

第2课时 有机化合物中的共价键和有机化合物的同分异构现象

[核心素养发展目标] 1.了解有机化合物中共价键的类型，理解键的极性与有机反应的关系。
2.理解有机化合物的同分异构现象，学会同分异构体的书写方法，能判断有机物的同分异构体。

一、有机化合物中的共价键

1. 有机化合物中共价键的类型

(1)根据原子轨道的重叠方式可分为 σ 键和 π 键

	σ 键	π 键
原子轨道重叠方式	沿键轴方向以“头碰头”形式重叠	以“肩并肩”形式重叠
可否绕键轴旋转	能，化学键不会断裂	否

(2)根据成键原子形成共用电子对的数目可分为单键、双键、三键，它们与 σ 键和 π 键的关系：

有机化合物的共价键 $\left\{ \begin{array}{l} \text{单键只含 } \sigma \text{ 键} \\ \text{双键中含有一个 } \sigma \text{ 键和一个 } \pi \text{ 键} \\ \text{三键中含有一个 } \sigma \text{ 键和两个 } \pi \text{ 键} \end{array} \right.$

2. 共价键与有机反应的关系

(1) π 键与有机反应

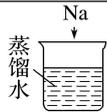
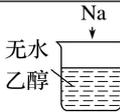
π 键的轨道重叠程度比 σ 键的小，比较容易断裂， π 键更活泼，有机物中若含有 π 键，能发生加成反应。

(2)共价键的极性与有机反应

由于不同的成键原子间电负性的差异，共用电子对会发生偏移。偏移的程度越大，共价键极性越强，越容易断裂。因此有机化合物的官能团及其邻近的化学键往往是发生化学反应的活性部位。

实例分析

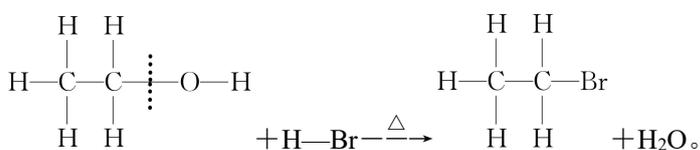
①乙醇、水分别与钠反应的比较

实验操作		
实验现象	金属钠浮在水面上，反应剧烈	金属钠沉在水底，反应平稳

化学方程式	$2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow$	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ 2\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} + 2\text{Na} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ 2\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{ONa} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} + \text{H}_2 \uparrow $
实验结论	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OH}$ 中氢氧键的极性比 $\text{H}-\text{OH}$ 中氢氧键的极性弱，基团之间的相互影响使官能团中化学键的极性发生变化，从而影响官能团和物质的性质	

②乙醇与氢溴酸的反应

由于羟基中氧原子的电负性较大，乙醇分子中的碳氧键极性也较强，也可断裂，如乙醇与氢溴酸的反应：



3. 有机反应的特点

共价键的断裂需要吸收能量，而且有机化合物分子中共价键断裂的位置存在多种可能。相对于无机反应，有机反应一般反应速率较小，副反应较多，产物比较复杂。

【正误判断】

- (1) σ 键比 π 键牢固，所以不会断裂()
 (2) 甲烷分子中只有 $\text{C}-\text{H}$ σ 键，只能发生取代反应()
 (3) 乙烯分子中含有 π 键，所以化学性质比甲烷活泼()
 (4) 乙酸与钠反应比水与钠反应更剧烈，是因为乙酸分子中氢氧键的极性更强()

答案 (1)× (2)× (3)√ (4)√

【深度思考】

1. 某有机物分子的结构简式为 $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ ，该分子中有 8 个 σ 键，2 个 π 键，有(填“有”或“没有”)非极性键。根据共价键的类型和极性可推测该物质可发生加成反应和取代

反应，与钠反应的剧烈程度比水与钠反应的剧烈程度大。原因是 $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ 中 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ 中的氢氧键受酮羰基影响，极性更强，更易断裂。

2. (1) 在 $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{光}} \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$ 反应中， CH_4 断裂的化学键是 $\text{C}-\text{H}$ ，具有极性，可断裂，所以能够发生取代反应。

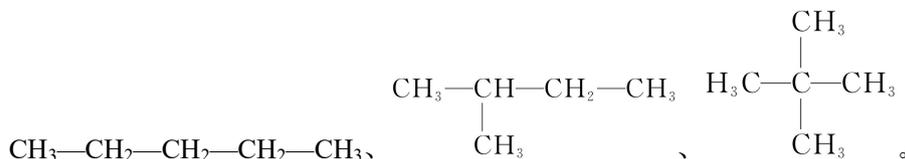
(2) 在 $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$ 反应中， $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 分子中含有 5 个 σ 键，1 个 π 键， π 键更易断裂，所以乙烯与 Br_2 发生的是加成反应。

二、有机化合物的同分异构现象

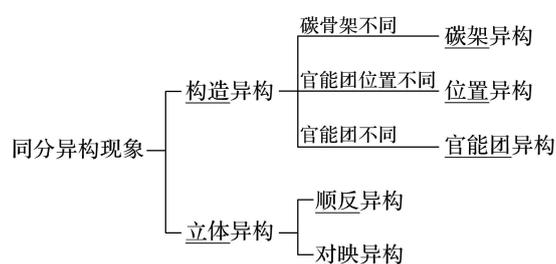
1. 同分异构现象和同分异构体

化合物具有相同的分子式，但具有不同结构的现象叫同分异构现象。

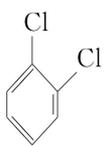
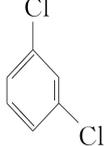
具有同分异构现象的化合物互为同分异构体，如 C_5H_{12} 的三种同分异构体：



2. 同分异构体的类型



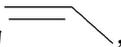
3. 构造异构现象

异构类别	实例
碳架异构	C_4H_{10} : $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ <u>正丁烷</u> $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <u>异丁烷</u>
位置异构	C_4H_8 : $\overset{1}{\text{CH}_2}=\overset{2}{\text{CH}}-\overset{3}{\text{CH}_2}-\overset{4}{\text{CH}_3}$ <u>1-丁烯</u> $\overset{1}{\text{CH}_3}-\overset{2}{\text{CH}}=\overset{3}{\text{CH}}-\overset{4}{\text{CH}_3}$ <u>2-丁烯</u>
	$C_6H_4Cl_2$: <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p><u>邻二氯苯</u></p> </div> <div style="text-align: center;">  <p><u>间二氯苯</u></p> </div> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">  <p><u>对二氯苯</u></p> </div>

官能团异构	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \qquad \qquad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \qquad \qquad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \quad \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \qquad \qquad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \qquad \qquad \text{H} \quad \text{H} \\ \text{乙醇} \qquad \qquad \qquad \text{二甲醚} \end{array} $
-------	--

4. 键线式

在表示有机化合物的组成和结构时，将碳、氢元素符号省略，只表示分子中键的连接情况和官能团，每个拐点或终点均表示有一个碳原子，这样得到的式子称为键线式。例如：丙烯可

表示为 ，乙醇可表示为  OH。

【正误判断】

- (1) 相对分子质量相同的化合物互为同分异构体()
- (2) 化学式相同，各元素质量分数也相同的物质是同种物质()
- (3) 同素异形体、同分异构体之间的转化是物理变化()
- (4) 同系物之间可以互为同分异构体()
- (5) 淀粉与纤维素是化学式为 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ 的同分异构体()

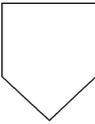
答案 (1)× (2)× (3)× (4)× (5)×

【深度思考】

已知下列有机化合物：

- ① $\text{CH}_2-\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 和 $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
- ② $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 和 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
- ③ $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ 和 $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$

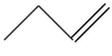
- ④ $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ 和 $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ | \\ \text{H} \end{array}$

- ⑤ $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 和 

- ⑥ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 和 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$

- (1) 其中属于同分异构体的是_____ (填序号，下同)。
- (2) 其中属于碳架异构的是_____。
- (3) 其中属于位置异构的是_____。
- (4) 其中属于官能团异构的是_____。
- (5) 其中属于同一种物质的是_____。

(6)②中 1-丁烯的键线式为_____。

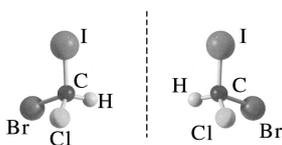
答案 (1)①②③⑤⑥ (2)① (3)② (4)③⑤⑥ (5)④ (6)

解析 解答此题的方法是先写出各物质的分子式,若分子式相同,再判断分子中含有的官能团是否相同,进一步再确定官能团的位置,最终对两种物质的关系做出判断。

■ 知识拓展 ■

对映异构

氯溴碘代甲烷,有两种异构体,互为镜像却不能重合,这种现象称为对映异构。一般来说,若碳原子连接四个不同的原子或原子团则称为手性碳原子,含有手性碳原子的化合物存在对映异构。



随堂演练 知识落实

1. (2020·泰安高二期中)在乙烯分子中有 5 个 σ 键、一个 π 键,它们分别是()

- A. sp^2 杂化轨道形成 σ 键、未杂化的 2p 轨道形成的 π 键
- B. sp^2 杂化轨道形成的 π 键、未杂化的 2p 轨道形成的 σ 键
- C. C—H 之间是 sp^2 杂化轨道形成的 σ 键, C—C 之间是未参与杂化的 2p 轨道形成的 π 键
- D. C—C 之间是 sp^2 杂化轨道形成的 σ 键, C—H 之间是未参与杂化的 2p 轨道形成的 π 键

答案 A

解析 C—H、C—C 之间的杂化轨道形成 σ 键, C—C 之间未参与杂化的轨道形成 π 键。

2. 下列叙述错误的是()

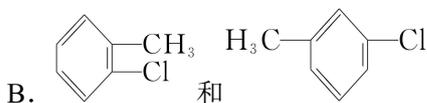
- A. 只有成键两原子相同才有可能形成非极性键
- B. 极性键中吸引电子能力强的原子带部分正电荷
- C. 键的极性除了受成键原子吸引电子能力强弱的影响,还受邻近原子团的影响
- D. 不同元素原子的核内质子数不同,原子核对外层电子吸引作用的强弱程度不同

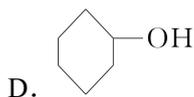
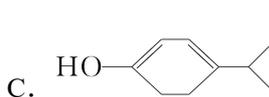
答案 B

解析 吸引电子能力强的原子带部分负电荷。

3. 下列各组物质属于同分异构体且为位置异构的是()

A. CH_3CH_2OH 和 CH_3CHO





答案 C

解析 A中C—O的极性较弱,不易断裂;B中碳碳双键中含有一个 π 键,可以发生加成反应,不能与钠反应;C中H—O的极性较强,可以和钠反应,同时含有碳碳双键,可以发生加成反应;D中无 π 键,不能发生加成反应。

题组二 共价键的极性

3. 下列说法不正确的是()

- A. 乙醇与Na反应比水与Na反应缓慢的原因为乙醇中H—O的极性弱
- B. 乙醇的酯化反应断裂的化学键是C—O σ 键
- C. 乙醇与HBr反应断裂的化学键是乙醇中的C—O
- D. 有机反应一般反应速率较小,产物较复杂

答案 B

解析 乙醇的酯化反应断裂的化学键是O—H σ 键。

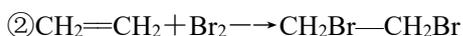
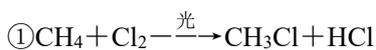
4. (2020·北京石景山高二期末)下列关于有机化合物的说法错误的是()

- A. 有机化合物的分子结构取决于原子间的连接顺序、成键方式和空间排布
- B. 在同一有机化合物分子中基团之间存在相互影响
- C. 有机化合物分子中基团之间的相互影响不会导致键的极性发生改变
- D. 碳原子的成键特点使有机化合物具有与无机物不同的性质

答案 C

解析 有机化合物分子中基团之间的相互影响会导致键的极性改变。

5. 已知下列反应:



有极性键断裂的反应是()

- A. ①②
- B. ①③
- C. ②③
- D. ①②③

答案 B

解析 ①断开C—H极性键;②断开C—C非极性键;③断开C \equiv C非极性键和H—Cl极性键。

题组三 有机化合物的同分异构现象

6. 下列分子式表示的物质一定是纯净物的是()

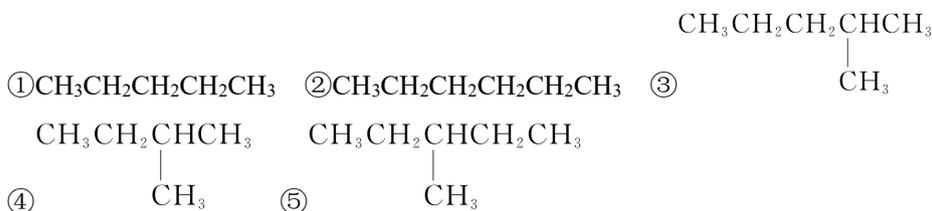
- A. $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$
- B. C_4H_{10}



答案 C

解析 分子式如果只有一种结构，没有同分异构体，它表示的就是纯净物。四个选项中只有 CH_2Cl_2 没有同分异构体。

7. 下列有机化合物中属于同分异构体的正确组合是()



A. ①和③

B. ②③⑤

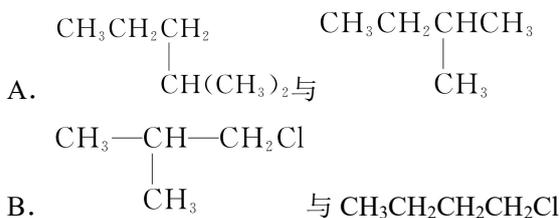
C. ①和②

D. ③和④

答案 B

解析 根据同分异构体的特点：分子式相同、结构不同，首先找出具有相同碳原子数的有机物；①④都有 5 个碳原子，②③⑤都有 6 个碳原子，然后再看其结构，都是烷烃，且结构不同，所以①④互为同分异构体，②③⑤互为同分异构体。

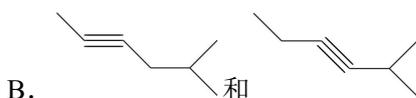
8. 下列物质中，互为同分异构体的是()

C. CH_4 与 CH_3CH_3 D. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$

答案 B

解析 A 项， $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ 与 $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 的分子式不同，不互为同分异构体；C 项， CH_4 与 CH_3CH_3 的分子式不同，不互为同分异构体；D 项， $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ 具有相同的分子式且结构相同，属于同种物质。

9. 下列各组物质中，互为同分异构体且属于位置异构的是()

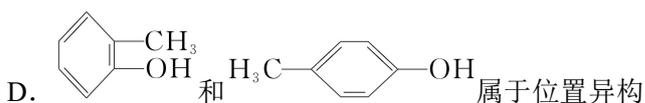
A. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ C. CH_3COOH 和 HCOOCH_3 D. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ 和 CH_3COCH_3

答案 B

解析 A 中 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 分子式不同, 不互为同分异构体; B 中两种物质官能团的位置不同, 属于位置异构; C 中物质与 D 中物质分子式相同, 官能团类别不同, 属于官能团异构。

10. 下列关于同分异构体异构方式的说法不正确的是()

- A. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 属于碳架异构
B. $\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{CCH}_3$ 和 $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ 属于官能团异构
C. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 属于官能团异构



答案 C

解析 A 中 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 碳的骨架不同, 前者没有支链, 后者有支链, 属于碳架异构; B 中两物质官能团类别不同, 属于官能团异构; C 中 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 的官能团相同, 属于碳架异构、位置异构; D 中甲基与 $-\text{OH}$ 在苯环上的位置不同, 属于位置异构。

综合强化练

11. 下列关于有机化合物中化学键的说法不正确的是()

- A. 烷烃中的化学键均为 σ 键
B. CH_3NH_2 中 $\text{C}-\text{H}$ 的极性比 $\text{N}-\text{H}$ 的极性弱
C. 乙烯分子中含有极性键和非极性键
D. 1 个丙炔分子中含有 5 个 σ 键和 3 个 π 键

答案 D

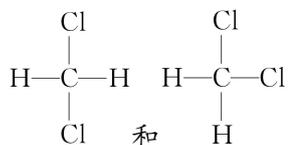
解析 $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ 中有 6 个 σ 键和 2 个 π 键。

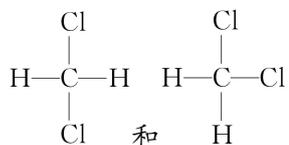
12. 能够证明甲烷的空间结构是四面体的事实是()

- A. 甲烷的四个键键能相同
B. 甲烷的四个键键长相等
C. 甲烷的所有 $\text{C}-\text{H}$ 的键角相等
D. 二氯甲烷没有同分异构体

答案 D

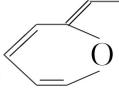
解析 若甲烷分子是正方形平面结构, 甲烷分子中四个键的键能、键长及键角也都相等, 但

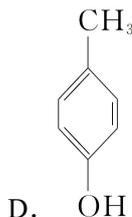
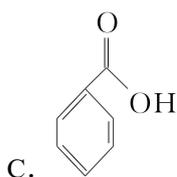
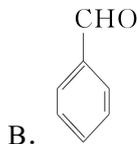
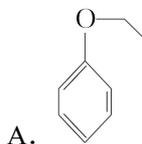


二氯甲烷有两种结构:  , 故只有二氯甲烷没有同分异构体, 才能证明

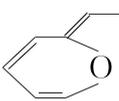
甲烷的空间结构是四面体。

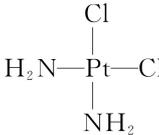
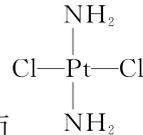
13. 对复杂的有机化合物的结构可以用“键线式”简化表示。如有机化合物 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$

可以简写为  CHO 。则与键线式为  的物质互为同分异构体的是()



答案 D

解析  的分子式为 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ ，A项物质分子式为 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ ，B项物质分子式为 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$ ，C项物质分子式为 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ ，D项物质分子式为 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ 。

14. 医学上在对抗癌物质的研究中发现  具有抗癌作用，而  没有抗癌作用。下列叙述正确的是()

- A. 二者互为同分异构体，都是以 Pt 原子为中心的四面体结构
 B. 二者互为同分异构体，都是以 Pt 原子为中心的平面结构
 C. 二者为同一物质，都是以 Pt 原子为中心的四面体结构
 D. 二者为同一物质，都是以 Pt 原子为中心的平面结构

答案 B

15. (2020·湖北四校高二期中)光气(COCl_2)，又称碳酰氯，常温下为无色气体，剧毒。化学性质不稳定，反应活性较高，常用作合成农药、药物、染料及其他化工产品的中间体。氯仿(CHCl_3)被氧化可产生光气： $2\text{CHCl}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + 2\text{COCl}_2$ 。下列说法正确的是()

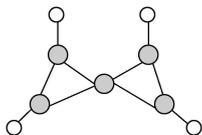
- A. CHCl_3 的空间结构为正四面体
 B. COCl_2 为平面形分子，中心 C 原子采用 sp^2 杂化
 C. CHCl_3 和 COCl_2 分子中所有原子的最外层都满足 8 电子稳定结构
 D. CHCl_3 是手性分子，存在对映异构体

答案 B

解析 A项， CHCl_3 为四面体结构；C项，H原子最外层满足 2 电子稳定结构；D项， CHCl_3

不存在手性碳原子，故不存在对映异构。

16. 科学家在 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的低温下合成了一种烃 X，该分子的结构模型如图所示。



(1) X 的分子式为_____。

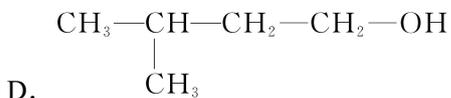
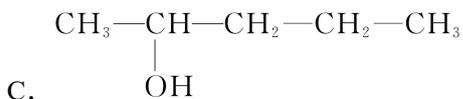
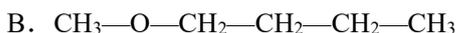
(2) 该 X 分子中每个碳原子均形成 4 个共价键，则 1 个 X 分子中含有_____个 σ 键，_____个 π 键。

(3) 1 mol X 在一定条件下可与_____ mol H_2 发生反应。

(4) 该分子碳原子的杂化类型为_____。

答案 (1) C_5H_4 (2) 10 2 (3) 2 (4) sp^2 、 sp^3

17. 同分异构现象在有机化学中普遍存在，中学阶段常见的同分异构体有三类：①官能团异构，②位置异构，③碳架异构。已知分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ 的有机化合物有多种同分异构体，下面给出其中四种：



根据上述信息完成下列问题：

(1) 根据所含官能团判断 A 属于_____类有机化合物，B、C、D 中，与 A 互为官能团异构的是_____ (填字母，下同)，与 A 互为碳架异构的是_____；与 A 互为位置异构的是_____。

(2) 写出另一种与 A 互为位置异构的有机化合物(除 B、C、D 以外)的结构简式：_____。

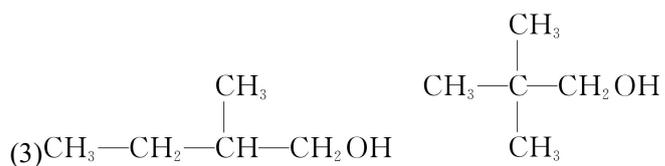
(3) 与 A 互为碳架异构的同分异构体共有 5 种，除 B、C、D 中的一种以外，其中两种结构简

式为
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH—CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$$
、
$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_2\text{—CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
，写出另外两种同分异构体的结构简式：

_____、_____。

答案 (1) 醇 B D C

(2)
$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—CH}_3 \end{array}$$



解析 (1)A 中含有醇羟基, 属于醇类; B 与 A 互为官能团异构, D 与 A 互为碳架异构, C 与 A 互为位置异构。



(3)与 A 互为碳架异构的同分异构体, 可以根据戊基的碳架异构来书写, 戊基有 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$, $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2-$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)-$, 所以另外两种同分异构体的结构简式为

