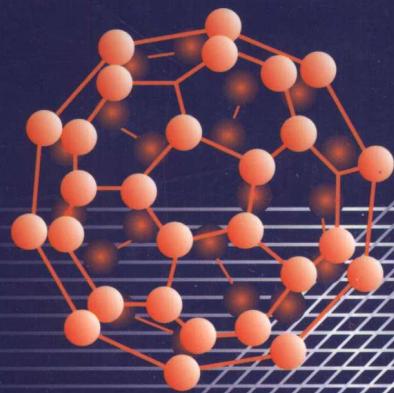




中等职业学校教材

# 有机化学

黎春南 编  
邓苏鲁 审



中等职业学校教材

# 有 机 化 学

黎春南 编  
邓苏鲁 审

化学工业出版社  
教材出版中心  
·北京·

(京)新登字 039 号

**图书在版编目 (CIP) 数据**

有机化学 /黎春南编 .—北京：化学工业出版社，  
2002.2  
中等专业学校教材  
ISBN 7-5025-3664-7

I . 有… II . 黎… III . 有机化学 - 专业学校 - 教  
材 IV . 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 007562 号

---

中等职业学校教材

**有机化学**

黎春南 编

邓苏鲁 审

责任编辑：陈有华

责任校对：马燕珠

封面设计：朱晓林

\*

化学工业出版社 出版发行  
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话：(010) 64982530

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

\*

新华书店北京发行所经销  
北京市昌平振南印刷厂印刷  
三河市前程装订厂装订

开本 787 × 1092 毫米 1/16 印张 17 字数 410 千字

2002 年 3 月第 1 版 2002 年 3 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3664-7/G · 1005

定 价：25.00 元

---

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换

## 前　　言

为配合当前中等职业学校教育改革的需要，根据中等职业教材要突出实用性和实践性的原则，相关的理论基础要贯彻必须、够用为度的原则，参照1996年全国化工中等专业学校教学指导委员会制定的有机化学教学大纲，删去分子结构的杂化理论、有机反应历程、衍生物命名法及其他一些偏深和实用性不强内容等要求编写而成。

本书按官能团体系，将脂肪族和芳香族化合物混合编写。教材力求做到少而精和简明扼要，使学生能在较少学时内对有机化学基本知识仍有个较全面的了解。

本书突出了中等职业教育这一层次的特点，重视了学生知识的衔接问题。在选材上，注意了由浅入深，循序渐进，以基本知识和基本反应为主，突出结构与性质的关系；增加了各章小结和章后的选择题、填空题、思考题等题型（凡是标有“\*”号的为选做），并对难度较大的习题给予解题“提示”，从而提高学生分析问题和解决问题的能力。教材中还增加了重要有机物性质的演示实验，加强直观性教学。此外，结合教材内容，还选编了有关能源、环境保护和健康的阅读材料，以增加学生的学习兴趣，关注当前社会热点问题。

全书共十四章，其中第一章至第十二章为各专业必学内容，第十三、十四章及带“\*”号的内容为选学内容。上述内容和演示实验，均由各校根据具体情况自行取舍。

本书在编写过程中，吉林化工学校初玉霞，武汉化工学校秦芝敏、曾鹰、卢冰熙、曹翠兰等老师对本书的编写提出了许多宝贵意见和帮助。本书成稿后，由安徽化工学校邓苏鲁老师审阅，并提出了许多宝贵意见。在此一并表示由衷的谢意。

本书可作为三年制中等职业学校化工工艺类及化工分析等专业有机化学教材，也可供中职其他专业开设有机化学课选用，以及供职工培训及其他相关人员参考使用。

限于编者的水平，教材中难免有不妥甚至错误之处，恳请各校老师和读者予以指正。

编　者

2001年10月于武汉化工学校

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	1
第一节 有机化合物和有机化学 .....	1
第二节 有机化合物的特性 .....	2
第三节 有机化合物的结构 .....	3
第四节 有机化合物的分类 .....	6
一、按碳架分类 .....	6
二、按官能团分类 .....	7
第五节 有机化学和有机化合物的重要性 .....	8
本章小结 .....	9
习题 .....	9
<b>第二章 烷烃</b> .....	11
第一节 烷烃的通式、同系列和同分异构现象 .....	11
一、烷烃的通式和同系列 .....	11
二、烷烃的同分异构现象 .....	11
三、碳原子和氢原子的类型 .....	13
第二节 烷烃的命名 .....	13
一、普通命名法 .....	13
二、系统命名法 .....	14
第三节 烷烃的结构 .....	16
一、甲烷的结构——正四面体结构 .....	16
二、其他烷烃的结构 .....	17
第四节 烷烃的物理性质 .....	17
第五节 烷烃的化学性质 .....	19
一、氧化反应 .....	19
二、裂化反应 .....	20
三、异构化反应 .....	21
四、卤代反应 .....	21
第六节 烷烃的天然来源及重要的烷烃 .....	22
一、烷烃的天然来源 .....	22
二、重要的烷烃——甲烷 .....	23
阅读材料 天然气的综合利用 .....	23
本章小结 .....	24
习题 .....	25
<b>第三章 烯烃</b> .....	27
第一节 烯烃的结构 .....	27

第二节 烯烃的通式和同分异构现象 .....	27
一、烯烃的通式 .....	27
二、烯烃的同分异构现象 .....	28
第三节 烯烃的命名 .....	29
一、普通命名法 .....	29
二、系统命名法 .....	29
三、顺反异构体命名法 .....	30
第四节 烯烃的物理性质 .....	31
第五节 烯烃的化学性质 .....	31
一、加成反应 .....	31
二、氧化反应 .....	35
三、聚合反应 .....	36
四、 $\alpha$ -氢原子的反应 .....	37
第六节 烯烃的来源和制法 .....	37
第七节 重要的烯烃 .....	38
一、乙烯 .....	38
二、丙烯 .....	39
三、异丁烯 .....	39
本章小结 .....	39
习题 .....	41
<b>第四章 炔烃 二烯烃 .....</b>	<b>43</b>
第一节 炔烃 .....	43
一、炔烃的结构 .....	43
二、炔烃的通式、构造异构和命名 .....	43
三、炔烃的物理性质 .....	44
四、炔烃的化学性质 .....	44
五、炔烃的制法 .....	48
六、重要的炔烃——乙炔 .....	48
第二节 二烯烃 .....	50
一、二烯烃的通式、分类和命名 .....	50
二、共轭二烯烃 .....	51
三、天然橡胶和异戊二烯 .....	53
本章小结 .....	54
习题 .....	56
<b>第五章 脂环烃 .....</b>	<b>58</b>
第一节 脂环烃的分类、命名及环烷烃的同分异构 .....	58
一、脂环烃的分类和命名 .....	58
二、环烷烃的同分异构现象 .....	58
第二节 环烷烃的性质 .....	59
一、环烷烃的物理性质 .....	59

二、环烷烃的化学性质 .....	59
第三节 环烷烃的结构 .....	61
本章小结 .....	62
习题 .....	63
<b>第六章 芳烃 .....</b>	<b>65</b>
第一节 苯的结构 .....	65
一、苯的凯库勒构造式 .....	65
二、苯分子结构的近代概念 .....	66
第二节 单环芳烃及其衍生物的命名 .....	67
一、单环芳烃的构造异构和命名 .....	67
二、单环芳烃衍生物的命名 .....	68
第三节 单环芳烃的性质 .....	70
一、单环芳烃的物理性质 .....	70
二、单环芳烃的化学性质 .....	70
第四节 苯环上取代反应的定位规律 .....	76
一、取代基定位规律 .....	76
二、取代定位规律的应用 .....	78
第五节 重要的单环芳烃 .....	80
一、苯 .....	80
二、甲苯 .....	80
三、苯乙烯 .....	80
第六节 萘 .....	81
一、萘的结构 .....	81
二、萘衍生物的命名 .....	81
三、萘的物理性质 .....	82
四、萘的化学性质 .....	82
第七节 芳烃的工业来源 .....	84
一、由炼焦副产物回收芳烃 .....	84
二、石油的芳构化 .....	85
阅读材料 致癌烃 .....	86
本章小结 .....	86
习题 .....	87
<b>第七章 卤代烃 .....</b>	<b>91</b>
第一节 卤代烃的分类、同分异构和命名 .....	91
一、卤代烃的分类 .....	91
二、卤代烃的同分异构现象 .....	91
三、卤代烃的命名 .....	92
第二节 卤代烷的物理性质 .....	92
第三节 卤代烷的化学性质 .....	93
一、取代反应 .....	94

二、消除反应（去卤化氢反应）	95
三、与镁作用	96
第四节 一卤代烯烃与一卤代芳烃	97
一、一卤代烯烃和一卤代芳烃的分类	97
二、一卤代烯烃和一卤代芳烃的性质	98
第五节 卤代烃的制法	98
一、由烃卤代	98
二、由不饱和烃与卤化氢或卤素加成	99
三、由醇制备	99
第六节 重要的卤代烃	100
一、三氯甲烷	100
二、四氯化碳	100
三、氯乙烯	101
四、二氟二氯甲烷	101
五、四氟乙烯	102
六、氯苯	102
七、氯化苄	102
阅读材料 氟氯烃与环境保护	103
本章小结	103
习题	104
<b>第八章 醇、酚、醚</b>	108
第一节 醇	108
一、醇的结构、分类、同分异构和命名	108
二、醇的物理性质	110
三、醇的化学性质	112
四、醇的制法	117
五、重要的醇	118
第二节 酚	120
一、酚的结构、分类和命名	120
二、酚的物理性质	121
三、酚的化学性质	122
四、酚的制法	126
五、重要的酚	127
第三节 醚	128
一、醚的结构、分类和命名	128
二、醚的物理性质	129
三、醚的化学性质	130
四、醚的制法	130
五、重要的醚	131
本章小结	133

习题	134
<b>第九章 醛和酮</b>	137
第一节 醛、酮的结构、分类、同分异构和命名	137
一、醛、酮的结构	137
二、醛、酮的分类	137
三、醛、酮的同分异构现象	137
四、醛、酮的命名	138
第二节 醛、酮的物理性质	139
第三节 醛、酮的化学性质	141
一、羰基的加成反应	141
二、 $\alpha$ -氢原子的反应	145
三、氧化反应及醛、酮的鉴别	148
四、还原反应	149
五、康尼查罗反应	150
第四节 醛、酮的制法	150
一、醇的氧化或脱氢	150
二、炔烃水合	151
三、芳烃的酰基化	151
四、烯烃的醛基化	151
第五节 重要的醛、酮	152
一、甲醛	152
二、乙醛	153
三、苯甲醛	153
四、丙酮	154
五、环己酮	154
第六节 有机化合物的合成	155
一、碳链的形成	155
二、官能团的引入	156
三、有机合成解题方法	157
四、基团的占位	158
五、官能团的保护	159
本章小结	160
习题	161
<b>第十章 羧酸及其衍生物</b>	164
第一节 羧酸	164
一、羧酸的结构和分类	164
二、羧酸的命名	164
三、羧酸的物理性质	165
四、羧酸的化学性质	167
五、羧酸的制法	171

六、重要的羧酸	172
第二节 羧酸衍生物	175
一、羧酸衍生物的结构和命名	175
二、羧酸衍生物的物理性质	176
三、羧酸衍生物的化学性质	177
四、重要的羧酸衍生物	180
五、碳酸胺——尿素	182
* 第三节 油脂和表面活性剂	183
一、油脂	183
二、表面活性剂	185
本章小结	187
习题	189
<b>第十一章 含氮化合物</b>	193
第一节 硝基化合物	193
一、硝基化合物的结构、分类和命名	193
二、芳香族硝基化合物的物理性质	194
三、芳香族硝基化合物的化学性质	194
四、重要的硝基化合物	196
第二节 胺	196
一、胺的结构、分类和命名	196
二、胺的物理性质	198
三、胺的化学性质	199
四、胺的制法	205
五、重要的胺	206
六、季铵盐和季铵碱	207
第三节 重氮和偶氮化合物	207
一、重氮和偶氮化合物的结构和命名	207
二、芳香族重氮盐的制备——重氮化反应	208
三、芳香族重氮盐的性质及其在合成上的应用	208
四、偶氮化合物和偶氮染料	212
第四节 脂	213
一、腈的结构和命名	213
二、腈的物理性质	213
三、腈的化学性质	213
四、重要的腈	214
阅读材料 多官能团化合物的命名	215
本章小结	217
习题	218
<b>第十二章 杂环化合物</b>	222
第一节 杂环化合物的分类和命名	222

一、杂环化合物的分类 .....	222
二、杂环化合物的命名 .....	223
第二节 五元杂环化合物 .....	223
一、呋喃、噻吩、吡咯杂环的结构与芳香性 .....	224
二、呋喃、噻吩、吡咯的性质 .....	224
三、重要的五元杂环衍生物 .....	226
第三节 六元杂环化合物 .....	227
一、吡啶 .....	227
二、重要的吡啶衍生物 .....	229
第四节 重要的稠杂环化合物——喹啉 .....	230
本章小结 .....	231
习题 .....	231
<b>*第十三章 蛋白质和碳水化合物 .....</b>	<b>233</b>
第一节 旋光性与对映异构 .....	233
一、偏振光和旋光性 .....	233
二、手性分子和对映异构 .....	234
第二节 蛋白质 .....	235
一、蛋白质的组成和分类 .....	235
二、蛋白质的性质 .....	235
第三节 碳水化合物 .....	238
一、碳水化合物的含义和分类 .....	238
二、单糖 .....	238
三、二糖 .....	240
四、多糖 .....	241
本章小结 .....	243
习题 .....	244
<b>*第十四章 合成高分子化合物 .....</b>	<b>245</b>
第一节 高分子化合物的基本概念 .....	245
第二节 高分子化合物的分类和命名 .....	245
一、高分子化合物的分类 .....	245
二、高分子化合物的命名 .....	246
第三节 高分子化合物的结构和特性 .....	247
一、高分子化合物的结构 .....	247
二、高分子化合物的特性 .....	247
第四节 高分子化合物的合成 .....	247
一、加聚反应 .....	248
二、缩聚反应 .....	248
第五节 重要的合成高分子材料 .....	249
一、塑料 .....	249
二、合成纤维 .....	250

三、合成橡胶 .....	251
四、离子交换树脂 .....	253
本章小结 .....	254
习题 .....	255
<b>主要参考书目 .....</b>	<b>256</b>

# 第一章 絮 论

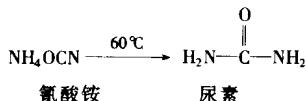
## 第一节 有机化合物和有机化学

有机化学是化学科学的一个分支，是研究有机化合物的化学。

有机化合物简称有机物，它广泛存在于自然界，例如，人们吃的食物、穿的衣服，以及日常生活用品，大多数是有机化合物。可见，有机化合物与人类的生活密切相关。

人类对有机化合物的认识是随着生产实践的发展和科学技术的进步不断清晰和深入的。在19世纪初期，人们把自然界中的所有物质按其来源分为无机物和有机物两大类。无机物是指来源于无生命的矿产物的物质，而有机物则是指从有生命的动、植物中获得的物质，是指“有生机之物”。当时认为有机物只能从有“生命力”的动、植物体中制造出来，而不能人工合成。这种错误观点束缚了人们用人工方法合成有机物的努力，因而也阻碍了有机化学的发展。

随着人们的生产实践和科学的研究的不断发展，1828年，德国化学家魏勒（F.Wöhler）在实验室里蒸发氰酸铵（一种无机物）溶液得到了尿素（一种有机物）。



这是人类在实验室里第一次由无机物制得有机物。自此以后，人们由简单的无机物又合成了醋酸、油脂、糖类等许多有机物。随着科学的发展，人们又成功地合成了许多药物、染料、炸药，以及合成纤维、合成橡胶、合成树脂（塑料）等三大合成材料。今天，人们不但能够合成自然界里已有的有机物，而且能合成自然界里原来没有的、性能优良的有机物，开创了有机合成的新时代。

现在绝大多数的有机物已不是从天然的有机体内取得，但由于历史和习惯的原因，“有机”这个名词却一直沿用至今。既然有机化合物不一定来源于动、植物体，那么有机化合物的现代含义是什么呢？

人们通过有机物的元素分析，发现有机物均含有碳，大多数有机物还含有氢，有的还含有氧、氮、卤素、硫和磷等元素。因此，有人提出“有机化合物就是含碳的化合物，有机化学就是研究碳化合物的化学”。但一氧化碳、二氧化碳及碳酸盐等少数物质，虽然分子中也含有碳元素，但它们的组成和性质跟无机物相似，仍然把它们作为无机物研究。由此也可以看出有机化合物和无机化合物并没有绝对的界限。

从结构上看，也可以把碳氢化合物看做是有机化合物的母体，其他的有机化合物，看做是这个母体中的氢原子被其他原子或基团取代而衍生得到的化合物。因此，可以认为：有机化合物就是含碳化合物（一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐等少数简单的含碳化合物除外）或碳氢化合物及其衍生物的总称。而有机化学就是研究含碳化合物或碳氢化合物及其衍生物的化学，是研究有机化合物的来源、制备、结构、性质、用途和有关理论的一门学科。

## 第二节 有机化合物的特性

如前所述，有机化合物是含碳化合物，而碳元素位于周期表的第二周期、第ⅣA族（电子构型为 $1s^22s^22p^2$ ），这个特殊位置决定了它既不易得到电子、也不易失去电子而成为离子，而是以共价键与其他元素的原子相结合。碳元素的结构特点决定了有机化合物与无机化合物的性质存在着明显的差异。一般说来，有机化合物具有下列特性。

### 1. 容易燃烧

由于有机物大都含有碳、氢两种元素，因此大多数有机物（例如，汽油、酒精、油脂等）都能燃烧，或受热分解炭化变黑。而大多数典型无机物（例如，食盐、碳酸钙等）都不能燃烧。因此，可以通过灼烧试验，初步区别有机物和无机物。

### 2. 熔点、沸点较低

在室温下，有机化合物一般为气体、液体或低熔点的固体，固体有机物的熔点一般低于 $300^{\circ}\text{C}$ ，沸点也较低。例如，醋酸的熔点为 $16.6^{\circ}\text{C}$ ，沸点为 $118^{\circ}\text{C}$ 。许多有机物受热至 $200\sim300^{\circ}\text{C}$ 时即逐渐分解。而无机物大多为固体，其熔点及沸点一般较高。例如，氯化钠的熔点为 $801^{\circ}\text{C}$ ，沸点为 $1413^{\circ}\text{C}$ 。

有机物熔点及沸点较低的原因是由于有机物一般是分子晶体，分子间的晶体排列是靠微弱的范德华力来连结的，晶格容易破坏。而大多数无机化合物是离子晶体，它的晶体排列是靠阴、阳离子间的静电引力来连结的，这种引力较强，要破坏这种引力，需要较多的能量。所以，有机物的熔点比无机物的熔点低。同理，液体有机物分子间也是靠微弱的范德华力连结的，要破坏这种力所需能量较小，所以沸点也较低。

多数纯的有机化合物都有固定的熔点和沸点，这是鉴别有机物及其纯度的重要物理常数。若有杂质，固体有机物的熔点一般会降低。因此，通过测定有机物的熔点及沸点，可鉴别有机物及其纯度。此外，根据液体有机物的沸点，通过蒸馏可分离与提纯液体有机物。

### 3. 难溶于水，易溶于有机溶剂

有机化合物分子中的化学键多数为共价键，一般极性较弱，或者完全没有极性，而水是一种极性较强的溶剂，根据“相似相溶”即结构或极性相似的物质可以相溶的经验规则，多数有机物难溶于水，而易溶于非极性或极性较弱的有机溶剂。例如油脂不溶于水，但易溶于汽油、乙醚等有机溶剂。而无机化合物大多是离子化合物，因而易溶于水这一极性溶剂中。

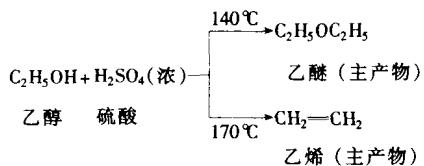
### 4. 反应速率较慢

无机物的反应大多是离子反应。它们是通过离子间的静电引力相互作用而完成的，因此反应极为迅速。例如氯离子（ $\text{Cl}^-$ ）与银离子（ $\text{Ag}^+$ ）反应，在常温下即可瞬时完成。而有机物的反应，一般是分子反应，全靠分子间的有效碰撞才能完成，所以反应速率较慢，往往需要几小时甚至更长的时间才能完成。例如，氯乙烷与硝酸银的乙醇溶液混合，在常温下不发生反应，只有在加热条件下才生成氯化银白色沉淀。

为了加速有机反应，往往采取加热、搅拌以及使用催化剂等措施来加速反应。

### 5. 常伴有副反应

有机分子的结构比较复杂，分子组成的各部分有可能发生不同程度的反应，因而反应产物复杂，产率也较低，很少达到100%的。例如：



实际上，上述反应在140℃时，除生成主产物乙醚外，也有少量乙烯（副产物）生成；同理，在170℃时，除生成主产物乙烯外，也有少量乙醚（副产物）生成。所以有机化学反应式，反应物与主产物之间通常用箭头“→”表示。

为提高主反应的产率，必须严格控制反应温度、压力、催化剂等反应条件。尽管如此，反应产物也往往是混合物，常通过重结晶、升华、蒸馏、离子交换等操作方法进一步分离和提纯产物。

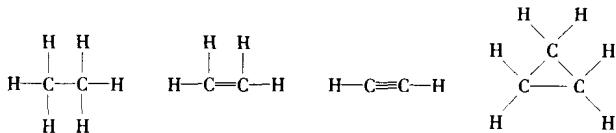
必须指出，上述有机物的特性是相对的。有的有机物（例如四氯化碳等）不但不能燃烧，而且可用作灭火剂；有的有机物（例如酒精、醋酸、糖等）易溶于水；有的有机物在一定条件下反应也很迅速（例如2,4,6-三硝基甲苯，俗称TNT，它是一种炸药）。

### 第三节 有机化合物的结构

如前所述，有机化合物就是碳氢化合物及其衍生物，有机化合物分子中的原子是杂乱无章的堆积，还是按一定的结构相互连结的呢？科学家们进行了长期研究，提出了较完整的、定性的有机结构理论，其要点如下。

#### 1. 碳原子为四价，并可自相结合成链（或成环）

有机化合物分子中，碳原子都是四价的。碳原子可以碳碳单键（C—C）、碳碳双键（C=C）或碳碳叁键（C≡C）相互连结成碳链或碳环。这一结论，是有机化学结构理论的基础。例如：

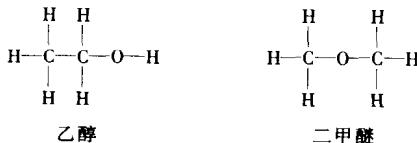


在上述化合物中，碳原子都是四价。

#### 2. 分子的化学结构与性质的关系

结构理论指出，有机物分子中的各原子，是按照一定的排列顺序相互连结的。分子中原子的排列顺序和连结方式，称化学构造<sup>①</sup>。有机物的性质不仅决定于其分子组成，而且决定于其化学构造。表示有机化合物化学构造的式子称为构造式。

例如，分子组成（分子式）为C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O的化合物，分子中的原子可以有两种不同的排列方式，即有两种不同的化学构造，有下列两种不同的构造式：



<sup>①</sup> 化学构造也可笼统地称为化学结构，“构造”和“结构”两词可以并用。但严格地说，化学结构的概念更广，它包括构造、构型和构象。

乙醇和二甲醚的分子组成虽相同，但构造式不同，因而它们是两种性质完全不同的化合物。乙醇在常温下是一种液体（沸点为78.3℃），可溶于水，还可与金属钠反应而放出氢气。而二甲醚在常温下为气体（沸点为-23℃），不溶于水，也不与金属钠反应。

上述乙醇和二甲醚的化学结构不同，因而表现出不同的性质，可见，物质的性质由其分子组成与化学结构决定；反之，根据化合物的性质也可以推断化合物的结构。这就是物质的化学结构与其性质的辩证关系。

在有机化学中，人们把这种分子组成（分子式）相同、化学结构不同的现象称作同分异构现象，这些化合物互称同分异构体。同分异构体中，如果它们结构的不同是由于分子中各原子间相互排列的顺序和连接方式不同，即构造不同而引起的称作构造异构体，也常笼统地称为结构异构体。上述的乙醇和二甲醚互为构造异构体，这种现象称作构造异构现象。

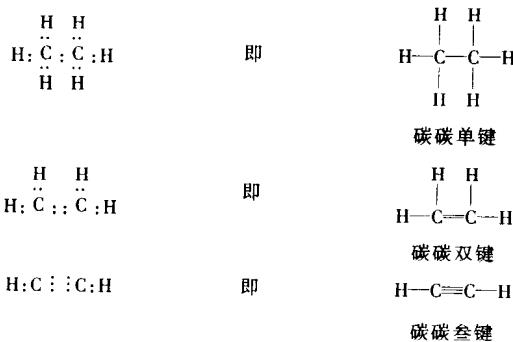
由于有机化合物同分异构现象普遍存在，因此，不能用分子式表示某一种有机物，而必须用构造式或构造简式来表示。每种化合物，都只有一种合理的构造式。例如：

	乙烷	乙醇	二甲醚
分子式	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O
构造式	<pre>       H H           H—C—C—H                 H H     </pre>	<pre>       H H           H—C—C—O—H                 H H     </pre>	<pre>       H H           H—C—O—C—H                 H H     </pre>
构造简式	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>

从上面三个例子可以看出：分子式仅表示了物质的分子组成，即表示了组成分子的原子种类和数目，而不表示原子间如何连结；构造式不仅表示了物质的分子组成，而且表示了各原子间的排列顺序；构造简式既可表示物质的分子组成，也可较好地反映出各原子间的排列顺序。我们在熟练掌握构造式和构造简式的书写方法以后，往往把物质的构造式写成构造简式。

### 3. 共价键的形成

(1) 共价键形成的本质 共价键的形成，可以看做是电子配对或原子轨道重叠的结果。由两个原子各提供一个电子，进行“电子配对”而形成的共价键，叫做单键，用一条短直线“—”表示。如果两个原子各有两个或三个未成键的电子相互配对，形成的共价键，分别称为双键或叁键。例如：



上述电子配对法能较好地阐述共价键与离子键的区别，但没有揭示共价键的真正本质，无法解释有机物结构中的许多问题，如有机物中碳碳单键、碳碳双键和碳碳叁键的差别以及分子的立体形象等。应当用近代的原子轨道（实际就是电子轨道）理论揭示共价键形成的本质。

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

旋相反的未成对电子能够配对成键。当这两个原子相互接近时，其原子轨道相互重叠，使这两个原子间电子云密度增加，增大了对成键两原子核的吸引力，减少了排斥力，降低了体系的能量，则形成了稳定的共价键，这就是共价键形成的本质。

(2) 共价键的属性 键长、键角、键能以及键的极性，都是由共价键表现出来的性质。这些表征化学键性质的物理量，统统称作共价键的属性，或称作共价键的键参数。它们对讨论有机物的性质有着重要意义。

① 键长 形成共价键的两原子间存在着一定的吸引力和排斥力，当两力平衡时，两原子核之间的距离称为键长。但应注意，即使是同一类型的共价键，在不同的化合物中，其键长也可能稍有不同，因为构成共价键的两原子在分子中不是孤立的，而是受整个分子结构影响的。

一般地说，共价键的键长越短，就表示键越强，结合越牢固。一些常见共价键的键长和键能参看表 1-1。

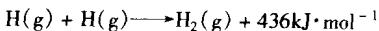
表 1-1 一些常见共价键的键长和键能

键	键长/nm <sup>①</sup>	键能/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	键	键长/nm <sup>①</sup>	键能/(kJ·mol <sup>-1</sup> )
C—H	0.109	415.3	C—N	0.147	304.6
C—C	0.154	345.6	C—Cl	0.176	338.9
C=C	0.134	610	C—Br	0.194	284.5
C≡C	0.120	835.1	C—I	0.214	217.6
C—O	0.143	357.7	N—H	0.103	390.8
C=O(酮)	0.122	748.9	O—H	0.097	462.8

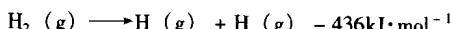
① 1nm(纳米)=10<sup>-9</sup>m，即十亿分之一米。

② 键角 一个两价或两价以上的原子在与其他原子形成共价键时，两个共价键间的夹角称键角。例如，甲烷分子中四个 C—H 共价键间的夹角均为 109°28'。

③ 键能 双原子分子中，当两个 1mol 气态原子结合成 1mol 气态分子时所放出的能量，称为键能。例如：



1mol 气态的双原子分子离解为气态原子时所吸收的能量，称为离解能。例如：



对于双原子分子来说，其键能等于其离解能。但对于多原子分子来说，其键能是指同一类型共价键的平均离解能，因此，其键能与键的离解能是不同的。例如甲烷 (CH<sub>4</sub>) 分子中 4 个 C—H 键的离解能并不完全相同，而其离解能的总和为 1661.2 kJ·mol<sup>-1</sup>，其平均离解能即 C—H 键的键能为  $1661.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 4 = 415.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

一般地说，键能愈大，表示键的强度愈大，该键断裂时所需能量也愈多，因此键也愈牢固。一些共价键的键能参看表 1-1。

④ 键的极性 键的极性是共价键的一个很重要的性质。当成键的两原子相同时，其电子云对称分布在这两原子间，正、负电荷中心重合在一起，这种键没有极性，称非极性共价键。例如氢分子中的 H—H 键，氯分子中的 Cl—Cl 键等。当成键的原子不同时，电子云则靠近其中电负性较强的原子，使它带微量负电荷，用符号  $\delta^-$  表示。而电负性较弱的原子则带微量正电荷，用  $\delta^+$  表示。由于正、负电荷中心不重合，这种键有极性，叫做极性共价键。例如：