

第十章 分子结构与性质

第1节 共价键 分子的空间结构

刷基础

1. B 考查点 ▶ 沸点、键角、离子键和氢化物稳定性

【解析】CO 和 N_2 的相对分子质量相同, CO 为极性分子, N_2 为非极性分子, CO 分子间作用力大于 N_2 , CO 沸点高于 N_2 , A 正确; 铵根离子、氨分子的中心 N 原子均为 sp^3 杂化, 其孤电子对数分别为 0、1, 孤电子对与成键电子对之间的斥力大于成键电子对之间的斥力, 键角: $NH_4^+ > NH_3$, B 错误; 电负性: $Mg < Al < O$, 电负性差值越大, 离子键百分数越大, 则离子键百分数: $MgO > Al_2O_3$, C 正确; 非金属性: $C > Si$, 非金属性越强, 形成的简单气态氢化物越稳定, D 正确。

2. C 考查点 ▶ VSEPR 模型与分子结构、分子的极性

【解析】 CO_2 中心原子 C 原子的价层电子对数为 $2 + \frac{4-2 \times 2}{2} = 2 + 0 = 2$, 无孤电子对, VSEPR 模型是直线形, A 正确; SeO_3 中心原子 Se 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{6-3 \times 2}{2} = 3 + 0 = 3$, 无孤电子对, 空间结构为平面三角形, B 正确; SO_2 中心原子 S 原子的价层电子对数为 $2 + \frac{6-2 \times 2}{2} = 2 + 1 = 3$, 有 1 个孤电子对, 空间结构为 V 形, 是极性分子, CS_2 和 CO_2 互为等电子体, 则 CS_2 为非极性分子, C 错误; NH_4^+ 中心原子 N 原子的价层电子对数为 $4 + \frac{5-1-4 \times 1}{2} = 4$, 无孤电子对, 空间结构为四面体形, D 正确。

3. C 考查点 ▶ 共价键的极性、分子的极性、共价键强弱

【解析】 BH_3 中心原子为 B, 价层电子对数为 $3 + \frac{3-3 \times 1}{2} = 3$, 无孤电子对, 空间结构为平面三角形, 正、负电荷重心重合, 为非极性分子, A 正确; F 的电负性大于 Cl, F 的吸电子效应使得三氟乙酸中羧基上—OH 极性更强, 更易电离出 H^+ , 三氟乙酸的酸性更强, K_a 更大, B 正确; CH_4 有四个碳氢键, 断开第一个碳氢键较容易, 需要的能量较低, 断开第二、三、四个碳氢键越来越难, 需要的能量越来越高, C 错误; 基态 Si 的价层电子排布式为 $3s^2 3p^2$, 未成对电子数为 2, 基态 S 的价层电子排布式为 $3s^2 3p^4$, 未成对电子数为 2, D 正确。

方法技巧 AB_n 分子极性判断

中心 A 原子没有孤电子对, 则空间结构与 VSEPR 模型相同, 正、负电荷重心重合, 属于非极性分子。

4. C 考查点 ▶ 共价键数目、键角、杂化方式、结构式

【解析】由题图可知, 每个 B 原子形成的共价键个数为 $5 \times \frac{1}{2} = 2.5$, 则 12 个 B 原子含有的共价键数目为 $12 \times 2.5 = 30$, 每个正三角形含有的 B 原子的个数为 $3 \times \frac{1}{3} = 1$, 则含有的正三角形个数为 $12 \div 1 = 12$, A 正确; 1 号键角中 H_2O 分子中 O 原子形成 2 个 σ 键, 含 2 个孤电子对, 2 号键角中 H_2O 分子中 O 原子形成 2 个 σ 键, 含 2 个孤电子对, 3 号键角中 SO_4^{2-} 中 S 原子形成 4 个 σ 键, 不含孤电子对, 含有孤电子对数越多, 排斥力越大, 键角越小, 故

易错点

键角大小关系为 $3 > 1 > 2$, B 正确; 固态硫 S_8 中 S 原子形成 2 个 σ 键且含 2 个孤电子对, 则 S 原子采取 sp^3 杂化, C 错误; HCN 分子中的中心 C 原子的价层电子对数为 $2 + \frac{1}{2} \times (4 - 1 - 3) = 2$, 则 C 为 sp 杂化,

结合原子成键特点推知,HCN 的结构式为 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$, D 正确。

方法技巧 运用价层电子对互斥模型比较键角的基本方法

	比较方法	具体规律
①	比较中心原子价层电子对数	中心原子价层电子对数越少,键角越大
②	比较中心原子的孤电子对数	当中心原子价层电子对数相同时,孤电子对数越多,排斥力越大,键角越小
③	比较中心原子的电负性	同主族元素形成的化合物,中心原子的电负性越大,键角越大
④	比较成键原子的电负性	当中心原子相同时,成键原子的电负性越大,键角越小

5. A 考查点 ▶ 键长、键角的大小比较

【解析】 $\beta\text{-SO}_3$ 中 m 处为 $\text{S}-\text{O}$ 键, n 处为 $\text{S}=\text{O}$ 键, 所以键长: $m>n$, A 正确; $\text{SO}_3(\text{g})$ 中 S 为 sp^2 杂化, 而 $\gamma\text{-SO}_3$ 中 S 为 sp^3 杂化, 所以 $\text{SO}_3(\text{g})$ 中 $\text{O}-\text{S}-\text{O}$ 键角大, B 错误; 链与链之间有范德华力, C 错误; 由 $\gamma\text{-SO}_3$ 分子结构可知, 每个分子中含有 6 个 $\text{S}-\text{O}$ 键和 6 个 $\text{S}=\text{O}$ 键, 则 1 mol $\gamma\text{-SO}_3$ 分子中含共价键的数目为 $18N_A$, D 错误。

6. (1) 4 否 违背洪特规则

(2) acd 小于 氯原子的电负性大于氢原子, 对电子吸引力更强

考查点 ▶ 核外电子排布、空间运动状态、键角

【解析】(1) 基态氯原子的价层电子排布式为 $3s^2 3p^5$, 电子的空间运动状态种类数等于轨道数, 所以价层电子的空间运动状态有 4 种; 基态碳原子的价层电子排布表示为 $2s^2 2p_x^2$ 是错误的, 根据洪特规则, 电子分布到能量相同的原子轨道时, 优先以自旋相同的方式分别占据不同的轨道, 故该价层电子排布违反了洪特规则。

(2) Si 的原子半径更大, 因此, SiCl_4 中的共用电子对更加偏向于 Cl, 从而导致 $\text{Si}-\text{Cl}$ 键极性更大, 则 $\text{Si}-\text{Cl}$ 键更易断裂, 因此 SiCl_4 比 CCl_4 更易与水反应且反应更剧烈, a、c 正确; 通常原子半径越小, 共价键键能越大, 键能越大化学键越稳定且不易断裂, 则 $\text{C}-\text{Cl}$ 键的键能更大, b 错误; Si 有更多的价层轨道, 因此更易与水电离出的 OH^- 形成配位键, 从而导致 SiCl_4 比 CCl_4 更易与水反应且反应更剧烈, d 正确。光气分子中 $\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$ 的键角小于甲醛分子中 $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 的键角, 因为氯原子的电负性大于氢原子, 对电子吸引力更强。

刷提分

1. D 考查点 ▶ 共价键的类型、电离能大小比较、分子间作用力、杂化方式

【解析】尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 分子中只有一个碳氧双键, 其余是单键, 故含有 7 个 σ 键、1 个 π 键, A 正确; 同周期元素从左到右第一电离能呈增大趋势, 但是 N 的 $2p$ 轨道为半充满的稳定结构, 第一电离能大于 O, 故第一电离能: $\text{N}>\text{O}>\text{C}$, B 正确; 尿素分子中含有氨基, 故能形成分子间氢键, C 正确; 氨基上氮原子形成 3 个 σ 键, 有 1 个孤电子对, 若其为 sp^3 杂化, 氨基的键角不可能是 126.5° , D 错误。

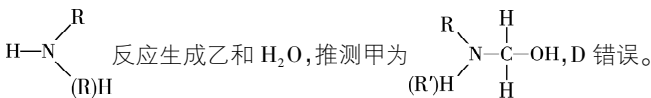
考点拓展 事实上, 氨基中氮原子的孤电子对占据未杂化的 $2p$ 轨道, 与羰基中的 π 键共轭, 形成 $p-\pi$ 共轭体系, 氮原子采用 sp^2 杂化; 电负性: $\text{N}>\text{H}$, 成键电子对偏向氮原子, 导致其受到的离域 π 键斥力较大, 键角大于 120° 。

2. B 考查点 ▶ 杂化方式、共价键、第一电离能、孤电子对

【解析】氧原子的最外层有 6 个电子,在该化合物中氧原子形成 2 个共价键,所以还存在 2 个孤电子对,A 正确。电负性: $O > C > Mg$, $Mg-O$ 键的电负性差值大于 $Mg-C$ 键, $Mg-O$ 键的离子键成分更多,共价键成分更少,即共价键成分: $Mg-C$ 键 $>$ $Mg-O$ 键,B 错误。同周期元素从左到右第一电离能呈增大趋势,第一电离能: $O > C$,同主族元素从上到下第一电离能逐渐减小,所以第一电离能: $C > Si > Mg$ (Si 是比较的中介元素),C 正确。图中“●”代表 Mg 原子, Mg 与 Br 、 C 形成共价键, Mg 与 O 形成配位键, Mg 的价层电子对数为 4,杂化方式为 sp^3 ,D 正确。

3. D 考查点 ▶ 杂化方式、VSEPR 模型、结构式、电负性

【解析】同周期主族元素从左到右电负性逐渐增大,烃类有机物中 H 显 +1 价, C 显负价,故电负性大小为 $H < C < N < O$,A 正确;乙分子中的 N 原子形成 3 个单键,且含 1 个孤电子对,则 N 原子均为 sp^3 杂化,B 正确;甲醛分子中的 C 原子形成一个双键和两个单键,故甲醛的 VSEPR 模型为平面三角形,C 正确;甲与



4. B 考查点 ▶ 超分子的组成、应用

思路分析

由题干“杯酚可与 C_{60} 形成超分子 M”可知,加

关键点

入杯酚是为了与 C_{60} 作用,使其进入过滤 2 步骤,按照分离过程,过滤 1 所得的滤液 A 为 C_{70} 的甲苯溶液,M 不溶于甲苯,加入氯仿后 M 中的杯酚溶解,M 中 C_{60} 不溶,过滤 2 所得的滤液 B 为杯酚的氯仿溶液。

【解析】超分子 M 中 C_{60} 与杯酚通过范德华力相互结合,A 错误;

关键点

甲苯溶解 C_{70} ,在过滤 1 中除去 C_{70} ,氯仿溶解杯酚,在过滤 2 中得到 C_{60} ,B 正确;分离滤液 A 可获得甲苯和 C_{70} ,分离滤液 B 可回收杯酚,C 错误;滤液 B 为杯酚的氯仿溶液,蒸馏滤液 B 可回收氯仿和杯酚,D 错误。

5. (1) ①极性 5:1 ② $CH_3CH_2NH_2$

(2) $F > N > P$ 正八面体形 25 sp^2

考查点 ▶ 共价键、基团间的相互影响、杂化轨道和空间结构

【解析】(1) ①亚甲基双丙烯酰胺可以看成甲烷分子中的两个 H 原子被两个丙烯酰胺基取代,甲烷为正四面体结构,因此亚甲基双丙烯酰胺分子正、负电荷重心不重合,属于极性分子;在分子

关键点

的结构简式上画出其他氢原子,分子中含有的 σ 键和 π 键数目之比为 $20:4=5:1$ 。

②胺的碱性强弱取决于氮原子孤电子对和质子结合的难易,而氮原子接受质子的能力,又与氮原子上电子云密度大小以及氮原子上所连基团的空间阻碍有关,烃基是推电子基团,羟基在这里为吸电子基团,乙胺和 2-羟基乙胺的碱性随 N 原子电子云密

关键点

度增大而增强,二者碱性更强的是 $CH_3CH_2NH_2$ 。

(2) 元素非金属性越强,电负性越大, F 、 N 、 P 的非金属性依次减弱,因此电负性: $F > N > P$ 。 PF_6^- 的中心原子 P 周围有 6 个 F 原子,形成正八面体形结构。 PF_6^- 中每个 $P-F$ 键都是一个 σ 键,共 6 mol σ 键,复杂阳离子有 19 mol σ 键(注意画出其他 H 原子),1 mol 该化合物中含有 25 mol σ 键。由题中信息“五元杂环具有

关键点

类似苯环的结构特征”,可知构成杂环的原子均采取 sp^2 杂化,未参与杂化的 p 轨道构成大 π 键。

方法技巧 有机物中碳原子的杂化类型的判断技巧

(1) 根据碳原子形成的 σ 键数目判断: 有机物中, 碳原子杂化轨道形成 σ 键, 未参与杂化的轨道形成 π 键。

(2) 由碳原子的饱和程度判断: ①饱和碳原子为 sp^3 杂化; ②双键上的碳原子或苯环上的碳原子为 sp^2 杂化; ③三键上的碳原子为 sp 杂化。

6. C 创新点 亲电水解与亲核水解信息的提取与应用

【解析】图示中有 $H-O$ 、 $Si-Cl$ 极性键断开, 有 $Si-O$ 、 $H-Cl$ 极性键生成, A 正确; $SiCl_4$ 中 Si 的杂化方式为 sp^3 , 与水分子中的 O 原子成键后, 周围有 5 个共价键, d 轨道参与杂化, 杂化方式为

关键点

sp^3d , B 正确; C 的最外层为 L 层, CCl_4 中心原子 C 形成 4 个共价

关键点

键, 没有空轨道接受水中的孤电子对, 不能发生亲核水解, C 错误; NCl_3 中心原子 N 上有孤电子对, 孤电子对进攻 H_2O 电离出的 H^+ 可发生亲电水解, 得到 NH_3 和 $HClO$, D 正确。

第 2 节 分子间作用力 分子的性质

刷基础

1. D 考查点 电子的空间运动状态、键长的比较、氢键的作用

【解析】基态 S 原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, 电子占

关键点

据轨道数为 9, 空间运动状态有 9 种, A 正确; $S_4O_6^{2-}$ 的结构中, 中间的两个 S 原子均只形成 2 个 σ 键, 均有两个孤电子对, B 正确; 不同原子间形成的共价键键长: 单键 > 双键 > 三键, 则键长: $a < b$, C 正确; 邻羟基苯磺酸能形成分子内氢键, 对羟基苯磺酸能形成分子间氢键, 形成分子内氢键的沸点低, 则沸点: 邻羟基苯磺酸 < 对

关键点

羟基苯磺酸, D 错误。

2. A 考查点 键能、电负性的应用, 晶体类型判断, 氢键的作用

【解析】热稳定性与键能有关, 氢键只影响熔、沸点等物理性质, A

关键点

错误; 金刚石、碳化硅都是共价晶体, 共价晶体的硬度与共价键的键能有关, B 正确; 电负性: $F > H$, 导致 NF_3 分子中电子偏向氟, 氮原子上的孤电子对对 H^+ 吸引力减弱, 碱性: $NH_3 > NF_3$, C 正确; AlF_3 是离子晶体, $AlCl_3$ 是分子晶体, 熔点: $AlF_3 > AlCl_3$, D 正确。

3. C 考查点 溶解度、范德华力、键角、大 π 键

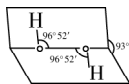
【解析】四氢噻唑的 N 原子连有 1 个 H 原子, 且有 1 个孤电子对, 而噻唑的 N 原子只有 1 个孤电子对, 形成的氢键比四氢噻唑少, 故在水中的溶解度大小为四氢噻唑 > 噻唑, A 正确; 噻唑分子中 S 原子有 2 个孤电子对, 其中 S 提供 2 个电子, 其他原子各提供 1 个电子参与形成 Π_5^6 的大 π 键, B 正确; 四氢噻唑存在分子间氢

易错点

键, 四氢噻唑的熔点主要取决于分子间的氢键, C 错误; 噻唑中 S 为 sp^2 杂化, 键角较大, 四氢噻唑中 S 为 sp^3 杂化, 键角较小, 故 $C-S-C$ 键角: 噻唑 > 四氢噻唑, D 正确。

4. D 考查点 分子的极性、氢键、手性碳原子

【解析】镍元素在元素周期表中位于第四周期第 VIII 族, 属于 d 区元素, A 错误; H_2O_2 含极性键和非极性键, 分子结构为



, 正、负电荷中心不重合, 故属于极性分子, B 错误;

手性碳原子是指连接 4 个不同原子或基团的碳原子, 乙基蒽醌分子中不含手性碳原子, C 错误; 乙基蒽醇分子含有 2 个羟基, 能与水分子形成氢键, D 正确。

5. C 突破点 元素推断和第一电离能、杂化方式、键角、氢键

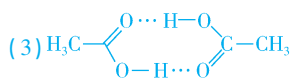
思路分析

W、X、Y、Z 为短周期元素，原子半径依次增大，同周期主族元素从左到右原子半径逐渐减小，X、Y、Z 在同一周期，则 X、Y、Z 原子序数依次减小，化合物中 Z 形成 4 个共价键，可知 Z 为 C；化合物中 Y 形成 3 个共价键，X 形成 2 个共价键，则 Y、X 分别是 N 和 O；化合物中 W 只能形成 1 个共价键，且不在第二周期，则 W 为 H。

【解析】同周期元素从左到右，第一电离能呈增大趋势，但 N 的 2p 轨道为半充满稳定状态，其第一电离能大于同周期相邻元素，则第一电离能大小为 $N > O > C$ ，即 $Y > X > Z$ ，A 正确；分子中只形成单键的 N 原子为 sp^3 杂化，形成大 π 键的 N 原子都为 sp^2 杂化，B 正确；分子 ZX_2 和 Y_2X 分别为 CO_2 、 N_2O ，两者互为等电子体，均为直线形分子，则键角均为 180° ，C 错误；咖啡因分子中 O、N 的电负性较大，可以和水分子形成氢键，故其溶于水的原因主要是能与水分子形成氢键，D 正确。

6. (1) 甲基异丁基甲醇分子中含有一 OH，分子间可以形成氢键，而甲基异丁基酮分子间不能形成氢键

(2) $O > N > C > H > Fe$ 甲酰胺二茂铁中含有 N—H 键，能形成分子间氢键，沸点高于乙酰基二茂铁



考查点 ▶ 氢键对物质性质的影响

【解析】(1) 甲基异丁基甲醇分子中含有一 OH，分子间可以形成氢键，而甲基异丁基酮分子间不能形成氢键，形成分子间氢键的物质的沸点较高，所以甲基异丁基酮的沸点低于甲基异丁基甲醇。

(2) 甲酰胺二茂铁中所含元素有 H、C、N、O、Fe，非金属性越强，电负性越大，金属元素的电负性一般小于非金属元素，则电负性由大到小的顺序为 $O > N > C > H > Fe$ ；甲酰胺二茂铁中含有 N—H 键，能形成分子间氢键，沸点高于乙酰基二茂铁。

(3) 两分子乙酸之间形成两个氢键得到八元环二聚体，表示氢键时， $O \cdots H-O$ 在同一直线上，且要分清“—”和“ \cdots ”。

关键点

知识归纳

氢键对物质性质的影响

(1) 分子间有氢键的物质熔化或汽化时，除了要克服范德华力外，还必须提高温度，额外供应一份能量来破坏分子间的氢键，所以这些物质的熔、沸点比同系列氢化物的熔、沸点高。

(2) 分子内形成氢键时，该物质的熔、沸点较低。因为物质的熔、沸点与分子间作用力有关，如果分子内形成氢键，那么相应的分子间的作用力就会减弱，故而物质的熔、沸点低。

(3) 在极性溶剂中，如果溶质分子与溶剂分子之间可以形成氢键，则溶质的溶解度增大。

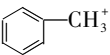
刷提分

1. C **考查点** ▶ 分子空间构型与极性

【解析】 CO_2 空间构型为直线形，为非极性分子， SO_2 空间构型为 V 形，为极性分子，A 不符合题意； SO_3 空间构型为平面三角形，为非极性分子， NF_3 空间构型为三角锥形，为极性分子，B 不符合题意； P_4 和 CH_4 空间构型均为正四面体形，都是非极性分子，C 符合题意； S_2Cl_2 中 S 原子采用 sp^3 杂化，空间构型类似于 H_2O_2 ，为极性分子， C_2H_2 中 C 原子采用 sp 杂化，空间构型为直线形，为非极性分子，D 不符合题意。


2. A **考查点** ▶ 分子极性、键能与稳定性、质谱图等

【解析】 O_3 分子的共价键是极性键， O_3 空间结构与 SO_2 的相似，分子有极性，A 错误；甲苯的相对分子质量为 92，甲苯的质谱图

中,质荷比为 92 的峰归属于甲苯分子失去一个电子后剩余的粒子,即 , B 正确;原子半径: $F < Cl < Br$, 键长: $Si-F < Si-Cl < Si-Br$, 则键能: $Si-F > Si-Cl > Si-Br$, 键能越大越稳定,因此稳定性: $SiF_4 > SiCl_4 > SiBr_4$, C 正确; $NaCl$ 为强酸强碱盐,溶液中不存在离子水解, CH_3COONH_4 为弱酸弱碱盐, CH_3COO^- 和 NH_4^+ 相互促进水解,导致溶液中水的电离程度增大, D 正确。

3. A 考查点 ▶ 分子极性的判断、氢键对物质性质的影响

【解析】磷脂分子头部亲水,尾部疏水,因此细胞膜中的磷脂双分子层头向外,尾向内排列, A 正确;乙醚分子中 O 原子为 sp^3 杂

化, O 原子上有 2 个孤电子对,  O—C 呈 V 形,正、负电中心不重合,因此乙醚为极性分子,但乙醚的极性比乙醇弱,且乙醇与水更易形成分子间氢键,因此乙醚在水中的溶解度比乙醇小, B 错误; F_3C- 和 Cl_3C- 均是吸电子基团, F_3C- 的吸电子效应更大,因此 F_3CCOOH 的酸性强于 Cl_3CCOOH , C 错误;每个水分子

关键点

可以和其他 4 个水分子形成氢键, H_2O 的沸点高于 HF , 是因为相同物质的量的 H_2O 中形成氢键的数目比 HF 中形成的氢键数目多,每个 HF 分子可以和其他 2 个 HF 分子形成氢键, D 错误。

4. D 考查点 ▶ 特殊的考查方式:分子结构对酸性的影响

【解析】由 H_3PO_2 的结构可知, H_3PO_2 为一元酸,与足量 $NaOH$ 溶液反应的离子方程式为 $H_3PO_2 + OH^- \rightleftharpoons H_2PO_2^- + H_2O$, A 正确;由 H_3PO_3 的结构可知,中心原子为 P,孤电子对数为 0, σ 键电子对数为 4,因此可知分子中 P 采取 sp^3 杂化, B 正确; H_3PO_3 与水形成分子间氢键,形成如题图所示的环,从而使得羟基难以电离出 H^+ , C 正确;磷氧双键具有吸电子能力,能增大羟基的极性,使羟基更易电离出氢离子,从而显酸性,三种酸中均只含有一个磷氧双键,羟基越多,磷氧双键对每个羟基的吸电子作用越弱,该酸的酸性越弱,根据各酸的结构可知酸性: $H_3PO_2 > H_3PO_3 > H_3PO_4$, D 错误。

5. D 考查点 ▶ 利用杂化理论判断分子空间构型和杂化类型

【解析】 $SiCl_4$ 的中心原子上的价层电子对数是 4,采用 sp^3 杂化, $SiCl_4$ 的中心原子上没有孤电子对,分子的空间结构为正四面体形,属于非极性分子, A 正确;非金属性越强,电负性越大,电负性: $O > Cl > H > Si$, B 正确;组成结构相似,相对分子质量越大,分子间作用力越大,沸点越高,沸点: $SiCl_4$ 大于 SiH_4 , C 正确; Si 原子的 3d 空轨道接纳 H_2O 中 O 的孤电子对形成配位键, D 错误。

6. A 考查点 ▶ 粒子的空间结构、中心原子的杂化类型、电负性比较、熔沸点比较

【解析】化合物 II 中阳离子中心 N 原子分别与 3 个甲基和 1 个氢原子相连,没有孤电子对,即价层电子对数为 4,因此阳离子的空间结构为四面体形,并非正四面体形, A 错误;化合物 II 中 C、N 原子均形成四个单键,且无孤电子对,即价层电子对数为 4,因此杂化轨道类型均是 sp^3 , B 正确;同周期主族元素从左往右电负

关键点

性逐渐增大,同主族元素从上往下电负性逐渐减小,则电负性: $F > O > S$, C 正确;离子化合物中,离子半径越大、离子所带电荷数

关键点

越小,则离子键越弱,离子键越弱则熔、沸点越低,离子液体所含的离子半径大,离子键弱,因此熔点低,离子液体由有机阳离子

关键点

和无机阴离子构成,形成离子键,与传统有机溶剂相比,离子液体中的阳离子和阴离子的作用力大,从而使离子液体具有难挥发性的特点, D 正确。

7. A 考查点 ▶ 焰色试验、晶体的性质、分子的极性、配合物的应用

【解析】浓盐酸中的 Cl^- 与 Pt^{4+} 形成配离子 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, 增强了铂的

关键点

还原性, 使其易被浓硝酸氧化, 并未改变浓硝酸的氧化性, A 错误; SnCl_4 的熔点低, 说明 SnCl_4 是分子晶体, SnF_4 的熔点 (705°C) 远高于 SnCl_4 的 (-34°C), 说明 SnF_4 是离子晶体, B 正确; I_2 为非极性分子, 依据相似相溶规律, I_2 易溶于非极性溶剂 CCl_4 , 难溶于极性溶剂 H_2O , C 正确; 金属盐灼烧时, 电子从低能级轨道跃迁到高能级轨道, 然后从高能级轨道跃迁至低能级轨道时, 将能量以光的形式释放出来, 释放的能量不同, 产生光的波长不同, 所以会呈现不同焰色, D 正确。

8. B 突破点 ▶ 分子间作用力、分子结构与性质、杂化类型

【解析】氨硼烷是极性分子, 且氨硼烷分子能与水分子形成氢键, 乙烷是非极性分子, 且乙烷分子不能与水分子形成氢键, 水溶性: 氨硼烷 > 乙烷; 氨硼烷是极性分子, 乙烷不是, 沸点: 氨硼烷 > 乙烷, A 正确。根据示意图, 水解过程中 B 原子所连的 H 原子被 $-\text{OH}$ 取代, 用 D_2O 代替 H_2O 作反应物, 有 HD 生成, B 错误。电负性: $\text{N} > \text{H} > \text{B}$ 、 $\text{P} > \text{Ni}$, 所以 B 上所连 H 显负电性、N 上所连 H 显正电性、P 显负电性、Ni 显正电性, 因为显相反电性的原子间相互吸引, 所以 B、N 上所连 H 只能分别吸附在 Ni 和 P 上, C 正确。氨硼烷分子中 B、N 原子之间通过配位键连接, B、N 原子均形成 4 个共价键, 均采取 sp^3 杂化, D 正确。

9. (1) ①非极性 ② sp^3 ③> 二者均为分子构成的物质, 环氧丙烷的相对分子质量更大, 分子的极性更大, 范德华力更大

(2) ① $1\text{s}^2 2\text{s}^2 2\text{p}^6 3\text{s}^2 3\text{p}^6 3\text{d}^5 4\text{s}^2$ ② $\text{H}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ N 原子的电负性大, $-\text{CN}$ 具有吸电子效应, 使 HCN 中 $\text{H}-\text{C}$ 键的极性更大, 更易断裂 ③ 柠檬酸钠与 Mn^{2+} 反应生成 $\text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$, 降低了 Mn^{2+} 的浓度, 使制备晶体的反应速率减小; 随着反应进行, Mn^{2+} 的浓度降低, $3\text{Mn}^{2+} + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} \rightleftharpoons \text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ 逆向进行, 释放出 Mn^{2+} , 使制备晶体的反应缓慢且平稳

突破点 ▶ 物质的性质的理解

【解析】(1) ① CO_2 分子中碳原子为 sp 杂化, 分子为直线形, 正、负电荷的中心重合, 是非极性分子; ② 环氧丙烷中, O 原子的孤电子对数为 $\frac{6-1\times 2}{2}=2$, 成键原子数为 2, 所以其价层电子对数为 $2+2=4$, O 原子的杂化类型是 sp^3 杂化; ③ 分子晶体的相对分子质量越大, 范德华力越大, 熔、沸点越高, 环氧丙烷和 CO_2 均为分子晶体, 环氧丙烷的相对分子质量大、分子的极性大, 所以环氧丙烷的范德华力大, 沸点高。

(2) ① Mn 是 25 号元素, 所以基态 Mn 原子的电子排布式是 $1\text{s}^2 2\text{s}^2 2\text{p}^6 3\text{s}^2 3\text{p}^6 3\text{d}^5 4\text{s}^2$; ② 由 CN^- 的性质与卤素离子相近而被称为拟卤离子, $(\text{CN})_2$ 被称为拟卤素可知 $(\text{CN})_2$ 与 H_2O 反应生成 HCN 和 HOCN, 其结构式分别是 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ 、 $\text{H}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$; N 原子的电负性大, $-\text{CN}$ 具有吸电子效应, 使 HCN 中 $\text{H}-\text{C}$ 键的极性更大, 更易断裂, 从而体现出酸性; ③ 为防止晶体缺陷过多, 制备时反应需缓慢且平稳。先将 MnCl_2 溶液与柠檬酸钠 ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 溶液混合, 发生反应 $3\text{Mn}^{2+} + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} \rightleftharpoons \text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$, 降低了 Mn^{2+} 的浓度, 使制备晶体的反应速率减小; 随着 Mn^{2+} 的浓度降低, 该反应逆向进行, 释放出 Mn^{2+} , 使制备晶体的反应缓慢且平稳。

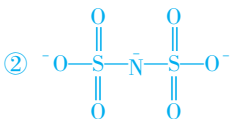
10. (1) HCO_3^- 之间可以通过氢键形成二聚体或者多聚体

(2) 相同条件下间苯二甲醛与水形成的氢键数目多于苯甲醛的, 则溶解度大于苯甲醛

(3) 减弱 阴、阳离子间距离较大, 导致离子间作用力较弱, 熔点较低

(4) ① a 结构中电子云分布较均衡, 结构较为稳定, b 结构中正、

负电中心不重合,极性较大,较不稳定,且存在过氧键,过氧键的氧化性强于 I_2 ,故 $Na_2S_2O_3$ 不能被 I_2 氧化成 b 结构



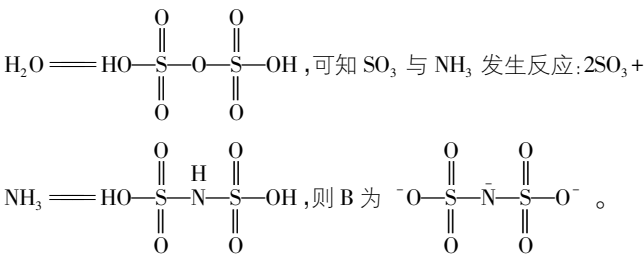
考查点 从结构的角分析物质的性质

【解析】(1) 常温下, Na_2CO_3 溶解度大于 $NaHCO_3$, 是因为 HCO_3^- 之间可以通过氢键形成二聚体或者多聚体。

(2) 间苯二甲醛分子中含有两个醛基, 两个醛基中的氧都能与水分子中的氢原子形成氢键, 苯甲醛分子中只有一个醛基, 与水分子形成的氢键数目少。

(3) 在酸性条件下, 1-甲基咪唑的氮原子容易与质子 (H^+) 结合, 形成质子化的 1-甲基咪唑 (1-甲基咪唑- H^+), 质子化后, 氮原子的孤电子对被占据, 无法再与金属离子配位, 导致配位能力下降; 1-甲基咪唑的某种衍生物与甘氨酸形成的离子化合物中, 阴、阳离子间距离较大, 导致离子间作用力较弱, 熔点较低, 故常温下为液态而非固态。

(4) ①根据 a、b 的结构可知, a 中含有过硫键, b 中含有过氧键, 过氧键氧化性强于 I_2 , 则硫代硫酸钠被 I_2 氧化的产物不可能为 b, 而且 a 结构中电子云分布较均衡, 结构较为稳定, b 结构中正、负电中心不重合, 极性较大, 较不稳定, 因此 $S_4O_6^{2-}$ 的结构为 a。②2 mol SO_3 与 4 mol NH_3 发生化合反应生成 1 mol A_3B 型离子化合物, 其中 A 为 NH_4^+ , 结合原子守恒可知, B 为 1 个 N、2 个 S、6 个 O 形成的带三个单位负电荷的阴离子, 结合已知: $2SO_3 +$



热点 8 配合物 大 π 键

刷 热点

1. C 考查点 原子的成键分析、大 π 键的形成

【解析】由 H、C、N、O 的成键特点并结合成键结构分析可知, “○”为 H, “○”为 C, “⊗”为 N, “●”为 O, A 正确; 由题中信息“五元环

关键点

上原子共平面”可知, 五元环上的原子形成大 π 键, 其中每个 C 原子提供 1 个电子、O 原子提供 2 个电子参与形成大 π 键, 表示为 Π_5^6 (5 中心 6 电子的大 π 键), B 正确; 五元环中含有大 π 键, 五元环中碳氧键不是单键, 而羟基氧与碳形成的碳氧键为单键, 键长不相等, C 错误; 五元环上“●”原子采用 sp^2 杂化, 有两个孤电子对, 其中一对位于 sp^2 杂化轨道上, D 正确。

2. C 考查点 简单配合物的成键、大 π 键的作用、极性分子和非极性分子

【解析】 Mg^{2+} 没有合适的空轨道来接受 NH_3 的孤电子对, 导致无

关键点

法形成配位键, 而 Cu^{2+} 能与 NH_3 形成稳定的配合物, A 正确。石墨能导电而金刚石不能, 原因在于石墨中 C 为 sp^2 杂化, 层状结构中形成大 π 键有可自由移动电子; 金刚石中 C 为 sp^3

关键点

杂化, 所有电子都局限于共价键中, B 正确。水流能被静电吸引, CCl_4 不能, 是因为水是极性分子, 而 CCl_4 为典型的非极性分子, 与水分子中有少量 H^+ 和 OH^- 无关, C 错误。甲基是推电子基团,

可提高吡啶中氮原子的电子云密度,使其碱性增强,D 正确。

3. B 考查点 ▶ 配位化合物的相关概念、杂化方式、大 π 键

【解析】G 中 Ir 有两种配体,两个双齿配体和两个氯,故配体数为 4,配位数为 6,A 错误;苯环结构中的大 π 键为 Π_6^6 ,杂环中 N 原子的 2 个单电子形成 σ 键,1 个孤电子对形成配位键,剩余 1 个电子形成大 π 键,则杂化中的大 π 键为 Π_6^6 ,B 正确;Ir 的化合价为 +3 价,C 错误;由图可知,G 分子中苯环上碳原子的杂化方式为 sp^2 ,饱和碳原子为 sp^3 杂化,则 G 分子中碳氟键有 sp^3-p 、 sp^2-p 两种类型的 σ 键,D 错误。

关键点

关键点拨 中心金属离子化合价的判断方法

- (1) 当配位原子形成一个配位键刚好达到成键数目,显 -1 价。
- (2) 配位原子形成配位键时而超出成键数目,显 0 价。
- (3) NH_3 、 H_2O 等分子配体,显 0 价。

4. B 考查点 ▶ 简单配合物的成键、酸碱性对配位平衡移动的影响

【解析】溶液中的 Cu^{2+} 实际与水分子形成 $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$,上述过程涉及 2 种配离子: $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ 和 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$,A 正确;过程②中 $Cu(OH)_2$ 溶于氨水,发生 $Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$ 反应,不能说明 $Cu(OH)_2$ 的存在促进了 $NH_3 \cdot H_2O$ 的电离,B 错误;向溶液中加入氢氧化钠溶液,溶液中 $c(OH^-)$ 增大,平衡 $Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$ 逆向移动,导致有氢氧化铜蓝色絮状沉淀生成,C 正确;实验②后所得溶液中存在 $[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3$,向溶液中加入 H_2SO_4 溶液,也产生蓝色絮状沉淀,说明 H_2SO_4 电离出的 H^+ 与氨分子反应,溶液中 NH_3 浓度减小,平衡正移, Cu^{2+} 的浓度增大,与溶液中的 OH^- 反应生成 $Cu(OH)_2$ 蓝色絮状沉淀,D 正确。

5. A 突破点 ▶ 配合物相关实验探究

【解析】用饱和食盐水代替浓盐酸时, $CuCl$ 虽可溶解形成无色的 $[CuCl_4]^{3-}$,但后续氧化现象不同,浓盐酸中的 H^+ 促进氧化反应: $4[CuCl_4]^{3-} + O_2 + 4H^+ \rightleftharpoons 4[CuCl_4]^{2-} + 2H_2O$,而饱和食盐水

关键点

中 H^+ 浓度低,氧化反应受阻,无法出现“无色→黄色→浅蓝”的完整现象,A 错误;由题干可知,加热浅蓝色溶液,溶液又恢复为

关键点

黄色,说明 $[CuCl_4]^{2-}$ 与 H_2O 的配位平衡 $[CuCl_4]^{2-} + 4H_2O \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4Cl^-$ 为放热反应, $\Delta H < 0$,加热促使平衡逆向移动,符合实验现象,B 正确;向深蓝色 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 溶液中加入乙醇可降低溶解度,析出深蓝色晶体,C 正确;无色溶液变为深蓝色时, $[Cu(NH_3)_2]^+$ 被 O_2 氧化为 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$,离子反应为 $4[Cu(NH_3)_2]^+ + O_2 + 8NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons 4OH^- + 6H_2O + 4[Cu(NH_3)_4]^{2+}$,D 正确。

6. (1) 第四周期第Ⅷ族 Fe^{3+} 的价层电子排布为 $3d^5$,为半充满稳定结构,比 Fe^{2+} 的价层电子排布 $3d^6$ 更稳定

(2) sp^2 12

(3) BD $4Fe(CO)_5 + 13O_2 \xrightarrow{140^\circ C} 2Fe_2O_3 + 20CO_2$

考查点 ▶ 原子结构、杂化方式、配位键

【解析】(2) 环状配体 P_4^{2-} 中每个 P 贡献 1 个电子,加上从外界获得的 2 个电子,共 6 个电子形成大 π 键 (Π_4^6),每个 P 有 2 个电子形成 σ 键,还有 2 个电子形成孤电子对,所以 P 采取 sp^2 杂化; $[FeP_8]^{2-}$ 中 2 个环状配体 P_4^{2-} 存在的 Π_4^6 的电子全部参与配位,

关键点

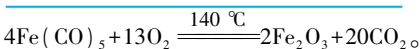
则共有 $2 \times 6 = 12$ 个电子参与配位。

(3) 由五羰基合铁 $[Fe(CO)_5]$ 的熔、沸点数据可知,羰基铁为分子晶体,则五羰基合铁中不含离子键,含有碳氧极性共价键,配体 CO 与中心原子 Fe 之间形成的配位键也是极性共价键。

五羰基合铁中铁为 0 价,在空气中加热生成 Fe_2O_3 ,则必有氧气

关键点

参与反应,同时“CO”最终转化为 CO_2 ,反应的化学方程式为



7. (1) 氨分子与 Zn^{2+} 形成配合物后,孤电子对与 Zn^{2+} 成键,原孤电子对与成键电子对之间的排斥作用变为成键电子对之间的排斥作用,排斥作用减弱,所以 $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ 键角变大

(2) ①D ②顺式甘氨酸铜分子极性较大,反式甘氨酸铜分子极性较小

(3) sp^3 a

考查点 ▶ 键角变化、溶解性、配位原子

【解析】(1) 先对比杂化类型,二者相同,再看孤电子对数,氨分子

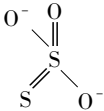
关键点

中氮原子的孤电子对数为 1,六氨合锌离子中氮原子的孤电子对数为 0,孤电子对数越多,对成键电子对的斥力越大,键角越小,所以 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 中 $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ 键角变为 109.5° 。

(2) ①甘氨酸铜有顺式和反式两种同分异构体,说明甘氨酸铜中

关键点

铜离子、与铜离子形成配位键的 2 个 O 原子、2 个 N 原子处于同一平面上,形成 4 个 σ 键的平面结构,不可能为 sp^2 和 sp^3 杂化, dsp^2 杂化可提供 4 个杂化轨道,故甘氨酸铜中铜离子的杂化类型应为 dsp^2 杂化,故选 D; ②由结构简式可知,顺式甘氨酸铜分子对称性差,分子极性大,反式甘氨酸铜分子对称性好,分子极性小,根据相似相溶规律可知顺式甘氨酸铜分子易溶于极性溶剂水。

(3) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ () 中中心原子 S 的价层电子对数为 4,杂

化方式为 sp^3 ; $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的端基硫原子与氧原子都有孤电子对,但氧的电负性大于硫,对孤电子的吸引力强,不易形成配位键,所

关键点

以该配合物中提供孤电子对的原子为端基硫原子,a 正确。

8. (1) 四 VIII V、As


(2) $\text{Co}(\text{pyz})\text{Ni}(\text{CN})_4$ 6

(3) sp^2 低于 嘧啶是极性分子,pyz 是非极性分子,嘧啶分子极性大,熔点高

突破点 ▶ 电子排布式、简单配合物的成键、晶胞的有关计算

【解析】(1) Ni 是 28 号元素,基态 Ni 原子价层电子排布式为 $3\text{d}^8 4\text{s}^2$,位于元素周期表中第四周期第 VIII 族;基态 Co 原子价层电子排布式为 $3\text{d}^7 4\text{s}^2$,有 3 个未成对电子,同周期基态原子未成对电子数为 3 的价层电子排布式有 $3\text{d}^3 4\text{s}^2$ 、 $4\text{s}^2 4\text{p}^3$,即 V、As。

(2) 由晶胞结构图可知,Co 位于顶点,个数为 $8 \times \frac{1}{8} = 1$,Ni 位于面上,个数为 $2 \times \frac{1}{2} = 1$,晶胞中 pyz 的个数为 $4 \times \frac{1}{4} = 1$,与 Ni 配位的 CN 个数为 4,则 $\text{Co}(\text{pyz})_m\text{Ni}(\text{CN})_n$ 中, $m=1$, $n=4$,则化学式为 $\text{Co}(\text{pyz})\text{Ni}(\text{CN})_4$,由题图可知, Co^{2+} 位于顶点,与 6 个 N 形成配位键,配位数为 6。

(3) pyz () 中含有与苯类似的 Π_6^6 大 π 键,则 pyz 中 C、N 原子都为 sp^2 杂化,pyz 中 N 原子的价层孤电子对占据 sp^2 轨道;pyz 与嘧啶相对分子质量相同,嘧啶是极性分子,pyz 是非极性分子,嘧啶分子极性大,熔点高。

热点 9 物质结构的融合考查

刷 热点

1. C **考查点** ▶ 元素推断、元素周期律、键角、 σ 键与 π 键

信息梳理

信息	分析	结论
W 是第四周期元素,含 W 的某化合物常用于检验酒驾	常见检验酒驾的物质含 Cr,如 $K_2Cr_2O_7$	$W \rightarrow Cr$ 元素
在阴离子结构中,X 可以形成 1 个共价键,Y 可以形成 2 个共价键,Z 可以形成 4 个共价键	X 为第 I A 族或第 VIIA 族元素,可能为 H 或 F 或 Cl;Y 为第 VIA 族元素,可能为 O 或 S;Z 为第 IVA 族元素,可能为 C 或 Si	—
X、Y、Z 为原子半径逐渐增大的短周期元素,原子序数关系: $2X+2Y+Z=W$	X 的原子半径最小,若 X 为 F 元素, $9 \times 2 + 2Y + Z = 24$,即 $2Y + Z = 6$,Y 与 Z 元素不满足此等式关系,X 不可能为 F;若 X 为 Cl 元素, $17 \times 2 > 24$,X 不可能为 Cl,故 X 为 H 元素;若 Y 为 S 元素, $2 + 16 \times 2 > 24$,故 Y 为 O 元素; $24 - 2 - 8 \times 2 = 6$,Z 为 C	$X \rightarrow H$ 元素; $Y \rightarrow O$ 元素; $Z \rightarrow C$ 元素

【解析】W(Cr)的基态原子的价电子排布式为 $3d^5 4s^1$,有 6 个未成对电子,A 错误;同周期主族元素从左到右,非金属性逐渐增强,故非金属性: $Y(O) > Z(C)$,非金属性越强,对应的简单氢化

关键点

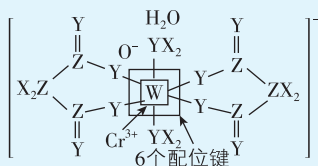
物的稳定性越强,B 错误;X 为 H、Y 为 O, H_2O 的氧原子孤电子对数为 2,在该离子中 H_2O 中 O 上只有 1 个孤电子对,孤电子对对成键电子对的排斥作用 > 成键电子对对成键电子对的排斥作用,故该离子中 $H-O-H$ 的键角大于 H_2O 分子中 $H-O-H$ 的键角,C 正确;阴离子结构中 π 键数目为 4,关键是确定 σ 键数目,统计 σ 键数目时,不要遗漏 C—H 和 O—H, σ 键与 π 键数目

易错点

之比为 $26:4=13:2$,D 错误。

关键点拨 阴离子的结构分析

复杂配离子的结构的分析不常见,中心离子为 Cr^{3+} ,与 4 个 O^- 形成配位键后,离子整体显 -1 价。



2. B 考查点 冠醚的结构与性质

【解析】冠醚只能和与其大小适配的离子作用,冠醚与阳离子的作用和环的大小有关,A 正确;18-冠-6 中 O 原子与 K^+ 之间以弱配位键结合,B 错误;12-冠-4 中 C 原子形成 4 个 σ 键,为 sp^3 杂化,O 原子形成 2 个 σ 键、有 2 个孤电子对,也为 sp^3 杂化,C 正确;18-冠-6 能与 K^+ 作用,且和溴乙烷互溶,故可将 KCN 带入溴乙烷中,D 正确。

3. B 考查点 石墨烯的平面结构分析

【解析】①、④相比,原有的部分大 π 键被破坏,引入了氧原子,故导电性下降,则导电性:① > ④,A 不符合题意;已知① \rightarrow ③反应

关键点

慢于③ \rightarrow ④反应,可知①更难被高锰酸钾氧化,则抗氧化性:① > ③,B 符合题意;水溶性与分子极性相关,①、⑤相比,引入 O 原子后分子极性变大,则水溶性:① < ⑤,C 不符合题意;每形成 1 mol 碳氧双键,可以看作增加一个 O 原子,有机物的整体化合价升高 2 价,转移 2 mol 电子,D 不符合题意。

4. B 考查点 ▶ 分子的极性、离域 π 键、空间构型、范德华力和氢键

【解析】 N_2 为含有非极性键的非极性分子, CO_2 为含有极性键的非极性分子, A 正确。 NO_3^- 中心原子价层电子对数为 3, 不含孤电子对, 其空间构型为平面三角形; NO_2^- 中心原子价层电子对数为 3, 含 1 个孤电子对, 其空间构型为 V 形, B 错误。 NO_3^- 中 N 原子以 sp^2 杂化轨道成键, 则 NO_3^- 为平面三角形, 3 个 O 原子和中心 N 原子形成一个四中心六电子的离域大 π 键, C 正确。冰醋酸中 CH_3COOH 分子间存在范德华力, 因为羧基中含有一 OH, 所以也存在氢键, D 正确。

5. C 考查点 ▶ 杂化方式、范德华力、氢键、电离方程式

【解析】B 最外层有 3 个电子, 由题图甲可知, B_2O_3 分子中每个 B 原子只形成了 2 个 σ 键, 且其没有孤电子对, 故其采用 sp 杂化; 由题图乙可知, 每个 B 原子形成了 3 个 σ 键, 且其没有孤电子对, 故其采用 sp^2 杂化, A 正确。由题图乙可知, 硼酸晶体为层状结构, 类比石墨的晶体结构可知其层与层之间存在范德华力, B 正确。由题图乙可知, 每个硼酸分子中有 3 个羟基, 其 O 原子和 H 原子均可与邻近的硼酸分子形成氢键, 平均每个硼酸分子形成了 3 个氢键, 因此 1 mol H_3BO_3 晶体中含有 3 mol 氢键, C 错误。硼原子的 2p 能级有空轨道, 水电离的 OH^- 中的氧原子有 2 个孤电

易错点

子对, 故两者可形成配位键并破坏了水的电离平衡使溶液显酸性, 其电离方程式为 $H_3BO_3 + H_2O \rightleftharpoons [B(OH)_4]^- + H^+$, D 正确。

考点拓展

H_3BO_3 的结构简式为 $\begin{array}{c} HO-B-OH \\ | \\ OH \end{array}$, 分子中含有 3 个羟基, 但都不

发生电离。 H_3BO_3 发生电离时, B 原子与水电离产生的 OH^- 形成配位键, 促进水的电离而使溶液呈弱酸性, 是一元弱酸。

6. B 考查点 ▶ 物质的结构与性质

【解析】 CO_2 中心 C 原子为 sp 杂化, CO_2 为直线形分子, 键角为 180° ; CH_4 中心 C 原子为 sp^3 杂化, CH_4 为正四面体形分子, 键角为 $109^\circ 28'$, 键角: $CO_2 > CH_4$, A 正确; 元素的非金属性越强, 简单


关键点

气态氢化物越稳定, 非金属性: $F > Cl$, 因此稳定性: $HF > HCl$, 气态氢化物的稳定性与氢键无关, B 错误; BF_3 中的 B 有空轨道, NH_3 中 N 有孤电子对, 因此 BF_3 与 NH_3 形成 $[H_3N \rightarrow BF_3]$, C 正确; 冠醚上不同大小的空穴适配不同大小的碱金属离子, 冠醚通过与 K^+ 结合将 MnO_4^- 带入有机相, 起到催化剂的作用, 因此冠醚能加快 $KMnO_4$ 与环己烯的反应速率, D 正确。

7. C 考查点 ▶ 键角、配位键、氢键、离域 π 键

思路分析

元素周期表前四周期的元素 a、b、c、d、e 的原子序数依次增大, a 的核外电子总数与其周期数相同, 则 a 为 H 元素; c 的最外层电子数为其内层电子数的 3 倍, 则 c 为 O 元素; b 的价电子层中的未成对电子有 3 个, 其原子序数介于 a、c 之间, 则 b 为 N 元素; d 与 c 同族, 则 d 为 S 元素; e 的最外层只有 1 个电子, 但次外层有 18 个电子, 则 e 为 Cu 元素。形成的阳离子为 $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ 。

【解析】由于电负性大小为 $N < O$, Cu^{2+} 与 NH_3 形成的配位键比与 H_2O 形成的配位键更牢固, 故该阳离子受热时首先失去 H_2O (X), A 正确; NH_3 (Y) 中 N 原子价层有 1 个孤电子对, 受孤电子对的影响, 其键角约为 107° , 生成该阳离子后, N 原子形成 4 个 σ 键, 不含孤电子对, 排斥力减小, 故键角增大, B 正确; 由于电负性大小为 $N < O$, 相比较而言 N 原子更易提供孤电子对, $ba_3 \cdot a_2c$ 为 $NH_3 \cdot H_2O$, 电离生成 NH_4^+ 和 OH^- , 其合理结构为 , C 错

误; bc_2^- 为 NO_2^- ,中心N原子的价层电子对数为3,含1个孤电子对,2个O原子和中心N原子形成三中心四电子的离域 π 键,D正确。

8. C 突破点 ▶ 大 π 键、杂化方式、键角

【解析】 N_3^- 的中心N原子显正电性,两边原子显负电性,与 CO_2

关键点

的原子数及价电子总数相同,互为等电子体,中心氮原子为 sp 杂化,三个N原子在同一条直线上,各自均有2个p轨道与 σ 键垂直,从而形成两套大 π 键,每套大 π 键为 Π_3^4 ,A正确;题图中的a、b、c氮原子杂化方式均为 sp^3 ,未发生变化,B正确; $R-N_3$ 分子中与R相连的N原子为 sp^2 杂化,孤电子对数为1,由于孤电子对对成键电子对的斥力作用使得 $\angle CNN < 120^\circ$,C错误;若R为甲基,则戊为 CH_3NH_2 ,甲基为推电子基团,使得N原子上的电子云密度增大,戊更容易结合氢离子,则戊的碱性比 NH_3 强,D正确。

9. BD 命题点 ▶ 晶胞的结构及相关计算

【解析】由 $Cu_{2-x}Se$ 晶胞结构可知,位于顶点和面心的硒离子个数为

为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,位于体内的铜离子和亚铜离子的个数之和为

$8-4x$,设 $Cu_{2-x}Se$ 晶胞中的铜离子和亚铜离子的个数分别为 a 和

b ,则 $a+b=8-4x$,由化合物中各元素正负化合价代数和为0可得

$2a+b=4 \times 2$,解得 $a=4x$,A错误。 Na_2Se 转化为 $Cu_{2-x}Se$ 的电极反应式为 $Na_2Se - 2e^- + (2-x)Cu = Cu_{2-x}Se + 2Na^+$,由 Na_2Se

晶胞结构可知,位于顶点和面心的硒离子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,

则每个晶胞中含有4个 Na_2Se ,转移电子数为8,B正确。 $Cu_{2-x}Se$

转化为 $NaCuSe$ 的电极反应式为 $Cu_{2-x}Se + e^- + Na^+ =$

$NaCuSe + (1-x)Cu$,由 $NaCuSe$ 晶胞结构可知,位于顶点和面心的

硒离子个数为 $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$,则每个晶胞中含有4个 $NaCuSe$,

易错点

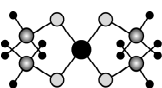
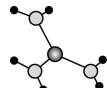
晶胞中0价铜原子个数为 $4-4x$,C错误。 $Na_yCu_{2-x}Se$ 转化为

$NaCuSe$ 的电极反应式为 $Na_yCu_{2-x}Se + (1-y)e^- + (1-y)Na^+ =$

$NaCuSe + (1-x)Cu$,故每转移 $(1-y)$ mol 电子,产生 $(1-x)$ mol

Cu ,D正确。

10. D 突破点 ▶ 晶体结构、化学键、杂化类型

【解析】为 $[B(OCH_3)_4]^-$,为

$[C(NH_2)_3]^+$,且为平面结构。题图中a处代表C原子,A错

关键点

误。阴、阳离子之间还存在离子键,B错误。 $[C(NH_2)_3]^+$ 为平面

结构,则其中的C和N原子轨道杂化类型均为 sp^2 杂化;

$[B(OCH_3)_4]^-$ 中C分别与O和H形成了4个 σ 键,则C的杂

化类型为 sp^3 ,C和N的杂化类型不相同,C错误。由

$[C(NH_2)_3]^+$ 为平面结构可知,氮原子形成3个 σ 键,三个N原

子各提供一对电子,与碳正离子形成 Π_4^6 大 π 键,D正确。

全章真题训练

刷真题

刷本源

1. B 命题点 ▶ 极性分子的判断

【解析】 CS_2 分子的空间构型为直线形, SO_3 分子的空间构型为平

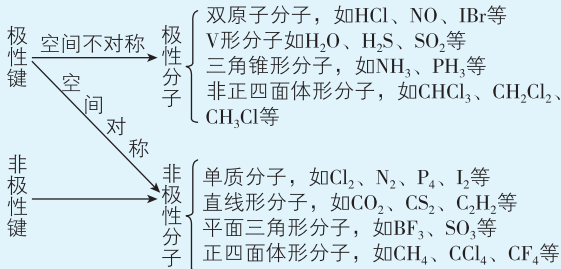
面三角形, SiF_4 分子的空间构型为正四面体形,三种分子的结构

对称,正、负电荷重心重合,均为非极性分子,A、C、D不符合题

意; NF_3 分子的空间构型为三角锥形,其正、负电荷重心不重合,

为极性分子,B符合题意。

知识归纳 共价键的极性与分子极性的一般关系



特别注意: 臭氧是极性分子, 且臭氧分子中的共价键是极性键。

方法技巧 判断极性分子和非极性分子的两种方法

(1) A—A 型分子一定是非极性分子, A—B 型分子一定是极性分子。

(2) 判断 AB_n 型分子极性的两条经验规律

①若中心原子 A 最外层不含孤电子对, 则为非极性分子, 否则为极性分子。

②若 A 元素化合价的绝对值等于 A 原子最外层电子对数, 则为非极性分子, 否则为极性分子。

2. C 命题点 物质结构, 涉及原子半径、价层电子数、化学键等

【解析】根据 IO₂F 的成键结构片段图可知, ●代表的原子半径最大, 则●为 I, ○能形成 2 个共价键, ○为 O, ●形成 1 个共价键, ●为 F,

A 错误; 如图用编号标记 O 原子:

每个 I 原子直接与 3 个 O 原子相连, 其中①号 O 被均摊 $\frac{1}{2}$, ②号 O 不被均摊, 根

据分子式中原子个数比 I : O = 1 : 2 可知, ③号 O 也应被均摊 $\frac{1}{2}$,

故不可能连接 O 原子形成过氧键, B 错误; 由该化合物的分子式和题给结构片段图, 并结合 B 项分析可知, I 原子与①、③号 O 原子形成单键, 与②号 O 原子形成双键, I 原子与 F 原子形成单键,

则 I 原子上的孤对电子数为 $\frac{7-2-1 \times 2-1}{2} = 1$, 故该化合物中 I 原

子存在孤对电子, 分子中碘氧键键长不同, C 正确、D 错误。

3. B 命题点 石墨的结构与性质键参数和共价键数目计算

【解析】石墨中 C 原子上未参与杂化的所有 p 轨道相互平行且

关键点

重叠, 使未参与杂化的 2p 电子可在整个碳原子平面上运动, 因此, 石墨有类似金属晶体的导电性。石墨与 F₂ 反应后, F 原子与碳原子形成共价键, 使石墨层内 p 轨道中电子的数目减少, 流动性降低, 导电性下降, A 错误; 与石墨相比, 氟的电负性大, (CF)_x 不容易被氧化, 抗氧化性增强, B 正确; 碳的原子半径大于氟, 故 (CF)_x 中 C—C 的键长比 C—F 的键长长, C 错误; 根据 F 能形成一个共价键, 可知 1 mol (CF)_x 中含有 x mol C—F, 已知石墨中 1 个碳原子形成 $3 \times \frac{1}{2} = 1.5$ 个 C—C 共价键, 1 mol (CF)_x 中含 1.5x mol C—C, 故 1 mol (CF)_x 中含有 2.5x mol 共价单键, D 错误。

4. B 命题点 分子结构和杂化方式

【解析】CH₃OH 是由极性键构成的极性分子, A 项正确; N₂H₄ 中 N 形成 3 个 σ 键, 含 1 个孤电子对, 价层电子对数 = 3 + 1 = 4, 采取 sp³ 杂化, 故 N₂H₄ 的空间结构不可能为平面形, B 项错误; N₂H₄ 可以形成的氢键数目比 (CH₃)₂NNH₂ 的多, 故 N₂H₄ 的沸

关键点

点高于 (CH₃)₂NNH₂, C 项正确; CH₃OH 和 (CH₃)₂NNH₂ 中均含有甲基, 甲基中 C 均为 sp³ 杂化, N₂H₄ 和 (CH₃)₂NNH₂ 中 N 的杂化方式均为 sp³ 杂化, 甲醇中氧原子价层电子对数为 4, 采取 sp³

杂化, D 项正确。

5. (1) 正四面体 sp^2 (2) FDCA 分子间氢键比 HMF 多(强)

命题点 ▶ 空间构型、杂化方式

【解析】(1) 在 BF_4^- 中, B 原子的成键电子对数为 4, 孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (3+1-4) = 0$, 则 BF_4^- 的空间构型为正四面体。咪唑环中的 2 个 N 原子和 3 个 C 原子都参与形成了大 π 键, 且形成大 π 键共用了 6 个电子, 其中每个 C 原子都提供了 1 个电子, 1 个 N 原子提供了 1 个孤电子对, 另一个 N 原子提供了 1 个电子, 所以两个 N 原子都形成了 3 个 σ 键并参与形成大 π 键, 都没有孤电子对, 则 N 原子的杂化方式为 sp^2 。

(2) 1 个 HMF 分子中只有 1 个羟基、1 个醚键与 1 个醛基, 而 1 个 FDCA 分子中有 2 个羧基与 1 个醚键, 羟基与羧基中氢原子可与其他分子中的氧原子间形成氢键, 则 FDCA 形成的分子间氢键更多(强), 使 FDCA 的熔点远大于 HMF 的熔点。

6. $sp^2 >$ ClO_2 分子中 Cl—O 键键长较短, 原因是 ClO_2 分子中存在大 π 键 (Π_3^5), 导致 Cl—O 键键长介于单键和双键之间, 而 Cl_2O 分子中 Cl—O 键为单键, 键长较长

命题点 ▶ 轨道杂化方式、键角比较

【解析】由题意 ClO_2 分子为 V 形结构, 且存在大 π 键 (Π_3^5), 所以


易错点




ClO_2 分子中 Cl 原子为 sp^2 杂化, O—Cl—O 键角接近 120° , Cl_2O 分子的中心原子 O 的价层电子对数为 $2 + \frac{6-2}{2} = 4$, O 为 sp^3 杂化, Cl—O—Cl 键角接近 $109^\circ 28'$, 所以 O—Cl—O 键角 $>$ Cl—O—Cl 键角; ClO_2 分子中存在大 π 键 (Π_3^5), 电子云重叠程度大, Cl—O 键键长比正常 Cl—O 键短, Cl—O 键键长: $Cl_2O > ClO_2$ 。


7. D ①吡啶与水形成分子间氢键 ②吡啶和 H_2O 均为极性分子, 而苯为非极性分子



命题点 ▶ 杂化轨道理论、溶解度、碱性比较

【解析】吡啶 () 中含有与苯类似的 π_6^6 大 π 键, 说明吡啶中 N 原子采取 sp^2 杂化, 杂化轨道只用于形成 σ 键或容纳未参与成键的孤电子对, 则吡啶中 N 原子的价层孤电子对占据 sp^2 杂化轨道。苯分子为非极性分子, 水和吡啶为极性分子, 且吡啶中 N 原子能与 H_2O 形成分子间氢键, 从而导致吡啶在水中的溶解度远大于苯。—CH₃ 为给电子基团, —Cl 是吸电子基团, 则 N 原子电子云密度大小顺序为

 $>$  $>$ , 结合题

干信息可知, 其中碱性最弱的为 。

8. (1) $F > O > Cl$ V 形 低于 OF_2 相对分子质量小, 分子间作用力小
(2) 5 D

命题点 ▶ 电负性、杂化方式等

【解析】(1) O、Cl 的化合物 Cl_2O 中, O 显负价, 即共用电子对偏向 O, O 的电负性大于 Cl; F、O 同周期, F 在 O 的右侧, F 的电负性大于 O, 所以电负性: $F > O > Cl$ 。 OF_2 中氧原子价层电子对数为 4, 有两个孤电子对, 故分子的空间构型为 V 形;

(2) Xe 价电子数为 8, Xe 与 F 形成两个 σ 键, 即 XeF_2 中心原子的价层电子对数为 5, 形成 5 条杂化轨道, 所以其杂化方式为 sp^3d , D 正确。

刷借鉴

9. B 命题点 ▶ 共价键类型、VSEPR 模型、键长比较、孤电子对数

【解析】H 的唯一电子位于 1s 轨道, H 原子与其他原子形成 σ 键

时只能通过 s 轨道成键, A 错误; Cl_2O 、 H_2O 和 HClO 的中心原子 O 均为 sp^3 杂化, 分子的 VSEPR 模型均为四面体形, B 正确; 原子半径: $\text{Cl} > \text{H}$, 则键长: $\text{Cl}-\text{O}$ 键 $>$ $\text{H}-\text{O}$ 键, C 错误; HClO 分子的结构式为 $\text{H}-\text{O}-\text{Cl}$, Cl 原子只形成一个共用电子对, 故其有 3 个孤电子对, D 错误。

10. C 命题点 ▶ 超分子结构、元素周期律等

【解析】苝氯分子含有饱和 C 原子, 且饱和碳原子连有三种不同

关键点

的基团, 分子空间结构不对称, 故苝氯为极性分子, A 错误; 同主族元素从上到下电负性逐渐减小, 故电负性: $\chi(\text{F}) > \chi(\text{Cl})$, B 错误; 电子层结构相同时, 离子半径随原子序数增大而减小, 故离子半径: $r(\text{F}^-) > r(\text{Na}^+)$, C 正确; 15-冠-5 是分子, 与阳离子

易错点

Na^+ 之间不存在离子键, 二者通过分子间相互作用形成超分子, D 错误。

11. B 命题点 ▶ 原子光谱、键角、配位数等

【解析】原子光谱是不连续的线状谱线, 说明原子的能级是不连续的, 即原子能级是量子化的, A 正确; CO_2 中心 C 原子为 sp 杂化, 键角为 180° , CH_2O 中心 C 原子为 sp^2 杂化, 键角大约为 120° , CCl_4 中心 C 原子为 sp^3 杂化, 键角为 $109^\circ 28'$, 三种物质中

易错点

中心 C 原子都没有孤电子对, 三者键角大小与孤电子对无关, B 错误; 离子晶体的配位数取决于阴、阳离子半径的相对大小, 离子半径比越大, 配位数越大, Cs^+ 周围最多能排布 8 个 Cl^- , Na^+ 周围最多能排布 6 个 Cl^- , 说明 Cs^+ 比 Na^+ 半径大, C 正确; 断开第一个键时, 碳原子周围的共用电子对多, 原子核对共用电子对的吸引力较弱, 需要能量较小, 断开 C—H 键越多, 碳原子周围共用电子对越少, 原子核对共用电子对的吸引力越大, 需要的能量变大, 所以各步中的 C—H 键所处化学环境不同, 每步所需能量不同, D 正确。

12. D 命题点 ▶ 元素推断、分子的结构与性质

思路分析

X、Y、Z、M 和 Q 五种主族元素的原子序数依次增大, X 原子半径最小, 短周期中 M 电负性最小, 则 X 为 H, M 为 Na 元素。Z 原子的 s 能级与 p 能级的电子数相等, 结合原子序数大小关系推知, Z 为 O 元素 Z 与 Y、Q 相邻, 则 Y 为 N, Q 为 S 元素。

【解析】 H_2O 能形成分子间氢键, 则其沸点高于 H_2S , A 正确; Na 与 O 形成 Na_2O 、 Na_2O_2 , 则 O 与 S 同族化学性质相似, B 正确; Na_2O 的电子式为 $\text{Na}^+[:\ddot{\text{O}}:]^{2-}\text{Na}^+$, Na_2S 的电子式为 $\text{Na}^+[:\ddot{\text{S}}:]^{2-}\text{Na}^+$, 离子键百分比 = (电负性差值/总电负性差值), O 的电负性大于 S, 则 Na_2O 离子键成分的百分数大于 Na_2S , C 正确; NO_3^- 中心 N 原子为 sp^2 杂化, 则 NO_3^- 为平面三角形, SO_3^{2-} 中心 S 原子为 sp^3 杂化, 含有 1 个孤电子对, 则 SO_3^{2-} 为三角锥形, D 错误。

13. D 命题点 ▶ 化学反应的熵变、物质结构分析

【解析】 O_2 和 O_8 是同种元素组成的不同单质, 故二者互为同素异形体, A 正确; 由题图可知, O_8 中有两种键长的共价键, 所以存在不同的氧氧键, B 正确; 根据原子守恒可知, $4\text{O}_2 \xrightarrow{\text{超高压}} \text{O}_8$, 该反应是气体分子总数减小的反应, 即熵减的反应, C 正确; 由 O_2 在超高压下转化为 O_8 分子可知, O_8 在常压下不稳定, 再考虑温度, $\text{O}_8(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{O}_2(\text{g})$, O_8 转化为更稳定、能量更低的 O_2 , $\Delta H < 0$ 、 $\Delta S > 0$, 则 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ 与温度无关, 故 O_8 在低温下也不稳定, D 错误。