



全国纺织高职高专规划教材

基础化学

(下册)

刘妙丽 主 编
谢 冬 副主编



中国纺织出版社

内 容 提 要

本书包括有机化学理论和有机化学实验两个部分。有机化学理论部分的主要内容为脂肪烃、脂环烃、芳香烃、卤代烃、醇、酚、醚、醛、酮、醌、羧酸及其衍生物、含氮有机化合物、杂环化合物和高分子化合物等。有机化学实验部分包括有机化学实验的一般常识、有机化学实验的基本操作和有机化合物的合成。

本书可作为高职、高专院校染整、化工、轻纺、材料、环保、食品、生物等专业的有机化学课程教材,也可作为中等职业教育教材。

图书在版编目(CIP)数据

基础化学(下册)/刘妙丽主编,谢冬副主编.—北京:中国纺织出版社,2005.9

全国纺织高职高专规划教材

ISBN 7-5064-3415-6/TS·1995

I.基... II.①刘... ②谢... III.化学—高等学校—技术学校—教材 IV.06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 078084 号

策划编辑 朱萍萍	责任编辑 李 菁	责任校对 陈 红
责任设计 李 然	责任印制 黄 放	

中国纺织出版社出版发行

地址 北京东直门南大街 6 号 邮政编码 100027

邮购电话 010—64168110 传真 010—64168231

http://www.c-textilep.com

E-mail faxing@c-textilep.com

三河新科印刷厂印刷 各地新华书店经销

2005 年 9 月第 1 版第 1 次印刷

开本 787×1092 1/16 印张 17

字数 325 千字 印数 1—4000 定价 32.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社市场营销部调换

前言

《基础化学》是按全国纺织服装教育学会高职高专教学工作委员会于 2004 年通过的编写大纲编写的专业教材,本教材共分上、下两册,本书为下册。

随着高职高专教育教学改革的深入,基础课学时数明显减少。如何用较少的课时完成规定的教学任务,达到高职高专教育的培养目标,首先是要对现有的教材进行改革,删去一些过难的理论和与生产实际脱节的知识。正是基于以上考虑,并结合编者多年来的教学实践,编写了这本有机化学方面的教材。

编写本册的指导思想是:根据高职高专人才培养的特点,在编写中从培养技术应用型人才的目的出发,力求做到以“必须”和“够用”为度,理论适中,加强应用。其次是实验部分注重学生思维能力的培养和基本操作的训练,加强对学生动手能力的培养,着重合成实验,在安排上尽量以实验的产品作为专业实验的原料,这样既体现基础课与专业课的联系,又能大大提高学生学习的兴趣。

考虑到各地区、各校学生素质上的差异和学时数的不同,本册中带有“*”号的为选学或选做内容,各学校可根据教学实际自行取舍。

本册由成都纺织高等专科学校刘妙丽副教授任主编,并编写了第一章、第七章和第九章;苏州经贸职业技术学院谢冬高级讲师任副主编,并编写了第四章、第五章和第十章;河南纺织高等专科学校高琳副教授编写第六章和第八章;太原理工大学轻纺美院周萍副教授编写第二章和第三章;浙江纺织服装职业技术学院陈晓玉高级实验师编写第十一章;成都纺织高等专科学校税永红实验师编写有机化学实验部分。

限于编者水平,加上时间仓促,书中错误和不妥之处,敬请各校师生、同行专家和读者批评指正。

编者
2005 年 5 月

目录

第一章 绪论	1
第一节 有机化合物及有机化学	1
第二节 有机化合物的特性	2
第三节 有机化合物的结构	3
一、碳原子的四价及其共价键的形成 /	3
二、碳原子之间的结合方式 /	4
三、有机化合物结构的表示方法 /	4
第四节 共价键的本质和共价键的属性	5
一、共价键的本质 /	5
二、共价键的属性 /	6
第五节 有机化合物的分类	9
一、按碳架分类 /	9
二、按官能团分类 /	11
第六节 有机化学在国民经济中的地位和作用	12
思考题与习题 /	13
第二章 脂肪烃(链烃).....	14
第一节 烷烃	14
一、烷烃的结构 /	14
二、烷烃的命名 /	16
三、烷烃的同分异构现象 /	18
四、烷烃的物理性质 /	21
五、烷烃的化学性质 /	22
第二节 烯烃	24
一、乙烯的结构 /	24
二、烯烃的异构现象 /	26

三、烯烃的命名	/ 27
四、烯烃的物理性质	/ 28
五、烯烃的化学性质	/ 28
第三节 炔烃	36
一、炔烃的结构	/ 37
二、炔烃的异构和命名	/ 37
三、炔烃的物理性质	/ 38
四、炔烃的化学性质	/ 39
第四节 二烯烃	43
一、共轭二烯烃的结构	/ 43
二、共轭二烯烃的性质	/ 45
思考题与习题	/ 48
第三章 脂环烃	50
第一节 脂环烃的分类和命名	50
一、脂环烃的分类	/ 50
二、脂环烃的命名	/ 50
第二节 环烷烃的性质	51
一、环烷烃的物理性质	/ 51
二、环烷烃的化学性质	/ 52
第三节 环烷烃的结构与稳定性*	54
一、拜尔(Baeyer A)张力学说	/ 54
二、环丙烷的结构	/ 54
三、环己烷的结构	/ 55
思考题与习题	/ 57
第四章 芳香烃	59
第一节 单环芳烃	59
一、单环芳烃的命名	/ 59
二、苯的结构	/ 61
三、单环芳烃的物理性质	/ 62
四、单环芳烃的化学性质	/ 62
五、苯环上亲电取代反应历程简介	/ 67

六、苯环上亲电取代反应的定位规律 / 67	
第二节 稠环芳烃 70	70
一、萘 / 70	
二、蒽 / 73	
思考题与习题 / 73	
第五章 卤代烃 76	76
第一节 卤代烃的分类和命名 76	76
一、卤代烃的分类 / 76	
二、卤代烃的命名 / 76	
第二节 卤代烷的性质 78	78
一、卤代烷的物理性质 / 78	
二、卤代烷的化学性质 / 79	
第三节 亲核取代反应历程简介 82	82
一、单分子亲核取代反应(S_N1)历程 / 82	
二、双分子亲核取代反应(S_N2)历程 / 83	
第四节 卤代烯烃与卤代芳烃 83	83
一、卤代烯烃与卤代芳烃的分类 / 83	
二、卤代烯烃的性质 / 84	
三、卤代芳烃的性质 / 85	
第五节 几种重要的卤代烃 86	86
一、三氯甲烷 / 86	
二、二氟二氯甲烷 / 86	
三、氯乙烯 / 87	
思考题与习题 / 87	
第六章 醇、酚、醚 89	89
第一节 醇 89	89
一、醇的结构、分类和命名 / 89	
二、醇的物理性质 / 91	
三、醇的化学性质 / 92	
四、几种重要的醇 / 96	
第二节 酚 97	97

一、酚的结构	/ 97
二、酚的分类和命名	/ 98
三、酚的物理性质	/ 98
四、酚的化学性质	/ 99
五、几种重要的酚	/ 103
第三节 醚*	105
一、醚的分类和命名	/ 105
二、醚的性质	/ 105
三、几种重要的醚	/ 107
思考题与习题	/ 108
第七章 醛、酮、醌	110
第一节 醛和酮	110
一、醛、酮的分类和命名	/ 110
二、醛、酮的制法	/ 112
三、醛、酮的物理性质	/ 113
四、醛、酮的化学性质	/ 114
五、几种重要的醛、酮	/ 124
第二节 醌*	128
一、醌的结构、分类和命名	/ 128
二、蒽醌	/ 128
思考题与习题	/ 130
第八章 羧酸及其衍生物	133
第一节 羧酸	133
一、羧酸的分类和命名	/ 133
二、羧酸的物理性质	/ 134
三、羧酸的化学性质	/ 135
四、几种常见的羧酸	/ 139
第二节 羧酸衍生物	140
一、羧酸衍生物的结构和命名	/ 140
二、羧酸衍生物的物理性质	/ 141
三、羧酸衍生物的化学性质	/ 142

四、一种重要的酰胺——尿素	/ 146
思考题与习题	/ 147
第九章 含氮有机化合物	149
第一节 胺	149
一、胺的分类、命名和结构	/ 149
二、胺的制法	/ 151
三、胺的物理性质	/ 154
四、胺的化学性质	/ 155
五、几种重要的胺	/ 162
六、季铵类化合物*	/ 164
第二节 芳香族重氮和偶氮化合物	165
一、重氮盐的制备——重氮化反应	/ 165
二、重氮盐的性质	/ 166
三、重氮盐的反应及其在合成上的应用	/ 166
四、偶氮化合物和偶氮染料	/ 169
第三节 腈*	171
一、腈的结构和命名	/ 171
二、腈的性质	/ 171
三、腈的制法	/ 173
四、丙烯腈和己二腈	/ 173
思考题与习题	/ 175
第十章 杂环化合物*	179
第一节 杂环化合物的分类和命名	179
一、杂环化合物的分类	/ 179
二、杂环化合物的命名	/ 179
第二节 呋喃、噻吩、吡咯及吡啶的化学性质	181
一、取代反应	/ 181
二、氧化反应	/ 182
三、加成反应	/ 183
四、酸碱性	/ 183
第三节 重要的杂环化合物	184

一、 α -呋喃甲醛 / 184

二、吡啶 / 185

三、喹啉 / 186

四、三氯均三嗪 / 186

思考题与习题 / 187

第十一章 高分子化合物 189

第一节 氨基酸 189

一、氨基酸的分类和命名 / 189

二、氨基酸的性质 / 191

第二节 蛋白质 193

一、蛋白质的组成、分类和结构 / 193

二、蛋白质的性质 / 194

三、酶 / 196

第三节 糖类 197

一、单糖 / 197

二、二糖 / 201

三、多糖 / 202

第四节 合成高分子化合物 207

一、高分子化合物基本知识 / 207

二、高分子化合物的命名 / 209

三、高分子化合物的分类 / 209

四、合成高分子化合物的合成反应 / 209

五、常见的合成高分子化合物及性能 / 211

思考题与习题 / 217

第十二章 有机化学实验 218

第一节 有机化学实验的一般常识 218

一、有机化学实验室规则 / 218

二、常见事故的预防和处理 / 219

三、常用玻璃仪器及其仪器的清洗、干燥 / 220

四、实验预习、记录和实验报告的基本要求 / 224

第二节 有机化学实验的基本操作 224

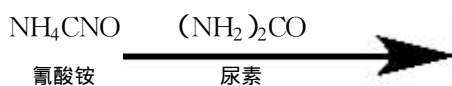
一、重结晶及过滤	/ 224
二、蒸馏和分馏	/ 228
三、水蒸气蒸馏 *	/ 231
四、萃取和洗涤	/ 234
五、液体化合物折光率的测定 *	/ 236
第三节 有机化合物的合成	239
实验一 1-溴丁烷的制备 *	/ 239
实验二 乙酸乙酯的制备 *	/ 241
实验三 乙酰苯胺的制备	/ 243
实验四 活性染料艳红 X-5B 的合成与应用	/ 245
参考文献	249

第一章 绪 论

第一节 有机化合物及有机化学

化学是研究物质的组成、结构、性质、合成及其变化规律的科学。物质的种类繁多,就其组成和性质可分为无机化合物和有机化合物两大类。无机化学以无机化合物(简称无机物)为其研究对象,有机化学则是研究有机化合物(简称有机物)的科学。有机物大量存在于自然界中,并与人们的生活密切相关,如粮食、油脂、纤维、石油、橡胶、糖、药材等。

早在两千多年以前,人们就知道利用和加工自然界的一些有机化合物,例如,我国古代就有关于酿酒、制醋、制糖及造纸等的记载。到 19 世纪初期,近代化学的发展使人们在生产实践中认识到,从有生命的动植物中取得的有机化合物,与由无生命的矿物界中得到的无机化合物在组成和性质上有着很大的不同,但由于当时人们对生命现象的本质缺乏科学认识,因而赋予有机化合物以一种神秘的色彩。当时享有盛名的瑞典化学家柏采利乌斯(J. Berzelius)提出的“生命力”论,就认为有机化合物只能依靠“生命力”在生物体内才能制造,不可能在实验室中用化学方法从无机化合物制得。“有机物”这个名词也就是由此而来的,意思是指“有生机之物”。按照“生命力”论者的观点,有机化合物的人工合成是一个禁区。但是,22 年后,柏采利乌斯的学生,德国化学家维勒(F. Wöhler)于 1828 年在实验室从蒸馏无机物氰酸铵溶液中制备出了有机化合物尿素。这是首次人工制得的有机化合物。



人工合成尿素的成功,是有机化学发展的一个重大转折,它动摇了“生命力”论的基础,开辟了有机合成化学的新领域。

继维勒之后,一系列新的人工有机合成实验不断取得成功,如德国化学家柯尔柏(H. Kolber)于 1840 年合成了醋酸,法国化学家柏赛罗(M. Berthelot)于 1850 年又合成了油脂等。这些科学事实说明人工合成有机化合物是完全可能的,“生命力”论也彻底被否定了。在今天,人们已经能够用人工的方法由无机化合物或简单的有机化合物,合成塑料、橡胶、纤维等许许多多有机化工产品。现在绝大多数有机化合物已不是从天然的有机体内取得的,但由于历史和习惯的原因,还保留着“有机”这个名词。

通过元素分析法,人们发现有机化合物在组成上都含有碳元素,可以说有机化合物就是含碳元素的化合物。人们通过对有机化合物的结构分析又进一步发现,绝大多数有机化合物总是含有碳氢两种元素,许多分子中也常含有氧、氮、硫或卤素等其他元素,所以也常把有机化学定义为是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。

那么是不是所有含碳的化合物都属于有机化合物呢?对于一些简单的含碳化合物,如一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐以及金属氰化物等,由于它们的性质和无机化合物相似,所以通常作为无机化合物来研究。由此可以看出有机化合物和无机化合物之间并没有绝对的界限。但是有机化合物的数目庞大,远远超过无机化合物的数量,有机化合物有其本身的特性和研究方法,因此,有机化学自然地成为一门独立的基础学科。有机化学主要是研究有机化合物的来源、制备、结构、性质、用途和有关理论的一门学科。

第二节 有机化合物的特性

有机化合物与无机化合物相比较,有以下几个特点。

1. 有机化合物种类繁多

虽然有机化合物所含元素种类并不多,但是有机化合物的种类繁多,目前已知的有机化合物的数量已超过 1000 万种,而无机化合物只有十几万种。

2. 有机化合物容易燃烧

绝大多数有机化合物都可以燃烧,如酒精、汽油、木材等。而大多数无机化合物一般不能燃烧,也不能燃尽。

3. 有机化合物的熔点较低

有机化合物在室温下常为气体、液体或低熔点的固体(熔点在 400°C 以下)。而无机化合物的熔点则比较高,例如氯化钠的熔点为 800°C 。

有机化合物与无机化合物两者熔点之所以显著不同,就是因为大多数无机化合物是离子晶体,所以熔点较高。而有机化合物形成的是分子晶体,因此,有机化合物的熔点一般较低。由于有机化合物熔点较低,容易测定,多数纯有机化合物都有一定的熔点,因而在鉴别有机化合物时,熔点是一个非常重要的物理常数。

4. 有机化合物一般难溶于水,易溶于有机溶剂

有机化合物大多难溶于水,易溶于有机溶剂,无机化合物则多数易溶于水,而难溶于有机溶剂。

应当指出,有些有机化合物(如酒精、蔗糖等)因分子中含有极性比较强的基团,所以在水中也有比较大的溶解度。

5. 有机化合物的反应速度慢

无机化合物的反应往往是离子反应,反应速度快。有机化合物是以共价键结合的分子参加

反应,反应速度缓慢,需要几小时、几十小时甚至更长的时间才能完成。如乙酸与乙醇在常温下需要一个漫长的时间才能完成反应,若加催化剂,则几小时即可完成。为了加快有机化学反应,常常采用加热、加催化剂或用光照射等手段。

6. 有机化合物反应复杂,常伴有副反应

有机化合物在发生化学反应时,不只限于分子中某个原子或原子团上,分子中各个部分都可能受到影响而发生反应,所以在发生主要反应的同时,还常伴随着一些副反应。反应的产物常常是混合物。由于副产物较多,使反应收率较低。为了提高主要反应的收率,应严格控制适宜的反应条件,如温度、压力和加催化剂等。

由于有机化合物反应产物较复杂,所以书写反应式时,经常只表示出反应中的主要产物,同时在反应物与生成物之间用“ $\longrightarrow$ ”表示。

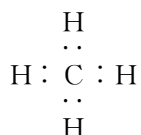
必须指出,有机化合物的这些特点,同无机化合物相比,仅是相对的,并不是绝对的,例如大多数有机化合物易燃烧,但四氯化碳不但不能燃烧,相反地它还可作为灭火剂;2,4,6-三硝基甲苯(TNT)反应可在瞬间完成,是一种烈性炸药。还有其他许多例子,在以后的学习中将会遇到。这也说明了共性与个性之间的关系。

第三节 有机化合物的结构

有机化合物的性质,取决于有机化合物的结构。既然有机化合物是含碳元素的化合物,因此在学习有机化合物时,首先需要认识碳原子的结构特点及其价电子在有机化合物分子中的成键状态。

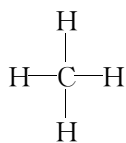
一、碳原子的四价及其共价键的形成

碳原子位于元素周期表的第2周期第4主族。核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^2$ 。碳原子在周期表中的这个特殊位置,决定了它的原子既不容易得到电子,也不容易失去电子,因此不易形成离子键。当碳原子与其他原子结合时,一般是通过共用电子对方式结合,形成的化学键叫作共价键。最简单的有机化合物甲烷(CH_4)分子,由1个碳原子和4个氢原子以共价键的方式结合而成。这种结合使碳原子达到最外层8个电子的稳定结构,氢原子也达到2个电子的稳定结构。可用电子式表示为:



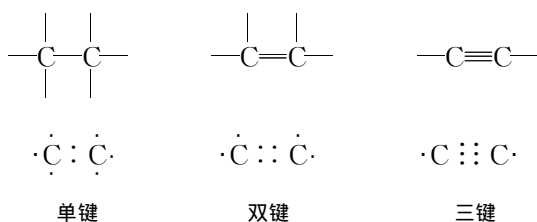
2个原子之间共用1对电子形成的共价键,通常用短横线“—”表示,有几个共价键就用几

条短横线表示。因此,甲烷也可用下式表示:



二、碳原子之间的结合方式

碳原子彼此之间也可以结合,而且彼此间的结合方式很多。碳原子之间的结合方式有:碳原子之间可以共价键相互连接成链状;也可以连成环状;还可以用1对、2对或3对电子结合,分别形成单键、双键或三键。



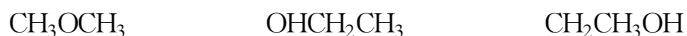
三、有机化合物结构的表示方法

由于有机化学中同分异构现象普遍存在,因此,我们用分子式不能准确表示某一种有机化合物,必须用构造式或结构简式来表示。构造式是表示有机化合物化学结构的式子,也叫结构式。例如:



分子式仅能表示分子中原子在数量上的关系,而构造式还能够表示出原子的排列顺序,结构简式是介于构造式和分子式之间的一种式子,它既能基本上表示出分子内原子的排列情况,又能很容易地看出原子的个数,有机化合物常用结构简式表示。

写结构简式时,我们必须注意各原子的排列顺序和结合方式,否则,常常会出现一些错误的写法,如将乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)错写成:



为了解释有机化合物的对映异构现象,1874年范托霍夫(Van't Hoff J H)提出了碳原子的

四面体概念。例如甲烷分子是一个正四面体,碳原子位于正四面体的中心,它的4个共价键从中心指向正四面体的4个顶点,并和氢原子连接,键角为 109.5° (图1-1)。

因此研究有机化合物分子,不仅要研究分子中原子的连接方式和顺序,而且还要研究分子的立体结构,我们将分子中原子间相互连接的方式和顺序称为构造。将分子中原子间相互连接的顺序及各原子(或基团)在空间的排列称为结构,即结构包括的内容较广泛,它包括构造、构型和构象。

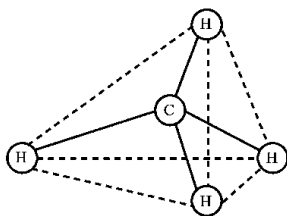


图1-1 甲烷的正四面体模型

第四节 共价键的本质和共价键的属性

一、共价键的本质

共用电子对学说对揭示共价键的本质起了重要作用,但它仍然没有揭示共价键的真正本质。无法解决有机化合物结构中的许多问题,1926年以后,量子力学的建立和发展,对共价键的本质有了进一步认识。

量子力学证明,电子同光子一样具有微粒性和波动性,电子的运动和我们常见的宏观物体运动的情况不同,并没有固定的轨道,只能描述它在核周围某一区域出现机会的大小,这种出现的机会,在数学上称为几率。由于电子高速运转,而且运动的空间是立体的,在核周围好像形成了带负电荷的云雾,称为电子云。电子在核外空间各处出现的几率大小是不同的,我们通常把原子核外空间出现几率最大的那个区域称为原子轨道。

有机化合物的共价键形成中常用 s 原子轨道和 p 原子轨道。 s 轨道呈球形,即 s 电子在各个方向出现的几率都相同。 p 轨道呈哑铃形, p 电子沿某一轴的方向上出现的几率最大,在其他方向上出现的几率小些。 p 轨道共有3个伸展方向。见图1-2。

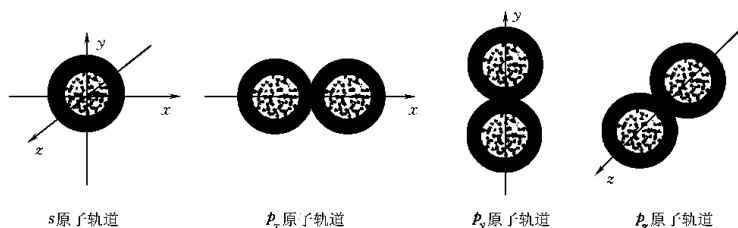


图1-2 s 、 p 原子轨道示意图

电子云和原子轨道的概念是讨论共价键本质的基础 ,其中最常用的是价键理论和分子轨道理论 ,本书只介绍价键理论。

价键理论认为原子相互接近时价键的形成可看作是电子配对的结果或原子轨道的重叠 ,两个原子如果都有未成对的电子 ,并且自旋方向相反 ,才能配对成键。

在形成共价键时 ,一个电子和另一个电子配对以后 ,就不能再和其他原子的电子配对了 ,这就是共价键的饱和性。

此外 ,共价键还具有方向性 ,成键电子的原子轨道相互重叠越多 ,则形成的共价键也越牢固 ,这叫作原子轨道的最大重叠原理。根据这个原理 ,共价键的形成将尽可能采用轨道最大重叠方向 ,现以氢原子 (H)、氯原子 (Cl) 结合成 HCl 分子为例予以说明 ,如图 1-3 所示。

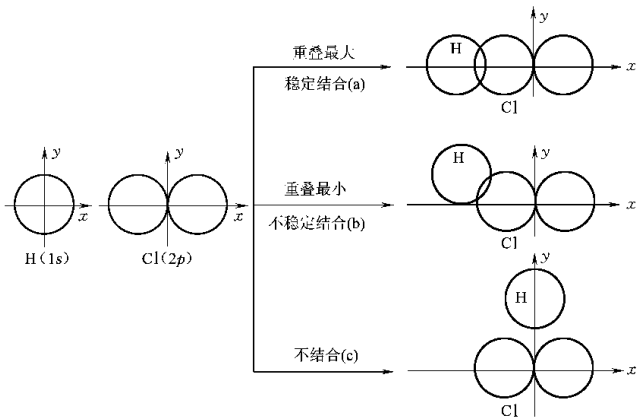


图 1-3 s 和 p 电子轨道的 3 种重叠情况示例

(a)H 沿 x 轴向 Cl 接近 ,重叠最大 ,形成稳定结合 (b)H 沿另一方向接近 Cl ,重叠较少 结合不稳定 (c)H 沿 y 轴向 Cl 接近 ,不能结合

二、共价键的属性

共价键的键长、键角、键能以及键的极性是共价键所表现出来的重要性质 ,它们对讨论有机分子性质的规律有重要的意义 ,现分别讨论如下。

1. 键长

成键两原子的核间距离称为键长。应用电子衍射、光谱等近代物理方法 ,可以测定各种键的键长。一些常见共价键的键长如表 1-1 所示。

表 1-1 一些共价键的键长

共 价 键	键长(nm)	共 价 键	键长(nm)
C—C	0.154	C=C	0.134
C—N	0.147	C≡C	0.120
C—O	0.143	C—H	0.1090
C—F	0.141	$\begin{array}{c} \\ -C-H \\ \end{array}$	0.110
C—Cl	0.177	$\begin{array}{c} \\ =C-H \end{array}$	0.1086
C—Br	0.191	≡C—H	0.1058
C—I	0.212		

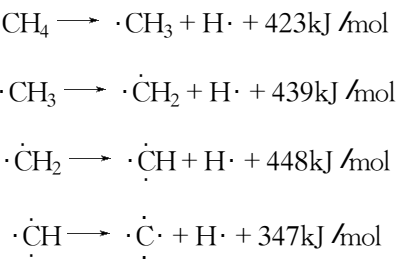
不同的共价键具有不同的键长 ,即使是同一类型的共价键 ,在不同化合物的分子中它的键长也可能稍有不同。

2. 键能

在共价键形成时 ,要放出一部分能量 ,使体系能量降低。反之 ,要使共价键断裂 ,则需吸收一部分能量。双原子分子的键能就是 1mol 双原子分子(气态)解离为原子(气态)时所吸收的能量。其单位为 kJ /mol。例如 ,实验测得 25℃ 时 ,1mol 氢分子(气态)解离为 H 原子时吸收的能量是 436.0kJ ,H—H 键的键能就是 436.0kJ /mol(25℃)。

反过来 ,25℃ 时 ,H 原子(气态)互相结合生成 1mol 氢分子(气态)时放出的能量也是 436.0kJ。

但是对于多原子分子 ,分子内包括多个共价键 ,每个共价键离解所需的能量是不同的。即使同一分子中的同一种共价键 ,其离解能也并不完全相同。例如 ,甲烷分子中有 4 个 C—H 键 ,它们的离解能分别为 :



这里所说的离解能 ,是指断裂分子中某一特定共价键所需的能量。我们通常将多原子分子中相同类型键的离解能的平均值 ,看作这种键的键能。例如甲烷中的 C—H 键的键能 ,是 4 个 C—H 键离解能的平均值 ,为 414kJ /mol。有机化合物中一些常见共价键的键能如表 1-2 所示。