

# 用好一表一图 突破构型分析

湖北省枝江市第一中学 443200 罗功举

“分子的立体构型”是《物质结构与性质》中的重要知识组块,也是历年高考考查的热点,但因其内容过于理论化,较为抽象,也使之成为课堂教学的疑难点和学生学习的障碍点。学习中如何突破有关知识的困惑点呢?

以下策略供参考。

## 一、一表解“千愁”

表1是常见多原子分子或离子的立体结构、键角、共价键、中心原子的杂化轨道类型等之间的关系。

表1

分子类型	价层电子对数	$\sigma$ 键电子对数	孤电子对数	VSEPR模型名称	实际立体构型名称	键角	共价键特点	杂化方式	实例
$AB_4$	4	4	0	四面体形	正四面体形	$109^\circ 28'$	4个共价单键	$sp^3$	$CH_4$ 、 $SiCl_4$ 、 $NH_4^+$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $SO_2Cl_2$ 等
$AB_3$		3	1		三角锥形	$107^\circ$ ( $NH_3$ )	3个共价单键		$PCl_3$ 、 $NCl_3$ 、 $H_3O^+$ 、 $SO_3^{2-}$ 、 $CH_3^-$ 等
$AB_2$		2	2		V形	$105^\circ$ ( $H_2O$ )	2个共价单键		$H_2S$ 、 $OF_2$ 、 $SCl_2$ 、 $ClO_2^-$ 、 $NH_2^-$ 等
$AB_3$	3	3	0	平面三角形	平面三角形	$120^\circ$	1个双键+2个单键或3个单键	$sp^2$	$SO_3$ 、 $BF_3$ 、 $NO_3^-$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $CH_3^+$ 、 $HCHO$ 、 $COCl_2$ 等
$AB_2$		2	1		V形	$<120^\circ$	2个共价单键		$SO_2$ 、 $O_3$ 、 $NO_2^-$ 等
$AB_2$	2	2	0	直线形	直线形	$180^\circ$	1个三键或2个双键连同一个原子上	$sp$	$CO_2$ 、 $CS_2$ 、 $BeCl_2$ 、 $NO_2^+$ 、 $SCN^-$ 、 $N_3^-$ 、 $HCN$ 等

① $\sigma$ 键电子对数 = 与中心原子成键的原子数,如 $AB_x$ 型中的 $x$ 。中心原子上的孤电子对数 =  $(a - xb) / 2$ ,其中 $a$ 为中心原子的最外层电子数(或价电子数), $x$ 为中心原子结合的其它原子的数目总和, $b$ 为与中心原子相连的其它原子达到稳定结构时所差的电子数,如氢为1,其它原子等于“8 - 该原子的价电子数”。对于阳离子来说, $a$  = 中心原子的价电子数 - 离子所带的电荷数;对于阴离子来说, $a$  = 中心原子的价电子数 + 离子所带的电荷数。

②实例中,一要注意一些等电子体;二要注意有些实例并非 $AB_x$ 型,而是 $AB_xC_y$ 型,但也符合相应分子类型的规律。

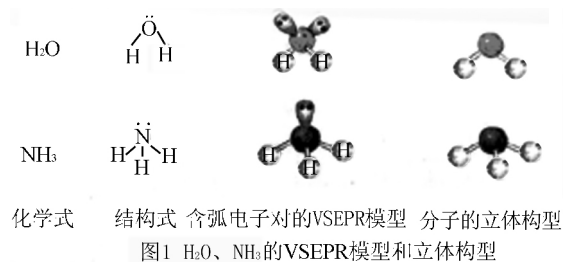
③ $AB_3$ 型分子的价层电子对数为5,孤电子对数为0,实际立体构型名称为三角双锥形,如 $PCl_5$ 。 $AB_6$ 型分子的价层电子对数为6,分两类,一是 $\sigma$ 键电子对数为6,孤电子对数为0,实际立体构型为正八面体形,如 $SF_6$ 、 $AlF_6^{3-}$ ;二是 $\sigma$ 键电子对数为4,孤电子对

数为2,实际立体构型为平面正方形,如 $XeF_4$ 。

④ $P_4$ 的空间构型为正四面体,但与 $CH_4$ 的正四面体不一样, $P_4$ 的四个磷原子位于正四面体的四个顶点,其键角为 $60^\circ$ 。

## 二、一图破“三难”

教材第38页图2-15是一个很有意义的图示(如图1),它蕴含的知识丰富。细致解读这一内容,会获得很多有实际应用价值的知识,同时也能启迪、拓展我们的思维。



## 定量思维在离子浓度比较中的应用

江苏省清江中学 223001 易传波

本文对定量思维在离子浓度比较中的应用进行归类分析。

### 一、比值关系

依据: 一定温度下, 水的离子积常数  $K_w$ 、弱酸(弱碱)电离平衡常数  $K_a$ ( $K_b$ )、盐的水解平衡常数  $K_h$  等是一定值。

思路 抓住  $K_w$ 、 $K_a$ 、 $K_b$ 、 $K_h$  在一定温度下是定量, 利用条件改变引起平衡体系中某一个量的变化来确定某比值的变化趋势。

例 1 (1)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  溶液加水稀释后, 溶液中的  $\frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$  值将如何变化?

(2) 常温下,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液加水稀释, 溶液中的  $\frac{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{c(\text{NH}_4^+) c(\text{OH}^-)}$  值将如何变化?

解析 (1)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  溶液中存在电离平衡  $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ , 加水稀释时平衡正向移动,  $c(\text{H}^+)$  减小。因  $K_a = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ , 则  $\frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{c(\text{H}^+)}{K_a}$ ,

温度不变, 则平衡常数  $K_a$  不变, 故  $\frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$  值将变小。

(2) 溶液中存在水解平衡  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ ,  $K_h = \frac{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) c(\text{H}^+)}{c(\text{NH}_4^+)}$ , 在一定温度下是定值,  $\frac{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{c(\text{NH}_4^+) c(\text{OH}^-)} = \frac{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) c(\text{H}^+)}{c(\text{NH}_4^+) c(\text{OH}^-) c(\text{H}^+)} = \frac{K_h}{K_w}$ , 故该比值不变。

### 二、大小关系

依据 溶液中物质发生水解与电离的主次之分; 电荷守恒、物料守恒。

思路 某些物质在溶液中存在水解与电离两个过程, 解题中要分清主次、找准来源。对于单一酸式盐溶液中的微粒大小关系, 要分析水解和电离程度的相对大小, 结合电荷守恒作为解题重要依据; 对于混合溶液中微粒大小关系, 首先分析溶液的酸碱性, 比较  $c(\text{H}^+)$  与  $c(\text{OH}^-)$  的相对大小,

►①该图中的结构式中还标出了中心原子的孤电子对数(除表示出共价键外, 还显示了孤电子对), 叫路易斯结构式。这种表示方法为分析多原子分子的单质(如  $\text{P}_4$ 、 $\text{S}_8$ ) 中原子的杂化轨道类型提供了参考模式, 即可以根据路易斯结构式判断出分子中  $\sigma$  键电子对数和孤电子对数, 或根据电子式判断价层电子对数, 进而确定原子的杂化轨道类型。  $\text{P}_4$ 、 $\text{S}_8$  中 P、S 的杂化轨道类型均为  $\text{sp}^3$ 。

②含孤电子对的 VSEPR 模型与分子的实际立体构型关系: 当中心原子上有孤电子对时, 其理论模型与实际构型并不一致; 将 VSEPR 模型中的孤电子对去掉, 即得分子的实际立体构型。

③  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_3$  的 VSEPR 模型相同, 都是四面体形, 但实际构型不一致, 是因为孤电子对数不相同, 且影响  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_3$  的键角大小。孤电子对之

间的斥力 > 孤电子对与共用电子对之间的斥力 > 共用电子对之间的斥力, 双键与双键之间的斥力 > 双键与单键之间的斥力 > 单键与单键之间的斥力。

当氢化物的中心原子不同(如  $\text{PH}_3$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ ) 或中心原子相同而结合原子不同(如  $\text{NF}_3$ 、 $\text{NH}_3$ ) 时, 可根据原子的电负性大小及“成键电子对离中心原子远近”及孤电子对数多少解释其键角产生差异性的原因。

当解释含有双键(存在  $\pi$  键)的物质中键角的大小时, 应强调双键中的  $\pi$  键对成键的单键排斥作用较强, 而影响键角, 如  $\text{HCHO}$  中  $\angle \text{HCH}$  实际略小于  $120^\circ$ 。

(收稿日期: 2017-05-20)