

基于“化学核心素养”的杂化轨道理论与 VSEPR 法结合解题

福建省厦门双十中学漳州校区 363107 赖时军

对于很多高中生而言,杂化轨道的相关认识总是十分模糊。为什么 H_2O 为 sp^3 杂化,为什么 H_2O 的 O 会有孤对电子,为什么同为 sp^3 杂化的 H_2O 、 CH_4 和 NH_3 却有着不同的构型,这些都让学生产生极大的困惑。这是由于杂化轨道理论本身是一个很精深的理论,甚至需要复杂的理论计算,在中学教材中只能简要提及。笔者通过将杂化轨道理论与 VSEPR 法(价层电子对互斥理论)结合应用,可以较好解决以上的问题,并有利于学生提高化学素养。

一、杂化轨道理论和 VSEPR 法相结合所能解决的问题

1. 价层电子对数和杂化类型的判断

(1) 确定中心原子价层电子对数

根据价层电子对互斥理论,中心原子的价层电子对数 = (中心原子的价电子数 + 配位原子提供价电子数 \pm 所带电荷数) / 2, 需要注意: 氢和卤素作为配体时只提供一个电子; 氧族元素为配体时不提供电子, 为中心原子时提供 6 个电子。如 CO_3^{2-} 的中心原子的价层电子对数为: $(4 + 2) / 2 = 3$; 而 H_2O (O 为中心原子) 的中心原子的价层电子对数为: $(6 + 2) / 2 = 4$ 。

(2) 确定中心原子杂化类型

根据杂化轨道理论可得出:

参与成键的通常为价电子所在的轨道; 中心原子的价层电子对数 = 所需的杂化轨道数, 结合这两点便可推出杂化类型。例如 CO_2 的中心原子的价层电子对数为 2, 需 2 条杂化轨道, 则 1 条 2s 和 1 条 2p 参与杂化, 推出中心原子 C 为 sp 杂化。 CO_3^{2-} 的中心原子价层电子对数为 3, 则需 1 条 2s 和 2 条 2p 参与杂化, 则为 sp^2 杂化。又如 H_2O 的中心原子 O 的价层电子对数为 4, 需四条杂化轨道, 1 条 2s 和 3 条 2p 参与杂化, 为 sp^3 杂化。

学生用以上的方法可以判断不常见分子的杂化类型, 例如 PCl_5 , 中心原子的价层电子对数: $(5 + 5 \times 1) / 2 = 5$, 需要五条杂化轨道, 故 PCl_5 中 P 原子除了 3s 和 3p 轨道之外, 3d 轨道也要参与成键, 为 sp^3d 杂化。

2. 孤对电子和分子构型的判断

(1) 中心原子上孤对电子的判断

若分子中配体数 = 中心原子的价层电子对数 (杂化轨道数) 则意味着中心原子没有孤对电子, 即杂化轨道是被成键电子对所占据。反之, 配体数 < 价层电子对数, 则有孤对电子, 且孤对电子对数 = 价层电子对数 - 配体数。例如, 对 CH_4 价层电子对数为 $4((4 + 4) / 2)$, 配体数 = 价层电子对数, 无孤对电子。而 H_2O 价层电子对数为 4, 两个 H 为配体, 配体数 < 价层电子对数, 孤对电子对数目为 2 对 $(4 - 2)$ 。同样, NH_3 价层电子对数为 4, 三个 H 为配体, 孤对电子对数目为 1 对 $(4 - 3)$ 。这样, 通过简单的计算便可快速判断孤对电子的存在, 以及数目。

(2) 分子构型的判断

根据价层电子对互斥理论的要点, 分子的构型总采取电子对排斥作用最小的结构。由于中学常见 sp 、 sp^2 和 sp^3 杂的价层电子对数分别为 2、3 和 4, 若是中心原子没有孤对电子的分子, 为了满足成键电子对间排斥力最小(平均距离最远), 可知其构型应分别为直线型、平面三角形和正四面体, 例如 CH_4 为正四面体构型。

而 H_2O 分子孤对电子对数目为 2, 可看成同为 sp^3 杂化的 CH_4 上四个 H 中的两个被孤对电子对取代, 这样很容易推出分子构型为“V”字型(电子体积很小可不看), 实际教学时可借用球棍模型, 效果更佳。用相同方法可引导学生分析 NH_3 分子中孤对电子的数目和分子构型, 学生可推出 NH_3 的三角锥型(N 上一对孤对电子)。

3. 分子中成键情况的判断

(1) σ 键数的判断

AB_m 型分子的中心原子通过杂化轨道与配位原子成的键为 σ 键(形成桥键的例外),故几个配位原子就有几条 σ 键,即配位原子数 = σ 键数。例如, H_2O 和 CO_2 均是 2 条 σ 键, CH_4 为 4 条 σ 键。

(2) 大 π 键存在的判断(主要对象为竞赛学生,普通高中生可不讲)

通常 AB_m 型分子的中心原子 A 如果有未杂化的 p 轨道时,那么分子中通常有离域大 π 键,且离域大 π 键数与未杂化的 p 轨道数相同。

例如 CO_2 , 中心原子 C 进行 sp 杂化,还有 2 条未杂化的 2p 轨道,分别有一个电子在两条未杂化 2p 轨道上和两个氧上的 p 电子进行成键。由于头碰头形成了 σ 键,接下来 C 的 2p 只能与氧的 2p 通过肩并肩形成 π 键,这种 π 键由于大于两个中心所以称离域大 π 键。由于有 2 条未杂化 2p 轨道,故 CO_2 有两条大 π 键(Π_3^4)。对于 CO_3^{2-} , 根据杂化轨道理论和 VSEPR 法结合推出为 sp^2 杂化,只有 1 条 2p 轨道未参与杂化,故其只有一条大 π 键(Π_4^6)。

二、高考真题透析,深层领悟

例 1 (2017 新课标卷 I 第 35 题节选) X 射线衍射测定等发现, I_3AsF_6 中存在 I_3^+ 离子。 I_3^+ 离子的几何构型为____, 中心原子的杂化形式为____。

解析 I_3^+ 离子可看成 I 为中心原子, 另外两个 I 为配位原子。据 VSEPR 法可计算出价层电子对数: $(7 + 2 - 1) / 2 = 4$; 配体数为 2, 可推断为不等性 sp^3 杂化, 具有两对孤对电子, 这种分子类似于 H_2O 分子为 V 形。

答案: V 形, sp^3 杂化

本题虽然也有通过 I_3^+ 离子与 OF_2 为等电子体来推断, 但是显然不如本文中的解题方法来得清晰和彻底。

例 2 (2017 新课标卷 II 第 35 题节选) 经 X 射线衍射测得化合物 R 的晶体结构, 其局部结构如图 1 所示。

①从结构角度分析, R 中两种阳离子的相同之处为

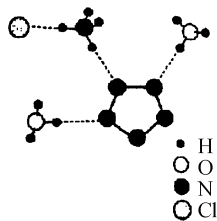


图 1

____, 不同之处为____。(填标号)

- A. 中心原子的杂化轨道类型
- B. 中心原子的价层电子对数
- C. 立体结构
- D. 共价键类型

②R 中阴离子 N_5^- 中的 σ 键总数为____个。分子中的大 π 键可用符号 Π_m^n 表示, 其中 m 代表参与形成的大 π 键原子数, n 代表参与形成的大 π 键电子数(如苯分子中的大 π 键可表示为 Π_6^6), 则 N_5^- 中的大 π 键应表示为____。

解析 ①根据图 1, 阳离子是 NH_4^+ 和 H_3O^+ , 价层据 VSEPR 法可计算出中心原子的价层电子对数 NH_4^+ 为 $(5 + 4 - 1) / 2 = 4$, H_3O^+ 为 $(6 + 3 - 1) / 2 = 4$, 杂化类型均为 sp^3 。 NH_4^+ 中配位原子 = 价层电子对数, 无孤对电子, 为正四面体型。而 H_3O^+ 孤对电子数 = 价层电子对数 - 配体数 = $4 - 3 = 1$, 为类似于 NH_3 为三角锥型。 NH_4^+ 和 H_3O^+ 的中心原子均无未杂化 p 轨道, 故均无 π 键, 只有 σ 键。

②根据图 1, N_5^- 为平面构型, 加上题目提示有大 π 键(有未杂化 p 轨道), 可推出 N 的杂化类型为 sp^2 , 每个 N 均与两个 N 通过 σ 键相连, N_5^- 环还存在一个大 π 键。N 的 3 条 sp^2 各填电子数分别为 1、1 和 2, 即通过单电子与周围 N 形成 σ 键(共 5 条 σ 键), 还有一对孤对电子在 sp^2 上, 正是由于其存在才能与周围的 H 形成氢键。N 价电子为 5, 所以每个 N 还有一个电子在未杂化 p 轨道上通过肩并肩形成大 π 键, π 电子还包括一个负电荷(还有一个外来电子), 所以形成 5 中心 6 电子的 π 体系, 即 Π_5^6 。

答案: ①ABD; C ②5; Π_5^6

综上所述, 将 VSEPR 法与杂化轨道相结合进行应用, 将可以快速而又简便地判断分子的立体构型和成键特点, 尤其能很好地判断分子中的大 π 键。此外, 还有利于学生对物质结构有更深层的认识, 从而提高学生的化学素养。

本论文是福建省漳州市台商投资区课题《校本课程的开发与学生特长发展的关系研究》TSQ16018 的研究成果之一。

(收稿日期: 2017 - 12 - 15)