

分子的立体构型判断小专题

必备·考点

一、杂化轨道与分子空间构型

(1) 价层电子对互斥理论

①基本观点:分子中的价电子对(包括成键电子对和孤电子对)由于相互排斥作用,尽可能趋向彼此远离。

② AB_m 型分子或离子价电子对数的计算

价层电子对数=成键电子对数+中心原子的孤电子对数=成键电子对数+(中心原子的价电子数-中心原子结合的原子最多能接受的电子数 $\times m \pm$ 电荷数) $\div 2$

注意:i.中心原子的价电子数=中心原子的最外层电子数;

ii.中心原子结合的原子最多能接受的电子数,氢为 1,其他原子等于“8-该原子的价电子数”;

iii.阴离子则加上电荷数,如 SO_4^{2-} :中心原子孤电子对数= $\frac{6-2\times 4+2}{2}=0$;阳离子则减去电荷数,如 NH_4^+ :中心原子孤电子对数= $\frac{5-1\times 4-1}{2}=0$ 。

(2) 中心原子价层电子对数、杂化类型与粒子的立体构型

价层电子对数	2	3		4		
杂化轨道类型	sp	sp ²		sp ³		
价层电子对模型	直线形	平面三角形		四面体形		
粒子组成形式与构型	AB ₂ 直线形	AB ₂ V形	AB ₃ 三角形	AB ₂ V形	AB ₃ 三角锥形	AB ₄ 正四面体形
实例	CO ₂ 、 CS ₂	SnCl ₂ 、 PbCl ₂	BF ₃ 、 SO ₃	H ₂ O、 H ₂ S	NH ₃ 、 PH ₃	CH ₄ 、SO ₄ ²⁻ 、 CCl ₄ 、NH ₄ ⁺
规律	当中心原子无孤电子对时,分子构型与价层电子对模型一致;当有孤电子对时,分子的模型为去掉孤电子对后剩余部分的空间构型					

二、判断分子或离子立体构型的“三步曲”

第一步:确定中心原子上的价层电子对数

$$\begin{array}{l} \text{价层电子对数} \\ \left\{ \begin{array}{l} \sigma \text{键电子对数} = \text{与中心原子结合的原子数} \\ \text{中心原子孤电子对数} = \frac{1}{2}(a-xb) \end{array} \right. \end{array}$$

a 为中心原子的价电子数, b 为与中心原子结合的原子最多能接受的电子数, x 为与中心原子结合的原子数。如 NH_3 的中心原子为 N , $a=5, b=1, x=3$, 所以 NH_3 的中心原子孤电子对数 $= \frac{1}{2}(a-xb) = \frac{1}{2} \times (5-3 \times 1) = 1$ 。

第二步:确定价层电子对的立体构型

由于价层电子对之间的相互排斥作用, 它们趋向于尽可能地相互远离, 因此根据已知价层电子对的数目, 就可以确定它们的立体构型。

第三步:分子立体构型的确定

价层电子对有成键电子对和孤电子对之分, 用价层电子对的总数减去成键电子对数可得孤电子对数。根据成键电子对数和孤电子对数, 可以确定相应粒子的较稳定的立体构型。

三、“五方法”判断分子或离子中心原子的杂化类型

(1)根据杂化轨道的空间分布构型判断

立体构型	杂化轨道类型
若杂化轨道在空间的分布呈正四面体形	分子的中心原子发生 sp^3 杂化
若杂化轨道在空间的分布呈平面三角形	分子的中心原子发生 sp^2 杂化
若杂化轨道在空间的分布呈直线形	分子的中心原子发生 sp 杂化

(2)根据杂化轨道之间的夹角判断

若杂化轨道之间的夹角为 $109^\circ 28'$, 则分子的中心原子发生 sp^3 杂化; 若杂化轨道之间的夹角为 120° , 则分子的中心原子发生 sp^2 杂化; 若杂化轨道之间的夹角为 180° , 则分子的中心原子

发生 sp 杂化。

(3)根据等电子原理进行判断

如 CO_2 是直线形分子, CNS^- 、 N_3^- 均与 CO_2 互为等电子体, 所以 CNS^- 、 N_3^- 的立体构型均为直线形, 中心原子均采用 sp 杂化。

(4)根据中心原子的价电子对数判断

如中心原子的价电子对数为 4, 是 sp^3 杂化, 价电子对数为 3, 是 sp^2 杂化, 价电子对数为 2, 是 sp 杂化。

(5)根据分子或离子中中心原子有无 π 键及 π 键数目判断

如没有 π 键, 为 sp^3 杂化; 含一个 π 键, 为 sp^2 杂化; 含两个 π 键, 为 sp 杂化。

【典例 3】 (1)写出与 CO 分子互为等电子体的两种离子的化学式: _____。

(2) CH_3 的立体构型为 _____, 与其互为等电子体的分子的电子式为 _____, 与其互为等电子体的一种阳离子的电子式为 _____。

(3)写出与 NO_3^- 互为等电子体的一种非极性分子的化学式: _____。

(4)已知 CO_2 为直线形结构, SO_3 为平面三角形结构, NF_3 为三角锥形结构, 请推测 COS 、 CO_3^{2-} 、 PCl_3 的立体构型分别为 _____、_____、_____。

四、分子立体构型和中心原子杂化类型的相互判断

中心原子的杂化类型和分子立体构型有关, 二者之间可以相互判断。

分子组成 (A 为中心原子)	中心原子的 孤电子对数	中心原子的 杂化方式	分子立体构型	实例
AB_2	0	sp	直线形	BeCl_2
	1	sp^2	V 形	SO_2
	2	sp^3	V 形	H_2O

AB ₃	0	sp ²	平面三角形	BF ₃
	1	sp ³	三角锥形	NH ₃
AB ₄	0	sp ³	正四面体形	CH ₄

五、注意事项

(1)用价层电子对互斥理论判断分子的立体构型时，不仅要考虑中心原子的孤电子对所占据的空间，还要考虑孤电子对对成键电子对的排斥力大小。排斥力大小顺序为 LP—LP≫LP—BP>BP—BP(LP 代表孤电子对，BP 代表成键电子对)。

(2)三键、双键、单键之间的排斥力大小顺序：

三键—三键>三键—双键>双键—双键>双键—单键>单键—单键。

(3)排斥力大小对键角的影响

分子	杂化轨道角度	排斥力分析	实际键角
H ₂ O	109°28′	LP—LP≫LP—BP>BP—BP	105°
NH ₃	109°28′	LP—BP>BP—BP	107°
COCl ₂	120°	C=O 对 C—Cl 的排斥力大于 C—Cl 对 C—Cl 的排斥力	形成两种键角分别为 124°18′、111°24′

题组·特训

- 下列离子的 VSEPR 模型与离子的空间立体构型一致的是()。
 - SO₃²⁻
 - ClO₄⁻
 - NO₂⁻
 - ClO₃⁻
- 氯化亚砷(SOCl₂)是一种很重要的化学试剂，可以作为氯化剂和脱水剂。下列关于氯化亚砷分子的几何构型和中心原子(S)采取杂化方式的说法正确的是()。
 - 三角锥形、sp³
 - V 形、sp²

C. 平面三角形、 sp^2

D. 三角锥形、 sp^2

3. (1) 依据 VSEPR 理论推测 $S_2O_3^{2-}$ 的空间构型为_____，中心原子 S 的杂化方式为_____， $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ 中存在的化学键有_____ (填字母)。

A. 离子键 B. 极性键 C. 非极性键

D. 金属键 E. 配位键

(2) 氯气与熟石灰反应制漂白粉时会生成副产物 $Ca(ClO_3)_2$ ， ClO_3^- 中心原子的杂化方式为_____，空间构型是_____。

(3) 甲醇(CH_3OH)在 Cu 催化作用下被氧化成甲醛($HCHO$)。甲醛分子内 σ 键与 π 键个数之比为_____。甲醇分子内的 O—C—H 键角_____ (填“大于”“等于”或“小于”)甲醛分子内的 O—C—H 键角，理由是_____。

(4) 呋喃() 分子中，碳原子和氧原子的杂化方式分别为_____、_____；1 mol

吡咯() 分子中含有_____ mol σ 键，分子中 N 采用杂化方式为_____。

4. (1) $Na_3[Co(NO_2)_6]$ 常用作检验 K^+ 的试剂，配位体 NO_2^- 的中心原子的杂化方式为_____，空间构型为_____。

(2) 镍和苯基硼酸共催化剂实现了丙烯醇($CH_2=CH-CH_2OH$)的绿色高效合成，丙烯醇中碳原子的杂化类型有_____；丙醛(CH_3CH_2CHO)与丙烯醇($CH_2=CH-CH_2OH$)分子量相等，但丙醛比丙烯醇的沸点低得多，其主要原因是_____。

(3) 胼(N_2H_4)分子可视为 NH_3 分子中的一个氢原子被— NH_2 (氨基)取代形成的另一种氮的氢化物。 NH_3 分子的立体构型是_____； N_2H_4 分子中氮原子轨道的杂化类型是_____。

(4) H^+ 可与 H_2O 形成 H_3O^+ ， H_3O^+ 中氧原子采用_____杂化。 H_3O^+ 中 H—O—H 键角比 H_2O 中 H—O—H 键角大，原因为_____。

(5) N 与 F 可形成化合物 N_2F_2 ，下列有关 N_2F_2 的说法正确的是_____ (填字母)。

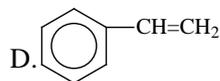
a. 分子中氮原子的杂化轨道类型为 sp^2

b. 其结构式为 $F-N \equiv N-F$

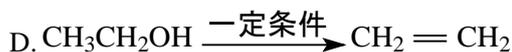
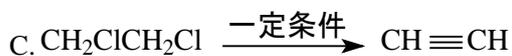
c. 其分子有两种不同的空间构型

d. 1 mol N_2F_2 含有的 σ 键的数目为 $4N_A$

5. 下列有机物中既有 sp^3 杂化又有 sp^2 杂化的是()



6. 下列有机物中的碳原子杂化方式符合由 sp^3 杂化转化为 sp^2 杂化的是()



7. 下列有机物的杂化方式判断不正确的是()



8. 有机物 $\overset{\cdot}{C}H_3CH=\overset{\cdot}{C}H-C \equiv \overset{\cdot}{C}H$ 中标有“.”的碳原子的杂化方式依次为()



9. 《中华本草》等中医典籍中，记载了炉甘石($ZnCO_3$)入药，可用于治疗皮肤炎症或表面创伤。C 原子的杂化形式为_____。

10. CO_2 和 CH_3OH 分子中 C 原子的杂化形式分别为_____和_____。

11. 丙酮($H_3C-\overset{O}{\parallel}{C}-CH_3$)分子中碳原子的杂化类型是_____。

12. $HOCH_2CN$ 分子中碳原子的杂化类型是_____。

13. CS_2 分子中碳原子的杂化类型是_____。

14. CH_3COOH 中 C 原子的杂化类型为_____。

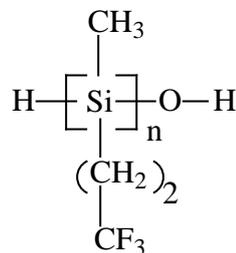
15. 乙酸钠(CH_3CH_2COONa)和氨基乙酸钠均能水解，水解产物有丙酸(CH_3CH_2COOH)和氨基

乙酸($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$), $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ 中 C 原子的杂化轨道类型为_____。

16.KCN 与盐酸作用可生成 HCN, HCN 的中心原子的杂化轨道类型为_____。

17.航母甲板涂有一层耐高温的材料聚硅氧烷, 结构如图 1 所示,

其中 C 原子的杂化方式为_____。



18.纳米结构氧化钴可在室温下将甲醛(HCHO)完全催化氧化。甲醛

分子中 C 原子的杂化类型为_____

答案及解析

题组·特训

1、解析：选 B 当中心原子无孤电子对时，VSEPR 模型与立体构型一致。A 项， SO_3^{2-} 的中心原子的孤电子对数 $=\frac{1}{2}\times(6+2-3\times 2)=1$ ；B 项， ClO_4^- 的中心原子的孤电子对数 $=\frac{1}{2}\times(7+1-4\times 2)=0$ ；C 项， NO_2^- 的中心原子的孤电子对数 $=\frac{1}{2}\times(5+1-2\times 2)=1$ ；D 项， ClO_3^- 的中心原子的孤电子对数 $=\frac{1}{2}\times(7+1-3\times 2)=1$ 。

2、解析：选 A 根据价电子对互斥理论确定微粒的空间构型， SOCl_2 中 S 原子成 2 个 S—Cl 键，1 个 S=O，价层电子对个数 $=\sigma$ 键个数 + 孤电子对个数 $=3+\frac{6-1-1-1\times 2}{2}=4$ ，杂化

轨道数是4，故S原子采取 sp^3 杂化，含一对孤电子，分子形状为三角锥形。

3、解析：(1)硫代硫酸根离子中一个硫原子相当于氧原子，中心硫原子孤电子对数

为 $\frac{6+2-2 \times 4}{2} = 0$ ，价层电子对数为 $0+4=4$ ，微粒空间构型为四面体形，中心硫原子采取

sp^3 杂化； $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ 中 Ag^+ 与 $S_2O_3^{2-}$ 之间形成配位键，硫原子之间形成非极性键，硫与氧原子之间形成极性键。

(3)甲醛中C原子形成3个 σ 键，为 sp^2 杂化，是平面三角形结构，键角为 120° ，甲醇分子内碳原子形成4个 σ 键，无孤电子对，杂化方式为 sp^3 杂化，是四面体结构，O—C—H键角约为 $109^\circ 28'$ ，键角小于 120° ，所以甲醇分子内O—C—H键角比甲醛分子内O—C—H键角小。

答案：(1)四面体形 sp^3 BCE (2) sp^3 三角锥形

(3)3:1 小于 甲醇分子中碳采用 sp^3 杂化，键角约为 $109^\circ 28'$ ，而甲醛分子中碳采用 sp^2 杂化，键角约为 120°

(4) sp^2 sp^3 10 sp^3

4、解析：(1) NO_2^- 中心原子N原子价层电子对数为 $\frac{5+1}{2}=3$ ，故杂化轨道数为3，所以N原子的杂化方式为 sp^2 杂化，空间构型为V形。(2)丙烯醇中碳原子形成了一个碳碳双键，其余为碳氧、碳氢单键，所以C原子的杂化类型有 sp^2 和 sp^3 杂化。丙烯醇分子间存在氢键，其沸点较高。(3) NH_3 分子的立体构型为三角锥形， N_2H_4 中氮原子与 NH_3 中氮原子杂化类型相同，均为 sp^3 杂化。(4) H_3O^+ 中氧原子采用 sp^3 杂化。(5)该分子中的氮氮键为共价双键，其中氮原子采取 sp^2 杂化的方式，故a正确；其结构式为F—N=N—F，故b错误；此结构F—N=N—F有顺式反式之分，故c正确；1 mol N_2F_2 含有的 σ 键的数目为 $3N_A$ ，故d错误。

答案：(1) sp^2 V形 (2) sp^2 、 sp^3 丙烯醇中分子间存在氢键 (3)三角锥形 sp^3 (4) sp^3

H_2O 中氧原子有2对孤电子对， H_3O^+ 中氧原子只有1对孤电子对，排斥力较小 (5)ac

[关键点拨]

(1)键角大小比较的四种类型

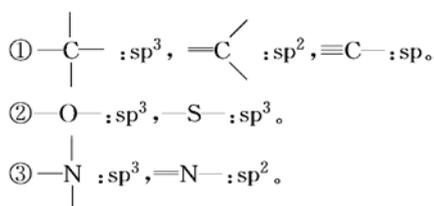
①杂化类型不同时, $sp > sp^2 > sp^3$ 。

②杂化类型相同, 中心原子孤电子对越多, 键角越小, 如 $H_2O < NH_3$ 。

③杂化类型和孤电子对数相同, 中心原子电负性越大, 键角越大, 如 $NH_3 > PH_3$ 。

④杂化类型和孤电子对数相同, 配位原子的电负性越大, 键角越小, 如 $NCl_3 < NBr_3$ 。

(2)根据结构判断杂化类型



5、【答案】C

【解析】

A项 $CH_3CH_2CH_3$ 分子中两个 $-CH_3$ 和一个 $-CH_2-$ 中 C 原子为饱和碳原子, 均形成了 4 个 σ 键,

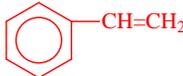
C 原子杂化方式为 sp^3 杂化, A 错误;

B项 $CH \equiv CCH_3$ 中 $-CH_3$ 中 C 原子为饱和碳原子, C 原子杂化方式为 sp^3 杂化, 碳碳三键为直线

形, 碳原子以 sp 方式杂化, B 错误;

C项  中碳碳双键部分为平面构形, C 原子杂化方式为 sp^2 杂化, 其余四个 C 原子为饱

和碳原子, C 原子杂化方式为 sp^3 杂化, C 正确;

D项  中苯环和 $-CH=CH_2$ 均为平面构形, C 原子杂化方式为 sp^2 杂化, D 错误。

6、【答案】D

【解析】

- A 项 CH_4 与 CH_3Cl 中 C 原子为饱和碳原子, C 原子杂化方式均为 sp^3 杂化, A 错误;
- B 项醛基为 sp^2 杂化, 乙醇中的两个 C 原子均为饱和碳原子, C 原子杂化方式均为 sp^3 杂化, B 错误;
- C 项 $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ 中 C 原子为饱和碳原子, C 原子杂化方式均为 sp^3 杂化, 产物乙炔为直线形 C 原子杂化方式均为 sp 杂化, C 错误;
- D 项乙醇中的两个 C 原子均为饱和碳原子, C 原子杂化方式均为 sp^3 杂化, 产物乙烯为平面形, C 原子杂化方式为 sp^2 杂化, D 正确。

7、【答案】C

【解析】

- A 项 HCHO 为平面形, C 原子杂化方式为 sp^2 杂化, A 正确;
- B 项乙炔为直线形 C 原子杂化方式均为 sp 杂化, B 正确;
- C 项 CH_3CN 的 $-\text{CH}_3$ 中 C 原子为饱和碳原子, C 原子杂化方式均为 sp^3 杂化, $-\text{CN}$ 为直线形 C 原子杂化方式均为 sp 杂化, C 错误;
- D 项的 $-\text{CH}_3$ 中 C 原子为饱和碳原子, C 原子杂化方式均为 sp^3 杂化, 醛基为平面形, C 原子杂化方式为 sp^2 杂化, D 正确。

8、【答案】B

【解析】根据价层电子对互斥理论可判断 C 原子的杂化方式。若价电子对数是 4, 则 C 原子采取 sp^3 杂化; 若价电子对数是 3, 则 C 原子采取 sp^2 杂化; 若价电子对数是 2, 则 C 原子采取 sp 杂化, B 正确。

9、【答案】 sp^2

【解析】炉甘石 (ZnCO_3) 中 CO_3^{2-} 价电子对数 $= \frac{4+2}{2} = 3$, C 原子以 sp^2 杂化。

10、【答案】 sp sp^3

【解析】 CO_2 分子属于 AB_n 型含化合物，依据价电子对互斥理论，价电子对数 $=\frac{4}{2} = 2$ ，C 原子采用 sp 杂化。 CH_3OH 分子中 C 原子为饱和碳原子，形成了 4 个 σ 键，C 原子杂化方式为 sp^3 杂化。

11、【答案】 sp^3 和 sp^2

【解析】丙酮分子中 $-\text{CH}_3$ 中 C 原子为饱和碳原子，形成了 4 个 σ 键，C 原子杂化方式为 sp^3

杂化； $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ 中 C 原子形成 3 个 σ 键（双键中有一个 σ 键，一个 π 键），C 原子以 sp^2 方式杂化。

12、【答案】 sp 和 sp^3

【解析】 $-\text{CN}$ 中含有碳氮三键，C 原子形成 2 个 σ 键（三键中有一个 σ 键，两个 π 键）以 sp 方式杂化。 $-\text{CH}_2-$ 中 C 原子为饱和碳原子，形成了 4 个 σ 键，C 原子杂化方式为 sp^3 杂化。

13、【答案】 sp

【解析】 CS_2 分子属于 AB_n 型含化合物，依据价电子对互斥理论，价电子对数 $=\frac{4}{2} = 2$ ，C 原子采用 sp 杂化。

14、【答案】 sp^3 和 sp^2

【解析】 CH_3COOH 中， $-\text{CH}_3$ 中 C 原子为饱和碳原子，形成了 4 个 σ 键，C 原子杂化方式

为 sp^3 杂化； $-\text{COOH}$ 中含有 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ ，C 原子形成 3 个 σ 键（双键中有一个 σ 键，一个 π 键），

C 原子以 sp^2 方式杂化。

15、【答案】 sp^3 和 sp^2

【解析】 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ 中 $-\text{COOH}$ 中碳原子形成 3 个 σ 键（碳周围有 3 个原子），C 原子以 sp^2 方式杂化。 $-\text{CH}_2-$ 中碳原子为饱和碳原子，形成了 4 个 σ 键，C 原子杂化方式为 sp^3 杂化。

16、【答案】 sp

【解析】 HCN 的中心原子为碳原子，C 原子形成 2 个 σ 键（碳周围有 2 个原子），以 sp 方

式杂化。也可依据分子的空间构型是直线形，碳原子采用 sp 杂化。

17、【答案】 sp^3

【解析】聚硅氧烷中含有的 $-CH_3$ ，C 原子为饱和碳原子，形成了 4 个 σ 键，C 原子杂化方式为 sp^3 杂化； $-CH_2-$ 中碳原子也为饱和碳原子，形成了 4 个 σ 键，C 原子杂化方式也为 sp^3 杂化。

18、【答案】 sp^2

【解析】甲醛分子中碳形成 3 个 σ 键（即碳原子周围有 3 个原子），C 原子以 sp^2 方式杂化。也可以依据甲醛的空间构型为平面形确定 C 原子以 sp^2 方式杂化。