第二课：共价键

2017年9月8日 13:25

共价键的性质：

1. **键长：**形成共价键的两个原子之间的核间距；
   a. 同一类型的共价键在不同化合物中键长也有差别；
   b. 一般来说，成键共价键越短，键能越大，键越强；
2. **键角：**同一原子上相邻两个共价键在空间中的夹角；
   a. 键角反应分子中原子在空间排列的形象，决定了分子的立体形状；
3. **键能：**共价键形成或断裂时所放出或吸收的能量；
   a. 双原子分子：键的解离能等于键能；
   b. 多原子分子：键能一般指同一类共价键的解离能的平均值；
   c. 共价键的键能和键长反映了键的强度，即分子的热稳定性；
4. **键的极性，分子的极化和键的极化：**
   a. 键的极性：由成键的两个原子之间电负性差异引起(其中从元素周期表右端到左端、上端到下端，电负性逐渐变小，稀有气体He, Ne, Ar没有电负性数据)；
   b. 电负性界定：电负性<2. 0为金属，电负性>2. 0为非金属，其中Ge为半金属；
   c. 电负性与电离能与电子亲和能的和成正比：$x_p = k(I + Y)$;
   d. 原子半径减小→电离能增加→电负性增加；
   e. 偶极矩(μ)：是用来衡量键的极性的物理量，又称键矩；
   f. 偶极矩等于极性共价键上正电中心的电荷量(q)与正负电中心距离(d)的乘积：μ=qd，单位：库仑·米；
   g. 多原子分子的偶极矩是各键的偶极矩的向量和；
   h. 极性分子：正负电中心不重合的分子，对于双原子分子来说共价键的极性就是分子的极性，对于多原子分子来说分子的极性等于各共价键极性的矢量和；
   i. 键的极化：成键电子云的分布状态受外来电场影响而发生改变，结果导致极性键的极性增强，非极性键产生极性；
   j. 极化度：表示成键电子被原子核束缚的相对程度(极化度越大的共价键，越容易受外界电场影响而发生极化)；
      (1).成键原子体积越大，电负性越小，键的极化度越大；
      (2).成键种类：π键比σ键极化度大；
      (3).外电场强度越强，键的极化度越大；
   k. 偶极矩和键的极化反应分子的化学反应活性，影响分子的物理性质；
   l. 键的极化是暂时的，在外电场消失时消失；
5. **共价键的断裂和有机反应类型：**
   a. 共价键的断裂方式：
      i. 均裂：共价键断裂时，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或游离基(自由基是电中性的)；
      ii. 异裂：共价键断裂时，成键的一对电子保留在一个原子上，形成正负离子；
   b. 有机反应的类型：
      i. 自由基型反应：共价键均裂生成自由基引发的反应，也称均裂反应；
         1) 光照、辐射、高温加热(一般有自由基引发剂)；
         2) 非极性键易进行此反应；
      ii. 离子型反应：共价键异裂生成离子引发的反应，也称异裂反应；
         1) 亲核(进攻缺电子中心的试剂)或亲电(进攻电荷密度比较高的中心的试剂)试剂，酸碱，极性试剂；
         2) 极性键易进行此反应；
      iii. 协同反应：旧键的断裂和新键的生成同时发生的反应。反应过程中没有任何活性中间体。协同反应又称为一步反应，反应过程中一步发生成键和断键，只有键变化的过渡态，没有自由基或离子等活性中间体；
6. 分子间的作用力：
   a. 范德华力：分子间存在的相互作用力称为分子间力或范德华力；
      i. 取向力：分子的固有偶极间的作用力，由偶极定向排列产生；
      ii. 诱导力：分子的固有偶极与诱导偶极间的作用；
      iii. 色散力：分子的瞬时偶极间的相互作用；
      iv. 极性分子间：三种力均有；
      v. 极性分子与非极性分子之间：色散力和诱导力；
      vi. 非极性分子间：只有色散力；
      vii. 色散力>>取向力>>诱导力；
      viii. 范德华力很小，只有分子靠的很近时才发生作用；
   b. 氢键：与电负性大的原子A(F,O,N等)共价结合的氢与另外一个电负性大的原子B(可以与A相同)接近时，在A与B之间以氢为媒介形成的键(A−H⋯B)；

i. 氢键有方向性和饱和性，其强度介于范德华力和共价键力之间；
ii. 与氢相连的原子电负性越大，形成的氢键越强；
iii. 氢键饱和性：氢原子特别小，而A和B原子比较大，A–H中的氢原子只能和一个B原子结合形成氢键。同时由于负离子之间的相互排斥，另一个电负性大的原子就难于接进氢原子；
iv. 氢键的方向性：电偶极矩A–H与原子B的相互作用当A–H–B在同一条直线上时最强，同时原子B一般含有未共用电子对，在可能范围内，氢键的方向与未共用电子对的对称轴一致；

7. 分子结构的表示方法：
   a. 价键式：每一个元素符号代表该元素的一个原子，原子之间的每一价键都用一短线表示；
   b. 结构简式：在价键式基础上，将单键省去(环状化合物环上的单键不能省去)，有相同原子时，要把它们合在一起，其数目用数字表示，并把数字写在该原子的元素符号的右下角；
   c. 立体结构式：
      i. 凯库勒模型：球棍模型，能反应成键方式，但不能反应各原子的大小之比和实际分布情况；
      ii. 斯陶特模型：比例模型，能反映出来空间上各原子之间的实际分布情况，但不能清晰反映出成键方式；
   d. 其他形式：
      i. 锯架式：C-C键轴斜看45°；
      ii. 楔(伞)形式：垂直于C-C键轴方向看；
      iii. 纽曼投影式：沿C-C键轴方向看；
8. 有机化学中的酸碱理论：
   a. 质子酸碱理论：凡是能给出质子的叫做酸，凡是能与质子结合的叫做碱；
      i. 共轭碱：酸失去质子，剩余的基团就是它的共轭碱；
      ii. 共轭酸：碱得到质子，生成的物质就是它的共轭碱；
      iii. 酸的强度：通常用平衡常数k_a或其负对数pk_a来表示；
      $pk_a = -\lg k_a$
      iv. 碱的强度：同酸的强度，但把a换成b；
   b. 电子酸碱理论：
      i. 酸是能接受外来电子对的电子接受体，碱是能给出电子对的电子给予体；
      A+:B→A:B
      ii. 路易斯酸碱反映的实质：碱的未共用的电子对与酸的空轨道形成共价键；
      iii. 路易斯酸是亲点试剂，路易斯碱是亲核试剂；
9. 有机化合物的分类：
   a. 按碳链分类：
      i. 开链化合物：称为脂肪族化合物；
      ii. 碳环化合物，化合物由碳原子构成碳环：
         1) 脂环族化合物；
         2) 芳香族化合物(大部分含有共轭π键)；
      iii. 杂环化合物：环由碳原子和其他元素的原子共同组成(呋喃、噻吩等)；
   b. 按官能团分：
      i. 略，见书；