

## 【选必三 有机】【一化辞典】烃的衍生物-醇（重要）

### 醇的分类

1. 根据醇分子中所含**羟基的数目**：一元醇、二元醇、多元醇
2. 根据羟基所连**烃基种类**：

### 生活中常见的醇

1. **甲醇** ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )：无色、具有挥发性的液体，易溶于水，沸点为  $65^\circ\text{C}$ 。甲醇有毒，误服会损伤视神经，甚至致人死亡。甲醇广泛应用于化工生产，也可作为车用燃料。
2. **乙二醇**、**丙三醇**都是无色、粘稠、有甜味的液体，都易溶于水和乙醇，是重要的化工原料。
  - (1) 乙二醇是汽车发动机防冻液的主要化学成分，也是合成涤纶等高分子化合物的主要原料。
  - (2) 丙三醇具有很强的吸水能力，可用于制造日用化妆品。

### 醇的物理性质

#### 1. 沸点

- (1) 饱和一元醇的熔沸点随分子中碳原子数的递增而逐渐**增大**。
- (2) 相对分子质量相近的醇和烷烃相比，醇的沸点远远**高于**烷烃的沸点。

（氢键的影响）

- (3) 碳原子数相同时，**羟基个数越多，醇的沸点越高**。

（例题）①丙醇 ②丙二醇 ③丙烷 ④乙醇 ⑤丙三醇等物质的沸点排列顺序：

- A. ⑤②①③④      B. ⑤④③②①  
C. ⑤②①④③      D. ②①⑤④③

#### 2. 溶解性：

醇在水中的溶解度一般**随分子中碳原子数的增加而降低**。**羟基越多，溶解度越大**。

（甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇、丙三醇等低级醇可与水以任意比例混溶。）

3. 密度：醇的密度比水的密度小。

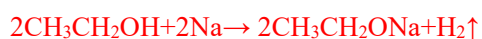
## 醇的化学性质

醇的化学性质主要由**羟基**官能团所决定。在醇分子中，由于氧原子吸引电子的能力比氢原子和碳原子的强，使 O—H 和 C—O 的电子都向氧原子偏移。因此，醇在发生反应时，O—H 容易断裂，使羟基中的氢原子被取代，同样，C—O 也易断裂，使羟基被取代或脱去，从而发生取代反应或消去反应。



## 醇的化学性质-与活泼金属单质的置换反应

1. 乙醇与金属钠的反应：



2. 钠沉于无水乙醇的底部，表面有气泡产生，慢慢消失；放出的气体可在空气中安静地燃烧，火焰呈淡蓝色；烧杯壁上有水珠生成；澄清石灰水未变浑浊。

3. **乙醇羟基的 H 原子活泼性较水的弱**（醇分子中的烷基具有推电子作用）

4. 其它活泼金属如钾、钙等也可与乙醇反应产生 H<sub>2</sub>。

5. 产物乙醇钠在水中强烈水解： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{NaOH}$

## 醇的化学性质-取代反应

1. **醇与浓的氢卤酸（HCl、HBr、HI）发生反应**时，分子的碳氧键发生断裂，羟基被卤素原子取代，生成相应的卤代烃和水。

2. **酯化反应**（酸脱羟基醇脱氢）

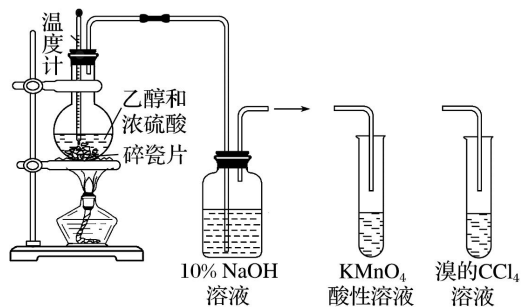
3. **醇分子间脱水成醚**：如果把乙醇与浓硫酸的混合物的温度控制在 **140℃**左右，每两个乙醇分子间会脱去一个水分子而生成乙醚。

乙醚是一种无色、易挥发的液体，有特殊气味，有麻醉作用，易溶于有机溶剂。像乙醚这样由**两个烃基通过一个氧原子连接起来的化合物叫做醚**，**醚的结构可用 R—O—R'来表示**，R 和 R'都是烃基，可以相同，也可不同。醚类物质在化工生产中被广泛用作溶剂，有的醚可被用作麻醉剂。

## 醇的化学性质-消去反应

1. 将**浓硫酸与乙醇按体积比 3:1 混合**，即将 15 mL 浓硫酸缓缓加入到盛有 5 mL 95%乙醇的烧杯中混合均匀，冷却后再倒入长颈圆底烧瓶中，并**加入碎瓷片防止暴沸**

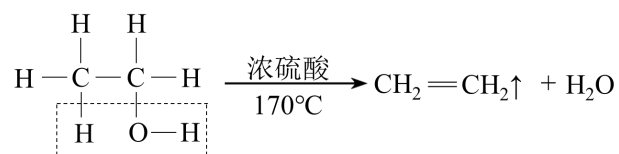
2. 加热混合溶液，**迅速升温到 170 °C**，将生成的气体先通入 NaOH 溶液除去杂质，再分别通入 KMnO<sub>4</sub> 酸性溶液和溴的四氯化碳溶液中，观察现象。



实验现象：

产生了气体，该气体使酸性高锰酸钾溶液褪色，使溴的四氯化碳溶液褪色，烧瓶内有黑色固体生成。

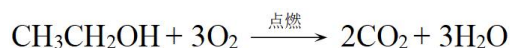
乙醇在浓硫酸的作用下，加热到 170 °C 时生成乙烯：



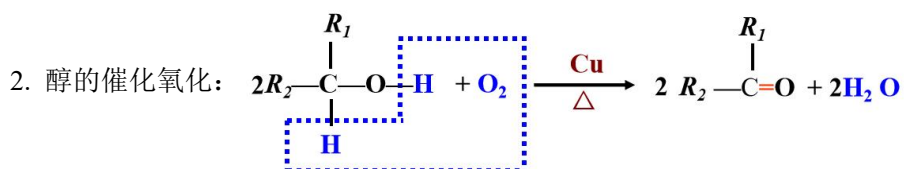
醇类能发生消去反应的条件：**邻位 C 原子上有 H**

### 醇的化学性质-氧化反应

1. 乙醇的燃烧：火焰呈淡蓝色，放出大量的热



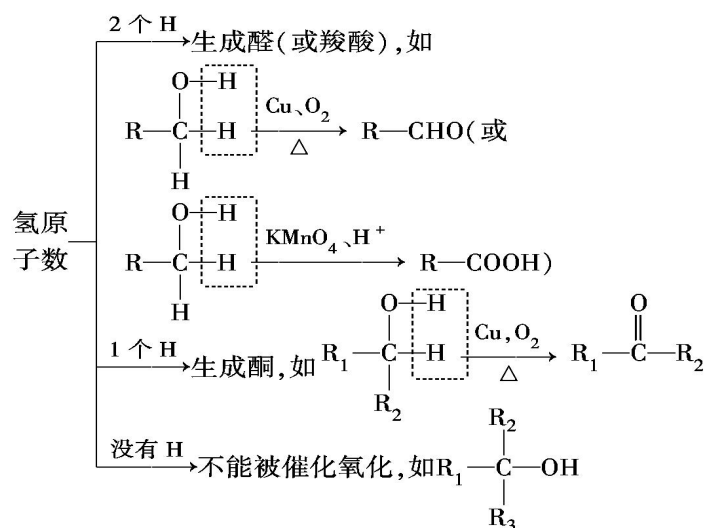
2. 乙醇的催化氧化：



**条件：**与-OH 相连的碳必须有 H，才能发生催化氧化反应

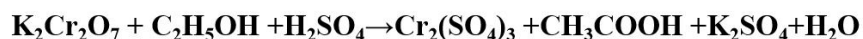
**氧化反应：**有机物分子中失去氢原子或加入氧原子的反应（去 H 加 O）

**还原反应：**有机物分子中加入氢原子或失去氧原子的反应（加 H 去 O）



### 3. 醇与酸性重铬酸钾:

乙醇能被酸性重铬酸钾溶液氧化, 其氧化过程可分为两个阶段:



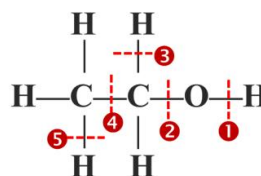
(橙红色)

(绿色)

交警利用乙醇能使橙色的酸性重铬酸钾变绿, 检查司机是否酒后驾车

### 乙醇的反应与断键位置总结

反应类型		反应物	反应条件	断键位置
置换反应		乙醇、活泼金属	—	①
取代反应	卤代	乙醇、浓HX	$\Delta$	②
	分子间脱水	乙醇	浓硫酸, 140 °C	①②
	酯化	乙醇、羧酸	浓硫酸, $\Delta$	①
消去反应		乙醇	浓硫酸, 170 °C	②⑤
氧化反应	催化氧化	乙醇、O <sub>2</sub>	Cu或Ag, $\Delta$	①③
	燃烧	乙醇、O <sub>2</sub>	点燃	全部



### 醇的同分异构

饱和一元醇的通式为  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ , 分子式满足  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$  的有机物, 可能是醇, 也可能是醚, 在醇/醚里再分别考虑碳链异构、官能团位置异构。