

第三章 分子结构与化学键理论

✿ 3.1 电子对价键理论

✿ 3.2 价层电子对互斥理论

✿ 3.3 分子轨道理论

✿ 3.4 多原子分子的结构

✿ 3.5 键参数

✿ 3.6 分子间作用力

3.2 价层电子对互斥理论

★ 3.2.1 理论基本要点

★ 3.2.2 分子构型判断

★ 3.2.3 应用举例

无机化
BACK

3.2.1 价层电子对互斥理论基本要点

1. 基本要点

(1) 一个共价分子的空间几何构型取决于中心原子价电子层中的电子对数。而该电子对数只包括形成 σ 键的电子对数和价层的孤电子对数，不包括 π 电子对。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

无机化学

李志强 钟声亮 吴云影

(2) 价层电子对彼此排斥, 趋向于均匀地分布在分子周围, 使排斥力最小, 分子最稳定. 因此, 知道了中心原子(或离子)的价层电子对数目, 即可由此推出分子(或离子)的空间构型.

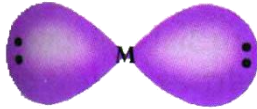
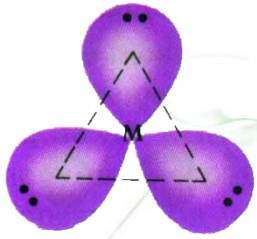
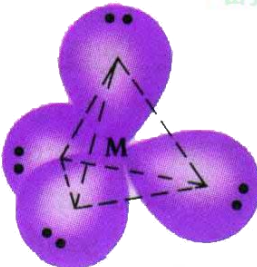
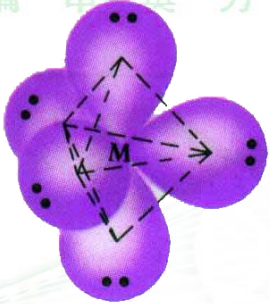
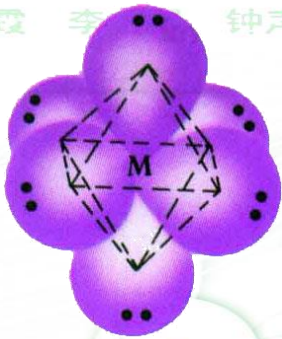
2. 价层电子对数目与几何构型的关系

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李钟声 亮 吴云影

价层电子对数	2	3	4	5	6
价层电子对在空间的分布					
价(层)电子对空间构型	直线型	平面三角型	四面体型	三角双锥型	八面体型

科学出版社



3.2.2 分子构型判断

21世纪高等院校教材

无机化学

对于AX_n型分子, 其价电子对总数

主编 袁伟光
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

$$Z = \frac{\text{A的价电子数} + \text{X提供的价电子数} \pm \text{离子电荷数}(\text{负正})}{2}$$

价电子对数目的计算规则

1. 如果卤素 (VIIA) 元素作中心原子, 价电子总数为7; 如果作配位原子, 则每个卤素原子提供一个电子 (H相同).
2. 如果氧族 (VIA) 元素作中心原子, 价电子总数为6; 如果作配位原子, 则规定不提供电子.

3. 如果氮族(VA)和碳族元素作中心原子, 则价电子总数分别为5和4.

4. 如果 AB_n 为负离子, 则所带电荷数加入中心原子的价电子数中; 反之, AB_n 为正离子, 则减去正电荷数.

价电子对总数(Z)

$$= \sigma \text{ 键数}(n) + \text{孤电子对对数}(m)$$

注意

21世纪高等院校教材

“价电子对空间构型”与“分子空间构型”是两个不同的概念。前者是指由 σ 键电子对和孤电子对共同构成的立体构型，而后者指仅由 σ 键电子对组成的空间立体构型，即分子或离子的实际立体图形。当孤对电子对数目为0时，两者相同，如果不为0，两者一定不同。分子空间构型是扣除了孤电子对占据的位置后的实际空间构型。

科学出版社

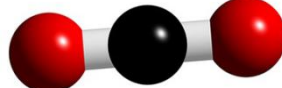
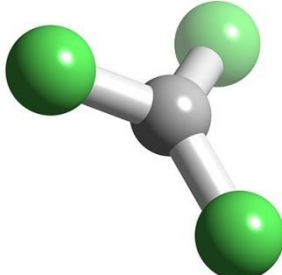
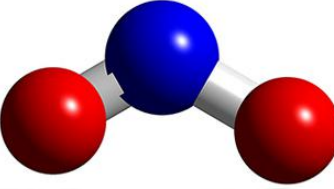
排斥力大小顺序为：

1. 孤对电子与孤对电子 > 孤对电子与成键电子
> 成键电子与成键电子
2. 叁键-叁键 > 叁键-双键 > 双键-双键
> 双键-单键 > 单键-单键
3. 电子对之间的夹角越小，排斥力也就越大。
 $90^\circ > 120^\circ > 180^\circ$

当分子中有两对或以上的孤对电子时，必须选择分子内斥力最小的空间结构。

中心原子为A的AB_n分子的最稳定空间构型

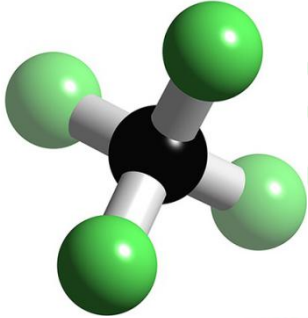
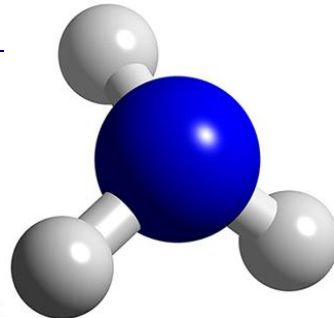
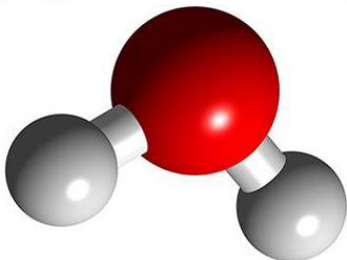
21世纪高等院校教材

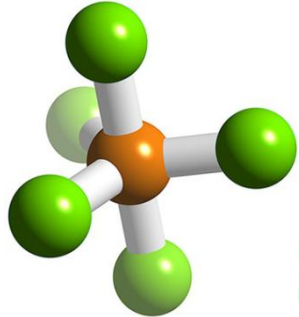
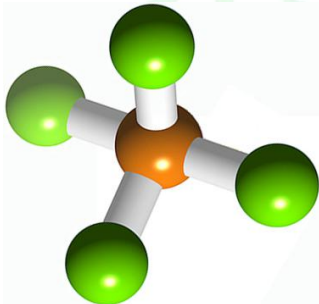
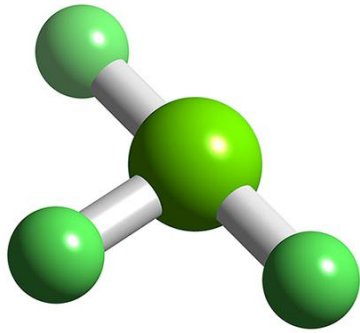
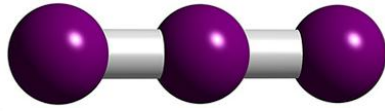
A的电子对数	成键电子对数	孤电子对数	价电子对几何构型	分子(离子)空间构型	实例
2	2	0	直线型		HgCl ₂ , CO ₂
3	3	0	平面三角型		BF ₃ , BCl ₃ (平面正三角型)
	2	1	平面三角型		SnBr ₂ PbCl ₂ (V型或角型)

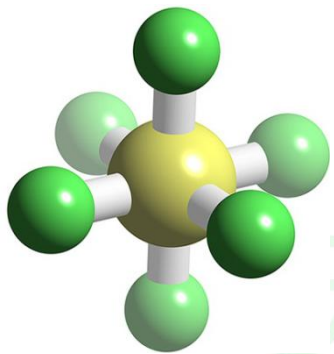
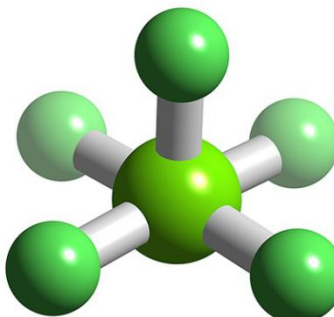
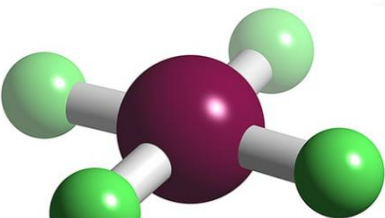
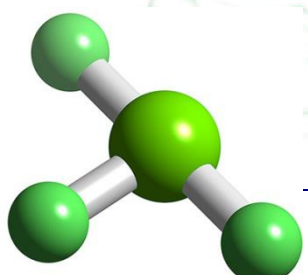
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

无机化学

社

	4	0	正四面体		CH ₄ CCl ₄ (正四面体)
4	3	1	四面体		NH ₃ (三角锥)
	2	2	四面体		H ₂ O (V型或角型)

5	5	0	三角双锥		PCl ₅ (三角双锥)
	4	1	三角双锥		SF ₄ (变形四面体)
	3	2	三角双锥		ClF ₃ (变形T型)
	2	3	三角双锥		I ₃ ⁻ (直线型)

6	6	0	正八面体		SF_6 (正八面体)
	5	1	八面体		IF_5 (四方锥)
	4	2	八面体	 	ICl_4^- XeF_4 (平面正方形)

21世纪高等院校教材

无机化学

编 章伟光
 编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

科学出版社



3.2.3 应用举例

判断分子构型的方法

1. 首先计算出价电子对总数 Z 和孤电子对数 m 值.
2. 由 Z 值大小推出分子的价电子对空间构型.

价电子对数 Z	2	3	4	5	6
价(层)电子对空间构型	直线型	平面三角形	四面体型	三角双锥	八面体型

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

科学出版社

3. 如果 $m=0$, 则价电子对空间构型即为分子空间构型; 如果 $m \neq 0$, 则扣除了孤电子对占据的位置后的立体图形即为分子空间构型.

例题

21世纪高等院校教材

无机化学

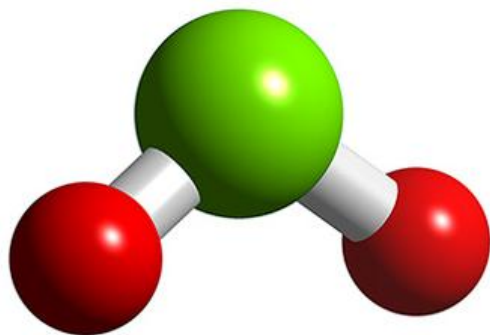
主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

3.7 用价电子对互斥理论解释 ICl_2^+ 的空间构型.

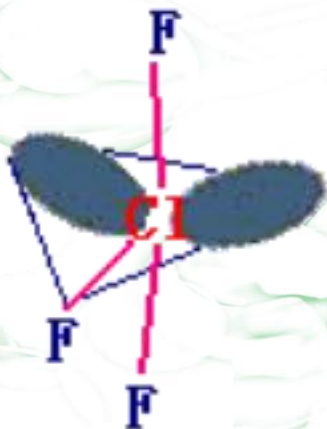
3.8 请说明 ClF_3 分子的最稳定构型是变形T型而非平面三角形?

解: 根据价层电子对互斥理论: $Z = (7 + 2 \times 1 - 1) \div 2 = 4$, σ 键数为2, 则孤对电子数为 $4 - 2 = 2$. 因有4对价电子, 价电子对空间构型为四面体, 其中有两对孤对电子, 则空间结构为角型或V型

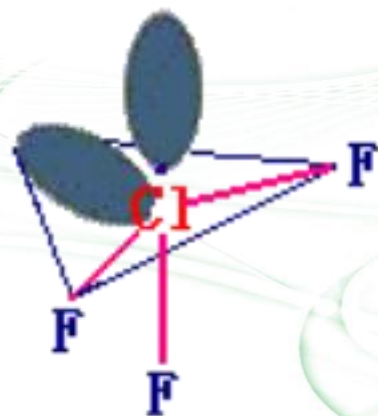


解: 根据价层电子对互斥理论

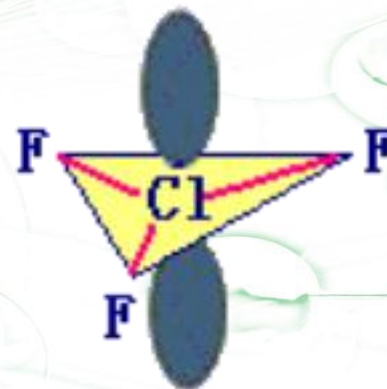
: $Z = (7 + 3 \times 1) \div 2 = 5$, σ 键数为3, 则孤对电子数为 $5 - 3 = 2$. 因有5对价电子, 价电子对空间构型为三角双锥, 其中有两对孤对电子. 它有三种可能的结构:



(1)



(2)



(3)

无机化学

主 编 章伟光
副 编 申俊英 霞 李志强 钟声亮 吴云影

排斥作用	(1)	(2)	(3)
90°孤-孤排斥	0	1	0
90°孤-成排斥	4	2	6
90°成-成排斥	2	2	0
120°孤-孤排斥	1	0	0
120°孤-成排斥	2	2	0
120°成-成排斥	0	1	3
180°孤-孤排斥	0	0	1
180°孤-成排斥	0	1	0
180°成-成排斥	1	0	0

综合上表数据, 角度越小, 排斥作用越大, 而(2)结构中 90° 孤-孤排斥作用大, 所以最不稳定. (1)与(3)相比, 虽然(3)的两对孤对电子处于 180° , 斥力小, 但 90° 孤-成排斥作用(3)大于(1), 其他的斥力均可忽略, 所以(1)的构型为 ClF_3 分子的最稳定构型, 即变形T型.



练习题

21世纪高等院校教材

无机化学

3.9 按要求填充下表

分子	中心原子	配位原子	价电子对总数	孤对电子对数	σ 键数	价电子对空间构型	分子空间构型
H_2O							
PCl_3							
XeF_2							
POCl_3							
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$							
I_3^-							

