



经典教材辅导用书

JINGDIAN JIAOCAI FUDAO YONGSHU

彭红 曾丽 编

有机化学

学习指导与习题解答

高教版《有机化学》(第四版)(汪小兰编)



华中科技大学出版社

<http://www.hustp.com>

经典教材辅导用书

有机化学 学习指导与习题解答

高教版《有机化学》(第四版)(汪小兰编)

彭红 曾丽 编

华中科技大学出版社
中国·武汉

内 容 提 要

本书是与汪小兰编的普通高等教育“十五”国家级规划教材《有机化学》(第四版)配套的学习辅导用书。全书的章节顺序与原教材一致,但又自成体系。每一章分为知识要点、习题及其解答、课外补充习题及其解答等,以进一步提高学生学习有机化学的兴趣与能力。本书可作为生命科学及相关专业的师生在有机化学的教与学过程中的辅导用书,也可供相关专业的科技工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习指导与习题解答/彭红 曾丽 编. —武汉:华中科技大学出版社,2011.1

ISBN 978-7-5609-6772-1

I. 有… II. ①彭… ②曾… III. 有机化学-高等学校-教学参考资料
IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 236752 号

有机化学学习指导与习题解答

彭红 曾丽 编

策划编辑:周芬娜

责任编辑:胡 芬

封面设计:潘 群

责任校对:周 娟

责任监印:周治超

出版发行:华中科技大学出版社(中国·武汉)

武昌喻家山 邮编:430074 电话:(027)87557437

录 排:武汉佳年华科技有限公司

印 刷:华中科技大学印刷厂

开 本:850mm×1168mm 1/32

印 张:11.125

字 数:378千字

版 次:2011年1月第1版第1次印刷

定 价:19.00元



华中科大

本书若有印装质量问题,请向出版社营销中心调换

全国免费服务热线:400-6679-118 竭诚为您服务

版权所有 侵权必究

前 言

有机化学与生命科学密切相关。纵观有机化学的发展历史,有机化学理论与实践上的成就曾为现代生物学的诞生与发展打下坚实的基础。近二十多年来,现代有机化学的研究几乎渗透到生命科学的所有前沿领域,并已经成为生命科学研究中的重要组成部分。同时,生命科学的研究成果又极大地丰富和发展了传统的有机化学。因此有机化学是生命科学及相关专业学生必修的一门重要基础课程。

有机化学内容非常丰富,新的研究成果又不断出现。如何在有限的学习时间里打下良好的有机化学基础,是广大学生热切关心的问题。做好有机化学习题是帮助学生更好地理解和掌握有机化学的基本理论和基础知识,灵活运用这些理论和知识来解决各种具体问题的方法。

汪小兰编的《有机化学》(第四版)为很多高等院校生物专业的学生使用,原教材只对部分习题给出了参考答案,不能满足初学者和自学者对习题解答的要求,为此我们编写了这本习题集,作为原教材配套使用的辅助教学用书。全书共分十七章。为了帮助学生更清楚地掌握解题的方法和技巧,提高学习的兴趣和解题能力,本书不仅给出了原教材内全部习题的详细解答,每一章还补充了大量的相关课外精选习题,并提供了全部参考答案。

本书的出版得到了华中科技大学出版社的大力支持,在此表示衷心的感谢。

由于编者的水平和经验有限,书中难免存在不全面或错误之处,恳请读者提出宝贵意见,以便今后修改和补充。

编 者

2010年6月

目 录

第一章 绪论	(1)
知识要点	(1)
习题	(3)
习题解答	(3)
课外补充习题	(7)
课外补充习题解答	(8)
第二章 饱和烃(烷烃)	(10)
知识要点	(10)
习题	(13)
习题解答	(16)
课外补充习题	(20)
课外补充习题解答	(23)
第三章 不饱和烃	(27)
知识要点	(27)
习题	(33)
习题解答	(37)
课外补充习题	(44)
课外补充习题解答	(48)
第四章 环烃	(57)
知识要点	(57)
习题	(63)
习题解答	(66)
课外补充习题	(73)
课外补充习题解答	(78)

第五章 旋光异构	(85)
知识要点	(85)
习题	(87)
习题解答	(91)
课外补充习题	(96)
课外补充习题解答	(99)
第六章 卤代烃	(103)
知识要点	(103)
习题	(106)
习题解答	(108)
课外补充习题	(113)
课外补充习题解答	(116)
第七章 光谱法在有机化学中的应用	(124)
知识要点	(124)
习题	(127)
习题解答	(133)
课外补充习题	(137)
课外补充习题解答	(141)
第八章 醇、酚、醚	(146)
知识要点	(146)
习题	(152)
习题解答	(156)
课外补充习题	(161)
课外补充习题解答	(165)
第九章 醛、酮、醌	(171)
知识要点	(171)
习题	(177)
习题解答	(182)
课外补充习题	(189)

课外补充习题解答·····	(193)
第十章 羧酸及其衍生物 ·····	(201)
知识要点·····	(201)
习题·····	(204)
习题解答·····	(207)
课外补充习题·····	(213)
课外补充习题解答·····	(219)
第十一章 取代酸 ·····	(225)
知识要点·····	(225)
习题·····	(229)
习题解答·····	(231)
课外补充习题·····	(234)
课外补充习题解答·····	(236)
第十二章 含氮化合物 ·····	(240)
知识要点·····	(240)
习题·····	(246)
习题解答·····	(250)
课外补充习题·····	(256)
课外补充习题解答·····	(261)
第十三章 含硫和含磷有机化合物 ·····	(268)
知识要点·····	(268)
习题·····	(270)
习题解答·····	(271)
课外补充习题·····	(272)
课外补充习题解答·····	(274)
第十四章 碳水化合物 ·····	(278)
知识要点·····	(278)
习题·····	(280)
习题解答·····	(284)

课外补充习题·····	(292)
课外补充习题解答·····	(294)
第十五章 氨基酸、多肽与蛋白质 ·····	(302)
知识要点·····	(302)
习题·····	(305)
习题解答·····	(307)
课外补充习题·····	(311)
课外补充习题解答·····	(312)
第十六章 类酯化合物 ·····	(315)
知识要点·····	(315)
习题·····	(318)
习题解答·····	(321)
课外补充习题·····	(326)
课外补充习题解答·····	(328)
第十七章 杂环化合物 ·····	(332)
知识要点·····	(332)
习题·····	(334)
习题解答·····	(336)
课外补充习题·····	(340)
课外补充习题解答·····	(343)

第一章

绪 论

知 识 要 点

1. 有机化合物及有机化学

有机化合物是指碳氢化合物及其衍生物。有机化学就是研究有机化合物的来源、结构、性质及应用的科学。

2. 有机化合物的共价键理论

有机化合物中的原子通常是以共价键相结合的。两个具有未成对电子的原子通过共享一对电子形成共价键。共价键具有饱和性和方向性。

每个原子形成的共价键的数目取决于核外未成对电子的数目,因为一个原子的未成对电子与另一个原子的未成对电子配对成键后不能再与其他电子配对。这就是共价键的饱和性。

参与形成共价键的原子轨道都具有特定的取向,两个成键原子轨道只有按某个方向进行重叠时,才能发生最大程度的重叠,形成的共价键才牢固。这就是共价键的方向性。

3. 共价键的键参数

常用键长、键角、键能及键的极性等参数来描述共价键的性质。

(1) 键长 键长是两个成键原子核间的平均距离。

(2) 键角 键角是两个共价键之间的夹角。键长与键角决定了分子的空间几何形状。

(3) 键能 键能是将一个气态分子分解成组成它的全部原子(气态)时所需的能量,等于分子中全部共价键(键的类型完全相同)的解离能的总和。键能是化学键强度的主要标志之一,在一定程度上反映了键的稳定性。

(4) 键的极性 同种元素的原子形成的共价键无极性,异种元素的原子形成的共价键有极性。键的极性大小用键的偶极矩(μ)来衡量,其单位为库仑·米($C \cdot m$)。偶极矩越大,键的极性越强。双原子分子的极性与共价键

的极性一致;多原子分子的极性取决于键的极性与分子的对称性,此外分子中的未共用电子对也影响分子的偶极矩。

4. 分子间的力

分子间的力又称为范德华力,是决定有机化合物物理性质(熔点、沸点、溶解度)的重要因素,分子间的力有以下三种。

(1) 偶极-偶极作用力 这种力产生于具有永久偶极的极性分子之间。

(2) 色散力 这种力是非极性分子产生的瞬间偶极矩导致的非极性分子间的静电引力。极性分子间也存在色散力。

(3) 氢键 氢键可以用通式 $X-H\cdots Y$ 表示,其中 X、Y 为电负性较大,原子半径小,并带有未共用电子对的原子(如 N、O、F),当氢原子与它们结合时,X、Y 带部分负电荷,氢原子带部分正电荷,因此产生较强的静电引力,形成氢键。氢键不仅有分子间氢键,还存在分子内氢键。氢键是最强的一种分子间作用力。

5. 有机化合物的一般特点

有机小分子是通过共价键连接而成的,与通过离子键形成的无机化合物相比,具有以下特点。

(1) 有机化合物的熔点、沸点低,易燃烧,受热易分解。

(2) 有机化合物的溶解度遵循“相似相溶”原理,大多数有机化合物难溶于水。

(3) 有机化学反应一般较慢且较复杂,副反应较多。

(4) 有机化合物普遍存在同分异构现象。

6. 有机反应的基本类型

共价键的断裂方式分为均裂、异裂两种。均裂产生的带单电子的原子或基团称为游离基。一般游离基在光照或高温的条件下产生。按均裂方式进行的反应称为游离基反应。异裂产生的带正电荷的碳离子和带负电荷的碳离子分别称为碳正离子和碳负离子,由它们参加的反应称为离子型反应。碳正离子、碳负离子及游离基是重要的活性中间体,不稳定。协同反应是旧键的断裂和新键的生成同时发生的反应,反应过程中无任何活性中间体。

7. 有机化合物的分类

有机化合物按碳骨架分类,可分为开链化合物(又称脂肪族化合物)、环化合物(包括脂环族化合物、芳香族化合物)及杂环化合物三类。按官能团分类,有机化合物可分为烯烃、炔烃、卤代烃、醇、酚、醚、醛、酮、羧酸、胺、硝基化合物和磺酸等。

习 题

1.1 扼要归纳典型的以离子键形成的化合物与以共价键形成的化合物的物理性质,以及有机化合物的一般特点。

1.2 NaCl 及 KBr 各 1 mol 溶于水中所得的溶液与 NaBr 及 KCl 各 1 mol 溶于水中所得溶液是否相同? 如将 CH_4 及 CCl_4 各 1 mol 混在一起,与 CHCl_3 及 CH_3Cl 各 1 mol 的混合物是否相同? 为什么?

1.3 碳原子核外及氢原子核外各有几个电子? 它们是怎样分布的? 画出它们的轨道形状。当四个氢原子与一个碳原子结合成甲烷(CH_4)时,碳原子核外有几个电子是用来与氢成键的? 画出它们的轨道形状及甲烷分子的形状。

1.4 假若下列化合物完全是共价化合物,除氢以外,每个原子外层是完整的八隅体,并且两个原子间可以共用一对以上的电子,写出它们价电子层的路易斯(Lewis)结构式。

- a. C_2H_4 b. CH_3Cl c. NH_3 d. H_2S e. HNO_3
 f. CH_2O g. H_3PO_4 h. C_2H_6 i. C_2H_2 j. H_2SO_4

1.5 下列各化合物哪个有偶极矩? 画出其方向。

- a. I_2 b. CH_2Cl_2 c. HBr
 d. CHCl_3 e. CH_3OH f. CH_3OCH_3

1.6 根据 S 与 O 的电负性差别, H_2O 与 H_2S 相比,哪个有较强的偶极-偶极作用力或氢键?

1.7 下列分子中,哪个可以形成氢键?

- a. H_2 b. CH_3CH_3 c. SiH_4
 d. CH_3NH_2 e. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ f. CH_3OCH_3

1.8 醋酸分子式为 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$,它是否能溶于水? 为什么?

习题解答

1.1

见知识要点(有机化合物的一般特点)。

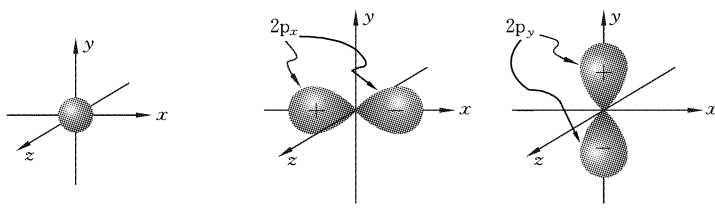
1.2

NaCl、KBr、NaBr、KCl 是离子晶体,溶于水后全部解离成相应的 Na^+ 、 K^+ 、 Br^- 、 Cl^- ,因此 NaCl 及 KBr 各 1 mol 溶于水所得溶液与 NaBr 及 KCl 各 1 mol 溶于水中所得溶液完全相同。但是 CH_4 、 CCl_4 、 CH_3Cl 及 CHCl_3 均为有机共价分子,在溶液及混合状态下不易解离,因此 CH_4 及 CCl_4 各 1 mol 混合在一起与 CH_3Cl 及 CHCl_3 各 1 mol 的混合物不相同。

1.3

碳原子核外有 6 个电子,氢原子核外有 1 个电子。

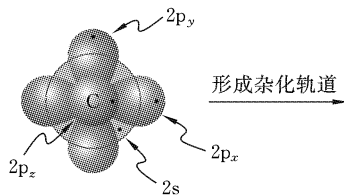
氢原子与碳原子的轨道形状如图 1-1 所示。



(a) 氢原子 1s 原子轨道形状 (b) 碳原子 $2p_x$ 轨道形状 (c) 碳原子 $2p_y$ 轨道形状

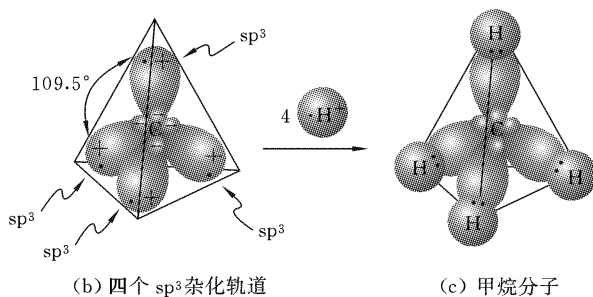
图 1-1 氢原子与碳原子的轨道形状

当碳原子与氢原子形成甲烷分子时,碳原子利用最外层的四个电子分别与四个氢原子的未成对电子配对,形成四个共价键,但是碳原子最外层的 s 轨道必须首先与三个 p 轨道杂化,形成四个 sp^3 杂化轨道(这四个杂化轨道的性质、能量及形状完全相同,里面分别有一个未成对电子),它们分别与四个氢原子的未成对电子配对成键。由此可见甲烷分子为四面体构型。具体过程如图 1-2 所示。



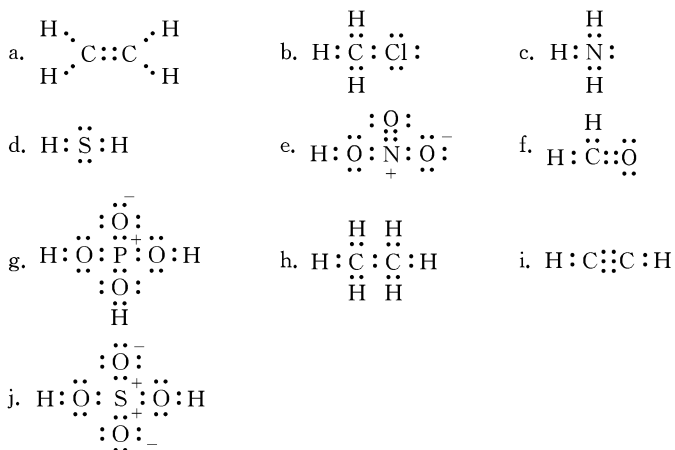
(a) 碳原子最外层原子轨道

图 1-2 甲烷分子的形成过程



续图 1-2

1.4



1.5

a. I_2 是由同种原子组成的双原子分子,没有极性,因此没有偶极矩。

b. CH_2Cl_2 为四面体构型,两个碳氢键的偶极矩的矢量和与两个碳氯键的偶极矩的矢量和的方向基本相一致,因此可以相互叠加,向量和不为 0,整个分子的偶极矩不为 0,该分子为极性分子。净偶极矩方向如图 1-3(a) 中长箭头所示。

c. HBr 是由异种原子组成的双原子分子,具有偶极矩,其方向如图 1-3(b) 中长箭头所示。

d. CHCl_3 中四个极性键的偶极矩向量相互叠加,其和不为 0,分子具有

偶极矩。净偶极矩方向如图 1-3(c) 中长箭头所示。

e. CH_3OH 中三个碳氢键的偶极矩向量和与碳氧键偶极矩在一条直线上,且方向相同,相互叠加,同时与氢氧键的偶极矩、未共用电子对的向量和相互叠加,其和不为 0,整个分子具有偶极矩。净偶极矩方向如图 1-3(d) 中长箭头所示。

f. CH_3OCH_3 中两组碳氢键的偶极矩向量和分别与两个碳氧键偶极矩方向一致,相互叠加,同时与未共用电子对的向量和相互叠加,其和不为 0,整个分子具有偶极矩。净偶极矩方向如图 1-3(e) 中长箭头所示。

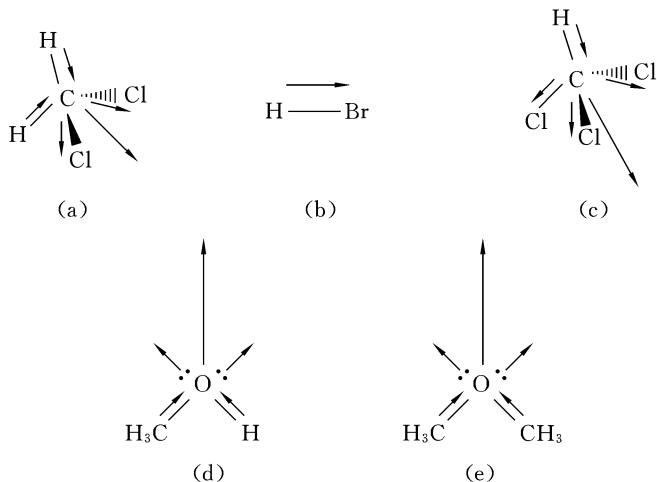


图 1-3 偶极矩

1.6

由于氧的电负性大于硫,故氢氧键的极性大于氢硫键的极性,因此 H_2O 的偶极-偶极作用力和氢键均大于 H_2S 的。

1.7

分子中的 H 原子与 N、O、F 等原子直接相连时,会产生氢键,所以 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 及 CH_3NH_2 会形成氢键,其他化合物不会。

1.8

醋酸分子中的羰基氧原子及羟基氢原子都可以与水分子形成氢键,同时醋酸分子是极性分子,与极性水分子间产生较强的偶极-偶极作用力,根据“相似相溶”原理,醋酸能溶于水。

课外补充习题

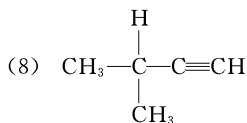
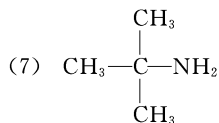
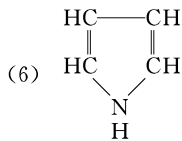
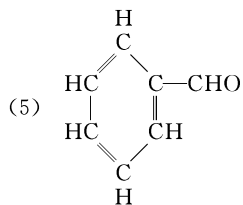
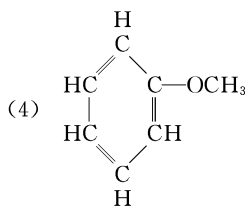
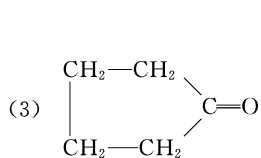
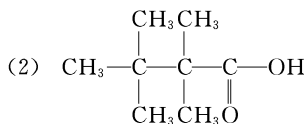
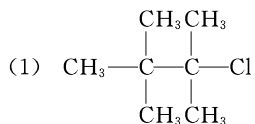
1. 试判断下列化合物是否为极性分子。

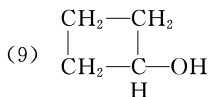
- (1) HBr (2) I₂ (3) CCl₄
 (4) CH₂Cl₂ (5) CH₃OH (6) CH₃OCH₃

2. 根据碳为四价、氧为两价、氢为一价、氮为三价，确定下列化学式中哪几个是可能的，哪几个是不可能的。

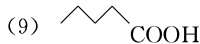
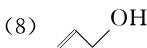
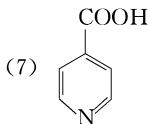
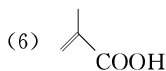
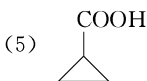
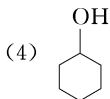
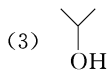
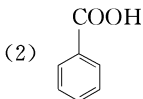
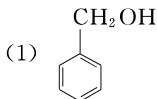
- (1) C₅H₁₀ (2) C₆H₁₃ (3) C₇H₁₅O
 (4) C₃H₈O (5) C₄H₁₂N (6) C₄H₆NO
 (7) C₄H₄

3. 按照不同的碳骨架和官能团，分别指出下列化合物是属于哪一族、哪一类化合物。





4. 根据官能团和碳骨架, 分别指出下列化合物哪些属于同一族、同一类化合物。



5. 根据键能数据, 乙烷分子(CH_3-CH_3)在受热裂解时, 哪种键首先断裂? 为什么? 这个过程是吸热还是放热?

6. 为什么 CH_3OH 中 $\text{O}-\text{H}$ 键上的氢比 $\text{C}-\text{H}$ 键上的氢活泼?

7. 丙烷、氯乙烷和乙醇的分子大小和形状相仿, 但沸点分别为 -42°C 、 12°C 和 78°C , 试解释原因。

8. NaCl 溶于水而不溶于乙醚, 为什么?

9. 某碳氢化合物元素定量分析的数据如下: C 的质量分数为 92.1% , H 的质量分数为 7.9% 。经测定, 相对分子质量为 78 。试写出该化合物的分子式。

课外补充习题解答

1. 极性分子有: (1)、(4)、(5)、(6)。

2. 根据化合物的共价键饱和性和极性可知(1)、(4)、(7)可能, 其他均不可能。

3. (1) 脂肪族卤代烃

(2) 脂肪族羧酸

(3) 脂环族酮

(4) 芳香族醚

(5) 芳香族醛

(6) 氮杂环(族)化合物

(7) 脂肪族胺

(8) 脂肪族炔烃

(9) 脂环族醇

4. 按官能团区分:(1)、(3)、(4)、(8)属于醇;(2)、(5)、(6)、(7)、(9)属于羧酸。

按碳骨架区分:(1)、(2)属于芳香族;(3)、(6)、(8)、(9)属于脂肪族;(4)、(5)属于脂环族;(7)属于杂环化合物。

5. 碳-碳键先断裂。因为碳-碳键的键能比碳-氢键的键能低。吸热过程。

6. 因为 CH_3OH 中的 $\text{O}-\text{H}$ 键极性大,氢易解离,氧也易于接纳负电荷。

7. 丙烷的偶极矩为 0,分子间只存在色散力;氯乙烷的偶极矩为 $6.84 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$,存在偶极-偶极相互作用和色散力;乙醇分子间除前两种力外,还存在分子间氢键,这三种分子间的相互作用力依次增大。所以尽管丙烷、氯乙烷和乙醇的分子大小和形状相仿,相对分子质量相差不大,但是沸点相差很大。

8. 根据“相似相溶”原理, NaCl 是离子型化合物,在水中以 Na^+ 和 Cl^- 形式存在,可被水分子稳定;乙醚是非极性化合物,不能形成稳定的极性离子形式。

9. 由题意知该化合物只含有 C 和 H 两种元素,设该化合物的分子为 C_nH_m ,则

$$\begin{cases} 12n+m=78 \\ 12n/78=92.1\% \end{cases}$$

解之得

$$n=6, \quad m=6$$

故该化合物的分子式为 C_6H_6 。