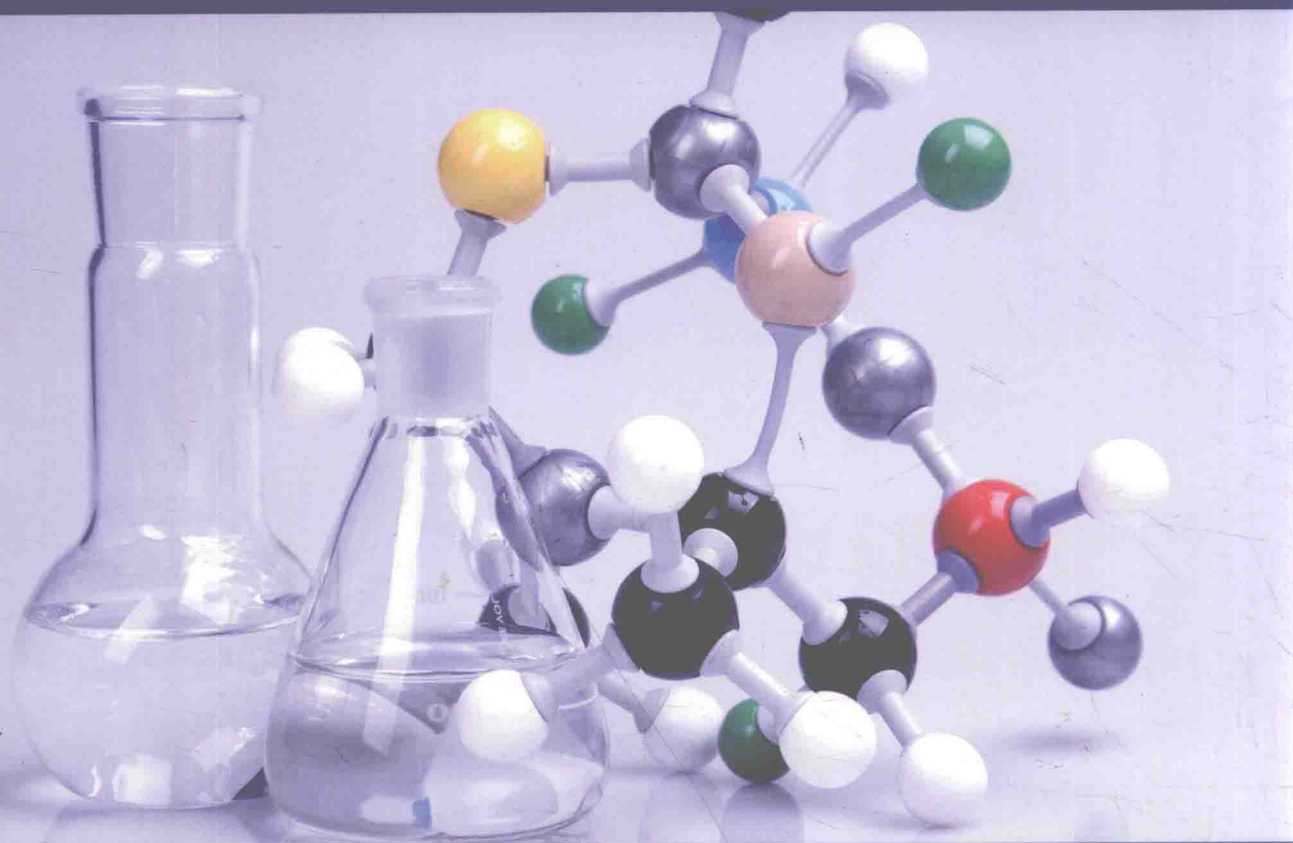




王文峰 袁耀锋 高 勇 编著

有机化学

【上册】

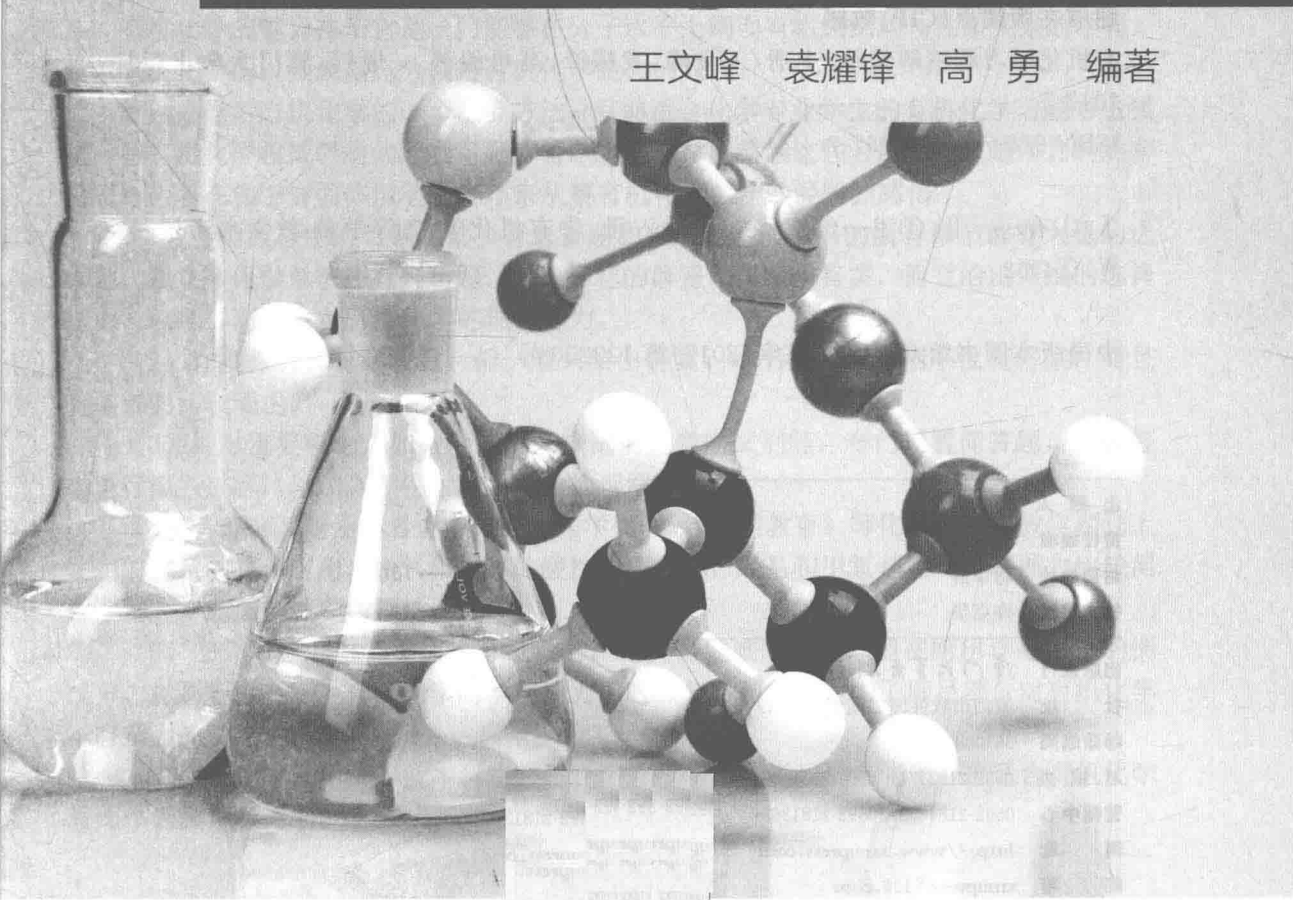
习题精解精练

厦门大学出版社 国家一级出版社
XIAMEN UNIVERSITY PRESS 全国百佳图书出版单位

有机化学

习题精解精练【上册】

王文峰 袁耀锋 高 勇 编著



厦门大学出版社 国家一级出版社
XIAMEN UNIVERSITY PRESS 全国百佳图书出版单位

图书在版编目(CIP)数据

有机化学习题精解精练. 上册/王文峰,袁耀锋,高勇编著. —厦门:厦门大学出版社, 2017. 7

ISBN 978-7-5615-6467-7

I. ①有… II. ①王…②袁…③高… III. ①有机化学-高等学校-教学参考资料
IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 123250 号

出版人 蒋东明

责任编辑 李峰伟

封面设计 蒋卓群

技术编辑 许克华

出版发行 厦门大学出版社

社 址 厦门市软件园二期望海路 39 号

邮政编码 361008

总 编 办 0592-2182177 0592-2181406(传真)

营销中心 0592-2184458 0592-2181365

网 址 <http://www.xmupress.com>

邮 箱 xmupress@126.com

印 刷 泉州刺桐印务有限公司

开本 787mm×1092mm 1/16

印张 11.5

字数 288 千字

版次 2017 年 7 月第 1 版

印次 2017 年 7 月第 1 次印刷

定价 32.00 元

本书如有印装质量问题请直接寄承印厂调换



厦门大学出版社
微信二维码



厦门大学出版社
微博二维码

前言

有机化学的魅力在于它是一门能够在分子水平上阐明有机物结构与性质关系的学科，学习有机化学的过程就是充分领略有机化学魅力的过程。

解题是学习有机化学的一个重要方法，目前适合化学专业学生的有机化学习题书主要是一些有机化学权威教材的配套习题解答。本书不寄望超越这些习题书，只是作为辅助参考材料力争在如下方面体现笔者多年来从事有机化学教学的经验和感悟：

(1) 各类教材中的习题通常少有选择题和判断题，而本书的所有章节都有大量的选择题，在立体化学章节还有判断题。对选择题的解答不仅给出答案，而且给出详细的选择理由，以期提高学生对有机化学的理解能力。

(2) 许多教材都有比较题，但一般只给出答案。本书的比较题则不仅有答案，而且有详细的比较理由。

(3) 针对重要概念，如共振论、亲核试剂、亲电试剂等，专门设置简答题，在解答中进行深入讲解，以加强学生对重要概念的理解。

(4) 有部分习题是笔者近年来在《大学化学》《化学教育》等化学类顶级教学期刊上发表的文章的具体应用，如气相中醇的酸性顺序问题，羟基和甲氧基活化苯环能力比较问题，这类习题原创性和新颖性都很强。

(5) 部分习题源自各类高等有机教材，这类习题难度较大，但在给出详细解答的情况下，有利于提高学生有机化学的学习能力。这部分习题主要是为了满足部分对有机化学学有余力的学生的需要。

本书适合化学及相关专业本科生作为学习有机化学或考研的参考书，也适合有机化学教师作为教学参考书。

编者

2017年3月

目 录

第一章 绪 论	1
第一部分 例 题	1
第二部分 习 题	8
第三部分 习题解答	12
第二章 烷 烃	16
第一部分 例 题	16
第二部分 习 题	23
第三部分 习题解答	26
第三章 环烷烃	29
第一部分 例 题	29
第二部分 习 题	38
第三部分 习题解答	42
第四章 烯 烃	45
第一部分 例 题	45
第二部分 习 题	56
第三部分 习题解答	61
第五章 炔烃和二烯烃	65
第一部分 例 题	65
第二部分 习 题	74
第三部分 习题解答	78

第六章 芳香烃	82
第一部分 例 题	82
第二部分 习 题	94
第三部分 习题解答	98
第七章 立体化学	105
第一部分 例 题	105
第二部分 习 题	115
第三部分 习题解答	121
第八章 卤代烃	123
第一部分 例 题	123
第二部分 习 题	136
第三部分 习题解答	141
第九章 醇与酚	147
第一部分 例 题	147
第二部分 习 题	158
第三部分 习题解答	163
第十章 复 习	167
第一部分 复习题	167
第二部分 复习题解答	173
参考文献	176

第一章

绪 论



知识点

有机化合物的定义和特性。有机化学发展简史、发展与展望及其任务和作用。经典的结构学说、离子键和共价键、原子轨道、价键理论、杂化轨道理论、分子轨道理论。有机酸碱理论、化学平衡理论。碳碳键的成键方式及其特点。各种有机化合物的结构式。有机反应的基本类型及其特点。



重点与难点

掌握价键理论与分子轨道理论的基本要点及其适用对象。掌握碳碳键的成键方式及其特点。熟练运用路易斯（Lewis）酸碱理论。初步掌握有机反应活性中间体稳定性的判断方法。

第一部分 例 题

一、选择题

- 关于有机化合物结构描述正确的是（ ）。
 - 主要由 C、H、O、N 等元素构成
 - 原子间一般通过离子键、共价键、金属键等多种化学键结合
 - 有机化合物分子形成的晶体中，分子之间以及分子内原子之间的作用力都是共价键
 - 有机化合物数量远远多于无机物，但原子种类少，所以反应类型没有无机物那么多
- 关于有机化合物性质描述不正确的是（ ）。
 - 熔点和沸点一般不高，通常可以燃烧
 - 除非含有亲水基团，一般不溶于水
 - 反应速率较慢，通常需催化剂来加速反应

- D. 反应副产物多, 一般不遵循质量守恒定律
3. 最早动摇了有机化合物的“生命力学说”的实验是 ()。
- A. 战国末期, 中国人从蓼兰草中成功提取天然染料靛蓝
B. 1773 年, 法国人罗埃尔 (Rouelle) 从尿中提取出纯净尿素晶体
C. 1828 年, 德国化学家维勒 (Wohler) 加热氰酸铵溶液得到尿素
D. 1965 年, 中国科学家合成了第一个具有生物活性的蛋白质——结晶牛胰岛素
4. 将下列有机化学理论按照提出的先后顺序排列 (越早的越靠前), 正确的是 ()。
- (1) 瑞典化学家贝采里乌斯 (Berzelius) 将 C 和 H 看作正性元素, O 和 N 看作负性元素, 提出有机化合物结构的电化二元论
(2) 荷兰化学家范特霍夫 (van't Hoff) 提出碳的四面体学说, 建立有机分子的立体化学概念
(3) 德国化学家凯库勒 (Kekule) 和英国化学家库珀 (Couper) 指出有机化合物中碳都是四价的, 且碳和碳之间可以互相结合成碳链或碳环
(4) 日本化学家福井谦一 (Fukui) 提出前线轨道理论, 为协同反应研究奠定基础
(5) 美国化学家路易斯 (Lewis) 提出电子配对理论
(6) 美国化学家鲍林 (Pauling) 提出共振论, 以描述具有离域大 π 键的分子的结构
- A. (2) > (4) > (5) > (1) > (6) > (3) B. (1) > (2) > (4) > (5) > (3) > (6)
C. (6) > (4) > (3) > (1) > (5) > (2) D. (1) > (3) > (2) > (5) > (6) > (4)
5. 下列属于八隅体规则例外的分子是 ()。
- A. CH_4 B. $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ C. BCl_3 D. $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$
6. 下列 σ 键中, 键能最小的是 ()。
- A. $\text{C}-\text{H}$ B. $\text{C}-\text{Cl}$ C. $\text{C}-\text{C}$ D. $\text{C}-\text{Br}$
7. 下列概念中, 属于共价键参数的是 ()。
- (1) 键长 (2) 键角 (3) 键能 (4) 偶极矩
- A. (2) (3) (4) B. (1) (2) (3)
C. (2) (4) D. (1) (2) (3) (4)
8. 价键理论和分子轨道理论相比, 主要局限在于 ()。
- A. 难以描述具有配位键的化合物的结构
B. 难以描述具有反馈键的化合物的结构
C. 难以描述具有电子离域体系的化合物的结构
D. 难以描述含有 d 电子的原子的成键情况
9. 原子轨道组合成分子轨道的线性组合三原则是 ()。
- (1) 轨道总数保持不变, 参与组合的原子轨道数目必须等于分子轨道数目
(2) 对称性匹配, 即原子轨道对称性匹配时才能组成分子轨道
(3) 原子轨道必须沿着最大重叠的方向成键
(4) 原子轨道的能量必须相近
- A. (2) (3) (4) B. (1) (2) (3) C. (1) (3) (4) D. (1) (2) (4)
10. Lewis 酸的定义是 ()。
- A. 在水溶液中能电离出 H^+ 的物质 B. 可以给出 H 质子的物质

- C. 能够接受电子对的物质 D. 能够给出电子对的物质
11. 根据软硬酸碱理论, 下列化合物属于软碱的是 ()。
- A. H^+ , Fe^{3+} B. I^- , SCN^- C. OH^- , NH_3 D. Ag^+ , Br^+
12. 已知烃基 R 是软酸, 那么下列这个互变异构反应的平衡偏向 ()。
- $$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N} \rightleftharpoons \text{R}-\text{N}\equiv\text{C}$$
- A. 左边 B. 右边 C. 平衡常数约等于 1 D. 不好预测
13. 下列哪一个分子或离子具有极性? ()
- A. CO_2 B. BF_3 C. CH_3OCH_3 D. NH_4^+
14. 已知酮羰基 α -H 的 $\text{p}K_{\text{a}}$ 约 20, 末端炔氢的 $\text{p}K_{\text{a}}$ 约 25, 则下述平衡优先移向 ()。
- $$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2^- + \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$$
- A. 左边 B. 右边 C. 平衡常数约等于 1 D. 不好预测
15. 如果含有活泼 H 的化合物 A 的酸性强于 B, 由此可以得出的结论是 ()。
- A. 化合物 A 可以把质子给 B B. 化合物 A 的碱性比 B 弱
- C. A 的共轭碱的碱性弱于 B 的共轭碱 D. B 不是强酸

解答

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	D	C	D	C	D	D	C	A	C
11	12	13	14	15					
B	A	C	B	C					

1. A. 有机物原子间主要通过共价键结合, 通过离子键和金属键结合的很少; 有机物分子之间主要靠范德华力结合; 有机物虽然原子种类少, 但反应类型比无机物丰富得多。
2. D. 适用于无机化学的所有定律, 全部都适用于有机化学。有机化合物反应同样遵循质量守恒定律。
3. C. 氰酸铵溶液受热得到尿素是第一个被证明的从无机物到有机物转变的反应, 最早动摇了“生命力学说”。
4. D. 有机化学的发展时期基本依据共价键理论的发展来划分。1858 年, 凯库勒提出价键概念以前的时期叫萌芽时期, 之后的叫经典有机化学时期。1916 年, 路易斯提出电子配对理论后进入现代有机化学时期, 这个理论开始触碰到共价键理论的核心, 意味着价键理论正式提出, 但直到 1927 年海特勒和伦敦用量子力学方法处理氢分子离子后才正式建立了价键理论。共振论是 1931 年提出的, 是对价键理论的补充。前线轨道理论是 1951 年提出的, 它属于分子轨道理论, 和价键理论一起成了共价键理论中的最重要的两种理论。
5. C. BCl_3 中 B 原子的外围只有 6 个电子, 不满足八隅体规则。
6. D. 通常情况下, 原子半径越大的原子, 形成的共价键越不牢固, 因为此时共用的电子离原子核较远, 不能被有效吸引因而能量降低。
7. D. 这 4 个概念都属于共价键参数。
8. C. 价键理论是定域理论, 认为电子存在于一个原子上或两个原子间。实际上电子可以

离域(如苯环的 π 电子就是离域的),所以价键理论在描述具有电子离域体系的化合物的结构时力不从心。

9. A。第一条是分子轨道理论基本要点,但不是线性组合三原则之一。

10. C。A和B是其他酸的概念,C是Lewis酸的概念,D是Lewis碱的概念。

11. B。A是硬酸,B是软碱,C是硬碱,D是软酸。

12. A。在 CN^- 中,碳端与氮端相比,电负性小的碳端显然是软碱,更有利于和 R^+ 这个软酸结合,所以平衡有利于左边(腈)而不是右边(异腈)。

13. C。其余分子都是全对称的,偶极矩为零,只有甲醚分子有弱极性。

14. B。酮的酸性强于端炔,所以这是一个强酸生成弱酸的反应,平衡向右移动。

15. C。A不对,化合物A要把质子给化合物B,充要条件是化合物A的酸性比化合物B的共轭酸还强;B也不对,化合物A的酸性比化合物B强并不意味着化合物A的碱性就比化合物B弱,化合物A的酸性和碱性完全有可能都比化合物B强;D也不对,化合物B的酸性不如化合物A,并不意味着化合物B就不是强酸。

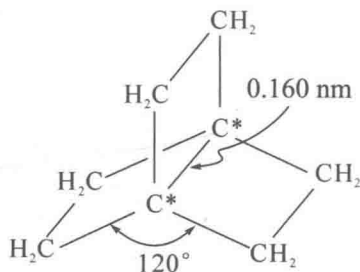
二、简答题

1. 写出下列分子的Lewis经典结构式,必要时标出电荷(括号内标出了原子连接顺序)。

(1) ClF (2) $\text{N}_2\text{H}_2(\text{HNNH})$ (3) CH_2CO (4) $\text{HN}_3(\text{HNNN})$ (5) $\text{N}_2\text{O}(\text{NNO})$

2. 已知叠氮酸分子(HNNN)是直线形结构,列出该分子中所有原子的价轨道的电子数目。

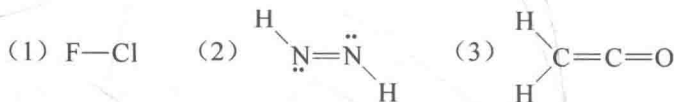
3. 右图所示是奇特的[2, 2, 2]螺桨烷分子。根据给出的结构参数,哪一种杂化形式能最好地描述带星号的碳原子?它们之间的键使用了哪种类型的轨道?你能预测出这些键比通常的碳碳单键(一般长度为0.154 nm)更强还是更弱吗?



[2.2.2]propellane

解答

1. 写Lewis经典结构式的关键:①有几个成单电子,就形成几个共价键;②主族元素满足八隅体规则。根据这两个要点,答案如下所示。



(1) 中Cl原子和F原子各有一个未成对电子,成键后两原子均满足八隅体结构。这种结构与卤素非常相似,所以 ClF 属于拟卤素中的一种。

(2) 中H和N原子之间只能形成一个共价键,而N有3个未成对电子,所以N和N之间可以形成两个共价键,从而使每个N原子均满足八隅体结构。

(3) 因为 H 和 C 之间只能形成单键, 所以 C 和 C 之间和 C 与 O 之间都只有形成双键才能满足八隅体结构。这是一个累积双键结构, 第一个 C 原子是 sp^2 杂化, 第二个 C 原子则是 sp 杂化, 所以 C、C、O 3 原子在一条直线上。

(4) 要注意的是, 不能为了使两端的 N 原子满足 3 价结构而将分子结构式写成 $H-\ddot{N}=N\equiv N:$, 因为这样会导致中间的 N 原子形成 5 个共价键, 这是不可能的, 因为 N 原子只有 4 个价轨道 (1 个 2s, 3 个 2p)。同时要注意, 凡是 4 价的 N 原子都要标上正电荷。因为 N 只有 3 个成单电子, 最多只能形成 3 个共价键, 第 4 个共价键必然是 N 上的孤对电子与其他原子的空轨道形成的配位键, 所以 N 原子须标上正电荷, 接受 N 的孤对电子成键的另一个原子则须标上负电荷。

(5) 中 O 原子形成配位键的能力小于 N, 因为氧正离子不如氮正离子稳定, 所以 O 通常不会超过 2 个共价键。因此可以先写出氮氧双键, 然后再写出一个氮氮双键, 同时将 4 价氮标上正电荷, 2 价氮标上负电荷, 即得 N_2O 的分子结构式。

2. 叠氮酸的分子结构如下所示。



由于叠氮酸具有直线形结构, 所有 1 号 N 和 2 号 N 原子都是 sp 杂化。同时右边的共振结构式显示 3 号 N 原子形成叁键, 显然也是 sp 杂化, 故可知 3 个 N 原子都具有 sp 杂化结构。整个分子的价轨道电子数目见下表。

HN₃分子中价轨道电子数目 (括号内数字为轨道电子数)

H	s (1)			
1 号 N	sp (1)	sp (1)	p _y (2, 孤对电子)	p _z (1)
2 号 N	sp (1)	sp (1)	p _y 1	p _z (2)
3 号 N	sp (1)	sp (2, 孤对电子)	p _y 1	p _z (1)

由于分子是直线形的, 所有 3 个 N 原子的 p_y 轨道互相平行, 3 个 p_z 轨道也互相平行。由上表可见, 3 个 p_y 轨道里共有 4 个电子, 可形成 π_3^4 大 π 键。同理, 3 个 p_z 轨道也能形成 π_3^4 大 π 键。也就是说, 1 号 N 与 2 号 N、2 号 N 与 3 号 N 之间其实都形成了叁键, 而叠氮酸的经典结构式不能反映出这种结构 (如果在两个 N 原子之间都写上叁键将明显使 N 原子成为 6 价)。原因是经典结构式是基于价键理论而产生的。价键理论认为化学键只能在两个原子间生成, 所以它无法准确描述在 3 个或 3 个以上原子间生成的离域大 π 键, 这是经典价键理论的缺陷。

3. 由于两个带星号的 C 之间的键长是 0.160 nm, 长于一般的 C—C 单键, 表明这两个 C 之间介于有键与无键之间。另外, 相邻的 CH₂ 与星号 C 之间键角为 120°, 表明两个星号 C 采取 sp^2 杂化, 它们之间用未杂化的 p 轨道形成了 σ 键。这种未杂化的 p 轨道比杂化的 sp^3 、 sp^2 和 sp 轨道更远离原子核 (因为 s 成分少), 方向性也不如杂化轨道, 所以形成的 σ 键比普通 C—C 键更弱、更长。

三、分析与解释

1. 为什么烯的亲电加成活性高于炔?
2. 下列反应中, 哪个反应物是 Lewis 酸? 哪个反应物是 Lewis 碱? 产物的结构是怎样的? 试分析该反应易于发生的原因。



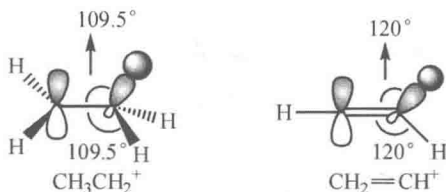
3. 卤素单质的键能如下所示:

F—F, 154.8 kJ/mol; Cl—Cl, 242.5 kJ/mol; Br—Br, 188.3 kJ/mol; I—I, 150.6 kJ/mol。

请用孤对键弱化效应解释为什么 F—F 键能反常地显著低于 Cl—Cl 键能。

解答

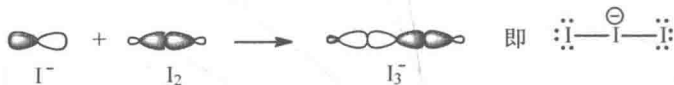
1. 反应活性的高低取决于中间体的稳定性。烯亲电加成的中间体是烷基碳正离子, 而炔亲电加成的中间体是烯基碳正离子, 它们的结构如下所示。



乙基碳正离子和乙烯基碳正离子结构图

由上图可见, 乙基碳正离子 (sp^2 杂化) 中未杂化的 p 轨道可以和相邻的 C—H 键形成超共轭效应而得到稳定。乙烯基碳正离子 (sp 杂化) 也可以和亚甲基上的 C—H 键形成超共轭效应, 但是未杂化 p 轨道和 C—H 键的夹角是 120° , 大于乙基碳正离子中的相应夹角 (109.5°), 所以乙基碳正离子可以形成更好的超共轭效应, 稳定性大于乙烯基碳正离子。

2. 该反应的轨道作用示意图和产物结构 (直线形) 如下所示。该反应的实质是 I^- 的孤对电子填入 I_2 的反键空轨道, 所以 I^- 是 Lewis 碱, I_2 是 Lewis 酸。该反应容易进行的原因是 I_2 中 I—I 键的键能很小, I—I 反键的轨道能级也很低, 故可以接受 I^- 的孤对电子。

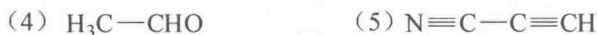


I_2 与 I^- 反应的轨道作用图和产物分子结构

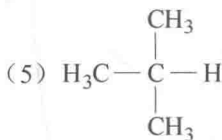
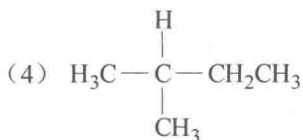
3. 孤对键弱化效应是指孤对电子的电子云比较“肥大”, 且往往分布在原子核与成键电子之间, 对原子核对成键电子的吸引起屏蔽作用, 削弱了成键作用。特别是原子半径小的 F、O 和 N, 这种削弱作用更加明显。F—F 键的削弱作用是孤对键弱化效应的典型实例, Cl—Cl 键、Br—Br 键虽然也存在孤对键弱化效应, 但由于 Br 和 Cl 的原子半径比 F 大得多, 孤对电子造成的屏蔽作用也小得多, 因此它们的键能大于 F—F 键。I—I 键能小于 F—F 键能是因为 I 的原子半径太大, 两个 I 原子的轨道不易有效地重叠, 所以 I—I 键能小。

四、比较与排序

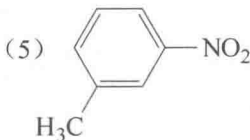
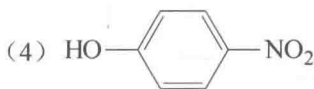
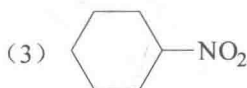
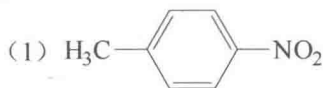
1. 将下列分子中显示出的 C—C 单键的键长按照从大到小的顺序进行排列。



2. 将下列分子中显示出的 C—H 单键的键解离能从大到小排列。



3. 将下列化合物的偶极矩按照从大到小进行排列。



解答

1. (3) > (4) > (2) > (1) > (5)。同等情况下, sp 杂化的碳形成的共价键键长最短, 其次是 sp^2 杂化的碳, 最长的是 sp^3 杂化的碳。

2. (1) > (3) > (2) > (4) > (5)。 sp 杂化的碳形成的 C—H 键最短, 键解离能最大; 其次是 sp^2 杂化的碳形成的 C—H 键; (2)(4)(5) 都是 sp^3 杂化的碳形成 C—H 键, 其中叔碳形成的 C—H 最容易解离, 因为解离 (均裂) 后生成的叔碳自由基最稳定; 依次类推, 仲碳形成的 C—H 键解离能小于伯碳形成的 C—H 键, 因为仲碳自由基稳定性大于伯碳自由基。

3. (4) > (1) > (5) > (2) > (3)。偶极矩是各共价键的矢量和, 具有加和性。羟基是强给电子基, 硝基是强吸电子基, 当它们处于对位时, 矢量和最大; 对硝基甲苯大于间硝基甲苯是由于方向的关系, 这两个基团一个是给电子基, 一个是吸电子基, 所以它们的偶极矩大于硝基苯。硝基环己烷偶极矩最小, 是因为环己基中没有 π 电子, 只有 σ 电子, σ 电子云是紧束缚的, 不像 π 电子云那么容易极化, 故硝基环己烷偶极矩最小。

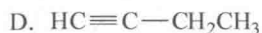
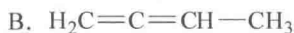
第二部分 习 题

一、选择题 (每题 2 分, 共 30 分)

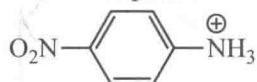
- 用杂化轨道理论来描述 NH_3 的结构, 不正确的是 ()。
 - 3 个 $\text{N}-\text{H}$ 键的键长与键能均相等
 - N 还有一对孤对电子, 处于 $2p$ 轨道
 - 4 个原子的空间结构是三角锥形
 - 如果氮不杂化, 那么 3 个 $\text{N}-\text{H}$ 键将互相垂直
- 化学作为一门科学而诞生的标志是 ()。
 - 1661 年, 波义耳提出元素概念
 - 1771 年, 拉瓦锡推翻燃素学说, 建立氧化学说
 - 1803 年, 道尔顿提出原子学说
 - 1869 年, 门捷列夫发现元素周期律
- 诺贝尔化学奖 1901 年开始颁奖, 基本上每年授予一次。迄今为止共有 100 多项化学成就获得了诺贝尔化学奖, 其中学科成就最多的是 ()。
 - 无机化学
 - 分析化学
 - 有机化学
 - 物理化学
- 与法国化学家拉瓦锡无关的成果是 ()。
 - 推翻燃素学说
 - 发现空气是混合物
 - 发现有机物绝大部分含 C 、 H 、 O 等元素
 - 提出“有机化学”这个概念, 以区别研究矿物质的无机化学
- 关于 σ 键和 π 键, 下列叙述错误的是 ()。
 - σ 键是强相互作用, π 键是弱相互作用
 - σ 键关于键轴对称, π 键关于键轴反对称
 - σ 键以头碰头方式重叠, π 键以肩并肩方式重叠
 - σ 键可绕键轴自由旋转, π 键不行
- 根据价电子对互斥理论判断分子或离子的所有原子没有在同一平面上的是 ()。
 - H_3O^+
 - NO_3^-
 - SO_3
 - BCl_3
- 第一个接触到共价键本质的结构理论是 ()。
 - 1811 年, 贝采里乌斯提出的电化二元论
 - 1852 年, 热拉尔提出的类型学说
 - 1916 年, 柯塞尔 (Kossel) 提出的电价键理论
 - 1916 年, 路易斯 (Lewis) 提出的共用电子对理论
- 氢键一般不被视为共价键, 主要原因是 ()。
 - 氢键没有饱和性
 - 氢键没有方向性
 - 氢键通常存在于分子间, 很少存在于分子内

D. 它是原子间的弱相互作用而不是强相互作用

9. 下列化合物的 4 个碳原子在一条直线上的是 ()。



10. 已知对硝基苯胺盐酸盐 (结构如下所示) 的 pK_a 为 1.0, 则对硝基苯胺的 pK_b 为 ()。



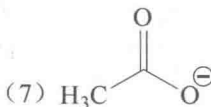
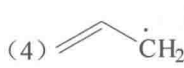
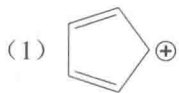
A. 1.0

B. 13.0

C. 15.0

D. 8.0

11. 下列共轭体系含有 π_3^4 大 π 键的是 ()。



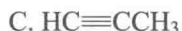
A. (3) (5) (7)

B. (3) (5) (6) (7)

C. (1) (6) (7)

D. (1) (3) (5)

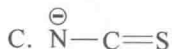
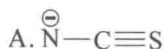
12. 下列化合物具有接近 120° 键角的是 ()。



13. 下列示意图表示乙烯中的 C—H 成键轨道, 最合理的是 ()。



14. SCN^- 是双重亲核试剂。下图显示了其作为 S 端亲核试剂的 Lewis 经典结构式, 那么其作为 N 端亲核试剂的 Lewis 经典结构式应该是 ()。



15. 1963 年, Person 将 Lewis 酸碱分别划分为软硬两类, 其中, 具有接受电子对能力、原子半径小、正电荷集中、可极化程度低性质的是 ()。

A. 硬酸

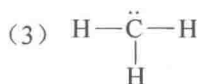
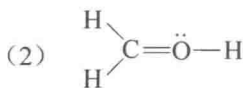
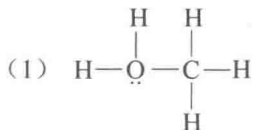
B. 硬碱

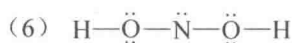
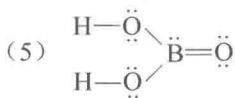
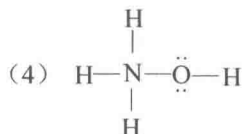
C. 软酸

D. 软碱

二、简答题 (每题 5 分, 共 20 分)

1. 在下列每个化合物中的合适位置添上电荷, 使之成为完整正确的 Lewis 电子结构式。





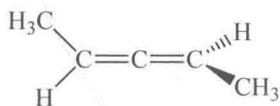
2. 写出下列分子的 Lewis 电子结构式, 并指出它们的几何形状。

(1) BH_3 与 PH_3 (2) CF_4 与 SF_4 (3) NO_2 与 NO_2^-

3. 画出下列物种的 2~3 个共振式, 并判断哪一个或哪几个是主要的贡献者。

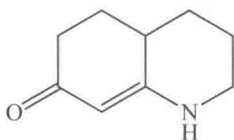
(1) OCN^- (2) CH_2CHNH^- (3) $\text{O}_3(\text{OOO})$ (4) CH_2N_2 (5) CH_3CNO

4. 2, 3-戊二烯的分子结构如下所示, 标出每个 C 原子的杂化类型, 并指出分子中的 5 个 C 原子是否共平面? 为什么?



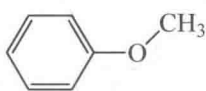
三、分析与解释 (每题 6 分, 共 24 分)

1. 下面这个分子既含有羰基, 也含有氨基, 但它的化学性质既不像酮, 也不像胺, 为什么? 你能预测它的化学性质与哪一类化合物类似吗?

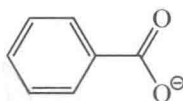


2. (1) 乙烷、乙烯和乙炔中 C—H 键键长为什么不相同?

(2) 苯甲醚分子中存在两个 C—O 单键, 但实际上这两个 C—O 的键长有较大差别; 苯甲酸根中存在一个 C=O 双键和一个 C—O 单键, 但它们的键长是相等的, 为什么?

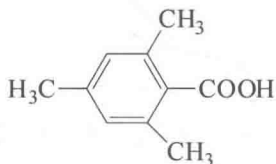


苯甲醚

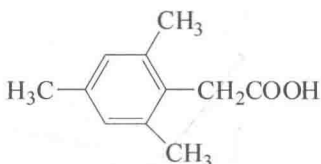


苯甲酸根

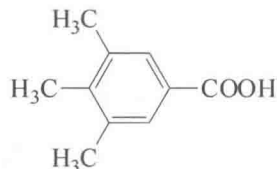
3. 下列 3 个羧酸具有类似的结构, 但是 2, 4, 6-三甲基苯甲酸的酯化非常困难, 需要在浓硫酸存在下方可, 而另外两个羧酸在稀酸存在下即可发生酯化。请依据分子结构分析造成其酯化难易程度不同的原因。



2, 4, 6-三甲基苯甲酸



2, 4, 6-三甲基苯乙酸



3, 4, 5-三甲基苯甲酸

4. C—O 单键 (即 σ 键) 的键能为 355~380 kJ/mol, C=O 双键的键能为 724~757 kJ/mol, 表明碳氧双键的键能差不多是碳氧单键的两倍。由于双键的键能可以认为等于 σ 键与 π 键

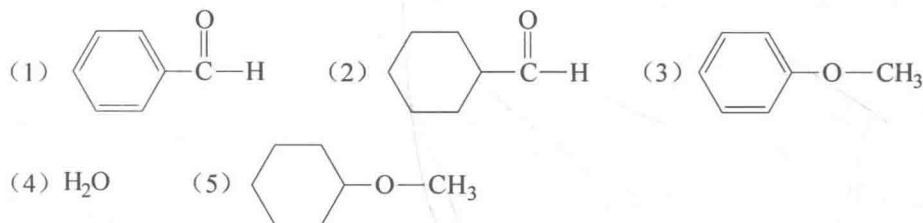
之和,那么是否可认为碳氧 σ 键的键能与碳氧 π 键的键能几乎相等?请用孤对键弱化效应给予解释。

四、排序与比较 (每题 4 分, 共 16 分)

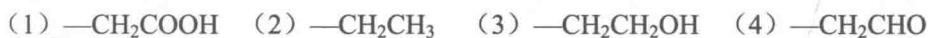
1. 将下列酸按照从硬到软的顺序进行排列。



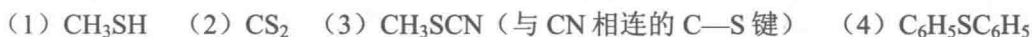
2. 将下列化合物的碱性按照从大到小顺序排列。



3. 将下列官能团按照氧化态从高到低进行排列。



4. 将下列 4 个分子中的碳硫键的键长从大到小进行排列。



五、计算并判断 (10 分)

依据水的离子积常数计算水的酸性电离平衡常数 $\text{p}K_a$, 再依据该 $\text{p}K_a$ 预测下列平衡偏向哪个方向? (已知丙酮的 $\text{p}K_a=20$)

