

## 有關化學鍵和八隅體法則的問題

施建輝

國立新竹科學園區實驗高級中學  
教育部高中化學學科中心  
[schemistry0120@gmail.com](mailto:schemistry0120@gmail.com)

n疑難問題一：硫酸根的S-O鍵是單鍵或雙鍵？

## 前言

硫酸根 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 的S-O鍵教科書的附圖以單鍵表示，為何又有雙鍵的說法？首先來看看問題的源頭：「硫酸根的教科書圖示，S-O是單鍵」，如圖1所示。

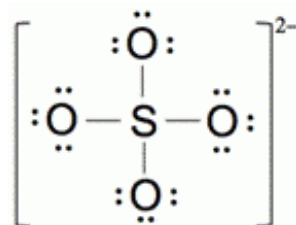


圖1：高中化學教科書提到硫酸根 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 的結構

在圖1中，S-O鍵確實可以看出是單鍵，但是為何又有「存在雙鍵」的說法，說明如下。

## 硫酸根中S-O的鍵結

本人在《臺灣化學教育》第十五期的專欄文章〈高中化學問題集錦一〉提及形式電荷 (formal charge)，這次這個問題仍需以計算硫酸根中各原子的形式電荷來說明。圖2是經形式電荷計算後，硫酸根中各原子的形式電荷。

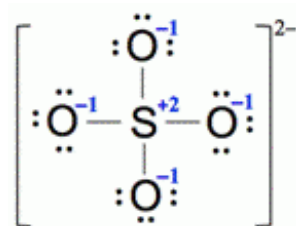


圖2：硫酸根 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 中各原子的形式電荷

在圖2中，每個氧原子的形式電荷皆為-1，這沒有問題，然而在高電負度的非金屬硫原子上存在+2的形式電荷就顯然不妥了！因此，需考慮其他可能的鍵結方式。若將氧原子上的孤電子對與硫原子的3d空軌域進行 $p_{\pi}-d_{\pi}$ 鍵結，如圖3之左圖所示，硫原子的形式電荷為零，這顯然是一個較佳的結構。再者，與硫鍵結的四個氧原子條件皆同，以共振結構表示S-O的鍵結更合適，如圖3之右圖所示。實際測得的S-O鍵長為149 pm，比S-O單鍵鍵長176 pm短了27 pm，可以確認S-O鍵不是單鍵，而應該是  $1\frac{1}{2}$  鍵。

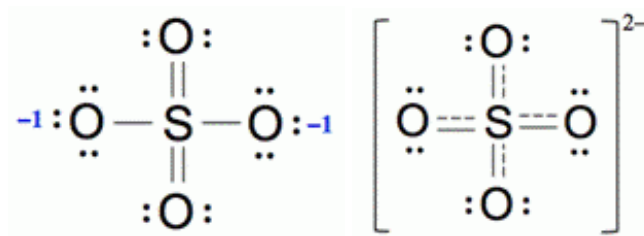


圖3：硫酸根 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) 存在雙鍵的結構 (左)，共振結構 (右)

**延伸推論：磷酸根中P-O與過氯酸根中Cl-O的鍵結**

上述解釋可以推及磷酸根 ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) 與過氯酸根 ( $\text{ClO}_4^-$ )。高中教科書都以單鍵表達P-O與Cl-O的鍵結，如圖4所示。

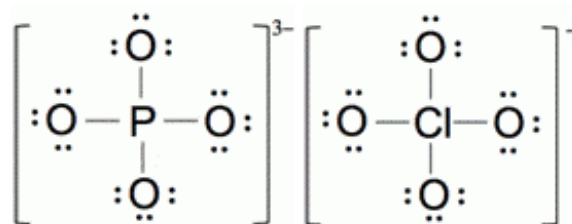


圖4：磷酸根 ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) 的結構 (左)，過氯酸根 ( $\text{ClO}_4^-$ ) 的結構 (右)

經形式電荷的計算，問題再度出現，磷酸根的中心原子P存在+1的形式電荷，而過氯酸根的中心原子Cl甚至存在+3的形式電荷，如圖5所示，這是絕對不合適的表示。

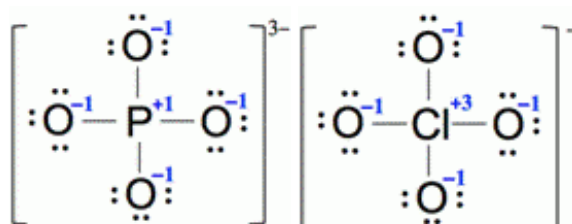


圖5：磷酸根 ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) 的形式電荷 (左)，過氯酸根 ( $\text{ClO}_4^-$ ) 的形式電荷 (右)

若以 $p_\pi-d_\pi$ 鍵結處理這個問題，P和Cl帶正電荷的狀況將消失，如圖6所示。

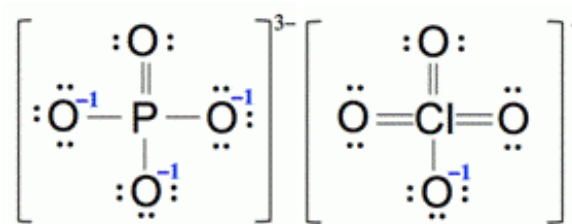


圖6：磷酸根 ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) 與過氯酸根 ( $\text{ClO}_4^-$ ) 存在雙鍵的結構

同理，以共振結構表示圖6中磷酸根與過氯酸根的結構，更能表示兩者的實際鍵結，如圖7所示。因此P-O應該是  $1\frac{1}{4}$  鍵，Cl-O應該是  $1\frac{3}{4}$  鍵。

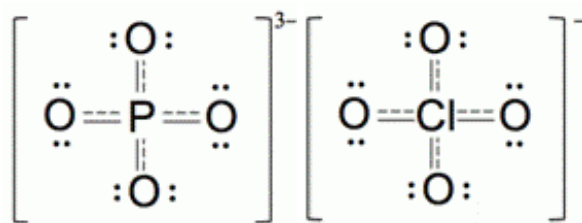


圖7：磷酸根 ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) 與過氯酸根 ( $\text{ClO}_4^-$ ) 的共振結構

### 疑難問題一：結語

教師教學時，是以學生既有的先備知識為背景去介紹新的概念，因此教科書的編撰在介紹硫酸根或磷酸根等原子團的鍵結時，皆以單鍵的方式表達，讓學生容易學習。若突然加入 $p_{\pi}-d_{\pi}$ 的鍵結概念，會造成多數學生的困惑。當然有部分程度突出的學生會想到或閱讀到雙鍵或分數鍵的內容，此時教師可在班上稱讚提問的學生，強調這是大學化學的內容，並依學生的程度，以合適的方式介紹此一概念，相信學生能接受這個新的概念。

### n 疑難問題二：氯化鉍與三氟化硼到底符不符合「八隅體法則」？

#### 前言

在「混成軌域」這個單元中，常以氯化鉍 ( $\text{BeCl}_2$ ) 介紹 $sp$ 混成軌域，以三氟化硼 ( $\text{BF}_3$ ) 介紹 $sp^2$ 混成軌域。然而，氯化鉍 ( $\text{BeCl}_2$ ) 與三氟化硼 ( $\text{BF}_3$ ) 都是最常於考題中出現不符八隅體法則 (octet rule) 的實例，它們似乎不可能穩定存在，為何要以這兩種不穩定的化合物介紹「混成軌域」？以下將針對此問題提出說明。

#### 硼的氫化物與鹵化物

硼之價軌域電子組態為 $2s^2 2p^1$ ，當鍵結時，提升1個電子至 $2p$ 軌域，形成3個半填滿的 $sp^2$ 混成軌域。若與氫鍵結，則形成 $\text{BH}_3$ ，若與鹵素鍵結，則形成 $\text{BX}_3$ ，不管是前者或是後者，都不符合八隅體法則，那兩者是以什麼狀態存在？說明如下：

(一) 硼以 $sp^2$ 混成軌域與氫鍵結形成氫化硼 ( $\text{BH}_3$ )，分子形狀為平面三角形，鍵角 $120^\circ$ 。由於周圍只有6個電子，因此不符八隅體法則，如圖8之左圖所示。在常溫常壓下，以三中心鍵 (two-electron, three-center bond) 或稱橋鍵 (bridge bond) 的方式形成 $\text{B}_2\text{H}_6$ 以取得安定性。如圖8之中圖和右圖所示。

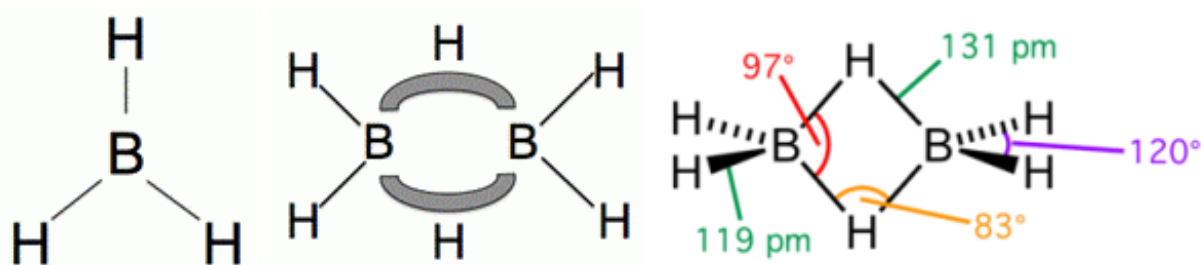


圖8： $\text{BH}_3$ 分子形狀 (左)， $\text{B}_2\text{H}_6$ 的三中心鍵 (中)，取自維基百科的 $\text{B}_2\text{H}_6$ 的分子形狀 (右) (右圖圖片來源：<http://goo.gl/UakFpB>)

(二) 硼與鹵素則形成三鹵化硼 ( $\text{BX}_3$ )，分子形狀亦為平面三角形，鍵角亦是 $120^\circ$ 。三鹵化硼與氫化硼類似，三個 $\sigma$ 鍵使硼原子周圍有6個電子，但與氫化硼不同的是與它鍵結的是鹵素原子，而鹵素原子具有孤對電子 (lone pair)，似乎可以透過 $p_{\pi}-p_{\pi}$ 鍵結，使硼原子滿足八隅體法則。這部份有兩個說法，本文內容將兩者並陳，供教師教學的參考。

(A) 鹵素的孤對電子與硼的 $2p$ 空軌域，經由配位共價鍵的方式形成 $\pi$ 鍵以符合八隅體法則。此說法見Holleman-Wiberg所著〈*Inorganic Chemistry*〉。內容如下：

(a) 以 $\text{BF}_3$ 為例，硼與氟會生成 $p_{\pi}-p_{\pi}$ 鍵結，其共振結構如圖9所示。

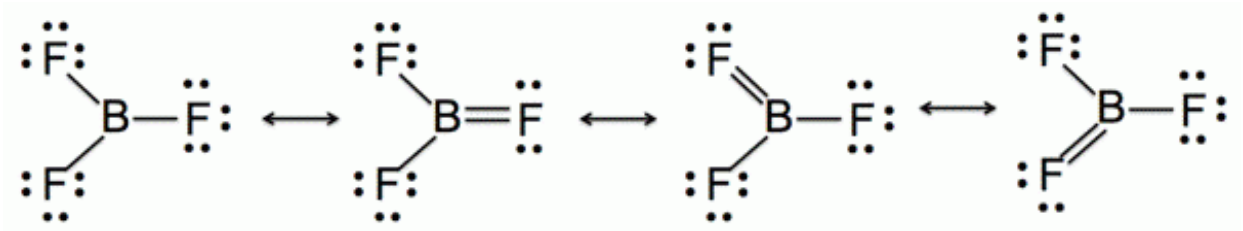


圖9：BF<sub>3</sub>的共振結構

(b) 從共振結構來看，B-F應該是 $1\frac{1}{3}$ 鍵。

(c) 表1為BX<sub>3</sub>的鍵長資料，以BF<sub>3</sub>為例，實測鍵長為130 pm；若B-F是單鍵，則鍵長為146 pm；若B-F是雙鍵，則鍵長為126 pm。資料顯示B-F的鍵長介於單鍵與雙鍵之間，可證實前述 $1\frac{1}{3}$ 鍵。

表1：BX<sub>3</sub>的實測鍵長與計算所得鍵長

BX <sub>3</sub> 的鍵長	B-F (BF <sub>3</sub> )	B-Cl (BCl <sub>3</sub> )	B-Br (BBr <sub>3</sub> )
實測鍵長 (pm)	130	173	187
經計算之單鍵 (B-X) 鍵長 (pm)	146	181	196
經計算之雙鍵 (B=X) 鍵長 (pm)	126	161	176

(B) 對於鹵素的孤對電子與硼是否形成π鍵的結構存疑，認為BX<sub>3</sub>不符合八隅體法則。此說法見Huheey所著〈*Inorganic Chemistry*〉。內容如下：

(a) 以BF<sub>3</sub>為例，若F提供孤對電子與硼形成π鍵，則會形成F的形式電荷為+1，而硼的形式電荷為-1，如圖10所示。這對於具有最大電負度的F而言是不恰當的表示。

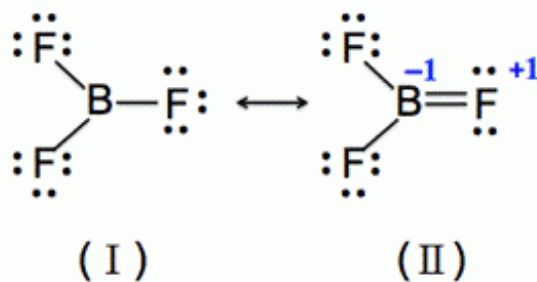


圖10：BF<sub>3</sub>的共振結構及形式電荷

(b) Huheey認為BF<sub>3</sub>應該以結構圖10之(I)為主，而結構(II)的貢獻是很少的。

(三) 高中化學老師如何面對這個問題：到底BX<sub>3</sub>算是符合還是不符合八隅體法則？我個人建議以Huheey的解說為基準，向學生說明硼與氟有可能存在結構(II)，但其貢獻甚少，因此在高中階段仍認定其主要結構為結構(I)，也就是BF<sub>3</sub>被歸類為不符合八隅體法則的例子。

### 兼論氯化鋁的鍵結

鋁與硼同為第13族元素，其價軌域電子組態為3s<sup>2</sup>3p<sup>1</sup>。當鍵結時，提升1個電子至3p軌域，形成3個半填滿

的 $sp^2$ 混成軌域，若與氯鍵結則形成 $AlCl_3$ ，「表面」看來仍不符合八隅體法則，但是氯化鋁 ( $AlCl_3$ ) 確實可以穩定存在，它是如何方式存在？說明如下：

(1) 氯化鋁在不同溫度下以不同的結合方式存在，如圖11所示。

(2) 低溫時，氯化鋁是以離子晶體 $(AlCl_3)_x$ 的狀態存在， $Cl^-$ 構成面心立方堆積， $Al^{3+}$ 則佔有其中 $\frac{2}{3}$ 的八面體洞 (octahedral hole)，因此 $Al^{3+}$ 被6個 $Cl^-$ 包圍，其配位數為6。

(3) 當加熱使氯化鋁晶體熔融成液態或昇華為氣態，則氯化鋁皆以二聚體 (dimer)  $Al_2Cl_6$ 存在，此時鋁的配位數為4。注意，此時兩個單體 (monomer)  $AlCl_3$ 結合的方式並非三中心鍵，而是藉由氯的孤電子對與另一個單體的鋁以配位共價鍵結合而成，且此時 $Al_2Cl_6$ 符合八隅體法則。

(4) 當加熱的溫度超過 $800^\circ C$ 時，二聚體 (dimer)  $Al_2Cl_6$ 分解，而以單體 (monomer)  $AlCl_3$ 的分子存在，此時鋁的配位數為3。Al不易與Cl形成 $\pi$ 鍵，因此氣態單體 (monomer)  $AlCl_3$ 不符合八隅體法則。

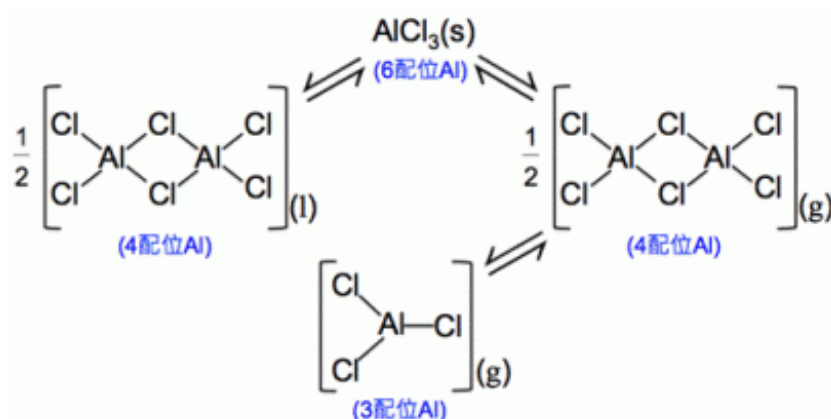


圖11：氯化鋁各種不同的結合方式

### 鈹的氫化物與鹵化物

鈹之價軌域電子組態為 $2s^2$ ，當鍵結時，提升1個電子至 $2p$ 軌域，形成2個半填滿的 $sp$ 混成軌域。若與氫鍵結，則形成 $BeH_2$ 。若與鹵素鍵結，則形成 $BeX_2$ ，不管是前者或是後者，都不符合八隅體法則，那兩者是以什麼狀態存在？說明如下：

(1) 鈹以 $sp$ 混成軌域與氫鍵結形成氫化鈹 ( $BeH_2$ )，分子形狀為直線形，如圖12左圖所示，鍵角 $180^\circ$ ，不符合八隅體法則，是一個不穩定的分子。在常溫常壓下，會以三中心鍵或稱橋鍵的方式形成鏈狀結構以取得穩定性。如圖11右圖所示。

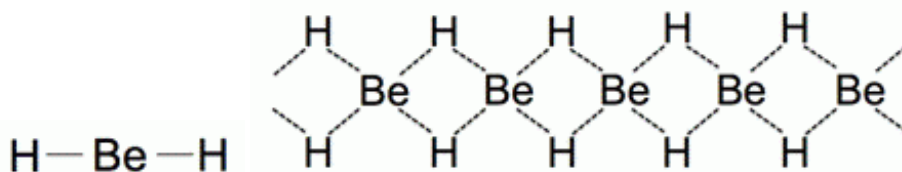


圖12： $BeH_2$ 分子形狀 (左)， $(BeH_2)_x$ 的鏈狀結構 (右)

(2) 鈹的鹵化物與氫化物類似，在常溫常壓下會以鏈狀結構存在，以 $BeCl_2$ 為例，這是利用氯原子的孤電子對與鈹的空軌域形成配位共價鍵而獲致的結構，如圖13所示。

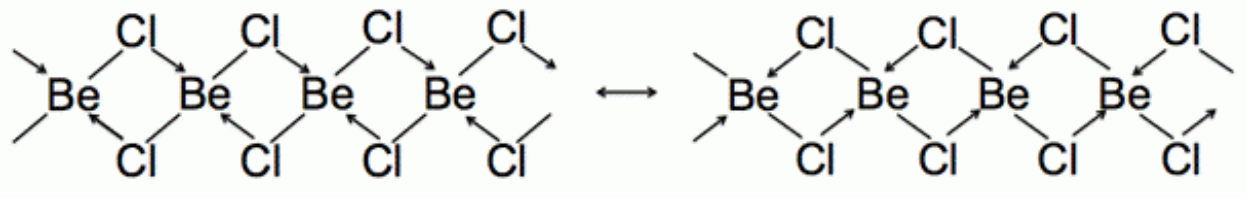


圖13：BeCl<sub>2</sub>的鏈狀結構示意圖

## 疑難問題二：結語

高中化學教科書以氯化鈹 (BeCl<sub>2</sub>) 介紹sp混成軌域，以三氯化硼 (BCl<sub>3</sub>) 介紹sp<sup>2</sup>混成軌域時，都是以兩者氣態時的鍵結方式來談其混成軌域，並不考量其結構是否符合八隅體法則或是否穩定。若教師能清楚此一背景，在進行此一單元「混成軌域」的教學時，就不會發生筆者於「前言」所提到的困惑。

## n 參考資料

1. 劉新錦、朱亞先、高飛編著，無機元素化學（第二版，2010），科學出版社。
2. Nils Wiberg, A. F. Holleman, and Egon Wiberg, Inorganic Chemistry, 34<sup>th</sup> Edition, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1995.
3. James E. Huheey, Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity, 3<sup>rd</sup> Edition.

1490 Total Views 15 Views Today