

浅析“等电子原理”及其应用

张 援, 朱雅琴

(苏州市苏大附中, 江苏苏州 215006)

摘要: 简单回顾了等电子原理的发展过程。结合高中选修模块的教学实际, 阐述了“等电子体”推导的一般方法。通过几个具体案例, 介绍了等电子原理的应用及注意事项。

关键词: 等电子原理; 等电子体; 知识介绍; 中学化学教学

文章编号: 1005-6629(2015)3-0076-04

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

1 “等电子原理”的发展回顾

1919年美国化学家朗缪尔(Langmuir)提出: 原子总数、电子总数相同的分子, 其结构相似, 物理性质也相近, 这是人们对等电子原理最初步的认识。比如CO和N₂互为等电子体(2原子14电子), 表1是它们的结构特征及某些物理性质的对比^[1, 2]。

表1 CO分子和N₂分子的某些性质

分子	CO	N ₂
熔点/℃	-205.05	-210.00
沸点/℃	-191.49	-195.81
液体密度/g·cm ⁻³	0.793	0.766
临界温度/℃	-140	-146
临界压强/MPa	3.6	3.5
在水中的溶解度(室温)	2.3mL	1.6mL
成键特点	C≡O (1个σ键2个π键)	N≡N (1个σ键2个π键)
分子离解能/kJ·mol ⁻¹	1075	946

经进一步研究发现, 价电子更能广泛的概括等电子原理的本质, 因此等电子原理被修正为: “具有相同的通式——AX_m, 且价电子总数相等的分子或离子具有相同的结构特征, 这个原理称为‘等电子体原理’。”^[3] 比如CO₂、CS₂属于3原子16价电子的等电子体, 其空间构型均为直线型。现行几个版本的普通高中课程标准实验教科书“物质结构与性质”模块教材中给出的也都是这个主流的等电子原理概念。如苏教版教材中的描述是“具有相同价电子数和相同原子数的分子或离子具有相

同的结构特征, 这一原理称为‘等电子体原理’。^[4] 人教版教材中的等电子原理是“原子总数相同、价电子总数相同的分子具有相似的化学键特征, 它们的许多性质是相近的。”^[5]

然而人们对等电子原理的认识还在继续。1925年格里姆(Grimm)发现, 一些等电子的离子或基团发生取代反应后其构型基本不变。例如9电子(即7价电子)的-F、-OH、-NH₂、-CH₃间互换: F₂(F-F)→H₂O₂(HO-OH)→N₂H₄(H₂N-NH₂)→C₂H₆(CH₃-CH₃), 其结果是它们的“骨架”(F-F、O-O、N-N和C-C)始终不变, 其替换规律符合氢化物移行规则(见图1)。同理, 用N、NH和NH₂去替换有机结构中的CH、CH₂和CH₃, 也可得到一系列结构特征极为相似的分子, 如N₂(N≡N)与C₂H₂(CH≡CH); 丁二炔(CH≡C-C≡CH)与氰分子(N≡C-C≡N); 苯(⬡)与吡啶(⬡)等^[6]。

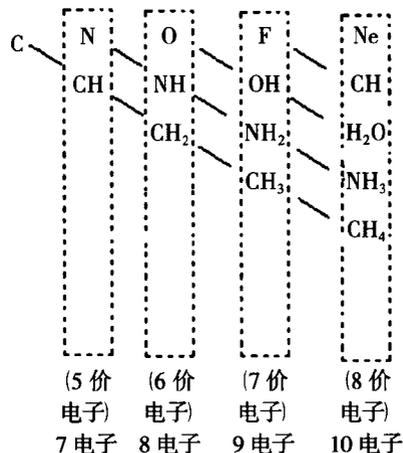


图1 氢化物移行规则

看来某些电子数相等但原子个数不相等的分

子,在忽略H原子存在的情况下其构型是类似的,它们似乎也可以看成是等电子体。因此若将原子总数解释为“重原子”总数(H等轻原子不计在内),价电子总数算作是重原子提供的价电子与轻原子提供与重原子成键电子数的总和,更广泛意义上的等电子原理就可表述为:重原子总数相等,价电子总数相等的分子或离子,重原子的化学键特征和空间构型通常具有相似性。显然这个定义已经超出了我们对等电子原理一般意义上的理解。

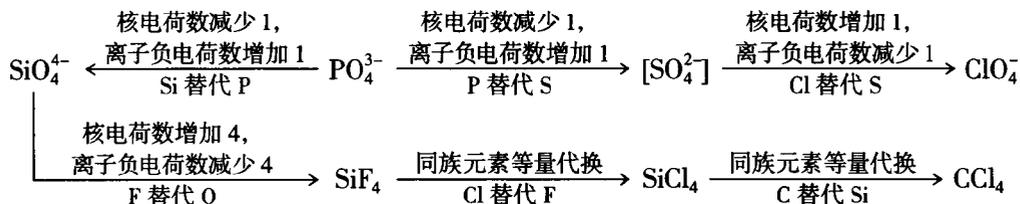
考虑到知识学习的阶段性以及学生的知识储备水平,为避免引起概念理解上的混乱,在高中选修模块教学中不宜对等电子原理进行更广范围的推广。其实等电子原理这个考点在高考题中历来都是比较简单的,命题一般不会涉及含H元素的分子或离子。虽然2014年高考江苏卷中有让考生写与 OH^- 互为等电子体的分子化学式的内容,但考生按教材上等电子原理的定义写出正确答案并不困难。从试卷给出的参考答案只有HF,而没有 CH_4 、 NH_3 、 H_2O 、Ne等来看,命题者并没有将等电子体的概念引向超出选修教材范畴的意图。

2 “等电子体”推导的一般方法

等电子体概念的核心内容是结构微粒的“两个相等”(原子数相等和价电子总数相等)。这看起来非常简单,但对于物质结构知识储备不多的高中学生来讲,推导某些特定微粒的等电子体并不容易。因此实际教学中比较常见的一种做法是将一些等电子体整理出来(见表2),让学生背熟、记住。

表2 常见等电子体

等电子体类型	等电子体
2原子10价电子	N_2 、 CO 、 CN^- 、 NO^+ 、 C_2^{2-} 、 O_2^+
3原子16价电子	CO_2 、 CS_2 、 N_2O 、 SCN^- 、 NO_2^+ 、 N_3
3原子18价电子	SO_2 、 O_3 、 NO_2^-
4原子24价电子	SO_3 、 BF_3 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-}
5原子32价电子	SiF_4 、 CCl_4 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 ClO_4^-



然而等电子体的数目有千千万万,这种死记硬背的方法,除了增加学生的记忆负担外,并未从根本上解决学生推导等电子体的方法问题。我们还是应该把最基本的方法教给学生,让学生能够在现有的知识范围内,直接对等电子体进行快速准确的推导。其实这并不难做到,只要让学生将常见短周期非金属元素及价电子数列出(见表3),然后在明确原子总数的基础上,对价电子总数进行简单的估算和调整,一般都能找到合适的等电子体。

表3 常见短周期非金属元素及价电子数

价电子数	3	4	5	6	7
第二周期元素	B	C	N	O	F
第三周期元素		Si	P	S	Cl

以寻找 CO_2 的等电子体为例,首先明确 CO_2 的等电子体是3原子16价电子的分子或离子。

方法一:同族元素等量代换 $\text{CO}_2 \xrightarrow{\text{S 代换 O}} \text{CS}_2$

(或 COS)

方法二:根据表3估算凑出分子 CO_2

$\xrightarrow{2 \times 5 + 6 = 16} \text{N}_2\text{O}$

方法三:观察表3估算并调整价电子数凑出离子

$\text{CO}_2 \xrightarrow{(3 \times 5) + 1 = 16} \text{N}_3^-$

$\text{CO}_2 \xrightarrow{(5 + 2 \times 6) - 1 = 16} \text{NO}_2^+$

$\text{CO}_2 \xrightarrow{(6 + 4 + 5) + 1 = 16} \text{SCN}^-$ (或 OCN^-)

在利用相邻元素替代推导某些离子的等电子体时,核电荷数变化关联离子电荷数的变化也可成为推导的思路。比如 SO_4^{2-} 的等电子体推导。

3 “等电子原理”的应用

互为等电子体的分子或离子具有相同的结构特征,这里的“结构特征”包括化学键类型和分子或离子的空间结构(键角不一定相等)。如互为等电子体的 SO_2 、 O_3 、 NO_2^- ,其中心原子S、O、N以 sp^2 杂化轨道分别与另2个O原子形成2个 σ 键,另

有一套 Π_3p-p 大 π 键, 是 V 型极性分子, 其中 SO_2

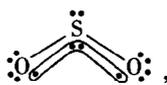
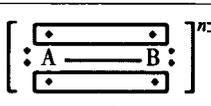
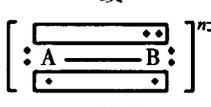
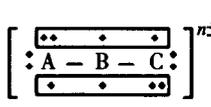
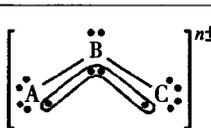
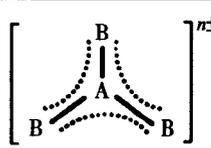
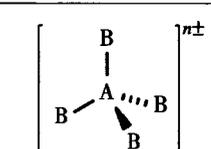
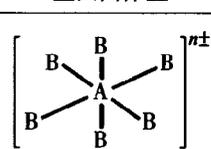
的结构可表示为  , 键角约 119.5° 。表 4 列出了某些等电子体的结构特征。

表 4 某些等电子体的结构特征

等电子体	实例	成键特点	结构
2 原子 10 价 电子	N_2 、 CO 、 CN^- 、 NO^+ 、 C_2^{2-} 、 O_2^{2+}	1 个 σ 键 2 个 π 键	 或  直线型
3 原子 16 价 电子	CO_2 、 CS_2 、 N_2O 、 SCN^- 、 NO_2^+ 、 N_3	中心原子以 sp 杂化轨道形成 2 个 σ 键, 另有一套 Π_3p-p 大 π 键	 直线型
3 原子 18 价 电子	SO_2 、 O_3 、 NO_2	中心原子以 sp^2 杂化轨道形成 2 个 σ 键, 另有一套 Π_3p-p 大 π 键	 V 型
4 原子 24 价 电子	SO_3 、 BF_3 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-}	中心原子以 sp^2 杂化轨道形成 3 个 σ 键, 另有一套 Π_4p-p 大 π 键	 平面三角形
5 原子 32 价 电子	SiF_4 、 CCl_4 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 ClO_4^-	中心原子以 sp^3 杂化轨道形成 4 个 σ 键	 正四面体型
7 原子 48 价 电子	SF_6 、 AlF_6^{3-} 、 SiF_6^{2-} 、 PF_6^-	中心原子以 sp^3d^2 杂化轨道形成 6 个 σ 键	 正八面体型

在高中阶段, 一般是要求学生通过已知的典型分子或离子的结构特征, 利用等电子原理推测所不熟悉的分子或离子的结构。

例如 2012 年高考江苏卷 21、A(2) ①根据等电子原理, CO 分子的结构式为_____。

考生可根据 CO 的等电子体 N_2 的结构($N \equiv N$), 推出 CO 的结构 $C \equiv O$ 。

再如 2010 年高考江苏卷 21、A(1) CaC_2 中

C_2^{2-} 与 O_2^{2+} 互为等电子体, O_2^{2+} 的电子式可表示为_____ ; 1mol O_2^{2+} 中含有的 π 键数目为_____。

解题时首先要根据与 O_2^{2+} 互为等电子体的 N_2 ($N \equiv N$) 的结构推出 O_2^{2+} 的结构 ($[O \equiv O]^{2+}$), 进而写出 O_2^{2+} 的电子式 $[:O::O:]^{2+}$ 和 1mol O_2^{2+} 中 π 键的数目 $2 \times 6.02 \times 10^{23}$ 。

还有 2013 年高考江苏卷 21、A(4) Y 与 Z 可形成 YZ_4^{2-} ① YZ_4^{2-} 的空间构型为_____ (用文字描述)。②写出一种与 YZ_4^{2-} 互为等电子体的分子的化学式_____。

由试题信息推出 YZ_4^{2-} 是 SO_4^{2-} 。只要判断出 SO_4^{2-} 与 CCl_4 、 $SiCl_4$ 或 SiF_4 等属于等电子体, 就不难确定 SO_4^{2-} 的空间构型为正四面体型。

等电子体结构特征上的相似性必然带来某些性质的相似性。如互为等电子体的 CO 、 CN^- 、 NO^+ 都可以作为配位体形成配合物, 那么 CO 、 NO 和 KCN 的毒性便有了合理的解释: 在配位反应中, NO 可以将 1 个电子提供给金属 M 形成 NO^+ ($M+NO \rightarrow NO^++M$), CO 、 NO (NO^+) 和 CN^- 都因其与人体血红蛋白中的 Fe^{2+} 的强配位能力而使人中毒。

等电子原理作为一种简单易用的经验规律, 给学习化学带来一些方便, 这样的便利更多的是对原子的键合方式和空间构型的判断。但等电子原理并不是万能的, 是有其局限性和使用范围的, 等电子原理在使用中的无限推广可能会导致错误。如被称为无机苯的环硼氮六烷 ($B_3N_3H_6$) 与苯 (C_6H_6) 互为等电子体 (如图 2 所示)。虽然无机苯 B 、 N 都是 sp^2 杂化, 形成与苯相似的平面六元环结构, 但二者却有着本质的不同——无机苯中 B 、 N 原子间的双键实质是一种定域的配位键, 分子中存在真正的“单双键交替”结构, 这与苯分子中的大 π 键完全不同, 无机苯不具有芳香性, 因此无机苯的化学性质与苯也有明显的差异。

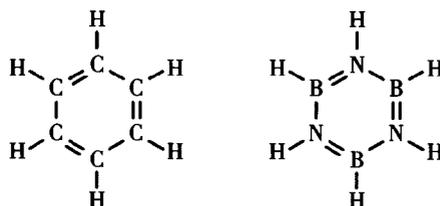


图 2 苯和“无机苯”的结构

参考文献:

例谈低热固相化学反应

吴悦¹, 周益明²

(1. 南京外国语学校, 南京 210008; 2. 南京师范大学化学与材料科学学院, 南京 210023)

摘要: 在室温或低于 100℃ 的温度下, 固体与固体之间的反应称为低热固相化学反应。与人们早已认识的传统高温固相反应显著不同的是, 它具有节能、高效、环境友好等特点。在文献调研的基础上, 简单介绍了低热固相化学反应。以中学化学教学中典型的低热固相化学反应为例, 介绍了氨态氮的检验、侯氏制碱法中副产物氯化铵的处理、葡萄糖氧化等实验。此外, 还介绍了低热固相反应在纳米材料以及锂离子电池材料制备中的重要应用。期望此内容可为中学化学教学提供一些有益的参考。

关键词: 低热固相反应; 知识介绍; 纳米材料; 锂离子电池材料; 中学化学教学

文章编号: 1005-6629(2015)3-0079-04

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

人们对氢氧化钠溶液和硫酸铜溶液反应是再熟悉不过了, 把两溶液混合迅速产生浅蓝色氢氧化铜沉淀, 加热该沉淀会变黑, 过滤、洗涤、干燥即可得到氧化铜粉末。那么, 若将氢氧化钠固体和五水合硫酸铜(胆矾)固体混合、研磨, 结果会怎样呢?

实验显示, 将这两种固体混合、研磨时, 发生了不可思议的变化: 立刻有黑色物质生成! 对该混合物进行 X 射线衍射等分析, 结果显示该黑色物质是纳米氧化铜^[1]。

这就意味着, 在室温条件下, 固体氢氧化钠和五水合硫酸铜固体不仅可以像溶液中那样非常容易地发生反应, 而且反应的产物与溶液相反应的产物是不同的, 更加有魅力的是固-固相反应的产物是纳米氧化铜。

其实这一典型实验中蕴藏了固相化学反应的分支领域, 即低热固相化学反应领域的许多奥秘。

1 低热固相化学反应

通常, 人们把在室温或低于 100℃ 的温度下, 固体与固体之间的反应称为低热固相化学反应。固相化学反应不使用溶剂, 具有产率高、工艺过程

简单等优点, 已成为制备固体材料的有效手段之一。但长期以来, 由于传统的材料主要涉及一些高熔点的无机固体, 如硅酸盐、氧化物、金属合金等, 这些材料一般都具有三维网络结构、原子间隙小和牢固的化学键等特征, 通常制备反应多在高温下进行, 因而在人们的观念中室温及低热温度下的固相反应几乎很难进行。正如美国化学家 West 在其《固体化学及其应用》一书中所写的, “在室温下经历一段合理时间, 固体间一般并不能相互反应。欲使反应以显著速度发生, 必须将它们加热至甚高温, 通常是 1000~1500℃”^[2]。1993 年, 美国化学家 Arthur Bellis 等人编写的《Teaching General Chemistry, A Materials Science Companion》中也指出, “很多固体合成是基于加热固体混合物试图获得具有一定计量比、颗粒度和理化性质均一的纯样品, 这些反应依赖于原子或离子在固体内或颗粒间的扩散速度。固相中扩散比气、液相中扩散慢几个数量级, 因此, 要在合理的时间内完成反应, 必须在高温下进行”^[3]。可见, “固相化学反应只能在高温下发生”这一片面认识在许多化学家的头脑中已根深蒂固。

[1][5] 宋心琦. 普通高中课程标准实验教科书物质结构与性质 [M]. 北京: 人民教育出版社, 2007: 32~33.

[2] 《无机化学》编写组. 无机化学(上册) [M]. 北京: 人民教育出版社, 1978: 68.

[3] 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学. 无机化

学(上册)(第四版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2002: 83.

[4] 王祖浩. 普通高中课程标准实验教科书物质结构与性质 [M]. 南京: 江苏教育出版社, 2009: 72.

[6] 李红梅. 等电子原理及等电子体的结构与应用 [J]. 一重技术, 2003, (2): 127~128.