

# 谈不饱和度在有机推断类试题中的应用

江苏省丰县民族中学 221700 范海凤

通过对不饱和度的学习,不仅增加了对有机物结构推断途径的认识,更是打开了一个全新的推断途径,简化了思路,激活了思维,加快了推断的步伐。本文拟从以下几个方面予以解读,以飨读者。

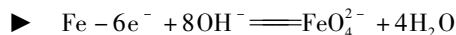
综观近年来的高考有机化学试题中有关有机物组成和结构部分的题型,其共同特点是:通过图表、合成路线等给出某一有机物的结构简式、分子式或式量,考核某有机物的性质、反应类型等,同时结合对结构进行发散性的思维和推理,来考查“对微观结构的一定想象力”。为此,考生必须对有机物的结构简式、化学式或式量具有一定的结构化处理的本领,才能从根本上提高自身的“空间想象能力”。而不饱和度对解决此类题会起到事半功倍的效果。

## 一、不饱和度的概念

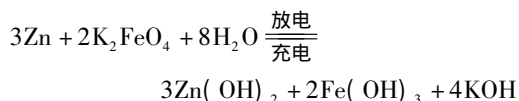
不饱和度,又称缺H指数,有机物每有一个不饱和度,就比相同碳原子数的烷烃少两个H原子,所以,有机物每有一个环,或一个双键(包括碳碳双键和碳氧双键),相当于有一个不饱和度,碳碳三键相当于二个不饱和度,一个苯环相当于四个不饱和度(包括一个环,三个所谓的碳碳双键)。见表1:

表1 几种常见官能团的不饱和度

化学键	不饱和度	化学键	不饱和度
一个碳碳双键	1	一个碳碳叁键	2
一个羰基	1	一个苯环	4
一个脂环	1	一个氰基	2



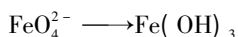
例4 (已知电化学总方程式) 高铁电池是一种新型可充电电池,与普通高能电池相比,该电池能长时间保持稳定的放电电压。高铁电池的总反应为:



写出电池的正极电极方程式: \_\_\_\_\_。

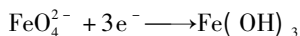
解析 第一步:找物质

根据原电池原理及总方程式分析,正极应是得电子,元素化合价降低的反应。所以,首先找到元素价态降低的反应物和产物。由此可得:



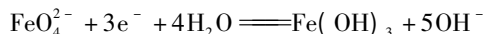
第二步:配电子

从反应前后铁的价态看,FeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>中铁元素得到3个电子使价态降低三价,最终形成氢氧化铁。则:



第三步:看环境

此时,方程式左右两侧电荷不平衡,相差5个单位,且左侧所带电荷为负。元素不守恒,左侧差氢元素。再根据反应环境为碱性,可得出水分子参加了反应,产物除了高铁酸根外还应有氢氧根离子生成。即可得出完整的正极电极方程式:



## 四、总结与启示

化学学科的新高考主体思想“立足基础,考查能力”,试题“以能力测试为主导”进行设计,考查学生利用所学知识解决实际问题的能力,电化学作为高考中的核心考点更是在考题上注重学生知识运用的能力。面对电化学考题的千变万化,学生只有掌握了电化学的基本原理以及氧化还原反应的规律,才能做到以不变应万变。而“三步法”让我们找到了解决此类问题的一条便捷之路。因为,“三步法”除了能帮助学生更快更准确的书写出电极方程式,也可以帮助学生更好的分析各类电化学装置。

(收稿日期:2016-03-15)

二、不饱和度的计算公式

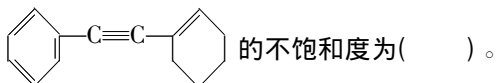
$$\text{分子的不饱和度} = n(\text{C}) + 1 - \frac{n(\text{H})}{2}$$

其中:  $n(\text{C})$  为碳原子数,  $n(\text{H})$  为氢原子数。在计算不饱和度时,若有机物分子中含有卤素原子,可将其视为氢原子;若含有氧原子,则不予考虑;若含有氮原子,就在氢原子总数中减去氮原子数。

三、题型例析

题型一、计算不饱和度

例1 烃分子中若含有双键、三键或单键的环,氢原子数就少,分子就不饱和,亦即具有一定的“不饱和度”,其数值或表示为: 不饱和度 = 双键数 + 环数 + 三键数  $\times 2$ 。则有机物



的不饱和度为( )。

- A. 8    B. 7    C. 6    D. 5

分析 据题目信息,分子的不饱和度 = 双键数 + 环数 + 三键数  $\times 2 = 4 + 2 + 1 \times 2 = 8$ 。注意,本题中含有的环不是苯环。另外,也可据: 分子的不饱和度 =  $n(\text{C}) + 1 - \frac{n(\text{H})}{2}$  计算,结果相同。

答案: A。

题型二、据不饱和度判断有机化合物的初步结构

例2 某有机物的分子式为  $\text{C}_5\text{H}_8\text{F}_3\text{Cl}_2$ , 下列对该有机物结构描述不正确的是( )。

- A. 是只含有 1 个碳碳双键的链状化合物  
B. 是含有 2 个碳碳双键的链状化合物  
C. 是只有 1 个碳碳双键的单环化合物  
D. 是含有 1 个碳碳三键的链状化合物

分析 法①由于卤族元素的化合价为 1 价,在有机物中可当作氢原子处理。则原化学式变为  $\text{C}_5\text{H}_8$  符合炔烃或二烯烃的通式。A 不正确, B、D 正确; 对于 C 由于一个单环相当于一个双键,所以 C 也对。法②计算其不饱和度:  $5 + 1 - (3 + 3 + 2) \div 2 = 2$  因此,不可能只含有一个碳碳双键。

答案: A。

题型三、据不饱和度作为综合推断的突破口

例3 有一种广泛用于汽车、家电产品上的高分子涂料,是按图 1 所示流程图生产的,图中的

$M(\text{C}_3\text{H}_4\text{O})$  和 A 都可以发生银镜反应, N 和 M 的分子中碳原子数相等, A 的烃基一氯取代位置有三种:

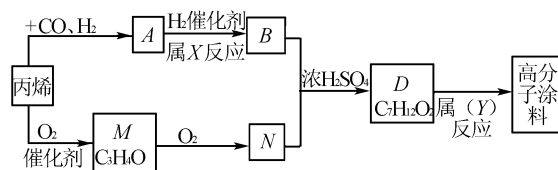


图 1

试写出: 物质的结构简式: A \_\_\_\_\_, M \_\_\_\_\_, 物质 A 的同类别同分异构为 \_\_\_\_\_。  $N + B \rightarrow D$  的化学方程式: \_\_\_\_\_, 反应类型 X \_\_\_\_\_, Y \_\_\_\_\_。

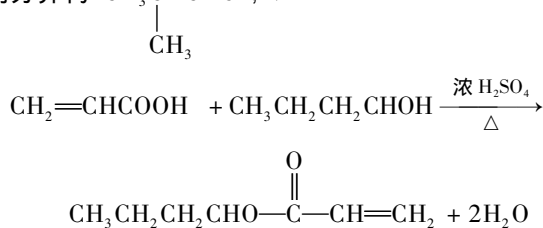
分析 本题设计了丙烯羰基化制丁烯醛的情景,这个反应学生没学过,但考查的意图并不在这里,设计可为匠心独到。

解题的突破口在于 M, 根据  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ , 可知其不饱和度 =  $3 + 1 - 4 \div 2 = 2$ , 而其又能发生银镜反应,必有醛基,占据了一个不饱和度,另一个不饱和度只能是双键占据,只能为  $\text{CH}_2 = \text{CHCHO}$  (丙烯醛)。

又  $M \xrightarrow{\text{O}_2} N$ , N 只能为羧酸:  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$  (丙烯酸)。

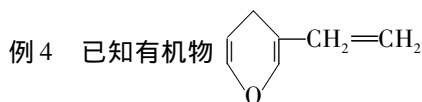
B 与 N 在浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  加热条件下生成 D, 可判断这是一个酯化反应: D 为一个酯。其不饱和度  $7 + 1 - 12 \div 2 = 2$ , 其中酯基、丙烯酸的碳碳双键各占据一个不饱和度, B 只能是四个碳的饱和一元醇, A 应为一元醛,在丙烯形成 A 的过程中,丙烯的双键由于加成而被破坏,因而 A 为组合的一元醛。可能有两种形式  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$  (1), 或  $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CHO}$  (2), 又由于一氯取代位置有 3 种,可知其必为 (1) 式结构。

则 A:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ ; M:  $\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$ ; 同分异构  $\text{CH}_3\text{CHCHO}$  ;  $N + B \rightarrow D$ :



$X$  是加成反应,  $Y$  是加聚反应。

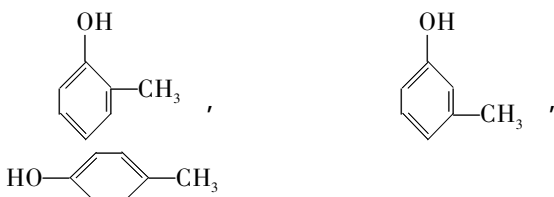
题型四、据不饱和度书写有机物的同分异构体

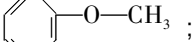


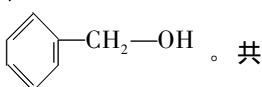
试写出与该有机物互为同分异构体的属于芳香族化合物的同分异构体的结构简式。

分析 该有机物化学式为  $C_7H_8O$ , 其不饱和度  $7 + 1 - 8 \div 2 = 4$ 。芳香族化合物中必有苯环, 从  $C_7H_8O$  的组成看只能有一个苯环, 因为一个苯环就有 4 个不饱和度, 所以取代基中 C、H、O 都以单键相连。

若为酚, 则有三种:



若为醚, 则只一种: 

若为醇, 则只一种: 。共

有 5 种。

答案: 见分析。

题型五、利用不饱和度确定有机物的结构式和分子式

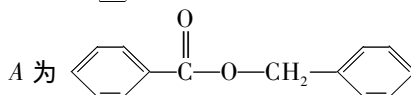
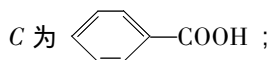
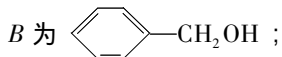
例5  $A$  是一种酯, 分子式是  $C_{14}H_{12}O_2$ ,  $A$  可以由醇  $B$  跟羧酸  $C$  制得, 氧化  $B$  可得  $C$ 。

(1) 写出  $A$ 、 $B$ 、 $C$  的结构简式。

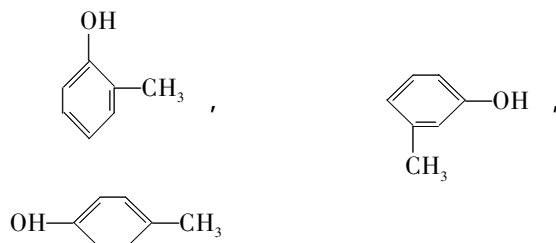
(2) 写出  $B$  的两种同分异构体的结构简式, 它们都可以跟  $NaOH$  反应。

分析  $A$  是一种酯, 其不饱和度  $= 14 + 1 - 12/2 = 9$ , 醇  $B$  与羧酸  $C$  是合成  $A$  的原料, 且  $B$  可以氧化得  $C$ , 可知  $B$ 、 $C$  都是含 7 个碳原子的化合物, 由于  $A$  的不饱和度大于 8, 而  $A$  中碳氧双键占一个饱和度, 还有 8 个不饱和度, 结合碳原子数, 可判断  $A$  中应含有两个苯环结构。

(1) 则只能



(2) 由于  $B$  的同分异构体能和  $NaOH$  溶液反应, 所以羟基必和苯环相连形成酚类物质, 从而甲基则与苯酚成邻、对、间三种构型, 即:




题型六、据不饱和度判断官能团可能的个数

例6 (2005 年全国 · II 29) 某有机化合物  $A$  的相对分子质量(分子量) 大于 110, 小于 150。经分析得知, 其中碳和氢的质量分数之和为 52.24%, 其余为氧。请回答:

(1) 该化合物分子中含有几个氧原子, 为什么?

(2) 该化合物的相对分子质量(分子量) 是 \_\_\_\_\_。

(3) 该化合物的化学式(分子式) 是 \_\_\_\_\_。

(4) 该化合物分子中最多含 \_\_\_\_\_ 个  官能团

分析 氧在分子中的质量分数为  $1 - 52.24\% = 47.76\%$ ; 又因为  $110 < A$  的相对分子质量  $< 150$ , 所以按 110 和 150 可以计算氧原子的个数在:  $110 \times 47.76\% \div 16$  到  $150 \times 47.76\% \div 16$  之间, 得 4。然后, 用 4 个氧原子计算得有机物的分子量  $4 \times 16 \div 47.76\% = 134$ 。(3)  $134 - 64 = 70$  此为剩余 C、H 总的分子量, 用商余法, 即  $70 \div 14 = 5$  得碳原子数为 5, 氢原子数为 10, 故此, 其分子式为  $C_5H_{10}O_4$ 。(4) 用不饱和度可迅速推断: 不饱和度  $= 5 + 1 - 10 \div 2 = 1$ , 因此, 最多一个羰基官能团。

答案: (1) 4 个氧原子 (2) 134

(3)  $C_5H_{10}O_4$  (4) 1

(收稿日期: 2016-02-15)