

普通高中课程标准实验教科书

化学

选修 5

有机化学基础

教师教学用书

人民教育出版社 课程教材研究所
化学课程教材研究中心 编著

人民教育出版社

图书在版编目(CIP)数据

普通高中课程标准实验教科书化学选修5 有机化学基础教师教学用书/人民教育出版社,课程教材研究所化学课程教材研究开发中心编著.—2版.—北京:人民教育出版社,2007.2(2019.7重印)

ISBN 978-7-107-18496-3

I. ①普… II. ①人… ②课… III. ①中学化学课—高中—教学参考资料 IV. ①G633.83

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第034167号

普通高中课程标准实验教科书 化学 选修 5 有机化学基础 教师教学用书

出版发行 人民教育出版社

(北京市海淀区中关村南大街17号院1号楼 邮编:100081)

网 址 <http://www.pep.com.cn>

经 销 全国新华书店

印 刷 北京天宇星印刷厂

版 次 2007年2月第2版

印 次 2019年7月第26次印刷

开 本 890毫米×1240毫米 1/16

印 张 9.25

字 数 210千字

定 价 19.50元

版权所有·未经许可不得采用任何方式擅自复制或本产品任何部分·违者必究
如发现内容质量问题、印装质量问题,请与本社联系。电话:400-810-5788

说 明

本书根据教育部制订的《普通高中化学课程标准（实验）》和人民教育出版社、课程教材研究所化学课程教材研究开发中心编著的《普通高中课程标准实验教科书 有机化学基础（选修5）》的内容和要求编写的，供使用该书的高中化学教师教学时参考。

全书按教科书的章节顺序编排，每章包括本章说明、教学建议和教学资源三个部分。

本章说明是按章编写的，包括教学目标、内容分析和课时建议。教学目标指出本章在知识与技能、过程与方法、情感态度与价值观等方面所要达到的目标要求；内容分析从地位和功能、内容的选择与呈现以及内容结构等方面对全章内容做出分析；课时建议则是建议本章的教学课时。

教学建议是分节编写的，包括教学设计、活动建议、问题交流和习题参考答案。教学设计对各节的内容特点、重点和难点等作了较详细的分析，并提供了一些教学方案供参考。活动建议是对“科学探究”“实验”等学生活动提出具体的指导和建议。问题交流是对“学与问”“思考与交流”等栏目所涉及的有关问题给予解答或提示。习题参考答案则是对各节后的习题和每章的复习题给予解答或提示。

教学资源是按章编写的，主要编入一些与本章内容有关的教学资料、疑难问题解答，以及联系实际、新的科技信息和化学史等内容，以帮助教师更好地理解教科书，并在教学时参考。

由于时间仓促，本书的内容难免有不妥之处，希望广大教师和教学研究人员提出意见和建议，以便修订改进。

本书编写者：杜宝山、王磊、李俊、孙京、刘斌、姚驰、丁激扬（按编写顺序）

本书审定者：李文鼎、王晶

责任编辑：李俊

责任绘图：李宏庆、张傲冰

人民教育出版社 课程教材研究所
化学课程教材研究开发中心

2005年1月

目 录



目 录

第一章 认识有机化合物	1
本章说明	1
教学建议	3
第一节 有机化合物的分类	3
第二节 有机化合物的结构特点	4
第三节 有机化合物的命名	6
第四节 研究有机化合物的一般步骤和方法	7
教学资源	10
第二章 烃和卤代烃	26
本章说明	26
教学建议	28
第一节 脂肪烃	28
第二节 芳香烃	33
第三节 卤代烃	38
教学资源	41
第三章 烃的含氧衍生物	53
本章说明	53
教学建议	55
第一节 醇 酚	55
第二节 醛	60
第三节 羧酸 酯	63
第四节 有机合成	68
教学资源	73
第四章 生命中的基础有机化学物质	84
本章说明	84
教学建议	86
第一节 油脂	86
第二节 糖类	89
第三节 蛋白质和核酸	93

第五章 进入合成有机高分子化合物的时代	109
本章说明	109
教学建议	111
第一节 合成高分子化合物的基本方法	111
第二节 应用广泛的高分子材料	115
第三节 功能高分子材料	121
教学资源	125



第一章 认识有机化合物

本章说明

一、教学目标

1. 认识常见的官能团；了解有机化合物的分类方法，并体会科学分类法在认识事物和科学研究中的作用。
2. 进一步认识有机化合物的成键特点；通过有机化合物常见的同分异构现象（碳链异构、位置异构、官能团异构）的学习，体会物质结构的多样性决定物质性质的多样性。
3. 初步学会应用系统命名法命名简单的烃类化合物（烷、烯、炔和苯的同系物）。
4. 初步了解研究有机化合物的一般步骤；初步学会分离、提纯有机物的常规方法（蒸馏法与重结晶法）。知道现代物理方法在测定有机物的元素组成、相对分子质量和分子结构中的重要作用。感受现代物理学及计算机技术对有机化学发展的推动作用，体验严谨、求实的有机化合物研究过程。

二、内容分析

1. 地位与功能

本章是在学生已具备了有机化学初步知识的基础上，概括、小结有机化合物的分类、同分异构现象与命名方法。进而，让学生初步了解研究有机化合物的步骤和方法，从中体验研究或生产有机化合物（药物、试剂、染料、食品添加剂等）的过程。

有机化合物的分类、结构特点和命名是学生学习后续章节的基础；研究有机化合物的一般步骤和方法可以对学生以后的探究性学习活动奠定一定的基础。

2. 内容的选择与呈现

在学习了甲烷、乙烯、苯、乙醇、乙酸等典型有机化合物代表物的结构与性质的基础上，本章一开始便引出官能团的概念，介绍有机化合物的分类方法。在分类表中增加了卤代烃、酚、醚、醛、酮、酯等各类有机化合物的官能团及其代表物。其中，酮类化合物是课程标准不要求的内容，将其列入表中是为了在后续课程中理解酮糖——果糖的结构特点。

有机化合物的同分异构现象与碳原子的成键特点和成键方式有关。本章学习碳链异构、位置异构及官能团异构。从复习烷烃的碳链异构开始，延伸出烯烃的碳链异构和官能团（双键）的位置异构，并以乙醇和二甲醚为例说明官能团异构的涵义。由此揭示出：同分异构现象是由于组成有机化合物分子中的原子具有不同的结合顺序和结合方式产生的，这也是有机化合物数量庞大的原因之一。除此之外的其他同分异构现象，如顺反异构、对映异构将分别在后续章节中介绍。

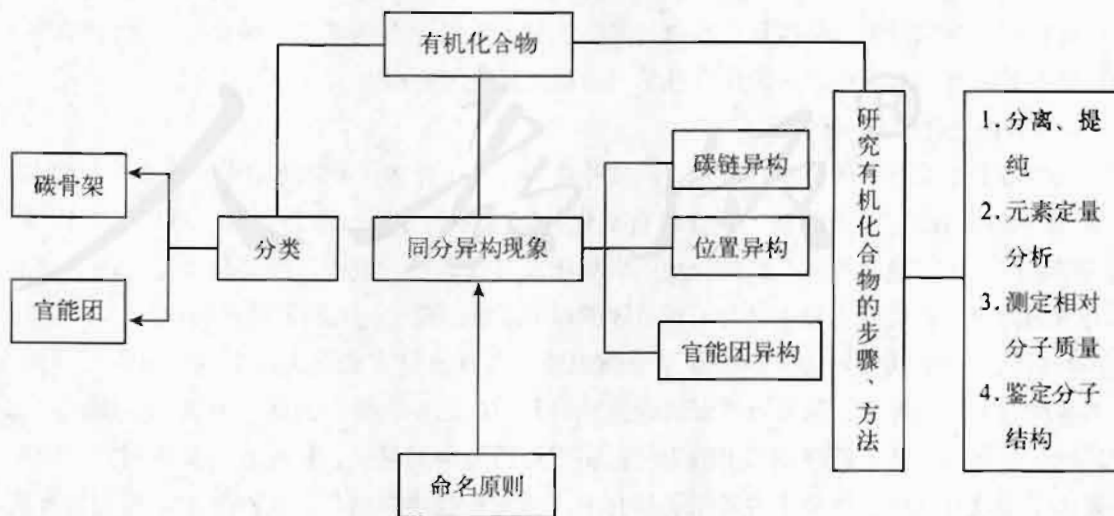
数目庞大的有机化合物，需要有专有的名称与之一一对应。所以，有机化合物的命名原

则是学习、交流和研究有机化学必备的工具。通过本章的学习，应掌握有机化合物的习惯命名法（即普通命名法）与系统命名法。学会应用命名原则命名简单的烃类化合物——烷烃、烯烃、炔烃与芳香烃等，并了解烃类化合物的命名是有机化合物命名的基础。

至今，从天然产物中发现及人工合成的有机化合物已逾几千万种，而新的化合物仍在不断地发现与合成。这些新化合物发现或合成，及分子结构的确定需要经过一定的步骤和方法。研究一个有机化合物，不论这个有机化合物是天然存在的，还是人工合成的，第一步就是通过分离、提纯，得到纯净的有机化合物。分离、提纯有机化合物是正确测定其元素组成和结构的基础，是进行现代物理方法测试前必须要做好的准备工作。随着科学技术的进步与发展，分离、提纯的方法也逐渐增多。我们仅介绍最常用的基本方法——蒸馏法和重结晶法，并初步学会这两个最基本的实验操作。蒸馏可用于液体有机化合物的提纯；重结晶可用于固体物质的提纯。色谱法既适用于液体有机化合物，也适用于可溶性固体有机化合物的分离提纯，按课程标准此法不作要求，仅作为知识扩展，供学生课外活动参考。研究有机化合物的第二步是将分离后得到的纯净有机化合物，利用元素分析仪进行元素组成的定量分析。了解燃烧分析法的基本原理，即通过定量测定有机化合物氧化分解的 CO_2 、 H_2O 等小分子的无机化合物，给出该未知有机物组成元素的质量分数，求出组成该分子的各元素原子的整数比——即实验式。第三步是测定未知物的相对分子质量，给出分子式。测定相对分子质量的方法也有很多，但目前被广泛采用的、最准确、迅速的微量方法是质谱法。第四步是在测定了分子的实验式和相对分子质量，确定了其分子的组成以后，通过红外光谱与核磁共振氢谱鉴定有机化合物的结构。按课程标准的要求，使学生粗浅了解由红外光谱与核磁共振氢谱谱图能获得哪些结构信息即可，避免谱学原理和名词术语对学生的困扰。

关于章图和节背景图的说明：①本章章图由一幅主图和三幅小图组成，主图为有机化合物的球棍模型；三幅小图分别是：塑料键盘、光盘等，药物胶囊及药物分子模型，以及蔬菜、食用油等常见有机化合物。②节背景图为卷心菜。

3. 内容结构



三、课时建议

第一节	有机化合物的分类	1 课时
第二节	有机化合物的结构特点	1 课时



第三节	有机化合物的命名	1 课时
第四节	研究有机化合物的一般步骤和方法	2 课时
复习与机动		2 课时

教学建议

第一节 有机化合物的分类

一、教学设计

学生已经学习了甲烷、乙烯、苯、乙醇、乙酸、糖类、油脂、蛋白质等典型的有机化合物，了解了它们的主要性质以及在人们生活、化工生产中的作用；重点学习了取代反应、加成反应的反应特点；初步了解了有机化合物分子结构对其性质的影响，认识了一些有机物对于人类日常生活、身体健康的重要性，初步形成了对有机化学的学习兴趣。

在此基础上，本节教学设计主要是从学生已有的知识水平出发，学习有机化合物的分类方法。有机化合物有两种分类方法，一种是根据有机物分子中碳原子的连接方式（碳骨架）分类，另一种则是按照决定有机物分子化学性质的特殊原子或原子团（官能团）分类。通过分类方法的学习，认识分类思想在有机化合物研究中的重要意义。

教学重点：了解有机化合物的分类方法，认识一些重要的官能团。

教学难点：分类思想在科学研究中的重要意义。

教学方案参考

【方案 I】情景创设，类比推理

通过教师的启发，引出生活中常见的分类方法，引导学生认识有机化合物分类的必要性。例如，生物学的树状分类图，表明生物间的区别和联系；计算机资源管理器中分类整理各种不同的文件，保证计算机的正常运行；医院按人体发病的器官或部位，分科室医治病人……让学生体会分类思想对保证人类社会正常运转、人们有条不紊地生活具有重大意义。从而引出要想研究 2 000 多万种有机化合物，必须对有机化合物分门别类才能有效地对其进行研究，才能使研究有机物简约化，触类旁通，达到事半功倍的效果，使有机化学学科得以迅速地发展。

利用投影、动画、多媒体等教学手段，演示多种重要的有机化合物的结构简式或分子模型，让学生了解有机化合物结构的相似性。

【方案 II】小组合作学习

教师给出一定数量的、学生比较熟悉或不熟悉的简单有机化合物的结构简式（烃及烃的衍生物），表示出数以万计的有机物，研究起来是相当困难的。为使研究工作顺利进行，必须对有机物进行分类。让学生熟悉典型的有机物分子，以及典型官能团的结构。也可以利用球棍模型，让学生以小组为活动单位，动手插接、组装有机物分子模型，并将组装好的有机物分子模型，按不同的结构特点进行分类。

引导学生依据有机物分子中碳原子的数目、连接方式(成链或成环),以及决定有机物分子化学性质的官能团的不同,提出有机物分类的几种可行的方法,进行充分讨论。并在小组之间进行交流与评价,指出各种分类方法的特点,讲清自己的分类依据,结合学生的多种形式的分类(按碳的骨架分类、按官能团分类,按碳原子数,按环状或链状,按成环的原子数……)。通过比较、评价,分析何种分类方法更能体现有机物的结构与性质相似的关系,从而归纳出常见的两种分类的方法。应用分类方法对有机物进行分类练习,反思怎样进行分类能更好地体现出有机化合物结构与性质的关系。

【方案Ⅲ】上网,自主、互动学习

教师利用信息技术与化学教学整合的手段,在学校的校园网上,为学生设计提供可以自主学习的网页。学生在教师布置的自主学习任务的指导下,明确要完成的任务,并根据自己的实际情况,打开网页浏览各种有机化合物分类方法,并完成对网页中提供的有机物进行分类的任务,同时可以给学有余力的学生提供更多的阅读资源。最终通过人机对话、师生互动、生生互动等多种形式,交流有机物分类的心得。

二、问题交流

【学与问】

按官能团的不同可以对有机物进行分类,并指出有机物的结构可以有多种形式表达——结构式、结构简式等,注意分析在学习有机物分类时往往做出的错误判断。教师在教学中应注意展示一种官能团的多种书写形式,帮助学生灵活地找出有机物分子中原子之间的连接顺序与连接特点,确认有机物分子中官能团类别,也为学习有机物的结构特点和命名作好知识和能力的准备。

三、习题参考答案

1. A、D 2. D 3. (1) 烯烃 (2) 炔烃 (3) 酚类 (4) 醛类 (5) 酯类 (6) 卤代烃

第二节 有机化合物的结构特点

一、教学设计

学生已经了解了有机化合物的概貌,对甲烷、乙烯、苯、乙醇、乙酸等典型有机物的结构特点也有所认识,知道了有机物分子中碳原子呈四价,碳原子既可以与其他原子形成共价键,又可以相互成键;碳原子之间可以形成碳碳单键、碳碳双键、碳碳三键等;有机物可以形成链状分子,也可以形成环状分子。学生也了解了同系物和同分异构体的概念。

在此基础上介绍有机物的结构特点,要从学生熟悉的几种有机物的主要类别、官能团、代表物中,深化碳原子的成键特点和碳原子之间的结合方式。复习甲烷、乙烯、苯、乙醇、乙酸的结构特点,加深对饱和烃、不饱和烃、烷烃、烯烃等概念的理解。从而进一步认识有机物的成键特点,认识同分异构现象——碳链异构、位置异构、官能团异构,为下一步学习“系统命名法”做准备。

教学重点:有机物的成键特点,同分异构现象。

教学难点:正确写出有机物的同分异构体。



教学方案参考

【方案 I】小组合作学习

学生分小组依据碳价四面体理论,运用球棍模型制作有机化合物分子的结构。由两个碳原子开始逐渐递增,当尝试含四个碳原子有机化合物时,会遇到第四个碳原子连接在哪个碳原子上的问题。从 C_4H_{10} 存在着两种不同的空间结构中,理解同分异构现象,认识 C_4H_{10} 的两种同分异构体。通过练习制作 C_5H_{12} 的分子结构模型,进一步巩固同分异构体的概念。并在制作过程中小组内讨论书写同分异构体方法,重点讨论如何避免同分异构体的“重写”和“漏写”问题。由小组代表汇报本小组的讨论结果,并进行小组间的互相质疑、补充、完善,最终研究出大家认同的书写同分异构体的方法。在此基础上进一步练习书写 C_6H_{14} 的同分异构体。

引导学生用球棍模型制作 C_3H_8 、 C_4H_{10} 、 C_2H_6O 的分子模型,找出这些有机物的同分异构体。强化书写同分异构体时,应考虑三种异构形式——碳链异构、官能团位置异构、官能团异构,在书写练习中掌握书写同分异构体的方法。

【方案 II】上网,自主、互动学习

教师利用信息技术与化学教学整合的手段,在学校的校园网上,为学生设计、提供可以进行自主学习活动的网页。在教师指导下,明确自主学习的任务。确认网页中提供的有机化合物分子,哪些属于同分异构体?哪些属于同一种有机化合物?哪些属于同系物?从而认识有机物存在同分异构现象,领会有机物数目繁多的原因。学生可以通过网页进行无纸化练习,可以用鼠标拖动取代基,尝试取代基与主碳链上碳原子几种连接方式,在练习中进一步体会“减碳法”书写同分异构体的基本思路和方法。最终,学生通过在网上点击的形式完成任务,并将学生学习及练习情况反馈至网络中心存储,教师利用反馈信息及时对学生的情况进行客观的评价。

二、问题交流

【思考与交流】

书写 C_5H_{12} 的三种同分异构体,复习有关同分异构现象和同分异构体的知识。教师应引导学生巩固同分异构体的书写规律,强调碳链异构体的书写方法,即先写出直链烃,然后应用“减碳法”,从主碳链的末端减一个碳原子,减去的碳原子作为甲基支链,尝试着连接在除端碳原子外的主链的每一个碳原子上,用排除法将重复出现的结构式删除;再减少主链两个碳原子,分别以两个甲基、一个乙基作为支链连接在除端碳原子外的主链碳原子上……体现出思考问题的有序和严密性,避免学生书写同分异构体时,出现“漏写”或“重写”的错误。

【学与问】

在练习书写己烷 C_6H_{14} 的 5 种同分异构体的结构简式时,由于己烷是饱和烃,因此书写时只考虑碳链异构。可以视学生的实际情况,继续练习书写丁基 ($-C_4H_9$) 的同分异构体。而在学生写出 C_3H_6 的同分异构体时, C_3H_6 属于不饱和烃,首先引导学生判断是否存在碳链异构,其次思考是否存在官能团的位置异构,最后再考虑丙烯还存在着类别异构,即环丙烷的可能。

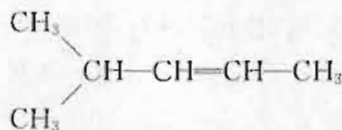
教师将解决问题的重点放在书写同分异构体时的思维有序性上。必要时,可根据学生的

实际情况,书写 C_4H_8 的同分异构体,进一步掌握书写规律,体会思维有序性对书写同分异构体的影响。

三、习题参考答案

1. 4 4 共价 单键 双键 三键 2. 3 3. B 4. $C(CH_3)_4$

5. $CH_3CH=CH_2$



第三节 有机化合物的命名

一、教学设计

学生已经学习了有机物的分类、结构特点,以及同分异构体的书写,知道有机物由于碳原子的成键特点与连接方式不同,有机物分子中普遍存在着同分异构现象。

通过本节的学习,学生能初步应用有机化合物系统命名法,命名简单的烃类化合物——烷、烯、炔和苯的同系物。

教学重点:有机物的系统命名法。

教学难点:系统命名法的几个原则(选主链、碳编号、写支链或取代基名称等)。

教学设计参考

【方案 I】创设情景,引入新课

情景一:13 亿中国人的姓名中出现重名现象时有发生,有时会给生活和工作带来不便。而电子邮箱中的用户名绝不能出现重名,可以使用十几位字母和数字,防止出现重名。

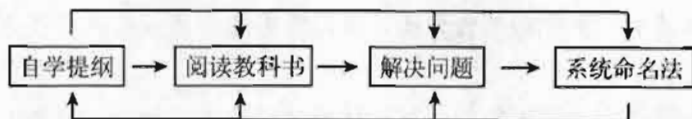
情景二:从有机物 C_5H_{12} 或 C_6H_{14} 的同分异构体中,名称用正、异、新的习惯命名法是远远不够的,迫切需要一种更完善、更科学的命名方法。

【方案 II】指导自学

自学提纲参考:

1. 在有机物戊烷 C_5H_{12} 、戊烯 C_5H_{10} 的同分异构体中,有几种共价键?
2. 什么叫“直链”?什么是“主链”?什么是“支链”?
3. 在烷烃中怎样选择“主链”?怎样确定“支链”的位置、种类和数目?
4. 写出戊烷 C_5H_{12} 的同分异构体,并分别进行命名。
5. 在烯烃中怎样选择“主链”,怎样确定“支链”的位置、种类和数目?
6. 写出 C_5H_{10} 的同分异构体,并分别进行命名。
7. 写出 C_4H_8 的同分异构体,并分别进行命名。
8. 写出乙苯的同分异构体与名称。

学生参照自学提纲,自己阅读教科书相关的内容,逐一地解决提纲中的问题,初步掌握系统命名法。学习过程大致如图所示:





在学习中,学生可以借助教师提供的多媒体动画、电脑图片、有机物分子模型、列举有机物结构式的图表等多种形式,练习烷、烯、炔和苯的同系物等同分异构体书写和命名,初步学会有机物的系统命名法。

二、问题交流

【学与问 1】

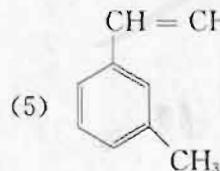
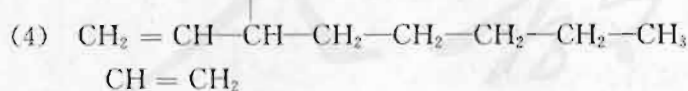
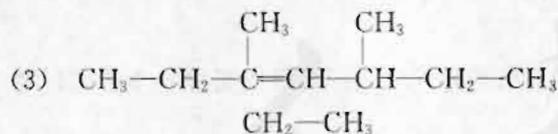
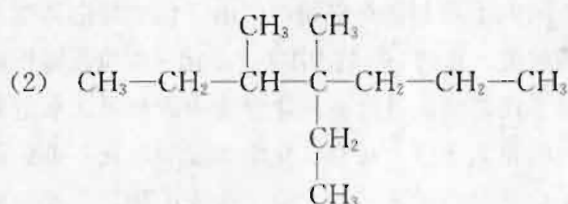
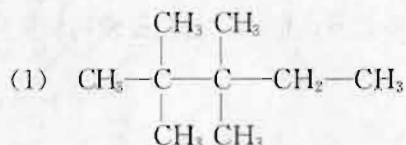
烷烃同分异构体的数目随着组成烷烃的碳原子数目的增多而迅速增大,并且烃基数目也会增多。引导学生书写丙烷 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 分子失去一个氢原子后形成的两种不同烃基的结构简式,同时引导学生体会碳原子数目越多,结构越复杂,同分异构体数目也越多,让学生体会习惯命名法在应用中的局限性,激发学习系统命名法的热情。

【学与问 2】

应用系统命名法命名新戊烷时,要注意系统命名法的原则,即选主链,给主链碳原子编号,定支链或取代基的位序、种类、个数。考虑学生的接受能力,可以拓展练习书写 C_6H_{14} 、 C_6H_{12} 的同分异构体,并采用系统命名法逐一命名,既做了同分异构体的书写练习,又加深了对系统命名法的理解和应用。

三、习题参考答案

1. B 2. (1) 3,3,4-三甲基己烷 (2) 3-乙基-1-戊烯 (3) 1,3,5-三甲苯
3.



第四节 研究有机化合物的一般步骤和方法

一、教学设计

本节通过解决实际问题的形式,让学生初步了解怎样研究有机化合物,应该采取什么步

骤和常用方法等，从中体验研究一个有机化合物（药物、试剂、染料、食品添加剂等）的过程和科学方法。

由于中学的教学条件所限，对现代物理方法只要求初步概略地了解，不涉及过多的名词术语，通过多种教学媒体了解质谱、红外光谱、核磁共振氢谱的用途。

教学重点：有机物的分离和提纯的一般方法，鉴定有机化合物结构的一般过程与方法；对学生的科学方法教育，提高学生的科学素养。

教学难点：鉴定有机化合物结构的物理方法的介绍。

教学方案参考

【方案Ⅰ】归纳概括，实验操作

1. 研究有机化合物的一般步骤和方法

- (1) 分离、提纯（蒸馏、重结晶、升华、色谱分离）；
- (2) 元素分析（元素定性分析、元素定量分析）——确定实验式；
- (3) 相对分子质量的测定（质谱法）——确定分子式；
- (4) 分子结构的鉴定（化学法、物理法）。

2. 有机物的分离、提纯实验

组织学生完成或演示【实验 1-1】和【实验 1-2】。

物质的提纯的基本原理是利用被提纯物质与杂质的物理性质的差异，选择适当的实验手段将杂质除去。去除杂质时要求在操作过程中不能引进新杂质，也不能与被提纯物质发生化学反应。

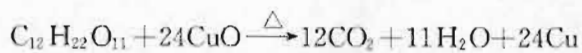
【方案Ⅱ】情景创设，实验探究

从公元八世纪起，人们就已开始使用不同的手段制备有机物，但由于化学理论和技术条件的限制，其元素组成及结构长期没有得到解决。直到 19 世纪中叶，李比希在拉瓦锡推翻了燃素学说，在建立燃烧理论的基础上，提出了用燃烧法进行有机化合物中碳和氢元素定量分析的方法。准确的碳氢分析是有机化学史上的重大事件，对有机化学的发展起着不可估量的作用。随后，物理科学技术的发展，推动了化学分析的进步，才有了今天的快速、准确的元素分析仪和各种波谱方法。

定性检测物质的元素组成是化学研究中常见的问题之一，如何用实验的方法探讨物质的元素组成？

实验探究：葡萄糖分子中碳、氢元素的检验

原理：碳、氢两元素通常采取将有机物氧化分解，使碳氧化生成二氧化碳，使氢氧化生成水的方法而检出。例如：



实验：取干燥的试样——蔗糖 0.2 g 和干燥氧化铜粉末 1 g，在研钵中混匀，装入干燥的硬质试管中。如图 1-1 所示，试管口稍微向下倾斜，导气管插入盛有饱和石灰水的试管中。用酒精灯加热试样，观察现象。

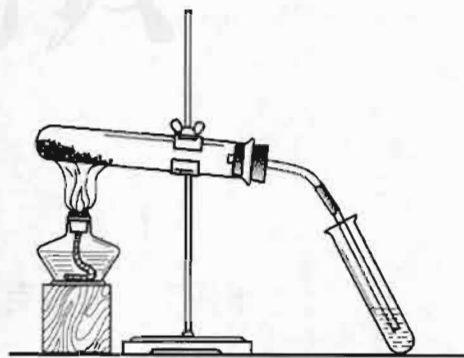


图 1-1 碳和氢的鉴定



结论：若导出气体使石灰水变浑浊，说明有二氧化碳生成，表明试样中有碳元素；试管口壁出现水滴（让学生思考：如何证明其为水滴？），则表明试样中有氢元素。

【方案Ⅲ】参观学习，交流提高

根据学校的条件，可以组织学生到有条件的大学或科研单位的化学实验室参观，或派遣学生实验小组将参观过程录制后回来观看。主要参观内容为质谱、红外光谱、核磁共振谱仪器及其实验操作过程。

参观或观看实验录像后，学生分小组交流心得。

二、活动建议

【实验 1-1】含有杂质的工业乙醇的蒸馏

1. 工业乙醇可以从化工原料商店或有关工厂购买，但由于来源不同，品质上会有差异。

2. 蒸馏装置及蒸馏操作请参考有关“有机化学实验”书，此处简单说明如下：

(1) 安装蒸馏仪器时要注意先从蒸馏烧瓶装起，根据加热器的高低确定蒸馏瓶的位置。然后，再接水冷凝管、尾接管、接受容器（锥形瓶），即“先上后下”“先头后尾”；拆卸蒸馏装置时顺序相反，即“先尾后头”。

(2) 若是非磨口仪器，要注意温度计插入蒸馏烧瓶的位置、蒸馏烧瓶接入水冷凝器的位置等。

(3) 蒸馏烧瓶装入工业乙醇的量以 $1/2$ 容积为宜，不能超过 $2/3$ 。不要忘记在蒸馏前加入沸石。如忘记加入沸石应停止加热，并冷却至室温后再加入沸石，千万不可在热的溶液中加入沸石，以免发生暴沸引起事故。

(4) 乙醇易燃，实验中应注意安全。如用酒精灯、煤气灯等有明火的加热设备时，需垫石棉网加热，千万不可直接加热蒸馏烧瓶！

(5) 学生做蒸馏实验，必须在教师指导下进行实验。

【实验 1-2】苯甲酸的重结晶

1. 粗苯甲酸可到化工原料商店或有关工厂购买，也可人为地在苯甲酸中适当加入少量砂子或泥土。

2. 结晶苯甲酸的滤出应采用抽滤装置，没有抽滤装置可以玻璃漏斗代替。滤出的纯净苯甲酸由教师统一收集处理。

【实践活动】

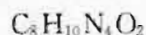
除“用粉笔分离菠菜叶中的色素”外，还可参考教学资源中提供的补充实践活动中的其他实验。

三、问题交流

【学与问 1】

温度过低，杂质的溶解度也会降低，部分杂质也会析出，达不到提纯苯甲酸的目的；温度极低时，溶剂（水）也会结晶，给实验操作带来麻烦。

【学与问 2】



四、习题参考答案

1. 重结晶 (1) 杂质在此溶剂中不溶解或溶解度较大，易除去 (2) 被提纯的有机物

在此溶剂中的溶解度,受温度的影响较大 蒸馏 30℃左右



部分复习题参考答案

4. (1) 2,3,4,5-四甲基己烷 (2) 2-甲基-1-丁烯
(3) 1,4-二乙苯或对二乙苯 (4) 2,2,5,5-四甲基庚烷
5. (1) 20 30 1 (2) 5.6%

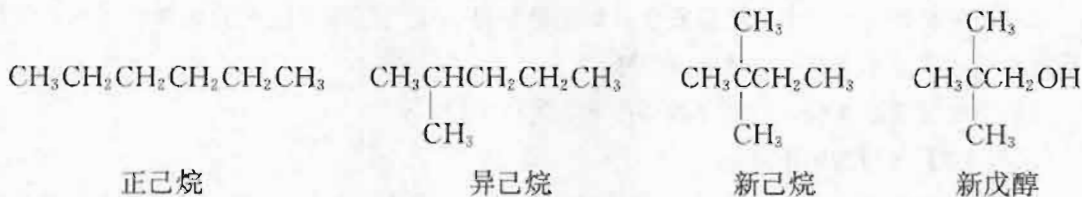
教学资源

1. 有机化合物的命名法

有机化合物命名有俗名、习惯命名法(又称普通命名法)和系统命名法,其中系统命名法最为通用,最为重要。

(1) 俗名 根据有机化合物的来源、存在与性质而得到的名称。例如,甲烷又称坑气、沼气;甲醇又称木醇等。

(2) 普通命名法 用天干即甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸表示碳原子数在10以内的简单有机化合物,碳原子数在10以上的用汉字数字表示,如十一、十二、十三……异构体以“正”“异”“新”等词区分。如:



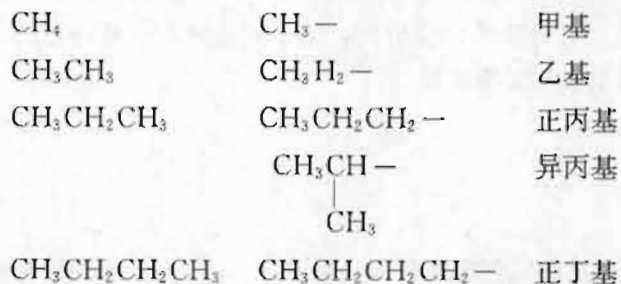
直链烷烃或其直链烷烃的衍生物用“正”字表示,如“正己烷”“正戊醇”等。

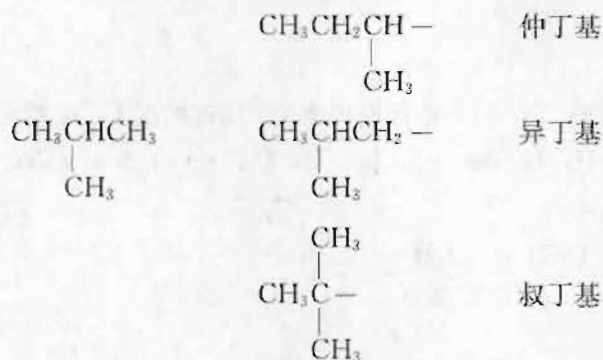
在烃的碳链末端带有甲基支链的用“异”字表示,如“异己烷”“异丁烯”等。

限于含有五、六个碳原子的烷烃或其衍生物中,具有季碳原子(即连接四个烃基的碳原子)的用“新”字表示,如“新己烷”“新戊醇”等。

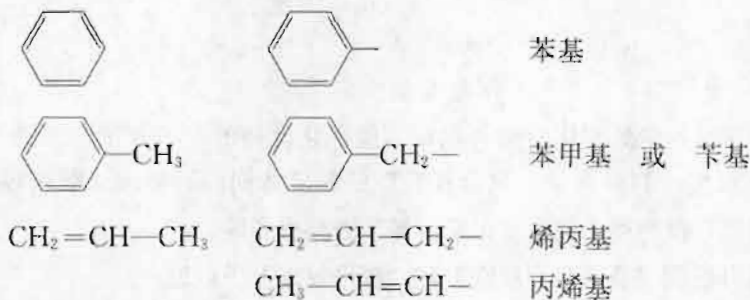
上述习惯命名法仅适用于结构简单的有机化合物,结构复杂的有机化合物需用系统命名法。在介绍系统命名法之前,先熟悉基的命名。

(3) 基名 一个化合物失去一个一价原子或原子团,余下的部分称为“基”。如烷烃(RH)失去一个氢原子即得到烷基(R—),常见的烷基有:





此外, 还有一些常见的烃基:

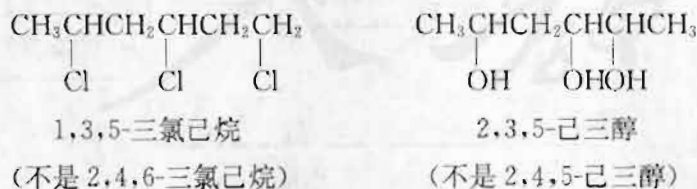


(4) 系统命名法

随着有机化合物数目的增多, 有必要制定一个公认的命名法。1892 年在日内瓦召开了国际化学会议, 制定了日内瓦命名法。后由国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 作了几次修订, 并于 1979 年公布了《有机化学命名法》。中国化学会根据我国文字特点, 于 1960 年制定了《有机化学物质的系统命名原则》, 1980 年又根据 IUPAC 命名法作了增补、修订, 公布了《有机化学命名原则》。

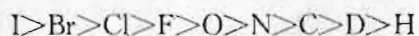
本章第三节就是根据我国《有机化学命名原则》, 介绍了烷烃的命名法, 也介绍了烯、炔的命名法。其他官能团化合物命名的基本方法可分为以下四步:

- ① 选取含官能团的最长碳链为主链;
- ② 从靠近官能团的一端开始给主链碳原子编号, 得出主链上支链或取代基的位次号。编号要遵循“最低系列原则”, 即从不同方向给碳链编号时, 得到不同的编号系列, 比较各系列的位次, 最先遇到最小位次者, 为最低系列。例如:



- ③ 确定支链或取代基列出顺序。当主链上有多个不同的支链或取代基时, 应先按“顺序规则”排列支链或取代基的优先次序, 命名时“较优”基团后列出。“顺序规则”要点如下:

a. 比较主链碳原子上所连各支链、取代基的第一个原子的原子序数的大小 (同位素按相对原子质量的大小), 原子序数较大者为“较优”基团。例如:



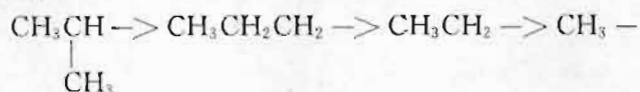
b. 第一个原子相同时, 则比较与第一个原子相连的原子的原子序数, 以此类推直到比较

出大小。例如：

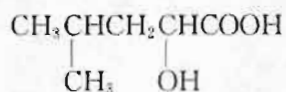


这两个基团的第一个原子相同（均为C原子），则比较C原子上所连的原子，分别是Br，H，H（按原子序数由大到小排列）与H，H，H，因为Br>H，所以 $-\text{CH}_2\text{Br} > -\text{CH}_3$ 。

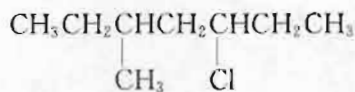
同样道理，下列烷基的较优顺序为：



④ 写出化合物的全称。例如：



4-甲基-2-羟基戊酸



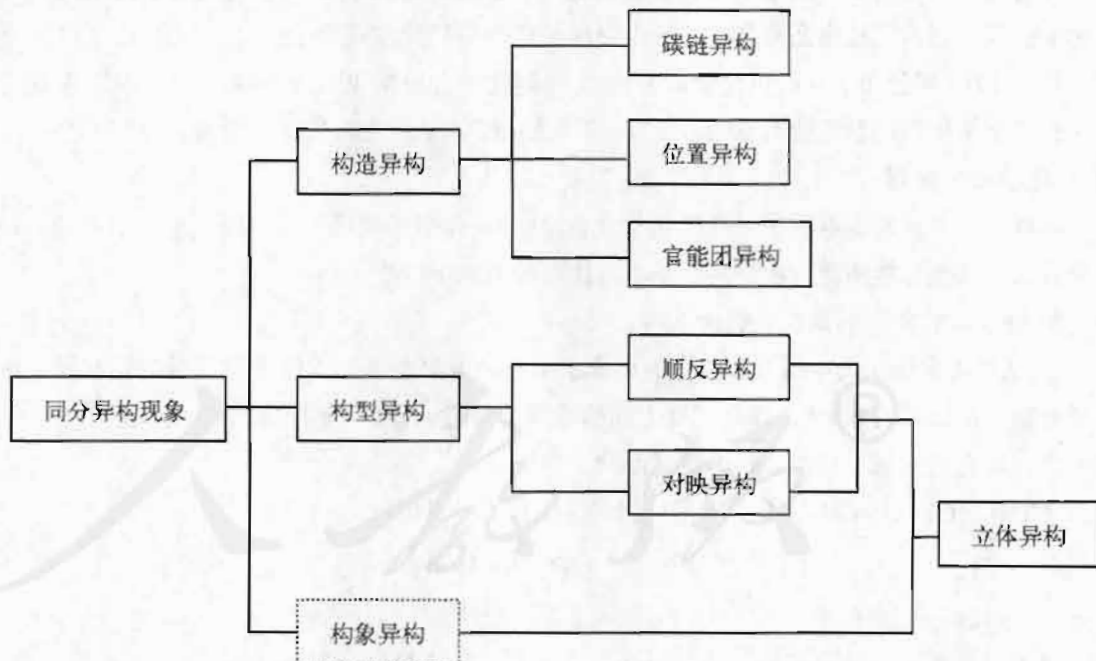
3-甲基-5-氯庚烷

在教科书中仅要求学生掌握简单烃类化合物与简单官能团化合物的命名方法，支链、取代基在化合物命名时，仅要求按“简单在前，复杂在后”的顺序排列，不要求“顺序规则”的内容。这里介绍“顺序规则”仅为便于理解“由简到繁”的列出顺序。

如果在教学中遇到问题可根据“最低系列原则”和“顺序规则”予以处理。

2. 有机化合物的同分异构现象

有机化合物有着非常丰富的同分异构现象，概括如下：



有机化合物的分子结构包括三个层次，即构造、构型、构象。

构造是指有机物分子中各原子或原子团之间的结合顺序或排列顺序；

构型是指有机物分子中的各个原子或原子团在空间的排列方式；

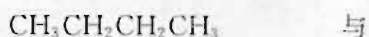
构象是指在有机物分子中，由于围绕单键旋转而产生的原子或原子团在空间的不同排列形象。

(1) 构造异构 构造异构就是指那些具有相同的分子式，而分子中的原子或原子团相互

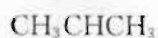


结合的顺序不同而产生的异构现象。构造异构主要有碳链异构、位置异构与官能团异构。

① 碳链异构 由于碳链骨架不同而产生的异构现象。例如：

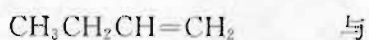


与



正丁烷

异丁烷

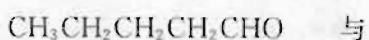


与



1-丁烯

2-甲基丙烯



与

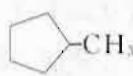


戊醛

3-甲基丁醛



与



环己烷

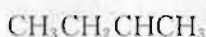
甲基环戊烷

② 位置异构 由于取代基或官能团在碳链或碳环上的位置不同而产生的异构现象。

例如：

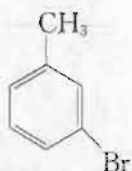
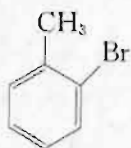


与



1-丁醇

2-丁醇



邻溴甲苯
或 2-溴甲苯

间溴甲苯
或 3-溴甲苯

对溴甲苯
或 4-溴甲苯

③ 官能团异构 具有相同的分子组成，由于官能团不同而产生的异构现象，例如：

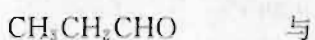


与

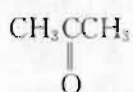


1-丁炔

1,3-丁二烯

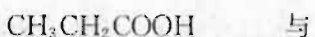


与

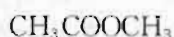


丙醛

丙酮



与



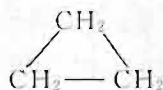
丙酸

乙酸甲酯

具有相同分子式的烯烃与环烷烃之间也存在异构现象：



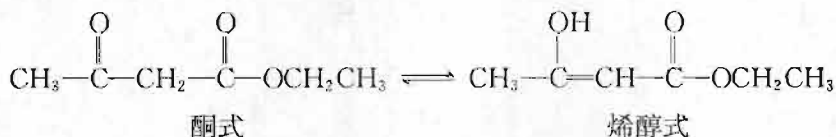
与



丙烯

环丙烷

此外,还有一种可以互相转变的特殊的官能团异构即互变异构现象,例如乙酰乙酸乙酯存在着酮式与烯醇式两种互变异构体的平衡体系:



(2) 构型异构 构型异构是指分子中的原子或原子团在空间的排列方式不同而产生的异构现象,有顺反异构和对映异构两类,将分别在第二章与第四章教学资源中介绍。

3. 鉴定有机物分子结构的物理方法

有机化学研究的一项重要工作就是确定有机化合物的分子结构。确定分子结构有化学方法与物理方法,化学方法是利用有机物官能团的特征反应,以确定该化合物所含官能团,还可以利用化学反应进行衍生化,通过确定衍生物的结构进一步推断原分子的结构。化学方法比较麻烦、耗时、消耗样品较多。而现代物理方法因所需样品量少、速度快、准确,甚至可以确定分子的三维空间结构,而显出较大的优越性,是化学方法所不能比拟的。

(1) 质谱分析法简介

质谱分析法是一种通过测量化学物质分子或分子碎片的质量进行分析的方法,所用的仪器称为质谱仪,所得的谱图称为质谱图。由于质谱法能够提供被测物质分子或分子碎片的质量信息,所以它不但能够给出被测物质的相对分子质量,还通过分子碎片的质量信息,推测分子的结构。

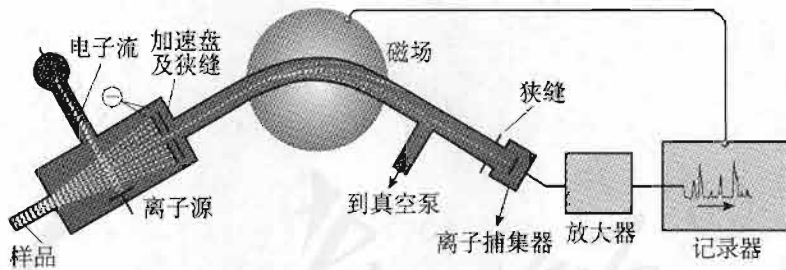


图 1-2 质谱仪工作原理示意图

质谱仪的工作原理(如图 1-2)并不复杂。试样分子由探头进入高度真空的电离室后,在电子束的轰击下,分子失去电子(通常是 1 个电子)变为正离子,同时也有一部分分子中的共价键被打断,变成若干碎片(包括不带电荷的自由基和带正电的正离子)。它们经过外磁场加速后,经由飞行管道通过狭缝进入离子捕集器。质点的飞行轨迹与其 m/z (质荷比,通常 $z=+1$) 有关,也可以简单地认为与质点的质量直接相关。通过改变外磁场的强度,可以精密地控制正电荷质点的飞行轨迹,从而能够严格地控制通过狭缝并到达捕集器的质点质量。质点数则以信号强度的方式记录下来。通过逐步改变外磁场,就可以改变进入捕集器的质点的质量。并以谱图形式得到所有质点的质量和它们在体系中所占据比重的信息。纯净化学物质分子的相对质量信息 (m/z) 可以从谱图的最右方(即 m/z 值最大者)找到。大量已知化



合物的质谱已编成数据库,并已赋予计算机辅助查对的功能,从而使得质谱分析方法成为一种方便而可靠的仪器分析方法。

图 1-3 为丙酸甲酯的质谱图。A、B、C、D、E 等峰中, E 为分子离子峰,由此可知,丙酸甲酯分子的相对分子质量为 88。其他的峰为碎片离子峰,它们附近的强度很小的离子峰和样品分子中所包含的同位素(如 ^{13}C 、 ^{18}O)有关,它们的强度由样品分子中的同位素丰度所决定。

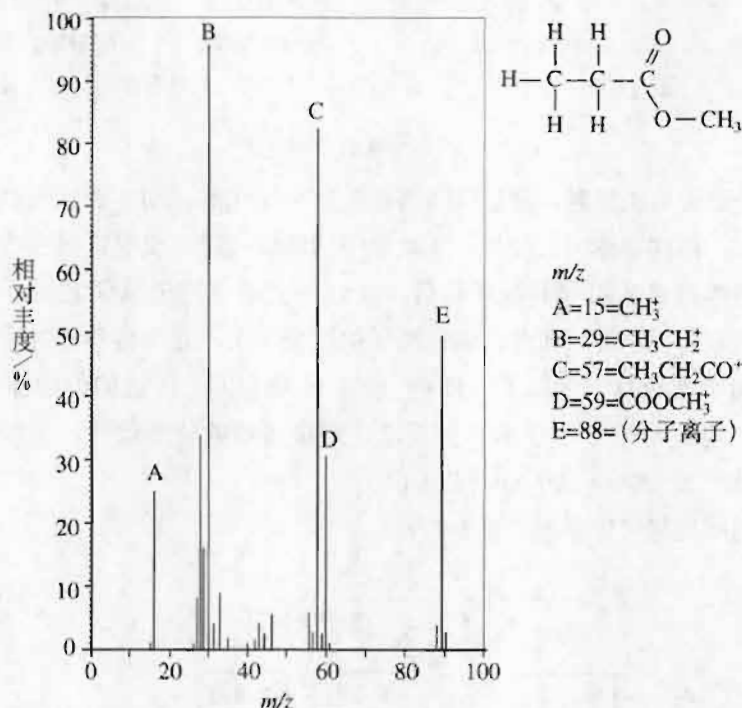


图 1-3 丙酸甲酯的质谱图和主要碎片的归属

(2) 红外光谱

在鉴定有机化合物结构的工作中,红外光谱是一种重要的手段,它可以确定有机化合物中存在何种官能团,也可以用来推测物质的纯度。

分子中的原子总是处在不断地振动中,包括伸缩振动与弯曲振动,这两种振动的频率正好位于红外区。

① 伸缩振动 组成化学键的原子沿着键轴发生伸长和缩短的运动,分对称伸缩振动与不对称伸缩振动(如图 1-4),振动时键长变化,键角不变。伸缩振动的振动频率较高。一些化学键(如 C—H 键)和官能团(如 C=O、O—H 等)的伸缩振动频率在 $1\,600\sim 3\,650\text{ cm}^{-1}$ 范围间,这一区间叫做化学键和官能团的特征频率区。

② 弯曲振动 分为面内弯曲振动与面外弯曲振动,面内弯曲振动又分剪式振动与平面摇摆,面外弯曲振动又有非平面摇摆与扭曲振动(如图 1-5)。弯曲振动的特点是键长不变,键

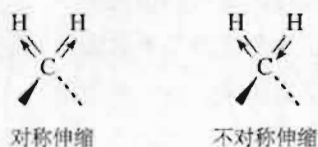


图 1-4 分子伸缩振动示意图

角有变化。弯曲振动的振动频率较低，均在 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 以下，叫做指纹区，例如 C—H 键的面内弯曲振动在 $1\,300\sim 1\,475\text{ cm}^{-1}$ 。

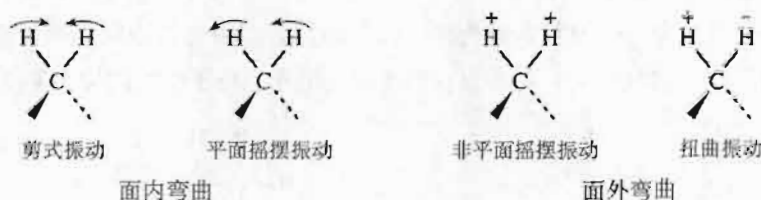


图 1-5 分子弯曲振动示意图

当一束红外光通过有机物时，只有那些偶极矩发生变化的振动才能吸收红外光，产生振动能级跃迁。例如，结构对称的乙炔及 2-丁炔等中的碳碳三键就没有共振吸收。与分子中化学键振动频率相同的红外光引起共振吸收后，在红外光谱仪的记录仪上便可以看到共振吸收峰，吸收峰的频率与化学键的强度及成键原子的质量有关。化学键越强，成键原子的质量越小，吸收峰的频率就越高，例如 O—H 键、N—H 键与 C—H 键的伸缩振动频率分别在 $2\,500\sim 3\,650\text{ cm}^{-1}$ 与 $2\,870\sim 3\,300\text{ cm}^{-1}$ ；反之，则吸收峰的频率就低，例如 C=C、C=N 的伸缩振动频率位于 $1\,590\sim 1\,690\text{ cm}^{-1}$ 范围内。

红外光谱仪的结构与工作原理如图 1-6 所示：

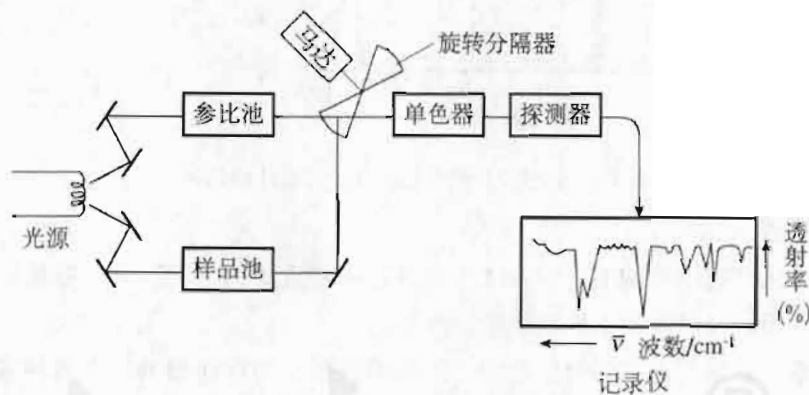


图 1-6 简易红外光谱仪的结构示意图

两束相同的红外光，分别通过样品池和参比池（空白或纯溶剂）后，经由旋转分隔器使它们交替通过，先后进入单色器。单色器将入射光按频率展开，使探测器能够检测到按照频率高低顺序透射过样品池和参比池的红外光的强度。然后将它们在同一频率下的透射强度之差作为信号传递给记录仪。记录仪以波数 (cm^{-1}) 或以波长 (μm) 为横轴，透射率 (T%) 为纵轴，同步地将所获得的信号记录下来，便成为与样品相对应的红外光谱。大多数已知化合物的红外谱图已建成数据库，通过对比便可以得到确认。

例举醇、酮、羧酸及羧酸酯的红外光谱图如下页图所示。

使用红外光谱仪测定的样品可以是固体、液体或溶液。

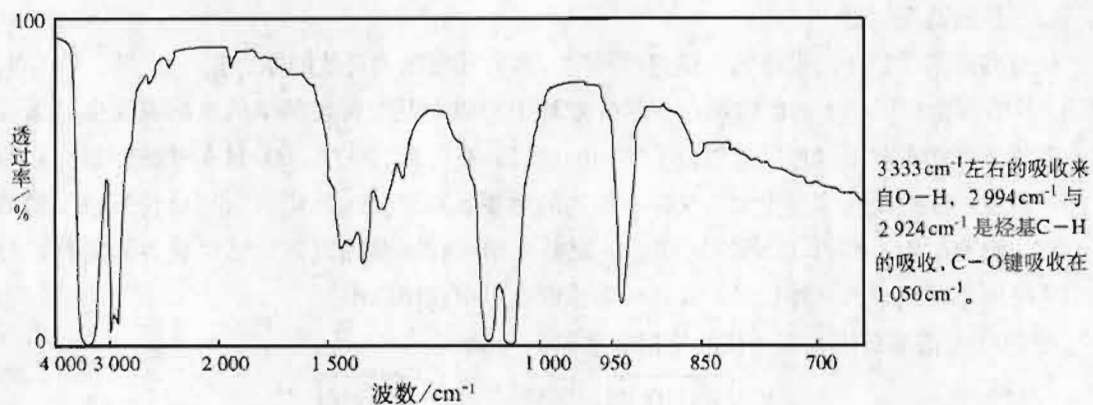


图 1-7 乙醇红外光谱图

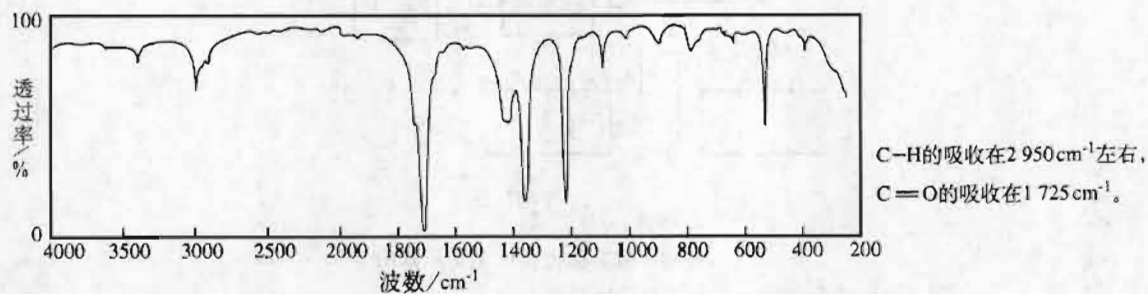


图 1-8 丙酮的红外光谱图

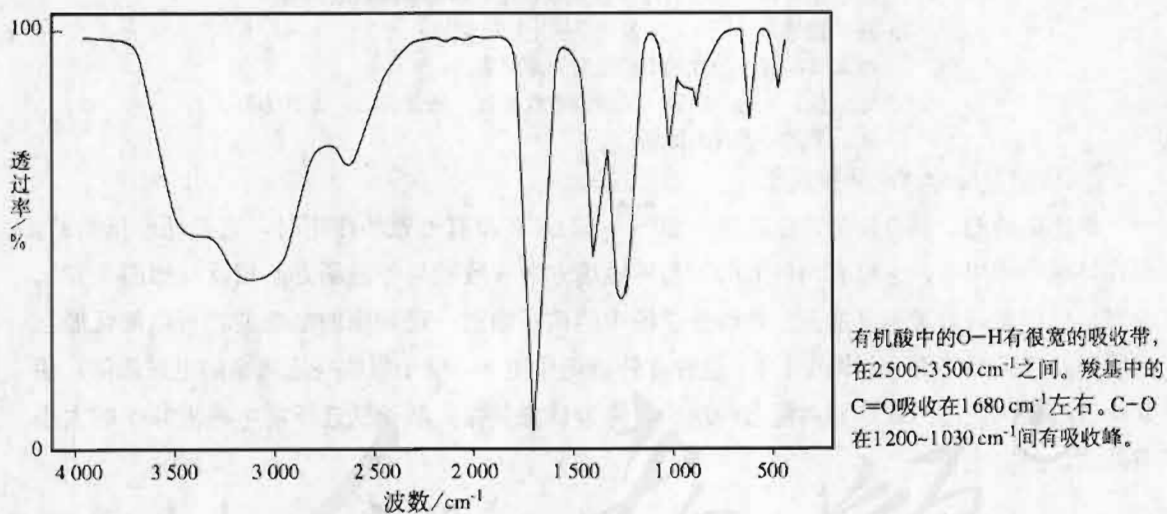


图 1-9 乙酸的红外光谱图

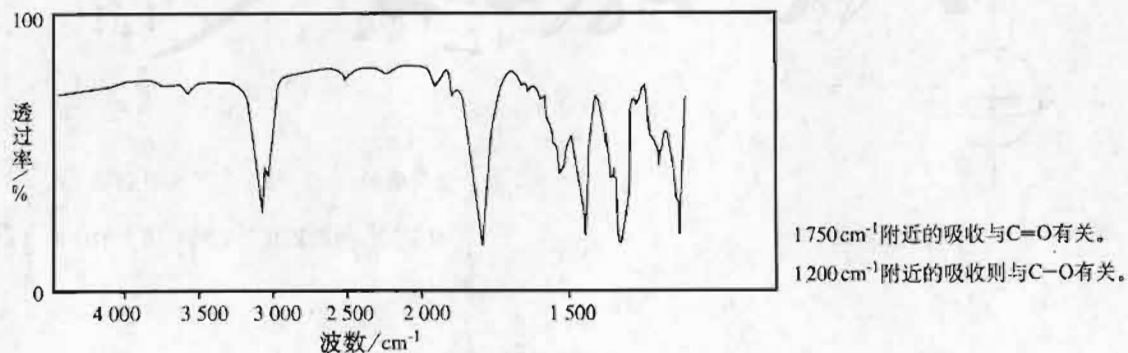


图 1-10 乙酸乙酯的红外光谱图

(3) 核磁共振氢谱

核磁共振谱学是一门发展极为迅速的科学。因为质量数为奇数的原子核，如 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{19}F 和 ^{31}P 的核自旋所产生的弱磁场，在强外磁场中可以对某个特定频率的电磁波发生共振吸收，吸收频率和吸收强度可以提供分子结构的信息。在所有的核中，以 ^1H 的核磁矩最大，吸收信号最强。 ^1H 的天然丰度很大，又是有机物的重要元素组分，而且 ^{12}C 和 ^{16}O 恰好核质量数为偶数，没有磁矩，所以 ^1H NMR（质子核磁共振谱或核磁共振氢谱）已经成为测定有机分子结构时所不可或缺的一种技术，并在医学诊断技术中获得应用。

图 1-11 是简易核磁共振谱仪的结构示意图：

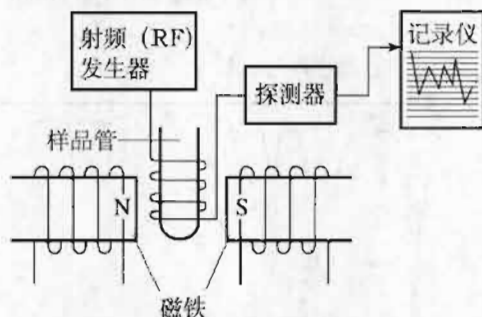


图 1-11 简易核磁共振谱仪的结构示意图

简易核磁共振谱仪由以下几个部分组成：

- ④ 配有精密调控装置的高质量磁铁，使场强能够精密地调制。
- ⑤ 射频发生器 (RF)。发射频率固定的电磁波。
- ⑥ 测量样品对所吸收的 RF 能量的探测器。
- ⑦ 记录仪。X 轴为场强，Y 轴为吸收强度。场强高的一方称为高场，低的一方称为低场。

① 核的自旋与核磁共振现象

带正电荷的氢核自旋后产生磁矩（如图 1-12）。在没有外磁场作用时，它是任意排列的，但在外磁场作用下，它可有两种取向，与外磁场方向一致或与外磁场方向相反（如图 1-13）。前者是低能态，后者是高能态。若给外磁场中的质子辐射一定频率的电磁波，可以使低能态的质子跃迁到高能态（如图 1-14）。这种在外磁场作用下，质子吸收一定频率的电磁辐射，使其从核自旋的低能态跃迁到高能态的现象，称为核磁共振。质子跃迁所需电磁波频率的大小与外磁场强度成正比。

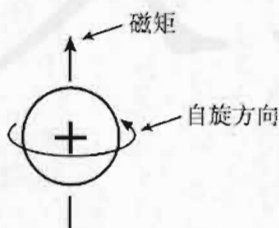


图 1-12 质子自旋产生的磁矩

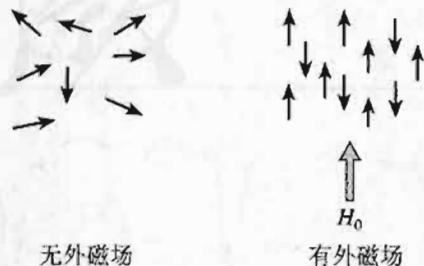


图 1-13 核磁矩在外磁场作用下的取向

$$\nu = \frac{rH_0}{2\pi}$$

ν 为电磁辐射的频率（赫，兆赫）， r 为磁旋比（质子为 26 750）， H_0 为外磁场强度（高斯）

如 $H_0 = 14\,092$ 高斯



$$\text{则 } \nu = \frac{rH_0}{2\pi} = \frac{26\,750 \times 14\,092}{2 \times 3.1416} = 60 \text{ 兆赫 (MHz)}$$

如 $H_0 = 23\,500$ 高斯

$$\text{则 } \nu = \frac{rH_0}{2\pi} = \frac{26\,750 \times 23\,500}{2 \times 3.1416} = 100 \text{ 兆赫 (MHz)}$$

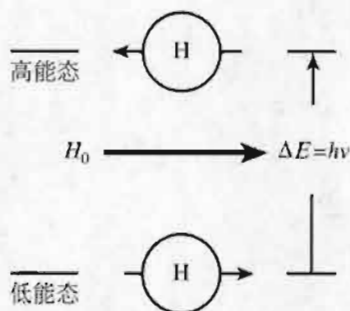


图 1-14 核磁矩的能级跃迁

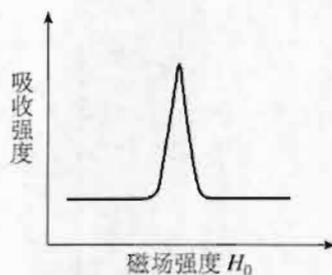


图 1-15 核磁共振信号

只有外磁场强度与电磁辐射的频率相匹配时，才产生核磁共振现象。由于技术上的原因，现在核磁共振仪采用固定电磁辐射的频率，逐渐改变外磁场强度，即扫场的方法来获得核磁共振，而不采用扫频的方法。

当把样品管放到仪器中，以固定频率的电磁波辐照它，并逐渐由低场向高场改变磁场强度，当改变到磁场强度与电磁波的频率相匹配时，就产生核磁共振。若以吸收强度为纵坐标，磁场强度为横坐标作图，就可以记录到共振信号（如图 1-15）。

② 化学位移

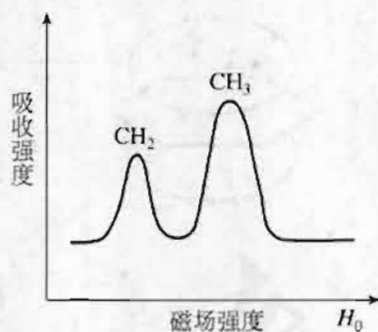


图 1-16 氯乙烷核磁共振（低分辨）

氢的磁旋比是一常数，按照扫场的方法产生核磁共振，则有机化合物中所有的氢原子都应当在同一磁场强度下产生信号，那就没有任何鉴定结构的价值了。实则不然。从核磁共振谱图可以看出，处在有机物分子中不同环境的氢原子会在不同的磁场强度下发生共振，给出信号。例如，氯乙烷（ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ ）有两种类型氢原子，一是甲基上的三个氢原子，二是亚甲基上的氢原子，在化学上把它们称做两种等性氢（equivalent hydrogen），它们在核磁共振仪上可以得到两个信号，甲基信号在较高场，亚甲基信号在较低场（如图 1-16）。

这是由于氢核外围还有电子云。在变化外磁场作用下，核外电子云被诱导产生环电流即感应电流，有电流就有磁场，伴随此感应电流又有一个感应磁场。根据楞次定律，其方向与外磁场相反。因此，感应磁场的产生会削弱外磁场强度，使质子实际感受到的磁场强度减弱，

也就是质子受到了核外电子的屏蔽（如图 1-17），受屏蔽的质子要在稍高的外加磁场强度下才能发生共振。在氯乙烷分子中，亚甲基受氯原子电负性影响较大，质子外围电子云密度降低较多，因此产生的感应磁场小，受屏蔽就小，在稍低场就可以发生共振。而甲基上的质子受氯原子电负性影响较小，外围电子云密度较大，产生的感应磁场较大，屏蔽作用也较大，需在稍高场才发生共振。于是，氯乙烷的核磁共振谱就有两个信号。

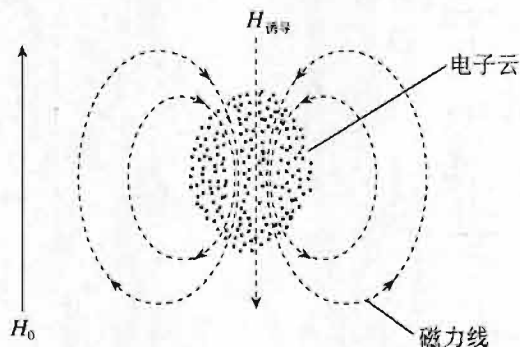


图 1-17 核外电子的屏蔽作用

但是，乙烯和苯中的质子与氯乙烷中的质子不同，它处于乙烯和苯的 π 电子环流感应磁场的顺磁方向，质子的实受磁场比外磁场强度略大一些，也就是在较低场就能发生共振，此质子受到的是去屏蔽作用（如图 1-18）。

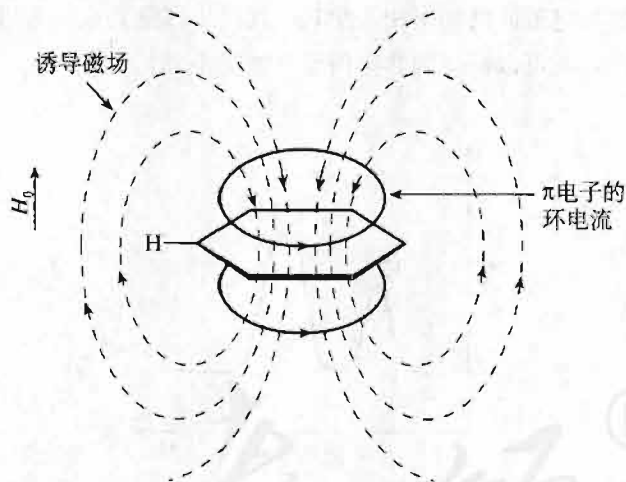


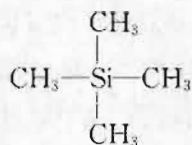
图 1-18 苯的去屏蔽作用

这种由于核外电子的屏蔽和去屏蔽作用，引起质子的核磁共振吸收位置发生移动的现象称为化学位移。在一个分子中，不同环境的质子有不同的化学位移，环境相同的质子有相同的化学位移。等性氢就是化学位移相同的质子。

③ 化学位移的表示方法

由于核外电子的屏蔽与去屏蔽效应引起的化学位移值相差很小，只有几个 ppm（百万分之一），磁场强度如此微小的变化难以精确测定。现在都用相对化学位移来表示。通常以四甲基硅烷（TMS^①）作为标准物质，其他物质以其作为标准。

① Tetramethylsilane 的缩写。



四甲基硅烷

化学位移常以 δ 值来表示, δ 是样品信号与 TMS 信号频率之差与所用核磁共振仪的电磁辐射频率之比, 它的单位为 ppm。

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{TMS}} (\text{Hz})}{\nu_0 (\text{MHz})} \text{ ppm}$$

ν 为样品信号频率, ν_{TMS} 为 TMS 信号频率, 定为 0, ν_0 为仪器电磁辐射频率

如某样品在 60 MHz 核磁共振仪中, 测得的信号频率比 TMS 低 60 Hz, 则

$$\delta = \frac{60 - 0}{60 \times 10^6} = 1 \text{ ppm}$$

一般有机物的 δ 值比 TMS 大, 即在比 TMS 较低的磁场发生共振。常见各类氢的 δ 值可参见表 1-1 和图 1-19。

表 1-1 常见基团的质子化学位移 δ 值

基团的质子	δ 值	基团的质子	δ 值
RCH_3	0.9	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	2.2
R_2CH_2	1.3	$\text{R}-\text{OH}$	0.5~5.5
R_3CH	1.5	$\text{Ar}-\text{OH}$	4~8
$\text{C}=\text{C}-\text{H}$	5.0~5.3	RCOOH	10~13
$\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2.5	RNH_2	1.0~4.0
$\text{Ar}-\text{H}$	7~8	ArNH_2	3.0~4.5
$\text{Ar}-\text{CH}_3$	2.3	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$	9.0~10.0

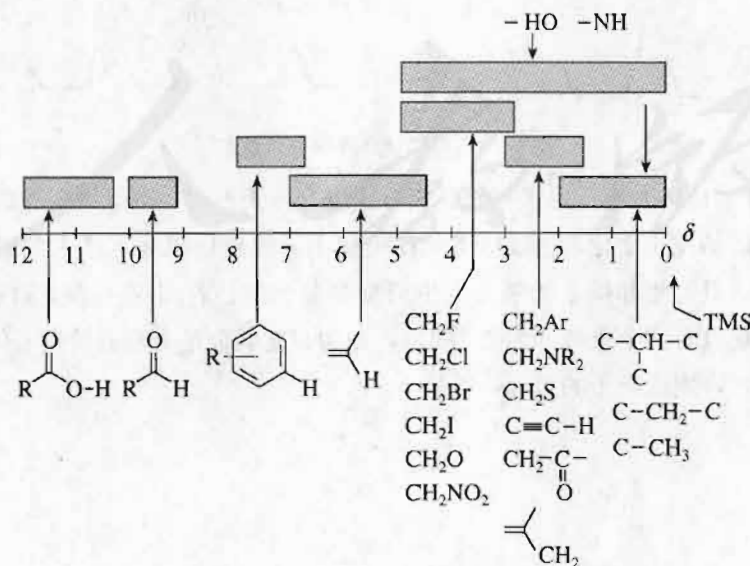


图 1-19 质子化学位移简图

核磁共振谱除了有表明氢的类型的 δ 值外,也可说明各种氢的数目,因为吸收峰的面积与所含氢的数目成正比。如1,2,2-三氯丙烷的核磁共振图(如图1-21),由仪器作出吸收峰的积分曲线,比较各吸收峰积分曲线的高度,就可以得到它们各自所含氢的数目。

④ 自旋—自旋耦合

对比氯乙烷分别在高分辨(如图1-22)与低分辨(如图1-16)核磁共振仪得到的图谱,不难发现原来的两个峰都分别成了多重峰,甲基峰裂分成三重峰,亚甲基峰裂分成四重峰,这种峰的裂分现象是相邻氢核自旋产生的磁场相互作用的结果,人们称此为自旋—自旋耦合,或称自旋耦合。

我们以 H_0 表示外磁场, H' 表示氢核自旋磁场, H 表示氢原子实受磁场,可以将氯乙烷分子中相邻氢的自旋耦合图示如下:

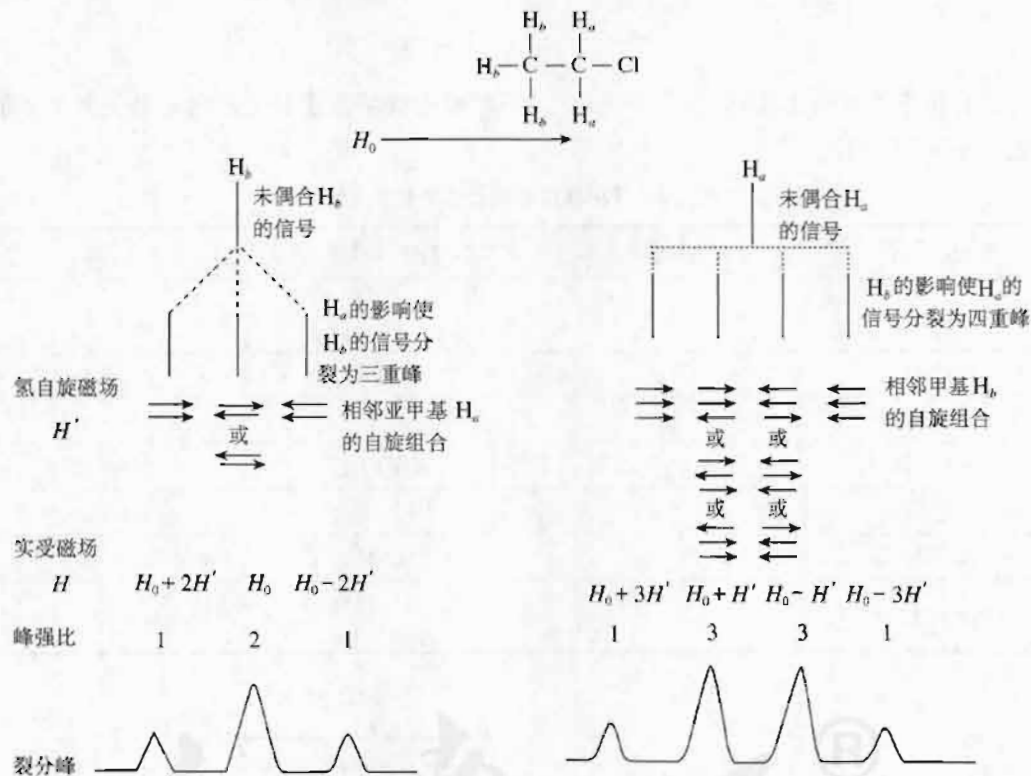


图1-20 相邻氢自旋耦合示意图

从图1-20所示可以看出,由于相邻氢核自旋组合方式不同,可以增强外磁场或减弱外磁场,使质子实受磁场发生变化,造成该质子在稍稍不同的磁场强度下产生共振,出现了峰的裂分。一般说来,只有相邻碳上的氢才发生自旋裂分现象。若间隔一个碳原子便无此现象,如1,2,2-三氯丙烷只有两个单峰(如图1-21),因为自旋耦合是沿着成键电子传递的。若以 n 代表相邻氢的数目,则该质子的裂分峰数为 $n+1$ 。

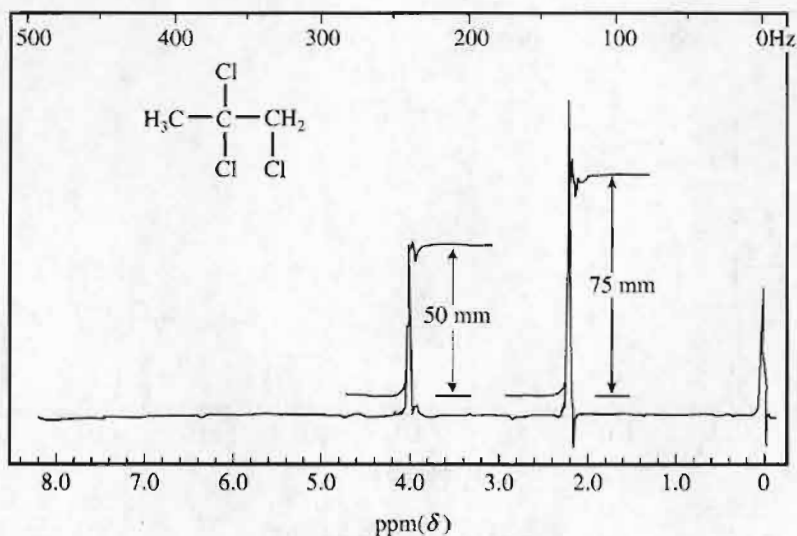


图 1-21 1,2,2-三氯丙烷核磁共振谱

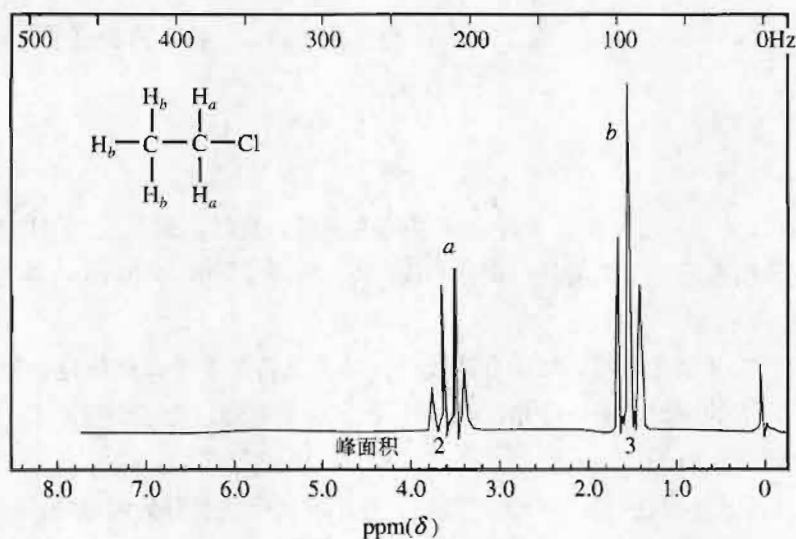


图 1-22 氯乙烷的核磁共振图谱

综上所述，从一张核磁共振图谱可以得到有机物分子结构的如下信息：

- ① 由峰的组数可知有几种类型的氢。
- ② 由峰的强度（峰面积或积分曲线的高度）可知各类氢的相对数目。
- ③ 从峰的裂分数可知相邻氢的数目。
- ④ 从峰的化学位移 δ 值可知各类型氢可能所属的化学构造。

要分析清楚一个有机物的分子结构，还要结合其他图谱（如红外光谱等），甚至它的元素分析、物理常数、化学性质等进行综合判断，才能获得正确的结果。

核磁共振图谱简析举例

C_8H_{10} 的 1H NMR 图谱如图 1-23 所示，试推断其结构。

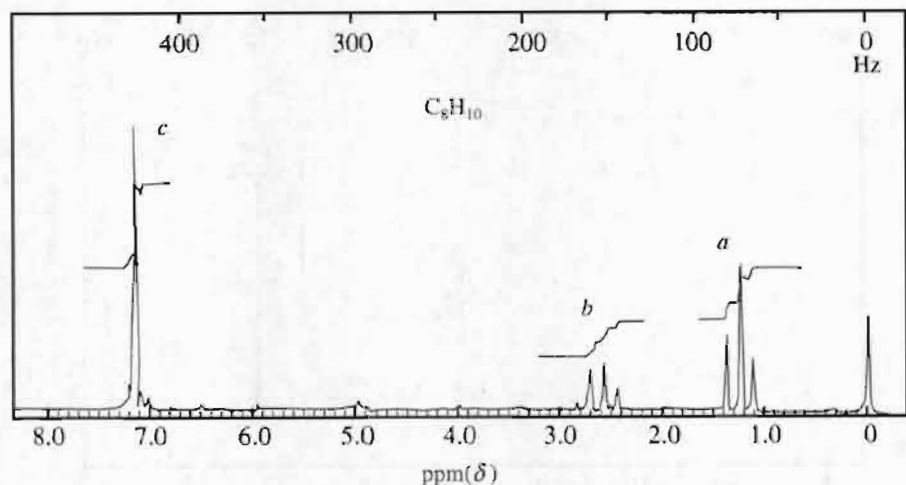


图 1-23 C_8H_{10} 核磁共振图谱

按不饱和度计算公式:

$$\begin{aligned}
 u &= 1 + n_4 + \frac{1}{2}(n_3 - n_1) \quad (n_1, n_3, n_4 \text{ 分别为一价, 三价, 四价原子数}) \\
 &= 1 + 8 + \frac{1}{2}(-10) \\
 &= 1 + 8 - 5 = 4
 \end{aligned}$$

C_8H_{10} 不饱和度为 4, 它可能含苯环, 也可能为多烯、炔烃。但从它的 1H NMR 图可见: 有三组吸收峰, 表明有三种类型的氢, 积分曲线 a . 6 cm, b . 4 cm, c . 10 cm, 其氢原子数比例为: $a:b:c=3:2:5$ 。

c 峰 ($\delta 7.15$) 为芳氢吸收峰, 按积分曲线计算其芳氢若为 5 个, 则该化合物为一元取代苯。除去苯环后剩下的应为乙基, 可知 a 峰 ($\delta 1.25$) 为甲基峰, 含三个氢原子, b 峰 ($\delta 2.6$) 为亚甲基峰, 含两个氢原子。

按 $n+1$ 规则, 甲基被亚甲基裂分为三重峰, 亚甲基被甲基裂分为四重峰。

所以 C_8H_{10} 应为乙基苯 CH_2CH_3



4. 补充实践活动参考——色谱实验

(1) 教师可用新鲜蔬菜为原料进行色谱实验, 如辣椒、胡萝卜、西红柿、绿叶菜等, 根据自己学校的实际情况, 有效的使用纸色谱、柱色谱等不同的分离方法。

(2) 粉笔上做实验

① 蓝墨水中有几种染料?

取一支粉笔, 在距离粗的一端 1 cm 的地方点上一滴蓝墨水 (最好使用毛细玻璃管蘸上蓝墨水轻轻一点), 不要使蓝墨水的点太大, 蓝墨水点的直径约为 1 mm 为宜。

在培养皿内加入酒精作为展开剂, 液面高度达 0.5 cm 左右。然后将粉笔的大头朝下, 竖立在酒精中, 注意酒精的液面不可与蓝墨水点接触。

随着酒精沿着粉笔向上展开, 蓝墨水也在向上移动。最后, 可以看到粉笔上半部的墨水



是蓝色的，下半部的墨水是紫色的。说明在蓝墨水中存在着两种染料，一种是紫色的，另一种是蓝色的。

② 红墨水中有几种染料？

取一支粉笔，在粗的一头点上一点红墨水（位置和蓝墨水点相同），然后把它竖立在酒精中，红墨水也会随着酒精慢慢向上展开。最后，你会看到，粉笔上半部的墨水是橙红色的，下半部的墨水是红色的，说明红墨水中也有两种染料。

③ 分离甲基橙和酚酞

在试管中加入 2 mL 浓氨水和 18 mL 蒸馏水，混匀。再加入 10 mL 丁醇，管口用橡皮塞塞紧，充分摇动试管，然后将试管静置。等溶液分层后（上层是氨的丁醇溶液，下层是氨水），用滴管取出上层溶液放在培养皿内。

将 0.5 mL 甲基橙指示剂和 0.5 mL 酚酞指示剂混合均匀，备用。取一支粉笔，在粗的一头点上一点混合指示剂（位置和实验①中相同），然后把粉笔竖立在培养皿内的氨的丁醇溶液中。不久混合指示剂慢慢向上展开。最后，粉笔的上半部是红色的，下半部是橙黄色的。原来，酚酞和甲基橙在粉笔上的展开速度是不同的，酚酞往上爬得快，甲基橙爬得慢。所以粉笔上半部是酚酞，它遇到氨水显红色，粉笔的下半部是甲基橙，遇到氨水显橙黄色。

本章说明

一、教学目标

1. 了解烷烃、烯烃、炔烃物理性质的变化与分子中碳原子数目的关系。
2. 能以典型代表物为例,理解烷烃、烯烃、炔烃和卤代烃等有机化合物的化学性质。
3. 能根据有机化学反应原理,初步学习实验方案的设计、评价、优选并完成实验。
4. 在实践活动中,体会有机化合物在日常生活中的重要应用,同时关注有机物的合理使用。

二、内容分析

1. 地位和功能

烃和卤代烃是有机化学中的基础物质。本章既是第一章内容的具体化,也是学习后续各章内容的基础。本章在复习的基础上,进一步学习烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃和卤代烃等5类有机物的结构和性质及其应用,使第一章中的比较概念化的知识内容结合了具体物质而得到提升和拓展。

结合烃和卤代烃的性质,进一步学习取代反应、加成反应、聚合反应及消去反应等有机反应,为后续各章内容的学习奠定基础。

2. 内容选择与呈现

根据课程标准对“有机化学基础”的要求,本章充分考虑了化学2中的有机化学的知识基础,注意知识的衔接与提升。化学2中介绍了甲烷、乙烯、苯等烃的代表物,以及煤、石油的综合利用。为了避免重复而又要体现课程标准的内容要求,本章采取了“复习与提升”相结合的编写策略。例如,在化学2中介绍了甲烷、乙烯、苯等烃的典型代表物,但没有涉及有机物类别的概念,而本章在复习典型代表物的性质的基础上,将内容提升到了类别的性质。

烷烃和烯烃的性质在化学2中介绍的较多,本章通过“思考与交流”的方式,让学生归纳整理。教科书中对烷烃和烯烃的性质也有简要的陈述,但陈述角度不同。如从认识分子组成及结构变化的角度来陈述烷烃和烯烃的化学性质,突出取代反应、加成反应及聚合反应等有机化学反应类型。结合烯烃的结构特点,作为烯烃知识的提升,介绍了顺反异构现象。炔烃是以前未介绍过的知识,教科书中通过实验的引导,较详细地介绍了乙炔的性质。脂肪烃的来源及其应用也是通过“思考与交流”的方式,让学生自主学习。

在芳香烃中,通过“思考与交流”让学生自主学习苯的化学性质,并让学生自主设计制备溴苯和硝基苯的实验方案。选择甲苯作为苯的同系物的代表物,比较苯和苯的同系物的性



质差异,并以此通过“学与问”让学生领悟有机化合物分子中基团之间存在相互影响。

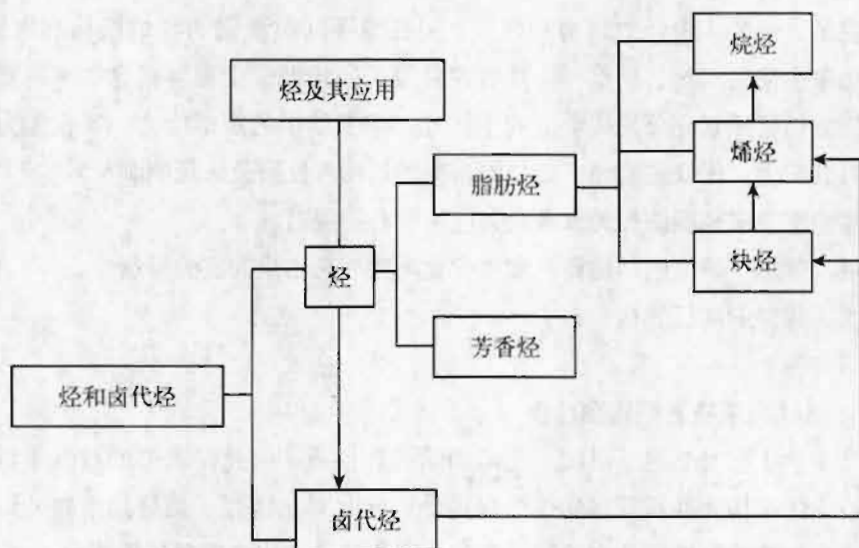
学习烃的知识不可避免地涉及到卤代烃的内容,所以教科书将烃和卤代烃安排在同一章。溴乙烷是卤代烃的典型代表物之一,通过溴乙烷的学习,可以了解卤代烃的取代反应和消去反应等性质。

本章内容的选取也注意了联系生活实际,并对学生进行环境教育和健康教育。例如,通过“实践活动”了解苯、苯的同系物以及卤代烃等在生产、生活中的应用,以及不合理使用对健康的危害。

关于章图和节背景图的说明:①本章章图由一幅主图和三幅小图组成,主图为铺设于灌木丛林中的输油管线;三幅小图分别是:采油机、燃烧的蜡烛和乙炔及苯分子的比例模型。

②节背景图为炼油厂厂景。

3. 内容结构



在本章教学中应注意运用灵活多样的教学策略。如通过形象生动的实物、模型、课件、图片及生活中的化学等创设问题,通过情景激发学生的学习兴趣和学习欲望;要注意充分体现有机化学的基本思想——“结构决定性质,性质反映结构”;要注意学习自然科学基本思维方法——“归纳推理、演绎推理、类比推理”;要注意充分发挥学生在课堂学习活动中的主体性,让学生“在做中学”,给予学生更多的活动、研究、讨论的时间和空间。

三、课时建议

第一节	脂肪烃	2 课时
第二节	芳香烃	1 课时
第三节	卤代烃	2 课时
复习与机动		1 课时

教学建议

第一节 脂肪烃

一、教学设计

烷烃、烯烃、炔烃是三类重要的脂肪烃，教科书在呈现方式上突出了类别的概念。由于在化学2中已经介绍了烷烃和烯烃的典型代表物——甲烷和乙烯，本节重点介绍了炔烃的典型代表物乙炔。教学时要注意引导学生掌握学习有机化学的基本方法——“结构决定性质，性质反映结构”；要注意培养学生的演绎思维、迁移能力，从甲烷、乙烯、乙炔的结构和性质，迁移到烷烃、烯烃、炔烃的结构和性质；要注意不同类型脂肪烃的结构和性质的对比；要善于运用形象生动的实物、模型、计算机课件等手段帮助学生理解概念、掌握概念、学会方法、形成能力；要注意充分发挥学生的主体性，培养学生的观察能力、实验能力、探究能力等。在课时分配上，建议“烷烃、烯烃同系物的结构和性质及烯烃的顺反异构”“乙炔的结构、性质、实验室制法和脂肪烃的来源及其应用”各1课时。

教学重点：烯烃、炔烃的结构特点和主要化学性质；乙炔的实验室制法。

教学难点：烯烃的顺反异构。

教学方案参考

1. 烷烃、烯烃同系物的结构和性质

在化学2中学生已经学习了甲烷、乙烯的结构和性质。因此，本节的教学重点是帮助学生将甲烷、乙烯的结构和性质迁移到烷烃和烯烃。同时对比烷烃、烯烃同系物的结构和性质的相似性、递变性和差异性，从而培养学生的演绎思维、类比推理和迁移能力。

【方案I】复习再现，学习迁移，对比提高

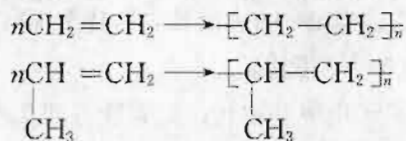
复习再现：复习甲烷、乙烯的结构和性质——通过计算机课件、立体模型展示甲烷、乙烯的结构；通过实验录像再现甲烷、乙烯的燃烧，以及它们与溴的四氯化碳溶液和高锰酸钾酸性溶液的反应；引导学生讨论甲烷、乙烯的结构和性质的相似点和不同点，列表小结。

		甲烷	乙烯
结构简式		CH_4	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
结构特点		全部单键，饱和	有碳碳双键，不饱和
空间构型		正四面体	平面结构
共性	物理性质	无色气体、难溶于水	
	化学性质	易燃，完全燃烧生成二氧化碳和水	
异性	与溴(CCl_4)	不反应	加成反应，使溴的四氯化碳溶液褪色
	与高锰酸钾(H_2SO_4)	不反应	被氧化，使高锰酸钾酸性溶液褪色
	主要反应类型	取代	加成，聚合



学习迁移：根据“结构决定性质”的基本观点，首先提示讨论烷烃和甲烷的结构相似性，进而使学生通过甲烷的性质推出烷烃的基本性质和规律；其次，联系教科书中烷烃的沸点、密度数据，让学生讨论得出烷烃同系列物理性质的递变规律；第三，开展联系实际的探究活动，查找液化石油气、汽油、煤油、柴油等石油产品的碳原子数和沸点范围的数据，巩固烷烃同系列物理性质的递变规律。

关于烯烃结构和性质，可采用类似烷烃的教学思路。所不同的是，要通过反应的化学方程式的书写练习，帮助学生掌握烯烃的性质和反应规律，强调烯烃的反应实质是碳碳双键官能团的反应。可以以乙烯的聚合反应迁移到丙烯的聚合反应为例：



首先让学生观察讨论两个反应的化学方程式的异同点。相同点：反应前都有碳碳双键，反应后都变成了碳碳单键；不同点：丙烯有甲基、乙烯没有。其次，让学生观察讨论两个反应中乙烯、丙烯发生变化之处。变化点：双键消失；不变点：丙烯中的甲基没有变。通过讨论、对比的方式帮助学生理解官能团决定烯烃的化学性质，理解烯烃反应的实质就是碳碳双键官能团的变化，从而将乙烯的性质迁移到烯烃的性质。

对比提高：通过让学生讨论、填表小结的方式，进一步对比烷烃、烯烃的结构和性质，从而帮助学生深入掌握烷烃、烯烃的结构和性质。

		烷烃	烯烃
通式		$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	C_nH_{2n}
结构特点		全部单键，饱和	有碳碳双键，不饱和
代表物		CH_4	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
主要 化学 性质	与溴(CCl_4)	不反应	加成反应，使溴的四氯化碳溶液褪色
	与高锰酸钾(H_2SO_4)	不反应	被氧化，使高锰酸钾酸性溶液褪色
	主要反应类型	取代	加成，聚合

【方案Ⅱ】资料展示，研究讨论，交流提高

资料展示（情景创设）：教师展示有关烷烃和烯烃的相关学习资料。如小分子烷烃和烯烃的结构模型；甲烷、乙烯的燃烧及甲烷、乙烯与溴的四氯化碳溶液、高锰酸钾酸性溶液反应的实验录像；烷烃、烯烃同系物的沸点、密度数据等。

提示讨论问题，如甲烷、乙烯结构和性质有什么相似点和不同点？乙烷、丙烷与甲烷结构有什么相似点和不同点，导致它们的物理性质和化学性质有什么规律？丙烯、丁烯与乙烯结构有什么相似点和不同点，导致它们的物理性质和化学性质有什么规律？

研究讨论：学生分组研究有关学习资料，讨论上述提示问题，归纳总结有关规律。

交流提高：各组选派同学代表交流研究结果，教师进行评价和点拨，并进一步提出问题；

根据甲烷、乙烯的反应规律书写乙烷与氯气的反应，丙烯聚合反应、丁烯与溴的加成反应等化学方程式，以达到落实巩固提高的教学目的。

2. 烯烃的顺反异构

与以前的教科书相比，此部分内容是新增加的，难度相对较大，在教学中只要求讨论教科书中的有关内容，不宜扩展。

【方案Ⅲ】活动探究，对比思考，总结巩固

情景创设：用多媒体课件展示乙烷和乙烯分子的立体结构模型。

活动探究：让学生分组插接乙烷、乙烯的球棍分子模型。

对比思考：如果将乙烷、乙烯的立体分子模型，沿碳碳键轴的方向旋转，有什么不同？

（学生很容易发现乙烷的单键很容易旋转，而乙烯的双键不能旋转）

活动探究：将乙烯分子中的两个不同碳上的一个氢原子用甲基取代，试看能得到几种不同结构的分子？

（由于乙烯的双键不容易旋转，因此，学生很容易就能插出两种不同结构的分子模型）

总结巩固：展示学生们插出的两种不同结构的分子模型，讲解顺反异构。并用计算机课件展示顺反异构体的球棍模型和三维比例模型，使学生加深对产生顺反异构条件的理解。

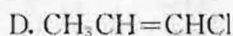
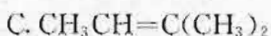
【方案Ⅳ】讲解讨论，迁移提高

情景创设：用多媒体课件展示 2-丁烯分子的立体结构模型。

讲解讨论：讲解碳碳双键为何不能旋转，展示 2-丁烯两种顺反异构体的立体模型。

迁移提高：通过讨论类似下面的题目，达到迁移提高的目的。

讨论题：下列有机分子中，可形成顺反异构的是



答案：D

总结巩固：讲解形成顺反异构体的关键在于有阻碍碳碳键旋转的双键和碳碳双键两端连接的原子或基团不相同。

3. 乙炔的结构、性质和实验室制法

【方案Ⅴ】结构演绎，观察思考，书写巩固

结构演绎（情景创设）：对比乙烷、乙烯和乙炔的分子式、结构简式、计算机三维立体模型、实物球棍模型，讨论分析它们结构的异同点：

	乙烷	乙烯	乙炔
分子式	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2
结构简式	CH_3-CH_3	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}\equiv\text{CH}$
结构特点	碳碳单键，饱和	碳碳双键，不饱和	碳碳三键，不饱和

通过结构对比得出：乙炔的结构更相似于乙烯，具有不饱和性，因此其性质应该与乙烯相似。

观察思考：完成【实验 2-1】通过观察乙炔的制取和燃烧、乙炔与溴的四氯化碳溶液和高



锰酸钾酸性溶液反应的实验,归纳乙炔的化学性质,理解“乙炔的结构决定其化学性质”。

书写巩固:学生书写乙炔燃烧、乙炔与溴的加成、乙炔与氯化氢加成的化学方程式,掌握乙炔的化学性质。

【方案Ⅵ】实验探究,交流讨论

实验探究:学生分组设计制取乙炔的实验,并探究乙炔的化学性质。包括:乙炔与溴的四氯化碳溶液和高锰酸钾酸性溶液的反应以及乙炔的燃烧反应。

提示讨论问题:乙炔、乙烯与溴的四氯化碳溶液和高锰酸钾酸性溶液的反应有什么相似之处?为什么?乙炔的燃烧有什么特点?在实验中还能发现什么?并讨论其原因。

交流讨论:学生交流实验中观察到的现象及对现象的分析,由教师进行评价和点拨,并进一步提出问题。

4. 脂肪烃的来源及其应用

【方案Ⅶ】自学阅读,讨论提高

自学阅读:教师提出相关问题,指导学生阅读。

提示问题:石油的主要成分是什么?石油加工的主要方法及其产品是什么?天然气的主要成分是什么?为什么说天然气是清洁燃料?

阅读讨论:阅读教科书,讨论相关问题

小结提高:交流各小组讨论结果,联系生活实际,提高同学对石油产品及其应用的认识。

【方案Ⅷ】利用网络,自主学习

情景创设:教师提出相关问题,并提供网络教学资源,指导学生通过网络自主学习。

提示问题:石油的主要成分是什么?石油加工的主要方法及其产品是什么?天然气的主要成分是什么?为什么说天然气是清洁燃料?

阅读学习:阅读网络教学资源,分析相关问题。

小结提高:在教师的指导下交流学习体会,共同提高。

课外实践:通过互联网调查有关石油产品在实际生产、生活中的应用。

二、活动建议

【实验 2-1】

因电石中常含有金属硫化物等杂质,生成的乙炔中会混有 H_2S 、 AsH_3 、 PH_3 等杂质而有臭味。使用硫酸铜溶液、酸性重铬酸钾溶液等洗气可除去这些杂质。

反应开始时,反应速率较大,会产生大量的气体,因此要注意控制滴入饱和食盐水的速度。乙炔与高锰酸钾酸性溶液的反应褪色较慢,通入气体的时间需要长一些。点燃乙炔要注意,如乙炔气体中混有空气,容易发生爆炸!所以做乙炔的燃烧反应实验,应在做完乙炔与高锰酸钾酸性溶液和溴的四氯化碳溶液褪色的实验后进行。此时,经过一定时间以后,可以认为装置内的空气已排净,再点燃乙炔气体。为安全起见,最好用小试管收集乙炔气验纯后,再点燃。

三、问题交流

【思考与交流 1】

烷烃、烯烃的沸点随碳原子数的变化曲线参考图 2-1。

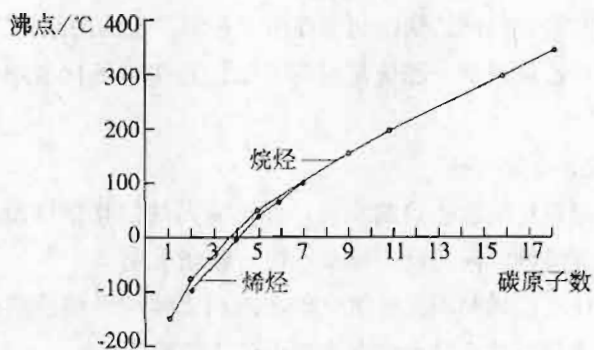


图 2-1 烷烃、烯烃的沸点随碳原子数变化曲线

烷烃、烯烃同系物的相对密度随碳原子数的变化曲线参考图 2-2 和图 2-3。

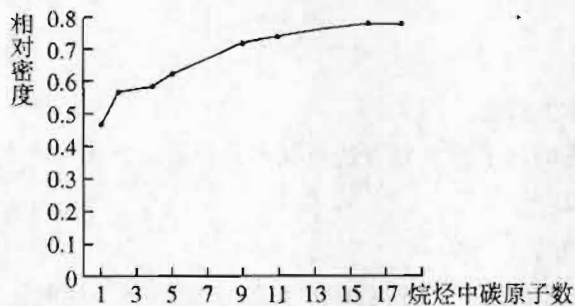


图 2-2 烷烃的相对密度
随碳原子数变化曲线

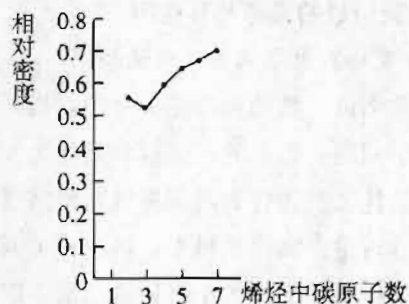


图 2-3 烯烃的相对密度
随碳原子数变化曲线

32

【思考与交流 2】

无机反应与有机反应类型的对比

化学反应——无论是无机化学反应和有机化学反应，其本质是相同的，都是构成分子的原子之间的重新组合或排列，在这一过程中必然伴随着旧化学键的断裂和新化学键的形成过程。通过无机反应和有机反应不同反应类型反应规律的对比，可以帮助学生减少对有机反应的陌生，迅速理解有机反应的基本规律。

无机反应	举例	有机反应	举例
化合	$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$	加成	$\text{H}_2 + \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{CH}_3 - \text{CH}_3$
分解	$\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	消去	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
复分解	$\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	取代	$\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{光照}} \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$

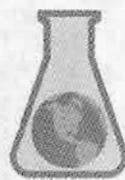
【学与问 1】(略)

【学与问 2】

1. 含有不饱和键的烯烃、炔烃能被高锰酸钾氧化，其结构特点是具有碳碳双键与碳碳三键。

2. 炔烃中不存在顺反异构，因为炔烃是线型结构分子，没有构成顺反异构的条件。

【学与问 3】



石油分馏是利用石油中各组分的沸点不同而加以分离的技术。分为常压分馏和减压分馏，常压分馏得到石油气、汽油、煤油、柴油和重油；重油再进行减压分馏得到润滑油、凡士林、石蜡等。减压分馏是利用低压时液体的沸点降低的原理，使重油中各成分的沸点降低而进行分馏，避免了高温下有机物的炭化。

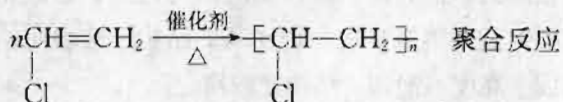
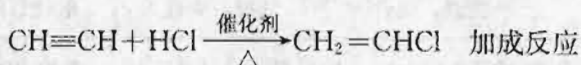
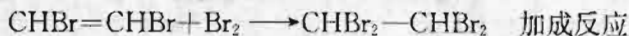
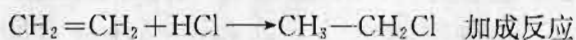
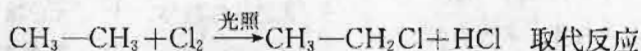
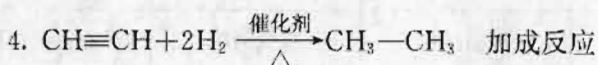
石油催化裂化是将重油成分（如石蜡）在催化剂存在下，在 $460\sim 520\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及 $100\text{ kPa}\sim 200\text{ kPa}$ 的压强下，长链烷烃断裂成短链的烷烃和烯烃，从而大大提高汽油的产量。如 $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\rightarrow\text{C}_8\text{H}_{18}+\text{C}_8\text{H}_{16}$ 。

石油裂解是深度的裂化，使短链的烷烃进一步分解生成乙烯、丙烯、丁烯等重要石油化工原料。

石油的催化重整的目的有两个：提高汽油的辛烷值和制取芳香烃。

四、习题参考答案

1. D 2. C 3. D



5. 没有。因为顺-2-丁烯和反-2-丁烯的碳链排列是相同的，与氢气加成后均生成正丁烷。

第二节 芳香烃

一、教学设计

苯是最简单的芳香烃，也是重要的化工原料。教科书在复习苯的结构和性质后，重点介绍了苯的同系物。教学时，要注意引导学生从苯的结构和性质，迁移到苯的同系物的结构和性质；从烷烃的同分异构体的规律和思考方法，迁移到苯的同系物的同分异构体问题。要注意脂肪烃和芳香烃的结构和性质的对比；要善于通过实验培养学生的能力。

教学重点：苯和苯的同系物的结构特点和化学性质。

教学难点：苯的同系物的结构和化学性质。

教学方案参考

1. 苯的结构与化学性质

学生已经了解了苯的结构和性质，因此教学的重点是帮助学生复习再现苯的结构和化学性质，并将苯的结构和化学性质与脂肪烃进行对比，通过对比找出苯的结构和化学性质的特点，从而帮助学生掌握苯的结构与化学性质。

【方案Ⅰ】复习再现，对比思考，学习迁移

复习再现：复习苯的结构和性质。通过计算机课件、立体模型展示苯的结构，通过实验录像再现苯的燃烧、苯与溴的四氯化碳溶液及高锰酸钾酸性溶液的反应。引导学生讨论甲烷、乙烯、乙炔、苯的结构和性质的相似点和不同点，并列表对比小结。

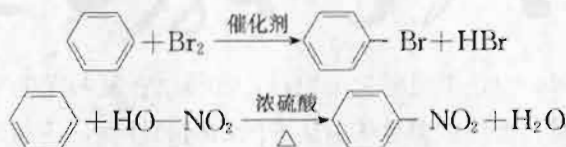
	甲烷	乙烯	乙炔	苯
结构简式	CH_4	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	
结构特点	全部单键，饱和烃	含碳碳双键，不饱和链烃	含碳碳三键，不饱和链烃	含大 π 键，不饱和环烃
空间构型	正四面体	平面结构	直线结构	平面正六边形
物理性质	无色气体，不溶于水		无色无味气体，微溶于水	无色液体，不溶于水
化学性质	燃烧	易燃，完全燃烧生成二氧化碳和水		
	溴(CCl_4)	不反应	加成反应	不反应
	高锰酸钾(H_2SO_4)	不反应	氧化反应	不反应
主要反应类型	取代	加成，聚合	加成，聚合	取代、加成

提示：从苯的分子组成上看，具有很高的不饱和度，其性质应该同乙烯、乙炔相似，但实际上苯不能与溴的四氯化碳溶液、高锰酸钾酸性溶液反应，说明苯的结构比较稳定。这是苯的结构和化学性质的特殊之处——“组成上高度不饱和，结构比较稳定”。

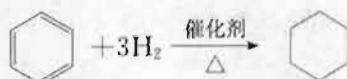
学习迁移：

(1) 苯燃烧有浓厚的黑烟，同乙炔类似，因为苯(C_6H_6)和乙炔(C_2H_2)分子中C、H的原子个数比相同，含碳的质量分数相同，均为92.3%，高于甲烷和乙烯。

(2) 取代反应，类似于烷烃的反应，重点讨论苯的溴代和硝化反应，与甲烷氯代的反应进行对比。



(3) 加成反应，由于苯属于不饱和烃，因此也能发生类似烯烃、炔烃的加成反应，苯与氢气催化加成生成环己烷（环状饱和烃），不同的是苯不能与溴的四氯化碳溶液发生加成反应。



【方案Ⅱ】资料展示，研究讨论，交流提高



资料展示（情景创设）：教师展示有关苯的各种学习资料。如苯的样品，苯的结构模型，苯的燃烧、苯与溴的四氯化碳溶液及高锰酸钾酸性溶液反应的实验录像，苯发生溴代、硝化反应的实验录像等。

提示讨论问题：从苯组成上看，苯属于饱和烃、还是不饱和烃？苯和乙烯、乙炔都属于不饱和烃，为什么它不与溴的四氯化碳溶液、高锰酸钾酸性溶液反应？苯的结构上有什么特点，对其性质有何影响？

研究讨论：学生分组研究有关学习资料，讨论上述提示问题，归纳总结有关规律。

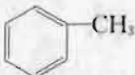
交流提高：由同学代表交流研究结果，教师进行评价和点拨，并进一步指导学生书写苯与溴在催化剂存在下发生取代反应、与浓硝酸浓硫酸即混酸发生硝化反应、与氢气发生催化加成反应的化学方程式。

2. 苯的同系物

【方案Ⅲ】活动探究，对比思考，总结讲解

活动探究：讨论对比苯和甲苯结构的相似点和不同点，实验探究苯、甲苯分别与溴的四氯化碳溶液、高锰酸钾酸性溶液的反应，思考有机化合物基团间的相互影响。

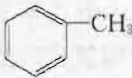
通过活动探究，填写下表：

		苯	甲苯
分子式		C_6H_6	C_7H_8
结构简式			
结构相同点		都含有苯环	
结构不同点		苯环上没有取代基	苯环上有一 $-CH_3$ 取代基
分子间的关系		结构相似，组成相差 CH_2 ，互为同系物	
物理性质相似点		无色液体，比水轻，不溶于水	
化学性质	溴(CCl_4)	不反应	不反应
	$KMnO_4$ (H_2SO_4)	不反应	被氧化，溶液褪色

总结讲解：甲苯发生取代反应时取代基的定位，甲苯被氧化的原因是苯环与甲基的相互作用使甲基变得活泼。

【方案Ⅳ】结构演绎，观察思考，迁移提高

结构演绎（情景创设）：对比苯、甲苯、甲烷的分子式、结构简式，讨论分析它们结构的异同点：

	苯	甲苯	甲烷
分子式	C_6H_6	C_7H_8	CH_4
结构简式			$H-CH_3$
结构特点	有苯环、无甲基	有苯环、有甲基	无苯环、有甲基

观察思考：完成【实验 2-2】，通过观察苯、甲苯与高锰酸钾酸性溶液的实验，认识甲苯性质的特点，理解甲苯与苯性质的不同。

总结讲解：通过苯与甲苯、甲苯与甲烷的性质差异，讲解有机分子中基团之间存在着相互影响。

迁移提高：通过甲苯的性质，讨论分析乙苯、二甲苯可能的化学性质。

3. 芳香烃的来源及其应用

【方案 V】自学阅读，讨论提高

情景创设^①：教师提出相关问题，指导学生阅读。

问题提示：芳香烃的主要来源是什么？芳香烃的主要用途是什么？

阅读讨论：阅读教科书，讨论相关问题

小结提高：交流各小组讨论结果，联系生活实际，提高对石油产品及其应用的认识。

二、活动建议

【实验 2-2】由于高锰酸钾酸性溶液的颜色较深，甲苯与高锰酸钾酸性溶液反应较慢，本实验颜色变化观察较困难。一方面要加入硫酸改变溶液的酸碱性，另一方面，高锰酸钾溶液不能加入太多，几滴即可，并可用蒸馏水稀释试管中的溶液，以便于观察颜色变化和分层情况。

【实践活动】

可以把实践活动设计成一次课题研究活动。

课题：苯对人体健康的危害

通过查阅有关书籍了解苯的毒性，了解苯对人体的危害主要会导致再生障碍性贫血等疾病。

知道工业生产中常用苯作溶剂。如油漆稀料、某些品牌的涂改液也用苯作溶剂等。通过互联网调查发生的苯中毒事件。

通过研究，提出有关苯的安全使用，防止中毒事件发生的建议。

三、问题交流

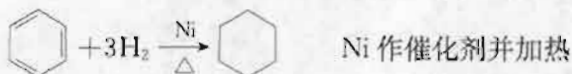
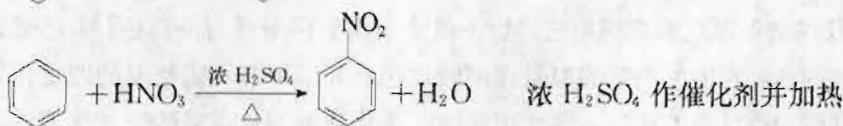
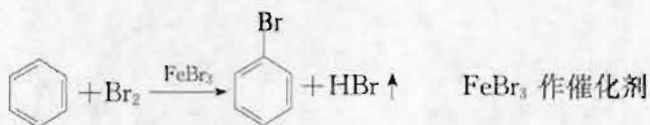
【思考与交流】

1. 在乙烯、乙炔、苯分子中，含碳的质量分数较甲烷等烷烃高，乙炔、苯分子中含碳的质量分数又比乙烯高。乙烯、乙炔、苯在空气中燃烧不完全，易产生黑烟，乙炔、苯的黑烟更浓。

^① 教师也可提供网络教学资源，指导学生通过网络自主学习。



2.



3. (1) 由于制取溴苯需要用液溴为原料, 液溴对皮肤有强腐蚀性, 蒸汽有毒, 因此不宜作为学生操作的实验, 只要求学生根据反应原理设计出合理的实验方案。下面是制取溴苯的实验方案与实验步骤的参考方案:

把苯和少量液态溴放在烧瓶里, 同时加入少量铁屑作催化剂。用带导管的瓶塞塞紧瓶口 (如图 2-4), 跟瓶口垂直的一段导管可以兼起冷凝器的作用。在常温时, 很快就会看到, 在导管口附近出现白雾 (由溴化氢遇水蒸气所形成)。反应完毕后, 向锥形瓶内的液体里滴入 AgNO_3 溶液, 有浅黄色溴化银沉淀生成。把烧瓶里的液体倒在盛有冷水的烧杯里, 烧杯底部有褐色不溶于水的液体。不溶于水的液体是溴苯, 它是密度比水大的无色液体, 由于溶解了溴而显褐色。

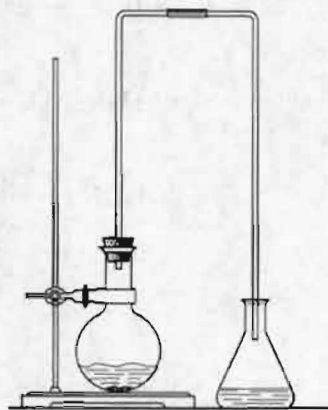


图 2-4 溴苯的制取

(2) 制取硝基苯的实验方案与实验步骤参考

① 配制混和酸: 先将 1.5 mL 浓硝酸注入大试管中, 再慢慢注入 2 mL 浓硫酸, 并及时摇匀和冷却。

② 向冷却后的混酸中逐滴加入 1 mL 苯, 充分振荡, 混和均匀。

③ 将大试管放在 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 的水浴中加热约 10 min, 实验装置如图 2-5 所示。

④ 将反应后的液体倒入一个盛有冷水的烧杯中, 可以观察到烧杯底部有黄色油状物生成, 用分液漏斗分离出粗硝基苯。

⑤ 粗产品依次用蒸馏水和 5% NaOH 溶液洗涤, 最后再用蒸馏水洗涤。若将用无水 CaCl_2 干燥后的粗硝基苯进行蒸馏, 可得纯硝基苯。蒸馏应在通风柜或通风良好处进行。

纯硝基苯为无色、具有苦杏仁气味的油状液体, 其密度大于水。

【学与问】

甲苯能被高锰酸钾酸性溶液氧化, 而苯不能; 甲苯的硝化反应条件与苯的硝化反应的条件也不一样。从中我们可以想到由于苯环上的氢原子被甲基取代, 在甲苯分子中存在甲基与

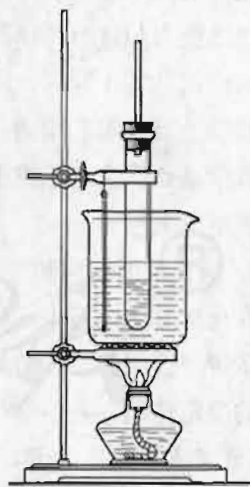
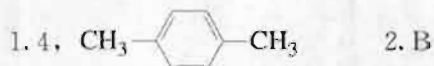


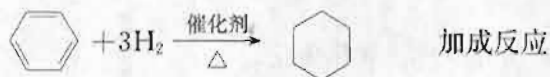
图 2-5 硝基苯的制取

苯环之间的相互作用,从而导致苯与甲苯在性质上存在差异。

四、习题参考答案



3. 己烷既不能使溴的四氯化碳溶液褪色,也不能使高锰酸钾酸性溶液褪色;1-己烯既能使溴的四氯化碳溶液褪色,也能使高锰酸钾酸性溶液褪色;邻二甲苯不能使溴的四氯化碳溶液褪色,但能使高锰酸钾酸性溶液褪色;因此用溴的四氯化碳溶液和高锰酸钾酸性溶液可鉴别己烷、1-己烯和邻二甲苯。



第三节 卤代烃

一、教学设计

卤代烃属于烃的衍生物,它是重要的化工原料。教学中要注意“结构决定性质”的思想,即卤代烃中的官能团——卤素原子($-\text{X}$)决定了卤代烃的化学性质。要注意有机物“官能团转化”的基本规律,分析有关卤代烃所发生的化学反应的反应类型和反应规律,培养学生逻辑思维能力与进行科学探究的能力。在课时分配上,建议“溴乙烷的结构和性质”“有关卤代烃的应用”各1课时。

教学重点:溴乙烷的结构特点和主要化学性质。

教学难点:溴乙烷发生取代反应和消去反应的基本规律。

教学方案参考

1. 溴乙烷的结构和性质

在化学2的学习中,学生已经了解了乙醇、乙酸的结构和性质,对有机物的官能团也有了初步了解。因此,本节教学的重点是帮助学生认识溴乙烷的结构特点,及官能团对其化学性质的决定作用,并使学生进一步树立“结构决定性质”的基本思想。

【方案1】对比思考,讲解提高

对比思考:复习乙烷、乙醇的结构和性质,并对比溴乙烷的结构,讨论它们结构上的异同,并推测溴乙烷可能的化学性质。通过计算机课件、分子立体模型展示甲烷、乙醇、溴乙烷的结构,讨论思考、列表小结。



		乙烷	乙醇	溴乙烷
结构简式		$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{H}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Br}$
结构特点(官能团)		无	$-\text{OH}$	$-\text{Br}$
结构中相同部分		都有乙基 CH_3-CH_2-		
结构中的相同点		都是饱和的		
化学性质	取代	✓	✓	✓
	加成	×	×	×
	消去	×	✓	✓
	其他		被氧化、与钠反应	

讲解提高:

(1) 讲解溴乙烷的化学性质取决于官能团 $-\text{Br}$ 的原因: 由于溴原子吸引电子能力较强, 使得 $\text{C}-\text{Br}$ 键的极性较强, 因此反应活性增强。

(2) 简介溴乙烷结构的研究方法——核磁共振氢谱 (^1H NMR)。在核磁共振氢谱中, 同一类型的氢原子为一组峰, 如 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Br}$ 中有两种类型的氢原子, 因此有两组峰。

(3) 讲解消去反应的概念。

(4) 讲解溴乙烷发生取代反应和消去反应的基本规律, 列表小结。

	取代反应	消去反应
反应条件	NaOH 水溶液, 加热	NaOH 乙醇溶液, 加热
溴乙烷分子内化学键的断裂	$\text{C}-\text{Br}$	$\text{C}-\text{Br}$ 、 $\text{C}-\text{H}$
生成产物	乙醇	乙烯

巩固提高: 指导学生进行溴乙烷取代、消去反应的化学方程式的书写练习, 帮助学生进一步掌握其反应规律。

【方案 II】实验探究, 交流讨论, 迁移提高

实验探究: 学生分组设计并完成溴乙烷的水解实验, 并检验水解产生的 Br^- 。

提示讨论问题: 溴乙烷水解反应的条件是什么? 如何检验水解产生的 Br^- ? 从结构上分析为什么溴乙烷能发生水解? 水解反应中, 化学键是怎样断裂和形成的?

交流讨论: 在教师的指导下, 学生间交流实验中观察到的现象及结果分析, 教师进行评价和点拨。

讲解讨论: (1) 讲解溴乙烷的化学性质取决于官能团 $-\text{Br}$ 的原因: 由于溴原子吸引电子能力较强, 使得 $\text{C}-\text{Br}$ 键的极性较强, 因此反应活性增强。

(2) 简介溴乙烷结构的研究方法——核磁共振氢谱。在核磁共振氢谱中, 同一类型的氢

原子为一组峰，如 $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—Br}$ 中有两种类型的氢原子，因此有两组峰。

(3) 溴乙烷按照另一种方式脱去 Br^- ，即溴乙烷的消去反应，讲解消去反应的概念。

(4) 讨论溴乙烷发生取代反应和消去反应的基本规律，并列表小结（同【方案 I】中表格）。

迁移提高：根据溴乙烷发生水解反应的规律，讨论 2-溴丁烷发生水解、消去反应的可能产物是什么？

讨论题：下列卤代烃中，不能发生消去反应的是

A. CH_3Cl B. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ C. $(\text{CH}_3)_2\text{CHBr}$ D. $(\text{CH}_3)_3\text{C—CH}_2\text{Br}$

答案：A、D

2. 生活中的卤代烃

【方案 III】利用网络，自主学习

情景创设：教师提出相关问题，提供网络教学资源，指导学生通过网络自主学习。

提示问题：与人类生活密切相关的卤代烃有哪些？其用途是什么？卤代烃的物理性质是什么？长期接触卤代烃对人体有何危害？对环境有何危害？

阅读学习：阅读网络教学资源，分析相关问题。

小结提高：在教师的指导下交流学习体会，共同提高。

二、活动建议

【科学探究】

1. 溴乙烷取代反应产物的探究：溴乙烷在碱性条件下水解生成乙醇和 NaBr ，检验 Br^- 可用 AgNO_3 溶液，需要注意的是加入 AgNO_3 溶液之前必须用稀硝酸酸化水解后的溶液，否则将生成棕黑色的 Ag_2O 沉淀，而不能观察到淡黄色的 AgBr 沉淀。

2. 溴乙烷的消去反应产物探究：气体通入高锰酸钾酸性溶液之前通入水中，其目的是除去挥发出来的乙醇，因为乙醇也能使高锰酸钾酸性溶液褪色，干扰乙烯的检验。此外，检验乙烯还可将乙烯通入溴的四氯化碳溶液，此时乙醇将不会干扰其检验，因此不需要将乙烯气体通入水中的操作。

【实践活动】

除组织学生参与教科书上的实践活动外，还可以组织学生完成下列课题。

课题：氟利昂的使用及其对大气臭氧层的破坏

(1) 查找资料，了解大气臭氧层被破坏的情况。

(2) 调查生活中使用氟利昂的情况（发胶、冰箱、空调等），了解市场上有哪些品牌的冰箱和空调是无氟利昂的？无氟利昂冰箱和空调使用的是何种制冷剂？

三、问题交流

【思考与交流】

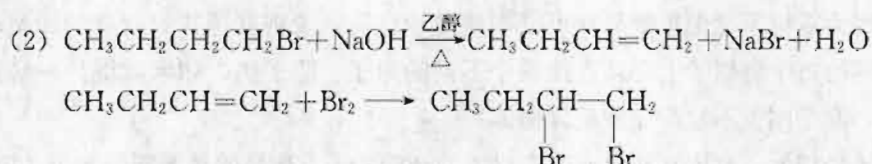
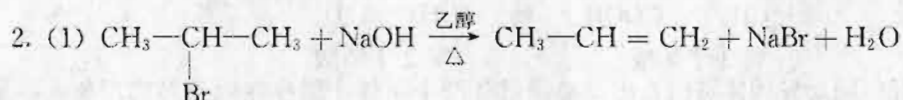
溴乙烷的取代和消去反应



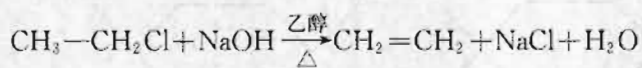
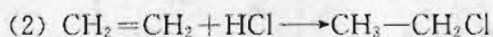
	取代	消去
反应物	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$
反应条件	NaOH 水溶液, 加热	NaOH 醇溶液, 加热
生成物	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 NaBr	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 、 NaBr 、 H_2O
结论	溴乙烷与 NaOH 在不同条件下发生不同类型的反应	

四、习题参考答案

1. A、D



3. (1) A: $\text{CH}\equiv\text{CH}$ B: $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ C: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ D: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$



复习题参考答案

1. C 2. B、D 3. B 4. D 5. A、C 6. A
 7. $\text{CH}_3\text{CCl}=\text{CHCl}$ 或 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ 8. C_2H_6 C_2H_2 CO_2
 9. 2-甲基-2-戊烯 10. 14 L 6 L 11. 2.3 t 12. 160 g

教学资源

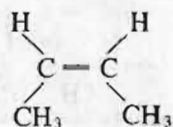
1. σ 键和 π 键的区别

由于 σ 键和 π 键的形成方式不同, 所以大致有如下的区别:

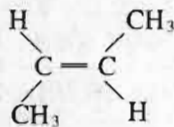
σ 键	π 键
可以单独存在	不能单独存在, 一定要与 σ 键共存, 所以 π 键存在于双键或三键中
键能较大, 是由成键电子云沿对称轴重叠而成, 重叠程度较大	键能较小, 是由 p 电子云从侧面重叠而成, 重叠程度较小, 比较容易断裂
能绕键轴自由旋转	不能旋转
不容易极化。由于电子云是以键轴为对称轴呈圆柱状分布, 电子云分布比较集中	容易极化。 π 键的电子云分散在对称平面的上下两层, 电子云比较分散, 有较大的流动性

2. 顺反异构

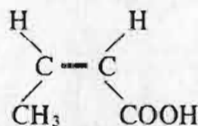
由于分子中存在阻碍单键旋转的因素（例如双键或脂环），使双键两端或脂环上所连接的不同原子或原子团，在空间会有不同的排列方式，产生顺反异构现象。例如：



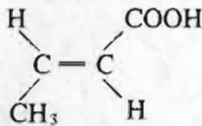
顺-2-丁烯



反-2-丁烯



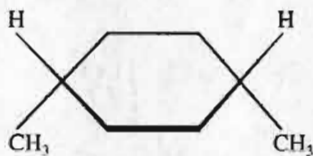
顺-2-丁烯酸



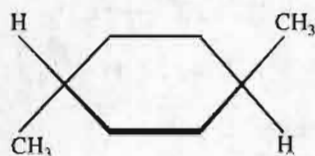
反-2-丁烯酸

从上列烯烃的顺反异构体可以看出，必须具备两个条件才能存在顺反异构现象：一是具有碳碳双键，因为双键不能像单键那样可以围绕键轴旋转，否则就意味着双键的断裂；二是在组成双键的每个碳原子上必须连接两个不同的原子、原子团，如果双键的一端连接的是相同的原子、原子团就不复存在顺反异构体。

脂环烃与烯烃相似，只要有二个或二个以上的环碳原子上连接的是不同的原子、原子团，也会存在顺反异构现象。例如：



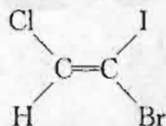
顺-1,3-二甲基环己烷



反-1,3-二甲基环己烷

在上述顺反异构体中，双键两端或脂环上均有相同的原子或原子团，命名时将相同的原子或原子团位于双键或脂环平面同一侧的称为顺式，相同的原子或原子团位于双键或脂环平面两侧的称为反式。

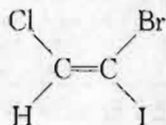
如果双键两端碳原子上连接四个不同的原子或原子团，顺反异构体命名法就有局限了。需要用“顺序规则”，分别比较、确定每个双键碳原子上连接的两个原子或原子团，哪一个为“较优”原子、原子团，双键的两个碳原子分别连接的“较优”原子或原子团位于双键同侧的称为Z型（Z是德文 Zusammen 的缩写，意为“在一起”），位于双键两侧的称为E型（E是德文 Entgegen 的缩写，意为“相反”）。例如：



(Z)-1-氯-2-溴-2-碘乙烯

Cl 优于 H，I 优于 Br，

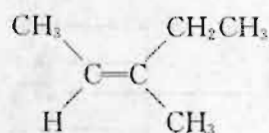
较优原子 Cl、I 位于双键同侧，为 Z 型



(E)-1-氯-2-溴-2-碘乙烯

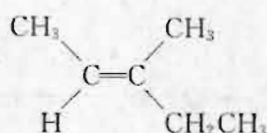
较优原子 Cl、I 位于双键两侧，为 E 型

Z、E 命名法是普遍适用的顺反异构体命名法。



反-2-甲基-2-戊烯

或 (Z)-2-甲基-2-戊烯



顺-2-甲基-2-戊烯

或 (E)-2-甲基-2-戊烯

顺反命名法与 Z、E 命名法是依据不同原则制定的命名方法，它们之间没有对应的关系。

3. 乙烯工业

(1) 乙烯的工业来源

乙烯的工业来源主要是烷烃的裂解。烷烃的主要工业来源是石油。各地生产的石油，成分不尽相同，但其主要成分均是烷烃和环烷烃的混合物。原油从油田中开采出来，首先分离出溶解其中的天然气（气态烃），随后分馏出沸程不同的各种石油产品。为提高石油产品的质量可采用热裂化（500~700℃，加压）与催化裂化（400~500℃，常压，催化剂）的方法，不仅使较高级烷烃的碳碳键断裂，而且发生脱氢、环化、异构化。例如：



目的在于解决人类的能源之需。为了获得更多的化工原料，人们常在 700℃ 以上的高温条件下将烷烃进行裂解，即深度的裂化以获得三烯（乙烯、丙烯、丁二烯）、三苯（苯、甲苯、二甲苯）、乙炔和萘这 8 种最基本的化工原料，其中产量最大的就是乙烯，见表 2-1。

表 2-1 烷烃裂解所得乙烯和丙烯的收率（质量分数/%）

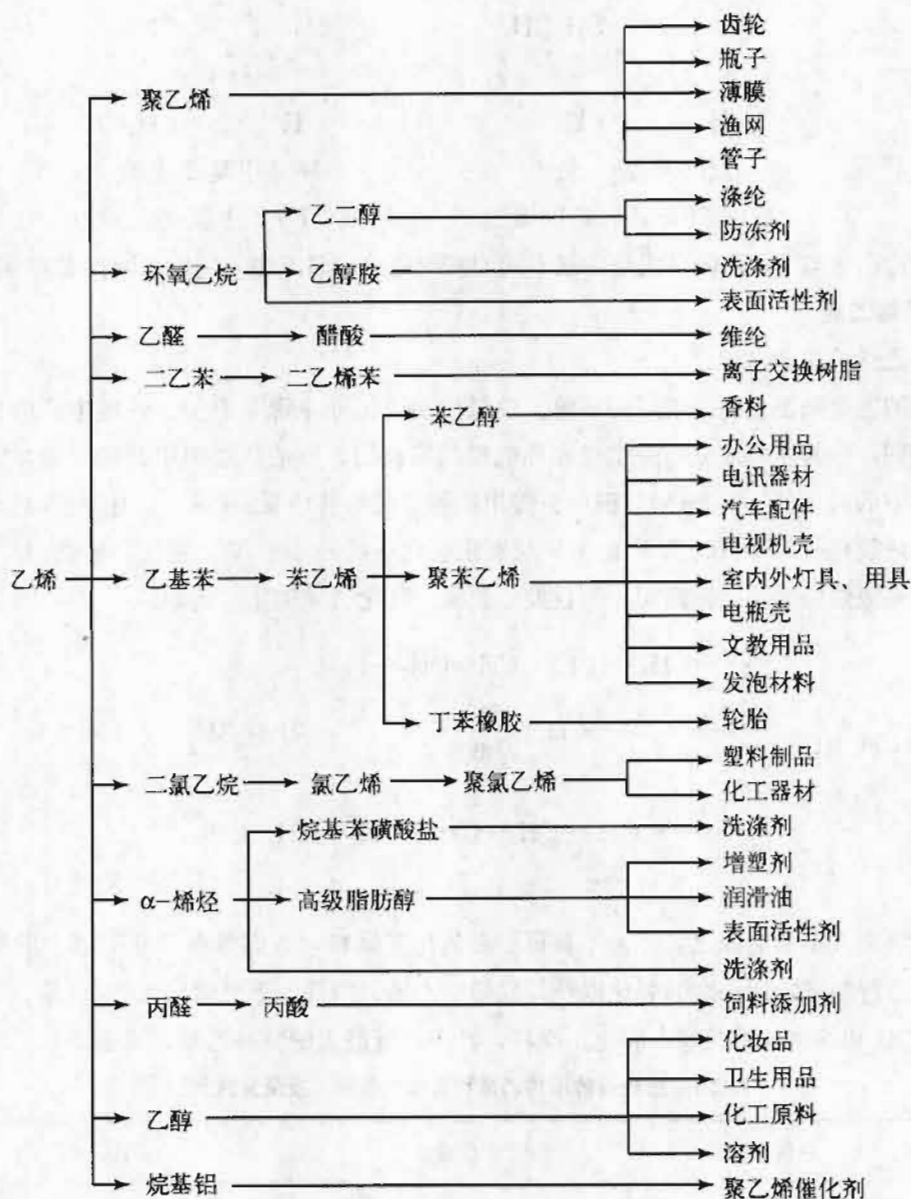
原料	乙烯	丙烯
乙烷	76	3
丙烷	42	16
丁烷	40	21
C ₁₅ ~C ₁₈ 烷 (轻质柴油)	25	15

此外石油炼厂气（炼油厂炼油时产生气体混在一起的总称）中含有少量的乙烯及相当量的丙烯、丁烯。炼焦工业的副产物——炼炉气中约有 4% 的乙烯。

(2) 乙烯工业概况

乙烯工业是由乙烯做起始原料，合成其他有机化工原料、中间体及产品（俗称下游产品），尤其是各类高分子聚合物产品是石油化工产业中极其重要的组成部分。由乙烯合成的各类化工产品琳琅满目，种类繁多。

乙烯的主要用途：

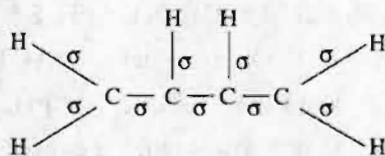


4.1.3-丁二烯的结构

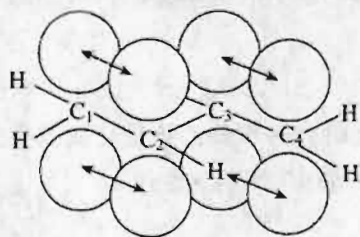
在常见的烯烃中，除了具有一个碳碳双键的烯烃外，还有一类在分子中具有两个碳碳双键的烯烃，这类分子中具有两个碳碳双键的烯烃叫做二烯烃。

二烯烃有多种结构。一类结构具有聚集双键，如 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ ；另一类结构具有隔离双键，如 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CH}_2 (n \geq 1)$ 。具有聚集双键的二烯烃比较少见。当 $n \geq 1$ 时，具有隔离双键的烯烃的性质与一般烯烃是相同的；但当 $n=0$ 时就形成一种具有共轭双键 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 的烯烃。目前，在生产上作为重要合成原料而引起特别注意的就是具有共轭双键的二烯烃，如 1,3-丁二烯等。

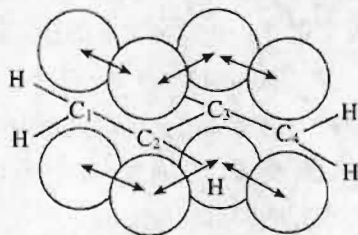
经物理方法测定表明：在丁二烯分子中，4 个碳原子和 6 个氢原子都处在同一个平面上，键角接近于 120° 。因此，碳原子是以 sp^2 杂化轨道形成 σ 键的。



每个碳原子上都剩下一个没有杂化的 p 轨道，它们的对称轴都与 10 个原子所在的平面垂直，因此它们之间是彼此相互平行的。相邻的 p 轨道在侧面可以相互重叠，也就是说，不仅 C₁ 和 C₂，C₃ 和 C₄ 之间的 p 轨道相互重叠，而且 C₂ 和 C₃ 之间的 p 轨道也在一定程度上相互重叠。这样重叠的结果，就形成了一个包括共轭体系中所有 4 个碳原子在内的大 π 键。



(a) p 轨道的重叠形成两个双键

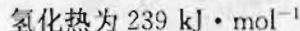
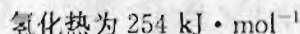
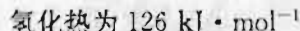
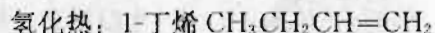
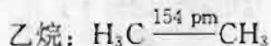
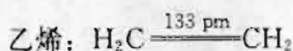
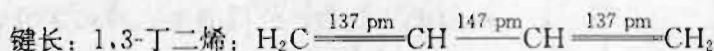


(b) p 轨道形成共轭体系(离域的 π 电子)

图 2-6 1,3-丁二烯共轭双键的电子云图示

可以看出，1,3-丁二烯分子中 π 键电子云的分布与乙烯不同。它们不是局限于某 2 个碳原子之间，而是分布在包括 4 个碳原子的分子轨道中。这种分子轨道叫做离域轨道，这样形成的键叫做离域键或大 π 键。

由于大 π 键的形成，产生了电子云密度平均分布的情况，结果使 1,3-丁二烯的键长和氢化热的数据都与单烯烃、隔离双烯不同。

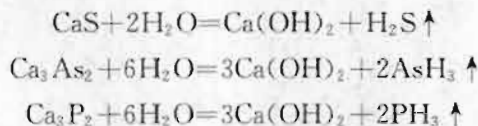


1,3-丁二烯加氢时释放的氢化热比 2 个孤立双键要小，说明了共轭二烯烃的能量比较低。同时，从键长也可以看出，1,3-丁二烯中的单键和双键发生了一定程度的平均化，双键键长比乙烯的双键键长略长，而单键键长比乙烷的单键键长略短。

5. 乙炔

(1) 乙炔臭味的缘由

纯净的乙炔是无色、无臭的气体。但用电石在一般情况下制取的乙炔，常带有一种令人极不愉快的恶臭，这是由于在电石中含有少量硫化钙、砷化钙、磷化钙等杂质，当这些杂质与水作用时，生成了带有特殊臭味的硫化氢、砷化氢和磷化氢气体。



将用电石制取的乙炔气体通入盛有重铬酸钾的浓硫酸溶液，或氯化汞的稀盐酸溶液，或碱溶液的洗气瓶，都可以除去这些带有臭味的气体，得到较纯净的乙炔。

(2) 乙炔的可爆炸性

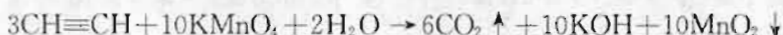
乙炔与空气能形成爆炸性的混合物。乙炔在空气中的爆炸极限是3%~81%（体积分数）。从乙炔的爆炸极限中可以看出，乙炔构成的爆炸混合物的组成范围比其他烃类要大得多。乙炔不仅能与空气形成爆炸混合物，在受到外界的压力时也不稳定。液态乙炔受到震动时就会分解，发生爆炸，并放出大量的热。



乙炔在燃烧时发出明亮的火焰，这是由于在燃烧时有一部分乙炔裂化成细微分散的炭颗粒，这些微小的炭粒受到灼热而发出光。所以，乙炔曾作为照明气使用。

(3) 乙炔与高锰酸钾溶液的反应

乙炔与乙烯一样，都能被高锰酸钾等氧化剂所氧化，氧化的最终产物是二氧化碳。



(4) 电石和电石气的发现和发展

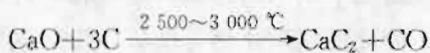
距今160年前，1836年，英国著名化学家戴维·汉弗莱（1778—1829）的堂弟，爱尔兰港口城市科克（Cork）皇家学院化学教授戴维·爱德蒙德（1785—1857）在加热木炭和碳酸钾以制取金属钾过程中，将残渣（碳化钾）投进水中，产生一种气体，发生爆炸，分析确定这一气体的化学组成是 C_2H （当时采用碳的相对原子质量等于6计算），称它为“一种新的氢的二碳化物”。原因是早在1825年他的同国化学家法拉第（1791—1867）从蒸馏鲸鱼油获得的气体（供当时欧洲人照明用）中获得一种碳和氢的化合物，分析测定它的化学组成是 C_2H ，已经命名它为“氢的二碳化物”了。实际上法拉第发现的是苯 C_6H_6 ，戴维·爱德蒙德发现的是乙炔 C_2H_2 。

1867年德国有机化学家埃伦迈尔（1825—1909）确定乙炔的分子式；并指出碳碳原子间存在三键 $\text{HC}\equiv\text{CH}$ 。

1895年法国巴黎矿业学院化学教授勒夏特利埃（1850—1936）向法国科学院提交一篇论述，指出等体积乙炔和氧气燃烧产生的火焰温度超过3000℃，比其他任何气体燃烧产生的温度都高，可以利用。

但是乙炔在压缩下被利用是危险的，因为会发生爆炸。

1897年法国化学家克洛德（1870—1960）发现乙炔很容易被丙酮吸收溶解，盛装在钢瓶中可以安全使用。接着1901年法国弗塞兄弟两人完成气炬的设计制造。于是氧炔焰开始应用于金属切割和焊接中，使工业生产中许多零部件除了利用电弧切割和焊接外又有了简易的方法，碳化钙和乙炔有了用武之地。各国纷纷建立制造碳化钙的工厂，利用强大的电力，在电炉中使氧化钙和焦炭进行反应，生成碳化钙和一氧化碳气。



到20世纪20年代，乙炔的应用开始大显身手。首先应用在聚乙烯醇的制造中。

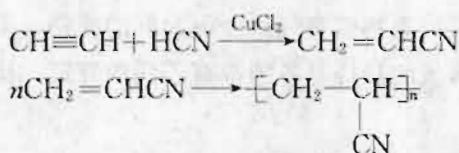


早在 1931 年,人们已经开始掌握用聚乙烯醇纺制纤维的技术。可是这种纤维具有很大亲水性,易溶于水,用它纺制成的纤维在水中一洗不见了,因而不能作为纺织纤维。经过日本、朝鲜几位化学家们的研究,到 1939 年开始,将聚乙烯醇与甲醛进行缩醛化处理,得到聚乙烯醇缩甲醛纤维。

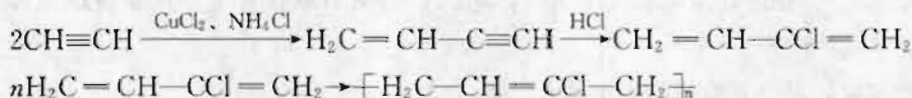


这就是我们今天称为维纶的合成纤维。

接着乙炔又用于制造另一合成纤维——聚丙烯腈,我们称它为腈纶,又称人造毛。这是 40 年代美国杜邦 (Do Pont) 公司研制成功的。乙炔先与氰化氢气反应,生成丙烯腈,然后再进行聚合。



在 30 年代里,美国杜邦公司还研制成氯丁橡胶,也是以乙炔为原料,先制成乙烯基乙炔,然后与氯化氢作用,再进行聚合。



乙炔也可以直接与氯化氢反应,生成氯乙烯。氯乙烯聚合生成聚氯乙烯塑料。于是乙炔成为制造合成纤维、人造橡胶、塑料的基石。

单靠电炉里生产的电石来取得乙炔已经供不应求了,何况还要消耗大量电力能源。随着石油化学工业裂解反应的发展,开始利用石油和天然气裂解制取乙炔。

石油裂解制取乙炔同时还生成乙烯、丙烯。天然气裂解很少有烯烃出现,裂解中除乙炔外,还有氢气、一氧化碳和少量甲烷。

裂解天然气制取乙炔需要在短时间内进行高温加热,然后急骤冷却。时间短是防止乙炔本身继续裂解生成炭,急骤冷却是使乙炔迅速脱离继续裂解的条件。目前国外有些国家电石乙炔路线已被淘汰。

电石和电石气在 19 世纪 30 年代里开始出现,它们相互依赖生存发展,经历了一百年后,电石趋于死亡,电石气却欣欣向荣,壮大发展。

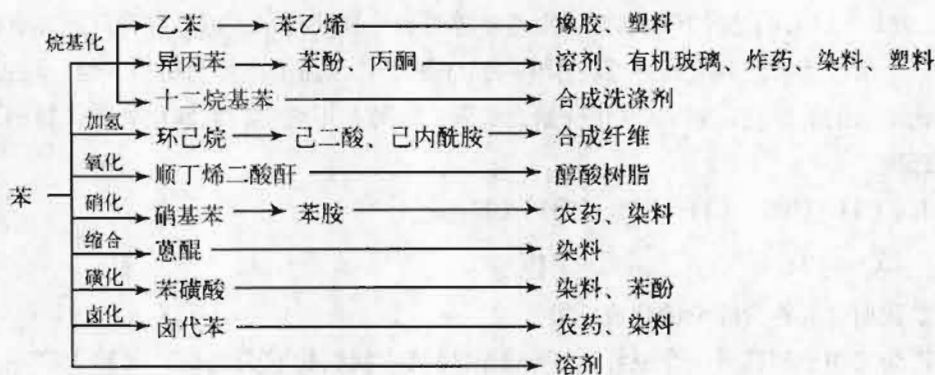
(资料 (4) 摘编自《化学教育》1997 年第 12 期)

6. 苯

(1) 苯的用途

苯的最主要的用途是制取乙苯,其次是制取环己烷和苯酚。苯经取代反应、加成反应、氧化反应等生成的一系列化合物可以作为制取塑料、橡胶、纤维、染料、洗涤剂、杀虫剂等原料。大约 10% 的苯用于制造苯系中间体的基本原料。此外,苯有良好的溶解性能,可作化工生产中的溶剂。

下页表中给出了苯的主要用途。



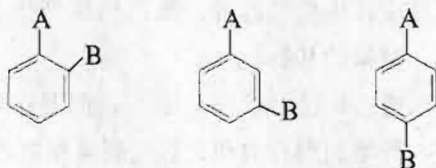
(2) 苯的毒性

苯有毒，对中枢神经和血液有较强的作用。严重的急性苯中毒可以引起抽搐，甚至失去知觉。慢性苯中毒能损害造血功能。长期吸入苯及其同系物的蒸气，会引起肝的损伤，损坏造血器官及神经系统，并能导致白血病。空气中苯蒸气的容许量各国都有不同的规定，从每立方米几毫克到几百毫克不等。

(3) 苯环上取代基的定位规律（定位效应）

一元取代苯  在进行亲电取代反应时，第二个基团 B 取代环上不同位置的氢原子，

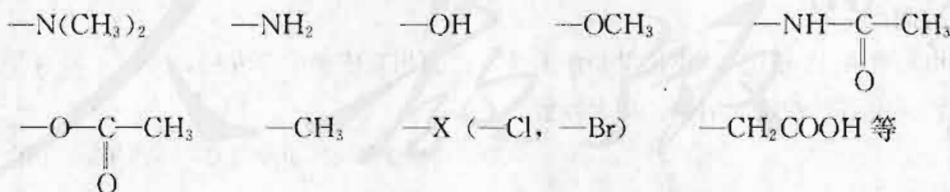
则可得到邻、间和对三种二元取代的衍生物：



在任何一个具体反应中，这些位置上的氢原子被取代的几率不是均等的，第二个取代基进入的位置，常决定于第一个取代基，也就是第一个取代基对第二个取代基有定位的作用。

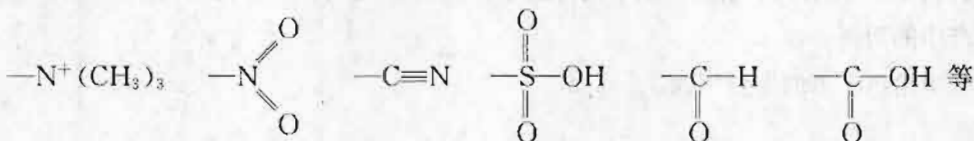
根据大量实验结果，可以把一些常见的基团按照它们的定位效应分为两类。

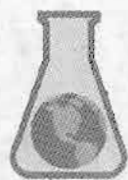
(1) 邻、对位定位基（第一类定位基） 属于这类基团的有：



如苯环上已有上述基团之一，则再进行取代反应时，第二个基团主要进入它的邻位和对位，产物主要是邻和对两种二元取代产物，如前面讲到的溴苯的溴代及甲苯的硝化产物主要是邻、对位异构体的混合物。

(2) 间位定位基（第二类定位基）属于这类基团的有：





若苯环上连有上述基团之一时,再进行取代反应,则第二个基团主要进入它的间位。如硝基苯的硝化产物主要为间二硝基苯。

由上面两类基团的结构,可以归纳出如下的经验规律:一般说来,如果基团中与苯环直接相连的原子带有不饱和键或正电荷,这个基团就是间位定位基。反之,则是邻、对位定位基。但有例外,如 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 为邻、对位定位基而 $-\text{CCl}_3$ 则为间位定位基。

邻、对位定位基导入苯环以后,能使苯环变得更容易进行亲电取代反应,也就是它们对苯环有致活作用,例如,甲苯比苯更容易硝化,就是由于甲基的致活作用。间位定位基则对苯环的亲电取代有致钝作用,当这些基团连在苯环上以后,则使苯环较难进行亲电取代反应,如硝基苯继续进行硝化反应,就比苯要求更高的反应条件。卤素虽属邻、对位定位基,但它们对苯环却是致钝的。

7. 卤代烃

(1) 1-氯丁烷中氯元素的检验

在大试管中加入 5 mL $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液和 5 mL 的 1-氯丁烷(1-氯丁烷的沸点为 $77\sim 78\text{ }^{\circ}\text{C}$, 密度为 $0.886\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 易燃)。水浴加热该试管 10 min 以上,并控制加热温度在 $70\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (如图 2-7)。取 2 支小试管,各加入约 1 mL 由 2% 的 AgNO_3 和 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸按 1:1 比例组成的混合溶液(使用硝酸酸化 AgNO_3 溶液的目的,是中和待测液中的 NaOH ,防止 NaOH 与 AgNO_3 反应出现棕色沉淀,影响实验效果)。用胶头滴管吸取加热后大试管内的上层溶液,将此待测液逐滴加入其中一支小试管中,与另一支未加待测液的小试管内溶液相比,有白色的浑浊物出现,说明 1-氯丁烷与 NaOH 溶液反应有 Cl^- 生成,从而证明了 1-氯丁烷中含有氯元素。

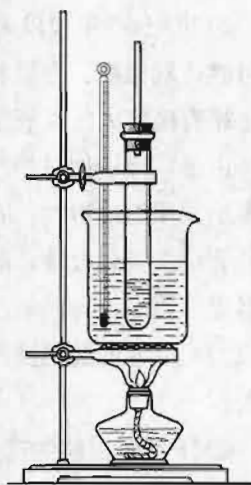


图 2-7 1-氯丁烷与 NaOH 溶液的反应

(2) 哈龙灭火系统

什么是哈龙?所谓哈龙(Halon的音译),就是我们平常所说的 1211(CF_3Cl)和 1301(CF_3Br)的商品名称,它属于一类卤代烷灭火药剂。在消防灭火药剂中,哈龙灭火剂因其灭火效果好曾被人们广泛使用。哈龙灭火后不留痕迹,且对人毒性小,特别是哈龙 1301,能使用在有人工作的场所。它通过终止燃烧或爆炸的复杂的链式反应来达到灭火的目的。因此被广泛地应用在各宾馆、饭店、工业建筑以及精密仪器、通讯系统等处。

但是,消防行业广泛使用的哈龙灭火剂是损耗臭氧的物质。人们用哈龙灭火器救火或训练时,哈龙气体就自然排放到大气中。哈龙含有氯和溴,在大气中受到太阳光辐射后,分解出氯、溴自由基,这些自由基与臭氧结合夺去臭氧分子中的一个氧原子,引发一个破坏性链式反应,使臭氧遭到破坏,从而降低臭氧浓度,产生臭氧空洞。哈龙在大气中的存活寿命长达数十年,它在平流层中对臭氧层的破坏作用将持续几十年甚至更长时间。因此哈龙对臭氧层的破坏作用是巨大的。科学研究证明,哈龙是破坏臭氧层的主要元凶之一。我国根据《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》已制定了哈龙淘汰计划,分别于 2006 年将哈龙 1211,2010 年将哈龙 1301 停止生产,禁止使用。

(3) 服装干洗

服装干洗就是用非水溶剂来去除衣服上的油渍及污垢。由于溶剂中几乎不含水分，所以称之为“干洗”。干洗的实质就是化学清洗，它是利用化学洗涤剂能溶解脂肪等污物来清洗掉纺织物上的油渍、油漆等污垢的一种方法。它最早大约出现在19世纪中期，当初法国巴黎有人不慎弄翻了煤油桶，浸湿了衣物，被煤油浸湿的脏衣物反而变干净了，自此人们发明了干洗方法。

① 干洗剂的变化

据历史记载，在19世纪60年代，英国已较普遍使用汽油作干洗剂。为了解决汽油溶剂安全性差的问题，在20世纪初期，开发出了卤代烃溶剂，首先使用的是 CCl_4 ，不久因为它有毒、腐蚀性强而逐渐被其他卤代烃溶剂代替。

1918年，欧洲开始使用三氯乙烯，但它脱脂力太强，已不使用。后来使用最多的氯代烃溶剂是四氯乙烯，它安全性好，脱脂去污能力强，但它存在着对金属材料的腐蚀作用，特别是对环境造成污染，此溶剂水解的产物有毒，会对土壤和水质造成污染。

20世纪60年代以来又开发出以三氯三氟乙烷为代表的氟里昂溶剂。氟里昂溶剂无毒、不可燃，对橡胶、金属和化纤无腐蚀性，洗净度又比四氯乙烯更好，因而受到好评。但由于氟里昂有破坏大气臭氧层的问题，已被禁止使用。

由于环保法规日趋严厉，发达国家对环保型干洗剂的要求越来越多，目前，干洗业越来越多地采用石油溶剂。石油溶剂是石油在 $160\sim 210\text{ }^\circ\text{C}$ 分馏得到的烃类溶剂，有烷烃、环烷烃和芳香烃三类化合物，溶剂的相对密度为0.77。石油干洗机在整个操作过程中，几乎听不到机器噪声，更没有四氯乙烯溶剂洗完衣服后所常有的异味，洗涤效果也非常好，石油干洗剂将成为干洗业的最佳选择。现在也有人推出超临界 CO_2 干洗剂，据说效果不错，已用于航天洗衣。

② 干洗对服装的选择

水洗容易使一些服装缩水变形及掉色，但用溶剂干洗能清除油渍污垢，又不缩水变形。但是，也并不是所有的服装都适合干洗。

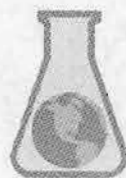
a. 适合干洗的服装

- 西服、大衣等有衬料、里料和垫肩的衣服要干洗，否则会影响穿着效果；
- 缩水很严重的麻织类衣服；
- 易掉色的衣服；
- 真丝类和羊绒类等质地精细、易受损的衣服；
- 裘皮必须干洗；
- 套装要干洗，而且忌上衣干洗，裙、裤水洗。否则易出现颜色差异，就无套装的效果了。

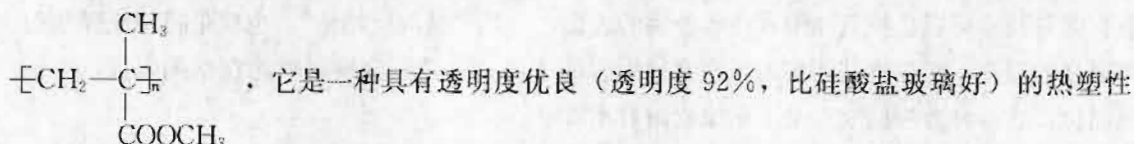
b. 不适合干洗的服装

- 有涂层化纤质地的服装不能干洗。因高温和有机溶剂可使涂层变硬。
- 羽绒服类服装不可干洗。羽绒服装干洗会使羽绒脱脂，所以水洗为好；
- 染色不牢、色差比较大的条格服装，干洗过程中易串色，不适合干洗；
- 贴身的衣服不适合干洗，以免衣物上残留的干洗剂对人体造成不良影响。

(4) 有机玻璃的溶解与粘接



有机玻璃是聚甲基丙烯酸甲酯的俗称，英文缩写名称为 PMMA，其结构简式为



塑料，密度为 $1.180 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，为硅酸盐玻璃的 $1/2$ ，热分解温度达 200°C ，机械强度比硅酸盐玻璃大 10 倍以上，具有优良的绝缘性能，光洁透明，耐气候性能，可定向拉伸，能耐酸（除王水）碱及一般化学物品的腐蚀，可溶于芳烃、卤代烃等有机溶剂，使用温度 80°C 以下，表面硬度不高，容易加工为各种制品。

有机玻璃适合于车、刨、锯、铣、钻、磨、雕刻及手工和机械加工。加热后可以粘合、冲压成各种制品。有机玻璃的用途非常广泛，可以用于建筑材料、仪表工业、车辆制造、化学工业、医疗器械、教学仪器、工艺美术和生活用品制造等。

有机玻璃能溶于芳烃、卤代烃等有机溶剂。在生产生活中，常利用有机玻璃的溶解特性进行粘接或一些其他工艺的处理。常用的有机溶剂有三氯甲烷、三氯乙烷、二氯乙烷等。

有机玻璃的粘接利用了它能溶于有机溶剂的特性。它的原理是先配制有机玻璃胶，再用有机玻璃胶进行粘接处理，处理后放置一段时间，待有机溶剂挥发后有机玻璃就粘接上了。

有机玻璃胶的配制如下：以三氯乙烷或二氯乙烷作溶剂，把有机玻璃碎屑溶解在溶剂中，便制成了无色透明的有机玻璃胶。下面是两个粘接实例。

• 有机玻璃眼镜架的粘接

可用三氯乙烷点在有机玻璃眼镜架的断口处，使有机玻璃稍溶胀，叠合压紧，固化 42 h 后便可粘接牢固。

• 有机玻璃板的粘接

如果粘接的有机玻璃面积很小，先用手轻轻按住有机玻璃，用一次性注射器将三氯甲烷注射到欲粘接的有机玻璃的接缝中，几秒钟以后，两块有机玻璃就很牢固的粘好了。如果粘接的有机玻璃面积较大，首先要按上述方法配制有机玻璃胶，然后把一块有机玻璃放置好，在上面涂上有机玻璃胶，再把另一块有机玻璃压紧，放置一段时间后，两块有机玻璃板便粘接牢固了。

8. 不粘锅涂层——聚四氟乙烯（特氟隆）

① 不粘锅何以不粘？

由四氟乙烯聚合成的聚四氟乙烯（PTFE）分子外围是氟原子，它是造成特氟隆光滑表面的秘密，氟原子几乎对所有的物质都产生排斥，即使黏合剂也很难与其粘附。PTFE 之所以难粘，可以从以下几个方面进行分析：①结构高度对称，属于非极性高分子。黏合剂吸附在 PTFE 表面是由范德华力所引起的，范德华力包括取向力、诱导力和色散力。对于非极性高分子材料表面，不具备形成取向力和诱导力的条件，而只能形成较弱的色散力，因而粘附性能较差。②表面能低，接触角大，黏合剂不能充分润湿 PTFE，从而不能很好粘附。③化学稳定性好，当黏合剂涂在 PTFE 表面时，很难发生高聚物分子互相扩散和缠结，不能形成较强的粘附力。

② 不粘涂层是怎样涂在锅上的？

既然任何黏合剂对特氟隆的粘附性都很差,那么特氟隆涂料是怎样粘在不粘锅上呢?目前有两种技术可以让特氟隆附着在各种锅的表面:一是“高温烧结法”,也就是将特氟隆加热到很高的温度,然后将其结实的压在有待附着的表面;二是先将涂料喷涂在锅的表面,再加热固化。后一种方法的缺点是不粘涂层附着不牢靠。

还有方法就是对特氟隆材料的表面进行处理,以增加该材料的粘附性,主要的处理技术有以下几种:

a. 在高温下,使 PTFE 表面的结晶形态发生变化,嵌入一些表面能高、易粘接的物质,如 SiO_2 、Al 粉等。这样冷却后就会在 PTFE 表面形成一层嵌有可粘物质的改性层。

b. 在高度真空的电场中,以离子撞击 PTFE 准备进行粘合的一面,将上面的氟原子撞开,然后用其他原子(比如氧)来取代,以产生能够强力粘合的表面。

c. 通过腐蚀液与 PTFE 膜表面发生化学反应,以某些极性基团换掉表面上的部分氟原子,增加粘性。

d. 把 PTFE 膜置于苯乙烯、反丁烯二酸、甲基丙烯酸酯类等可聚合的单体中,以 ^{60}Co 照射使单体在 PTFE 膜表面发生化学接枝聚合,从而使 PTFE 膜表面形成一层易于粘接的接枝聚合物。

e. 将含氟材料放在辉光放电管或等离子体发生器中,抽真空后通入微量惰性气体。当通电激发高频线圈时,活化的惰性气体与聚合物表面作用生成坚韧的可粘接的表皮层。

③ 聚四氟乙烯的用途

PTFE 是综合性能非常优良的塑料,用途非常广泛。它有极好的耐热、耐寒和耐化学腐蚀性,即使在高温下也不和浓酸、浓碱或强氧化剂作用,因此常用作各种耐腐蚀性的密封垫片和垫圈、填密料、阀门、反应釜或大型储罐的衬里。PTFE 管主要用作高温下腐蚀性气体、液体、蒸气或化学药品的输送。

PTFE 具有不粘性和低摩擦性,是制造阀门和旋塞十分理想的材料。PTFE 在机械领域应用的主要产品是轴承、活塞环以及机械设备中需要不粘和减磨的部件。由 PTFE 纤维制成的赛车手或运动员的袜子,能减轻袜子与脚之间的摩擦,避免脚部红肿。

PTFE 具有良好的绝缘性,可用作绝缘薄膜或电线电缆的包覆层。PTFE 膜具有高强度、柔软耐弯曲、能透射可见光、不燃、耐久性等优点,可作为室外球场、竞技场、体育馆、滑冰场、游泳池、大型展览馆、动植物园等的屋顶材料。

在医疗上 PTFE 还可作为缝合线、人工血管等用途。还有研究报道可由 PTFE 复合膜与其他织物层压制成具有过滤隔离、防油、防水、透湿、抗菌、防静电、阻燃等集多功能于一身的耐久性防护服面料,既可以有效的阻隔病毒,同时具有良好的穿着舒适性。

总之,PTFE 的应用不仅仅局限于炊具的不粘涂层,它的优异特性使其应用涵盖了工业及民用领域的各个方面。

(摘编自《中学化学教学参考》2004 年第 12 期)



本章说明

一、教学目标

1. 认识醇、酚、醛、羧酸、酯的典型代表物的组成、结构特点及性质，并根据典型代表物，认识上述各类物质的结构特点和性质。
2. 了解逆合成分析法，通过简单化合物的逆合成分析，巩固烃、卤代烃、烃的含氧衍生物的性质和转化关系，并认识到有机合成在人类生活和社会进步中的重大意义。
3. 能结合生产、生活实际了解烃的含氧衍生物对环境与健康可能产生的影响，讨论烃的含氧衍生物的安全使用，关注烃的含氧衍生物对环境与健康的影响。
4. 进一步学习科学探究的基本方法，初步学会运用观察、实验、查阅资料等多种手段获取信息及加工信息的能力。

二、内容分析

1. 地位和功能

本章结合烃的含氧衍生物的结构特点和性质，进一步加深认识有机化合物的加成、取代、氧化和消去反应。通过烃、卤代烃及烃的含氧衍生物等有机物间的相互转化，使学生对所学知识进行综合应用。通过学习有机合成与逆合成分析法巩固烃、卤代烃、烃的含氧衍生物的性质和转化关系，并认识到有机合成在人类生活中的重大意义，体会新化合物的不断合成使有机化学具有特殊的科学魅力。教科书通过贴近生活实际等内容，体验烃的含氧衍生物的广泛应用，激发和保持学生学习的兴趣和热情。

本章介绍的酯的水解反应、银镜反应和酯化反应是学习后续两章内容的基础。如第四章中的油脂的水解反应、葡萄糖和麦芽糖的银镜反应及第五章中的聚酯等，都是本章内容的拓展与应用。

2. 内容选择与呈现

在课程标准中对烃的含氧衍生物的要求是以类别的概念出现。因此，本章在内容选择上重视类别的概念的引入，并将前三节的节名依此冠以“醇 酚”“醛”“羧酸 酯”。在这5类含氧衍生物中，通过典型代表物的组成和结构特点，介绍各类含氧衍生物的性质和应用。本章的第四节结合实例具体讲述了有机合成的过程和逆合成分析法，并通过逆合成分析，复习、巩固烃、卤代烃和烃的含氧衍生物等各类有机物的相互转化。

化学2中已介绍了典型的一元醇——乙醇的一些性质，本章在此基础上，还是以乙醇为典型代表物，结合醇的结构特点，介绍了醇的消去反应、取代反应和氧化反应；在一元醇的基础上简单介绍了乙二醇、丙三醇，并以图片的形式例举了它们的应用；通过“思考与交流”

和“学与问”的方式，以表格的形式列举了部分醇的沸点；介绍了醇分子间的氢键。

苯酚是酚类化合物中最典型的一元酚，本章介绍了苯酚的酸性和取代反应，在呈现方式上主要是归纳推理式，通过实验现象归纳苯酚的性质；教科书中通过“学与问”比较苯、苯酚和乙醇的性质，要求学生自主说明有机分子中基团之间存在相互影响。

认识醛类的结构特点和性质主要通过醛类的典型代表物——乙醛，介绍了乙醛的氧化反应和加成反应，主要通过实验来归纳乙醛的性质；教科书中通过两个“学与问”，一个结合乙醛的结构特点，复习和应用了核磁共振氢谱图；另一个结合乙醛的加成反应，进一步认识有机化学中的氧化反应和还原反应。

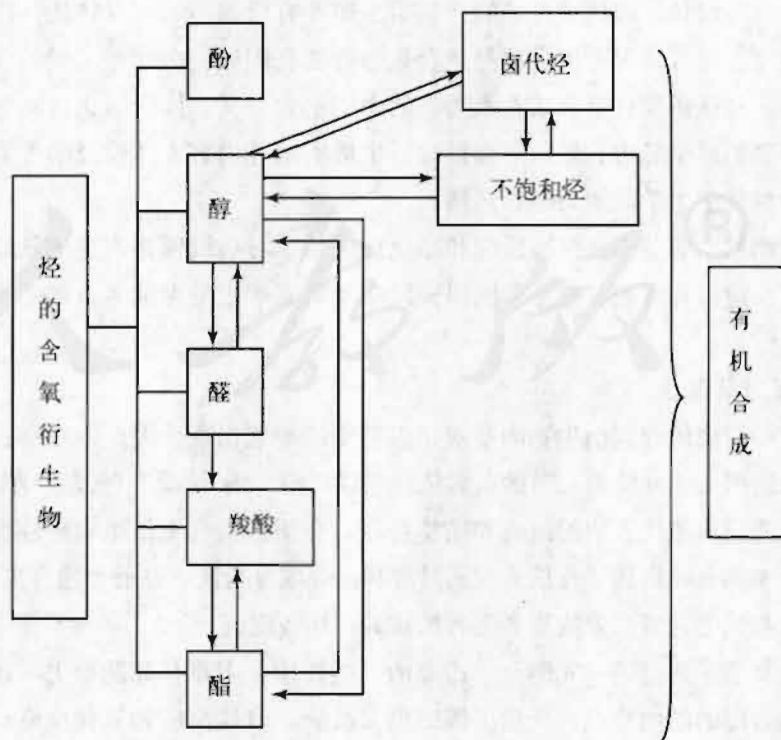
化学2中介绍了乙酸的性质和乙酸乙酯的水解，本章又选取了乙酸和乙酸乙酯作为羧酸和酯的代表物，为了避免重复，同样采取了“复习与提升”的编写策略，通过“科学探究”复习了乙酸的酸性和酯化反应；而乙酸乙酯水解的学习是通过“科学探究”探索在不同介质和条件下的水解速率。既体现课程标准提倡的探究性学习方式，又深化了学习内容及化学不同分支之间的联系。

根据课程标准的要求，本章设计了“有机合成”一节，介绍了有机合成的过程和逆合成分析法。

另外，本章内容的选取同样注意了联系生活实际及对学生进行环境健康教育，主要通过图片把联系生活的内容与化学知识有机结合，通过一些“实践活动”了解某些有机物对环境健康的影响。

关于章图和节背景图的说明：①本章章图由一幅主图和三幅小图组成，主图为一有机反应装置；三幅小图分别是：玫瑰花、葡萄酒及香水。②节背景图为乙醇和苯酚分子的比例模型。

3. 内容结构





三、课时建议

第一节 醇 酚	2 课时
第二节 醛	1 课时
第三节 羧酸 酯	2 课时
第四节 有机合成	2 课时
复习与机动	2 课时

教学建议

第一节 醇 酚

一、教学设计

醇和酚是重要的烃的含氧衍生物，它们共同特点是都含有羟基（—OH）官能团。进行教学时，要注意根据“结构决定性质”的基本思想方法，研究羟基官能团的结构特点及其化学性质，对比醇和酚的结构和性质；要注意从乙醇的结构和性质迁移到醇类的结构和性质，从苯酚的结构和性质迁移到酚类的结构和性质；要注意运用多种教学手段帮助学生知识的理解，培养学生的能力。在课时分配上，建议“醇的结构和性质”“酚的结构和性质”各1课时。

教学重点：乙醇、苯酚的结构特点和主要化学性质。

教学难点：醇和酚结构的差别及其对化学性质的影响。

教学方案参考

1. 乙醇的结构和性质

学生已经了解了乙醇的结构和性质，因此教学的重点是在复习乙醇的结构和化学性质的基础上，深入研究羟基官能团的结构特点，深入研究乙醇的取代、消去、氧化反应的基本规律，并将乙醇的结构和性质迁移到醇类化合物。

【方案1】复习再现，探究、接受、迁移学习

复习再现（情景创设）：复习乙醇的结构和性质，通过计算机课件、立体模型展示乙醇的结构，深入认识羟基官能团。

	乙醇
结构简式	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$
结构特点	全部单键，饱和，官能团为—OH
官能团结构特点	C—O键、O—H键均有较强的极性，易发生断裂
物理性质	无色液体、有香味，与水互溶

化学性质	可燃性	易燃，完全燃烧生成二氧化碳和水，属于可再生能源
	还原性	可被强氧化剂氧化（催化剂作用下与氧气反应）
	其他主要反应	（讨论、探究）

探究学习：根据“结构决定性质”的基本观点，首先讨论乙醇和水结构的相似点，进而根据金属钠与水的反应推测乙醇与金属钠反应的规律。然后开展讨论，对比乙醇、水与金属钠反应的实验现象，书写乙醇与水反应的化学方程式；实验探究乙醇的还原性——乙醇被重铬酸钾酸性溶液，或高锰酸钾酸性溶液氧化的反应，讨论小结实验现象。

接受学习：演示乙醇的消去反应实验，讲解乙醇的消去反应规律；讲解乙醇的取代反应规律；讲解乙醇催化氧化生成乙醛的反应规律。

迁移学习：根据乙醇与金属钠的反应规律，推测甲醇、正丙醇、乙二醇、丙三醇与金属钠反应的产物；根据乙醇与浓硫酸加热反应可能生成乙烯或乙醚的反应规律，推测 2-丙醇可能的反应产物；根据乙醇与氢溴酸反应的规律，推测 1-丙醇与氢溴酸反应的产物；根据乙醇的催化氧化反应的规律，推测 1-丙醇的催化氧化反应的产物。

小结提高：分析乙醇的催化氧化反应中，变化的基团和不变的基团，归纳反应中“官能团转化”的规律。

例如，乙醇 ($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{OH}$) $\rightarrow$ 乙醛 ($\text{CH}_3\text{—CHO}$)，变化的是 $\text{—CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{—CHO}$ ，不变的是 $\text{CH}_3\text{—}$ ，规律小结：醇 $\rightarrow$ 醛，即 $\text{R—CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{R—CHO}$ 。

【方案 II】资料呈现，探究学习，交流提高

资料呈现（情景创设）：教师展示有关乙醇的各种学习资料，如乙醇的样品，乙醇的结构模型，乙醇的燃烧、与重铬酸钾酸性溶液的反应的实验录像，乙醇消去反应制乙烯的实验录像，探究实验用的实验仪器、药品（如高锰酸钾酸性溶液、铜丝、硫酸铜溶液、NaOH 溶液、锥形瓶、试管、酒精灯等）。

提示研究问题：观察记录乙醇的物理性质；为什么乙醇能与高锰酸钾酸性溶液反应？乙醇的催化氧化的产物是什么？如何检验乙醇催化氧化产物？人喝酒后，脸红、发热的原因？（注：这是因为乙醇被氧化生成乙醛刺激人体表面毛细血管引起血管扩张）

探究学习：学生分组研究有关学习资料，讨论上述提示问题，设计并完成探究实验，归纳总结有关结论。

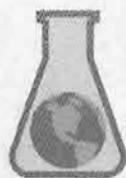
交流提高：各组同学选派代表交流探究结论，教师进行评价和点拨，并进一步要求学生书写乙醇与钠的反应、消去反应、与氢溴酸的取代反应的化学方程式。

2. 苯酚的结构和性质

【方案 III】实验探究，对比思考，总结提高

情景创设：用计算机课件展示苯酚的分子结构模型。

实验探究：学生分组开展实验探究，了解苯酚的性质。



实验	现象	结论及化学方程式
实验 (1)	① 取少量苯酚晶体加入到试管中, 观察苯酚晶体的外观	无色或略带粉红色晶体
	② 向试管中加入 2 mL 蒸馏水, 振荡试管	得到浑浊液体
	③ 向试管中滴加 5% NaOH 溶液, 振荡试管	苯酚与 NaOH 反应 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$
	④ 再向试管加入稀盐酸	出现浑浊 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{HCl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaCl}$
实验 (2)	向苯酚稀溶液中滴加浓溴水	产生白色沉淀 苯酚与溴水发生取代反应 (方程式略)
实验 (3)	向苯酚溶液中加入 FeCl_3 溶液	产生紫色溶液 苯酚与 Fe^{3+} 反应显紫色

对比思考、讨论提高:

(1) 苯酚、乙醇均有羟基, 为什么苯酚能与 NaOH 溶液反应, 而乙醇不能反应?

(原因: 苯酚中苯环使羟基 O—H 键极性变大, 可以部分解离出氢离子而表现出酸性)

(2) 苯酚能与溴水发生取代反应, 而甲苯不能反应, 为什么?

(原因: 羟基使苯环变得活泼, 易在邻、对位发生取代反应)

小结: 有机物分子中基团之间是相互影响的。

学习迁移: 认识其他酚类, 如甲酚的三种结构, 推测甲酚可能的性质。

交流提高: 了解酚类物质在生活中的应用 (如药皂中加入苯酚消毒, 医院消毒用来苏水的主要成分是甲酚肥皂溶液等)。

二、活动建议

【实验 3-1】

乙醇与浓硫酸混合液加热会出现炭化现象, 因此反应生成的乙烯中含有 CO_2 、 SO_2 等杂质气体。 SO_2 也能使高锰酸钾酸性溶液和溴的四氯化碳溶液褪色, 因此要先将反应生成的气体通过 NaOH 溶液洗气, 以除去 CO_2 和 SO_2 。为降低炭化程度, 减少副反应, 反应温度要控制在 170°C 左右, 不能过高。

将反应生成的乙烯气体通入高锰酸钾酸性溶液和溴的四氯化碳溶液, 观察到褪色现象后, 可更换尖嘴导管, 将乙烯点燃, 观察乙烯燃烧现象。

【实验 3-2】

重铬酸钾酸性溶液是 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 晶体溶于水、再加入稀硫酸配制而成。实验时建议做空白对比实验, 以便更好地观察其颜色的变化。

【实验 3-3】

苯酚溶于水形成的浑浊液, 实际上是乳浊液, 不是沉淀。因此苯酚钠与盐酸反应的化学方程式中生成的苯酚后不写“↓”。实验时, 为了使实验现象更加明显, 建议使用较大的试管, 苯酚用量稍多一些, 开始时加入水的量不要太多。

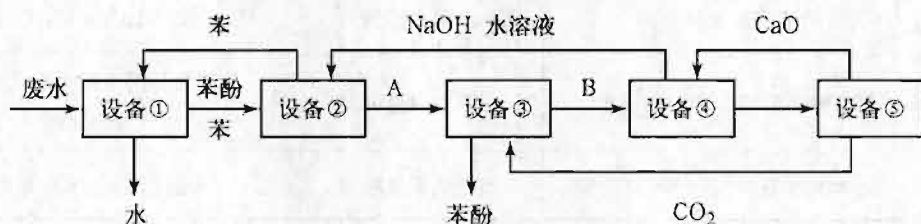
【实验 3-4】

苯酚溶液一定要较稀，可将配制好的苯酚溶液稀释后使用，否则不易出现沉淀。例如，取 1 滴苯酚饱和溶液加 1 mL 水稀释后使用。此外，一定要用饱和溴水溶液。实验时往苯酚稀溶液中逐滴加入饱和溴水，边加边振荡，直至出现三溴苯酚白色沉淀。

【实践活动】

组织学生查阅有关资料，让学生通过自己的实践活动，了解含酚工业废水的危害及含酚工业废水处理的基本方法。

含苯酚的工业废水处理的参考方案如下：



回答下列问题：

- (1) 设备①进行的是_____操作（填写操作名称），实验室这一步操作所用的仪器是：_____；
- (2) 由设备②进入设备③的物质 A 是_____，由设备③进入设备④的物质 B 是_____；
- (3) 在设备③中发生反应的化学方程式为_____；
- (4) 在设备④中，物质 B 的水溶液和 CaO 反应，产物是_____、_____和水，可通过_____操作（填写操作名称）分离产物；
- (5) 上图中，能循环使用的物质是 C_6H_6 、CaO、_____、_____。

参考答案：(1) 萃取；分液漏斗 (2) C_6H_5ONa ； $NaHCO_3$

(3) $C_6H_5ONa + CO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + NaHCO_3$

(4) $CaCO_3$ 、NaOH；过滤 (5) NaOH 水溶液、 CO_2

三、问题交流

【思考与交流 1】

某些分子（如 HF、 H_2O 、 NH_3 等）之间，存在一种较强的分子间相互作用力，称为“氢键”。以水分子间的氢键为例，由于氧吸引电子能力较强且原子半径较小，因此氧原子上有很大的电子云密度，而由于 H—O 键的共用电子对偏向于氧原子，氢原子接近“裸露”的质子，这种氢核由于体积很小，又不带内层电子，不易被其他原子的电子云所排斥，所以它还与另一个分子中的氧原子中的孤对电子产生相互吸引力。这种分子间的作用力就是氢键，如图 3-1 所示。

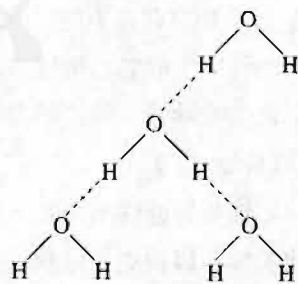


图 3-1 水分子中的氢键示意图

形成氢键的条件是：要有一个与电负性很强的元素（如 F、O、N）以共价键结合的氢原子，同时与氢原子相结合的电负性很强的原子必须具有孤对电子。在常见无机分子中，氢键



存在于 HF、H₂O、NH₃ 之间，其特征是 F、O、N 均为第二周期元素，原子半径较小，同时原子吸引电子能力较强（电负性强）。因此电子云密度大，具有较强的给电子能力，是较强的电子给体。

在有机化合物中，具有羟基（—OH）、氨基（—NH₂）、醛基（—CHO）、羧基（—COOH）等官能团的分子之间，也能形成氢键。因此，与相对分子质量相近的烷烃相比，醇具有较高的沸点；同时，这些有机分子与水分子之间也可以形成氢键，因此含有这些官能团的低碳原子数的有机分子，均具有良好的水溶性。

【思考与交流 2】

处理反应釜中金属钠的最安全合理的方法是第（3）种方案，向反应釜中慢慢加入乙醇，由于乙醇与金属钠的反应比水与钠的反应缓和，热效应小，因此是比较安全可行的处理方法。

【学与问 1】

乙二醇的沸点高于乙醇、1,2,3-丙三醇的沸点高于 1,2-丙二醇，1,2-丙二醇的沸点高于 1-丙醇，其原因是：由于羟基数目增多，使得分子间形成的氢键增多增强。

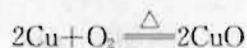
【学与问 2】

	CH ₃ CH ₂ Br	CH ₃ CH ₂ OH
反应条件	NaOH 乙醇溶液，加热	浓硫酸，加热至 170 ℃
化学键的断裂	C—Br、C—H	C—O、C—H
化学键的生成	C=C	C=C
反应产物	CH ₂ =CH ₂ 、NaBr、H ₂ O	CH ₂ =CH ₂ 、H ₂ O

【学与问 3】

1. 乙醇在铜或银催化下，可被氧气氧化成乙醛。实验方法如下：

（1）将铜丝卷成螺旋状，在酒精灯氧化焰中灼烧至红热，将铜丝移出酒精灯焰，可观察到铜丝表面生成一层黑色的氧化铜。反应的化学方程式为：



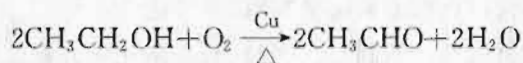
（2）将表面有黑色氧化铜的铜丝再次灼烧至红热，迅速插入盛有无水乙醇的锥形瓶中，可观察到铜丝迅速恢复红色，说明氧化铜被还原成铜，反应是放热的。如此反复操作几次，可闻到锥形瓶中的液体有不同于乙醇气味的刺激性气味。如取少量锥形瓶中的液体，加入新制氢氧化铜加热，可观察到有红色沉淀生成，说明乙醇被氧化生成乙醛。反应的化学方程式为：



（3）上述两个反应合并起来就是



可以看出，反应前后铜没有变化，因此铜是催化剂。即



2. 能。如能被重铬酸钾酸性溶液氧化。

【学与问4】

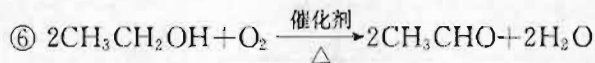
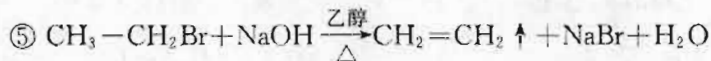
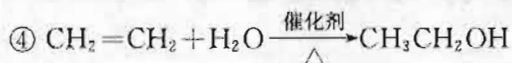
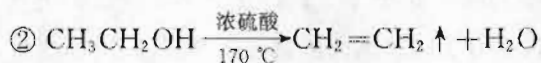
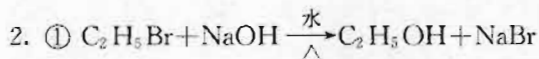
由于苯酚羟基氧上的孤电子对与苯环之间的相互作用,使得羟基氧上的电子云向苯环转移,其结果是增强了苯环的活性,尤其是苯酚的邻、对位电子云密度增加较间位多,邻、对位的活性较大;同时也使苯酚羟基易离解出 H^+ , 增强了酸性。

因此苯酚 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) 较乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 更易于电离,这是苯酚有酸性,能与 NaOH 发生中和反应,而乙醇不能与 NaOH 发生中和反应的原因。

另一方面,苯酚的邻对位的氢变得活泼。因此苯不能与溴水发生取代反应,而苯酚很容易与溴水发生取代反应,生成三溴苯酚白色沉淀。

四、习题参考答案

1. C



3. 醇分子间可形成氢键,增强了其分子间作用力,因此其沸点远高于相对分子质量相近的烷烃。甲醇、乙醇、丙醇能与水分子之间通过氢键结合,因此可与水互溶;而碳原子数多的醇,由于疏水基烷基较大,削弱了亲水基羟基的作用,水溶性较差。



第二节 醛

一、教学设计

醛是由烃基和醛基相连而构成的烃的含氧衍生物 ($\text{R}-\text{CHO}$), 其官能团为醛基 ($-\text{CHO}$)。最简单的一类醛是饱和一元醛, 是由烷基和醛基相连而构成, 可用通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO}$ 表示, 如甲醛 (HCHO)、乙醛 (CH_3CHO) 等。醛基与芳香环相连而构成的醛称为芳香醛, 如苯甲醛 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$) 等。进行教学时, 要注意研究醛基官能团的结构特点及其化学性质; 要注意对比羟基和醛基、乙醇和乙醛的结构和性质的差别; 要注意乙醇和乙醛之间的联系, 培养学生学会用变化的观点去思考问题, 掌握醇和醛之间官能团转化的基本规律; 要注意从乙醛的结构和性质迁移到醛类化合物, 培养学生的能力。

教学重点: 乙醛的结构特点和主要化学性质。

教学难点: 乙醛与银氨溶液、新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应的化学方程式的正确书写。

教学方案参考



学生已经掌握了乙醇的结构和性质，掌握了羟基官能团的结构特点及其在化学反应中可能的变化，因此教学的重点是帮助学生在对比羟基和醛基官能团结构的基础上，运用“结构决定性质”的观点，推测乙醛可能的化学性质；再通过实验，探究乙醛的化学性质，落实“性质反映结构”的观点；最后通过小结醛基的结构和性质，帮助学生迁移到醛类化合物，并掌握醛基发生氧化、还原反应的基本规律。

【方案 I】类比推理，探究学习，迁移提高

类比推理（情境创设）：复习乙醇的结构和性质，通过计算机课件、立体模型展示乙醛的结构，对比乙醇和乙醛的结构，并预测乙醛的化学性质。

		乙醇	乙醛
结构简式		$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$	CH_3-CHO
结构特点		全部单键，饱和，官能团—OH	有 C=O 双键，不饱和，官能团—CHO
化学性质	可燃性	易燃，完全燃烧生成 CO_2 和水	
	取代反应	✓	×（官能团上不发生取代反应）
	加成反应	×	✓
	氧化反应	✓	✓
	还原反应	×	✓

探究学习^①：根据“结构决定性质”的观点，首先提示讨论乙醛的结构特点，推测乙醛可能的化学性质，然后开展实验探究，探究乙醛的还原性。探究乙醛与高锰酸钾酸性溶液、与银氨溶液、与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应的实验现象和反应规律。讨论小结实验现象，书写反应的化学方程式。

实验	现象	结论
(1) 取适量乙醛溶液，滴加高锰酸钾酸性溶液	高锰酸钾酸性溶液褪色	乙醛能被高锰酸钾酸性溶液氧化
(2) 向新制银氨溶液中加入几滴乙醛溶液，水浴加热	试管壁上出现银镜	乙醛能将银氨溶液还原生成银
(3) 向新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 中加入适量乙醛溶液，加热	有红色沉淀出现	乙醛能将 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 还原生成红色的 Cu_2O 沉淀

讨论学习：边讲、边讨论乙醛与银氨溶液、新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应的化学方程式的书写。



讨论反应规律，1 mol 醛基（—CHO）可还原 2 mol Ag^+ 或 2 mol $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ，醛基（—CHO）转化为羧基（—COOH）。

迁移提高：根据乙醛与银氨溶液、新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应的规律，写出甲醛、丙醛与银氨

^① 根据实际情况，此活动也可以改为演示实验。

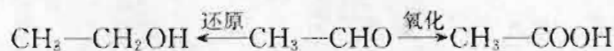
溶液、新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应的化学方程式。

讨论题：下列有机物中，不能发生银镜反应的是（ ）。

A. HCHO B. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ C. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ D. CH_3COOH

答案：C、D

小结：乙醛的反应中“官能团转化”的基本规律：



【方案Ⅱ】结构演绎，观察演示，迁移提高

结构演绎（情境创设）：首先通过计算机课件、立体模型展示乙醛的结构，再通过分析乙醛的结构特点，推测其可能的化学性质。

	乙醛的结构特点	可能的化学性质
①	有 $\text{C}=\text{O}$ 双键，不饱和	与氢气加成， $-\text{CHO}$ 被还原，表现氧化性
②	$-\text{CHO}$ 中 $\text{C}-\text{H}$ 键极性较强	$-\text{CHO}$ 中 $\text{C}-\text{H}$ 键被氧化，变为 $\text{C}-\text{OH}$ ， $-\text{CHO}$ 被氧化，表现还原性

观察演示：演示【方案Ⅰ】中的探究实验。

“讨论学习”“迁移提高”“小结”等设计思路同【方案Ⅰ】。

二、活动建议

【实验 3-5】

为使生成的银能很好地附着在试管壁上，可先在试管中加入 NaOH 溶液，加热煮沸 1 min，以除去试管壁上的油污；硝酸银溶液要新配制的，若放置太久或酸性太强实验效果都不佳；氨水要稍过量一点，保证反应在弱碱性条件下进行。配制银氨溶液时，向硝酸银溶液中滴加氨水的过程中，应先产生白色略带棕色的沉淀，然后再继续滴加氨水使沉淀溶解；若溶液始终澄清，则说明药品的浓度、用量有问题，或试剂放置太久不宜再用。

【实验 3-6】

乙醛与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的反应，需要在较强的碱性条件下进行。因此， NaOH 要大大过量于 CuSO_4 。试剂要用新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ，否则 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 悬浊液会吸收空气中的 CO_2 转化为碱式碳酸铜而影响实验效果。

三、问题交流

【学与问 1】

乙醛 (CH_3CHO) 分子结构中含有两类不同位置的氢原子，因此在核磁共振氢谱中有两组峰，峰的面积与氢原子数成正比。因此峰面积较大或峰高较高的是甲基氢原子，反之，是醛基上的氢原子。

【学与问 2】

1. 甲醛氧化后生成的甲酸 (HCOOH) 还含有醛基，因此在碱性条件下，还能发生与银氨溶液、新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的反应，最终甲醛将被氧化成碳酸 (HOCOOH 即 H_2CO_3)，因此 1 mol 甲醛相当于含有 2 mol 醛基，能还原 4 mol Ag^+ 或 4 mol $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。

2. 在无机化学中是通过化合价的变化，或者说通过原子的电子的得失，来判断氧化还原反应的。而在有机化学中是以组成中氢原子或氧原子数目的变化来判断氧化还原反应的。

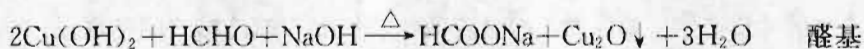
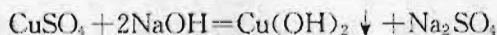


在有机化学反应中加氧去氢为氧化；去氧加氢为还原。在乙醛与氢气的加成反应转变为乙醇的反应中，乙醛中羰基的碳氧双键断开，每个原子上各连接一个氢原子，属于加氢反应，也是还原反应。

3. 结合乙醛的结构特点，从得失氧或得失氢的角度，分析分子中哪些部位易发生反应。乙醛能被氧化生成乙酸，也能被还原生成乙醇，说明乙醛既有还原性、又有氧化性，根据乙醛发生氧化、还原反应的条件可以确定，乙醛还原性强而氧化性弱。

四、习题参考答案

1. 有浅蓝色絮状沉淀产生；有红色沉淀产生；

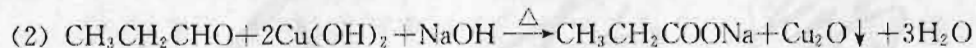
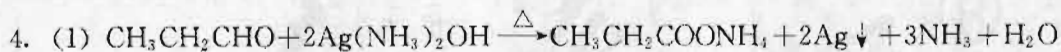


2. D

3.

(1)	溴乙烷	乙醇	乙醛
加入新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$	——	——	红色沉淀
加入重铬酸钾酸性溶液	——	变绿	

(2)	苯	甲苯	乙醇	1-己烯	甲醛溶液	苯酚溶液
加入饱和溴水，振荡	——	——	——	褪色	——	白色沉淀
加入高锰酸钾酸性溶液，振荡	——	褪色	褪色		褪色	
新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$		——	——		红色沉淀	
加入一小粒金属钠		——	放出气体			



第三节 羧酸 酯

一、教学设计

羧酸是由烃基和羧基相连而构成的烃的含氧衍生物 (RCOOH)，其官能团为羧基 ($-\text{COOH}$)。最简单的一类羧酸为饱和一元羧酸，是由烷基和羧基相连而构成，可用通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ 表示，如甲酸 (HCOOH)、乙酸 (CH_3COOH) 等。含有碳原子数较多的链

状羧酸,称为高级脂肪酸,如硬脂酸(十八碳酸, $C_{17}H_{35}COOH$)、软脂酸(十六碳酸, $C_{15}H_{31}COOH$)和油酸(十八碳烯酸, $C_{17}H_{33}COOH$)等。此外,还有含苯环的芳香羧酸,如苯甲酸(C_6H_5COOH)等;含有两个羧基的二元羧酸,如乙二酸(草酸, $HOOC-COOH$)等。

酯可用 $RCOOR'$ 表示,是酸和醇脱水缩合形成的产物,其官能团是 $-COOR'$ 。最简单的一类酯是由饱和一元羧酸和饱和一元醇脱水缩合后生成的酯。如乙酸乙酯($CH_3COOC_2H_5$)等。此外,还有含苯环的芳香酯,如苯甲酸甲酯($C_6H_5COOCH_3$)等。

进行教学时,要注意根据“结构决定性质”的基本观点,研究羧基、酯基官能团的结构特点及其化学性质;要注意对比羟基、醛基、羧基和酯基的结构差别,对比乙醇、乙醛、乙酸和乙酸乙酯的性质差别;要注意乙醇、乙醛、乙酸和乙酸乙酯之间的联系,培养学生学会用变化的观点去思考问题,掌握醇、醛、羧酸和酯之间官能团转化的基本规律;注意从乙酸的结构和性质迁移到含羧基的有机物的性质,从乙酸乙酯的结构和性质迁移到其他酯类有机物的性质。在课时分配上,建议“羧酸的结构和性质”“酯的结构和性质”各1课时。

教学重点:乙酸的结构特点和主要化学性质,乙酸乙酯的结构特点和主要化学性质。

教学难点:乙酸的酯化反应、乙酸乙酯水解反应的基本规律。

教学方案参考

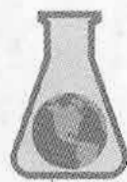
1. 乙酸的结构和化学性质

在化学2中学生已经了解了乙酸的结构和性质,因此教学的重点是帮助学生在复习乙酸的结构和化学性质的基础上,深入研究羧基官能团的结构特点,深入研究乙酸的酯化反应的基本规律,并将乙酸的结构和性质迁移到羧酸类化合物。

【方案I】复习再现,研究学习,迁移提高

复习再现:复习乙酸的结构和性质,通过计算机课件、立体模型展示乙酸的结构,深入认识羧基官能团。讨论小结,观看演示,总结列表。

		乙酸(醋酸)
结构简式		CH_3-COOH
结构特点		官能团:羧基 $-COOH$
官能团结构特点		羧基中 $C-O$ 、 $O-H$ 键均有较强的极性,易发生断裂
物理性质		无色液体、有刺激性酸味,易溶于水
化学性质	弱酸性	(1) 使石蕊变红色,能电离出 H^+ : $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$ (2) 能与活泼金属反应出氢气 (3) 能与碱发生中和反应: $CH_3COOH + OH^- = CH_3COO^- + H_2O$ (4) 能与碱性氧化物反应 (5) 能与比醋酸弱的弱酸盐反应,如碳酸钠与醋酸反应: $2CH_3COOH + CO_3^{2-} = 2CH_3COO^- + CO_2 \uparrow + H_2O$
	酯化反应	$CH_3COOH + CH_3CH_2OH \xrightarrow[\Delta]{\text{浓硫酸}} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$



演示实验：(1) 醋酸溶液中加入石蕊指示剂；

(2) 醋酸溶液中加入镁条；

(3) 硫酸铜溶液中加入 NaOH 溶液，再向生成的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 悬浊液中加入醋酸；

〔可观察到 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 溶解，以此对比 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 与乙醇、乙醛的反应〕

(4) 碳酸钠溶液中加入醋酸。

录像演示：观看乙酸、乙醇发生酯化反应的实验录像。

研究学习：乙酸、乙醇发生酯化反应中化学键的断裂方式

利用乙酸和乙醇的球棍模型，(其中乙醇中的氧原子用与乙酸中氧原子不同的颜色球代替，表示 ^{18}O) 分组插接乙酸乙酯的球棍模型，研究酯化反应时断键方式的不同对产物的影响。

讨论小结：酯化反应断键方式与产物

	乙酸: CH_3-COOH	乙醇: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-^{18}\text{OH}$
方式①	酸脱羟基，醇脱氢 产物: $\text{CH}_3\text{CO}^{18}\text{OC}_2\text{H}_5$, H_2O	
方式②	酸脱氢，醇脱羟基 产物: $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, H_2^{18}O	

讲解：事实上，科学家在乙酸乙酯中检测到了放射性同位素 ^{18}O ，证明方式①是正确的，即乙酸与乙醇在浓硫酸作用下发生酯化反应的机理是“酸脱羟基，醇脱氢”。放射性同位素跟踪法可用于研究化学反应机理，是匈牙利科学家海维西 (G. Hevesy) 首先使用的，他因此获得 1943 年诺贝尔化学奖。

动画演示：用 3D 动画演示乙酸与乙醇发生酯化反应的过程，使学生加深对反应机理的认识。

迁移提高：根据乙酸的反应规律，推测甲酸、丙酸、乙二酸、苯甲酸等发生酯化反应的产物，书写反应的化学方程式。

【方案 II】实验复习，学习讨论，迁移提高

实验复习：复习乙酸的结构和性质，通过计算机课件、立体模型展示乙酸的结构，深入认识羧基官能团。小组合作设计实验，研究乙酸的酸性，并填写研究实验报告。参考实验报告如下：

课题：乙酸的物理性质和酸性		
实验步骤	现象	结论及化学方程式
(1) 观察冰乙酸的物理性质	无色液体，有强烈的刺激性气味，易溶于水	
(2) 取乙酸溶液，加入石蕊	呈红色	乙酸有酸性 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$

续表

实验步骤	现象	结论及化学方程式
(3) 取乙酸溶液, 加入镁条	产生无色气体	$\text{Mg} + 2\text{CH}_3\text{COOH} = (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} + \text{H}_2 \uparrow$
(4) 向含酚酞的 NaOH 溶液中滴加乙酸溶液	溶液变为无色	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$
(5) 将乙酸溶液加入到 Na_2CO_3 溶液中	产生无色气体	乙酸的酸性比碳酸强 $2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CO}_3^{2-} = 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

实验演示: 观看乙酸、乙醇发生酯化反应的演示实验



讲解讨论: 乙酸、乙醇发生酯化反应中化学键的断裂

	乙酸: CH_3-COOH	乙醇: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-^{18}\text{OH}$
方式①	酸脱羟基, 醇脱氢 产物: $\text{CH}_3\text{CO}^{18}\text{OC}_2\text{H}_5$, H_2O	
方式②	酸脱氢, 醇脱羟基 产物: $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, H_2^{18}O	

“讲解”“动画演示”“迁移提高”等设计思路同【方案 I】。

2. 乙酸乙酯的结构和化学性质

【方案 III】实验探究, 对比思考, 迁移提高

情景创设: 用计算机课件展示乙酸乙酯的分子结构模型。

实验探究: 学生分组开展探究实验, 探究乙酸乙酯的水解反应规律^①

在 3 支试管中各加入 1 mL 乙酸乙酯, 再分别加入适量的稀硫酸、蒸馏水、含有酚酞的 NaOH 溶液	稀硫酸	蒸馏水	含有酚酞的 NaOH 溶液
水浴加热, 记录酯层消失、酯香味消失的时间	(酯层消失慢)	(无明显现象)	(酯层消失快, 酚酞褪色)

对比思考、讨论提高:

(1) 对比乙酸和乙酸乙酯的物理性质差异, 为什么会有这些差异?

(羧基— COOH 为亲水基, 乙酯基— COOC_2H_5 为疏水基, 所以乙酸易溶于水, 乙酸乙酯微溶于水、密度比水小)

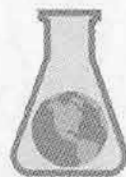
(2) 乙酸乙酯在酸性、碱性条件下的水解有什么不同, 为什么?

(乙酸乙酯在酸性条件下的水解反应为可逆反应、水解速率较慢; 而在碱性条件下水解反应为不可逆反应, 水解速率较快。因为在碱性条件下水解生成的羧酸与碱发生中和反应, 使酯水解的化学平衡向正反应方向移动)

学习迁移: 根据乙酸乙酯水解反应的规律, 讨论其他酯类水解反应的产物。

讨论题: 某酯在酸性条件下水解得到相对分子质量相等的两种产物, 该酯可能是 ()。

^① 根据学校条件, 此探究实验也可改为演示实验。



- A. 甲酸甲酯 B. 乙酸乙酯 C. 甲酸乙酯 D. 乙酸甲酯

答案: C

交流提高: 了解酯类物质在生活中的应用(如做鱼时放入食醋和料酒既可产生香味、又能消除鱼腥等)。

二、活动建议

【科学探究 1】

参考如图 3-2 所示的实验装置。乙酸与碳酸钠反应, 放出 CO_2 气体, 根据强酸制弱酸的原理, 说明乙酸的酸性比碳酸强; 将产生的 CO_2 通入苯酚钠溶液中, 生成苯酚, 溶液变浑浊, 说明碳酸的酸性比苯酚强。反应的化学方程式如下:

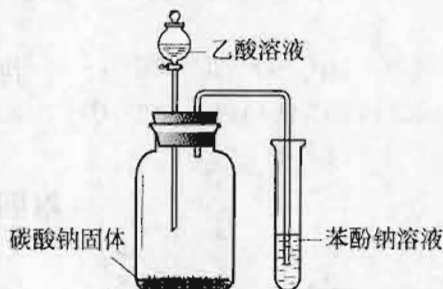
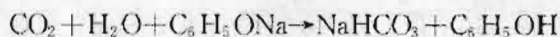


图 3-2 乙酸、苯酚和碳酸酸性强弱比较实验

【科学探究 2】

乙酸乙酯在 H^+ 、 OH^- 催化下, 均能发生水解反应, 其中在酸性条件下的水解是可逆的, 在碱性条件下水解是不可逆的。

选取 3 支大小相同的试管(可选用细一些的试管, 便于观察), 在试管壁上用透明胶带贴上毫米刻度纸。分别向其中加入 5 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 、5 mL 蒸馏水和 5 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液, 再用滴管分别加入 1 mL 乙酸乙酯(约 20 滴)。将 3 支试管放在同一烧杯中水浴加热, 并记录下反应温度(一般控制在 70°C 左右)。

数据记录: 每隔 1 min 记录一次酯层的高度, 以此确定水解反应的速率, 至酸溶液催化的试管中酯层消失时结束。

结果分析: 比较乙酸乙酯在酸性、中性、碱性条件下水解的速率差异。

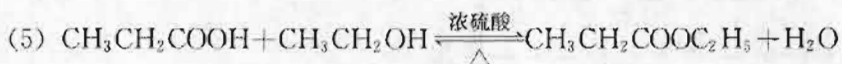
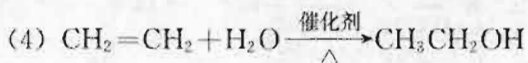
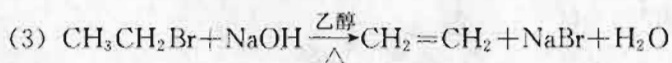
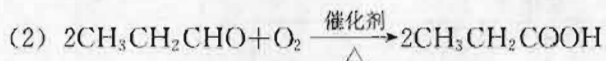
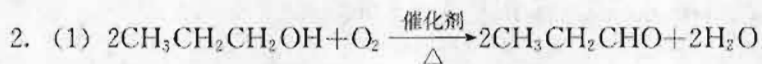
三、问题交流

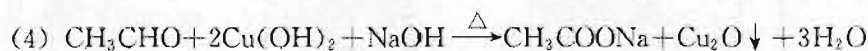
【思考与交流】

根据化学平衡原理, 提高乙酸乙酯产率的措施有: ①由于乙酸乙酯的沸点比乙酸、乙醇都低, 因此从反应物中不断蒸出乙酸乙酯, 可提高其产率; ②使用过量的乙醇, 可提高乙酸转化为乙酸乙酯的产率。

四、习题参考答案

1. A、C





第四节 有机合成

一、教学设计

在前三节中,教科书以乙醇、苯酚、乙醛、乙酸、乙酸乙酯为例,介绍了醇、酚、醛、羧酸、酯等含氧衍生物的结构特点、物理性质、化学性质以及用途等方面的知识。有机合成是本章的最后一节,在以往的教科书中没有专门讲解,是新增加的一节内容。通过复习再现、资料给予、课件激发、课题探究等形式,分析有机合成过程,复习各类有机物的结构、性质、反应类型、相互转化关系。教学时通过典型例题的分析,使学生认识到合成的有机物与人们生活的密切关系,对学生渗透热爱化学、热爱科学的教育;通过有机物逆合成法的推理,培养学生逻辑思维能力以及信息的迁移能力。在课时分配上,建议“有机合成的过程”“逆合成分析法”各1课时。

教学重点: 在掌握各类有机物的性质、反应类型、相互转化的基础上,初步学习设计合理的有机合成路线。

教学难点: 初步学习逆向合成法的思维方法。

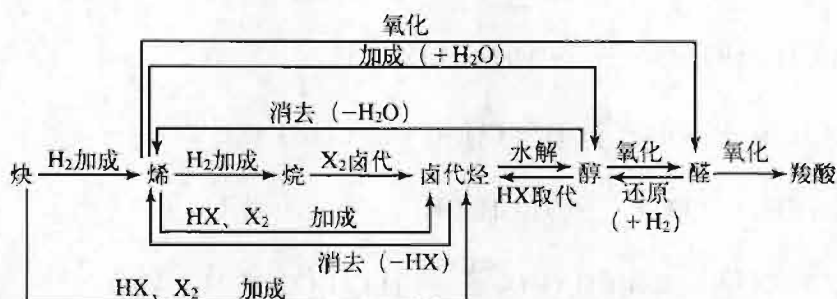
教学方案参考

学生已初步掌握了烃及卤代烃、醇、酚、醛、羧酸、酯等含氧衍生物的结构、性质,为有机合成的学习奠定了理论基础。本节教学要在帮助学生复习再现烃以及烃的衍生物结构、性质、相互转化的基础上,初步学习有机合成的过程:即目标化合物分子骨架的构建和官能团的转化。理解有机合成遵循的基本原则,初步学会使用逆推法合理地设计出有机合成的路线。

【方案I】复习再现, 研究学习, 迁移提高

复习再现: 复习重要的烃的衍生物的结构、性质、相互转化关系,可借助计算机课件,让学过的有机化学知识形成知识网,为合成指定结构的有机产物打下基础。

烃和烃的衍生物的相互转化以及反应类型





研究学习：典型例题分析

例题 1 教科书中“学与问”栏目中的问题解答

解析：

1. 教科书所列举的合成药品——卡托普利，用于治疗高血压和充血性心力衰竭。这样安排，呼应了本节开篇所讲的有机合成“甚至可以合成具有特定性质的、自然界并不存在的有机物，以满足人类的特殊需要”，以体现有机合成的重要性。

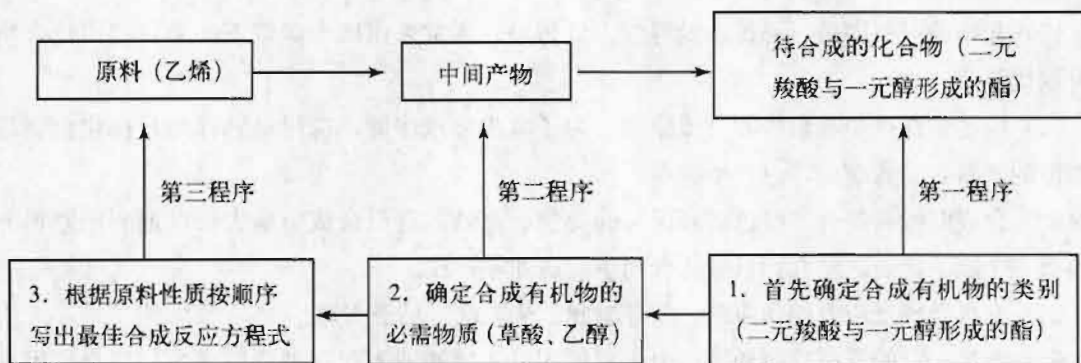
2. 文献共报道了 10 条合成路线，其中最有价值的是以 2-甲基丙烯酸为原料，通过 4 步反应得到目标化合物。通过这个实例，让学生理解确定合成路线的基本原则：即各步反应的条件必须比较温和、具有较高的产率、所用的基础原料和辅助原料应该是低毒性、低污染、易得和廉价的。

3. 多步递进反应的总体利用率等于各步反应利用率的乘积。总产率 = $93.0\% \times 81.7\% \times 90.0\% \times 85.6\% = 58.5\%$ 。

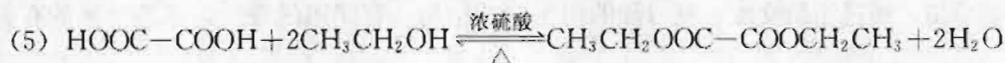
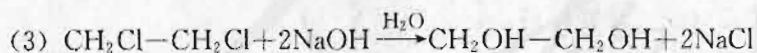
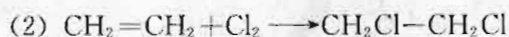
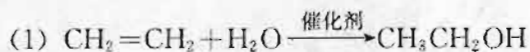
4. 教学中只进行总产率的计算。教师不要将具体的过程展开，以免加重学生的负担。

例题 2 由乙烯合成草酸二乙酯，请写出各步合成的方程式。

解析：本题可用逆合成分析法解答。其思维过程概括如下：



答案：（注意反应条件的书写、反应方程式的配平）

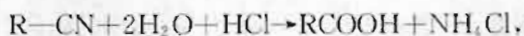


讲解、分析：

设计有机合成路线时，主要考虑如何形成目标化合物的分子骨架，以及它所含有的官能团。首先将原料与产品的结构从以下两方面对照分析：①分子骨架有何变化；②官能团有何变更。能否直接引入官能团，间接引入的方法是什么？参考“思考与交流”栏目，总结官能团引入和转化的一些技巧和方法。

迁移提高：典型例题分析

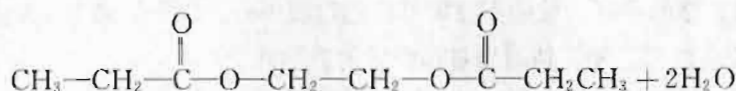
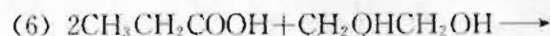
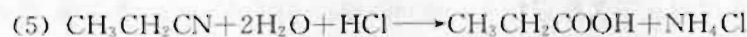
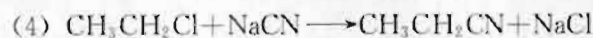
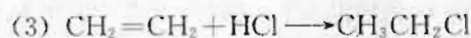
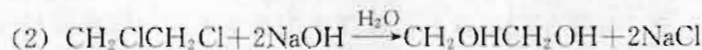
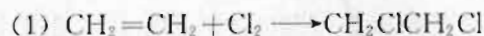
例题3 已知下列两个有机反应：



现以乙烯为惟一有机原料（无机试剂及催化剂可任选），经过6步化学反应，合成二丙酸乙二醇酯，设计出正确的合成路线，写出相应的化学方程式（可以不注明反应条件）。

分析：略

答案：



总结、提高：有机合成遵循的原则

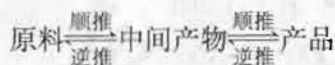
(1) 起始原料要廉价、易得、低毒性、低污染。通常采用四个碳以下的单官能团化合物和单取代苯。

(2) 应尽量选择步骤最少的合成路线。为了减少合成步骤，应尽量选择与目标化合物结构相似的原料。步骤越少，总产率越高。

(3) 合成路线要符合“绿色、环保”的要求。高效的有机合成应最大限度地利用原料分子的每一个原子，使之结合到目标化合物中，达到零排放。

(4) 有机合成反应要操作简单、条件温和、能耗低、易于实现。

(5) 要按一定的反应顺序和规律引入官能团，不能臆造不存在的反应事实。综合运用有机反应中官能团的衍变规律及有关的提示信息，掌握正确的思维方法。有时则要综合运用顺推或逆推的方法导出最佳的合成路线。



【方案Ⅱ】 小组复习，学习讨论，迁移提高

小组复习：各小组分别总结有机反应的主要类型（取代反应、加成反应、氧化反应、还原反应、消去反应、酯化反应），从有机化学反应的反应类型角度对前面学过的有机化学知识进行归纳总结。通过小组交流，复习烃的衍生物的结构、官能团的性质，熟悉常见的有机反应。

学习讨论：学生完成【方案Ⅰ】中的例题1、2，请同学们注重思考设计有机合成路线的关键是什么？应从哪些方面入手？根据学生发言，师生分析、归纳有机合成的方法。

迁移提高：学生完成【方案Ⅰ】中的例题3，老师引导学生总结逆合成分析法思路及有机合成遵循的原则。通过学生评价（自评和小组互评）、师生评价（教师向学生质疑、学生向教师质疑）、教师评价（教师给学生评价并进行点拨）、练习检测评价（客观检查学习效果）等手段，充分发挥学生在课堂学习活动中的主体性，给予学生更多的活动、研究、讨论的时间和空间。



二、问题交流

【思考与交流】

教师在课上可围绕教科书提出的三个问题，引导学生展开讨论，复习不同有机物的特征反应，归纳总结不同官能团引入和转化的方法，使学生掌握一定的合成技巧。

引入碳碳双键的三种方法是：卤代烃的消去、醇的消去、炔烃的不完全加成。

引入卤原子的三种方法是：醇（或酚）的取代、烯烃（或炔烃）的加成、烷烃（或苯及苯的同系物）的取代。

引入羟基的四种方法是：烯烃与水的加成、卤代烃的水解、酯的水解、醛的还原。

另外，根据学生知识水平的不同，可适当拓宽内容，如可提出问题：有机物成环的方法有哪些？（加成法、酯化法、消去法等）

【学与问】

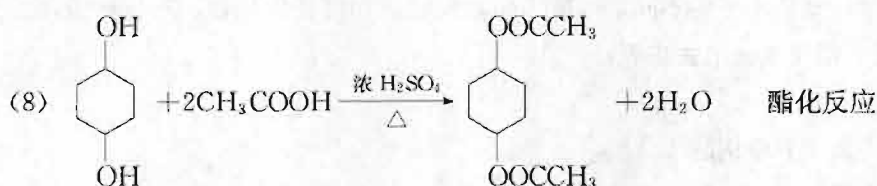
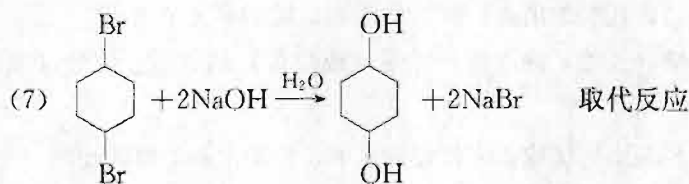
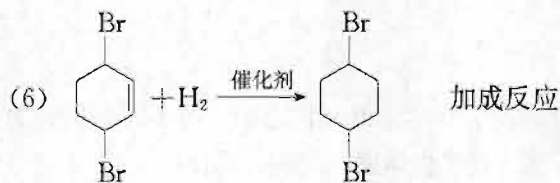
答案详见【方案 I】中例题 1。

三、习题参考答案

- $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{HCl} \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 - $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
 - $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CH}_3$
 - $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CH}_3$
 - $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CH}_3 + 2\text{NaOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_3 + 2\text{NaCl}$
 - $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CH}_3$
 - $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CHCl}-\text{CH}_3 + 2\text{NaOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{乙醇}} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$

2.

- $\text{Cyclohexane} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{光照}} \text{Chlorocyclohexane} + \text{HCl}$ 取代反应
- $\text{Chlorocyclohexane} + \text{NaOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{乙醇}} \text{Cyclohexene} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ 消去反应
- $\text{Cyclohexene} + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{1,2-Dichlorocyclohexane}$ 加成反应
- $\text{1,2-Dichlorocyclohexane} + 2\text{NaOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{乙醇}} \text{Cyclohexene} + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ 消去反应
- $\text{Cyclohexene} + \text{Br}_2 \xrightarrow{1,4\text{-加成}} \text{1,4-Dibromocyclohexene}$ 加成反应



3. (1) 二烯烃与 Cl_2 的 1,4-加成
 (2) 卤代烃在 NaOH 水溶液中的取代反应
 (3) 烯烃与 HCl 的加成反应
 (4) 醇在浓硫酸存在下的消去反应

复习题参考答案

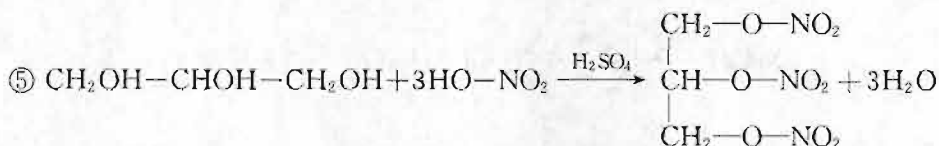
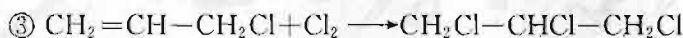
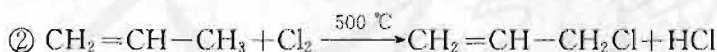
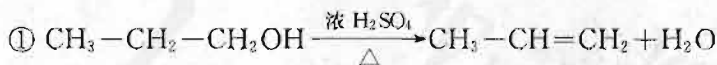
1. D 2. B 3. A、B 4. A 5. B 6. C

7. (1) 先分别加入 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ，加热，有红色沉淀生成的为甲醛溶液；取另四种物质，加入溴水，褪色的为 1-己烯，出现白色沉淀的为苯酚；余下的加入重铬酸钾酸性溶液，振荡后变色的为乙醇，不变的为苯。

(2) 方程式略。



9. ② 的产物为： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ ④ 的产物为：甘油 $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$
 各步变化的化学方程式：



如果在制取丙烯时所用的 1-丙醇中混有 2-丙醇，对所制丙烯的纯度没有影响。因为二者在发生消去反应时的产物都是丙烯。

10. A: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 乙醇 B: $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 乙烯 C: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 溴乙烷



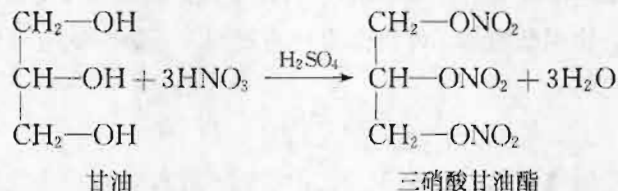
D: CH_3CHO 乙醛 E: CH_3COOH 乙酸 F: $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 乙酸乙酯

- ① $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[170\text{ }^\circ\text{C}]{\text{浓 H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_2=\text{CH}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 消去反应
- ② $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HBr} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 加成反应
- ③ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{NaOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{乙醇}} \text{CH}_2=\text{CH}_2 \uparrow + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$ 消去反应
- ④ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{NaOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{NaBr}$ 取代反应
- ⑤ $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{Cu}} 2\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}_2\text{O}$ 氧化反应
- ⑥ $2\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 2\text{CH}_3\text{COOH}$ 氧化反应
- ⑦ $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
- ⑧ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \xrightleftharpoons[\Delta]{\text{浓硫酸}} \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 酯化反应

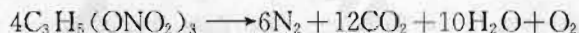
教学资源

1. 甘油的用途

甘油的重要用途是制取三硝酸甘油酯（硝化甘油）。



三硝酸甘油酯是无色或淡黄色的油状物，微溶于水，溶于丙酮、醚等有机溶剂中。它是非常容易爆炸的物质，稍受震动就能引起猛烈爆炸，爆炸时分解成氮气、二氧化碳、水蒸气和氧气，并放出大量的热。



因此，它的生产、运输、贮存和使用是很不安全的。1866年瑞典化学家诺贝尔（Nobel）发现用硅藻土吸收三硝酸甘油酯后可以大大降低它的爆炸敏感性，这样就使三硝酸甘油酯走上实用炸药的道路。现在一般是把三硝酸甘油酯吸收在木屑、硅藻土等多孔性物质里，以及与一定量的硝化棉、硝酸铵等物质混合，制成甘油炸药，它对震动相当稳定，在起爆剂引发下爆炸。硝化甘油炸药应用于爆破工程和国防上。

硝酸甘油酯在生理上有扩张血管的作用，用作心脏病急救药。

甘油的另一重要用途是制备醇酸树脂，而醇酸树脂是醇酸磁漆的原料。

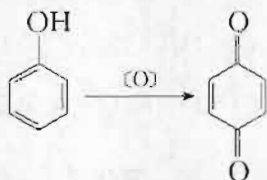
甘油有甜味、无毒，在食品工业上可作为甜味添加剂。甘油具有很强的吸水性，烟草、皮革用甘油处理后可以防霉、不变硬、使皮革柔软。它对皮肤无刺激作用，涂在皮肤上可以滋润皮肤。因为它有吸水性，在许多软膏制品（如牙膏、香脂、医用软膏等）中加入一定量的甘油后可以防止干结。甘油的水溶液的冰点很低，例如 66.7% 的甘油溶液的冰点为

$-46.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，所以，甘油水溶液可以作防冻剂和致冷剂。此外，甘油还作为润湿剂、润滑剂应用于印刷、纺织、机械加工等方面。

2. 苯酚

(1) 苯酚的氧化

苯酚易被氧化，空气中的氧气就能使苯酚慢慢氧化生成对苯醌。



虽然生成物的量很少，但也能再跟苯酚相结合，生成一种复杂的红色物质。通常苯酚在空气中逐渐变红，就是这个原因。

(2) 苯酚的杀菌作用

苯酚具有较强的消毒杀菌能力。这是因为 $1:500 \sim 1:1\,000$ 的苯酚水溶液能凝固蛋白质，可用来杀灭细菌。苯酚和蛋白质结合很疏松，因此，消毒时苯酚不受蛋白质或有机物的阻碍，而能渗透到深部组织中。苯酚对各种细菌的杀灭能力不一致，质量分数为 1% 的水溶液能杀灭大多数病菌，但结核杆菌需要 5% 的水溶液并要经过 24 h 才能杀死。因为苯酚具有一定的毒性和腐蚀性，所以一般用质量分数为 $0.5\% \sim 3\%$ 的苯酚水溶液消毒外科手术用具等。酚类的其他物质一般也具有杀菌和防腐性能。例如，甲基苯酚的三种同分异构体混合物与肥皂溶液制成的煤酚皂溶液（俗称来苏尔），可用于医疗器械和环境消毒。从煤焦油提取出的苯酚和甲基苯酚混合物叫杂酚油，可用作木材防腐剂。五氯酚钠也可用于木材防腐，还可用于血吸虫疫区杀灭钉螺。

(3) 苯酚的用途

苯酚主要用于制造酚醛树脂、双酚 A 及己内酰胺。此外，有相当数量的苯酚用于生产卤代酚类。从一氯苯酚到五氯苯酚，它们可用于生产 2,4-二氯苯氧乙酸和 2,4,5-三氯苯氧乙酸等除草剂；其他卤代酚衍生物可作为杀螨剂、皮革防腐剂和杀菌剂。由苯酚所制得的烷基苯酚是制备烷基酚-甲醛类聚合物的单体，并可作为抗氧化剂、非离子表面活性剂、增塑剂、石油产品添加剂。苯酚也是很多医药（如水杨酸、阿司匹林及磺胺药等）、合成香料、染料的原料。此外，苯酚的稀水溶液可直接用作防腐剂和消毒剂。

（资料（3）摘自《大百科全书》化工卷）

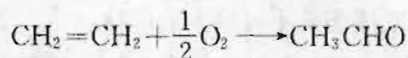
3. 乙醛的工业生产

1774 年，瑞典化学家舍勒以乙醇、二氧化锰和硫酸反应首先制得乙醛。1881 年，俄国库切罗夫将乙炔通入高价汞盐的硫酸溶液中反应也制得了乙醛。库切罗夫的工作为 1916 年乙炔水合制乙醛的工业奠定了基础。此后，长时期内乙炔水合法曾是生产乙醛的惟一工业化方法，但所用催化剂有毒。1940 年和 1959 年又先后成功开发了乙醇氧化法和乙烯直接氧化法制乙醛，大大促进了乙醛的生产。

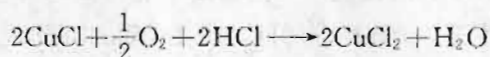
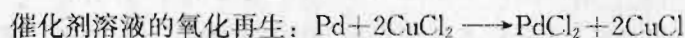
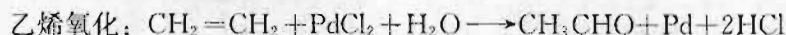
工业上生产乙醛的方法，主要有乙烯直接氧化法、乙醇氧化法和乙炔水合法。此外，还有丙烷或丙烷、丁烷混合物氧化制乙醛及其他含氧化合物的方法，后者由于产物组成复杂，分离困难，未能得到推广。



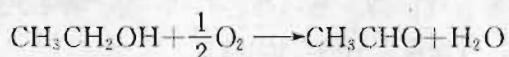
①乙烯直接氧化法，又称瓦克法，它是世界上第一个采用均相配位催化剂实现工业化的过程，该法以氯化钯-氯化铜-盐酸-水组成的溶液为催化剂，使乙烯直接氧化为乙醛。总反应式为：



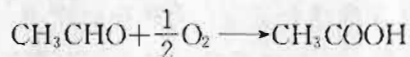
实际反应按下述两步进行：



②乙醇氧化法，该法以空气为氧化剂。乙醇蒸气和空气经混合并加热至 460 °C 左右，自顶部进入装有银催化剂的固定床反应器，进行氧化脱氢反应生成乙醛：



此过程的主要副反应是乙醛继续氧化为乙酸：



此法操作简单、乙醛得率高。但生产能力受乙醇来源和价格的限制。

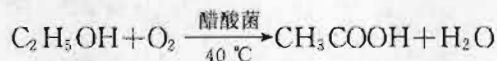
(摘编自《大百科全书》化工卷)

4. 食醋

(1) 食醋的诞生与酿醋业的发展

说醋还得从酿酒开始，因为醋的出现与酿酒有着密切的关系。早在原始社会末期，由于生产的发展，农业与手工业逐步分工，社会上逐渐形成了贫富的等级差别，一部分上层富有者就利用农业所提供的谷物酿酒作为一种享乐。到了奴隶社会，奴隶主经常驱使奴隶们用上好的谷物酿酒，供他们宴饮作乐和祭祀神灵。在当时的酿造过程中，由于设备简陋、工艺低下、技术贫乏等落后因素，酒中的主要成分乙醇受微生物“醋母”的作用，被空气中的氧气氧化而变成醋酸，出现了当时人们认为的“坏酒”现象，人们称这种酿坏的酒为“苦酒”。苦酒有时被奴隶主赐给奴隶饮之。在饮用过程中人们发现用这种“苦酒”来调味不但能除腥去腻，而且还清香可口。显然“苦酒”就是原始食醋的概念，因此说，有了酒不久就有了醋。

近代人们大都用发酵法制食醋，基本原理和酿酒相似，只需将糖化、酒化后得到的未经蒸馏的含酒产物，再和麦麸、谷糠、醋酸菌等混合后继续进行发酵，控制前期温度为 40 °C，后期为 36 °C，约经 40 天左右，醋酸含量达 5% 以上并不再上升时，即成熟。期间，乙醇在醋酸菌的作用下，即变成了醋酸：



随着酿造工艺和技术的不断提高，有许多名醋随之出现，如山西清源的老陈醋，四川阆中的保宁醋，山东的黄醋，江苏镇江的香醋等各具风味，直到现在仍名扬天下。

(2) 食醋在人类社会中的主要作用

醋有食用价值。醋有醇香酸味，作调味剂，可除腥去腻，增加食欲；醋能抑制细菌繁殖，常作易腐烂食物的防腐剂；醋能溶解食品中的含钙、磷、铁等元素的物质，增进人体对所需

元素的吸收,增强人体的消化功能。

醋酸在工业上用途更为广泛。醋酸是重要的有机化工原料之一,用它可以制造合成纤维(维纶)、醋酸纤维素(作照像底片、人造丝的原料)、药物(如阿司匹林)、染料(如靛蓝)、农药等。醋酸还是塑料工业、喷漆溶剂不可缺少的原料。

在农业上,醋酸常用于进行土壤分析,农用微生物的培育等。

(摘编自《化学教育》1999年第11期)

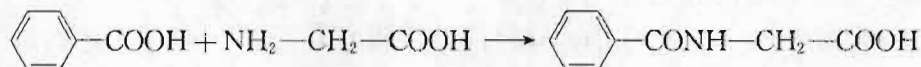
5. 苯甲酸与人体健康

社会的发展,人们生活节奏的加快,促使食品工业特别是方便食品、半成品迅速发展。为了增强这类食品的感官性质、延长保存时间、满足食品加工工艺过程的要求,常在食品中加入少量合成或天然的化学物质,即食品添加剂。

有些食品添加剂,尤其是化学合成的食品添加剂对人体具有一定的毒性。一般说来,其对人体的危害总有一个剂量与效应的关系问题。因此,除严格控制食品添加剂的使用量外,还要控制人们的日食用量,以确保人们的身体健康。

作为芳香族一元酸的苯甲酸,亦称安息香酸,对多种微生物细胞的呼吸酶系的活性有抑制作用,对于阻碍乙酰辅酶A的结合反应具有较强的作用,并对微生物的细胞膜有阻碍作用。因此,它既能抑制广范围微生物的繁殖,又具有良好的杀菌作用,是目前食品中较好的防腐剂,广泛用于酱油、醋、果汁、果酱、罐头、果酒、汽水以及各种肉类制品中。

苯甲酸被公认为毒性较小的食品添加剂,这是因它进入人体后,能与人体内氨基乙酸化合生成马尿酸,反应式为:



苯甲酸还能与人体内的葡萄糖结合生成葡萄糖苷酸,以上两种反应的生成物随尿排出。

苯甲酸对人体的毒性表现在两个方面:第一,上述两种解毒反应都是在肝脏内进行的,对于肝功能衰弱的人即使摄取少量苯甲酸也会使病情加重;第二,两种解毒反应进行彻底所需时间较长,约为9~15 h,因此,即使是健康的人,若摄入过量的苯甲酸,会造成其在人体内的积累,并加重肝脏负担,从而危害人体健康。

中华人民共和国国家标准规定的《食品添加剂使用卫生标准 GB2760—86》对各类食品中苯甲酸的最大使用量做了明确规定。例如,浓缩果汁为2 g/kg;酱油、醋、果汁类、果酱类等为3 g/kg;果子露、罐头等为1 g/kg;葡萄酒、果子酒、琼脂软糖等为0.8 g/kg;汽酒、汽水等为0.2 g/kg;果子汽水为0.4 g/kg;低盐酱菜、面酱类、蜜饯类、山楂糕、果味露等为0.5 g/kg。

(摘编自《化学教育》2000年第10期)

6. 酯

(1) 自然界的低级脂肪酸酯

低级脂肪酸酯在自然界广泛存在,特别是在各种水果和花草中存在较多,表3-1列出了一些酯的结构简式和气味。



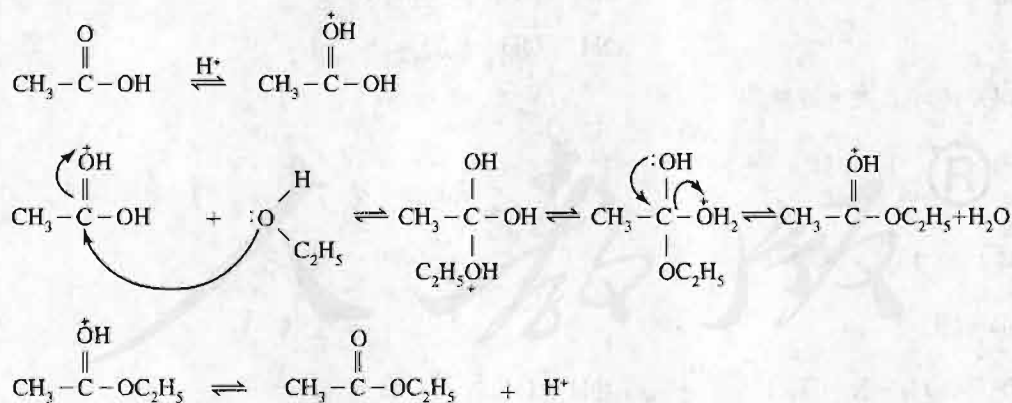
表 3-1 一些酯的结构简式和气味

名称	结构简式	气味
乙酸乙酯	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	梨香、苹果香、桃香
乙酸异戊酯	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	香蕉香、梨香、草莓香、菠萝香
丁酸乙酯	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_2\text{H}_5$	菠萝香、香蕉香、草莓香
丁酸丁酯	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_4\text{H}_9$	菠萝香
丁酸异戊酯	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	菠萝香、香蕉香、草莓香、桃香
异戊酸异戊酯	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	苹果香、桃香、菠萝香

这些酯类在食品工业中广泛用作果味香料，也可以作为喷漆溶剂。

(2) 乙酸与乙醇发生酯化反应的机理

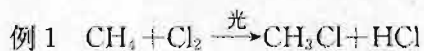
在乙醇和乙酸的酯化反应中，为什么是乙酸的羟基和乙醇的氢原子结合成水分子呢？这可以从乙酸与乙醇发生酯化反应的机理中得到解释。一般情况下酯化反应不是一步完成的，它要经过质子化、加成和消去三个步骤。第一步，由于反应是在硫酸介质中进行，反应体系存在着大量的氢离子。羧基上的羰基氧原子的电负性较大，带有部分负电荷，与氢离子结合发生质子化。第二步，由于质子化羰基加大了碳氧双键的极性，使羧基碳原子的电子云密度降低，容易受到亲核试剂的进攻，醇羟基的氧原子进攻羧基碳原子，发生加成反应，生成同一个碳原子上连有两个羟基结构的活性中间体。第三步，不稳定的活性中间体，发生质子转移，失去一分子水后生成乙酸乙酯。由于醇羟基的氧原子与羧基碳以单键相连，脱水是在两个羟基之间进行的。所以，从反应前后的形式上看，酯化反应一般是羧酸脱羟基、醇脱氢。

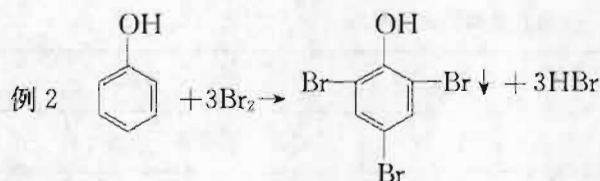


7. 有机反应中“断键”

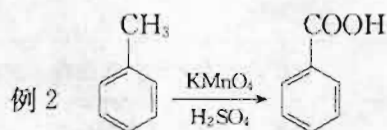
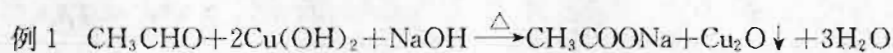
(1) C—H键断裂

① 取代

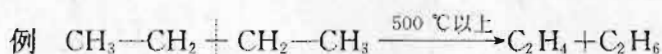




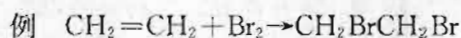
② 氧化



(2) C—C 键断裂

(3) $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}\equiv\text{C}$ 中 π 键断裂

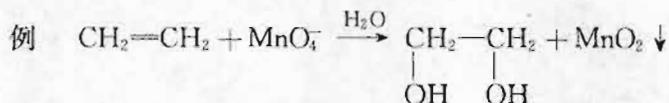
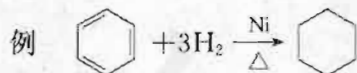
① 加成



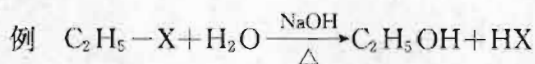
② 加成聚合



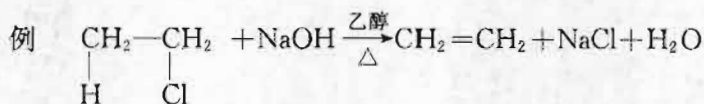
③ 氧化

(4) 苯环上大 π 键断裂(5) $\text{C}-\text{X}$ 键断裂

① 取代



② 消去

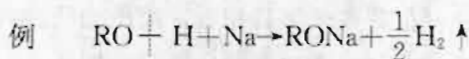


(6) O—H 键断裂

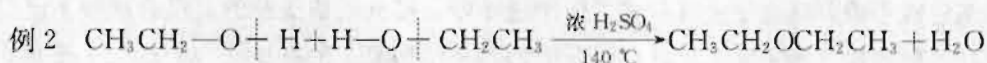
① 醇羟基键断裂



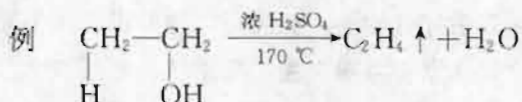
a. 置换



b. 取代

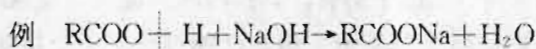


c. 消去

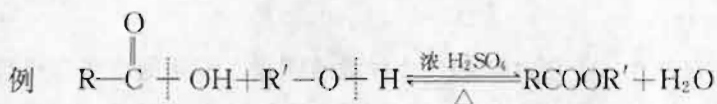
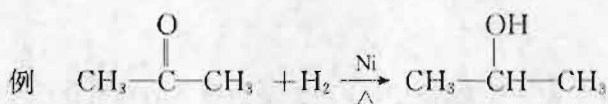
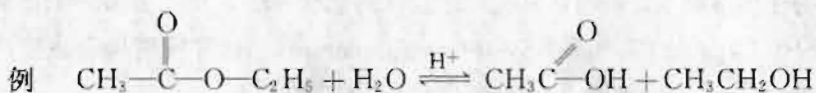


② 羧羟基键断裂

a. 中和



b. 酯化

(7) $\text{C}=\text{O}$ 中 π 键断裂(8) $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}'$ 键断裂

8. 现代有机合成之父伍德沃德

伍德沃德 (Robert Burns Wood Ward, 1917—1979), 1917 年 4 月 10 日生于美国波士顿。自幼爱好化学, 在小学和中学时期, 经常在家中的地下室进行化学实验。十六岁时, 进入麻省理工学院学习。1937 年获得博士学位, 这时才二十岁。毕业后进入哈佛大学执教, 1950 年任教授。伍德沃德教授是有机化学界公认的天才、当代最著名的有机合成大师。他致力于有机化合物的合成方法研究, 将合成复杂天然物的工作提升到了艺术的层次。伍德沃德的研究成果被公认为代表着当代有机合成研究的最高水平和成就, 因而他荣获了 1965 年诺贝尔化学奖。

面对自然资源紧缺问题的日渐突出, 化学家认识到了只有用人工合成的方法创造更多的物质资源, 才能解除人类的后顾之忧。以前, 维生素、胆固醇、奎宁等有重要药效的化学物质, 都要从动物、植物等生物体中提取; 而红霉素、四环素等抗生素药物需要利用菌落培养

等繁复方法生产，效率较低，往往不能满足人类的需要。1944年，年仅27岁的伍德沃德合成了治疗疟疾的重要生物碱奎宁而崭露头角，令化学界权威人士刮目相看。经伍德沃德和他的合作者用人工方法合成的还有胆固醇、叶绿素、马钱子碱、利血平、土霉素、四环素、头孢霉素等。这些分子结构复杂，合成一个分子往往需要几十步的反应，这不仅需要周密详尽的合成路线设计，更需要正确的理论指导和极为丰富的实践经验，也需要极为突出的组织才能，稍有疏忽或不慎，就会使全部合成工作半途而废，可见伍德沃德的有机合成技艺已经达到了炉火纯青的程度。据不完全统计，他合成的各种结构复杂的有机化合物达二十多种，所以他被称为“现代有机合成之父”。

伍德沃德的最高成就则是在他获得诺贝尔奖以后才开始的。获奖后，他并没有因为功成名就而停止工作，他组织了14个国家的110位化学家，协同攻关，探索结构更加庞大、复杂的维生素 B_{12} 的人工合成问题。经过长达11年的努力，通过上百步的反应，最终完成了维生素 B_{12} 的全合成。维生素 B_{12} 是所有维生素分子中最为复杂的，含181个原子，维生素 B_{12} 由4个吡咯环组成类似卟啉的平面环，该环中心与一个钴原子结合。其性质极为脆弱，受强酸、强碱、高温的作用均会分解，这就给人工合成造成极大的困难。伍德沃德设计了一个拼接式合成方案，即先合成维生素 B_{12} 的各个局部，然后再把它们对接起来。这种方法后来成为合成所有有机大分子普遍采用的方法。

合成维生素 B_{12} 过程中，不仅存在一个创立新的合成技术的问题，还遇到许多有机理论问题。伍德沃德参照了日本化学家福井谦一提出的“前线轨道理论”，和他的学生兼助手霍夫曼一起，提出了分子轨道对称守恒原理，使霍夫曼和福井谦一共同获得了1981年诺贝尔化学奖。

9. 计算机辅助有机合成

传统的有机合成方法中，需要有机化学家记住和熟练地应用大量的典型的有机化学反应，根据合成原料和目标产物，设计合成路线，这是纯经验性的，合成是否成功，在很大程度上取决于有机化学家的丰富经验和智慧。1969年，科里(E. J. Corey)和他的学生在其提出的“逆合成分析原理”构建复杂分子的基础上，吸收计算机程序设计的思维方法，开发了第一个计算机辅助有机合成程序OCSS (Organic Chemical Synthesis Simulation)。计算机辅助合成路线设计的发展，使有机化学家的合成工作从根本上摆脱了纯经验的摸索。

计算机辅助合成路线设计系统分为两类：经验性与非经验性系统。经验性计算机辅助合成系统中存储有大量的有机化学反应，当确定了要合成的目标分子结构之后，按一定的规律切断目标分子的一个或几个化学键，使目标分子形成一些较简单的分子片段或化合物，正确的切断具有合理的反应机理，按一定机理切断的键一定会有相应的合成反应。计算机从数据库中查寻可能获得该目标分子结构的前体结构和应该使用的有机化学反应，前体结构可能有几个。在逆向合成分析中，还需考虑碳碳键的连接或骨架的重排，官能团的转化、加成和消去，使合成适应合成过程中激烈的反应条件并选择性地进行反应。计算机所找到的前体结构又成为下一步转换反应的目标分子，根据这些前体结构，计算机继续查寻能获得该前体分子结构的有机化学反应，获得新的前体结构，依此类推，直到在数据库中找到的前体结构是易于得到的比较简单的合理的起始化合物——合成原料为止，这样便构成了以目标分子为根、逐渐生长起来的逆向推理的所谓“合成树”(如图3-3)。



合成树的每一个结点表示一种化合物，结点之间的连线表示反应路线，一棵反应树表示可由许多可能的反应路线获得目标分子。在实际合成工作中通常只能从这些可能的路线中选择一两条、最多几条路线去合成目标分子，这就需要确定若干准则，比如技术上成功的可能性、经济上的合理性和学术上的创新性等来评价和筛选合成路线。就像果园工人修剪果树一样，剪去不好的枝条，留下茁壮的枝干和枝条，最终从中选择出最合理的合成路线合成目标分子。

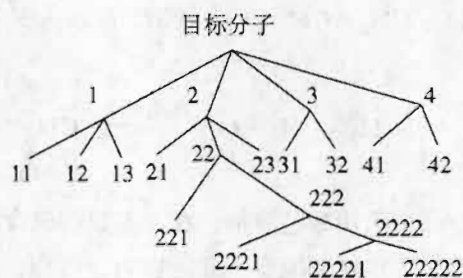


图 3-3 逆向推理合成树

非经验性计算机辅助合成系统是应用原子、价键电子、化学结构等信息建立数学模型，由计算机提出许多可能的合成路线。在这些可能的合成路线中，有可能包含一些没有实际意义的合成路线，准确性较差，但包含了人们所未知的合成路线，启发人们去发现新的反应，虽然目前仍处于实验室阶段，但其应用的潜力很大。

10. 绿色化学与有机合成

化学工业得到了飞速的发展，促进了国防、工农业、医药卫生等科学技术的进步，改善了人们的生活条件。但是，在人类物质生活不断提高和工业化高度发展的同时，大量排放的工业和生活污染物却反过来使人类的生存环境迅速恶化，如酸雨出现，温室效应、臭氧层被破坏、海洋污染、淡水资源污染等。环境问题已成为 21 世纪国际上急待解决的问题之一。这就使化学家面临新的挑战，即要去发展对人类健康和环境较少危害的化学。

绿色化学又称环境无害化学、环境友好化学、清洁化学，它具有以下四大特点：①采用无毒、无害的原料；②反应条件是无毒无害的；③反应选择性高、副产物少；④产品对环境是友好的。近年来，随着绿色化学的提出，有机合成的绿色化开始引起了人们的重视。传统的有机合成往往存在着原料毒性大、生产过程步骤多、三废污染严重等问题，给人类健康和环境治理带来了一系列的难题。绿色化学是对传统化学的挑战，要求高效地合成对环境无害的化学品，以满足各行业各方面的需求，同时实现“零排放”。

要做到绿色有机合成必须从以下几个方面考虑：

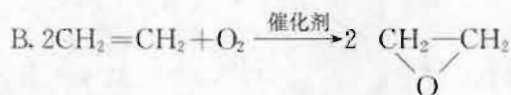
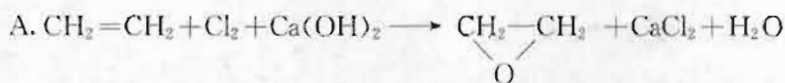
(1) 提高原子利用率，降低排放量，减少生产对环境的影响。原子利用率是“绿色化学”的一个重要衡量指标，它表示目标产物的质量与生成物总质量之比。其理想状态是反应物中的原子全部转化为目标化合物中的原子，即原子利用率为 100%。

$$\text{原子利用率} = \frac{\text{期望产品的摩尔质量}}{\text{化学方程式计算所得产物的摩尔质量}} \times 100\%。$$

如在反应 $aA + bB = cC + dD$ 中，若 C 为目标产品，则制备 C 的原子利用率为：

$$\frac{c \times M_C}{c \times M_C + d \times M_D} \times 100\% \quad (\text{其中 } M_C、M_D \text{ 为 } C、D \text{ 的摩尔质量})。$$

例如，环氧乙烷是生产环氧树脂、聚氨酯类产品的重要原料，传统方法以乙烯、氯气和氢氧化钙反应制得（其反应方程式如下 A 所示），原子利用率仅为 25%。但改用乙烯在银催化剂存在下进行氧气氧化的反应（其反应方程式如下 B 所示），其原子利用率高达 100%，实现了“零排放”。



(2) 采用绿色溶剂。在大多数有机合成中,反应介质通常采用挥发性的有机溶剂,但是这些溶剂往往对环境有不利的影 响。因而,在有机合成设计时用无毒无害的物质代替挥发性有机溶剂是十分必要的,这也是绿色化学研究的重要方向。近年来,以水或超临界 CO_2 作为有机合成溶剂的研究取得了很大的进展。水是价廉、无毒、不危害环境,而且对一些重要的有机转化是十分有效的。超临界流体是指处于临界温度及超临界压力下的流体,是一种介于气态与液态之间的流体状态,其密度接近于液体。其中超临界 CO_2 流体以其临界压力和温度适中、来源广泛、价廉无毒等诸多优点得到广泛应用。

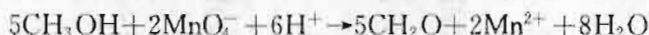
(3) 采用无毒、无害、高效的催化剂。催化剂在有机合成中的作用是非常重要。催化剂分为化学催化剂和生物催化剂两类。化学类催化剂主要是易分离、可多次使用的高效固体催化剂;生物催化剂因具有较高的催化效率和选择性、反应条件温和、副反应少以及分离简单和产物单一等特点也越来越受到人们的关注。

(4) 采用绿色合成原料。在有机合成中,为了达到绿色化学的要求,采用绿色合成原料可以在化学反应的源头预防、控制污染的产生。

11. 补充实践活动参考

(1) 真假酒的鉴别

真假酒鉴别的方法是将甲醇氧化成甲醛,利用甲醛的特性反应来鉴别。甲醇在酸性条件下容易被高锰酸钾氧化成甲醛,如果使用磷酸,可得到无色试液。



上述无色试液中有甲醛存在时,遇一些试剂将呈现不同的颜色,灵敏度都很高。例如,与 Schiff 试剂(又名品红—醛试剂)反应:取一定量无色试液,加入新配制的 Schiff 试剂,如有甲醛存在时,溶液显紫红色。下面以 Schiff 试剂为例,简单介绍真假酒鉴别实验。

①试剂配制

Schiff 试剂:取 0.1 g 品红,分批加入热水,研磨溶解,冷却后取上层清液,加入 10 mL 10% Na_2SO_3 , 1 mL 浓 H_2SO_4 , 再加水到 100 mL, 摇匀,加活性炭过滤即可。

$\text{KMnO}_4-\text{H}_3\text{PO}_4$:取 3.0 g KMnO_4 晶体,加入 15 mL H_3PO_4 (85%) 与 70 mL 水混合溶解后,加水到 100 mL 即可。

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{SO}_4$:取 5.0 g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (草酸) 晶体,溶于 H_2SO_4 (1:1) 到 100 mL 即可。

②实验过程

取甲醇、乙醇样品各 1~2 mL;依次分别加入 3~4 滴 $\text{KMnO}_4-\text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液混匀,放置 8~10 min;再依次分别加入 3~4 滴 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4-\text{H}_2\text{SO}_4$, 混匀使其褪色;最后再依次分别加入 6~8 滴 Schiff 试剂混匀,静置半小时后,观察现象;甲醇为紫红色,乙醇为无色。若待测液稍有紫红色,这种颜色深浅决定于甲醇的含量。利用该方法鉴别甲醇的最低检出限是 0.2 g/L。

③实验说明



a. 所需试剂均为新配制，实验过程中切忌受热。

b. 甲醇和乙醇均易被氧化，但生成的甲醛和乙醛结构不同，与 Schiff 试剂显色快慢不一；在酸性条件下，只有甲醛与 Schiff 试剂作用，生成很稳定的有色物，长时间不褪色。

c. 醛与 Schiff 试剂显色，必须保证酸性条件。

(2) 乙醇分子中羟基氢原子数的测定

称量一定质量的无水乙醇，使之与足量金属钠完全反应，通过测定放出氢气气体的体积计算乙醇中活泼氢的数目，从而推测乙醇的结构。

实验设计：参考实验装置如图 3-4 所示。

数据记录：乙醇的质量、产生氢气的体积、实验时的温度和压强。

操作要点：从量筒中读取排出水的体积时，应注意上下移动量筒使量筒内的液面与集气瓶中的液面相平。

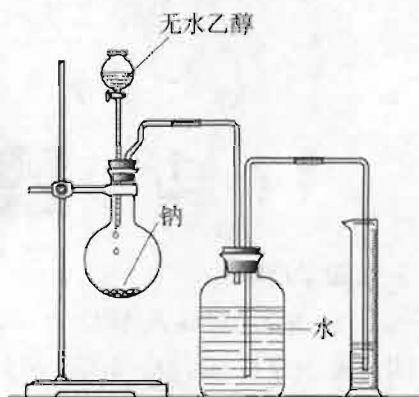


图 3-4 测定乙醇分子中氢原子数

结果分析：计算乙醇分子中羟基氢原子的数目，分析可能引起误差的情况，撰写探究实验报告。

(3) 白醋中醋酸含量的测定

量取一定体积的白醋，利用中和滴定原理，加入酚酞指示剂，用标准 NaOH 溶液滴定其中的醋酸浓度，以此测定白醋中醋酸的含量。

实验设计：酸碱中和滴定实验装置。

数据记录：白醋的体积、达到滴定终点时消耗 NaOH 溶液的体积、标准 NaOH 溶液的浓度。

结果分析：计算白醋中醋酸的含量，分析可能引起误差的情况。撰写实验报告。

第四章 生命中的基础有机化学物质

本章说明

一、教学目标

1. 了解油脂的组成、结构和性质，初步了解肥皂去污原理和合成洗涤剂的应用，初步形成将化学知识应用于生产、生活实践的意识。
2. 认识糖类的组成和性质特点，能举例说明糖类在食品加工和生物质能源开发上的应用。通过单糖、双糖、多糖的探究实验，使学生进一步体验对化学物质探究的过程，理解科学探究的意义，学习科学探究的基本方法，提高科学探究的能力。
3. 能说出氨基酸的组成、结构特点和主要化学性质，查阅资料了解氨基酸、蛋白质与人体健康的关系，学会运用比较、分类、归纳、概括等方法对所得信息进行加工。
4. 了解蛋白质的组成、结构和性质，认识人工合成多肽、蛋白质、核酸等的意义，体会化学学科在生命科学发展中所起的重要作用，发展学生学习化学的兴趣，感受化学世界的奇妙与和谐。

二、内容分析

1. 地位与功能

糖类、油脂、蛋白质是生命的基础有机化学物质，是人体需要的主要营养素，也是重要的工业原料。本章是联系生物学、生理学、营养学和医学的重要纽带，其学习内容与人的生命和社会活动息息相关。学生通过本章的学习，能够提高科学素养，丰富生活常识，正确地认识和处理有关饮食营养、卫生健康等日常生活问题，让学生体验到这就是“身边的化学”“生命的化学”。

从知识的内在联系来看，本章是烃的衍生物知识的延续和发展，即从单官能团的化合物延续和发展到多官能团的化合物，从小分子延续和发展到高分子。同时本章又是第五章合成高分子化合物的前期知识准备，通过淀粉、纤维素、蛋白质等天然高分子的学习，为学习合成高分子作好铺垫。

2. 内容的选择与呈现

根据课程标准，本章充分考虑了化学2中的有机化学的知识基础，注意知识的衔接、拓展与深化。在化学2中由于糖类、油脂和蛋白质的结构复杂，学生已有知识还不足以从结构角度认识糖类、油脂和蛋白质的性质，课程标准只要求从组成和性质上认识。在“有机化学基础”中，本章安排在烃的衍生物之后，学生对烃的衍生物中各种官能团的结构、性质和反应已经有了一定的认识和理解。例如，对 $-OH$ 、 $-CHO$ 、 $-COOH$ 、 $-COOR$ 等官能团的结构，对 $-CHO$ 的还原反应、 $-OH$ 和 $-COOH$ 的酯化反应，以及对取代反应、水解反应



等都具备了一定的知识，这是本章学习的理论基础。教学中要正确处理好结构、性质、用途的关系，突出强调“结构决定性质，性质反映结构”的基本思想。

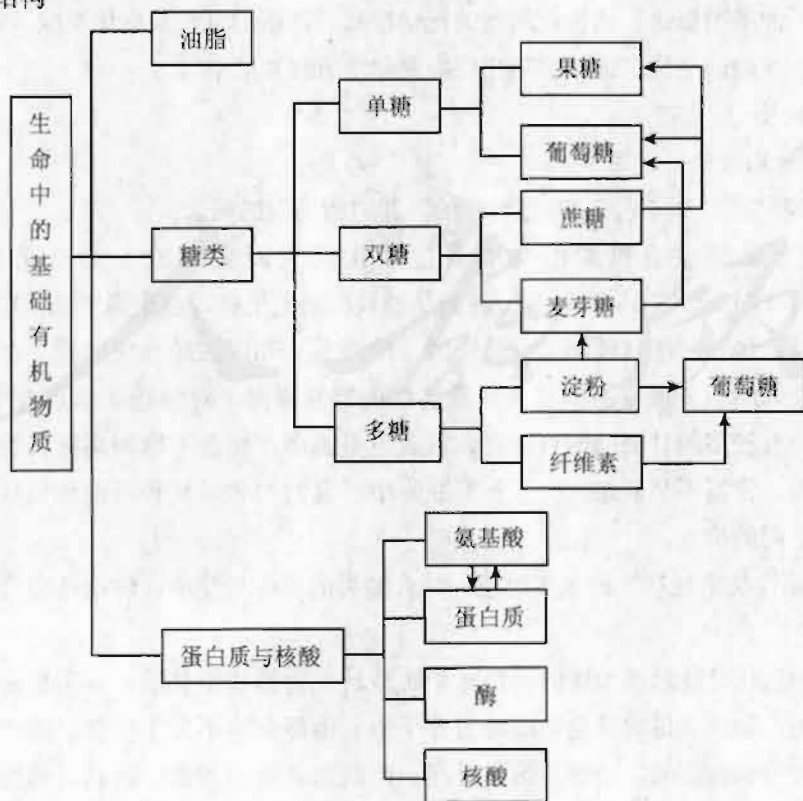
油脂是人类主要食物之一，也是重要的工业原料。教科书是在学生学习了酯的基础上来介绍的，并通过油脂组成和结构的教学，重点介绍了油脂的性质，以及油脂的加工和利用。通过实践活动，介绍了油脂与日常用品的关系，肥皂和合成洗涤剂的去污原理及性能优劣等一些生活常识；

糖类一节中，教科书主要讨论了葡萄糖、果糖、蔗糖、麦芽糖、淀粉、纤维素的性质和用途，安排了演示实验来证明葡萄糖的还原性。通过“学与问”，让学生对比、分析、比较葡萄糖与乙醛的结构与性质。在科学探究栏目，要求学生设计实验，探究果糖、蔗糖、麦芽糖性质，以及化学方法水解淀粉的条件。通过探究性实验，培养学生设计实验方案的能力、动手实验的操作技能以及观察能力，并对学生进行科学方法的训练。

蛋白质是生命的基础，是一类非常重要的含氮生物高分子化合物，它水解的最终产物是氨基酸。因此教科书首先介绍了氨基酸的结构与性质，并在此基础上，结合插图常识性地介绍了蛋白质的四级结构。重点讨论了蛋白质水解、盐析、变性、颜色反应等性质。“学与问”编排了变性知识在生产、生活和医疗上实际应用的讨论。酶是一种蛋白质，它在人的生命过程中起着重要的作用，并在工业生产上也有广泛的应用，教科书常识性介绍了酶的知识，以及酶作为生物催化剂的三大特点。教科书最后对含磷的生物高分子化合物——核酸作了简单介绍。

章图及节背景图的说明：①本章章图由一副主图和三幅小图组成，主图为林间小路；三幅小图分别为水果、蛋糕、鱼和肉。②节背景图为草莓、苹果等水果。

3. 内容结构



三、课时建议

第一节 油脂	2 课时
第二节 糖类	2 课时
第三节 蛋白质和核酸	2 课时
复习与机动	2 课时

教学建议

第一节 油 脂

一、教学设计

油脂不但是人类的重要营养物质和主要食物之一，也是一种重要的工业原料。教学中可以在教科书的基础上适当增加素材，通过实物（如动物油、花生油、调和油、洗衣粉、沐浴液、洗发水）、图表、录像（肥皂的制备）、多媒体课件（肥皂去污原理）等增加信息量，优化教学过程。通过油脂组成和结构的教学，重点介绍油脂的组成、结构、性质，以及油脂的加工和利用。在教学设计中，应突出油脂结构中酯的结构特点，强调结构与性质的关系。另外，肥皂去污原理及合成洗涤剂知识是从学生的生活实际出发，能激发学生学习化学的兴趣，强化理论与实际的联系，使学生能够做到学以致用。在课时分配上，建议“油脂的结构和性质”“介绍肥皂去污原理及合成洗涤剂，完成自制肥皂实验”各1课时。

教学重点：油脂的概念、结构；油脂的化学性质、油脂的氢化及皂化反应等概念。

教学难点：油脂的结构、油脂的皂化反应及化学方程式的书写。

教学方案参考

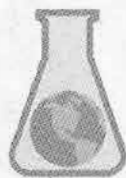
【方案 I】对比讨论，突破难点

1. 对比讨论“酯”和“脂”的概念，“油”和“脂肪”的概念。

酯是无机含氧酸或有机羧酸与醇通过酯化反应而生成的一类有机化合物。如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2$ ， $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 等。油脂是油和脂肪的统称，油脂属于酯类中的一种，在化学组成上仅是高级脂肪酸（硬脂酸、软脂酸、油酸等）和丙三醇形成的酯。在常温下呈液态的为油，固态为脂肪。形成油脂的高级脂肪酸的饱和程度，对油脂的熔点有很大的影响。含饱和高级脂肪酸较多的甘油酯熔点较高，常温下呈固态；而含不饱和高级脂肪酸较多的甘油酯，熔点较低，常温下呈液态。由于各类油脂中所含的饱和烃基和不饱和烃基的相对量不同，油脂具有不同的熔点。

2. 根据“结构决定性质”的基本思想，结合酯类的结构与性质，讨论油脂应有哪些化学性质？

（1）油脂的氢化是使组成油脂的不饱和脂肪酸转化为饱和脂肪酸，其实质是分子中碳碳不饱和键加氢成为碳碳单键的反应，而油脂分子中其他部分均不发生变化。由于油脂中不饱和脂肪酸转变为饱和脂肪酸，油脂的熔点升高，由液态转变为固态。所以，油脂的氢化也叫



做油脂的硬化，属于加成反应，也是还原反应。

(2) 油脂的水解反应规律与酯类的水解反应规律完全相同。工业上就是利用动物油脂、植物油进行水解反应来制取肥皂。所以，油脂在碱性条件下的水解反应也叫皂化反应。皂化反应后生成高级脂肪酸钠、甘油和水形成混合液，为了使高级脂肪酸钠和甘油充分分离，继续加热搅拌，并慢慢加入食盐细粒，使高级脂肪酸钠从混合液中析出。

【方案Ⅱ】提出课题，实验探究

课题1 设计实验检验油脂的碱性水解产物，确定油脂的组成和结构

提纲：

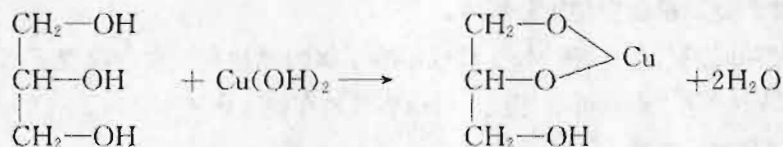
- (1) 油脂的碱性水解产物有什么？
- (2) 它们各有什么性质？
- (3) 怎样检验水解产物是甘油和高级脂肪酸盐？

步骤：

- (1) 待测液（油脂的碱性水解后的滤液）与新制氢氧化铜悬浊液的反应；
- (2) 待测液与氯化钙或氯化镁溶液的反应（参考“学与问”栏目）；
- (3) 待测液与高锰酸钾酸性溶液或溴的四氯化碳溶液的反应。

提示：一元醇与邻二醇的区别

在2支小试管中分别盛有乙醇和甘油，再各加入一滴新制的氢氧化铜悬浊液。变为绛蓝色澄清溶液的为甘油，悬浊液不变的为乙醇。该反应是检验甘油的特征反应，反应方程式如下：



具有邻二醇结构的化合物均可以发生此反应。

结论：

- (1) 生成油脂的脂肪酸是高级脂肪酸，可以是饱和脂肪酸，也可以是不饱和脂肪酸。
- (2) 生成油脂的醇为多元醇。

实验推定油脂是高级脂肪酸与甘油形成的酯。

课题2 自制肥皂实验

查阅资料、设计实验过程、动手实验、思考问题（参考“实践活动”栏目）

思考题：

- (1) 为了使油脂水解充分，应采用什么条件？
- (2) 如何检验油脂是否水解完全？
- (3) 如何分离肥皂与甘油？

二、活动建议

【实践活动】

1. 自制肥皂与肥皂的洗涤作用

- (1) 可先放油脂水解的录像，或实验室中制取肥皂的录像。
- (2) 制肥皂的关键问题是各种原料的配料比和皂化反应进行的程度。通常制皂所用油脂

都是混合油脂，皂化时碱的用量一般为混合油脂的 15%（质量分数）以上。皂化进行得愈完全，游离的碱和油脂的含量愈少，肥皂的质量也愈高。

(3) 在一个干燥的蒸发皿中放入 4~5 g 动物油（或 10 mL 植物油）、10 mL 乙醇、5 mL 水和 2~3 g 氢氧化钠的混合物，不断搅拌下，给蒸发皿微热，直到混合物变稠。将一滴混合物加到水中，在液体表面不形成油滴，表示皂化大致完成了。

(4) 由于油脂不溶于碱的水溶液，如用水作为溶剂，油脂的皂化反应为非均相反应，反应速率很慢。用乙醇—水作为溶剂不但能溶解碱，也能溶解油脂，使反应成为均相反应，反应速率提高。当加热时应小心，避免乙醇挥发与燃烧。

(5) 分离肥皂和甘油时，一般使用 NaCl 进行盐析，其用量要适中。用量少时，盐析不充分；用量太多时，NaCl 混入肥皂中，影响肥皂的固化。

2. 把实践活动设计成科学探究活动

通过查找资料，走访超市、商场等部门，了解肥皂和洗涤剂的结构、市场销售情况，结合对比实验，撰写科学小论文。

相关资料提示：

(1) 制造肥皂需要消耗大量油脂，但是油脂是可以再生的；制造合成洗涤剂是以石油化工产品为原料的，可以节省食用油脂，但是石油资源是不可再生的。

(2) 肥皂在自然界能被微生物分解，不会累积污染水源。有些合成洗涤剂很稳定，不能被微生物分解，能积累而污染水源。近年来，用直链烷基来代替洗涤剂分子中的支链烷基，因为具有直链烷基的洗涤剂是能被微生物所分解的。

(3) 肥皂在硬水中使用时能与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 形成不溶于水的钙盐和镁盐，浪费了部分的肥皂。合成洗涤剂与 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 形成可溶性盐，可以有效地在硬水中使用。

(4) 肥皂经长时间储存容易变质，合成洗涤剂不易变质。

附：部分研究课题参考

- (1) 调查家用洗涤剂的品种、主要化学成分、性能和价格，如何识别它们？
- (2) 硬脂酸钠、烷基磺酸钠的结构特点及其乳化作用；
- (3) 合成洗涤剂与水质污染问题；
- (4) 自制肥皂与肥皂的洗涤作用；
- (5) 表面活性剂；
- (6) 食物油的变质问题；
- (7) 人体中脂肪的来源，脂肪在人体中的作用，脂肪在人体内的消化和吸收过程；
- (8) 油脂与矿物油的鉴别。

三、问题交流

【学与问】

教科书所列举的实验是钙离子、镁离子与肥皂中高级脂肪酸的酸根离子形成难溶性沉淀的反应。建议教师演示肥皂水检验硬水与蒸馏水的对比实验，提出问题，为什么现象不同？通过对比实验，引导学生了解硬水和软水的知识。

四、习题参考答案

2. D 3.4 mol 4.16.8 t 1.01 t



第二节 糖 类

一、教学设计

糖类是生命中的另一种基础有机化学物质。本节内容分为三部分，第一部分葡萄糖与果糖，第二部分蔗糖与麦芽糖，第三部分淀粉与纤维素，课文中穿插了单糖的性质、二糖的水解对比探究实验、化学方法水解淀粉条件的研究等系列实验。通过课堂内的实验探究，使学生认识和体会单糖、二糖、多糖性质的研究过程，理解葡萄糖、果糖、蔗糖、麦芽糖、淀粉的结构。利用课外调查糖尿病人的饮食特点的实践活动、科学视野中分子的手性、甲壳质、玉米及玉米核的综合利用等，为学生提供了应用知识的空间和拓展知识的机会，体现了化学知识与生活实际的紧密联系。教学设计时要高效地利用教科书、课外资料、生动的录像和图片，充分调动学生已有的生活经验，如学生对葡萄糖、蔗糖、淀粉的感性认识，以及烃的衍生物中已有的醛类、醇类知识，进行类推、延伸、替代、变换、重组、迁移等思维方式的训练，以使学生的思维对象由单官能团的化合物、小分子的化合物自然地过渡到多官能团的化合物和高分子化合物，形成糖类完整、系统的知识体系，理解糖类在生命活动过程中的重要作用。在课时分配上，建议“单糖、二糖和多糖及教学评价反馈”“葡萄糖、果糖、蔗糖、麦芽糖、淀粉性质探究实验”各1课时。

教学重点：掌握糖类重要的代表物葡萄糖、蔗糖、淀粉、纤维素的组成和重要性质，它们之间的相互转变以及与烃的衍生物的关系。

教学难点：糖类的概念、葡萄糖的结构、纤维素的酯化。

教学方案参考

【方案 I】 图表对比，归纳总结

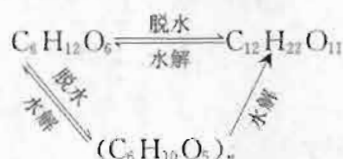
(1) 单糖、二糖、多糖的结构、性质比较

分 类	单 糖		二 糖		多 糖	
代表物	葡萄糖	果糖	蔗糖	麦芽糖	淀粉	纤维素
分子式	$C_6H_{12}O_6$	$C_6H_{12}O_6$	$C_{12}H_{22}O_{11}$	$C_{12}H_{22}O_{11}$	$(C_6H_{10}O_5)_n$	$(C_6H_{10}O_5)_n$
结 构 简 式	$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{O} \\ \\ (\text{CHOH})_4 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ (\text{CHOH})_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	/	/	/	/
分 子 结 构 特 点	多羟基醛（与果糖互为同分异构体）	多羟基酮（与葡萄糖互为同分异构体）	不含醛基、属于非还原性糖（与麦芽糖互为同分异构体）	有醛基、属还原性糖（与蔗糖互为同分异构体）	分子中含有几百~几千个葡萄糖单元，直链淀粉 n 约为几百，支链淀粉 n 约为几千	分子中含有几千个葡萄糖单元，分子中每个葡萄糖单元含 3 个羟基

续表

分 类	单 糖		二 糖		多 糖	
代表物	葡萄糖	果糖	蔗糖	麦芽糖	淀粉	纤维素
化 学 性 质	(1) 多元醇性质: 酯化反应 (2) 氧化反应: ①与银氨溶液反应或新制碱性 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应 (生成 $\text{Cu}_2\text{O} \downarrow$) ②生理氧化反应放出热量 (3) 在酒化酶作用下发酵成乙醇 (放出 CO_2 气体)	(1) 多元醇的性质: 酯化反应 (2) 氧化反应: 与银氨溶液反应或新制碱性 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应 (生成 Cu_2O 沉淀)	(1) 水解反应: 生成葡萄糖和果糖 (2) 无还原性	(1) 水解反应: 生成葡萄糖 (2) 有还原性: 与银氨溶液或新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应	(1) 水解反应: 可得麦芽糖或葡萄糖 (2) 无还原性 (3) 遇碘 I_2 显蓝色	(1) 水解反应: 可得葡萄糖 (2) 无还原性 (3) 酯化反应 (制硝酸纤维、醋酸纤维)

(2) 单糖、二糖、多糖之间的关系



【方案Ⅱ】对比实验, 科学探究

葡萄糖与果糖性质的对比实验	实验现象	结论、解释和化学方程式
(1) 银氨溶液的制备: 在 2 支洁净的试管中, 各加入 1 mL 2% AgNO_3 溶液, 一边摇动试管, 一边逐滴加入 2% 氨水, 直到析出的沉淀恰好溶解为止; (2) 在上述 2 支试管中分别加入 1~2 mL 10% 葡萄糖溶液、10% 果糖溶液, 充分混合后, 放在热水中加热 3~5 min, 观察现象		
(1) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的制备: 在 2 支洁净的试管中, 各加入 10% 的 NaOH 溶液 2 mL, 滴入 5% CuSO_4 溶液 5 滴, 振荡试管, 使溶液混合均匀; (2) 在上述 2 支试管中分别加入 2 mL 10% 葡萄糖溶液、2 mL 10% 果糖溶液, 加热, 观察现象		



续表

蔗糖与麦芽糖性质的对比实验	实验现象	结论、解释和化学方程式
(1) 在2支洁净的试管中, 分别加入2~3 mL NaOH溶液, 再加入几滴 CuSO_4 溶液, 然后分别加入约2 mL 20% 蔗糖溶液, 2 mL 20% 麦芽糖溶液, 加热, 观察现象		
(2) 一支洁净的试管中加入20% 的蔗糖溶液5 mL, 并加入5滴稀硫酸(1:5)。将试管放在水浴中加热5 min, 然后用稀的NaOH溶液中和硫酸, 使其呈弱碱性; (3) 上述溶液用试管平分成两份, 一支试管中加入银氨溶液, 振荡试管, 水浴加热。另一支试管中加入新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 并加热, 观察现象		

化学方法水解淀粉条件的探究		实验现象	结论、解释和化学方程式
证明淀粉尚未水解	方法:		
证明淀粉正在水解	方法:		
证明淀粉水解完全	方法:		

思考题:

1. 总结硫酸在有机反应中的作用。
2. 实验室检验糖类水解产物应注意的问题。

二、活动建议

【实验4-1】

1. (1) 所用银氨溶液必须随用随配, 不可久置, 否则会生成易爆炸的物质——氮化银(Ag_3N), 该物质哪怕是用玻璃棒刮擦也因其分解而爆炸。另外, 在滴加氨水时要防止氨水过量。

(2) 本实验的成败与试管干净与否关系很大。为保证实验成功, 所用试管最好先用少量NaOH溶液煮一下, 并用清水冲净后再使用。

(3) 葡萄糖溶液不能过浓, 以10%的葡萄糖溶液比较适宜。如果过浓, 只能得到黑色沉淀而得不到银镜。在使用10%的葡萄糖溶液时, 当刚加入到银氨溶液中时, 也有可能产生黑色沉淀物, 但加热后会生成银镜。

(4) 银氨溶液与滴入的葡萄糖溶液混合并温热时, 不要再摇动试管。此时如摇动试管或试管不够洁净, 生成的将是黑色疏松的银沉淀而不是光亮的银镜。

(5) 实验后, 试管中的反应混合液要及时处理, 不可久置。生成的银镜用少量硝酸去除, 并用水洗净。

2. 制取氢氧化铜时, 氢氧化钠溶液应过量, 且质量分数要大一些, 这样制得的氢氧化铜能加快葡萄糖的氧化, 使实验现象明显。

【科学探究】

本节有 3 个科学探究, 对这些探究活动的建议如下:

[活动形式] 学生分组探究实验

[实验目的] 通过实验现象, 验证葡萄糖、果糖、蔗糖、麦芽糖、淀粉的结构和性质。理解在溶液中进行的化学反应, 与溶液的酸、碱性有很大的关系, 如果控制不好溶液的酸碱性, 反应往往不能顺利地进行。

[探究活动组织]

1. 组织学生自己设计探究实验方案。教师对学生设计对比实验方案和编制对比表格的过程进行指导。可供使用实验用品: 10% 葡萄糖溶液、10% 果糖溶液、20% 蔗糖溶液、20% 麦芽糖溶液、淀粉溶液、2% AgNO_3 溶液、2% 氨水、5% CuSO_4 溶液、10% NaOH 溶液、稀硫酸、稀碘酒溶液、试管、酒精灯等。

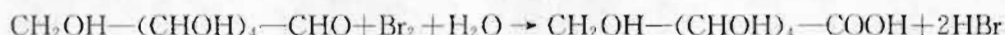
2. 学生动手实验、整理实验信息, 利用化学方程式表达实验事实。

3. 探究实验汇报总结。

说明: 果糖是多羟基酮, 为什么也可以发生银镜反应? 葡萄糖与果糖可采用何种方法进行鉴别?

银镜反应或与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的反应都是在碱性条件下进行的, 在碱性条件下, 果糖在溶液中会部分转变为葡萄糖; 果糖分子中还含有羰基及多个羟基, 羰基受多个羟基影响有很强的还原性。所以果糖也能被银氨溶液和新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 氧化, 也是还原糖。

葡萄糖具有醛基, 有较强的还原性, 可以被溴水氧化。反应方程式为:



在酸性条件下, 果糖不能转变为葡萄糖, 果糖不被溴水氧化。所以, 可以用溴水区分葡萄糖和果糖。

【实践活动】

也可采用调查化学知识在医疗中的应用 (如糖尿病的粗检查等), 或其他活动形式。应注重学生活动后的成果交流。可要求学生分成活动小组, 各组有不同的侧重点。

附: 课外实践活动课题参考

- (1) 一些常见的食品添加剂的种类、功能、利弊;
- (2) 糖尿病患者尿糖的检验方法及糖尿病食品;
- (3) 手性化合物的应用;
- (4) 纤维素在制造胶卷、珂罗珂、赛璐珞、人造丝、玻璃纸、造纸等中的应用;
- (5) 自制甜酒酿;
- (6) 淀粉在人体内的代谢、食物中的纤维素在人体消化过程中的重要作用;
- (7) 糖与人体健康。

三、问题交流

【学与问】

葡萄糖与银氨溶液、新制氢氧化铜的反应现象与乙醛相同, 这体现了葡萄糖结构中醛基



的特点。建议教师在复习乙醛氧化反应的基础上,让学生写出葡萄糖与银氨溶液、新制氢氧化铜的反应的化学方程式。提出思考问题:能与银氨溶液、新制氢氧化铜反应的物质一定是醛类吗?葡萄糖还能有什么类型的反应,重点强调其多官能团的结构特点。

四、习题参考答案

1. C 2. A 3. D 4. B 5. D 6. 1.04 t

第三节 蛋白质和核酸

一、教学设计

本节引言部分就蛋白质在生物界里的广泛存在作了简单的介绍,强化了蛋白质是生命的基础,没有蛋白质就没有生命的重要结论。本节有四部分内容,第一部分介绍的是组成蛋白质的基本结构——氨基酸的结构与性质,应注重强调氨基酸是多官能团化合物的特点。第二部分应借助模型、图片、多媒体等手段,帮助学生了解蛋白质的结构,通过学生分组实验,体会蛋白质的性质。要多联系生活、生产和社会,渗透相关学科的知识,让学生真正了解蛋白质重要而广泛的用途,以体现化学教育的经济价值、社会价值和人文价值。第三、四部分对酶、核酸进行了常识性的介绍,不必讲的过深,应考虑到学生知识水平及接受能力。通过人工合成结晶牛胰岛素的重大成果,唤起学生的民族自豪感,激发学生对生命科学的研究和探索的强烈兴趣。在课时分配上,建议“氨基酸的结构与性质、蛋白质的结构与性质”“酶、核酸,蛋白质分组实验及教学评价反馈”各1课时。

教学重点:氨基酸、蛋白质的性质。

教学难点:蛋白质的组成。

教学方案参考

【方案I】实验探究,归纳提高

蛋白质性质实验

实验内容	实验现象	结论、解释和化学方程式
蛋白质的灼烧:分别点燃一小段棉线和纯毛线。观察现象并闻气味	棉线灼烧时无气味,发生黄色火焰,最后留下白色的灰。而毛线灼烧时产生烧焦羽毛的气味,会发出“啞啞”的声音,并卷缩成团,最后成小团黑色物	蛋白质灼烧时产生烧焦羽毛的气味。可用灼烧的方法区别合成纤维与纯毛。棉线的主要成分是纤维素,毛线的主要成分是蛋白质
蛋白质的盐析:在试管里加入1~2 mL 鸡蛋清的水溶液,然后分别加入少量饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 Na_2SO_4 溶液。观察现象 把少量有沉淀的液体倒入另一个盛蒸馏水的试管里。观察现象	蛋白质沉淀出来 沉淀的蛋白质重新溶解	加入饱和无机盐溶液,可以破坏蛋白质胶体溶液,从而析出蛋白质。盐析是一个可逆过程,盐析后的蛋白质仍具有蛋白质的活性。盐析可用于分离和提纯蛋白质

续表

实验内容	实验现象	结论、解释和化学方程式
蛋白质的变性： (1) 在试管里加入 2 mL 鸡蛋清的水溶液，加热。观察现象。 将试管里的下层絮状蛋白质取出一些放在水里。观察现象。 (2) 在试管里加入 3 mL 蛋白质溶液，分别加入 1 mL 10% CuSO_4 溶液、1% 的醋酸铅溶液 2 滴。观察现象。 将少量沉淀放入盛有蒸馏水的试管里。观察现象。 (3) 在试管里加入 2 mL 蛋白质溶液和 2 mL 甲醛溶液，观察现象。 将少量沉淀放入盛有蒸馏水的试管里。观察现象。	蛋白质凝成絮状沉淀 蛋白质絮状沉淀不溶于水 蛋白质凝结成沉淀析出 沉淀不再溶解 蛋白质凝结成沉淀析出 沉淀不溶解	在某些物理因素或化学因素的影响下，蛋白质的理化性质和生理功能发生改变的现象，称为蛋白质的变性。变性是不可逆的过程，变性后的蛋白质在水中不能重新溶解，同时也失去原有的生理活性
蛋白质的颜色反应：在试管里加入少量鸡蛋清溶液，然后滴入几滴浓硝酸，微热。观察现象	开始有白色沉淀，加热，沉淀变黄色	含有苯基的蛋白质和浓 HNO_3 作用显黄色，称为“黄蛋白反应”，用于鉴别蛋白质
食物中蛋白质的检验：取 5 g 豆腐，放入烧杯中，加入 10 mL 蒸馏水，用玻璃棒搅拌，使豆腐捣碎呈糊状，用纱布过滤得豆腐滤渣。在试管中加入少量豆腐滤渣，滴加少量浓硝酸，加热。观察现象	豆腐滤渣变黄色	食物中含有蛋白质

【方案 II】课题研究，自主学习

可供参考的研究课题：

- (1) 氨基酸的种类及用途；
- (2) 人类研究蛋白质功能的意义；
- (3) 蛋白质结构的复杂性；
- (4) 我国科学家在蛋白质方面开展了哪些研究；
- (5) 蛋白质与人体健康；
- (6) 蛋白质变性知识的应用。

二、活动建议

【实验 4-2】蛋白质盐析实验

1. 实验所用的蛋白质溶液不能太稀，而且要现配现用。配制鸡蛋蛋白溶液时，不能使蛋黄混入，因为蛋白和蛋黄是两类不同性质的蛋白质。



2. 做盐析实验时, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 饱和溶液不能加得太少, 如果加入固体 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 效果会更明显。在所有的盐中, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 具有特别强的盐析能力, 不论在弱酸性溶液中还是在中性溶液中都能沉淀蛋白质。其他的盐(如钠和镁的氯化物或硫酸盐)要使溶液呈酸性时才能盐析完全。使用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 时, 使溶液呈酸性反应, 会更有利于盐析作用。

3. 此实验最好由教师在实物投影仪上演示, 增强清晰度和可视性。

【实验 4-3】蛋白质变性实验

1. 蛋白质溶液不能太稀, 醋酸铅的质量分数应为 1%。

2. 可用 AgNO_3 、 CuSO_4 溶液代替醋酸铅溶液, 效果相同。

3. 可补充甲醛溶液使蛋白质变性的实验。实验时, 将甲醛溶液酸化或将蛋白质溶液酸化, 会提高试剂的灵敏度并加快蛋白质的凝结。

4. 此实验最好由教师在实物投影仪上演示, 增强清晰度和可视性。

【实验 4-4】蛋白质颜色反应实验

1. 实验所用的浓硝酸应不低于 40%。

2. 也可向未稀释的鸡蛋清液体上滴加浓硝酸 8~10 滴, 很快就显示黄色。或将浓硝酸滴在煮熟的鸡蛋白或白羽毛上, 也立即显现黄色。

三、问题交流

【学与问】

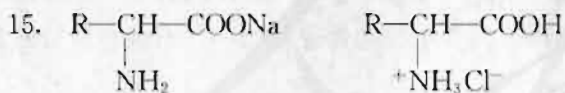
在蛋白质变性的知识背景下, 本单元设计了日常生活中常见的 3 个小问题, 体现了化学学科与生活实际的紧密联系, 达到了知识学以致用目的。应注重分析应用的是哪种变性条件, 体会蛋白质变性的不可逆性。蛋白质变性的知识要求比较浅显, 但涉及的知识面广, 这部分内容在课堂内不要讲得过深、过细和过多, 应侧重于调动学生的学习兴趣和热情, 可引导学生充分利用课外教学资源进行学习。如安排学生上网或去图书馆查阅资料, 寻找日常生活中与蛋白质变性应用有关实例。

四、习题参考答案

1. D 2. A 3. B 4. C 5. D 6. 10 000

部分复习题参考答案

8. C 9. B 10. C 11. B 12. C 13. B 14. B



16. 略

17. (1) 分别取少量三种溶液于试管中, 分别加 1~2 滴碘-碘化钾溶液^①。溶液变为蓝色, 说明原试管中的溶液为淀粉溶液; 无明显现象的为葡萄糖溶液和蔗糖溶液。(2) 另取两只试管, 分别取少量葡萄糖溶液、蔗糖溶液, 分别加入银氨溶液, 水浴加热 3~5 min (或与新制的氢氧化铜, 加热反应), 有银镜产生的是葡萄糖溶液, 无现象的是蔗糖溶液。

18. 略 19. 77.8 g 20. 3.8×10^4 kg

^① 碘-碘化钾溶液的配制: 取 10 g 碘化钾, 溶于 50 mL 蒸馏水中, 再加入碘 5 g, 搅拌使其溶解。加碘化钾为提高碘在水中的溶解性。

1. 油脂

(1) 天然高级脂肪酸

组成油脂的脂肪酸绝大多数是含碳原子数较多, 且为偶数碳原子的直链羧酸, 约有 50 多种。油脂中常见的脂肪酸见表 4-1。

表 4-1 油脂中常见的脂肪酸

类别	名 称	结 构 式
饱和脂肪酸	月桂酸 (十二碳酸)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
	豆蔻酸 (十四碳酸)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
	软脂酸 (十六碳酸)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
	硬脂酸 (十八碳酸)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
	巴西棕榈酸 (二十四碳酸)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$
不饱和脂肪酸	油酸 (9-十八碳烯酸)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
	亚油酸 (9, 12-十八碳二烯酸)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
	亚麻酸 (9, 12, 15-十八碳三烯酸)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
	桐油酸 (9, 11, 13-十八碳三烯酸)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
	花生四烯酸 (5, 8, 11, 14-二十碳四烯酸)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$

天然存在的高级脂肪酸具有如下的共性:

- ① 绝大多数为含有偶数碳原子的一元羧酸, 碳原子数目在十几到二十几个。
- ② 绝大多数多烯脂肪酸为非共轭体系, 两个双键之间由一个亚甲基隔开; 不饱和脂肪酸的双键多为顺式构型。
- ③ 不饱和脂肪酸的熔点比同碳数的饱和脂肪酸的熔点低, 双键越多熔点越低。例如, 十八碳的硬脂酸 69°C , 油酸 13°C , 花生四烯酸 -50°C 。
- ④ 十六碳和十八碳的脂肪酸在油脂中分布最广, 含量最多; 人体中最普遍存在的饱和脂肪酸为软脂酸和硬脂酸, 不饱和脂肪酸为油酸。高等植物和低等动物中, 不饱和脂肪酸含量高于饱和脂肪酸。

(2) 油脂的皂化值及碘值

1 g 油脂完全皂化时所需氢氧化钾的毫克数称为皂化值。根据皂化值的大小, 可以判断油脂中三羧酸甘油酯的平均相对分子质量。皂化值越大, 油脂的平均相对分子质量越小, 表示该油脂中含低相对分子质量的脂肪酸较多。皂化值是衡量油脂质量的指标之一。

含有不饱和脂肪酸成分的油脂, 其分子中含有碳碳双键。油脂的不饱和程度可用碘值来定量衡量。100 g 油脂所能吸收碘的克数称为碘值。碘值与油脂不饱和程度成正比, 碘值越大, 油脂中所含的双键数越多, 不饱和度也越大。由于碘与碳碳双键加成的速度很慢, 所以常用氯化碘或溴化碘的冰醋酸溶液作试剂。有些油脂可作为药物, 如蓖麻油用作缓泻剂, 鱼肝油用作滋补剂。

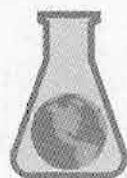


表 4-2 几种常见油脂中的脂肪酸的含量(质量分数/%)和皂化值及碘值

	牛油	花生油	大豆油	棉子油
软脂酸	24~32	6~9	6~10	19~24
硬脂酸	14~32	2~6	2~4	1~2
油酸	35~48	50~57	21~29	23~32
亚油酸	2~4	13~26	50~59	40~48
皂化值	190~200	185~195	189~194	191~196
碘值	30~48	83~105	127~138	103~115

(3) 食用油的变质

油脂是人体必需的营养物质之一。我们都知道油脂和含油较多的食品(例如香肠、腊肉、糕点等)放置时间过长,会产生辣、带涩、带苦的不良的味道,有些油脂还有一种特殊的臭味。这种油脂在空气中放置过久变质,产生难闻的气味的现象,称为酸败。发生了油脂酸败的食物不仅吃起来难于下咽,而且还有一定的毒性。长期食用酸败了的油脂对人体健康有害,轻者呕吐、腹泻,重者能引起肝脏肿大造成核黄素(维生素 B_2)缺乏,引起各种炎症。

油脂的酸败是因为在空气中的氧、水和微生物的作用下,油脂中不饱和脂肪酸的双键被氧化成过氧化物,这些过氧化物继续分解或氧化生成有臭味的低级醛、酮和羧酸等。光、热或潮气可加速油脂的酸败。为防止油脂的酸败,必须将油脂保存在低温、避光的密闭容器中。还可以在油脂中加入少量的抗氧化剂。维生素 E 是一种良好的抗氧化剂,一般在油脂中加入 0.02% 的维生素 E,就可以抑制其氧化反应的进行。

油脂的酸败程度可用酸值来表示。油脂酸败有游离的脂肪酸产生,它的含量可以用 KOH 中和来测定,中和 1 g 油脂所需的 KOH 的毫克数称为酸值。酸值越小,油脂越新鲜;一般来说,酸值超过 6 的油脂不宜食用。

(4) 脂类的生理功能

脂类以各种形式存在于人体的各种组织中,是构成人体组织细胞重要成分之一,在人体内具有重要的生理功能。

① 供给和贮存热能。每克脂肪在体内氧化可释放出约 38 kJ 的热量,比等质量的碳水化合物或蛋白质的供热量大一倍多。脂肪贮存占有空间小,能量却比较大,所以贮存脂肪是储备能量的一种方式。人类从食物中获得的脂肪,一部分贮存在体内,当人体的能量消耗多于摄入时,就动用贮存的脂肪来补充热能。当人处于饥饿状态时或手术后禁食期有 50%~85% 的能量来源于贮存的脂肪氧化。冬眠动物和骆驼也都是靠贮存脂肪来维持其生存的。

② 构成身体组织。脂肪是构成人体细胞的主要成分,如类脂中的磷脂、糖脂和胆固醇是组成人体细胞膜的类脂层的基本原料。

③ 维持体温、保护脏器。脂肪是热的不良导体,分布在皮下的脂肪具有减少体内热量过度散失和防止外界辐射热侵入的作用,对维持人的正常体温和御寒起着重要作用。分布在器官、关节和神经组织等周围的脂肪组织,既对重要脏器起固定支持和保护作用,又犹如软垫起到使内脏免受外力撞击、防止震动和摩擦损伤。

④ 促进脂溶性维生素的吸收。脂肪是脂溶性维生素的良好溶剂。维生素 A、D、K、E 及 β -胡萝卜素均能溶于脂肪而不溶于水,这些维生素随着脂肪的吸收而同时被吸收,当膳食中脂肪缺乏或发生吸收障碍时,体内脂溶性维生素就会因此而缺乏。

⑤ 供给必需脂肪酸、调节生理功能。必需脂肪酸是细胞的重要组成物质，在体内具有多种调节人体生理功能的作用，它能促进人体发育；维持皮肤和毛细血管的健康；减轻放射线照射所造成的皮肤损伤；降低血胆固醇和减少血小板粘附性作用，防止血栓形成，有助于防止冠状动脉粥样硬化性心脏病等。

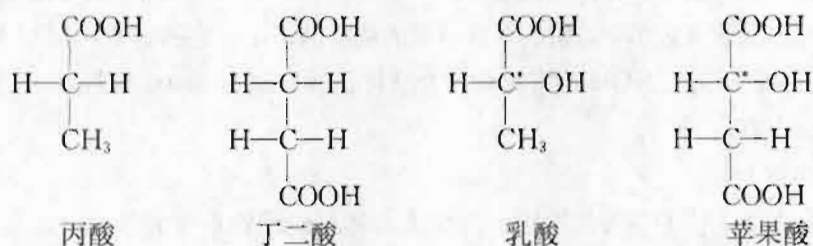
⑥ 提高食品的饱腹感和美味。脂肪饮食在胃中的停留会产生饱腹感，脂肪还有润肠作用，烹调食物时加入脂肪，可以改善食品的味道，增加食欲。

几乎一切天然食物中都含有脂类，由于植物油中所含的必需脂肪酸较多，其营养价值较动物脂肪高。其中营养价值较高的油脂有大豆油、葵花油、鱼肝油和奶油，它们不但含有丰富的不饱和脂肪酸，还含有维生素 A、D、E。

2. 物质的旋光性与对映异构

根据是否具有旋光性，物质可分为两类，一类如葡萄糖、乳酸、苹果酸等具有旋光性，可以改变平面偏振光的振动方向，称为旋光性物质或光活性物质；另一类如乙醇、丙酸、丁二酸等不具有旋光性，不能改变平面偏振光的振动方向，称为非旋光性物质。旋光性物质使偏振光的振动方向旋转的角度称为旋光度，能使偏振光的振动平面按顺时针方向旋转的旋光性物质称为右旋体；相反称为左旋体。

物质是否有旋光性与其分子的结构有关，比较这两类化合物的分子结构，可以看出具有旋光性的物质分子中至少含有一个与四个不同原子或基团相连接的碳原子，而非旋光性物质则不含这种碳原子。



这种连接四个不同原子或基团的碳原子称为手性碳原子（不对称碳原子），用 C^* 表示。

从乳酸分子的立体结构式可以看出，与手性碳原子相连接的四个不相同的原子或基团，有两种不同的空间排列方式，如图 4-1 所示。

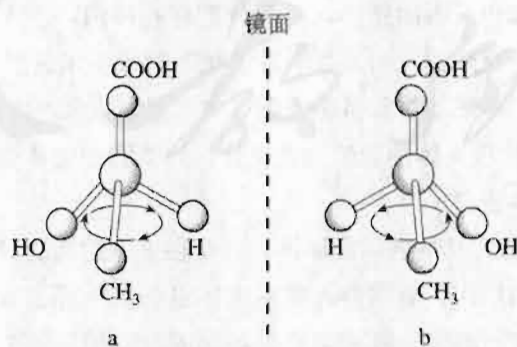


图 4-1 互为镜像的一对乳酸分子

乳酸分子 a 和 b 的关系像人的左右手关系，互为镜像和实物，但不能重合，这种不能与其镜像重合的分子称为手性分子（chiral molecule），手性分子具有旋光性。一个手性碳原子所连的四个不同原子或基团，在空间具有两种不同的排列顺序即两种构型，彼此成镜像关系。

不能重合的一对立体异构体,称为对映异构体,简称对映体。具有一个手性碳原子的化合物只有一对对映体。乳酸分子中有一个手性碳原子,所以只有一对对映体,其中一种是右旋体,即(+)-乳酸;另一种是左旋体,即(-)-乳酸。来源不同的乳酸,其旋光度不同:从肌肉组织中分离出的乳酸具有右旋性,即右旋乳酸;由左旋乳酸杆菌使葡萄糖发酵而产生的乳酸为左旋乳酸;从酸奶中分离出的乳酸,不具有旋光性,旋光度为零。这是由于从牛奶发酵得到的乳酸是左旋乳酸和右旋乳酸的等量混合物,它们的旋光度大小相等,方向相反,互相抵消,使旋光性消失。这种一对对映体等量混合后,得到的没有旋光性的混合物称为外消旋体,用(±)或 dl 表示。例如,外消旋乳酸,用(±)-乳酸或 dl -乳酸表示。

对映异构体在结构上的区别仅在于原子或基团的空间排列方式不同,常用费歇尔(Fischer)投影式表示。投影的方法是:将立体模型所代表的主链竖起来,编号小的链端在上,指向后方,其余两个与手性碳原子连接的横键指向前方,然后进行投影,即可写出投影式。

例如,乳酸一对对映体的投影式如图4-2所示。

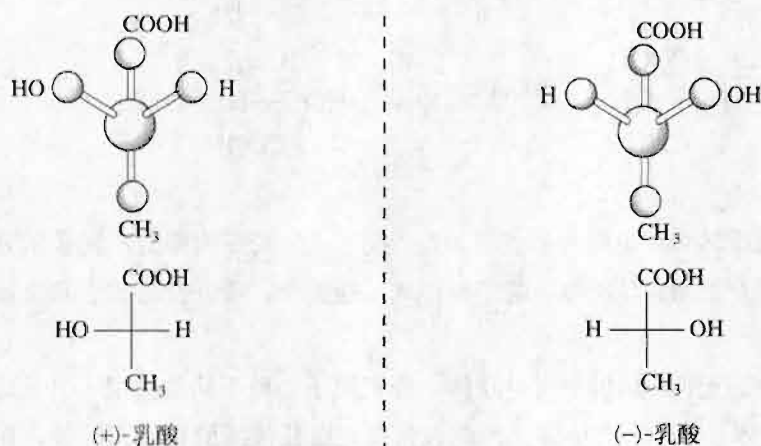
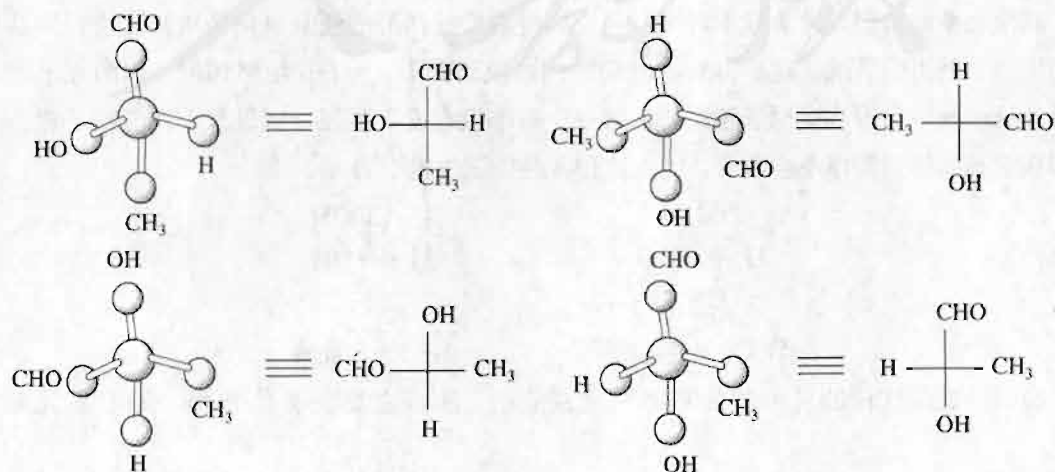


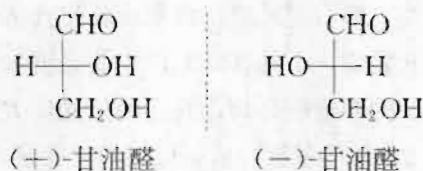
图4-2 乳酸对映异构体的模型及投影式

通过费歇尔投影式,可将旋光性分子模型,转变为一个十字交叉的平面式。十字交叉处是手性碳原子,在纸面上,上下两个原子或原子团位于纸平面的后方,左右两个原子或原子团位于纸平面的前方。

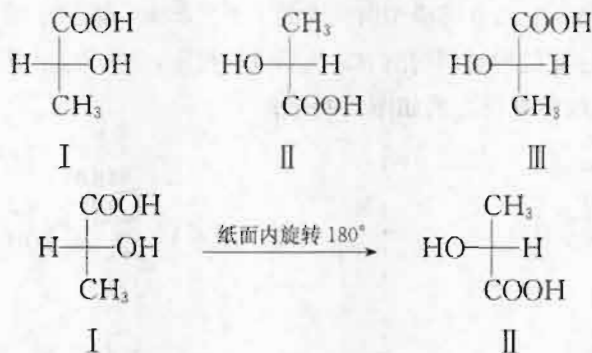
由于同一个分子模型摆放位置可以多种多样,所以投影后得到的费歇尔投影式也有多个。例如:



为了便于比较,规定按下列方式书写费歇尔投影式:①将主链竖直向后。②将编号最小的碳原子放在上端。乳酸即按此种方式投影的。再如甘油醛($\text{CH}_2\text{OHC}^*\text{HOHCHO}$)的一对对映体可投影如下:

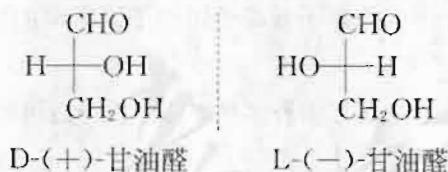


在判断不同的费歇尔投影式是否代表同一化合物时,为保持构型不变,投影式只能在纸面上旋转 180° 或其整数倍,不能旋转 90° 或其奇数倍;不能离开纸面翻转。例如:

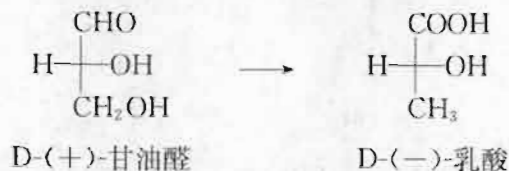


投影式 I 在纸面内旋转 180° 可得投影式 II, 2 个投影式为同一构型的不同表示方式。而投影式 III 是投影式 I 离开纸面翻转所得, 两个投影式不能重合, 所以投影式 I 和投影式 III 不是同一构型。

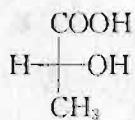
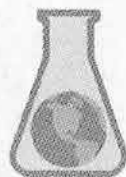
以前,人们只知道旋光性不同的一对对映体,分别属于 2 种不同的构型,但无法确定这 2 个构型中哪个是左旋体,哪个是右旋体。为此人为规定以甘油醛的构型为标准,在费歇尔投影式中与手性碳原子相连的羟基在碳链右边的甘油醛定为 D 构型,与手性碳原子相连的羟基在碳链左边的定为 L 构型,并且假定右旋甘油醛为 D-构型。



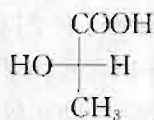
其他物质的构型以此为标准对照标示。如将右旋甘油醛的醛基氧化为羧基,将羟甲基还原为甲基,就得到乳酸。这样得到的乳酸的构型应该和 D-(+)-甘油醛相同。因为在上述氧化及还原步骤中与手性碳原子相连的任何一个键都没有发生断裂,所以与手性碳原子相连的基团在空间的排列顺序不会改变,因此这种乳酸应该也属于 D-型。



经测定发现这样的乳酸的旋光方向是左旋的,所以左旋乳酸是 D 型,则右旋乳酸为 L 型。



D-(-)-乳酸



L-(+)-乳酸

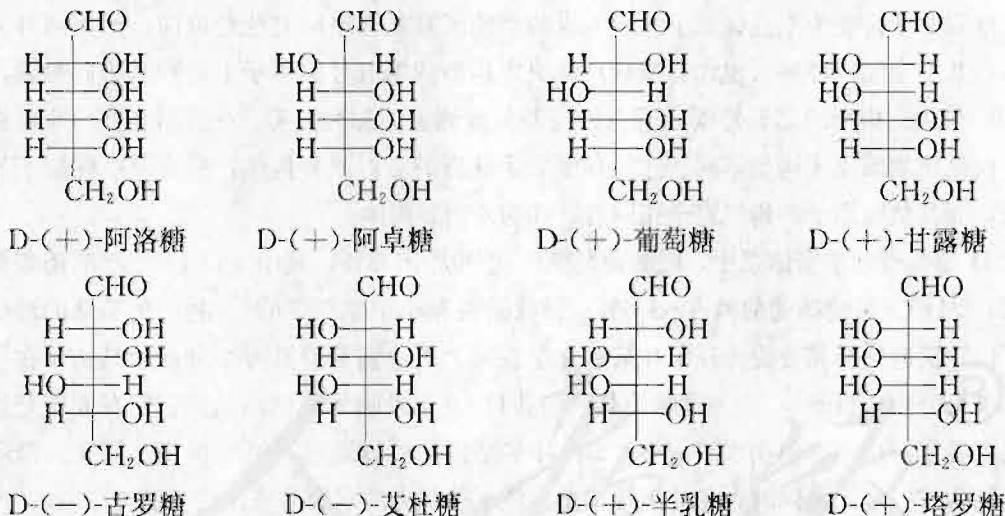
由于这种构型确定是人为规定的，并不是实际测出的，所以叫做相对构型。糖、氨基酸等天然物质习惯用 D、L 表示法表示其构型。

D、L 构型表示法简单直观，使用方便，但有一定的局限性，故现在常用另一种构型标记法，即 R、S 构型标记法。

3. 糖

(1) 己醛糖的对映异构体

葡萄糖的分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 。通过一系列实验证明，葡萄糖是一个五羟基己醛，属于己醛糖。己醛糖分子中含有 4 个手性碳原子，它应具有 $2^4 = 16$ 个对映异构体。按照习惯，糖分子的构型仍采用 D、L 标示法，将糖分子中编号最大的手性碳原子（第 5 号碳原子）与 D-甘油醛构型相同者（羟基在右）称为 D 型，与 L-甘油醛构型相同者（羟基在左）称为 L 型。所以，己醛糖的 16 个对映异构体中 8 个为 D 构型，8 个为 L 构型，形成 8 对对映体。自然界存在的糖均为 D-型糖，葡萄糖的 16 个对映异构体中也只有 D-(+)-葡萄糖、D-(+)-半乳糖、D-(+)-甘露糖、D-(+)-塔罗糖是自然界存在的，其余的可以通过人工合成的方法得到。8 种 D-型己醛糖的费歇尔投影式如下：

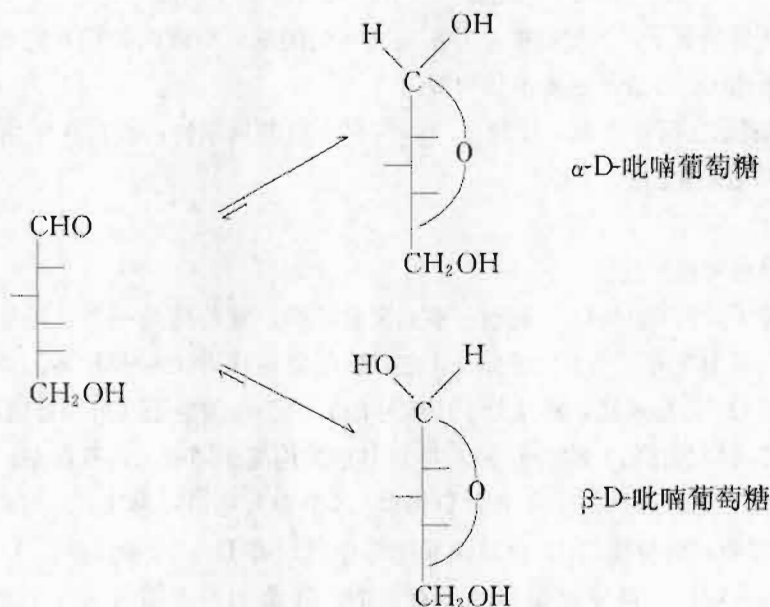


(2) 葡萄糖的开链结构与环状结构

葡萄糖在不同溶剂、不同温度下结晶，可以得到两种晶体。一种是从乙醇溶液在常温下析出的晶体，熔点为 146°C ，比旋光度为 $+112^\circ$ ；另一种是在 98°C 以上从吡啶中析出的晶体，熔点为 150°C ，比旋光度为 $+18.7^\circ$ 。其中任何一种葡萄糖溶于水后，比旋光度会逐渐变化，最终变为恒定的 $+52.7^\circ$ 。像葡萄糖这样新配制的糖溶液，随着时间变化，比旋光度逐渐减小或增大，最后达到恒定值的现象，称为变旋光现象。

葡萄糖的开链式结构不但无法解释糖的变旋光现象，而且糖的有些性质也不能用开链结构说明。通过深入研究，并从醛与醇反应生成半缩醛的实验事实得到启发。葡萄糖分子中同时存在着醛基和羟基，可以发生分子内反应，生成具有半缩醛结构环状化合物。利用现代仪

器分析方法已经证实，D-葡萄糖一般是以第五号碳原子上的羟基与醛基反应，以含氧六元环的半缩醛形式存在。当糖分子以六元环形式存在时，与六元杂环吡喃相似，称为吡喃糖；以五元环形式存在时，与五元杂环呋喃相似，称为呋喃糖。

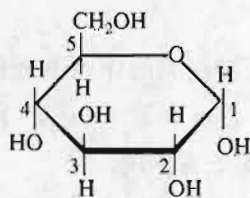
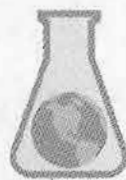


在葡萄糖的开链结构转变为环状结构的过程中，醛基碳原子由 sp^2 杂化转变为 sp^3 杂化，由非手性碳原子转变为手性碳原子。新生成的半缩醛羟基在空间有两种取向，产生两种光学异构体。其中半缩醛羟基（也称苷羟基）与决定构型的第五号碳原子上的羟基为同侧者，称为 α -型；与决定构型的第五号碳原子上的羟基为异侧者，称为 β -型。 α -型和 β -型为非对映异构体，仅是顶端碳原子构型不同。这种有多个手性碳的非对映异构体，只有一个碳原子的构型不同，而其他碳原子的构型完全相同者，称为差向异构体。

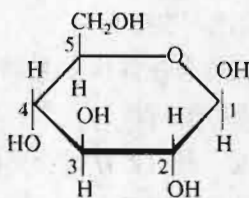
在D-葡萄糖的平衡体系中，吡喃葡萄糖的比例大于99%，其中 α -D-(+)-吡喃葡萄糖占36.4%， β -D-(+)-吡喃葡萄糖占63.6%；链状葡萄糖小于0.0026%。利用葡萄糖的环状结构，可以圆满地解释其变旋光现象和某些化学性质。由于葡萄糖具有2种环状结构，在一定的条件下可分别获得 α -D-(+)-吡喃葡萄糖和 β -D-(+)-吡喃葡萄糖结晶。它们在固态是稳定的，具有各自的熔点。但在水溶液中，2种环状结构均可以通过开链结构相互转化，最后达到3种结构按一定比例同时存在的平衡状态，该平衡状态的混合溶液比旋光度为 $+52.7^\circ$ 。

为了更真实地表示单糖分子的环状结构，以及分子中各原子及基团之间的相对位置，单糖分子的环状结构一般用哈沃斯（Haworth）透视式来表示。哈沃斯透视式的写法是将环的平面垂直于纸平面，粗线表示在纸面的前方，细线表示在纸面的后方；习惯上将六元环中的氧原子写在纸平面的后右上方，将葡萄糖开链结构中位于碳链左侧的氢和羟基写在环平面的上方，位于碳链右侧的氢和羟基写在环平面的下方。D-型糖与L-型糖用哈沃斯透视式表示时，其区别在于第五号碳原子上的羟甲基的方位。如果成环碳原子按编号由小到大顺时针排列，写在环平面上方者为D-型，在平面下方为L-型； α -型与 β -型的区别在于C-1上的半缩醛羟基的方位，半缩醛羟基与羟甲基在环的异侧的为 α -型，在环的同侧的为 β -型。

不但是葡萄糖，果糖、核糖、脱氧核糖等其他糖均存在着环状结构。



α -D-吡喃葡萄糖

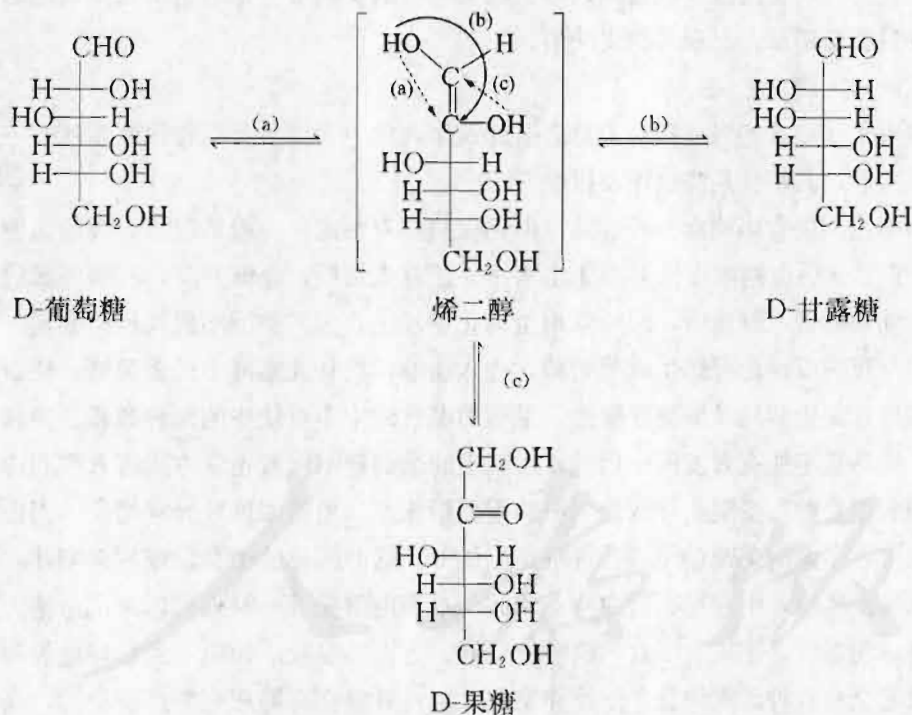


β -D-吡喃葡萄糖

(3) 单糖的差向异构化作用

在碱性条件下, D-葡萄糖、D-甘露糖和 D-果糖任何一种单糖, 可通过烯二醇中间体相互转化, 变成 3 种糖的平衡混合物。

葡萄糖中 C-2 上的氢原子, 受羰基和羟基的双重影响具有很大的活泼性。在弱碱的作用下可以质子化, 葡萄糖分子转变为烯醇式中间体。烯醇式中间体不稳定, 可进行异构化重排反应。当 C-1 羟基上的氢发生重排时, 可从双键所在平面的不同方向进攻 C-2 原子, 即按下式 (a) 箭头和 (b) 箭头 2 个方向, 分别从双键平面后方和前方进攻, 加到 C-2 原子上。氢原子进攻的方向不同, 形成的 C-2 原子的构型不同, 分别得到 D-葡萄糖和 D-甘露糖。C-2 上的羟基同样是烯醇式羟基, 也可以发生重排, 当该羟基氢按下式 (c) 箭头的方向加到 C-1 上时, 得到的产物为 D-果糖。



用稀碱处理 D-甘露糖或 D-果糖时, 通过相似的途径同样可以得到 3 种糖的互变平衡混合物。因为 D-葡萄糖和 D-甘露糖仅在 C-2 位构型不同, 互为差向异构体, 所以它们之间的转化称为差向异构化。而 D-葡萄糖或 D-甘露糖与 D-果糖之间的转化, 则是醛糖和酮糖之间的转化。在生物体酶的催化下也可以进行上述的转化。

(4) 糖的生理功能

糖类是人体能量的重要来源。人体每日脏器活动和肢体所需的能量中, 约有 65% 来源于糖类。

糖类的生理功能，主要有：

- ① 供给热能。糖类在体内主要供给热能，每克葡萄糖在酶的作用下氧化为二氧化碳和水，可产生 15.6 kJ 的热量。
- ② 有去毒功能。肝脏贮存的糖类，对某些化学毒物有去毒作用。
- ③ 增强消化功能。属于多糖的纤维素、果胶，在体内虽不能被有效利用；但它们能增加肠道的蠕动、减少粪便在肠内的存留时间，可减少致癌物与肠细胞接触的机会。
- ④ 降低胆固醇浓度。属于多糖的纤维素，可降低血液中胆固醇的浓度。

碳水化合物的食物来源丰富，但种类并不完全相同。谷类、豆类和薯类等以淀粉为主；水果、甘蔗、甜菜及蜂蜜主要是果糖、葡萄糖和蔗糖；乳类基本上只含乳糖；肉类只含少量的动物淀粉；蔬菜主要含纤维素等不可利用的碳水化合物。

生物体内的蛋白质、核糖、脂类等物质都含有碳元素，其分子的碳架大多数都是直接或间接由糖类转化而成的。糖和脂类形成的糖脂，是细胞膜和神经组织的结构成分之一；糖和蛋白质结合而成的糖蛋白，是抗体、激素和某些酶的组成部分，又是细胞、血浆不可缺少的材料；核糖核酸、脱氧核糖核酸也缺少不了糖这一组分。

糖对人体健康的贡献是显而易见的，但是，糖的代谢紊乱会导致疾病，最常见的有糖尿病、低血糖症。另外，糖的摄入量过多，会引起某些眼的疾病，会给结核菌提供乘虚而入的机会，还会导致脂肪增加，出现某些皮肤病。

(5) 糖尿病与无糖食品

糖尿病是由于胰岛素绝对或相对不足而引起人体内糖、蛋白质及脂肪代谢紊乱的一种全身慢性代谢性疾病，其特征是高血糖及尿糖等。

正常人血糖也因进食影响而有所波动，但仍保持相对恒定。一般情况下，饭后血糖浓度暂时性升高，但 2 h 后血糖浓度恢复至正常水平。正常人饭后，血糖升高，在胰岛素的帮助下，血液中的葡萄糖进入细胞内，经一系列生物化学反应，为人类活动提供所需能量。肝脏储有肝糖原，空腹时肝糖原分解生成葡萄糖，进入血液，以补充血液中的葡萄糖，使血糖不至于降低。胰岛素是由胰岛 β 细胞分泌的，是葡萄糖代谢中不可缺少的一种激素。当胰岛素分泌不足或者胰岛素不能有效发挥作用时，血液中的葡萄糖不能按正常方式进入细胞内进行代谢，葡萄糖利用及贮存受阻，导致血液中的葡萄糖浓度（血糖浓度）异常增高。当血糖浓度超过一定水平，多余的葡萄糖便通过肾脏排出体外，这时尿化验中会发现尿糖阳性，故称糖尿病。糖尿病发生后，引起糖、蛋白质、脂肪、水和电解质等一系列代谢紊乱。糖大量从尿中排出，并出现多饮、多尿、多食、消瘦、头晕、乏力等症状。如得不到很好地控制，进一步发展则引起全身各种严重的急、慢性并发症。急性并发症有糖尿病酮症酸中毒，高渗性非酮症糖尿病昏迷。慢性并发症有心血管、肾、视网膜和神经系统病变。

目前市场上有许多专供糖尿病病人食用的“无糖食品”，包括：无糖糕点、无糖奶粉、无糖八宝粥等。按国际惯例，无糖食品是指不含蔗糖（甘蔗糖和甜菜糖）和淀粉糖（葡萄糖、麦芽糖），而是含有糖醇（包括木糖醇、山梨醇、麦芽糖醇、甘露醇等）一类食糖替代品。糖醇是一种甜味剂，口感近似于糖，它不是碳水化合物，不会产生热量。但替代品绝不是用糖精等高倍甜味剂生产的甜食品。

“无糖食品”是食品厂家的说法，主要是在加工过程中不添加糖类。但许多食品本身就含



有糖分,如不少谷物食品的主要成分就是碳水化合物,它在人体内最终仍要分解成葡萄糖。因此即便是无糖食品,也不能不加节制地食用,否则也会引起血糖升高。另外,在选购或食用无糖食品时,不仅要是否标注“无糖食品”的字样,还要注意看其配料表。对于标注“无蔗糖”的食品,应看其是否含有葡萄糖、麦芽糖、白砂糖等,还注意是否使用了糖精等合成甜味剂。

4. 氨基酸与蛋白质

(1) 氨基酸

氨基酸的功能不仅仅是在生物体内合成蛋白质,供动植物生存的需要,在食品工业和医药行业也有很大的用途。在日常生活中我们接触最多的是谷氨酸,其钠盐即市售的味精,是一种广泛使用的调味品。在食品工业中用量较大的氨基酸是半胱氨酸,它可作为天然果汁的抗氧化剂,使果汁不易变质。半胱氨酸还能改善面包的风味和延长面包的保鲜期。在植物蛋白人造肉中,加入半胱氨酸等含硫的氨基酸,可以使人造肉具有牛肉和鸡肉的风味。赖氨酸作为食品,特别是儿童食品的营养强化剂,弥补了植物蛋白缺少赖氨酸的弱点,已生产的有添加赖氨酸的面包、饼干等。可提高食品的营养价值,增进人体健康。甘氨酸、天冬氨酸、苯丙氨酸都可用来生产食品工业中的甜味剂。

氨基酸广泛应用于医药上,用20种常见氨基酸可以配制各种氨基酸输液,为病人提供丰富的营养。如患消化系统疾病的病人在手术以后,就要注射一定量的氨基酸,以便补充营养。氨基酸溶液的pH的缓冲范围大,是血液中重要的缓冲溶液,如甘氨酸可作胃液的抑制剂。以氨基酸为原料合成的生物活性肽激素则是一种重要的药物。

不同蛋白质中所含氨基酸的种类和数目不同,有些氨基酸在人体内不能合成或合成数量不足,必需由食物蛋白质补充才能维持机体正常生长发育,这类氨基酸称为营养必需氨基酸,主要有8种。此外,组氨酸和精氨酸在婴幼儿和儿童时期因体内合成不足,也需依赖食物补充一部分。

表 4-3 人体对必需氨基酸的需要量

氨基酸	每日需要量 (mg / kg 体重)		
	婴幼儿 (4~6 个月)	儿童 (10~12 岁)	成人
赖氨酸	99	44	12
色氨酸	21	4	3
苯丙氨酸	141	22	16
蛋氨酸	49	22	10
苏氨酸	68	28	8
亮氨酸	135	42	16
异亮氨酸	83	28	12
缬氨酸	92	25	4

含有营养必需氨基酸数量多的蛋白质,其营养价值高。如牛奶中的酪蛋白、乳白蛋白,肉中的白蛋白、肌蛋白和蛋中的卵白蛋白、卵黄磷蛋白。这些蛋白质所含必需氨基酸的种类和比例与人体需要接近,故营养价值高。谷类蛋白质中含赖氨酸较少而色氨酸较多,豆类蛋白质中含色氨酸较少而赖氨酸较多,因此食用不同来源的蛋白质较有利于必需氨基酸的充分

补给。

(2) 蛋白质的生理功能

蛋白质是构成人体的基本物质,约占人体总固体量的45%。人体的皮肤、肌肉、内脏、毛发、韧带、血液等,都是以蛋白质为主要成分,并且人类的生命现象和生理活动都是通过蛋白质来实现的。

蛋白质是一种复杂的有机高分子化合物,由多种氨基酸结合而成,在你所摄入的各类营养素中,占有着十分重要的地位。它被誉为是“生命的基础”,是机体细胞组织的主要组成部分,“没有蛋白质就没有生命”。

蛋白质在你的一生中都十分重要,如果你正处于儿童期及青春期,若长时期地摄入蛋白质不足,将导致发育迟缓、体质瘦弱、抗病能力减弱;如果你已成年,而长时期地摄入蛋白质不足,轻者将会出现体重减轻、肌肉萎缩、疲乏无力、病后恢复慢,重者将出现营养不良性水肿。所以,你必须正确对待平时的饮食质量。

蛋白质在人体内起着重要的作用,其生理功能大致有以下几个方面:

① 供给生长、更新和修补组织。人体的生长发育,需要蛋白质来构建骨骼、肌腱和结缔组织。成年后,体内脏器和组织细胞内的蛋白质,在不断被分解破坏的同时,仍由蛋白质来进行修补和更新。特别是在感染、外伤、手术等情况下,如果蛋白质供应不足,将造成伤口愈合减慢、病程迁延、恶化而影响康复。

② 催化功能。人体内随时都在进行着各种各样的化学反应,这些化学反应都是在一种也属于蛋白质的酶的催化下进行的。你吃进的各种食物,都是在淀粉酶、胃蛋白酶等消化酶的作用下分解成各种基本的营养素,然后再分别被输送到身体的各个器官,随即又被合成酶重新组合成机体组织成分,于是才形成了肌肉、皮肤、毛发等。

③ 调节作用。人体内很多激素的成分也是蛋白质或其衍生物,如生长激素、肾上腺素、胰岛素等,它们调节着机体正常的生理功能。

④ 供给热量。人体随时需要大量的热量,以维持正常的生理功能。人体每天所需的热量中,有近10%~15%来自蛋白质。

⑤ 增强免疫力。人体免疫所需的白细胞和抗体均需要有充分的蛋白质。如果长期缺乏蛋白质,人体的抗病能力将会明显下降,且易感染疾病。

⑥ 维护神经系统的正常功能。蛋白质是人脑干重的一半,脑在代谢过程中需要大量的蛋白质进行自我更新。蛋白质对幼儿大脑发育尤为重要,若幼儿长时期地缺乏蛋白质,脑细胞就会减少,智力发育将会受到抑制和损害。

⑦ 运载功能。人体内各个组织细胞所需的氧气,以及它们产生的二氧化碳等废物,都是靠血红蛋白来运输的。血液中的脂肪、胆固醇、磷脂等,都是与不同的蛋白质结合后在血液中运输至各个器官。

⑧ 肌肉收缩作用。人体各个肌肉组织的收缩,是由肌动蛋白和肌球蛋白与其他物质协同完成的。

绝大多数食物中都含有蛋白质,但其数量与质量并不尽相同。蛋白质的食物来源中,其含量以大豆为最高(36.3%);肉类次之;谷类蛋白质含量虽不太高,但很重要。我国国民的日常膳食中,60%~70%的蛋白质来自主食,大米蛋白的生物价值很高,近似动物蛋白质;



蔬菜、水果中蛋白质含量很少，其中毛豆、黄豆芽、扁豆、马铃薯、芋头等的蛋白质含量略高于一般蔬菜；豆制品、花生、核桃、杏仁等是植物蛋白质的良好来源。

(3) 大众美食——豆制品

豆浆、豆腐、豆腐干等都是由黄豆加工而成的豆制品，是我国古代人民的一项伟大的发明。由于其营养丰富、物美价廉，深受人们喜爱，是我国老百姓餐桌上不可缺少的食品。黄豆中的蛋白质含量很高，约占 35%~40%。人类不同的食用方法对蛋白质的吸收差异很大，食用干炒黄豆蛋白质的消化率低于 50%；食用水煮黄豆蛋白质的消化率为 85%；食用豆浆和豆腐等，蛋白质的消化率可达 90%~96%。所以将黄豆做成豆浆和豆腐是一种很好的食用方法。

豆浆的制法非常简单。将黄豆洗净并在水中浸泡 12 h，泡涨变软后，用石磨加水磨碎，过滤除去豆渣，便制成豆浆，煮沸后即可食用。豆浆不仅营养丰富，而且还有清肺化痰、降血压、降血脂的药用价值。研究表明：糖尿病病人每天饮一杯淡豆浆，可以控制血糖升高。但是，饮用豆浆要注意以下几个问题：

- ① 生豆浆里含有胰蛋白酶抑制物等有害物质，一定要将豆浆彻底煮开后食用。
- ② 豆浆中不能冲入鸡蛋。因为鸡蛋中的黏性蛋白会与豆浆里的胰蛋白酶结合，产生不易被人体吸收的物质，使鸡蛋和豆浆失去原有的营养价值。
- ③ 不要空腹饮豆浆。饮豆浆的同时吃些点心、面包、馒头等淀粉类食品，可使豆蛋白等在淀粉的作用下，与胃液较充分地发生酶解作用，使营养物质被充分吸收利用。
- ④ 饮豆浆不要放入红糖。红糖中含有多种有机酸，它们会使豆浆中的蛋白质变性沉淀，而使豆浆的营养价值降低。
- ⑤ 不能过量饮用豆浆。一次饮用过多，易引起过食性蛋白质消化不良，出现腹胀、腹泻等不适。

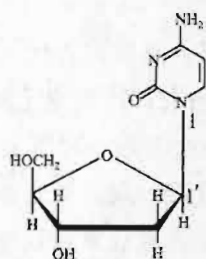
豆浆实质上是蛋白质的胶体溶液，之所以能够稳定存在是由于组成蛋白质的氨基酸分子中有羧基和氨基，它们在水溶液中解离成为带电的离子。由于带电的蛋白质对水的吸附作用，在蛋白质表面形成一层水化膜。而且，蛋白质带有相同的电荷之间的相互排斥作用，致使蛋白质不能互相凝聚沉淀。由豆浆制豆腐就是要破坏胶体溶液的稳定性，使蛋白质沉淀。其方法就是在豆浆中加入盐卤（主要成分为 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）或石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ），它们在水中解离成许多阴、阳离子。这些离子与水的结合能力很强，能够破坏蛋白质表面的水化膜；同时可以中和蛋白质所带的电荷，减弱了蛋白质之间的斥力。这样，分散在水中的蛋白质颗粒就会很快与水一起聚集形成凝胶，过滤压成型后就成了豆腐。

豆制品中还有一个“另类”，那就是“闻着臭，吃着香”的臭豆腐。臭豆腐虽然奇臭，却十分鲜美。其原因是臭豆腐的制作中加入了发酵菌种，并且是在夏天制作。此时，发酵温度较高，豆腐中的蛋白质分解比较彻底。蛋白质分解后生成的含硫氨基酸进一步分解，产生了少量的具有刺鼻臭味的硫化氢气体，因此臭豆腐闻起来有浓烈的臭味。但同时，豆腐中的蛋白质分解比较完全，比较彻底，产生了大量的氨基酸。许多氨基酸都具有鲜美的味道，所以臭豆腐吃起来很香。

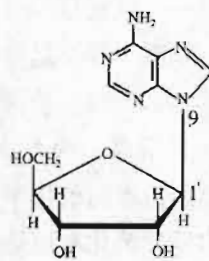
5. 核苷和核苷酸

核酸的基本单位是核苷酸，也称单核苷酸，而核苷酸是核苷的磷酸酯。

碱基与戊糖（核糖或脱氧核糖）通过糖苷键连接的化合物称为核苷。嘧啶碱与戊糖通过 1',1-糖苷键相结合，而嘌呤碱通过 1',9-糖苷键结合。例如：

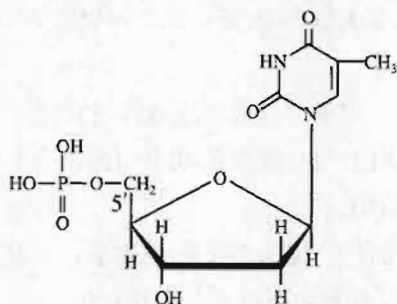


胞嘧啶脱氧核苷（脱氧胞苷）

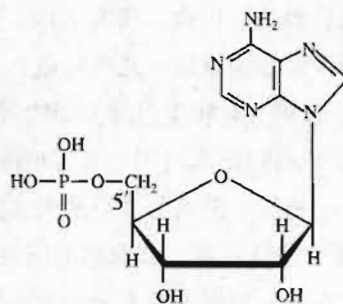


腺嘌呤核苷（腺苷）

核苷中戊糖上的醇羟基可以与磷酸成酯，形成不同的核苷酸。但核酸水解得到的核苷酸，均为 5'核苷酸，即磷酸与戊糖 5'-碳原子上的羟基形成的核苷酸。例如：



胸腺嘧啶脱氧核苷酸



腺嘌呤核苷酸



第五章 进入合成有机高分子化合物的时代

本章说明

一、教学目标

1. 通过具体实例说明加成聚合反应和缩合聚合反应的特点，能用常见的单体写出简单的聚合反应方程式和聚合物结构式，或从简单的聚合物结构式分析出单体。
2. 通过聚乙烯、酚醛树脂、聚酯（涤纶）、顺丁橡胶、高吸水性树脂（聚丙烯酸钠）等实例说明高分子材料的优异性能，初步知道高分子化合物的结构与性能之间的关系。
3. 体验日新月异的高分子材料在工农业生产、提高人民生活质量和高新技术领域中的重要作用。

二、内容分析

1. 地位与功能

初中化学介绍了高分子化合物的一般概念，描述了塑料、合成纤维及合成橡胶在生活中的应用；化学2介绍了常见有机化合物的结构、性质和用途，以及高分子单体（乙烯、丙烯）的矿物来源、乙烯和丙烯等的聚合反应和应用；本书前四章又较深入地学习了常见有机化合物与天然高分子化合物的结构、性质与用途。在此基础上，本章较为简单地从相对分子质量大小说明高分子化合物与低分子化合物的区别，加成聚合反应与缩合聚合反应的基本特征，并以典型实例介绍了三大合成材料（塑料、合成纤维、合成橡胶）与功能高分子材料（高吸水性树脂）的合成、性能及应用。目的是让学生体验高分子材料在工农业生产、提高人民生活质量和高新科技领域中的重要作用。

2. 内容选择与呈现

本章分三节阐述合成高分子化合物。首先，用乙烯聚合说明加成聚合反应，用己二酸与乙二醇生成聚酯说明缩合聚合反应，不介绍具体的反应条件，只介绍加聚与缩聚反应的一般特点，并借此提出单体、链节（即重复结构单元）、聚合度等概念，能识别加聚反应与缩聚反应单体的区别。利用“学与问”“思考与交流”等栏目，初步学会由简单的单体写出聚合反应方程式、聚合物结构式，或由简单的聚合物结构式分析出它的单体，为后续介绍聚合物个例奠定基础。

其次，在有了高分子化合物的一些基本概念后，分别以聚乙烯、酚醛树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯（涤纶）与顺丁橡胶为典型代表物介绍三大合成材料——塑料、合成纤维与合成橡胶的概貌。这部分内容与生产、生活和科技发展联系较紧密，贴近学生的生活。在介绍这些聚合物个例时，贯串一条主线——结构决定性质，性质决定用途。浅显地介绍高分子化合物的线型、支链型与网状结构，并以高压（低密度）与低压（高密度）聚乙烯为例，说明高分

子间的作用力及其对性能的影响；对比聚乙烯与酚醛树脂的结构，说明线型结构与网状结构高分子性能上的差异；通过线型结构的涤纶与网状结构的顺丁橡胶的学习，可进一步阐明物质结构决定性质的观念。

最后，在了解功能高分子材料概念后，以高吸水性树脂为例，仍然从结构与性能的关系入手，由具有吸水性的天然高分子得到启示，用天然高分子改性或以亲水性的单体聚合获得高吸水性树脂。在具有高吸水性的同时，还要有不溶于水的性能，必须加入交联剂将线型结构转变为网状结构，使其既吸水又不溶于水。让学生感受到，在掌握了高分子的结构与性能的关系后，人们可以从需求的性能出发，设计出具有某种功能的高分子化合物。复合材料部分，只要举例说明涵义就可以了。

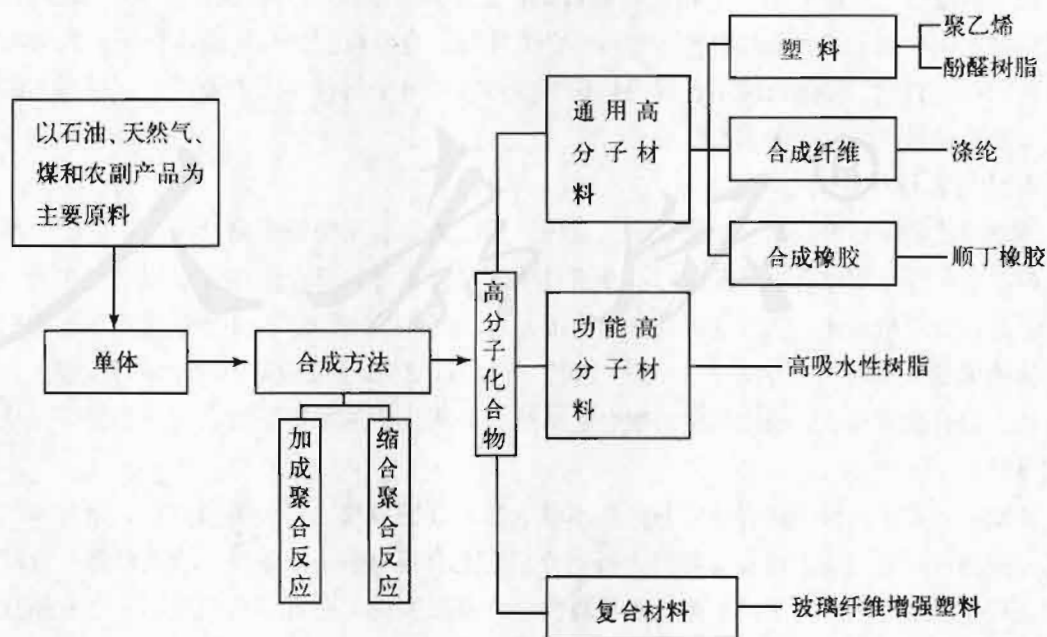
探究性学习为我们开辟了将实用性知识实践化的天地。由于本章教学要求掌握高分子化合物最基本的概念与知识，本章不会成为教学的难点。建议在本章教学过程中多开展探究性学习，实施 STS 教育，使学生通过亲身实践获得直接体验。根据教材的特点，可以将学生分为若干个任务组（按学生个人兴趣自由组合），如材料发展史组、标本采集组、实验探究组、环境保护组、社会实践组等。

教学方法可以采取讲授、讨论、自主学习、协作学习、小组合作学习、学生设计探究实验、学生实践活动、科普讲座等。在教学过程中注意培养学生的协作精神，以及归纳推理、演绎推理、类比推理等科学方法与逻辑思维方法。

探究性学习结束，可采用多种评价方式，如举行辩论会，撰写探究性学习论文，提交实践活动日记和实验报告，举办展览等，在活动中侧重评价学生在活动中的表现，以激励为主。

章图与节背景图说明：篇章图为石油化工厂夜景，小图分别为大型儿童塑料玩具、日用塑料器具与锦纶等制作的帆船。

3. 内容结构





三、课时建议

第一节 合成高分子化合物的基本方法	2 课时
第二节 应用广泛的高分子材料	2 课时
第三节 功能高分子材料	1 课时
复习与机动	1 课时

教学建议

第一节 合成高分子化合物的基本方法

一、教学设计

教学中通过学过的具体物质,指出淀粉、纤维素、蛋白质、聚乙烯及聚氯乙烯等都是有机高分子化合物,这样既联系了前面学过的知识,又使学生容易识别有机高分子化合物。高分子化合物是小分子通过聚合反应制得的,对于教材中出现的结构单元、链节、聚合度与单体等几个概念,结合1~2个典型例子,要求学生知道它们是研究有机高分子化合物时常用的几个名词就可以了,不必加深和拓宽。教学中注意培养学生密切联系自己的生活实际,细心观察,从生活中学习化学的方法。初步体验高分子材料在国民经济发展和现代科学技术中的重要作用。

教学重点:了解有机高分子化合物的链节、聚合度、单体的概念;了解加聚反应和缩聚反应的一般特点。

教学难点:由简单的单体写出聚合反应方程式(特别是缩合聚合反应方程式)、聚合物结构式,或由简单的聚合物结构式分析出它的单体;从有机高分子的结构特点出发,掌握合成有机高分子的基本方法,培养推理、概括能力。

教学方案参考

【方案】指导发现,解决问题

案例:怎样判断聚合产物和反推单体

1. 加成聚合反应:是指由一种或两种以上的单体结合成高聚物的反应。加聚反应的特点是:①单体必须是含有双键、三键等不饱和键的化合物。例如,烯、二烯、炔、醛等含不饱和键的有机物。②发生加聚反应的过程中,没有副产物产生,聚合物链节的化学组成跟单体的化学组成相同。聚合物相对分子质量为单体相对分子质量的整数倍。

常见反应类型有两种:①均聚反应:仅由一种单体发生的加聚反应。②共聚反应:由两种或两种以上单体发生的加聚反应。

(1) 由单体推加聚物的方法

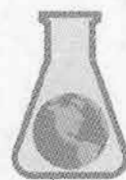
单体	方法 (将单体的不饱和键的碳链单独列一行)	加聚物
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$[\text{CH}_2\text{CH}_2]_n$
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$[\text{CH}_2-\text{CH}]_n$ $ $ Cl
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$[\text{CH}_2-\text{CH}]_n$ $ $ CH_3
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$[\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2]_n$ $ $ CH_3
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2=\text{CH} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CN} \end{array}$	$[\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}]_n$ $\qquad \qquad \qquad $ $\qquad \qquad \qquad \text{CN}$

(2) 由加聚物推单体的方法

加聚物	方法 (边键沿箭头指向汇合, 箭头相遇成新键, 键尾相遇按虚线部分断键成单体)	单体
$[\text{CH}_2-\text{CH}_2]_n$	$\begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \\ \qquad \\ \text{---} \qquad \text{---} \end{array}$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
$[\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2]_n$	$\begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C} = \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
$[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2]_n$	$\begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ 和 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

2. 缩合聚合反应: 指由一种或两种以上单体相互结合成聚合物, 同时有小分子生成的反应。缩聚反应的特点是: ①缩聚反应单体往往是具有双官能团(如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{X}$ 及活泼氢原子等)或多官能团的小分子。②缩聚反应生成聚合物的同时, 还有小分子副产物(如 H_2O 、 NH_3 、 HCl 等)生成。③所得聚合物链节的化学组成与单体的化学组成不同。

(1) 由单体推缩聚物的方法



单体	方法 (官能团书写在链端)	缩聚物及类型
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{H}-\text{O}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \quad \parallel \\ \text{R} \quad \quad \text{O}$	$\text{H}-\text{O}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \quad \parallel \\ \text{R} \quad \quad \text{O}$ 聚酯
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 和 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{HO}-\text{C}(=\text{O})(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OH} \quad \text{H}-\text{O}(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{H}$	$\text{HO}-\text{C}(=\text{O})(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{H}$ 聚酯

(2) 由缩聚物推单体的方法

缩聚物	方法 (可采用“切割法”，断开羰基与氧原子间的共价键或断开羰基与氮原子间的共价键，然后在羰基碳上连上羟基，在氧或氮原子上连上氢原子)	单体
$\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{H}$ 聚对苯二甲酸乙二醇酯	$\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{H}$ (补-OH, 补-H)	$\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ 对苯二甲酸 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 乙二醇
$\text{H}-\text{NH}-\text{CH}(\text{R})-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{R}')-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ 多肽	$\text{H}-\text{NH}-\text{CH}(\text{R})-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{R}')-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ (补-OH, 补-H)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{N} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}'-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{N} \end{array}$

二、问题交流

【思考与交流】

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$

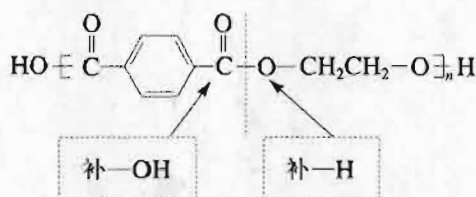
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array} \right]_n$
$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]_n$
$\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{COO} \end{array}$	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{COO} \end{array} \right]_n$
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_n$
$\text{CH}=\text{CH}$	$\text{CH}=\text{CH}$	$\left[\text{CH}=\text{CH} \right]_n$

【学与问 1】

$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

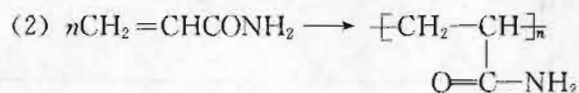
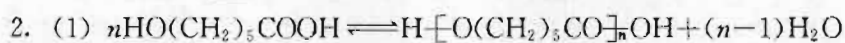
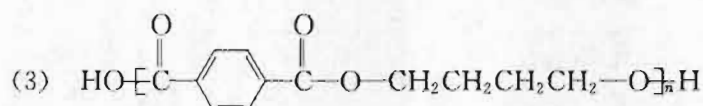
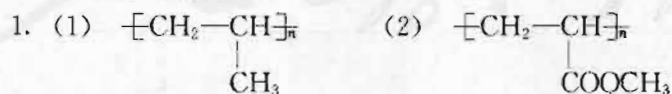
【学与问 2】 高分子链间产生交联，形成体型（网状）结构。

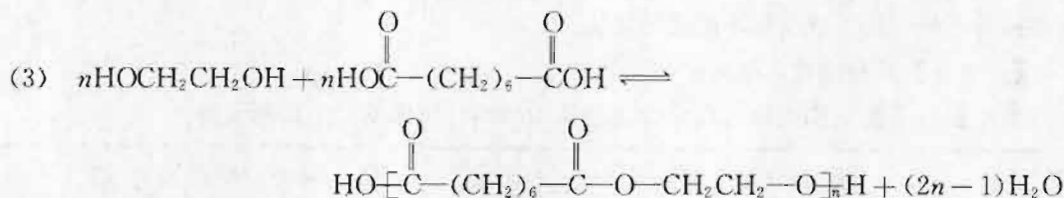
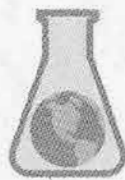
【学与问 3】



所以，单体为对苯二甲酸（ $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ ）和乙二醇（ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ）

三、习题参考答案





第二节 应用广泛的高分子材料

一、教学设计

塑料、合成纤维、合成橡胶是20世纪人类的伟大成就，也是高分子化合物发展的重要成果。在科学技术迅速发展的今天，以塑料、合成纤维、合成橡胶为代表的合成高分子材料不仅给社会和人们生活带来了巨大的变化，而且合成高分子材料的研制和生产水平，已成为衡量一个国家现代化程度的标志之一。

本节教学内容是在学完高分子基本合成方法和结构特点之后，从“三大合成材料”入手认识合成高分子材料的概貌。“三大合成材料”与学生生活息息相关，教学中应注意联系学生的生活实际，从身边的常见物质入手。例如，在讲述合成纤维时，可以通过讨论或辩论，列举纯棉织品衣物的优缺点，再举免熨烫的涤纶衬衫的优缺点，进而采用棉—涤纶混纺织物，达到博采众长的目的。总之，充分利用广泛的生活事例，将会使学生感到熟悉、亲切、生动，可增强学习的兴趣和热情。

由于课时有限，内容较多，教学策略侧重于使学生了解高分子合成材料的分类及主要用途；帮助学生了解塑料、合成纤维、合成橡胶中典型代表物的有关聚合反应、聚合物的结构、性能特点；通过活动课或探究性学习介绍治理“白色污染”的途径和方法，培养学生关注和爱护自然，树立社会责任感，培养环境保护意识。

教学重点：通过“三大合成材料”的个例，分别说明塑料、合成纤维、合成橡胶的结构、性能和用途。

教学难点：高分子结构对性能的影响。

教学方案参考

【方案 I】学习科学分类方法

高分子化合物从来源角度分为：天然高分子化合物和合成高分子化合物。合成高分子化合物又可以进一步分类：

1. 合成高分子化合物按用途分类：塑料、合成橡胶、合成纤维、涂料、黏合剂等。塑料分为热塑性塑料（线性结构），如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、有机玻璃；热固性塑料（体型结构），如酚醛树脂、脲醛树脂等。合成橡胶包括丁苯橡胶、顺丁橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、乙丙橡胶等。合成纤维包括聚酯（涤纶）、聚酰胺（尼龙）、聚烯烃（腈纶、维纶、丙纶、氯纶）。

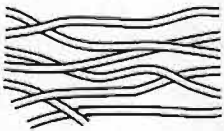
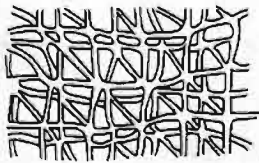
2. 合成高分子化合物按结构分类：线型高分子（高分子的结构为链状结构）、体型高分子（高分子链之间形成化学键，产生交联，形成网状结构）。

3. 合成高分子化合物按性质分类：热塑性高分子——可以反复受热熔化、冷却固化。热

固性高分子——加工成型后不能受热熔化。

【方案Ⅱ】实验比较，探究学习

有机高分子的结构大体可以分为线型结构和网状（体型）结构两大类。

线型结构	网状（体型）结构
	

实验探究线型结构和网状（体型）结构两类有机高分子的性质

1. 高分子材料在溶剂中的溶解

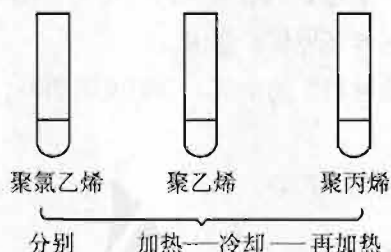
观察实验现象：

高分子材料	聚苯乙烯颗粒	锦纶丝	有机玻璃碎末	橡胶颗粒
溶剂	苯	乙酸	三氯甲烷	汽油
现象	溶解	溶解	溶解	溶胀

结论：线型高分子材料可溶解在适当的溶剂里，但溶解过程较慢；体型高分子材料难于溶解在有机溶剂中，仅有一定程度的体积胀大，即溶胀。

2. 实验探究高分子材料在不同温度下的性能

(1) 组织学生观察实验：



(2) 用稍加热的铁锯条或用电烙铁，垫上玻璃纸对塑料袋进行封口的实验，封口时塑料受热熔融，冷却后粘接，说明线型高分子材料具有热塑性。

(3) 用废酚醛塑料炊具把手、插销（深色，即电木）的碎末或废脲醛树脂（浅色）的插销、插座的碎末做受热熔融实验。

结论：受热熔化，冷却固化，加热又熔化，这就是线型高分子的热塑性，利用这个性质可将热塑性高分子加工成各种形状。

而体型高分子受热不会熔化，温度更高时，体型高分子的化学键出现断裂，高分子结构就被破坏，所以体型高分子具有热固性，一经加工成型后就不再受热熔化。



【方案Ⅲ】图表比较，总结提高

1. 塑料

(1) 塑料的成分：主要是合成树脂，含有少量使其具有某些特定性能的加工助剂，如能提高塑性的增塑剂，防止塑料老化的防老化剂。

(2) 塑料的种类

分类的原则	类型	特征和举例
按树脂受热时的特征	热塑性	以热塑性树脂为基本成分，受热软化，可以反复塑制。如聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯等
	热固性	以热固性树脂为基本成分，加工成型以后变为不熔状态。如酚醛、脲醛塑料等
按应用范围及性能特点	通用塑料	通用性强，用途广泛、产量大、价格低，主要有聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯等
	工程塑料	机械性能较好，强度高，可以代替金属用做工程结构材料。如聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯、氟塑料等

(3) 几种常见的塑料

单体	单体名称	聚合物名称	用途
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	乙烯	聚乙烯 (PE)	饮料纸盒涂层、导线绝缘层、薄膜、包装桶等
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	苯乙烯	聚苯乙烯 (PS)	盆、梳子、玩具、包装材料
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$	氯乙烯	聚氯乙烯 (PVC)	排水管、凉鞋、雨衣、化工厂容器贮槽
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	四氟乙烯	聚四氟乙烯 (特氟隆, PTFE)	法兰垫片、轴承、不粘锅涂层、设备及管道衬里、生料带、绝缘材料
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	丙烯腈	聚丙烯腈 (PAN)	人造羊毛、地毯、毛毯
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	丙烯	聚丙烯 (PP)	管道、阀门及容器、设备衬里
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	甲基丙烯酸酯	有机玻璃 (PMMA)	透明材料、轻质管材、板材
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	丁二烯 丙烯腈 苯乙烯	ABS 塑料	高强度头盔、电器外壳、手提箱

2. 合成纤维

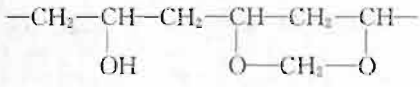
(1) 化学纤维的分类

化学纤维有人造纤维和合成纤维。人造纤维是用木材、草类的纤维经化学加工制成的粘胶纤维；合成纤维是利用石油、天然气、煤和农副产品作原料制成的合成纤维。

(2) 合成纤维

类型	特征和举例
合成纤维	具有强度高、弹性好、耐磨、耐化学腐蚀、不发霉、不怕虫蛀、不缩水等优点。如“六大纶”——涤纶、锦纶、腈纶、丙纶、维纶和氯纶
特种合成纤维	具有某些特殊性能。如芳纶纤维、碳纤维、耐辐射纤维、光导纤维和防火纤维等

(3) “六大纶”

名称	单体	高聚物
涤纶 (的确良)	 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	
锦纶	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	$\text{H}[\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{CO}]_n\text{OH}$
腈纶	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	$[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})]_n$
维纶	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OCH}=\text{CH}_2$ HCHO 等	
丙纶	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	$[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)]_n$
氯纶	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})]_n$

3. 合成橡胶

(1) 分类：①根据来源不同分为天然橡胶和合成橡胶。②根据用途分为通用橡胶和特种橡胶。通用橡胶有丁苯橡胶、顺丁橡胶、氯丁橡胶等。特种橡胶有耐油性的聚硫橡胶、耐高温和耐严寒的硅橡胶等。

(2) 合成橡胶

①原料：以石油、天然气为原料，以二烯烃和烯烃等为单体，聚合而成。

②性能：具有高弹性、绝缘性、气密性、耐油、耐高温或耐低温等性能。

(3) 几种常见的合成橡胶



名称	单体	高聚物
顺丁橡胶	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$
丁苯橡胶 (SBR)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \right]_n$
氯丁橡胶 (CBR)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}_2$	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{CH}_2 \right]_n$

二、活动建议

【实践活动】

1. 一条聚乙烯塑料薄膜可以被拉长, 说明线型高分子的卷曲状态, 在外力作用下可以被拉直。

2. 聚丙烯塑料绳易撕开的方向分子间作用力弱。

【实验 5-1】酚醛树脂的制备及性质

目的: 通过甲醛和苯酚形成酚醛树脂的过程, 加深对缩聚反应的认识。

用品: 大试管、带有长玻璃管 (约 30 cm) 的橡皮塞、试管夹、量筒、烧杯、石棉网、酒精灯、温度计、蒸发皿。

苯酚、甲醛 (40%)、浓盐酸 (37%)、浓氨水 (28%)。

原理: 酚醛树脂用苯酚和甲醛为原料, 在酸或碱的催化作用下缩聚而成。苯酚过量, 在酸性催化剂作用下, 缩聚成线型结构的热塑性酚醛树脂。甲醛过量, 在碱性催化剂作用下, 缩聚成体型结构的热固性酚醛树脂。

操作:

1. 用盐酸作为催化剂

在一个大试管里加入苯酚 2 g, 注入 3 mL 甲醛溶液和 3 滴浓盐酸混合后, 用带有玻璃管的橡皮塞塞好, 放在沸水浴里加热约 15 min。待反应物接近沸腾时, 液体变成白色浑浊状态。从水浴中取出试管, 用玻璃棒搅拌反应物, 稍冷。将试管中的混合物倒入蒸发皿中, 倾去上层的水, 下层就是缩聚成线型结构的热塑性酚醛树脂 (米黄色中略带粉色)。它能溶于丙酮、乙醇等溶剂中。

2. 用浓氨水作催化剂

在另一个试管里加入 2.5 g 苯酚, 注入 3~4 mL 40% 甲醛溶液, 混匀后再加 1 mL 浓氨水, 振荡混合, 也用带有玻璃管的橡皮塞塞好, 水浴中加热 (装置如图 5-1)。约 15 min 后, 试管里逐渐出现白色的浑浊状态, 暂停加热。待发生的气泡稍少时, 再继续加热, 过一会儿, 就变成黏稠的半流动性液体。将所得黏稠物倒入一瓷蒸发皿里, 在 50 °C 温度下烘 1 h 后, 再继续在 70~80 °C 下

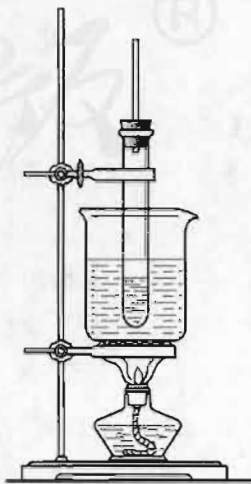


图 5-1 酚醛树脂的制取

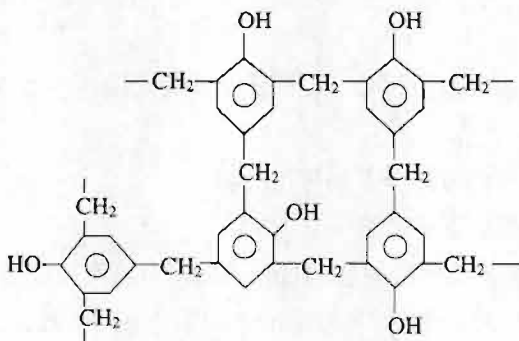
烘 8 h, 即能缩合成体型固体酚醛树脂 (淡黄色), 它不溶于任何溶剂。

注意事项: ①清洗试管的方法是: 倒掉试管上部的液体后, 在试管底部剩下的酚醛树脂中, 加入约 1 mL 的福尔马林, 再用玻棒刮擦, 可使酚醛树脂成团地拉出来。若是体型结构的酚醛树脂, 倒出后, 试管壁上还会留下一些橙红色的碎粒, 同样可用福尔马林清洗, 如果管壁尚有少量高聚物, 则可用软质纸卷成与管口粗细相仿的纸棒, 伸入试管底部, 沿管壁刮擦。②此实验需在通风良好的实验室进行, 树脂及残液需统一回收处理。

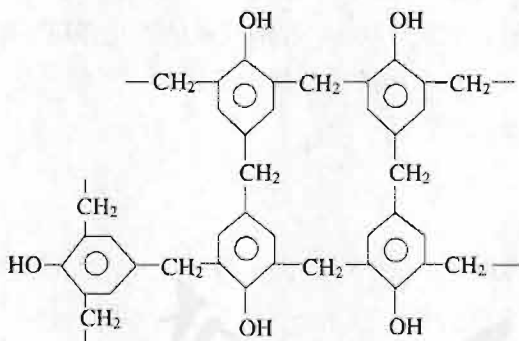
三、问题交流

【思考与交流 1】

在碱性条件下, 甲醛过量时, 苯酚与甲醛的反应不仅可以发生在邻位, 而且还可以发生在对位, 得到网状结构的酚醛树脂 (淡黄色)。

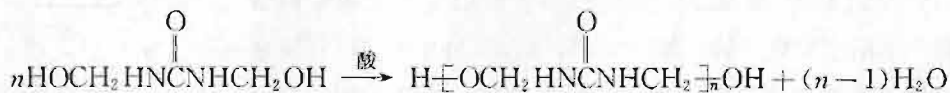
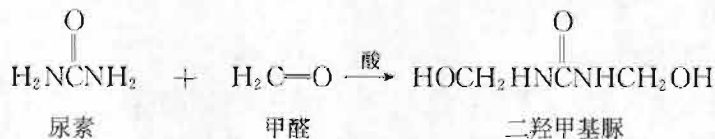


或

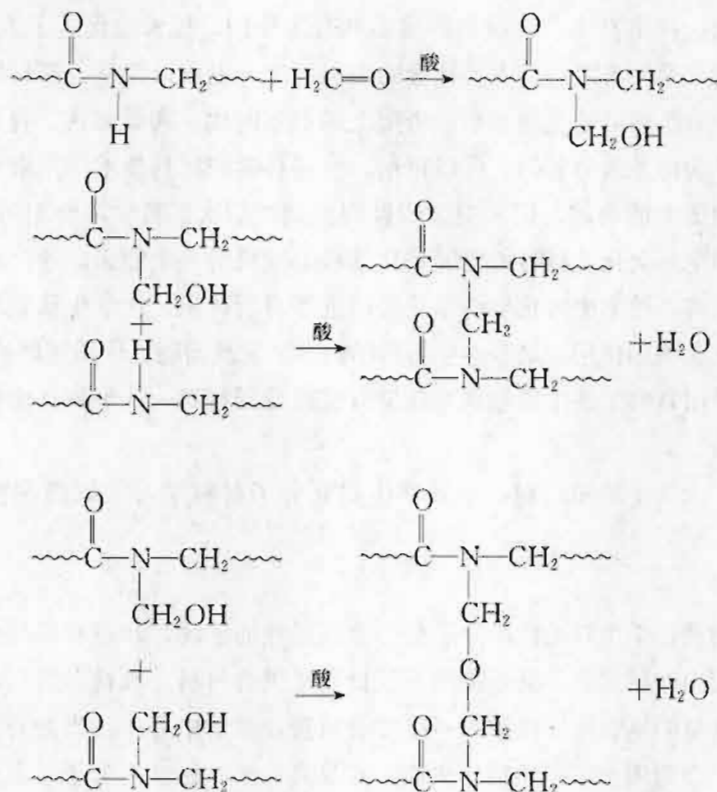


【思考与交流 2】

脲甲醛树脂的线形结构:

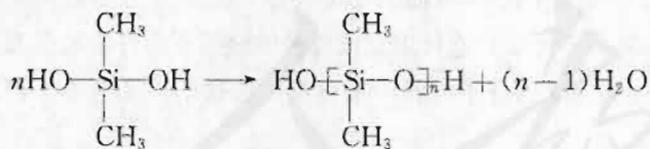
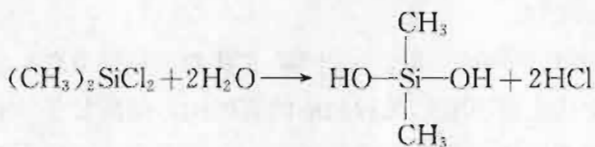


脲甲醛树脂的网状结构:



四、习题参考答案

1. 聚合度 $8 \times 10^2 \sim 2.4 \times 10^3$ $9.6 \times 10^2 \sim 2.9 \times 10^3$ $4.7 \times 10^2 \sim 7.6 \times 10^2$
 $1.0 \times 10^3 \sim 1.5 \times 10^3$ $4.6 \times 10^3 \sim 5.6 \times 10^3$ $2.9 \times 10^3 \sim 5.9 \times 10^3$
2. C 3. a 和 d 4. B
- 5.



第三节 功能高分子材料

一、教学设计

当今国际社会普遍认为,能源、信息和材料是国民经济发展的三大支柱产业。材料是指人类利用化合物的某些功能来制作物件时所用到的化学物质。材料对人类社会的发展贡献巨大,它是人类赖以生存和发展的重要物质基础。没有耐高温、高强度的特殊结构材料,就不可能有今天的宇航技术;没有半导体材料,就不可能有目前的计算机技术;没有光导纤维,就不会出现信息的长距离传输,实现高速、高容量的光通讯;没有有机高分子材料,人类的

生活就不会像今天这样丰富多彩。材料的发明和开发使用,极大地促进了人类社会的进步,是人类社会文明的重要标志之一。人类社会的发展历史,也可以说是一部材料科学和技术的发展史,材料代表着生产力的发展水平,历史上的石器时代、陶器时代、青铜器、铁器时代等,就是以材料作为标志来命名的。可以相信,材料科学和材料技术的发展和突破,必将为人类社会做出更大的贡献,把人类文明推向更高的层次。教学策略中可利用上网查询,从历史的角度使学生体会化学材料的发展是化学科学发展的一个缩影,通过对不同时期化学材料发展过程的了解,使学生对化学科学发展的进程有所认识。让学生认识功能高分子材料在科学·技术·社会中的作用,培养学生用科学的方法发现问题、认识问题的意识。

教学重点: 举出日常生活中接触到的新型有机高分子材料,认识到功能材料对人类社会生活生产的重要性。

教学难点: 扩大学生的知识面,激发学生对高分子材料学习的兴趣和投身科学事业的决心。

教学方案参考

本节主要目的是让学生对功能高分子有一个概括性的了解,知道有机高分子材料的发展趋势。教学中应突出教材重点,又不拘泥于教材所提供的材料。教材介绍的新型功能高分子材料的重点是较常见的高吸水性树脂和一些复合材料,教学中可作适当的补充,教师可以收集多方面的素材,介绍用于印刷的感光树脂、液晶高分子、磁性高分子、高分子导体、高分子药物、高吸水性树脂、高分子智能材料等。如高分子分离膜、人造器官的图片、实物和视频提供给学生,使他们能够对所学内容有一个感性的认识,也可以动员学生从身边熟悉的事物入手,将学生分成若干组,引导学生通过观察、调查、参观、收集、阅读、讨论、角色扮演、实验等活动,突出学生自主实践活动,自己撰写有关高分子材料的论文。除走出去参观,也可以请进来,安排一两次专业技术人员作功能高分子材料的科普讲座等。

【方案1】提出问题,讨论归纳,解决问题

什么是功能高分子?(观看录像、查阅互联网或书籍、访问等,汇集材料归纳概念)

在天然或合成高分子的主链或支链上接上带有显示某种功能的官能团,使高分子具有特殊的功能,满足光、电、磁、化学、生物、医学等方面的功能要求,这类高分子通称为功能高分子。功能高分子材料发展已有20多年历史,它可以制成各种质轻柔顺的纤维或薄膜,在许多领域中得到成功的应用,它将成为合成高分子材料中很有发展前途的一个分支。已知的功能高分子的品种和分类如下:





什么是复合材料？

(1) 复合材料：是指两种或两种以上材料组合成的一种新型材料。其中一种材料作为基体，如酚醛树脂、环氧树脂等。另外一种材料作为增强材料，如玻璃纤维、碳纤维等。

(2) 复合材料的性能：具有强度高、质量轻、耐高温、耐腐蚀等优异性能，在综合性能上超过了单一材料。

【方案Ⅱ】专题研究，自主学习

功能高分子材料的教学设计，可通过一系列有针对性的问题来引导学生自主学习，如人体的某种器官发生病变、坏死，现代医学主要采取哪些方法治疗？做人工器官要考虑哪些问题，哪些器官目前不能人造（除了脑、胃和部分内分泌器官外，人体中几乎所有器官都可用高分子材料制造），人造器官会有什么前景？等等。

鼓励学生通过查阅资料、调查访问、互联网查询和实地考察等途径来收集信息，利用图表、文字等形式来整理和分析所收集的数据，用图画、短文、海报、网页、论文、方案设计等形式呈现调查的过程和结果，并公开与他人进行交流。例如，医用高分子材料及其用途如下表。

材料名称	用途
有机硅橡胶，聚氨酯橡胶	人造心脏
聚氨酯橡胶，聚对苯二甲酸乙二醇酯	人造血管
有机硅橡胶，聚乙烯	人造气管
醋酸纤维素，聚酯纤维	人造肾
聚乙烯，有机硅橡胶	人造鼻
聚四氟乙烯，聚碳酸酯，聚丙烯	人造肺
聚甲基丙烯酸甲酯，酚醛树脂	人造骨
有机硅橡胶和涤纶织物	人造肌肉
有机硅橡胶，聚多肽	人造皮肤
有机硅橡胶，聚甲基丙烯酸酯	齿科材料
聚甲基丙烯酸- β -羟基乙酯，有机硅橡胶	隐形眼睛
聚对苯二甲酸乙二醇酯	外科缝线

二、活动建议

【学与问】

橡胶工业中将线型结构连接为体型结构是为增加橡胶的强度；高吸水性树脂将线型结构连接为体型结构是使它既吸水又不溶于水。

【科学探究】

高吸水性树脂与一般吸水材料的比较。在已知质量的两个烧杯中，加入适量的水，分别比较高吸水性树脂（尿不湿）与一般吸水材料的吸水率。

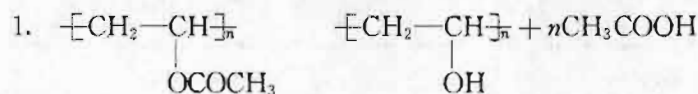
探究的实验记录及数据处理可设计成下表所示。

实验探究项目	吸水前的质量 m_1 /g	吸水后的质量 m_2 /g	吸水率 $(m_2 - m_1) / m_1$
高吸水性树脂			
医用脱脂棉或餐巾纸			

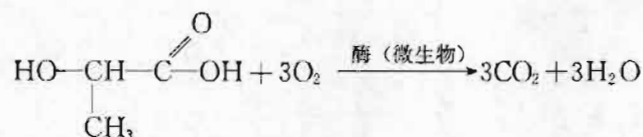
附：七彩植物养护水晶泥

水晶泥是高分子吸水材料。它能吸收并保持大量植物生长所需的水分和营养成分，并可反复吸收和释放。由于它色彩鲜艳夺目，特别适合用于家庭及各种公共场所装饰摆设。水晶泥既适合栽培荫生、水生的植物，也可插鲜花观赏，为你带来美的享受。七彩植物养护水晶泥是利用聚乙烯醇、聚丙烯酸盐制作的（颜色系列：透明白色、玫瑰红、粉红、天蓝、紫色、苹果绿、绿色、黄色、橙色、柠檬黄等）。

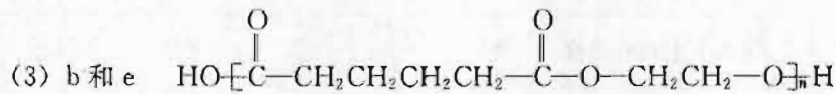
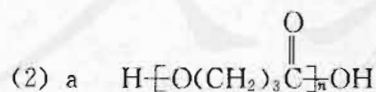
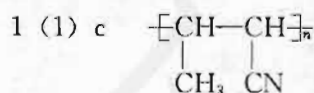
三、习题参考答案



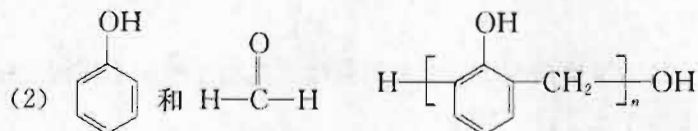
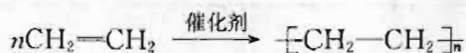
2. B



复习题参考答案

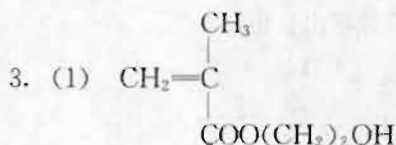
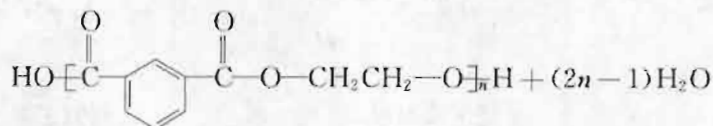
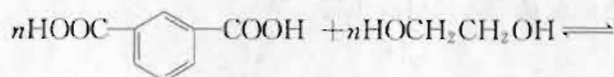


2. (1) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

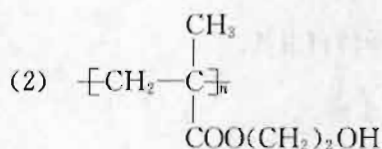




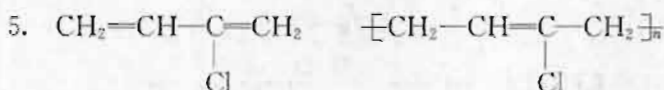
(3) $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ 和 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$



甲基丙烯酸乙二醇酯或甲基丙烯酸-β-羟乙基酯



4. (略)



教学资源

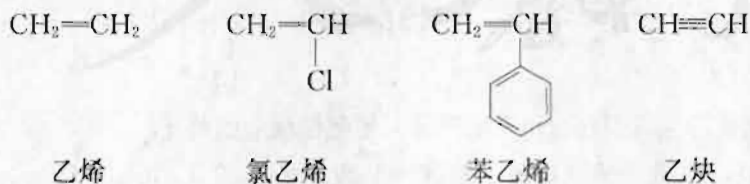
1. 聚合反应

本书主要介绍了加成聚合反应与缩合聚合反应，这是按反应特点与反应类型分类的。如果按照反应机理与反应动力学研究聚合反应，它应分为连锁聚合反应与逐步聚合反应。实际上，大多数加聚反应属于连锁聚合反应，而大多数缩聚反应属于逐步聚合反应。

(1) 连锁聚合反应 (chain polymerization)

连锁聚合反应具有如下特点：

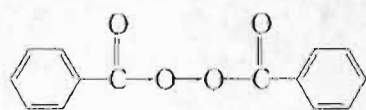
① 连锁聚合反应的单体均为含不饱和键（双键、三键）的化合物。例如：



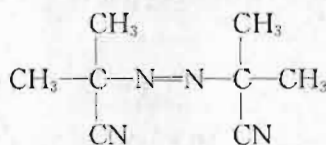
② 连锁聚合反应是通过一系列加成反应完成的，反应一旦引发，很快便以链式反应得到聚合物。引发反应的活性中心可以是自由基、阳离子与阴离子，反应按链的引发、增长、终止的机理进行。

③ 连锁聚合反应的产物除聚合物外，没有小分子副产物。聚合物的重复结构单元（链节）的组成与单体相同，它的相对分子质量在反应瞬间迅速增长，与反应时间几乎无关。

在连锁聚合反应中，多为自由基聚合反应（free radical polymerization）。自由基聚合反应是由自由基引发剂、光、热、辐照等引发的反应，常用的自由基引发剂有过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈等有机过氧化物和过硫酸盐等无机过氧化物。

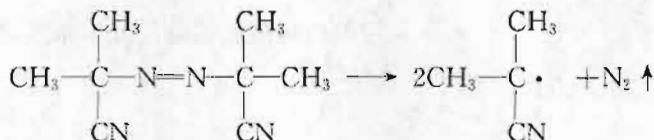


过氧化苯甲酰

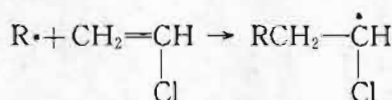


偶氮二异丁腈

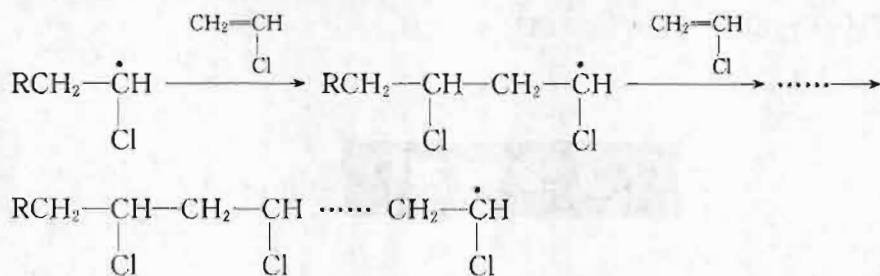
a. 链的引发 在较低温度下，偶氮二异丁腈等即可分解出自由基：



此活性异丁腈自由基一生成即与单体发生加成，生成新的单体自由基：

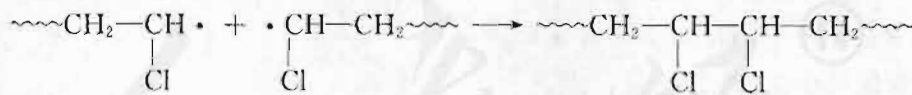


b. 链的增长 生成的单体自由基依然很活泼，立即与其他单体反应，进入链增长阶段：



c. 链终止 两个自由基的结合、两个自由基的歧化等反应，导致自由基的淬灭，链反应终止：

双基结合：



双基歧化：



反应体系中的溶剂、杂质等也可引起自由基的淬灭，导致链反应的终止。

与自由基聚合反应类似，在质子酸（硫酸、盐酸等）或路易斯酸（ AlCl_3 、 TiCl_4 、 BF_3 等）酸性试剂催化下发生阳离子聚合反应；在氨基钠（ NaNH_2 ）、烷基锂（ RLi ）等碱性试剂催化下发生阴离子聚合反应。阳离子聚合反应与阴离子聚合反应也是按照链引发、链增长、链终止的机理进行反应，所不同的是前者生成的活性中心是阳离子，后者是阴离子。

此外，在著名的齐格勒-纳塔（Ziegler-Natta）催化剂催化下，使含不饱和键的单体发生的连锁聚合反应称作配位聚合反应，像高密度聚乙烯（即低压聚乙烯）、导电的聚乙炔等均是



在齐格勒—纳塔催化剂催化下得到的性能优异的聚合物。

(2) 逐步聚合反应 (step reaction polymerization)

逐步聚合反应是单体官能团之间相互反应，由低缩聚物逐渐转变为高缩聚物的过程。最典型的逐步聚合反应是逐步缩聚反应，例如聚酯、聚酰胺等；另一类逐步聚合反应是逐步加聚反应，例如聚氨酯、环氧树脂，以及己内酰胺的开环聚合。在这里，主要介绍逐步缩聚反应的特点。

逐步缩聚反应具有以下特点：

① 单体有两个或两个以上官能团。例如二羧酸类、二醇类、羟基酸类、二胺类、氨基酸类等。苯酚甲醛树脂的单体是苯酚与甲醛，实际发生缩聚反应的单体是苯酚与甲醛的加成反应产物——2,4-二羟甲基苯酚、2,4,6-三羟甲基苯酚。

② 缩聚反应是可逆平衡反应，在生成缩聚物的同时，总伴随有小分子（例如 H_2O 、 HX 、 NH_3 、 ROH 等）的生成。

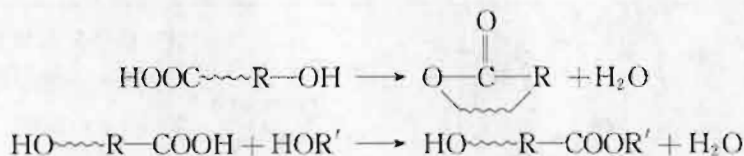
③ 缩聚物的相对分子质量随着反应时间而缓慢增长，到一定值后就很难再增长了。原因如下：

a. 链增长到一定程度后，反应体系黏度增大，官能团数目减少，官能团之间反应几率减少，链增长缓慢。

b. 链端官能团的变化，导致摩尔比失衡，使链增长停止。例如，链端官能团分解，像羧酸的脱羧反应：



链端官能团的环化反应及反应体系内的单官能团杂质与链端官能团的反应，均使链端封闭，失去反应活性，导致链终止：



所以，影响缩聚反应链终止的因素很多，包括单体的摩尔比，单体的纯度，反应条件的控制等。一般缩聚物的相对分子质量比加聚物小，在一万上下。

2. 塑料、合成纤维与合成橡胶常见品种简介

表 5-1 常见塑料的结构与用途

名称(英文缩写名称)	单体	聚合物结构式	性能与用途
聚乙烯 (PE)	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$[\text{CH}_2-\text{CH}_2]_n$	无毒、无味，电绝缘性与耐化学稳定性好。制造薄膜和食品包装袋、电器零部件、电线电缆的绝缘层
聚丙烯 (PP)	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	$[\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}]_n$	耐化学腐蚀，耐热与耐磨性好，耐紫外线差。制造薄膜、编织袋、电绝缘器件、汽车零件、管道、家用电器外壳、医用注射器与药品包装

续表

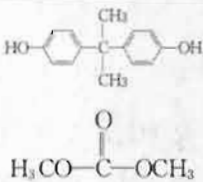
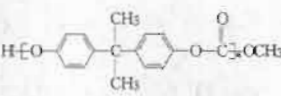
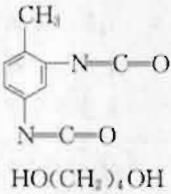
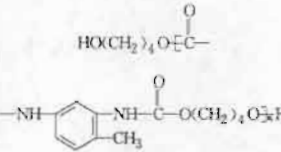
名称(英文缩写名称)	单体	聚合物结构式	性能与用途
聚苯乙烯 (PS)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	质硬而脆, 透明度高, 电绝缘性好, 耐热与耐磨性差。制造仪器仪表零件、灯罩、绝缘电子器件、玩具、日用品, 可做泡沫包装材料和绝缘材料
聚氯乙烯 (PVC)	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	阻燃、化学稳定性好, 机械强度与电绝缘性较好, 耐热差。农用薄膜、包装材料、人造革、塑料门窗、管材、板材、家具、电线电缆的绝缘层
酚醛塑料 (PF)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}, \text{CH}_2=\text{O}$	略	强度高、电绝缘性好耐化学腐蚀。电绝缘器件(俗称电木), 玻璃纤维或碳纤维增强酚醛塑料制作汽车、飞机部件和宇宙飞船的烧蚀材料
聚四氟乙烯 (PTFE)	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$\left[\text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right]_n$	耐高、低温, 耐化学腐蚀, 人称“塑料王”。制作耐腐蚀的管、容器、阀门、泵等, 耐高温耐低温制品, 如不粘锅、消毒垫等
聚碳酸酯 (PC)			具有良好的机械性能与尺寸稳定性, 无色透明。可制作齿轮等机械零部件, 也是制作光盘、眼镜镜片等的材料
聚甲基丙烯酸甲酯 (有机玻璃) (PMMA)	$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{OCH}_3$	$\left[\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	无色、无味、无毒, 透明透光好, 耐磨性差。可作飞机、汽车等的窗玻璃、防弹玻璃, 仪器仪表零件, 假牙等
聚氨酯 (PU)			耐磨、耐油、耐低温、化学稳定性好。可制作泡沫塑料、弹性体, 可做保温、隔热、隔音材料, 沙发、床垫的内胆, 包装材料, 建筑材料, 塑胶跑道、球场等



表 5-2 常见合成纤维的结构与用途

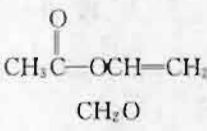
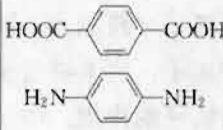
名称(商品名)	单体	聚合物结构	性能与用途
聚酰胺纤维 (锦纶)	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	$\text{H}-[\text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NHC}(\text{CH}_2)_4\text{C}]_n\text{OH}$	强度与耐磨性能好。制作针织品、混纺织物、工业用布、轮胎帘子线、渔网、缆绳
聚酯纤维(涤纶)	 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{HO}-[\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n\text{H}$	弹性好、强度高、吸水性差。做纺织材料、电绝缘材料、渔网、绳索、轮胎帘子线、降落伞、宇航服等。也可做成薄膜，制作电影胶片、录音录像带、磁卡等
聚丙烯腈纤维 (腈纶)	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	$[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})]_n$	质轻、弹性好，人称“人造羊毛”。可与羊毛、棉等混纺，制作毛线、毛织物、棉织物、人造毛皮、地毯、窗帘等
聚丙烯纤维 (丙纶)	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	$[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)]_n$	耐磨、强度高，耐酸碱，耐老化性能差。制作地毯、编织袋、绳索、滤布、包装材料等
聚乙烯醇纤维 (维纶)	 CH_2O	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}-$	吸湿性优良，有“合成棉花”之称。可与棉花混纺，做维棉混纺织物，做滤布、帆布、传送带等
聚氯乙烯纤维 (氯纶)	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})]_n$	难燃、耐酸、碱，吸湿性差。可编织窗纱、筛网、网袋与绳子，制毛线、毛毯、棉絮、滤布等
芳香聚酰胺纤维 (芳纶)	 $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	$\text{HO}-[\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}]_n\text{H}$	具有高强度、耐高温优异性能，主要用于制造高强度、耐高温纤维，用于轮胎帘子线、降落伞绳索、防弹背心及头盔等

表 5-3 常见合成橡胶的结构与用途

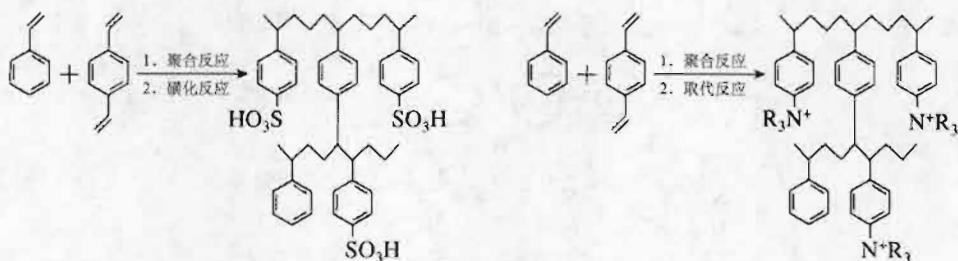
名称	单体	聚合物结构*	性能与用途
顺丁橡胶	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \end{array} \text{---} \text{---} \text{---}$	弹性高、耐寒、耐磨性能好。制造轮胎、胶鞋、胶带、胶辊等
丁苯橡胶	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{---} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2 \text{---} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CH} \text{---} \text{---}$ 	耐磨、耐热、耐油、耐老化。可部分或全部代替天然橡胶。制造轮胎、乳胶带、胶管、胶鞋
氯丁橡胶	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{C}(\text{Cl})\text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{---}$	耐燃、耐油。制作耐燃耐油橡胶制品，如耐热运输带、耐油胶管与胶辊等
丁腈橡胶	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_2=\text{CHCN}$	$\text{---} \text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2 \text{---} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CH}(\text{CN}) \text{---} \text{---}$	耐油性能优异。制造耐油制品，如输油管、密封垫圈、化工容器衬里
乙丙橡胶	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	$\text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{---} \text{CH}_2\text{---} \text{CH}(\text{CH}_3) \text{---} \text{---}$	耐老化、耐臭氧、弹性好。制作汽车零件、电气制品、建筑材料等
硅橡胶	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO---} \text{Si} \text{---} \text{O} \text{---} \text{---} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	无毒、无味，耐高温与低温。制造耐高温耐低温的垫圈、密封件、高温电线、人造心脏、人造血管等

* 线型聚合物经交联剂（如硫化物）等处理后形成网状结构的橡胶。

3. 功能高分子材料的种类与功能简介

(1) 离子交换树脂

与常规分子型高分子材料不同，离子交换树脂属于离子型高分子材料。这是一种最早研究开发、最早投入大规模生产的一种功能高分子材料。在分析化学、有机合成、水处理等方面有广泛用途，成为功能高分子材料中应用极广的工业化产品。离子交换树脂是离子化基团通过共价键键合到高分子骨架上而形成的具有离子选择能力的一种高聚物。依据键合到高分子骨架上的离子基团的不同性质，离子交换树脂具有不同的离子交换能力。键合磺酸基等酸性基团构成阳离子交换树脂，能够交换溶液中的各种金属阳离子；将季铵盐基团键合到高分子骨架上能形成阴离子交换树脂，具有交换溶液中酸根等阴离子的作用。由于引入的离子基团的物理化学性质不同，因而对不同的反离子具有不同的亲合力，表现为对不同离子的吸附和解吸附能力不同，使其对离子型化合物有很强的区分作用。通常，为了扩大交换树脂与含离子溶液的接触面积，使反离子可以在树脂中扩散运动，离子交换树脂要在溶胀条件下使用。下面给出了两种最常见的离子交换树脂的制备反应。



(2) 高分子试剂与高分子催化剂

试剂和催化剂是有机合成反应中最重要的两种物质，对反应的成功与否常起着决定性的作用，常见的小分子催化剂和试剂，由于自身的特点，常有这样或那样的局限性，如反应呈均相反应时，试剂和产物难于分离，贵重的催化剂难于回收使用，有时化学稳定性也不理想。

将小分子试剂或催化剂用化学键合的方法，或物理方法与一定的聚合物相结合，或者将带有可聚合基团的试剂或催化剂直接聚合，即可构成高分子试剂，或高分子催化剂。高分子试剂不仅可以克服上述小分子试剂的一些缺点，同时由于聚合物自身的一些特性，即高分子效应，常常可以使反应的选择性提高，并具有特殊的浓缩效应和稀释效应，在特殊的化学反应中得到应用，是功能高分子材料中的重要一员。目前，已有的高分子化学反应试剂和高分子催化剂除了常见的高分子氧化还原试剂、高分子传递试剂、高分子贵金属络合催化剂之外，还包括固化酶试剂，以及固相肽合成试剂等，如图 5-2 所示。

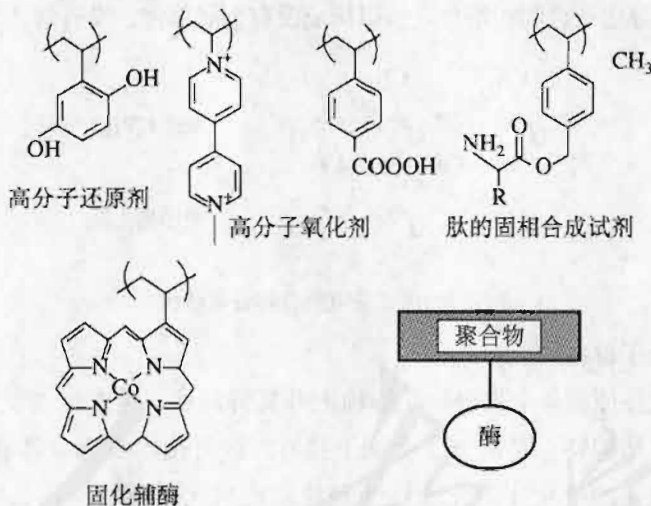


图 5-2 反应型功能高分子材料结构示意图

(3) 导电高分子材料

众所周知，普通有机高分子材料是绝缘性的，聚合物的这一性质已经在许多领域里得到了应用。然而在另外一些场合，所用材料需要既有普通聚合物的机械性能，又具有金属材料的导电性，才能满足实际需要。图 5-3 列出部分电子导电聚合物分子结构。

比如，导电橡胶既具有普通橡胶的弹性，还具有理想的导电性，应用到各种电子仪器的按键上，可以消除机械噪音，增加接触的可靠性。导电纤维使纤维的柔性与导电性结合，可以生产抗静电织物。导电高分子材料作为电池的电极材料，可以增加电池的能量密度，减轻电池的重量。导电高分子材料根据其导电方式，可以分成三种类型：电子导电型聚合物、离

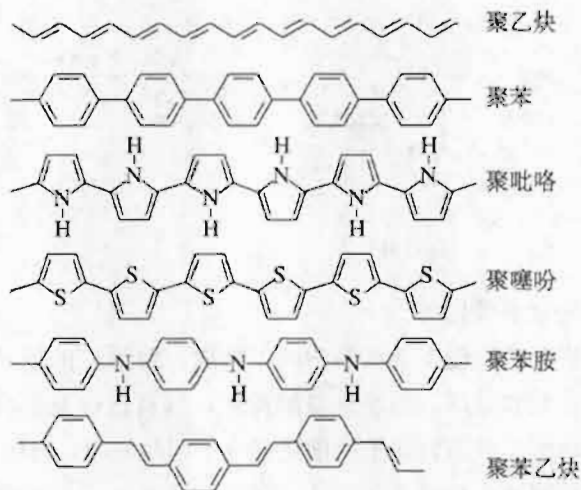


图 5-3 部分电子导电聚合物分子结构

子导电型聚合物以及氧化还原型导电聚合物。电子导电型聚合物分子结构的特征是具有能使价电子相对移动的线性 π 电子共轭结构。离子导电型聚合物的结构能保证体积相对较大的离子能在其内部相对迁移, 构成离子导电, 如图 5-4 所示。而氧化还原型导电聚合物常称为电活性高分子材料, 在用途上有别于上两种导电聚合物, 它是利用聚合物中的某些基团在氧化还原反应中得到或失去电子, 造成电子转移, 产生电流。导电聚合物在许多领域得到了应用, 如离子导电聚合物与电子导电聚合物相结合, 可以构成没有金属部件、没有液体的全固态电池。

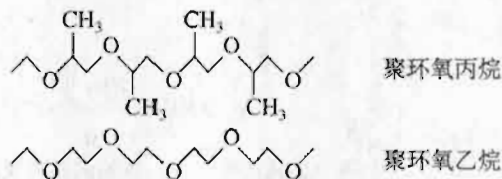


图 5-4 离子导电聚合物骨架结构

(4) 电活性高分子材料

如上所述, 氧化还原型导电聚合物在结构上有其特殊性, 因此性能上有别于其他类型的导电高分子材料, 其结构特点是高分子骨架上接有, 或骨架本身具有特殊的氧化还原基团, 这种基团通常具有可逆的氧化还原化学特性和特定的氧化还原电位, 如图 5-5 所示。此外, 这种氧化还原基团在不同的电极电位下常表现出其他特殊的物理化学性质和外观变化, 如颜色、导电性能、化学反应性能、溶解性和极性, 可以满足多方面应用的需要。比如, 各种敏感元件、光电显示器件、有机分子半导体器件等的制备。使用这种聚合物构成的修饰电极, 在电化学合成、电化学分析等领域有着广泛的应用。电活性高分子材料是很有发展前途的功

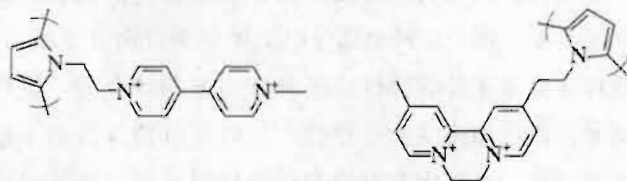


图 5-5 部分电活性高分子材料结构



能高分子材料。

(5) 光敏高分子材料

光敏材料在科研和生产领域有着广泛用途，是一种重要的功能材料。光敏材料的高分子化，构成光敏高分子功能材料，可以大大改进其物理化学性能，增强使用效果，扩大使用范围。它们是一些含有光敏化学结构的聚合材料。这类材料包括下述 4 种材料。

① 光能转换材料

用于光能与化学能，或电能转换的能量转换聚合材料，光照可以使某些小分子发生化学变化，生成化学能态较高的分子。在特定高分子催化剂存在下，该分子可以可逆地转回到原来状态，并放出能量。还有一种情况是在特定高分子催化剂作用下，光照可以将溶液中的氢质子转化成可作为燃料的氢气。以上两种过程均称为光能—化学能转换过程。此外，用某些光敏高分子材料制成的多层表面修饰电极在光照下可以直接产生光电流，完成光能与电能的转换，如图 5-6 所示。

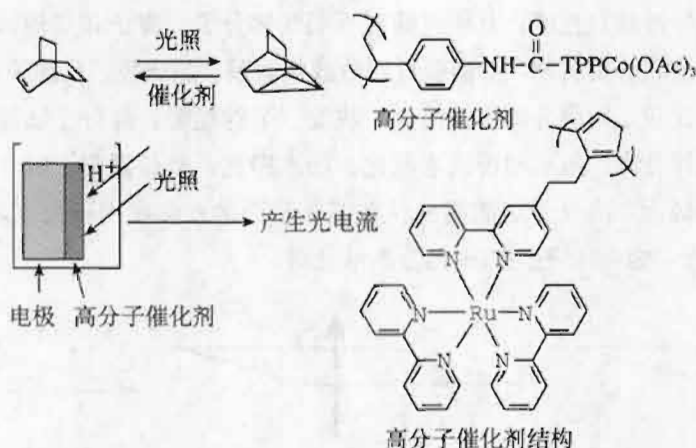


图 5-6 用于光能转换的功能高分子

② 用于集成电路的光敏树脂

光敏树脂在光照下可以发生交联反应，生成在特定溶液中不溶解的聚合物，或者发生光解反应，生成在特定溶液中溶解的聚合物。在光刻工艺中用于保护或脱保护经光照的硅表面，这种被称为光刻胶的聚合物是集成电路生产中光刻工艺中的重要材料，光刻胶的典型结构如图 5-7 所示。

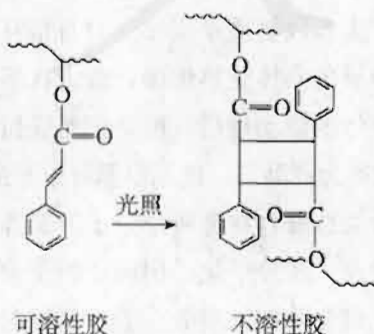


图 5-7 光刻胶的光反应示意图

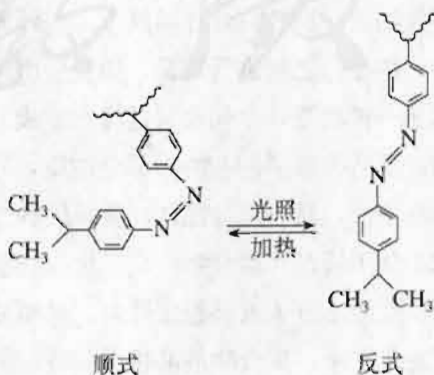


图 5-8 高分子光致变色原理

③光致变色聚合材料

这种高分子材料在光照条件下聚合物内部结构发生变化,因此聚合物对光的最大吸收波长发生变化,产生颜色改变,如图 5-8 所示。这种材料可用于变色太阳镜等需要在光照下改变颜色的器件生产。

④防止材料老化的光稳定剂

这种聚合材料可以大量吸收紫外线和可见光,并将光能以无害方式耗散,用以保护涂层下面的材料。

上述这些光敏材料经高分子化后,利用其高分子效应,常能达到提高光敏感度和光转换效率,增强稳定性,方便使用的目的。

(6) 高分子功能膜材料

高分子功能膜是一种新兴功能材料,它以天然的或合成的高分子化合物为基材,用特殊工艺和技术制备成膜状材料,由于材料的物理化学性质和膜的微观结构特性,使其具有对某些小分子物质有选择性透过性能,其中包括对不同气体分子、离子和其他微粒性物质的透过选择性。依据膜结构和分离机理,分离膜可以分成微滤膜、超滤膜、反渗透膜和透析膜等数种。与其他常规方法相比较,用膜分离方法简便、快捷、节约能源。高分子功能膜材料的这一独特性质,已经在气体分离、海水和苦咸水淡化、污水净化、食品保鲜、混合物质的分离等方面得到广泛应用。最近,高分子功能膜材料在医学和药学方面应用研究也取得了较大进展。图 5-9 为几种高分子功能膜对不同物质的分离示意图。

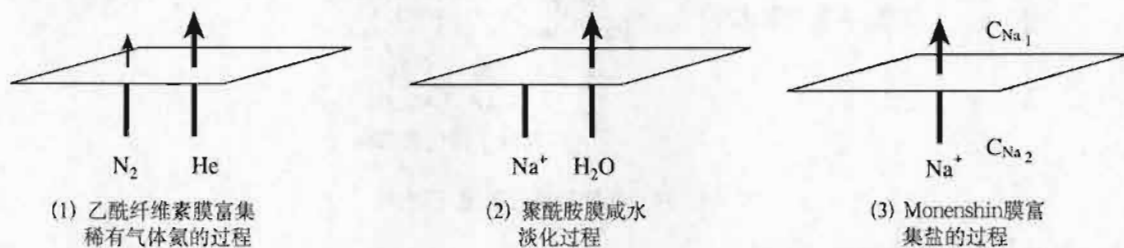


图 5-9 高分子分离膜对各种物质的分离示意图

(7) 高分子液晶材料

我们常见的物体具有三种相态,即:固相、液相和气相,在特殊情况下还具有等离子体相态。多数物质在固相时处在结晶态。在外界条件发生变化时(如压力或温度发生变化),物质可以在三种相态之间进行转换,即发生所谓的相变。大多数物质发生相变时直接从一种相态变化到另一种相态,中间没有过渡态生成。而某些物质的晶体受热熔融,或者在溶剂中溶解过程中,虽然失去了固态的大部分性质,外观呈现液体的流动性质,但是仍然保留一定分子排列的有序性,具有部分晶体性质,这种过渡相态被称为液晶态。液晶根据分子量的大小,可以分成小分子液晶和聚合物液晶。聚合物液晶是通过柔性聚合物链将小分子液晶连接起来构成,可以克服小分子液晶稳定性差、机械强度小的缺点。高分子化的同时还赋予聚合物液晶以其他重要性质。聚合物液晶根据其刚性结构在聚合物链上所处位置,可以分成主链型液晶和侧链型液晶。根据液晶形成过程,可以分成熔融型液晶和溶液型液晶。聚合物液晶具有常规聚合物所不具备的物理化学性质,在工程塑料、记忆存储材料、电显示装置等方面



有广泛的应用前景。

(8) 高分子吸附剂和高吸水材料

许多高分子材料对某一类别的物质有专一性亲和力，比如，具有疏水性结构的聚合物，如聚苯乙烯类聚合物趋向于吸附有机类小分子，特别是空气中的有机污染物；带有亲水性官能团的聚合物，如纤维素，聚乙烯醇等含有强极性基团的聚合物为吸水性聚合物；在聚合物骨架上含有配位原子的高分子材料有些具有较强的络合能力，可以选择性吸附各种金属离子，称为高分子螯合剂；带有阴阳离子基团的离子型聚合物对各种有机和无机离子有吸附作用。这些具有特殊吸附作用的聚合物被统称为高分子吸附性材料和吸水性材料。高分子吸附材料的用途很广，广泛作为气相色谱、液相色谱、凝胶渗透色谱的固定相和单体，大气和水中有有机污染物收集分析装置中的富集材料和水的净化材料。吸水性高分子材料除了作为干燥剂外，还可以作为农业上的保水剂，用于干旱地区的农业生产。此外，这类聚合物还可以作为高分子絮凝剂在工业和环保中使用。

(9) 其他功能高分子材料

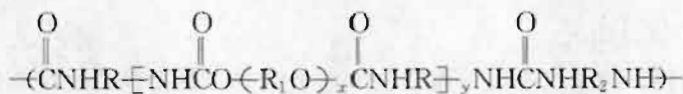
功能高分子材料所涵盖的范围非常广泛，还有许多属于这一范畴的功能高分子材料没有能包括在以上各项之内。这些材料包括下列几个方面。

① 高分子压电体和高分子热电体

这是以某些极性小分子为单体，在特殊条件下进行有序聚合，再经过特殊拉伸工艺处理而得到的一类材料。由于其磁和电的各向异性，这种材料具有特殊的电磁和物理学特性。可以在制造多种有机换能元件方面得到应用。

② 医用高分子材料

利用生命学科的最新研究成果研究制造的各种具有仿生功能的高分子材料，也属于功能高分子材料范围。如人造血浆、人造器官和人造骨关节等已经广泛应用于临床，下式是与生物器官相容的人造血浆结构。



③ 高分子药物

采用高分子化学技术，将低分子药物交联，或用其他的方法制成大分子药物（如图 5-10）。这样可以分别发挥聚合物和药物分子的各自优点，如交联后的药物具有降低体内代

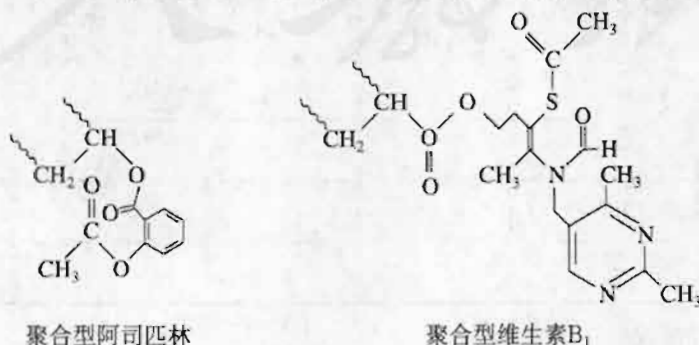


图 5-10 部分高分子化药物

谢速度,从而制成长效药物,减少服用次数。形成大分子药物后还可以利用其高分子效应,减少某些小分子药物的毒副作用,扩大这些药物的应用领域。有时甚至可以借助于高分子化合物在体内的某些特性,如定向传导作用,实现定向给药,达到提高药效,减小副作用的目的。药用高分子材料也称为药用保健品或卫生保健品,比如将某些具有抗菌消毒作用的小分子以某种方式与各种高分子材料结合,可以制成具有抗菌、抗霉作用的用具,以及衣物、玩具等,会增加这些用具的使用效能。

(摘自赵文元、王亦军编著“功能高分子材料化学”,化工出版社,1996年版,22~28页)

4. 补充实践活动参考

【实践活动一 校园白色污染与处理】

引言:白色污染是指由塑料袋等所引起的污染。由于塑料制品难以分解,所以被遗弃的塑料制品(尤其是各种塑料袋)会给环境带来严重危害。然而,令人遗憾的是,一些中学生对白色污染知之甚少,环保意识淡薄,使洁净的校园也存在白色污染。为了了解、解决校园白色污染问题,可以对校园白色污染进行一些调查,并尝试找出解决办法,使广大中学生了解白色污染的危害,提高同学们的环保意识,还校园一片净土,也为城市白色污染的治理工作做出一点贡献。

(一) 白色污染现状调查

1. 随机发放调查问卷,有关白色污染的相关知识调查问卷可以包括下列问题:

- (1) 什么是白色污染?
- (2) 你知道白色污染的形成原因吗?
- (3) 你知道白色污染的危害吗?
- (4) 目前国内外有何较好的治理白色污染的办法?
- (5) 你经常购买带塑料包装的小食品吗?
- (6) 你如何处理塑料袋?

2. 个案调查统计情况

以某个班为例,称量这个班一周所产生白色污染(如塑料袋、塑料瓶等)重量,以此来估算学校产生的白色污染物的数量。

____班____周产生白色污染及处理情况

	总重 (kg)	塑料包装袋 (个)	塑料瓶 (个)	塑料饭盒 (个)	其他	处理办法
第一天						
.....						
第七天						
平均						

(二) 公布调查情况

及时利用校园网、学生电台、板报、专栏等形式公布调查情况,并进行“白色污染相关知识”的科普宣传。



(三) 查询有关塑料的回收情况(社会调查、网络查询……)

(四) 对校园白色污染的处理方法提出一些建议。

处理废旧塑料可供参考的一些建议:

(1) 直接用作材料:如回收聚乙烯塑料并制成再生薄膜,用作包装袋。

(2) 热解成单体。如有机玻璃热解成单体,再重新聚合为成品。

(3) 制成燃油和燃气。不能或难以分解的塑料,在催化剂存在下,热解为柴油、煤油、汽油、氢气、气态烃等。

(4) 用可降解的塑料。

【实践活动二 开展小型辩论会——在商店里购物,你选择纸袋还是塑料袋装物品?】

引言:在我国每年都要消耗几百亿个杂货袋,这些袋子大约有80%是塑料做的,20%是纸做的。制塑料袋的原料来自石油,废旧塑料垃圾的回收利用尚未有有效方法。另一方面,制造纸袋的木材是一种可更新资源,但种植它们需要时间,一棵成材的树大约能生产700个袋子,可一个大型超市不到一小时的时间内就能消耗700个袋子。

辩论:人们应当选择纸袋还是应当选择塑料袋?

组织正反方学生列出使用塑料袋和纸袋的正反论点。最后,最好的选择是既不用纸袋也不用塑料袋,可用重复使用的布袋(棉、尼龙等),一个布袋能够代替上百个纸袋或塑料袋。

【实践活动三 研究性学习——口香糖为何难清洗?】

引言:一家清洗公司对北京市天安门广场的口香糖胶残渣进行清理,引起媒体广泛关注。据统计,40万平方米的天安门广场有60万块口香糖残渣,经实地测算,平均每平方米有5块口香糖残渣。而目前采用的清洗口香糖的工艺过程又相当的艰苦,清洁工人拿着特制的清洗液和铁铲、铁刷等工具,戴着白线手套,先将特制清洗液倒在黑残渣上,当残渣软化后,用铁铲砸20~30下使残渣表面断裂,然后用钢丝铁刷刷上80~100次,直到黑色痕迹消失。清理一块口香糖残渣全过程需要36 s到1.5 min,而费用则达1.1元。

1. 文献调查:口香糖的主要成分。思考胶基中的成分属于哪类高分子化合物,有什么性质?

2. 试验方法——实验

(1) 酸对口香糖的作用;

(2) 碱对口香糖的作用;

(3) 四氯化碳对口香糖的作用;

(4) 丙酮对口香糖的作用;

(5) 温度对口香糖的作用。

3. 提出你假设的清除方案,写成文章并出一期墙报。

【实践活动四 自制泡沫塑料】

用品:锥形瓶、烧杯、硬质试管、铁架台(带铁圈、铁夹)、酒精灯。聚苯乙烯的旧牙刷柄、二氯甲烷或甲苯(苯也可以)、碳酸铵。

原理:塑料在成塑过程中,当鼓入某些气体或加入某些发泡剂,就能产生大量气泡,从而使塑料的体积骤然膨胀到原来的几十倍。冷却变硬以后,里面的气孔能固定下来,成为轻软、多孔的泡沫塑料。

操作：把聚苯乙烯做的旧牙刷柄弄碎，称取 10 g，放在一个 100 mL 的锥形瓶中。加入 10 g 二氯甲烷作溶剂。用软木塞塞住瓶口，摇荡，使其溶解。然后加入 3 g 研细了的碳酸铵粉末作发泡剂，把混合液倒在平滑的玻璃板上，放在通风橱内让溶剂挥发掉，直到溶质变干变硬为止。最后，再把它碎成小颗粒。把这些小颗粒放入试管中，压紧（还可以在里面积加少量汽油，以增加发泡效果），将试管放入 95℃ 的水浴中加热几分钟。由于碳酸铵受热分解，放出大量的二氧化碳和氨气，所以聚苯乙烯就像“发酵”一样，出现大量的气泡。加热以后，立即把试管取出，用冷水急剧冷却试管，迅速使塑料定型，从试管中取出便成泡沫塑料。

注意事项：

1. 聚苯乙烯一定要完全溶解在溶剂里，所以聚苯乙烯要尽可能弄成小颗粒，以利溶解。
2. 发泡剂一定要加得均匀，才能使产生的气体均匀地分布在塑料中。
3. 注意安全，上述实验操作宜在通风橱内进行。

【实践活动五 常用塑料的鉴别】

引言：随着塑料工业的发展，塑料品种越来越多，应用范围更广，与人们的关系越来越密切。因此，我们应该知道一些常见塑料的鉴别知识，以便合理地选购、使用、保管和修补塑料制品。现介绍简单易行的外观鉴别法和燃烧鉴别法。

(1) 外观鉴别法是根据各种塑料制品的特征，由看、摸、听、闻、掂等方法来鉴别塑料。这种方法简单、方便，但只能作出初步判断。下面介绍几种常见塑料制品特征的识别。

聚乙烯塑料在不加着色剂时是乳白色半透明体，手摸有蜡状滑腻感觉，质轻柔软。它有韧性、易弯曲，能浮在水面上。聚乙烯薄膜用手抖动，声音发脆。

聚丙烯塑料不加着色剂时是乳白色半透明体，比聚乙烯更透明一些。它手感润滑，但没有聚乙烯那种滑腻感。它比同体积的聚乙烯轻，能浮在水面上。

聚苯乙烯是无色透明体，表面硬而有光泽。它容易着色，色泽晶亮。聚苯乙烯的制品落地或敲打时发出类似金属的清脆声音。它看上去像玻璃，容易摔碎。在 80℃ 的热水中能软化。

聚氯乙烯的硬制品表面坚硬平滑，敲击时没有聚苯乙烯那样的清脆声，而是闷音。软制品表面光滑柔软，有弹性，放在水里会下沉。它在 60℃ 的热水中易发软变形，有时还能闻到特殊的气味。

有机玻璃外观像水晶，有光泽，质轻。摩擦时略带果香味。它的着色制品色泽鲜艳，表面光滑。它的表面硬度低，容易划痕，划痕用软布加牙膏摩擦可以消除。把它放入水里会下沉。

酚醛塑料（电木）多为不透明的棕、灰、黑色固体。它的表面坚硬、质脆易碎，敲击时发出类似木板的声音。它在热水中不变软。

脲醛塑料（电玉）的表面光亮、色泽鲜艳，比酚醛塑料更硬，在热水中不变软。

赛璐珞的本色制品是半透明体，柔软而有弹性，摩擦时产生樟脑气味。它的耐热性差，在沸水里软化。它极易燃烧。

(2) 燃烧鉴别法是根据不同塑料的燃烧难易程度、火焰的颜色、燃烧状态和产生的气味等的不同来鉴别各种塑料。把一小块塑料放在铁板上加热，如果塑料先变软后熔融，最后烧焦，这就是热塑性塑料。如果加热不经过变软而变脆，最后烧焦，就是热固性塑料。然后做



燃烧试验。把要鉴别的一小块塑料用火柴或酒精灯点燃，仔细观察塑料燃烧时发生的各种现象，对表 5-4 中各项内容作出判断。

表 5-4 几种材料燃烧情况

塑料名称	燃烧的难易	离火后的情况	火焰特点	燃烧时的状态变化	产生的气味
聚乙烯	易燃烧	继续燃烧	上端为黄色，下端呈蓝色	熔融，滴落	燃烧蜡烛的气味
聚丙烯	易燃烧	继续燃烧	上端黄色，下端蓝色，有少量黑烟	熔融，滴落	石油味
聚苯乙烯	易燃烧	继续燃烧	橙黄色，有浓黑烟	软化，起泡	特殊气味
聚氯乙烯	不易燃烧	熄灭	黄色，边缘带绿色，冒白烟	软化，能拉丝	盐酸刺激味
聚甲基丙烯酸甲酯（有机玻璃）	难着火，但能缓慢燃烧	继续燃烧	浅蓝色，顶端白色	软化，起泡	强烈花臭和腐烂水果臭
酚醛塑料（电木）	极缓慢燃烧	熄灭	黄色，冒黑烟	膨胀，有裂纹，冒黑烟	甲醛的刺激味和焦木味
脲醛塑料（电玉）	难燃烧	熄灭	黄色，顶端带浅蓝色	膨胀，有裂纹，燃烧处变白	甲醛味
硝化纤维素（赛璐珞）	急剧燃烧	继续燃烧	黄色	很快烧完	樟脑味
聚酰胺（尼龙）	缓慢燃烧	熄灭	蓝色，顶端橘黄色	熔融，滴落，起泡	羊毛、指甲烧焦味
ABS 塑料	燃烧缓慢	继续燃烧	黄色，冒黑烟	软化，烧焦	特殊气味
聚甲醛	易燃烧	继续燃烧	上端黄色，下端蓝色	熔融，滴落	鱼腥臭
聚碳酸酯	缓慢燃烧	熄灭	黄色，带黑烟	熔融，起泡	特殊气味，花果臭
聚氨酯	极缓慢燃烧	熄灭	黄色，蓝色边缘	燃烧变白	有异氰酸酯刺激味
聚四氟乙烯	不燃烧				

【实践活动六 自制几种黏合剂】

用品：烧杯、量筒、有机玻璃；氯仿、酒精、丙酮、乙酸丁酯、乙酸乙酯、甲醛溶液、氢氧化钠溶液、尿素。

操作：

1. 有机玻璃黏合剂的制取 取 1 份（指质量比，下同）有机玻璃，溶解在 19 份氯仿

(三氯甲烷)中,成为黏稠液体。为了防止氯仿在日光的作用下被氧化为有毒的光气(COCl_2),再加入1%~2%的酒精,用玻棒调匀即成,可贮存在瓶子中,用于修补有机玻璃制品。

2. 赛璐珞黏合剂的制取 取2份丙酮、30份乙酸丁酯,15份乙酸乙酯和4份赛璐珞混合,用玻棒搅拌均匀即成。

3. 木制品黏合剂的制取 取5份37%的甲醛溶液(即福尔马林溶液),放在烧杯中,再滴加10%的氢氧化钠溶液,使呈碱性为止。再加4份尿素,振荡均匀后加热到90℃左右(最好在水浴中加热)。1h后,待冷却即成。用于粘接木制品。

4. 几种塑料的黏合剂。凡是能够溶解某种塑料的溶剂,都可做该种塑料的黏合剂。

(1) 可作聚氯乙烯塑料的溶剂有:二氯乙烷,环己酮,丙酮。

(2) 可作聚苯乙烯塑料的溶剂有:苯,甲苯,氯仿,乙酸乙酯。

(3) 苯酚是尼龙塑料最好的溶剂之一。把苯酚稍稍加热变成透明的液体,涂在欲粘合的尼龙塑料面上,用力把两粘合面压紧,10min后即可粘牢。

一般黏合剂的使用方法:先除去被粘物表面的油污、尘埃等使其洁净,然后将黏合剂均匀涂在被粘物表面,几分钟后,使两粘合面压紧,半小时后即可粘牢,时间越长、效果越好。

注意事项:

1. 作黏合剂的原料多数是易燃物。
2. 这些溶剂都易挥发,配好后要密封保存。