

第2版

有机化学习题与 考研练习题解

YOUJI HUAXUE XITI YU

KAOYAN LIANXITI JIE

©伍越寰 编

中国科学技术大学出版社

第②版

有机化学习题与 考研练习题解

YOUJI HUAXUE XITI YU
KAOYAN LIANXITI JIE

◎伍越寰 编

中国科学技术大学出版社

30.00元 份

内 容 简 介

《有机化学习题与考研练习题解》是中国科学院指定考研参考书《有机化学》的配套习题集,作者根据教材每章的重点、难点,新增加了带*号的较难习题以及学生考研需要掌握的练习题。重点突出其基础性与应用性的结合,进一步提高学生解题的灵活性和综合分析问题的能力。

本书可供综合性大学化学系及其他院校有关专业的师生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学习题与考研练习题解/伍越寰编. —2版. —合肥:中国科学技术大学出版社,2008.9

ISBN 978-7-312-02380-4

I. 有… II. 伍 III. 有机化学—研究生—入学考试—习题 IV. O62-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 123255 号

出版发行 中国科学技术大学出版社

地址 安徽省合肥市金寨路 96 号,邮编:230026

网址 <http://press.ustc.edu.cn>

电话 编辑部 0551-3606196 发行部 0551-3602909

印 刷 合肥学苑印务有限公司印刷

经 销 全国新华书店

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 18.5

字 数 486 千

版 次 2003 年 4 月第 1 版 2008 年 9 月第 3 版

印 次 2008 年 9 月第 3 次印刷

印 数 13001~16000 册

定 价 30.00 元

前 言

为了配合修订版的《有机化学》教学与学生考研的需要,特编写《有机化学习题与考研练习题解》一书供相关化学学院、系学生学习时参考,也可供教师参考。为了进一步提高学生灵活运用与综合分析问题的能力,扩大知识面,本书在各章习题的后面都新增加一些标有*号的较难习题。考研练习题是采取按照有机化学考试经常采用的题型编排,其中的题目是选自我校及中国科学院以往考研试题和近年出版的相关考研资料。因此,对学生复习与报考研究生都是十分有意义的。由于有机化学许多问题的解答,特别是与鉴别和合成问题有关的答案往往不只一种,本书给出的仅是参考答案。

学习有机化学的一个重要方面是解题,对于学生来说尤其是这样。通过解题可以加深对所学知识的理解和应用。有机化学中的每一个问题就像是一个谜,一旦你知道了其答案,这对你想“通过”解题来说,往往是帮助不大的。因为一个问题的重要价值在于解题过程中使你得到智力训练,如果你已经知道这一问题的解答,显然,你就不可能得到这种训练。因此,使用本习题解答的最好方法是:核对你已经解决的问题,或者为了找到你在解题时已做出很大努力之后仍未解决的问题的解答。

本书在编写过程中得到尤田耙教授、王中夏教授的帮助,陈昆松同志担任了部分缮写工作,在此一并致以诚挚的感谢。

由于本人水平有限,习题解答缺点错误在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

2008年7月于中国科学技术大学

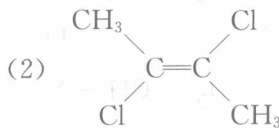
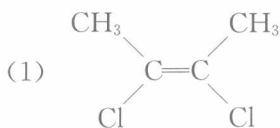
目 次

前 言	(I)
第一章 绪 论	(1)
解答一	(3)
第二章 烷 烃	(6)
解答二	(9)
第三章 烯 烃	(13)
解答三	(16)
第四章 二烯烃和炔烃	(22)
解答四	(25)
第五章 脂环烃	(32)
解答五	(33)
第六章 有机化合物的波谱分析	(38)
解答六	(44)
第七章 芳香烃	(51)
解答七	(56)
第八章 立体化学	(64)
解答八	(66)
第九章 卤代烃	(75)
解答九	(80)
第十章 醇、酚、醚	(88)
解答十	(95)
第十一章 醛、酮、醌	(109)
解答十一	(115)
第十二章 羧酸及其衍生物	(125)
解答十二	(131)
第十三章 取代羧酸	(142)
解答十三	(144)
第十四章 胺和其他含氮化合物	(153)
解答十四	(160)
第十五章 含硫、磷和硅有机化合物	(171)
解答十五	(173)
第十六章 杂环化合物、生物碱	(177)

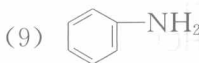
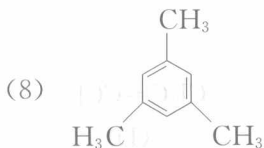
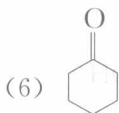
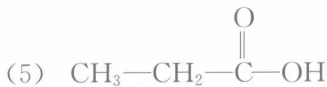
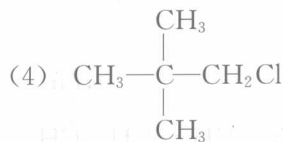
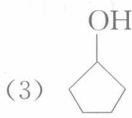
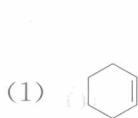
	解答十六·····	(182)
第十七章	周环反应·····	(191)
	解答十七·····	(194)
第十八章	有机合成·····	(199)
	解答十八·····	(200)
第十九章	碳水化合物·····	(207)
	解答十九·····	(209)
第二十章	氨基酸、多肽、蛋白质和核酸·····	(220)
	解答二十·····	(222)
第二十一章	类脂化合物·····	(232)
	解答二十一·····	(233)
第二十二章	萜类和甾族化合物·····	(236)
	解答二十二·····	(238)
有机化学考研练习题·····		(243)
	有机化学考研练习题解答·····	(261)

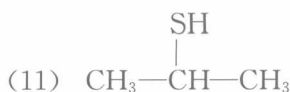
第一章 绪 论

1. 什么是有机物？它有哪些特性？
2. 什么叫 σ 键, π 键？
3. 画出下列分子按原子轨道交叠成键和形成的分子轨道图：
(1) HF (2) F_2
4. 计算 1 mol 乙醇脱水成乙烯的热变化, 是吸热反应还是放热反应？
5. 把下列共价键按照它们的极性排成次序：
(1) H—N, H—F, H—O, H—C
(2) C—Cl, C—F, C—O, C—N
6. 下列化合物有无偶极矩？如有, 用箭头指出负极方向：

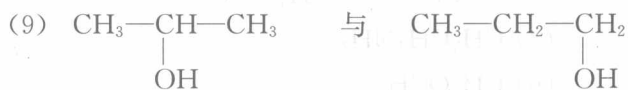
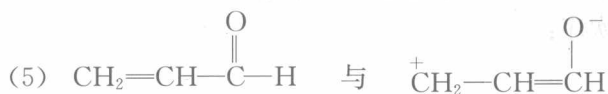


7. 某一有机物进行元素定量分析, 表明含有 92.1% 的碳, 7.9% 的氢, 又测得其分子量为 78。问它的分子式是什么？
8. 胰岛素含硫 3.4%, 分子量为 5734, 问每一分子中含有多少个硫原子？
9. 指出下列化合物所含的官能团的名字和所属类别：





10. 下列各对 Lewis 结构中,哪一对不能构成共振结构?



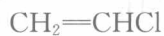
11. 排出下列各组共振结构对该共振杂化体的相对重要性的顺序:



* 12. 比较下列化合物偶极矩的大小:



(A)



(B)



(C)

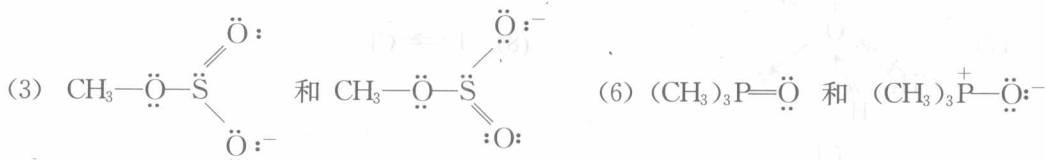
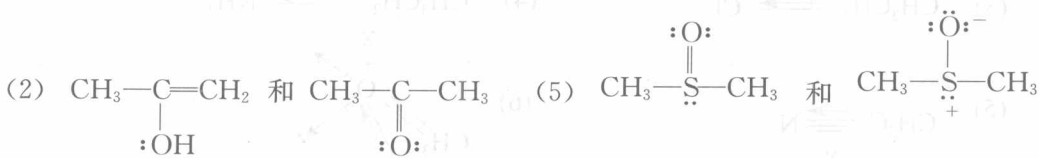
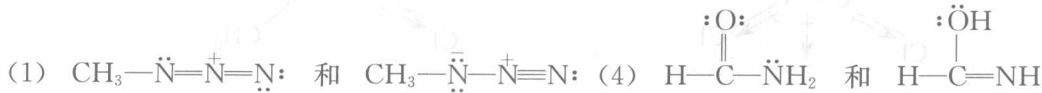


(D)

* 13. (1) 氟比氯有更大的电负性,但是 CH_3Cl 的偶极矩($\mu=1.87\text{D}$)却比 CH_3F ($\mu=1.81\text{D}$)大,请解释。

(2) 甲醛 $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ 的偶极矩($\mu=2.27\text{D}$)比 CH_3F ($\mu=1.81\text{D}$)更大,为什么?

* 14. 下列各组结构式,哪一组可以用共振符号($\leftrightarrow$)表示? 哪一组用平衡符号($\rightleftharpoons$)表示?



解 答 一

1. 有机化合物就是碳化合物。典型有机化合物的一般特性是:容易燃烧;熔点低,多数固体有机物的熔点在室温和 400°C 之间;有机化合物通常难溶于水,易溶于有机溶剂;有机化合物的反应速度比较慢,并且常有副反应发生,因而收率低。
2. 电子云分布对键轴呈圆柱形对称的轨道称 σ 轨道,由它生成的键称 σ 键。电子云分布有一个密度为零的通过键轴的平面(称为节面)作为对称面时的轨道,称为 π 轨道,由它生成的键称为 π 键。



4. 分解 1 mol 乙醇所需要的热能为:

$$\Delta H = (5 \times 413.8_{\text{C-H}}) + 346.9_{\text{C-C}} + 359.5_{\text{C-O}} + 464.0_{\text{O-H}} = 3239.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

生成 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 和 H_2O 所放出的热能为:

$$\Delta H = (4 \times 413.8_{\text{C-H}}) + 610.3_{\text{C=C}} + (2 \times 464.0_{\text{O-H}}) = 3193.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

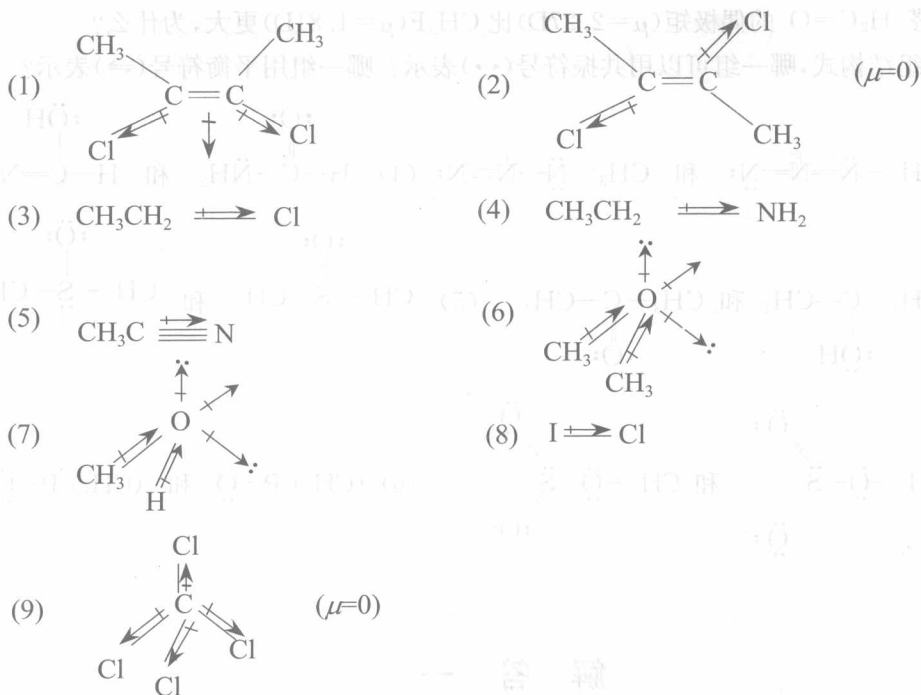
$$\text{总的反应热变化是: } \Delta H = 3239.4 - 3193.5 = 45.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以是吸热反应。

5. (1) $\text{H}-\text{F} > \text{H}-\text{O} > \text{H}-\text{N} > \text{H}-\text{C}$



6. 分子的偶极矩是键矩的向量和(它还包括中心原子由于存在孤对电子而产生的偶极矩)。对称分子的偶极矩为零。



7. $\text{C} : \text{H} = \frac{92.1}{12} / \frac{7.9}{1} : \frac{7.67}{7.67} = 1 : 1.02$

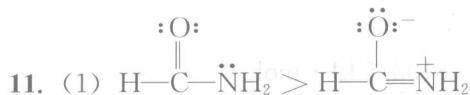
所以实验式为 CH 因为 $(\text{CH})_n = 78, n(12+1) = 78$

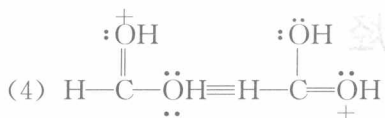
所以 $n=6$ 即该有机物的分子式是 C_6H_6

8. 每一个分子中可能的硫原子数为: $5734 \times 0.034 \div 32 = 6$

9. (1) 双键, 烯烃; (2) 醚键, 醚
(3) 羟基, 醇 (4) 卤素, 氯代烷
(5) 羧基, 羧酸 (6) 羰基, 酮
(7) 羰基, 醛 (8) 烷基, 芳烃
(9) 氨基, 苯胺 (10) 硝基, 硝基苯
(11) 巯基, 硫醇

10. 根据共振结构彼此仅在电子排列上不同, 而原子核的排列是完全相同的。因此, 下列各对 Lewis 结构不能构成共振结构。(2)、(3)、(6)、(7)、(9)、(10)

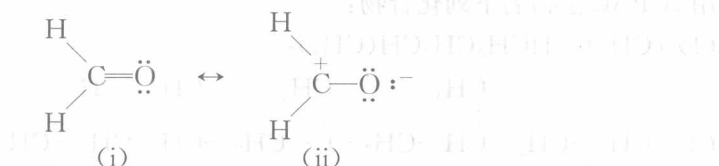




* 12. (B), (C) 中氯原子的吸电子诱导效应和供电子共轭效应方向相反, 极性小于 (A)。 (D) 为对称分子, 它们偶极矩由大到小的顺序为: (A) > (B) > (C) > (D)

* 13. (1) 因为氯原子比氟大, 所以 C—Cl 键比 C—F 键长, 因此, 在 $\overset{\delta+}{\text{CH}_3}-\overset{\delta-}{\text{Cl}}$ 中分开电荷的距离 d 比 $\overset{\delta+}{\text{CH}_3}-\overset{\delta-}{\text{F}}$ 更大, 因为 CH₃Cl 较大的 d 值大于补偿较小的 e 值, 因此它的偶极矩 ($e \times d$) 更大。

(2) 甲醛的共振结构式表示如下:



我们注意到: 在第二个结构中电负性的氧上带有负电荷。由于 (ii) 式的贡献使得 C—O 键高度地极化, 这说明了甲醛有非常大的偶极矩。

对于 CH₃F, 虽然氟的电负性比氧大, 但它没有这样的共振结构, 因此它的偶极矩较小。

* 14. 用共振符号表示的组有: (1)、(3)、(5) 和 (6)

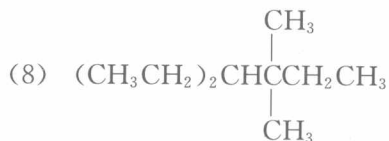
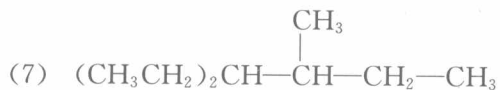
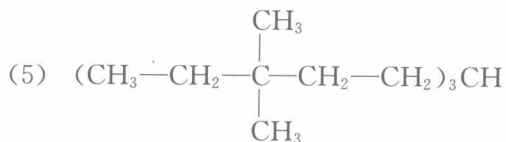
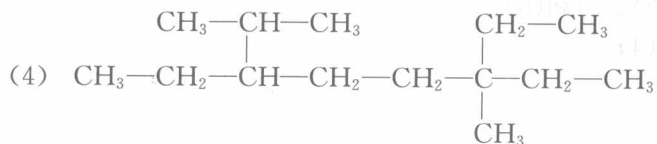
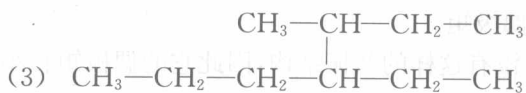
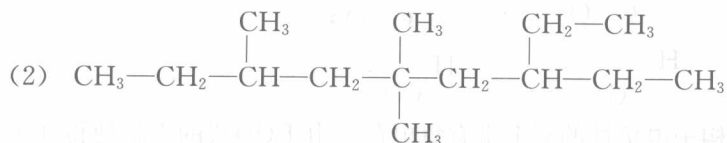
用平衡符号表示的组有: (2) 和 (4)

第二章 烷 烃

1. 写出下列每个烷烃的结构式:

- | | |
|-------------------|----------------------|
| (1) 新戊烷 | (2) 异丁烷 |
| (3) 异戊烷 | (4) 3,4,5-三甲基-4-丙基庚烷 |
| (5) 6-(3-甲基丁基)十一烷 | (6) 4-叔丁基庚烷 |
| (7) 2-甲基十七烷 | |

2. 用 IUPAC 法命名下列化合物:



3. 写出庚烷的各种异构体,并用 IUPAC 法命名。

4. 写出丙烷的结构式和结构投影式(伞形式、锯架式、纽曼投影式),并定性地画出其构象能量图。

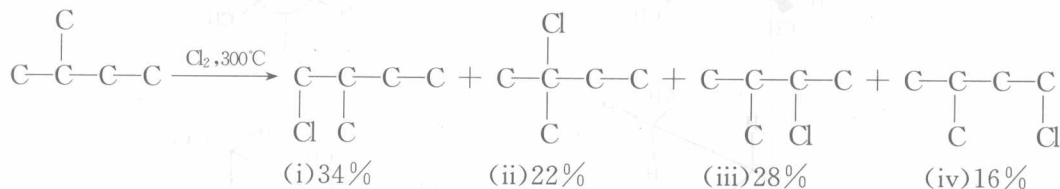
5. 将下列化合物按沸点由高至低的顺序排列(不要查表):

- | | | |
|---------------|---------|------------|
| (1) 3,3-二甲基戊烷 | (2) 正庚烷 | (3) 2-甲基庚烷 |
|---------------|---------|------------|

(4) 正戊烷

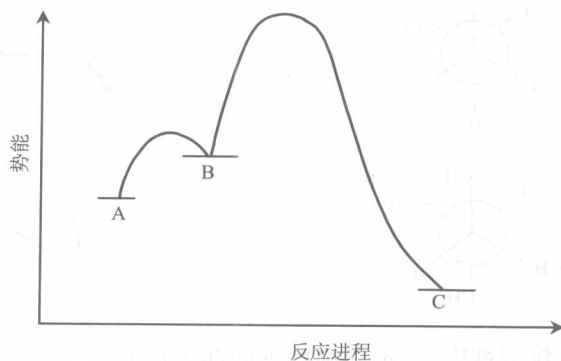
(5) 2-甲基己烷

6. 100 mL 甲烷、乙烷混合气体完全燃烧后得 150 mL 的 CO_2 (两种气体在相同温度、压力下测量), 请计算原混合气体中甲烷、乙烷分别所占的体积。
7. 异戊烷氯代时产生四种可能的异构体, 它们的相对含量如下:



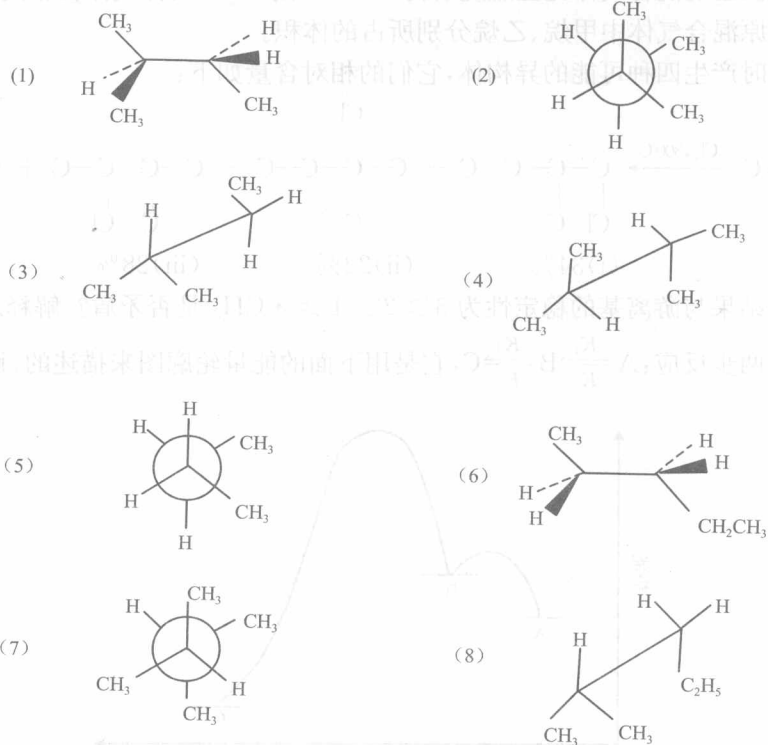
上述的反应结果与游离基的稳定性为 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \cdot\text{CH}_3$ 是否矛盾? 解释之。

8. 考虑假设的两步反应: $\text{A} \xrightleftharpoons[K_2]{K_1} \text{B} \xrightleftharpoons[K_4]{K_3} \text{C}$, 它是用下面的能量轮廓图来描述的, 请回答:



- (1) 总的反应($\text{A} \rightarrow \text{C}$)是放热还是吸热?
- (2) 标出过渡状态。哪个过渡状态是决定速度的?
- (3) 正确的速度常数的大小次序是什么?
- (i) $K_1 > K_2 > K_3 > K_4$ (ii) $K_2 > K_3 > K_1 > K_4$
- (iii) $K_4 > K_1 > K_3 > K_2$ (iv) $K_3 > K_2 > K_4 > K_1$
- (4) 哪一个是最稳定的化合物?
- (5) 哪一个是最不稳定的化合物?
9. 利用键能数据计算下面 A 和 B 两种甲烷氯化反应历程中, 每一种链扩展反应的 ΔH 。估计这两种历程, 哪一种在能量上更为有利?
- $\text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{Cl}_2 \cdot$
- A. $\text{CH}_4 + \text{Cl} \cdot \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H} \cdot$
 $\text{H} \cdot + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{HCl} + \text{Cl} \cdot$
- B. $\text{CH}_4 + \text{Cl} \cdot \longrightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3 \cdot$
 $\cdot\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl} \cdot$

10. 下列结构式, 哪些代表同一化合物的相同构象, 哪些代表同一化合物的不同构象, 哪些彼此是构造异构体?



11. 1,2-二氯乙烷(在己烷溶剂中)在不同温度下的偶极矩如下:

T(K) 223 248 273 298 323

偶极矩(D) 1.13 1.21 1.30 1.36 1.42

即偶极矩随温度降低而减少,为什么?

12. 某烷烃的分子量为 72,只有一种一氯化产物,此烷烃的结构式如何?

* 13. 画出下列化合物沿指出的 C—C 键旋转的优势构象(即稳定构象):

(1) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$

(2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

(3) $\text{BrClCH}-\text{CHClBr}$

(4) $\text{HOCH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$

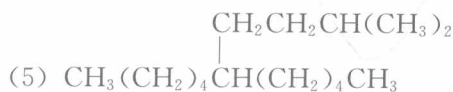
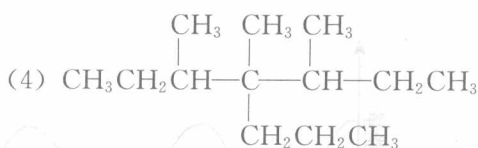
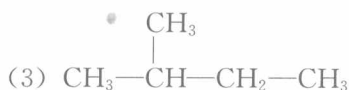
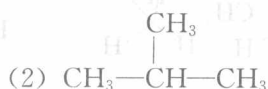
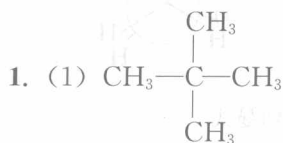
* 14. 下列化合物进行溴代, 40°C 时各种 H 原子的相对活性为 $1^\circ\text{H} : 2^\circ\text{H} : 3^\circ\text{H} = 1 : 220 : 19000$, 写出溴代时可能得到一溴代物的结构式, 并估算各种异构体的百分含量。

(1) 丁烷

(2) 2-甲基丁烷

* 15. 解释为什么乙苯在紫外光存在下氯代生成 91% 1-氯-1-苯基乙烷和 9% 1-氯-2-苯基乙烷; 而丁烷氯代却生成 72% 的 2-氯丁烷和 28% 的 1-氯丁烷。

解 答 二



2. (1) 2,5-二甲基己烷

(2) 3,5,5-三甲基-7-乙基壬烷

(3) 3-甲基-4-乙基庚烷

(4) 2,6-二甲基-3,6-二乙基辛烷

(5) 3,3,9,9-四甲基-6-(3,3-二甲基戊基)十一烷

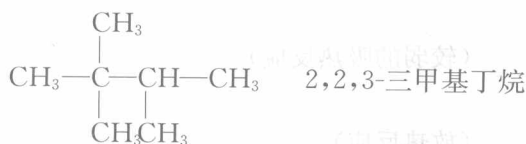
(6) 3,3-二乙基戊烷

(7) 3-甲基-4-乙基己烷

(8) 3,3-二甲基-4-乙基己烷

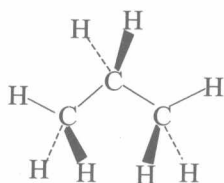
3. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 庚烷;

$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 2-甲基己烷

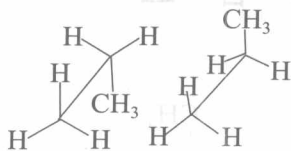


4. 构造式: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$

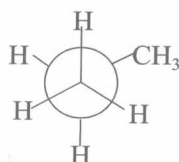
结构投影式:



伞形式

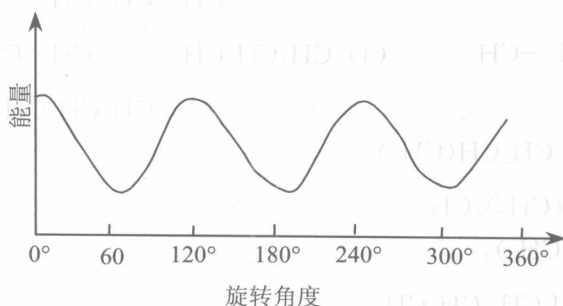


锯架式



纽曼式

构象能量图:



5. (3) > (2) > (5) > (1) > (4)

6. 甲烷、乙烷各占 50%，因为 100 mL 甲烷产生 100 mL CO_2 ，100 mL 乙烷产生 200 mL CO_2 ，两者产生 CO_2 的体积之比为 1 : 2。

7. 不矛盾。在高温下各产物的多少，除了与游离基的稳定性有关外，还与产生某种游离基的几率有关，即与不同位置上可取代氢的数目有关。可产生产物(i)的氢有 6 个，每个的相对产量为 5.8%；生成(ii)的氢只有 1 个，相对产量为 22%；生成(iii)的氢有 2 个，每个的相对产量为 14%；生成(iv)的氢有 3 个，每个的相对产量为 5.3%。从上述不同单个游离基所生成的产物来看，仍符合游离基的稳定性为 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \cdot\text{CH}_3$ 的规律。

8. (1) 放热，C 处在较低的能态，因而比 A 更稳定。

(2) 第二个过渡态是决定速度的。

(3) $K_2 > K_3 > K_1 > K_4$

(4) C

(5) B

9. (A) $\text{CH}_3-\text{H} + \text{Cl} \cdot \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H} \cdot$

$$\Delta H = 434.7 - 338.6 = +96.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{吸热反应})$$



$$\Delta H = 242.4 - 430.5 = -188.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{放热反应})$$

(B) $\text{CH}_3-\text{H} + \text{Cl} \cdot \longrightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3 \cdot$

$$\Delta H = 434.7 - 430.5 = 4.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{较弱的吸热反应})$$



$$\Delta H = 242.4 - 338.6 = -96.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{放热反应})$$

第一步是决定反应速度的步骤。(A)是较强的吸热反应,活化能最低不小于 $96.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。(B)第一步是很弱的吸热反应,活化能为 $4.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,故反应按第二种历程进行。

10. (1)与(3),(4)与(7)代表同一化合物的相同构象。

(1)与(2)代表同一化合物的不同构象。

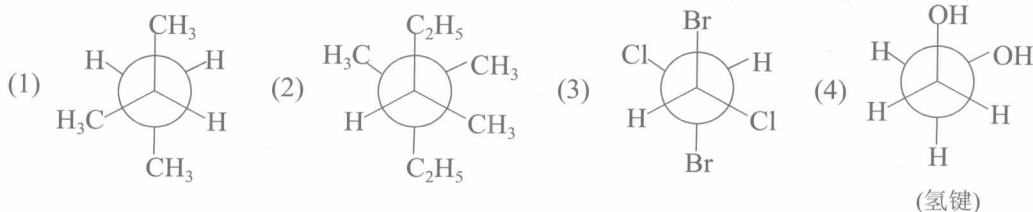
(1)、(2)、(3)与(6)是构造异构体。

(4)、(7)与(8)也是构造异构体。

11. 温度降低,分子的热运动减弱,1,2-二氯乙烷较稳定的构象反交叉式在1,2-二氯乙烷中所占比例越来越大,反交叉式 C—Cl 键偶极矩的大小相等,方向相反。抵消的结果使偶极矩降低。

12. 烷烃的通式是 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$,所以分子量为 72 时 $n=5$,即烷烃为: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$; $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$; $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ 。因为只有一种一氯代产物,可知所有的氢是等同的。只有新戊烷 $[(\text{CH}_3)_4\text{C}]$ 才能满足这个条件。

* 13.



* 14.

(1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 和 $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_3$

1-溴丁烷

2-溴丁烷

$$\frac{\text{1-溴丁烷}}{\text{2-溴丁烷}} = \frac{1^\circ\text{H 数目}}{2^\circ\text{H 数目}} \times \frac{1^\circ\text{H 的反应活性}}{2^\circ\text{H 的反应活性}} = \frac{6}{4} \times \frac{1}{220} = \frac{6}{880}, \text{相当于 } \frac{0.7\%}{99.3\%}$$

速率 $b=4 \times 220=880$



速率 $a=6 \times 1=6$

总速率 $=6+880=886$

$$a\% = \frac{6}{886} \times 100 \approx 0.7\%$$

$$b\% = \frac{880}{886} \times 100 \approx 99.3\%$$



$$\frac{6}{19449} \times 100 \approx 0.03\%$$



$$\frac{19000}{19449} \times 100 \approx 97.69\%$$