸钾视为植物物质，把动物骨骼中得到的磷酸钙视为动物物质，把石油作为矿物物质。

18世纪末，拉瓦锡分析了大量的动植物物质，发现植物物质主要由C、H、O组成，动物物质主要由C、H、O、N组成，继续研究发现动物物质和植物物质并无本质差别，但与矿物物质差别明显，这促使化学家把动物物质和植物物质合并为一类。瑞典化学家贝采里乌斯首先提出“有机物”概念，把可燃、来源于动植物的物质称为有机物，把来自空气、海洋、土壤等热稳定性好的物质称为无机物。

化学家注意到有机物主要来自于生物体，在生物体的温和条件下生成，与实验室中制备无机物加热加压加催化剂有很大不同。当时化学家无法在实验室中用人工方法生产有机物，认为有机物是在“生命力”作用下生成的，“生命力”论因而粉墨登场。

“生命力”论认为，有机物只有通过生命体才能完成，在实验室里化学家绝不能合成有机物。能否用人工方法从无机物合成有机物成为当时的焦点。维勒和他的导师观点相反，认为有机物可以用人工方法合成，并首次用人工方法合成了有机物——尿素。他把结果报告给导师，其师幽默地说：你能不能在实验室制造出一个小孩来？尿素不是真正的有机物，真正的有机物是不可能用人工方法合成的。维勒合成尿素是改写有机历史的伟大创举，却不能被自己的导师接受。

1845年德国化学家柯尔柏利用木炭、硫、氯、水为原料合成了醋酸，随后又合成了葡萄糖、柠檬酸、油脂等一系列有机物，才迫使“生命力”论退出了历史舞台。

只含碳、氢元素或由此派生出的系列化合物叫有机物。只含碳、氢元素的有机物叫烃，烃分子中氢被其他原子或原子团取代的有机物叫烃的衍生物。构成有机物的元素种类较少，常见元素有C、H、O、N、P、S、卤素，但有机物种数却超过了5000万种。

本章学习烃的结构与性质，掌握一些基本反应类型和反应条件，了解典型反应机理，深化结构与性质之间的内在联系。学习有机物时应该把握有机物的以下基本特点：

结构特点 有机物以碳原子为骨架，四个价电子全部以共价键成键，形成分子晶体。

物性特点 多数有机物难溶于水，易溶于有机溶剂，熔、沸点低，易燃，受热分解。特殊不在一般之中：CCl₄是灭火剂，乙醇与水互溶，低碳糖易溶于水。

反应特点 慢而复杂，副反应多，有机化学反应都用过程式表示：反应物→生成物，反应物和生成物用结构式或结构简式，不用分子式。

学习有机物应该注意以下几点：

- 自觉运用“结构决定性质，性质反映结构”的思想，指导概念、性质、反应、合成的学习。
- 分子中原子或原子团相互影响是客观存在的。

3. 将有机物性质、反应类型、反应条件融为一体。
4. 根据同系物结构相似,由代表物质性质的学习,掌握一类化合物的化学性质。

第一节 饱和烃

饱和烃,是指碳原子都采用 sp^3 杂化,只含单键的烃,或称烷烃。甲烷是最简单、最原始的有机化合物。在油田气、天然气、可燃冰、坑道气、沼气中都有甲烷。有机物的无氧发酵,反刍动物的胃液、水稻田每天都在产生大量的甲烷气。近来在火星上已探测到甲烷存在。

一、甲烷分子结构与性质

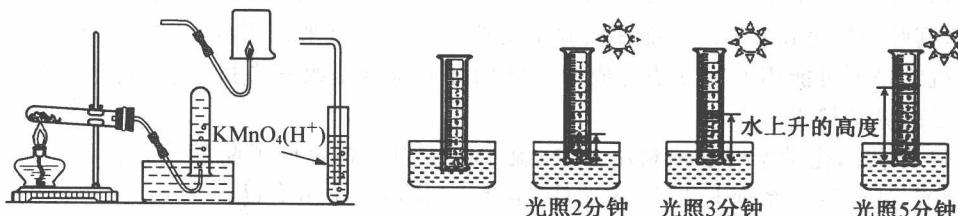
1. 甲烷分子结构

甲烷分子中碳为 sp^3 杂化,正四面体,键角 $109^\circ 28'$,键长 $1.09 \times 10^{-10} \text{ m}$, $E_{\text{C}-\text{H}} = 413 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。结构稳定,性质不活泼,需要在一定条件下才能发生反应。

实验探究

【实验 1】 将无水醋酸钠与碱石灰混合加热,制取 CH_4 气体。用排水法收集甲烷气体,观察它的颜色。待气流平稳后,将甲烷气体通入酸性高锰酸钾溶液,观察紫色溶液有无颜色变化(见左下图)。

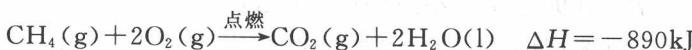
【实验 2】 取一个 100mL 的量筒,在饱和的食盐水上面先后收集 20mL CH_4 和 80mL Cl_2 ,放置在光亮处,观察发生的变化(见右下图)。



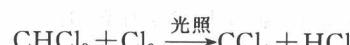
2. 甲烷性质

甲烷分子不与强酸、强碱、强氧化剂 KMnO_4 反应。一定条件下可以发生如下反应:

(1) 氧化反应 甲烷在空气或纯氧气中能安静地燃烧,生成 CO_2 和 H_2O ,放出大量的热。甲烷气是理想的清洁能源资源。



(2) 光照下的取代反应 在光照条件下,甲烷跟氯气反应,产物有多种。



分子中的氢原子被其他原子或原子团替代的反应称为取代反应。

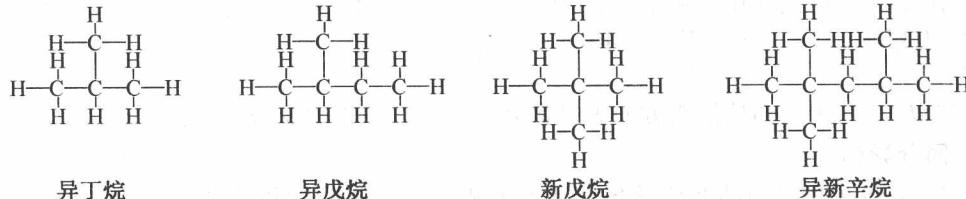
(3) 热反应 $\text{CH} \equiv \text{CH} + 3\text{H}_2 \xleftarrow{1600^\circ \text{C}} 2\text{CH}_4 \xrightarrow{\text{高温}} \text{C} + 2\text{H}_2 \uparrow$ 。产生的炭黑是橡胶工业原料,也用于制造颜料、油墨、油漆, H_2 用于合成氨。

二、直链烷烃

直链烷烃指碳以 sp^3 杂化方式形成共价单键的开链烃。所有碳原子都是四面体结构，三碳以上的碳链呈锯齿状，最大限度地与氢化合。如果有 n 个碳原子形成链烃，请写出直链烷烃分子通式。

1. 直链烷烃的命名

(1) 习惯命名法 总碳数在 10 以内，用天干为序号叫某烷。如一碳烷叫甲烷，四碳烷叫丁烷，十碳烷叫癸烷。在 2 位碳上连一个甲基的烷烃连同支链碳在内，叫异某烷。在 2 位碳上连两个甲基的烷，连同支链碳在内叫新某烷。如：



(2) 系统命名

① 优势主链 以碳链最长或支链较多的长碳链为主链。

② 最小定位 从支链总号数和最小一端编号定位，用阿拉伯数编序号。

③ 先简后繁 支链次序是小烃基放前，大烃基依次放后。

④ 同基合并 相同的烃基合并在一起。

⑤ 名称基本格式 支链(位置、数目、名称)—母体。

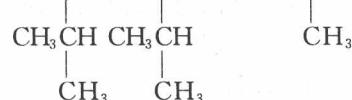
结构简式 以基团相连表示有机物组成的化学式。如异新辛烷： $(CH_3)_2CHCH_2C(CH_3)_3$

键线式 用短线反映有机物结构的化学式。线的端点或折点处为碳原子，碳、氢原子隐去不写。如异新辛烷：

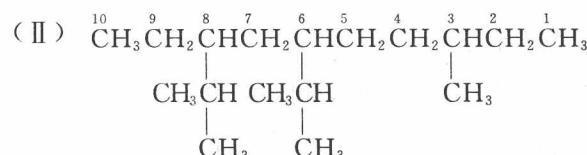
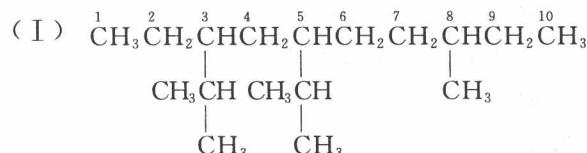


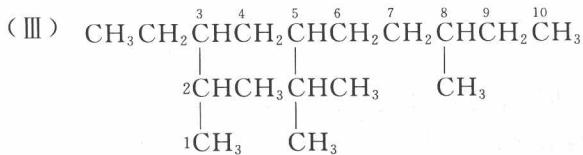
键线式是高度简化的化学式，使用时应按碳四价键解压诠释分子组成。

【例 1】 命名结构简式如右的物质： $CH_3CH_2CHCH_2CHCH_2CH_2CHCH_2CH_3$



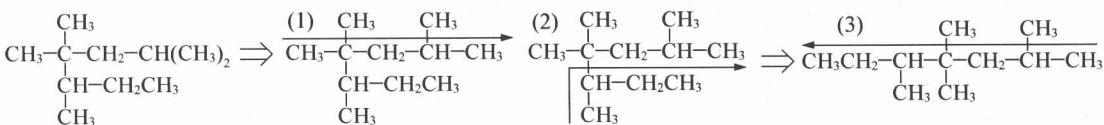
【解析】 先编号，再命名。按理，该烃的命名有下面三种编号：





(I) 的编号与命名规则①不符合, (II) 的编号与命名规则②不符合, 应按(III)的编号命名: 2,8-二甲基-3-乙基-5-异丙基癸烷。

选择含侧链多的最长碳链为主链, 主链按最低系列原则编号, 按顺序规则给出侧链顺序。先把压缩的结构解压, 再改造, 选准主链, 正确编号。请看下例:



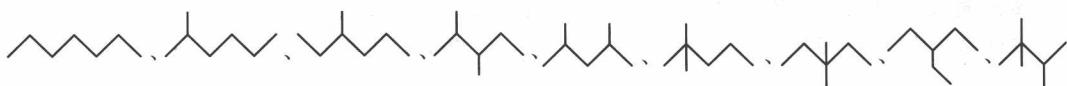
显然以(3)的主链和按箭头方向编号命名: 2,4,4,5-四甲基庚烷。

2. 同分异构

1828年, 贝采里乌斯的两位学生李比希和维勒各自测得氯酸银中基团质量分数相同, 但是化学性质却截然不同。开始他们都认为对方弄错了, 让贝采里乌斯仲裁。贝采里乌斯亲自动手实验, 证明了他们都没有错。在此基础上, 这位理论大师建议把组成相同、性质不同的物质叫同分异构体。

【例2】 写出分子式为 C_7H_{16} 烷烃的所有同分异构体的结构简式。

【解析】 烷烃同分异构书写程序: 碳链由长到短, 支链由小到大, 位置由小到大, 数目由少到多。主链从七碳、六碳、五碳、四碳顺序写。其同分异构体如下:



3. 烷烃性质

(1) 同系物 结构相似, 组成上相差一个或若干个 CH_2 (或其他特定组成以后拓展) 系列物质叫同系物。结构相似, 这里指饱和键(以后内容更丰富), 且与有无支链无关。

(2) 物理性质 烷烃熔点和沸点随相对分子质量的增加而有规律升高。四碳以内烃常温下是气体, $C_5 \sim C_{16}$ 烷为液体, 十七碳烷以上为固体。烷烃同分异构体的沸点变化有规律: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CHCH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ 沸点依次为 36°C 、 27°C 和 9°C 。

【思考探索】 为什么支链越多, 异构体的沸点越低?

(3) 化学性质 四面体碳以共价单键相连, 键能大, $\text{C}-\text{H}$ 极性很小, 性质稳定。与甲烷性质相似, 不与强酸、强碱和强氧化剂反应; 只在高温或光照条件下参与反应。

① 在水溶液中不与酸、碱、高锰酸钾反应。

② 燃烧: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + (3n+2/2)\text{O}_2 \xrightarrow{\text{点燃}} n\text{CO}_2 + (n+1)\text{H}_2\text{O}$

③ 热裂化反应: 烷烃 $\xrightarrow{\text{催化剂}}$ 小分子烷 + 小分子烯

④ 卤代氧化: $\text{RH} + \text{X}_2 \xrightarrow{\text{光照或加热}} \text{RX} + \text{HX}$ (卤代产物多重性)

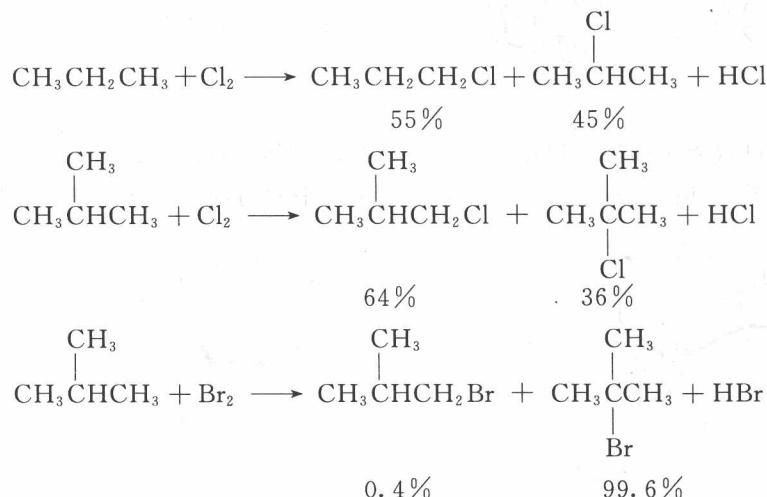
⑤ 催化氧化: $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + 5\text{O}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 4\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$

烷烃的取代反应是不易控制的,得到的产物是混合物。由光照或加热引发的反应,共价键首先裂解为两个碎片,这种碎片带有单电子,活性很高,反应性强,化学上称之为自由基,所以又叫自由基取代。反应过程分三步进行。以甲烷为例:

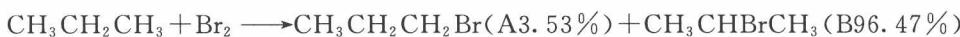


有机取代物还有 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 、 CCl_4 等。

【思考探索】 较复杂的烷烃，各种不同的氢被取代，生成不同的产物，产率有别，请从下面反应的信息中总结出影响取代产物产率的因素。



卤代反应的选择性是： $\text{Br}_2 > \text{Cl}_2 > \text{F}_2$ ，越不活泼选择性越强(为什么？)。



按几率应是：A : B = 3 : 1，实际上 ${}^1\text{H}$: ${}^2\text{H}$ 的活性比 = 3.53% / 6 : 96.47% / 2 = 1 : 82。(请思考事实背后的理论依据)

4. 烷烃制法

(1) 武慈法。卤代烃与活泼金属反应: $2RX + 2Na \rightarrow R-R + 2NaX$

(2) 电解法。电解羧酸盐水溶液: $2RCOONa + 2H_2O \xrightarrow{\text{电解}} R-R + 2NaOH + 2CO_2 + 2H_2$

$$(3) \text{ 羧酸盐加热脱羧。} \text{CH}_3\text{COONa} + \text{NaOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{CaO}} \text{CH}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$$

$$\text{PhCOONa} + \text{NaOH} \xrightarrow[\triangle]{\text{CaO}} \text{C}_6\text{H}_6(\text{苯}) + \text{Na}_2\text{CO}_3 \quad \text{其他烃不适宜用此法制备。}$$

(4) 卤代烃还原法。 $2RX + Zn + 2H^+ \rightarrow 2RH + ZnX_2$

(5) 格氏试剂法。 $\text{RMgX} + \text{R}_1\text{X} \longrightarrow \text{R}-\text{R}_1 + \text{MgX}_2$

三、脂环烃

碳原子以单键相连成环，性质与链烷烃相似的烃叫环烷烃。常见环烷烃有：