

杂化轨道理论以及按杂化轨道 理论推断分子结构的方法

上海市杨浦高级中学 200082 李玲

杂化轨道理论认为:原子在形成分子时,为了增强成键能力,使分子稳定性增加,趋向于将不同类型的原子轨道线性组合成能量、形状、方向与原来轨道不同的新原子轨道,这种新的组合称为杂化。杂化后的原子轨道称为杂化轨道。

杂化轨道有以下特征:

1. 只有能量相近的轨道才能杂化。常见的杂化类型有 sp 、 sp^2 、 sp^3 等。
2. 形成的杂化轨道的数目等于参加杂化的原子轨道的数目。
3. 杂化轨道的成键能力大于原来的原子轨道。因为杂化轨道的形状一头大,一头小,它用大的一头与其他原子成键。
4. 不同类型的杂化,杂化的空间取向不同见表 1。

表 1 杂化类型和杂化轨道空间取向的关系

杂化类型	杂化轨道夹角	杂化轨道空间取向	举例
sp	180°	直线	BeCl_2
sp^2	120°	平面三角形	BF_3
sp^3	$109^\circ 28'$	正四面体	CH_4

原子轨道杂化后,如果每个杂化轨道的成分完全相同,则称其为等性杂化。等性杂化的杂化轨道空间取向与分子的空间取向是一致的。例如, CH_4 中的中心碳原子用一个 s 轨道和 3 个 p 轨道杂化成 4 个完全相同的 sp^3 杂化轨道(每个杂化轨道都含 $\frac{1}{4}s$ 、 $\frac{3}{4}p$ 轨道的成分) 4 个氢原子

在四面体方向与 4 个杂化轨道成键,因此 CH_4 分子构型也是四面体。如果原子轨道杂化后,杂化轨道所含的成分不完全相同,则称其为不等性杂化。在不等性杂化中,特别是有些杂化轨道被孤电子对占据时,杂化轨道空间取向与分子的空间构型就不相同了。例如, H_2O 中的中心原子氧用一个 s 轨道和 3 个 p 轨道杂化成 4 个 s 成分和 p 成分不完全相同的不等性 sp^3 杂化轨道,其中两个轨道各有 1 个未成对电子,与氢成键;另两个轨道则各有一对孤电子对,它们不参加成键。孤电子对与成键电子的相斥作用,影响到 $\text{O}-\text{H}$ 键之间的夹角,使夹角被压缩到 104.5° ,所以水分子中氧原子与两个氢原子之间排列成“V”形,具有 104.5° 的键角,这与杂化轨道的空间取向是正四面体是不相同的如图 1 所示。

按照杂化轨道理论推断分子结构式的步骤如下:

1. 先根据实验结果确定分子的构型。

2. 再根据分子构型并参考中心原子外围电子构型确定中心原子采取的杂化轨道

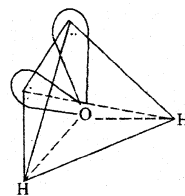


图 1

类型。如果分子构型是直线型则可能采取 sp 杂化;如果是平面三角形(夹角 120°) 则可能是 sp^2 杂化;如果是正四面体(夹角 $109^\circ 28'$) 则可能

► 三、两组“性”的辨析

1. 可燃性和助燃性

可燃性物质在氧气中燃烧,可燃物所具有的性质就是“可燃性”。例如, H_2 能在 O_2 中燃烧,则 H_2 就有可燃性,而 O_2 能使可燃物燃烧得更旺即是说它能支持燃烧,而本身不能燃烧,它不具有可燃性,则氧气表现出来的性质就是“助燃性”。可燃性与助燃性都是化学性质。

2. 溶解性与吸附性

溶解性是指把一种物质溶解在另一种物质里的能力。不同的固体物质在同一种溶液里,溶解的能力大小不同。溶解性质的大小跟溶质和溶剂的性质有关。例如, NaCl 容易溶解在水里,却很难溶解在汽油里。“吸附性”是指气体或溶液里的物质被吸附在固体表面的性质。例如,木炭具有疏松多孔的结构,因此它具有吸附性,这是木炭最显著的物理性质。因此,溶解性和吸附性都属于物质的物理性质。(收稿日期:2015-08-10)

细 说 氢 键

江苏省苏州市吴江平望中学 215000 谢振巍

1. 氢键的形成及其本质

与吸引电子能力极强的元素(F、O、N等)相结合的氢原子,由于键的极性太强,使共用电子对极大地偏向于吸引电子能力强的原子,而氢原子几乎成了不带电子、半径极小的带正电的核,它会受到相邻分子中吸引电子能力强、半径较小的原子中孤对电子的强烈吸引,而在其间表现出较强的作用力,这种作用力就是氢键。一般表示为 $X-H\cdots Y$,其中氢原子与 Y 原子之间的结合力就是氢键(以 $H\cdots Y$ 表示)。

氢键本质上也是一种静电作用,其键能一般在41.84 kJ/mol以下,比化学键的键能要小得多,比分子间作用力稍强,所以通常人们把氢键看作是一种比较强的分子间作用力。

一般分子形成氢键必须具备两个基本条件:

(1) 分子中必须有一个与吸引电子能力很强的元素形成强极性键的氢原子。

(2) 分子中必须有带孤对电子、吸引电子能

力强、原子半径小的元素。符合此条件的主要有N、O、F等几种元素。

2. 氢键与共价键及分子间作用力的关系

氢键与共价键及分子间作用力的不同点主要表现在以下两个方面:

(1) 饱和性和方向性: 分子中每一个 $X-H$ 键只能与一个另外分子中有强吸引电子能力的原子 Y 形成氢键,即一个氢原子不能同时形成两个氢键。这是由于氢原子非常小,其周围没有足够的空间与第二个 Y 原子结合,此为其饱和性。

同时, $X-H\cdots Y$ 在同一直线上,由于氢原子很小, Y 一般有孤对电子,其方向在可能的范围内要与氢键的键轴一致。只有当 $X-H\cdots Y$ 在同一直线上,作用力才最强烈,此即其方向性。而分子间作用力却没有方向性与饱和性。

(2) 适应性和灵活性: 这和分子间力相似而与共价键不同。物质在具备形成氢键的条件下,将尽可能多地生成氢键以降低物质的能量,即氢

▷是 sp^3 杂化。

3. 将中心原子与配位原子按上述杂化情况写成 σ 键。

4. 再由中心原子与配位原子剩余的外层电子,按生成大 π 键的三个条件来考虑是否可能生成大 π 键。当然也可能生成双原子间的 π 键。

例1 OF_2 的分子结构。

从实验结果知其键角为 109° 左右,所以中心氧原子采取的是 sp^3 不等性杂化(如图2所示):

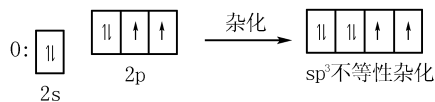
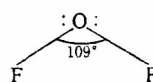


图2

氧原子给出 sp^3 杂化轨道上的2个成单电子与配位原子氟形成 σ 键;氧原子其余4个电子为两对孤对电子处在2个 sp^3 不等性杂化轨道中,这样再无多余的电子与氟原子化合。

由于此 sp^3 不等性杂化轨道与氟原子的p轨道不在同一个平面上,所以不能形成大 π 键。所以 OF_2 结构式如图3所示。



例2 O_3 的分子结构。

经测定知O—O间键长为127.8 μ m,在单双键之间,键角为 $116^\circ 49'$,所以中心原子采取的是 sp^2 不等性杂化。(如图4所示)



图4

由于符合形成大 π 键条件,所以可形成三原子四电子离域 π 键(Π_3^4),分子结构式如图5所示。

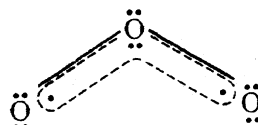


图5

(收稿日期:2015-09-15)