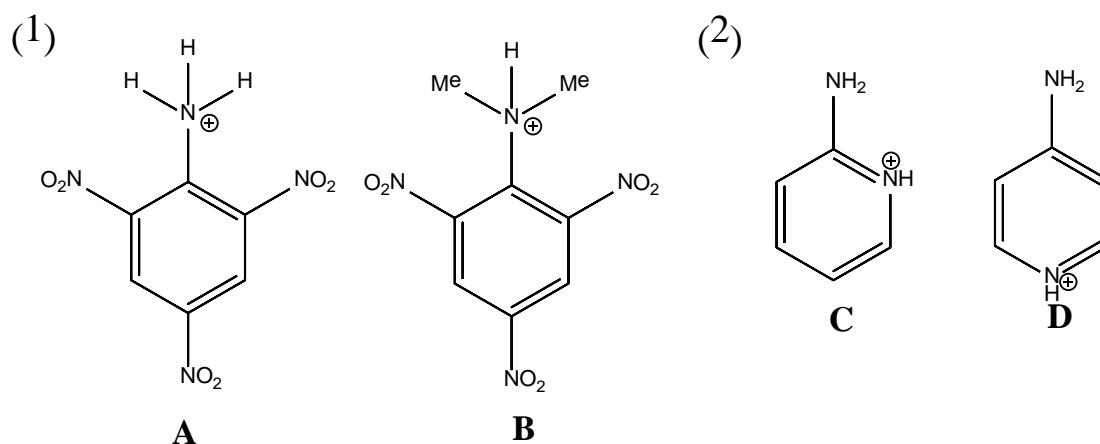


1. 计算说明为什么 H_3O^+ 的 $\text{p}K_a$ (relative to water)是-1.74?

答:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{H}_2\text{O}]$$
$$\text{p}K_a = -\lg[\text{H}_2\text{O}] = -\lg 55.5 = -1.74$$

2. 试解释以下 (1) 或 (2) 中其中之一的酸碱性相对强弱: (1) 中A的酸性比B强, 解释原因。 (2) 中C和D的 $\text{p}K_a$ 分别为6.71和9.11, 试解释此酸性差异的原因。

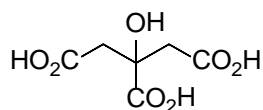


(1) 答: B 中的甲基能分散一部分正电荷, 故 B 更稳定, 从而酸性弱。

3. 尝试解释如下现象: 气相下酸性 $\text{NH}_4^+ > \text{CH}_3\text{NH}_3^+ > (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ > (\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$; 而在溶剂中则有 $\text{NH}_4^+ > (\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ > \text{CH}_3\text{NH}_3^+ > (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ 。

答: 气相下, 由于甲基能分散正电荷, 故甲基越多, 铵离子越稳定, 酸性越弱; 在溶剂中, 三甲基铵离子中正电荷中心难以与溶剂接触 (在某些溶剂中是形成更少的氢键, 如水), 不利于正电荷分散, 故稳定性减弱, 酸性变强。

4. 柠檬酸的三个 $\text{p}K_a$ 值分别为 3.1、4.7 和 5.4, 解释为什么第一个 $\text{p}K_a$ 值小于一般羧酸, 而第三个 $\text{p}K_a$ 值大于正常值。

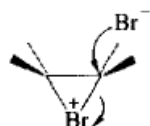


答: 由于羟基的吸电子效应和场效应, 以及其他羧基的场效应, 使柠檬酸失去一

个质子的共轭碱比一般羧酸的共轭碱稳定，故 pK_a 小。而失去两个质子后，有两个羧基带负电，可与剩余的羧基形成较强的氢键，故不易失去第三个质子，第三个 pK_a 较大。

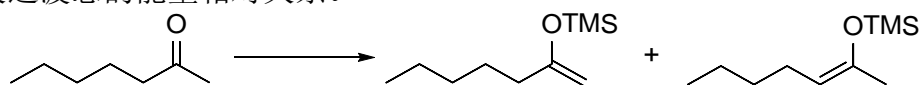
5. 试从反应中间体的角度解释为什么非共轭烯烃与 Br_2 的加成主要得到反式加成产物，而 1-苯基丙烯与 Br_2 的加成反应的产物则是顺式产物与反式产物的混合物？

答：前者主要是按环正离子中间体机理进行的，得到反式产物

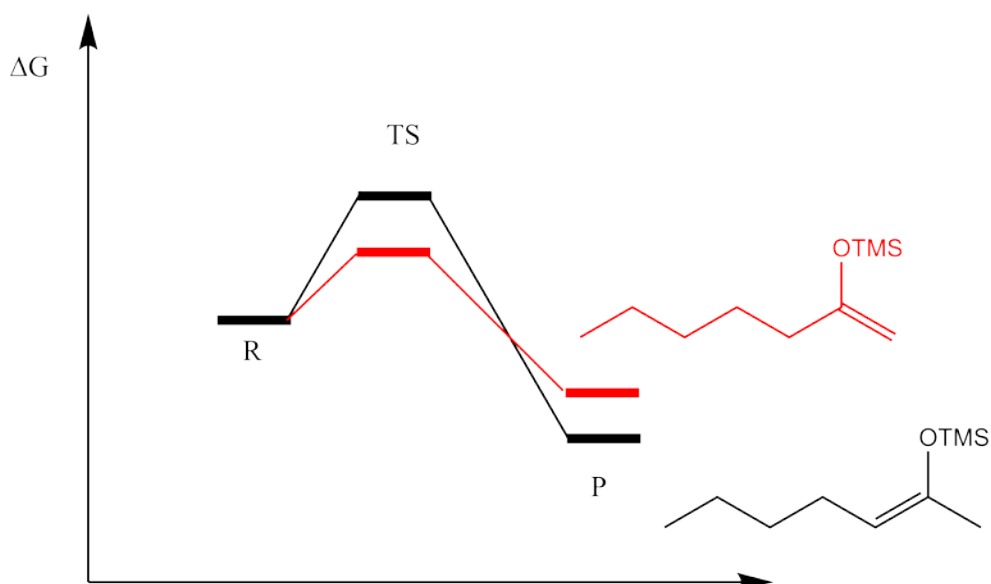


而后者是按环正离子中间体机理和碳正离子中间体机理进行的，碳正离子中间体得到顺式、反式混合产物，总的来说得到反式偏多的混合产物。

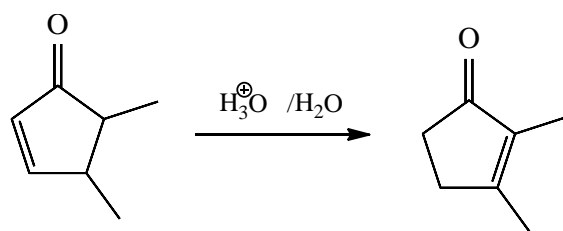
6. 以如下平衡在 $Et_3N/TMSCl$ 和在 $LDA/TMSCl/低温$ 这两种不同的反应条件下，产物相对量的变化为例，试用反应坐标描述动力学控制和热力学控制的反应物、产物及过渡态的能量相对关系。



答：



7. 写出下列转化合理的机理，注意要画出所有的中间体和显示出所有电子推动。



答：

