



从一个物质结构公式说起

崔广杰

(江苏省如皋市丁堰中学 江苏 如皋 226521)

文章编号:1008-0546(2012)08-0087-01

中图分类号:G633.8

文献标识码:B

doi:10.3969/j.issn.1008-0546.2012.08.040

为了判断中心原子的孤电子对数,进而确定价电子对数、杂化轨道数,人教版高中化学选修3《物质结构与性质》给出了一个经验公式:孤电子对数 $=\frac{1}{2}(a-xb)$,式中: a 为中心原子A的价电子数, x 为与A相连的B原子数, b 为B原子能接受的最多电子数。

1.对于该公式我们可以作这样的解读,在现代价键理论中,杂化轨道理论在解释粒子空间构型方面是非常成功的,其基本原理是:中心原子的外层原子轨道发生混杂得到总数不变、能量相同的轨道,用于形成 σ 键和存放孤电子对,这样的 σ 键键重叠程度大,相互排斥,在三维空间合理分布,达到理想的受力平衡状态,形成稳定的三维立体构型。基于这一理论, AB_x 型粒子的空间构型取决于中心原子A的杂化类型,杂化类型又取决于A的原子价电子对数,因为两个原子间能而且只能形成一个 σ 键,故 σ 键数目为与A直接相连的B原子数 x ,所以判断杂化类型的关键在于确定A原子上的孤电子对数。对于比较简单的粒子,可依据其电子式中来确定孤电子对数,而对于较复杂的粒子中心原子上孤电子对数的判断,该公式充分的显示了它的优越性。

当中心原子A提供部分价电子与原子B成键,无论是形成 σ 键还是形成 π 键,剩下的价电子就是中心原子A的孤对电子。而A提供的价电子数就是B能接受的最多电子数,等于B在该粒子中的化合价。对于 AB_x 型阴离子,计算A的孤电子对数时,价电子数 a 要加上离子电荷数;对于 AB_x 型阳离子,价电子数 a 要减去离子电荷数。即使A向B提供孤电子对形成配位键,也不会影响计算结果,这是一种抓总量的计算方法。

2.该公式不仅仅适用sp杂化,同样适用spd杂化时孤电子对数的计算,从而判断杂化类型并解释粒子的空间构型。许多原子成键时会把p轨道上已成对的电子激发到空的d轨道上,然后再杂化成键,当杂化轨道数目大于4时,即出现spd杂化,例如 IF_5 分子中,I原子上的孤电子对数 $=\frac{1}{2}(a-xb)=\frac{1}{2}(7-5)=1$,杂化轨道数为 $1+$

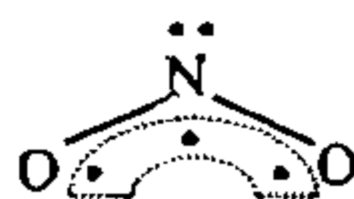
$5=6$,故I原子杂化类型为 sp^3d^2 ,分子空间构型为四方锥。下表为一些spd杂化类型实例:

孤电子对数+X	杂化类型	实例	分子的形状
0+5=5	sp^3d 杂化	PCl_5	三角双锥
1+4=5	sp^3d 杂化	SCL_4	三角锥
0+6=6	sp^3d^2 杂化	SF_6	正八面体
1+5=6	sp^3d^2 杂化	IF_5	四方锥
0+7=7	sp^3d^3 杂化	IF_7	五角双锥

在以过渡元素原子为中心的 AB_x 型粒子中,由于次外层d轨道参与杂化,情况比较复杂,所以不能简单的应用该公式计算孤电子对数、确定杂化类型。

3.有时利用上述公式计算孤电子对数会出现0.5的情况,有人认为应该用进一法算,即将0.5计为1,将1.5计为2,这有没有道理呢?首先要弄清这个问题成因,其实有时A与B除了形成 σ 键外,A还可以与两个甚至多个B形成多原子为中心的多电子大 π 键,而A参与大 π 键形成的电子数可以是一个也可以是两个,这就导致了计算孤电子对数时出现0.5的情况。

例如 NO_2 分子中,根据上面的公式计算N原子的孤电子对数为0.5,但实际情况是,N原子的最外层电子排布为 $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$,O原子的价电子排布式是 $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$,在 NO_2 分子中,N原子用2s与 $2p_x$ 、 $2p_y$ 三个轨道进行杂化,得到3个 sp^2 杂化轨道,并用2个 sp^2 杂化轨道分别与两个O原子的 $2p_z$ 轨道重叠形成两个 σ 键,N原子中未杂化的 $2p_z$ 轨道与两个O原子的 $2p_z$ 的轨道平行,垂直于3个 sp^2 杂化轨道所在平面,这三个轨道肩并肩重叠形成3电子3中心的大 π 键,也就是说N原子成键时“节约”了一个电子,仍然有一对孤电子对,所以 NO_2 分子的结构可以表示为:



我们再来看 ClO_2 的情况, ClO_2 是V型分子,键角 118° ,具有顺磁性和很高的化学活性,这些性质可以从 ClO_2 分子的结构中得到解释:Cl的价 (下转第86页)

明,氯化钙溶液和4%的氢氧化钠溶液反应有氢氧化钙沉淀生成。也就是说用氯化钙去检验氢氧化钠溶液是否变质是不可靠的。

实验2:将10%的氯化钙溶液分别滴加到不同浓度的氢氧化钠溶液中,实验记录如下:

编号	1	2	3	4	5
NaOH的质量分数	0.4%	0.5%	1%	2%	4%
浑浊程度	几乎不浑浊	略有浑浊	明显浑浊	明显浑浊	明显浑浊

通过实验2分析,用10%氯化钙溶液来区别氢氧化钠溶液是否变质时,只有当氢氧化钠质量分数小于0.5%才适合。

实验3:将饱和的石灰水分别滴加到,溶质质量分数约为4%和8%的氢氧化钠溶液中,实验记录如下:

实验方案	在1号试管中滴加4%的氢氧化钠溶液(1mL)再滴加1滴管饱和石灰水溶液	在2号试管中滴加8%的氢氧化钠溶液(1mL)再滴加1滴管饱和石灰水溶液
浑浊程度	略有浑浊	明显浑浊

通过实验3分析,用饱和的石灰水检验氢氧化钠是否变质时,只有在氢氧化钠质量分数小于4%时,才比较适合。

四、实验结论

结论1:用稀盐酸来检验氢氧化钠是否明显变质时,最好是将氢氧化钠配成溶液,然后加稀盐酸,如观察到有明显的气泡,可说明氢氧化钠已经明显变质。

结论2:用质量分数为10%左右的氯化钙溶液来检验氢氧化钠是否明显变质时,只有将溶液配成极稀的溶

液(如果原溶液是4%的氢氧化钠溶液和水的体积比在1:10左右),然后滴加氯化钙溶液,如果有明显的沉淀生成,说明氢氧化钠已经变质。

结论3:用质量分数为10%左右的氯化钡溶液来检验氢氧化钠是否明显变质时,只有当原氢氧化钠溶液溶质质量分数小于4%,然后滴加氯化钡溶液,如有明显的沉淀生成,说明氢氧化钠已经变质。

结论4:用饱和石灰水来检验氢氧化钠是否明显变质时,只有当原氢氧化钠溶液溶质质量分数小于4%,然后滴加饱和石灰水,如有明显的沉淀生成,说明氢氧化钠已经变质。同样用饱和石灰水来除去氢氧化钠溶液中的杂质,也要在很稀的溶液中进行。

五、教学应用

如果在教学中,该探究实验和学生一起探讨明显难度太大,不利于初中生的学习和理解。所以在教学中要让学生知道,刚生产的氢氧化钠本身都含有少量的碳酸盐和其他杂质,在长期存放的过程中也难免有变质的情况。所以在检验氢氧化钠是否明显变质时,先把氢氧化钠配成溶液用稀盐酸来检验,观察是否有明显气泡是最可靠的方法。

参考文献

- [1] 北京师范大学无机化学教研室等编.无机化学(上册)[M].北京:高等教育出版社,1997
- [2] 中学化学国家课程标准研制组.义务教育课程标准实验教科书[M].上海:上海教育出版社,2010:204
- [3] 万信华.关于NaOH变质情况的探究[J].教育学报,2010,(21):196

(上接第87页)

电子排布式是 $3s^2 3p_x^2 3p_y^2 3p_z^1$,在 ClO_2 分子中,Cl将 $3s^2 3p_x^2 3p_y^2$ 杂化,得到3个 sp^2 杂化轨道。成键时O原子将 $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ 压缩为 $2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^0$,Cl原子将其中的两个 sp^2 杂化轨道以配位键的形式与两个O原子的空轨道 $2p_z$ 重叠,同时Cl原子未杂化的 $3p_z^1$ 与两个O原子的 $2p_z$ 轨道平行重叠形成3中心5电子的大 π 键,故Cl原子只剩下一对孤电子对,再考虑孤电子对对成键电子对的排斥力因素,键角实际为 118° 。若用上述公式计算, ClO_2 分子中Cl原子的孤电子对为1.5,计为2的话Cl原子为 sp^3 杂化,显然与事实不符,因为 sp^3 杂化键角应为 109.5° ,再考虑孤电子对的排斥键角应小于 109.5° ,而不是现在的 118° , ClO_2 分子的结构可以表示为:



因此,当利用上述公式计算孤电子对出现0.5的时候,要不要“进一”不能一概而论,要具体情况具体分析,毕竟杂化轨道理论是用于解释粒子空间构型,而不是用来确定粒子的空间构型,也就是说在确认粒子的空间构型的事实基础上,可以用杂化轨道理论加以解释,切不可生搬硬套,现代价键理论才能显示出存在的生命力。

参考文献

- [1] 北京师范大学无机化学教研室等.无机化学[M].北京:高等教育出版社,1997