

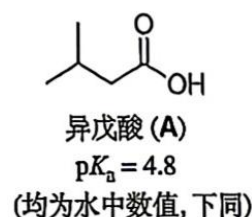
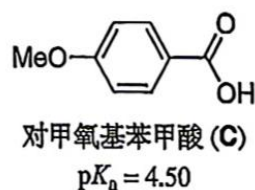
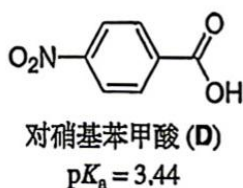
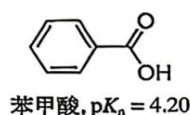
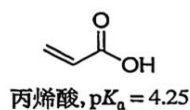
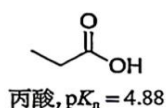
## 分析与解答

8-1 羧酸酸性的比较。羧基所连基团的吸电子能力越强，羧酸根阴离子的电荷越分散，能量越低，羧酸电离反应更加正向自发，羧酸酸性越强。先判断结构相似的 A 和 B：B 中，羧基与具有强吸电子诱导效应的三氟甲基相连，而 A 中羧基与具有弱给电子诱导效应和弱给电子超共轭效应的烷基相连，因此 B 的酸性强于 A。类似地，对于结构相似的 C 和 D：C 中苯环对位取代的是甲氧基，而 D 为硝基，前者给电子共轭效应占主导，后者为吸电子共轭基团，因此 D 的酸性强于 C。

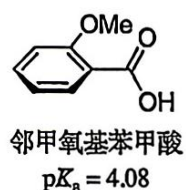
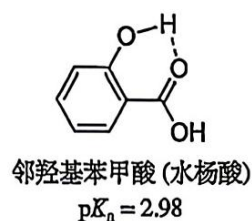
本题的难点在于 B 和 D 以及 A 和 C 的酸性比较。先考虑 B 和 D：B 中的三氟甲基与羧基直接相连，而 D 中的硝基与羧基之间隔有苯环，因此硝基的吸电子效应被“电子缓冲”苯环削弱，不能像三氟甲基那样有效地稳定羧酸根，因此 D 的酸性弱于 B。

再来比较 A 和 C：苯甲酸的酸性 ( $pK_a = 4.20$ ) 原本比乙酸 ( $pK_a = 4.76$ ) 强。然而若给苯甲酸增加一个给电子的甲氧基，其酸性会不会下降到弱于乙酸的地步呢？为解答这个问题，我们需要理解苯甲酸的酸性较强的原因：一方面，与羧基相连的碳原子为  $sp^2$  碳原子，它具有相当强度的吸电子诱导效应。另一方面，苯环可以与羧基形成共轭体系，分散羧基上的负电荷。加上甲氧基后， $sp^2$  碳原子吸电子诱导效应不受影响。虽然甲氧基具有给电子共轭效应，但它的引入进一步增大了共轭体系，更好地稳定

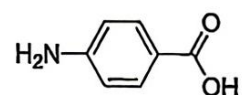
了羧酸根的负电荷,因此 C 的  $pK_a$  应与苯甲酸相差不多。此外, A 的酸性比乙酸更弱(碳链更长,体积更大,羧酸根溶剂化程度更差,能量更高)。因此 C 的酸性强于 A。总的酸性顺序从高到低为:  $B > D > C > A$ 。



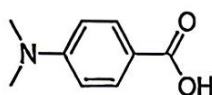
拓展:在向苯甲酸的对位增加一个甲氧基后,得到对甲氧基苯甲酸(C),其  $pK_a$  为 4.50,介于乙酸与苯甲酸之间。但是,如果向苯甲酸的邻位增加一个甲氧基,则会使羧基的  $pK_a$  降低至 4.08,这是由于甲氧基与邻位的羧基产生排斥,使得羧基偏离芳环所在的平面,破坏了共轭给电子效应,凸显了  $sp^2$  碳原子的吸电子诱导效应。若将邻位甲氧基替换为羟基,得到水杨酸,其羧基  $pK_a$  仅为 2.98,这是由羧酸负离子的分子内氢键导致的。



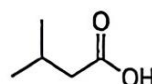
然而,本题的解法不能过度外推,例如很容易举出如下反例。笔者认为,要求同学们比较不同骨架,尤其是像 A 和 C 这种影响因素过多,且因素间并无绝对强弱差异的情况,是不够妥当的。



对氨基苯甲酸 (PABA)  
 $pK_a(\text{CO}_2\text{H}) = 4.88$



对二甲氨基苯甲酸  
 $pK_a(\text{预测}) = 4.91$



异戊酸 (A)  
 $pK_a = 4.8$

8-2 根据化合物类别,不难得出大致顺序: A、B(酚和  $\beta$ -二羰基化合物的  $pK_a$  均为 10 左右) > E(醇的  $pK_a$  为 15 左右) > C、D(酮的  $pK_a$  为 25 左右)。然后细致比较: 苯酚的酸性本已稍弱于乙酰丙酮, 后者又有三氟甲基取代, 故酸性  $B > A$ ; C 比 D 多一个羰基, 可提供一定的吸电子诱导效应, 故酸性  $C > D$ 。最终结果为:  $B > A > E > C > D$ 。

需要指出的是,虽然我们不提倡死记硬背物质的化学性质,但可以记住一些标杆化合物的大致  $pK_a$ : 乙酸 5、乙酰丙酮 9、苯酚 10、乙铵盐( $\text{EtNH}_3$ ) 11、乙酰乙酸乙酯 11、乙醇 16、乙醛 17、丙酮 19、乙酸乙酯、乙腈和乙炔 25、N,N-二甲基甲酰胺(DMF) 30、氨 38、苯 43、乙烯 44、乙烷 50。

8-3 首先区别概念: 手性与非手性是相对的概念, 而内消旋体属于非手性化合物。手性的定义为: 若组成某一化合物的分子无法与其镜像分子重合, 则称该化合物具有手性。但我们一般不使用定义判断手性, 而是使用如下方法: 若分子含有镜面、对称中心

或  $S_4$  轴中的任意一种对称元素，则该分子没有手性。

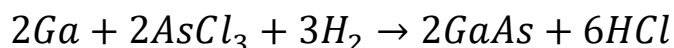
容易看出：B、C、D 和 F 均含镜面，属于非手性化合物，其中 C 存在两个手性碳原子，但两者通过镜面对称，恰好“抵消”，因此为内消旋体。E 中不含上述对称元素，故 E 有手性。对于化合物 A，如果难以辨别其是否具有对称面，也可以单独判定两个对称中心的手性：若两个手性中心均为 S 或均为 R，则整个分子具有手性；若手性中心为 S 和 R 各一，则分子为内消旋体(注意：这两个手性中心必须完全相同或为对映关系!)。需要注意的是，内消旋体只能在具有对称结构的分子中出现，只有化学环境相同的相反手性中心才能相互抵消。

综上所述，本题答案为：手性化合物为 A 和 E;非手性化合物为 B、C、D 和 F。

## 分析与解答

本题属于经典的“根据反应条件书写化学方程式”题型，考查要点包括但不限于：物质的俗名，基于元素化学知识的产物推断，物种的物理化学形态(包括配离子的形式)，反应条件(酸碱性、反应当量)，大系数方程式的配平，无机-有机反应相结合(如主族元素的酸碱反应、配体的反应)等等。考查同学们的综合素质，拿分不难，拿满分不易。

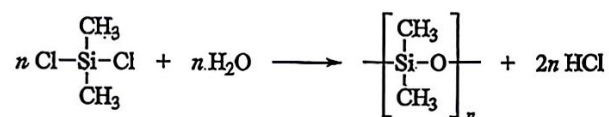
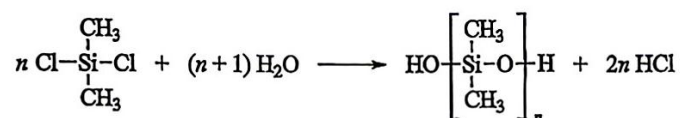
1-1 反应物 Ga 的氧化数为 0， $AsCl_3$  中 As 的氧化数为+3;而产物砷化镓的化学式是 GaAs，其中 Ga 的氧化数为+3、As 为-3。所以该反应是一个氧化还原反应：Ga 的氧化数从 0 升为+3,As 的氧化数从+3 降为-3。在已知 GaAs 中 Ga 和 As 的比例为 1: 1 的前提下，只有  $H_2$ 同时作为还原剂才能使电子转移守恒，其氧化 HCl。化学反应方程式为



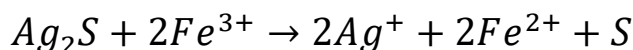
在正确推断出产物的前提下，也可以通过巧设氧化数法快速配平:假设 GaAs 中 Ga 和 As 的氧化数均为 0,那么只有 As 从 +3 价被还原为 0 价,而唯一的还原剂为  $H_2$ ,能更快地推出  $AsCl_3$ 和  $H_2$ 的当量比为 2: 3。

1-2 该反应是一聚合反应：首先发生 Si-Cl 键的水解，水分子亲核取代 Si 原子上的 Cl 原子,得到 Si-OH 键;随后,Si-OH 的羟基再对另一分子中的 Si-Cl 键进行同样的亲核取代，得到以 Si-O-S

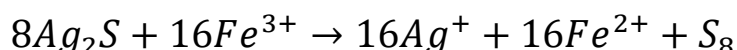
i 键相连的双分子聚合中间体。重复这个过程，即可得到聚甲基硅醚产物。由于题干中并未详细描述聚合的条件，故封端基团写不写均可。但若体现封端基团，则必须以 Si-OH 形式进行封端。化学反应方程式为以下两个（任一均可）：



1-3-1 酸性溶液中的  $\text{Fe}^{3+}$  有一定的氧化性。本小问中， $\text{Fe}^{3+}$  将 -2 价的 S 元素氧化为硫单质，其余元素不发生变价，是一个很简单的氧化还原反应。反应方程式为



考虑到常温常压下，硫单质常见的形态为  $\text{S}_8$  分子，因此写成下列形式亦可：



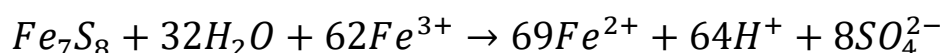
1-3-2 本小问仍然将  $\text{Fe}^{3+}$  作为氧化剂，但还原剂磁黄铁矿： $\text{Fe}_7\text{S}_8$  的组成比较复杂。对于这类化合物参与的氧化还原反应，可以采取三种方法进行配平：

方法一：将  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  中的两种元素取表观氧化态，即其中 S 为 -2 价，Fe 为 +16/7 价。由于还原产物为  $\text{Fe}^{2+}$ ，故反应中的氧化剂不仅有  $\text{Fe}^{3+}$ ，还有  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  中氧化态高于 +2 的 Fe。

方法二:将  $Fe_7S_8$  视为混合氧化态的铁硫化物(类比  $Fe_3O_4$  中 Fe 的混合氧化态), 则其分子式可写作  $5FeS \cdot Fe_2S_3$ , 即在 1 当量的  $Fe_7S_8$  中有 5 当量的 FeS 和 1 当量的  $Fe_2S_3$ , 再进行配平。

方法三(巧设氧化数法): 可以将  $Fe_7S_8$  中的 Fe 与 S 均视为 0 价, 因为产物中的铁元素是+2 价, 硫元素为+6 价, 故每分子  $Fe_7S_8$  全部转化为产物的失电子数为  $(6 \times 8 + 2 \times 7 = 62)$ , 反应物中  $Fe^{3+}$  的配平系数亦为 62。

由于反应将-2 价的 S 氧化为  $SO_4^{2-}$  中的+6 价, 故方程式中还需要有  $H_2O$  参与。反应方程式为



1-4 “发蓝”反应是一种钢铁表面处理的方法, 通过生成致密的氧化物保护膜来防止金属被水氧腐蚀。在该反应中, Fe 单质被氧化为混合价态的  $Fe_3O_4$ , 氧化剂是  $NO_2^-$ 。本题的易错点在于确定  $NO_2^-$  的还原产物: N 元素氧化态低于+3 时, 符合“无色刺激性气体”的还原产物仅有  $NH_3$  (NO 为无色无味气体;  $N_2O$  为无色、略带甜味的气体)。反应方程式为

