

YJHXJGFZHXJC

有机化学及高分子化学基础

黄素媛 唐岳 张葆达编

中国地质大学出版社

高等学校教材

高等工科院校试用教材

有机化学及高分子化学基础

黄素媛 唐 岳 张葆达 编

中国地质大学出版社

内 容 提 要

本书是按照 1987 年 9 月全国探矿工程课程指导委员会和地矿部高校化学研究会审订的《有机化学及高分子化学基础教学基本要求实施细则》(90 学时,讲课 70 学时)编写而成。全书十五章按烃类、烃的衍生物、高分子化学、波谱编排。选材以基本知识和基本原理为主,理论部分和探矿等专业有关知识分散在各有关章节阐述,书末附有习题。

本书可供高校探矿、安全、加固等工程专业和油田化学专业学生作教材,也可供其他有关专业师生及工程技术人员参考。

有机化学及高分子化学基础

黄素媛 唐 岳 张葆达 编

责任编辑 吴刚华 吕继军

*

中国地质大学出版社出版

(武汉市喻家山)

华中理工大学印刷厂印刷 湖北省新华书店经销

*

开本 787×1092 1/16 印张 18 字数 436 千字

1991 年 3 月第 1 版 1991 年 3 月第 1 次印刷

印数 1—3000 册

ISBN 7-5625-0493-8/O·25

定价:4.75 元

前 言

本书是根据地质矿产部探矿工程课程指导委员会和地矿部高校化学研究会所订《有机化学及高分子化学基础教学基本要求实施细则》(草案)编写而成。

《有机化学及高分子化学基础》为地质院校探矿工程专业、安全工程专业的一门专业基础课。本课程的任务是使学生掌握本专业所必需的有机及高分子化学中的基本理论、基本知识、基本技能,侧重基本知识。全书分有机化学和高分子化学基础两大部分,共十五章,目录中打△号者为探矿工程专业非必修内容。书末附有习题。本书可供 60~70 学时讲课使用。

本书第一至四章及第十五章由中国地质大学(武汉)黄素媛执笔;第五章及第十一至十四章由长春地质学院张葆达执笔;第六至十章由成都地质学院唐岳执笔。中国地质大学(北京)李伟民教授对书稿进行了审定,并提出了修改意见,北京大学王文江教授也对部分章节提出了修改意见。根据所提意见,编者对全稿进行了修改,并且充实了与专业有关的若干内容,在此基础上最后由黄素媛、唐岳统一整理、修改定稿。探矿工程课程指导委员会和地矿部高校化学研究会于 1989 年一致同意推荐该教材正式出版。

编者在此向曾对本书稿进行审阅、提供过资料、图件以及提出宝贵意见的所有同志致以衷心的感谢。

本书除可供高等院校探矿工程专业、安全工程专业作教材外,也可供有关专业的教师及技术人员参考。

由于编者水平有限,错误和不妥之处在所难免,恳请使用本教材的同志们批评指正。

编者

1989 年 8 月

本书采用的计量单位和符号

一、长度

米(m)、厘米(cm)、毫米(mm)、微米(μm)、纳米(nm)、皮米(pm)。其关系为:

$$1\text{m}=10^2\text{cm}=10^3\text{mm}=10^6\mu\text{m}=10^9\text{nm}=10^{12}\text{pm}$$

二、体积

升(l)、毫升(ml)、微升(μl)。其关系为:

$$1\text{l}=10^3\text{ml}=10^6\mu\text{l}$$

三、质量

千克(kg)、克(g)、毫克(mg)、微克(μg)、纳克(ng)。其关系为:

$$1\text{kg}=10^3\text{g}=10^6\text{mg}=10^9\mu\text{g}=10^{12}\text{ng}$$

四、时间

小时(h)、分(min)、秒(s)。其关系为:

$$1\text{h}=60\text{min}, 1\text{min}=60\text{s}.$$

五、压力

帕斯卡,以 Pa 表示。 $1000\text{Pa}=1\text{kPa}$, $1000\text{kPa}=1\text{MPa}$ 。

帕斯卡与标准大气压的关系: $1\text{Pa}=9.86923\times 10^{-6}\text{atm}$; $1\text{atm}=1.01325\times 10^5\text{Pa}\approx 0.1\text{MPa}$ 。

帕斯卡与毫米汞柱关系: $1\text{Pa}=7.50064\times 10^{-3}\text{mmHg}$; $1\text{mmHg}=133.3224\text{Pa}$ 。

六、热量

焦耳,以 J 表示。 $1000\text{J}=1\text{kJ}$; $1000\text{kJ}=1\text{MJ}$ 。

焦耳与卡的关系: $1\text{J}=0.239\text{cal}$; $1\text{cal}=4.184\text{J}$ 。

七、离心机每分钟的转数,以 rpm 表示(revolution per minute)。

目 录

第一章 绪论	(1)
1-1 有机化学研究对象及有机化合物特点	(1)
1-2 有机化合物的结构和共价键电子理论	(2)
1-3 共价键的键参数	(7)
1-4 有机化合物的分类	(10)
1-5 有机及高分子化学与探矿工程的关系	(13)
第二章 饱和烃	(15)
2-1 烷烃的同系列、通式和同分异构现象	(15)
2-2 烷烃的命名	(18)
2-3 烷烃的结构	(20)
2-4 烷烃的物理性质	(24)
2-5 烷烃的化学性质	(27)
2-6 游离基取代反应历程简介	(29)
2-7 环烷烃	(31)
2-8 天然气和石油——烷烃的天然来源	(35)
第三章 不饱和烃	(37)
3-1 烯烃的结构	(37)
3-2 烯烃的同分异构和命名	(39)
3-3 烯烃的性质	(41)
3-4 二烯烃	(48)
3-5 炔烃	(53)
第四章 芳香烃	(59)
4-1 芳香烃的分类和来源	(59)
4-2 苯的结构	(62)
4-3 苯同系物的同分异构和命名	(64)
4-4 芳烃的性质	(65)
4-5 亲电取代反应历程	(73)
4-6 苯环亲电取代反应的定位规律	(74)
4-7 稠环芳烃	(79)
△4-8 非苯系芳烃	(83)
第五章 卤代烃	(84)
5-1 分类和命名	(84)
5-2 物理性质	(85)
5-3 化学性质	(86)
5-4 亲核取代反应历程和消除反应历程	(87)

5-5 重要卤代烃	(93)
第六章 醇、酚、醚	(95)
6-1 醇	(95)
6-2 酚	(103)
6-3 醚	(109)
第七章 醛和酮	(113)
7-1 醛、酮的分类和命名	(113)
7-2 醛、酮的物理性质	(114)
7-3 醛、酮的化学性质	(115)
7-4 重要的醛和酮	(120)
第八章 羧酸及其衍生物、羟基酸和磺酸	(123)
8-1 羧酸的分类和命名	(123)
8-2 羧酸的物理性质	(124)
8-3 羧酸的化学性质	(125)
8-4 重要的羧酸	(129)
8-5 羧酸衍生物	(132)
8-6 羟基酸	(137)
8-7 磺酸	(141)
第九章 含氮化合物和表面活性剂	(143)
9-1 胺	(143)
9-2 酰胺	(149)
9-3 脲	(151)
9-4 氨基酸	(153)
9-5 脍、异氰酸酯	(157)
9-6 吡啶	(160)
△9-7 表面活性剂及其在钻井泥浆中的应用	(163)
9-8 各类表面活性剂简介	(173)
第十章 对映异构和碳水化合物	(177)
10-1 对映异构的基本概念	(177)
10-2 含两个手性碳原子的化合物	(181)
10-3 单糖的结构	(183)
10-4 单糖的性质	(187)
10-5 贰糖	(190)
10-6 多糖	(191)
第十一章 高聚物概论	(192)
11-1 高聚物的基 β 概念	(194)
11-2 高聚物的命名	(194)
11-3 高聚物的分类	(195)
11-4 高聚物的结构	(197)
11-5 高聚物的特性	(199)

第十二章 高聚物的合成	(202)
12-1 缩聚反应	(202)
12-2 加聚反应	(209)
12-3 游离基型加聚反应	(210)
12-4 离子聚合反应及配位聚合反应	(217)
12-5 共聚合反应	(221)
第十三章 高聚物的化学反应	(224)
13-1 高聚物的官能团反应	(224)
13-2 高聚物分子的交联和降解反应	(226)
13-3 高聚物的化学接枝反应	(228)
13-4 高聚物的老化与防老化	(229)
△第十四章 高聚物各论	(230)
14-1 聚醋酸乙烯酯及其衍生物	(230)
14-2 聚酯树脂	(231)
14-3 环氧树脂	(232)
14-4 聚丙烯酸与聚丙烯酰胺	(233)
14-5 聚氨酯	(235)
14-6 离子交换树脂	(237)
14-7 聚醚	(239)
△第十五章 波谱及其在泥浆处理剂、危险品检测中的应用	(241)
15-1 分子光谱概述	(241)
15-2 紫外和可见吸收光谱	(242)
15-3 红外光谱	(249)
15-4 核磁共振谱	(258)
习题	(265)
主要参考书目	(280)

第一章 绪 论

1-1 有机化学研究对象及有机化合物特点

一、有机化学的研究对象

有机化学是一门研究有机化合物的化学。我们日常生活和工农业生产中遇到各种各样的物质,例如:粮食、棉花、蔬菜、酒精、糖、塑料、橡胶、合成纤维、磺胺药物、抗菌素、TNT 等都是有机化合物,简称有机物。

人们从研究物质的结构和性质实验中发现,有机化合物都含有碳元素。当时凯库勒(A. Kekule, 1829~1896)等人把含碳化合物称为有机化合物,认为有机化学是研究碳化合物的化学。

含碳化合物的数目非常庞大,目前已经知道的有四百多万种,并且还在不断增加。而由其它一百多种元素组成的无机物却只有五万余种。但是,这样大数量的含碳化合物中所含元素的种类并不多,除含碳外,绝大多数含有氢,有些还含有氧、氮、硫、磷和卤素等元素。其中仅由碳氢两种元素组成的化合物是有机化合物的母体,其他有机化合物可以看成是碳氢化合物中的氢原子被其他原子或基团取代后的生成物,这些生成物就是碳氢化合物的衍生物。因此肖莱马(K. Schorlemmer, 1834~1892)等人认为有机化合物即是碳氢化合物及其衍生物,而有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的科学。

二、有机化合物的特点

1. 分子结构复杂

很多有机物在结构上与无机物相比要复杂得多。例如:维生素 B_{12} , 它的分子式是 $C_{63}H_{88}N_{14}O_{14}PCo$, 所含的原子数目相当多,结构也非常复杂,而无机物则往往是由为数不多的几个原子所组成。象维生素 B_{12} 这样一个复杂的分子,要去研究组成它的各个原子的内在关系是非常复杂的。

2. 容易燃烧

大多数无机物不易燃烧,而一般的有机物都可以燃烧。碳氢化合物还可烧尽,最终产物为二氧化碳和水,人们常利用这一特点来初步区分有机物和无机物。

3. 熔点低

有机物在室温下常为气体、液体或低熔点的固体($40\sim 400^{\circ}C$)。很多无机物则是固体,它们晶体的结构单元是离子,晶格能较大,需要较大的能量才能破坏晶格,故熔点都很高;而以共价键结合的有机物晶体,它们的结构单元往往是分子,分子间的作用力较弱,因此表现出熔点较低。也有一些个别的有机物达到一定温度时即行分解,并无一定的熔点。

4. 难溶于水

水是一种极性很强、介电常数很大的液体,故极性较强的无机物就容易溶解于水中;而有机物一般为非极性或弱极性的化合物,因此大多数都不溶或难溶于水,却易溶于苯、乙醚、氯仿等有机溶剂中,符合“相似相溶”的经验规律。

5. 反应速度慢,且副反应多

无机反应一般为离子反应,瞬间可以完成,产物亦较简单。而有机反应,多数是分子间的反应,只有当分子具有一定能量时才能起反应,故需要较长的时间,如几十分钟、几小时或更多的时间才能完成,所以有机反应速度慢;又因有机分子结构比较复杂,能起反应的部位并不局限于分子的某一特定部位,常常可以在几个部位同时发生,有时得到的产物又可继续与原料或试剂起反应,故副反应多,产物复杂。除了主要产物外,还有副产物生成,产率低,很少达100%。为了加速反应或提高产率,通常采用加热、加压或加催化剂等手段。当然,也有些有机反应是以爆炸方式进行的。

不过,有机化合物的这些特点都是相对的。自从出现了金属有机化合物、络合物等以后,有机物与无机物的界线便越来越难划分了。

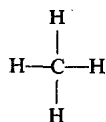
造成有机物这些特点的原因,必须追溯到碳原子的结构,以及有机物中把碳原子和其它原子连接起来的化学键的本质。

1-2 有机化合物的结构和共价键电子理论

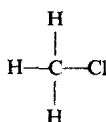
一、有机化合物的结构

所谓结构,是指分子中各个原子间的结合方式和排列顺序。

碳在有机物分子中都是四价的,例如:它可以与四个氢原子结合成甲烷,也能与三个氢及一个氯原子结合成一氯甲烷。



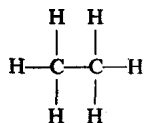
甲烷



一氯甲烷

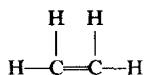
上面这种表示分子中原子的种类、数目和连接顺序的式子叫做(平面)结构式,式中的短线代表价键。

碳原子彼此之间也可以用单键、双键和叁键相结合。例如:



乙烷

C—C 单键



乙烯

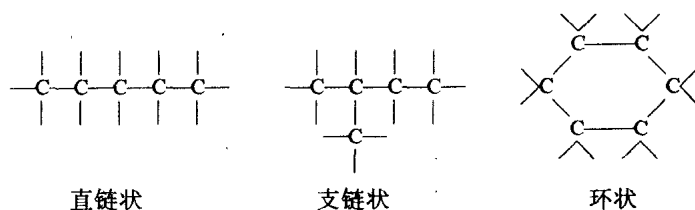
C=C 双键



乙炔

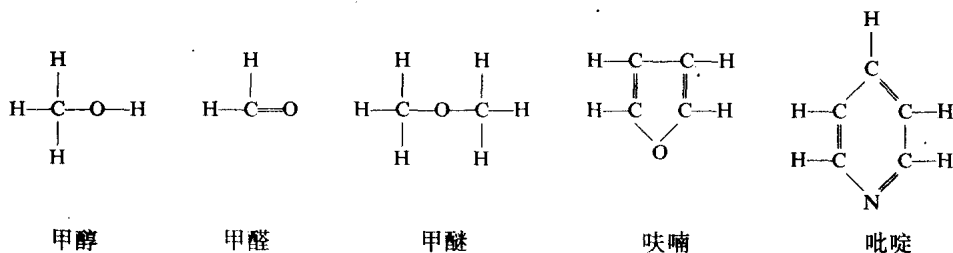
C≡C 叁键

碳原子不但可以相互结合成链,也可以形成环状,这些构成了有机化合物的基本骨架:

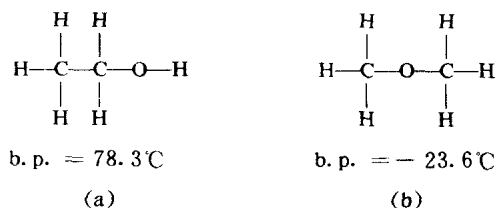


在一般条件下,碳骨架相当稳定,所以在许多反应中都能保持不变。碳原子之间的结合,可以从最少两个原子多到几万甚至几十万个碳原子。例如聚乙烯塑料分子中,含有几十万个碳原子组成的碳链。

在碳链和碳环中,也可以包含有其它元素的原子(叫杂原子),组成含有杂原子的链或环(叫杂环)。例如:



碳原子彼此相联结,可形成各种类型碳链和碳环,这是其它元素所没有或远远不及的。这就是碳化合物(有机物)数目远比无机物多的根本原因之一。其次,有机物中同分异构现象也很普遍,往往同一个分子式可以代表许多性质完全不同的化合物。例如: C_2H_6O 这个简单的分子式就代表了乙醇和甲醚这两种不同的化合物。(a)式为乙醇的平面结构式,而(b)式为甲醚的平面结构式,它们的性质很不相同。



具有相同的分子式而结构式和性质不同的化合物叫做同分异构体,这种现象叫做同分异构现象。这在无机物中并不多见。有机化合物中同分异构现象的普遍存在是有机物数目众多的根本原因之二。

量子力学的兴起,为有机化学引进了新的理论。化学键中的共价键是有机物分子中最典型的键,也是最重要的键。下面就从量子力学的观点对原子轨道、价键法、分子轨道等共价键电子理论加以简述。

二、共价键的电子理论

1. 原子轨道

原子中电子的运动状态叫做原子轨道,简称为AO,用波函数 φ 表示。 φ 是电子运动状态的空间坐标的函数。例如:1s 电子的波函数 φ 是电子与原子核之间距离 r 的函数。

电子在某一点周围出现的几率与 φ^2 成正比,1s 电子 φ^2 的数值随 r 的增大而迅速减小,并趋近于零(见图 1-1(a))。1s 电子出现的几率最大的地方是在原子核附近,随着 1s 电子与原子

核之间的距离增加,其出现的几率迅速减小。换句话说,1s 电子可以在原子核周围的任何地方出现,但在绝大部分时间内,是在离原子核不远的地方。可以把电子的几率密度分布近似地看作轮廓不清的一团云,电子出现几率大的地方电子云的密度大,电子出现几率小的地方电子云的密度小。如果用点子的密度表示电子云的密度,使单位体积内点子的密度与 φ^2 成正比,画在纸面上,就得到图 1-1(b),这是形象地表示原子轨道的一种方法。

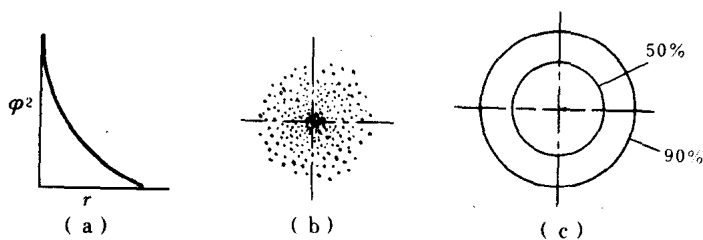


图 1-1 1s 电子轨道

(a) φ^2 与 r 的关系; (b) 电子云密度分布; (c) 界面图。

1s 电子的电子云对于原子核呈球形对称分布。可以画出一个球面,使电子云在球面以内出现的几率为 90% 或别的百分数,如图 1-1(c) 所示。因此可以用界面来划出一个区域,电子在这个区域内出现的几率很大,在这个区域以外则很小。这是形象地表示原子轨道的另一种方法。1s 轨道的界面是以原子核为中心的球面。

1s、2s、3s 的界面图都是球形,如电子在界面内出现的几率都是 90% (或别的百分数),则界面的大小为: $1s < 2s < 3s$ 。这一规律也适用于 p 轨道。

p 轨道的电子云是以通过原子核的直线为轴对称分布的,这就是说 p 轨道的电子云集中在原子核两边一定的区域内。p 轨道的界面通常用两个球面表示,如图 1-2(a),这是一种简化的表示方法,着重指出了 p 轨道的方向性,但并没有精确表示界面的形状。有三个能量相等的 p 轨道(如 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$),其对称轴互相垂直,如图 1-2(b)。

图 1-2 中的正负号表示波函数 φ 的符号,不表示电荷。波函数的符号不同,表示它的位相不同,正如琴弦振动所产生的驻波有不同的位相一样(图 1-3)。波峰区域为正,波谷区域为负。

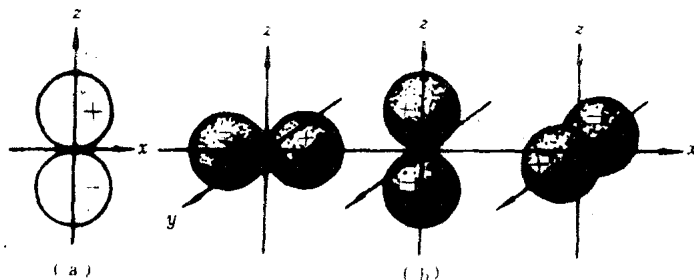


图 1-2

(a) $2p_z$ 轨道; (b) 三个相互垂直的 $2p$ 轨道。

2. 价键法(简称为 VB 法)

价键法是量子化学中处理化学键问题的一种近似方法,它与另一种近似处理方法——分子轨道法是相互补充的。

根据价键法把价键的形成看作是两个原子轨道(或电子云)相互重叠,或成键原子的价电子以自旋相反两两配对的结果,成对的电子将两原子联系起来成为共价键。电子云重叠部分越大,所形成的共价键就越牢固。由一对电子形成的共价键叫做单键,常用一条短键表示。如果

两个原子间各有两对或叁对成键的电子构成的共价键,则分别叫做双键或叁键。一个原子有几个单电子,便可和几个自旋相反的电子配对成键,它不能再和第三者配对,这叫共价键的饱和性。此外,共价键还具有方向性,这是由于电子云有方向性的缘故。例如: p 电子的原子轨道在空间具有一定的取向,因此只有当电子云从密度最大方向互相接近重叠时,才可能使分子的能量得到最大限度的降低,形成稳定的分子。生成共价键的键能与原子轨道(电子云)重叠程度成正比。下面以 H 原子和 Cl 原子形成 HCl 分子为例,如图 1-4:

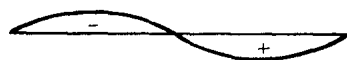


图 1-3 琴弦的振动

(1) H 沿 x 轴向 Cl 接近,重叠最大,形成稳定的结合;(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,不能结合。现代价键法包含一套关于原子轨道重叠、轨道杂化以及电负性等概念,它能形象地解释共价键的方向性和饱和性问题,容易明了和易于接受,对于现代化学的发展作出了贡献。但也有不足之处,它只将配对的电子局限于两原子之间(即电子定域);对有些分子的一些现象无法解释。例如:按价键法电子配对后,氧分子应该呈反磁性,可实际上氧分子却具有顺磁性(即氧分子中还有未成对的电子);又如对共轭分

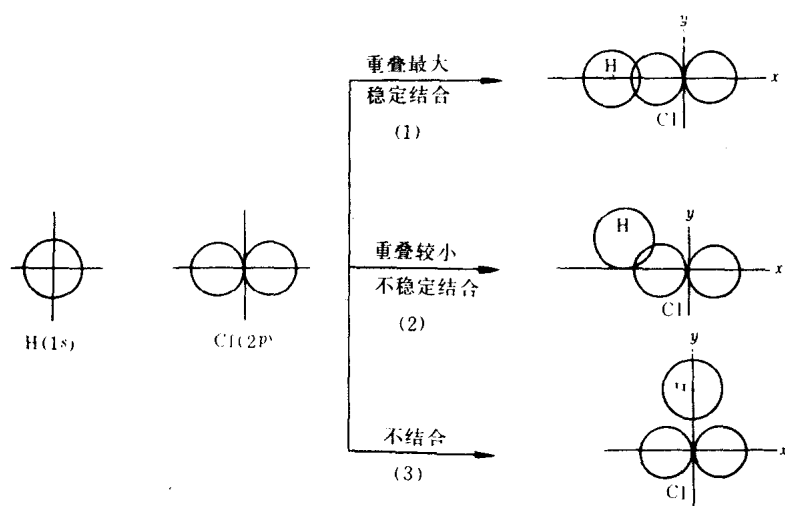


图 1-4 s 和 p 电子原子轨道的三种重叠情况

子中的单键、双键交替出现后形成的特殊稳定性也无法解释。此外,价键法的计算也比较困难等等。在这种情况下,分子轨道法受到重视而得到发展,弥补了价键法之不足。

3. 分子轨道法

分子中电子运动的状态也可用波函数 ψ_{mo} 来描述,这称为分子轨道(简写 MO)。原子轨道是属于单中心的,电子云分布在一个原子核的周围。而分子轨道则是属于多中心的,电子云分布在两个或两个以上原子核的周围。每一个分子轨道中最多可以容纳两个自旋相反的电子。即分子轨道同原子轨道一样,在容纳电子时,也遵守能量最低原理、保里(W. Pauli)不相容原理和洪特(F. Hund)规则。

波函数 ψ_{mo} 只能用近似方法——原子轨道线性组合法得到。例如氢分子波函数 ψ_{mo} 可用下式来表示:

$$\psi_{mo} = \varphi_1 \pm \varphi_2$$

分子轨道数目与其原子轨道数目相等,两个氢原子轨道可以线性组合成两个氢分子轨道。

当两波函数相加时($\varphi_1 + \varphi_2$)得到 ψ_1 分子轨道,其能量低于原子轨道,称为成键轨道;当两个波函数相减($\varphi_1 - \varphi_2$)时得到的分子轨道 ψ_2 ,其能量高于原子轨道,称为反键轨道。基态时氢分子的两个电子都处在成键轨道中,如图 1-5。

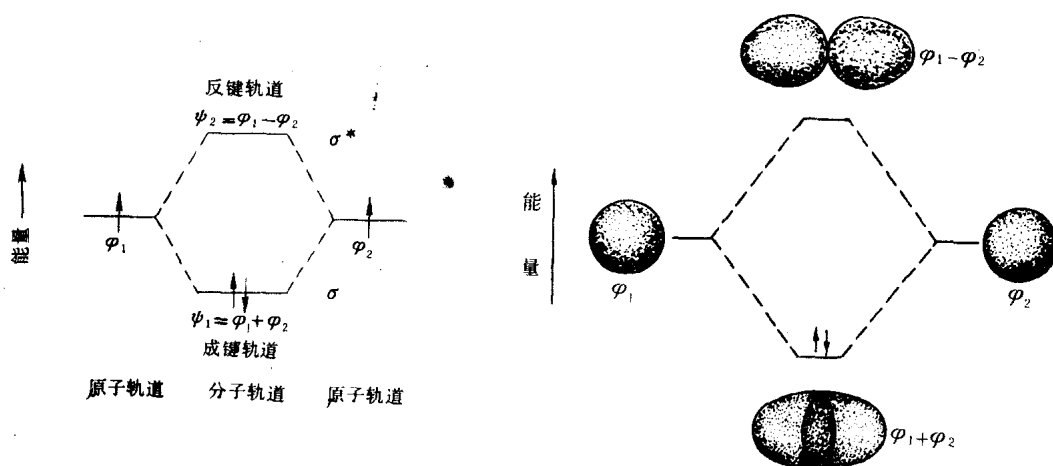


图 1-5 氢分子的分子轨道

在成键轨道中,电子云密度最大的地方是在两原子核之间的区域。电子在成键轨道中可以使两个原子核结合在一起。在反键轨道中,电子云密度最大的地方在两原子核之间的区域以外,两个失去电子云屏蔽的原子核互相排斥,不能生成稳定的分子。

虽然分子轨道的组成基础是原子轨道,但并非所有原子轨道都能组成分子轨道。由原子轨道组成分子轨道必需满足能量应大致相近、电子云应最大限度地重叠、以及对称性相同 3 个条件,这样组成的分子轨道能量才最低。

形成分子轨道的原子轨道之所以必须对称性相同,因为原子轨道是以波函数表示的,波函数在不同区域(波相)具有不同的符号,只有符号相同的区域(即波相相同)才能重叠组成分子轨道。例如 s 与 p_z 能成键,与 p_x 就不能成键; p_x 与 p_x 能成键,与 p_z 就不能成键。这是由于参与成键的两上原子轨道对称轴的对称性相同或不同所引起的。在图 1-6(a)中的 s 轨道和 p_z 轨道以键轴为轴旋转 180° ,形状和符号都不变,所以 s 和 p_z 轨道对键轴是对称的。而 p_x 轨道以键轴为轴旋转 180° 时,形状虽不变,但符号却正好相反,所以 p_x 轨道对键轴是反对称* 的,如图 1-6(b)。 p_y 与 p_y 能成键,如图 1-6(c)。

为什么两个原子轨道必须能量相近才能成键?因为根据量子力学计算,两个能量相差很大的原子轨道组成分子轨道时,将得到如图 1-7 所示的分子轨道。成键轨道含能量较低的原子轨道成分较多,因此成键轨道 $\varphi_1 + \varphi_2$ 的能量与原子轨道 φ_1 的能量很接近,也就是在成键过程中能量降低得很少,故不能形成稳定的分子轨道。

关于现代共价键的电子理论,从量子力学产生以来不过几十年时间,到目前为止,它不但应用在阐明分子的静态结构方面,而且已卓有成效地应用在化学过程的研究上。例如,1973 年武德瓦尔德(R. B. Woodward)等人在从事维生素 B_{12} 的合成实践中,总结提出了分子轨道对称守恒定则,说明用新兴的分子轨道理论指导分子设计合成课题已经开始,破除有机化学只是一

* 反对称就是指形状不变而符号相反。

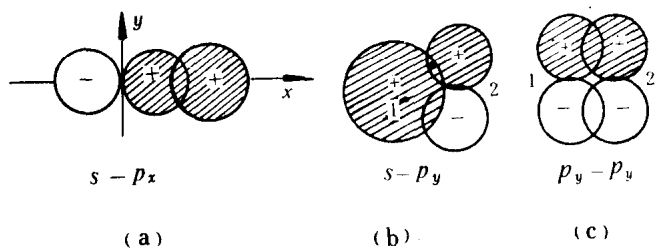


图 1-6 原子轨道的重叠

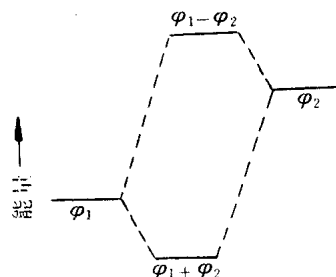


图 1-7 两个能量不同的原子轨道组成分子轨道

门经验学科的传统观念,大大促进了科学的发展。

1-3 共价键的键参数

键能、键长、键角、元素的电负性与键的极性 etc 物理量是决定共价键性质的重要键参数。

一、键长

形成共价键的两原子核之间的距离称为键长,单位为 pm ($1\text{pm}=10^{-2}\text{\AA}=10^{-12}\text{m}$)。不同原子间形成共价键的键长是不同的(见表 1-1),而同一类型的共价键在不同化合物中往往略有差异,因为某一共价键是组成分子的一部分,它要受到其他部分的影响(见表 1-2)。

表 1-1 一些共价键的键长(pm)

键	键 长	键	键 长
C-H	109	N-N	145
C-C	154	O-H	96
C-N	147	C=C	134
C-O	143	C≡C	120
C-F	138	C=N	130
C-Cl	176	C≡N	116
C-Br	194	C=O	122
C-I	214	N=N	125
N-H	100	N≡N	110

表 1-2 C—C 单键在不同化合物中的键长(pm)

化合物	键 长	化合物	键 长
H ₃ C-CH ₃	154	H ₃ C-C≡CH	146
↑		↑	
H ₃ C-CH=CH ₂	150	H ₂ C=CH-C≡CH	143
↑		↑	
H ₂ C=CH-CH=CH ₂	148	HC≡C-C≡CH	138
↑		↑	

二、键角

两个共价键之间的夹角就是键角。键角随着分子的结构而有改变,如果键角与正常角度相

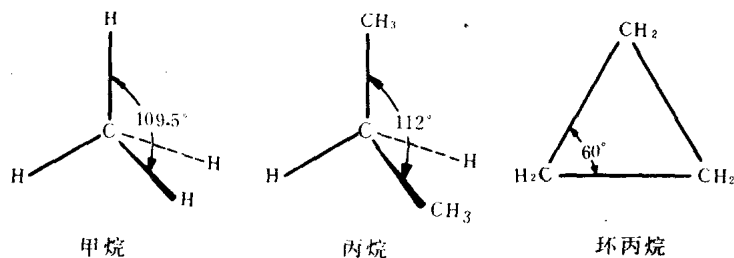
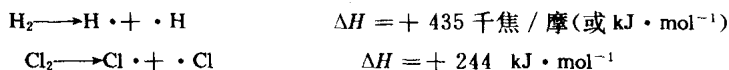


图 1-8 化合物的键角

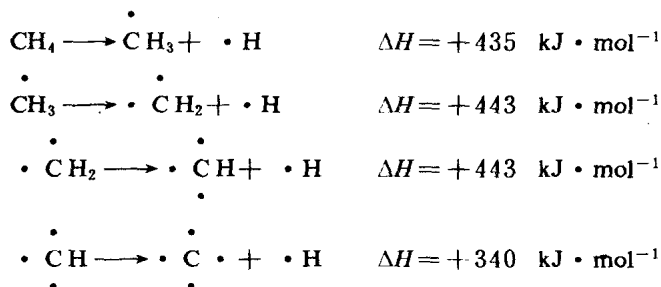
比,改变很大,分子就出现一些特殊性能。甲烷、丙烷、环丙烷键角如图 1-8 所示。甲烷和丙烷都很稳定,键角差别不大,而环丙烷与正常键角相差 49° ,它的性能与前两者很不相同。键角是反映分子空间构型的重要因素之一。例如甲烷分子为正四面体,键角为 109.5° ;乙炔分子为直线型分子,键角为 180° 。键角大小也与所连接基团大小有关。例如水的键角为 104° ,而二甲醚的键角为 111° 。

三、键能

共价键形成时放出的能量,或共价键断裂时所吸收的能量即为键能。双原子分子的键能就是它的键离解能。在标准压力和 25°C 下,1 摩尔的双原子分子(气态)离解为原子(气态)所需要的能量就是该分子的离解能。通常用焓变 ΔH 来表示。吸热为“+”,放热为“-”。例如:



多原子分子的每个共价键的离解能是不一样的。如甲烷中每个 C—H 键离解时所需能量是不同的:



多原子分子中同类型共价键的键能是各个键的离解能的平均值。如 C—H 键的键能就可以取上列甲烷各个 C—H 键离解能的平均值:

$$(435 + 443 + 443 + 340) \div 4 = 415 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

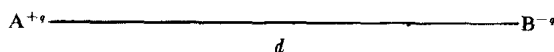
很显然,共价键的键能越大,表示该键越牢固,不易断裂。

表 1-3 一些共价键的键能(kJ·mol⁻¹)

单 键	单 键	单 键	单 键	单 键	双键和叁键
H-H 436	C-H 416	N-H 389	O-H 464	F-F 155	C=C 611
H-F 565	C-C 348	N-N 159	O-O 146	Cl-Cl 243	C≡C 837
H-Cl 431	C-N 305	N-O 175	S-H 339	Br-Br 193	C=N 615
H-Br 368	C-O 358		S-S 226	I-I 151	C≡N 891
H-I 297	C-F 485				C=O { 736(醛) 749(酮) 803(CO ₂)
	C-Cl 339				N=N 418
	C-Br 285				N≡N 946
	C-I 218				N=O 606
					O=O 498

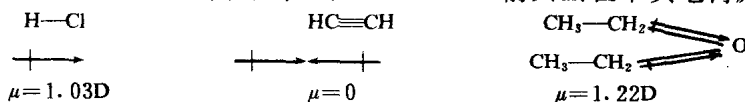
四、键的极性

在对称共价键 A-A 中(如乙烷中的 C-C 键),电子云在两个原子间对称分布,正电荷中心与负电荷中心相叠合,因此这种键没有极性。在非对称共价键 A-B 中,在电负性大的原子周围,电子云的密度要大一些。正电荷的中心与负电荷的中心不相叠合,因此这种键是有极性的,它有一定的偶极矩(μ)。偶极矩的大小用电荷(q)与正负电荷之间的距离(d)的乘积($q d$)来表示,其单位为德拜* (用 D 表示)。



偶极矩有方向性,一般用箭头加一直线来表示($\text{+} \longrightarrow$),箭头画在带负电荷原子的一边。

如:



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 2.3D,而 CCl₄ 分子的偶极矩为零(因结构对称)。乙醚分子的偶极矩为 1.22D(因结构不对称)。

在实验中直接测量出来的是整个分子的偶极矩,键的偶极矩是根据许多分子的偶极矩计算出来的平均值。偶极矩的大小表示有机分子极性的强弱。分子的极性对熔点、沸点和溶解度等物理性质都有影响。键的极性对化学反应也起着决定性作用。常见元素的电负性及共价键的偶极矩(简称键矩)分别列于表 1-4 和表 1-5。

表 1-4 共价键的偶极矩(D)

共价键	偶极矩	共价键	偶极矩	共价键	偶极矩
C-H	0.4	H-Cl	1.03	C-O	1.5
H-N	1.31	H-Br	0.78	C-Cl	2.3
H-O	1.50	H-I	0.38	C-Br	2.2
H-S	0.68	C-N	1.15	C-I	2.0
H-F	1.82			C=O	2.3

* 1D(德拜)=3.336×10⁻³⁰库伦·米。