

运用价层电子对互斥理论判断分子构型

山东省青岛市崂山区第二中学 266100 闫象全

一、价层电子对互斥理论要点

由价层电子对互斥理论可以归纳得到以下的四个要点:

1. 分子或离子的空间构型决定了中心原子周围的价层电子数。
2. 价层电子对尽可能彼此远离,使它们之间的斥力最小。
3. 通常采取对称结构,分子的构型总是采取电子对排斥力平衡的形式。
4. AB_n 型分子的几何构型取决于中心原子 A 的价层中电子对的排斥作用。

二、推断分子或离子空间构型的步骤

1. 确定中心原子中价层电子对数

(1) 中心原子价层电子对总数和对数

①中心原子价层电子总数等于中心原子 A 的价电子数加上配体在成键过程中提供的电子数,如 $CCl_4: 4 + 1 \times 4 = 8$

②氧族元素的原子作中心原子时,价电子数为 6,如 H_2O 、 H_2S ; 作配体时,提供电子数为 0,如在 CO_2 中 O 提供的是 0 个电子。

③处理离子体系时,要加减离子价。如: $PO_4^{3-}: 5 + 0 \times 4 + 3 = 8$; $NH_4^+: 5 + 1 \times 4 - 1 = 8$ 。

④总数除以 2,即可得电子对数:总数为奇数时,对数进 1。例如:总数为 9,对数为 5。

⑤中心原子价层电子对数计算公式:

价层电子对数 = (中心原子价电子数 + 配位原子提供的电子数 - 离子电荷代数值) / 2

如 PO_4^{3-} : 磷原子的价层电子对数 = $[5 + 0 - (-3)] / 2 = 4$; NH_3 : 氮原子价层电子对数 = $(5 + 1 \times 3) / 2 = 4$ 。

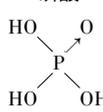
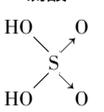
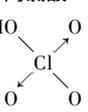
(2) 根据中心原子价层电子对数,找到相应电子对的排布,这种排布方式可使电子对之间的斥力最小(见表 1)。

► 考点五 无机含氧酸的酸性

无机含氧酸可以看作是由 H^+ 和酸根离子组成,实际上却是看含氧酸中 -OH 的数目来确定酸的元数和酸性强弱。

例 5 已知含氧酸可用通式 $XO_m(OH)_n$ 来表示,一般而言,判断含氧酸强弱的一条经验规律是:含氧酸分子结构中含非羟基氧原子数越多,该含氧酸的酸性越强(见表 1)。

表 1 含氧酸酸性强弱与非羟基氧原子数的关系

	次氯酸	磷酸	硫酸	高氯酸
含氧酸	Cl—OH			
非羟基氧原子数	0	1	2	3
酸性	弱酸	中强酸	强酸	最强酸

(1) 下列各含氧酸中酸性最强的是()。

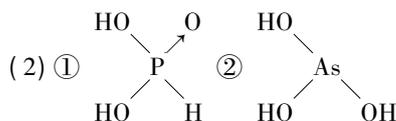
- A. $HClO_4$ B. H_2SeO_3
C. H_3BO_3 D. H_3PO_4

(2) 亚磷酸 H_3PO_3 和亚砷酸 H_3AsO_3 分子式相似,但它们的酸性差别很大, H_3PO_3 是中强酸, H_3AsO_3 是弱酸。由此可推出它们的结构式分别为:① _____,② _____。

解析 (1) 由通式和结构看,非羟基氧原子数其实就是通式中的 m 值, m 值越大,酸性越强。 $HClO_4$ 中的 $m = 4 - 1 = 3$, H_2SeO_3 中的 $m = 3 - 2 = 1$, H_3BO_3 中的 $m = 3 - 3 = 0$, H_3PO_4 中的 $m = 4 - 3 = 1$,故 $HClO_4$ 的酸性最强。

(2) 根据信息可知, H_3PO_3 是中强酸,则其非羟基氧原子数应为 1,另外两个是羟基氧原子; H_3AsO_3 是弱酸,则其非羟基氧原子数应为 0,三个氧原子都是羟基氧原子。

答案: (1) A



(收稿日期: 2015 - 10 - 15)

表1

电子对数	2	3	4	5	6
电子对排布	直线	平面三角形	四面体	三角双锥	八面体

(3) 分子的构型取决于中心原子的价层电子对数目及电子对的构型。

(4) 配位原子按相应的几何构型排布在中心原子周围,每1对电子连接1个配位原子,剩下未结合的电子便是孤对电子,孤对电子的位置会影响分子的空间构型。

孤对电子与成键电子对比较的原则是:孤对-孤对的排斥力 >> 孤对-成键电子对的排斥力 > 成键-成键电子对的排斥力。在包括有多重键的分子中,多重键作单键处理,多重键对成键电子对的排斥力大小次序为:三键 > 双键 > 单键。

(5) 中心原子相同时,配体电负性越大,键角越小。如键角: $\text{NF}_3 < \text{NH}_3$ 。(由于对成键电子对吸引力较大,使共用电子对离中心原子较远,占据空间角度较小。)

配位原子相同时,中心原子的电负性越小,键角越小。如 $\text{NH}_3 > \text{PH}_3$; $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S}$ 。

2. 判断分子的空间构型

根据中心原子的价层电子对数,找出相应的价层电子对构型,再根据价层电子对中的孤对电子数,确定电子对的排布方式和分子的空间构型。电子对相互排斥,在空间达到平衡取向。

(1) 若在 AB_n 分子中,配体数和电子对数相一致,即中心原子无孤对电子时,则分子构型和电子对构型一致。其一般规律见表2。

表2

AB_n	分子空间构型	实例
$n=2$	直线形	CO_2 、 CS_2 、 BeCl_2
$n=3$	平面三角形	BF_3 、 SO_3
$n=4$	四面体形	CH_4 、 SiH_4 、 NH_4^+

(2) 当配体数少于中心原子价层电子对数时,一部分电子对成为成键电子对,另一部分电子对成为孤对电子,确定出孤对电子的位置,分子构型才能确定。如,中心原子的价层电子对数是4,则价层电子对排布构型为四面体形,但如果有孤对电子时,一对孤对电子占据一个顶点,每个配位原子占据一个顶点,从而会形成不同的分子构型。如 H_2O 和 NH_3 中的中心原子的价层电子对数相

同,都是4个,但由于 H_2O 中有两个顶点是孤对电子占据,所以形成的分子构型是“V”形,而 NH_3 中的中心原子只有一对孤对电子,即只有一个顶点是孤对电子占据,所以形成的分子构型是三角锥形。

三、典例精讲 融会贯通

例1 下列物质的分子的几何构型为正四面体的是()。

A. CH_4 B. PH_3 C. H_2O D. CO_2

解析 根据中心原子价层电子对数及孤对电子对数的换算方法,将四种分子中的中心原子的价层电子对数等比较见表3。

表3

分子	中心原子价层电子对数	孤对电子对数	电子排布构型	分子空间构型
CH_4	4	0	四面体形	正四面体形
PH_3	4	1	四面体形	三角锥形
H_2O	4	2	四面体形	V形
CO_2	2	0	直线形	直线形

答案: A

例2 利用价层电子对互斥理论判断下列分子和离子的几何构型(价层电子总数、电子对数、电子对构型和分子构型): AlCl_3 、 H_2S 、 SO_3^{2-} 、 NH_4^+ 、 NO_2^- 、 IF_3 。

解析 根据价层电子对互斥理论中的电子数的计算方法计算出价层电子数、电子对数,从而得到相应的电子对构型,再根据中心原子的电子对和孤对电子对数的关系得到相应的分子的空间构型,具体见表4。

表4

	BF_3	H_2S	SO_3^{2-}	NH_4^+	NO_2^-	IF_3
价层电子总数	6	8	8	8	6	10
价层电子对数	3	4	4	4	3	5
电子对构型	三角形	四面体形	四面体形	四面体形	三角形	三角双锥
分子空间构型	三角形	V形	三角锥形	四面体形	V形	T字形

总之,分子构型是中学化学中必须掌握,也是高考必考的知识点,运用价层电子对互斥理论进行分子构型判断是比较简捷的方法,掌握其判断依据,进行适当的变式训练,就可以达到熟练运用的目的。

(收稿日期: 2015-10-15)