

高中有机化学中的几个问题释疑

重庆市黔江区新华中学校 409000 秦绍军

在中学有机化学教学过程中,经常会遇到学生提出一些“挑战性”的问题,需精心思考或查阅有关资料后才能给出合理的解答。以下就是笔者在教学中整理出的几个问题,供同行参考。

1. 二甲苯的三种同分异构体的熔点和沸点为什么会不一致呢?

熔化,是固体变成液体,所以要看晶格能。对称性越好,分子排列越紧密,晶格能越高,所以对二甲苯(13.3℃) > 邻二甲苯(-25.5℃) > 间二甲苯(-47.4℃)。同理,沸腾是液体变成气体,要看液相的分子间力大小,极性大的分子间作用强,所以沸点邻二甲苯(144.4℃) > 间二甲苯(139.1℃) > 对二甲苯(138.4℃)。三者极性的绝对值都很小,所以差距也小,沸点都差不多。而对称性差别较大,所以熔点差别较大。

2. 保存在煤油中的金属钠表面黄色物质是什么?

煤油中含有环烷酸,化学式为 $C_nH_{2n-1}COOH$

▶ 虽然除去了乙烯,但是乙烷中又混入了 CO_2 ,因此还必须考虑用碱石灰或碱液来除去 CO_2 。正确的方法是:将混合气体通过盛有溴水的洗气瓶除去乙烯(乙烯与溴发生加成反应,而乙烷与溴不反应)。

2. 用蒸馏法除去乙醇中混有的乙酸

乙醇和乙酸的沸点虽然相差较大,但两者均易挥发,直接蒸馏达不到除杂的目的。正确的方法是:向混合物中先加入生石灰,使乙酸转化为乙酸钙(不挥发),再蒸馏分离。

3. 用浓硫酸加热除去混在乙酸乙酯中的乙酸和乙醇

虽然乙酸和乙醇在浓硫酸加热的条件下可以发生反应生成乙酸乙酯,但是酯化反应是可逆反应,用浓硫酸加热的方法达不到除杂目的。正确的方法是:在原混合物中加入饱和的碳酸钠溶液(乙酸乙酯不溶于饱和的碳酸钠溶液,而乙醇、乙酸易溶于此溶液),再用分液漏斗分离即可。

(其相对分子质量范围为 180 ~ 350),深棕色油状液体,精制后为淡黄色或橙色液体,有特殊气味。由于制取煤油的原油性质及馏分不同,所得环烷酸的性质也有差异,一般而言环烷酸几乎不溶于水,密度比水小,而溶于石油醚、乙醇、苯和烃类等。环烷酸是一种很弱的酸,对某些金属有腐蚀作用,与金属作用生成盐。所以金属钠表面的土黄色物质应是 $C_nH_{2n-1}COONa$ 。

3. 低级醛在水中的溶解度为什么那么大?

根据相似相溶原理,只有组成和结构相似的物质才能相互溶解,而且相似程度越大溶解度越大。醇和羧酸中都有 $-OH$,所以易溶于水。但低级醛为什么也易溶于水呢?这是因为醛类的 $C=O$ 上的氧原子可以与水分子中的氢原子形成氢键,从而使溶解度增大。

4. 氧炔焰的温度为什么比较高?

“乙炔燃烧放出大量的热,如在氧气中燃烧,产生氧炔焰的温度高达 $3000^\circ C$ 以上。因此,可用

例 4 为了提纯下列物质(括号内为杂质),有关除杂试剂和分离方法的选择均正确的是()。

编号	被提纯的物质	除杂试剂	分离方法
A	己烷(己烯)	溴水	分液
B	淀粉溶液(NaCl)	水	过滤
C	乙酸丁酯(乙酸)	饱和碳酸钠溶液	分液
D	甲烷(乙烯)	$KMnO_4$ 酸性溶液	洗气

解析 A 中向试样中加入溴水,己烯与 Br_2 反应的产物与己烷仍互溶,用分液法不能将己烷提纯; B 中除去淀粉中的 NaCl 可用渗析的方法; C 中乙酸和 Na_2CO_3 反应生成 CH_3COONa 和乙酸丁酯分层,采取分液的方法进行分离; D 中用 $KMnO_4$ 酸性溶液除去甲烷中的乙烯,又引入杂质 CO_2 气体。

答案: C

(收稿日期: 2013-10-30)

氧炔焰来焊接或切割金属。”这一说法一直使大家认为氧炔焰温度高的原因仅仅只是乙炔燃烧放出的热量大,可有关的高中化学资料中却说“等物质的量的甲烷、乙烯、乙炔完全燃烧时放出热量最多的是乙烯,但火焰温度最高的却是乙炔,氧炔焰的温度高达 3000℃ 以上。”其原因不能单纯从三者的燃烧热数值来分析,还应该从这三种物质跟氧气反应时的化学反应速率来分析,乙炔与氧气反应的化学反应速率大,也就是说乙炔与氧气反应要比乙烯、乙烷与氧气反应剧烈的多,所以乙炔在单位时间内放出的热量最多,所以其火焰温度最高。

5. NH_4CNO 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 是否属于同分异构?

化合物具有相同的分子式,但具有不同结构的现象,叫做同分异构现象。具有同分异构现象的化合物互称为同分异构体。显然,同分异构体是对通常以分子形式存在的化合物,具有相同的分子式,但结构不同的分子而言的。而我们知道, NH_4CNO 是离子化合物,通常以离子晶体的形式存在,并非以分子的形式存在,不存在单个的分子。而化学式 NH_4CNO 只是表示晶体中的离子个数比,而不是表示分子组成的分子式。所以 NH_4CNO 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 不属于同分异构体。

6. 置换反应与取代反应的区别?

在有机反应类型学习中,这个问题经常被模糊处理。学生也会问“乙醇和金属钠反应是置换反应还是取代反应?”在不同的参考书中会给出不同的解答,有人认为答取代反应和置换反应都对。我们可以从两者定义上区别,取代反应是分子反应而置换反应是离子间反应,确切地讲是离子和原子间的反应;取代反应生成产物都是化合物,而置换反应则一个是单质另一个为化合物;取代反应是负价元素取代正价元素,置换反应是正价元素置换正价元素,负价元素置换负价元素。

7. 甲苯可以被高锰酸钾氧化,制 TNT 时为什么不会被硝酸氧化?

甲苯易被高锰酸钾氧化,硝酸在有机反应中一般是取代反应即硝化。事实上,查资料后发现甲苯在硝化反应时因为有浓硫酸的存在,使硝酸变成硝基正离子(NO_2^+),带一个单位的正电荷,

不会和电子云密度小的甲基反应,只和电子云密度高的苯环发生亲电取代。所以一般情况下甲基不被硝酸氧化。

8. 果糖为什么可以发生银镜反应? 如何鉴别葡萄糖和果糖?

在讲糖的还原性时,认为果糖也是还原糖,可以反生银镜反应。因为无论是银镜反应还是和新制的氢氧化铜反应,都是在碱性环境中。果糖发生酮式-烯醇式的互变异构,酮基不断变成醛基。所以两者的鉴别可以用溴水,溴水能氧化醛糖但不能氧化酮糖。有些地方也采用氢氧化钙试剂,果糖能生成果糖化钙沉淀,葡萄糖则不能产生沉淀;或者用间苯二酚-盐酸试剂加入试样中,沸水浴加热 1min~2min(加热时间不能超过 20min,盐酸和试样的浓度不超过 12%)。若有鲜红色沉淀则为酮糖,否则就不是酮糖。

9. 2,3-二氯丁烷消去是生成 2-丁炔还是 1,3-丁二烯?

2,3-二氯丁烷在通常情况下消去是不会得到 2-丁炔的,只有在极度苛刻的条件下才可以。得到 2-丁炔是分两步进行的,第二步极为苛刻(第一步比较简单),这是因为第一步的产物是 2-氯-2-丁烯,氯原子与双键共轭,所以很难消去(烯丙型)。

2,3-丁二醇是不可能通过消去变成 2-丁炔。理由同上,消去是分两步进行的,如果第一步得到 2-羟基-2-丁烯,就是一个烯醇式结构,直接重排变成丁酮。所以是不可能变成 2-丁炔。

10. 为什么酒越陈越香? 一般普通的酒,为什么埋藏了几年就变为美酒呢?

白酒的主要成分是乙醇,把酒埋在地下,保存好,放置几年后,乙醇就和白酒中较少的成分乙酸发生化学反应,生成的 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (乙酸乙酯)具有果香味。上述反应虽为可逆反应,反应速度较慢,但时间越长,也就有越多的乙酸乙酯生成,因此酒越陈越香。

11. 醚和醇都是含氧化合物,为什么低级醚类比相同碳原子醇的沸点低得多?

这是因为醚分子中没有羟基,不存在由于氢键的生成而发生的缔合现象。

(收稿日期:2013-11-20)