



中学杂化轨道理论学习要点

湖北省荆州市教育科学研究院 434020 何传忠

1. 杂化轨道的基本知识

(1) 原子中的价电子处于一种相对的平衡状态,不可能发生原子轨道杂化。但原子在形成分子的过程中,原有价电子的平衡被破坏,在寻找新的平衡时就需要进行轨道杂化,以达到减小成键阻力、增强成键能力的目的。所以,中心原子的轨道杂化是成键过程中受周围原子的作用而发生的,故多原子分子在形成时几乎都要发生轨道杂化。

(2) 没有电子占据的原子轨道是不可能发生杂化的,除非在成键过程中有其他轨道的电子填入该轨道中;参与杂化的原子轨道(价电子轨道)的能量相近。

(3) 参与了杂化的轨道在形成分子时未必都能成键。对参与了杂化而又没有参与成键的轨道上的电子称为孤电子对;有杂化轨道参与的成键为 σ 键,没有杂化轨道参与的成键往往为 π 键; π 键相对于 σ 键的键能较小, π 键的形成能影响相邻轨道的杂化程度。

(4) 中心原子上的孤电子对分布在中心原子未成键的杂化轨道上,成键的电子分布在杂化轨道与配位原子的原子轨道(或杂化轨道)重叠形成的成键轨道上。

(5) 分子的构型与中心原子的轨道杂化类型直接相关。中心原子的杂化类型通常可根据其周围价层电子对数的多少来判断。成键电子对之间、孤电子对与成键电子对之间、孤电子对之间都存在着斥力,且上述三类斥力依次增强,这些斥力间的平衡就决定了分子的构型。又由于只有坚固的 σ 键才能撑得起分子的“骨架”,所以分子的最终形状取决于 σ 键的多少和孤电子对的影响。

2. 价层电子对数的确定方法

价层电子对的求法没有绝对的数学公式,目前流行的一些经验式求法,笔者觉得高中化学教材人教版选修3第二章介绍的方法,其适应性相对较好。

中心原子的价层电子对数 = σ 键电子对数(m) + 孤电子对数(n)

σ 键电子对数(m) = 中心原子周围的配位原子(或原子团)的数目

$$\text{孤电子对数}(n) = \frac{1}{2}(a - mb)$$

其中: a 为中心原子的价电子数, b 为每个配位原子(或原子团)能接受的电子数

例 下列物质中中心原子的价层电子对数分别为:

$$\text{SO}_3: 3 + \frac{1}{2}(6 - 3 \times 2) = 3$$

$$\text{SO}_3^{2-}: 3 + \frac{1}{2}(6 + 2 - 3 \times 2) = 4$$

$$\text{NH}_4^+: 4 + \frac{1}{2}(5 - 1 - 4 \times 1) = 4$$

$\text{H}_2\text{SO}_4: 4 + \frac{1}{2}(6 - 2 \times 2 - 2 \times 1) = 4$ (其中有2个-OH)

3. 中心原子的轨道杂化类型与分子空间构型的确定

根据价层电子对互斥理论,价层电子对之间将尽可能远离,以达到相互间斥力最小,构型最稳定的效果。现将高中生需掌握或了解的相关知识罗列如下:

(1) 中心原子的价层电子对数为2—— sp 杂化
价层电子对所成键的键角为 180° ,分子通常呈直线型。

常见物质: C_2H_2 、 CO_2 、 CS_2 、 HCN 等。

(2) 中心原子的价层电子对数为3—— sp^2 杂化

①若三个杂化轨道都成相同的键,三对价层电子对所成键的夹角则为 120° ,分子(或离子)呈平面正三角形。

常见物质: SO_3 、 BF_3 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 等。

②三个杂化轨道中若只有2个轨道参与成键,还有一孤电子对所成的键有较大斥力,分子(或离子)中所成两键之间的夹角不等于 120° ,分

子为“V”形。

常见物质: SO_2 、 NO_2^- 等。

③三个杂化轨道都参与成键,但所成的键有的不一样,由于相互间的斥力不等,故分子(或离子)中键的夹角也不一定等于 120° 。

常见物质: HCHO 、 HNO_3 等。

(3) 中心原子的价层电子对数为 4—— sp^3 杂化

①若 4 个杂化轨道均参与成键且成相同的键,键之间的夹角则为 $109^\circ 28'$,分子的构型为正四面体。

常见物质: CH_4 、 CCl_4 、 NH_4^+ 等。

②若 4 个杂化轨道均参与成键,但所成键不同或部分不同,键的夹角则不是 $109^\circ 28'$,分子的构型则为不规则四面体。

常见物质: CH_2Cl_2 、 CHCl_3 、 CCl_2F_2 等。

③若 4 个杂化轨道只部分参与成键,其键角与分子构型取决于成键数目、键型和孤电子对的影响。

如: H_2O 中 O 的价层电子对数为 $2 + \frac{1}{2}(6 -$

$2) = 4$,其轨道为 sp^3 杂化,其中 O 周围存在 2 对孤电子对,分子形状为“V”,其键角为 105° ; NH_3 中 N 的价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2}(5 - 3) = 4$,其轨道为 sp^3 杂化; N 周围存在 1 对孤电子对, NH_3 的分子形状为三角锥形,其键角为 107° 。

※(4) 价层电子对数为 5—— sp^3d 杂化(了解即可,下同)

分子构型为三角双锥。常见物质: PCl_5 等。

※(5) 价层电子对数为 6—— sp^3d^2 杂化

若 6 个杂化轨道均参与成键,分子构型为八面体。常见物质: SF_6 、 AlF_6^{3-} 等。

.....

4. 常见物质中中心原子价层电子对数的计算与其轨道杂化方式盘点

物质	价层电子对数	杂化方式	分子构型
CO_2 CS_2 HCN	2	sp	直线型
SO_3 CO_3^{2-} 、 NO_3^- CH_3^+ BF_3	3	sp^2	平面正三角形
H_2CO_3 HCHO	3	sp^2	平面三角形
NO_2^- SO_2 O_3	3	sp^2	“V”形
CH_4 NH_4^+ ClO_4^- SO_4^{2-} PO_4^{3-}	4	sp^3	正四面体
NH_3 PCl_3 H_3O^+ SO_3^{2-} ClO_3^- CH_3^-	4	sp^3	三角锥形
H_2O H_2S HClO	4	sp^3	“V”形

说明:

1. 具备物质结构的基本常识确定中心原子的杂化方式是不困难的,且氢原子不会是中心原子;
2. 分子中有些非中心原子的杂化方式也可依此法推断,在此不一一赘述。

5. 有机物中碳原子杂化方式的简单判断方法
(1) 如果碳原子周围只有单键,该碳原子的轨道杂化方式则为 sp^3 。

如烷烃和环烷烃中的碳原子均为 sp^3 杂化。

(2) 只要碳原子周围有双键(碳-碳双键或碳-氧双键),双键两端碳原子的轨道杂化方式即为 sp^2 杂化。

如烯烃中双键两端的碳原子和羰基中的碳原子均为 sp^2 杂化。

(3) 只要碳原子周围有三键(碳-碳三键或

碳-氮三键),三键两端碳原子的轨道杂化方式即为 sp 杂化。

如炔烃中三键两端的碳原子和 $R-\text{CN}$ 中的碳原子均为 sp 杂化。

(4) 若分子中存在多种基团或化学键,其中碳原子就可能存在多种杂化方式。

如: $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ 中,两端甲基上的碳原子为 sp^3 杂化,羰基上的碳原子为 sp^2 杂化。

(收稿日期: 2013-11-25)