

专题二

等电子原理及其应用

□ 朱国梅



一、等电子原理

1919年美国物理化学家Irving Langmuir提出:原子数相同、电子数相同的分子,结构相同,物理性质相近,称之为等电子原理。相应的物质,互称为等电子体。例如: N_2 与 CO 、 CO_2 与 N_2O 互为等电子体。 N_2 与 CO 的性质比较如表1。

表1 N_2 与 CO 的性质比较

分子	N_2	CO
原子数	2	2
总电子数	14	14
电子式	$:N::N:$	$:C::O:$
结构式	$N \equiv N$	$C \equiv O$
构型	直线型	直线型
熔点/K	77	83
沸点/K	252	253
液体密度/($g \cdot cm^{-3}$)	0.808	0.793
临界温度/K	127	133
临界压强/MPa	315	316

目前等电子原理的定义是:具有相同价电子数(或电子总数)和相同的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”。之所以包括离子,是因为后来发现许多离子,也可能有相似的构型,如 NO_2^- 与 SO_2 就有相似的构型;既然离子也可能有相似的构型,那么它们就可能具有相近的物理性质了。到目前为止,尚未对等电子原理中的电子数(总电子数或价电子数)给出明确的规定。



二、常见的等电子体

1. 电子总数相等的微粒

物质结构的练习中要求学生能熟练掌握具有10电子结构和18电子结构微粒。

10电子微粒:

原子:Ne

分子:HF、 H_2O 、 NH_3 、 CH_4

阴离子: F^- 、 O^{2-} 、 N^{3-} 、 OH^- 、 NH_2^- 、 CH_3^-

阳离子: Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 NH_4^+ 、 H_3O^+

18电子微粒:

原子:Ar

分子: HCl 、 H_2S 、 PH_3 、 SiH_4 、 F_2 、 H_2O_2 、 N_2H_4 、 C_2H_6 、 CH_3F 、 CH_3OH 、 CH_3NH_2 、 NH_2OH 、 NH_2F 、 HFO

阴离子: Cl^- 、 S^{2-} 、 P^{3-} 、 HS^-

阳离子: K^+ 、 Ca^{2+}

2. 价电子数相等的微粒

2原子10电子: N_2 、 CO 、 C_2^{2-} 、 CN^-

3原子16电子: CO_2 、 N_2O 、 OCN^- 、 SCN^- 、 N_3^- 、 $BeCl_2(g)$ 、 CS_2

3原子18电子: O_3 、 NO_2^- 、 SO_2

3原子22电子: I_3^- 、 Br_3^-

4原子24电子: NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 BO_3^{3-} 、 SO_3

4原子26电子: ClO_3^- 、 BrO_3^- 、 IO_3^- 、 SO_3^{2-} 、 SeO_3^{2-} 、 XeO_3

5原子32电子: ClO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 SiO_4^{4-}

6原子30电子: C_6H_6 、 $B_3N_3H_6$

6原子34电子: $C_2O_4^{2-}$ 、 N_2O_4 、 B_2F_4



三、等电子原理应用时的注意事项

等电子体应符合“用于成键的轨道相似”。若从价电子数相同角度考虑, CO_2 和 SiO_2 应互为等电子体,但两者的结构却大相径庭。在 CO_2 中,C原子以 sp 杂化轨道分别与2个O原子结合,而 SiO_2 中Si原子以 sp^3 杂化轨道分别与4个O原子结合。因此在运用等电子原理时,注意成键轨道是否相似,是正确判断的关键。



四、等电子原理和等电子体的应用

1. 考查等电子体的书写



例1 (江苏省淮阴中学、海门中学、天一中学2012届高三联考化学试题)21A.硫酸铜是一种重要的硫酸盐,在工农业生产中有着重要的应用。回答下列问题: SO_4^{2-} 中S原子的杂化轨道类型是_____;与 SO_4^{2-} 互为等电子体的一种微粒是_____。



解析 等电子体的微粒电子总数或价电子总数相等,电子总数相等要在同周期中寻找,硫原子得一个电子得到氯原子: ClO_4^- ,少一个电子得到 PO_4^{3-} ,少两个电子得到 SiO_4^{4-} 。价电子总数相等要在同主族中寻找,氧原子价电子为6,得一个电子,价电子为7,得到 SiF_4 、 $SiCl_4$,碳和硅同主族得到 CF_4 、 CCl_4 。



CCl_4 是正四面体结构,中心原子 sp^3 杂化,所以 SO_4^{2-} 中S原子的杂化轨道类型也是 sp^3 杂化。

答案 sp^3 ClO_4^- 或 PO_4^{3-} 或 SiO_4^{4-} 或 SiCl_4 或 CF_4 或 CCl_4

2. 等电子体的结构

例2 (2010江苏卷) CaC_2 中 C_2^{2-} 与 O_2^{2+} 互为等电子体, O_2^{2+} 的电子式可表示为_____;
1 mol O_2^{2+} 中含有的 π 键数目为_____。

解析 碳原子得一个电子或氧原子失去一个电子后和氮原子的电子数相等,所以 C_2^{2-} 与 O_2^{2+} 和 N_2 是等电子体, N_2 的电子式为 $:\text{N}::\text{N}:$, $\text{N}\equiv\text{N}$ 中有一个 σ 键和两个 π 键,所以 O_2^{2+} 的电子式为 $[:\text{O}::\text{O}:]^{2+}$,1 mol O_2^{2+} 中含有的 π 键数目为 $2\times 6.02\times 10^{23}$ 。

答案 $[:\text{O}::\text{O}:]^{2+}$ 1.204×10^{24}

例3 (江苏省苏北四市2012届高三5月第三次质量检测)原子序数小于36的

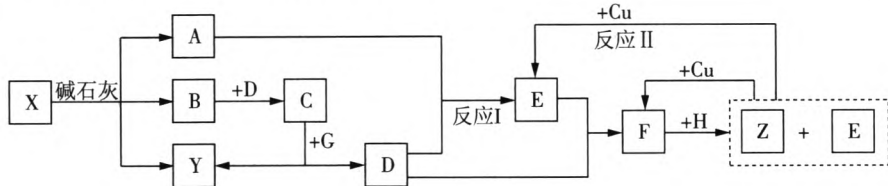


图1

试根据上图各物质间的变化回答下列问题:

- 写出X的化学式:_____。
- 写出物质C和Y的电子式:C_____、Y_____;
- 写出反应I的化学方程式_____;
- 写出反应II的离子方程式_____;

(5) 写出在上述各步反应中,有两种物质既作氧化剂又作还原剂,它们是_____、_____。

解析 这是一道改编自高考试题的竞赛题,解推断题的关键在于找到“题眼”。本题的“题眼”在Cu与Z反应能得到两种不同

A、B、C、D、E五种元素,其原子序数依次增大,B原子基态时2p原子轨道上有3个电子,C原子基态时最外层电子数是电子层数的3倍,化合物 AC_2 为非极性分子;化合物DC为离子晶体,D的+2价阳离子比C的阴离子多一个电子层。E的原子序数为24。 B_2C 与 AC_2 互为等电子体,则 B_2C 的结构式为_____。

解析 由题意可知, B_2C 的化学式为 N_2O , AC_2 的化学式为 CO_2 ,等电子体具有相似的结构, CO_2 的结构式为 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$,所以 N_2O 的结构式为 $\text{N}=\text{N}=\text{O}$ 。

答案 $\text{N}=\text{N}=\text{O}$

3. 考查等电子体的性质

例4 (2010年浙江化学竞赛)下图中,A、B、C、D、E、F在常温时均为气体,A、B分子中的电子数相同,G、H均为含氧化合物,其中反应生成的水及含铜化合物均略去,反应条件未注明。

的产物且两种产物可以相互转化,可以推测Z为 HNO_3 、E为 NO 、F为 NO_2 ,进而推得D为 O_2 、为 H_2O 。由A和 O_2 反应生成 NO 可知:A为 N_2 或 NH_3 ;由题目中条件知A、B分子中的电子数相同,若A为 N_2 ,则B为 CO ,没有物质可以与碱石灰反应同时得到 N_2 和 CO ;所以A为 NH_3 ,进而推测B为其等电子体 CH_4 。C为 CO_2 ,Y为 Na_2CO_3 ,所以G为 Na_2O_2 。

答案 (1) $\text{CH}_3\text{COONH}_4$

(2) $:\ddot{\text{O}}::\text{C}::\ddot{\text{O}}:$ $\text{Na}^+[:\ddot{\text{O}}::\ddot{\text{O}}:]^{2-}\text{Na}^+$

(3) $4\text{NH}_3+5\text{O}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 4\text{NO}+6\text{H}_2\text{O}$

(4) $3\text{Cu}+8\text{H}^++2\text{NO}_3^- = 3\text{Cu}^{2+}+2\text{NO}\uparrow+4\text{H}_2\text{O}$

(5) Na_2O_2 NO_2