

# BabyChem 基础有机化学

## 讲解视频

<https://www.bilibili.com/video/BV11U4y1x7GL>

## 笔记的 github 项目地址

<https://github.com/Benzyl-titanium/BabyChem>

## 手写笔记下载

github

<https://github.com/Benzyl-titanium/BabyChem/releases/tag/organic-chemistry>

百度网盘

[https://pan.baidu.com/s/1IuL5xB4cNHc0-oXTphjq\\_g?pwd=73va](https://pan.baidu.com/s/1IuL5xB4cNHc0-oXTphjq_g?pwd=73va)

## 进度表

2025 年 5 月 16 日

### ☒ 第一章

☒ 1.1-1.3

### ☒ 第二章

☒ 2.1-2.4

☒ 2.5

### ☐ 第三章

☐ 3.1-3.4



# 目录

第一章	1	1.2.1 什么是轨道 (orbital) . . . . .	3
1.1 确定一个物质的 Lewis 结构式 . . .	1	1.2.2 价层电子互斥理论 . . . . .	5
1.1.1 简单分子 . . . . .	1	1.2.3 定量地描绘空间结构 . . . . .	5
1.1.2 简单自由基 . . . . .	1	1.3 价键理论, 分子轨道理论 . . . . .	6
1.1.3 简单离子 . . . . .	1	1.3.1 充满轨道与空轨道 . . . . .	7
1.1.4 标记形式电荷 . . . . .	2	1.3.2 孤对电子的分子轨道 . . . . .	7
1.1.5 “复杂”分子的 Lewis 结构式	2	1.3.3 $\sigma$ 轨道与 $\pi$ 轨道 . . . . .	7
1.1.6 总结 . . . . .	2	1.3.4 简单的轨道能量关系 . . . . .	8
1.2 原子轨道, 价层 $e^-$ , 杂化轨道 . . .	3		

# 第一章

## 1.1 确定一个物质的 Lewis 结构式

确定一个物质的 lewis 结构式 → 机理: 载体

物质  $\left\{ \begin{array}{l} \text{中性分子} \\ \text{自由基 (中性): 特殊自由基 Cl 氯自由基} \\ \text{离子 (带电)} \end{array} \right.$

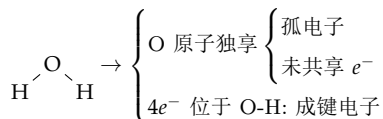
形成过程中发生了  $e^-$  的转移/迁移

### 1.1.1 简单分子

依据: 简单原子核外的电子排布 + Lewis 电子配对 学说

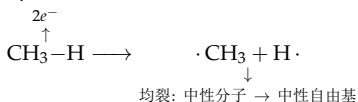
氧  $+8 \quad 2 \quad 6 =$  原子核 + 核外电子  
原子实 + 价层电子

八隅体规则: 尽量配出  $8e^-$  稳定结构 (II 周期)



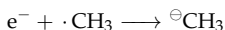
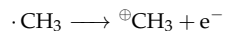
### 1.1.2 简单自由基

$\left\{ \begin{array}{l} \text{配对法} \rightarrow \text{两个电子配对成化学键} \\ \quad \quad \quad (\text{使满足八隅体规则的原子尽可能多}) \\ \text{结构未知推导法: 均裂思想} \end{array} \right.$

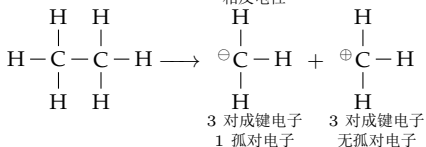


### 1.1.3 简单离子

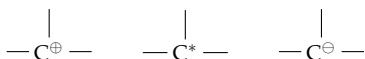
离子形成一定有电子的转移  $\left\{ \begin{array}{l} \text{中性物质得 } e^- \rightarrow \text{阴离子}^\ominus \\ \downarrow \\ \text{自由基} \\ \uparrow \\ \text{中性物质失 } e^- \rightarrow \text{阳离子}^\oplus \end{array} \right.$



异裂思想:  $\text{A}-\text{B} \xrightarrow{\text{异裂}} \text{A}^\oplus + \text{B}^\ominus$   
相反电性



## 1.1.4 标记形式电荷

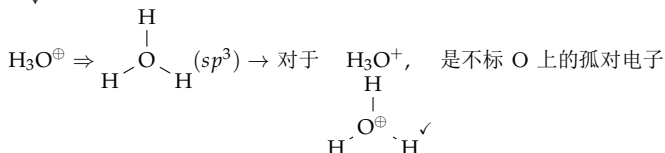
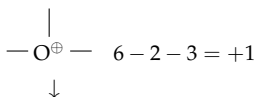
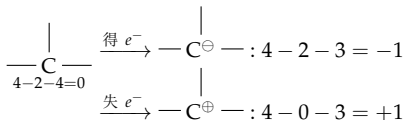


形式电荷 (与真实电荷有区别), 某些情况真的只是“形式电荷”

公式: 形式电荷 = 主族序数 - 不包括单电子的未共享电子数 -  $\frac{1}{2}$  成键电子数

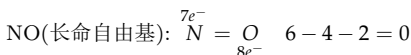
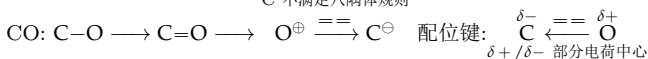
化学键数

也会把单电子看作化学键



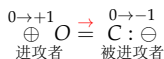
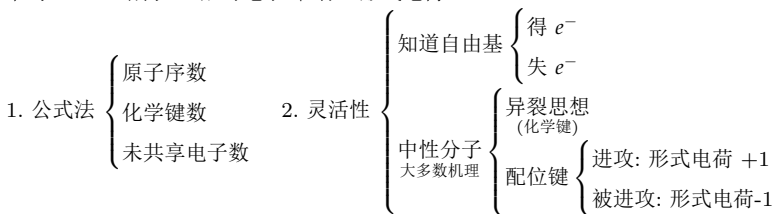
## 1.1.5 “复杂”分子的 Lewis 结构式

C 不满足八隅体规则

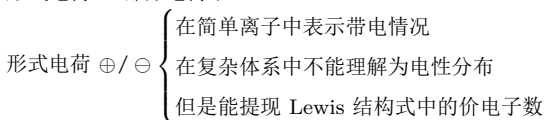


## 1.1.6 总结

书写 Lewis 结构  $\rightarrow$  配对电子 + 标志形式电荷



形式电荷 & 部分电荷中心



部分电荷中性  $\delta + / \delta -$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{物理意义: 表示每个原子实的电性 (静电势)} \\ \text{在简单体系中可以使用电负性来预测} \\ \text{如今常使用计算软件表征分子的静电势} \end{array} \right.$

## 1.2 原子轨道，价层 $e^-$ ，杂化轨道

原子轨道简述，价层电子互斥理论，杂化轨道理论

以  $H_2O$  的 Lewis 结构式为例  $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \end{array}$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{优点: 知道较为确切成键情况} \\ \text{成键的本质?} \rightarrow \text{Lewis} \rightarrow \text{VBT} \rightarrow \text{MO} \\ \text{缺点: 运动范围未知} \rightarrow \text{单原子} \rightarrow \text{多原子分子} \\ \text{分子的 空间结构?} \rightarrow \text{轨道} \\ \downarrow \\ \text{杂化 VSEPR} \end{array} \right.$

### 1.2.1 什么是轨道 (orbital)

原子轨道理论 (AOT)

什么是 轨道 (orbital)

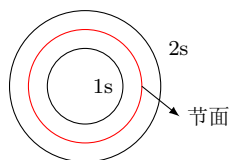
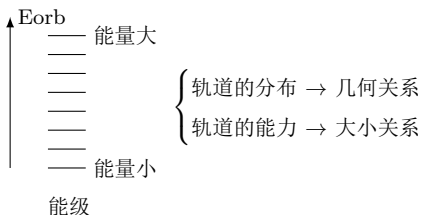
Bohr: 电子围绕原子核的稳定 形象 轨道 上运动

现代意义 解 Schrödinger 方程  $\rightarrow$  轨道  $\rightarrow$  分布

$$H = \underset{\text{动能}}{T} + \underset{\text{势能}}{V}$$

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

$\Psi$ : 波函数  $\rightarrow$  描述电子的“运动”



#### 1.2.1.1 轨道的分布

在笛卡尔坐标系的  $\frac{\text{几何表示}}{\text{不同的区域}}$   $\left\{ \begin{array}{l} \text{形态不同} \\ \text{符号不同} \\ \text{(颜色)} \end{array} \right.$  是否拥有节面 (相位)

正相位  $\Psi > 0$   
 $\longrightarrow x$

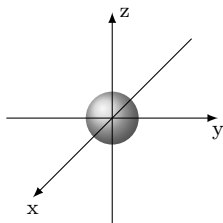


图 1.1: s 轨道的几何分布

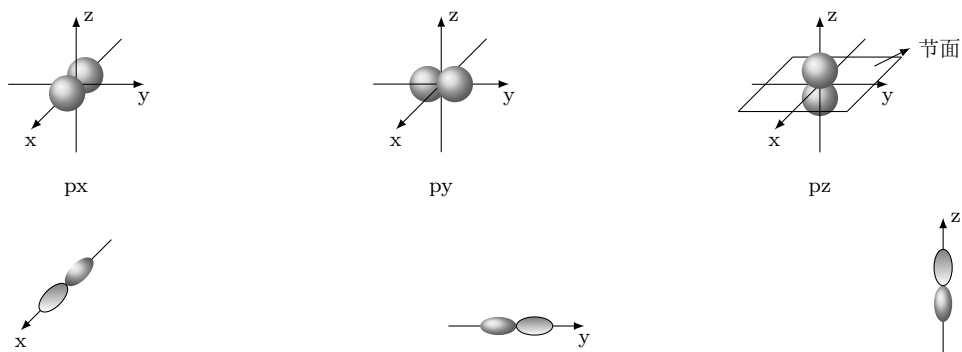
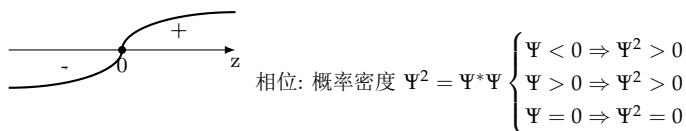


图 1.2: p 轨道的几何分布

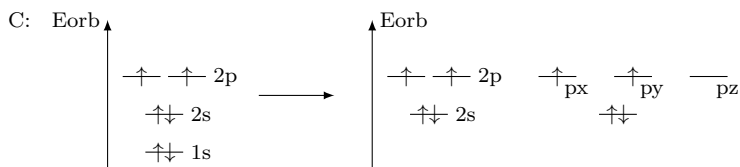


相位为 0  $\begin{cases} \Psi_1 = 0 \\ \Psi + \Psi_2 = 0 (\Psi_1 > 0, \Psi_2 < 0) \end{cases}$   $\begin{cases} \Psi^2 > 0 & \text{电子有分布} \\ \Psi = 0 & \text{电子不会出现} \end{cases}$

节点/节面

### 1.2.1.2 轨道的能量

单原子:  $E_{1s} < E_{2s} < E_{2p} < E_{3s} < E_{3d} \dots$



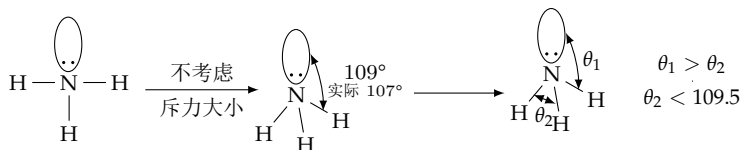
## 1.2.2 价层电子互斥理论

互斥: 用定性的手段去解释空间结构

斥: 远离配基 (基团)  $\rightarrow$  满足斥力协调

{ 中心原子 (相对)  
 { 配基 (基团)  
 (孤对电子)

斥力因素:  $F_{\text{孤对-孤对}} > F_{\text{孤对-成键}} > F_{\text{成键-成键}}$



## 1.2.3 定量地描绘空间结构

{ 定量地描绘空间结构  
 { 巧妙运用“轨道”概念

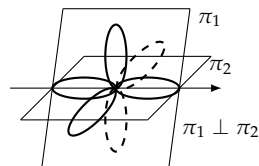
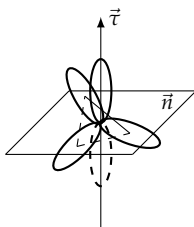
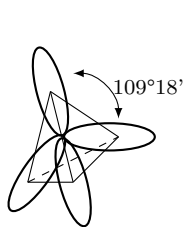
$\Rightarrow$  杂化轨道

{ 杂  $\rightarrow$  运用几品种类 (s.p)  
 { 化  $\rightarrow$  重新组合 s.p  $\rightarrow$  2 条轨道

{ 判断杂化方式 ( $sp, sp^2, sp^3, sp^2d, sp^3d, sp^3d^2, sp^3d^3$ )  
 { 有机 无机  
 { 轨道的几何关系

价层电子对数  $= \frac{1}{2} (\text{中心原子主族序数} + \overset{\sigma-1}{\pi-1} \overset{\oplus+1}{\ominus-1} \text{配体数} + \text{阴正阳负})$

$$m \begin{cases} m = 4, sp^3 \\ m = 3, sp^2 \\ m = 2, sp \end{cases} \quad \begin{aligned} \oplus CH_3 &= \frac{1}{2} (4 + 3 - 1) = 3 \Rightarrow sp^2 \\ \ominus CH_3 &= \frac{1}{2} (4 + 3 + 1) = 4 \Rightarrow sp^3 \end{aligned}$$

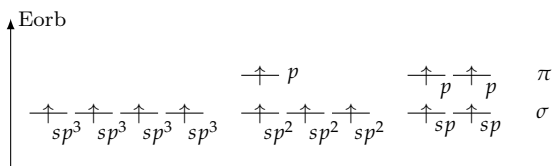
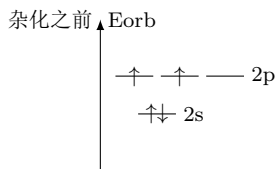


价层电子对数

$$AX_n: {}^n Lp = \overset{\uparrow}{m} - \overset{\downarrow}{n}$$

孤对电子数 配体





按实际成键方式填电子

### 1.3 价键理论，分子轨道理论

杂化轨道理论只解决了中心原子的杂化问题，化学键的本质仍然没有说明

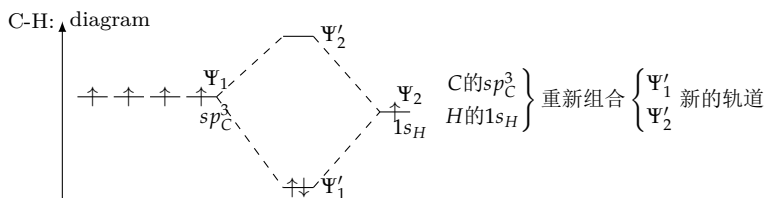
提论  $\begin{cases} \text{VBT 价键理论} \Rightarrow \text{“交换电子”} \rightleftharpoons \text{共振} \rightarrow \text{共振论} \leftarrow \text{Lewis 结构式} \\ \text{MOT 分子轨道理论} \end{cases}$

在有机中，往往把 VBT 与 MOT 结合起来，并侧重于 MOT 的应用

共价键

↑

原子之间通过共享电子成键  $\rightarrow$  为什么倾向成键  $\xrightarrow{\text{本质}}$  成键后能量降低



由于组合生成的轨道已经包含于分子中  $\therefore$  叫“分子轨道”

$E_{\Psi_2'} > E_{\Psi_1'}$   $\begin{cases} e^- \text{ 在 } \Psi_1 \text{ 中, 能量有降低倾向} \rightarrow \text{CH 共享电子} \rightarrow \text{形成 C-H 键} \\ e^- \text{ 在 } \Psi_2 \text{ 中, 能量有升高倾向} \rightarrow \text{瓦解 C-H 键} \end{cases}$

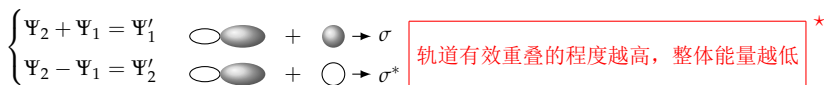
$\Psi_1: \sigma_{C-H}$  (C-H 成键 $\sigma$ 轨道)

$\Psi_2: \sigma_{C-H}^*$  (C-H 反键 $\sigma$ 轨道)

如何重新组合  $\Rightarrow$  原波函数线性组合 (LCAO)

推论: 若  $e^-$  填到了 $\sigma$  上, 有形成化学键的倾向 (成键本质)

若  $e^-$  填到了 $\sigma^*$  上, 有瓦解化学键的倾向 (断键本质)



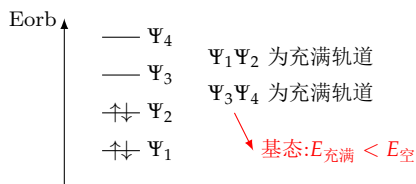
正相位 + 正相位 } 有效重叠 → 解释为什么在“轴向” $\sigma$  键  
程度最大

关于分子轨道理论的几大概念

注：一个分子有几条化学键  $\Rightarrow$  几组分子轨道

我们一般分析“某条化学键”的分子轨道

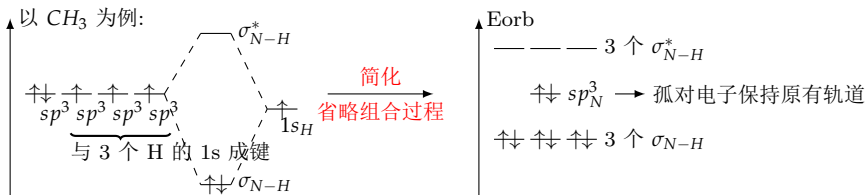
### 1.3.1 充满轨道与空轨道



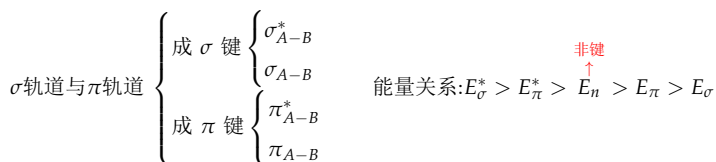
### 1.3.2 孤对电子的分子轨道

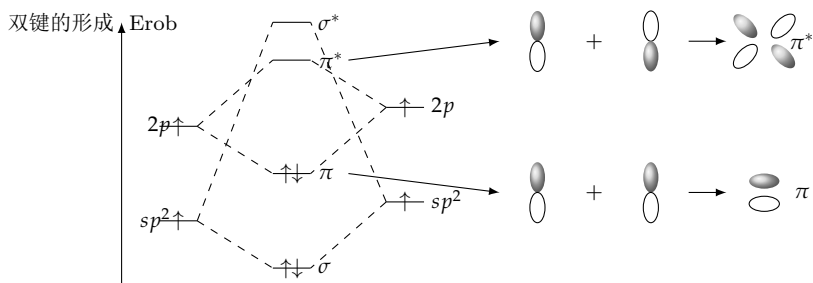
孤对电子的分子轨道  $\rightarrow$  孤对电子不参与成键，可以叫做“非键”

以  $\text{CH}_3$  为例：

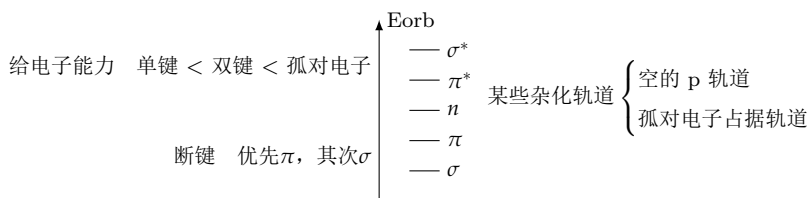


### 1.3.3 $\sigma$ 轨道与 $\pi$ 轨道





### 1.3.4 简单的轨道能量关系



该关系为之后介绍某些反应为什么能量能够发生提供理论基础

