

# 第一部分 典型题解析

## 第一章 绪论

### 一、内容提要

#### (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：研究有机化合物的组成、结构、性质及其变化规律的科学。

#### (二) 有机化合物的特性

可燃 低熔点 难溶于水 反应速率小 需加热或使用催化剂，副反应多。

#### (三) 分子结构和结构式

分子结构：分子是由组成的原子按照一定的排列顺序，相互影响相互作用而结合在一起的整体，这种排列顺序和相互关系称为分子结构。

分子结构包括分子的构造、构型和构象。

结构式是表示分子结构的化学式，一般使用短线式、缩简式和键线式三种。

#### (四) 共价键

##### 1. 共价键的形成

共价键形成的理论解释有多种，其中常用的有价键理论和分子轨道理论。

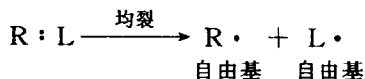
这两种理论的区别在于价键理论认为成键电子处于成键原子之间，是定域的。分子轨道理论则认为成键电子不再定域于两个成键原子之间，而是在整个分子内运动，是离域的。

##### 2. 共价键的属性

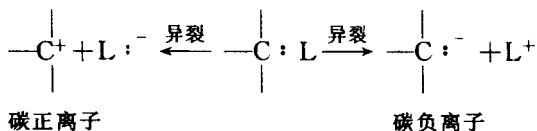
共价键的属性可用键长、键能、键角、键的极性等物理量来表征。

##### 3. 共价键的断裂和有机反应的类型

(1) 共价键断裂方式 共价键断裂方式有二种，一是均裂，即成键的一对电子平均分给两个成键原子或基团。



二是异裂，即成键的一对电子完全为成键原子中的一个原子或基团所占有 形成正、负离子。



(2) 有机反应类型 根据共价键断裂方式的不同，可以把有机反应分为不同类型。一是自由基反应，即通过共价键均裂生成自由基活性中间体引起的反应；二是离子型反应，即通过共价键异裂生成碳正离子、碳负离子活性中间体而进行的反应。还有一类是

周环反应，即反应过程中旧键的断裂和新键的生成同时进行，无活性中间体生成的反应。

## 二、典型题解析

例 1.1 2.4 mg C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O 按定量分析应产生多少 CO<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub>O?

解 在 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O 中，碳和氢的质量分数为

$$C_4: 4 \times 12.01 = 48.04, \quad \frac{48.04}{74.12} \times 100\% = 64.81\%$$

$$H_{10}: 10 \times 1.008 = 10.08, \quad \frac{10.08}{74.12} \times 100\% = 13.59\%$$

$$CO_2 \text{ 的质量 } m_{CO_2} = \frac{0.6481 \times 44.01 \times 2.4}{12.01} = 5.70 \text{ mg}$$

$$H_2O \text{ 的质量 } m_{H_2O} = \frac{0.1359 \times 18.02 \times 2.4}{2.02} = 2.91 \text{ mg}$$

例 1.2 根据下列化合物的分析值，写出它的实验式：

$$C: 70.4\% \quad H: 13.9\%$$

解 化合物分析值 C: 70.4%, H: 13.9% 用 100 减去各元素的分析值总和，就得氧的质量分数

$$w(O) = (100 - 70.4 - 13.9)\% = 15.7\%$$

$$C: 70.4 \div 12.01 = 5.86$$

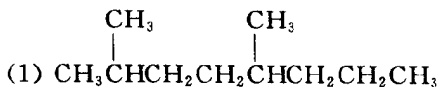
$$H: 13.9 \div 1.008 = 13.78$$

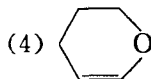
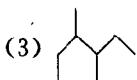
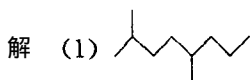
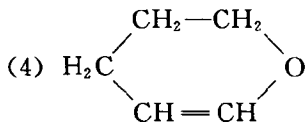
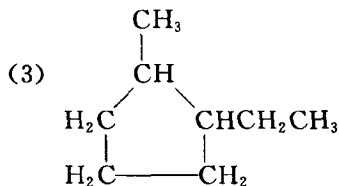
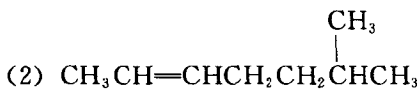
$$O: 15.7 \div 16 = 0.98$$

$$C : H : O = 6 : 14 : 1$$

该化合物的实验式为 C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O。

例 1.3 把下列化合物改写成键线式：



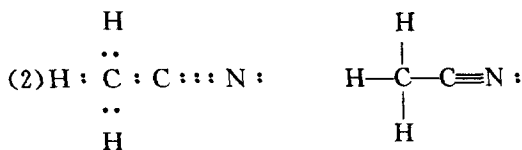
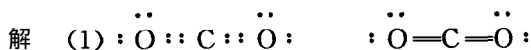
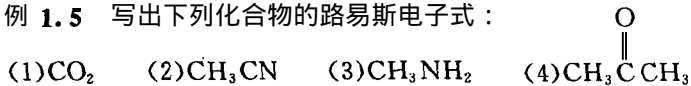


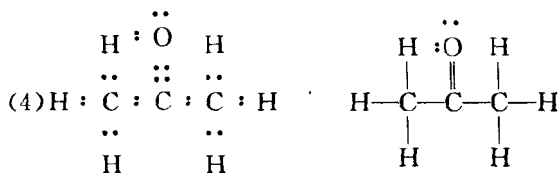
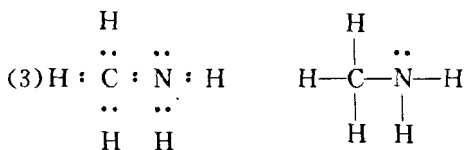
例 1.4 根据碳四价、氧两价、氢一价、氮三价确定下列化学式中哪几个是可能的？哪几个是不可能的？

- A.  $\text{C}_5\text{H}_{10}$     B.  $\text{C}_6\text{H}_{13}$     C.  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}$     D.  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$   
 E.  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}$     F.  $\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}$     G.  $\text{C}_4\text{H}_4$     H.  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}$

解 A, D, G 可能，其他均不可能。

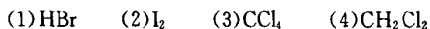
例 1.5 写出下列化合物的路易斯电子式：



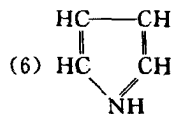
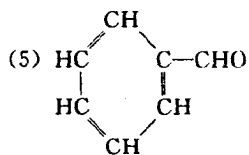
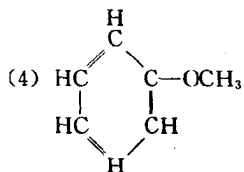
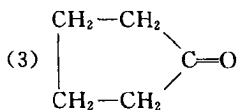
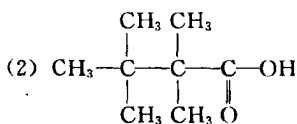
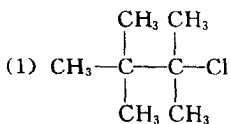


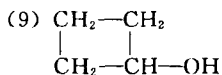
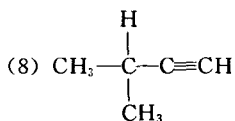
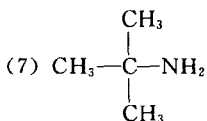
### 三、习 题

1. 试判断下列化合物是否为极性分子？

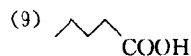
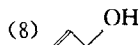
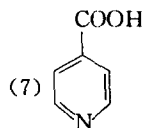
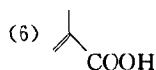
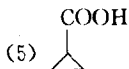
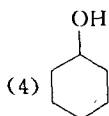
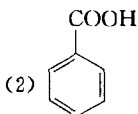
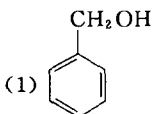


2. 按照不同的碳架和官能团，分别指出下列化合物是属于哪一族，哪一类化合物。

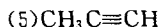




3. 根据官能团区分下列化合物哪些属于同一类化合物？称为什么化合物？如按碳架区分，哪些同属一族？属于什么族？



4. 下列化合物的化学键如果都为共价键，而且外层价电子都达到稳定的电子层结构，同时原子之间可以共用一对以上的电子，试写出化合物可能的 Lewis 结构式。



5. 根据键能数据，乙烷分子 CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub> 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. 一种含氮化合物经元素定量分析，得知 C=71.6%，H=6.7%，N=4.9%，试计算并写出其实验式。

7. 某碳氢化合物元素定量分析的数据为：C=92.1%，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。

## 四、习题解答或提示

1. (1)(2)(3)(4)(5)略 ,(6) 极性分子
2. (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) 杂环(族)化合物  
(7)脂肪族胺          (8)炔烃                  (9)脂环族醇
3. (1)(3)(4)(8) 属于醇  
(2)(5)(6)(7)(9) 属于羧酸 } 按官能团区分
- (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 } 按碳架区分
4. (1)~(5)略 ,(6)  $\begin{array}{c} \text{H}\cdot\cdot \\ \text{C} : \cdot\cdot \\ \text{H}\cdot\cdot \end{array}$
5. 碳碳键先断裂。因为碳碳键能较碳氢键键能低。吸热过程。
6.  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$
7.  $\text{C}_6\text{H}_6$

## 第二章 烷 炔

### 一、 内 容 提 要

本章主要讨论了饱和炔的命名、乙炔的构象和烷炔的自由基取代反应机理。应重点掌握自由基取代反应机理和烷炔的化学性质。

#### (一) 烷炔的系统命名法

烷炔的系统命名法主要遵循以下几条基本原则：

- (1) 选取最长的，同时也是包含支链最多的碳链作主链。
- (2) 对主链编号时应遵守“最低系列”原则。
- (3) 书写名称时，取代基名称按照“次序规则”依次列出。

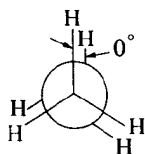
#### (二) 烷炔的结构

##### 1. 烷炔的结构

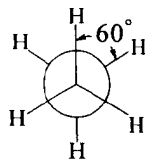
烷炔分子中的碳原子均为  $sp^3$  杂化碳原子，碳原子之间、碳原子和氢原子之间均以  $\sigma$  键相连。 $\sigma$  键键能大，可极化性较小，成键原子可沿键轴旋转而  $\sigma$  键不被破坏。因此，烷炔分子的结构稳定。

##### 2. 烷炔的构象

乙炔的构象：乙炔分子有两种典型的极限构象。

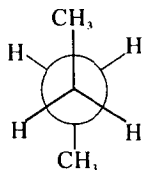


重叠式

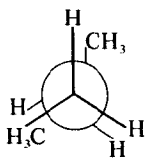


交叉式

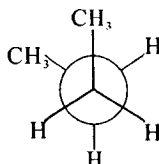
丁烷的构象：丁烷分子有四种典型的极限构象。



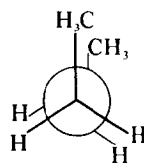
对位交叉式



部分重叠式



邻位交叉式

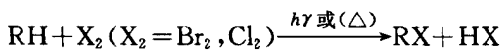


全重叠式

### (三) 烷烃的化学性质

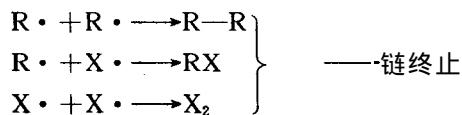
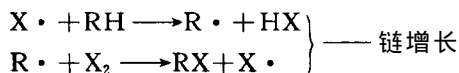
烷烃是很稳定的化合物。常温下与强酸、强碱、强氧化剂、强还原剂都不起反应，但在较激烈的情况下，如光、热、压力等作用下，也可发生反应。

#### 1. 卤代反应



该反应的产物通常为混合物。

反应机理：

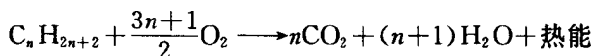


在烷烃的卤代反应中，烷基自由基稳定性次序为：叔（3°）烷基自由基 > 仲（2°）烷基自由基 > 伯（1°）烷基自由基 > 甲基自由基。

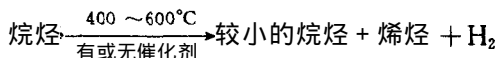
氢原子被取代的相对活性为：伯（1°）氢 < 仲（2°）氢 < 叔（3°）氢。

卤原子的反应选择性为  $I > Br > Cl > F$

## 2. 燃烧 氧化 反应

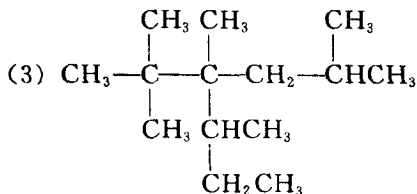
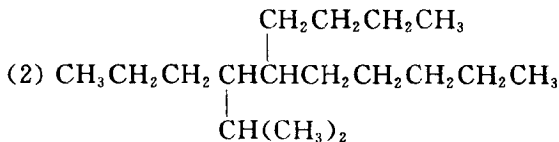
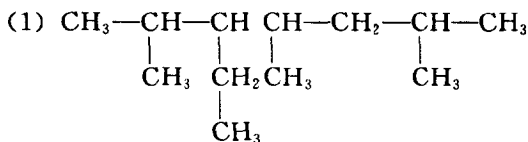


## 3. 裂化反应

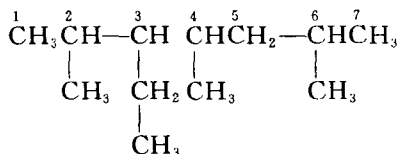


## 二、典型题解析

例 2.1 命名下列化合物：

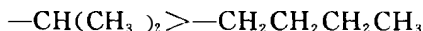


解 （1）按最低系列规则，应从结构式的左边编号才符合要求。



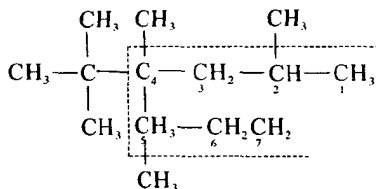
因此称为：2,4,6-三甲基-3-乙基庚烷。

(2)按优先次序规则



因此称为：5-丁基-4-异丙基癸烷（而不能称为4-异丙基-5-丁基癸烷）。

(3)应按下面虚线方向选择主链并编号：



因此称为：2,4,5-三甲基-4(1',1'-二甲基乙基)庚烷或2,4,5-三甲基-4-叔丁基庚烷。

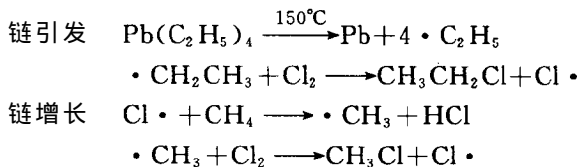
例 2.2 比较下列物质的沸点：

- 正己烷
- 2,2-二甲基丁烷
- 3-甲基戊烷

解 因正己烷为长链锯齿状，分子间力最大，沸点最高。2,2-二甲基丁烷分子接近球形，表面积最小，分子间力最小，所以沸点最低。3-甲基戊烷居中。因此，三者沸点由高到低为：A>B>C。

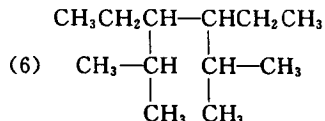
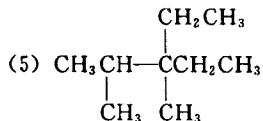
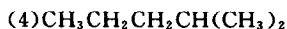
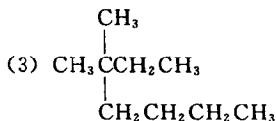
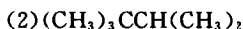
例 2.3 在黑暗中加热，四乙基铅可催化  $\text{CH}_4$  的氯代反应，为什么？

解 因为四乙基铅  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  受热时易分解产生乙基自由基，乙基自由基与  $\text{Cl}_2$  产生  $\text{Cl}\cdot$  引发反应。具体的反应机理如下：

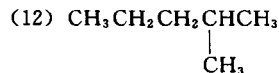
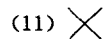
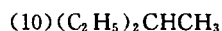
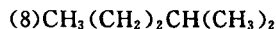
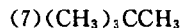
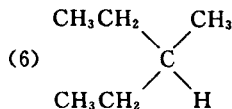
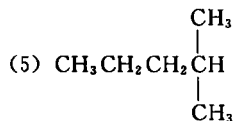
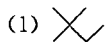


### 三、习 题

- 写出  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  的构造异构体，并用系统命名法命名。
- 用系统命名法命名下列各化合物，并指出这些化合物中伯（ $1^\circ$ ）、仲（ $2^\circ$ ）、叔（ $3^\circ$ ）、季（ $4^\circ$ ）碳原子。



- 下列各构造式中，哪些代表相同的化合物，而只是书写方式不同？



4. 写出符合下列条件的  $C_5H_{12}$  的构造式,并以系统命名法命名。

(1)只含有伯氢原子,没有仲氢,叔氢原子。

(2)含有一个叔氢原子。

(3)只含有伯氢和仲氢原子,而无叔氢原子。

5. 写出相当于下列名称的化合物的构造式,如其名称与系统命名原则不符,予以改正。

(1)3,3-二甲基丁烷

(2)2,3-二甲基-2-乙基丁烷

(3)2-叔丁基-4,5-二甲基己烷

(4)2,3-二甲基-4-仲丁基庚烷

(5)1,5,5-三甲基-3-乙基己烷

(6)2-甲基-5,6-二乙基十二烷

(7)甲基异丁基仲丁基叔丁基甲烷

6. 已知烷烃的分子式为  $C_5H_{12}$ ,根据氯化反应产物的不同,试推测各烷烃的构造,并写出其结构式。

(1)如果一元氯代产物只能有一种

(2)如果一元氯代产物可以有三种

(3)如果一元氯代产物可以有四种

(4)如果二元氯代产物只可能有两种

7. 不参看物理常数表,试推测下列化合物沸点高低的一般顺序。

A. 正庚烷

B. 正己烷

C. 2-甲基戊烷

D. 2,2-二甲基丁烷

E. 正癸烷

8. 将下列自由基按稳定性大小排列顺序。

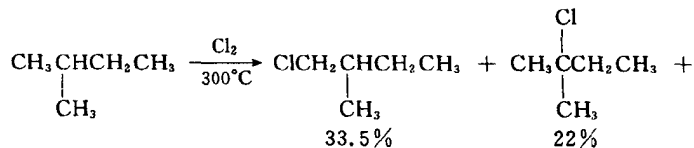
A.  $\cdot CH_3$

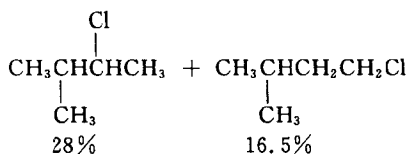
B.  $CH_3\dot{C}HCH_2C\dot{C}H_2$

C.  $CH_3\dot{C}CH_2CH_3$   
|  
 $CH_3$

D.  $CH_3\dot{C}H\dot{C}HCH_3$   
|  
 $CH_3$

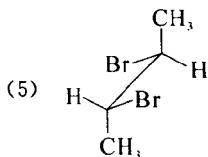
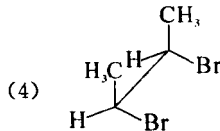
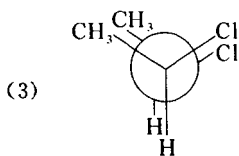
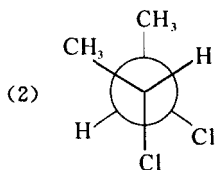
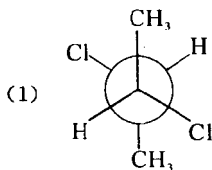
9. 异戊烷进行一元氯代时,产生 4 种可能的异构体,它们的相对含量经测定如下:





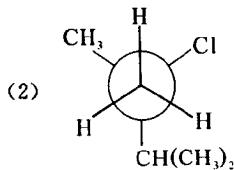
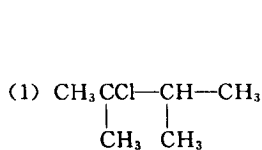
这样的试验结果与 8 题的结论是否矛盾？为什么？

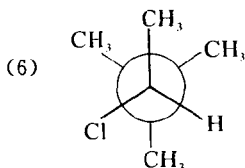
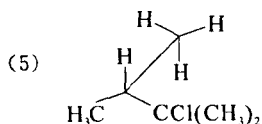
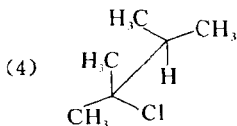
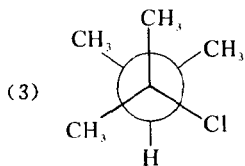
10. 将下列投影式改为透视式，透视式改为投影式。



11. 以  $C_2$  与  $C_3$  的  $\sigma$  键为轴旋转，分别画出 2,3-二甲基丁烷和 2,2,3,3-四甲基丁烷的典型构象式，并指出哪一种构象为其最稳定的构象。

12. 试指出下列化合物中，哪些所代表的是相同的化合物而只是构象表示式不同？哪些是不同的化合物？

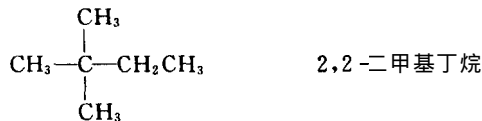
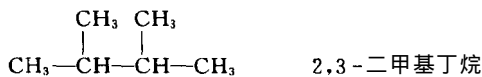
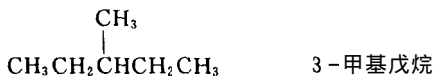
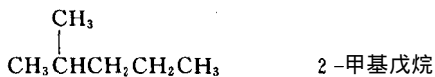




13. 写出 2,2,4-三甲基戊烷进行反应时可能得到的一氯产物, 写出其结构式, 并给予系统命名。

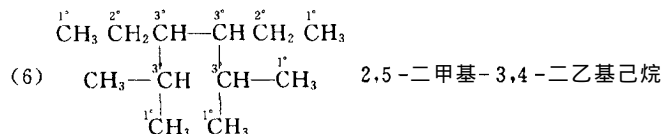
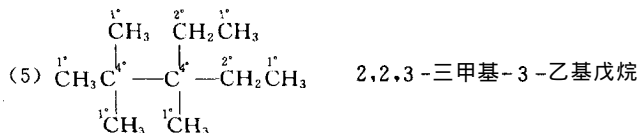
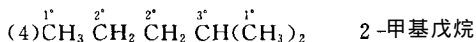
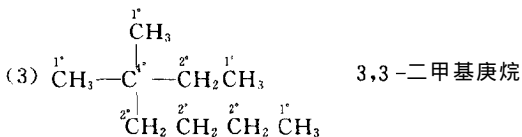
#### 四、习题解答或提示

1.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$       正己烷



2. (1)  $(\overset{1^\circ}{\text{C}}\text{H}_3)_2\overset{3^\circ}{\text{C}}\text{H}\overset{3^\circ}{\text{C}}\text{H}(\overset{1^\circ}{\text{C}}\text{H}_3)_2$       2,3-二甲基丁烷

(2)  $(\overset{1^\circ}{\text{C}}\text{H}_3)_3\overset{4^\circ}{\text{C}}\overset{3^\circ}{\text{C}}\text{H}(\overset{1^\circ}{\text{C}}\text{H}_3)_2$       2,2,3-三甲基丁烷



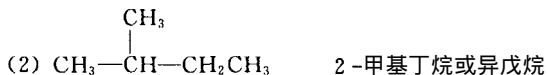
3. (1) = (9)

(2) = (6) = (10)

(3) = (4) = (5) = (8) = (12)

(7) = (11)

4. (1)  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$       2,2-二甲基丙烷或新戊烷



(3)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$       戊烷

