

问题讨论与思考



高中化学杂化轨道类型判断全解

胡建生*

(安徽省庐江第二中学 安徽合肥 231500)

摘要 解析 VSEPR 模型中 b 值选取规则, 提出使用“换元法”转化复杂微粒为单中心构型思路, 推荐使用“外围原子赋值法”进行杂化类型判断。阐述一些复杂微粒杂化类型判断方法, 针对某些疑难类型进行补充说明。

关键词 VSEPR 模型 单中心构型 换元法 外围原子赋值法 Lewis 结构式法

DOI: 10.13884/j.1003-3807hxjy.2023050053

分子或原子团中心原子或离子(不一定在微粒中心, 也可以指定某原子或离子为中心原子, 下称中心原子)杂化类型判断在高中化学课程学习、高考、化学竞赛、大学化学学习中均属于基础知识, 通过该知识体系学习可以培养学生的宏观辨识与微观探析、证据推理与模型认知等化学学科核心素养, 激发学生的化学学习兴趣。

1 问题的提出

在化学中, 不规则比规律更普遍, 不规则正是化学引人入胜之魅力所在。学习过程中遇到的微粒结构复杂多变, 高中教材中有关杂化类型判断方法的介绍蜻蜓点水, 不能全面解决杂化类型判断问题。鉴于此, 笔者依据高中和大学教材以及相关论文, 结合自身课堂教学思考, 尝试完善杂化类型判断方法, 以期解决高中阶段杂化类型判断的潜在问题。

2 杂化类型判断方法

中学阶段主要讨论以主族元素原子为中心原子的杂化类型判断问题。常见杂化类型判断方法关键是计算价层电子对数, 本文记作 m ; 杂化类型判断时中心原子价电子数, 记作 a , a 值对于主族或稀有气体元素即为其原子最外层电子数, 且包含原子团电荷数, 遵循阴加阳减规则; 另一变量 b , b 值在不同方法中意义不同。端位原子若有孤电子对也会参与杂化, 由于端位原子杂化轨道与分子的立体构型关系不大, 只涉及端位原子上孤电子对的电子云形状变化, 故其杂化类型判断本文只作简要介绍。

2.1 VSEPR 模型法

VSEPR 模型即价层电子对互斥模型, 可用于常见分子或离子中心原子杂化类型判断并预测其立体结构, 该模型是高中教材^[1]中给出的理论。在

VSEPR 模型中 $m = \text{中心原子形成的 } \sigma \text{ 键数} + \text{中心原子上的孤电子对数}$ 。中心原子形成的 σ 键数可由化学式确定, 即等于中心原子直接结合的外围原子数; 中心原子上的孤电子对数 $= \frac{1}{2}(a - xb)$, 式中的 a 值含义如前所述, x 为与中心原子结合的原子数, b 值为与中心原子结合的原子最多能结合的电子数。有关“ b 值规定”有论文作过阐述: b 为与中心原子结合的原子为达到稳定结构最多还能接受的电子数^[2]。

如上所述, VSEPR 模型中与中心原子结合的同种外围原子 b 值不是一成不变的, 因化学环境不同可能不同。例如: 判断 $\text{HC}\equiv\text{N}$, $\text{HN}=\text{C}=\text{S}$, H_2NCH_3 分子中 C 原子杂化类型时, 3 种分子中 N 原子的 b 值依次是 $b=3$, $b=2$, $b=1$ 。VSEPR 模型法作为教材上选用的杂化类型判断方法, 适用范围广。任何方法模型绝不可能代替实验测定, 也不可能没有例外。不过, 统计表明, 对于经常遇到的分子或离子, 特别是以非金属原子为中心的单中心分子或离子, 用 VSEPR 理论模型预言的立体结构很少与事实不符^{[3]74-75}。单中心分子或离子可表示为 AB_n^m (A 表示处于微粒中心的原子或简单离子, 即杂化类型判断对象, B 表示直接与 A 成键的同种或异种原子或简单离子, 微粒中只有 A 、 B 之间成键, n 表示 B 原子或简单离子个数, m 表示整个微粒所带电荷, m 可为 0)。对于非单中心分子或离子, 可以用“换元法”将其转换为 AB_n^m 单中心构型, 再判断。“换元法”的处理思路: 中心原子以单键、双键、三键连接的其他原子团, 可分别视作以单键连接 H 原子、双键连接 O 原子、三键连接 N 原子。例如 P_4 , $\text{HN}=\text{C}=\text{S}$ 可以先换

* 通信联系人, E-mail: 95624867@qq.com

元为 PH_3 , $\text{H}-\text{N}=\text{O}$ (判断 N 原子杂化类型), 再进行判断。VSEPR 模型法总体判断速度较慢, 笔者参考大学教材^[4]推荐一种深受学生欢迎的“外围原子赋值法”供参考。

2.2 外围原子赋值法

“外围原子赋值法”不需分别计算中心原子形成的 σ 键数和中心原子上的孤电子对数, 直接计算中心原子价层电子对数 m , $m = \frac{1}{2}(a + xb)$ 。公式中的“ $a + xb$ ”计算的是参与杂化的价电子总数, $\frac{1}{2}(a + xb)$ 即价层电子对数, 如果除不尽, 多数情况认为有一个单电子单独占据一个杂化轨道, 即价层电子对数加 1。其中 a , x 的含义与 VSEPR 模型保持一致, b 值另有规定, 各类外围原子 b 值赋值见表 1。

表 1 中心原子外围原子 b 值

Table 1 The peripheral atomic b values of the central atoms

元素	b 值	元素	b 值
H	1	N, P 等	-1
X (卤素)	1	C, Si 等	-2
O, S 等	0

有关 b 值规定, 笔者是这样理解的: (1) H, X 原子作为外围原子时通常与中心原子形成单键即 σ 键, σ 键电子属于杂化轨道电子, 杂化轨道电子数净增加 1; (2) O 原子 (或 S 原子等) 作为外围原子时, 当 O 原子与中心原子形成双键时, O 原子与中心原子各提供 2 个电子, 参与杂化的只有 σ 键 2 个电子, 杂化电子数净增加 0, 当 O 原子与中心原子形成单键时, 例如以 $-\text{OH}$ 或 $-\text{O}^-$ 形式出现, 杂化电子数净增加 1, 该电子可理解成由 H 原子或负电荷提供, O 原子赋值仍然为 0, 其他情况也如是分析。依据“外围原子赋值法”, O_3 分子的中心 O 原子 $m = \frac{1}{2} \times (6 + 0 \times 2) = 3$, 中心 O 原子

为 sp^2 杂化; XeF_6 分子中 Xe 原子 $m = \frac{1}{2} \times (8 + 1 \times 6) = 7$, Xe 原子为 $\text{sp}^3 \text{d}^3$ 杂化; N_3^- 中心 N 原子 $m = \frac{1}{2} \times (5 + 1 - 1 \times 2) = 2$, 中心 N 原子为 sp 杂化; ClO_2^- , ClO_3^- , ClO_4^- 中 Cl 原子均为 sp^3 杂化。对于不符合 AB_n^m 单中心构型微粒, 要先换元, 否则可能会出错。“VSEPR 模型法”和“外围原子赋值法”本质上是一致的, 判断杂化类型时只需确认符合 AB_n^m 单中心构型, 就可以直接判断。

相关论文^[5-7]提出了形式多样的杂化类型判断

方法, 但未解决非 AB_n^m 单中心构型微粒杂化类型判断问题。对于非 AB_n^m 单中心构型微粒, 当不了解其结构, 不能用换元法转化为 AB_n^m 单中心构型时, “VSEPR 模型法”和“外围原子赋值法”以及相关论文中提出的方法都不一定能奏效, 这就需要通过书写 Lewis 结构式来判断其杂化类型。

2.3 Lewis 结构式法

正确书写出微粒的 Lewis 结构式, 可以直接判断出中心原子价层电子对数 m , 但此法效率较低, 使用较少。“VSEPR 模型法”和“外围原子赋值法”就是基于 Lewis 结构式法延伸出的简化判断方法, 当遇到某些复杂情况时, 还是要回归到通过书写 Lewis 结构式进行判断。Lewis 结构式书写以八隅律为前提, 显而易见, 微粒中原子成键时不一定都遵循八隅律, 但对于解决大多数问题还是有用的。例如在判断 HN_3 分子中 N 原子杂化时, 先判断其 σ 键骨架为 $\text{H}-\text{N}-\text{N}-\text{N}$, 再依据八隅律写出如图 1 (a) 所示结构, 最后利用上述 2 种方法均可以得出①②③号 N 原子分别为 sp^2 , sp , sp 杂化 (③号 N 原子价层电子对数 $m = \sigma \text{ 键} \times 1 + \text{孤电子对数} \times 1$); 图 1 (b) (c) 分别为 N_2O_3 , $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ (次硝酸二聚体) 的 Lewis 结构式, 利用 VSEPR 模型法很容易判断出 2 种分子中所有 N 原子均为 sp^2 杂化; 图 1 (d) N_5^+ (五氮阳离子, 1999 年合成) 的 Lewis 结构式可能复杂一些, ①②③号 N 原子分别为 sp^2 , sp , sp 杂化, 其中 N_5^+ ①号 N 原子成键键角 111° , 说明①号 N 原子不是 sp^3 杂化, 因孤电子对的存在, sp^3 杂化键角应小于 $109^\circ 28'$, 其中一对孤电子对参与形成离域 π 键。通过 N_5^+ ①号 N 原子杂化类型判断结果可见, 由于 Lewis 结构式缺少键长、键角或空间构型等结构信息, 有时不能准确判断杂化情况, 因此要完善杂化类型判断体系, 还需要补充几点说明。

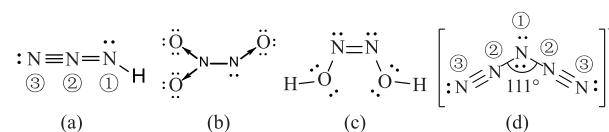


Fig. 1 Lewis constitutional formula

图 1 Lewis 结构式

3 杂化类型判断几点补充说明

3.1 配位键对杂化类型的影响

例如 BF_3 和 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 分子中 B, O 原子分别为 sp^2 , sp^3 杂化, 而 $\text{F}_3\text{B} \leftarrow \text{O} (\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 分子中 B 和 O 形成配位键后, O 原子的 σ 键数增加 1, 孤

电子对数减少 1, 还是 sp^3 杂化, B 原子杂化类型则由 sp^2 转变为 sp^3 ; 再如 NH_3 和 SO_3 分子的中心原子分别为 sp^3 , sp^2 杂化, NH_3 和 SO_3 反应生成的晶体 NH_3SO_3 可以表示为 $H_3N \rightarrow SO_3$, 此时 N, S 原子均为 sp^3 杂化。可见形成配位键后, 提供孤电子对的原子杂化类型保持不变, 提供空轨道的原子杂化轨道数增加, 杂化类型改变。使用“换元法”时涉及配位键需关注配位键对杂化类型的影响。

3.2 化学键参数及空间构型辅助杂化类型判断

实验测定微粒的键角、键长等化学键参数及其空间构型, 是杂化类型判断的利器。除前述 N_5^+ 中心 N 原子杂化类型判断实例外, 还有不少类似例子。例如 ClO_2 中 Cl 原子易误判为 sp^3 杂化, 怎么知道 sp^3 杂化是错误的呢? 当然依靠实验测定的结构数据! ClO_2 的部分结构信息描述如下: ClO_2 分子具有 V 形结构, O—Cl—O 键角为 116.5° , Cl—O 键长为 149 pm, 比单键短些^{[8]541}。通过键角数据可预测, Cl 原子应为 sp^2 杂化, 通过键长数据可预测分子内形成重键或离域 π 键 (分子中形成 Π_3^5), ClO_2 的分子结构见图 2 (a) (b)。 N_5^- (全氮阴离子, 2017 年高考全国 II 卷考题中信息) 如果依据八隅律书写其可能 Lewis 结构式见图 2 (c), ①号 N 原子应为 sp^3 杂化, 经实验测定其具有芳香性, 结构中所有原子共面, 分子中形成 Π_5^6 , 因此 N_5^- 中所有 N 原子均为 sp^2 杂化, 其结构可表示为如图 1 (d) 所示。

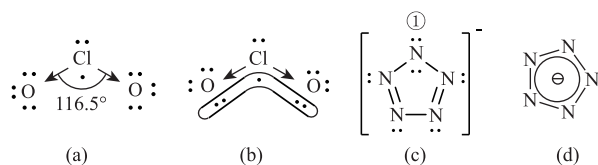


Fig. 2 Different structures

图 2 不同的结构

3.3 芳香性体系杂化类型

芳香性体系中都形成了特定的离域 π 键, 如上述 N_5^- 具有芳香性, 所有 N 原子均为 sp^2 杂化。大量实例表明芳香性体系中芳环上原子均为 sp^2 杂化。如图 3 (a) 环丙烯基正离子、(b) 吡咯、(c) 嘌呤所示环上原子均为 sp^2 杂化。体系的芳香性可依据休克尔规则来判断: 含有 $4n+2$ ($n=0, 1, 2, \dots$) 电子的单环封闭平面共轭多烯化合物具有芳香性, 这就是休克尔规则, 也称为“ $4n+2$ ”规则^{[9]493}。

3.4 端位原子杂化类型判断一般思路

端位原子如果成键后仍存在孤电子对, 一般都

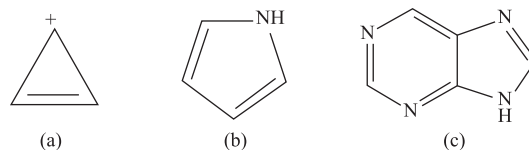


Fig. 3 Different structures

图 3 不同的结构

参与杂化。端位原子杂化类型使用 VSEPR 模型法判断最方便, 其关键是判断端位原子参与杂化的孤电子对数目。结合 Lewis 结构式判断端位原子孤电子对数时, 要除去形成离域 π 键的孤电子对。经验表明: 端位原子电子云为了能与中心原子电子云更大程度重叠, 端位原子杂化类型一般与中心原子保持一致。举例说明: HCl 分子中 Cl 原子上孤电子对数为 3, σ 键数为 1, Cl 原子为 sp^3 杂化; 前述如图 1 (a) 所示, HN_3 分子中端位 N 原子 (③号 N 原子) 与中心 N 原子 (②号 N 原子) 均为 sp 杂化, 杂化类型保持一致; ClO_2 的分子结构见图 2 (b), 端位 O 原子因分子中形成 Π_3^5 , O 原子为 sp^2 杂化, 与中心原子 Cl 原子杂化类型相同。

3.5 几种特殊杂化类型判断

列举一些杂化类型易被误判的常见例子。苯酚分子中 O 原子为 sp^2 杂化^[10], O 原子的 2 对孤电子对, 一对占据 sp^2 杂化轨道, 另一对占据未参与杂化的 p 轨道, 与苯环形成 p- π 离域 π 键共轭体系。甲基自由基 $\cdot CH_3$ 中 C 原子为 sp^2 杂化 (实验测定为平面结构), 而其他烷基自由基中 C 原子为 sp^3 杂化^{[9]139}。乙硼烷 B_2H_6 分子中 B 原子为 sp^3 杂化, 与 C_2H_6 中 C 原子杂化类型一致, 但本质不同, 分子中由 2 个 B 原子分别提供 1 个 sp^3 杂化轨道, H 原子提供 1 个 s 轨道, 形成 3 中心 2 电子氢桥键, 分子中有 2 套氢桥键^{[11]665}, 形成过程见图 4 (a)。图 4 (b) 为 Al_2Cl_6 分子球棍模型, 分子中形成 2 套 3 中心 4 电子氯桥键, 也可以理解成配位键^{[11]679}, 见图 4 (c), Al 原子为 sp^3 杂化, 氯桥键中 Cl 原子也为 sp^3 杂化。

3.6 过渡金属元素简单杂化类型判断一般思路

过渡金属元素杂化类型较为复杂, 不属于高中教学内容, 为了使判断体系更为完整, 本文作简要介绍。

相比主族元素, 过渡金属元素杂化时一般有以下特点: 当中心原子属于主族或稀有气体元素时, 杂化轨道中可填入成键电子对, 也可填入孤电子对, 所有价层电子对都填入到杂化轨道中, 且价层电子对数量与杂化轨道数量一致; 当中心原子属于

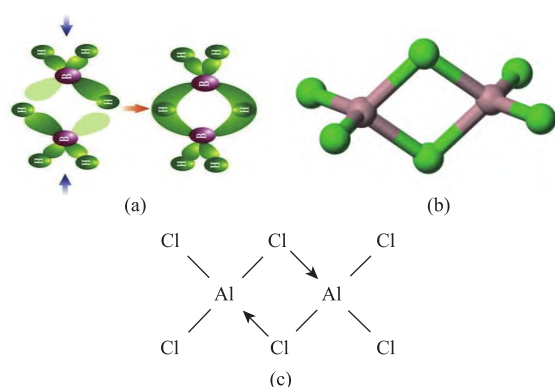


Fig. 4 Different structures

图 4 不同的结构

过渡金属元素时, 杂化轨道中只填入成键电子对而不能填入孤电子对, 一般孤电子对填入到次外层的 d 型原子轨道中, 杂化轨道数量少于中心原子价层电子对数量^[12]。例如 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中 Zn^{2+} 的价层电子排布式为 $3d^{10}$, NH_3 分子通过形成配位键共提供 8 个电子, $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中 Zn^{2+} 的价层电子总数为 18, 即价层电子对数为 9, 成键电子对数为 4 (即杂化轨道数), 孤电子对数为 5 (填满 3d 轨道), Zn^{2+} 为 sp^3 杂化; 类似分析 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 中 Ni^{2+} 的价层电子总数为 16, 即价层电子对数为 8, 成键电子对数为 4, 孤电子对数为 4 (3d 轨道未填满, 有一空位), Ni^{2+} 为 dsp^2 杂化。

$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 和 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 的中心原子杂化轨道数均为 4, 杂化类型却不同, 这是由于 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的价电子排布式分别为 $3d^{10}$ 和 $3d^8$, 前者 3d 能级全满, 不能利用 3d 轨道填充成键电子对。如果 3d 轨道未填满, 是不是成键电子对一定会填充到 3d 轨道呢? $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 中 Fe^{3+} 的价层电子总数均为 17, 成键电子对数均为 6, Fe^{3+} 的杂化类型依次为 sp^3d^2 (外轨型)、 d^2sp^3 (内轨型)。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 为什么表面构型相似, 杂化类型却不同? 影响过渡金属元素杂化类型的理论因素较为复杂, 感兴趣的读者可以参考大学教材^{[3]190-201, [8]876-898}, 实验方法可通过测定磁矩来区分外轨型和内轨型杂化类型 (不适用于第四周期后过渡元素)。对于过渡金属元素形成的非配位普通共价化合物类比上述思路分析, 如单分子 FeCl_3 分子中 Fe 原子为 sp^2 杂化, 有些复杂微粒如 WH_6 等不作讨论。

4 价层电子对数与预测空间构型对照表

本文主要阐述杂化类型判断, 对于微粒空间构型不作讨论, 文末附一张价层电子对数与预测空间

构型对照表供参考, 表中结论仅适用于中心原子为主族或稀有气体元素, 见表 2。

表 2 价层电子对数与空间构型对照

Table 2 Valence shell electron pairs versus spatial configurations

价层电子对数	成键电子对数	孤电子对数	价层电子对空间排布	微粒空间构型
2	2	0	直线形	直线形
3	3	0	平面三角形	平面三角形
3	2	1	平面三角形	V 形
4	4	0	四面体	四面体
4	3	1	四面体	三角锥
4	2	2	四面体	V 形
5	5	0	三角双锥	三角双锥
5	4	1	三角双锥	变形四面体 (SF_4)
5	3	2	三角双锥	T 形 (ClF_3)
5	2	3	三角双锥	直线形 (ICl_2^-)
6	6	0	八面体	八面体
6	5	1	八面体	四角锥 (IF_5)
6	4	2	八面体	平面正方形 (XeF_4)
7	7	0	五角双锥	五角双锥 (IF_7)
7	6	1	五角双锥	变形八面体 (XeF_6)

5 问题的总结

由于物质微观结构的不规律性, 杂化类型往往错综复杂, 我们进行杂化类型判断时, 需综合分析, 灵活运用上述方法。在中学阶段, 笔者认为“外围原子赋值法”判断效率最高, 结合“换元法”简化复杂结构, 能解决大多数杂化类型判断问题, 对于其他复杂情形希望能为部分同行提供参考。

参 考 文 献

- [1] 王晶, 郑长龙. 普通高中教科书: 物质结构与性质 (化学选择性必修 2). 北京: 人民教育出版社, 2020: 44-47
- [2] 徐广. 化学教育 (中英文), 2022, 43 (3): 120-122
- [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). 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2021: 74-75, 190-201
- [4] 曹锡章, 宋天佑, 王杏乔. 无机化学 (上册). 3 版. 北京: 高等教育出版社, 1994: 159-166
- [5] 郑木炎. 化学教育 (中英文), 2019, 40 (19): 93-95
- [6] 董拥军. 化学教育 (中英文), 2023, 44 (7): 113-118
- [7] 李保山. 大学化学, 2021, 36 (8): 1-7
- [8] 曹锡章, 宋天佑, 王杏乔. 无机化学 (上册). 3 版. 北京: 高等教育出版社, 1994: 541, 876-898
- [9] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 等. 基础有机化学 (上册). 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 139, 493

- [10] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 等. 基础有机化学 (下册). 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 824
- [11] 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学. 无机化学 (下册). 5 版. 北京: 高等教育出版社, 2021: 665, 679
- [12] 廖荣宝, 朱云, 师瑞娟, 等. 重庆师范大学学报: 自然科学版, 2016, 33 (5): 148—151

Methods of Judging Hybridization Form in Senior High School Chemistry

HU Jian-Sheng*

(Lujiang No. 2 Middle School, Hefei 231500, China)

Abstract Analyze the b value selection rule in VSEPR model and conclude the applicable structure of the model as single center configuration. It is proposed to use the “element exchange method” to convert complex particles into single center configuration, and it is recommended to use the “peripheral atomic assignment method” to simplify the hybridization method. The judgment methods of some complex particle hybrid types are expounded, and supplementary explanations are made for some difficult types.

Keywords VSEPR model; single center configuration; substitution method; peripheral atomic assignment method; Lewis structure formula method

《化学教育》订阅办法 国家级全国中文核心期刊 权威、客观、全面、实用

《化学教育》是由中国科学技术协会主管, 中国化学会、北京师范大学共同主办的国家级全国中文核心期刊。被北京大学《中文核心期刊要目总览》2008 版、2011 版、2014 版、2017 版、2020 版、2023 版连续收录; 美国化学文摘 (CA) 收录源期刊。

《化学教育》为半月刊, 面向初中、高中、中职、高职、大学本科、研究生等所有类型、所有层次的化学教育研究与实践, 促进各个层次化学课程与教学的衔接和贯通。内文为 128 页/期, 全年共计 24 期, 每期 36 元, 全年共计 864 元/套。

订阅方式 1: 请到当地就近邮局的报刊订阅窗口办理, 邮发代号为 2-106。

订阅方式 2: 微信订阅, 请扫描下方二维码, 进入订阅页面, 选择“规格日期”, 点击“立即购买”, 填写“收获地址”“发票信息”等, 提交订单付费即可。所有服务由“中国邮政”负责, 请注意保留订单号等订阅信息。



立即扫码订阅

有化学课程的地方, 就应该有《化学教育》期刊!

温馨提醒

- (1) 若留家庭地址, 请保证居住小区有自己的信箱且正常使用, 以便邮政投递;
- (2) 若留单位地址, 请务必告知贵单位的信件收发室工作人员: 订阅了《化学教育》期刊, 请协助接收、保管并及时通知您取阅。