



# 大学化学 I

价层电子对互斥理论

# 价层电子对互斥理论

杂化轨道理论可以对已知空间构型的分子的成键和空间结构进行理论解释，1940年Sidgwick N. Y.（西奇威克）和Gillespie R. J.（吉莱斯必）在总结大量实验结果的基础上，提出了价层电子对互斥理论（valence shell electron pair repulsion theory），简称VSEPR法。该理论可用来预测共价分子形态的化学模型，预见分子构型，其推断结果基本与实验事实相符合。

## 价电子对互斥理论的基本要点

⚙️ 共价化合物 $AB_n$ 型分子或离子的空间构型，主要决定于中心原子A的价电子层中各电子对间的相互排斥作用。这些价层电子对在中心原子周围按尽可能互相远离的位置排布，以使彼此间的排斥能最小，分子的能量最低。

⚙️ 不同价层电子对之间的排斥作用力不同，孤对电子只受中心原子A的吸引，电子云较大，对邻近电子对的斥力较大；成键电子对受A和B两个原子的吸引，电子云较小，对邻近电子对的斥力较小。

## 不同价层电子对之间的排斥作用力大小顺序为

•孤对电子间斥力 > 孤对电子~成键电子对 > 成键电子对间斥力

•对于成键电子对：

叁键斥力 > 双键斥力 > 单键斥力

注：价层电子对是成键电子对和价电子层中的孤对电子；成键电子对：等于成键原子的数目。不论中心原子与成键原子之间是单键还是重键，都算一对成键电子对。

# 价电子对互斥理论的基本要点

⚙️ 分子的几何构型取决于中心原子A的价层电子对数和孤对电子数。

$$\text{价层电子对数} = \frac{\text{中心原子的价电子数} + \text{配位原子提供的电子数}}{2}$$

## 价电子数遵循规则：

(1) 如果配位原子B与中心原子A间的化学键为单键时，配位原子提供的电子数为1，如氢原子、卤素原子；双键时，配位原子提供的电子数为0，如氧族原子；叁键时，配位原子提供的电子数为-1，如 $\text{HC}\equiv\text{CH}$ 。

(2) 重键按照一对价电子对处理。

(3) 如果物种是离子，计算离子的价电子数应加上或减去电荷数

负离子的价电子数=中心原子的价电子数+所带的负电荷数

正离子的价电子数=中心原子的价电子数-所带的负电荷数

例：求  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{ClO}_2$  中电子对数和孤对电子数

•  $\text{NH}_4^+$ ：中心原子N的电子对数  $= \frac{1}{2}(5 + 4 - 1) = 4$

孤对电子数  $= 4 - 4 = 0$

•  $\text{ClO}_2$ ：中心原子Cl的电子对数  $= \frac{1}{2}(7 + 0) = 4$

孤对电子数  $= 4 - 2 = 2$

# 分子空间构型的判断

判断分子构型的方法：

(1) 确定中心原子的价层电子对总数和孤对电子数

表 7.2 中心原子A价层电子对的排列方式与分子构型

(2) 根据斥力确定稳定构型



判断 $\text{ClF}_3$ 分子的几何构型