

大 π 键中电子数的确定

解题模型

题型概述

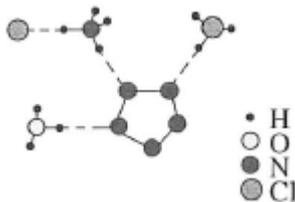
在多原子分子中如有相互平行的 p 轨道，它们连贯重叠在一起构成一个整体，p 电子在多个原子间运动形成 π 型化学键，这种不局限在两个原子之间的 π 键称为离域 π 键，或共轭大 π 键，简称大 π 键。在最近几年全国卷高考化学试题的物质结构与性质选做题中，经常涉及到大 π 键的考查。

解题模板

第一步	确定分子中价电子总数
第二步	找出分子中的 σ 键以及不与 π 键 p 轨道平行的孤电子对的轨道
第三步	用价电子总数减去这些 σ 键中的电子数和孤电子对中的电子数，剩余的就是填入大 π 键的电子数
计算示例	<p>SO₂ 分子中的大 π 键：中心原子硫的价层电子对数为 $2 + \frac{1}{2}(6 - 2 \times 2) = 3$，为 sp^2 杂化，有 1 对孤电子对，硫原子有 1 个垂直于分子平面的 p 轨道；</p> <p>SO₂ 的价电子总数为 $3 \times 6 = 18$，每个氧原子有 2 个容纳孤电子对的轨道不与形成大 π 键的 p 轨道平行，则大 π 键中电子数为 $18 - 2 \times 2 - 2 - 2 \times 2 \times 2 = 4$，故 SO₂ 分子中的大 π 键表示为 Π_3^4。</p>

典题例析

【例 1】 (2017·新课标 II 卷节选) 我国科学家最近成功合成了世界上首个五氮阴离子盐 $(N_5^-)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$ (用 R 代表)，其局部结构如图所示：



R 中阴离子 N_5^- 中的 σ 键总数为_____个。分子中的大 π 键可用符号 Π_m^n 表示，其中 m 代表参与形成的大 π 键原子数，n 代表参与形成的大 π 键电子数(如苯分子中的大 π 键可表示为 Π_6^6)，则 N_5^- 中的大 π 键应表示为_____。

【答案】 $5N_A$ Π_5^6

【解析】 根据图(b) N_5^- 中键总数为 $5N_A$ 个，根据信息， N_5^- 有 6 个电子可形成大 π 键，可用符号 Π_5^6 表

示，故答案为： $5N_A$ ； Π_5^6 。

【例 2】(2017·新课标 III 卷节选)硝酸锰是某种催化剂的原料， $Mn(NO_3)_2$ 中的化学键除了 σ 键外，还存在_____。

【答案】 离子键和 π 键(或 Π_4^6 键)

【解析】 硝酸锰是离子化合物，硝酸根和锰离子之间形成离子键，硝酸根中 N 原子与 3 个氧原子形成 3 个 σ 键，硝酸根中有一个氮氧双键，所以还存在 π 键。

归纳总结

由三个或三个以上的原子形成的 π 键，在多原子分子或离子中，如有相互平行的 p 轨道，它们连贯重叠在一起构成一个整体，p 电子在多个原子间运动形成 π 型化学键，这种不局限在两个原子之间的 π 键称为离域 π 键或共轭大 π 键，简称大 π 键，表达式 Π_m^n ：m 代表参与形成大 π 键的原子数，n 代表参与形成大 π 键的电子数；大 π 键具有特殊的稳定性。常见分子(或离子)的大 π 键见下表：

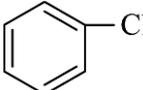
分子 (或离子)	C_6H_6	$CH_2=CH-CH=CH_2$ (1,3-丁二烯)	O_3	SO_2	NO_2^-	CO_3^{2-}	BF_3
大 π 键	Π_6^6	Π_4^4	Π_3^4	Π_3^4	Π_3^4	Π_3^6	Π_3^6

变式演练

1. 分子或离子团中的大 π 键可表示为 π_m^n ，其中 m 表示参与形成大 π 键的原子数，n 表示参与形成大 π 键的电子数。已知环戊二烯阴离子($C_5H_5^-$)的结构与苯分子相似，具有芳香性。苯分子中大 π 键可表示为 π_6^6 ，则 $C_5H_5^-$ 中大 π 键应表示为_____。

【答案】 π_5^6

【解析】 根据题意 $C_5H_5^-$ 中 5 个碳原子大 π 键，每个碳原子有一个电子， $C_5H_5^-$ 又得到一个电子，因此 $C_5H_5^-$ 形成大 π 键应表示为 π_5^6 。

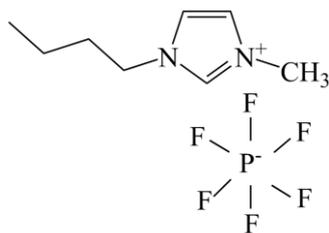
2. 氯苯  分子中，C 采取_____杂化，杂化轨道分别与 C、H(或 Cl)形成 σ 键，并且 Cl 的 $3p_x$ ，

轨道与 C 未参与杂化的 $2p_x$ 轨道形成大 Π 键，可表示为_____。(已知 m 中心 n 电子的大 Π 键可表示为 Π_m^n)。

【答案】 sp^2 Π_7^8

【解析】 氯苯分子中，C 采取 sp^2 杂化，垂直苯环平面方向上由 6 个 C(各提供 1 个 p 电子)和 1 个 Cl(提供 2 个 p 电子)形成 7 中心 8 电子的大 Π 键 Π_7^8 。

3. 离子液体熔点很低，常温下呈液态，阴阳离子可自由移动，因此离子液体在电池中可作为_____，某离子液体的结构如图所示，其中碳原子杂化方式为_____，该离子液体中阴离子 PF_6^- 的空间构型为_____，已知其阳离子的环状结构中含有大 π 键，该大 π 键应表示为_____。



【答案】电解质或做导体 sp^2 、 sp^3 正八面体 π_5^6

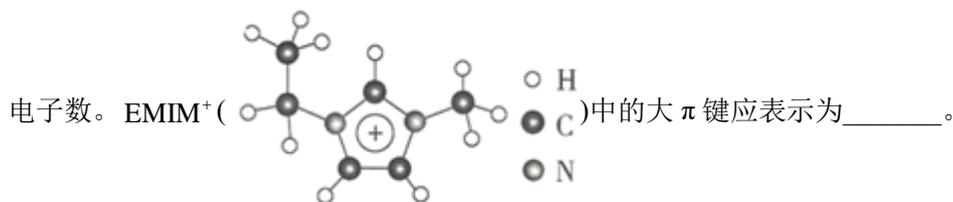
【解析】离子液体熔点很低，常温下呈液态，阴阳离子可自由移动，因此离子液体在电池中可作为电解质或做导体；由结构简式可知，饱和碳元素为 sp^3 、双键两端碳原子为 sp^2 ，故碳原子杂化方式为 sp^2 、 sp^3 ；该离子液体中阴离子 PF_6^- 中有 6 个共价键，根据电子对互斥理论可知，空间构型为正八面体；已知其阳离子的环状结构中含有大 π 键，由图可知，该大 π 键为 5 个原子和 6 个电子形成的，应表示为 π_5^6 。

4. 依据 VSEPR 模型推测 CO_3^{2-} 的空间结构为_____。分子中的大 π 键可用符号 Π_m^n 表示，其中 m 代表参与形成大 π 键的原子数，n 代表参与形成大 π 键的电子数(如苯分子中的大 π 键可表示为 Π_6^6)，则 CO_3^{2-} 中的大 π 键应表示为_____。

【答案】平面三角形 Π_4^6

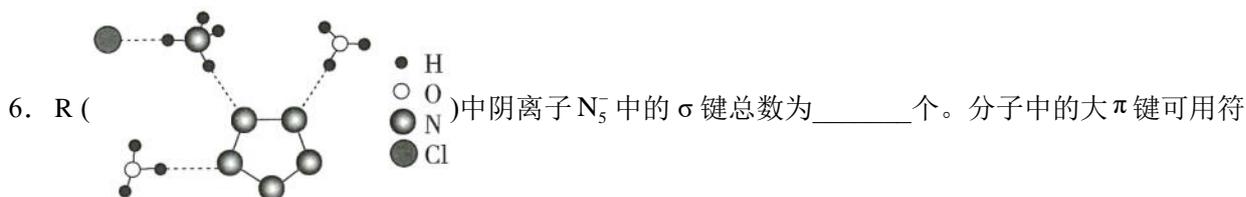
【解析】 CO_3^{2-} 中 C 原子价电子对数为 $\frac{4+2}{2}=3$ ，无孤电子对，空间结构为平面三角形。 CO_3^{2-} 中碳原子 sp^2 杂化，有一个未参与杂化的 p 电子，然后三个氧原子上分别有一个垂直于离子平面的 p 轨道，分别提供一个 p 电子，再加上负离子中的两个电荷一共是六个电荷，所以形成了四中心六电子的大 π 键，表示为 Π_4^6 。

5. 分子中的大 π 键可用符号 π_m^n 表示，其中 m 代表参与形成大 π 键的原子数，n 代表参与形成大 π 键的电子数。



【答案】 π_5^6

【解析】在形成大 π 键过程中每个原子首先形成单键，余下的最外层单电子或者孤对电子形成大 π 键，构成大 π 键的原子有 3 个 C 和 2 个 N，共 5 个原子，由图乙知，EMIM⁺ 离子中碳原子、氮原子均形成三个单键，碳原子还余 1 个电子，氮原子还余 2 个电子形成大 π 键，EMIM⁺ 带 1 个单位正电荷，则形成大 π 键的电子数 = $3 \times 1 + 2 \times 2 - 1 = 6$ ，则 EMIM⁺ 中的大 π 键应表示为 π_5^6 。



表示为 Π_m^n ，其中 m 代表参与形成大 π 键的原子数，n 代表参与形成大 π 键的电子数(如苯分子中的大 π 键可

表示为 Π_6^6)，则 N_5^- 中的大 π 键应表示为_____。

【答案】5 Π_5^6

【解析】由图中 N_5^- 的结构可知 N_5^- 中的 σ 键数为5； N_5^- 中的5个原子参与形成大 π 键，每个原子中参与形成大 π 键的电子数为1(孤电子对不参与)，故参与形成大 π 键的电子数为 $5+1=6$ ， N_5^- 中大 π 键应表示为 Π_5^6 。

7. 已知：多原子分子中，若原子都在同一平面上且这些原子有相互平行的p轨道，则p电子可在多个原子间运动，形成“离域 π 键”(或大 π 键)。大 π 键可用 Π_m^n 表示，其中m、n分别代表参与形成大 π 键的原子个数和电子数，如苯分子中大 π 键表示为 Π_6^6 。

(1)下列微粒中存在“离域 π 键”的是_____。

A. $CH_2=CH-CH=CH_2$ B. CCl_4 C. H_2O D. SO_2

(2) NaN_3 中阴离子 N_3^- 与 CO_2 互为等电子体，均为直线型结构， N_3^- 中的2个大 π 键可表示为_____。

【答案】(1)AD (2) Π_3^4

【解析】(1) $CH_2=CH-CH=CH_2$ 、 SO_2 分子中各原子共面，且原子之间均有相互平行的p轨道，可以形成大 π 键，水分子中氢原子没有p轨道，不能形成大 π 键， CCl_4 是正四面体构型，各原子不共面，不能形成大 π 键，因此微粒中存在“离域 π 键”的是AD；(2) N_3^- 与 CO_2 互为等电子体，均为直线型结构，根据二氧化碳的结构可以判断出 N_3^- 中 σ 键为2个，该离子中两边的氮原子提供1个电子，中间氮原子提供2个电子形成大 π 键，所以形成的2个大 π 键可表示为 Π_3^4 。

8. 碳可以形成多种有机化合物，右图所示是噻吩的结构，分子中所有原子都在一个平面上。



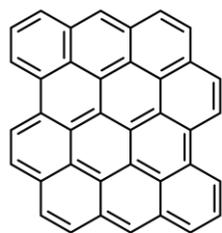
(1)噻吩结构中C原子的杂化方式为_____。

(2)分子中的大 π 键可以用符号 π_m^n 表示，其中m代表参与形成大 π 键的原子数，n代表参与形成大 π 键的电子数(如苯分子中的大 π 键可表示为 π_6^6)。请问噻吩中的大 π 键表示为_____。

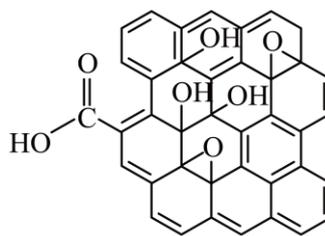
【答案】(1) sp^2 杂化 (2) π_5^6

【解析】(1)碳碳双键中C采取 sp^2 杂化，噻吩结构中C原子的杂化方式为 sp^2 杂化；(2)噻吩分子为平面结构，S原子价电子排布式为 $3s^2 3p^4$ ，形成两根共价键，环中存在两根 π 键，为单双键交替， p_z 轨道交盖可形成离域大 π 键，S的 p_z 轨道中一对电子与环上的 π 电子共轭，形成离域大 π 键，形成五中心六电子的离域大 π 键，噻吩中的大 π 键表示为 π_5^6 。

9. 下图是两种石墨材料局部结构示意图，其中石墨烯中碳原子紧密堆积成单层二维蜂窝状晶格结构。石墨烯具有良好的导电性，其中碳原子杂化轨道类型为_____，大 π 键表示为_____ (用n表示电子数)，氧化石墨烯具有较好的亲水性的原因是_____。



石墨烯



氧化石墨烯

【答案】 sp^2 π_n^n 氧化石墨烯中存在 O-H 键，它能够与水分子形成氢键，导致氧化石墨烯具有较好的亲水性

【解析】C 为 6 号元素，其价电子排布式为 $2s^2 2p^2$ ，石墨烯(即单层石墨)是一种碳原子构成的单层二维蜂窝状晶格结构的新材料，其中碳原子采取 sp^2 杂化，石墨烯每层中的碳原子各有 1 个未参与杂化的 2p 轨道并含有 1 个电子，n 个 2p 轨道互相平行形成了大 π 键，该大 π 键可表示为 π_n^n 。由图可知氧化石墨烯中存在 O-H 键，它能够与水分子形成氢键，所以氧化石墨烯具有较好的亲水性。