

物质结构与性质-有机篇

有机化学

Organic Chemistry

刘　乐
le.liu@xjtu.edu.cn

Outline:

一、课程使用教材与参考书;

二、课程内容安排;

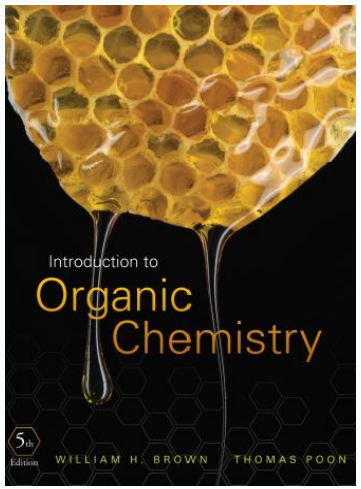
三、课程要求;

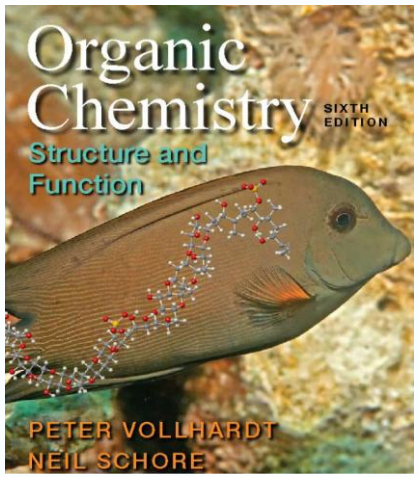
四、成绩评定方法;

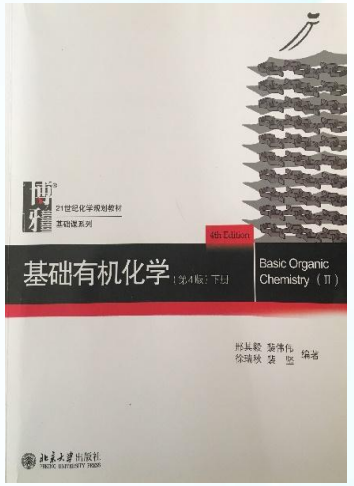
五、为什么学习 《物质结构与性质—有机篇》?

一、教材与参考书目（思源学堂课程资源）

- Principles of General Chemistry；
- Introduction to Organic Chemistry；
- 基础有机化学.邢其毅主编，北京: 高等教育出版社；
- 有机化学.胡宏纹主编，北京: 高等教育出版社。









二、课程内容安排

总学时: 40（理论）+48（实验）

（登录思源学堂查询细节安排）

三、课程要求

英文教材 + 英中文PPT + 中文讲授

要求必须预习！（思源学堂）

认真听课！禁止玩手机！（雨课堂直播+教室）

认真完成作业，按时上交！（思源学堂）

欢迎答疑，欢迎讨论，欢迎提出积极建议！（QQ群）

课程基本情况



考核方式及成绩构成：

平时成绩：10~20%（包括考勤、作业、随堂小测试、课堂互动等）

期末成绩：60~70%，实验成绩占20%

备注：常态化考勤打卡，请同学们准时上课

作业须独立完成、按时提交、缺一次扣一分

不定期点名4次，缺一次2.5分



QQ面对面建群

办公室地址：创新港19号楼4128

联系电话：15091897415（微信同号）

学什么

- ◆ 有机化学中的基本概念
- ◆ 基本理论
- ◆ 各类有机化合物的基本性质
- ◆ 相关应用与研究拓展

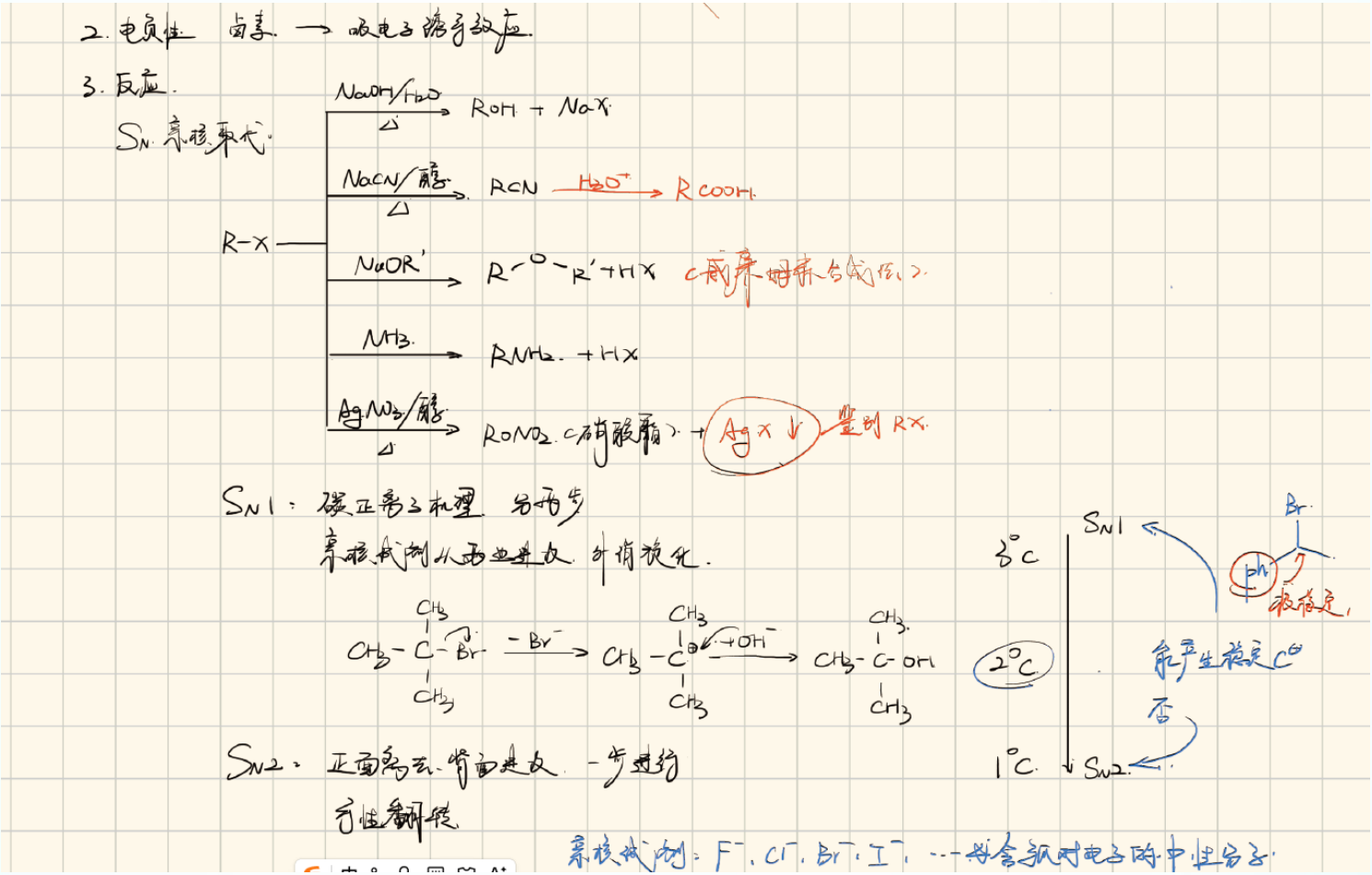
怎么学

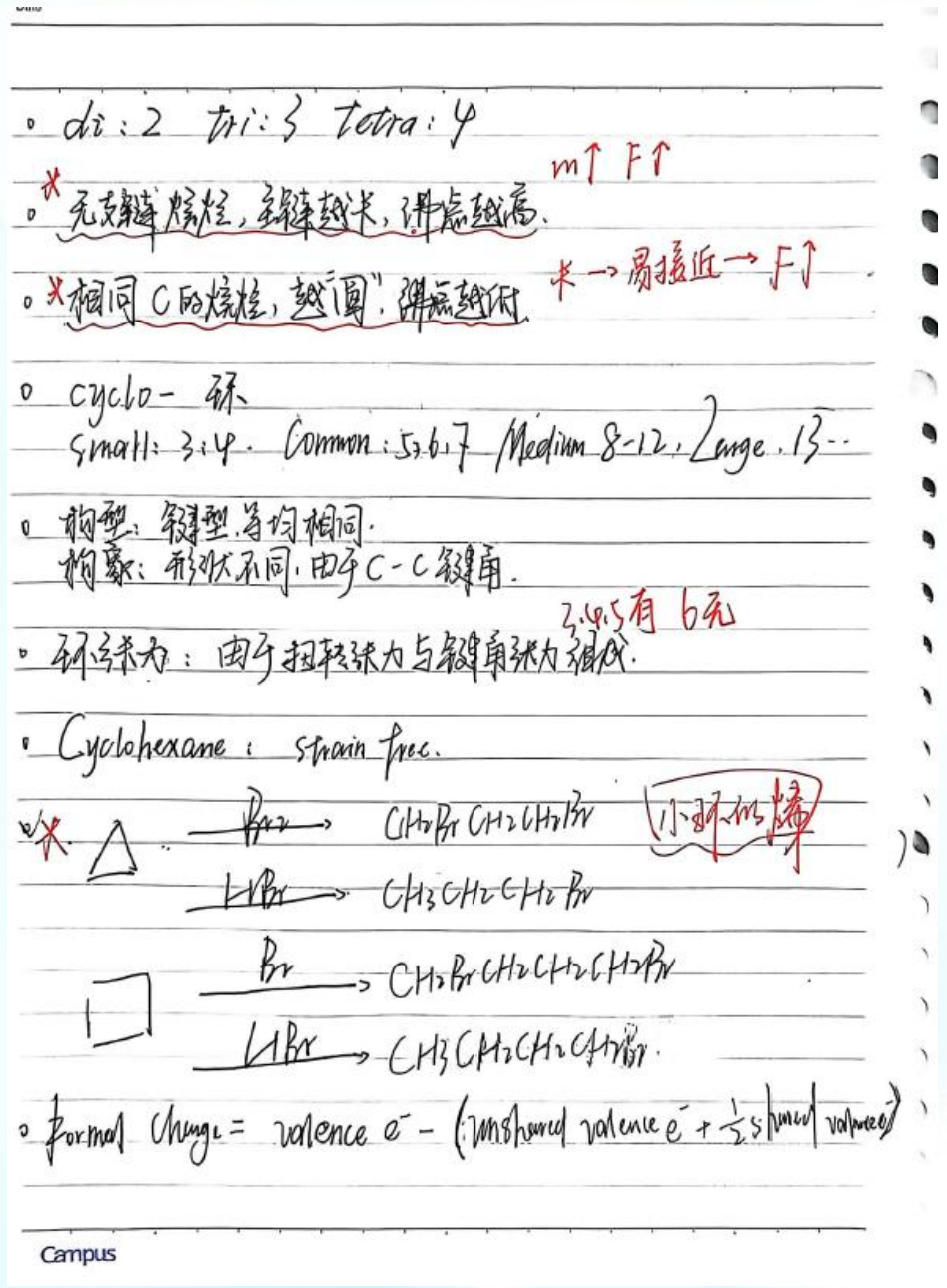
课上认真听、做好笔记（每人准备一个专属课堂笔记本！）；

课下认真复习预习，总结每章知识点、自己做习题。

及时解决不懂问题，不要留知识盲点

往届学生笔记案例


2. 电负性 卤素 → 吸电子诱导效应
3. 反应
SN 亲核取代
R-X
NaOH/H2O △ ROH + NaX
NaCN/醇 △ RCN H3O+ RCOOH
NaOR' R-O-R'+HX
NH3 RNH2 + HX
AgNO3/醇 △ RONO2 硝酸酯 + AgX↓ 鉴别 RX
SN1：碳正离子机理 分两步
亲核试剂从两边进攻 外消旋化
SN2：正面亲电 背面进攻 一步到位
手性翻转
3°C SN1
2°C
1°C SN2
能产生稳定C+
否
亲核试剂：F-、Cl-、Br-、I-、…… 带负电荷的中性分子


di：2 tri：3 Tetra：4
m↑ F↑
无支链烷烃，支链越长，沸点越高
相同C的烷烃，越圆，沸点越低
长→易接近→F↑
cyclo- 环
Small：3；4 Common：5；6；7 Medium 8-12 Large 13…
构型：键型，键长均相同
构象：形状不同，由于C-C键旋转
环张力：由于扭转张力与键角张力组成
3、4、5有 6无
Cyclohexane：strain free
小环烃
Campus

往届学生笔记案例

Resonance Theory 共振论 是由美国化学家鲍林(L. Pauling)在1928年提出的.

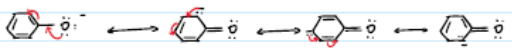
共振式中只有电子排列的不同，没有原子位置和未成对电子数的改变.

1) 共振式中只有电子排布不同，原子排列顺序及空间不同.

$CH_2=CH-OH \longleftrightarrow CH_3-CH=O$ ✗ 是互变异构!

2) 共振式中成对的电子数和未成对电子数都相等.

$CH_2=CH-CH_2 \longleftrightarrow CH_2-CH=CH_2$



共振杂化体比共振式中任一个经典结构式都稳定，其稳定性大小与共振式的结构有关!

共振杂化体稳定性规则:

① 若经典结构式稳定性相同，则共振杂化体很稳定:

$[CH_2=CH-CH_2 \longleftrightarrow CH_2-CH=CH_2]$

② 经典结构越稳定，贡献越大；二者结构越接近，共振杂化体越稳定.

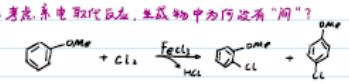
$[CH_2=CH-CH=CH_2 \longleftrightarrow {}^{\oplus}CH_2-CH=CH-{}^{\ominus}CH_2]$

单经典结构稳定性:

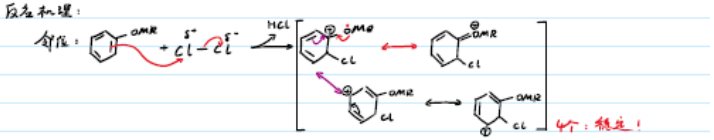
1. 满足 Octet Rule 稳定.
2. 没有正负电荷分离的稳定.

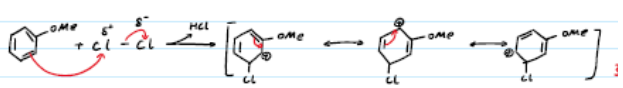
③ 共振式中经典结构式越多越稳定.

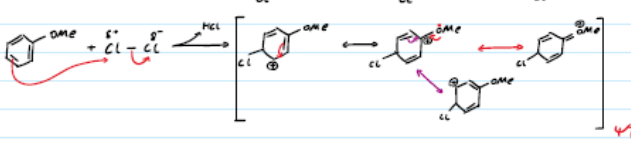
Q: 考虑亲电取代反应，生成物中为何没有"间"?



反应机理:







④ 在满足 Octet Rule 但电荷分离的共振式中，电负性大的原子带负电荷稳定.

eg. $CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-O^-$ 比 $CH_3-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-O^+$ 稳定

* NCO^-: 一个22系离子

Resonance structures:

$[:\overset{(-1)}{\underset{(+1)}{N}}=\overset{(0)}{C}=\overset{(0)}{O}:]^- \longleftrightarrow [:\overset{(0)}{N}\equiv\overset{(-1)}{C}-\overset{(+1)}{O}:]^-$

I II III

Memo No.

Date /

9. 质子性溶剂，如: H_2O, CH_3OH, 等;

非质子性溶剂，如: CH_2Cl_2, (DMF), (DMSO), , , , CH_3CN 等。

10. 键的断裂，异裂，均裂(自由基反应)

11. 软硬酸碱理论.

12. IUPAC. "三最一序". (多→排序的. Iso, neo).

Meth-, Eth-, Prop-, But-, Pent-, Hex-, Hept-, Oct-, Non-, D

cyclo-环, Iso-异, neo-新, sec-仲, tert-叔.

fluoro- F-, Chloro- Cl-, Bromo- Br-, Iodo- I-,

amino H_2N-, allyl , vinyl , tert-butyl ,

methoxy MeO-, ethoxy EtO-, phenyl, benz

furan-2-yl ,  naphthalen-1-yl. etc.

13. 烷烃. Alkane. C_nH_{2n+2}.

14. Newman 投影式. (构象异构)

15. 烯烃. Alkene C_nH_{2n} * 不饱和可被转.

16. 顺/反, Z/E. (构型异构)

17. 烯烃的加成. $>C=C< + A-B \rightarrow -\overset{|}{\underset{A}{C}}-\overset{|}{\underset{B}{C}}-$

① 亲电加成 ② 自由基加成. ③ 催化加氢(当A-B为H_2

(邻基参与) Tips: 不饱和度:

18. 马氏规则. (H加在含氢多的C上) $\Omega = 1 + C + \frac{N-X}{2}$

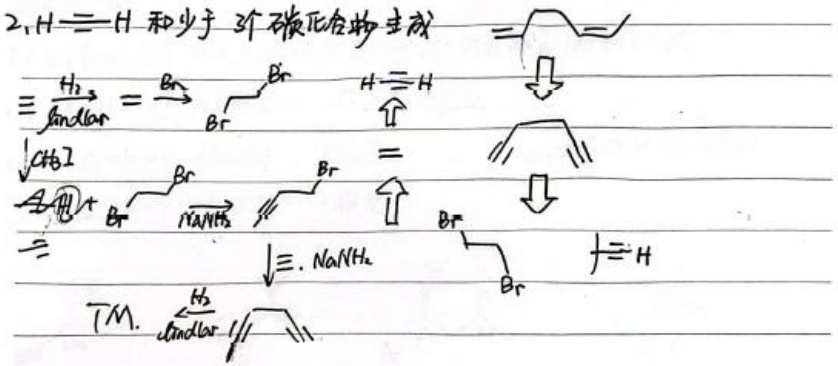
反马氏 (HBr, ROOR' 过氧化物)

Memo No.

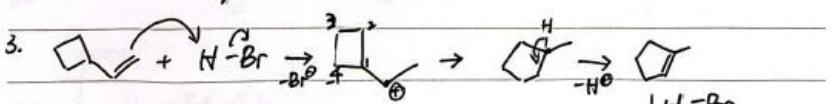
Date 2025 / 3 / 20

1.

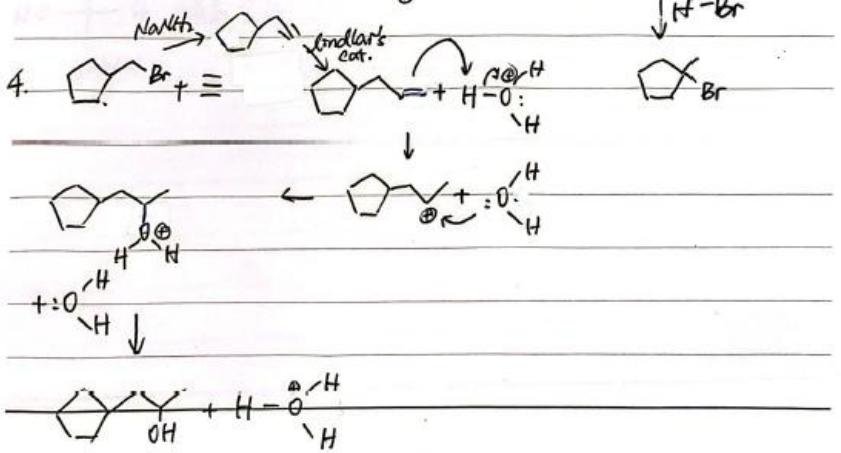
2. H—H 和少于3个碳化合物生成



3.



4.



Chapter 1

Introduction

1.1 Organic Compound and Organic

➢**Organic Chemistry:** The science that studies the composition, structure, properties, and laws of organic transformations(研究有机化合物的组成、结构、性质及其变化规律的科学)。

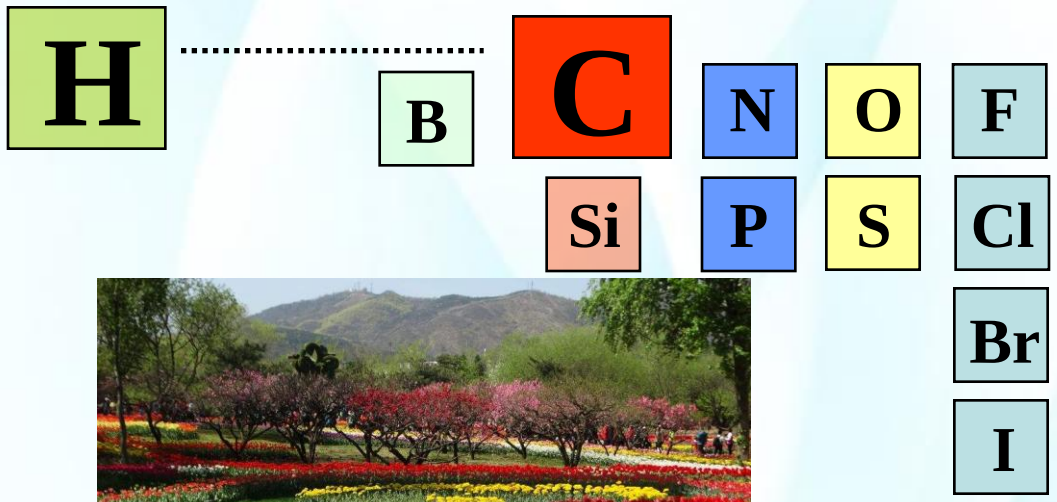
➢**有机化合物: 碳氢化合物及其衍生物。**

有机化合物中常见的元素



目前人类已知的有机物达5000多万种

数量远远超过无机物。





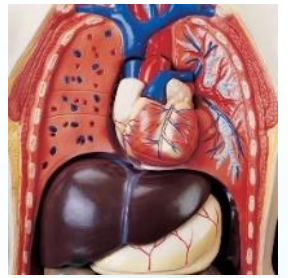
有机化学名称的来源

✓ 1808年瑞典化学家贝采利乌斯(Berzelius)首次使用organic chemistry,以区别于无机化学。“有机化学”这个名词就是来源于当时盛行的“生命力论”。



有机化学 organic chemistry

Organ （n） 机构；器官；元件； Organic = Organ + 形容词后缀 ic



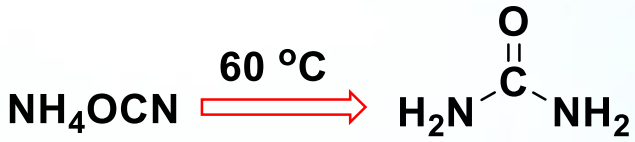
有机化学 中文名称的来源

“有机化学” originates from Japanese “有機化学” （ゆうきかがく，yuki kagaku ）

跨越 “生命力论”



1828年，德国化学家维勒（F. Wöhler）由氰酸铵（无机物）制成尿素（有机物）。





尿素的人工合成，在有机化学发展过程中具有里程碑意义，它突破了无机物和有机物的界限，动摇了生命力论（Vitalism）的基础，解放了人们的思想。



1845年，德国有机化学家科尔伯（H. Kolbe）从无可争辩的无机物(木炭、硫磺、氯气及水作原料)制成了公认为有机物的醋酸。

$$C + Cl_2 \xrightarrow{S} CCl_4 \xrightarrow{水，阳光} Cl_3CCOOH \xrightarrow{Na\text{-}Hg} CH_3COOH$$

这是第一个从单质出发实现的完全的有机合成。至此“生命力”学说才彻底宣告破产。

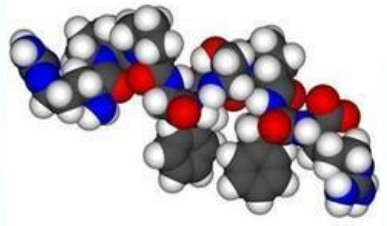
1.1 The Importance of Organic Chemistry

❖Organic chemistry is closely related to people's lives (our world is an organic world).

■Clothing, food, shelter, transportation, pharmaceuticals, pesticides, fragrances, materials, biological processes...







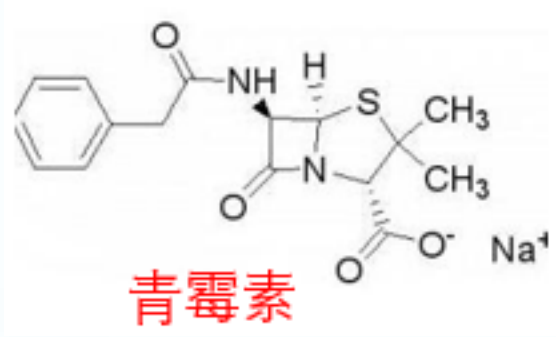
❖Roles of Organic Chemistry in National Economy and Disciplinary Development

■***药物化学***、香料化学、农药化学等学科以及生命科学、材料科学、环境科学和能源、工业、农业等方面，都与有机化学有着密切的关系。



1.1 The Importance of Organic Chemistry 解决健康问题

- The vast majority of drug molecules are organic compounds.



青霉素





一种历史悠久的解热镇痛药，具有良好的解热镇痛作用。用于治感冒、发热、头痛、牙痛、关节痛、风湿病。

1.1 The Importance of Organic Chemistry

天才弗里茨·哈伯的悲剧(毁誉参半的一生)



弗里茨·哈伯
1868-1934
德国化学家
合成氨的发明者

1908年发展了“哈伯循环法”，实现了氨的直接合成。

$$N_2 + 3H_2 \underset{\text{催化剂}}{\overset{\text{高温高压}}{\rightleftharpoons}} 2NH_3$$

氨是重要的无机化工产品，在国民经济中占有重要地位。农业上使用的氮肥，例如尿素、硝酸铵、磷酸铵以各种含氮复合肥，都以氨为原料，世界每年合成氨产量已达到1亿吨以上。



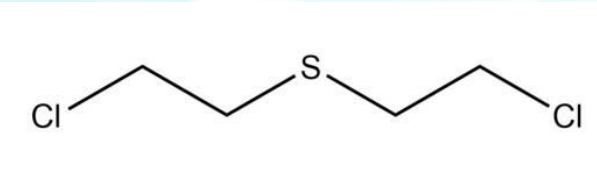




氮肥的使用提高了粮食产量，极大地解决了人类的粮食危机，因此哈伯获得了*1918年诺贝尔化学奖*。



从空气中获取面包

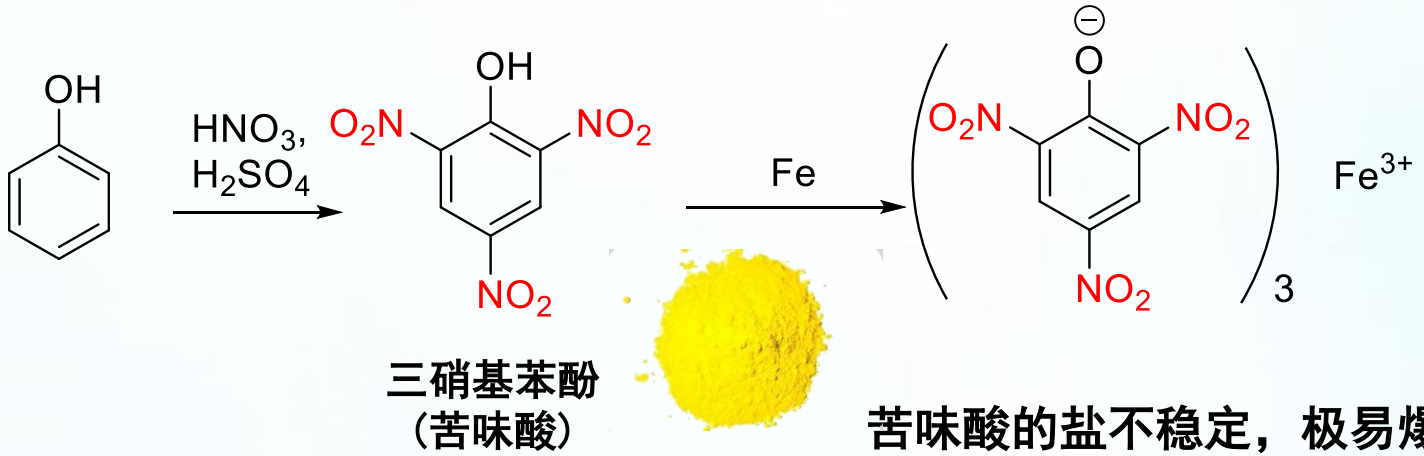


芥子气

1.1 The Importance of Organic Chemistry

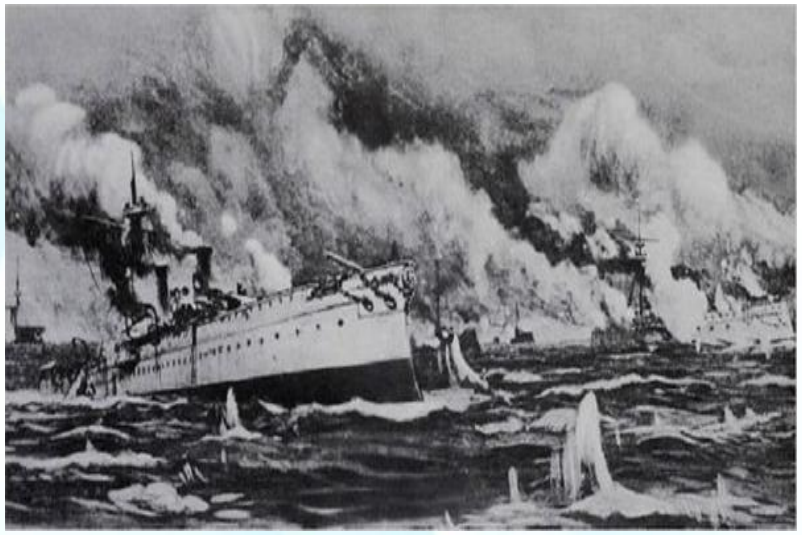
苦味酸”炸药传奇

–日本打败北洋水师的秘密



三硝基苯酚
（苦味酸）

苦味酸的盐不稳定，极易爆炸



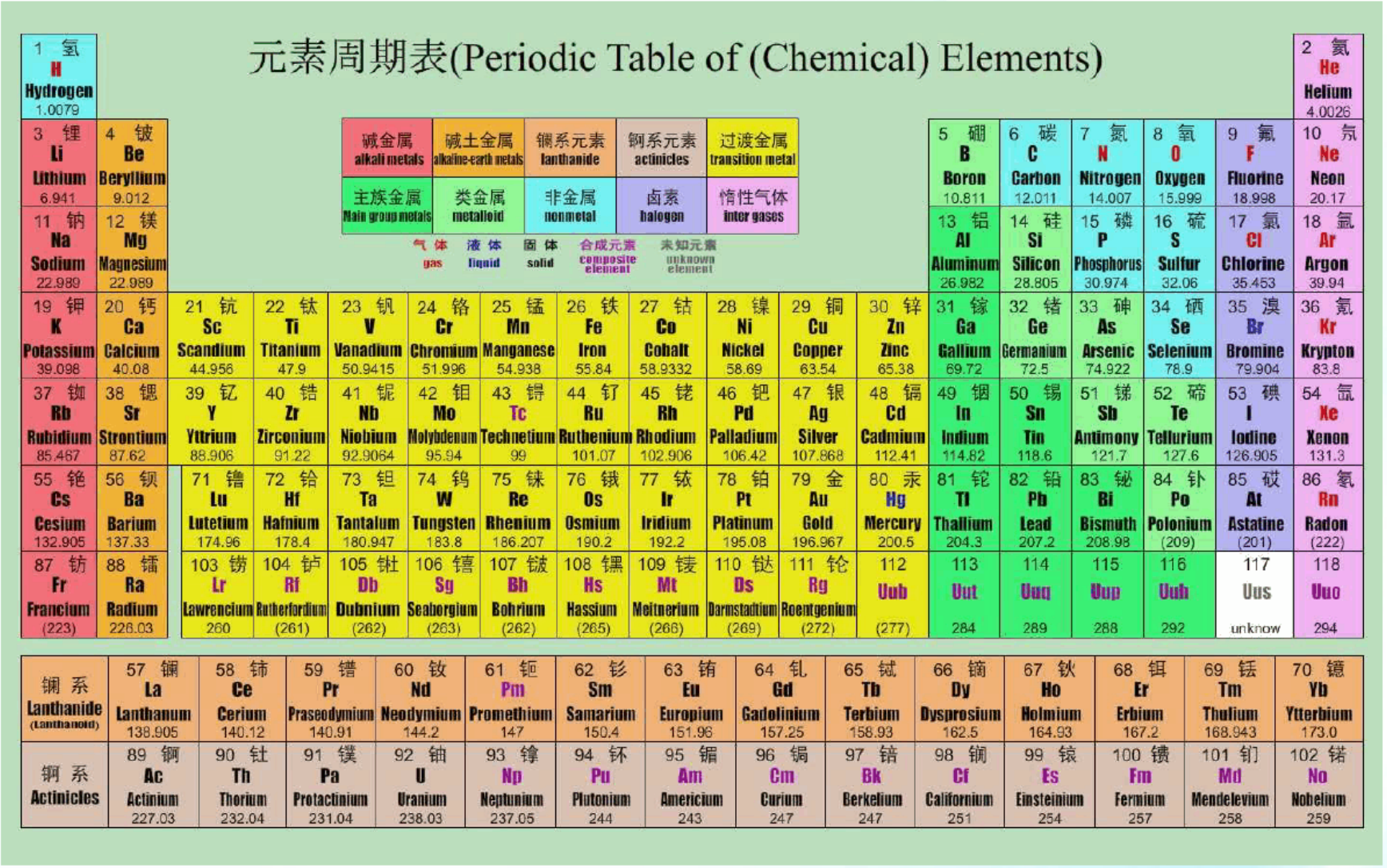
1）日本在1891年配制成功了以苦味酸为主要成分的烈性炸药，定名为下濑火药，并于1893年1月28日正式开始在日本海军中换装填充下濑火药的炮弹。

2）1894年9月17日 甲午海战，北洋水师使用黑火药作为炮弹用药

1.2 structural characteristics of organic compounds

元素组成：C(全部)、H（绝大多数）、O、N、P、S（多数）

有机化合物是碳氢化合物及其衍生物（但关键不是组成，而是性质）。

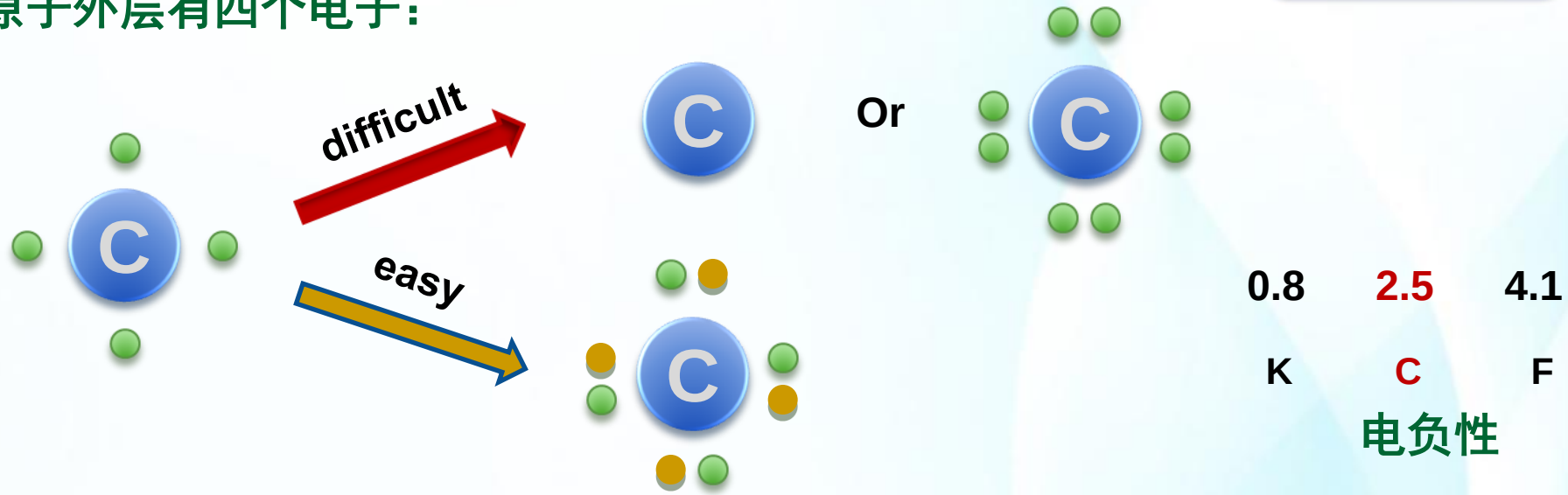


1.2 structural characteristics of organic compounds

有机化合物中的核心元素“碳元素”

C
$1s^2 2s^2 2p^2$
12.01

碳原子外层有四个电子：



0.8 2.5 4.1

K C F

电负性

1. 碳原子既不易得电子，又不易失电子以共价键结合

2. 外层有四个电子，可形成四根共价键

1.2 structural characteristics of organic compounds

1、 Carbon typically forms covalent bonds with other atoms

碳通常以共价键与其它原子相连

C–N　　C–O　　C–Cl　　C–I

C–S　　C–F　　C–Br　　C–P

2、 Carbon has a strong ability to form bonds with itself

自身成键能力强（单键, 双键, 三键, 成键类型丰富）

C–C　　C=C　　C≡C

3、Isomers 同分异构现象（（具有相同的分子式，结构和化学性质不同）普遍存在。



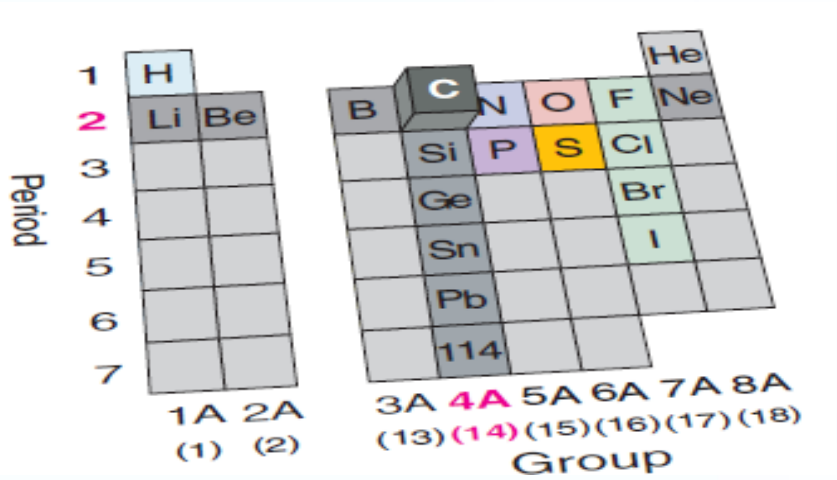
这是有机物种类繁多、数目庞大的主要原因

Catenation-共价键链接

The bonding capabilities of carbon atom leads to the two obvious characteristics of organic molecules-structural complexity and chemical diversity.

1. The Structural Complexity of Organic Molecules

A. Electronegativity and covalent bonding



Li EN=1.0

C EN=2.5

F EN=4.0

Therefore, carbon shares electrons to attain a filled outer (valence) level, bonding covalently in all its elemental forms and compounds.

Catenation-共价键链接

B. Bond properties, catenation, and molecular shape

The number and strength of carbon's bonds lead to the property of catenation, the ability to bond to itself, which allows it to form a multitude of compounds.

- Through the process of orbital hybridization, carbon forms four bonds in virtually all its compounds.
- The small size of carbon allows close approach to another atom and thus greater orbital overlap, so carbon forms relatively short, strong bonds.
- The C-C bond is short enough to allow side-to-side overlap of half-filled, unhybridized *p* orbitals and the formation of multiple bonds.

C. Molecular stability

Although silicon and several other elements also catenate, none can form chains as stable as those of carbon.

Why are the silanes and other analogous compounds less stable than the corresponding hydrocarbons?

1) The Si-Si bond is slightly weaker than the C-C bond, and Si-H bonds are weaker than C-H bonds.

Si-Si bond (340kJ/mol)	C-C bond (368kJ/mol)
Si-H bond (393kJ/mol)	C-H bond (435kJ/mol)

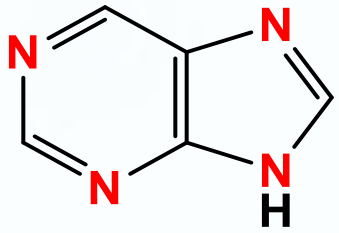
Ethane (CH_3-CH_3) is stable in water. Disilane (SiH_3SiH_3) breaks down in water and ignites spontaneously in air.

2.The Chemical Diversity of Organic Molecules

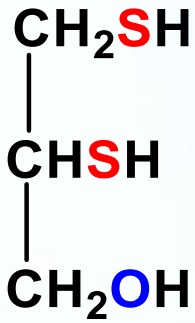
This incredible diversity is also founded on atomic and bonding behavior and is due to three interrelated factors.

1) Bonding to heteroatoms

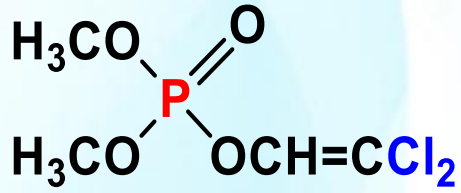
Many organic compounds contain heteroatoms, atoms other than C or H. The common heteroatoms are N, O, S, P, and the halogens.



嘌呤



1,2-二巯基丙醇



敌敌畏

2.The Chemical Diversity of Organic Molecules

2) Electron density and reactivity

Most reactions start- that is, a new bond begins to form- when a region of high electron density on one molecule meets a region of low electron density on another.

- **The C-C bond**

  The EN values are equal

  The bond is nonpolar. C-C bonds are unreactive.

- **The C-H bond**

  The EN values of H (2.1) and C (2.5), ΔEN =0.4

  The bond is short (109pm) and very nearly nonpolar.

  C-H bonds are largely unreactive.

2.The Chemical Diversity of Organic Molecules

- The C-O bond

$$\Delta EN = 1.0$$

The bond is highly polar, with the O end electron rich and the C end electron poor.

The C-O bond is reactive.

- Bonds to other heteroatoms

Even when a carbon-heteroatom bond has a small ΔEN, such as that for C-Br (ΔEN =0.3), or none at all, as for C-S (ΔEN =0), the heteroatoms are generally large.

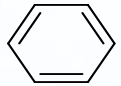
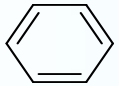
So their bonds to carbon are long, weak, and thus reactive.

2.The Chemical Diversity of Organic Molecules

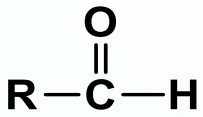
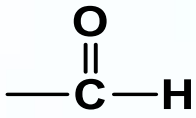
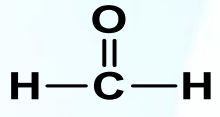
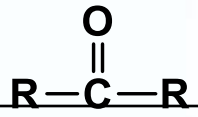
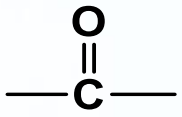
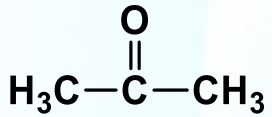
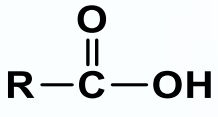
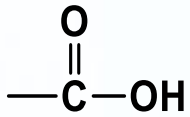
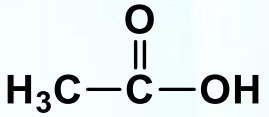
3) Importance of functional groups

The structural features that place compounds into their particular classifications are called functional groups.

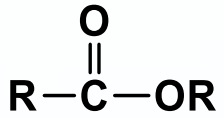
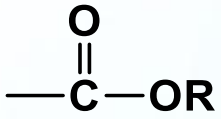
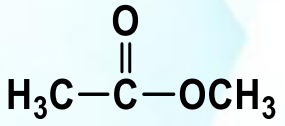
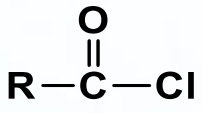
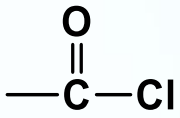
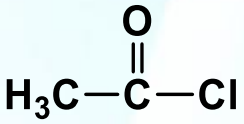
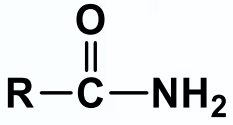
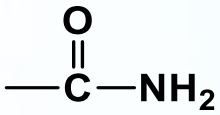
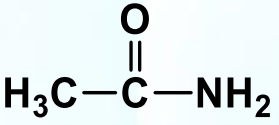
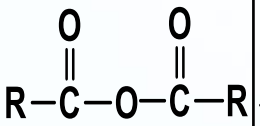
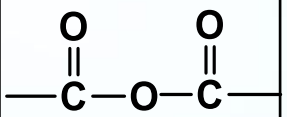
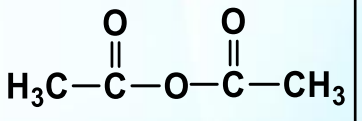
Each has its own pattern of reactivity.

Family	General formula	Functional group	Specific example	
			Formula	IUPAC name
Alkene	$R_2C = CR_2$	-C = C-	$CH_2 = CH_2$	Ethene
Alkyne	RC ≡ CR	– C ≡ C –	HC ≡ CH	Ethyne
Aromatic hydrocarbon	ArH			Benzene
Haloalkane	RX	-X	CH_3Cl	Chloromethane

2.The Chemical Diversity of Organic Molecules

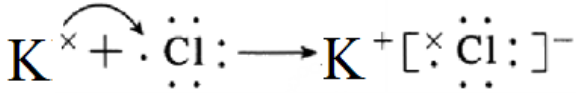
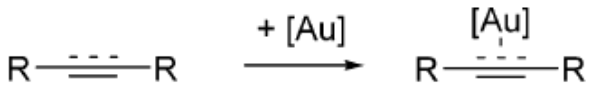
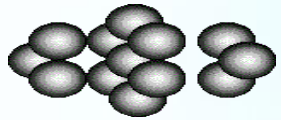
Family	General formula	Functional group	Specific example	
			Formula	IUPAC name
Alcohol	ROH	-OH	CH_3OH	Methanol
Ether	R – O – R	-O-	H_3C– O – CH_3	Methoxymethane
Aldehyde				Methanal
Ketone				Propanone
Carboxylic acid				Ethanoic acid
Amine	RNH_2	$-NH_2$	CH_3NH_2	Methylamine

2.The Chemical Diversity of Organic Molecules

Family	General formula	Functional group	Specific example	
			Formula	IUPAC name
Nitrile	$RC \equiv N$	$-C \equiv N$	CH_3CN	Ethanenitrile
Ester				Methyl ethanoate
Acyl halide				Ethanoyl chloride
Amide				Ethanamide
Acid anhydride				Ethanoic anhydride

1.3 Covalent bond 共价键

化学键

- 离子键 
- 共价键 乙烯 $CH_2=CH_2$
- 配位键 
- 金属键 

金属晶体

1.3.1 共价键的形成及相关理论(八隅体规则）

有两种理论来描述共价键

- ■ 路易斯价键理论
- ■分子轨道理论

共价键的形成

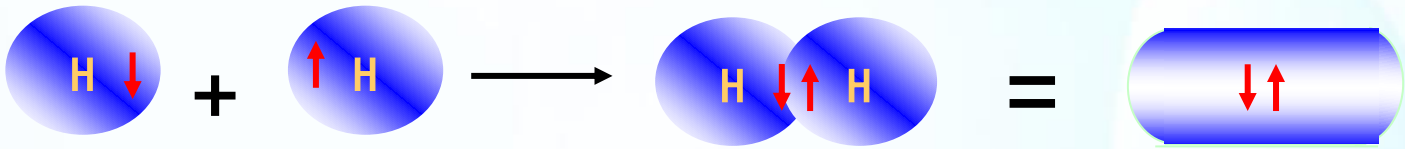
(1) 路易斯价键理论(Lewis valence bond theory)



共价键的形成：是成键原子的原子轨道(电子云)相互交盖的结果

自旋方向相反的电子配对形成共价键

共价键通过共用电子对实现两电子或八电子的稳定结构，即八隅规则(octet rule)。



氢原子(自旋方向相反)　　轨道交盖　　氢分子

氢原子的 s 轨道交盖形成氢分子

价键理论：直观、形象，常用于描述非共轭体系

成键电子处于成键原子间，定域

共价键的键型

电子云重叠程度越大，形成的键越强。

所以在电子云密度越大的地方越容易发生原子轨道的重叠，形成键能更强的共价键。

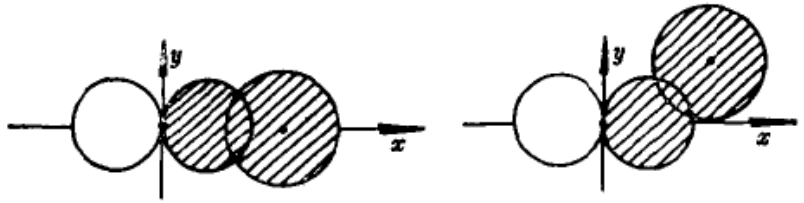
两种较稳定的重叠成键方式

- 原子轨道沿轨道的对称轴方向重叠 → σ 键
- 两个平行的p轨道侧面交叠 → π 键

共价键的两个重要特点

①方向性：电子云必须按照轨道对称轴的方向进行交盖。 成键时，两个电子的原子轨道进行最大程度的重叠，重叠部分的大小决定共价键的牢固程度

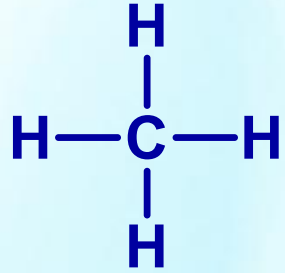
以σ键相连的二个原子可以σ键为轴做相对旋转（而不用担心键断裂）。



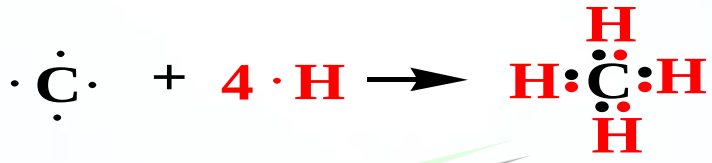
1s 轨道与 2 p_x 轨道最大重叠　　不是最大重叠

②饱和性：所能形成的共价键数量是一定的。当原子的一个未成键电子与其他原子的一个电子配对之后，就不能再与第三个电子配对。

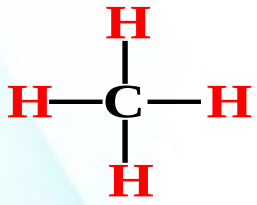
一个碳原子最多只能形成四个 σ 键。



共价键的表示方法：



电子式



凯库勒 价键式

惰性气体构型

八隅体规则(octet rule)

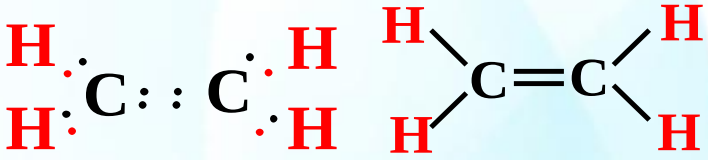
最外层电子：

H: 2 电子

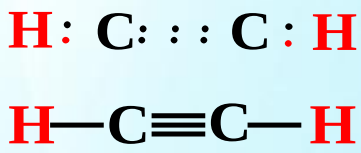
其它原子: 8 电子

类似于氖的稳定结构

乙烯：



乙炔：



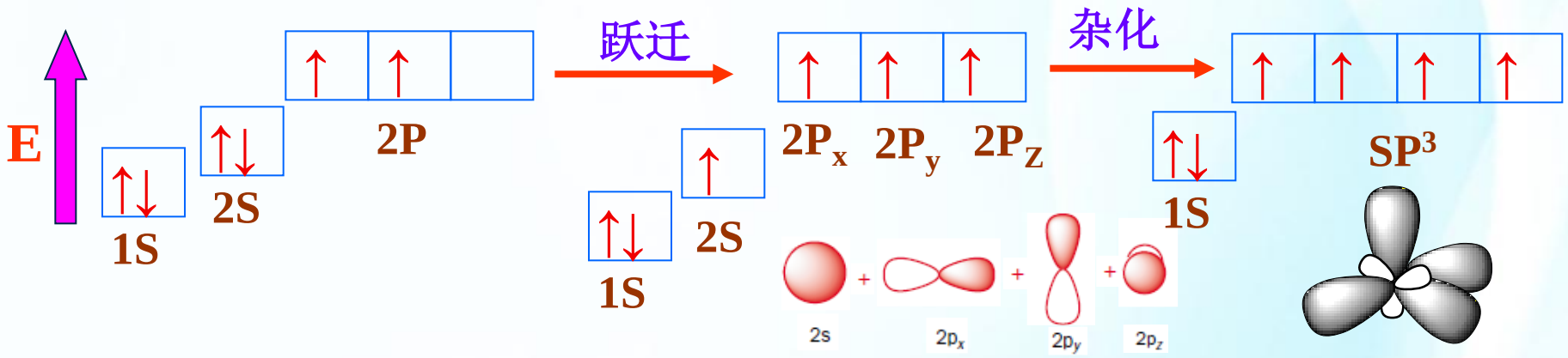
原子轨道的杂化(hybridization)

1. 碳原子的sp^3杂化轨道

碳原子在基态时电子构型：$1S^2$、$2S^2$、$2p^2$

轨道杂化的原理是：原子在化合过程中为了形成的化学键强度更大，更有利于体系能量的降低，将原有的能量不同的原子轨道线性组合成新的原子轨道，这种线性组合称为杂化(*混合*)，

杂化后的原子轨道称为杂化轨道。





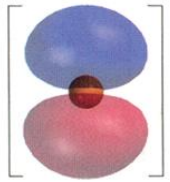
s轨道



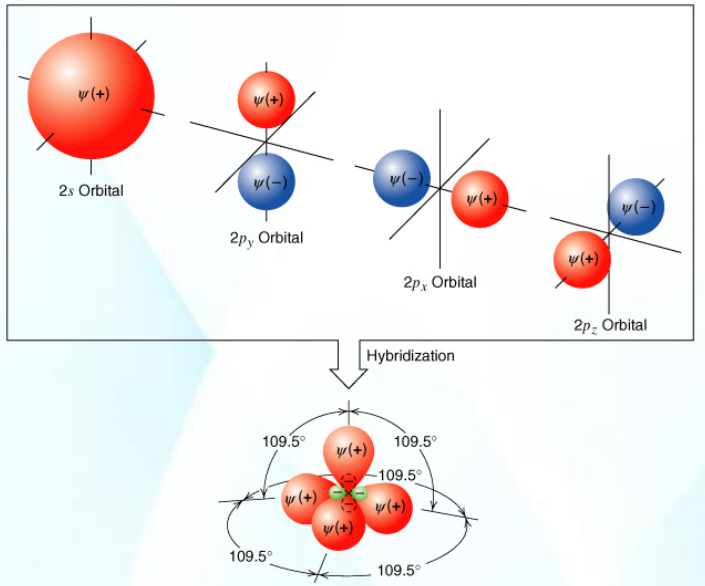
2*p*轨道

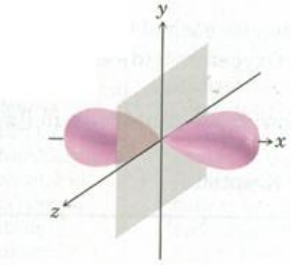


*d*轨道

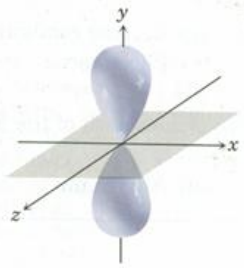


3*p*轨道

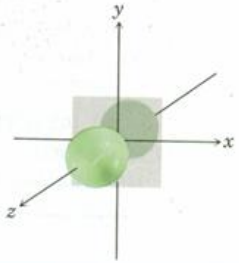




$2p_x$轨道



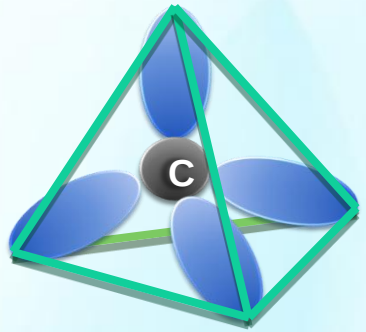
$2p_y$轨道



$2p_z$轨道

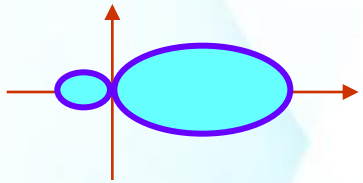


三个2*p*轨道

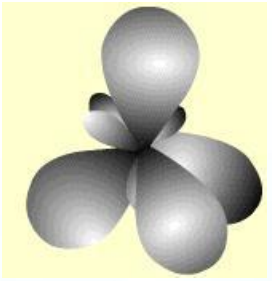


SP^3杂化轨道特点： 含有1/4的S轨道成分，3/4的P轨道成分。轨道形状一头大一头小，大头指向四面体的顶点，对称轴的夹角是$109^0 28'$。

SP^3 杂化轨道含 { 1/4 S 轨道；3/4 P 轨道

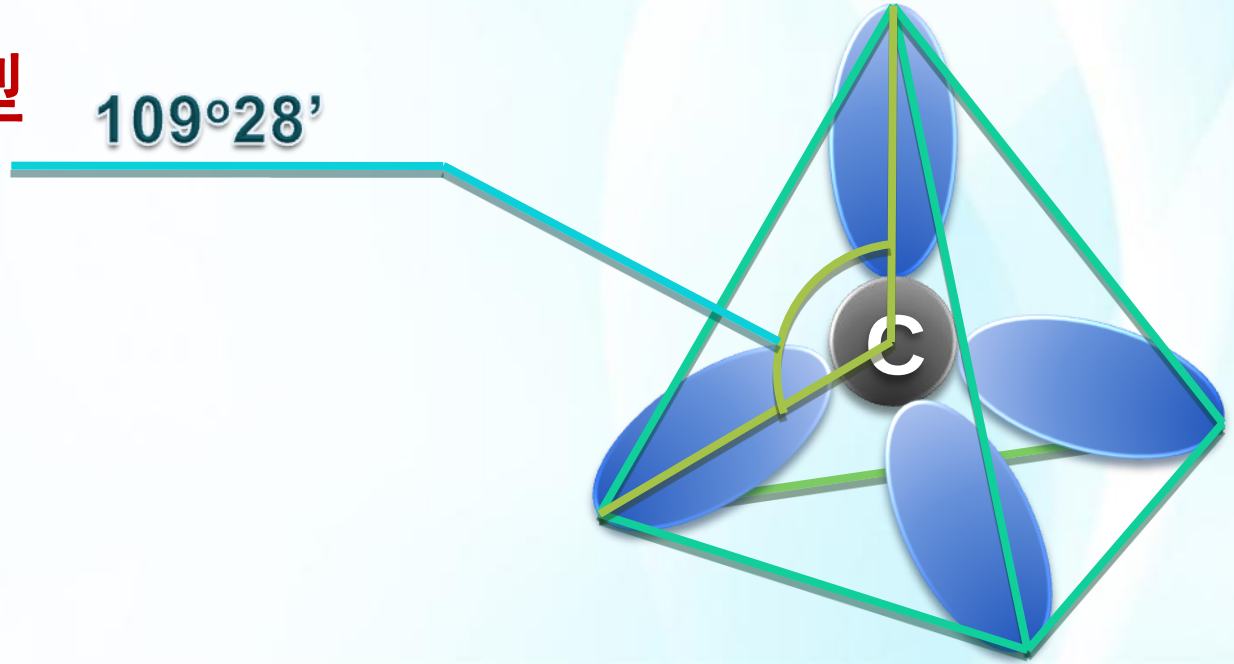


1个SP^3杂化轨道状



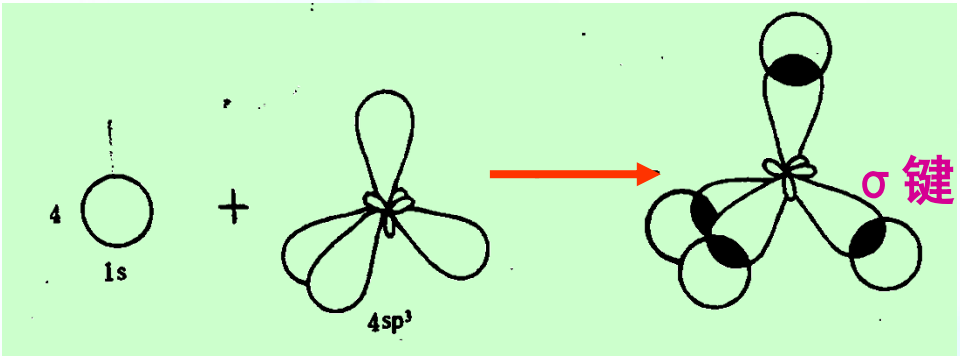
4个SP^3杂化轨道状

sp^3 杂化：四面体型



甲烷分子的形成：4个H的1S轨道与C的4个SP^3轨道沿对称轴的方向实现最大程度的重叠，形成四个C-H σ 键。

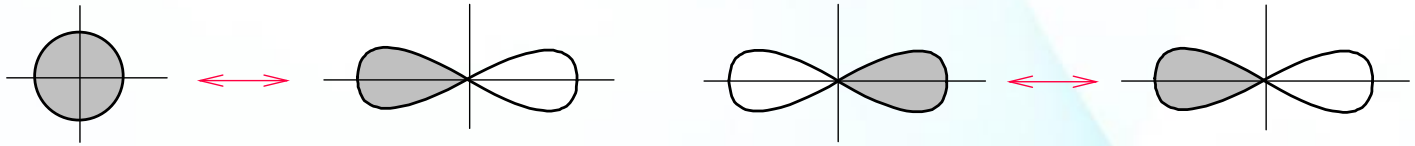
处于 σ 键的电子叫 σ 电子。



甲烷的形成示意图

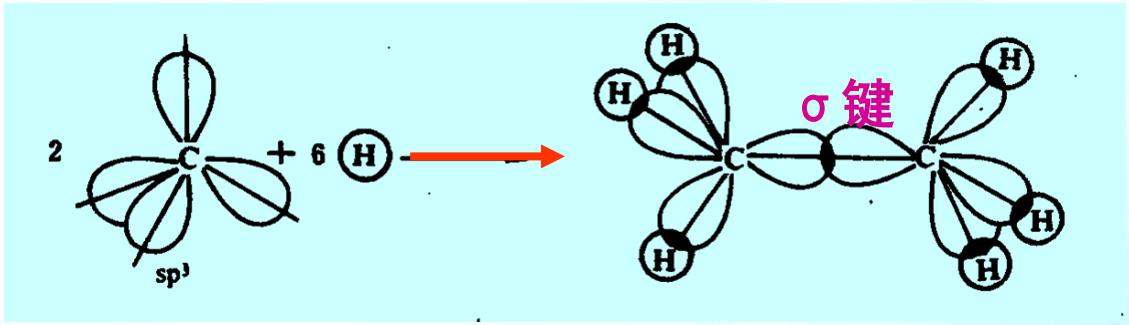
σ 键的形成及特点

原子轨道以头碰头的方式进行重叠交盖所形成的共价键称为σ键。



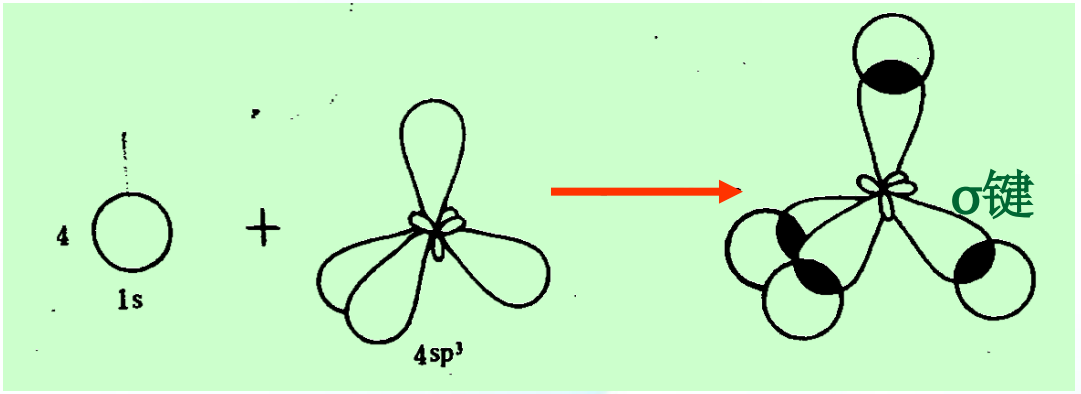
电子云分布呈圆柱形轴对称，两个原子核连线之间电子云密度最大

乙烷的结构

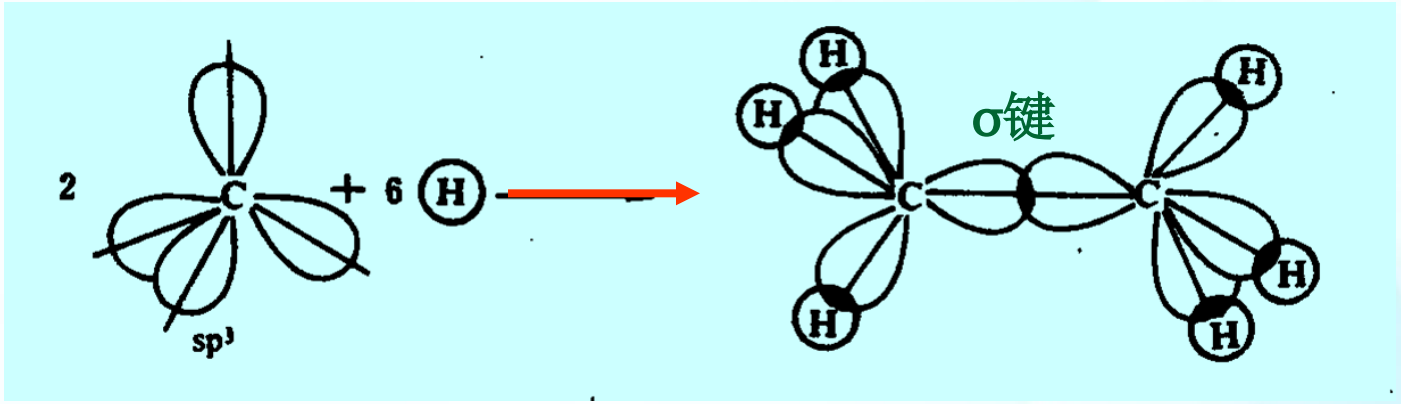


其特点是：在键轴方向上进行最大程度的重叠，形成的价键比较稳定，以σ键相连的二个原子可以σ键为轴做相对旋转。

σ键——以键轴为对称轴的键。成键时轨道的交盖程度较大。键比较牢固。



甲烷的形成示意图



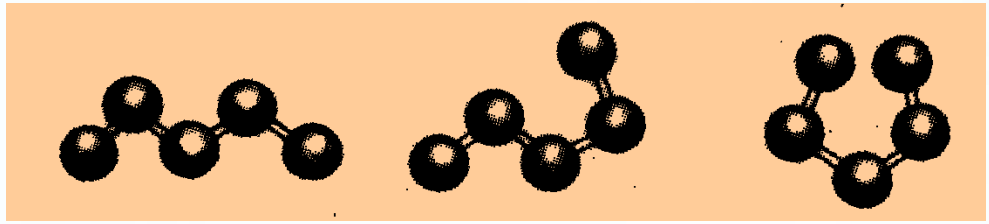
乙烷的结构

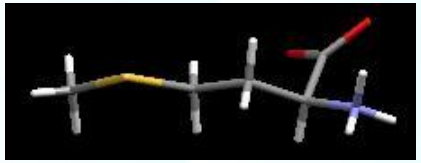
乙烷分子结构虽然是四面体，但不是正四面体，键角也不是109. 5°而是接近109. 5°。

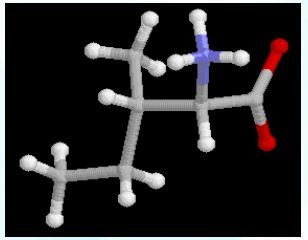
σ键可以单独存在(相对于π键而言)

实验证明，气态或液态的含多个碳原子的烷烃，由于σ键的自由旋转，能形成多种曲折形式。

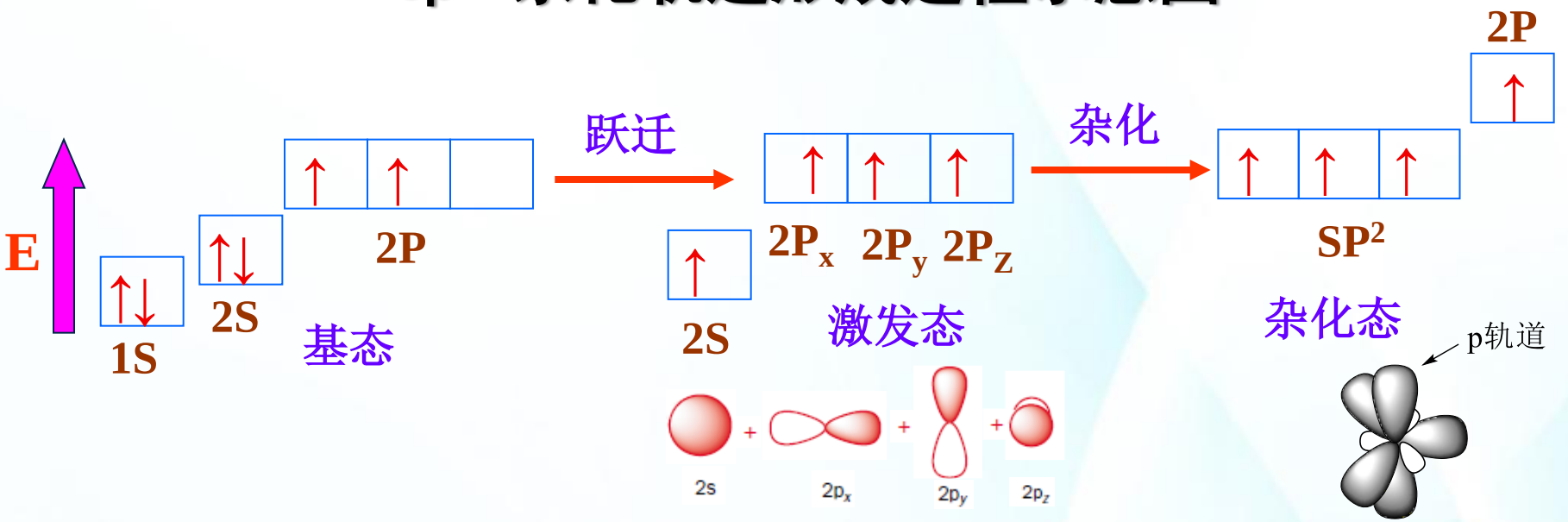
如正戊烷的碳链可以有几种代表形式：

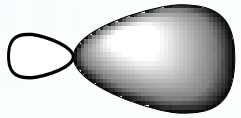






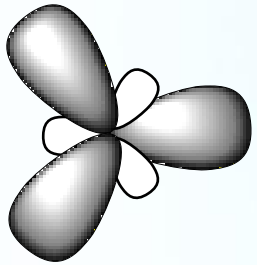
sp^2 杂化轨道形成过程示意图





一个sp^2轨道

每个 sp^2杂化轨道含1/3 s 轨道成分，含2/3 p 轨道成分。



三个sp^2杂化轨道在同一平面上，其轨道间对称轴的夹角为120°。



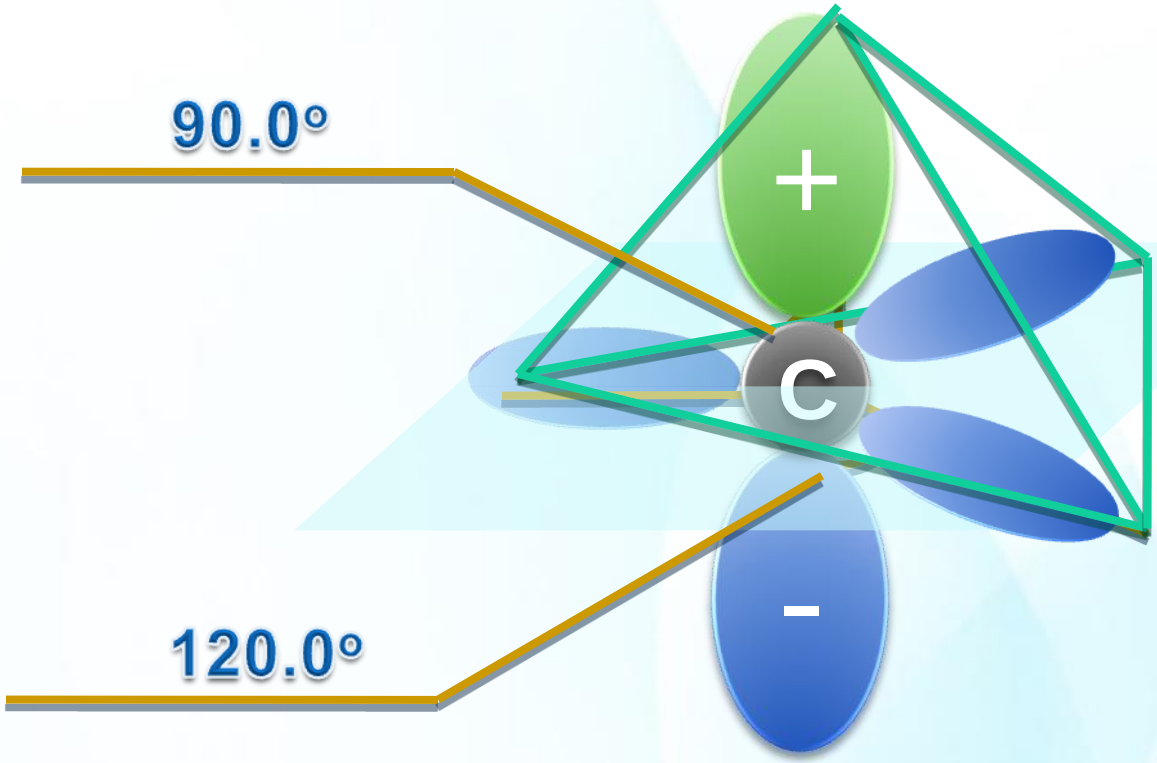
没有参加杂化的 p 轨道垂直于三个sp^2杂化轨道所在的平面。

三个sp^2轨道与一个p轨道

sp^2 杂化：平面三角型

没有参加杂化的p 轨道垂直于三个sp^2杂化轨道所在的平面。

sp^2 杂化的碳原子的几何构型为平面三角形。



两个碳原子各以一个sp^2杂化轨道“头碰头”交盖形成C－Cσ键，其余四个sp^2杂化轨道分别与四个氢原子的1s轨道交盖形成四个C－Hσ键，形成的五个σ键的对称轴都在同一平面内。

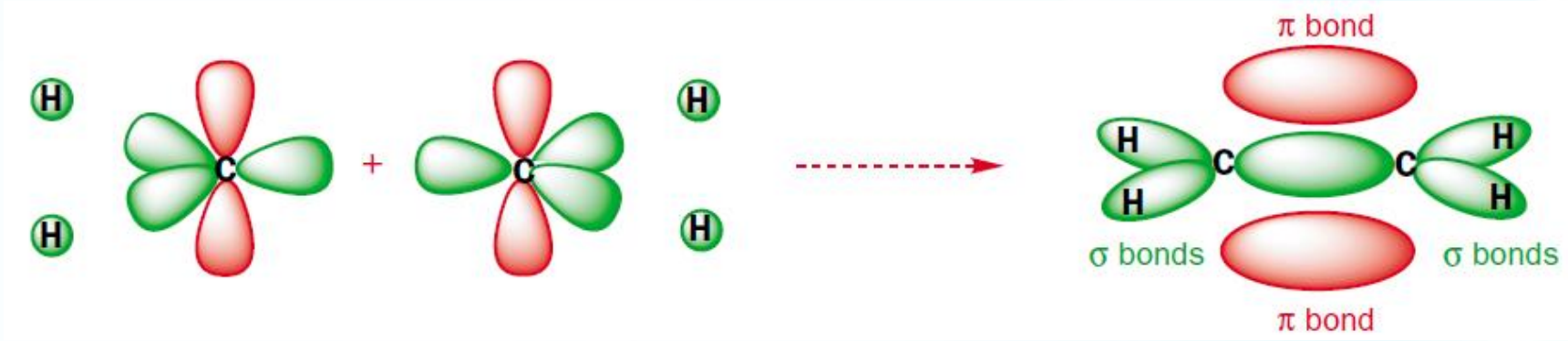
乙烯分子的碳碳双键是由一个σ键和一个π键组成

在乙烯分子中，每个碳原子都是 sp^2 杂化。

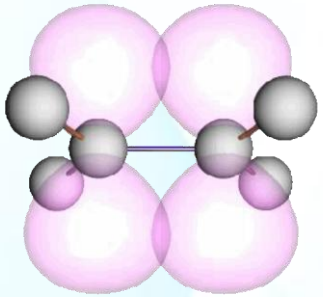
C—C σ键的形成: sp^2 - sp^2 交盖

C—H σ键的形成: sp^2–1s 交盖

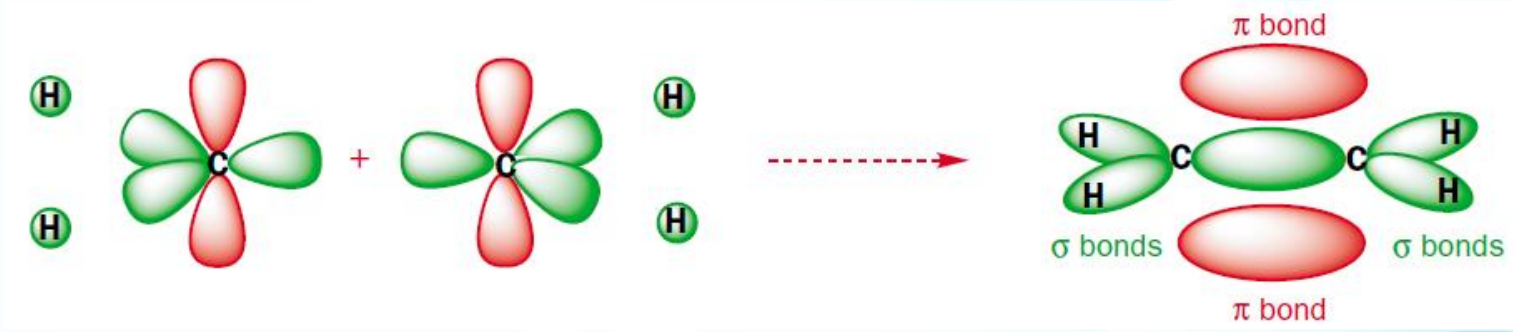
1个C—C σ键和4个C—H σ键共处同一平面。



C—C π键的形成：垂直于sp^2 杂化轨道所在平面且相互平行的2个p轨道(未参与杂化)进行侧面交盖(“肩并肩”)，组成新的分子轨道-π轨道。

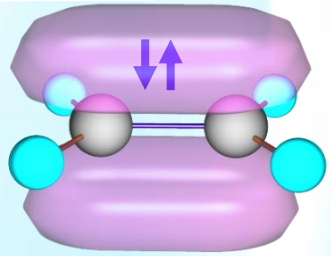


因此，乙烯分子的碳-碳双键是由一个σ键和一个π键组成。



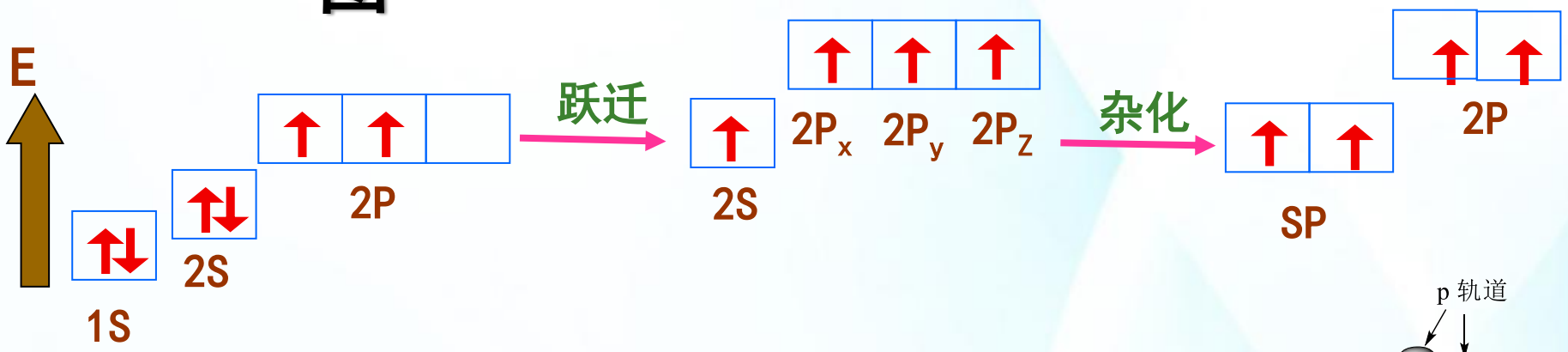
在π键中，电子云分布在两个C原子所处平面的上方和下方。

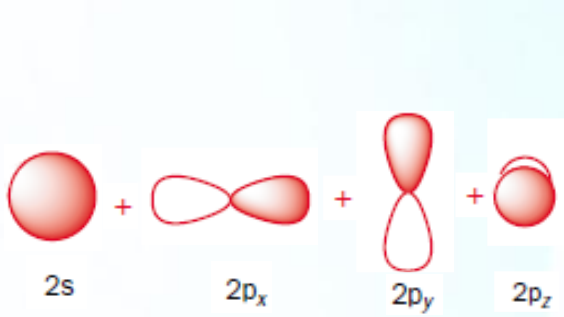
电子云密度在两个原子键轴平面的上方和下方最高

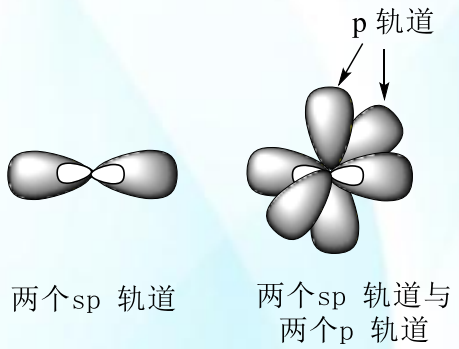


乙烯分子中的π键

sp 杂化轨道形成过程示意图

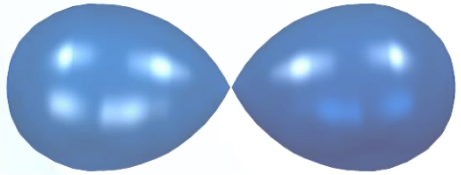




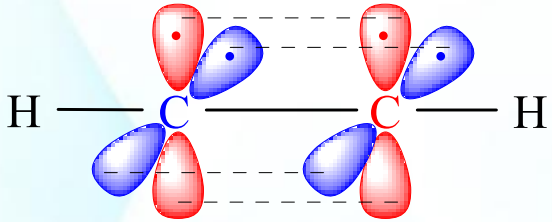


每个sp杂化轨道：

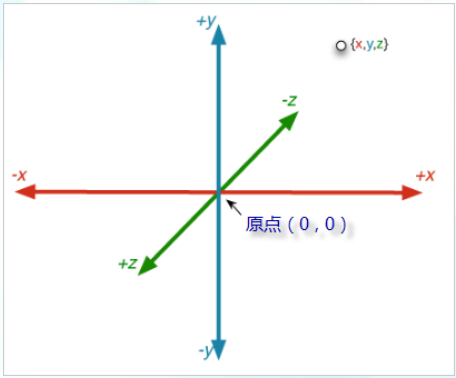
50% 的 s 轨道的成分，
50% 的 p 轨道的成分。



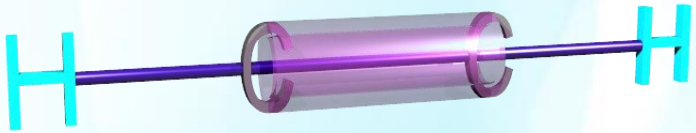
在sp杂化的碳原子中，两个 sp 杂化轨道对称轴间的夹角为180°，



未参与杂化的两个p轨道的对称轴相互垂直，且均垂直于 sp 杂化轨道对称轴所在直线，以肩并肩的形式形成两个 π 键.



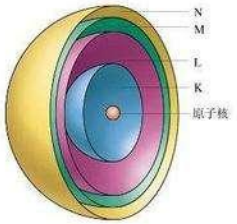
在乙炔分子中， π电子云分布在C-C σ 键的四周，呈圆柱形。

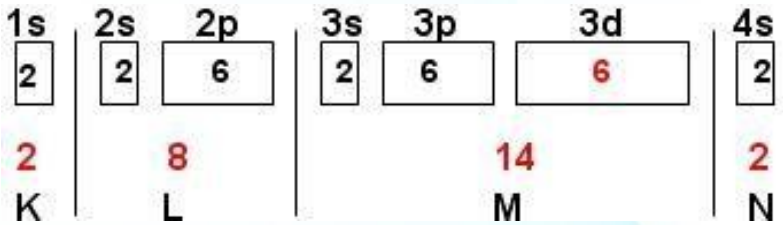


乙炔 π键的电子云分布

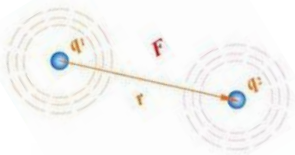
三种杂化方式电负性之比较







……

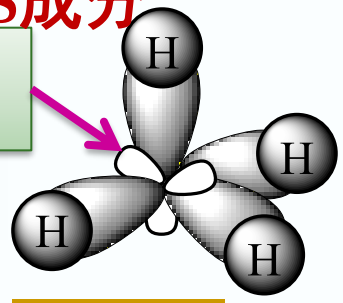


库仑力

甲烷的结构

25% S成分

sp³杂化

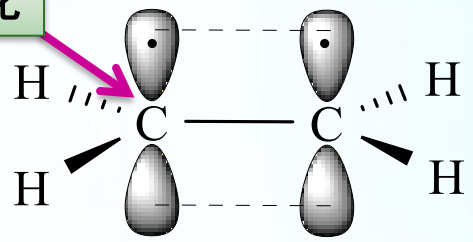


四面体型

烯的结构

33% S成分

sp²杂化

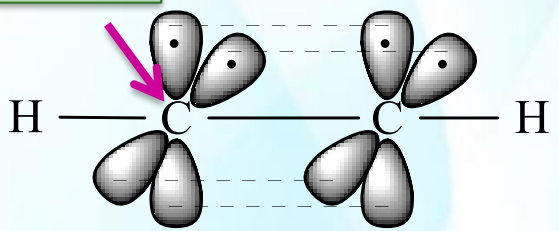


平面型

炔的结构

50% S成分

sp杂化



圆筒形

s成分越多的杂化形式，可视为电负性越大

同一种元素，但电负性不同：sp＞sp2＞sp3

分子轨道理论（molecular orbital theory）

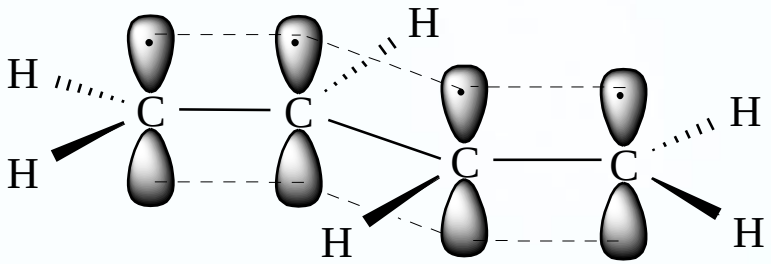
分子轨道(MO)：描述电子在整个分子中运动的状态函数（ψ）



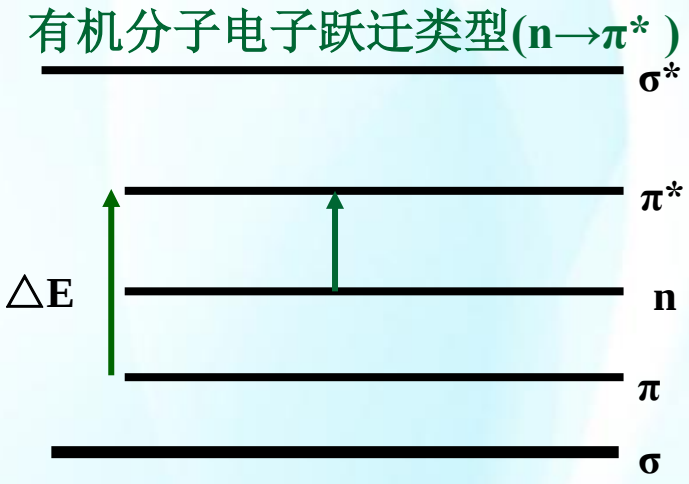
分子轨道理论认为：成键电子不再定域于两个成键原子之间，而是在整个分子中运动，是离域的。

分子轨道理论将分子视为一个整体，某一电子的运动状态不仅受某一原子的影响，而是受所组成分子的原子的共同作用。

MO较抽象，常用于描述共轭体系；在解释紫外光谱中有重要的应用



1,3-丁二烯



分子轨道的产生

① 化学键由原子轨道组合产生

② 任何数目的原子轨道组合时就可以形成同样数目的分子轨道

③ 定域键（与共轭离域键相对）的原子轨道数为2，结果组成两个分子轨道，其中一个比原来的原子轨道的能量低—**成键轨道**。另一比原来轨道的能量高—**反键轨道**（以加“*”表示）。

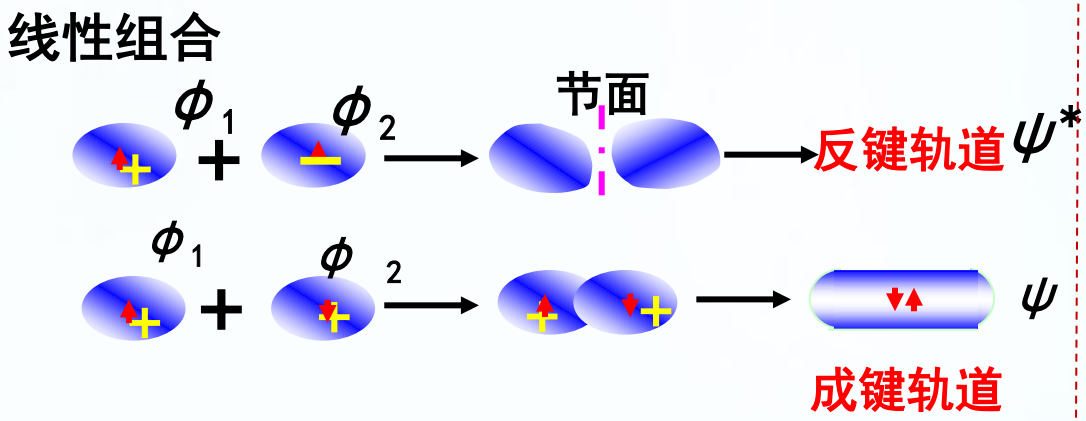


图1　氢分子轨道形成示意图

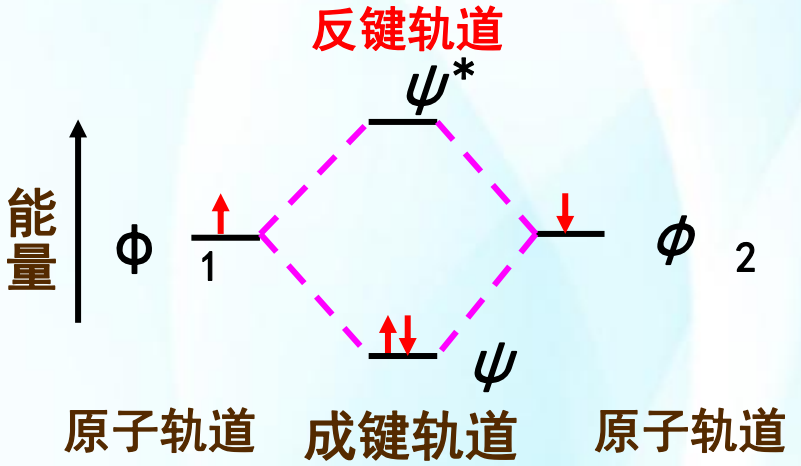
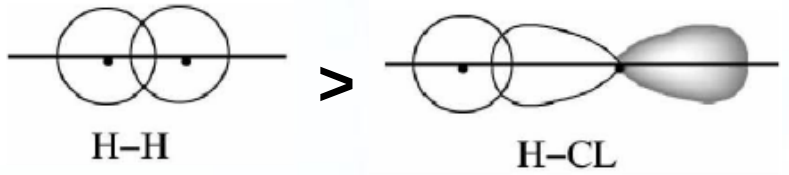


图2　氢原子形成氢分子的轨道能级图

原子轨道组成分子轨道必须满足的条件（成键三原则）

原子轨道组合成分子轨道还需要注意：

1) 能级相近



组成分子轨道的原子轨道通常在能量接近时才能成键；

如果两个原子轨道的能量相差很大，那么形成的成键轨道与能量较低的原子轨道能量相近，从而无法得到稳定的分子轨道。

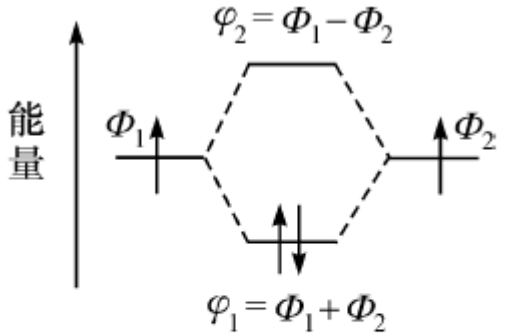


图 1－9　能量相近的原子轨道组合成的分子轨道

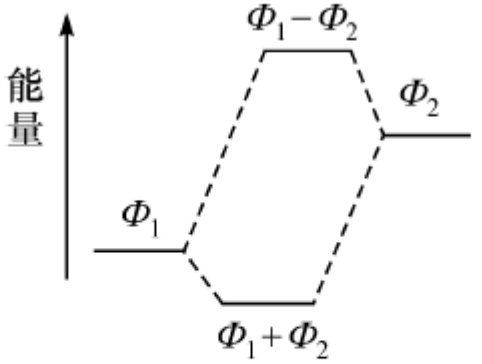
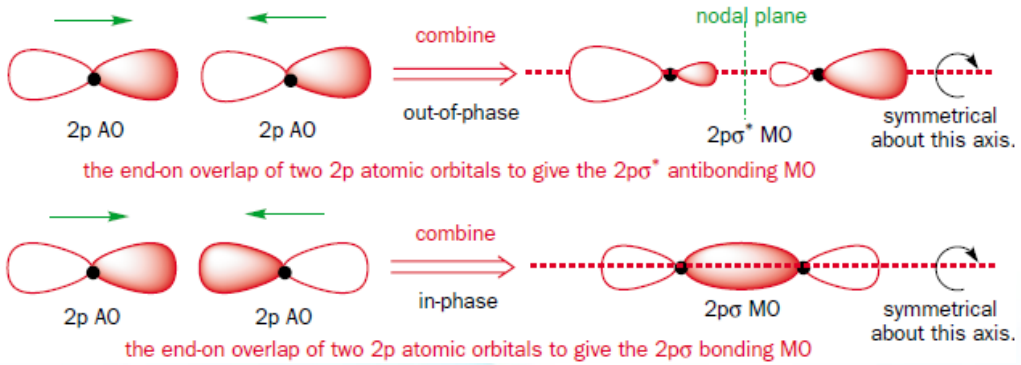


图 1－10　能量相差较远的原子轨道组合成的分子轨道

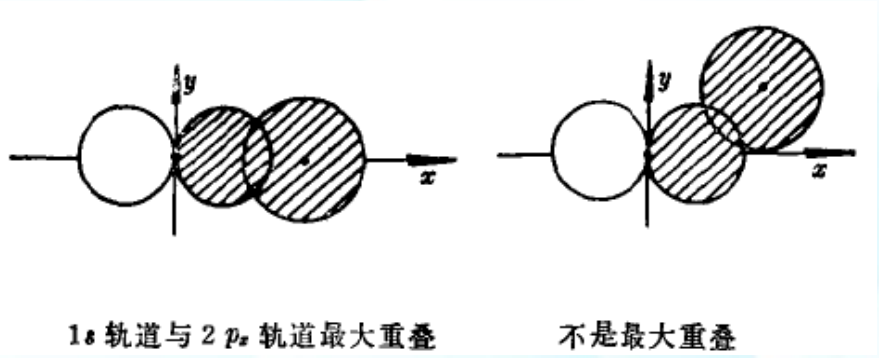
2） 对称性匹配

位相相同的原子轨道才能组合成分子轨道。

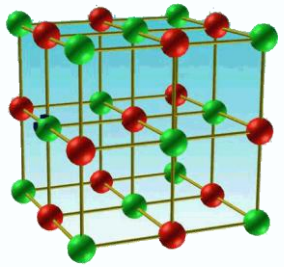


3） 最大重叠：

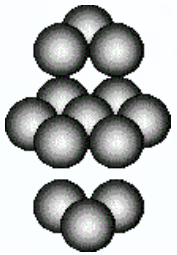
交盖程度越大，形成的键越稳定（体现了方向性和饱和性）



离子键和金属键无方向性和饱和性



氯化钠晶体



金属晶体

分子轨道理论亦符合 1)能量最低原理、2)泡利不相容原理、3)洪特规则

1) 洪特规则

在能量相等的轨道上，电子尽可能自旋平行地多占不同的轨道。当同一能级各个轨道上的电子排布为全满、半满或全空时，可使体系能量最低。

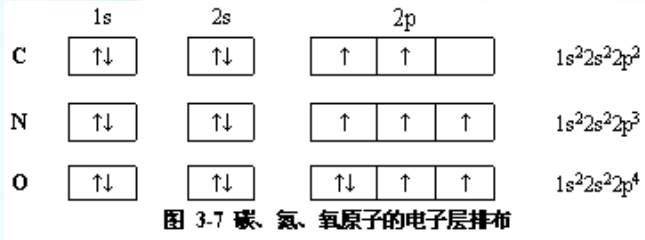


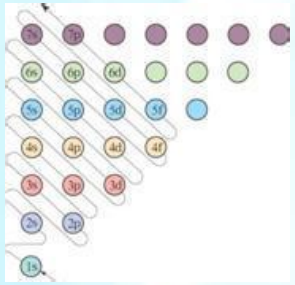
图 3-7 碳、氮、氧原子的电子层排布

2) 泡利不相容原理

不能有两个或两个以上的电子具有完全相同的四个量子数(主量子数，角量子数，磁量子数，自旋量子数)，或者说在轨道量子数m, l, n确定的一个原子轨道上最多可容纳两个电子，而这两个电子的自旋方向必须相反。

3) 能量最低原理

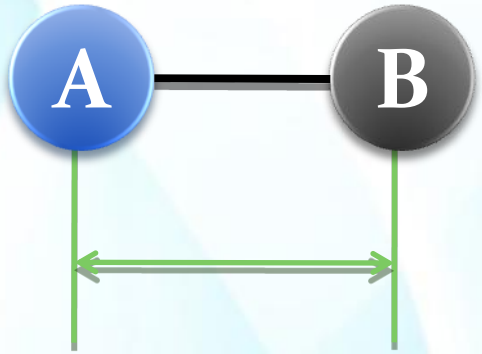
自然界一个普遍的规律是“能量越低越稳定”。在不违反泡利原理、和洪特规则的条件下，电子优先占据能量较低的原子轨道，使整个原子体系能量处于最低。



1.3.2 共价键的键参数

键长：成键的两个原子核之间的平均距离 （单位为纳米）

（形成共价键的两个原子之间存在着一定的吸引力和排斥力，使原子核之间保存着一定的距离，此距离为键长。）



键长越长，键越不稳定。

平均键长



0.154 nm



0.134 nm

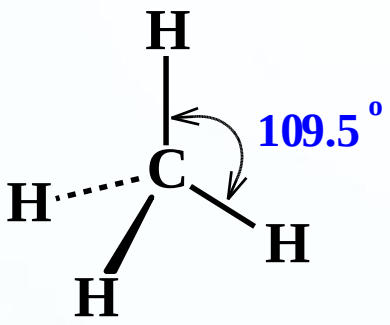


0.120 nm

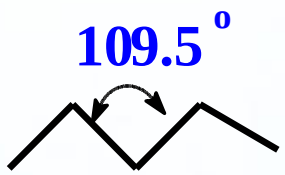


0.109 nm

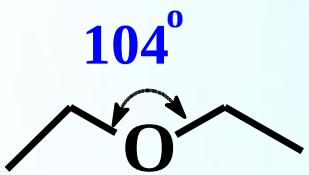
键角：两价以上的原子在与其它原子形成共价键时，键与键之间的夹角（单位°） **键角决定分子的空间结构。**



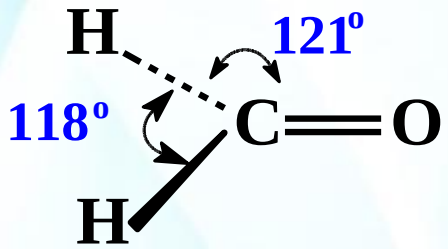
甲烷



戊烷



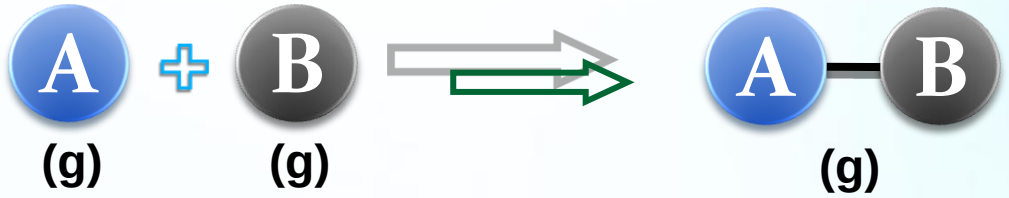
乙醚

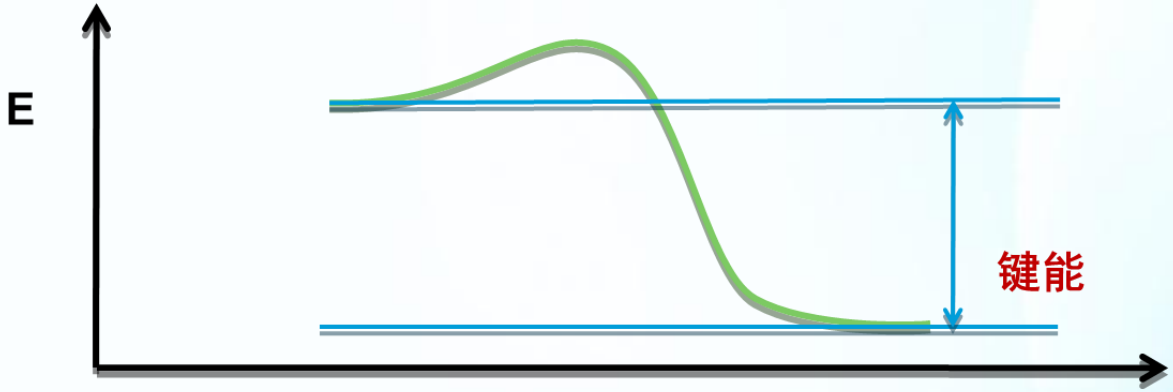


甲醛

键能：共价键断裂或生成过程中体系所吸收或释放的能量（单位：kJ/mol），是化学键强度的量度。

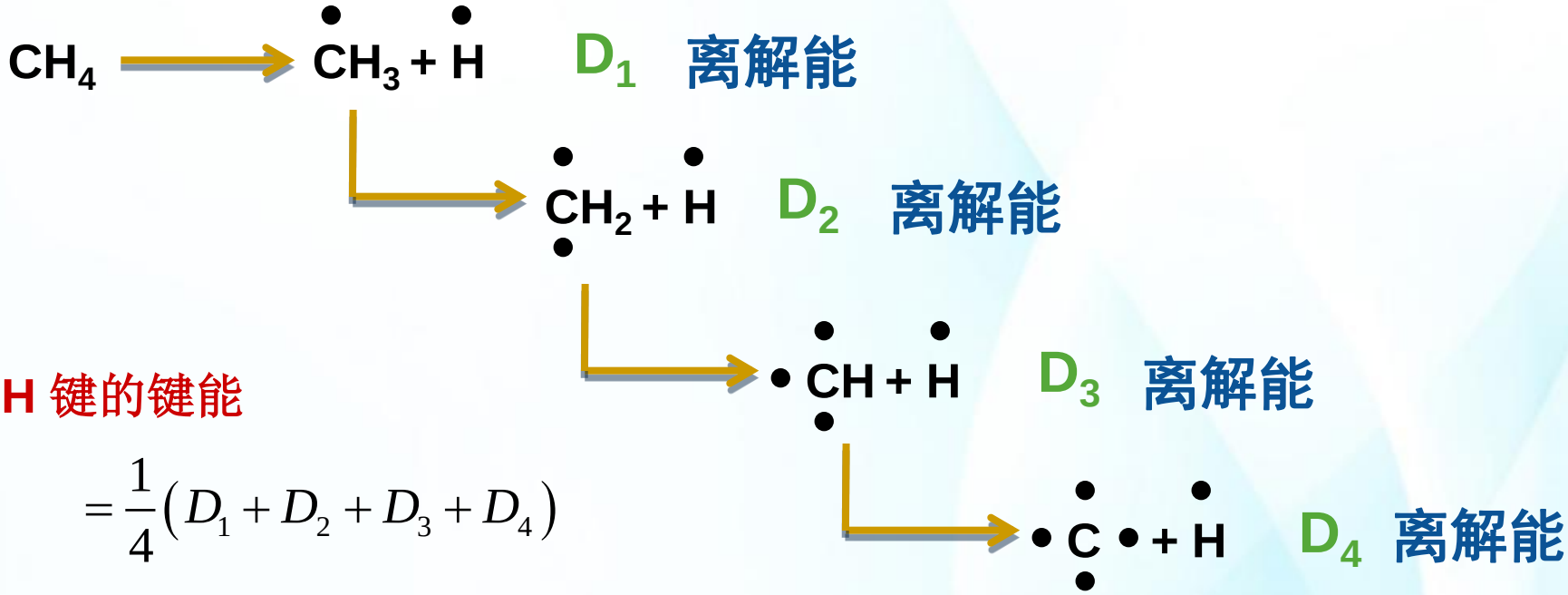
键能越大，化学键越牢固，含有该键的分子越稳定。





离解能：分子中某一个键断裂或生成时所放出或吸收的能量

键能和离解能不同



C-H 键的键能

$$= \frac{1}{4}\left(D_1 + D_2 + D_3 + D_4\right)$$

离解能：指定的某一种离解方式

键能：具有平均的概念

键能 ↑ 键的强度 ↑ 越不易断裂

共价键的极性

1）非极性共价键

非极性共价键：乙烷，H_2、O_2、N_2

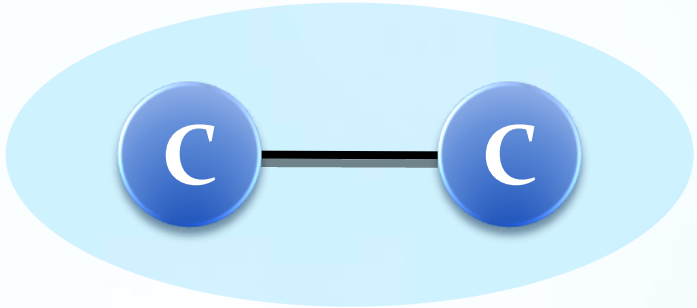
两个相同的原子，因具有相同的电负性，**拉电子的能力相等**，故化学键**不显示出极性。**

相同原子形成共价键时

电子云对称分布在两个原子核之间

两核正中位置电子云密度最大

} 正电荷中心与负电荷中心相重叠



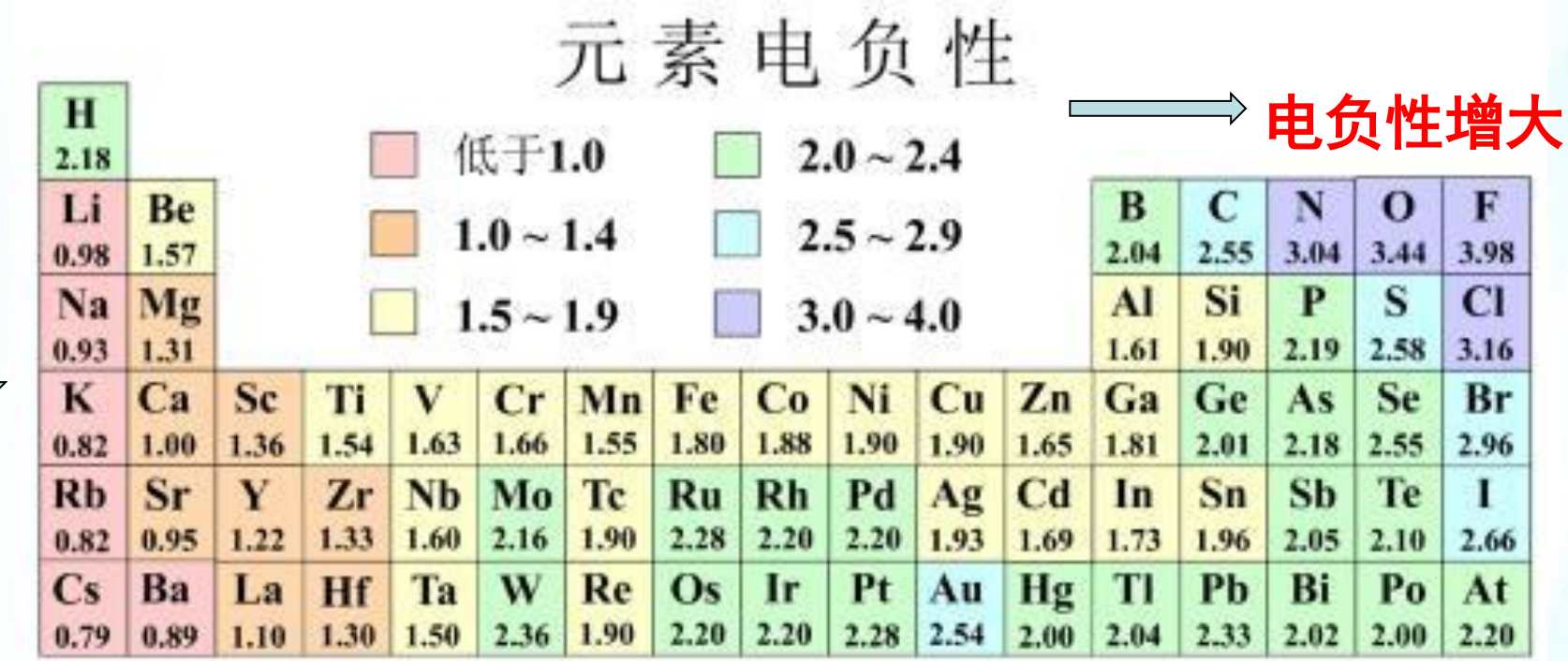
电负性

电负性是元素的原子在化合物中**吸引电子的能力的标度**。

元素的电负性越大，表示其原子在化合物中**吸引电子的能力越强**。

同一周期：左→右　增大

同一主族：上→下　减小



设置

3、下列元素电负性最大的是？

A F

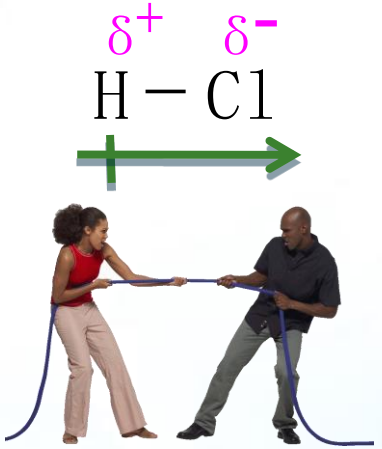
B O

C Cl

D S

提交

2）极性共价键：因成键原子的电负性不同，使得电子云偏向于电负性大的原子，电负性强的原子一端电子云密度较大，具有部分负电性（δ^-），另一端具有部分正电性（δ^+）（**电负性相差0.6-1.7**）。

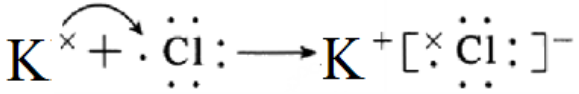


- 键的极性与成键原子的电负性相关
- 成键原子电负性差值越大，键的极性就越大

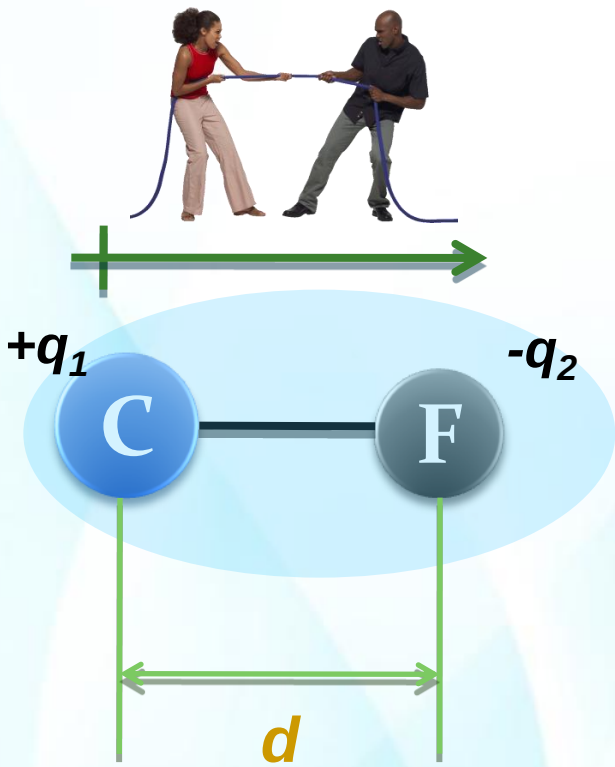
常见元素电负性：

H	C	N	O	F	Cl
2.2	2.5	3.1	3.5	4.1	3.2
Br	I	S	P	Si	B
2.7	2.2	2.4	2.1	1.7	2.0

3）离子键(极端情况)：电子完全转移



共价键的极性



偶极矩（μ）衡量共价键极性大小的物理量，是电荷与正负电荷中心之间距离的乘积 。

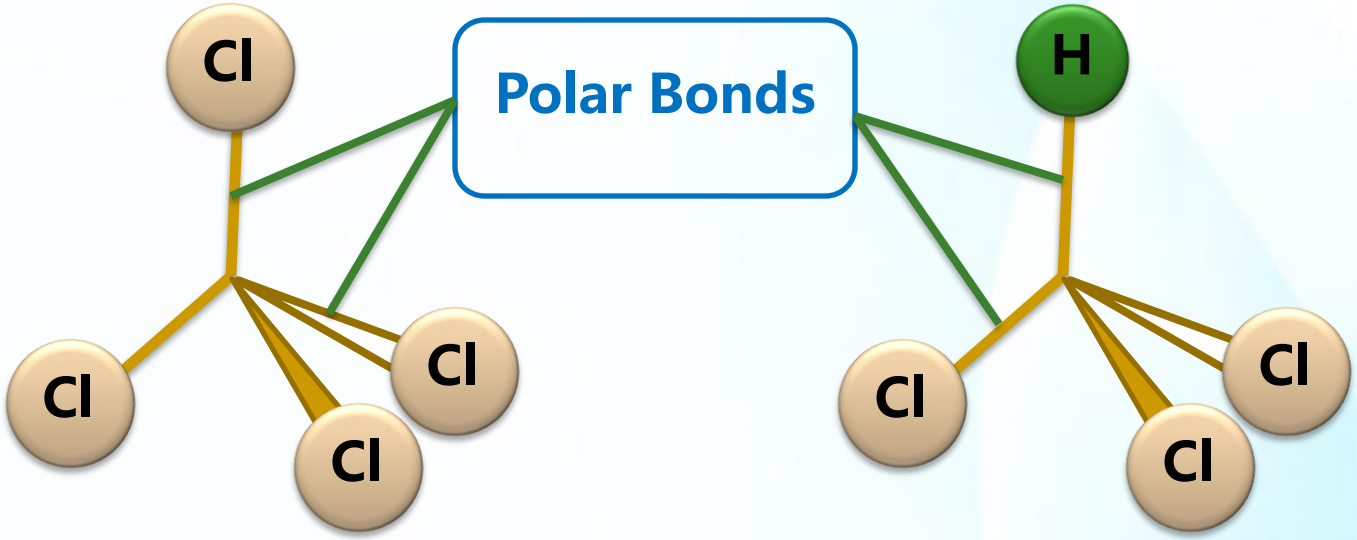
$$\mu = q.d$$

q: 电荷
d: 正负电荷之间的距离
μ:单位为C·m (库[仑]·米)

注：偶极矩是向量，方向是从正电荷指向负电荷。
μ 越大，键（或分子）的极性越强。
偶极矩为0的键（或分子）为非极性键（或分子） 。

键的极性 ≠ 分子的极性

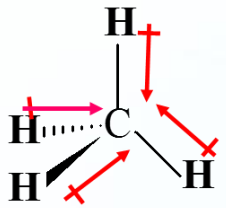
Bond polarity ≠ Molecular polarity



Nonpolar Molecule

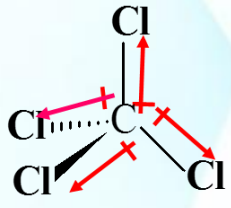
分子的极性

- 双原子分子，分子的偶极距就是键的偶极距。 $\overset{\delta^+}{H}-\overset{\delta^-}{Cl}$
- 多原子分子的偶极距是分子中各个共价键的**偶极距的向量和**。



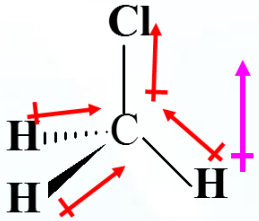
甲 烷

μ= 0 D



四氯化碳

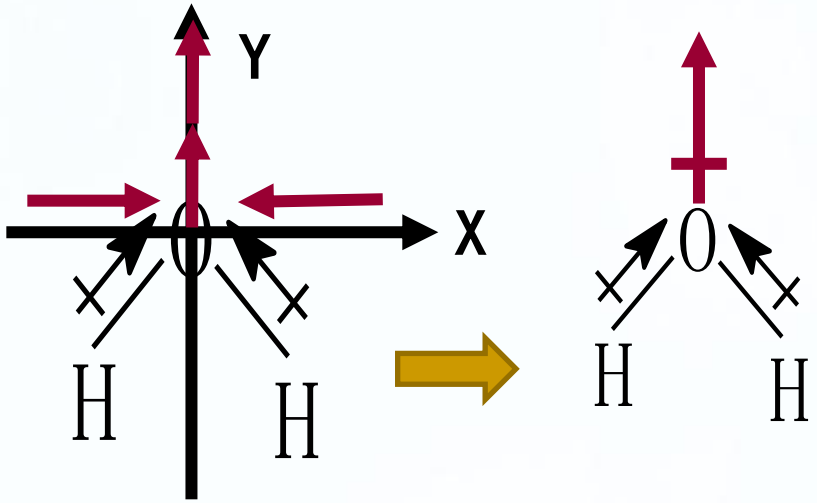
μ= 0 D



一氯甲烷

μ= 1.94 D

H_2O分子的极性



多选题 3分

设置

下列分子哪些是极性分子

A H_2O

B HBr

C CCl_4

D $CHCl_3$

E CH_3CH_2OH

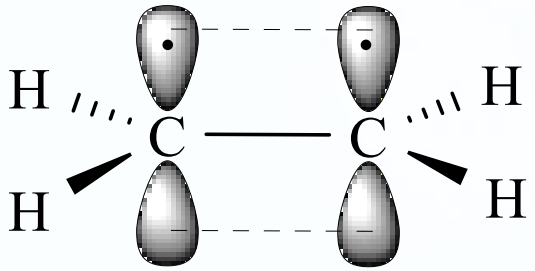
F O_2

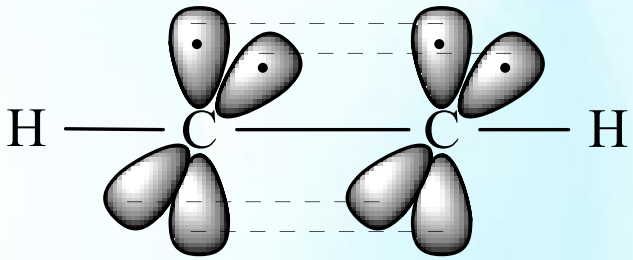
提交

键的可极化性

在外界电场的影响下，共价键的**电子云分布发生变化**，从而引起键极性的改变。

不同的共价键受外界电场的影响而产生极化的能力称为**可极化性**。







也许有一天，不知不觉，你将渐渐活出写满答案的人生！