

石油化工技工学校统编教材

有机化学

潘桂英 编

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)



石油化工技工学校统编教材

有 机 化 学

潘 桂 英 编

中 国 石 化 出 版 社

内 容 提 要

全书分四大部分共十章。第一部分：烃类化合物，阐述共价键的性质、烃类化合物的结构、性质和用途。第二部分：非烃类化合物，介绍卤代烃、有机氧化物、硫化物和氮化物的分类、性质及对石油加工、产品质量的影响。第三部分：有机化合物的性质及其在石油加工中的应用，介绍有机化合物物理性质变化规律与分子结构的关系，同时介绍烃类、非烃类化合物的物理性质和化学反应在石油加工中的应用。第四部分：有机化学实验。

本书作为石油化工系统技工学校炼油、化工、贮运、化验、分析等专业的有机化学教材，也可以作为上述工种工人培训教材。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/潘桂英编.
—北京:中国石化出版社,2007.9 重印
石油化工技工学校统编教材
ISBN 978-7-80043-268-2

I. 有… II. 潘… III. 有机化学-技工学校-教材 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 03285 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

中国石化出版社图文中心排版

北京大地印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 14.25 印张 363 千字

2007 年 9 月第 1 版第 5 次印刷

定价:20.00 元

前 言

本书根据1987年中国石化总公司人事部培训处审定的技工学校炼油专业有机化学教学大纲编写而成。

有机化学是石油化工系统技工学校炼油专业的专业基础课。在教材的编写过程中，编者力求简明扼要，深入浅出。注重有机化学基础理论、基础知识的科学性和系统性，又注意联系实际、联系专业。

本书总学时为120学时。书中标有“*”号的章节、习题和实验均为选修内容，教师可酌情处理。每部分结尾处有综合性小结或石油化学基础知识简介。同时，为便于教学，特编制了与教材配套的练习题和实验报告。

本书由潘桂英编写。在此书定稿、出版前，曾在石化系统技工学校试用多年，修改多次。在修改过程中，曾得到荆门、上海、大连、燕山、抚顺等石化公司炼油厂所属技工学校的帮助，金陵石化公司炼油厂技工学校的倪锋、蒋国瑞、张明喜等教师给予了积极配合。倪锋曾参与试用教材第七、八章的整理工作和部分印制工作。对此编者一并表示衷心感谢。

由于编者水平有限，教材中难免存在不妥之处，望读者予以批评指正。

编 者

目 录

总论	1
第一部分 烃类化合物	5
第一章 烷烃	5
第一节 碳原子结构和共价键	5
第二节 甲烷	9
第三节 烷烃系列和同分异构	14
第四节 烷烃的命名	18
第五节 烷烃的性质	21
第二章 烯烃和环烷烃	30
第一节 乙烯	30
第二节 烯烃的命名和同分异构	35
第三节 烯烃的性质和用途	37
第四节 环烷烃	43
第三章 炔烃和二烯烃	54
第一节 乙炔的制备和结构	54
第二节 炔烃的同分异构和命名	56
第三节 乙炔的性质	57
第四节 二烯烃	61
第四章 芳香族烃	67
第一节 苯的结构	67
第二节 苯的性质	69
第三节 苯的重要同系物	71
第四节 取代苯的同分异构和命名	74
第五节 苯环上的取代规律	76
第六节 多环芳烃和稠环芳烃	79
第七节 苯及其同系物的来源	80
第八节 石油	82
烃类化合物小结	90
第二部分 非烃化合物	100
第五章 卤代烃	100
第一节 卤代烷	100
第二节 卤烯	104
第六章 有机氧化物	108

第一节 中性有机氧化物	108
第二节 酸性有机氧化物	120
第三节 有机氧化物与石油加工	129
第七章 有机硫化物	140
第一节 石油中活性硫化物	140
第二节 石油中非活性硫化物	144
第三节 其它硫化物	147
* 第四节 炼厂腐蚀简介	148
第八章 有机氮化物	154
第一节 碱性氮化物	154
第二节 中性氮化物	160
* 第三节 氮化物与石油加工	169
非烃类化合物小结	166
第三部分 有机化合物的性质及其在石油加工中的应用	173
第九章 有机化合物的物理性质与分子结构的关系	173
第一节 沸点	173
第二节 熔点和相对密度	174
第三节 溶解度	187
第四节 折光率	182
* 第五节 有机化合物物理性质变化规律在石油加工中的应用	183
* 第十章 有机化学反应与石油加工	182
* 第一节 共价键均裂和异裂的两种方式	189
* 第二节 游离基型反应的基本知识	190
* 第三节 离子型反应的基本知识	194
* 第四节 碳游离基和正碳离子结构性质的比较	196
* 第五节 有机化学反应在石油加工中的应用	197
第四部分 有机化学实验	205

总 论

一、有机化合物和有机化学的含义

有机化学是化学学科的一个分支。化学是研究物质的组成、结构、变化及合成方法的科学。有机化学的研究对象是有机化合物。

有机化合物遍布于我们生活的各个方面。人们吃的粮食、脂肪、糖、蛋白质等；穿的棉布、丝绸、化纤织物；烧的燃料瓦斯气、汽油、煤油、柴油等；用的物品象塑料、橡胶等等，大多数是有机化合物。人们对于有机化合物的认识随着社会的发展日益深化。开始，人们根据物质的来源，把来自动物、植物体内的物质称为有机化合物，而把来自地壳中的矿物称为无机化合物。事实上，有机化合物不一定来自于有生命体，也可以从无机化合物经过人工合成制取。有机化合物和无机化合物可相互转化。

到底什么是有机化合物呢？人们从包罗万象的有机化合物中发现所有的有机化合物都含有碳元素。碳元素是有机化合物的主要成分。故有机化合物就是碳化合物。有些简单的碳化合物，如二氧化碳、一氧化碳和碳酸盐等，它们具有无机化合物的典型性质，通常放在无机化学中讨论。

组成有机化合物的元素并不多。以碳(C)元素和氢(H)元素为主，此外还有少量氧(O)、硫(S)、氮(N)等其它元素。所以更确切地说，有机化合物是碳氢化合物及它们的衍生物。

有机化学是研究含碳化合物的化学。它研究的范畴是有机化合物的性质、结构、有机化合物之间的相互转变及合成有机物的方法。

把碳化合物同其它元素的化合物分开，作为一门独立的学科来研究，其主要原因是：

1. 典型的有机化合物和典型的无机化合物在性质、反应类型和反应速度上都有显著的差异，故研究的方法不同。

2. 有机化合物数目繁多且增加很快，目前已知的有机化合物已达700万种以上，远远超过无机化合物的数目（约为5万种），且每年新合成的有机化合物数量达20~30万种以上。

3. 有机化合物有广泛的实际用途。它不仅为农药、医药、高分子材料、燃料、炸药提供重要的原料和合成手段，而且有机化合物在生物的生命活动中起着重要的作用。动植物体和人类本身由有机化合物组成，它们体内的新陈代谢就是有机物质的变化过程。对探索生命的奥秘，防治疾病，造福人类也有着重要的作用。

二、有机化合物的特点

有机化合物和无机化合物性质上有以下几方面显著的差异。

1. 大多数有机化合物容易燃烧 如甲烷（天然气主要成分）、汽油、煤油、乙醇等都是有机化合物，都容易燃烧，故习惯上又称为易燃品。有机化合物燃烧后，碳生成二氧化碳，氢生成水，同时放出大量的热。与此相反，大多数无机化合物都不易燃烧。我们可以利用这一特性，用燃烧试验初步区分有机化合物和无机化合物。也可用燃烧法从燃烧后生成二氧化碳和水的量计算有机化合物中碳、氢的百分组成。在炼油厂中还用燃烧法来测定石油产品中

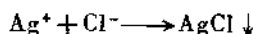
的硫含量。

炼油厂、石油化工厂、有机化工厂及有机实验室等要特别注意安全用火和防火。

2. 大多数有机化合物的熔点和沸点较低 许多有机化合物在室温时呈气态或液态，常温下呈固态的有机物熔点较低。一般在 $40\sim 300^{\circ}\text{C}$ 之间，如，苯甲酸熔点为 122°C ，葡萄糖熔点为 146°C 。而无机化合物通常熔点沸点较高。如氯化钠熔点为 800.4°C ，沸点 1413°C ，三氧化二铝熔点为 2072°C ，沸点为 2980°C 。

3. 一般有机化合物难溶于水易溶于有机溶剂 水是极性很强的溶剂。对极性物质来讲，水是理想溶剂。但有机化合物一般为非极性或弱极性化合物，故多数有机化合物不易溶于水。常见的有机溶剂有乙醇、乙醚、氯仿、丙酮和苯等。

4. 有机化合物反应速度慢且副反应多 无机反应多为离子反应，反应速度快瞬间可以完成且产物简单。如：



一般有机反应为分子反应，反应速度慢，经常需要几小时，几天以至几年才能完成。所以有机反应常借助于加热、加催化剂或光照等手段来加速反应，且副反应多，产物复杂。由于反应复杂，我们在书写有机反应方程式时，常用箭头而不用等号。一般只写出主要反应及产物，有时还需要在箭头上表示反应必要条件。反应方程式有时并不严格要求配平。

5. 分子组成复杂 有机化合物在分子组成上要比无机物复杂的多。例如，从自然界分离出来的维生素 B_{12} ，它的主要成分是 $\text{C}_{93}\text{H}_{90}\text{N}_{14}\text{O}_{14}\text{PCo}$ ，分子中含有183个原子，6种元素。而无机化合物分子往往是由几个原子组成。

以上特性并不是有机化合物的绝对标志，如四氯化碳 (CCl_4) 是有机化合物，却不能燃烧，但能用作灭火剂；黄磷是无机物，它能在空气中自燃。上述特性只是相对标志，而这些相对标志加在一起，在较大程度上反映有机化合物的特殊性。

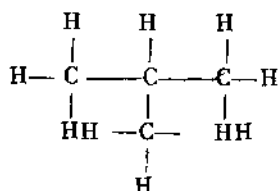
三、有机化合物的分类

有机化合物数量如此浩瀚，为了便于学习和研究，对有机化合物进行系统的分类是完全必要的。由于决定有机化合物性质的是有机化合物的组成和结构，所以，组成和结构是有机化合物分类的依据。

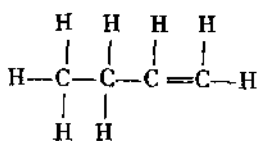
1. 按元素组成分类 有机化合物按元素组成为两大类。一类是分子组成仅含有碳元素和氢元素，该类化合物称为碳氢化合物，又称为烃类化合物或简称烃。烃类化合物是有机化合物中最简单、最基本的化合物，也是石油和石油产品的主要成分，碳氢两种元素占石油元素组成的 $96\sim 99\%$ 。另一类是分子组成中除含有碳、氢两种元素外，还含有少量氧、硫、氮等其它元素。该类化合物称为烃的衍生物又称非烃类化合物。

2. 按有机化合物结构分类 有机化合物按碳的骨架结构特征通常分以下4类：

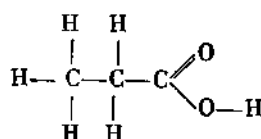
(1) 开链化合物 碳原子之间相互结合成链状（直链或带有支链），因为这类化合物最初是由油脂中发现的，又称为脂肪族化合物。如：



2-甲基丙烷

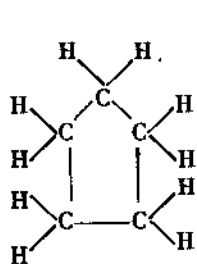


1-丁烯

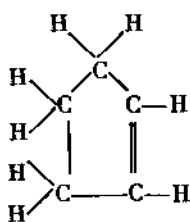


丙酸

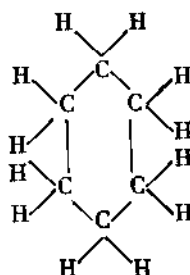
(2) 碳环化合物 完全由碳原子相互连接成碳环，组成环的碳原子可以由3个到几十个。最常见的是五碳和六碳环，其性质与脂肪族化合物类似，故称为脂环族化合物。如：



环戊烷

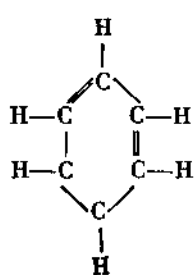


环戊烯

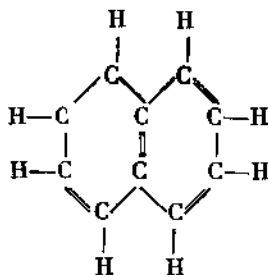


环己烷

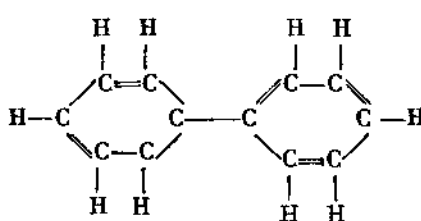
(3) 芳香族化合物 这类化合物含有由6个碳原子和6个氢原子组成的苯环结构。它的化学性质与脂环族化合物有较大差别。由于这类化合物最初从香树脂中发现，具有芳香味，故称为芳香族化合物。如



苯

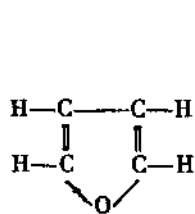


萘

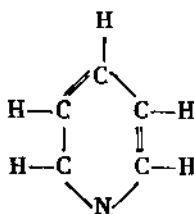


联苯

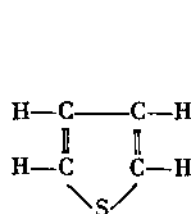
(4) 杂环化合物 组成环的原子除碳外，还有O、S、N等其它原子(称杂原子)参加，如：



呋喃



吡咯



噻吩

还有其它的分类方法，我们不一一介绍。

四、有机化学和石油化工

有机化学在工业、农业、国防、能源等科学研究领域里占有极为重要的地位。有机化学是许多化学工业的基础科学。医药、农药、高分子合成、燃料等工业发展都依赖于有机化学的成就。

值得提出的是，近几十年中，有机化学的发展推动了石油化工的发展。石油化工产品除燃料之外，还有品种众多的化工产品和有机合成原料。可以说，过去依靠煤和农副产品为原料的化工产品，目前，几乎都可以从石油产品中制得。对于炼油工作者来讲，用好石油，让石油生产出更多的有机原料和化工产品，对发展国民经济和改善、提高人民生活水平有着重大

学习有机化学时特别要注意物质的结构、性质和用途三者的关系。结构是决定性质的内部因素,性质是结构反映的外部表现,而利用物质的性质,可以为人类创造更丰富的物质财富。

1. 有机化合物就是_____化合物,组成有机化合物的主要元素以_____和_____两种为主,此外还有少量_____元素、_____元素和_____元素等。更确切地说,有机化合物是_____。

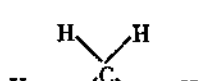
2. 有机化合物与无机化合物相比较具有的特性是 (1) _____
(2) _____ (3) _____
(4) _____ (5) _____

(1)
$$\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \\ & | & | & | & | & | & \\ \text{H} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{H} \\ & | & | & | & | & | & \\ & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \end{array}$$

按元素组成属 _____

按碳架结构属 _____

(2)



按元素组成属 _____

按碳架结构属 _____

(3)


c1ccncc1

按元素组成属_____

按碳架结构属_____

(4)
$$\begin{array}{ccccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & & \text{H} & \\ & | & | & | & & | & \\ \text{H} & - \text{C} & - \text{C} & = \text{C} & - & \text{C} & - \text{H} \\ & | & & & & | & \\ & \text{H} & & & & \text{H} & \end{array}$$

按元素组成属 _____

按碳架结构属 _____

(5)
$$\begin{array}{ccccc} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \\ & | & | & | & \\ \text{H} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{O} - \text{H} \\ & | & | & | & \\ & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \end{array}$$

按元素组成属_____

按碳架结构属_____

第一部分 烃类化合物

第一章 烷 烃

第一节 碳原子结构和共价键

有机化合物就是碳化合物。有机化合物的性质与无机化合物截然不同取决于碳原子的结构和共价键的性质。熟悉碳原子的结构，了解共价键的本质是掌握有机化合物的结构和化学性质的基点。

一、碳原子的结构和特性

碳元素的原子序数是6，其核外电子排布为： $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ ，碳原子核外的6个电子分两层排布在核的周围，最外层有4个电子，故碳元素位于元素周期表中第二周期第四主族。

元素的电负性是指分子中的键合原子对成键电子的吸引力。电负性的值没有单位，它是一个相对值。电负性数值大说明该元素的原子对成键电子有较强的吸引能力。元素周期表中元素电负性的变化规律从左至右，随着核外电子数的增加而电负性增加，从上到下随着原子半径的增加，原子核对核外电子的引力减小。常见元素的电负性值见表1-1。

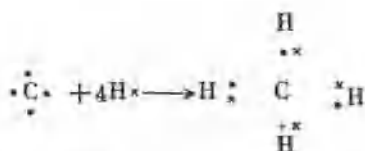
表 1-1 常见元素的电负性

族 周 期	I	II	III	IV	V	VI	VII	Ⅷ
1	H _{2.1}							He—
2	Li _{0.95}	Be _{1.5}	B _{2.0}	C _{2.6}	N _{3.0}	O _{3.6}	F _{3.9}	
3	Na _{0.9}	Mg _{1.2}	Al _{1.5}	Si _{1.9}	P _{2.1}	S _{2.6}	Cl _{3.1}	
4	K _{0.8}	Ca _{1.0}					Br _{2.9}	
5							I _{2.6}	

注：表中数值为元素的电负性值。

由表1-1可见，碳元素的电负性值在电负性极强的卤素和电负性极弱的碱金属之间。碳元素的电负性值大于碳金属，小于卤素。这意味着碳原子与其它原子结合成分子时，既不容易得到电子，又不容易失去电子。

那么碳原子如何与其它原子结合形成分子呢？以甲烷分子（CH₄）为例。一个碳原子和4个氢原子结合形成甲烷分子时，碳原子和氢原子各给出一个电子，配对形成两个原子共用的电子对作为双方共享。

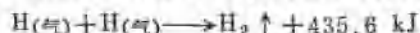


原子通过共用电子对相互结合所形成的化学键叫共价键。碳原子最显著的性质之一就是共价键与其它原子结合。

有机化合物分子中的碳原子少至1~2个，多至上万个。乙烯($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)分子中含有两个碳原子，而聚乙烯($[\text{CH}_2-\text{CH}_2]_n$)中则含有上万个碳原子。可见，碳原子间相互结合的能力特别强，故碳原子自相结合成键是碳原子另一个显著性质。这一性质也是有机化合物数目繁多的原因之一。

二、共价键的性质

1. 共价键的本质 以氢分子形成的过程为例，说明共价键的本质。在通常情况下，气态氢原子和另一个气态氢原子相互接近时，就相互作用生成氢分子，同时发出热量。



氢分子是由两个氢原子构成，每个氢原子都有一个1s电子，当两个氢原子充分接近时，1s电子不仅被自己的原子核吸引，且同时被另一个原子核吸引，这时两个1s电子在核外空间运动状态发生改变。两个1s电子同时受两个原子核间的吸引作用，使两个原子结合成分子。见图1-1。



图 1-1 氢分子的形成

氢分子的形成过程，可简单地理解为是两个成键氢原子的电子云（原子轨道）发生重叠的结果。这就是共价键的本质。共价键的牢固程度取决于成键电子云重叠的程度。重叠程度愈大，共价键愈牢固。

2. 共价键的饱和性和方向性

(1) 饱和性 根据原子结构学说中保里不相容原理，每一个轨道最多容纳两个自旋相反的电子。那么一个原子的未成对电子与另一个原子自旋相反的电子配对成键以后，就不能再与第三个电子配对成键。因此，一个原子中有几个未成对的电子就可与几个自旋相反的电子配对成键。这就是共价键的饱和性。如，氧原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^2 2p^1 2p^1$ ，氮原子电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^1 2p^1 2p^1$ 。则它们原子中各含有两个和三个未成对的电子，故氧的化合价为2，氮的化合价为3。

(2) 方向性 s轨道的电子云为球形，是对称分布的，不具有方向性。而其它轨道的电子云都具有一定的方向性。p轨道为哑铃形，沿着x、y、z轴方向向空间伸展，故又分 p_x 、 p_y 、 p_z 轨道。

共价键的本质是成键原子的电子云重叠的结果。为了达到电子云最大重叠，成键的电子云必须沿着轨道的伸展方向发生重叠。共价键的方向性就是共价键在形成时尽可能采取电子密度最大方向重叠。见图1-2。

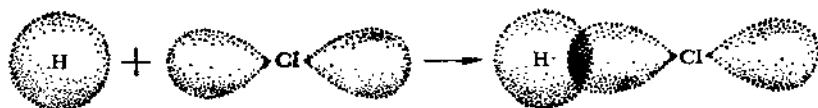


图 1-2 共价键的方向性——氯化氢分子成键

3. 共价键的属性 表示共价键性质的物理量称为键的属性或“键参数”，它包括键长、键角、键能、键矩等。

(1) 键长 共价键所连接的两个原子，由于两个原子核相互排斥，不可能完全重叠，而使双方保持一定的距离。形成共价键的两个原子核间的平均距离称为共价键的键长。见图1-3。

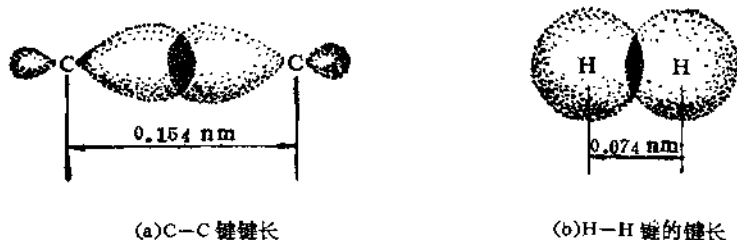


图 1-3 键长

一般键长的单位用纳米● (nm), $1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$ 。一般讲,键长愈短,键就愈牢。见表1-2。

表 1-2 一些共价键的键长

键 型	键 长, nm	键 型	键 长, nm
C—C	0.154	C—O	0.143
C—H	0.109	C—F	0.142
C—N	0.147	C—Cl	0.178

(2) 键角 共价键具有方向性,成键原子的电子云是沿着电子轨道在空间伸展方向发生重叠,而不是任意重叠。分子中某个原子与另外两个原子形成两个共价键之间的夹角叫键角。

例如,水分子中氧原子与另外两个氢原子形成两个O—H键间的夹角是 $104^{\circ}45'$,二氧化碳分子中碳原子与两个氧原子形成两个C=O键成直线,夹角是 180° 。

(3) 键能 形成共价键时放出的能量或共价键断裂时所吸收的能量称为键能。键能的大小用kJ/mol表示。键能是化学键强度的主要标志之一,它在一定程度上反映了键的稳定性。键能数值愈大,键的强度也愈大。见表1-3。

(4) 键矩 相同的原子所形成的共价键,由于其成键原子的电负性相同,故共用电子对均匀分布在两个原子之间,正负电荷中心叠合,因此,这种键没有极性,称为非极性共价键。

不同原子所形成的共价键,成键原子的电负性大小不同,共用电子对不是均匀分布在两

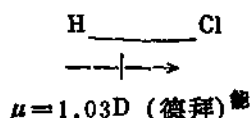
①以往键长单位用埃(Å)表示, $1\text{Å}=10^{-10}\text{m}=0.1\text{nm}$ 。

表 1-3 一些共价键的平均键能

键 型	键 能, kJ/mol	键 型	键 能, kJ/mol
C—C	347	C—F	485
C—H	414	C—Cl	339
C—O	360	C—Br	285

个原子间,而是偏向电负性大的原子,正负电荷中心不叠合。这种键具有极性,称为极性共价键。

键矩是用来衡量键的极性。键矩是有方向性的,故键矩是矢量。一般用箭头上加一短竖划(—|→)表示,箭头的方向是指带负电原子的一边。如:



双原子分子中键的极性与分子极性一致。如,氯化氢分子是极性分子, H—Cl 键为极性共价键。但多原子分子中,键的极性与分子的极性不一定一致。如,四氯化碳 (CCl₄) 分子中,对每个 C—Cl 键来讲是极性共价键,但四氯化碳分子是对称分布的,4 个 C—Cl 键的键矩和为零。故四氯化碳为非极性分子。见图 1-4。

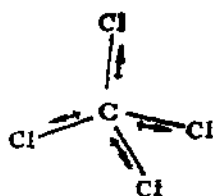


图 1-4 四氯化碳 $\mu=0$

4. 共价键表示方法 共价键的表示方法也是共价键中成键原子间的共用电子对的表示方法。一般有两种,一种用两点“:”表示一对共用电子对,另一种方法,用一横短划“—”表示一对共用电子对。对于共用两对或叁对电子对则分别用“::”“:::”或“≡”“≡”表示。

在化学上常用两点代表一对共用电子对的图式称为电子式,用短划代表一对共用电子的图式称结构式。如甲烷、乙烯、乙炔电子式、结构式如下:

名称	分子式	电 子 式	结 构 式
甲烷	CH ₄	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} : \text{C} : \text{H} \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$
乙烯	C ₂ H ₄	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \text{H} : \text{C} :: \text{C} : \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \end{array}$
乙炔	C ₂ H ₂	$\text{H} : \text{C} :: \text{C} : \text{H}$	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$

●我国法定电荷量单位采用库仑(C), 1个静电单位=3.336×10⁻¹⁰C, 所以1D=3.336×10⁻³⁰C·m(库仑米)。若偶极矩单位采用库仑米则其数量显得太小,使用起来不方便,所以本书仍采用原来的单位德拜(D)。

第二节 甲 烷

有机化合物有相当一大类是仅由氢和碳两种元素组成的。这类物质称为烃类化合物，简称烃。甲烷分子中只含有一个碳原子，是烃类化合物中分子组成最简单的物质。

一、甲烷在自然界的存在

甲烷是无色，无味的气体。它广泛存在于自然界中。石油开采过程中产生的天然气，其主要成分是甲烷，一般在80%以上，高达97%。

在沼泽地区，植物经细菌的发酵作用，腐烂而产生甲烷，这种气体称为沼气，沼气中含有70%以上甲烷（体积）。煤矿矿井的坑道气体中主要成分也是甲烷，所以又称为坑气。

甲烷容易燃烧，燃烧过程中放出大量的热量，故天然气、沼气是主要的能源，它们的开发和利用有着重要的意义。

二、甲烷的组成

甲烷经元素组成分析含有碳和氢两种元素，在标准状况下已测得甲烷气体的密度是 $0.717 \times 10^{-3} \text{g/cm}^3$ 。由此，我们可以计算出甲烷的摩尔质量约等于：

$$0.717 \times 10^{-3} \text{g/cm}^3 \times 22.4 \times 10^3 \text{cm}^3/\text{mol} = 16 \text{g/mol}$$

通过对甲烷气体进行定量测定，得知甲烷分子里碳的百分含量是75%；氢的百分含量有25%，我们可以得出：

1mol甲烷分子里含碳量约等于 $1 \text{mol} \times 16 \text{g/mol} \times 75\% = 12 \text{g}$ ，所以，1mol甲烷分子含1mol碳原子。1mol甲烷分子里的含氢量约等于 $1 \text{mol} \times 16 \text{g/mol} \times 25\% = 4 \text{g}$ ，所以，1mol甲烷分子里含4mol氢原子。因此，甲烷的分子式是 CH_4 。

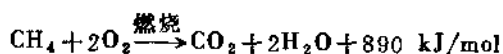
三、甲烷的性质和用途

1. 甲烷的物理性质 甲烷是无色、无味、无毒的气体。沸点 -161.4°C ，不溶于水，能溶于有机溶剂，特别是容易溶于液态的烷烃。它在标准状况下密度为 $0.717 \times 10^{-3} \text{g/cm}^3$ ，大约是空气密度的一半，比空气轻。它极难溶解于水，很容易燃烧。甲烷本身无毒，而瓦斯中毒是由于缺氧使人们窒息所造成的。

2. 甲烷的化学性质 甲烷的化学性质特点是比较稳定。通常情况下，与强酸、强碱、强氧化剂及强还原剂都不发生反应。但在适当条件下，甲烷也发生反应。

(1) 氧化和燃烧 把甲烷气体通入盛有高锰酸钾(KMnO_4)的紫色溶液，发现高锰酸钾紫色溶液的颜色没有变化。这说明甲烷与强氧化剂高锰酸钾不作用，不能被高锰酸钾所氧化。

甲烷在空气中能燃烧，产生淡蓝色火焰，同时，放出大量热。如果收集甲烷燃烧后的气体，会发现它能使石灰水变浑浊，收集管的管壁有水蒸气凝结。故燃烧后的产物为二氧化碳和水。反应式如下：



甲烷燃烧过程中产生的光可用来照明，放出的热可作为能源。当空气不足时，甲烷燃烧会产生游离的碳，冒黑烟，此反应称为不完全燃烧。反应式如下。

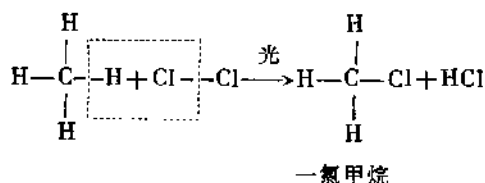


工业上利用不完全燃烧反应来制取炭黑。炭黑可作耐磨橡胶的填充剂、黑色颜料、油漆油墨和墨汁的原料。

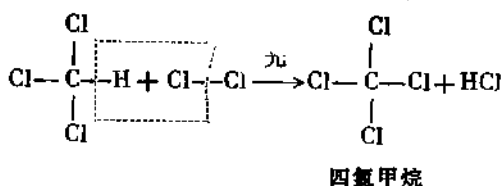
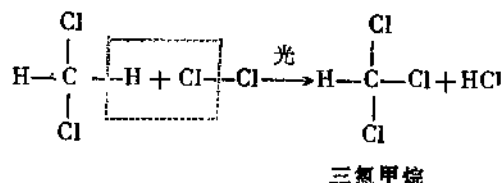
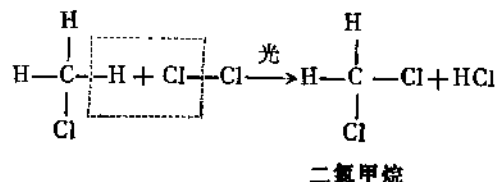
必须注意，当甲烷与空气混合且在甲烷含量为5~15%时，遇火花就会发生猛烈的爆炸。所谓瓦斯爆炸，实际上是甲烷可燃性所造成的。

(2) 卤代反应 有机物分子里的某些原子或原子团被其它原子或原子团所取代的反应称为取代反应。甲烷分子中的氢原子被卤原子所取代的反应称为卤代反应。

甲烷和氯气的混合物可以在黑暗中长期保存而不发生任何反应。但把混合气体放在光亮的地方就会发现黄绿色的氯气逐渐变淡。这说明已发生反应。由这个现象说明卤代反应的条件是光照，反应方程式如下：



值得注意的是，生成的一氯甲烷仍可与氯气作用，依次生成二氯甲烷、三氯甲烷和四氯甲烷。反应分别表示如下：

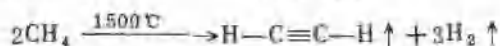
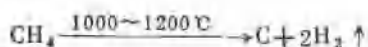


由此可见，甲烷氯代反应的产物为一氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷和四氯甲烷的混合物，混合物的彼此分离是比较困难的。工业生产上，可控制反应条件，如氯气和甲烷的比例，使某一卤代产物为主。

卤代反应是放热反应。反应中放出的大量热，如果不及时导出，会发生爆炸。氟代反应太猛烈，碘代反应太慢难于进行，而氯代和溴代较为适中，故卤代反应一般是指氯代和溴代。

常温下一氯甲烷是气体，其它3种氯代甲烷都是液体。三氯甲烷又称为氯仿，是工业上重要的有机溶剂。四氯甲烷是一种高效灭火剂。

(3) 热裂化反应 在隔绝空气下，利用高温使分子发生分解的过程称为热裂化反应。甲烷在1000~1200℃时分解为碳和氢；在1500℃时则生成乙炔和氢。



乙 炔

乙炔是非常重要的有机原料，工业上利用天然气来生产乙炔是发展的方向。

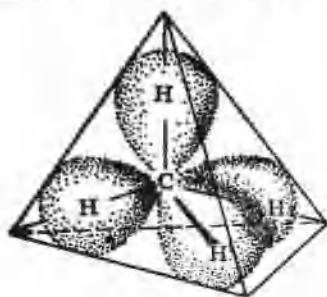
四、甲烷的立体结构和轨道杂化理论

1. 甲烷的立体结构 由甲烷的组成测得甲烷的分子式为 CH_4 ，结构式为

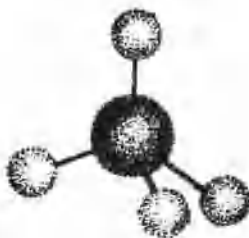


实际上，甲烷分子中5个原子即1个碳原子和4个氢原子并不在同一平面上，而是在空间排列成正四面体。碳原子位于四面体的中心，而4个氢原子分别位于正四面体的4个顶点上，碳原子的4个价键之间的键角彼此相等，都是 109.5° 。4个碳氢键的键长是 0.109nm 。

有机化合物的立体结构很重要，为了更好地了解分子中原子在空间的排列状况，可以使用分子模型。常使用的分子模型有球棒模型和比例模型。球棒模型用不同颜色的小球代表各种原子，用短棒表示化学键。这种模型制作容易，使用方便，能清楚表明原子在空间的相对位置和几何特征，但不能准确地表示原子的大小比例和键长。比例模型是根据分子中各原子的大小比例和键长按一定比例放大制作的，因此它能较准确地表示分子中原子的大小比例，但价键的方向分布情况不容易看得清楚，见图1-5。



(1) 甲烷的正四面体模型



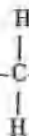
(2) 甲烷的球棒模型



(3) 甲烷的比例模型

图 1-5 甲烷模型

2. 平面结构式与立体结构的关系 甲烷的平面结构式

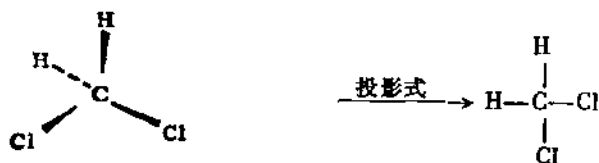


只表示了分子中各原子的连接次序，并没有指明原子在空间的排布方式。故平面结构式并不代表化合物的真正结构。有机化合物的立体结构书写起来太费事，为了方便起见，一般仍用平面结构式。平面结构式和立体结构之间的关系是什么呢？

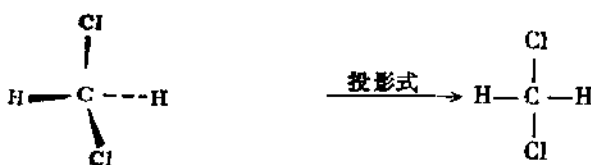
以二氯甲烷为例加以说明。二氯甲烷(CH_2Cl_2)是甲烷分子中两个氢原子被两个氯原子取代后的产物。甲烷分子中4个C—H键是等同的，取代任何两个C—H键上的氢原子都是一样。故二氯甲烷应该只有一种结构。事实也证明这一点，不论用什么方法制得的二氯甲烷的

性质都完全相同，说明二氯甲烷只有一种结构。可为什么有两种平面结构式 $\text{H}-\overset{\text{Cl}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{H}$ 和

$\text{H}-\overset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{Cl}$ 呢？这是由于二氯甲烷正四面体立体结构的投影角度不同所致。

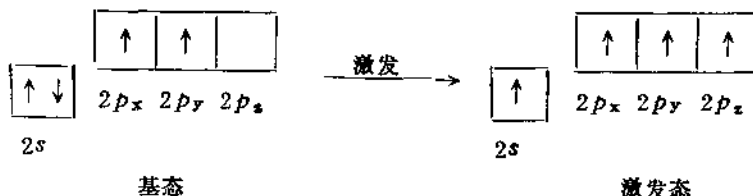


二氯甲烷结构模型反时针转90°



由此可见，平面结构式和立体结构之间的关系是平面结构式为立体结构在平面上的投影。

3. 轨道杂化理论 甲烷正四面体的立体结构，需要解释两个问题。第一，碳原子核外电子的排布式为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ ，只有两个未成对的电子，根据共价键的饱和性，碳原子与其它原子化合时，只能形成两对共用电子对，应该是二价，而不是四价。为了解释这个矛盾，化学家们认为 $2s$ 电子和 $2p$ 电子能量相差很小，反应中一个 $2s$ 电子吸收能量被激发到 $2p$ 轨道上，这样，碳原子在激发态和基态（未参加反应）下核外电子排布情况不同。激发态下有 4 个未成对的电子，故碳原子呈四价。激发态的提出，圆满地解释了碳原子四价问题。碳原子基态、激发态下原子轨道的示意图如下：



第二个问题，如果碳原子是用 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 4 个轨道分别去和 4 个氢原子化合，形成 4 个 $\text{C}-\text{H}$ 键，那么，4 个 $\text{C}-\text{H}$ 键不可能完全等同，其中一个键（碳原子 $2s$ 轨道与氢原子 $1s$ 轨道形成的 $\text{C}-\text{H}$ 键）应当不同于另外 3 个键（碳原子的 3 个 $2p$ 轨道与 3 个氢原子 $1s$ 轨道所形成的 3 个 $\text{C}-\text{H}$ 键）。但这又与事实相反。为了解释这个矛盾，化学家们提出轨道杂化的理论。

这个理论认为，在甲烷分子里，碳原子不是分别用 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 4 个轨道去与 4 个氢原子成键，而是这 4 个轨道“混合”起来重新组合能量等同的新轨道。这种组合成新轨道的过程叫做杂化。

由 1 个 s 轨道和 3 个 p 轨道杂化形成 4 个等同的新轨道的杂化叫做 sp^3 杂化（见图 1-6），其新轨道称为 sp^3 杂化轨道。杂化过程原子轨道示意图表示如下：