

解离能

键能



1. 绪论

1.2 有机化合物的分子结构

1.2.3.3 键的解离能和(平均)键能

气态A-B分子离解为A和B两个原子(气态)时所吸收的能量叫做键的解离能(BDE)。

气态时原子A和原子B结合成气态A-B分子所放出的能量称为键能(Bond Energy)。

气态的双原子分子的键能就是解离能，而多原子分子的键能与解离能并不完全一致，是同类型键解离能的平均值。

例如：甲烷(CH_4)分子中，解离第一个C-H键的解离能(CH_3-H)为 $435.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，而第二、三、四个C-H键的解离能依次为 443.5 、 443.5 和 $338.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ：

$\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H}$ 的(平均)键能是 $415.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

键能反映出两个原子的结合强度，结合越牢固，强度越大，键能也越大。

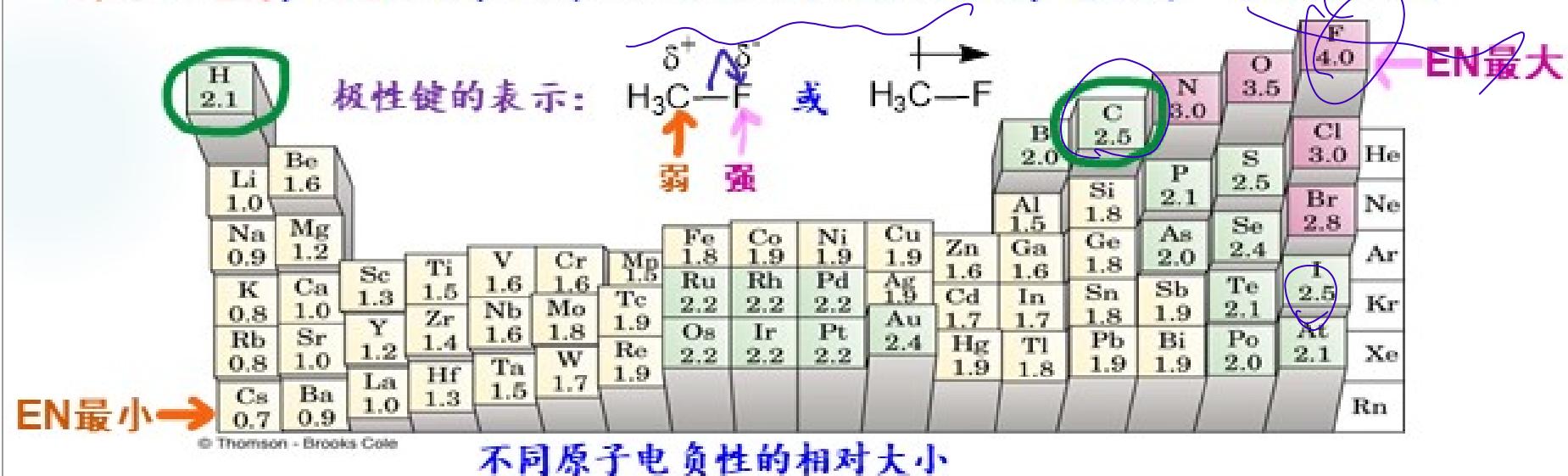
1. 绪论

1.2 有机化合物的分子结构

1.2.3.4 键的极性（偶极矩）

电负性(electronegativity, EN)：原子核对成键电子的吸引能力称为原子的电负性。

当由电负性不同的两个原子结合成共价键时，成键电子的分享是不均等的，电负性较强的原子使成键电子靠近而带部分负电荷，用 δ^- 表示；电负性较弱的原子则具有部分正电荷，用 δ^+ 表示，这样的共价键称为极性共价键，它具有一定的偶极矩。



填空题 4分

下列共价键中，极性最大的是 [填空1]，极性最小的是 [填空2]。
备注：只能填写大写字母，不能填写小写字母或者任何其他符号，
否则系统不认。

- A. C-H
- B. C-O
- C. C-F
- D. C-Br
- E. C-Cl
- F. C-I

1. 绪论**1.2 有机化合物的分子结构**

偶极矩是一个向量，有方向性，常用 $\delta+$ 表示，规定其方向由正到负。



25 21

C-H键是非极性键

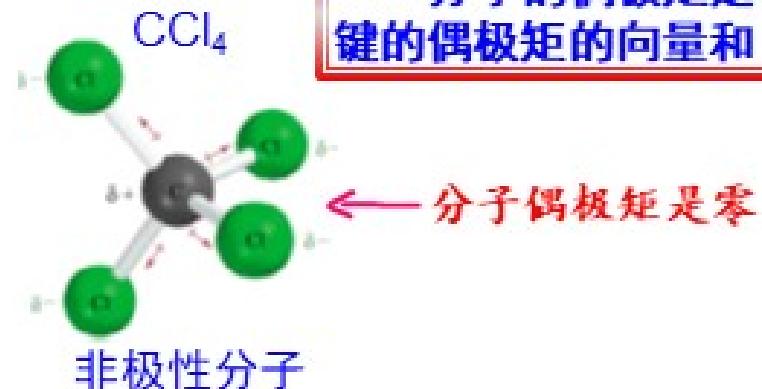
一般地，两个原子电负性相差0.6~1.7的可形成极性键。

共价键的极性大小可用偶极矩(μ)量化表示，是电荷(q)与正、负电荷中心的距离(d)的乘积： $\mu = qd$

多原子分子的偶极矩：



分子的偶极矩是各个键的偶极矩的向量和



多选题 4分

下列化合物中，哪些是极性化合物？



Four of them are polar.

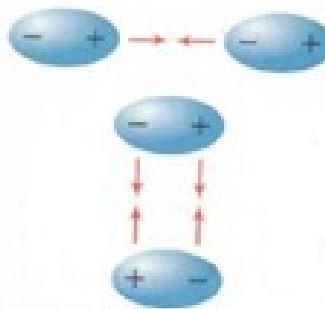
1.2 有机化合物的分子结构

1. 绪论

1.2 有机化合物的分子结构



极性分子间的作用力，即一个分子带部分负电荷的一端与另一个分子带部分正电荷的一端之间相互吸引作用，为偶极-偶极作用，称为取向力。



取向力对化合物的物理性质有影响，例如：



沸点： -88.6 °C -37.7 °C 12.5 °C 38.4 °C 72.3 °C

1. 绪论

1.2 有机化合物的分子结构

1.2.3.5 键的可极化性

在外界电场的作用下，共价键（不论是极性的还是非极性的）中的公用电子会重新分布，从而使共价键的极性发生改变，这种变化能力称为共价键的可极化性（polarizability）。键的可极化性用键的可极化度来度量。

成键原子的体积越大，电负性越小，对成键电子的约束越小，在外电场作用下就会引起电子云较大程度的偏移，可极化度就越大。

例如：(1) 碳卤键的可极化度大小为： $\text{C-I} > \text{C-Br} > \text{C-Cl}$

(2) π 键比 σ 键易极化

↑
原子半径大
电负性小
↑
原子半径小
电负性大

注意：键的可极化性是在外电场存在下使键产生瞬时偶极矩，因此这是一种暂时性质，共价键的可极化度只有在分子进行反应时才能表现出来。

1. 绪论

1.2 有机化合物的分子结构

1.2.4 化学键的断裂

共价键的断裂可能有两种方式。

均裂（“AA制”）：成键的一对电子平均分给两个原子或原子团。



均裂生成的带单电子的原子或原子团称为自由基（游离基），如 CH_3^\cdot 叫做甲基自由基。

在表示自由基时，必须写上一点意味着一个孤立单电子。自由基性质非常活泼，可以继续引起一系列的反应（链反应）。有自由基参与的反应叫做自由基反应。

1. 绪论

1.2 有机化合物的分子结构

异裂：虚键的一对电子完全转移到其中一个原子上。



异裂生成了正离子和负离子，这种经过异裂生成离子的反应称为离子型反应。
有机化合物经由离子型反应生成的有机离子有碳正离子或碳负离子，如⁺CH₃甲基碳正离子，⁻CH₃甲基碳负离子。

自由基、碳正离子、碳负离子都是有机反应进程中生成的活性中间体，往往在生成的一瞬间就参加化学反应，都能测定或证明其存在。

1. 绪论

1.2 有机化合物的分子结构

1.2.5 分子轨道理论

分子轨道理论是从分子的整体出发去研究分子中每一个电子的运动状态，认为形成化学键的电子是在整个分子中运动的。

描述分子中的电子运动状态用波函数 ψ ， ψ 称为分子轨道。

每一个分子轨道 ψ 有一个相应的能量E，通常称为分子轨道的能级。

分子轨道理论认为：

化学键是原子轨道重叠产生的，当任何数目的原子轨道重叠时就可以形成同样数目的分子轨道。

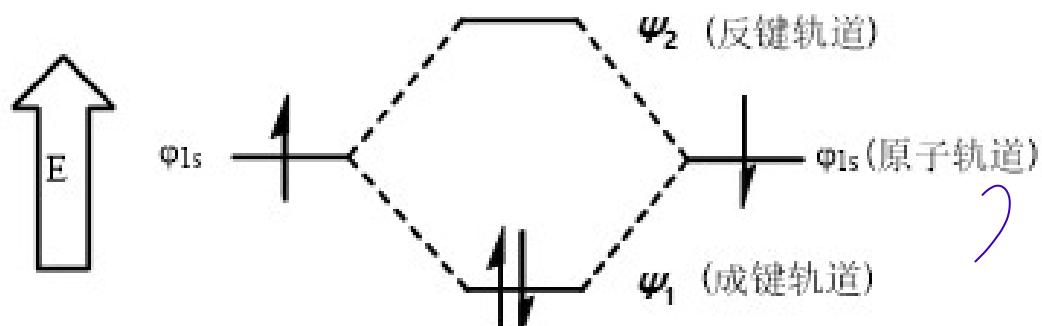
原子轨道——从单个原子的角度
分子轨道——从分子的整体角度



1. 绪论**1.2 有机化合物的分子结构**

例如：两个原子轨道组成两个分子轨道： $\begin{cases} \Psi_1 = \phi_1 + \phi_2 & \text{波函数增大} \\ \Psi_2 = \phi_1 - \phi_2 & \text{波函数减少} \end{cases}$

上式表示在分子轨道中两个原子核之间的波函数增大，电子概率密度也增大，体系能量降低；下式表示在分子轨道中两个原子核之间波函数减少，电子概率密度也减小，体系能量升高。



氢原子轨道结合成氢分子轨道

↑↑↑↑↑↑
↑↑↑↑↑↑
↑↑↑↑↑↑

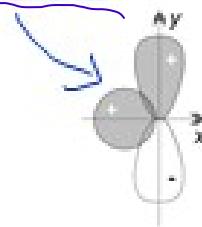
1. 绪论

1.2 有机化合物的分子结构

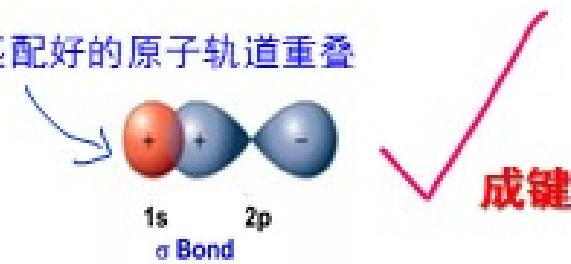
由原子轨道组成分子轨道时，必须符合3个条件：

✓ 对称匹配：决定性作用

对称性匹配不好的原子轨道重叠



对称性匹配好的原子轨道重叠



✓ 原子轨道重叠的部分要最大：形成的键稳定

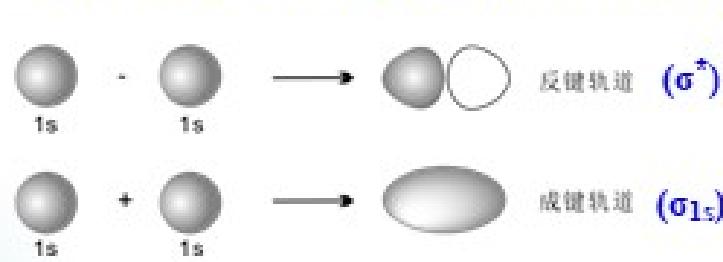
✓ 能量相近：最有效地组成分子轨道

1. 绪论

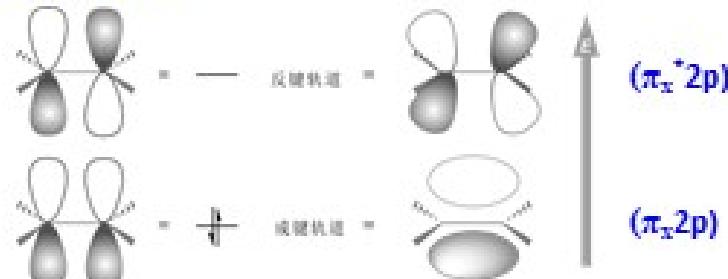
1.2 有机化合物的分子结构

根据分子轨道的对称性可将分子轨道分为 σ 轨道和 π 轨道。

✓ σ 轨道：沿键轴旋转，它的形状和符号都不变



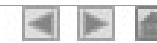
σ 轨道的示意图



π 轨道的示意图

✓ π 轨道：电子云集中在键轴的上面和下面，通过键轴的参考平面可把电子云分成两半。

有机化合物
的电子效应



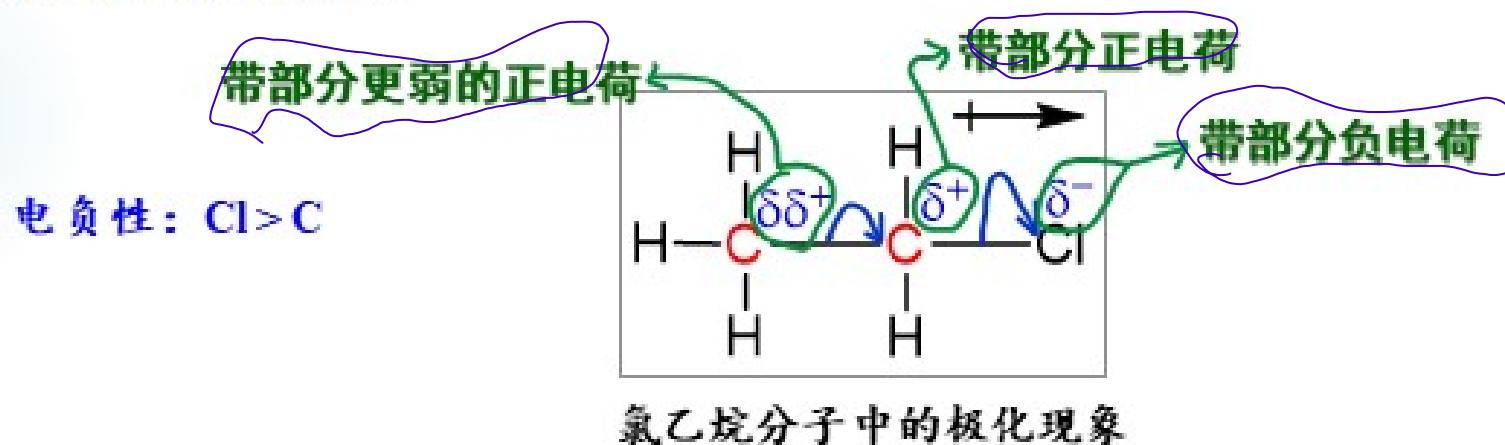
1. 绪论

1.3 有机化合物的电子效应

常见的电子效应：诱导效应、共轭效应和超共轭效应。

诱导效应

在多原子分子中，由于组成共价键的两个原子的电负性不同，以及原子杂化状态不同，而造成成键电子（如 σ 电子对）偏向其中一个原子的极化现象叫做诱导效应（induction effect）。



1. 绪论

1.3 有机化合物的电子效应

诱导效应的特点：随着距离的增大而迅速下降，经过三个原子影响就极弱了。

静态极化：也称为永久极化，是基于原子本身性质而产生的极性（包括键的极性、分子极性）。这种极性是在没有外力作用下产生的极化现象。

诱导效应的表示：以氢原子为标准，给（推）电子的原子的诱导效应表现在其本身将带有微量正电荷，故用 $+/\!\!$ 表示。反之，吸电子的原子产生的诱导效应可以用 $-/\!\!$ 表示。

1. 绪论

1.3 有机化合物的电子效应

✓ 取代基团-I效应，即吸电子效应（electron attracting），使电子云偏离碳。



$-C\equiv CR > -CR=CR_2 > -CR_2-CR_3$ S成分越多，碳原子的电负性越强

✓ 取代基团+I效应，即给电子效应（electron releasing），使电子云偏向碳。



烷基是给电子基团

1. 绪论

1.4 研究有机化合物的一般步骤

1. 分离提纯

重结晶法、蒸馏法、升华法和色谱法等等。



常压蒸馏装置

2. 物理常数的测定

熔点、沸点、相对密度和折光率等。

3. 元素分析和实验式的确定

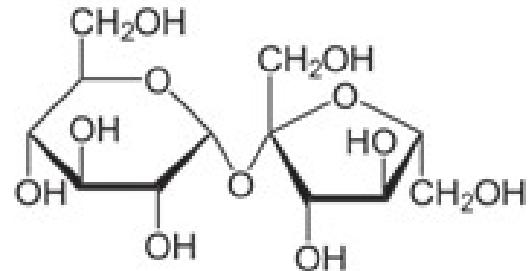
4. 相对分子质量的测定和分子式的确定

例如：糖类化合物 $(CH_2O)_n$ ，蔗糖的分子式是 $C_{12}H_{22}O_{11}$



5. 结构的确定

蔗糖的结构式：



1. 绪论

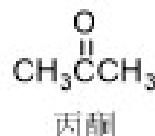
1.5 有机化合物的分类

1.5.1 按碳架分类

1. 开链化合物



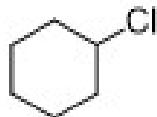
丁烷



丙酮

开链
碳环

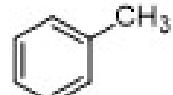
2. 碳环化合物：又可分为脂环（族）化合物和芳香族化合物



氯代环己烷



环戊二烯



甲苯



苯酚

3. 杂环化合物：由碳原子和其它元素的原子（如氧、硫、氮等）共同组成



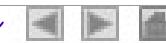
呋喃



吡啶

杂环

classification



1.5.2 按官能团分类

官能团：分子中比较活泼而容易发生反应的原子或基团，它常常决定化合物的主要性质，反映化合物的主要特征。一般来说，含有相同官能团的化合物具有相类似的性质。

化合物类别	官能团	官能团名称
烯烃	C=C	碳碳双键
炔烃	C≡C	碳碳叁键
卤代烃	-X (F, Cl, Br, I)	卤原子
醇	-OH	羟基（与烃基相连）
酚	-OH	羟基（与芳环相连）
醚	C-O-C	醚基
醛	O —C—H	醛基
酮	O —C—	羰基



1. 绪论

1.5 有机化合物的分类

《有机化学（二）（上册）》

第一章 绪论

第六章 芳烃

第二章 烷烃和环烷烃

第七章 有机化合物光谱分析基础

第三章 对映异构

第八章 卤代烃

第四章 烯烃和炔烃

第九章 醇、酚、醚

第五章 二烯烃

第十章 醛和酮

1. 结论

如何学好有机化学？



1、Follow me（跟上学习进度，不要放弃）

2、Work hard（多看多练多问，作业独立完成）

3、Day day up（“滚雪球”积累知识，信自己）

Let's work together!