

062-105V,C₃

有机化学自学指导及习题 解答



目 录

上 册

第 一 章 绪论.....	(1)
第 二 章 烷烃.....	(13)
第 三 章 烯烃和环烷烃.....	(47)
第 四 章 炔烃和二烯烃.....	(100)
第 五 章 芳烃.....	(146)
第 六 章 卤代烃.....	(191)
第 七 章 醇、酚和醚.....	(228)
第 八 章 醛和酮.....	(309)
第 九 章 羧酸及其衍生物.....	(381)

第一章 绪 论

一、有机化合物的特点

- ①有机化合物可以燃烧。
- ②熔点低。
- ③难溶于水（含有极性比较大的基团如酒精、糖等例外）。
- ④有机反应速度慢。
- ⑤有机反应复杂。

二、现代化学键理论

1. 原子轨道

二十世纪以来，使用物理方法测定化学结构的工作有了很大进展。二十年代用X射线和电子衍射方法测定键角和键长。以后分子光谱也开始应用。实验方法的改进有可能深入研究分子的构型及分子中电子的运动状态，为发展近代结构理论铺平了道路。

电子，作为微观世界的一个基本粒子，有自己特殊的运动规律。它和光量子一样，也具有粒子性和波动性，一九二五年薛定谔用波动方程描述了电子的运动行为。电子的运动并没有固定的轨道，只能描述它在核周围出现的几率。由于电子高速运转，在核周围好象形成了电子云。电子在一定区域被核吸引着的运动状态可用波函数 ψ 来描述，单个电子的波

函数就称为这个电子的轨道。根据现代物理学概念,电子在核外运动的状态,即电子的波函数 ψ 可以四个量子数来描述:

n : 主量子数,它决定电子的能量。用 1、2、3……(或 K、L、M……) 来表示电子处在不同的能层,也表示电子所占体积的大小。如 $n=1$, 能量最低,电子云体积最小。

l : 轨道量子数,又称角量子数。它表示电子运动轨道,即电子云形状。用 s、p、d、f 来表示。如 s 指球形, p 指哑铃形等。

m : 磁量子数。它表示电子云(电子轨道)在空间的方向。如 s 轨道没有方向性, p 轨道则可能在三度空间 x - y - z 三个方向上。如图(1-1)所示:

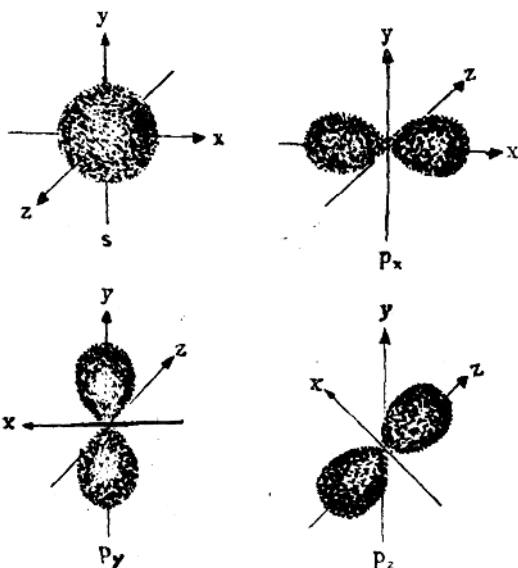


图 1—1

m_s : 自旋量子数, 它表示电子本身的轴自转的方向, 可以顺时针或逆时针。

每一个电子轨道最多只能容纳两个电子, 而且两个电子的自转方向相反。因为相同的方向产生相斥的磁场。根据上述电子运动状态的描述, 构成了各原子的电子排布, 它一般叫做原子轨道 (简称AO)。

2. 分子轨道

在原子轨道理论上, 运用量子力学的概念, 开始本质地阐明化学键的形成。分子中电子的状态也可用波函数 Ψ 来表示, 这叫做分子轨道 (简称MO)。原子轨道是单中心的, 电子云分布在一个原子核的周围。而分子轨道则是多中心的, 电子云分布在两个或两个以上原子核周围。每一个分子轨道中最多可以容纳两个自转相反的电子。

在基态下, 分子中电子的排列是从能量最低的轨道排起, 按能量大小次序依次排上去。根据原子轨道线性组合法, 分子轨道是原子轨道组合成的, 组成分子轨道的原子轨道能量应大致相似, 并且原子轨道中电子云交盖愈大, 组成分子轨道能量也越低。例如两个氢原子组成两个分子轨道 (一般说来由几个原子轨道可以组成几个分子轨道)。其中一个轨道的能量比原来的原子轨道低, 叫做成键轨道。另一个轨道的能量则比原来的原子轨道高, 叫做反键轨道。

能量较高的轨道与分子的稳定性无关, 由能量较低的轨道形成稳定的化学键。

3. 共价键的基本性质

① 共价键的极性

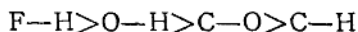
共价键的极性是由于成键原子之间电负性的差异产生

的。共价键的极性的的大小取决于成键原子的电负性。比较各原子之间的电负性，可以衡量出它形成共价键极性的的大小。

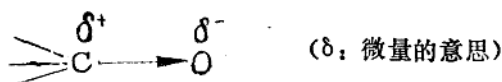
例如：

化学键	电负性差值
C—H	0.4
C—O	1.0
O—H	1.4
F—H	1.9

上述键的极性顺序应为：



表示键的极性可用下列符号：



共价键的这种极化（或称电子不均衡）是共价键一个重要性质。

多原子分子的极性是各个化学键极性的向量和，可用偶极矩来表示。例如 CH_3Cl 的偶极矩为1.86D，（D为德拜）。 CCl_4 的偶极矩为零。

在外界电场影响下，电子云的分布会发生变化，也就是说分子的极化状态发生变化。外界电场移去后分子的极化状态又恢复原状。分子产生这种暂时变化的能力叫做极化度。

②共价键的键长

成键的两个原子，互相接近到一定程度时，能量最低。如果两个原子再接近时，则能量由于核间斥力而增高。组成共价键的两个原子在核间排斥力与由于形成键的相互吸引力达到

平衡时的距离叫键长。键长通常用 $\text{\AA}$ 表示($1\text{\AA} = 10^{-8}\text{cm}$)。例如单键 $\text{C}-\text{C}$ 为1.54, 双键 $\text{C}=\text{C}$ 为1.34等。

③共价键的键能: 成键的两个原子结合后体系能量降低, 放出能量。键能的数值等于形成这个化学键时所释放出的能量。

④共价键的键角

因为共价键形成有方向性, 共价键之间的夹角就是键角。碳原子的正常键角为 $109^{\circ}28'$ 。但在不同的分子中也有差异。这对研究有机化合物的结构极为有用。

4. 共价键的类型。

σ 键: 两原子组成分子时, 是沿键轴的方向, 以“头碰头”的方式发生轨道重叠(如: $s-s$ 、 $s-p_x$ 、 p_x-p_x 等)。结果轨道部分是以圆柱型对称沿着键轴而分布的, 这种键叫做 σ 键。

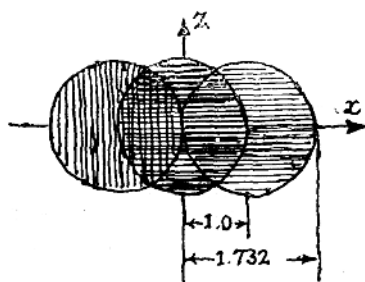
π 键: 两个原子组成分子时, 其 p 电子云以“肩并肩”的方式发生轨道重叠的, 结果重叠部分是镜面反对称地垂直于键轴的, 这种键叫做 π 键。

5. 杂化轨道理论

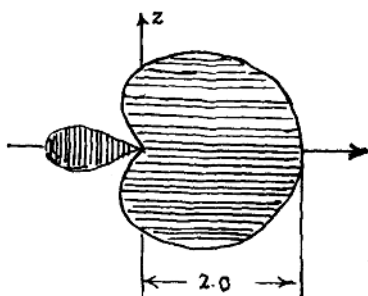
在有机化合物的分子里, 碳原子为什么会形成四个相等的价键呢? 价键理论认为, 碳原子形成四个共价键时, 成键轨道并不是纯的 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 和 $2p_z$, 而是由这四个原子轨道“混合起来重新组合”成四个能量均等的新轨道。由不同类型的原子轨道“混合”起来“重新组合”成新轨道的过程叫做杂化。由若干不同的原子轨道经杂化而形成的新轨道叫做杂化轨道。烷烃中的碳原子是 sp^3 杂化, 即1个 s 轨道

和3个 p 轨道杂化而成4个新的等价杂化轨道 sp^3 杂化轨道电子云为葫芦形，其能量相当于 $3/4p$ 电子和 $1/4s$ 电子能量之和。四个杂化轨道电子云在空间的伸展方向为正四面体的轴线方向，对称轴间的夹角为 $109^\circ 28'$ 。这就很好地说明甲烷的正四面体结构。

碳原子成键轨道为什么需要杂化呢？价键理论认为，共价键的形成是未成对价电子配对的结果或价电子云的重叠。电子云重叠得愈多，对核的联系愈紧密。形成的价键愈牢固。为使电子云达到最大程度的重叠，成键必须发生在电子云密度最大的方向。杂化后的电子云变得偏向于一方，这样就增加了它与另一电子云发生重叠的可能性。电子云重叠程度的大小，用成键能力衡量，电子云重叠得愈多，即为成键能力大，反之则小。因此碳原子成键时原子轨道杂化是为了增加成键能力，从而获得稳定体系。据有关计算，在令 s 电子云成键能力为1.0时， p 电子云成键能力为1.732， sp^3 杂化电子云的成键能力为2.0。图1—2。



s 电子和 p 电子

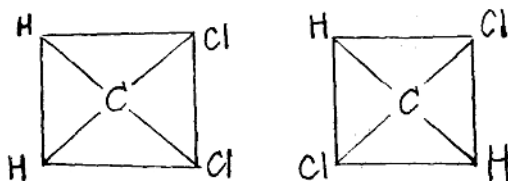


sp^3 杂化电子

图 1—2 S 电子、P 电子及 sp^3 电子成键能力示意图 问 题

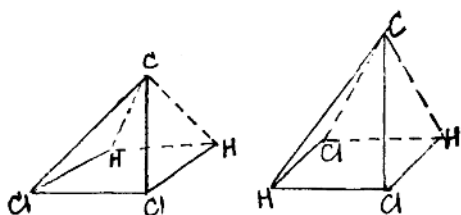
1.2 如碳原子的四个价排列在一个平面上，即碳原子位于正方形的中心，四个价指向正方形的四个顶点。二氯甲烷可能有几种异构体？

答：两种

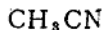
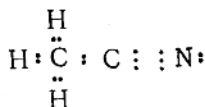
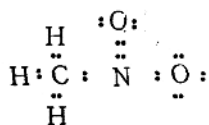
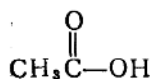
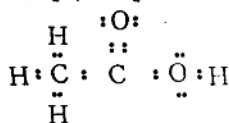
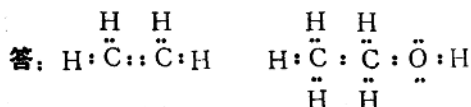
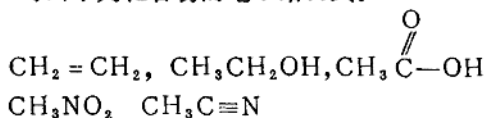


1.3 如碳原子具有金字塔结构，即碳原子位于正方形的中心，四个价的方向与金字塔的棱边相同，二氯甲烷可能有几种异构体。

答：两种



1.4 写出下列化合物的电子结构式：



补充题

1. 甲基橙是一种酸的钠盐，它含碳51.4%，氢4.3%，

氮12.8%，硫9.8%，氧14.7%和钠7%，问甲基橙的实验式是什么？

解：

$$C: \frac{51.4}{12} = 4.283$$

$$S: \frac{9.8}{32} = 0.306$$

$$H: \frac{4.3}{1} = 4.3$$

$$O: \frac{14.7}{16} = 0.918$$

$$N: \frac{12.8}{14} = 0.914$$

$$Na: \frac{7}{23} = 0.304$$

求原子数目比：

$$C: \frac{4.283}{0.304} = 14.08$$

$$N: \frac{0.914}{0.304} = 3.00$$

$$H: \frac{4.3}{0.304} = 14.14$$

$$S: \frac{0.306}{0.304} = 1.00$$

$$O: \frac{0.918}{0.304} = 3.02$$

$$Na: \frac{0.304}{0.304} = 1$$

$$C : H : O : N : S : Na = 14.08 : 14.14 : 3.02 : 3 : 1 : 1 \\ = 14 : 14 : 3 : 3 : 1 : 1$$

故甲基橙的实验式为： $C_{14}H_{14}O_3N_3SNa$

2. 胰岛素含硫3.4%，其分子量为5734，问每一分子中可能有多少硫原子？

解：∵ 化合物里某元素的质量百分比

$$= \frac{\text{原子量} \times \text{原子个数}}{\text{化合物分子量}} \times 100\%$$

$$\therefore \text{原子个数} = \frac{\text{化合物分子量} \times \text{某元素的质量百分比}}{\text{原子量}}$$

故每一胰岛素分子中可能含有的硫原子数为：

$$\text{硫原子个数} = \frac{5734 \times 3.4\%}{32} = 6$$

即每一分子中有 6 个硫原子。

3. 填写下表, 务使表中每一横行所描述的一个波函数的各值都相符合

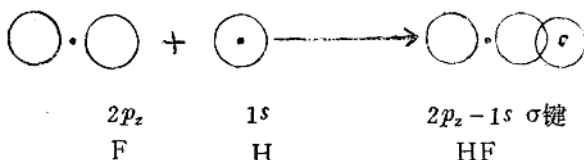
行	量子数 n	量子数 l	总节 波数	平波 面节	球波 面节	波函数 符号
1	4	2	?	?	?	?
2	1	0	?	?	?	?
3	?	?	5	1	4	?
4	?	?	?	0	2	?
5	?	?	3	?	1	?
6	?	?	4	1	?	?
7	?	?	?	?	1	?

解

行	量子数 n	量子数 l	总节 波数	平波 面节	球波 面节	波函数 符号
1			3	2	1	4d
2			0	0	0	1s
3	6	1				6p
4	3	0	2			3s
5	4	2		2		4d
6	5	1			3	5p
7	3	1	2	1		3p

4. 试用价键理论和分子轨道理论, 评述氟化氢分子是怎样形成的。

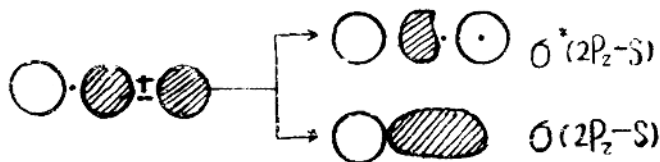
解: 价键理论认为: 化学键是两个自旋配对的电子之间的相互作用, 自旋配对电子所在的原子轨道最大限度地相互重叠, 成键原子达到惰性元素的电子构型, 体系能量最低, 从而形成稳定的化学键。具有未成对电子的氟原子 ($1s^2, 2s^2, 2p_x^2, 2p_y^2, 2p_z^1$) 和氢原子 ($1s^1$), 当相互接近时, 若氟的 $2p_z$ 轨道和氢的 $1s$ 轨道上的电子自旋相反, 则 $2p_z$ 轨道和 $1s$ 轨道相互接近、重叠, 然后最大限度的重叠, 电子在核间的几率大, 对两核的吸引力也增大; 另一方面两个成键原子达到了稳定的惰性元素的电子构型; 结果放出能量, 从而形成稳定的氟化氢分子:



分子轨道理论认为: 分子中各电子的运动状态, 也要用单电子波函数即分子轨道来描述。分子轨道可近似地由原子轨道线性组合求得。

氟原子的 $2p_z$ 轨道和氢原子的 $1s$ 轨道, 若同位相重叠 (即净交盖), 核间电子云密度较大, 因此将两原子结合在一起, 而呈成键作用, 所形成的分子轨道叫成键分子轨道。若反位相重叠, 垂直于原子核连线有一节面, 因此核间电子云密度最小, 两原子核相排斥, 而成反键作用, 所形成的分子轨道叫反键分子轨道, 反键分子轨道比成键分子轨道能量高, 不

稳定。电子主要占据能量低的成键分子轨道。



5. 下表列举了三个 C_2 烃的某些键参数, 试比较三者每一种键参数的大小, 并简述其理由。

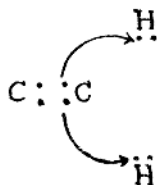
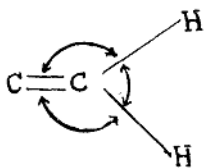
	CH_3-CH_3	$CH_2=CH_2$	$CH\equiv CH$
H—C—C键角	109.5°	121°	180°
C—H键键长	$1.091\text{\AA}$	$1.07\text{\AA}$	$1.056\text{\AA}$
C—C键键长	$1.54\text{\AA}$ (单)	$1.35\text{\AA}$ (双)	$1.20\text{\AA}$ (三)
C—C键键能 (25°C)	82.6千卡/ 摩尔(单)	146.8千卡/ 摩尔(双)	199.6千卡/ 摩尔(三)

解: 在上述三个 C_2 烃分子中, 碳原子的杂化态不同, 因此, 由不同杂化轨道形成的键, 其键参数必有差别。影响键参数的主要因素为杂化轨道轴夹角和 s -性百分率。三种杂化轨道轴夹角和 s -性百分率如下:

	sp^3	sp^2	sp
轴 夹 角	109.5°	120°	180°
s -性百分率	25%	$33\frac{1}{3}\%$	50%

①键角决定于杂化轨道轴夹角以及电子对排斥作用。乙

烷中碳原子为 sp^3 杂化，且碳原子周围四对电子对排斥作用相等，故为正四面体构型，其 $H-C-C$ 键角为 109.5° 。乙烯中碳原子为 sp^2 杂化，照理 $H-C-C$ 键角应为 120° ，但具有四个电子的双键对两个 $C-H$ 键上的电子对具有较大的排斥作用，迫使两个碳氢键稍偏离碳碳双键，所以，实测得 $H-C-C$ 键角较理论键角稍大。



乙炔中碳原子为 sp 杂化，且 $C-H$ 键上电子对两侧受到三键上6个电子的排斥作用相等，故键角为 180° 。

② 乙烷、乙烯和乙炔中的 $C-H$ 键分别为 sp^3-s σ 键， sp^2-s σ 键和 $sp-s$ σ 键，由于 s -性百分率 sp^3 轨道 $< sp^2$ 轨道 $< sp$ 轨道，成键能力（电子对核的吸引力） $sp^3 < sp^2 < sp$ ，故键长 $sp^3-s(\sigma) > sp^2-s(\sigma) > sp-s(\sigma)$ 。

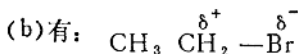
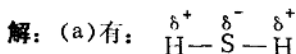
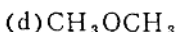
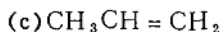
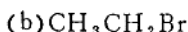
③ $C-C$ 、 $C=C$ 和 $C\equiv C$ 由不同数目的 π 键和不同类型杂化轨道组成：

	π 键数目	σ 键
$C-C$	0	SP^3-SP^3
$C=C$	1	SP^2-SP^2
$C\equiv C$	2	$SP-SP$

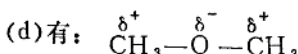
由于成键能力随 s -性百分率和 π 键数目的增加而增加。所以，键长： $C-C > C=C > C\equiv C$

键能： $C-C < C=C < C\equiv C$

6. 下列分子中有极性共价键吗？如果有的话，试用符号 δ^+ 和 δ^- 标出正负极。

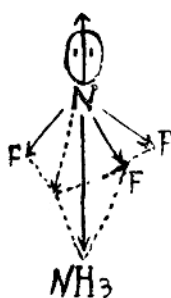
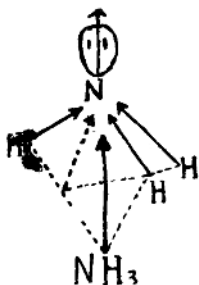


(c) 无



7. $N-F$ 键的极性大于 $N-H$ 键的极性，而 NF_3 的偶极矩却远小于 NH_3 的偶极矩，试说明其理由。

解：在 NH_3 分子，由于 N 原子发生 sp^3 杂化以及它周围 $N-H$ 键偶极矩的合量与未共用电子对的偶极矩指向相同，故其偶极矩较大，而 NF_3 分子中三个 $N-F$ 键偶极矩的合量



与未共用电子对的偶极矩指向相反，故其偶极矩远比 NH_3 的偶极矩小。

8. 试写出环己烷的:

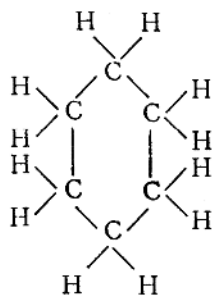
(a) 电子对结构式; (b) 线段结构式;

(c) 简化结构式; (d) 隐氢结构式;

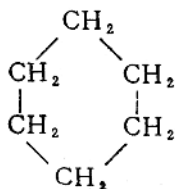
解: (a)



(b)



(c)



(d)

