

2. 能否用无水氯化钙除去醇中的水？

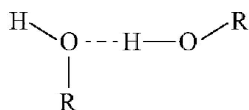
答：不能。因为氯化钙与醇形成加合物，如  $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{ROH}$ 。

3. 为什么醇与活泼金属反应比水慢？

答：醇可以看作是烃基与羟基结合的有机物，由于烃基尤其是烷基的给电子效应，醇中羟基上氧原子电子云密度比水中氧高，所以醇的酸性比水还弱，所以与金属反应比水慢。

4. 为什么醇的沸点比相对分子质量相近的其他有机物高？

答：醇的沸点比相对分子质量相近的其他有机物高得多，例如，甲醇  $\text{CH}_3\text{OH}$  (相对分子质量 32) 的沸点  $65^\circ\text{C}$ ，而乙烷 (相对分子质量 30) 的沸点  $-88.6^\circ\text{C}$ ，又如， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (相对分子质量 46) 的沸点  $78^\circ\text{C}$ ，而丙烷  $\text{C}_3\text{H}_8$  (相对分子质量 44) 的沸点  $-42.2^\circ\text{C}$ 。这和  $\text{H}_2\text{O}$  的沸点较高同理，因为醇是极性分子，而且分子中的羟基之间还可以通过氢键缔合 (结构如下)，使醇由液态变为气态时，除需克服一般分子间的作用力外还需克服氢键的作用力，所以沸点较高。



5. 如何用实验证明醇分子中含羟基数目？

答：通过测定一定质量的醇与钠反应放出氢气的体积，可以求得醇分子中羟基数目，判断醇的结构，因为只有羟基上的氢才能与钠作用放出氢气。

6. 乙醇与金属反应的后期，金属钠表面有一层白色物，使反应变慢，这层白色物是什么？如何使反应进行完全？

答：这层白色物是乙醇钠，因为乙醇钠溶解度很小，易从溶液中析出。为使反应完全，可给反应器稍加热。

7. 做乙醇与金属钠反应的实验，成败关键是什么？

答：(1) 乙醇应为无水乙醇；

(2) 实验中所用金属钠应为新切的，表面上的氧化层应除尽；

(3) 钠表面的煤油必须擦干，以免影响乙醇钠颜色的观察；

(4) 所用钠块要小、块要多，有利于增大乙醇与钠的接触面积，使反应速率加快；

(5) 随反应进行，钠的表面包上一层固态乙醇钠，使反应减慢，这时可用酒精灯加热，使反应完全。

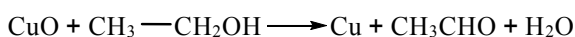
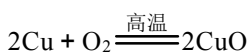
8. 做乙醇氧化成乙醛的实验，成败关键是什么？

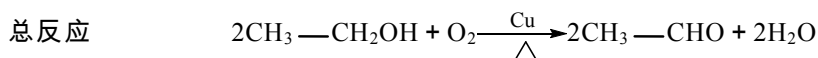
答：(1) 乙醇不含水；

(2) 把铜丝放在酒精灯外焰灼烧时铜在高温下与氧气充分接触；

(3) 为增大接触面积，最好用一束铜丝或绕成螺旋状；

(4) 要保持较高温度。反应机理：





9. 做乙醇与氢溴酸制备溴乙烷的实验，为使反应顺利进行可采取哪些措施？

答：(1) 加过量浓硫酸，吸去反应生成的水；

(2) 将溴乙烷及时蒸出；

(3) 加稍过量的乙醇，充分利用氢溴酸。

10. 如何检验乙醇是否含水？

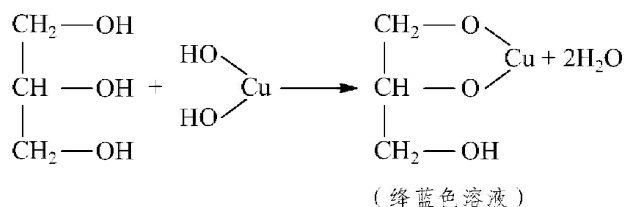
答：加入无水硫酸铜，若其变蓝证明含水，不变蓝则不含水。

11. 如何制备无水乙醇？

答：工业上制得的酒精一般含 95.5% 的乙醇及 4.5% 的水，它是一种恒沸液(沸点 78.15 °C)，用一般蒸馏方法无法除去这部分水。要制得无水乙醇可加入氧化钙吸收其中的水，然后再将乙醇蒸出。无水乙醇沸点 78.3 °C，乙醇含量为 99.5%。要使含水量进一步降低，则可用金属镁处理，即得所谓绝对乙醇，乙醇含量可达 99.95%，工业上也可用苯除去或用分子筛除去水制绝对乙醇。

12. 为什么一元醇不能与氢氧化铜反应，而多元醇如丙三醇可与氢氧化铜反应？

答：因为同一醇分子中—OH 增多，酸性也增强，所以多元醇的酸性大于一元醇，故可与氢氧化铜反应：



13. 确定乙醇分子结构的实验中，乙醇为什么要用纯净的无水乙醇？

答：若乙醇中含有诸如有机酸、酯及水等物质，它们能跟金属钠发生反应产生氢气，使测定结果不准确。

14. 为什么金属钠要稍过量，且分为若干小块？

答：钠过量是为了使其与乙醇完全反应，分成小块是为了使其能与乙醇充分接触，使反应完全。

15. 为什么加入乙醇的速度要慢？

答：慢慢滴加乙醇使反应平稳进行，否则，反应过于激烈会使温度升高，造成乙醇蒸发，使结果不准确。

16. 为什么有时乙醇滴不下，如何排除这种障碍？

答：这是烧瓶内反应产生的气体压强过大所致，可在胶塞上再钻一小孔安一个与分液漏斗相同的安全导管，使漏斗中的压强与烧瓶中的压强相等，使乙醇顺利滴出。

17. 为什么实验时排水瓶及承液瓶的大小要与生成的氢气的量相应？

答：若排水瓶及承液瓶的体积不够大，会使氢气逸失，导致实验失败。

18. 为什么反应结束时，要微微加热烧瓶四周？

答：目的是观察反应是否进行完毕，若加热不再反应，表示反应完毕，否则反应未进行完毕。

19. 为什么有时在反应前要在烧瓶中加入 3~5 mL 二甲苯？

答：因为生成的乙醇钠溶解度较低，会析出固体覆盖在钠表面，阻碍反应进行，加入二甲苯是作为分散剂，以溶解乙醇钠，使反应完全。

20. 为什么要冷却后再读数？

答：不冷却，水的体积不准确，特别是反应刚结束时烧瓶温度高，会产生较大压强，所以可能使水过量压入量筒，使测定结果偏高。

21. 为什么量筒中的导管最后要插入水中？

答：为了使整个体系形成封闭体系，不影响测定结果。

## 六、乙醛和醛类

1. 做好银镜反应实验要注意哪些问题？

答：做好银镜反应实验应注意以下几点：

- (1) 试管内壁必须洁净；
- (2) 必须水浴加热，不可用酒精灯直接加热；
- (3) 加热时不可振荡或摇动试管；
- (4) 须用新配制的银氨溶液或托伦试液；
- (5) 乙醛用量不宜太多；
- (6) 实验后银镜要用硝酸溶解，再用水清洗。

2. 用来做乙醛的银镜反应的试管内壁为什么必须洁净？

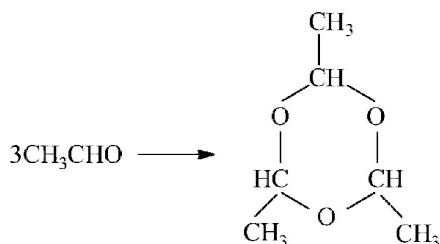
答：如果试管内壁不洁净，银附着不均匀且容易脱落，不易形成银镜。

3. 怎样洗涤做银镜实验的试管，又如何知道内壁已洗净？

答：洗涤试管时应先用稀硝酸洗涤，用水冲洗后再用氢氧化钠溶液洗涤，再依次用自来水、蒸馏水冲洗数次直至冲洗后的试管内壁附着一层水膜，说明已经洗净。

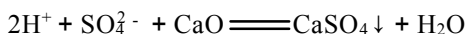
4. 做银镜反应的乙醛为什么必须是纯净的，直接用市售乙醛做实验为什么常常失败？

答：因为杂质的存在会影响银的附着，市售乙醛的质量分数一般为 40%，且长期放置后形成三聚乙醛（反应如下），使乙醛含量降低，因而—CHO 含量降低，使实验不易成功。



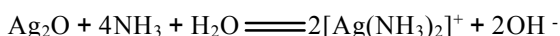
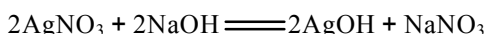
5. 乙醛常含有哪些杂质、离子会影响银镜实验，如何除去这些杂质？

答：为了防止乙醛自身聚合，乙醛试剂出厂时都要加入稀硫酸，但这就造成市售乙醛常含有  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  由于  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  的存在，加入  $\text{AgNO}_3$  溶液时会产生硫酸银、醋酸银沉淀，使银离子浓度降低，造成镀层不均匀或彻底失败，因此实验前必须除去这些杂质离子。具体方法是向乙醛试剂中加入足量氧化钙浸泡 30 min 后取上层清液即可。除杂原理：



6. 为什么配制的银氨溶液要微碱性，这种微碱性应来自何种试剂？

答：因为微碱性可加速醛的氧化，微碱性过量的氢氧根离子应来源于氢氧化钠溶液，原因是：



7. 配制银氨溶液如何滴加氨水，为什么所加氨水要适量？

答：配制银氨溶液时滴加氨水的速度要缓慢，见到沉淀恰好溶解时立即停止加氨水，否则如果氨水过量，会增强银氨配离子的稳定性，使它的氧化性减弱，降低试剂的灵敏度。

8. 为什么银氨溶液要随用随配，不可久置？

答：银氨溶液久置后将析出黑色的氮化银 ( $\text{Ag}_3\text{N}$ ) 沉淀以及亚氨基银 ( $\text{Ag}_2\text{NH}$ )，这些物质只要轻微碰撞或振动就会发生爆炸，如



9. 银镜反应实验为什么要水浴加热且不能振荡试管？

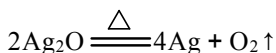
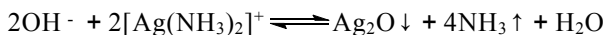
答：因为反应温度为  $50 \sim 60^\circ\text{C}$ ，所以要用水浴加热，如果振荡试管，被还原的银不能均匀地附着在试管内壁上，而会生成黑色疏松的银沉淀。

10. 为什么该实验不能用酒精灯直接加热？

答：该实验用酒精灯加热会使溶液暴沸而得不到银镜，而且温度过高还会产生爆炸物质。

11. 银镜反应在什么条件下进行，为什么？

答：银镜反应在微碱性条件下进行，pH 一般控制在  $9 \sim 10$ ，如果在强碱性且受热条件下进行，则银氨溶液本身也会发生反应，生成光亮的银镜而无需乙醛存在，其反应机理为



12. 为什么实验完毕后立即把试管中的废液处理掉，如何处理？

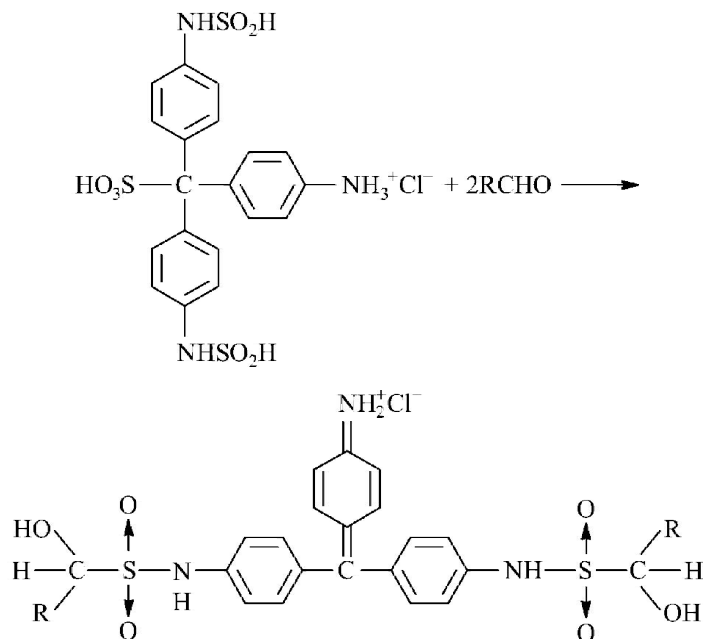
答：若不及时处理，试管中的废液久置后会产生有爆炸性的雷酸银 ( $\text{AgOCN}$ ):



处理方法可在试管内先加 HCl，再用水冲洗，试管上的银镜用 HNO<sub>3</sub> 处理，回收利用。

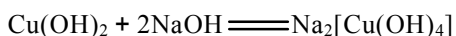
13. 醛与品红试剂（即 Schiff 试剂）作用的机理如何？

答：醛与品红试剂反应生成紫红色。反应机理如下：

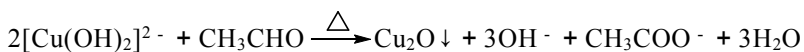


14. 乙醛与新制的氢氧化铜反应，为什么碱要过量？

答：原因有两个：① 使生成的氢氧化铜溶解在过量碱中，防止生成氢氧化铜沉淀，这样 CH<sub>3</sub>CHO 与 Cu(OH)<sub>2</sub> 能充分接触，有利于反应进行，这也是为什么要新制的 Cu(OH)<sub>2</sub> 而不用成品 Cu(OH)<sub>2</sub>。② 该反应生成 CH<sub>3</sub>COOH 和碱性氧化物 Cu<sub>2</sub>O，事实上 Cu(OH)<sub>2</sub> 微显两性，能溶解在过量的氢氧化钠中：



生成的四羟基铜酸钠与 CH<sub>3</sub>CHO 发生如下反应：



过量碱中和了 CH<sub>3</sub>COOH，可使反应向正方向移动，同时可防止生成的 Cu<sub>2</sub>O 沉淀与 CH<sub>3</sub>COOH 反应：



15. 哪些有机物能发生银镜反应？

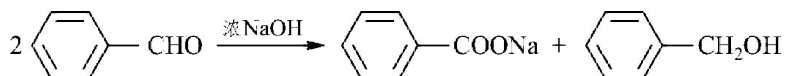
答：从理论上讲，凡含有醛基（—CHO）的有机物都可以发生银镜反应[还原碱性 Cu(OH)<sub>2</sub> 浊液]，主要有醛类、甲酸、甲酸盐、甲酸酯、葡萄糖、麦芽糖等化合物。

16. 哪些醛不能进行斐林反应？

答：芳香醛。

17. 不含 $\alpha$ -H的醛有何特征反应？

答：不含 $\alpha$ -H的醛如  $C_6H_5CHO$ 、 $H-C(=O)-H$ 、 $R_3-C(=O)-H$  等可在浓碱作用下发生歧化反应，即一分子醛氧化成酸，另一分子醛还原成醇，如

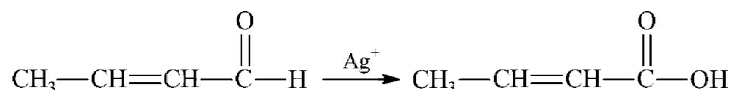


18. 什么叫福尔马林，它为什么能保存标本，做消毒剂？

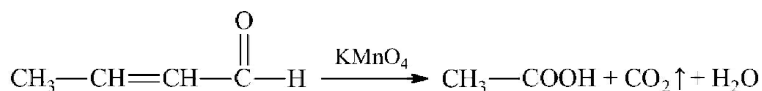
答：福尔马林是 35%~40% 的甲醛水溶液。由于它能使蛋白质变性凝固，因此具有杀菌、防腐能力，用来浸制生物标本，也可用作消毒剂等。

19. 不饱和醛发生银镜反应，和新制  $Cu(OH)_2$  反应生成  $Cu_2O$  时，双键是否参与反应，为什么？

答：由于银氨溶液和新制  $Cu(OH)_2$  氧化性弱，所以只能氧化醛基，不能氧化双键，如



但  $KMnO_4$  既能氧化  $-CHO$  又能氧化双键，如



## 七、羧酸

1. 为什么羧酸不能再被氧化？

答：因为  $-COOH$  是有机物中碳的最高氧化态，所以不能再发生氧化反应。

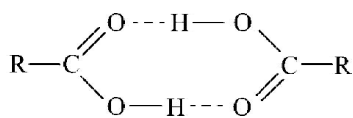
2. 羧酸能否发生催化氢化反应，用何种方法可直接将  $-COOH$  还原为羟基？

答：用催化加氢或金属与酸反应产生的氢均不能直接还原羧基，但可用氢化锂铝 ( $LiAlH_4$ ) 将羧基直接还原为羟基：



3. 为什么羧酸的沸点比相对分子质量相近的其他有机物高，也比醇的沸点高？

答：羧酸的沸点比相对分子质量相近的其他有机物高，例如，醋酸（相对分子质量 60）沸点  $118^\circ C$ ，正丙醇（相对分子质量 60）沸点  $97^\circ C$ ，丙醛（相对分子质量 60）沸点  $50^\circ C$ ，甲乙醚（相对分子质量 60）沸点  $8^\circ C$ 。这是因为醇分子中  $-OH$  存在氢键缔合作用，因而沸点较高；羧酸也能以氢键缔合，同时即使在气态时羧酸也是以双分子缔合的（结构如下）。所以羧酸比相对分子质量相近的醇的沸点还高。



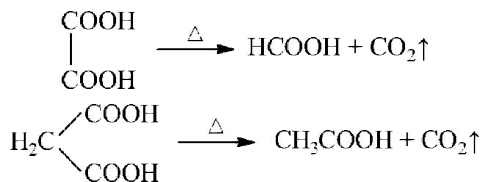
4. 为什么饱和一元羧酸和饱和二元羧酸中含偶数碳原子的羧酸比相邻含奇数碳原子的熔点高？

答：饱和一元羧酸及饱和二元羧酸的熔点不随碳原子数的增多而升高，而是体现出一种特殊性，即含偶数碳原子的羧酸比相邻含奇数碳原子的羧酸熔点都高。例如， $\text{HCOOH}$  熔点  $8.4^\circ\text{C}$ ， $\text{CH}_3\text{COOH}$  熔点  $16.6^\circ\text{C}$ ，而  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  熔点  $-22^\circ\text{C}$ ，丁酸  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$  熔点  $-4.7^\circ\text{C}$ ，戊酸  $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$  熔点  $-34.5^\circ\text{C}$ 。这是因为含偶数碳原子的饱和一元羧酸和饱和二元羧酸的大基团具有对称性。

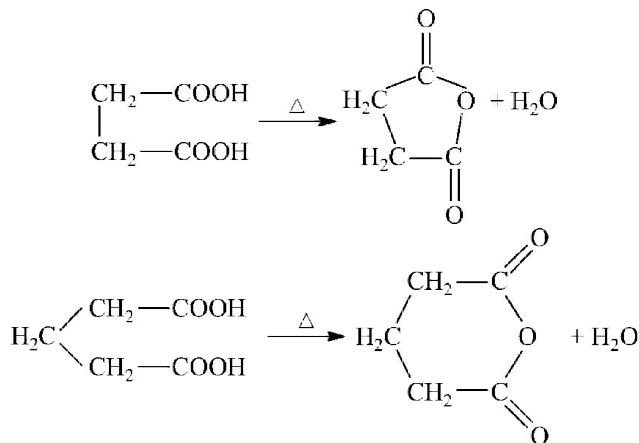
5. 脂肪二元羧酸受热反应有何规律？

答：各种脂肪二元羧酸受热反应产物不同。

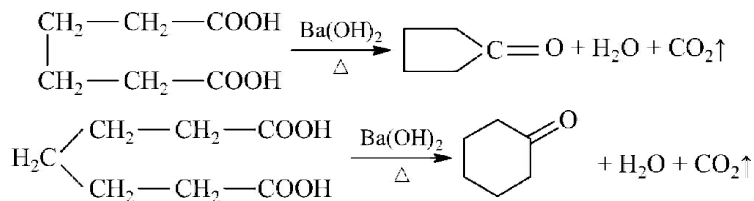
(1) 乙二酸、丙二酸受热分解生成较小的羧酸和二氧化碳，即发生失羧反应：



(2) 丁二酸、戊二酸加热至熔点，分子内失水形成环状酸酐（内酐）：



(3) 己二酸、庚二酸在氢氧化钡存在下受热，分子内同时失羧又失水生成环酮：

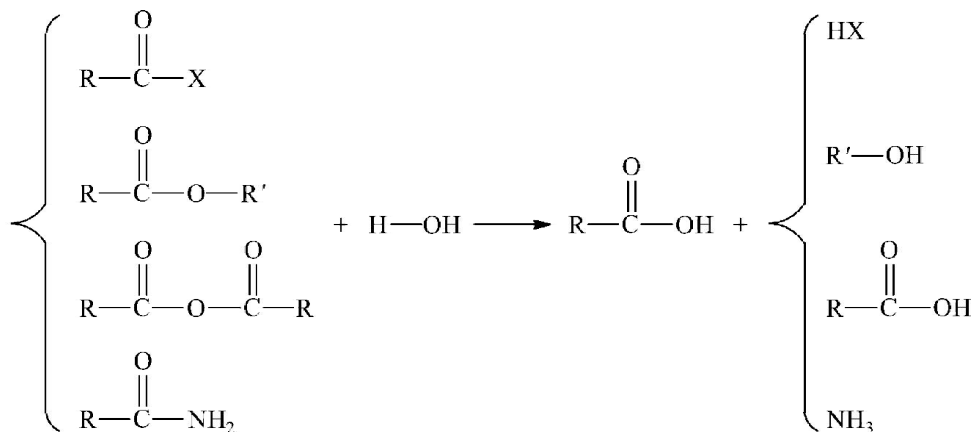


(4) 含 8 个碳原子的脂肪二元羧酸受热，得到分子间脱水的酸酐。

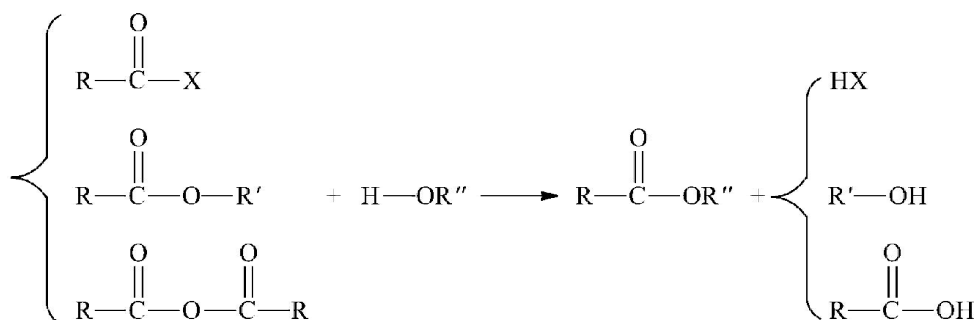
6. 常见的羧酸衍生物有哪些，它们有哪些共同的性质？

答：常见的羧酸衍生物有酰卤  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X}$ 、酸酐  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$ 、酯  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$ 、酰胺  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ 。它们的共性如下：

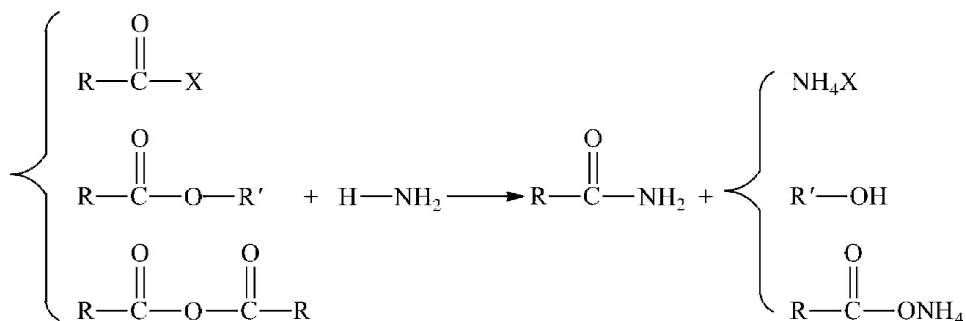
(1) 发生水解：



(2) 醇解：



(3) 氨解：



以上反应均为亲核取代。

## 八、乙酸乙酯与油脂

1. 做乙酸乙酯的水解实验时，为什么加热前要加碎瓷片？



答：防止加热过程中发生暴沸，导致事故。

2. 配制乙醇、浓硫酸、乙酸混合液时，各试剂加入试管的顺序怎样，如何操作？

答：加入顺序是乙醇、浓硫酸、乙酸，将浓硫酸加入乙醇中，边加边振荡，以防止混合时产生的热量导致迸溅之故，将乙醇与浓硫酸混合液冷却后再与乙酸混合，以防止乙酸挥发造成浪费。

3. 实验中乙醇、浓硫酸、乙酸的体积比为多少？

答：一般为 3:2:2。

4. 为什么要用过量乙醇？

答：因为该反应为可逆反应：



增大廉价原料乙醇的用量，可提高高成本原料乙酸的转化率。

5. 实验装置中为什么用长直角导管导气，其作用是什么？

答：长直角导管一方面导气，使生成的乙酸乙酯蒸气进入接收器；另一方面起冷凝回流作用，防止未反应的乙醇和乙酸蒸发损失。

6. 加热时为什么要分先小火后大火两个阶段？

答：前期的小火微热是为了防止将尚未反应的乙醇和乙酸蒸出，后期的大火蒸发是为了使生成的乙酸乙酯离开反应体系，有利于平衡向生成酯的方向移动。

7. 导气管为什么不能伸入接收管的液体中？

答：导气管不伸入接收器液体中，是防止加热不均造成碳酸钠溶液倒吸进反应试管中，引起反应试管炸裂。

8. 为什么要用饱和碳酸钠溶液来吸收乙酸乙酯？

答：使用饱和碳酸钠溶液的作用：

(1) 冷凝生成的乙酸乙酯；

(2) 使随乙酸乙酯蒸发出来的乙酸与碳酸钠反应除去，同时吸收随乙酸乙酯挥发出来乙醇；

(3) 乙酸乙酯在饱和碳酸钠溶液中的溶解度比在水中小，使乙酸乙酯浮在液面上，便于观察和闻味；

(4) 饱和碳酸钠溶液的密度大于水，而乙酸乙酯密度小于水，从而使密度差增大，便于二者分层，使乙酸乙酯分层析出。

9. 在向盛有乙醇的试管中加入浓硫酸和乙酸时，为什么要缓慢地加，且不断摇动试管？

答：加浓硫酸和乙酸时应慢慢加入并边加边摇动试管，这样可使混合液均匀，否则如果混合不均匀，则浓硫酸会沉入试管底部，加热时乙醇和乙酸容易挥发出来，浓硫酸起不到催化作用；另外也可导致局部浓硫酸过多，使乙醇炭化。

10. 实验中浓硫酸的作用是什么？

答：催化剂、吸水剂。

11. 为什么本反应浓硫酸的加入量不易太多？

答：本实验必须使用浓硫酸，因为酯化反应可逆，加入浓硫酸除做催化剂外，另一目的是

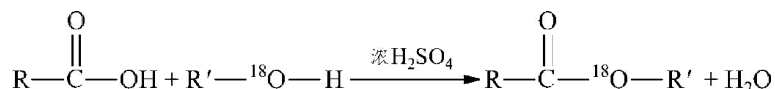
吸水,以及时除去反应中生成的水,促使反应向生成酯的方向进行。但由于浓硫酸具有脱水性,很容易脱去乙醇乙酸分子中的水而使它们炭化,因此实验中加入浓硫酸不宜太多。

12. 实验时如何掌握反应温度,为什么?

答:反应温度应以混合物微微沸腾为准,这是因为温度太低,反应不但进行得缓慢,而且不能将生成的乙酸乙酯蒸出;若温度偏高则会使乙醇、乙酸未经反应就挥发出来,还会使乙醇与浓硫酸反应生成乙醚、乙烯,以及炭化现象出现。

13. 如何证明在醇与有机酸的酯化反应中是醇脱氢而酸脱去羟基?

答:可用  $^{18}\text{O}$  作为示踪原子,证明脱水方式反应为



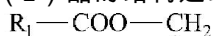
14. 如何分离酯、水溶液?

答:因为酯难溶于水或饱和无机盐溶液,且酯的密度比水小,可用分液漏斗分液,取上层。

15. 酯和油脂有何异同?

答:(1)酯和油脂首先概念不同,由酸(有机酸或无机含氧酸)和醇脱水生成的化合物统称酯,如甲酸乙酯、硝酸乙酯、硬脂酸甘油酯等均属酯类,而油脂仅指高级脂肪酸与甘油(丙三醇)所生成的酯,因而它是酯的一类。

(2)酯的结构通式表示为  $\text{RCOOR}'$ , 其中烃基  $\text{R}$  和  $\text{R}'$ , 可相同也可不同;油脂的结构通

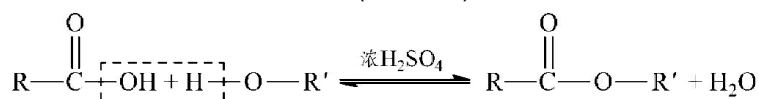


式为  $\text{R}_2-\text{COO}-\text{CH}$ , 其中  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  可相同(单甘油酯)也可不同(混甘油酯)。

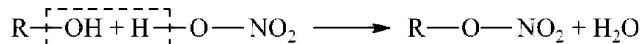


16. 醇与有机酸的酯化与无机含氧酸的酯化有何本质区别?

答:醇与有机酸酯化时是有机酸脱羟基( $-\text{OH}$ ),醇脱  $\text{H}$ ,反应如下:



而醇与无机酸发生酯化反应时正好相反,是醇脱  $-\text{OH}$ ,无机酸脱羟基上的  $\text{H}$ ,如



17. 为什么在制备出乙酸乙酯的接收器中,沿器壁慢慢加入石蕊试液会由上而下呈红、紫、蓝三层环?

答:因为上层含有少量乙酸或稀硫酸,中层为中性的乙酸乙酯,下层为饱和碱性碳酸钠溶液。

18. 为什么在酯水解过程中,一般用稀硫酸做催化剂而不用浓硫酸?

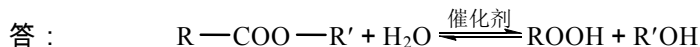
答:  $\text{R}-\text{COO}-\text{R}' + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{\text{催化剂}} \text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH}$

浓硫酸具有吸水性,会抑制水解反应的进行。

19. 为什么水浴温度要控制在  $70 \sim 80^\circ\text{C}$ ?

答:因为乙酸乙酯的沸点为  $77.15^\circ\text{C}$ ,如加热温度超过  $80^\circ\text{C}$ ,则会使乙酸乙酯挥发,影响实验正常进行。

20. 酯水解为什么用碱做催化剂更好？



酯水解是可逆的，加入碱可中和生成的酸，使平衡向水解方向移动。

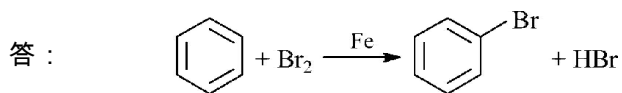
## 第二节 苯及其衍生物

### 一、苯及苯的同系物

1. 苯不能与溴水加成，但为什么可使溴水褪色？

答：因为苯的化学性质稳定，不与溴水发生化学反应；但苯能萃取溴水中的溴，从而使溴水褪色，比变化为物理变化。

2. 苯的溴代反应中铁的作用是什么，真正起催化作用的又是什么？



该反应中铁做催化剂，真正起催化作用的是  $FeBr_3$ ，也可用其他三卤化铁代替，还可用铝、三卤化铝、硫酸铝等代替。

3. 指苯的溴化反应实验时长直角导管的作用是什么？

答：起冷凝和回流作用及导气作用。该反应为放热反应，易使溴挥发为蒸气，混入溴苯中，长直角导管一方面可使溴蒸气冷却后回到反应管中，另一方面有利于溴苯以液态进入接收器中。

4. 实验时为什么长直角导管不能伸入接收器的水中？

答：为了防止倒吸。

5. 纯净的溴苯为无色液体，为何实验中溴苯为褐色？如何除去颜色？

答：未反应完的溴溶解于溴苯中造成的。除去的方法是用水或氢氧化钠溶液反复洗涤，使褐色褪去，再分液，但不能用加苯的方法除去溴苯中的溴。

6. 什么现象说明苯与溴发生的是取代反应而不是加成反应？

答：苯与溴反应生成了溴苯和  $HBr$ ，说明发生的是取代反应而不是加成反应。

7. 苯的取代为什么不能加热？

答：因为加热反应太剧烈，不仅会增大副产物二溴苯的含量，而且会使较多的溴逸失。

8. 苯的硝化反应操作步骤如何？

答：(1) 在大试管中加入 1.5 mL 浓硝酸；

(2) 将 2 mL 浓硫酸缓慢滴入浓硝酸中；

(3) 冷却至  $50 \sim 60^\circ C$ ；

(4) 缓慢加入 1 mL 苯，不断摇动使之混合均匀；

(5) 放入  $60^\circ C$  水浴加热 10 min；

(6) 把反应产物倒入另一盛水试管中，有油状物生成。

9. 实验室制得的硝基苯为何显黄色，如何除去？

答：黄色是浓硝酸受热分解产生的二氧化氮溶于其中所致。可用碱洗除去。

10. 在制取硝基苯时为什么会出现黄色固体，它的成分是什么？

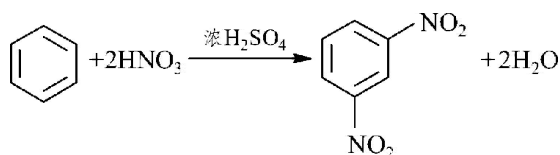
答：浓硫酸加入过量[最好是  $V(\text{H}_2\text{SO}_4):V(\text{HNO}_3) = 2:1.5$ ]所致，其成分是溶了二氧化氮的苯磺酸。

11. 制取硝基苯为什么要控制温度？

答：制取硝基苯的温度应严格控制在  $50 \sim 60^\circ\text{C}$ ，如果温度太高产生如下不良后果：① 使苯和硝酸挥发；② 会使硝酸分解产生二氧化氮



③ 产生大量剧毒副产物二硝基苯，




因此，为控制好温度，不应用酒精灯加热，而应用水浴加热，温度计插入水中。

12. 如何证明苯既有烷烃的性质又有烯烃的性质？

答：苯能发生取代反应，说明它具有烷烃的性质（苯的取代更容易），苯能发生加成反应，说明它又具有烯烃的性质（但苯比烯烃难加成），因此可以说明苯分子中的碳碳键是介于  $\text{C}-\text{C}$  和  $\text{C}=\text{C}$  之间的特殊键。

13. 哪些事实说明苯中碳碳键完全相同？

答：(1) 苯分子中碳碳键的键长均相同，为  $1.45 \times 10^{-10} \text{ m}$ ，键能相同，键角相同 ( $120^\circ$ )。

(2) 苯的邻三溴代物只有一种，所以凯库勒结构有缺陷，易使人产生苯分子中存在单双键交替现象，故用  表示其结构简式更合适。

14. 哪些事实说明苯的同系物中苯环和侧链之间相互影响？

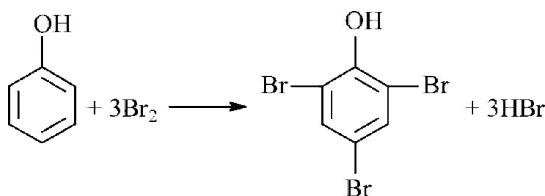
答：(1) 苯不能被酸性高锰酸钾溶液氧化，但苯的同系物可被酸性高锰酸钾氧化，这说明苯环对侧链有影响。

(2) 侧链的存在使苯环变得活泼，如苯与硝酸反应时需浓硫酸做催化剂，一般只能生成一硝基苯；而甲苯与硝酸作用时，较容易生成三硝基甲苯，说明甲基使苯的邻对位上的氢原子活泼性增强。

## 二、苯酚与酚类

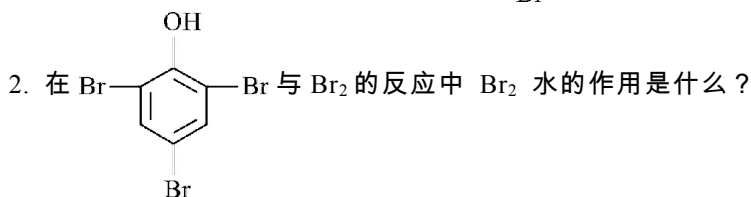
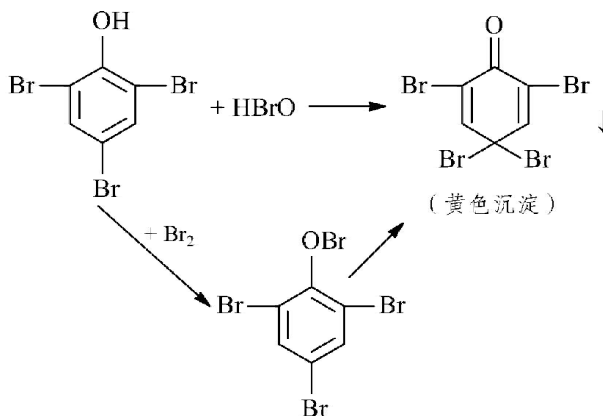
1. 苯酚的溴代反应机理是什么？做好该实验的成败关键是什么？

答：在苯酚分子中，由于羟基对苯环的影响，苯环上邻对位上的氢原子比苯分子中的氢原子更易被取代，例如，与溴水反应可产生微溶于水的白色沉淀 2,4,6-三溴苯酚。



该实验的成败关键：(1) 该实验的苯酚应为较稀溶液，而溴水浓度应尽量大，最好为饱和溴水；

(2) 当在苯酚中加入浓溴水后有白色沉淀生成时，应立即停加溴水，否则溴水过量，2,4,6-三溴苯酚会继续反应产生淡黄色难溶于水的四溴化物。



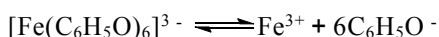
答：溴水既是溴化剂又是氧化剂。

3. 做苯酚的显色实验应注意什么？

答：苯酚跟氯化铁溶液作用能显示紫色，反应的化学方程式为



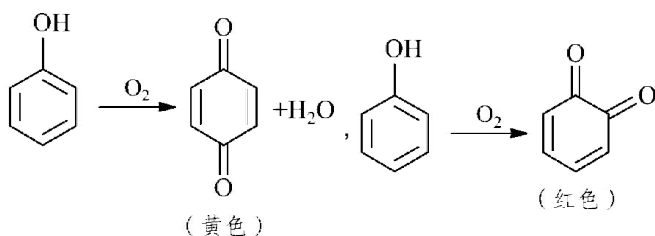
要使该实验生成紫色鲜明，滴入的三氯化铁溶液要稀、要少，一般滴入 3 滴 1%~2% 的三氯化铁溶液即可；使溶液的 pH 接近中性，这样现象较为明显，这是因为溶液中的  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_6]^{3-}$  存在如下平衡：



当溶液酸性较强时， $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$  与  $\text{H}^+$  作用生成苯酚，促进紫色的  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_6]^{3-}$  的离解，从而使生成液不显色；当溶液显碱性时，溶液中  $\text{Fe}^{3+}$  结合  $\text{OH}^-$  生成胶状  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，也同样促进  $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_6]^{3-}$  离解，使生成液不显色，故在实验时应注意反应溶液的酸碱性。

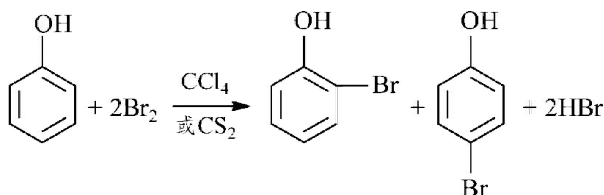
4. 纯净的苯酚为无色，为什么常见的苯酚表面有粉红色？

答：这是由于保存不当使苯酚受到空气中氧气的氧化，生成醌类而显色，如



5. 苯酚和溴反应能否得到一溴苯酚？

答：能。在非极性溶液中如用  $CCl_4$  或  $CS_2$  做溶剂，并控制溴的用量，可得到一溴苯酚。

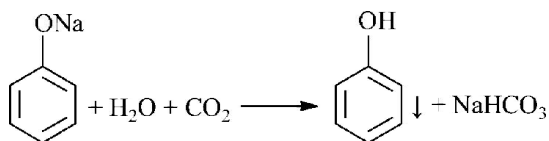


6. 苯酚为什么可用作消毒剂？

答：苯酚能凝固蛋白质，因此对皮肤有腐蚀性并有杀菌能力，是外科上最早使用的消毒剂。因为其有毒，现已不用。但至今消毒剂的杀菌能力仍以苯酚系数来衡量，如某一消毒剂 A 的苯酚系数是 5，表示同一时间内 A 的浓度为苯酚浓度的 1/5 时，就有与苯酚同等的杀菌效力。

7. 如何用实验证明碳酸的酸性大于苯酚，而苯酚酸性又大于  $HCO_3^-$ ？

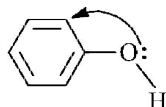
答：在苯酚钠溶液中通入二氧化碳，生成苯酚，可证明苯酚酸性弱于  $H_2CO_3$ ；但苯酚显酸性只能与强碱反应，而不能与  $NaHCO_3$  反应，所以又可说明苯酚酸性强于  $HCO_3^-$ ，反应如下：



事实上苯酚  $K_a = 1.28 \times 10^{-10}$ ，碳酸  $K_a = 4.3 \times 10^{-7}$ 。

8. 为什么苯酚具有酸性而醇没有酸性？

答：酚羟基中的氧原子为  $sp^2$  杂化状态，氧原子上 2 对未共用电子对之一占据未参与杂化的 p 轨道，因此可与苯环形成 p- $\pi$  共轭体系，使电子密度向苯环转移：



因而 H—O 之间电子云密度比醇中的低，即氢-氧之间的结合减弱，使氢能以  $H^+$  形式离解而显弱酸性。

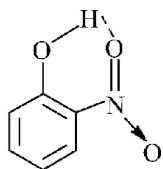
9. 醇和酚含有相同的官能团——羟基，为什么醇中羟基可被卤素取代而酚不能？

答： $R-OH + HX \longrightarrow R-X + H_2O$

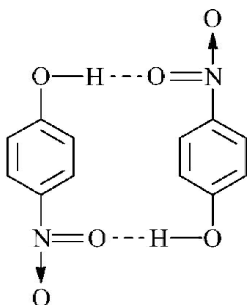
而酚中羟基连接的苯环的吸电子性使羟基上的未共用电子对与苯环形成 p- $\pi$  共轭体系,使电子云密度向苯环转移,而使苯环碳上电子云密度增高,而不易进行亲核取代。

10. 分离邻硝基苯酚和对硝基苯酚的原理是什么?

答:邻硝基苯酚中由于羟基与硝基相距较近,硝基上的氧可以与羟基上的氢形成分子内的氢键而构成螯合环,这样就失去了分子间缔合的可能性。

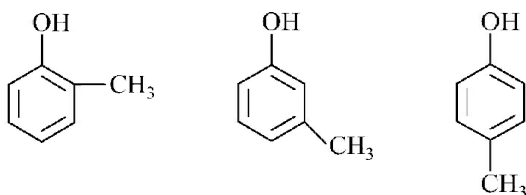


对硝基苯酚中则由于羟基与硝基相距较远,不能形成分子内氢键,但可以形成分子间氢键而缔合成多分子,所以对硝基苯的挥发性比邻硝基苯酚低,邻硝基苯酚可随水蒸气挥发,因此可以用水蒸气蒸馏法把两种异构体分离。



11. 医药上的“来苏尔”是何种物质?

答:医药上的来苏尔是含甲苯酚三种异构体(结构如下)为 47%~53%的肥皂水溶液,又叫“煤酚皂溶液”,因为它有苯酚气味,且杀菌性比苯酚更强。



### 第三节 生命中的基础有机化学物质

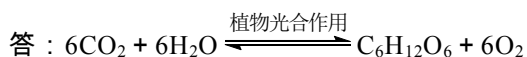
#### 一、糖类

1. 为什么把糖类叫碳水化合物,这种称呼贴切吗?

答:因为糖类都由 C、H、O 三种元素组成,而且大多数分子中氢与氧之比为 2:1,大多数可用通式:  $C_n(H_2O)_m$  来表示,但也有很多组成不符合  $C_n(H_2O)_m$  的物质,如鼠李糖  $C_6H_{12}O_5$ ,它的结构和性质属于糖类;而有些化合物如乙酸 ( $C_2H_4O_2$ ),分子组成虽符合上述通式,但结

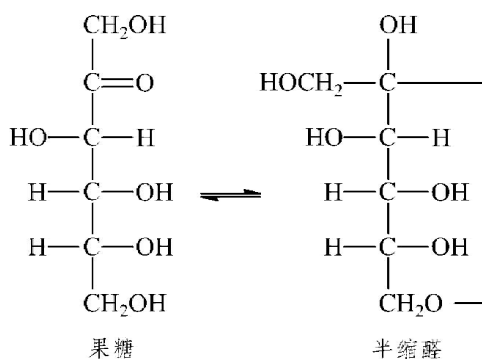
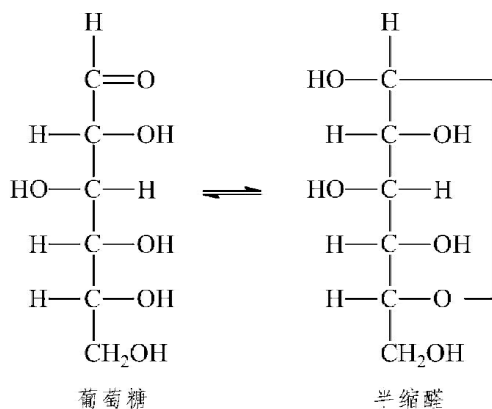
构和性质与糖类不同，所以“碳水化合物”这一名词并不符合实际。糖类应为多羟基醛或多羟基酮及它们的缩合物。

2. 大自然如何合成糖类，动物和植物如何转化能量？

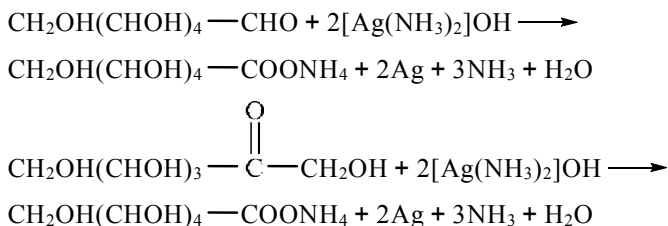


3. 醛和酮主要区别在于后者不易发生银镜反应，也不易与新制的氢氧化铜反应，但为什么葡萄糖和果糖都能发生上述反应？

答：当酮的碳原子上连有羟基时，它们在水溶液中发生环式和链式的互变平衡，产生异构化，生成含醛基的异构体。如

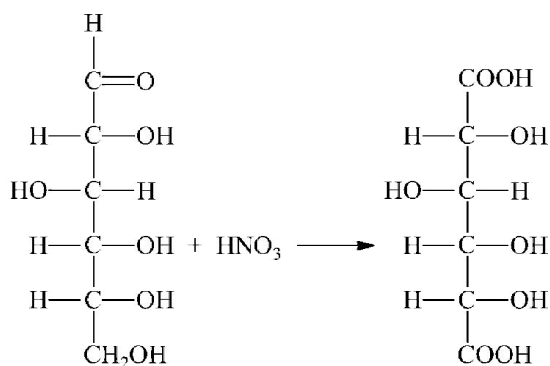


所以它们都能发生银镜反应，和新制的氢氧化铜反应。

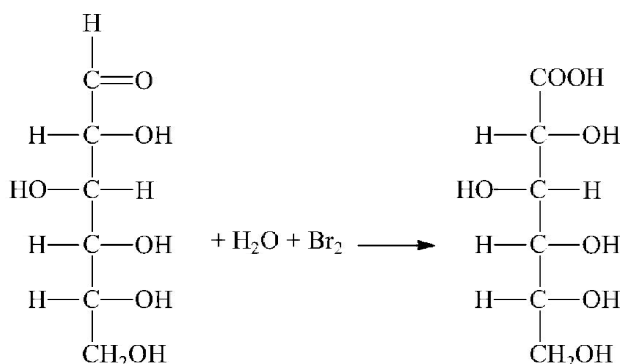


4. 葡萄糖与  $\text{HNO}_3$  和溴水反应各得到何种产物写出方程式？





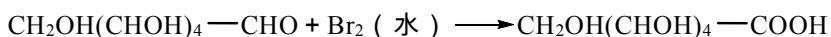
葡萄糖二酸



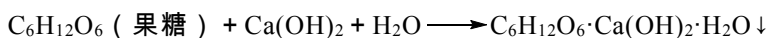
葡萄糖酸

5. 如何鉴别葡萄糖、果糖？

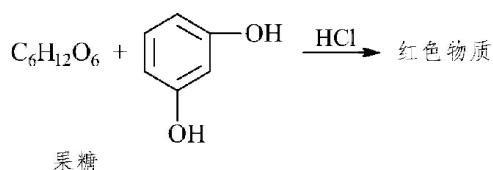
答：葡萄糖能使溴水褪色：



而果糖不能使溴水褪色。果糖能与氢氧化钙形成难溶于水的配合物，并能和间苯二酚的稀盐酸溶液发生反应呈现红色，葡萄糖无此反应：



果糖化钙配合物



果糖

6. 如何鉴别麦芽糖和蔗糖？

答：麦芽糖具有还原性，能发生银镜反应，能与新制氢氧化铜溶液反应产生  $\text{Cu}_2\text{O}$  沉淀；蔗糖无还原性，不能发生此类反应。

7. 如何用实验方法检验淀粉没有水解、部分水解、完全水解？

答：(1) 与新制  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  碱性溶液混合，加热，无红色沉淀产生，证明无葡萄糖存在，没

有水解；

(2) 加入碘水无蓝色出现，说明完全水解；

(3) 既能使  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  产生  $\text{Cu}_2\text{O}$  沉淀，又能使碘水变蓝，说明既有葡萄糖又有淀粉，即部分水解。

8. 做淀粉水解实验的成败关键有哪些？

答：(1) 淀粉要研细，用量不宜多；

(2) 硫酸的用量要适量，浓度要稀，一般 20%；

(3) 加热煮沸时间要长，以使水解完全。

9. 淀粉水解时，硫酸为什么要用稀酸？

答：因为浓硫酸具有吸水性，会抑制水解反应的进行。

10. 检验淀粉和纤维素的水解产物时，银镜反应或新制  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  反应时为什么要加  $\text{NaOH}$  溶液？

答：加入  $\text{NaOH}$  溶液是为了中和做催化剂的硫酸，因为此类反应需碱性环境。

11. 淀粉逐步水解的产物各是什么？

答：淀粉部分水解的产物叫糊精，它的分子虽然比淀粉要小，但仍为多糖，这时遇碘仍呈蓝色，继续水解得分子较小的糊精，它与碘水不发生颜色反应，无色糊精无还原性，再水解为麦芽糖，最后为葡萄糖。水解中间产物如下：淀粉→红糊精→无色糊精→麦芽糖→葡萄糖。

12. 什么叫糖原，它遇碘显何色？

答：糖原是动物体内储藏的碳水化合物，也叫动物淀粉，主要存在于肝脏和肌肉中，有肝糖原和肌糖原之分。糖原由葡萄糖组成，结构与支链淀粉相似，但分支程度比支链淀粉高，分支点之间相隔 3~4 个葡萄糖单位。糖原为无色粉末易溶于水而不成糊状，遇碘显红色。

13. 哪些糖有甜度？

答：单糖、二糖有甜度。自然界单双糖甜度顺序为：果糖 > 蔗糖 > 葡萄糖 ≈ 乳糖（相当于蔗糖甜度的 70%）> 麦芽糖（蔗糖甜度的 40%）> 甘露糖。

14. 葡萄糖与果糖、麦芽糖和蔗糖、淀粉和纤维素在结构上有何不同？

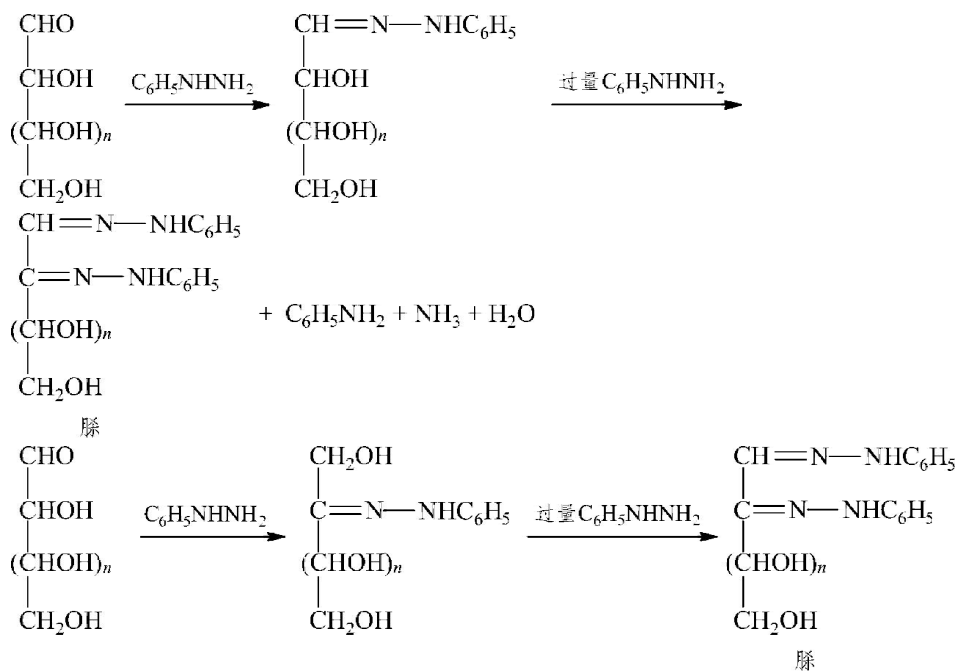
答：葡萄糖和果糖分子组成均为  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ，互为同分异构体，但葡萄糖是己醛糖，而果糖为己酮糖，二者均有还原性。麦芽糖和蔗糖分子式为  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ，互为同分异构体，但前者是两分子葡萄糖缩合而成，有还原性，后者是由一分子葡萄糖和一分子果糖缩合而成，无还原性，二者均有甜味。淀粉和纤维素分子组成均可用  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$  表示，但由于  $n$  值不同，不是同分异构体，无还原性也无甜味。

15. 单糖有哪些共同性质？

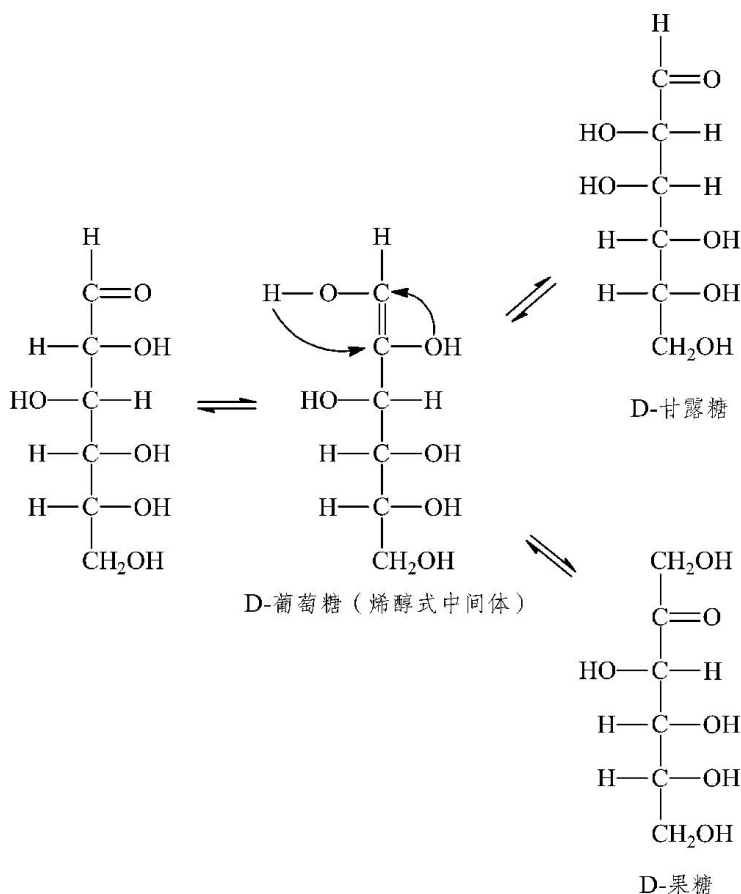
答：(1) 物理性质方面：单糖均为无色晶体，在水中溶解度很大，常能形成过饱和溶液——糖浆。

(2) 化学性质方面：① 单糖分子的醇羟基显示醇的一般性质，如成酯、成醚等；② 单糖在水溶液中以链式和环式平衡存在；③ 有还原性（可与银氨溶液、新制氢氧化铜反应）；

④ 成脎反应，如



⑤ 发生差向异构：



16. 常见的还原性双糖有哪些，有何共性？

答：常见的还原性双糖有麦芽糖、纤维二糖、乳糖，它们都有变旋现象和还原性，并能与苯肼成脎。

17. 常见的多糖有哪些，有何共性？

答：常见的多糖有淀粉、纤维素、糖原、半纤维素，多糖无还原性、变旋现象、甜味，大多数不溶于水。

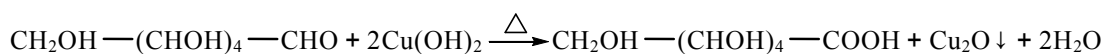
18. 什么是变旋现象？

答：新配的单糖和一些二糖的水溶液在放置过程中其旋光度会逐渐改变，经过一定时间，几种异构体达到平衡，旋光度不会再变化，这种现象叫变旋现象。例如，新配的 $\alpha$ -D-葡萄糖的比旋光度是 $+113.4^\circ$ ，在放置过程中比旋光度逐渐下降，但降至 $+52.2^\circ$ 以后就不再变化，而新配成的 $\beta$ -D-葡萄糖的水溶液比旋光度为 $+19^\circ$ ，放置时比旋光度逐渐上升，至 $+52.2^\circ$ 后不再变化，这说明几种异构体达到平衡。

19. 纤维素水解实验的成败关键是什么？

答：原理： $(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \xrightarrow{\text{催化剂}} nC_6H_{12}O_6$  (葡萄糖)

生成的葡萄糖可用新制  $Cu(OH)_2$  来检验：



成败关键：(1) 所用棉花或滤纸片的量要少，否则不易水解完全，影响效果；

(2) 所加硫酸浓度要适中，一般为 60%~70%，若浓度太高会使纤维素发生炭化变黑，如果太稀会影响水解进行；

(3) 配制氢氧化铜的氢氧化钠稍微过量。

20. 制取硝化纤维的成败关键是什么？

答：(1) 必须将浓硫酸慢慢加入浓硝酸中，且边加边搅拌；

(2) 混合酸必须冷却到室温方能放入棉花浸泡，否则热的混合酸将使棉花脱水氧化，变黄变黑；

(3) 从混合酸中取出的硝化纤维必须用水反复冲洗，否则会因沾有混合酸在晾干的过程中发黄，粘连成块。

21. 如何鉴别各种还原性糖？

答：不同的还原性糖化学结构不同，晶形、熔点和溶解度各不相同，因此成脎反应可用来鉴别各种还原性糖，不同的还原性糖形成糖脎的速度不同。例如，D-果糖 21min、D-葡萄糖 4~5 min、D-半乳糖 15~19 min，乳糖在溶液冷却后沉淀析出，麦芽糖在溶液冷却后沉淀析出，蔗糖 30 min 内无反应。

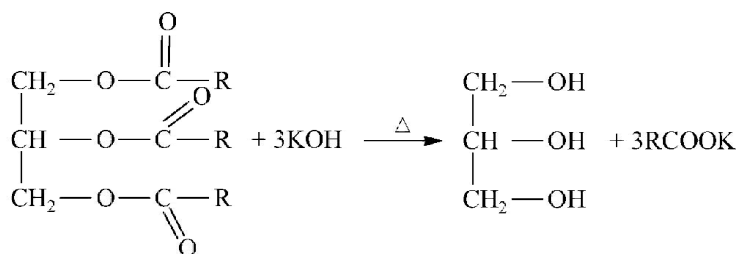
## 二、油脂

1. 什么叫油脂，油脂是纯净物还是混合物？

答：油脂是液态的油和固态脂肪的统称，它们是多种饱和及不饱和高级脂肪酸的甘油酯，属混合物。

2. 油脂的“皂化值”和“碘值”有何不同？

答：使 1 g 油脂完全皂化所需要的氢氧化钾的质量（单位：mg），叫皂化值。皂化反应是油脂的水解反应：



根据皂化值的大小可判断油脂中所含脂肪酸的平均相对分子质量，皂化值越大，脂肪酸的平均相对分子质量越小。

而“碘值”是指 100 g 油脂在反应中所能吸收的碘的质量（单位：g），“碘值”用于判断油脂中脂肪酸的不饱和程度，碘值大表示油脂中不饱和酸的含量高或不饱和程度高。“碘值”是油脂与碘加成反应的结果。

3. 什么叫油脂的干性？

答：有些液态的油脂在空气中放置，由于空气的氧化而生成一层干燥而有韧性的薄膜，这