

有机化学

农学 植保 土化 果树 蔬菜 畜牧 兽医 等专业适用

东北农学院化学教研室

李 柏 汪一桐 编
宫百揆 刘若男

上 册

东北农学院

前 言

本教材是根据 1981 年全国高等农林水产渔业院校有机化学教学研讨会所制订的有机化学教学大纲编写的。适用于农学、植保、果树、蔬菜、畜牧、兽医等专业。讲授学时以 65—70 为宜。

为了适应加强基础理论教学和扩大知识面的需要，本教材对结构理论、有机反应历程以及谱波常识等内容，略有加强，希望有助于读者能更好地掌握有机化合物的结构、性质以及结构与性质间的规律性知识。

我们希望同学们使用本教材中，在学习有机化学知识的同时，注意学习前人认识事物的方法，注意培养运用已有知识解决具体问题的能力。

为了帮助同学们掌握一些常用的英语化学词汇，我们给一些重要化学名词注了英语名称。

本教材在使用中，可以有一定的选择性，诸如有机化合物的研究方法、波谱知识、代表性化合物等内容可根据需要决定取舍。特别是每章后的注释，更是为了满足部分同学的要求而编写的，超出了教学大纲规定的范围。有些内容可指定同学自学。

本教材所用计量单位，虽以国际单位为主，但由于习惯关系，也使用了常用的一些单位。

本教材由东北农学院化学教研室李柏（第一、二、三章，统稿）、汪一桐（第四、七、八、九、十二章），宫百揆（第五、十章），刘若男（第六、十一章）同志执笔编写。由于我们水平所限，时间匆促，缺点、错误在所难免，希同志们指出，便于我们改正。

目 录

第一章 绪论

§ 1.1. 有机化合物和有机化学	1
§ 1.2. 有机化合物的特点	1
§ 1.2.1. 数目众多、结构复杂	2
§ 1.2.2. 典型有机化合物的特点	2
§ 1.3. 有机化合物的分子结构	3
§ 1.3.1. 经典的有机化合物的结构概念	3
§ 1.3.2. 共价键的量子力学概念	8
一、原子轨道	8
二、共价键的实质	9
三、杂化轨道理论	13
§ 1.3.3. 共价键的属性	16
§ 1.4 有机化合物的性质和分子结构的关系	19
§ 1.5 有机化合物的分类	21
§ 1.6 研究有机化合物的结构的程序和方法	24
§ 1.6.1. 有机化合物的分离和提纯	24
§ 1.6.2. 有机化合物的定性及定量分析	26
§ 1.6.3. 有机化合物结构式的确定	26
一、吸收光谱概述	27
二、红外光谱	28
三、紫外光谱	30
四、物质的结构与颜色	31
五、核磁共振谱	32
六、质谱	34
§ 1.7. 有机化学与生物科学	35
第一章 注	36
第一章 作业题	42

第二章 开链烃

第一部分 饱和开链烃——烷烃

§ 2.1. 烷烃的结构及同系列的概念	44
§ 2.1.1. 烷烃的结构特点	44
§ 2.1.2. 同系列及同系物	47
§ 2.2. 烷烃的异构现象	48
§ 2.3. 烷烃的命名法	50

§ 2.3.1.	烷烃的普通命名法	50
§ 2.3.2.	烷烃的系统命名法	51
§ 2.4.	烷烃的物理性质	52
§ 2.5.	烷烃的化学性质	54
§ 2.5.1.	氧化及燃烧	54
§ 2.5.2.	卤代反应	56
§ 2.5.3.	游离基取代反应历程	57
§ 2.6.	甲烷	62
第二部分 不饱和开链烃		
§ 2.7.	烯烃同系列、烯烃的异构和命名	63
§ 2.7.1.	烯烃同系列	63
§ 2.7.2.	烯烃的异构现象	63
一、	碳架异构	63
二、	位置异构	63
三、	官能团异构	64
四、	几何异构	64
§ 2.7.3.	烯烃的命名法	65
§ 2.8.	烯烃的物理性质	68
§ 2.9.	烯烃的化学性质	68
§ 2.9.1.	烯烃的加成反应	68
一、	加氢	68
二、	加卤反应	70
三、	与极性试剂的加成。诱导效应	70
§ 2.9.2.	烯烃加成反应历程	72
一、	亲电试剂与亲核试剂	72
二、	路易斯酸与路易斯碱	73
三、	亲电加成反应历程	73
四、	过氧化物效应与烯烃的游离基加成反应	76
§ 2.9.3.	烯烃的氧化反应及臭氧化反应	77
一、	烯烃的氧化反应	77
二、	烯烃的臭氧化反应	78
§ 2.9.4.	烯烃的聚合反应	78
§ 2.10.	乙烯	79
§ 2.11.	炔烃的结构、异构及命名	79
§ 2.12.	炔烃的性质	80
§ 2.12.1.	炔烃的物理性质	80
§ 2.12.2.	炔烃的化学性质	81
§ 2.13	二烯烃	83

§ 2.13.1. 二烯烃的分类和命名	83
§ 2.13.2. 二烯烃的性质	84
§ 2.13.3. 共轭二烯烃的特点与共轭效应	85
第一章 注	89
第二章 作业题	93

第三章 碳环烃

第一部分 脂环烃	95
§ 3.1. 脂环烃的分类、命名和异构	95
§ 3.2. 脂环烃的物理性质	98
§ 3.3. 脂环烃的化学性质	99
§ 3.4. 环烷烃的结构与构象	100
§ 3.5. 萜类化调物	105
第二部分 芳香烃	106
§3.6. 苯的结构	106
§ 3.6.1. 历史的回照	109
§ 3.6.2. 分子轨道法对苯的结构的认识	108
§ 3.6.3. 共振论以及其对苯的结构的认识	112
§ 3.7. 芳香烃的分类、异构和命名	112
§ 3.8. 芳烃的物理性质	114
§ 3.9. 芳烃的化学性质	117
§ 3.9.1. 取代反应	117
§ 3.9.2. 亲电取代反应历程	119
§ 3.9.3. 苯环亲电取代反应的定位规则	120
§ 3.9.4. 芳烃的加成反应	121
§ 3.10. 非苯芳烃	126
第三章 注	129
第三章 作业题	132

第四章 卤代烃

§ 4.1. 卤代烃的分类和命名	135
§ 4.2. 卤代烃的物理性质	136
§ 4.3. 卤代烃的化学性质	137
§ 4.3.1. 亲核取代反应	137
§ 4.3.2. 亲核取代反应历程	138
一、双分子亲核取代反应 (S_N2)	138
二、单分子亲核取代反应 (S_N1)	139
§ 4.3.3. 消除反应	141
§ 4.3.4. 消除反应历程	141
一、双分子消除反应历程 ($E2$)	142

二、单分子消除反应历程 (E2)	142
§ 4.3.5. 亲核取代反应和消除反应的竞争	144
一、亲核试剂的影响	144
二、溶剂的影响	144
三、温度的影响	145
§ 4.3.6. 卤代烃与金属的反应	145
§ 4.4. 卤代烃化学活性的比较	146
§ 4.5. 重要的卤代烃	149
第四章 注	151
第四章 作业题	153
第五章 醇酚醚	
第一部 分醇	155
§ 5.1. 醇的分类和命名	155
§ 5.2. 醇的物理性质	157
§ 5.3. 醇的化学性质	159
§ 5.3.1. 醇与活泼金属的应	159
§ 5.3.2. 醇的酯化反应	160
§ 5.3.3. 醇的脱水反应	160
§ 5.3.4. 醇与 HX 的反应	161
§ 5.3.5. 醇与 PX_3 、 PX_5 的反应	162
§ 5.3.6. 醇的氧化反应	162
§ 5.4. 重要的醇	163
一、乙醇	163
二、丙三醇	164
三、环己醇	164
第二部分 酚	165
§ 5.5. 酚的分类和命名	165
§ 5.6. 酚的物理性质	166
§ 5.7. 酚的化学性质	168
§ 5.7.1. 酚的酸性	168
§ 5.7.2. 酚与 $FeCl_3$ 的颜色反应	168
§ 5.7.3. 酚的取代反应	168
§ 5.7.4. 酚的氧化反应	170
§ 5.8. 苯酚	171
第三部分 醚	171
§ 5.9. 醚的分类和命名	172
§ 5.10. 醚的物理性质	173
§ 5.11. 醚的化学性质	174

§ 5.11.1. 锌盐的生成	174
§ 5.11.2. 醚键的断裂	174
§ 5.11.3. 过氧化物的生成	174
§ 5.12. 乙醚	175
第四部分 硫醇、硫酚、硫醚	175
§ 5.13. 硫醇和硫酚	175
§ 5.14. 硫醚	175
§ 5.15. 磺酸	176
第五章 注	177
第五章 作业题	184

第六章 醛酮醌

第一部分 醛和酮	186
§ 6.1. 醛酮的分类、命名 异构	186
§ 6.2. 醛酮的物理性质	187
§ 6.3. 醛酮的化学性质	188
§ 6.3.1. 羰基的加成反应	189
§ 6.3.2. 亲核加成反应历程	194
§ 6.3.3. α -氢的反应	196
一、羟醛缩合反应	196
二、卤代反应	198
§ 6.3.4. 氧化反应	199
§ 6.3.5. 还原反应	200
一、还原为醇	200
二、还原为烃	200
§ 6.3.6. 歧化反应	201
§ 6.3.7. 品红反应	201
§ 6.4. 重要的醛、酮类化合物	202
一、甲醛	202
二、乙酮	202
三、丙酮	203
四、苯甲醛	203
第二部分 醌类化合物	203
§ 6.5. 醌类概述	203
§ 6.6. 醌类的化学性质	204
一、羰基加成反应	205
二、碳碳双键加成反应	205
三、1,4-加成反应	205

四、双烯加成反应·····	205
五、还原反应·····	205
§ 6.7. 重要的醌类化合物·····	207
一、对-苯醌·····	207
二、萘醌·····	207
三、蒽醌·····	208
第六章 注·····	208
第六章作业题 ·····	210

第一章 绪 论

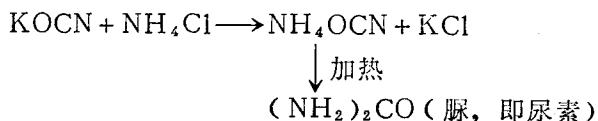
§ 1.1. 有机化合物和有机化学

有机化合物是指碳的化合物，研究碳化合物的化学叫有机化学（Organic chemistry）。这一定义是德国化学家格美林（L. Gmelin, 1788—1883）在十九世纪中叶提出的。现在仍然沿用着。

为什么把碳的化合物叫做“有机化合物”呢？这反映了人类对有机化合物认识的历史过程。早在史前时期，人类在生活、生产实践中就直接应用并进而加工了若干植物染料、动植物油脂等天然有机物。我们的祖国也曾在这方面做出了不少贡献，譬如纪元后100年就开始用纤维素造纸，早在元朝（1260—1368）就知道酒精的蒸馏技术了。但限于当时的科技水平，尚无法对物质进行合理的分类，直到十七世纪中叶，才根据其来源将物质分为动物、植物和矿物物质三大类。十九世纪初，瑞典化学家柏齐利乌斯（Berzelius, J. J. 1779—1848）首先引用了“有机化学”这个名称。他把动物和植物两类物质合并称为有机物质。把矿物物质叫无机物质。他认为有机物质只能在活细胞中的“生命力”的作用下才能形成。即所谓“生命力论”。“在生命力影响下所形成的物质的化学”叫有机化学。

1828年德国化学家伍勒（Wöhler, 1800—1882）由氰酸钾与氯化铵的水溶液加热制得了尿素；当时公认尿素是存于人尿中的有机物质，而氰酸钾与氯化铵则都是无机物质。以无机物为原料在没有“生命力”的影响下制得了有机物质，这对于“生命力论”是有力的打击。

伍勒的实验，可表示为：



此后，以无机物为原料，陆续合成了醋酸、甲烷等一系列有机物，“生命力论”才彻底被否定，有机物的研究才摆脱了唯心的“生命力论”的束缚，得到迅速的发展。格美林也就是在此基础上，根据一切有机物都含有碳这一特点而将有机化合物定义为碳的化合物的，那么不含碳的化合物就是无机化合物了。显然有机化合物不再与“生命力论”有任何联系，现在我们保留“有机”二字只不过是习惯性地沿用而已。

§ 1.2. 有机化合物的特点

十九世纪中叶伍勒等人的工作消除了对有机物认识的唯心论色彩，填平了无机物与有机物间的鸿沟。有机物与无机物一样遵循着化学变化中的一般规律。但是碳的化合物

物又有其不同于无机化合物的若干特点。

§ 1.2.1 数目众多, 结构复杂

有机化合物的元素组成一般并不复杂, 除碳元素外, 常常还含有氢、氧、氮。此外硫、磷、卤素等也屡见不鲜。〔注1〕

碳位于元素周期表第二周期第四主族之首。它有 4 个价电子, 既不容易失去 4 个电子形成稳定的正四价离子化合物, 也不容易获得 4 个电子形成稳定的负四价离子化合物, 碳原子与其他原子化合时一般形成共价化合物。硅虽也位于第四主族, 也具有 4 个价电子, 但它位于第三周期, 原子半径较碳大, 所形成的共价化合物不如碳的化合物稳定。此外碳原子具有强的相同原子成键的能力。或多或少的碳原子可以互相形成共价键, 既可形成单键 (Single bond), 又可形成重键 (multiple bond), 既可形成链状化合物, 又可形成环状化合物。〔注2〕而且化学组成相同的分子还可能形成结构不同的化合物, 这种现象, 即所谓同分异构现象 (Isomerism)。〔注3〕如二甲醚与乙醇的分子式, 都是 C_2H_6O , 组成相同。但其结构不同, 性质不同, 是为同分异构现象, 乙醇与二甲醚互称为同分异构体或异构体 (isomers)。

化合物名称	分子式	结构式	沸点	与金属钠
乙醇	C_2H_6O	CH_3CH_2OH	$78.4^{\circ}C$	放出氢气
二甲醚	C_2H_6O	CH_3OCH_3	$-23.0^{\circ}C$	无反应

总之, 有机化合物元素组成较简单, 结构却甚为复杂, 所以化合物数目众多, 远远超过无机物。〔注4〕

§ 1.2.2 典型有机化合物的特性

有机化合物的理化性质与无机化合物比较有下列特点:

一、一般有机化合物较易燃烧。这与有机化合物一般含有碳和氢有关。燃烧后放出热量生成内能较低的 CO_2 及 H_2O 。这一反应, 常用以鉴定有机化合物; 凡燃烧产物含 CO_2 者即为有机化合物。有机物燃烧一般无灰分生成。无机化合物经过灼烧, 则有灰分生成。

二、有机化合物熔点及沸点较低。一般情况下多为挥发性气体、液体或低熔点的固体。主要靠共价结合的有机化合物, 分子间存在着分子间力即范德瓦耳斯力 (Van der Waals), 〔详见 §1.4.〕。这与离子键结合的无机化合物间的静电引力比较要微弱的多, 所以破坏有机化合物的分子晶格所需的能量, 比破坏无机化合物的离子晶格所需的能量要小得多, 从而有机化合物的熔点较低, 一般不高于 $400^{\circ}C$ 。有机化合物分子间力较小, 液态转变为气态较易, 所以沸点也低。

三、多数有机化合物易溶于有机溶剂（如乙醚、苯、二硫化碳、丙酮、氯仿等）、而不易溶于水。这与化合物的极性有关；水是一种极性很强的液体，它对极性强的物质是一个很好的溶剂，对极性较小或非极性的有机物则很难溶解。有机化合物较易溶于极性较小的有机溶剂中。

四、有机反应速度慢。无机化合物间的反应为离子间的反应，反应速度很快，有机化合物间的反应则涉及共价键的破裂，反应速度较慢，所以常采用加热或光照或加入催化剂的方法以加速反应的进行。

五、有机反应常有副反应伴生。有机化合物分子中常常含有数种不同的共价键，即使在相同条件下与同一试剂作用，也可能在不同的作用部位，或者这一共价键破裂，或者那一共价键破裂（当然不是没有规律的），所以需要选择最优条件，使主反应的收率增高，副反应尽量减少。故一般有机反应不是定量的。

以上这些特性只是相对的，是一般有机化合物的共性，但也并非每一化合物都如此。

§ 1.3 有机化合物的分子结构

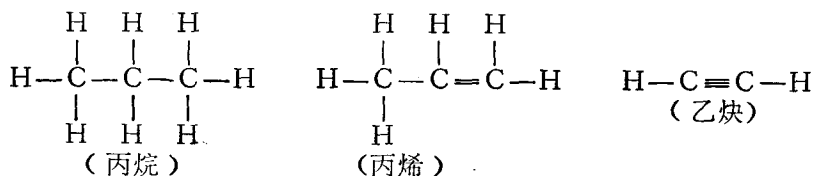
§ 1.3.1 经典的有机化合物的结构概念

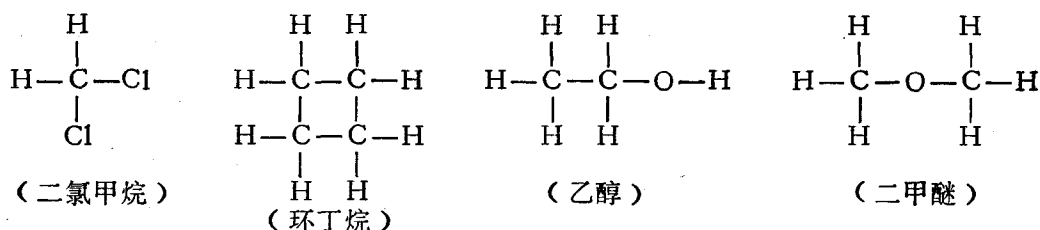
随着生产及研究工作的发展，有机化学迅速发展，到十九世纪中叶，已经积累了大量的实践材料，提出了一系列问题，譬如成千上万的有机化合物怎样分类？组成这些化合物的原子是怎样构成分子的？为什么会出现同分异构现象？化合物的各种化学行为与分子结构有什么关系等等，这些问题，化学家不断地在进行探讨，提出这样那样的理论，到十九世纪，已经取得辉煌成果。

一、1857—1861年期间凯库勒(Kekule, P.A. 1829—1896, 德国)、古柏尔(Cop-per, A. S. 1831—1892年, 英国)及布特列洛夫(Бутлеров А. М. 1828—1886, 俄国)在结构理论方面的工作可以归纳如下：

1. 组成分子各原子按照一定的次序、一定的方式互相结合。这些原子间的相互关系及结合方式叫化学结构(chemical structure)。一种物质的分子具有一种化学结构。

2. 分子中的各个原子都有一定的化合价(Valence)。碳为四价，氧为二价，氢为一价等等。原子各以其相应的化合价互相结合，这种结合称为价键(bond)。二个原子各用一价相结合形成的价键叫单键(single bond)，用“—”表示。各用二价相结合形成的价键叫双键(double bond)，用“=”表示，各用三价结合者叫叁键(triple bond)，用“≡”表示。每一原子的化合价在形成分子时都正好全部用完，所以每一原子不再能与多余的原子结合。这就是所说的共价键的饱和性。例如在下列化合物中每一碳原子都是四价，氧为二价，氢与氯均为一价。





这种表示结构式的方法，对初学者一目了然，但书写不方便，故常采用结构简式来表示。写结构简式时，一种方法是将与氢原子所连的键（如 $\text{H}-\text{C}$, $\text{H}-\text{O}$, $\text{H}-\text{N}$ 中的键）略去，仅保留其原子符号，有的把碳碳间的单键也略去。另外一种方法叫价线式，它把碳和氢两种原子的符号全部略去，只画出其价键，碳氢以外的其他原子不能省略，两个价键相交之处及键的端点意味着略去了碳原子，碳原子不是四价者，不足之价数均表示略去了氢原子。例如：（见下页表）

3. 化学结构决定分子的性质，分子的性质反映其化学结构。所以由分子的结构可以了解其性质，反之，由其性质也可以判断其结构。这就初步解释了同分异构现象；同分异构体组成相同，但结构不同，所以性质不同。

4. 分子是一个整体，不是各组成原子的机械总和，即分子中各原子间及基团间都是互相影响的。（详见 §2.9.1 及 §2.13.3）

结构理论的这些概念是很重要的，是现代结构理论的基础。

二、1875年：范霍夫（Van't Hoff, 1852—1911、荷兰）和勒贝尔（Le Bel J. A. 1847—1930 法国）提出了碳的正四面体学说，他们指出碳原子的四个价是相等的，与碳相结合的原子或基团分别位于四面体的四个顶角上，碳原子处于正四面体的中央。各个价键间的夹角，即键角（bond angle）都是 $109^\circ 28'$ （有的文献取其近似值 109.5° ）如图 1—1。

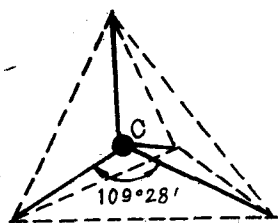


图 1—1 碳原子的正四面体图

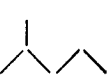
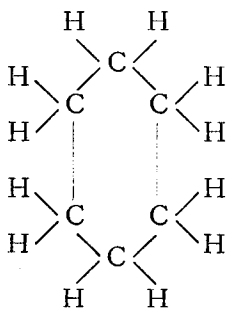
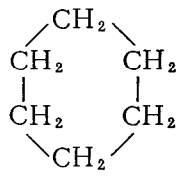
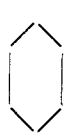
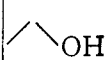
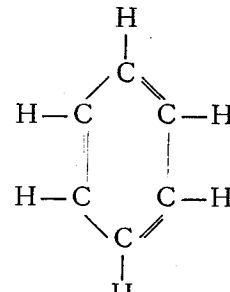
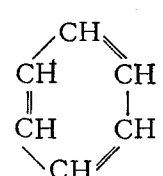
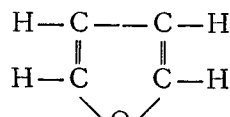
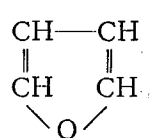
这样就把结构理论引到三度空间的立体形象中来了，从而有可能更准确地理解和表达分子的真实结构及其反应性质。这也就很自然地解释了二氯甲烷（ CH_2Cl_2 ）没有异构体的疑问。如果认为二氯甲烷分子是平面结构则它应有下列两个异构体：



实际上它只有一种结构，没有异构体，因为它并非平面结构，这从其立体结构模型一看便知。

表示分子的立体结构模型这里介绍三种方法：

1. 四面体模型法。二氯甲烷的四面体模型如图 1—2，从这一模型可看出二氯甲烷不可能有两种异构体。

结 构 式	结 构 简 式		
	略去碳氢间的键	略去C—C及C—H键	价线式 略去C、H 符 号
$ \begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}-\text{H} \\ & & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} $	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	
$ \begin{array}{c} & \text{H} & & & \\ & & & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} & & \text{H} & & \text{H} \\ & & & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array} $	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	
			
$ \begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} $	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	
			
			

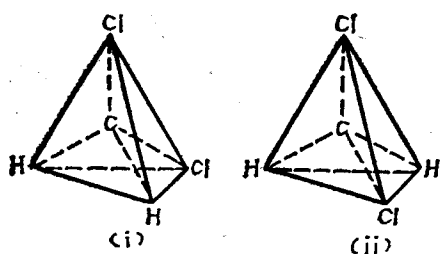


图 1—2 二氯甲烷的四面体模型

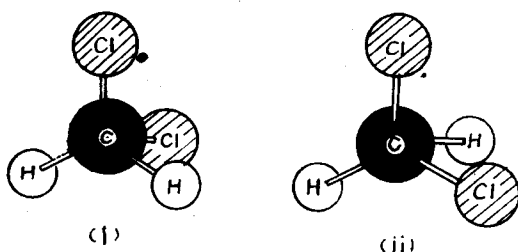


图 1—3 二氯甲烷的球棍模型

2. 球棍模型法：用不同颜色的球代表不同的原子或基团，用棍代表价键。如 CH_2Cl_2 的球棍模型，见图 1—3。

3. 斯陶特 (Stuart) 模型：按实测原子半径和核间距离的比例作成模型。如甲烷分子的斯陶特模型：图 1—4

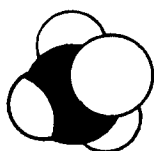
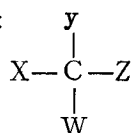
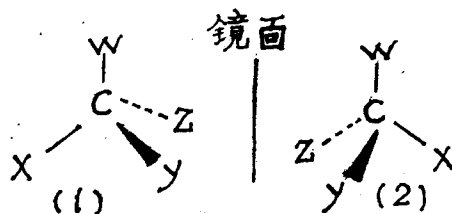


图 1—4 甲烷分子的斯陶特模型

现在我们为了更好地描述分子的立体形象，介绍关于构型 (configuration) 的概念；所说构型，简言之即原子在分子中空间排列的形式。譬如下列 (1) 与 (2) 两个化合物，它们的组成相同，原子连接的次序以及键的类型等都一样，二者的结构式也相同都是



具有实物与镜像的关系，也就像左右手的关系，看去好像结构相同，但二分子中相对应的原子，不能完全重合在一起，是两个不同的化合物。

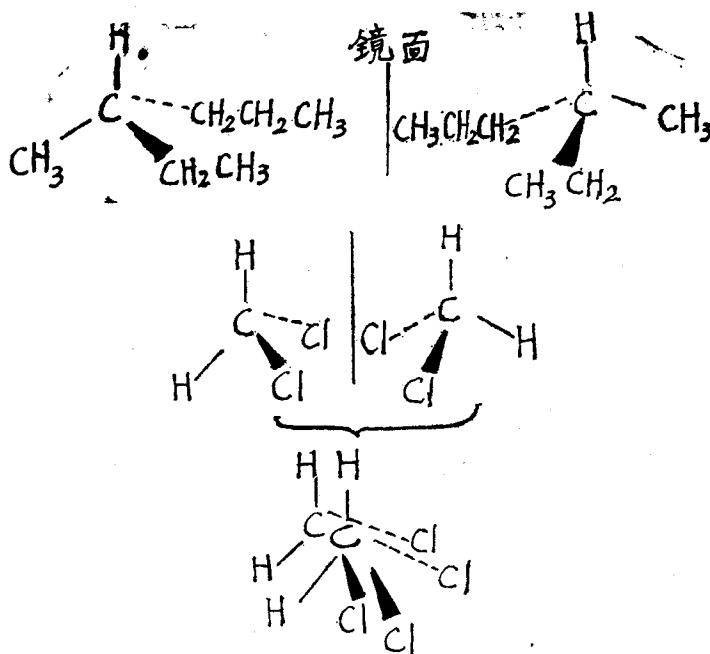


这样两个化合物，具有不同的构型，它们具有手征性关系，称它们为对映异构体 (enantiomers)。这种由于构型不同形成的异构体叫立体异构体 (stereoisomers)。对映异构体为立体异构体中的一种。

什么样的化合物有这种对映异构体呢？凡是含有手征性碳原子的化合物，即所谓手性分子，就存在对映异构体；手征性碳原子，也叫不对称碳原子（常在其右上角标以※号），即与四个不同的原子或基团相连的碳原子。如上面与 x、y、z、w 四个不同基团相连的

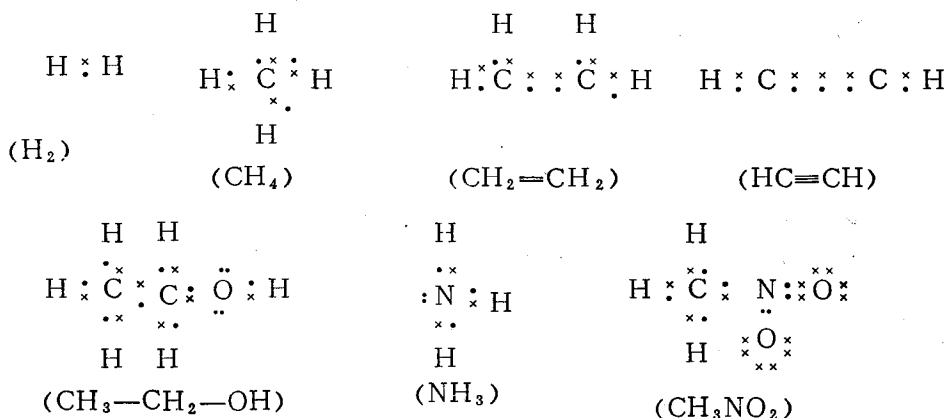
碳原子。具体的例子，如 3—甲基己烷 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{*}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ，就有对映异构体，

二氯甲烷不含手征性碳原子，不是手性分子就没有对映异构体，因为下面二氯甲烷的立体结构是可以完全重合的，故代表同一个化合物。



关于立体异构，将在 §2.7.2 及第七章中详细讨论。

三、1916 年：柯塞尔 (Kossel, W. 1888— 德国) 和路易斯 (Lewis, G. N. 1875—1946 美国)，分别提出了离子键 (ionic bond) 和共价键 (covalent bond) 理论，他们共同的想法是当最外层电子填满到惰性气体那种结构时，原子最稳定。原子最外层电子数不同，所以达到稳定状态的方法不同，二原子间通过电子得失形成稳定结构是为离子键，通过共用电子者是共价键，化学键的这种电子理论进一步阐明了价键的实质；所谓单键就是共用一对电子，双键是共用两对电子，叁键是共用三对电子。用电子对表示共价化合物的分子结构式叫电子式 (electronic formula)，例如：



(各原子的电子是相同的，不同符号表示来自不同原子)。检查电子式写的是否正确，只需检查每一原子最外层的电子总数是否正确，总数无误并已达惰性元素的稳定结构的，就是正确的。应当注意在 NH_3 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 等分子中，氮和氧原子存在着未与其它

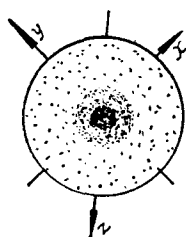
原子共用的孤对电子,它对分子的性质也有一定的影响。在 CH_3NO_2 分子中氮和氧原子间有一个共价键,所共用电子对都由氮原子供给,这种共价键叫配价键 (Co-ordinate

valent bond), 配价键有时用箭头表示其电子供授方向, 如 $\text{CH}_3-\text{N} \begin{array}{c} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array}$ 。

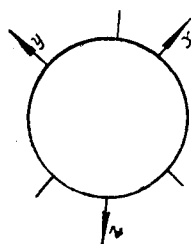
§ 1.3.2. 共价键的量子力学概念

路易斯的共价键理论, 是建立在玻尔 (Bohr, N 1885—1962, 丹麦) 原子结构理论的基础上的。1926 年薛定谔 (Schrödinger, E, 1887—1961, 奥地利) 运用量子力学原理处理物质结构中电子的运动, 使原子结构, 分子结构特别是共价键理论得到了突破性的进展。过去很多无法解释的化学实践得到了答案。1924 年, 德布罗意 (De Broglie) 提出电子像光一样, 具有微粒和波动的二象性, 随后海森堡 (W. Heisenberg) 又提出了测不准原理, 认为人们不能把电子在某一瞬间所处的空间位置和它的运动速度同时精确地测出来。在此基础上定量描述电子运动的薛定谔方程诞生了〔注 5〕。但是它涉及复杂的数学运算, 特别是没有电子计算机的辅助时, 对多电子体系的计算就不可能了。所以一般使用某些近似方法求解。下面我们只定性地运用量子力学原理讨论共价键的实质。

一、原子轨道。量子力学认为, 像玻尔描绘原子中电子运动的那种线性“轨道”是不真实的。原子中电子的运动是服从薛定谔方程的。解某一原子中单电子的薛定谔方程就可得到一个电子在其处于某一特定能量状态时的状态函数 ψ , 或称波函数 (wave function), 也就是量子力学所谓的原子“轨道” (atomic orbital)。但它并不代表这一个电子的运动轨迹, 个别电子的运动轨迹是没有意义的。量子力学只是运用电子运动的统计规律; 即用波函数的平方 ψ^2 代表在原子核周围某一点电子出现的几率, 据此数值作图, 电子出现几率的大小用小黑点的密稀表示, 得到好像密度不同的“云”, 即所说的“电子云”。如图: 图 1—5 我们可以用一个界面把电子出现几率大 (例如 90—95%) 的区域画出来, 形象地表示原子轨道。



1S 电子云密度分布图



1S 电子轨道界面图

图 1—5 1S 电子云的密度分布及 1S 电子轨道界面图

ψ 的形状和 ψ^2 的形状很相似, 上图也可用来近似地代表 ψ , 不过 ψ 的数值有正负号, 所以描述 ψ 时, 要加入正负号, 以表示电子波函数的不同相位, (它不是表示正负电荷), 如图 1—6。

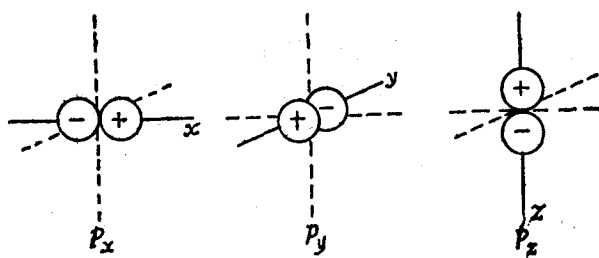


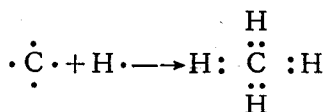
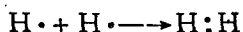
图 1—6 2P 电子轨道示意图

二、共价键的实质

量子力学处理共价键有两种方法，一是价键法，二是分子轨道法。

1. 价键法 (Valence bond, 简称 VB 法)

价键法也叫电子配对法。二原子在未化合前各具有未成对的电子，如果电子自旋反平行，则原子带着各自一个电子可以互相配对，构成一个共价键，把两原子结合在一起。若有 n 个未成对电子，则能形成 n 个共价键。如



为什么两个氢原子可以化合为氢分子呢？1927 年海特勒 (Heitler) 和伦敦 (London) 按着波动方程进行了近似的计算，得出两种能量变化与距离的关系，图示如下：

图中 E_c 曲线代表两个自旋反平行的电子相互作用，在 $0.74 \text{ \AA}$ 或 0.074 纳米 (1 纳米 $\text{nm} = 10 \text{ \AA}$) 处有一个能量最低值，此时核与核间的斥力和核与电子间的引力达到平衡状态，两核间存在高电子密度区域，使两核正电荷互相“屏蔽”，即二氢原子化合形成 H_2 ，若核间距大于 $0.74 \text{ \AA}$ ，则核₁与电子₂之间的引力以及核₂与电子₁间引力都随着核距的增大而减小；若核间距小于 $0.74 \text{ \AA}$ ，则电子间的斥力及核间的斥力上升为主要矛盾，体系的能量升高。只有核间距在 $0.74 \text{ \AA}$ 时，形成稳定的共价键，这时的核间距，即二氢原子所形成的

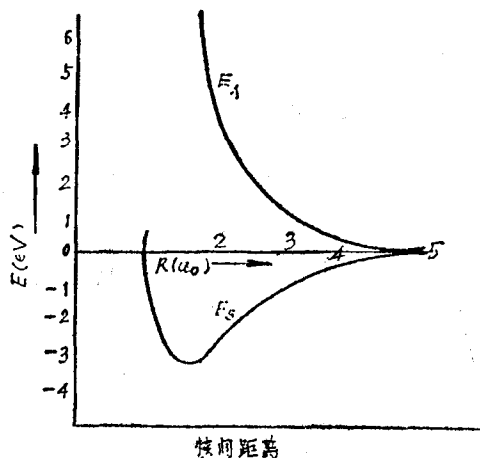


图 1—7 氢原子间的核距与能量曲线