



和离子键

C. 胆矾是分子晶体,分子间存在氢键

D. 胆矾中的水在不同温度下会分步失去

**辨析** 实验证明,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  中有 4 个水分子为配位水分子,以平面四边形配位在  $\text{Cu}^{2+}$  周围,第五个水分子以氢键与 2 个配位水分子和硫酸根结合,2 个  $\text{SO}_4^{2-}$  离子在平面四边形的上和下,形成一个不规则的八面体。 $\text{SO}_4^{2-}$  离子中心硫原子组成  $\text{sp}^3$  杂化轨道,每个 O 原子除以  $p_z$  轨道和 S 原子的  $\text{sp}^3$  杂化轨道形成  $\sigma$  键外,尚有两个充满电子的  $p_x$  和  $p_y$  轨道垂直于 S—O 键轴,它们可分别和中心 S 原子的  $d_{xy}$  和  $d_{xz}$  成配键。

在上述结构示意图中,水分子中的氧原子采用不等性  $\text{sp}^3$  杂化,而  $\text{SO}_4^{2-}$  离子中的氧原子未杂化。

#### 4. 配位键的稳定性与哪些因素有关?

**例 4** 往硫酸铜溶液中加入过量氨水,可生成  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  配离子。已知  $\text{NF}_3$  与  $\text{NH}_3$  的空间构型都是三角锥形,但  $\text{NF}_3$  不易与  $\text{Cu}^{2+}$  形成配离子,其原因是\_\_\_\_\_。

**辨析** 配位键是“电子对给予—接受键”,其本质是共价键,原子轨道重叠程度越大,配位键越强。原子轨道的电子密度大小、原子半径大小,都影响原子轨道的重叠程度。N、F、H 三种元素的电负性:  $\text{F} > \text{N} > \text{H}$ , 在  $\text{NF}_3$  中,共用电子对偏向 F,偏离 N 原子使得氮原子上的孤对电子难于与  $\text{Cu}^{2+}$  形成配位键。



“物质结构与性质”作为新课标课程选考模块,在考试说明中对“等电子原理”、“杂化轨道理论”考点是这样描述的:了解“等电子原理”的含义,能结合实例说明“等电子原理”的应用;能根据杂化轨道理论和价层电子对互斥模型判断简单分子或离子的空间构型(对 d 轨道参与杂化和  $\text{AB}_5$  型以上复杂分子或离子的空间构型不作要求)。围绕这两个考点设计的问题应该是很容易作答的,但在复习过程中笔者却发现同学们实际作答时错误率极高,经分析发现关键在于等电子体确定、中心原子的杂化类型判断上缺乏方法,在此就这两个问题的分析方法作如下归纳。



### 等电子体的判断

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。如果仅从概念字面出发,判断与 A 粒子互为等电子体的 B 粒子的化学式,往往感觉无从下手,或东拼西凑的试写,试写也往往只注意“价电子数”或“原子数”相同某一方面而错答。如写  $\text{CH}_4$  分子的等电子体时许多同学写成  $\text{NH}_3$  (原子数不同)、 $\text{CCl}_4$  (价电子数不同)等,至于再稍复杂一些的,错的更多,实际体现为问题解决方法的欠缺。等电子体的判断一般可采取以下几种方法:

#### 1. 同族元素互换法

即将既定粒子中的某元素换成它的同族元素。如:

(1)  $\text{CCl}_4$  的等电子体确定:换 IV A 族元素有  $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{GeCl}_4$  等;换 VII A 族元素有  $\text{CF}_4$ 、 $\text{CBr}_4$ 、 $\text{Cl}_4$ 、 $\text{CFCl}_3$ 、……;同时换可有  $\text{SiF}_4$ 、 $\text{SiFCl}_3$ 、……。

(2)  $\text{CO}_2$  的等电子体确定:可将 O 原子换为 S 原子得  $\text{COS}$ 、 $\text{CS}_2$ , 注意不能将 C 原子换为 Si 原子,因为  $\text{CO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  的结构不同(前者为分子晶体,后者为原子晶体)。同理,不能将  $\text{BeCl}_2$  的等电子体确定为  $\text{MgCl}_2$  或  $\text{BeF}_2$  (后两种为离子晶体)。

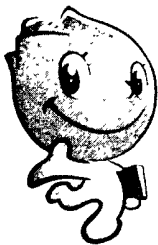
(3)  $\text{SO}_4^{2-}$  的等电子体确定:将一个 O 原子换为 S 原子得  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ;  $\text{NO}_3^-$  的等电子体可确定为  $\text{PO}_3^-$ 。

(4) 对于原子晶体类也可作类似推导:金刚石  $\text{C}_n$  与晶体硅  $\text{Si}_n$  互为等电子体。

#### 2. 价电子迁移法

即将既定粒子中的某元素原子的价电子逐一转移给组成中的另一种元素的原子,相应原子的质子数也随之减少或增加,变换为具有相应质子数的元素。

一般来说,讨论的元素为 s 区或 p 区元素,即主族元素居多,通常相关元素的族序数满足  $A+B=C+D$  (或  $A+B=2C$ ) 关系的,可考虑将 A、B 等个数换为 C、D (或 1A、1B 换为 2C)。如:



# 等电子体与杂化类型的判断方法

□ 刘幸福

(1)  $\text{CO}_2$  的等电子体确定,除了上述结果以外,还可以采用价电子迁移法: $\text{C}$ 、 $\text{O}$  原子的价电子数分别为 4、6,从周期表中的位置看,中间夹着  $\text{N}$  元素, $\text{N}$  原子价电子数为 5,一个  $\text{O}$  原子拿一个电子给  $\text{C}$  原子,在电性不变条件下质子数同时变为 7(价电子同时变为 5),则可换为两个  $\text{N}$  原子(由此也可以看出  $\text{N}_2$  与  $\text{CO}$  互为等电子体)得  $\text{N}_2\text{O}$ ;如果将  $\text{C}$  原子的两个价电子转移给两个  $\text{O}$  原子,元素原子分别转换为 1 个  $\text{Be}$ 、2 个  $\text{Cl}$ ,就可以得到  $\text{CO}_2$  的另一个等电子体  $\text{BeCl}_2$ 。

同样可以判断:金刚石  $\text{C}_n$  与晶体硅  $\text{Si}_n$  的等电子体还可以为金刚砂  $(\text{SiC})_n$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{AlP}$  等;石墨  $\text{C}_n$  与白石墨  $(\text{BN})_n$  互为等电子体;无机苯  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$  与有机苯  $\text{C}_6\text{H}_6$  互为等电子体。

(2) 离子之间的等电子体也可以同样推导:如  $\text{N}_3^-$  的等电子体查找方法,可将 2 个  $\text{N}$  原子换为 1 个  $\text{C}$  原子和一个  $\text{O}$  原子可得  $\text{CNO}^-$ 。

### 3. 电子—电荷互换法

即将既定粒子中的某元素原子的价电子转化为粒子所带的电荷。这种方法可实现分子与离子的互判。如  $\text{CN}^-$  的等电子体查找,可用  $\text{N}$  原子 1 个电子换作 1 个负电荷,则  $\text{N}$  原子换为  $\text{C}$  原子,离子带 2 个负电荷,其等电子体即为  $\text{C}_2^{2-}$ ;反之,将  $\text{CN}^-$  的电荷转化为 1 个电子,该电子给  $\text{C}$  原子,即得  $\text{N}_2$ ,若给  $\text{N}$  原子即得  $\text{CO}$ 。同样可判断  $\text{HNO}_3$  的等电子体为  $\text{HCO}_3^-$ ;  $\text{ICl}_4^-$  与  $\text{XeCl}_4$  互为等电子体。

在具体问题分析时,通常几种方法同时联想,灵活运用,方可快速准确的回答问题。现以几例说明。

**例 1.** 与  $\text{CNO}^-$  互为等电子体的分子、离子化学式依次为 \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_ (各写一种)。

**解析** 就与  $\text{CNO}^-$  互为等电子体的分子而言,

首先需将这 1 个电荷转化为 1 个价电子,这个价电子给  $\text{C}$  变为  $\text{N}$  得  $\text{N}_2\text{O}$ ,给  $\text{N}$  变为  $\text{O}$  则得  $\text{CO}_2$ (也可直接看作将  $\text{N}_2\text{O}$  中 2 个  $\text{N}$  原子进行价电子转移换为  $\text{C}$ 、 $\text{O}$  从而得  $\text{CO}_2$ ,再由  $\text{CO}_2$  进行价电子转移或同族元素互换可得  $\text{COS}$ 、 $\text{CS}_2$ 、 $\text{BeCl}_2$  等。若进行离子查找,除前面判断出的  $\text{N}_3^-$  外,利用同族元素互换可得  $\text{CNS}^-$ ;利用电子—电荷互换可得  $\text{NO}_2^+$  和  $\text{CN}_2^+$ 。

**答案**  $\text{N}_2\text{O}$  或  $\text{CO}_2$  或  $\text{COS}$  或  $\text{CS}_2$  或  $\text{BeCl}_2$   $\text{N}_3^-$  或  $\text{CNS}^-$  或  $\text{NO}_2^+$  或  $\text{CN}_2^+$

**例 2.** (1) 根据等电子原理,写出  $\text{CO}$  分子的结构式 \_\_\_\_\_;

(2) 写出  $\text{NO}_2^+$  离子的电子式 \_\_\_\_\_。

**解析**  $\text{CO}$  分子的结构式、 $\text{NO}_2^+$  离子的电子式在中学阶段并不作已有知识要求,直接做答难度大,但在题给信息提示下,可以利用等电子原理,先找出我们熟知结构的等电子体; $\text{CO}$  与  $\text{N}_2$  互为等电子体, $\text{NO}_2^+$  与  $\text{CO}_2$  互为等电子体,等电子体的结构相同,参照熟悉的  $\text{N}_2$  的结构式、 $\text{CO}_2$  的电子式便可轻松做答。

**答案**  $\text{C} \equiv \text{O}$  [ $\text{:}\ddot{\text{O}}::\ddot{\text{N}}::\ddot{\text{O}}\text{:}$ ]

### 杂化类型的判断

杂化轨道理论的引进是为了更好的解释有关分子的空间构型和分子的相关性质,其核心思想是多原子分子中心原子将能级相近、能量较低的价层轨道相互作用,重新组合、再分配,构建成新的轨道,即杂化轨道,轨道杂化的目的是为了更有利于原子成键,成键时能力更强,有利于分子的形成。这部分知识较抽象,理论性强,在应用上有很大的难度。通过教学中对学生的错误分析,笔者认为解题关键是中心原子的杂化类型能否准确判断,杂化类型判断正



确,结合分子组成、价层电子对互斥理论,就容易解决分子构型、分子性质的相关问题。

从考试说明中不难看出,这部分的考核要求是简单的杂化类型判断,对d轨道参与杂化的不作要求,即仅限于 $sp$ 、 $sp^2$ 、 $sp^3$ 三种类型的判断,就此三种杂化类型的判断方法作如下归纳。

### 1. 取代法

以中学常见的、熟悉的基础物质分子为原型,用其它原子或原子团取代原型分子中的部分原子或原子团,得到的新分子中心原子与原型分子对应的中心原子的杂化类型相同。

如: $CH_3CH=CH_2$ 分子中C原子的杂化类型判断,看作乙烯基取代了甲烷分子中的一个H原子,则甲基C原子为 $sp^3$ 杂化,也可看作甲基取代了乙烯分子中的一个H原子,故两个不饱和C原子均为 $sp^2$ 杂化; $(CH_3)_3N$ 看作三个甲基取代了 $NH_3$ 分子中的三个H原子而得,所以其分子中N原子采用 $sp^3$ 杂化; $H_2O_2$ 看作羟基取代了 $H_2O$ 分子中一个H原子, $H_2O_2$ 中O原子应为 $sp^3$ 杂化; $B(OH)_3$ 看作三个羟基取代了 $BF_3$ 中的F原子,可知 $B(OH)_3$ 中B原子为 $sp^2$ 杂化。

### 2. 价电子对数计算法

对于 $AB_m$ 型分子(A为中心原子,B为配位原子),分子的价电子对数可以通过下列计算确定: $n = \frac{1}{2}(\text{中心原子的价电子数} + \text{每个配位原子提供的价电子数} \times m)$ ,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;若为离子,须将离子电荷计算在内: $n = \frac{1}{2}(\text{中心原子的价电子数} + \text{每个配位原子提供的价电子数} \times m \pm \text{离子电荷数})$ ,阳离子取“-”,阴离子取“+”。根据价电子对数可以有以下结论:

分子	$BeCl_2$	$BF_3$	$SiCl_4$
价电子对数	2	3	4
几何构型	直线型	平面三角形	正四面体
中心原子杂化类型	$sp$	$sp^2$	$sp^3$

一般来讲,计算出的 $n$ 值即为杂化轨道数,能直接对映中心原子的杂化类型。如: $SO_4^{2-}$ 的 $n=4$ ,中心原子S原子为 $sp^3$ 杂化; $NO_3^-$ 的 $n=3$ ,中心原子N原子为 $sp^2$ 杂化; $ClO_3^-$ 、 $ClO_4^-$ 的 $n$ 均为4,Cl原子均为

$sp^3$ 杂化(但离子空间构型不同,从价层电子对互斥模型看,前者为三角锥形,后者为正四面体型)。

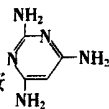
这种方法不适用于结构模糊或复杂的分子、离子,如 $NO_2^+$ 、 $H_2B=NH_2$ 等的中心原子杂化类型就很难用该法进行判断,但可以从其它途径确定。

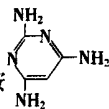
### 3. 等电子原理应用

等电子体具有相同的结构特征,则等电子体的中心原子的杂化类型相同。用此方法将结构模糊或复杂的分子、离子转化成熟悉的等电子体,然后进行确定。如 $NO_2^+$ 、 $H_2B=NH_2$ 分别与 $CO_2$ 、 $CH_2=CH_2$ 互为等电子体,而 $CO_2$ 、 $CH_2=CH_2$ 中心原子C原子分别为 $sp$ 、 $sp^2$ 杂化,则 $NO_2^+$ 中心原子N原子为 $sp$ 杂化, $H_2B=NH_2$ 中心原子B、N原子均为 $sp^2$ 杂化。

### 4. 价键直查法

从杂化轨道理论可知,原子之间成键时,杂化轨道形成 $\sigma$ 键,未杂化轨道形成 $\pi$ 键,若未参与成键,剩余的必然是杂化轨道上的孤对电子。在能够明确结构式的分子、离子中心原子杂化类型分析时,可直接用下式判断:杂化轨道数 $n = \text{中心原子的}\sigma\text{键数} + \text{中心原子的孤电子对数}$ (多重键中只有一个 $\sigma$ 键,其余均为 $\pi$ 键),可方便找到中心原子的杂化类型。如: $SiF_4$ 分子中Si原子轨道杂化类型分析,基态Si原子有4个价电子,与4个F原子恰好形成4个 $\sigma$ 键,无未成键电子, $n=4$ ,则 $SiF_4$ 分子中Si原子采用 $sp^3$ 杂化;基态C原子有4个价电子,在HCHO分子中,C原子与2个H原子形成2个 $\sigma$ 键,与O原子形成C=O双键,C=O双键中有1个 $\sigma$ 键、1个 $\pi$ 键,C原子无剩余价电子, $n=3$ ,则HCHO分子中C



原子采用 $sp^2$ 杂化;三聚氰胺中有两种环境的N原子,环外N原子形成3个 $\sigma$ 键,用去基态N原子5个价电子中的3个,余下1个孤电子对, $n=4$ ,则环外N原子采用 $sp^3$ 杂化,环内N原子形成2个 $\sigma$ 键、1个 $\pi$ 键,用去基态N原子5个价电子中的3个,余下1个孤电子对, $n=3$ ,则环内N原子采用 $sp^2$ 杂化。

通过以上分析,我们可以认识到问题的难易是相对的,关键是能否找到解决问题的方法,方法往往有多种,要在学习过程中积累、归纳、体会,有了正确、适合的方法,才会收到事半功倍的效果。