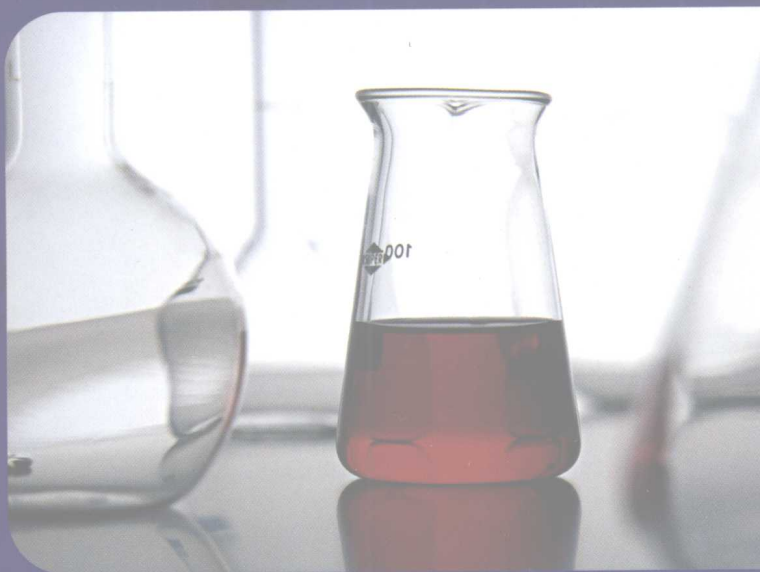


有机化学

学习指导

YOUJI HUAXUE XUEXI ZHIDAO



杨大伟 朴红善 主编

大连理工大学出版社

有机化学 学习指导

YOUJI HUAXUE XUEXI ZHIDAO

杨大伟 朴红善 主编

大连理工大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习指导 / 杨大伟, 朴红善主编. —大连 :
大连理工大学出版社, 2008. 8
ISBN 978-7-5611-4400-8

I. 有… II. ①杨… ②朴… III. 有机化学—高等学校—
教学参考资料 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 127532 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市软件园路 80 号 邮政编码:116023

发行:0411-84708842 邮购:0411-84703636 传真:0411-84701466

E-mail: dutp@dutp.cn URL: <http://www.dutp.cn>

大连天正华延彩色印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸:170mm×240mm 印张:20 字数:414 千字

2008 年 8 月第 1 版

2008 年 8 月第 1 次印刷

责任编辑:赵 静

责任校对:王 鑫

封面设计:苏儒光

ISBN 978-7-5611-4400-8

定 价:28.00 元

前 言

有机化学是化学、化工、轻工、生物、食品等专业大学生必修的一门基础课程。从课程上看,有机化学所包含的内容多,知识点多,学习起来相对比较困难。在此课程的学习上,我校学生对于如何理解有机化学的基本原理、知识要点、合成过程中的应用技巧等问题经常产生一些“困惑”。由此,为方便学生对基本知识和基本理论的理解,我校有机教研室编写了此教学指导书。

本书共分十八章,各章内容结构如下:

本章重点、难点及必须掌握的内容:目的是帮助读者了解学习重点和教学基本要求。

内容概要:阐述本章的基本内容,并对重点、难点问题进行较为详细的解析,有利于帮助读者掌握各章的规律和基本原理。

例题:根据教学基本要求和重点内容配置部分典型例题,帮助学生抓住有机化学学习的脉络,并提高分析问题和解决问题的能力。

习题及习题解答:习题部分内容包括有机化合物的命名和写出结构式、回答问题、完成反应、反应机理与有机合成与推导结构这六部分。此六部分内容层次较为分明,既有常见的习题加强学生对基础课程的学习,又有相对难度较大的题来提高学生更深层次的追求。

附录:包括八套模拟试题和三套研究生考试模拟试题。

本书由杨大伟、朴红善主编。第一章、第十八章由杨毅编写;第二~五章由朴红善编写;第六、八章和附录一由付颖寰编写;第七章和附录二由郭宏编写;第九~十三章由杨大伟编写;第十四、十七章和附录三由李明慧编写;第十五、十六章由王井编写。

本书在编写过程中得到大连工业大学有机化学教研室各位老师的大力支持。编者再次向关心和支持本书编写工作的同仁表示衷心的感谢。

由于编者水平有限,书中缺点和疏漏之处在所难免,恳请广大读者批评指正。

编者

于大连工业大学

2008年7月

目 录

第一章 绪 论	1
第二章 饱和烃:烷烃和环烷烃	13
第三章 不饱和烃:烯烃和炔烃	29
第四章 二烯烃 共轭体系 共振论	53
第五章 芳烃 芳香性	69
第六章 立体化学	88
第七章 卤代烃 相转移催化反应邻基效应	96
第八章 有机化合物的波谱分析	119
第九章 醇和酚	126
第十章 醚和环氧化合物	144
第十一章 醛、酮和醌	152
第十二章 羧 酸	166
第十三章 羧酸衍生物	180
第十四章 β -二羰基化合物	192
第十五章 有机含氮化合物	207
第十六章 杂环化合物	225
第十七章 碳水化合物	235
第十八章 氨基酸、蛋白质和核酸	245
附录一 模拟试题一(上学期)	260
附录二 模拟试题一(下学期)	281
附录三 研究生考试习题(一)	301

第一章 绪 论

【本章教学重点难点】

重点:有机结构理论——价键理论、杂化轨道、分子轨道理论。

难点:分子轨道理论。

【必须掌握的基本要求】

1. 有机化合物和有机化学的一般概念。
2. 共价键的形成(价键理论、杂化轨道、分子轨道理论)及共价键的属性。
3. 有机反应类型和有机化合物的分类。

【内容概要】

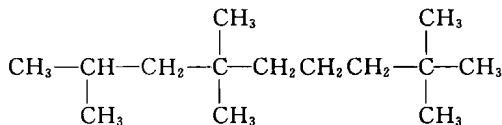
一、有机化合物和有机化学

有机化合物——碳氢化合物及其衍生物。

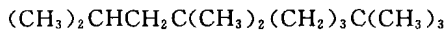
有机化学——研究有机化合物的化学,研究有机化合物的组成、结构、性质及其变化规律的科学。

有机化合物的特点——“数量多、易燃烧、熔点低、反应速度慢”。

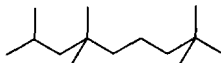
二、构造式的表示方法



短线构造式



构造简式



键线式

线段的每一个端点和交叉点都是一个碳原子

三、结构理论

1. 价键理论(Valence Bond Theory 简称 VB)

价键理论是以定域的观点为基础的,其基本要点是:

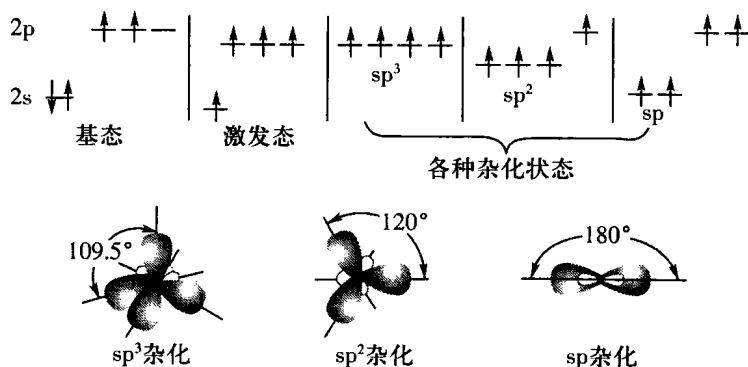
共价键的形成——彼此接近的两原子均有未成对电子,且自旋方向相反。

共价键的饱和性。

共价键的方向性——沿电子云最大重叠的方向成键。

2. 杂化轨道(hybridized orbital)

以碳原子为例:



杂化的一般原则:

(1) 只有能量相近的轨道才能进行有效的杂化,形成杂化轨道。

(2) 参加杂化的轨道数目=形成的杂化轨道数目。

(3) 多数杂化轨道的形状相似,均为一头大,一头小,但不同杂化轨道的“丰满”程度不同,通常是杂化轨道的 s 成分增多,“丰满”程度增加,轨道的有效大小减小。

(4) 不同杂化轨道有不同的空间取向,其空间取向取决于参与杂化的轨道数目,即 sp^3 杂化为四面体构型, sp^2 杂化为三角形构型,而 sp 杂化为直线形构型。

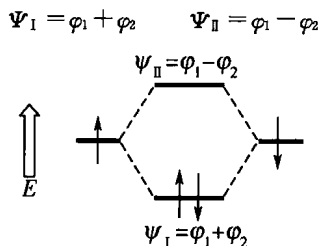
3. 分子轨道理论(Molecular Orbital Theory 简称 MO)

关键在于电子在整个分子中运动的状态函数的求解,现在通常用原子轨道线性组合法(Linear Combination of Atomic Orbital 简称 LCAO 法)求出近似解。

分子轨道理论是以离域的观点为基础的,其基本要点是:

原子轨道数目=形成的分子轨道数目

如:两个原子轨道可组成两个分子轨道,即:



轨道成键的三个原则:

(1) 对称性匹配原则——轨道的位相(即符号)相同,才能匹配成键。



(2) 能量接近原则——轨道能量接近才能有效成键。

(3) 最大重叠原则——轨道重叠程度越大,形成的键越牢。

四、共价键的属性

1. 键能

双原子分子——键能等于键的离解能；

多原子分子——各键离解能总和的平均值。

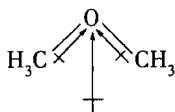
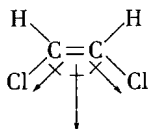
2. 键的极性和极化性

相同原子形成的共价键—— $\mu=0$ ；

不同原子形成的共价键—— $\mu=q \cdot d$ ；

偶极矩是一个向量，具有方向性，箭头指向共价键的负端 $\rightarrow$ ；

多原子分子的偶极矩 = 分子中各键偶极矩的向量和。



五、有机反应的类型和有机化合物的分类

1. 有机反应的类型

$X \cdot + Y \longrightarrow X \cdot + Y \cdot$ 由共价键的均裂引发的反应，为自由基反应。具有未共用电子对的原子或基团，成为自由基或游离基。

$X : Y \longrightarrow X^+ + Y^-$
 $X : Y \longrightarrow X^- + Y^+$ } 由共价键的异裂引发的反应，为离子型反应。

2. 有机化合物的分类

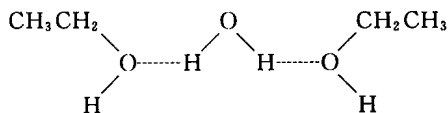
分类方法	{	按碳架分类	{	开链化合物——分子中碳原子连接成链状。
				脂环族化合物——分子中碳原子连接成环状。
				芳香族化合物——分子中通常都含有苯环。
				杂环化合物——成环原子除碳外，还含有 O、N、S 等杂原子。
		按官能团分类	——烷烃、烯烃……	

六、分子间作用力

偶极-偶极相互作用——极性分子间的一种相互吸引作用，其作用力的强度随极性分子间的距离增大而减弱，随极性分子偶极矩的增大而增强。

色散力(又称 London 力)——非极性分子间一种很弱的相互吸引作用。其作用力的强度随分子量的增加而增大。

氢键——是一种很强的偶极-偶极相互作用。形成氢键应具备的条件：一是要有一个电负性大且有孤对电子的原子；二是要有一个与电负性大的原子相连的氢原子。



上述三种分子间力，就其强度而言：氢键 $\gg$ 偶极-偶极吸引力 $>$ 色散力。

七、酸碱概念

Bronsted 酸碱理论——按 Bronsted 的定义：能提供质子的分子或离子是酸，其强度取决于提供质子的倾向，容易提供质子的为强酸，反之，为弱酸；能接受质子的分子或离子是碱，其强度取决于接受质子的倾向，容易接受质子的为强碱，反之，为弱碱。

Lewis 酸碱理论——按 Lewis 的定义：能接受未共用电子对的分子或离子为 Lewis 酸，其结构特征是具有空轨道原子的分子或离子；能给出电子对的分子或离子为 Lewis 碱，其结构特征是具有未共用电子对原子的分子或离子。

软硬酸碱原理——对外层电子抓得紧的酸和碱称为硬酸硬碱；反之，则称为软酸软碱。

硬酸作为电子接受体具有原子体积大、所带正电荷多、电负性较大、可极化性小的特点；而软酸则相反。

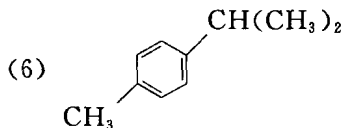
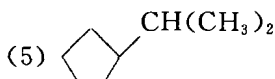
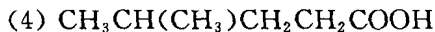
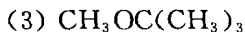
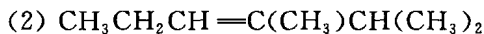
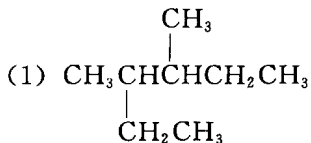
硬碱作为电子给予体具有电负性大、可极化性小、不易被氧化的特点；而软碱则相反。

值得注意的是：受所带电荷、中心原子所连基团等因素的影响，一个原子的软硬度并不是固定不变的。如： Fe^{3+} 是硬酸，而 Fe^{2+} 则是交界酸； BF_3 是硬酸， $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 是交界酸，而 BH_3 则是软酸； NH_3 是硬碱，而 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 则为交界碱等。

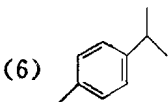
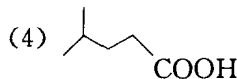
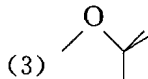
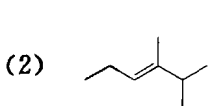
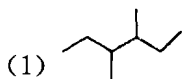
软硬酸碱原理——“硬亲硬，软亲软，软硬交界就不管”。

【例题解析】

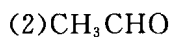
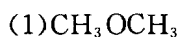
例 1 写出下列化合物的键线式结构。



答 写键线式结构值得注意的是——键线式的每个端点和交叉点都表示一个碳原子。



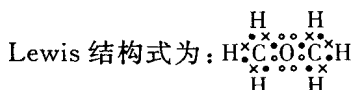
例2 写出下列化合物的 Lewis 结构式。



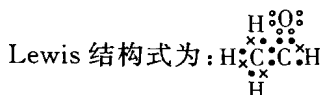
答 写 Lewis 结构式的基本程序是：①确定所给化合物是否是以共价键连接；②审视所给化合物的骨架；③计算价电子总数，按“八隅规律”将电子填入碳架中。

上述化合物均以共价键连接；化合物的骨架可根据所给化合物分子式和结构式来确定；价电子总数确定的原则是：共用电子数和未共用电子数的总和 = 构成该分子的中性原子价电子数的总和。

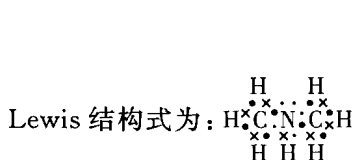
(1) 化合物的骨架为： $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ 价电子总数 = 20



(2) 化合物的骨架为： $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ 价电子总数 = 18



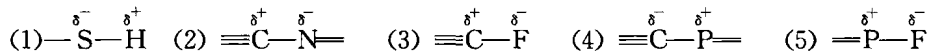
(3) 化合物的骨架为： $\text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_3$ 价电子总数 = 20



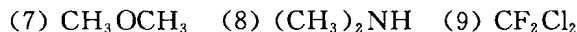
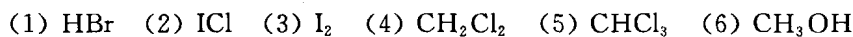
例3 根据元素的电负性，标出下列共价键中各原子上部分电荷(δ^+ 、 δ^-)的符号。



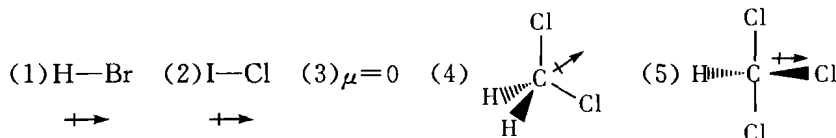
答 查看教材 p₈ 表 1-4 给出的元素电负性数值，标出共价键中各原子上所带电荷的符号。

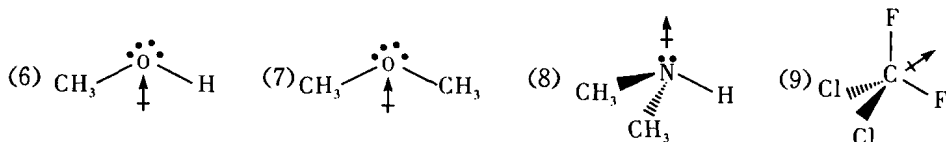


例4 下列各化合物有无偶极矩？若有请标出方向。



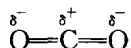
答 注意：多原子分子的偶极矩 = 分子中各键偶极矩的向量和。



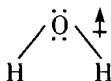


例 5 CO_2 的偶极矩 $\mu=0$, 而 H_2O 的 $\mu=6.14 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ 。试判断 CO_2 和 H_2O 分子大致的立体形状。

答 氧原子的电负性比碳大, 因此碳氧键的极化情况应该为: $\overset{\delta+}{\text{C}}-\overset{\delta-}{\text{O}}$ 。在 CO_2 分子中 $\mu=0$, 说明两个碳氧键的极性彼此相互抵消, 因此 CO_2 分子只能是直线形结构。

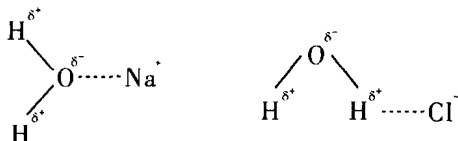


在 H_2O 分子中, $\mu \neq 0$, 说明两个氧氢键之间的极性并没有相互抵消, 因此 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 的键角就不可能是 180° , 不在一条直线上, 也就是说 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 键存在一定的键角, 因而必然是弯曲的。



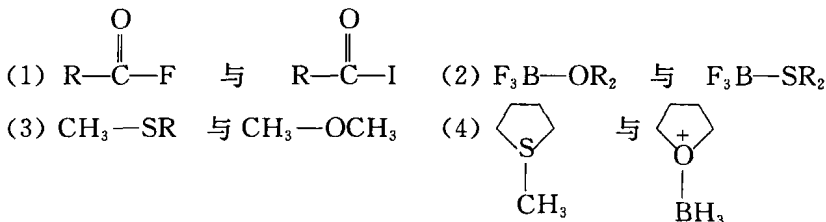
例 6 试说明为什么 NaCl 能溶于水而不溶于正己烷。

答 $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ 为离子型化合物, 在强极性溶剂 H_2O 中, $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ 的每个正离子均因偶极-偶极相互作用而被 H_2O 分子包围, 负离子则可与 H_2O 形成氢键。



$\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ 就是借助上述作用(溶剂化作用)使离子得以分开而分散于水中。然而, 正己烷为非极性溶剂, 不能发生上述溶剂化作用, 故不能溶解离子型化合物。

例 7 用“软硬酸碱原理”分析判断下列各组化合物中哪个稳定?



答 (1)前者(硬酸—硬碱); (2)前者(硬酸—硬碱);
 (3)前者(软酸—软碱); (4)前者(软酸—软碱)。

例 8 某化合物含碳 49.3%, 氢 9.6%, 氮 19.2%, 测得相对分子质量为 146, 试计算该化合物的分子式。

答 由题可知, 化合物质量分数为 C: 49.3%, H: 9.6%, N: 19.2%。用 100% 减去各元素质量分数的总和, 即为 O 的质量分数。

$$\text{O 的质量分数} = [100\% - (49.3\% + 9.6\% + 19.2\%)] = 21.9\%$$

用各元素的质量分数除以相应的相对原子质量,所得商值即为各元素原子数目的比例。

$$\text{C: } \frac{49.3}{12.01} = 4.10 \quad \text{H: } \frac{9.6}{1.008} = 9.52 \quad \text{N: } \frac{19.2}{14.01} = 1.37 \quad \text{O: } \frac{21.9}{16} = 1.37$$

因原子数目必须是整数,因此将所得的商值分别除以其中最小的商值,即得到各元素最简单的整数比。

$$\text{C: } \frac{4.10}{1.37} = 3.21 \approx 3 \quad \text{H: } \frac{9.52}{1.37} = 6.95 \approx 7 \quad \text{N=O} = \frac{1.37}{1.37} = 1$$

即 $\text{C} : \text{H} : \text{N} : \text{O} = 3 : 7 : 1 : 1$

故该化合物的实验式为: $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ 。

用测得的相对分子质量除以实验式量,则可确定该化合物的分子式。

$$\frac{146}{12.01 \times 3 + 1.008 \times 7 + 14.01 + 16} = \frac{146}{73.1} \approx 2$$

故该化合物的分子式为: $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ 。

【习题】

一、基本概念

1. 填空题

(1) 有机化合物是含 _____ 的化合物,也是碳氢化合物及其 _____。有机化合物中除 _____ 和 _____ 两种元素外,有的还含有 _____、_____、_____、_____或 _____ 等常见元素。

(2) 大多数有机化合物具有以下特性:容易 _____、_____ 较低、难溶于 _____ 和 _____ 慢且 _____ 多。

(3) 用元素符号表示化合物分子中各元素 _____ 比例关系的式子,称为实验式。

(4) 表示分子中原子间 _____ 的化学式称为构造式。

(5) 有机化合物分子中比较 _____、容易发生 _____ 并能反映某类有机化合物 _____ 的原子或基团称为 _____。

(6) 共价键的断裂有 _____ 和 _____ 两种方式。共价键断裂时,成键的一对电子 _____ 分给两个成键 _____,这种断裂方式称为均裂。均裂产生的具有 _____ 电子的原子或基团,称为 _____;由自由基引发的化学反应称为 _____ 反应。共价键断裂时,成键的一对电子完全为成键原子中的 _____,形成正、负离子,这种断裂方式称为异裂;按异裂进行的化学反应称为 _____ 反应。

(7) 不同原子形成的共价键,因成键原子的 _____ 不同,致使成键原子一端带有部分 _____,而另一端带有部分 _____,这种具有极性的共价键称为 _____。成键两原子的电负性 _____ 越大,键的 _____ 越强。

(8) 共价键形成(或断裂)过程中,体系 _____ 的能量称为键能。键能反映了共价键的 _____,通常键能越 _____ 表明键越 _____。

(9) 在双原子分子中,键的偶极矩就是 _____ 偶极矩,而多原子分子的偶极矩则是整个分子中 _____ 偶极矩的 _____ 和。

(10) 因分子内成键原子的 _____ 不同,致使分子中 _____ 的分布不均,而且这种影响会通过静电诱导作用 _____ 传递下去,这种分子内原子间相互影响的电子效应,称为 _____。

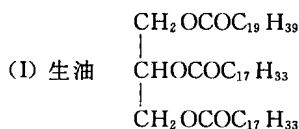
(11) 与 _____ 较大的原子相连的氢原子,通过 _____ 作用与另一分子(或同一分子)电负性较大的原子间形成的键,称为 _____。

(12) 按 Lewis 的定义,能接受 _____ 的分子或离子,称为 Lewis _____。

2. 选择题

(1) 下列化合物中属于无机物的是 _____; 属于有机物的是 _____。

- (A) 酒精(C_2H_5OH) (B) 柴油 (C) 纯净水
(D) 小苏打($NaHCO_3$) (E) 绵白糖($C_{12}H_{22}O_{11}$) (F) 食盐($NaCl$)
(G) 醋精(CH_3COOH) (H) (电石 CaC_2)



(2) 根据电负性判断下列键中极性最强的是 _____。

- (A) C—H (B) C—O (C) H—N (D) H—O (E) H—B

(3) 下列分子中偶极矩 $\mu=0$ 的是 _____。

- (A) F_2 (B) HF (C) BrCl (D) CH_4 (E) $CHCl_3$
(F) CH_3OH (G) CH_3OCH_3

(4) 下列化合物中, _____ 为极性分子; _____ 为非极性分子。

- (A) HBr (B) CF_4 (C) Br_2 (D) CH_2Cl_2 (E) CH_3OH
(F) CH_3OCH_3

(5) 按酸碱的质子理论,下列化合物中 _____ 是酸; _____ 是碱; _____ 既可以是酸,也可以是碱。

- (A) HI (B) NH_2OH (C) SO_4^{2-} (D) H_2O (E) HCO_3^-
(F) NH_4^+ (G) $HClO_4$ (H) HS^- (I) I^- (J) CN

(6) 下列化合物的偶极矩由大到小的正确顺序是 _____。

- (A) C_2H_5Cl (B) $CH_2=CHCl$ (C) C_6H_5Cl (D) $Cl_2C=CCl_2$
(A) $a>b>c>d$ (B) $b>c>d>a$ (C) $c>d>a>b$ (D) $d>a>b>c$

二、写出化合物的 Lewis 结构式(如果其中有离子键,请标出正、负电荷)。

- (1) CH_3-NH_2 (2) NaOCl (3) CH_3COCl (4) $CH_3CH=CH_2$
(5) BH_4^- (6) $CH_3C\equiv CH$ (7) CH_2O (8) $AgNO_3$
(9) CH_3NO_2 (10) H_2NNH_2

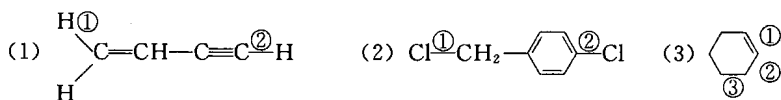
三、指出化合物 $CH_3CH=CHC\equiv CH$ 中各个键是由何种轨道重叠成键的?

四、 NH_3 中各 H—N—H 键角均为 107° ,试问氮原子中的氮原子用什么类型的原子轨道与氢原子形成三个等价单键的?

五、用“>”号或“<”号标明下面各对化合物中指定化学键的极性大小?

1. CH_3-NH_2 与 CH_3-OH ; 2. CH_3-OH 与 CH_3-H
3. CH_3-Cl 与 CH_3-H

六、下列各化合物的指定化学键中哪个键长最短？为什么？



七、下列共价键按极性由大到小排列成序：

1. (A) H—N (B) H—F (C) H—O (D) H—C
2. (A) C—Cl (B) C—F (C) C—O (D) C—N

八、正丁醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) 的沸点 (117.3°C) 比它的同分异构体乙醚 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$) 的沸点 (34.5°C) 高得多,但两者在水中的溶解度均约为 $8\text{ g}/100\text{ g}$ 水,试解释之。

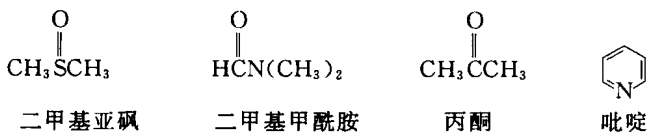
九、矿物油(相对分子质量较大的烃的混合物)能溶于正己烷,但不溶于乙醇或水。试解释之。

十、按酸碱的电子理论,在下列反应式中,哪个反应物是酸? 哪个反应物是碱?

1. $\text{HO}^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$ 2. $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HCN} + \text{HO}^-$
3. $(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{HNO}_3 \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ + \text{NO}_3^-$
4. $\text{COCl}_2 + \text{AlCl}_3 \longrightarrow {}^+\text{COCl} + \text{AlCl}_4^-$
5. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{BF}_3 \longrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \longrightarrow \text{BF}_3$
6. $\text{CaO} + \text{SO}_3 \longrightarrow \text{CaSO}_4$

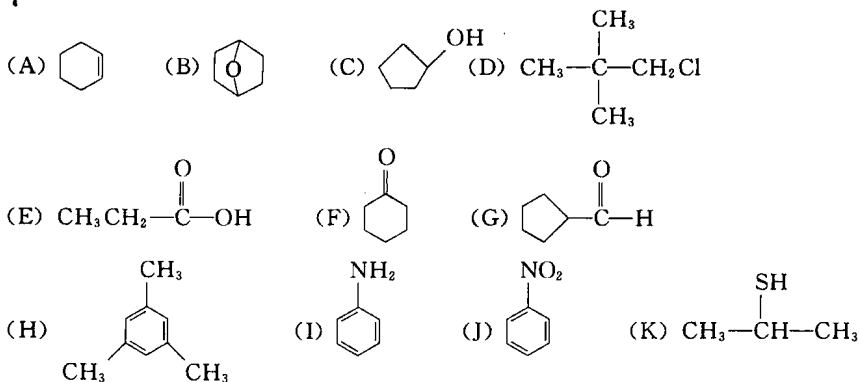
十一、回答下列问题：

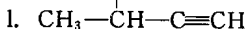
1. 在反应 $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$ 中,液 NH_3 是酸还是碱? 为什么?
2. 为什么 NH_3 的碱性比 H_2O 强?
3. 为什么下列四种溶剂都可以看做是 Lewis 碱性溶剂?



十二、某碳氢化合物元素定量分析的数据为： $\text{C}=92.1\%$, $\text{H}=7.9\%$ ；经测定相对分子质量为 78。试写出该化合物的分子式。

十三、指出下列化合物所含官能团的名称和所属类别。



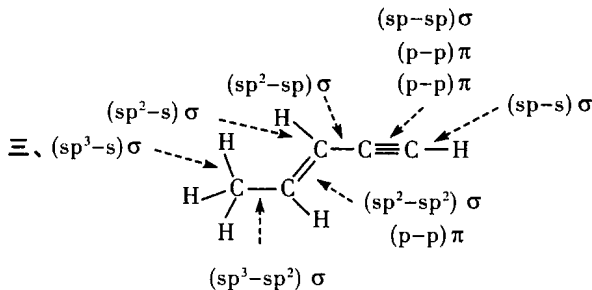
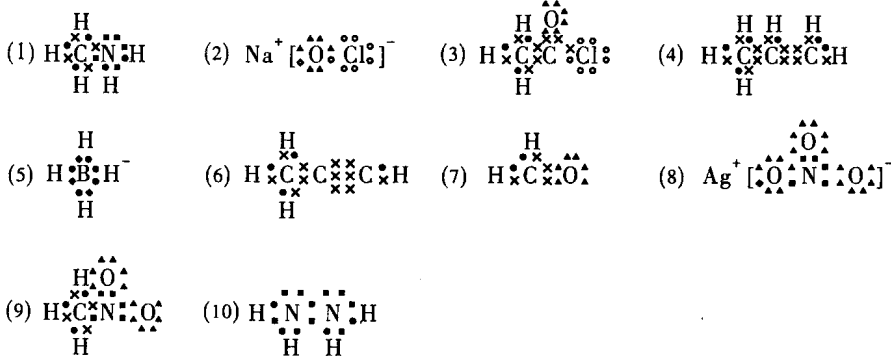


【习题解答】

—

- (1) 碳 / 衍生物 / 碳 / 氢 / 氧 / 氮 / 卤素 / 硫 / 磷
 - (2) 燃烧 / 熔点 / 水 / 反应速度 / 副反应
 - (3) 原子数
 - (4) 相互连接顺序
 - (5) 活泼 / 反应 / 共同特性 / 官能团
 - (6) 均裂 / 异裂 / 平均 / 原子或基团 / 未成对 / 自由基 / 自由基 / 一个原子或基团所占离子型
 - (7) 电负性 / 正电荷 / 负电荷 / 极性共价键 / 差值 / 极性
 - (8) 释放(或吸收) / 强度 / 大 / 牢固
 - (9) 分子的 / 各个共价键 / 矢量
 - (10) 电负性 / 电子云密度 / 沿碳链 / 诱导效应
 - (11) 电负性 / 静电吸引 / 氢键
 - (12) 未共用电子对/酸
- (1) (C) (D) (F) (H)属于无机物;(A) (B) (E) (G) (I)属于有机物
 - (2) (D)(H—O 键的电负性差值最大)
 - (3) (A) (D)
 - (4) (A) (D) (E) (F)为极性分子;(B) (C)为非极性分子
 - (5) (A) (F) (G)是酸;(B) (C) (I) (J)是碱;(D) (E) (H)既可以是酸,也可以是碱
 - (6) (A)。因为(D)为对称分子,偶极矩 $\mu=0$;(B)和(C)的吸电子诱导效应与供电子共轭效向相反,部分抵消,(C)抵消的多些;(A)只有吸电子诱导效应

二、



四、基态时,氮原子的电子构型为: $1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$, 这里有三个半充满的轨道, 即 $2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^1$, 若它们分别与 H 原子的 $1s$ 轨道成键, 其 $\angle HNH$ 应为 90° , 这与实测值不符。 $\angle HNH$ 的实测值与四面体的键角 109.5° 接近, 由此可推测 NH_3 分子中的 N 原子应以 sp^3 杂化轨道与 H 原子的 $1s$ 轨道成键。因未共用电子对所在轨道占有较大的空间, 迫使 $\angle HNH$ 收缩, 故其键角略小于 109.5° 。

五、1. $CH_3-NH_2 < CH_3-OH$ 2. $CH_3-OH > CH_3-H$ 3. $CH_3-Cl > CH_3-H$

六、(1)② 短, 因为 C—H 键 ② 的构成为 $sp-s$, 而 ① 的构成为 sp^2-s , sp 杂化轨道的 s 成分较多, 轨道的有效大小比 sp^2 杂化轨道小, 故与 H 原子结合时键长较短。

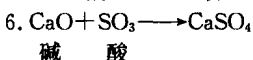
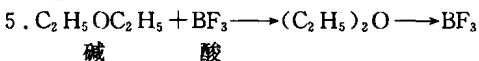
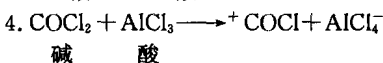
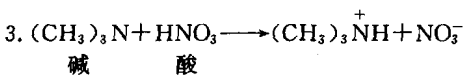
(2)② 短, 因为 sp^2-p 短于 sp^3-p 。

(3)① 短, 因为 sp^2-sp^2 短于 sp^2-sp^3 及 sp^3-sp^3 。

七、1. (B) > (C) > (A) > (D); 2. (B) > (C) > (A) > (D)。

八、由于正丁醇可以形成分子间氢键, 而乙醚则不能, 故正丁醇沸点较高。然而, 正丁醇和乙醚均可与水形成氢键, 且二者的烃基(均为 4 个碳原子)对形成氢键的影响相近, 故二者在水中的溶解度相近。

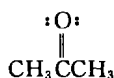
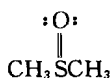
九、矿物油和正己烷均为非极性分子, 非极性分子间只存在很弱的色散力, 故二者可以很容易地相互渗透而溶解。然而, 乙醇和水都是极性分子, 各自均可形成强度较大的分子间氢键, 作为非极性分子的矿物油难以克服氢键这种作用力, 故矿物油不能与乙醇或水相互渗透而溶解。



十一、1. NH_3 既是酸, 又是碱。因为在该反应的两分子 NH_3 中, 其中一分子 NH_3 提供孤对电子, 所以是酸, 而另一分子 NH_3 则是接受一对电子, 因此是碱。

2. 无论是 NH_3 分子中的 N, 还是 H_2O 中的 O, 它们都有孤对电子, 但 N 和 O 的电负性不同 [$O(3.5) > N(3.0)$], 即 O 对电子的束缚力比 N 强, 换言之, N 更容易给出孤对电子, 所以 NH_3 的碱性比 H_2O 强。

3. 按 Lewis 的定义: 能接受未共用电子对的分子或离子为 Lewis 酸, 能给出电子对的分子或离子为 Lewis 碱。



上述四种溶剂均可提供未共用电子对, 故均可看做是 Lewis 碱性溶剂。

十二、根据分析数据, 分别除以各原子的相对质量, 则得:

$$C: \frac{92.1}{12.01} = 7.67 \quad H: \frac{7.9}{1.008} = 7.84$$

即原子比为 $C : H \approx 1 : 1$, 实验式为 CH 。

根据测定的相对分子质量: $(\text{CH})_n = 78$, 即 $n(\text{CH}) = 78, n = 78 / (12.01 + 1.008) = 5.99$ 。
故该化合物的分子式为 C_6H_6 。

十三、

- (A) 碳碳双键 烯烃 (B) 醚键 醚 (C) 羟基 醇 (D) 卤素 卤代烷
(E) 羧基 羧酸 (F) 羰基 酮 (G) 羰基 醛 (H) 烷基 芳烃
(I) 氨基 芳胺 (J) 硝基 芳香族硝基化合物 (K) 巯基 硫醇
(L) 碳碳三键 炔烃