

價電子對相斥 (VSEPR) 理論 與分子形狀之探討

魏蘊聰

國立臺灣師範大學化學系

共價鍵的方向性，在較早期是以中心原子 p 或 d 軌域的方向性來說明的⁽¹⁾。譬如 H_2O 是彎曲形分子，以 O 原子的兩個 p 軌域和 H 原子結合來說明。1940 年，Sidgwick 及 Powell⁽²⁾ 發現中心原子有相同數目的“價電子對”時，經常有相同的排列方式。後來，Lennard-Jones 和 Pople⁽³⁾ 指出 H_2O 及 NH_3 都可以用一組 sp^3 的混成軌域來說明。Mellish 和 Linnett 進一步指出，鍵結對 (bonding pair) 受兩個原子核的影響，孤零對 (lone pair) 僅受一個原子核的影響，因此孤零對在中心原子表面所佔的空間較大，以致 NH_3 及 H_2O 的鍵角都比正四面體角 109.5° 要小。Gillespie 及 Nyholm⁽⁴⁾ 將 Sidgwick 及 Powell 的觀念再加上對於孤零對的一些認識，應用到一般的無機分子上，定性地推測它們的形狀和鍵角，其後發展出價電子對相斥理論 (Valence Shell Electron Pair Repulsion, 簡稱 VSEPR)。由於 VSEPR 應用簡易，對於一部分分子的形狀和鍵角的定性推測，又可以得到相當令人滿意的結果，漸漸受到大眾的重視，其後一部分教科書的作者也將其編入普通化學⁽⁵⁾ 及無機化學⁽⁶⁾ 教科書中。1973 年，Drago⁽⁷⁾ 曾提出不同的意見，建議以數項“經驗規則” (empirical rules) 取代 VSEPR 來說明分子的形狀，不過他的主張並沒有被大眾所採用。近年來，一般普通化學教科書中差不多都加入了 VSEPR 理論。由於內容較為簡略，實際應用起來，問題也還不少，就像 NH_3 的鍵角為 107.3° ，近於四面體角， PH_3 的鍵角僅 93.3° ，近於 90° 。 NF_3 的鍵角為 102.1° ，比 NH_3 的鍵角小， PF_3 的鍵角為 97.8° ，比 PH_3 的鍵角大，還有直線形的 $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{O}$ ⁽⁸⁾ 及三角形的 $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ 又該如何解釋呢？談到中心原子五對價電子的情形，如果配位基 (ligand) 不同或是含有孤零對的時候，這些電子對相互間的位置也需要加以討論。本篇的主要目的是將 VSEPR 作一個比較詳細的

介紹，增加一些補充說明，使VSEPR理論在分子形狀及鍵角大小的定性說明及預測方面，應用起來較具彈性。

一、基本觀念

VSEPR理論是設想一原子（中心原子）的立體化學主要決定於核原子價層電子對（鍵結對及孤零對）的總數。假設該中心原子有內層全滿或球形對稱的電子組態，外層有 n 對價電子，每一對價電子佔據一個定域性軌域（localized orbital），電子對之間以靜電力相互排斥，使彼此間距離達到最大值。當 n 為 1～12 時，價電子對之排列情形如表一。

表一 由價電子對的總數目推測其排列情形

價電子對數目	電 子 對 排 列 情 形
2	直線型
3	正三角形
4	四面體
5	三角雙錐
6	八面體
7	一蓋八面體（monocapped octahedron）
8	正方反稜體（square antiprism）
9	三蓋三角稜體（tricapped trigonal prism）
10	二蓋正方反稜體（bicapped square antiprism）
11	十二面體缺一頂（icosahedron minus one apex）
12	十二面體

這種情形與球面上 n 點相距最遠時的分佈狀態相對應，見圖一。

表一所示電子對的排列情形，相當於各電子對都佔有一個實體的，不能穿透的軌域

。或者說各電子對之間相互排斥合於力學定律 $F = \frac{1}{r^x}$ ，式中 r 是兩軌域間的距離，

$x = \infty$ 。實際上，軌域間有些許穿透性或重疊性，也即 $x < \infty$ 。不過當電子對總數 n 小

於 4 時，最佳排列情形與 x 無關。若

$n = 5$ ，當 $x = \infty$ 時，三角雙錐及四角錐均為可能的排列方式，若 $x < \infty$ ，三角雙錐較四角錐為佳⁽⁹⁾。若 $n = 7$ ，當 x 值遞減時，電子對的排列情形由表一中的一蓋八面體至一蓋三角稜體再至五角雙錐⁽¹⁰⁾

，因此中心原子有 7 對價電子此分子，不容易推測它們的排列情形。

二、價電子對的計算

對於一般 AX_xE_z 型分子來說，可以暫時不考慮中心原子與配位基之間是否有雙鍵或三鍵，也不必考慮是否有配位共價鍵 (coordinate covalent bond)，只要先將配位基以外層八個電子 (H 為二個電子) 的形式取出來，比如 F^- ， Cl^- ， Br^- ，

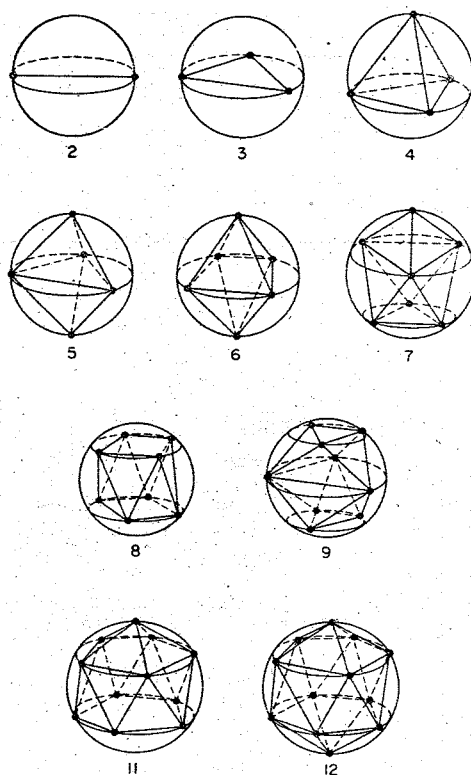
I^- ， O^{2-} ， N^{3-} ， S^{2-} ， CH_3^- ， $C_6H_5^-$ 等，第二步是計算中心原子的氧化數，接下來由氧化數計算中心原子剩餘的價電子數，最後設想每一個配位基供給中心原子一對電子，將中心原子剩餘的價電子加上配位基供給的電子，就是中心原子價電子的總數，舉例如下：

PCl_3 ：可視為 P^{3+} 及三個 Cl^- ，P 原有 5 個價電子， P^{3+} 就只剩下 2 個價電子了，三個 Cl^- 供給 3 對—6 個電子，P 的價電子總數為 $2 + 3 \times 2 = 8$ 個電子，或 4 對價電子。

SiF_5^- ：可視為 Si^{4+} 和 5 個 F^- ，Si 的價電子總數為 $0 + 5 \times 2 = 10$ 個電子，或 5 對價電子。

SO_4^{2-} ：可視為 S^{6+} 及 4 個 O^{2-} ，S 的價電子總數是 $0 + 4 \times 2 = 8$ 個電子，或 4 對價電子。

ClO_3^- ：可視為 Cl^{5+} 及 3 個 O^{2-} ，Cl 的價電子總數是 $2 + 3 \times 2 = 8$ 個，或 4 對價電子。



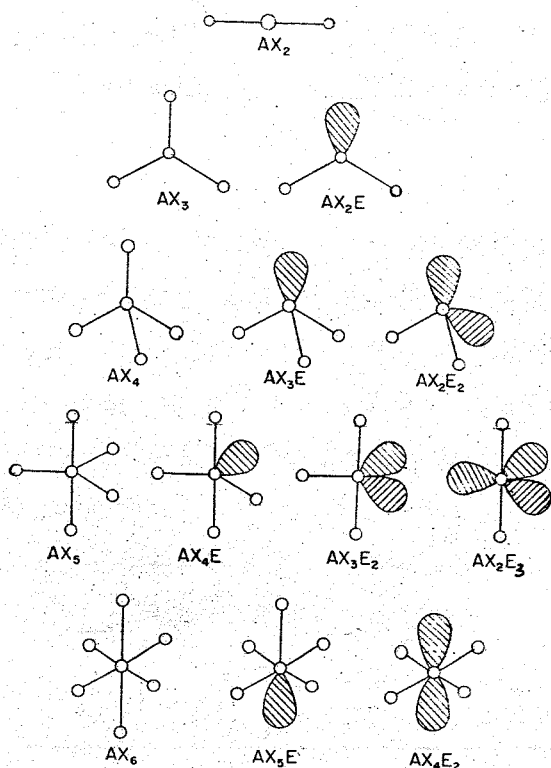
圖一 球面上 n 點相距最遠時的情形

表二 由VSEPR預測 AX_xE_e 的分子形狀

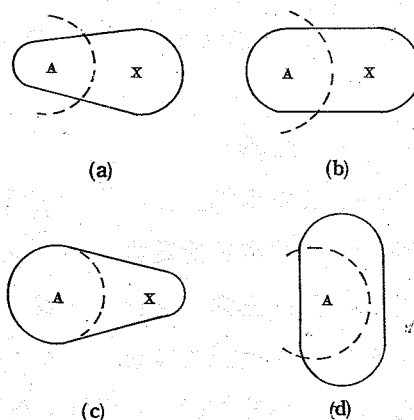
中心原子的電子對				分子類型	預測分子形狀	實 例	實 測 鍵 角
總數	鍵結	孤零	排 列 情 形				
2	2	0	直線形	AX_2	直線形	$MgCl_2$	180°
3	3	0	平面三角形	AX_3	平面三角形	BF_3	120°
3	2	1	平面三角形	AX_2E	彎曲形	$SnCl_2$	95°
4	4	0	四面體	AX_4	四面體	CH_4	109.5°
4	3	1	四面體	AX_3E	三角錐	NH_3	107.4°
4	2	2	四面體	AX_2E_2	彎曲形	H_2O	104.5°
5	5	0	三角雙錐	AX_5	三角雙錐	PF_5	$120^\circ \quad 90^\circ$
5	4	1	三角雙錐	AX_4E	雙楔形 Bisphenoidal	SF_4	101.5° ($\angle F_{赤道}-S-F_{赤道}$) 173.1° ($\angle F_{軸}-S-F_{軸}$)
5	3	2	三角雙錐	AX_3E_2	T字形	ClF_3	87.5°
5	2	3	三角雙錐	AX_2E_3	直線形	XeF_2	180°
6	6	0	八面體	AX_6	八面體	SF_6	90°
6	5	1	八面體	AX_5E	四方錐體	IF_5	88.5° ($\angle F_{赤道}-I-F_{赤道}$) 80.9° ($\angle F_{赤道}-I-F_{軸}$)
6	4	2	八面體	AX_4E_2	正方形	XeF_4	90°

三、分子形狀的一般推測

將分子以通式 AX_xE_e 表示之，其中A為中心原子，X為配位基，E為孤零對，x為配位基的數目，e為孤零對的數目。由VSEPR推測電子對的排列情形及分子的形狀如表二，以圖形表示如圖二。



圖二 AX_xE_e 型分子的一般形狀，直線代表鍵結對，斜線區代表孤零對。



圖三 配位基X陰電性漸減對鍵結對軌域的影響。
(a)陰電性 $X > A$ ，
(b)陰電性 $X = A$ ，
(c)陰電性 $X < A$ ，
(d)陰電性 $X = 0$ ，
也就是孤零對的情形。

四、補充說明

1. 鍵結對與孤零對

鍵結對受兩個原子核的影響，孤零對僅受一個原子核的影響，孤零對在中心原子表面所佔空間較大，或者說孤零對的軌域較肥胖，見圖三。因此價電子對之間的斥力大小順序為：孤零對—孤零對 > 孤零對—鍵結對 > 鍵結對—鍵結對。表二中 CH_4 為正四面體，鍵角 109.5° ， NH_3 中有一個孤零對，使鍵角由正四面體角減至 107.3° ， H_2O 有兩個孤零對，鍵角更減小至 104.5° 。

2. 配位基陰電性的影響

定域性軌域的大小及形狀與配位基陰電性之關係高於圖三。配位基陰電性愈大，鍵結電子對就愈趨向於配位基，這樣一來，它與其他電子對之間的斥力就相對的減少了。

因此配位基的陰電性愈大則鍵角愈小。如 NH_3 的鍵角為 107.3° ， NF_3 的鍵角為 102.1° 。 H_2O 為 104.5° ， OF_2 為 103.2° 。在 PCl_3 (100°)， PBr_3 (101.5°) 及 PI_3 (102°) 系列中， $\angle \text{X}-\text{P}-\text{X}$ 亦是隨鹵素，X 的陰電性增加而減小。

3. 多重鍵的影響

VSEPR 模型將三鍵視為含有三對電子的軌域，雙鍵看作二對電子的軌域。因此三鍵軌域所佔據的空間比雙鍵軌域大些，而雙鍵軌域又比單鍵軌域大些。或者說它們斥力大小的順序為：三鍵 > 雙鍵 > 單鍵。因此，在同一個分子中，包含雙鍵的鍵角大於只含單鍵的鍵角。由表三可以看出，在平面形分子 $\text{X}_2\text{C}=\text{O}$ 及 $\text{X}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 中，鍵角 $\text{X}-\text{C}-\text{X}$ 常小於 120° ，而包含雙鍵的鍵角 $\text{X}-\text{C}=\text{O}$ 或 $\text{X}-\text{C}=\text{C}$ 則大於 120° 。在三角錐形分子 $\text{X}_2\text{S}=\text{O}$ 中，鍵角 $\text{X}-\text{S}=\text{O}$ 常大於鍵角 $\text{X}-\text{S}-\text{X}$ 。在四面體分子 $\text{X}_3\text{P}=\text{O}$ 中，鍵角 $\text{X}-\text{P}-\text{X}$ 都小於 109.5° 。再仔細觀察，在表三的各型分子中，尚可發現鍵角 $\text{X}-\text{A}-\text{X}$ ($\text{A}=\text{C}, \text{S}$ 或 P) 隨配位基 X 陰電性的增加而減小，這點與 2 項所述相符合。

表三 一些含雙鍵分子的鍵角

分子類型	分 子	鍵 角	鍵 角
$\begin{array}{c} \text{X} \backslash \\ \text{C}=\text{O} \\ \text{X} / \end{array}$	H_2CO Cl_2CO F_2CO	$\angle \text{X}-\text{C}-\text{X}$ 115.8° 111.3° 108.0°	$\angle \text{X}-\text{C}=\text{O}$ 122.1° 124.3° 126.0°
$\begin{array}{c} \text{X} \backslash \\ \text{C}=\text{C} \\ \text{X} / \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}_2$ $\text{F}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\angle \text{X}-\text{C}-\text{X}$ 116.8° 114.0° 110.0°	$\angle \text{X}-\text{C}=\text{O}$ 122° 123° 125°
$\begin{array}{c} \ddot{\text{S}} \\ / \quad \backslash \\ \text{X} \quad \text{X} \quad \text{O} \end{array}$	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ Br_2SO F_2SO	$\angle \text{X}-\text{S}-\text{X}$ 100° 96° 92.8°	$\angle \text{X}-\text{S}=\text{O}$ 107° 108° 106.8°
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P} \\ / \quad \backslash \\ \text{X} \quad \text{X} \quad \text{X} \end{array}$	Br_3PO Cl_3PO F_3PO	$\angle \text{X}-\text{P}-\text{X}$ 106° 103.6° 102.5°	

4. 價軌域是否全滿的影響

VA 及 VIA 族元素氫化物的鍵角，對 VSEPR 理論是一個相當嚴重的考驗， NH_3 及 H_2O 的鍵角近於四面體角，而 PH_3 及 H_2S 的鍵角則近於 90° （見表四），應當如何解釋呢？

表四 VA 及 VIA 族氫化物的鍵角

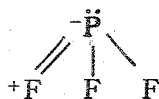
氫 化 物	鍵 角	氫 化 物	鍵 角
NH_3	107.3°	H_2O	104.5°
PH_3	93.3°	H_2S	92.2°
AsH_3	91.8°	H_2Se	91.0°
SbH_3	91.3°	H_2Te	89.5°

對於第二週期的 B, C, N, O, F 各元素來說，四對價電子已是全滿狀態，設想各軌域已經有效的佔據了可利用的空間，任何因素使鍵角發生改變，都會使軌域間產生重疊，以致斥力增加。因此它們所生成的 AX_4 , AX_3E 或是 AX_2E_2 型分子，其鍵角均近於四面體角 109.5° 。

第三週期 (Na — Cl) 各元素，若價層 (valence shell) 全滿可以容納 9 對電子，通常都是非全滿狀態。當價電子全為非鍵結 (孤零) 對的時候，最多還是只能容納四對，如 Ar。若價電子對為鍵結對則可以達到 6 對，如 IF_5 , SF_6 等。我們可以設想，對這些元素來說，鍵結對的軌域之間近於 90° 時，斥力才會很顯著，因此在 PH_3 中，孤零對所扮演的角色——使鍵角減小的力量，應當比在 NH_3 中為顯著。而 H_2S 中的兩對孤零對，影響力也比在 H_2O 中大。另一方面，VA 及 VIA 族元素之陰電性隨原子序的增加而減小，鍵結對將由中心原子逐漸移向配位基，由表四可以看出，其鍵角在同族氫化物中由上向下呈漸減趨勢。

5. 價層非全滿 (incomplete valence - shell) 與孤零對之間的關係

第一種情形是中心原子價層沒有全滿，配位基是價層全滿並且有孤零對存在。此時配位基的孤零對可能有移向中心原子的趨勢，換言之，即二者之間有部分雙鍵 (非定域性雙鍵, delocalized double bond) 產生，軌域較單鍵稍大，因此使鍵角增大。 PF_3 (97.8°) 之鍵角大於 PH_3 (93.3°) 或許可以用這個觀點來說明。



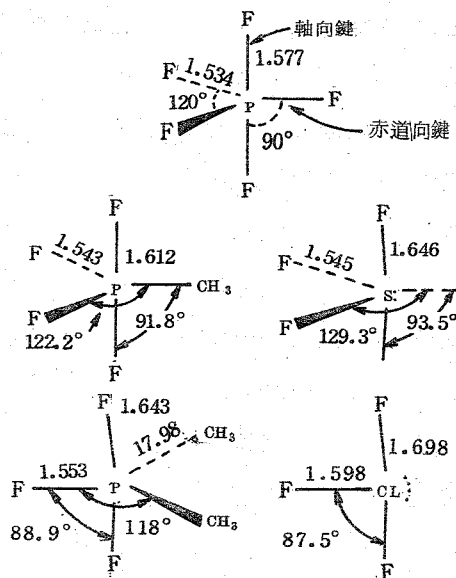
第二種情況與前者正好相反，是配位基本身為價層非全滿狀態，而中心原子是N，O等第二週期元素，價層全滿並且有孤零對存在。此時可能由中心原子轉移電子對給配位基，使二者間產生雙鍵的性質。在 AX_2E_2 及 AX_3E 型分子中，若A為O或N，X為Si，P，S，或是此三元素的同族較重元素，則夾角 $\angle X-A-X$ 常大於 109.5° ，若配位基接受電子對的趨勢很強，則可能生成直線型的 OX_2 ($-X=\overset{+}{O}=\overset{+}{X}-$)或三角形的 NX_3 。 $(Ph_3Si)_2O$ ， $(Ph_3Ge)_2O$ 及 $(Ph_3Sn)_2O$ 中 $\angle X-O-X^{(8)}$ (X = Si, Ge或Sn)。依次為 180.0° ， 135.2° 及 135.1° 就可以用這個方式來說明。

6. 中心原子有五對價電子的分子

AX_2 ， AX_3 ， AX_4 及 AX_5 型分子都是對稱的，每一對電子的“近鄰電子對”的數目都相等。但是在 AX_5 型分子中，軸向電子對有三對相互垂直的近鄰電子對，赤道向只有兩對與之垂直，另二對相距 120° 。

互相垂直時的斥力比 120° 時要大的多，因此五對電子相斥達到平衡時，軸向電子對距核心較遠，赤道向則較近。 PF_5 的結構見圖四。若配位基不相同，為了減小斥力，陰電性大的配位基在軸向，有孤零對存在時，孤零對在赤道向，見圖四。

PF_5 的軸向 (axial) 鍵長 (ℓ_a) 為 $1.577 \text{ \AA}$ ，赤道向 (equatorial) 鍵長 (ℓ_e) 為 $1.534 \text{ \AA}$ ，二者之比值 $\ell_a/\ell_e = 1.028$ 。將 CH_3PF_4 及 $(CH_3)_2PF_3$ 視為 PF_5 中一個或兩個F被 CH_3 所取代，我們可以發現當 CH_3 增加時，所有的P—F鍵都增長了，而軸向鍵長增長的更顯著。因為當 CH_3 取代F與P結合時，使中心原子P的有效陰電性較與F結合時減少了。於是其他的“P—F鍵結對”比在 PF_5 中更趨向配位基F。軸向的P—F鍵結對與處在赤道向的P— CH_3 鍵結對呈 90° ，斥力較大，鍵長增長也較顯著。在



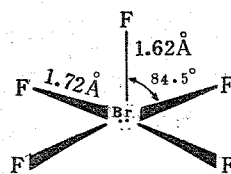
圖四 AX_5 ， AX_4E 及 AX_3E_2 分子的鍵長及鍵角

CH_3PF_4 中, $\ell_a/\ell_e = 1.045$, 而在 $(\text{CH}_3)_2\text{PF}_3$ 中 $\ell_a/\ell_e = 1.058$ 。再者 C 的陰電性較 F 為小, $\text{P}-\text{CH}_3$ 鍵結對較 $\text{P}-\text{F}$ 鍵結對趨向於 P, 因此 $\text{P}-\text{CH}_3$ 鍵結對對於 $\text{P}-\text{F}$ 鍵結對的斥力大於 $\text{P}-\text{F}$ 對 $\text{P}-\text{F}$ 鍵結對的斥力, 使 CH_3PF_4 分子中 $\angle \text{F}_{\text{軸}}-\text{P}-\text{F}_{\text{赤道}} < 90^\circ$, 而 $\angle \text{F}_{\text{赤道}}-\text{P}-\text{F}_{\text{赤道}} < 120^\circ$ 。

SF_4 或 ClF_3 等含有孤零對的分子, 因為孤零對的軌域比較肥胖 (見圖三), 對於其他電子對的斥力較大, 故處於赤道向, 因此 AX_3E_2 型分子應似圖四中的 ClF_3 , 兩個孤零對均在赤道向。有三個孤零對的 AX_2E_3 型分子, 三個孤零對仍然都在赤道向, 如 XeF_2 和 I_3^- 都是直線形分子。

7. 中心原子有六對價電子的分子

AX_6 型分子, 如 SF_6 , 六對全為鍵結對, 分子為正八面體。 AX_5E 型分子, 如 BrF_5 , 其中有一個孤零對, 佔據八面體的一個位置, 因為孤零對對於鍵結對的斥力大於鍵結對對於孤零對的斥力, 迫使平面上的四個 F 向軸向 F 逼近, $\angle \text{F}_{\text{軸}}-\text{Br}-\text{F}_{\text{赤道}}$ 由原來的 90° 減至 84.5° , 見圖五。同時赤道上的鍵長 ($1.72\text{\AA}$) 也比軸向 ($1.62\text{\AA}$) 加長了。



圖五 BrF_5 分子的形狀

AX_4E_2 型分子, 如 ICl_4^- , 為了減少斥力, 兩個孤零對處於相反的方向, 分子呈平面正方形, 見圖二。

五、結 論

與價鍵理論 (valence bond theory) 及分子軌域理論 (molecular orbital theory) 相比較, VSEPR 理論是最簡單的了, 它不涉及量子力學上的計算, 僅強調電子對相斥。不過在實用上, 對於大多數分子的形狀及鍵角的推測, 出乎意料的有效。究其原因, 可能不單單是電子間靜電力的關係, 一般相信與鮑立的不相容原理 (Pauli Exclusion Principle) 相關, 乃自旋相同的電子盡可能遠離所呈現的自然結果。

任何一種理論都有其限制, 不可能完美到沒有任何例外的實例出現。VSEPR 在分子形狀的預測方面, 的確是一個有效的方法, 不過我們仍然不能盲目的相信它是萬能的, 即使增加了上述數項補充說明之後, 例外還是存在的。譬如 IIA 族元素的氯化物中 BeCl_2 , CaCl_2 為直線形, 與 VSEPR 理論相符合, BaCl_2 為彎曲形, VSEPR 就無

法解釋了。另外，中心原子有七對價電子的 TeCl_6^- 爲正八面體⁽⁶⁾，也是VSEPR不能說明的。

VSEPR 假設中心原子的電子組態爲內層全滿或球形對稱，大致說來，它實用於典型元素及 d^0 ， d^{10} 諸元素爲中心原子的分子或離子。

參考資料

1. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond* Cornell University Press. Ithaca, New York, 3rd. ed.
2. N. V. Sidgwick and H. H. Powell; *Proc. Roy. Soc.* A 176, 153 (1940).
3. C. E. Mellish and J. W. Linnett; *Trans. Faraday Soc.*, 50, 657 (1954).
4. R. J. Gillespie and R. S. Nyholm; *Quart. Rev.* 11, 339 (1957).
5. C. W. Keenan, D. C. Kleinfelter and J. H. Wood; *General College Chemistry* 等。
6. J. J. Lagowski; *Modern Inorganic Chemistry*.
F. A. Cotton; *Advanced Inorganic Chemistry* 等。
7. R. S. Drago; *J. Chem. Educ.* 50, 244 (1973).
8. C. Glidewell; *J. Educ. in Chem.* 146 (1979).
9. R. J. Gillespie *J. Chem. Educ.* 40, 295 (1963).
10. R. J. Gillespie; *J. Chem. Educ.* 47, 18 (1970).