

高等学校教学用书

有机化学

冶金工业出版社

062
47
高等学校教学用书

有机化学

中南矿冶学院 朱建光 成本诚 主编

冶金工业出版社

高等学校教学用书

有机化学

中南矿冶学院 朱建光 成本诚 主编

*

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/16 印张 12 3/4 字数 294 千字

1985年11月第一版 1985年11月第一次印刷

印数00,001~6,000册

统一书号: 15062·4317 定价2.45元

前 言

本书是在1979年出版的由中南矿冶学院朱建光、成本诚、许俊黄、林静四位教师编写的《有机化学》基础上修订再版的。经过几年的实践,普遍感到原书基本内容较浅,结合专业过多。因此,在这次修订中,参考了1980年教育部审订的《高等工业学校有机化学教学大纲(草案)》,加强了基本有机化学的内容,精减了结合专业的篇幅。本书按官能团系统进行编写,内容以脂肪族化合物为主。在介绍各类化合物时,着重分析讨论化合物的结构与化学性质,对于化合物的制法也作了简单地阐述。此外还适当地介绍了国内外在选矿、冶金等方面应用有机物的新成就。为了适用于各专业的需要,还选择了一些结合专业或较深入的内容,供各校选择讲授。

本书九、十、十一章由朱建光编写,一、七、八章由成本诚编写,三、四、五章由许俊黄编写,二、六、十二章由林静编写,由朱建光 and 成本诚任主编。

由于编者水平所限,书中一定有许多缺点和错误,欢迎批评指正。

编 者

1984年4月

目 录

前 言

第一章 绪论	1
第一节 有机化合物和有机化学	1
一、有机化合物的定义和特性	1
二、有机化学的产生和发展	2
三、有机化学的重要性及其与矿冶的关系	2
第二节 有机化合物的结构	3
一、有机结构理论的基本概念	3
二、原子轨道和分子轨道	5
三、共价键的性质	7
第三节 有机化合物的分类	9
一、按碳架分类	9
二、按官能团分类	10
第二章 脂肪烃	11
第一节 烷烃	11
一、烷烃的同系列和异构	11
二、烷烃的命名	12
三、烷烃的结构	13
四、烷烃的来源和制备	15
五、烷烃的物理性质	17
六、烷烃的化学性质	17
第二节 烯烃	19
一、乙烯的结构	19
二、烯烃的异构	20
三、烯烃的命名	21
四、烯烃的来源和制备	22
五、烯烃的物理性质	22
六、烯烃的化学性质	23
第三节 炔烃	27
一、乙炔的结构	27
二、炔烃的命名	28
三、炔烃的物理性质	28
四、炔烃的化学性质	28
第四节 二烯烃	30
一、二烯烃的分类与命名	30
二、1,3-丁二烯的结构与共轭效应	30
三、共轭二烯烃的化学性质	32
第三章 脂环烃和芳烃	34

第一节 脂环烃	34
一、脂环烃的分类和命名	34
二、环的结构和稳定性	35
三、脂环烃的立体异构	35
四、脂环烃的性质	37
第二节 芳烃	38
一、单环芳烃的构造异构和命名	39
二、苯的结构	39
三、芳烃的来源	41
四、单环芳烃的物理性质	42
五、单环芳烃的化学性质	42
六、苯环上亲电取代反应的定位规律	45
七、多环芳烃和稠环芳烃	49
第四章 卤代烃	53
第一节 卤代烃的命名、同分异构及制备	53
一、一卤代烃的命名和同分异构	53
二、一卤代烃的制备	54
第二节 一卤代烷	55
一、一卤代烷的物理性质	55
二、一卤代烷的化学性质	55
三、重要的卤代烃	58
第五章 醇、酚、醚	61
第一节 醇	61
一、醇的构造、分类和命名	61
二、醇的制备	63
三、醇的物理性质	63
四、醇的化学性质	64
五、重要的醇	67
第二节 酚	69
一、酚的构造、分类和命名	69
二、酚的制备	69
三、酚的物理性质	70
四、酚的化学性质	71
五、重要的酚	73
第三节 醚	73
一、醚的构造、分类和命名	73
二、醚的制备	74
三、醚的物理性质	74
四、醚的化学性质	74
五、重要的醚	75
第六章 醛和酮	78
第一节 醛、酮的分类、命名与制备	78

一、醛、酮的分类	78
二、醛、酮的命名	78
三、一元醛、酮的制备	79
第二节 醛、酮的性质	80
一、醛、酮的物理性质	80
二、醛、酮的化学性质	80
第三节 重要的醛、酮	86
一、甲醛	86
二、丙酮	86
三、乙酰丙酮	87
四、2-丁烯醛	88
五、环己酮	88
第七章 羧酸及其衍生物	91
第一节 羧酸	91
一、羧酸的分类和命名	91
二、羧酸的来源和制备	92
三、羧酸的物理性质	92
四、羧酸的化学性质	93
五、重要的羧酸	97
第二节 羧酸衍生物	99
一、羧酸衍生物的命名	99
二、羧酸衍生物的物理性质	99
三、羧酸衍生物的化学性质	100
四、油脂	102
第三节 取代羧酸	104
一、卤代酸	104
二、羟基酸与对映异构	106
三、重要的取代羧酸	109
第八章 含氮化合物	112
第一节 硝基化合物	112
一、硝基化合物的构造、分类和命名	112
二、硝基化合物的性质	112
第二节 胺	114
一、胺的构造、分类和命名	114
二、胺的制法	114
三、胺的物理性质	115
四、胺的化学性质	116
五、重要的胺	119
六、胺的结构对萃取性能的影响	120
第三节 其它含氮化合物和表面活性剂	120
一、重氮和偶氮化合物	120
二、羟肟	122

三、异羟肟酸	124
四、羧胺络合剂	125
五、表面活性剂	128
第九章 含硫、磷、砷化合物	130
第一节 硫醇、硫酚和硫醚	130
一、硫醇和硫酚的构造和命名	130
二、硫醇和硫酚的制备	130
三、硫醇和硫酚的性质	131
四、硫醚	132
第二节 烃基磺酸和烷基硫酸钠	133
一、烃基磺酸钠	133
二、烷基硫酸钠	135
第三节 烃基膦酸	135
一、烃基膦酸的构造和命名	135
二、烃基膦酸的制法	135
三、烃基膦酸的性质	136
四、烃基膦酸烃基长度与捕收性能的关系	138
五、双膦酸简介	138
第四节 酸性磷(膦)酸酯	139
一、酸性磷(膦)酸酯的构造和命名	139
二、酸性磷酸酯的制备	139
三、酸性磷(膦)酸的性质	140
第五节 中性有机磷(膦)化合物	141
一、中性有机磷(膦)化合物的构造和命名	141
二、中性有机磷酸酯的制法	141
三、中性有机磷(膦)化合物的性质	142
第六节 烃基胂酸	144
一、烃基胂酸的构造和命名	144
二、烃基胂酸的制法	144
三、烃基胂酸的性质和用途	145
第十章 杂环化合物	147
第一节 杂环化合物的分类和命名	147
第二节 五员杂环化合物	148
一、呋喃、噻吩和吡咯的结构	148
二、呋喃、噻吩、吡咯的性质	149
三、呋喃甲醛和呋喃甲酰三氟丙酮	151
第三节 吡啶	153
一、吡啶的结构	153
二、吡啶的性质	153
第四节 稠杂环化合物	154
一、喹啉及其衍生物	154
二、疏基苯并噻唑	157

三、N-苯基-2-巯基苯并咪唑	157
四、苯并三唑	158
第十一章 碳水化合物	160
第一节 单糖	160
一、葡萄糖的结构	160
二、葡萄糖苷	161
三、果糖的结构	162
四、单糖的性质	163
第二节 二糖	164
第三节 淀粉	165
一、淀粉的来源和结构	165
二、淀粉的性质	166
三、变性淀粉	167
第四节 纤维素	168
一、纤维素的来源和结构	168
二、纤维素的水解和水解产物	169
三、纤维素衍生物	170
第十二章 高分子化合物	174
第一节 高分子化合物的基本概念	174
一、高分子的涵义	174
二、高分子化合物的特点	175
三、高分子化合物的分类	176
四、高分子化合物的命名	176
五、高分子化合物的用途	176
第二节 高分子化合物的合成反应	177
一、缩聚反应	177
二、加聚反应	180
第三节 高分子化合物的化学反应	183
一、高分子官能团反应的特点与应用	183
二、高分子的降解与交联反应	185
三、高分子化合物的老化与防老化	185
第四节 离子交换树脂	186
一、离子交换树脂的分类	186
二、离子交换树脂的合成	186
三、离子交换树脂的物理性质	189
四、离子交换树脂的化学性质	190

第一章 绪 论

第一节 有机化合物和有机化学

一、有机化合物的定义和特性

人类使用有机化合物已有很久的历史。人们为了生活，在和自然界斗争的实践中，早就认识了各种物质。最初，把自然界的物质按其来源分为三类：来自动物的称为动物物质，来自植物的称为植物物质，来自地壳的称为矿物物质。有机物质原来的意思是指由动植物有机体内取得的物质。随着生产和科学技术的发展，人类对客观物质世界的认识不断深化，有机物质这一概念也就发生了变化，在分析这些有机物质的组成时，发现毫无例外地都含有碳元素。因此，把含碳的化合物叫有机化合物，简称有机物。把研究含碳化合物的化学叫有机化学。

实际上，绝大多数有机化合物除含碳外，还含有氢。从有机化合物的特性来看，它是与碳和氢这两种元素的同时存在分不开的。因此，也有人认为有机化合物就是碳氢化合物及其衍生物。有机化学也就是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。

在无机化学中的一些碳的化合物，如碳的氧化物、碳酸及其盐、氰化物等，它们的结构、性质和变化规律，跟其他无机物是属于同一类型。因此，把它们合并无机物里，是比较适宜的。相对有机物来说，凡是不含碳的化合物都叫无机化合物或无机物。必须指出，有机物和无机物的划分，只是为了研究的方便，并不是它们之间存在着截然的界限。

除碳和氢外，有机化合物有时还含有氧、氮、硫、磷、砷、卤素等元素。这些元素的原子或原子团取代碳氢化合物中的氢原子生成的产物，称为碳氢化合物的衍生物，它们组成了数目众多的有机化合物。

既然有机物与无机物之间没有明显的界限，那么，为什么要把有机化学作为一门独立学科来研究呢？事实告诉我们，这两类化合物不论在数量上或性质上都有一定程度的差别。有机化合物与无机化合物相比有以下特性：

1. 数目众多 目前有机物估计已达七百万种以上，而无机物总共不过几十万种。同时，有机物的数量还在不断迅速地增加。

有机物数目特别多的原因，首先是由于碳原子互相结合的能力很强，一个分子中含碳原子的数目可以很多；其连接方式又是多样的，即可以成链或者成环。其次是由于有机化合物中同分异构现象非常普遍，如分子式为 $C_{10}H_{22}$ 的一种有机物，就有75个性质不同的异构体。这种现象在无机化学中并不多见。

2. 一般有机物都容易燃烧 常见的有机物如乙炔、酒精、汽油、苯等都容易燃烧，而一般无机物不易燃烧。人们可以利用这一点来初步区别有机物和无机物。

3. 熔点和沸点较低 有机物的挥发性较大，通常是以气体、液体或低熔点固体形式存在的，大多数固体有机物的熔点不超过 400°C 。一般无机物在 400°C 以下很难熔化。

4. 热稳定性较差 不少有机物受热易分解。

5. 难溶于水 大多数有机物难溶于水、易溶于有机溶剂，而无机物一般是易溶于水

的。

6. 反应速度慢, 副反应多 多数无机物在水溶液中电离生成离子, 它们的反应在瞬间完成。有机物则不易生成离子, 反应速度很慢, 通常需要加热, 才能使反应加快。并且常有副反应发生, 其产率较低, 很少有达到100%的, 能达到85~90%已经是很好的了。

但是, 有机物与无机物的不同, 只是相对的, 这些特性不能作为绝对的标志。例如四氯化碳不但不燃烧, 而且可以作灭火剂。又如糖、酒精、醋酸等很易溶于水。有些有机物发生反应的速度很快, 甚至以爆炸形式进行。因此, 在认识有机物的共性时, 也要注意它们的个性。自从出现了金属有机化合物、络合物等以后, 有机化合物和无机化合物的界线便越来越难划分了。

二、有机化学的产生和发展

有机化学和其他科学一样, 也是随着社会生产的发展和人类对物质世界认识的深化而产生和发展起来的一门学科。

人类在生活和生产活动中, 首先是制取和使用有机物的混合物。随着生产力的提高, 化学的发展进入了新阶段, 逐渐能制取一些比较纯的有机物。在提取或分离有机物的过程中, 确定了有机物的组成, 并深入研究了各有机物的性质。在这些工作的基础上, 发现了有机物与无机物之间的差异。到十九世纪中叶, 逐渐形成了有机化学这一门学科。因此, 有机化学只有一百多年的历史。

十九世纪初科学还不发达, 一时不能用人工的方法从无机物合成有机物。一些人认为有机物是由生物物体中一种神秘的“生命力”影响下形成的, 决不能从实验室中用化学方法从无机物制得, 这种生命力学说较长时期里阻碍着有机化学的发展。随着生产力的提高和科学事业的发达, 有机物一个个相继被合成, 特别是较复杂的有机物如脂肪、糖的合成, 生命力学说才逐渐为人们所遗弃, 从此, 有机化学及有机化学工业得到了蓬勃发展。

我国在世界上第一次用人工的方法合成了一种具有生命力的蛋白质——胰岛素。这一杰出的成就, 标志着人类在揭开生命之谜的伟大历程中迈进了一大步, 为生命起源的唯物辩证学说取得了有力的新论据。有机合成达到了创造生命基本物质的水平, 这在生命科学研究史上是一个划时代的贡献。

三、有机化学的重要性及其与矿冶的关系

有机化学是许多化学工业的基础科学, 从农业、工业、国防和尖端科学各行各业到人类的衣、食、住、行, 都和有机化学有着密切的联系。

在有机化学工业中, 产量较大、用途最广的产品是塑料、合成纤维、合成橡胶, 三者通称为三大合成材料。这些新的合成产物, 往往是自然界所没有的, 从而弥补了天然有机物的不足, 而且某些方面的性能比天然产物优越, 使用价值更大。例如, 塑料除日常民用外, 已成为机械制造工业、国防工业上多种金属的代用品; 选矿和湿法冶金方面的一些设备和零件也是用塑料制成的。

有机化学与选矿、冶金的关系十分密切, 是选矿、冶金工业的基础学科之一。

浮选所用的药剂大多是有机化合物。常用的硫化矿捕收剂黄药, 是醇的衍生物; 黑药是醇或酚的衍生物。作为氧化矿捕收剂的油酸、亚油酸、氧化石蜡皂、达尔皂、胺类等均为有机化合物。

起泡剂如二号油、甲酚酸、重吡啶、醇醚起泡剂等也都是有机化合物。

抑制剂有单宁酸、没食子酸、淀粉、糊精、羧甲基纤维素等。

从以上这些常用的有机浮选药剂可以看出，作为一个浮选工作者是很需要有机化学知识的。

在湿法冶金方面，不仅是稀有金属，而且在某些重金属以及轻金属的分离提取中，越来越多地用到有机化学的知识。

从矿石浸出液中提取金属、分离性质相近的金属元素以及制备纯的金属化合物，已日益广泛地应用有机溶剂萃取。而萃取冶金中用的各类萃取剂，如仲辛醇、甲基异丁基酮、混合脂肪酸、环烷酸、磷酸三丁酯及各种磷（膦）酸酯、胺、羟肟、异羟肟酸、烷基酰胺等都是有机化合物。

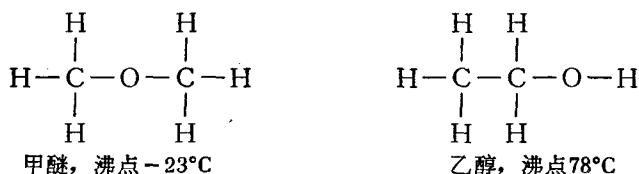
以离子交换法制备高纯金属化合物所用的离子交换树脂是有机高分子化合物；在交换分离过程中用到的淋洗剂如羧胺络合剂等也是有机化合物。

第二节 有机化合物的结构

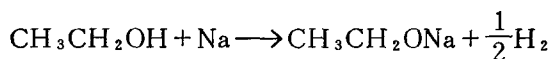
有机化学的中心问题，主要是寻找及合成我们所需要的有机物，研究它们的结构和性能的关系。如研究药物结构和生理性能的关系；橡胶的结构和物理性能的关系；萃取剂的结构和萃取性能的关系；选矿药剂的结构和浮选性能的关系等。现在有机合成的技术几乎可以按不同的需要而合成结构不同的化合物。数目众多的染料、药物、高分子化合物以及一些萃取剂和选矿药剂，大多数在自然界中是不存在的，都是在有机结构理论的指导下用人工合成的。

一、有机结构理论的基本概念

1. 同分异构现象 众所周知，分子式 C_2H_6O 有两个在性质上完全不同的物质，一个叫甲醚，室温下是气体；另一个叫乙醇，室温下是液体。前者和金属钠不发生化学变化，后者和金属钠作用放出氢气。它们组成元素的原子在种类和数目上完全一样，为何在性质上有如此大的差别呢？原来是组成元素的原子相互之间结合顺序不同，可用下列图式来表示：



从这里可以看出，甲醚中的氧原子是和二个碳原子结合的，即 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ；乙醇中的氧原子是以 $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 方式连接的。在乙醇中和氧相结合的氢和与碳相结合的氢性质不同，它可以被金属钠置换，放出氢气：



由此可见，分子中原子结合的顺序不同，它们的性质就不同。具有同一分子式而结构不同的化合物称为同分异构体，这种现象叫做同分异构现象。甲醚和乙醇有相同的分子式 C_2H_6O ，它们的结构不同，这就是同分异构现象，甲醚和乙醇则互为异构体。

2. 早期的有机化学结构理论 从上述事实的分析中，总结出一个重要的概念是：

物质分子的性质取决于分子中组成原子的种类、数目及彼此间结合的顺序和方式，这就是化学结构的基本概念。1861年，布特列洛夫 (Бутлеров) 第一次应用了“化学结构”这一术语。

1860年前后，在积累了大量有机化学实验事实的基础上，克库勒 (Kekulé) 和布特列洛夫等人进行了分析、综合和概括，得出重要的几条结论，综述如下：

(1) 碳原子是四价的。

(2) 碳原子和碳原子之间可以通过单键、双键或叁键结合成链状或环状化合物。剩下的价则可以与其他元素的原子结合。

(3) 物质的性质由其分子的组成和化学结构所决定；通过研究物质的性质可以确定它的化学结构，即物质的性质和结构存在着——对应的关系。

(4) 在分子中，组成该分子各原子或基团之间存在着相互影响的关系。直接连接的原子间相互影响最大，而不直接相连的原子间互相影响要弱得多。

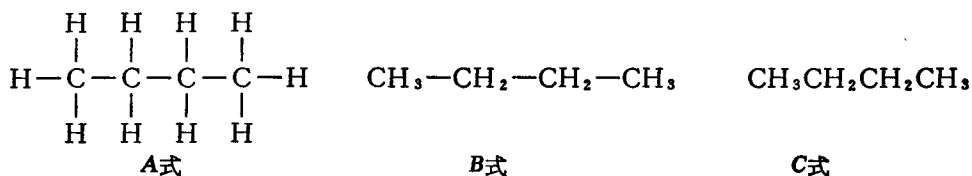
这些重要论点就组成了早期有机化学结构理论的基本内容。它促进了有机化学知识的系统化，推动着有机化学和有机化学工业的迅速发展，奠定了有机化学的理论基础。

当然，由于历史条件的限制，比如当时还未发现电子，因此还不可能说明分子中原子间相互结合的实质，也不可能具体说明分子中的原子在空间究竟如何配置。然而，早期化学结构学说的这些基本观点，正确地反映了自然规律，所以对有机化学的发展至今还起着指导作用。

3. 构造和构造式 对无机物来说，通常一个分子式就可以代表一种物质，因此，我们掌握分子式的写法一般就可以了。对有机物来说，因同分异构现象很普遍，同一分子式却可能代表着很多结构不同和性能不同的物质。因此，在有机化学中必须掌握有机物结构的表达方式。

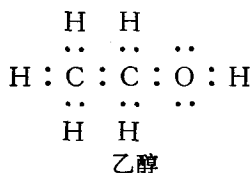
我们把分子中原子互相连接的方式和次序叫做构造，以前也叫做结构，根据国际纯粹和应用化学协会 (International Union of Pure and Applied Chemistry 简称IUPAC) 的建议，改为构造。现在所说的分子的结构，除了构造的涵义以外，还应包括反映分子中原子的空间排列方式以及电子云的分布等。

表示分子中原子互相连接的方式和次序的式子叫做构造式。有机物构造式的写法，是以上述经典结构理论为依据的。有机物分子中原子间的结合，通常一个价键用一条短线表示 (见A式)。但这种方法写起来不甚方便，因此常用简化的构造式代替。简化式中把C和H之间的短线省去了，和C连接着的H的数目用阿拉伯数字代表，而碳与碳之间往往用短线连接 (如B式)；或者碳与碳之间的短线也省去了 (如C式)。下列化合物可用三种不同的方式表示：



对于构造式中原子之间的一根短线有什么物理意义，早期并不清楚。自从1897年发现电子后，至20世纪初期，才知道一根短线是表示共用 (或叫共享) 一对电子。以电子共享

方式所实现的化合价称为共价。共价的概念是在1916年由路易斯 (Lewis) 提出的。由共价所形成的化学键称为共价键。根据这种化合价的电子理论, 乙醇可用下面图式表示 (一对电子用两点表示):



化合价的电子学说是化学结构理论的重大发展, 它较深入地揭示了化学键的本质, 具体地反映出分子中的电子分布情况, 指出了决定分子性质的内在原因。

二、原子轨道和分子轨道

有机化合物是含碳的化合物, 它的特性和碳原子的结构密切相关。碳是处于周期表中间的元素, 它失去电子和取得电子的倾向都不强, 于是当碳原子形成化合物时, 一般都是以共价键结合的。共价键的理论比较成熟, 对有机化合物的物理和化学性质也最能说明问题, 这里简单介绍一些有关共价键的现代理论问题, 主要是原子轨道和分子轨道的基本概念。

1. 原子轨道 原子核外一定空间内是电子运动的区域, 电子是怎样运动的呢? 比较老的看法, 认为电子是围绕原子核在一固定的轨道上运转, 老的理论把电子运动与宏观世界物体运动等同起来, 这是不符合实际情况的。一个宏观物体的机械运动可以用牛顿运动定律为中心内容的经典力学来描述它, 它们运动的轨道可以用一个线性方程来表达。但是, 根据海森堡 (Heisenberg) 的测不准原理, 原子中某一瞬间电子所在的位置和运动速度是无法同时精确测定的。因此, 以牛顿定律为中心的经典力学不适用于象电子这样微观世界中粒子的运动, 这就导致了量子力学的产生。量子力学是研究电子、原子、分子等微观粒子运动的统计规律的科学。

微观粒子是既有波动性又有粒子性的对立统一体。它们运动时所遵循的定律和波在传播时所遵循的定律有很多共同之点。所以量子力学也叫波动力学, 它所建立的一个最重要的波动方程, 就是著名的薛定谔 (Schrödinger) 方程。它是根据能量来描述具有波动性的微粒运动方程。薛定谔方程的解是一个包含空间坐标 x 、 y 、 z 的函数式, 叫做波函数 ψ 。用这个波函数 ψ 来描述原子中电子的运动状态时, 称之为原子轨道函数, 简称原子轨道。 ψ 的具体形式由求解波动方程而得, 但需要进行复杂的数学运算, 因此这里只简述它的物理意义和表示方法。

波函数 ψ 是描写核外电子运动的函数式, 到目前为止还很难给出明显的直观物理意义, 但波函数的平方 ψ^2 却可以给出明确的物理意义。它代表原子核外空间某处找到电子的几率, 在某一点的 ψ^2 数值愈大, 表示电子在这一点周围小体积内出现的机会就愈多。一般常用电子云密度来表达这种几率的大小, 电子云在任一点的密度与 ψ^2 成正比。在 ψ^2 值最大的地方, 电子云的密度最大, 找到电子的机会最多。这种能找到电子的区域称为轨道。

原子轨道函数 ψ 是薛定谔方程的解, 这就可以把在原子中运动的电子在各处的 ψ^2 求出, 然后按其值的大小, 画出电子云密度分布图, 这种画法提供了一种直观图象, 这就是电子云的形状和方向。原子轨道的图象是这样来表示的, 就是根据电子云密度在空间各点

的大小，用界面来划出一个区域，使电子在这个区域内出现的几率很大，如占总几率的90~95%，在界面以外发现电子的几率则极其微小。本书是用这种电子云的界面图来表示各种轨道的形状的。

在有机化合物中所含的元素，主要是在周期表的前面两个周期中。因此，比较常遇到的是 s 电子和 p 电子。根据波函数的计算结果作图， s 轨道是一种以原子核为中心的球面对称轨道（见图1-1）。 p 轨道则伸展成哑铃状，它的切面呈“8”字形（见图1-1）。三个 p 轨道具有相同的形状和相等的能量，但它们在空间伸展的方向是互相垂直的。立体坐标的原点即为原子核所在的位置（本书中省去了原子轨道函数的正、负符号）。

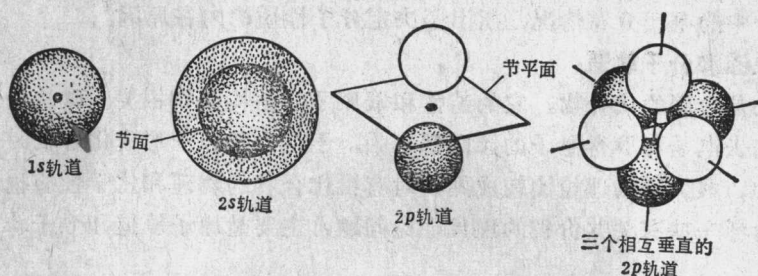


图 1-1 s 轨道和 p 轨道

每一个原子轨道都具有一定的能量，轨道的能量愈低，其电子云密度最大的地方离原子核也愈近。例如， $2s$ 轨道能量低于 $2p$ 轨道，所以 $2s$ 电子比 $2p$ 电子更靠近原子核。原子中的电子首先占据能级较低的轨道（能量最低原理）。

每一个原子轨道上最多只能容纳两个自旋方向相反的电子。当同时有几个能量相等的轨道（如三个 p 轨道）时，几个电子倾向于排列在不同的轨道里。

原子轨道的内容可概括如下：电子在空间最可能出现的区域称为轨道，量子力学的“轨道”则是一个函数，在空间的每一个地方都有一定的值；由于波函数的数学式有不能直观叙述的缺点，所以经常使用图1-1那样的原子轨道图形，特别值得注意的是这些轨道的形状和伸展方向，因为它决定着分子中原子的空间排列和化学性质；此外，不同原子轨道的能量大小是不同的。

2. 分子轨道和共价键 分子轨道是用来表达分子内电子的运动状态的函数。分子中的电子有一系列可能的运动状态，每一个这样的运动状态也可以用一个波函数 ψ 来表示，称之为分子轨道函数，简称分子轨道。这就犹如在原子中描述电子运动状态的函数叫做原子轨道一样。

原子轨道是单中心的，电子云分布在一个原子核周围；而分子轨道则是多中心的，电子云分布在两个或两个以上的原子核周围。电子在分子中运动的状态，也可以用电子云来描述，波函数的平方 ψ^2 则表示电子在各点出现的几率大小，叫做电子云密度。分子轨道也可以用相应的界面图形表示其大略。在界面所划的区域以外，电子云的密度极其微小。

每一个分子轨道各有其相应的能量 E ， E 近似地表示在这个轨道上的电子的电离能。电子尽先占据能级较低的轨道。每一个分子轨道中最多可以容纳两个自旋方向相反的电子。

分子轨道 ψ 的具体形式可由求解薛定谔方程得到。因为分子是由原子组成的，比较复杂，求解多电子的薛定谔方程的解也就过于繁杂，因此，分子轨道常用量子力学的近似计算方法——原子轨道的线性组合法求得。这些分子轨道的形状和它们在空间的伸展方向，与其组成原子的原子轨道的形状和方向，具有一定的相互关系。

总之，分子中的电子，象在孤立的原子中一样，也占据着轨道，这些轨道有一定的形状和伸展方向；不同类型的轨道其能量大小是不同的，而电子首先进入能量最低的轨道。

有机物中的化学键主要是共价键，共价键的断裂和形成就是有机反应。现在用分子轨道理论来说明由原子轨道（原子的外层电子的轨道）重叠而形成共价键的情况。以最简单的氢分子形成过程为例，氢分子由两个氢的 $1s$ 原子轨道线性组合成氢的分子轨道，当这两个原子轨道波函数 ψ 的位相相同时，这二个波相互作用得到加强，使两个原子核之间的波函数值增大，即电子云密度增大，使原子轨道重叠达到了最大的程度，两个带正电荷的原子核相互连接而形成了共价键，这个轨道叫做成键轨道（见图1-2）。

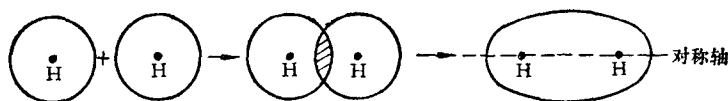


图 1-2 氢分子的生成

从图1-2看出，当原子组成分子后，原子轨道发生了变化，它的形状与伸展方向都与原来的不同。同时，根据理论计算，成键轨道的能量较原子轨道的能量低。当两个电子从 $1s$ 轨道转入氢分子的分子轨道以后，体系的能量降低，形成了稳定的分子。能量降低愈多，形成的分子愈稳定。

由原子轨道组成分子轨道时，必须符合三个条件，这就是成键三原则：

(1) 能量相近的原则 成键的原子轨道的能量要相近，能量差愈小愈好，这样才能够最有效地组成分子轨道。这个原则能解释不同原子轨道所形成的共价键的相对稳定性。

(2) 原子轨道的最大重叠原则 原子轨道重叠程度愈大，所组成的键愈强。这就要求原子轨道在重叠时还必须有一定的方向。例如两个 p_y 轨道可以平行靠近成键，或 p_y 沿着其对称轴的方向成键，但 p_y 和 p_x 这两个方向互相垂直的轨道就不能有效地成键。

(3) 对称性相同的原理 原子轨道在不同区域有不同的位相，相同的位相重叠，能有效地成键，不同的位相重叠，不能有效地成键。

应用分子轨道理论来研究电子在分子中的运动状态，不仅考虑到两个原子之间一对电子的问题，而且也考虑到整个分子中的原子以及它们所有的价电子，把它们看成为一个互相联系的整体，这是分子轨道理论的优点。分子轨道的形式有多种，它可以由两个原子轨道组成，也可以由多个原子轨道所组成。因此，近年来分子轨道法应用在描述比较复杂的有机分子方面比较成功。当描述电子在 π 键和共轭体系中运动的情况时，比其他方法更为合理。

三、共价键的性质

键长、键角、键能等是共价键的重要性质，根据这些数据，对化合物的性质及其结构可以有进一步的了解。

1. 键长 键长是形成共价键的两个原子核之间的距离。应用衍射、光谱等近代物理方法，可以测定各种键的键长。这些物理方法测试的结果告诉我们，一般在不同的化合物里，两个原子以同一类型的键（单键、双键或叁键）相互结合时，它们之间的距离是很接近的，并且环境的改变对于键长的影响很小。比如C—C键长在烷烃中和环烷烃中分别为1.54Å和1.52Å，二者相差甚小。一些共价键的键长如下：

键	键长Å	键	键长Å
C—H	1.09	C—N	1.47
C—C	1.54	C—F	1.41
C=C	1.34	C—Cl	1.76
C≡C	1.2	C—Br	1.94
C=O	1.22	C—I	2.14

2. 键角 键角是指两个共价键之间的夹角。例如，甲烷分子中H—C—H的键角为 $109^{\circ}28'$ ，水分子中H—O—H的键角 105° 。键角的准确数据是用物理方法测定的。

在理论上，烷烃中的碳原子都是 sp^3 杂化，其键角应该相同。但实际上，随着分子结构的不同，键角与正常角（指理论计算值）并不一致。如果与正常角相比，其值改变很大，分子就出现一些特殊性能，如丙烷与环丙烷C—C—C的键角相差约 5° ，后者是很不稳定的。

3. 键能 将两个用共价键连接起来的原子拆成原子状态时所需吸收的能量，称为键能。它的单位用焦/摩或千焦/摩表示。使1摩尔双原子分子（气态）离解为原子（气态）时所需的能量，叫键的离解能，也是该双原子分子的键能。

多原子分子中共价键的键能一般是指同一类共价键的键离解能的平均值。键离解能是断裂分子中某一个键时所需的能量。例如甲烷分子中，断裂第一个碳氢键所需的能量是453.3千焦/摩，即其离解能为453.3千焦/摩，第二个及第三个碳氢键的离解能都是443.7千焦/摩，第四个碳氢键的离解能是339千焦/摩。甲烷四个碳氢键的离解能总和为1661.8千焦/摩，故碳氢键离解能的平均值是415.5千焦/摩，这也就是碳氢键的键能。

我们必须注意，键的离解能与键能是不同的。对于双原子分子，键离解能与键能是同一值；对于多原子分子，键能则是同一类共价键的键离解能的平均值。

键能表示两个原子的结合程度，结合愈牢固，强度愈大，拆开它们时所需能量也就愈大。此外，利用键能可以计算反应热。下面是几个键能的数据：

键	键能（千焦/摩）	键	键能（千焦/摩）
C—H	415.5	C—N	304.7
C—C	345.8	C—F	485.6
C=C	610.3	C—Cl	339
C≡C	835.5	C—Br	284.6
C=O	736.7（醛） 749.3（酮）	C—I	217.7

4. 键的极性和极性 当共价键所连接的两个原子相同时（如乙烷中的C—C键），电子云在两个原子间均匀地分布，正电荷中心和负电荷中心相重合，不产生偶极，这种键