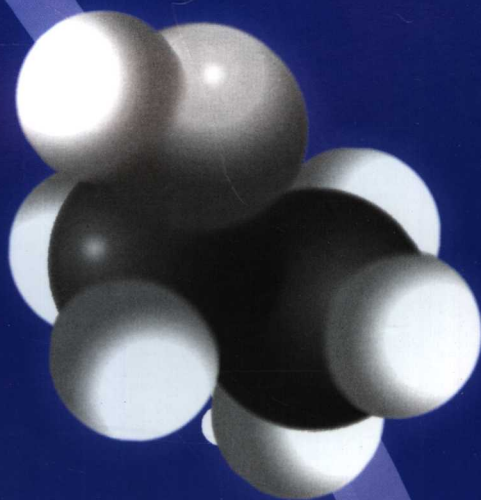


21 世纪高职高专系列教材

有机化学

陈剑波 主编



华南理工大学出版社

21 世纪高职高专系列教材

有机化学

陈剑波 主编

华南理工大学出版社

·广州·

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学/陈剑波主编. —广州: 华南理工大学出版社, 2004.8 (2006.7 重印)
(21 世纪高职高专系列教材)
ISBN 7-5623-2085-3

I. 有… II. 陈… 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 (2004) 第 040466 号

总发行: 华南理工大学出版社 (广州五山华南理工大学 17 号楼, 邮编 510640)

发行部电话: 020-87113487 87110964 87111048 (传真)

E-mail: scutc13@scut.edu.cn

<http://www.scutpress.com.cn>

责任编辑: 吴兆强

印刷者: 广东省阳江市教育印务公司

开本: 787×1092 1/16 印张: 17.5 字数: 426 千

版次: 2006 年 7 月第 1 版第 2 次印刷

定价: 26.00 元

版权所有 盗版必究

前 言

本书是根据高等专科学校和高等职业技术学院化工类、轻工类专业有机化学教学大纲的基本要求编写的。可作为高职高专院校化工、轻工专业类有机化学课程教材，也可作为其他专业人员的学习或参考书。

有机化学既是一门基础理论课，又是一门应用技术性很强的学科。随着社会的发展和科学技术的不断进步，有机化学方面的知识在各行业的应用也越来越广。本书在编写过程中，尽量做到系统性、理论性和实用性融为一体，从培养技术应用型人才的目的出发，注意把握以“必需”和“够用”为原则，加强实际应用，力求使学生掌握必需的基础理论知识和基本技能技术基础。表述深入浅出，简明扼要，突出重点。

本书按官能团体系分类，采用脂肪族和芳香族混合编写。全书共分为十四章，每章都编有“本章小结”和“习题”，以便于学生和教师把握知识点，从而提高教学效果。

本书由陈剑波老师主编，并编写第十、十一、十三章。其余第一、二、三、四章由薛萍老师编写，第五、六、七章由邓秀霞老师编写，第八、九、十二章由黎或老师编写，第十四章及附录由简伟豪老师编写。

全书由陈剑波老师统稿，由袁高清副教授主审。

由于编者水平有限，书中难免有错误和不妥之处，敬请读者批评指正。

编 者

2003.11

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 有机化合物与有机化学	(1)
一、有机化合物与有机化学的含义	(1)
二、有机化学的发展	(1)
第二节 有机化合物的特点	(2)
第三节 有机化合物的结构	(3)
一、共价键的本质	(3)
二、共价键的键参数	(5)
第四节 有机化学反应的基本类型	(6)
第五节 有机化合物的分类	(7)
一、按碳骨架分类	(7)
二、按官能团分类	(8)
第六节 有机化合物的命名	(9)
一、选主要官能团	(9)
二、定主链位次	(9)
三、确定取代基列出顺序	(9)
四、写出全名称	(10)
第二章 烷烃	(12)
第一节 烷烃的结构和同分异构	(12)
第二节 烷烃的命名法	(13)
一、伯、仲、叔、季碳原子和伯、仲、叔氢原子	(13)
二、烷基与烷基的命名	(14)
三、烷烃的命名法	(14)
第三节 烷烃的物理性质	(16)
第四节 烷烃的化学性质	(18)
一、卤代反应	(18)
二、氧化反应	(20)
三、裂化反应	(20)
第五节 烷烃的来源及重要的烷烃	(21)
一、烷烃的来源	(21)
二、重要的烷烃——甲烷	(21)

第三章 烯烃、二烯烃和炔烃	(25)
第一节 烯烃	(25)
一、烯烃的结构	(25)
二、烯烃的同分异构现象	(26)
三、烯烃的命名	(27)
四、烯烃的物理性质	(28)
五、烯烃的化学性质	(29)
第二节 二烯烃	(34)
一、二烯烃的分类和命名	(34)
二、1, 3-丁二烯的结构和共轭效应	(35)
三、共轭二烯烃的化学性质	(36)
四、1, 3-丁二烯的制备	(38)
第三节 炔烃	(39)
一、炔烃的结构	(39)
二、炔烃的结构异构与命名	(40)
三、炔烃的物理性质	(41)
四、炔烃的化学性质	(42)
第四章 脂环烃	(51)
第一节 脂环烃的分类和命名	(51)
一、脂环烃的分类	(51)
二、脂环烃的命名	(52)
第二节 环烷烃的同分异构现象	(53)
第三节 环己烷的构象	(53)
一、椅式与船式	(53)
二、直立键与平伏键	(54)
第四节 环烷烃的物理性质	(56)
第五节 环烷烃的化学性质	(57)
一、加成反应	(57)
二、取代反应	(57)
三、氧化反应	(58)
第五章 芳香烃	(61)
第一节 苯的结构	(61)
第二节 单环芳烃的异构与命名	(62)
第三节 单环芳烃的物理性质	(63)
第四节 单环芳烃的化学性质	(64)
一、取代反应	(64)

二、加成反应	(67)
三、氧化反应	(67)
第五节 苯环上亲电取代反应的定位规律	(68)
一、一取代苯的定位效应	(68)
二、二取代苯的定位效应	(69)
三、定位规律的应用	(69)
第六节 稠环芳烃	(70)
一、萘	(70)
二、致癌烃	(72)
第七节 芳烃的工业来源	(72)
一、从煤焦油中分离	(72)
二、石油的芳构化	(73)
第六章 卤代烃	(77)
第一节 卤代烃的分类和命名	(77)
一、卤代烃的分类	(77)
二、同分异构和命名	(77)
第二节 卤代烃的物理性质	(78)
第三节 卤代烃的化学性质	(79)
一、亲核取代反应	(79)
二、消除反应	(81)
三、与金属镁反应	(81)
第四节 卤原子的化学活泼性与不饱和卤代烃结构的关系	(82)
第七章 醇、酚和醚	(86)
第一节 醇的分类与命名	(86)
一、醇的分类	(86)
二、醇的命名	(86)
第二节 醇的物理性质	(87)
第三节 醇的化学性质	(88)
一、与活泼金属反应	(88)
二、与氢卤酸反应	(89)
三、酯化反应	(89)
四、脱水反应	(90)
五、氧化或脱氢反应	(90)
第四节 酚的分类与命名	(91)
第五节 酚的物理性质	(92)
第六节 酚的化学性质	(92)
一、酚羟基上的反应	(92)

二、苯环上的取代反应	(94)
三、氧化反应	(94)
第七节 醚的分类和命名	(95)
一、普通命名	(95)
二、系统命名	(96)
第八节 醚的物理性质	(96)
第九节 醚的化学性质	(96)
第十节 冠醚	(97)
第八章 醛、酮、醌	(102)
第一节 醛和酮的结构、分类和命名	(102)
一、醛和酮的结构	(102)
二、醛和酮的分类	(102)
三、醛酮的命名	(103)
第二节 醛、酮的物理性质	(103)
第三节 醛、酮的化学性质	(105)
一、亲核加成反应	(105)
二、 α -H 的反应	(110)
第四节 醛、酮的制备	(114)
一、醇氧化法	(114)
二、炔烃水合	(114)
三、烯烃氧化	(115)
四、羰基合成	(115)
五、傅-克酰基化反应	(115)
六、芳烃侧链氧化法	(115)
七、偕二卤代物水解法	(116)
第五节 重要的醛、酮	(116)
一、甲醛	(116)
二、丙酮	(116)
三、苯甲醛	(117)
第六节 醌	(117)
一、醌的结构和命名	(117)
二、醌的化学性质	(118)
三、醌的制备	(119)
四、重要的醌类化合物	(119)
第九章 羧酸及其衍生物	(124)
第一节 羧酸的结构、分类和命名	(124)
一、羧酸的结构	(124)

二、羧酸的分类	(124)
三、羧酸的命名	(124)
第二节 羧酸的物理性质	(125)
第三节 羧酸的化学性质	(127)
一、羧酸的酸性	(127)
二、羧基被取代的反应	(129)
三、脱羧反应	(131)
四、羧酸羟基上的反应	(132)
五、还原反应	(133)
第四节 羧酸的制备	(133)
一、氧化法	(133)
二、水解法	(134)
三、羧化法	(134)
第五节 重要的羧酸	(135)
一、甲酸	(135)
二、乙酸	(135)
三、乙二酸	(135)
四、苯甲酸	(136)
第六节 羧酸衍生物的结构与命名	(136)
一、结构	(136)
二、命名	(137)
第七节 羧酸衍生物的物理性质	(138)
第八节 羧酸衍生物的化学性质	(139)
一、亲核取代反应	(139)
二、羧酸衍生物与格氏试剂的反应	(141)
三、羧酸衍生物的还原	(141)
四、酯缩合反应	(142)
五、酰胺的特性	(143)
第九节 重要的羧酸衍生物	(144)
一、乙酸酐	(144)
二、 α -甲基丙烯酸甲酯	(145)
三、N, N-二甲基甲酰胺	(145)
第十章 含氮有机化合物	(151)
第一节 硝基化合物	(151)
一、硝基的结构和命名	(151)
二、硝基化合物的制法	(152)
三、硝基化合物的物理性质	(152)
四、硝基化合物的化学性质	(153)

五、重要的硝基化合物	(157)
第二节 胺的分类、结构和命名	(158)
一、胺的分类	(158)
二、胺的结构	(159)
三、胺的命名	(159)
第三节 胺的制备	(161)
一、氨的烃基化	(161)
二、含氮化合物的还原	(161)
第四节 胺的性质	(162)
一、胺的物理性质	(162)
二、胺的化学性质	(163)
第五节 重要的胺	(169)
一、二甲胺	(169)
二、乙二胺	(169)
三、己二胺	(170)
四、苯胺	(170)
五、萘胺	(170)
第六节 季铵盐和季铵碱	(171)
一、季铵盐	(171)
二、季铵碱	(171)
第七节 芳香族重氮化合物和偶氮化合物	(172)
一、重氮化合物和偶氮化合物	(172)
二、芳香族伯胺的重氮化反应	(172)
三、重氮盐反应及其在有机合成中的应用	(173)
第八节 腈和异腈	(177)
一、腈	(177)
二、异腈	(178)
第九节 表面活性剂	(179)
一、表面活性剂的结构特征	(179)
二、表面活性剂的分类及用途	(179)
第十一章 杂环化合物	(187)
第一节 杂环化合物的分类和命名	(187)
一、杂环化合物的分类	(187)
二、杂环化合物的命名	(187)
第二节 五元杂环化合物	(189)
一、呋喃、噻吩、吡咯的结构	(189)
二、五元杂环化合物及其衍生物的性质	(190)
第三节 六元杂环化合物及稠杂环化合物	(195)

一、吡啶	(195)
二、喹啉	(198)
第十二章 对映异构和碳水化合物	(203)
第一节 对映异构	(203)
一、物质的旋光性	(204)
二、手性和对映异构	(205)
三、含有一个手性碳原子的开链化合物的对映异构	(207)
第二节 碳水化合物	(210)
一、碳水化合物的定义和分类	(210)
二、单糖	(210)
三、二糖	(217)
四、多糖	(219)
第十三章 氨基酸和蛋白质	(225)
第一节 氨基酸	(225)
一、氨基酸的分类、命名和结构	(225)
二、氨基酸的性质	(228)
第二节 蛋白质	(232)
一、蛋白质的组成和分类	(232)
二、蛋白质的结构	(233)
三、蛋白质的性质	(234)
* 第三节 核酸	(237)
一、核酸的组成	(237)
二、核酸的分类	(238)
三、核酸的生物功能	(239)
第十四章 实验部分	(242)
实验1 熔点及沸点(微量法)测定	(242)
实验2 醛、酮、羧酸及其衍生物的性质	(246)
实验3 乙醇-水混合物分馏	(249)
实验4 乙酸乙酯的合成	(251)
实验5 从茶叶中提取咖啡因	(254)
实验6 乙酰水杨酸(阿司匹林)的制备	(256)
实验7 十二烷基硫酸钠的合成	(258)
实验8 胺的性质	(259)
实验9 呋喃甲醇与呋喃甲酸的制备	(262)
附录	(264)

第一章 绪 论

第一节 有机化合物与有机化学

一、有机化合物与有机化学的含义

有机化学是化学的一个重要分支,是研究有机化合物的命名、来源、制备、结构、性能、应用以及有关理论与方法的一门科学。有机化合物简称有机物,它大量存在于自然界,和人类生活有着极为密切的关系。人们对有机化合物的认识是随着生产实践和科学研究的不断发展而逐渐由浅入深的。最初,有机化合物是指从动植物体内取得的物质,它的性质与来源与矿物的无机物质不同,由于动植物体内的物质和生命有着密切的关系,所以有机化合物的含义是“有生机之物”。

什么叫有机化合物呢?有机化合物除含有碳外,绝大多数还含有氢,而且许多有机化合物中还常含氧、氮、硫、磷、卤素等其它元素。葛梅林(Gmelin L)把含碳的化合物称为有机化合物,把有机化学定义为研究碳化合物的化学。但有些碳化合物如一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐、金属氰化物(如 NaCN)及氰酸盐(如 NH_4OCN)等,具有典型的无机化合物的性质,仍属于无机化合物的研究范围。后来,随着化学结构理论的建立,肖莱马(Schorlemmer C)从化学结构角度提出:有机化合物是碳氢化合物以及从碳氢化合物衍生而得的化合物。所谓衍生物是指碳氢化合物中的一个或几个氢原子被其它原子或原子团取代而得的化合物。

二、有机化学的发展

人们对于物质世界的认识总是随着生产力的发展而发展的,对有机化合物的认识同样也经历了极其漫长的历史发展过程。回顾有机化学的发展史,劳动人民早已在生产斗争中逐渐认识了大量自然界存在的天然有机化合物和它们的某些反应。

人类利用有机物质虽有很长的历史,但对纯物质的认识和取得却是近几百年的事情。自18世纪以来,人们先后从动植物中分离出一系列较纯的有机化合物,如甘油、草酸、酒石酸、柠檬酸、乳酸、生物碱吗啡和尿素等。19世纪以前,人们虽然已取得了不少纯的有机物质,但关于它们的合成、内部组成和结构分析等问题却长期未获解决。由于当时对这些有机物的来源只限于动、植物有机体,对有机物到底如何形成的问题尚不能得到解释。当时有些学者提出了“生命力”学说,认为有机物只能从生物体中、在神秘的“生命力”的影响下产生,人们只能从动植物体中得到它们,而不能用人工的方法从无机物制取。这种唯心主义的思想一度牢固地统治着有机化学界,使有机物和无机物之间形成了一条鸿沟,严重地阻碍了有机化学的发展。至于有机化学这个名称,也是由瑞典著名的化学家柏

齐列斯(J. Berzelids)于 1806 年首先提出来的。

1828 年, 德国化学家武勒(F. Wohler)完成了一个具有划时代意义的实验。在实验室内, 他成功地用无机物氰酸铵(NH_4OCN)合成了有机物尿素。这一事实无疑给“生命力”学说一个有力的回击。他虽然已制造出尿素, 不求助于肾或动物——无论是人或犬, 但武勒仍然没有跳出“生命力”的束缚, 他认为氰酸铵要用氰酸和氨合成, 而后两者不能由无机物制得, 所以它还不是一个完全的人工合成。这个实验还不能迫使“生命力”学说退出历史舞台。直到 19 世纪中叶, 柯尔柏(H. Kolbe)合成了醋酸, 贝特罗(H. Berthelot)合成了脂肪等有机化合物, 这些事实彻底推翻了“生命力”学说。随后化学结构理论的研究也取得了很大的成就, 确定了化学结构学说, 推动了有机化学的发展。

随着大量有机化合物在实验室的合成, 有机物的分析方法也日趋完善, 人们对有机物的本质认识也更加深刻, 使有机化学的发展达到了新的高度。人们愈来愈清楚地认识到, 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, 它们遵循共同的变化规律, 只是在组成和性质上有很大区别。实验也早已证明, 有机化合物是可以从无机化合物合成得到的。

第二节 有机化合物的特点

由于有机化合物分子中都存在着碳元素, 碳元素位于周期表的第 2 周期第Ⅳ族, 介于电负性很强的卤素和电负性很弱的碱金属之间, 这就决定了有机化合物在结构和性能方面均有与典型的无机化合物很不相同的特性。一般地讲, 有机化合物具有下列一些特点:

1. 组成有机化合物的元素种类少, 但化合物数目繁多

有机化合物数目繁多, 目前已知的有机化合物有 2400 多万种, 并且这个数目还在以每年大约 15 万种的速度与日俱增。由碳以外的其它 100 多种元素组成的无机化合物的总数, 还不到有机化合物的 1/10。

有机化合物之所以数目众多, 主要有两个原因: ①碳原子彼此之间能够以共价键用多种方式结合, 生成稳定的、长短不同的直链, 侧链或环状化合物; ②碳元素具有 4 个价电子, 不仅能与电负性较小的氢原子结合, 也能与电负性较大的氧、硫、卤素等原子形成化学键。

虽然有机化合物的数目繁多, 但组成有机化合物的元素种类并不多。绝大多数有机化合物只是由碳、氢、氧、氮四种元素组成。

2. 熔点、沸点较低, 热稳定性差

有机化合物的熔点通常比无机化合物要低。有机物在常温下常为气体、液体或低熔点的固体, 其熔点多在 400°C 以下, 而无机物很多是固体, 其熔点高得多, 例如氯化钠的熔点为 808°C 。同样, 液体有机化合物的沸点也比较低。与典型的无机化合物相比, 有机化合物一般对热不稳定, 有的甚至在常温下就能分解; 有的虽在常温下稳定, 但一放在坩锅中加热, 即炭化变黑; 由于有机物的熔点、沸点都较低, 而且又比较容易测定, 故常用来鉴定有机化合物。

3. 易于燃烧

绝大多数有机物都能燃烧, 如汽油、酒精等, 燃烧时放出大量的热, 最后产物是二氧

化碳和水。若含有其他元素，则还有这些元素的氧化物。大多数无机化合物则不易燃烧，也不能燃尽。我们常利用这个性质来区别有机化合物和无机化合物。例如，把样品放在一小块白瓷片上，在火焰上慢慢加热，假若是有机物，立刻着火或炭化变黑，最终完全烧掉，白瓷片上不遗留残余物。大多数无机物，如氯化钠、硫酸钙等则不能燃烧，也不能燃尽。当然这一性质也有例外，有的有机物不易燃烧，甚至可以作灭火剂，如灭火剂 CF_2ClBr 、 CF_3Br 、 CCl_4 等。

4. 难溶于水，易溶于有机溶剂

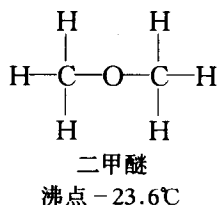
有机化合物分子中的化学键多为共价键，极性小或没有极性，因此一般难溶于极性强的水中，多数的有机化合物在有机溶剂中容易溶解。但是，当有机化合物分子中含有能够和水形成氢键的羟基、羧基、氨基、磺酸基时，该有机化合物也可能溶于水。这就是所谓的“相似相溶”经验规则。

5. 反应速率一般较小，往往有副反应发生

有机化合物的反应速率较小，需要较长时间，如几十分钟、几小时或更多的时间才能完成，而无机物之间起反应很快，往往瞬时完成。这是由于无机反应为离子反应，反应速度快，而有机化合物的反应一般为分子之间的反应，反应速度决定于分子之间有效的碰撞，所以比较慢。为了增加有机反应的速率，往往需要采取加热、加压、振摇或搅拌，以及使用催化剂等方法。有机反应的产率较低，反应结果也比较复杂，在主要反应的同时，还常伴随着副反应。一个有机反应，若能达到 60%~70% 的理论产量，就算是比较满意的，这在无机反应中是不常见的。

6. 异构现象普遍存在

有机化合物中普遍存在着多种同分异构现象(isomerism)。具有同一分子式而化学结构不同的化合物称为同分异构体，这种现象就称为同分异构现象，例如分子式为 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 的物质就有乙醇和二甲醚两个性质不同的化合物：



它们互为同分异构体或简称异构体。同分异构现象可分为结构异构、顺反异构、对映异构(又称旋光异构)等，这是有机化合物的重要特点，也是造成有机化合物数目极多的主要原因之一。无机化合物很少有这种现象。

以上这些特点都是相对的，例如有的有机化合物并不燃烧，也有的极易溶于水，或反应速度极快。然而它们合在一起，就能在一定程度上反映出大多数有机化合物的特点。

第三节 有机化合物的结构

一、共价键的本质

讨论化合物结构就是讨论原子如何结合成分子、原子的连接顺序，分子的大小，立体

形状以及电子在分子中的分布等。有机化合物分子中的各原子是按一定的排列次序相互结合的，那么它们是怎样结合的呢？

有机化合物分子中各原子间一般是以共价键连接起来的，也就是说，共价键是有机化合物中典型的化学键，所以以共价键相结合是有机化合物基本的、共同的结构特征。共价键是由电子对的共用而形成的，两个成键原子各提供一个电子而形成两个原子共有的电子对，把这样两个原子结合起来而形成的化学键称为共价键。

根据价键理论，共价键的形成是由于成键原子的原子轨道(电子云)相互重叠的结果。电子云重叠使成键两原子之间电子出现的几率增加，电子云密度增大，从而增加了对成键两原子原子核的吸引力，减少了两核之间的排斥力，降低了体系的能量而结合成键。电子云重叠程度越大，则成键两原子之间的电子云密度也越大，所形成的共价键也越牢固。因为成键原子的原子轨道并不都是球形对称的，所以共价键具有明显的方向性。现以 H 和 Cl 形成共价键为例，如图 1-1 所示：① H 沿 x 轴向 Cl 接近，重叠最大，结合稳定；② H 沿另一方向接近 Cl，重叠较少，结合不稳定；③ H 沿 y 轴向 Cl 接近，不能重叠，因而不能结合。

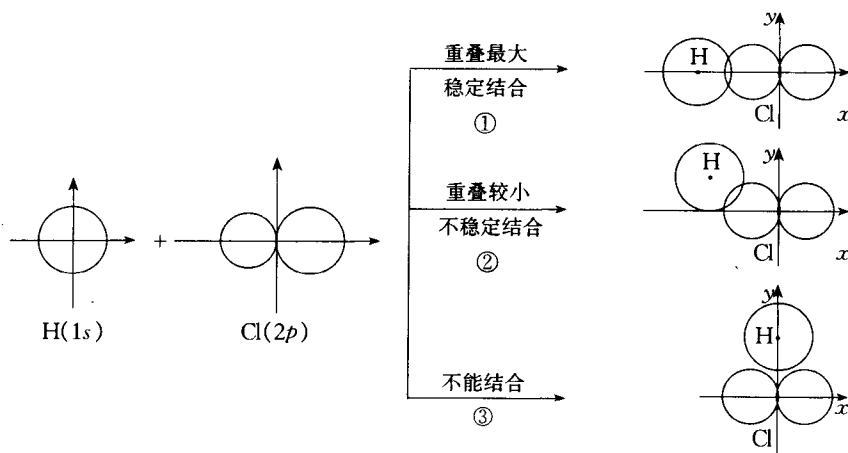


图 1-1 s 和 p 电子原子轨道的 3 种重叠情况

另外，成键原子的电子云重叠成键时，成键电子必须是自旋相反的未成对电子，这样才能相互接近而结合成键，因此，价键理论也叫电子配对法。一般，一个未成键电子若与某原子的另一个电子配对，就不再与第三个电子配对，所以原子核外未成对电子数，也就是该原子可能形成的共价键的数目。例如，氢原子外层只有一个未成对电子，所以它只能与另一个氢原子或其它一价原子结合，氧原子只能与两个一价原子结合，等等，这就是共价键的饱和性。

共价键的饱和性和方向性决定了每一个有机分子都是由一定数目的几个元素的原子按特定的方式结合形成的，每一个有机分子都有特定的大小及立体形状。分子的立体形状与分子的物理、化学以至生理活性都有很密切的关系，所以，有机化合物中的立体化学是近代有机化学的重要研究课题之一。

二、共价键的键参数

键长、键角、键能、键解离能、键的极性等键参数是反映共价键性质的重要物理量。

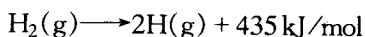
(1) 键长。键长即成键的两原子核间最远与最近距离的平均值。因为成键的两原子核对成键的一对电子有吸引力，但同时两原子核间又有排斥力，因此也可以把吸引力与排斥力达到平衡时，两原子核间距离称为键长(其单位为 nm)。若两原子间键型不变，键长受与其相连的其他元素影响较小，因此可以根据键长判断两原子间的键型。键型不仅是指单键、双键和叁键，还与 sp^3 、 sp^2 、 sp 不同杂化轨道形成的键有关(见表 1-1)。

表 1-1 不同键型与键长

键 型	键长/nm	键 型	键长/nm
C—H(sp^3-s)	0.110	C—I (碘代烷)	0.214
C—H(sp^2-s)	0.108	C=C (烯烃)	0.134
C—H($sp-s$)	0.106	C=O (酮)	0.122
C—C(烷烃)	0.154	C=N (腈)	0.129
C—O(醇)	0.143	C=C (苯)	0.139
C—N(胺)	0.147	C≡C (炔)	0.120
C—Cl(氯代烷)	0.176	C≡N (腈)	0.116
C—Br(溴代烷)	0.194		

(2) 键角。由于共价键有方向性，所以出现了键角。键与键之间的夹角称键角。显然，双原子分子没有键角，只有在大于或等于 3 个原子的分子中才有键角。在分子内，键角可受其它原子(基团)和未共享电子对所占轨道等影响而有变化，如果改变过大就会影响键的稳定性。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：C 原子以 4 个单键分别与 4 个原子相连接时，键角均为 109.5° ；C 原子以一个双键和两个单键分别与 3 个原子相连接时，键角接近 120° ；C 原子以一个叁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° 。

(3) 键能。双原子分子的键能是 1mol 双原子分子(气态)解离成两个原子(气态)时所吸收的能量。例如， 25°C 时实验测得 1mol H_2 分子解离为 H 原子时吸收的能量是 435 kJ，H—H 键的键能就是 435 kJ/mol(25°C)。如：



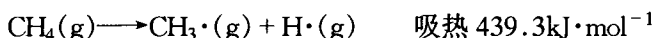
1mol 多原子分子(气态)完全解离为原子(气态)时吸收的能量等于多原子分子中所有共价键键能的总和。如甲烷有 4 个碳氢键，1mol 甲烷分解成碳与氢原子需 1656.8 kJ 的能量。甲烷分子中只有 4 个 C—H 键，若按 4 个 C—H 键平均，其键能为 414.2 kJ/mol。但实际上，甲烷分解时每步的键解离能是不一样的，而 C—H 的键能是取键解离能的平均值，所以要注意区别键能与键解离能。

从键能的定义可看出，多原子分子的键能是一个平均值，也叫做平均键能。表 1-2 给出部分共价键的键能。

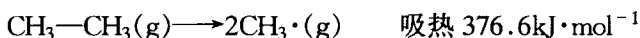
表 1-2 部分共价键的键能(25℃)

键型	键能/(kJ·mol ⁻¹)	键型	键能/(kJ·mol ⁻¹)
C—H	414.2	C=C	606.7
C—N	284.5	C≡C	835.0
C—O	334.7	C=O	694.5
C—F	447.7	C≡N	748.9

(4) 键解离能。键解离能即指分子中某一个给定的共价键断裂生成原子或自由基时所吸收的能量。例如, 25℃时实验测得 1 mol CH₄(气态)解离生成 CH₃·自由基(气态)和 H·原子(气态)时吸收 439.3 kJ 的能量, 即



H₃C—H 键的解离能就是 439.3 kJ·mol⁻¹(25℃)。又如:



CH₃—CH₃ 键的解离能就是 376.6 kJ·mol⁻¹(25℃)。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。

键解离能的大小对于自由基链反应具有非常重要的影响。

(5) 键的极性。由于成键两原子电负性(原子吸引电子的能力)不同, 使两原子间形成共价键的电子云不是平均分配在两个原子核之间, 而是偏向于电负性较大的原子, 这种键具有极性, 称为极性共价键。常用 δ⁻ 表示电子云大的一端, 而 δ⁺ 表示电子云小的一端。如氯化氢、氯甲烷:



共价键极性的大小是用键的偶极矩来量度的。键的极性大, 偶极矩就大; 键的极性小, 偶极矩就小。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, 即 μ = q·d, 单位是 C·m(库仑·米)。偶极矩是向量, 是有方向性的, 一般是用箭头从正电荷指向负电荷的方向。

在双原子分子中, 分子的偶极矩就是键的偶极矩。而多原子分子的偶极矩是各个键的偶极矩的向量和, 例如 C—Cl 键的偶极矩为 7.67 × 10⁻³⁰ C·m, 而四氯化碳(CCl₄)的偶极矩则为零, 故四氯化碳是非极性分子。

第四节 有机化学反应的基本类型

有机化学反应的实质主要是原有的共价键断裂, 新的共价键生成。根据共价键断裂的方式不同, 可以把有机化学反应分为自由基(或游离基)反应和离子反应。

共价键的断裂方式决定了反应类型。一种方式是键断裂时, 成键的一对电子平均分配给两个成键原子或基团, 这种断裂方式叫做均裂。