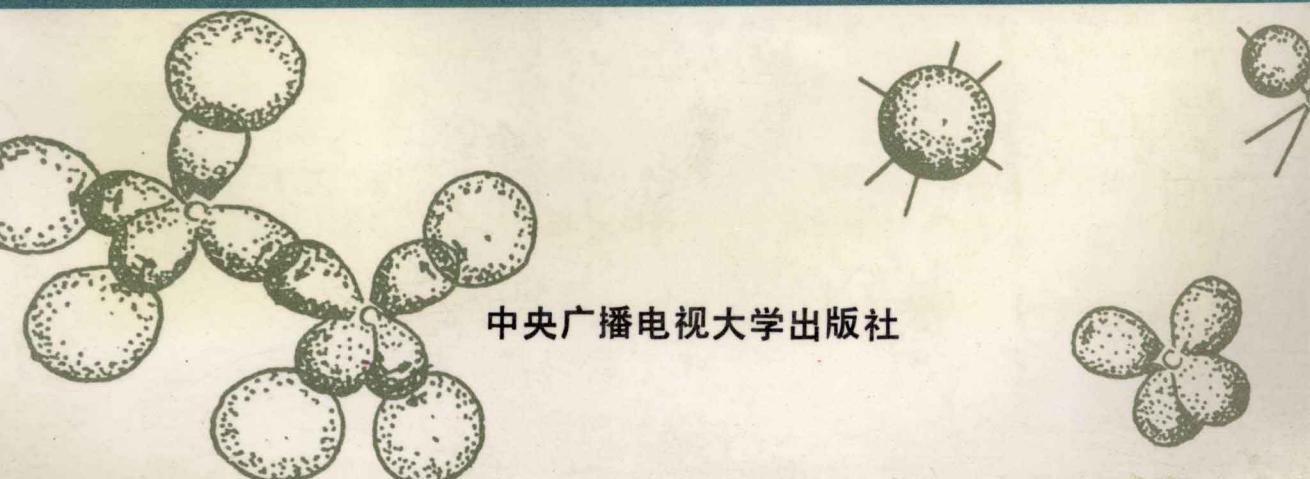


# 有机化学

基本内容 · 自学指导 · 实验

袁履冰 牛瑞珍 主编

温泽润 王前文 王淑霞 贺旻 编



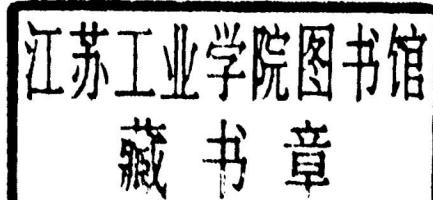
中央广播电视台大学出版社

# 有 机 化 学

— 基本内容·自学指导·实验 —

袁履冰 牛瑞珍 主编

温泽润 王前文 王淑霞 贺曼 编



中央广播电视台出版社

(京)新登字163号

**图书在版编目(CIP)数据**

有机化学：基本内容·自学指导·实验／袁履冰，牛瑞珍主编。-北京：中央广播电视台大学出版社，1995.10.重印

ISBN 7-304-00535-1

I . 有… II . ①袁… ②牛… III . ①有机化学-电视大学-教材 ②有机化学-电视大学-自学参考资料 ③有机化学-实验-电视大学-教材 IV . 062

中国版本图书馆CIP数据核字(95)第17565号

**有机化学**

—基本内容·自学指导·实验—

袁履冰 牛瑞珍 主编

温泽润 王前文 王淑霞 贺旻 编

中央广播电视台大学出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京市银祥福利印刷厂印刷

\*  
开本787×1092 1/16 印张41 千字945

1990年10月第1版 1997年10月第9次印刷

印数 28401~31400

定价：42.80 元

ISBN 7-304-00535-1/O·43

## 前　　言

本书是在总结电大教学实践经验、参考全国高等工业学校有机化学教学基本要求并吸收国内外同类教材长处的基础上编写而成的。既适用于电大教学的需要，也适用于职大、夜大、业大、函大等成人教育，培养大专层次应用型人才的需要。

为了使教材具有远距离教学的适用性，并考虑到教学中因缺乏教学信息的双向反馈而可能产生的困难，教材力求做到把基本内容的传授和学习方法的指导以及实践性教学环节结合起来。全书包括有机化学基本内容、自学指导及实验三大部分，每部分之间前后连系、密切配合。

有机化学基本内容部分是按官能团体系，采用脂肪族和芳香族混编方式，共分十八章。前十三章为基础理论及基本知识。第十四至十七章为专题内容，不同专业在教学中可以有所侧重。第十八章是近代物理方法在有机化学中的应用，属于较新内容，作为专章介绍。每章都有思考问题及习题，其中记有\*者为难度较大的附加题。每章都提出学习要求和本章小结。

有机化学自学指导部分包括专题辅导及综合练习等共八章。专题辅导采用横向联系的方式，将有机化合物的命名、同分异构、鉴别、合成、推导结构及有机反应历程等内容分别进行了专题性的归纳总结。这对学员复习巩固所学内容、培养自学能力、提高分析问题和解决问题的能力是很有帮助的。各章的习题及综合练习题的参考答案均在书末附录。

有机化学实验是课程的重要组成部分。本书根据教学要求编写了有机化学实验的一般知识、基本操作、有代表性的制备实验及性质实验共五章，教学中可根据不同情况适当选择。

参加本书编写工作的有：大连理工大学教授袁履冰（编写第一部分的第一、二、五、六、九、章）；中央广播电视台副教授牛瑞珍（编写第一部分的第七、八、十三、十五章及第二部分的第一、七章）；中央广播电视台副教授温泽润（编写第一部分的第三、四、十七章及第二部分的第八章）；湖北广播电视台副教授王前文（编写第一部分的第十二、十六章及第二部分的第二、三、四章）；中央广播电视台讲师王淑霞（编写第一部分的第十、十一、十四章，第二部分的第五、六章及第三部分的第三、四、五章）；大连大学讲师贺曼（编写第一部分的第十八章及第三部分的第一、二章）。全书由袁履冰（主编）、牛瑞珍（副主编）统一修改定稿，并经北京师范大学教授俞凌翀审阅。

限于编者的水平，某些内容的编写又系探索试编，错误和不妥之处在所难免，敬希广大读者及同行专家在教学实践中提出宝贵意见，以利于形成具有我国特色的成人教育系列教材。

编　　者  
1989年11月

# 目 录

## 第一部分 有机化学基本内容

<b>第一章 绪论</b>	( 1 )
学习要求	( 1 )
第一节 有机化合物和有机化学	( 1 )
第二节 有机化合物中的共价键	( 3 )
第三节 有机化合物的研究方法	( 10 )
第四节 有机化合物的分类	( 11 )
本章小结	( 13 )
习题	( 13 )
<b>第二章 烷烃</b>	( 15 )
学习要求	( 15 )
第一节 烷烃的通式、同系列和构造异构	( 15 )
第二节 烷烃的命名法	( 17 )
第三节 烷烃的结构	( 20 )
第四节 烷烃的物理性质	( 24 )
第五节 烷烃的化学性质	( 26 )
第六节 烷烃的来源	( 30 )
本章小节	( 30 )
习题	( 31 )
<b>第三章 烯烃</b>	( 33 )
学习要求	( 33 )
第一节 烯烃的结构	( 33 )
第二节 烯烃的异构现象及命名法	( 36 )
第三节 烯烃的物理性质	( 40 )
第四节 烯烃的化学性质	( 40 )
第五节 烯烃的来源与制法	( 51 )
第六节 重要的烯烃	( 53 )
本章小结	( 55 )
习题	( 56 )
<b>第四章 炔烃及二烯烃</b>	( 58 )
学习要求	( 58 )
I. 炔烃	( 58 )

第一节 烷烃的结构 .....	( 58 )
第二节 烷烃的异构现象及命名法 .....	( 60 )
第三节 烷烃的物理性质 .....	( 61 )
第四节 烷烃的化学性质 .....	( 62 )
第五节 乙炔的制备和用途 .....	( 67 )
II. 二烯烃 .....	( 69 )
第一节 二烯烃的分类及命名法 .....	( 69 )
第二节 共轭二烯烃的结构及其效应 .....	( 70 )
第三节 1,3-丁二烯的性质 .....	( 72 )
本章小结 .....	( 75 )
习题 .....	( 76 )
<b>第五章 脂环烃 .....</b>	<b>( 78 )</b>
学习要求 .....	( 78 )
第一节 脂环烃的分类和命名 .....	( 78 )
第二节 环烷烃的性质 .....	( 80 )
第三节 环烷烃的结构与稳定性 .....	( 82 )
第四节 环己烷的构象 .....	( 84 )
第五节 重要的脂环烃 .....	( 87 )
本章小结 .....	( 88 )
习题 .....	( 89 )
<b>第六章 芳烃 .....</b>	<b>( 91 )</b>
学习要求 .....	( 91 )
第一节 芳烃的分类和命名 .....	( 91 )
第二节 萘的结构 .....	( 94 )
第三节 单环芳烃的物理性质 .....	( 98 )
第四节 单环芳烃的化学性质 .....	( 98 )
第五节 芳环上亲电取代反应的定位规律 .....	( 105 )
第六节 重要的单环芳烃 .....	( 111 )
第七节 蒽 .....	( 112 )
第八节 芳烃的工业来源 .....	( 116 )
本章小结 .....	( 117 )
习题 .....	( 118 )
<b>第七章 卤代烃 .....</b>	<b>( 124 )</b>
学习要求 .....	( 124 )
第一节 卤代烃的分类与命名 .....	( 124 )
第二节 卤代烃的制法 .....	( 126 )
第三节 卤代烃的物理性质 .....	( 127 )
第四节 卤代烃的化学性质 .....	( 129 )
第五节 亲核取代反应历程 .....	( 133 )

第六节 卤代烯烃与卤代芳烃	(137)
第七节 重要的卤代烃及其用途	(139)
第八节 含氯有机化合物与环境污染	(142)
本章小结	(142)
习题	(143)
<b>第八章 醇、酚、醚</b>	(147)
学习要求	(147)
I. 醇	(147)
第一节 醇的结构、分类和命名	(147)
第二节 醇的制法	(150)
第三节 饱和一元醇的物理性质	(152)
第四节 醇的化学性质	(153)
第五节 重要的醇	(157)
II. 酚	(160)
第一节 酚的分类与命名	(160)
第二节 酚的制法	(161)
第三节 酚的性质	(162)
第四节 重要的酚	(170)
III. 醚	(172)
第一节 醚的分类和命名	(172)
第二节 醚的制法	(173)
第三节 醚的性质	(174)
第四节 乙醚	(175)
第五节 环醚和冠醚	(177)
本章小结	(179)
习题	(182)
<b>第九章 醛和酮</b>	(187)
学习要求	(187)
第一节 醛、酮的结构和命名	(187)
第二节 醛、酮的制法	(190)
第三节 醛、酮的物理性质	(192)
第四节 醛、酮的化学性质	(194)
第五节 重要的醛、酮	(208)
本章小结	(213)
习题	(216)
<b>第十章 羧酸</b>	(220)
学习要求	(220)
第一节 羧酸的分类和命名	(220)
第二节 羧酸的来源和制法	(221)

第三节 羧酸的物理性质 .....	(223)
第四节 羧酸的化学性质 .....	(224)
第五节 诱导效应 .....	(228)
第六节 重要的羧酸 .....	(229)
本章小节 .....	(232)
习题 .....	(233)
<b>第十一章 羧酸衍生物 .....</b>	<b>(235)</b>
学习要求 .....	(235)
第一节 酰卤 .....	(235)
第二节 酸酐 .....	(237)
第三节 酰胺 .....	(238)
第四节 酯 .....	(240)
第五节 乙酰乙酸乙酯和丙二酸二乙酯在合成上的应用 .....	(244)
第六节 油脂和蜡 .....	(248)
第七节 合成洗涤剂 .....	(250)
本章小结 .....	(251)
习题 .....	(254)
<b>第十二章 含氮化合物 .....</b>	<b>(257)</b>
学习要求 .....	(257)
I. 硝基化合物 .....	(257)
第一节 硝基化合物的结构与命名 .....	(257)
第二节 硝基化合物的制法 .....	(258)
第三节 硝基化合物的性质 .....	(259)
第四节 重要的硝基化合物 .....	(263)
II. 胺 .....	(265)
第一节 胺的分类与命名 .....	(265)
第二节 胺的制法 .....	(268)
第三节 胺的物理性质 .....	(270)
第四节 胺的化学性质 .....	(271)
第五节 季铵盐与季铵碱 .....	(282)
第六节 重要的胺 .....	(283)
III. 重氮和偶氮化合物 .....	(284)
第一节 重氮盐的制备和性质 .....	(285)
第二节 偶氮化合物和偶氮染料 .....	(289)
本章小结 .....	(291)
习题 .....	(292)
<b>第十三章 光学异构 .....</b>	<b>(296)</b>
学习要求 .....	(296)
第一节 偏振光与旋光异构体 .....	(296)

第二节 分子的对称性、手性及旋光性 .....	(300)
第三节 含手性碳原子化合物的旋光异构体 .....	(301)
第四节 瓦尔顿转化与外消旋化 .....	(307)
第五节 手性(不对称性)的生物意义与外消旋体的拆分 .....	(307)
本章小结 .....	(309)
习题 .....	(310)
<b>第十四章 杂环化合物.....</b>	<b>(312)</b>
学习要求 .....	(312)
第一节 杂环化合物的分类和命名 .....	(312)
第二节 五元杂环化合物 .....	(314)
第三节 六元杂环化合物 .....	(319)
第四节 生物碱 .....	(322)
本章小结 .....	(323)
习题 .....	(324)
<b>第十五章 碳水化合物.....</b>	<b>(326)</b>
学习要求 .....	(326)
第一节 碳水化合物的涵义及分类 .....	(326)
第二节 单糖 .....	(327)
第三节 低聚糖 .....	(336)
第四节 多糖 .....	(338)
本章小结 .....	(341)
习题 .....	(344)
<b>第十六章 氨基酸、蛋白质与核酸.....</b>	<b>(347)</b>
学习要求 .....	(347)
第一节 氨基酸 .....	(347)
第二节 蛋白质与核酸 .....	(354)
本章小结 .....	(362)
习题 .....	(363)
<b>第十七章 合成高分子化合物.....</b>	<b>(364)</b>
学习要求 .....	(364)
第一节 合成高分子化合物概述 .....	(364)
第二节 高分子化合物的结构与性能 .....	(365)
第三节 高分子化合物的合成 .....	(368)
第四节 高分子化合物的应用 .....	(371)
本章小结 .....	(376)
习题 .....	(377)
<b>第十八章 红外光谱与核磁共振谱.....</b>	<b>(378)</b>
学习要求 .....	(378)
第一节 电磁波谱的一般概念 .....	(378)

第二节 红外吸收光谱(IR*) .....	(380)
第三节 核磁共振谱(NMR) .....	(392)
本章小结 .....	(403)
习题 .....	(403)

## 第二部分 有机化学自学指导

<b>第一章 有机化学学习方法 .....</b>	<b>(406)</b>
第一节 熟练掌握几个基本概念 .....	(406)
第二节 学习有机化学的方法 .....	(409)
<b>第二章 有机化合物的命名 .....</b>	<b>(410)</b>
第一节 有机化合物命名法概述 .....	(410)
第二节 各类有机化合物的命名 .....	(416)
第三节 构型异构体的命名和构型标记 .....	(422)
<b>第三章 有机化合物的同分异构现象 .....</b>	<b>(425)</b>
第一节 概述 .....	(425)
第二节 有机化合物的构造异构现象 .....	(426)
第三节 有机化合物的立体异构现象 .....	(431)
<b>第四章 有机化合物的鉴别、分离与提纯 .....</b>	<b>(436)</b>
第一节 鉴别有机化合物的基本要求 .....	(436)
第二节 各类有机化合物的鉴别反应 .....	(436)
第三节 有机化合物鉴别题例解 .....	(445)
第四节 分离、提纯有机化合物的基本要求及例解 .....	(448)
<b>第五章 有机化合物的合成 .....</b>	<b>(451)</b>
第一节 常见官能团的形成途径及增长和缩短碳链的方法 .....	(451)
第二节 合成路线的设计和选择 .....	(458)
第三节 关于基团的占位、保护和导向 .....	(458)
<b>第六章 有机化合物的结构推导 .....</b>	<b>(471)</b>
第一节 推导有机化合物结构的步骤 .....	(471)
第二节 推导有机化合物结构的例解 .....	(471)
<b>第七章 有机化学的电子理论及反应历程 .....</b>	<b>(488)</b>
第一节 酸碱的概念及其应用 .....	(488)
第二节 有机化学中的电子效应 .....	(490)
第三节 有机反应历程 .....	(495)
<b>第八章 综合练习 .....</b>	<b>(506)</b>
附 综合自我测验题 .....	(518)

## 第三部分 有机化学实验

<b>序 言 .....</b>	<b>(523)</b>
------------------	--------------

<b>第一章 有机化学实验的一般知识</b>	.....	(524)
第一节 有机化学实验目的	.....	(524)
第二节 有机化学实验须知	.....	(524)
第三节 实验室安全	.....	(524)
第四节 事故的急救与处理	.....	(528)
第五节 有机化学实验常用仪器	.....	(528)
第六节 玻璃仪器的洗涤与干燥	.....	(539)
第七节 仪器的装配	.....	(530)
第八节 预习、记录和实验报告	.....	(531)
<b>第二章 有机化学实验基本操作概述</b>	.....	(533)
第一节 基本玻璃工操作	.....	(533)
第二节 加热与冷却	.....	(534)
第三节 重结晶	.....	(536)
第四节 熔点的测定	.....	(538)
第五节 蒸馏及沸点的测定	.....	(540)
第六节 分馏	.....	(542)
第七节 水蒸气蒸馏	.....	(543)
第八节 减压蒸馏	.....	(546)
第九节 萃取与洗涤	.....	(547)
第十节 干燥	.....	(548)
<b>第三章 基本操作实验</b>	.....	(551)
实验一 简单的玻璃工操作	.....	(551)
实验二 蒸馏及回流	.....	(552)
实验三 苯甲酸的重结晶及测熔点	.....	(553)
<b>第四章 有机化合物的性质实验</b>	.....	(556)
实验一 烷、烯、炔及芳烃的性质	.....	(556)
实验二 烃的含卤、含氧衍生物的性质	.....	(557)
实验三 胺的性质	.....	(569)
实验四 单糖的性质	.....	(560)
<b>第五章 有机化合物的合成实验</b>	.....	(562)
实验一 正溴丁烷的制备	.....	(562)
实验二 乙酸乙酯的制备	.....	(564)
实验三 己二酸的制备	.....	(566)
实验四 乙酰苯胺的制备	.....	(568)
<b>附录</b>		
附录一 各章习题参考答案	.....	(571)
附录二 综合练习题参考答案	.....	(614)
附录三 某些化合物的键距 $D_0$ 和键解离能 $E_D$	.....	(630)

附录四	国际单位制(SI)及其导出单位, 符号.....	(632)
附录五	国际单位制与其他单位制换算表.....	(632)
附录六	常用外文缩写及符号.....	(632)
附录七	参考书目.....	(634)
附录八	有机化学教学大纲.....	(635)
附录九	有机化学实验教学大纲.....	(645)

# 第一部分

## 有机化学基本内容

### 第一章 绪 论

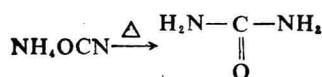
#### 学习要求

1. 了解有机化学的涵义，掌握有机化合物的特性。
2. 掌握有机化合物的结构及共价键理论的基本内容。
3. 了解有机化合物的研究方法，能够根据元素的百分含量确定有机化合物的实验式与分子式。
4. 理解有机化合物的分类原则，能够识别常见的官能团。

#### 第一节 有机化合物和有机化学

##### 一、有机化学的研究对象

有机化学是研究有机化合物的化学。人类使用有机化合物已有很长的历史，早在十八世纪后期开始从动植物中取得了一系列较纯的有机化合物，如尿素、酒石酸、柠檬酸、乳酸、吗啡等等。究竟什么是有机化合物呢？一百多年前，人们把来源于生物体的化合物叫做有机化合物，简称有机物，意谓有生命的化合物，以区别于矿石等无机化合物。当时化学家们认为，只有从有“生命力”的动植物中才能制造出有机物。1828年，德国化学家武勒（Wöhler）发现了从氰酸铵合成尿素的方法：



这一发现，说明了在实验室中用无机物为原料可以人工合成出有机物而不必依赖神秘的“生命力”，这无异给“生命力”学说以致命的打击。直到十九世纪中叶，先后合成出醋酸、油脂等复杂的有机物，“生命力”学说终于被彻底否定了！时至今日，“生命力”学说早已被埋葬，但有机物这个名称仍沿用下来，只不过它的涵义已经不同了。

我们知道，有机物都含有碳，绝大多数有机物含有氢，有的还含有卤素、氧、氮、硫、磷等元素，因此有机化合物可以定义为碳氢化合物（烃）及其衍生物。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。有机化学也就是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。有机化学的研究内容主要涉及以下几个方面：

1. 有机化合物的结构及命名；
2. 有机化合物的合成方法；

3. 有机化合物的理化性质：

4. 有机化合物之间的相互转化以及根据这些事实归纳出来的理论和规律。

有机化合物同样遵循无机化合物所遵循的化学变化规律，它们之间没有绝对的区别。那末，为什么要把有机化学作为一门独立的学科进行研究呢？

## 二、有机化学作为一门独立学科的原因

### (一) 有机化合物数目庞大，分子结构复杂

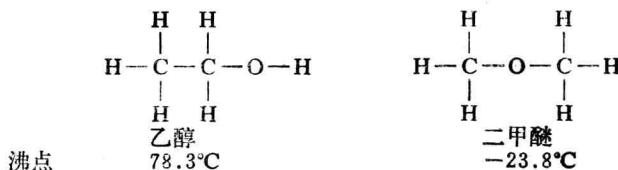
到目前为止，已知的有机化合物已有近千万种，而且这个数目还在不断增长，新合成的有机化合物平均每天达上千种，每年有近 30 万个。从今天看来，有机化学仍象一片茂盛的热带森林，里面充满了奇花异草，同时也还有不少未开垦的生荒地！有机化合物的分子结构有的非常复杂，如 1972 年合成的维生素 B<sub>12</sub>，它的分子式为 C<sub>63</sub>H<sub>90</sub>N<sub>14</sub>O<sub>14</sub>PCo，参加研究的工作者包括 19 个国家的一百多位化学家，历时 11 年才完成。

有机化合物数目庞大的原因主要有三：

1. 由于碳原子具有互相结合的能力，一个分子中含有的原子数可以非常之多。例如聚乙烯分子中碳原子数可达数万、数十万。不仅如此，有机化合物分子中的原子可以有不同的连接方式，可以连成带有各种支链的链状分子，也可以首尾相连而形成环状分子，由此组成种种复杂的结构。

2. 碳原子可以和几乎所有的元素形成各种化合物。

3. 有机化合物的同分异构现象普遍存在。具有同一分子式，而分子中原子的排列次序和方式不同的化合物称为同分异构体。例如，分子式为 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O 的就有乙醇和二甲醚：



### (二) 有机化合物的一般特性

有机化合物和无机化合物在性质上有一定差别，主要表现有如下四方面：

#### 1. 绝大多数有机化合物易于燃烧

因为有机化合物是碳氢化合物及其衍生物，所以绝大多数有机化合物都易于燃烧，燃烧的最后产物是二氧化碳和水，若含有其它元素，则还有这些元素的氧化物。大多数无机化合物则不易燃烧，也不能烧尽。

当然，这一性质的区别是相对的，有的有机化合物不易燃烧，甚至可以作灭火剂，如灭火剂 1211(CF<sub>2</sub>ClBr)、灭火剂 1301(CF<sub>3</sub>Br) 等。

#### 2. 绝大多数有机化合物的熔点较低

有机化合物的熔点一般较低，多在 400°C 以下。而无机化合物却高得多，例如氯化钠的熔点为 808°C。这是由于有机物多属分子晶格，而无机物多属离子晶格或原子晶格。分子晶格是以分子间的范德华(Van der Waals)引力相吸引，它比离子间和原子间的作用力要弱得多，只需较低能量就可破坏这种有规律的排列，所以熔点较低。

### 3. 一般有机化合物难溶于水

很多有机化合物是非极性或弱极性的，而水是一种极性强、介电常数大的液体，根据“相似溶于相似”的规律，多数有机物不溶或难溶于水，而易溶于极性弱的有机溶剂中。当然，极性较大的有机物，如乙醇、乙酸等则易溶于水，甚至可以任何比例与水互溶。

### 4. 有机化合物的反应速度较慢且副反应多

无机化合物的反应一般为离子反应，反应速度快。有机化合物的反应一般为分子间的反应，反应速度决定于分子间的有效碰撞，所以反应速度较慢。为了加速反应，往往需要加催化剂。另外，有机物分子发生反应时，往往可能有几个反应部位，所以常伴有一些副反应，产物也比较复杂，需要采取有效的分离提纯技术。

### (三) 有机化学在国民经济中的重要性

有机化学是有机化学工业的科学基础。有机化学工业则是国民经济的重要组成部分，如石油化工、合成橡胶、塑料、合成纤维、燃料以及涂料、染料、粘合剂、表面活性剂、添加剂、农药、炸药、医药等精细化学工业在工业、农业、国防和人民生活各方面都有极重要的作用，是四个现代化的重要支柱。随着有机化学工业的迅猛发展，新技术的不断出现，新产品的不断开发，无数品质优良、性能优异的人工合成有机产品日新月异地满足人类对精神生活和物质生活的需求。

有机化学还为其他有关学科的发展提供理论基础。例如，生物化学、仿生化学、食品化学、药物化学和高分子化学等。因此，有机化学作为基础科学是十分重要的。

## 第二节 有机化合物中的共价键

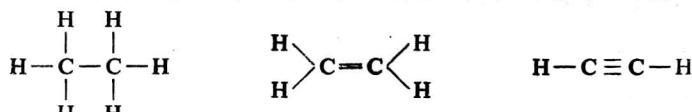
共价键是有机化合物分子中最普遍的一种典型键，上述有机化合物的特性主要起因于分子中的共价键，它是研究有机化合物的结构与性质的关键。

### 一、构造式的写法

有机化合物是以碳原子为骨架的化合物。碳原子处于元素周期表的第四族第二周期，它的最外层有四个价电子，既不易获得也不易失去四个电子而形成八隅体。碳原子的电负性是各元素电负性的中间值。因此当形成化合物时不是靠电子的得失，而是通过原子间电子对的共享形成化学键，这种键就是共价键。共享电子对与双方原子核相互吸引，使两个原子键连在一起。两原子间共享一对电子所形成的键叫单键，由两对或三对共享电子所形成的键分别为双键和三键：例如，乙烷、乙烯和乙炔分子可表示如下：

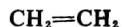
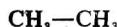


为了书写方便，常用一根短线表示一对共享电子，同时也表示化合价是一价。短线的数目代表共价键的数目，即这个原子在该分子中的化合价。例如，上述的三个分子可表示如下：



上面这样的式子表明了分子中原子连结的顺序和方式，称为构造式。为了简化书写方式，

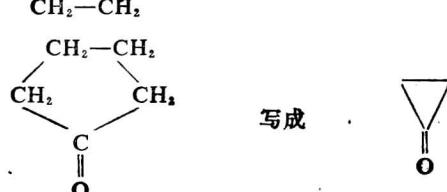
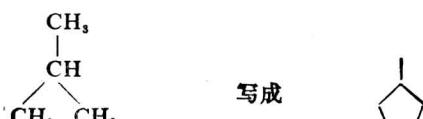
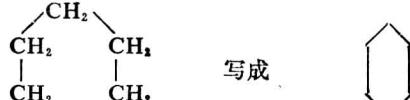
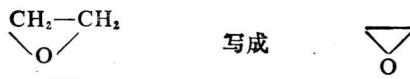
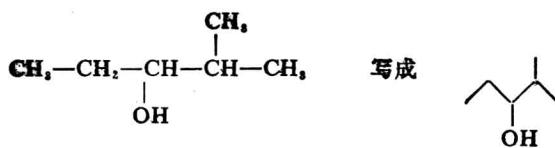
常用缩写的构造式，即省略碳氢键的短线。例如，乙烷、乙烯及乙炔可分别写成：



对于复杂的分子，还可以把相同的结构部分合併起来，并省略所有的单键。例如，正戊烷可以写成：



更简单的表示式是采用键线式，即碳和氢原子都不必标出，只需要标明分子中的官能团。例如：



## 二、共价键的形成

1926年以后，将量子力学应用于有机化学，因而对分子的形成和共价键的本质有了更深入的理解。

### (一) 原子轨道的概念

原子是由原子核及核外电子两部分组成。核外电子的运动非常复杂，需要用描述微观粒子运动的规律即量子力学来研究它。按量子力学的原理，我们不可能同时准确地测定电子在某一瞬间运动的速度和空间位置，因此无法画出它的运动轨迹。我们只能根据薛定谔(Schrödinger)方程来描述电子在某一区域出现的几率大小，在几率大的区域找到电子的机会就多，在几率小的区域找到电子的机会就少。这种电子运动出现的区域就粗略地称为原子轨道。在量子力学中用薛定谔方程的求解，可以得到一个包含空间坐标  $x, y, z$  的函数解  $\phi, \psi$  称为波函数，是描述核外电子运动的状态函数，也叫做原子轨道。

波函数  $\phi$  既然是空间坐标的函数式，给定条件就可以画出一定三维空间的图形。因此，提出以主量子数  $n$ 、角量子数  $l$ 、磁量子数  $m$  作为决定电子运动状态的参数求解波函数，就可以

得到一个合理理解，而且形象化为一定的图形，例如：

当  $n=1, l=0, m=0$  时，得到的是球状的、圆心对称的图形，称  $1s$  轨道；

当  $n=2, l=0, m=0$  时，也是圆心对称的球状图形，称为  $2s$  轨道，形状与  $1s$  轨道相似；

当  $n=2, l=1, m=\pm 1.0$  时，得到三个哑铃形的图形，称为  $2p$  轨道，图 I-1-1 表示  $1s$  和  $2p$  原子轨道界面图：

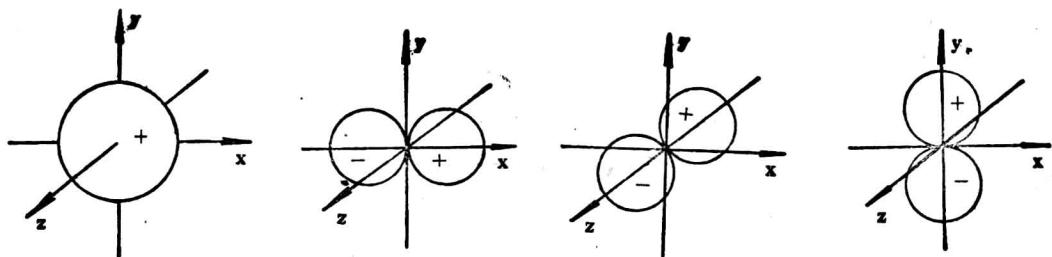


图 I-1-1  $1s$  和  $2p$  原子轨道界面图

图中的“+”、“-”是位相符号，代表在该坐标区域的波函数  $\phi$  是正值或负值，绝不是表示正电荷与负电荷。

原子轨道也可以用电子云的概念来表示，由于电子高速围绕原子核运动，就象蒙在核外带负电的云，故称电子云。电子云体现了电子在核外某处出现的几率大小，电子出现几率大的地方电子云密度就大。电子在核外出现的几率服从一定的统计规律，是与  $\phi^2$  成正比，因此用  $\phi^2$  表示电子的几率密度，简称电子云密度。用  $\phi^2$  作出的图形和  $\phi$  作出的图形是相似的、一致的，所不同的只是作为单位体积内电子出现的几率 ( $\phi^2$ ) 是没有正负的。如图 I-1-2 表示  $1s$  和  $2p$  轨道的电子云图：

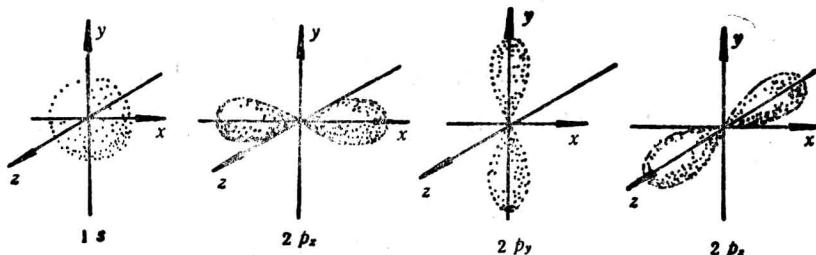


图 I-1-2  $1s$  和  $2p$  轨道的电子云图

任何一个原子轨道只能被两个自旋方向相反的电子所占据，通常用 ( $\uparrow \downarrow$ ) 来表示。电子排布时首先占据能量最低的  $1s$  轨道，当此轨道排满后，才依次占据能量较高的轨道 ( $2s, 2p, 3s \dots$ )。当有几个能量相同的轨道时 (如  $2p_x, 2p_y, 2p_z$ )，则电子尽可能分别占据不同的轨道。以上三点就是保里 (Pauli) 不相容原理、能量最低原理和洪特 (Hund) 规则。

## (二) 共价键形成的理论

原子如何通过电子共享而形成共价键的呢？根据量子力学的处理方法，有价键理论和分子轨道理论。当前常用的是价键理论，近年来分子轨道理论有了迅速的发展。

### 1. 价键理论

价键理论认为共价键的形成是原子轨道重叠或说电子云交盖的结果，也就是两个自旋方