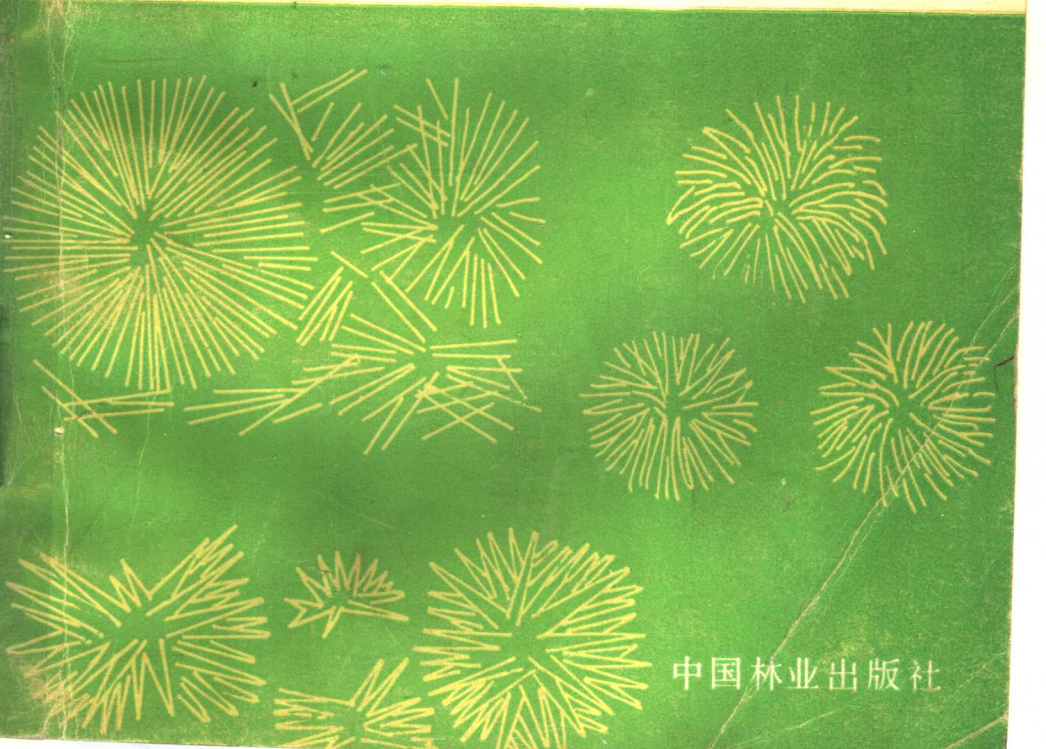


高等林业院校教学参考书

有机化学习题集

苏寿承 主编

The bottom half of the book cover features a green background with a pattern of stylized, radiating lines in a light yellow-green color, resembling pine needles or a forest scene.

中国林业出版社

高等林业院校教学参考书

有机化学习题集

苏寿承 主编

中国林业出版社出版 (北京西城区刘海胡同7号)
新华书店北京发行所发行 北苑印刷厂印刷

850×1168毫米 32开本 16.625印张 394千字

1989年10月第一版 1989年10月第一次印刷

印数 1—2700册 定价: 3.90元

ISBN 7-5038-0186-7/O·0004

前 言

在有机化学教学中，一般学生对课程内容的理解不很困难，但对所学知识的实际运用常会遇到问题，而适合农、林等生物类专业使用的这方面参考书又不多。本书正是为适应这方面的教学需要而编写的。

这本“有机化学习题集”于1981年底开始集体编写，经过试用和广泛征求意见之后进行修改。这次修改主要根据以下原则和指导思想：

一、内容主要根据1981年全国农口高等院校有机化学研讨会上制订的教学大纲的要求，但考虑到作为教学参考书，和根据林业部教育司提出的要求，内容的深度与广度较教学大纲略有提高。此类习题和部分较难习题均附有“*”号。

二、注意到基本概念及基本理论的说理分析和解题的思路引导，培养学生独立思考和运用知识的能力。

三、全书共十八章，每章分四个部分：

1. 习题范围提要。简要地写明各章的内容、反应和理论提要，目的使读者了解各章的范围，达到心中有数。（关于各类化合物都有的异构现象、命名、物理性质等内容均含在习题范围之内，但为简明起见，在“习题范围提要”中未予列出。）

2. 例题。通过典型例题说明一些基本概念和理论，提供解题思路与方法。

3. 习题。尽量安排有代表性的，并注意到每一章内以及各章

之间习题内容的相互联系。

4. 习题参考答案。内容从简，但也有必要的说理。放在各章的后面，以方便使用。

本书“合成高分子化合物”一章，是考虑到林化、木工等专业的需要，将“含硫、磷有机化合物”单独列为一章，则是为简化有关各章的内容，以及便于对这部分化合物的集中参考和使用，最后一章“综合练习题”，供复习用。

四、为能配合教学使用：（1）把各类化合物中的同类型题目集中在一起；（2）习题数量尽量精炼和有代表性。

本书中，例题总计 113 例，习题总计 540 道。

此外说明三点：（1）本书中的化学命名，主要根据中国化学会最近颁布的《有机化学命名原则》（1980）（简称 80 年命名原则），同时参考汪巩主编《有机化合物的命名》。倘有差错，请予指正；（2）根据国务院发布的《关于在我国统一实行法定计量单位的命令》，以及文化部出版局、国家计量局联合通知中的有关规定，本书使用法定计量单位。但由于我们学习和领会不深，如有差错，亦请指正；（3）参照一些教科书的提法，本书将分子的“构造”和“结构”赋予不同的概念，前者指分子中原子互相连接的方式和次序，后者除作为一个普通概念（如物质结构、原子结构等）使用外，它除了分子构造，还包括分子的立体结构（构型和构象）。

本书主要供农、林等生物类专业本科生使用，也可供有关专科生、函授生、电大生、中等专业学校教师、科技工作者和青年自学参考。

参加本书编写的有浙江林学院苏寿承（第五、六、七、八、九章，及全书统稿），北京林业大学毕业望富（第一、二、三、四章），东北林业大学骆介禹（第十六章）、韩永臻（第十章）、郭廷翘（第

十二章)，西北林学院张付舜（第十七章），福建林学院梁金联和西北林学院彭秦南（第十一、十三、十四、十五、十八章）。

本书承杭州大学周洵钧教授主审和南京林业大学范自强副教授审阅，在修改过程中并承他们给予许多热情的指导和帮助，特此表示感谢。

在试用稿编写中，梁金联同志协助共同进行统稿。在修改过程中，北京林业大学柴慧瑛、杨涵贞二同志给予许多具体帮助和提供修改意见；南京林业大学林中祥同志对试用稿提出许多修改意见；浙江林学院钱雨珍和毛燕同志帮助进行部分内容的修改和校对；以及各兄弟院校同志提出许多宝贵意见和建议。对以上同志，表示感谢。

编 者

1986年6月

目 录

第一章	绪论	1
第二章	开链烃	22
第三章	碳环烃	60
第四章	卤代烃	106
第五章	立体异构	128
第六章	醇、酚、醚	158
第七章	醛、酮、醌	185
第八章	羧酸及其衍生物、取代酸	217
第九章	含氮有机化合物	255
第十章	含硫、磷有机化合物	289
第十一章	杂环化合物	312
第十二章	萜类和甾体化合物	334
第十三章	脂类	349
第十四章	碳水化合物	360
第十五章	蛋白质和核酸	396
第十六章	合成高分子化合物	420
第十七章	波谱	444
第十八章	综合练习题	480

附录:

I. 本书使用的法定计量单位和几点说明	512
II. 常见共价键的平均键能	515

III、常见共价键的高解能	516
IV、常见的取代基与官能团的名称	517
V、酸的 pK_a 值	519

第一章 绪 论

I. 习题范围提要

一、共价键理论 (1) 路易士电子理论; (2) 价键理论 (包括轨道杂化理论); (3) 分子轨道理论简介; (4) 共价键的属性: 键长、键角、键能、键的离解能、键的极性和极化性。

二、有机化合物的实验式、分子式、构造式、电子构造式和分子的几何形象初步概念 (锯架式和透视式)。

三、酸碱理论 布朗斯特理论和路易士理论。

四、有机化合物的物理性质和分子结构间关系的基本概念。

II. 例 题

〔例题 1〕 就下列各化合物: (a) 写出其简单电子构造式 (即写出价电子层的共用和未共用电子, 而不必区分来自不同原子的电子); (b) 指出分子中碳原子轨道的杂化状态; (c) 指出分子中各共价键的结构 (即由什么原子轨道重叠形成的) 和类型; (d) 画出分子的几何形状。

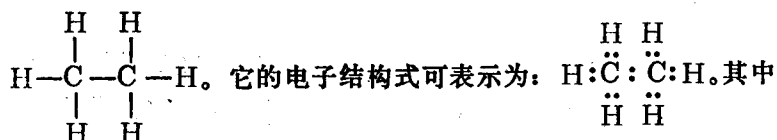
(1) C_2H_6 (乙烷) (2) CH_3OH (甲醇)

(3) $HCHO$ (甲醛) (4) CH_3CN (乙腈)

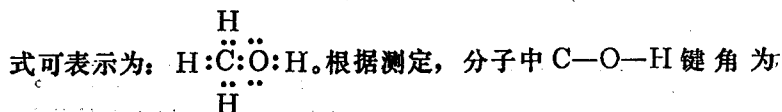
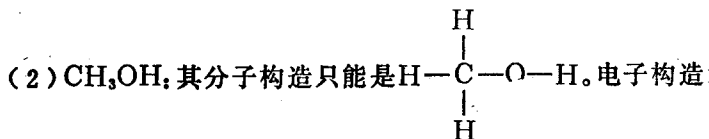
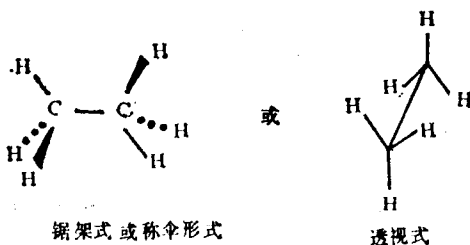
〔解〕 这些化合物都是电中性分子, 是稳定的含碳有机物。对判别这类化合物 (不包括有机反应中间体及少数组成和结构特

殊的化合物) 分子中共价键的结构和碳原子的杂化状态, 一般根据以下原则: 碳是四价元素, 在有机分子中碳原子要达成八隅体电子结构。若碳原子在分子中直接连接着四个原子, 则碳是 sp^3 杂化状态的, 若直接连接着三个原子, 则碳为 sp^2 杂化状态的, 若直接连接着二个原子, 则碳为 sp 杂化状态的。

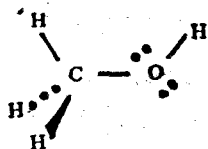
(1) C_2H_6 : 在 C_2H_6 分子中, H 原子与 H 原子是不可能相结合的, 其分子中原子之间的连接关系 (即构造) 只能是



碳原子均为 sp^3 杂化态。因此, 分子中各共价键的结构为: C—H 键是 sp^3-s , σ 键, C—C 键是 sp^3-sp^3 , σ 键。分子的几何形状可表示为:



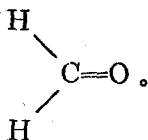
110°, 接近正四面体的键角, 因此现认为其分子中氧原子是不等性 sp^3 杂化态 (同 H_2O 分子相似)。它分子中各共价键的结构为: C—H 键是 sp^3-s , σ 键; C—O 键是 sp^3-sp^3 , σ 键; O—H 键是 sp^3-s , σ 键。分子的几何形状可表示为:



(3) $HCHO$: 其分子构造只

能是 $H-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix}$ 。电子结构式可表示为: $H:C \begin{matrix} \nearrow \ddot{O} \\ \searrow H \end{matrix}$ 。碳原子为

sp^2 杂化态, 分子中四个原子在同一平面上, 键角接近 120° 。价键的电子结构为: C—H 键是 sp^2-s , σ 键; C=O 键包括 $sp^2-p\sigma$ 键和 $p-p$ π 键。分子的几何形状可简单表示为:



(4) CH_3CN : 其分子构造是 $CH_3-C \equiv N$ 。电子结构式

可表示为: $H:\overset{\overset{H}{\parallel}}{\underset{\underset{H}{\parallel}}{C}}:C::\ddot{N}$ 。 CH_3 —基中的碳为 sp^3 杂化态, —CN

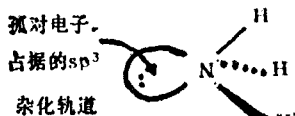
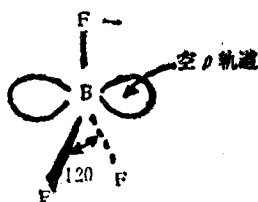
基中的碳为 sp 杂化态, N 原子是基态。C、C、N 三原子在一直线上。价键的结构为: C—H 键是 sp^3-s , σ 键; C—C 键是 sp^3-sp , σ 键; C=N 键包括 $sp-p$ σ 键和二个 $p-p$ π 键。分

子的几何形状可简单表示为 $H \begin{matrix} \nearrow \\ \searrow \end{matrix} C - C \equiv N:$ 。

〔例题2〕(1) 硼氟键无疑是极性的，但三氟化硼(BF_3)的偶极矩却是零；氮氢键自然也是极性的，但氨(NH_3)的偶极矩却是 $4.87\text{C}\cdot\text{m}$ 。怎样解释这一事实？

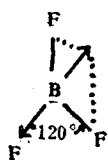
(2) NH_3 和 BF_3 可以结合生成分子化合物 $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BF}_3$ 。这个反应是怎样进行的？它是不是一个酸碱反应？在这个化合物中，各化学键的结构和分子的几何形状如何？

〔解〕(1) 根据题目所示的偶极矩测定，同时根据对此二化合物键角的实际测定(测知 BF_3 分子中 $\text{F}-\text{B}-\text{F}$ 键角为 120° ； NH_3 分子中 $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ 键角为 107.3°)，现在认为 BF_3 分子为平面三角形结构(其中硼原子为 sp^2 杂化状态)，而 NH_3 分子为四面体结构(其中氮原子为不等性 sp^3 杂化状态)，表示如下：



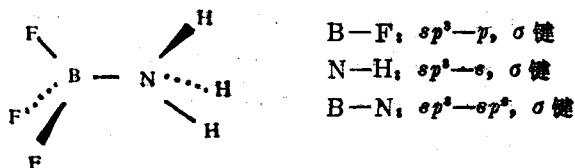
分子的偶极矩为键的偶极矩的矢量和。

BF_3 分子中的三个 $\text{B}-\text{F}$ 键在一个平面上，彼此夹角为 120° ，矢量加和的结果使分子的偶极矩为零(如左图)。而氨分子的三个 $\text{N}-\text{H}$ 键不在一个平面上，矢量加和的结果使分子表现出极性(请自制分子模型观察思考)。



(2) 如上图所示， BF_3 分子中 B 原子有一个空 p 轨道， NH_3 分子中有未共用电子对占据的一个 sp^3 杂化轨道，分子化合物的形成即由于 NH_3 分子的未共用电子对以配价键方式进入 BF_3 的空轨道，形成 $\text{B}-\text{N}\sigma$ 键(注：配价键一旦形成，就同一般的 σ 键相同)。分子化合物形成之后， B 原子的结构起了变化，

它由直接连结三个原子变成连接四个原子，由 sp^3 杂化态转变成 sp^3 杂化态；同时 NH_3 分子中的N也由直接连接三个原子变为连接四个原子。故在分子化合物 $F_3B \cdot NH_3$ 中，N和B都是 sp^3 杂化状态，都是四面体结构。该分子的立体形象和各化学键的电子结构表示如下：



在该分子化合物中， NH_3 是电子对给予体， BF_3 是电子对接受体。按照 Lewis 酸碱概念， NH_3 是碱， BF_3 是酸，而 $F_3B \cdot NH_3$ 是酸碱加合物。

〔例题3〕 写出 NO 和 CN^- 的分子轨道式，并说明它们是顺磁性还是反磁性。

〔解〕 NO : NO 为异核双原子分子，分子轨道能级顺序为：
 $\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2pz} < \pi_{2py} = \pi_{2pz} < \pi_{2py}^* = \pi_{2pz}^* = \delta_{2px}^*$
 NO 分子共有 15 个电子，它的分子轨道式为：

$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2pz})^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2(\pi_{2py}^*)^1$
 $(\sigma_{1s})^2$ 和 $(\sigma_{1s}^*)^2$ 以及 $(\sigma_{2s})^2$ 和 $(\sigma_{2s}^*)^2$ 的能量分别互相抵消，等于没有成键。 $(\pi_{2py})^2$ 和 $(\pi_{2py}^*)^1$ 的能量抵消一半，相等于 $(\pi_{2py})^1$ [称之为单电子 π 键，或将 $(\pi_{2py})^2(\pi_{2py}^*)^1$ 称之为三电子 π 键]。即 NO 分子中，有一个 σ 键和一个 π 键，还有一个单电子 π 键。由于分子中有一个未配对的电子，故具有顺磁性。

CN^- : 其分子轨道能级与 NO 相似，只是 σ_{2p} 和 π_{2p} 的轨道能级高低有差别。该离子的总电子数为 14，它的分子轨道式为：

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2py})^2(\pi_{2pz})^2$$

即该负离子有一个 σ 键和二个 π 键，和 N_2 分子相似。因离子中

全部电子都是配对的，故具有反磁性。

〔例题4〕 计算下列反应的反应热，并说明是吸热反应还是放热反应。



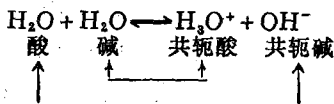
$$\begin{aligned} \text{〔解〕 反应热 } (\Delta H) &= \sum \text{反应物键能} - \sum \text{生成物键能} \\ &= [8(\text{C}-\text{H}) + 2(\text{C}-\text{C}) + (\text{C}-\text{C}) + (\text{H}-\text{Br})] - \\ &\quad [9(\text{C}-\text{H}) + 3(\text{C}-\text{C}) + (\text{C}-\text{Br})] \\ &= (\text{C}-\text{C}) + (\text{H}-\text{Br}) - (\text{C}-\text{H}) - (\text{C}-\text{C}) - (\text{C}-\text{Br}) \\ &= 610.9 + 364 - 414.2 - 347.3 - 284.5 = -71.1 (\text{kJ/mol}) \end{aligned}$$

为放热反应。

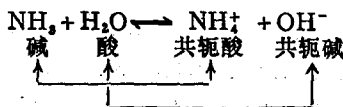
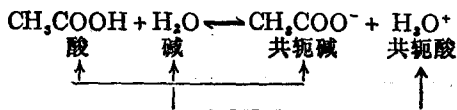
注：计算数据请看书后“常见共价键的平均键能”和“常见共价键的离解能”附表。因本题要求计算化学反应的反应热，故键能和键的离解能的单位采用 kJ/mol 。以后有关反应热的计算，单位数据的采用与本题同。

〔例题5〕 有人说 H_2O 是布朗斯特酸，又有人说它是布朗斯特碱。谁对？为什么？

〔解〕 在水中存在以下平衡：



从这个平衡可以看出， H_2O 既是布朗斯特酸，又是布朗斯特碱。在水参加的反应中，要视具体反应而定：当与酸性比它强的化合物作用时，水是一个布朗斯特碱；反之，则是一个布朗斯特酸。例如：



〔例题6〕 就下列几种化合物，从分析它们的分子结构，推测回答以下问题：(a) 哪些分子是极性的，哪些是非极性的？为什么？(b) 它们各自的分子间能否以氢键缔合？为什么？(c) 它们能否溶于水？为什么？(d) 它们沸点高低的次序如何？

(1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (丁烷) (2) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (甲乙醚)

(3) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ (丙酮) (4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (正丙醇)

〔解〕 (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ：由于它的 σ 键极性很小，因此是非极性分子。根据形成氢键的条件，它的分子间不可能以氢键相缔合。由于它同水分子间的引力较之极性很强的水分子间的引力小得很多，因而难溶于水。分子间仅靠微弱的色散力相互吸引，故在这四种化合物中，它的沸点应是最低的。

(2) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ：由于 O 原子是 sp^3 杂化的，C、O、C 三原子不在同一直线上 (C—O—C 为 110°)，O 的电负性较大，因而分子显极性。由于它的分子中没有活性氢，分子间同样不能以氢键相缔合，但它分子中的 O 原子能作为氢的接受体与水分中 H 原子生成氢键，并由于它是极性分子，以及甲基的憎水性不强，故能溶于水。由于它分子间没有氢键，分子间靠不大的范德华力 (色散力、诱导力和取向力) 相吸引，因而沸点不高，但比丙烷要高。

(3) $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ ：分子中羰基碳是 sp^2 杂化的，分子呈平面型，因氧原子有较强的电负性，故同样是极性分子。和甲乙醚相似，它的分子间不存在氢键，但它同样可与水分子间形成氢键，以及甲基的憎水性小，因而能够溶于水。同甲乙醚相似，它的分子间也是靠范德华力相吸引，但分子极性较甲乙醚大，致

分子间范德华力较甲乙醚大，故沸点应较甲乙醚高。

(4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ：显然是极性分子。和丁烷、甲乙醚及丙酮不同的，是它分子间有 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键存在，丙基的憎水性不大，因而能溶于水。它的分子量同丙酮相近，由于分子间有范德华力和氢键存在，推测其沸点在这四种化合物中应是最高的。

〔例题 7〕 某化合物样品重 0.02515g，经燃烧后产生 0.04933g 二氧化碳和 0.02501g 水，求该化合物的实验式。

〔解〕 样品的燃烧是在氧气中进行的。从燃烧后仅产生 CO_2 和 H_2O 来看，该化合物的成分可能为 C、H 二种元素，也可能为 C、H、O 三种元素。判断的方法是先计算出 C、H 二元素的百分含量，若二者之和为 100%，则化合物中不含氧，否则就含氧。成分元素确定之后，进一步根据实验数据计算成分元素的原子数目之比，从而确定化合物的实验式。具体计算如下：

(1) 计算碳、氢的百分含量，确定化合物中是否含有氧。

样品	CO_2	H_2O
0.02525g	0.04933g	0.02501g

$$\text{碳重量} = \text{CO}_2\text{重量} \times \frac{\text{C 原子量}}{\text{CO}_2\text{分子量}} = 0.04933\text{g} \times \frac{12}{44} = 0.01345\text{g}$$

$$\text{碳百分含量} = \frac{\text{碳重量}}{\text{样品重量}} \times 100\% = \frac{0.01345}{0.02525} \times 100\% = 53.27\%$$

$$\text{氢重量} = \text{H}_2\text{O 重量} \times \frac{2 \times \text{H 原子量}}{\text{H}_2\text{O 分子量}} = 0.02501\text{g} \times \frac{2}{18} = 0.002779\text{g}$$

$$\text{氢百分含量} = \frac{\text{氢重量}}{\text{样品重量}} \times 100\% = \frac{0.002779}{0.02525} \times 100\% = 11.01\%$$

$$\text{故氧的百分含量} = 100 - (53.27 + 11.01) = 35.72\%$$

(2) 计算出碳、氢、氧的原子数目之比，从而确定实验式。

$$\text{C: } \frac{53.27}{12} = 4.44 \quad \text{H: } \frac{11.01}{1} = 11.01$$

$$\text{O: } \frac{35.72}{16} = 2.23$$

因为分子中的原子必须是整数，通常用最小的数去除各数，并将得到的商化为整数。

$$\text{C原子数} = \frac{4.44}{2.23} = 1.99 \approx 2$$

$$\text{H原子数} = \frac{11.01}{2.23} = 4.94 \approx 5$$

$$\text{O原子数} = \frac{2.23}{2.23} = 1$$

故该化合物的实验式为 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 。

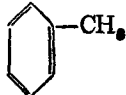
III. 习 题

1. 根据碳是四价，氧是二价，氢是一价，确定下列分子式中哪个是可能存在的稳定分子？哪个是不可能的？

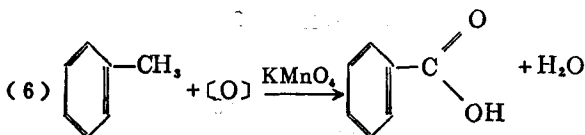
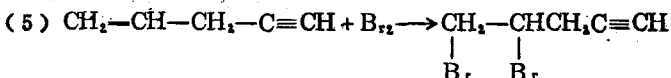
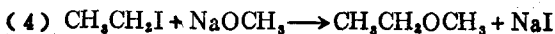
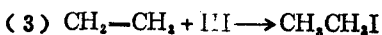
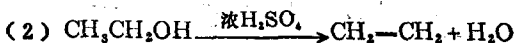
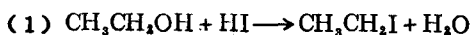
- (1) C_3H_8 (2) C_3H_7 (3) C_3H_6 (4) C_3H_5
 (5) C_3H_4 (6) C_3H_3 (7) C_7H_{16} (8) C_7H_{14}
 (9) $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$ (10) $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$

2. 指出下列各化合物的碳原子轨道各是怎样杂化的：

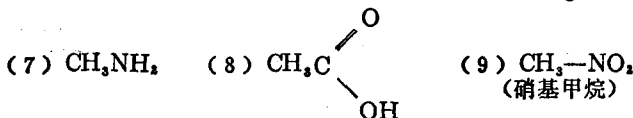
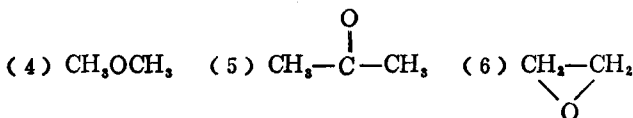
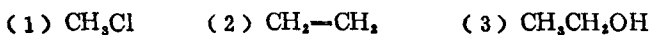
- (1) CH_3Cl (2) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ (3) $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$

- (4) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ (5) $\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$ (6) 

3. 在下列反应中，碳原子轨道的杂化状态有没有改变？怎样改变的？



4. 试写出下列各化合物的电子构造式，将碳原子的电子和其它原子的电子用不同的符号表示：



5. 就下列各化合物：(1) 写出它们分子中各共价键是由哪些原子轨道重叠形成的；(2) 画出分子的几何形状。



6. 试从分析 2-丁炔 ($\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$) 的分子结构，说明在它的分子中最多能有几个原子共平面？几个原子共直线？

7. 下列化合物有无偶极矩？若有，标出其方向。