



普通高等教育“十一五”国家级规划教材



有机化学

(第三版)

■ 高职高专化学教材编写组 编



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

有机化学

月(滿)日(庚辰)日(庚辰)日(庚辰)

(第三版)

高职高专化学教材编写组 编

高等教育出版社

内容提要

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材,是在2000年出版的《有机化学》(第二版)(张黯主编)的基础上修订而成的。

与第二版相比,本书的主要变动是,删去了脂环烃一章;将烷烃和环烷烃、烯烃和炔烃各组成一章;将质子酸碱和路易斯酸碱一节提前至第一章绪论中;部分删节各章中的重要化合物;略写各类化合物的制法,以免内容重复;结合实际应用,适当地增加了一些新材料、新知识点。本书每章正文前列有学习目标(知识目标和能力目标),正文后列有本章小结,以利于教和学。书末列出了一些参考书及部分习题的参考答案。

本书适用于应用性、技能型人才培养的各类教育的化工、轻纺、材料、环境、制药、冶金等专业使用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/高职高专化学教材编写组编. —3版.
—北京:高等教育出版社,2008.5
ISBN 978-7-04-023659-0

I. 有… II. 高… III. 有机化学—高等学校:
技术学校—教材 IV. O62

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第042857号

策划编辑	周先海	责任编辑	刘佳	封面设计	王凌波	责任绘图	尹莉
版式设计	范晓红	责任校对	姜国萍	责任印制	陈伟光		

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
总 机 010-58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 中青印刷厂

开 本 787×1092 1/16
印 张 27
字 数 650 000

购书热线 010-58581118
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 1993年8月第1版
2008年5月第3版
印 次 2008年5月第1次印刷
定 价 29.50元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 23659-00

第三版前言

本书第一版于1993年出版,第二版于2000年出版;自第二版出版以来,已经使用了7年,使用本书的学校先后提出了许多宝贵意见,本着教材应遵循高职高专的人才培养目标,贯彻应用性、技能型人才培养的教育理念,有必要对本书进行修订。

2006年12月,在教育部高等学校高职高专化工技术类专业教学指导委员会的指导下,高等教育出版社启动了本套化学教材的修订工作,并由该委员会主任曹克广教授牵头,成立了新的修订工作组。这次修订,旨在使教材着力体现高职高专教改成果,从培养高等技术应用型人才出发,突出高职高专的教学特点,符合高职高专学生的认知规律,贯彻基本知识、基础理论“必需”、“够用”的原则,力求教材内容体现科学性、应用性、实践性和新颖性,以利于培养学生成为具有科学素质和具备一定创新能力的人才。

本书仍以官能团体系脂肪族、芳香族混合编排,通篇教材按官能团将各类化合物有机地组织在一起,合理取材并循序渐进地安排各知识点。与第二版相比较,第三版在章节内容上作了一些调整、删节和补充。例如,删去脂环烃一章;将烷烃和环烷烃、烯烃和炔烃各组成一章;将质子酸碱和路易斯酸碱一节提前至第一章绪论中;部分删节各章中的重要化合物;略写各类化合物的制法,以免内容重复;删去了一些过深和过时的内容,补充了必要的新材料、新知识点(文中以小字体阐述),使教材能适当地反映当前科技发展水平。

介绍分子结构时,仍删去分子轨道理论,采用简便直观的价键理论。这次修订仍然没有介绍共振论,因此,只能采用以分析底物分子中电子转移方向的方法来解释苯环上亲电取代反应的定位效应。

介绍有机化合物性质时,精选反应实例,删去已淘汰或趋于淘汰的实例;联系生产实际,强化应用;注重讨论反应的应用范围及限制;并注意当前有关环境、材料、生命和能源领域的发展。

涉及反应机理的内容,力求简化;个别反应机理以小字体阐述。

本书第六章介绍红外光谱和核磁共振谱的基本原理及图谱分析知识,各校可根据实际情况选讲。

本书精选了一些提高学生推理能力、拓展视野的习题插入正文中,以利于教学的启发性和活跃学生的思维;综合性练习置于各章小结之后,以提高学生综合运用知识的能力。书末给出部分习题参考答案或提示。

本书的另一个特点是在每章正文前列有明确的学习目标——知识目标和能力目标;每章正文后列有本章小结,以利于教和学。书末列出了一些参考书,以便调动学生的学习兴趣。

全书共15章。教材内容的安排,力求由浅入深、难点分散。文字流畅、通俗易懂,便于学生自学。

本书第三版由周允明主编。参加编写的有：周允明(东华大学)第一章(1、5节)，第六、九、十、十一、十四、十五章；孟祥福(承德石油高等专科学校)第一章(2、3、4、6节)，第四、五章；俞善辉(华东理工大学)第二、三、八章；王莉贤(上海应用技术学院)第七、十二、十三章。

本书承蒙承德石油高等专科学校曹克广教授和河南工程学院高琳教授审阅，提出了许多宝贵意见，谨致谢意，并对使用本书提出意见的同志表示感谢。

限于编者水平，书中难免有错误和不妥之处，请读者批评指正。

编者

2008年2月 于上海

第一版前言

本书是根据国家教委审定的高等学校工程专科有机化学教学基本要求编写的。在编写中,我们注意运用辩证唯物主义与历史唯物主义的观点去分析问题和解决问题;从培养技术应用型人才的目的出发,力求做到以“必需”和“够用”为度,理论适中,加强应用;并适当反映本门学科的新成就和我国化学家对有机化学发展所作出的贡献,力图把本书编写成为一本有专科特色的教材。如果本书能起到抛砖引玉和促进我国专科有机化学教材建设的作用,我们也就感到满意了。

为了节省篇幅,本书按照官能团体系分类,将脂肪族和芳香族化合物混合编排。鉴于大部分学校都有专门的仪器分析课程,本书不再编入红外、紫外、质谱、色谱和核磁共振谱的有关内容。书中第十七、十八两章不属于基本要求的范围,是为某些专业的需要而编写的。有些章节中的某些内容,也不属于基本要求的范围,不同专业可酌情取舍。

本书由北京石油化工专科学校尹玉英副教授任主编,并编写了第一至五章和十三、十五、十六章。上海石油化工专科学校方富禄副教授编写第六、八、九和十一章。上海化工专科学校周荣才副校长编写第七和十四章。上海纺织专科学校周允明副教授编写第十、十二、十七、十八章。

1991年11月在上海召开了本书的审稿会,主审是华东化工学院梁世懿教授,参加审稿的有戴家宁(上海化工专科学校)、徐杏英(湖南轻工业专科学校)、金关宝(上海轻工业专科学校)等。书稿经审阅修改后梁世懿教授又作了复审。

编者在此谨向梁世懿教授和参加审稿会议的其他所有同志表示衷心的感谢。

由于本书是第一本供高等学校工程专科使用的有机化学教材,编写中没有借鉴蓝本,难度较大,在内容选择、结构安排上可能会有不足之处,恳切希望使用本书的各校教师和读者,在教学和学习过程中,发现有不妥和错误之处,向编者提出批评和指正。我们也在向关心这本教材的同志们预先致以诚挚的谢意。

编 者

1992年8月2日 于北京

第二版前言

本书自第一版出版以来,已经使用了6年。使用本书的学校先后提出许多宝贵意见,随着课程体系与教学改革的深化,已有必要对本书进行修订。

这次修订是根据原国家教委于1996年组织修订的“高等学校工程专科有机化学课程教学基本要求”,并参照1999年制定的“高职高专有机化学课程教学基本要求(征求意见稿)”进行的。同时,在修订过程中又征求了部分高职高专学校的意见。其指导思想是从培养应用型人才的目的出发,突出高等专科学校的教学特点,进一步贯彻基础理论、基本知识以“必需”“够用”为度的原则,加强应用性、实践性。本书仍然依照官能团体系进行分类,采用脂肪族和芳香族混合编排。章节上做了调整和删节部分偏深和过时的内容。例如,将炔烃提到二烯烃之前,将羧基酸和羰基酸并入羧酸及其衍生物一章,删去含硫有机化合物一章,将其内容分散到醇、酚、醚等章节中,增加红外光谱和核磁共振谱的基本原理及图谱分析知识。在介绍有机化合物的性质时,加强了官能团的构效规律,并注意结合生产实际,注重应用。

这次修订注意了教学的启发性和学生思维能力的培养。教材内容力求做到由浅入深、难点分散,便于学生自学。习题是既有插入章节正文中的(密切配合讲课内容),也有附在各章之后的(进行综合练习)。在书末给出部分习题参考答案。

由于本书没有介绍共振论,因而对于某些问题的解释(例如,苯环上亲电取代的定位效应),还是采用分析底物分子中电子转移的方向这种方法,而不是采用分析活性中间体的稳定性的方法。

参加本书修订工作的有:张黯(北京化工大学)第1~6章;周允明(上海纺织高等专科学校)第8、11、12、13、16、17章;许庆云(上海化工高等专科学校)第7、9、10、14、15章。全书最后由张黯统稿、修改、定稿。

本书承蒙天津大学高鸿宾教授审阅,提出许多宝贵意见,谨致谢意,并对使用本书提出意见的同志表示感谢。

限于编者水平,书中难免有错误和不妥之处,请读者批评指正。

编者

1999年6月

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010) 58581897/58581896/58581879

传 真：(010) 82086060

E-mail: dd@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街4号

高等教育出版社打击盗版办公室

邮 编：100120

购书请拨打电话：(010)58581118

出版物数码防伪说明：

本图书采用出版物数码防伪系统，用户购书后刮开封底防伪密码涂层，将16位防伪密码发送短信至106695881280，免费查询所购图书真伪，同时您将有机会参加鼓励使用正版图书的抽奖活动，赢取各类奖项，详情请查询中国扫黄打非网(<http://www.shdf.gov.cn>)。

反盗版短信举报：编辑短信“JB,图书名称,出版社,购买地点”发送至10669588128

数码防伪客服电话：(010)58582300/58582301

网络学习平台使用说明：

1. 欢迎各位同学登录本课程的网络学习平台，进行答疑、完成作业及师生交流等学习活动。

网址：<http://4a.hep.edu.cn> 或 <http://4a.hep.com.cn>；

2. 登录方法：请使用本书封底标签上防伪明码作为登录账号，防伪密码作为登录密码；

3. 注意事项：

(1) 本账号有效学习时间50小时，账号内时间用完后账号失效。

(2) 本账号过期作废，有效使用时间截至2012年12月31日。

电子邮箱：songchen@hep.com.cn

咨询电话：(010)58581854

目 录

第一章 绪论 1

学习目标 1

§ 1-1 有机化合物和有机化学 1

§ 1-2 共价键的形成 2

§ 1-3 共价键的属性 3

§ 1-4 有机反应的类型和试剂的类型 7

§ 1-5 质子酸碱和路易斯酸碱 8

§ 1-6 有机化合物的分类 10

本章小结 11

第二章 烷烃 环烷烃 13

学习目标 13

§ 2-1 烷烃的通式和构造异构 13

§ 2-2 烷烃的命名法 15

§ 2-3 环烷烃的命名法 19

§ 2-4 甲烷分子的正四面体结构——

sp^3 杂化轨道 20

§ 2-5 环丙烷的结构 22

§ 2-6 烷烃的构象 23

§ 2-7 环己烷的构象 27

§ 2-8 烷烃、环烷烃的物理性质 30

§ 2-9 烷烃、环烷烃的化学性质 33

§ 2-10 烷烃、环烷烃的来源 40

本章小结 41

第三章 烯烃 炔烃 44

学习目标 44

§ 3-1 烯烃、炔烃的命名法 45

§ 3-2 乙烯分子的平面形结构——

sp^2 杂化轨道 47

§ 3-3 烯烃的顺反异构 49

§ 3-4 乙炔分子的直线形结构——

sp 杂化轨道 52

§ 3-5 烯烃、炔烃的物理性质 54

§ 3-6 烯烃的化学性质 55

§ 3-7 $C=C$ 双键亲电加成反应机理 61

§ 3-8 炔烃的化学性质 66

§ 3-9 烯烃、炔烃的制法 70

本章小结 72

第四章 二烯烃 75

学习目标 75

§ 4-1 二烯烃的分类和命名法 75

§ 4-2 1,3-丁二烯分子的结构——

共轭 π 键和共轭效应 76

§ 4-3 共轭二烯烃的化学性质 82

§ 4-4 1,3-丁二烯的制法 87

本章小结 88

第五章 芳香烃 91

学习目标 91

§ 5-1 单环芳烃的命名法 92

§ 5-2 苯分子的结构 93

§ 5-3 苯及其同系物的物理性质 95

§ 5-4 苯及其同系物的化学性质 95

§ 5-5 苯环上亲电取代反应的定位

规律 103

§ 5-6 稠环芳烃 108

§ 5-7 休克尔规则和芳香性 114

§ 5-8 芳烃的来源 116

本章小结 117

第六章 红外光谱与核磁共振谱 121

学习目标 121

§ 6-1 电磁波与分子吸收光谱	121	§ 9-11 重要的酚	210
§ 6-2 红外光谱	122	III 醚	212
§ 6-3 核磁共振谱	131	§ 9-12 醚的分类和命名法	212
本章小结	141	§ 9-13 醚的制法	213
第七章 对映异构	144	§ 9-14 醚的物理性质	215
学习目标	144	§ 9-15 醚的波谱性质	216
§ 7-1 物质的旋光性	144	§ 9-16 醚的化学性质	217
§ 7-2 手性和对称性	146	§ 9-17 环醚和冠醚	219
§ 7-3 含有一个手性碳原子的开链化合物 的对映异构	149	IV 硫醇和硫醚	222
§ 7-4 含有两个手性碳原子的开链化合物 的对映异构	152	§ 9-18 硫醇	222
§ 7-5 异构体的分类	154	§ 9-19 硫醚	223
本章小结	155	本章小结	224
第八章 卤代烃	158	第十章 醛 酮 醌	230
学习目标	158	学习目标	230
§ 8-1 卤代烃的分类和命名法	158	§ 10-1 醛和酮的分类和命名法	230
§ 8-2 卤代烃的制法	160	§ 10-2 多官能团有机化合物的命名法	232
§ 8-3 卤代烃的物理性质	161	§ 10-3 醛和酮的制法	233
§ 8-4 卤代烃的波谱性质	162	§ 10-4 醛和酮的物理性质	234
§ 8-5 卤代烷的化学性质	164	§ 10-5 醛和酮的波谱性质	235
§ 8-6 亲核取代和消除的反应机理	169	§ 10-6 醛和酮的化学性质	238
§ 8-7 卤代烯烃和卤代芳烃	176	§ 10-7 重要的醛和酮	249
§ 8-8 重要的卤代烃	177	§ 10-8 醌	251
本章小结	179	本章小结	255
第九章 醇 酚 醚	183	第十一章 羧酸及其衍生物	259
学习目标	183	学习目标	259
I 醇	183	§ 11-1 羧酸的分类和命名法	259
§ 9-1 醇的分类和命名法	183	§ 11-2 羧酸的制法	261
§ 9-2 醇的制法	185	§ 11-3 羧酸的物理性质	262
§ 9-3 醇的物理性质	186	§ 11-4 羧酸的波谱性质	264
§ 9-4 醇的波谱性质	188	§ 11-5 羧酸的化学性质	265
§ 9-5 醇的化学性质	190	§ 11-6 重要的羧酸	273
§ 9-6 重要的醇	198	§ 11-7 羧酸衍生物的命名法	277
II 酚	200	§ 11-8 羧酸衍生物的物理性质	278
§ 9-7 酚的命名法	200	§ 11-9 羧酸衍生物的波谱性质	279
§ 9-8 酚的物理性质	201	§ 11-10 羧酸衍生物的化学性质	282
§ 9-9 酚的波谱性质	202	§ 11-11 重要的羧酸衍生物	288
§ 9-10 酚的化学性质	203	§ 11-12 乙酰乙酸乙酯在合成上的 应用	291
		§ 11-13 丙二酸二乙酯在合成上的 应用	296

§ 11-14 蜡 油脂 磷脂	298	§ 13-2 杂环化合物的结构	352
本章小结	302	§ 13-3 杂环化合物的性质	352
第十二章 含氮有机化合物	306	本章小结	361
学习目标	306	第十四章 碳水化合物	365
§ 12-1 硝基化合物	306	学习目标	365
§ 12-2 胺的分类和命名法	312	§ 14-1 碳水化合物的定义和分类	365
§ 12-3 胺的制法	314	§ 14-2 单糖	366
§ 12-4 胺的物理性质	316	§ 14-3 二糖	374
§ 12-5 胺的波谱性质	318	§ 14-4 多糖	376
§ 12-6 胺的化学性质	319	本章小结	382
§ 12-7 乙二胺和己二胺	326	第十五章 氨基酸 蛋白质 核酸	385
§ 12-8 季铵盐和季铵碱	327	学习目标	385
§ 12-9 表面活性剂	329	§ 15-1 氨基酸	385
§ 12-10 离子交换树脂和离子交换膜	331	§ 15-2 多肽	390
§ 12-11 芳香族重氮和偶氮化合物	333	§ 15-3 蛋白质	391
§ 12-12 脒 异氰酸酯 三聚氰胺 三聚氰氯	340	§ 15-4 核酸	395
本章小结	345	本章小结	398
第十三章 杂环化合物	350	部分习题参考答案	401
学习目标	350	参考书目	416
§ 13-1 杂环化合物的分类和命名法	351		

第一章 绪论

学习目标

➔ 知识目标

了解有机化合物和有机化学的涵义;有机化学工业的发展;有机化合物的分类;官能团的涵义。

理解有机化合物的特点;共价键的形成及其属性;质子酸碱和路易斯酸碱。

掌握有机化学反应类型和试剂类型。

➔ 能力目标

能识别重要的官能团;判断有机化学反应的类型。

§ 1-1 有机化合物和有机化学

一、有机化合物

在化学上通常把化合物分为两大类:一类是不含碳的化合物,例如水(H_2O)、氨(NH_3)、硫酸(H_2SO_4)等,叫做无机化合物;另一类是含碳的化合物,例如甲烷(CH_4)、乙烯(C_2H_4)、乙炔(C_2H_2)、苯(C_6H_6)等,叫做有机化合物。有机化合物就是含碳的化合物。研究有机化合物的化学叫做有机化学。生产有机化合物的工业叫做有机化学工业。

历史上,最初是把来源于无生命的矿物的化合物叫做无机化合物;来源于有生命的动植物的化合物叫做有机化合物。由于这个历史原因,像一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO_2)、碳酸钠(Na_2CO_3)、碳酸钙(CaCO_3)等这些来源于无生命的矿物的化合物,虽然含有碳,但是并不叫做有机化合物,而是叫做无机化合物。

众所周知,有机化合物和无机化合物之间并没有一个不可逾越的界限。实验早已证明,有机化合物是可以从无机化合物合成得到。但是无论在结构上,还是在性质上,无机化合物和有机化合物还是有比较明显的差异。表现在性质上,有机化合物常常容易燃烧,而无机化合物则难以燃烧;有机化合物熔点较低,一般不超过 $400\text{ }^\circ\text{C}$,无机化合物一般熔点较高,常常难以熔化;有机化合物常常难溶于水,易溶于有机溶剂,而无机化合物则常常相反;有机化合物的反应速率一般较低,常伴有副反应发生,而无机化合物的反应则大多能瞬间完成等。显然,这只是大致的情况,而所谓“例外”则是很多的。例如,有机化合物四氯化碳不但不燃烧,反而能灭火,是一种灭火剂;酒精和醋酸在水中甚至是无限溶解的等。

有机化合物在结构上的特点是普遍存在异构现象。这是由于碳原子和碳原子之间以及碳原

子和其它原子之间能形成共价键,可以通过单键、双键、三键连接成原子数目不同的开链状或环状化合物,即使化合物的组成相同,也可以由于分子中原子间相互连接的顺序和方式不同或在空间的排列不同而形成不同的化合物。正是由于碳原子的这种独有的性质,才使有机化合物数目巨大、种类繁多、异构现象普遍存在;才使这一种元素(碳)的化合物构成了一门化学——有机化学——的研究内容。而所有单质和碳以外的所有元素的化合物的总和才构成另一门化学——无机化学——的研究内容。

二、有机化学和有机化学工业

有机化学是研究有机化合物的组成、结构、性质及其变化规律的一门学科,是一门以实验为基础,理论与实验并重的学科。它是有机化学工业的基础。

20 世纪以来,以煤焦油和石油为主要原料的有机化学工业获得快速发展,生产合成了许多染料、药物、橡胶、树脂等有机化合物。现今,人们的衣、食、住、行离不开有机化合物;一些尖端科学和生命科学的发展离不开有机化学;经济建设和国防建设离不开有机化学工业。以有机化学为基础的石油、化工、医药、涂料、合成材料已成为我国国民经济的支柱产业;生物化工、功能材料等也将成为我国重点发展的工业。

随着近代科学技术的发展,波谱技术如红外光谱、核磁共振谱、紫外光谱和质谱应用于有机化合物分子结构的测定及超分子体系的研究中;一些新技术如光化学、催化化学、微波和超声波技术应用于有机反应中,更加速了有机化学工业的发展。

随着有机化学与各学科(如物理、数学、生物等)的相互渗透与交叉逐步形成一些新的学科,如金属有机化学、数学化学、生物有机化学、超分子化学^①等。这些新学科、新支柱产业将更好地推动有机化学工业的发展,更好地解决人们在能源、医学、材料、环境保护等方面所遇到的新问题。

综上所述,有机化学作为一门基础课程是许多有关学科的理论 and/或技术基础。通过有机化学课程的学习,能比较系统和全面地了解有机化学的内容,认识有机化合物的结构与性质之间的关系,掌握有机化合物的基本知识和基础理论,为今后学习有关专业知识,进一步掌握新的科学技术打下必需的基础。

§ 1-2 共价键的形成

有机化合物分子中各原子之间一般是以共价键连接起来的。对于共价键形成的理论解释,常用的有两种方法——价键法和分子轨道法。下面简单地介绍价键法。

价键法认为,共价键的形成是来自原子轨道的重叠,在重叠的轨道上有两个自旋相反的电子,这就是电子“配对”。轨道重叠得越多,共价键就越牢固。所以,形成共价键时,在两个原子核间距离(键长)一定的条件下,轨道总是尽可能地达到最大程度的重叠,这就是轨道最大重叠

^① 超分子化学是研究多个分子间作用力(如静电引力、氢键、范德华力和疏水作用力等)结合而成的超分子整体的结构与功能。它是一门化学、物理学、生物学的交叉科学。超分子是比分子更高一个层次的物种,它是通过分子间的相互作用而形成的分子聚集体。

原理。

价键法又称电子配对法,一个未成对电子一经配对成键,则不能再与其它未成对电子配对,这就是共价键的饱和性。由于成键原子轨道不都是球形对称的,例如 p 原子轨道,具有方向性,为使原子轨道最大程度的重叠,因此共价键也就具有了方向性。

如果不是从轨道,而是从与轨道相对应的电子云的观点来看,共价键的形成则是来自电子云的重叠。电子云重叠得越多,共价键就越牢固。所以,形成共价键时,在键长一定的条件下,电子云总是尽可能地达到最大程度的重叠,这就是电子云最大重叠原理。

氢分子 H 原子的电子结构是 $(1s)^1$ 。s 轨道是球形的。为了形成 H—H 键以生成 H_2 分子,两个 H 原子核必须靠得足够近,从而使两个 s 轨道得以重叠,而在重叠的轨道上有两个自旋相反的电子。对于 H_2 分子来说,当两个 H 原子核间距离(H—H 键长)=0.074 nm 时,体系的能量最低,因而最稳定。电子“配对”形成共价键时放出能量。形成 H—H 键时放出的能量是 $436.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。也就是说,1 mol H_2 分子比 2 mol H 原子的能量低 436.0 kJ,或者说稳定性大 436.0 kJ。这就是 H 原子为什么会自发地通过电子“配对”生成 H_2 分子的原因,也就是电子为什么会自发地“配对”生成共价键的原因。

图 1-1(1)表示两个 H 原子的 s 轨道,(2)表示两个 s 轨道的重叠。两个 s 轨道重叠生成的轨道的形状与这两个 s 轨道合并而成的形状大体上相似,像一个椭圆体[图 1-1(3)]。

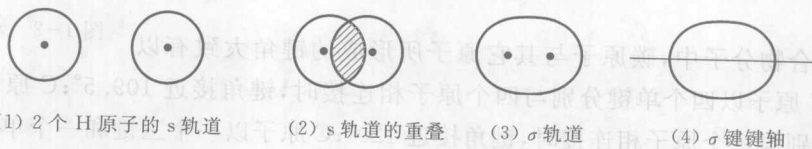


图 1-1 氢分子的形成

σ 键 H_2 分子中连接两个 H 原子核的直线,叫做 H—H 键的键轴。从图 1-1(4)可以看出,s 轨道重叠生成的轨道是圆柱形对称的,键轴是它的对称轴。这样的轨道叫做 σ 轨道[图 1-1(3)]。生成 σ 轨道的重叠方式叫做 σ 重叠, σ 轨道上的电子叫做 σ 电子,形成的键叫做 σ 键。

§ 1-3 共价键的属性

一、键长

由共价键连接起来的两个原子的核间距离,叫做该共价键的键长。例如,实验测得氢分子中的两个氢原子的核间距离是 0.074 nm, H—H 键的键长就是 0.074 nm。X 射线衍射法、电子衍射法、光谱法等物理方法,能够相当精确地测定共价键的键长。表 1-1 给出一些共价键的键长。

从表 1-1 中可以看出, $C=C$ 双键的键长比 $C-C$ 单键的短, $C\equiv C$ 三键的键长比 $C=C$ 双键的短。这是因为 $C-C$ 单键只是一个共价键(σ 键),而 $C=C$ 双键则是两个共价键(σ 键和 π

表 1-1 一些共价键的键长

键 的 种 类	键长/nm	键 的 种 类	键长/nm
C—C	0.154	C—N	0.147
C=C	0.134	C—F	0.141
C≡C	0.120	C—Cl	0.177
C—H	0.109	C—Br	0.191
C—O	0.143	C—I	0.212

键, § 3-2), 与 C—C 单键相比, 由 C=C 双键连接起来的两个 C 原子显然是结合得较强, 被拉得较紧, 所以距离较近, 键长较短; C≡C 三键(σ 键、 π 键和 π 键, § 3-4) 的键长比 C=C 双键的短, 其原因是相同的。

二、键角

由于共价键有方向性, 所以出现了键角。今以水分子为例说明键角的涵义。H₂O 分子有两个 O—H 键, 这两个 O—H 键键轴之间的夹角叫做 H₂O 分子的键角, 或 H₂O 分子中两个 O—H 键的键角。实验测得, H₂O 分子的键角是 104.5° (图 1-2)。显然, 双原子分子没有键角。在 ≥ 3 个原子的分子中就有键角。

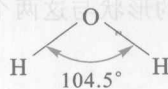


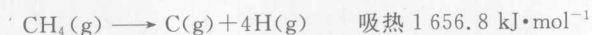
图 1-2 水分子的键角

在有机化合物分子中, 碳原子与其它原子所形成的键角大致有以下几种情况: C 原子以四个单键分别与四个原子相连接时, 键角接近 109.5°; C 原子以一个双键和两个单键分别与三个原子相连接时, 键角接近 120°; C 原子以一个三键和一个单键或两个双键分别与两个原子相连接时, 键角是 180°。

三、键能(平均键能)

双原子分子的键能就是 1 mol 双原子分子(气态)解离为原子(气态)时所吸收的能量。例如, 实验测得, 25 °C 时, 1 mol H₂ 分子(气态)解离为 H 原子时吸收的能量是 436.0 kJ, H—H 键的键能就是 436.0 kJ·mol⁻¹ (25 °C)。反过来, 25 °C 时, H 原子(气态)互相结合生成 1 mol H₂ 分子(气态)时放出的能量也是 436.0 kJ。

1 mol 多原子分子(气态)完全解离为原子(气态)时吸收的能量等于多原子分子中所有共价键键能的总和。例如, 实验测得:



CH₄ 分子中只有四个 C—H 键, 所以 C—H 键的键能就是 1 656.8 kJ·mol⁻¹/4 = 414.2 kJ·mol⁻¹。CH₃—CH₃ 分子中有一个 C—C 单键和六个 C—H 键, 1 mol CH₃—CH₃ (气态) 完全解离为 C 原子(气态)和 H 原子(气态)时所吸收的能量就是一个 C—C 单键和六个 C—H 键键能的总和, 等等。

从键能的定义可以看出, 多原子分子的键能是一个平均值, 也叫做平均键能。表 1-2 给出一些共价键的键能。

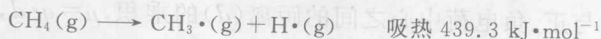
表 1-2 一些共价键的键能(平均键能,单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

H	C	N	O	F	S	Cl	Br	I	
436.0	414.2	389.1	464.4	568.2	347.3	431.8	366.1	298.3	H
	347.3*	305.4**	359.8***	485.3****	272.0	338.9	284.5	217.6	C
		163.2		272.0		192.5			N
			196.6	188.3		217.6	200.8	234.3	O
				154.8					F
					251.0	255.2	217.6		S
						242.7			Cl
							192.5		Br
								150.6	I

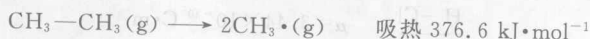
* $\text{C}=\text{C}$ 610.9, $\text{C}\equiv\text{C}$ 836.8。** $\text{C}=\text{N}$ 615.0, $\text{C}\equiv\text{N}$ 891.2。*** $\text{C}=\text{O}$ 736.4(醛), 748.9(酮), 803.3(二氧化碳)。**** 在 CF_4 中。

四、键解离能

键解离能的涵义与键能不同。键解离能指的是分子中某一个给定的共价键断裂生成原子或自由基^①时所吸收的能量。例如,实验测得, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 1 mol CH_4 (气态)解离生成 $\text{CH}_3\cdot$ 自由基(气态)和 $\text{H}\cdot$ 原子(气态)时吸收 439.3 kJ 的能量,即



$\text{H}_3\text{C}-\text{H}$ 键的解离能就是 $439.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)。又如:



$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ 键的解离能就是 $376.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)。显然,双原子分子的键解离能就是键能,而多原子分子的键解离能则与键能不同。表 1-3 给出一些共价键的解离能。

表 1-3 一些共价键的解离能(单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

共价键	H	Cl	Br	I	CH_3	C_6H_5
CH_3	439.3	355.6	297.1	238.5	376.6	426.8
CH_3CH_2	410.0	334.7	284.5	221.8	359.8	410.0
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	397.5	338.9	284.5	223.8	359.8	401.7
$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	389.1	338.9	280.3	217.6	351.5	389.1
C_6H_5	464.4	401.7	336.8	272.0	426.8	481.2
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$	368.2	301.2	242.7	200.8	318.0	376.6
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	359.8	284.5	225.9	171.5	309.6	—
$\text{CH}_2=\text{CH}$	460.2	376.6	326.4	—	418.4	431.0

① 带有一个或几个未配对电子的原子或基团叫做自由基,例如, Cl 原子自由基($\text{Cl}\cdot$)、 Br 原子自由基($\text{Br}\cdot$)、甲基自由基($\text{CH}_3\cdot$)、乙基自由基($\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$)等都是自由基。自由基也叫做游离基。

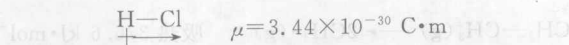
常温时,分子热运动的能量比一般共价键的解离能小得多。因此,共价键在常温时一般是稳定的。温度升高,分子热运动的能量增大,有可能使共价键断裂。键的解离能越小,键越容易断裂。例如, Cl_2 、 Br_2 、 I_2 的键解离能依次减小^①,所以加热时 I_2 最易解离生成 I 原子, Br_2 其次, Cl_2 最难。又如,在脂肪烃分子中,C—C 单键的解离能比 C—H 键的小,所以在脂肪烃热解时,C—C 单键断裂(裂解)比 C—H 键断裂(脱氢)容易。

键解离能的大小对于自由基链反应具有非常重要的影响。

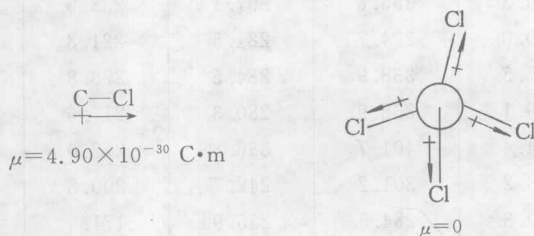
五、键的极性

分子中以共价键相连接的原子吸引电子的能力是不同的,有的大些,有的小些。元素的电负性表示分子中原子吸引电子能力的大小。电负性大的吸引电子的能力大;电负性小的吸引电子的能力小。在氯化氢(H—Cl)分子中,Cl 原子的电负性比 H 原子大,Cl 原子吸引 Cl 原子和 H 原子之间的共有电子对的能力比 H 原子大,从而使 Cl 原子上带有部分负电荷(以 δ^- 表示),H 原子上带有部分正电荷(以 δ^+ 表示),可表示为 $\overset{\delta^+}{\text{H}}-\overset{\delta^-}{\text{Cl}}$ 。同理,在甲醇($\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$)分子中,O 原子上带有部分负电荷,C 原子上带有部分正电荷,即 $\overset{\delta^+}{\text{H}_3\text{C}}-\overset{\delta^-}{\text{OH}}$ 。这样的共价键($\text{H}-\text{Cl}$ 键、 $\text{C}-\text{O}$ 键)具有极性,叫做极性共价键。显然,H—O 键、H—N 键、C=O 键、C—N 键、C—Cl 键等都是极性共价键。

共价键极性的的大小是用键的偶极矩来量度的。键的极性大,偶极矩大;极性小,偶极矩小。偶极矩(μ)等于电荷(q)与正、负电荷中心之间的距离(d)的乘积, $\mu=q \cdot d$,单位是 $\text{C} \cdot \text{m}$ (库[仑]·米)。偶极矩是向量,是有方向性的,一般是用箭头指向共价键的负端。例如:



对于卤化氢这些双原子分子,分子的偶极矩就是键的偶极矩。对于 ≥ 3 个原子的分子,分子的偶极矩与键的偶极矩不同,分子的偶极矩是键的偶极矩的向量和。例如,C—Cl 键的偶极矩是 $4.90 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$,而 CCl_4 分子的偶极矩是零。这是因为 CCl_4 分子是正四面体结构,四个 C—Cl 键的向量和恰好是零。也就是,C—Cl 键是极性键,而 CCl_4 是非极性分子。



H_2 分子的 H—H 键、 Cl_2 分子的 Cl—Cl 键以及 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ 分子中的 C—C 键,显然都没有极性,都是非极性键。

^① 键解离能(单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 25 $^\circ\text{C}$): Cl_2 , 242.7; Br_2 , 192.8; I_2 , 150.9。