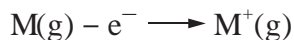


元素第一电离能的周期性变化

某元素的气态原子失去一个电子形成+1价气态阳离子所需要的最低能量，叫做该元素的第一电离能（first ionization energy），用符号 I_1 表示。



用第一电离能可以衡量元素的气态原子失去一个电子的难易程度。第一电离能数值越小，原子越容易失去一个电子；第一电离能数值越大，原子越难失去一个电子。图2-12是1~36号元素的第一电离能数值的变化曲线。

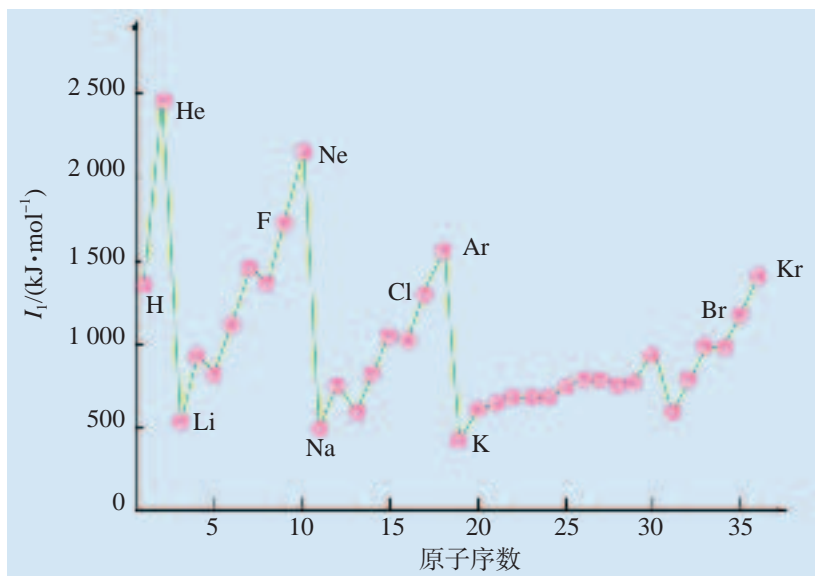


图 2-12 1~36号元素的第一电离能



学以致用

1. 根据1~36号元素第一电离能的相对大小，总结元素的第一电离能的变化规律。

(1) 请以第2、3周期元素为例，总结同周期元素第一电离能的变化规律。

(2) 请以碱金属元素、卤族元素为例，总结同主族元素第一电离能的变化规律。

2. 观察图2-13中第3周期各元素第一电离能的大小，可以发现镁的第一电离能比铝大，磷的第一电离能比硫大。从核外电子排布的规律来看，可能是什么原因？

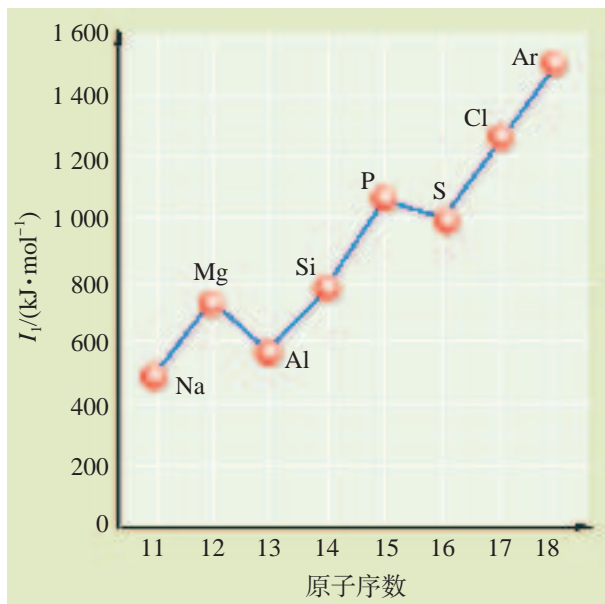


图 2-13 第3周期元素的第一电离能与原子序数的关系

一般来说，同主族元素的原子最外层电子数相同，随着核电荷数的增大，电子层数逐渐增多，原子半径逐渐增大，失电子能力逐渐增强，第一电离能逐渐减小。同一周期的主族元素具有相同的电子层数，随着核电荷数的递增，最外层电子数增加，原子半径逐渐减小，失电子能力逐渐减弱，第一电离能呈现增大的趋势。因此，对于同周期元素来说，碱金属的第一电离能最小，而稀有气体的第一电离能最大。

元素的第一电离能大小还与其原子的核外电子排布（特别是外围电子排布）有关。通常情况下，当原子核外电子排布在能量相等的轨道上形成全空（ p^0 、 d^0 、 f^0 ）、半充满（ p^3 、 d^5 、 f^7 ）和全充满（ p^6 、 d^{10} 、 f^{14} ）结构时，原子的能量较低，该元素具有较大的第一电离能。例如，Mg的外围电子排布为 $3s^2$ ，s轨道处于全充满状态，P的外围电子排布为 $3s^23p^3$ ，p轨道处于半充满状态，因此Mg、P的第一电离能相对较高。



科学史话

第一个稀有气体化合物的发现

1962年，英国化学家巴特列（N. Bartlett）在研究铂和氟的反应时，发现生成了一种深红色固体。经X射线分析和其他实验证明，此化合物由阳离子 O_2^+ 和阴离子 PtF_6^- 结合而成，化学式为 O_2PtF_6 。由此，巴特列联想到氧分子的第一电离能（ $O_2 \rightarrow O_2^+ + e^-$ ）为 $1175.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，与氙（Xe）的第一电

离能 $1\ 170\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 非常接近，这表明氙也可能被 PtF_6 氧化发生类似的化学反应。于是他仿照合成 O_2PtF_6 的方法，使氙和六氟化铂蒸气在室温下直接反应，立即生成了橙黄色固体，实验分析其化学式为 XePtF_6 。这就是人工合成的第一个稀有气体化合物，是化学史上一次重大突破，巴特列为开拓稀有气体化学作出了历史性的贡献。

+1价气态离子失去1个电子，形成+2价气态离子所需要的最低能量称为该元素的第二电离能，用 I_2 表示。+2价气态离子再失去1个电子，形成+3价气态离子所需要的最低能量称为该元素的第三电离能，用 I_3 表示。钠和镁的第一、二、三电离能如表2-2所示。

表 2-2 钠、镁元素的第一、二、三电离能

元素	$I_1/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$I_2/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$I_3/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
Na	496	4 562	6 912
Mg	738	1 451	7 733



批判性思维

分析表2-2中的数据，请试着解释：为什么钠元素的原子容易形成 Na^+ ，而不易形成 Na^{2+} ，镁元素的原子易形成 Mg^{2+} ，而不易形成 Mg^{3+} ？

元素电负性的周期性变化



温故知新

钠原子与氯原子结合生成的氯化钠是离子化合物，而氢原子与氯原子结合生成的氯化氢是共价化合物，这是为什么？

第一单元 分子的空间结构

由分子构成的物质，其性质主要由分子的组成和结构决定。分子的结构可以通过X射线衍射、波谱等实验手段进行测定，也可以根据相关的理论进行解释或预测。分子结构对物质的极性、磁性、旋光性、溶解性、化学反应活泼性等都有很大的影响。



目标预览

通过本单元内容的学习，要求同学们努力达到：

能运用相关的理论来解释或预测简单分子的空间结构；能依据分子的空间结构和键的极性判断分子的极性，能根据分子的极性预测其溶解性；能描述手性分子的结构特征和性质特点，认识手性分子在药物研究中的重要作用。

分子的空间结构模型



温故知新

你思考过这些问题吗？（1）C原子与H原子结合形成的分子为什么是 CH_4 而不是 CH_2 ？（2） CH_4 分子为什么具有正四面体的空间结构？

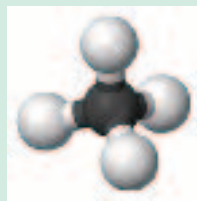
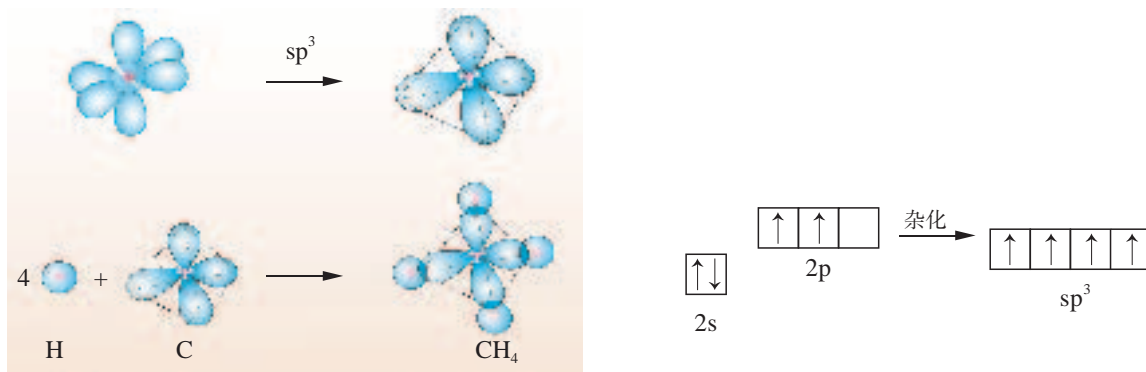


图 4-1 CH_4 分子的结构模型

为了解释 CH_4 等分子的空间结构，美国化学家鲍林于1931年提出了杂化轨道理论。运用该理论，可以较好地解释 CH_4 分子的空间结构。

在形成 CH_4 分子的过程中，碳原子2s轨道上的1个电子进入2p空轨道。这样，1个2s轨道和3个2p轨道“混杂”，形成能量相等、成分相同的4个 sp^3 杂化轨道。

图 4-2 C原子的 sp^3 杂化轨道和 CH_4 的形成

碳原子的4个 sp^3 杂化轨道指向正四面体的4个顶点，每个轨道上都有一个未成对电子。这样，碳原子的4个 sp^3 杂化轨道分别与H原子的1s轨道重叠，形成4个相同的 σ 键，从而形成 CH_4 分子。 CH_4 分子中C—H键之间的夹角——**键角**（bond angle）都是 $109^\circ 28'$ 。

正四面体结构的分子或离子的中心原子，一般采用 sp^3 杂化轨道形成共价键，如 CCl_4 、 NH_4^+ 等。金刚石中的碳原子、晶体硅和石英（ SiO_2 ）晶体中的硅原子也是采用 sp^3 杂化轨道形成共价键的。

科学史话

化学家鲍林

鲍林是一位著名的化学家。他在多个领域都作出了重大贡献，曾两次荣获诺贝尔奖（1954年化学奖，1962年和平奖）。

鲍林系统地研究了化学物质的组成、结构、性质三者的关系，于1931年提出了杂化轨道理论。他在化学研究中创造性地提出了许多新的概念。例如，原子的共价半径、金属半径、离子半径、元素电负性标度等，这些概念的应用，对现代化学、凝聚态物理的发展都有重要的意义。鲍林还是分子生物学的奠基人之一。他花了很多时间研究生物大分子，特别是蛋白质的分子结构。

1955年，鲍林和世界著名科学家爱因斯坦、罗素、约里奥·居里、玻恩等，签署了“呼吁科学家共同反对发展毁灭性武器，反对战争，保卫和平”的宣言。由于鲍林对和平事业的贡献，他于1962年荣获了诺贝尔和平奖。鲍林在以“科学与和平”为题发表的诺贝尔和平奖领奖演说中说道：“在我们这个世界历史的新时代，世界问题不能用战争和暴力来解决，而是要按对所有人都公平、对一切国家都平等的方式，根据世界法律来解决。”



图 4-3 美国化学家鲍林

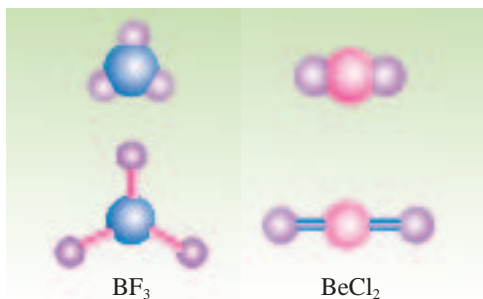


图 4-4 BF_3 和 BeCl_2 分子的结构示意图

BF_3 和气态 BeCl_2 的分子结构如图4-4所示。 BF_3 是平面正三角形分子，F原子位于正三角形的三个顶点，B原子位于分子中心，分子中键角均为 120° ；气态 BeCl_2 是直线形分子，Cl原子位于Be原子的两侧， BeCl_2 分子中键角为 180° 。

BF_3 、 BeCl_2 分子的空间结构不同，是由于B原子和Be原子在形成 BF_3 和 BeCl_2 分子时，采取了不同类型的杂化所导致的。



交流讨论

s轨道和p轨道参加的杂化，其杂化类型除了 sp^3 杂化外，还有 sp^2 杂化、 sp 杂化等，杂化轨道的空间分布如图4-5所示。

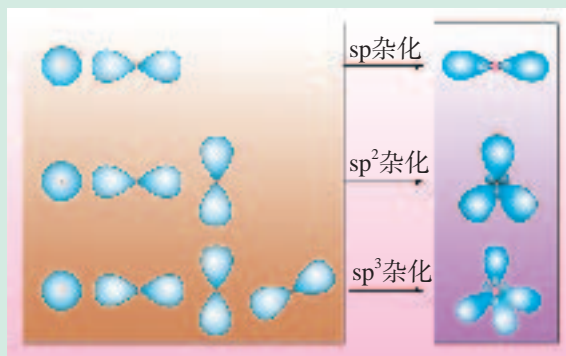
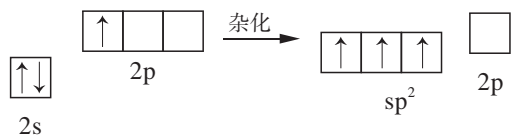


图 4-5 s轨道和p轨道形成的杂化轨道

请与同学讨论下列问题：

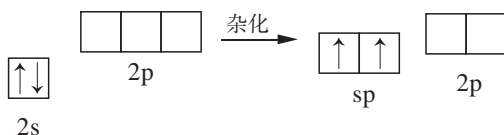
1. 为了满足生成 BF_3 和 BeCl_2 的结构要求，在形成 BF_3 和 BeCl_2 分子时，B、Be原子的外围电子排布应如何改变？用轨道表示式表示B、Be原子的外围电子结构的改变。
2. B、Be原子各用哪几个原子轨道参与杂化？形成什么类型的杂化轨道？

在形成 BF_3 分子的过程中，B原子2s轨道上的1个电子进入2p轨道。这样，1个2s轨道和2个2p轨道发生杂化，形成能量相等、成分相同的3个 sp^2 杂化轨道。



B原子中的3个 sp^2 杂化轨道间的夹角为 120° ，这3个 sp^2 杂化轨道分别与F原子的2p轨道形成 σ 键，因此 BF_3 分子具有平面三角形结构。

在形成气态 BeCl_2 分子的过程中，Be原子的1个2s轨道和1个2p轨道发生杂化，形成能量相等、成分相同的2个sp杂化轨道。



Be原子中的2个sp杂化轨道间的夹角为 180° ，这2个sp杂化轨道分别与Cl原子的3p轨道形成 σ 键，因此 BeCl_2 为直线形分子。

学以致用



请用杂化轨道理论分析乙烷、乙烯和乙炔分子的成键情况。

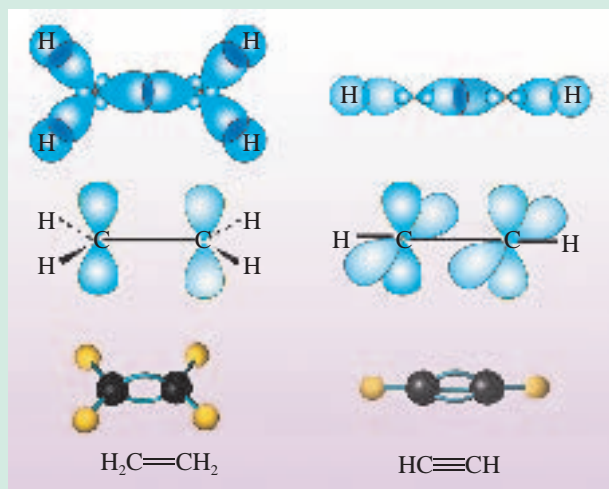


图 4-6 乙烯和乙炔的结构示意图

在 C_2H_6 分子中，C原子均采用 sp^3 杂化，每个C原子的3个 sp^3 轨道与3个H原子的1s轨道重叠形成3个C—H σ 键；2个C原子各以1个 sp^3 轨道发生重叠形成1个C—C σ 键。

在 C_2H_4 分子中，C原子均采用 sp^2 杂化，每个C原子的2个 sp^2 轨道与2个H原子的1s轨道重叠形成2个C—H σ 键；2个C原子各以1个 sp^2 轨道发生重叠形成1个C—C σ 键，各以1个未杂化的2p轨道发生重叠，形成1个 π 键。在与溴发生加成反应时， π 键发生断裂。

在 C_2H_2 分子中，C原子均采用sp杂化，每个C原子的1个sp轨道与1个H原子的1s轨道重叠形成1个C—H σ 键；2个C原子各以1个sp轨道发生重叠形成1个C—C σ 键，各以2个未杂化的2p轨道发生重叠，形成2个 π 键。在与足量溴发生加成反应时，2个 π 键发生断裂。



实验探究

1. 请利用计算机软件模拟或用实物（橡皮泥和竹签等）来搭建表4-1中分子的立体模型。

表 4-1 几种分子的键长和键角

分子	键长/pm	键角
CO ₂	116	180°
H ₂ O	96	104°30'
NH ₃	101	107°18'
CH ₄	109	109°28'

2. 请与同学交流讨论下列问题：

(1) CH₄、NH₃、H₂O分子中，中心原子形成什么类型的杂化轨道？

(2) NH₃分子中H—N—H的键角为107°18'，H₂O分子中H—O—H的键角为104°30'，CH₄分子中H—C—H的键角为109°28'。导致这3种分子键角差异的原因是什么？

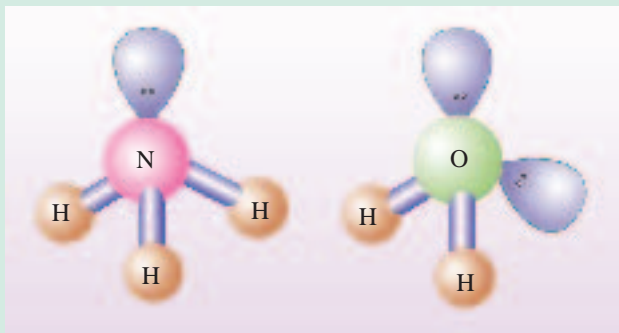


图 4-7 NH₃分子和H₂O分子的结构示意图

(3) 分子的价电子数目与其空间结构有何关系？

用实验的方法可以测定分子的空间结构，如红外光谱、晶体的X射线衍射、核磁共振等。我们也可以用有关的化学理论推测分子的空间结构。

为了解释和预测分子的空间结构，科学家在归纳了许多已知的分子空间结构的基础上，提出了一种简单的理论模型（价层电子对互斥模型），用以预测简单分子或离子的空间结构。

分子中的价电子对（包括成键电子对和孤电子对）由于相互排斥作用，而趋向于尽可能彼此远离以减小斥力，分子尽可能采取对称的空间结构。例如，价电子对数目分别为2、3、4时，价电子对的几何分布分别呈直线形、平面三角形、正四面体结构，简称价电子对分布的几何构型（图4-8）。

对第1、2、3周期非金属元素的原子为中心的简单分子或离子而言，上述模型推测的立体结构与事实比较吻合。尤其是该模型简单、方便，无需定量计算，被广泛应用于研究和教学中。但是，该模型的提出主要考虑价电子对之间的斥力，而分子结构的影响因素往往比较复杂。因此应用该模型预测的结果与实验测定有偏差，也不能说明各分子结构中化学键形成的原因和相对稳定性。所以，分子结构的确定最终必须以实验测定为依据。

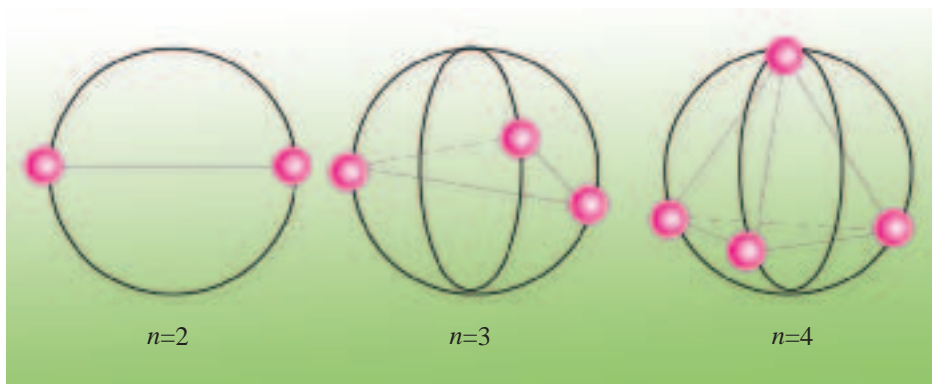


图 4-8 价电子对 (n) 分布的几何构型



方法导引

AB_m 型分子的价电子对计算方法

对于 AB_m 型分子（A是中心原子，B是配位原子），分子的价电子对数可以通过下式确定：

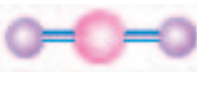

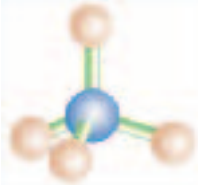
$$n = \frac{\text{中心原子的价电子数} + \text{每个配位原子提供的价电子数} \times m}{2}$$

其中，中心原子的价电子数等于中心原子的最外层电子数，配位原子中卤素原子、氢原子提供1个价电子，氧原子和硫原子按不提供价电子计算。

根据分子的价电子对数，可以很方便地确定价电子对数与配位原子数目相等的 AB_m 型分子的几何构型。

对于价电子对全是成键电子对的分子，价电子对的几何构型与分子的空间结构是一致的（表4-2）。

表 4-2 几种分子的几何构型

分子	BeCl ₂	BF ₃	CH ₄
价电子对数	2	3	4
几何构型	直线形	平面三角形	正四面体
球棍模型			

理论研究与实验测定表明：

(1) 具有相同价电子对数的分子，中心原子的杂化轨道类型相同，价电子对分布的几何构型也相同。例如，CH₄、NH₃和H₂O分子的价电子对数都是4，中心原子均采取sp³杂化，价电子对分布的几何构型均为正四面体。

(2) 如果分子中中心原子的杂化轨道上存在孤电子对，由于孤电子对比成键电子对更靠近中心原子的原子核，因而价电子对之间的斥力大小顺序为：孤电子对与孤电子对之间的斥力>孤电子对与成键电子对之间的斥力>成键电子对与成键电子对之间的斥力。随着孤电子对数目的增多，孤电子对对成键电子对的排斥作用增强，使得成键电子对与成键电子对之间的键角也被“压缩”而减小。如CH₄分子中C原子的杂化轨道上没有孤电子对，NH₃分子中N原子的杂化轨道上有1对孤电子对，H₂O分子中O原子的杂化轨道上有2对孤电子对，因此CH₄、NH₃和H₂O分子中键角依次减小。



拓展视野

等电子原理

人们在研究分子结构时发现，CO分子与N₂分子结构非常相似，它们的分子中价电子总数都是10，都形成1个σ键和2个π键，键能都较大。它们的某些物理性质也很相似，如熔点和沸点相近、都难溶于水等。根据许多类似的实验事实，人们总结出—条经验规律：具有相同价电子数和相同原子数的分子或离子具有相同的结构特征。这一原理称为“等电子原理”。

利用等电子原理可以判断一些简单分子或离子的立体结构。例如，SiCl₄、SiO₄⁴⁻、SO₄²⁻的原子数目和价电子总数都相

2. “C=C”和“C≡C”中的“=”和“≡”不能省略。如乙烯的结构简式可写为 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 等，而不能写

为 CH_2CH_2 。醛基($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—H}$)、羧基($\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—OH}$)则可进一步简写为 —CHO 、 —COOH 。

3. 准确表示分子中原子的成键情况。如乙醇的结构简式可写为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 或 $\text{HO—CH}_2\text{CH}_3$ 等。

键线式无须标出碳原子和氢原子，只要求表示出碳碳键以及与碳原子相连的除氢以外的其他原子或基团，图式中的每个拐点和端点均表示一个碳原子(见表2-3)。

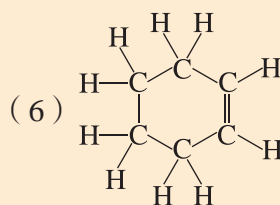
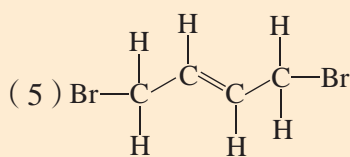
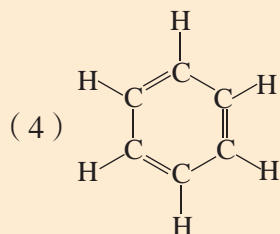
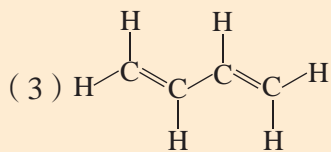
学以致用



结构式、结构简式和键线式是表示有机化合物分子结构的三种常见图式。你能写出下列有机化合物分子的结构简式和键线式吗?

(1) 丙烷

(2) 丙酸



同分异构体

何为同分异构现象?为什么有机化合物中普遍存在同分异构现象?

温故知新



有机化合物分子中通常含有较多的原子，这些原子在成键方式、连接顺序等方面，如果存在差异，就会出现分子式相同而结构不同的**同分异构现象**（isomerism）。分子式相同而结构不同的化合物分子互为**同分异构体**（isomer）。同分异构现象普遍存在于有机化合物中，这也是有机化合物在自然界中种类繁多的一个原因。



实验探究

在前面的学习中，我们已经认识了一些同分异构体。请完成探究活动并回答相关问题。

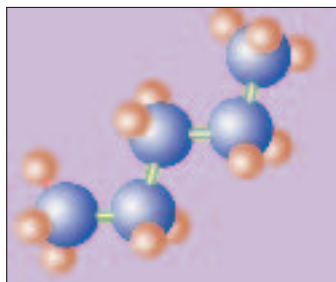
探究活动：请搭建下列分子组成的有机化合物结构模型，并填写下表，帮助自己更好地认识分子中原子的空间位置关系，进一步加深对同分异构体的认识。

分子式	可能具有的结构简式
C_2H_6	
C_3H_8	
C_4H_{10}	
C_5H_{12}	
C_4H_8	

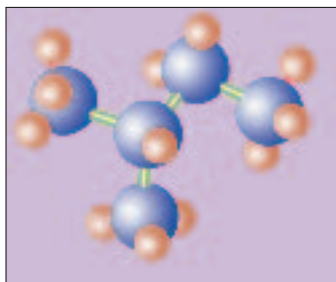
相关问题：

- （1）产生同分异构现象的本质原因是什么？
- （2）有机化合物中是不是每种分子都具有同分异构体？

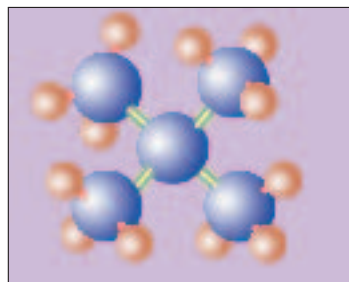
由于碳链骨架不同产生的异构现象叫做**碳链异构**，烷烃中的同分异构现象均为碳链异构，比如戊烷（ C_5H_{12} ）存在正戊烷、异戊烷和新戊烷^①三种同分异构体，它们都属于碳链异构。同分异构体虽然具有相同的分子组成，但性质却存在差异，其本质原因是它们具有不同的结构。如图2-4所示，三种戊烷的沸点各不相同。



正戊烷（沸点 $36.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）



异戊烷（沸点 $27.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）



新戊烷（沸点 $9.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）

图 2-4 戊烷的三种同分异构体结构模型

^① 本节中同分异构体的命名方法请参见本书第43页。



方法导引

随着烷烃中碳原子个数的增加，同分异构体的数目会迅速增多。如7个碳的烷烃有9种异构体，8个碳的烷烃有18种异构体。如何正确、快速地写出同分异构体？下面介绍一种通常使用的方法。

第一步，写出直链异构体的结构简式；

第二步，在直链上减少1个碳作甲基取代基，其余为主链（甲基连在主链上，端点碳除外）；

第三步，再减少2个碳为2个甲基或1个乙基取代基，连在剩余碳形成的主链上，乙基至少连在离端点碳相隔1个碳的碳原子上；

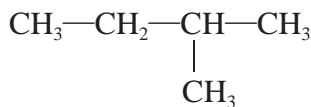
第四步，依次减少直链异构体上的碳原子作为取代基（主链始终为最长碳链）。

以此类推，进行书写。

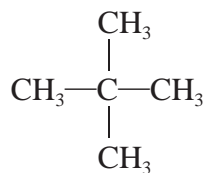
根据上述书写方法，可以写出 C_5H_{12} 的三种同分异构体的结构简式：



正戊烷

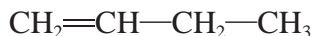


异戊烷

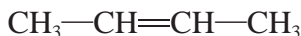


新戊烷

不同于烷烃，烯烃中含有官能团（ $C=C$ ），当官能团（ $C=C$ ）位置改变时，也会产生同分异构现象。如丁烯（ C_4H_8 ）分子含有碳碳双键，双键在碳链中的位置存在以下两种情况：



1-丁烯



2-丁烯

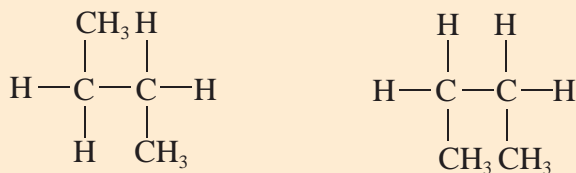
有机化合物中由于官能团在碳链中的位置不同而引起的同分异构现象称作**位置异构**。

学以致用

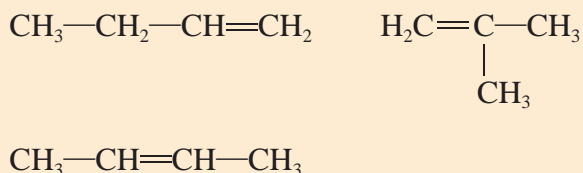


请仔细观察下面两组有机分子结构，它们是同分异构体吗？为什么？请与同学交流你的想法。

第一组 分子式为 C_4H_{10} 的烷烃：

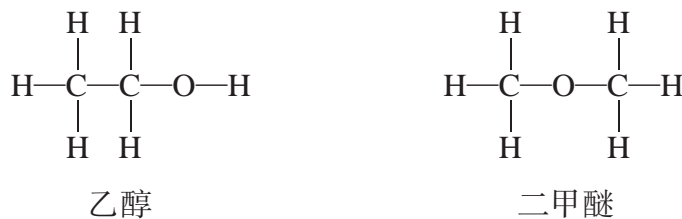


第二组 分子式为 C_4H_8 的烯烃：



烯烃的同分异构现象较烷烃复杂，在书写烯烃的同分异构体时，应首先确定主链碳原子个数，然后确定官能团（ $C=C$ ）在主链上的位置实现位置异构，最后再分别接入支链实现碳链异构。在完成一种主链的全部异构体后，减少主链碳原子个数并重复上述操作。

有机化合物中，除了存在因官能团位置不同而产生位置异构外，还会存在下述同分异构现象，比如乙醇和二甲醚的分子式都为 C_2H_6O ，但乙醇分子中的官能团为羟基（ $-OH$ ），二甲醚分子中的官能团为醚键（ $\text{>C-O-C}<$ ）。



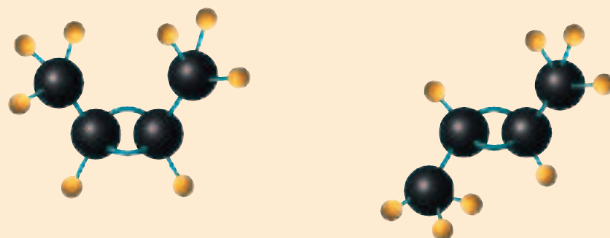
我们把有机化合物分子式相同，但分子中所含官能团不同产生的异构现象称为**官能团异构**。

碳链异构、位置异构和官能团异构是有机化合物中常见的异构现象，我们把这种分子式相同而分子中原子或基团连接方式不同的异构现象称为**构造异构**。



交流讨论

有人在研究2-丁烯的结构时，发现有2种熔点不同的物质，用球棍模型组装分子，得到下面两种结果：



请你思考，上面这两种结构相同吗？与同学交流你的想法。