

第十章 分子结构与性质

第1节 化学键 分子的结构和性质

刷基础

1. D 考查点 ▶ 孤电子对数的确定

【解析】 NH_4^+ 的中心原子上的孤电子对数 $= \frac{1}{2} \times (5 - 1 - 4 \times 1) = 0$,

A 项不符合题意; CH_4 的中心原子上的孤电子对数 $= \frac{1}{2} \times (4 - 4 \times$

$1) = 0$, B 项不符合题意; SiH_4 的中心原子上的孤电子对数 $= \frac{1}{2} \times$

$(4 - 4 \times 1) = 0$, C 项不符合题意; PH_3 的中心原子上的孤电子对

数 $= \frac{1}{2} \times (5 - 3 \times 1) = 1$, D 项符合题意。

2. D 考查点 ▶ 第一电离能、氢化物的沸点、键角、键能

【解析】同一周期元素从左往右第一电离能呈增大趋势, 但第 II A 族和第 V A 族元素第一电离能高于同周期相邻元素, 故第一电离能: $\text{C} < \text{O} < \text{N}$, A 正确; C_2H_6 、 N_2H_4 、 H_2O_2 均为分子晶体, 相对分子质量依次增大, N_2H_4 和 H_2O_2 中均存在分子间氢键, 故沸点:

关键点

$\text{C}_2\text{H}_6 < \text{N}_2\text{H}_4 < \text{H}_2\text{O}_2$, B 正确; CH_4 、 NH_3 、 H_2O 的中心原子均为 sp^3 杂化, 且 H_2O 中心 O 原子含有 2 个孤电子对, NH_3 中心 N 原子有 1 个孤电子对, 孤电子对与成键电子对之间的斥力大于成键电子对与成键电子对之间的斥力, 故键角: $\text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{CH}_4$, C 正确; C 原子上无孤电子对, N 原子上有 1 个孤电子对, O 原子上有 2 个孤电子对, 孤电子对间的斥力使 $\text{N}-\text{N}$ 稳定性弱于 $\text{C}-\text{C}$, $\text{O}-\text{O}$ 稳定性弱于 $\text{N}-\text{N}$, 故 C_2H_6 、 N_2H_4 、 H_2O_2 中的键能: $\text{C}-\text{C} > \text{N}-\text{N} > \text{O}-\text{O}$, D 错误。

3. C 考查点 ▶ VSEPR 模型、极性分子和非极性分子、共价键的类型、氢键

【解析】甲醇分子的结构简式为 CH_3OH , 正、负电中心不重合, 是

关键点

极性分子, A 正确; 甲醇分子中含有 $-\text{OH}$, 分子之间能形成 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ 氢键, B 正确; 甲醇分子中中心 C 原子形成 4 个单键, 且没有孤电子对, 则 VSEPR 模型为四面体形, 但不是正四面体

易错点

形, C 错误; 甲醇分子中含有 $\text{C}-\text{H}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{O}-\text{H}$ 键, 它们都是极性共价键, D 正确。

4. C 考查点 ▶ 化学计算、氧化还原反应

【解析】14 g N_2 的物质的量为 0.5 mol, 每个氮气分子含有 2 个 π 键, 14 g N_2 中含有的 π 键数目为 $0.5 \text{ mol} \times 2 \times N_A \text{ mol}^{-1} = N_A$, A 错误; 该反应中 N_2 中 N 元素的化合价由 0 下降到 -3, 34 g NH_3 的物质的量为 2 mol, 每产生 34 g NH_3 , N_2 得到 6 mol 电子, 数目为 $6N_A$, B 错误; 每个 NH_3 分子含有的 $\text{N}-\text{H}$ 键数目为 3, 标准状况下 22.4 L N_2 的物质的量为 1 mol, 由方程式可知, 消耗 1 mol N_2 , 产生的 NH_3 为 2 mol, 则生成 $\text{N}-\text{H}$ 键的数目为 $6N_A$, C 正确; 氨水的体积未知, 无法计算分子数, D 错误。

刷有所得

共价键的分类及判断方法

| 分类依据 | 类型 | |
|---------------|------------|-------------|
| 原子轨道重叠方式 | σ 键 | 原子轨道“头碰头”重叠 |
| | π 键 | 原子轨道“肩并肩”重叠 |
| 形成共价键的电子对是否偏移 | 极性键 | 共用电子对发生偏移 |
| | 非极性键 | 共用电子对不发生偏移 |
| 原子间共用电子对的数目 | 单键 | 原子间有一个共用电子对 |
| | 双键 | 原子间有两个共用电子对 |
| | 三键 | 原子间有三个共用电子对 |

(1) σ 键与 π 键的判断

①由轨道重叠方式判断

a. “头碰头”重叠为 σ 键, σ 键的特征: 电子云为轴对称, 即以形成化学键的两个原子核的连线为轴做旋转, 电子云的图形不变。

b. “肩并肩”重叠为 π 键, π 键的特征: π 键电子云为镜面对称, 即每个 π 键的电子云由两块组成, 分别位于由两个原子核构成的平面的两侧; π 键重叠程度较小, 不稳定。

②由物质的结构式判断: 共价单键都是 σ 键, 共价双键中含有一个 σ 键、一个 π 键, 共价三键中含有一个 σ 键、两个 π 键。

③由成键原子轨道类型判断: s 轨道形成的共价键全部是 σ 键; 杂化轨道形成的共价键全部为 σ 键。

④依据强度和稳定性判断: σ 键的强度较大, 较稳定; π 键活泼, 比较容易断裂。

(2) 极性键与非极性键的判断: 一般情况下, 不同种元素的原子之间形成的是极性共价键, 同种元素的原子之间形成的是非极性共价键。

5. B 考查点 ▶ 陌生物质的结构与性质

【解析】羰基硫属于直线形结构, 2 个极性键的极性不等, 其分子正、负电中心不重合, 属于极性分子, A 错误; 羰基硫分子中所有原子最外层均满足 8 电子结构, 可以看作是二氧化碳分子

关键点

中的一个氧原子被硫原子代替, 羰基硫分子的电子式为

$:\ddot{\text{S}}::\text{C}::\ddot{\text{O}}:$, B 正确; 羰基硫的相对分子质量较大, 分子间作用力更强, 故羰基硫的沸点更高, C 错误; 羰基硫为直线形结构, 分子中三个原子在同一直线上, D 错误。

6. D 考查点 ▶ 杂化方式、共价键键能、元素周期律

【解析】形成三键的 C 原子为 sp 杂化, 形成双键的 C 原子为 sp^2 杂化, 形成四个单键的 C 原子为 sp^3 杂化, A 错误; O 原子半径小于 N 原子, 故 O—H 键键长小于 N—H 键, 键长越短, 键能越大, 故 N—H 键的键能小于 O—H 键的键能, B 错误; 同周期主族元素从左往右电负性增大, 故电负性: $\text{O} > \text{N}$, 同主族元素从上往下电负性减小, 故电负性: $\text{N} > \text{P}$, N、O、P 元素的电负性: $\text{O} > \text{N} > \text{P}$, C 错误; 同周期主族元素从左往右原子半径逐渐减小, 故原子半径: $\text{C} > \text{N} > \text{O}$, 一般电子层数越多, 半径越大, 故原子半径: $\text{P} > \text{C} > \text{N} > \text{O}$, D 正确。

7. B 考查点 ▶ 根据原子结构进行元素推断、电负性、分子的空间结构

思路分析

E、M、X、Y 的原子序数依次增大, M 的一种核素常用于测定文物的年代, 则 M 为碳; E 的基态原子最外层只有一种自旋方向的电子, 且 E 为短周期非金属元素, E 为氢; Y 元素基态原子的价层电子排布式是 $ns^n np^{2n}$, 则 $n=2$, Y 为氧; 原子序数: $M < X < Y$, X 为氮。













【解析】Y 的氢化物为 H_2O 、 H_2O_2 , 但是 M 的氢化物种类繁多, 沸点不一定比水、 H_2O_2 低, A 错误; 同周期从左到右, 主族元素金属性减弱, 非金属性增强, 电负性增大, 元素的电负性: $X < Y$, B 正确; NH_3 分子中 N 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{5-3 \times 1}{2} = 4$, 孤电子对数为 1, 所以为三角锥形结构, NO_3^- 中 N 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{5+1-3 \times 2}{2} = 3$, 孤电子对数为 0, 空间结构为平面三角形, C 错误; E、M、X、Y 形成的化合物 NH_4HCO_3 中含有离子键, D 错误。

刷有所得

价层电子对互斥模型判断分子或离子的空间结构

的具体思路

由价层电子对数 $\xrightarrow{\text{价层电子对相互排斥}}$ VSEPR 模型 $\xrightarrow{\text{略去孤电子对}}$ 分子或离子的空间结构

| 价层电子对数 | VSEPR 模型及名称 | 孤电子对数 | 分子(或离子)的空间结构 | 分子(或离子)的空间结构名称 |
|--------|--|-------|---|----------------|
| 2 |  直线形 | 0 |  | 直线形 |
| | | 1 |  | 直线形 |
| 3 |  平面三角形 | 0 |  | 平面三角形 |
| | | 1 |  | V 形 |
| | | 2 |  | 直线形 |
| 4 |  四面体形 | 0 |  | 四面体形 |
| | | 1 |  | 三角锥形 |
| | | 2 |  | V 形 |
| | | 3 |  | 直线形 |

刷提分

1. C 考查点 分子的空间结构判断、键角的比较

【解析】同周期从左到右, 主族元素的电负性逐渐变大, 同主族从上到下, 元素的电负性逐渐变小, 元素的非金属性越强, 电负性越大, 则电负性大小关系为 $O > N > P > H$, A 正确; Cr 的原子序数为 24, Mo 的原子序数为 42, Mo 与 Cr 同族, 基态 Mo 原子的价层电子排布式为 $4d^5 5s^1$, B 正确; NH_3 中 N 上的孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (5 - 3 \times 1) = 1$, 价层电子对数为 4, NH_4^+ 中 N 上的孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times$

$(5-1-4 \times 1) = 0$, 价层电子对数为 4, NH_3 和 NH_4^+ 的 VSEPR 模型均为四面体形, 孤电子对和成键电子对之间的斥力较大, 故 NH_3 中 $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ 的键角比 NH_4^+ 中 $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ 的键角小, C 错误; NH_4^+ 中 N 上的孤电子对数为 0, 价层电子对数为 4, NH_4^+ 的空间结构为正四面体形, PO_4^{3-} 中 P 上的孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (5+3-4 \times 2) = 0$, 价层电子对数为 4, PO_4^{3-} 的空间结构也为正四面体形, D 正确。

2. C 突破点 ▶ 判断分子的 VSEPR 模型, 键角、电离能的比较, 根据原子结构进行元素推断

题眼透视

X、Y、Z、E 均为短周期主族元素, E 在地壳中含量最多, 则 E 是 O 元素; Z 与 E 同一族, 则 Z 是 S 元素; 仅有 X 与 E 同一周期, X 的基态原子价层 p 轨道半充满, 则 X 原子核外电子排布式是 $1s^2 2s^2 2p^3$, 所以 X 为 N 元素, Y 是 H 元素。

【解析】该化合物为 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_6$, 可作氧化剂, 则含过氧键, 每个

关键点

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 中有 2 个 O 为 -1 价, Z 元素的化合价为 +6 价, A 错误。

ZE_3 为 SO_3 , 其中心 S 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{6-3 \times 2}{2} = 3$,

因此 VSEPR 模型为平面三角形, B 错误。 ZE_2 为 SO_2 , ZE_3 为

SO_3 , SO_2 分子的中心 S 原子价层电子对数为 $2 + \frac{6-2 \times 2}{2} = 3$, 有 1

个孤电子对, SO_3 分子中 S 原子价层电子对数也是 3, 无孤电子对, 孤电子对与成键电子对之间的排斥力大于成键电子对之间的排斥力, 故键角: $\text{SO}_2 < \text{SO}_3$, C 正确。

X 为 N 元素, Z 为 S 元素、E 为 O 元素, N 的 2p 轨道为电子半满的稳定状态, 其第一电离能大于同一周期相邻元素, 所以第一电离能: $\text{N} > \text{O}$; O、S 是同一主族元素, 原子序数越大, 元素的第一电离能就越小, 则第一电离能: $\text{O} > \text{S}$, 故三种元素的第一电离能: $\text{X}(\text{N}) > \text{E}(\text{O}) > \text{Z}(\text{S})$, D 错误。

3. B 创新点 ▶ 物质的结构或性质及对应解释的判断

【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: $\text{CO}_2 > \text{CH}_4$, A 正确; 元素非金属性越强, 简单氢

关键点

化物越稳定, 非金属性: $\text{F} > \text{Cl}$, 因此稳定性: $\text{HF} > \text{HCl}$, 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 $[\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{BF}_3]$, C 正确; 18-冠-6 通过与 K^+ 结合将 MnO_4^- 带入有机相, 起到催化剂的作用, 因此 18-冠-6 能加快 KMnO_4 与环己烯的反应速率, D 正确。

4. C 突破点 ▶ 根据物质结构进行元素推断、电负性、物质结构与性质

题眼透视

R、W、X、Y、Z 为原子序数依次增大的短周期主族元素, Z 原子比 X 原子多 8 个电子, 则 X 和 Z 同族, 由离子液体结构可知, X 和 Z 最外层均有 5 个电子, 则 X 为 N, Z 为 P; 结合原子序数关系和成键数可知 R、W、Y 元素分别是 H、C、F。

【解析】F 的氢化物为 HF, 烃都是 C 的氢化物, 故 Y 的氢化物的沸点不一定大于 W, A 错误; 电负性: $\text{N} > \text{P}$, 使得成键电子对更偏向 N, 成键电子对之间的斥力较大, 则键角变大, 键角: $\text{NF}_3 > \text{PF}_3$, B 错误; 同周期从左到右, 主族元素的电负性逐渐增大, 故元素电负性: $\text{F} > \text{N} > \text{C}$, C 正确; NH_4F 中存在 $\text{N}-\text{H}$ 键, D 错误。

刷有所得

孤电子对对键角影响的理论解释

(1) 价层电子对之间排斥作用大小的一般规律

孤电子对-孤电子对 > 孤电子对-成键电子对 > 成键电子对-成键电子对。随着孤电子对数目的增多, 键角也减小, 如: CH_4 、 NH_3 和 H_2O 分子中的键角依次减小。

(2) 中心原子上的孤电子对(价层电子中未参加形成共价键的电子对)也会占据中心原子周围空间, 与成键电子对互相排斥, 使分子的空间结构发生变化, 键角也相应变化。

5. D 突破点 ▶ 电离能的比较、共价键的类型、利用杂化轨道理论判断原子杂化类型

【解析】 P_4 分子的键角为 60° , A 错误; 同一周期元素, 元素的第一

易错点

电离能随着原子序数增大而增大, 但第 II A 族、第 V A 族元素第一电离能大于其同周期相邻元素, 故 P 的第一电离能大于 S 的第一电离能, B 错误; 根据分子结构可知, P_4S_3 分子中每个 P 均形成 3 个 σ 键, 还有一个孤电子对, 故杂化方式为 sp^3 , C 错误; P_4S_3 分子中 P—S 为极性键, 共 6 个, P—P 为非极性键, 共 3 个, 极性键与非极性键的个数比为 2 : 1, D 正确。

6. B 考查点 ▶ 物质溶解度、酸性、键角、熔点

【解析】碳酸氢钠在水中的溶解度比碳酸钠小的原因是碳酸氢钠

关键点

晶体中 HCO_3^- 间存在氢键, 与阴离子电荷数无关, A 错误; 乙酸中羟基与羰基相连, 乙醇中羟基与乙基相连, 羰基的吸电子能力强于乙基, 因此乙酸中的羟基极性更强, 更易电离出 H^+ , B 正确; 甲烷和氨中心原子的杂化方式相同, 均为 sp^3 , 但氨分子的中心 N 原子上有孤电子对, 由于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, 因此氨分子的键角略小于 109.5° , C 错误; $[\text{H}_3\text{CH}_2\text{C}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{N}-\text{CH}_3]^+ \text{BF}_4^-$ 与 NaBF_4 均为离子化合物, 晶体类型均为离子晶体, 不能解释熔点差异, D 错误。

7. D 突破点 ▶ 化学键类型、粒子空间结构

【解析】高氯酸铁中阴离子为高氯酸根离子, 氯原子的价层电子对数为 4, 孤电子对数为 0, 空间结构为正四面体形, A 正确; ii 的相对分子质量大于 i, 分子间作用力强于 i, 则沸点高于 i, B 正确; 乙、丙都仅含共价键, 二者化学键类型相同, C 正确; 设 C_{60} 含

x 个正五边形、 y 个正六边形, 则 $(5x+6y) \times \frac{1}{3} = 60, 60 + (x+y) -$

$(5x+6y) \times \frac{1}{2} = 2$, 联立两式解得: $x = 12, y = 20$, 即甲分子含 12 个正五边形和 20 个正六边形, D 错误。

8. (1) 1 : 2 或 2 : 1

(2) Cu Cu 的价层电子排布式为 $3d^{10}4s^1$, Zn 的价层电子排布式为 $3d^{10}4s^2$, Cu 的第一电离能比 Zn 的小, Cu 失去一个电子后价层电子排布式为 $3d^{10}$, 3d 能级为全充满状态, 较难失去电子, Zn 失去一个电子后价层电子排布式为 $3d^{10}4s^1$, 易失去一个电子形成稳定状态, Cu 的第二电离能比 Zn 的大, 故 Cu 的第二电离能与第一电离能差值更大

(3) 三角锥形 sp^3 杂化

(4) B

(5) D D 中含有 -1 价的 O, 易被还原, 具有强氧化性, 能将 Mn^{2+} 转化为 MnO_4^-

(6) 三角锥形 低 NH_3 分子间存在氢键

突破点 ▶ 核外电子排布、电离能的变化规律、利用杂化轨道理论判断杂化类型、氢键对物质性质的影响

【解析】(1) 基态 S 原子的价层电子排布式为 $3s^2 3p^4$, 根据基态原子电子排布规则, 两种自旋状态的电子数之比为 1:2 或 2:1。

(3) Sn 是第 IV A 族元素, SnCl_3^- 的中心离子 Sn^{2+} 价层电子对数为 $3 + \frac{4+1-1 \times 3}{2} = 4$, 有 1 个孤电子对, 是 sp^3 杂化, SnCl_3^- 的空间结构是三角锥形。

(4) 根据题意, 顺磁性物质含有未成对电子。[Cu(NH₃)₂]Cl 中 Cu 的化合价为 +1 价, 亚铜离子价层电子排布为 $3d^{10}$, 各原子核外电子均已成对, A 不符合题意; [Cu(NH₃)₄]SO₄ 中的 Cu^{2+} 价层电子排布为 $3d^9$, 有未成对电子, B 符合题意; [Zn(NH₃)₄]SO₄ 中锌离子价层电子排布为 $3d^{10}$, 各原子核外电子均已成对, C 不符合题意; Na₂[Zn(OH)₄] 中锌离子价层电子排布为 $3d^{10}$, 各原子核外电子均已成对, D 不符合题意。

(5) Mn^{2+} 转化为 MnO_4^- 需要氧化剂, 且氧化性比 MnO_4^- 的强, 过二硫酸根离子中含有过氧键, 具有强氧化性, 故选 D。

(6) As 与 N 同族, As 的氢化物 AsH₃ 与 N 的氢化物 NH₃ 分子的立体结构相同, NH₃ 中心原子 N 的价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (5 - 3 \times 1) = 4$, 含 1 个孤电子对, 为三角锥形, 则 AsH₃ 分子也为三角锥形; NH₃ 分子间可形成氢键, AsH₃ 分子间不能形成氢键, 其沸点低于 NH₃。

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, 范德华力更大

(2) ① $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ { 或 [Ar] $3d^5 4s^2$ } ② H—O—C≡N
N 原子的电负性大, —CN 具有吸电子效应, 使 HCN 中 H—C 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, 反应 $3\text{Mn}^{2+} + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} \rightleftharpoons \text{Mn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ 平衡逆向移动, 释放出 Mn^{2+} , 使制备晶体的反应缓慢且平稳

突破点 ▶ 物质性质的理解与应用

【解析】(1) ①CO₂ 分子中碳原子为 sp 杂化, 分子结构为直线形, 正、负电中心重合, 是非极性分子; ②环氧丙烷中, O 原子的孤电子对数为 $\frac{6-1 \times 2}{2} = 2$, σ 键电子对数为 2, 所以其价层电子对数为 $2+2=4$, O 的杂化轨道类型是 sp^3 ; ③分子的相对分子质量越大, 分子间范德华力越大, 分子晶体熔、沸点越高, 环氧丙烷和 CO₂ 均为分子晶体, 环氧丙烷的相对分子质量大, 所以环氧丙烷沸点高。

(2) ①Mn 是 25 号元素, 所以基态 Mn 原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ { 或 [Ar] $3d^5 4s^2$ }; ②CN⁻ 的性质与卤素离子相近, 被称为拟卤离子, (CN)₂ 被称为拟卤素, 由此可知 (CN)₂ 与 H₂O 反应生成 HCN 和 HOCN, 其结构式分别是 H—C≡N、H—O—C≡N; N 原子的电负性大, —CN 具有吸电子效应, 使 HCN 中 H—C 的极性更大, 更易断裂, 从而体现出酸性。

第 2 节 配合物和超分子

刷基础

1. A 考查点 ▶ 简单配合物的成键方式、超分子

【解析】冠醚是皇冠状的分子, 有不同大小的空穴可适配不同大小的碱金属离子, A 正确; 在 [Cu(H₂O)₄]²⁺ 中, H₂O 给出孤电子对, Cu²⁺ 提供空轨道, B 错误; “杯酚”与 C₇₀ 不能形成超分子, “杯酚”能与 C₆₀ 形成超分子, 反映出超分子具有“分子识别”的特征, C 错误; 氢键是分子间作用力, 不是化学键, D 错误。

2. A 考查点 ▶ 共价键的形成和主要类型

【解析】化合物中镁元素为+2价,A 错误;叶绿素 C 中含有双键碳和单键碳,碳原子分别采取 sp^2 、 sp^3 杂化,B 正确;叶绿素 C 中含有双键,双键中有 1 个 σ 键和 1 个 π 键,所以叶绿素 C 中含 σ 键和 π 键,C 正确;叶绿素 C 中含有羟基,所以能与水分子形成氢键,D 正确。

3. C 考查点 ▶ 原子杂化类型、超分子

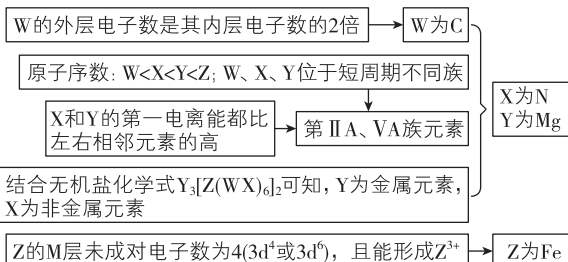
【解析】18-冠-6 中,C 和 O 的价层电子对数均为 4,杂化轨道类型均为 sp^3 杂化,A 正确;18-冠-6 分子中不含和 N、O、F 成键的氢原子,不能形成氢键,B 正确;18-冠-6 与 K^+ 作用,不与 Li^+ 和 Na^+ 作用,这反映了超分子的“分子识别”的特征,C 错误;18-冠-6 分子中,C 原子和 O 原子的杂化轨道类型均为 sp^3 杂化,所有原

关键点

子不可能共平面,D 正确。

4. A 命题点 ▶ 元素推断与元素周期律,涉及熔点比较、杂化类型等

思路分析



【解析】Mg、Fe 为金属晶体,熔点较高, N_2 为分子晶体,熔点较低,C 的单质可能为金刚石(共价晶体),熔点高于铁单质,A 错

易错点

误;N(X) 的简单氢化物 NH_3 的中心 N 原子的价层电子对数为 $3+1=4$,杂化类型为 sp^3 ,B 正确; $NaCl$ 为强酸强碱盐,其溶液显中性, NH_4Cl 为强酸弱碱盐,其溶液因 NH_4^+ 水解显酸性,可溶解 $Mg(OH)_2$,C 正确;化合物中各元素化合价代数和为 0,则 $Mg_3[Fe(CN)_6]_2$ 中 Fe 为+3 价, Fe^{3+} 有空轨道, CN^- 有孤电子对,二者可形成配位键,D 正确。

5. C 考查点 ▶ 根据原子结构进行元素推断、电离能的比较、利用杂化轨道理论判断离子的空间结构

题眼透视

X 原子不含中子,则 X 为 H 元素;Y 位于第四周期且基态原子中有 5 个未成对电子,则 Y 为 Mn 元素;基态 W 原子的 s 能级与 p 能级的电子总数相等,ZW 与氮气分子具有相同的电子数,则 W 为 O 元素,Z 为 C 元素。

【解析】同周期主族元素从左到右元素的电负性逐渐增大,且 CH_4 中 C 显-4 价,H 显+1 价,故电负性: $O>C>H$,由于 H_2O 分子间形成氢键,故沸点高于 CH_4 ,A 正确;第二周期中第一电离能大于 O 的元素有 N、F、Ne 三种,B 正确; Mn_2O_7 属于酸性氧化物,C 错误; H_3O^+ 中 O 的价层电子对数为 $3+\frac{6-1-3\times 1}{2}=4$,空间结构为三角锥形,D 正确。

刷提分

1. D 考查点 ▶ 共价键、杂化轨道类型

【解析】金属离子与配体形成配位键,金属离子提供空轨道,配位原子(N) 提供孤电子对,A 错误;配体中 C 原子均为饱和碳原子(氢原子省略),故 C 原子都采取 sp^3 杂化,B 错误;f 轨道最多容纳 14 个电子,C 错误;观察题图知,配体中,C—C 键为非极性键,

C—N 键、C—H 键为极性键,D 正确。

2.D 考点 ▶ 配合物的结构与元素性质

【解析】Ru 配合物中第二周期元素为 C、N、O,同一周期元素的第一电离能从左到右呈增大趋势,但是 N 原子的 2p 轨道达到稳定的半满状态,第一电离能大于同周期相邻元素,则第一电离能由大到小的顺序为 $N > O > C$,A 错误;—CO 中 C 原子与氧原子形成三键,C 原子为 sp 杂化,B 错误;由图可知,该配合物中 Ru 的配体分别是有机物、一氧化碳和氯离子,C 错误;HCOOH 分子间存在氢键,分子间氢键能使物质的沸点升高,则 HCOOH 的沸点比 CH_3CHO 高的主要原因是 HCOOH 分子间存在氢键,D 正确。

3.D 突破点 ▶ 超分子

【解析】化合物 98 和化合物 99 形成囊泡不仅依赖 R 的亲疏水效应,同时也依赖烃基的疏水效应,A 错误;由题干可知化合物 98 形成单分子层囊泡,化合物 99 形成双分子层囊泡,B 错误;囊泡形成体现的超分子的重要特征——自组装,C 错误;形成囊泡时,苯平面正对的堆积可能导致较大的排斥作用,苯平面之间错位比正对要稳定,D 正确。

4.(1)2

(2)丁二酮肟与 Ni^{2+} 生成的配合物存在分子内氢键,丁二酮肟可形成分子间氢键

(3)4

(4) $H < C < N < O$

(5) Na^+ 和 K^+ 的半径不同,分别适配 a、b 两种冠醚中不同大小的空穴 18-冠-6

突破点 ▶ 电子排布、电负性的比较、氢键对物质性质的影响

【解析】(1)镍元素的原子序数为 28,基态 Ni^{2+} 的价层电子排布式为 $3d^8$,核外电子有 2 个未成对电子。

(2)丁二酮肟分子中含有的羟基可以形成分子间氢键,而丁二酮

关键点

肟与 Ni^{2+} 生成的配合物存在分子内氢键,所以丁二酮肟分子的分子间作用力大于该配合物,沸点高于该配合物。

(3)镍元素的原子序数为 28,基态原子的价电子数为 10,每个一氧化碳分子提供的成键电子数为 2,由分子中每个 Ni 原子的价电子数及其周围 CO 提供的成键电子数之和为 18 可知 $10 + 2x = 18$,解得 $x = 4$ 。

(4)嘧啶衍生物分子中含有碳、氢、氧、氮四种元素,元素的非金属性越强,电负性越大,嘧啶衍生物分子中碳、氮、氧三种元素的非金属性强弱顺序为 $C < N < O$,甲烷中的碳元素为负价,电负性: $H < C$,则电负性由小到大的顺序为 $H < C < N < O$ 。

(5)冠醚 a 的名称为 15-冠-5,则冠醚 b 的名称为 18-冠-6,两种冠醚中含有不同大小的空穴,且氧原子的数目越多,空穴直径越大,所以能识别半径不同的钠离子和钾离子。

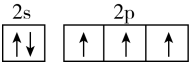
热点 7 化学用语

刷 热点

1.C 考点 ▶ 电子式、VSEPR 模型

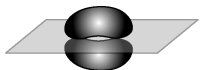
【解析】HClO 是共价化合物,Cl 原子和 H 原子分别与 O 原子形成共价键,HClO 的电子式是 $H:\ddot{O}:\ddot{Cl}:$,A 正确;氧原子的质子数为 8,中子数为 10,则质量数 $= 8 + 10 = 18$,中子数为 10 的氧原子可表示为 $^{18}_8O$,B 正确; PH_3 中的 P 原子有 1 个孤电子对,还与 3 个 H 原子成键,故 PH_3 的价层电子对数为 4,VSEPR 模型为四面体

形: , C 错误;基态 N 原子的价层电子排布式为

$2s^2 2p^3$, 其价层电子排布图为 , D 正确。

2. B 考查点 ▶ 电子式、结构简式、轨道表示式、电子云轮廓图

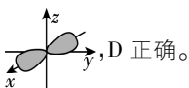
【解析】过氧化钠为离子化合物, 电子式正确, A 正确; 丙烯的结构简式为 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$, B 错误; CO_2 中 C 原子杂化方式为 sp , 未杂化的 p 轨道“肩并肩”重叠形成 p-p π 键, 电子云轮廓图为



, C 正确; 基态 Cl^- 的价层电子排布式为 $3s^2 3p^6$, 价层电子轨道表示式正确, D 正确。


3. D 考查点 ▶ 电子式、电子排布式、空间结构、电子云轮廓图

【解析】 CO_2 分子中存在 2 个碳氧双键, 电子式为: $\ddot{\text{O}}::\text{C}::\ddot{\text{O}}:$, A 错误; 锆是第四周期第 IV A 族元素, 基态锆原子的简化电子排布式为 $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^2$, B 错误; H_2O 的空间结构为 V 形, C 错误; 基态铝原子最高能级为 3p, p 轨道为哑铃形, 电子云轮廓图为



, D 正确。


4. B 考查点 ▶ 离子键的形成过程、杂化轨道和杂化类型、电子排布式

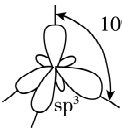
【解析】乙烯分子中 C 原子采用 sp^2 杂化, 杂化轨道的夹角为 120° , 图示为乙炔分子中 C 原子 sp 杂化轨道示意图, A 错误; HCl 中 H 原子 s 轨道与 Cl 原子 p 轨道“头碰头”形成共价键, 共价键的电子云轮廓图为 , B 正确; 由 Na 和 Cl 形成离子键的过程为 $\text{Na} \times + \cdot\ddot{\text{Cl}}: \longrightarrow \text{Na}^+ [\ddot{\text{Cl}}:]^-$, C 错误; 基态铁原子失去最外层 2 个电子形成基态 Fe^{2+} , 基态 Fe^{2+} 的价层电子排布式为 $3d^6$, D 错误。

5. B 考查点 ▶ 化学用语

【解析】 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 主链上有 5 个碳原子, 3 号 C 上连有 1 个甲基, 名称为 3-甲基戊烷, A 正确; SO_2 的中心 S 原子的价层

电子对数为 $2 + \frac{6-2 \times 2}{2} = 3$, 中心原子采取 sp^2 杂化, 含有 1 个孤电

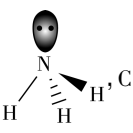
子对, 其 VSEPR 模型为 , B 错误; CH_4 中 C 原子为 sp^3 杂

化, 其杂化轨道的电子云轮廓图为 , C 正确; CaF_2

为离子化合物, 用电子式表示其形成过程为: $\cdot\ddot{\text{F}}: + \cdot\text{Ca}\cdot + \cdot\ddot{\text{F}}: \longrightarrow [\cdot\ddot{\text{F}}:]^- \text{Ca}^{2+} [: \ddot{\text{F}}:]^-$, D 正确。


6. B 考查点 ▶ 价层电子对互斥模型、电子排布式、烯烃系统命名

【解析】 Cl_2O 为共价化合物, 电子式为: $\ddot{\text{Cl}}:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{Cl}}:$, A 正确; ${}_{34}\text{Se}$ 为 34 号元素, 基态 ${}_{34}\text{Se}$ 原子的简化电子排布式为 $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^4$, B 错误; NH_3 中氮原子上孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (5-3 \times 1) = 1$, 价层电子对

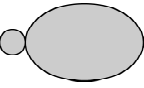
数为 4, 采取 sp^3 杂化, 所以 NH_3 的 VSEPR 模型是 , C

正确; 3,3-二甲基-1-丁烯的结构简式是 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$, D 正确。

7. B 考查点 ▶ 空间填充模型、电子云轮廓图、电子式、结构式

【解析】乙烯分子的空间填充模型为  , A 错误; 氯气分子

中氯原子与氯原子形成 p-p σ 键, 共价键电子云轮廓图为





 , B 正确; 用电子式表示氯化镁的形成过程为

$:\ddot{\text{Cl}}:\overset{+}{\text{Mg}}:\overset{+}{\text{Cl}}: \longrightarrow [:\ddot{\text{Cl}}:]^-\text{Mg}^{2+}[:\ddot{\text{Cl}}:]^-$, C 错误; 由共价键的饱和性

可知, S 形成 2 个共价键, Cl 形成 1 个共价键, 则 S_2Cl_2 的结构式为 $\text{Cl}-\text{S}-\text{S}-\text{Cl}$, D 错误。

刷有所得

常用的七种图、式

| | |
|--------|---|
| 结构示意图 | $\text{S}: (+16) \begin{array}{c} \text{2} \\ \text{8} \\ \text{6} \end{array} \quad \text{Al}^{3+}: (+13) \begin{array}{c} \text{2} \\ \text{8} \end{array}$ |
| 电子式 | $\text{Na}_2\text{O}_2: \text{Na}^+[:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{O}}:]^{2-}\text{Na}^+$ $\text{H}_2\text{O}: \text{H}:\ddot{\text{O}}:\text{H}$ |
| 球棍模型 | 甲烷:  乙烯:  |
| 空间填充模型 | 甲烷:  乙烯:  |
| 结构式 | $\text{CO}_2: \text{O}=\text{C}=\text{O} \quad \text{HClO}: \text{H}-\text{O}-\text{Cl}$ |
| 结构简式 | 乙烯: $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 乙酸: CH_3COOH |
| 化学式 | 臭氧: O_3 明矾: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ |

热点 8 物质结构的融合考查

刷热点

1. B 考查点 ▶ 价层电子对互斥模型、电负性的比较、根据原子结构进行元素推断、微粒半径大小的比较

【解析】能使湿润的红色石蕊试纸变蓝的简单氢化物为 NH_3 , 因此 Y 为 N; W 的第一电离能大于 Y(N), 因此 W 为 F, Z 为 O; X、Z 的基态原子的未成对电子数相等, 则 X 为 C; Z 与 R 同主族, 因此 R 为 S。同一主族, 从上到下, 元素的电负性减小, 则电负性: $\text{O} > \text{S}$, A 错误。 H_2O 分子间存在氢键, 故沸点: $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S}$; H_2S 和 CH_4 都存在分子间作用力, 且 H_2S 相对分子质量更大, 因此沸点更高, 则氢化物沸点: $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S} > \text{CH}_4$, B 正确。 W 为 F, Y 为 N, 简单离子半径: $\text{N}^{3-} > \text{F}^-$ (两者的核外电子数相同, 但氮离子的核电荷数更小, 半径更大), C 错误。 YW_3 是 NF_3 , N 的价层电子对数为 $\frac{5-3 \times 1}{2} + 3 = 4$, 其中含有一个孤电子对, 因此空间结构是三角锥形; YZ_3 是 NO_3^- , N 的价层电子对数为 $\frac{5+1-3 \times 2}{2} + 3 = 3$, 不含孤电子对, 因此空间结构是平面三角形, D 错误。

2. B 考查点 ▶ 化学键、杂化类型判断

【解析】 CO_2 的结构式为 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, 1 个 CO_2 分子含有 2 个 π 键, 标准状况下, 11.2 L CO_2 含有的 π 键数目为 N_A , 但选项并未说明 CO_2 所处的温度和压强, A 错误; 1 个 CH_3OH 分子含有 5 个极性键, 则 16 g CH_3OH 含有的极性键数目为 $\frac{16 \text{ g}}{32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 5 N_A \text{ mol}^{-1} =$

2. $5N_A$, B 正确; CH_3OH 被氧化生成 1 个 HCHO 分子时转移 2 个

易错点

电子, 则生成 1 mol HCHO 转移电子数为 $2N_A$, C 错误; 1 个 A 分子中 sp^3 杂化的原子为 2 个亚甲基中的碳原子和 2 个羟基中的氧原子, 共 4 个原子, 则 1 mol A 中 sp^3 杂化的原子数为 $4N_A$, D 错误。

3. A 考查点 ▶ 共价键类型、键角、离子化合物的物理性质

【解析】根据结构可知, 二者的中心原子均是 sp^3 杂化, $\text{H}-\text{O}-\text{C}$ 中 O 含有 2 个孤电子对, $\text{H}-\text{N}-\text{C}$ 中 N 有 1 个孤电子对, 因此 $\angle \text{H}-\text{O}-\text{C} < \angle \text{H}-\text{N}-\text{C}$, A 错误; 五元环中 C、N 各提供一个电子, S 提供 2 个电子形成大 π 键, 即五元环的大 π 键为 Π_5^6 , B 正确; 维生素 B1 是离子化合物, 易溶于水, 因此维生素 B1 属于水溶性维生素, C 正确; 根据结构可知, 维生素 B1 中存在极性共价键和非极性共价键, D 正确。

4. D 考查点 ▶ 元素推断与元素周期律

思路分析

短周期元素为 1~18 号元素, 由图可知 X、Y、Z、M、W 的原子序数依次增大, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ X、W 的最高价氧化物对应的水化物溶液 pH 为 1, 为一元强酸, 短周期元素中可形成相应的酸有 HNO_3 和 HClO_4 , 推测 X 为 N, W 为 Cl; $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ M 的最高价氧化物对应的水化物溶液的 pH 小于 1, 其最高价氧化物对应的水化物为多元强酸 H_2SO_4 , 推测 M 为 S; Z 与 M 原子序数邻近, 且 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Z 的最高价氧化物对应的水化物溶液 $\text{pH} > 1$, 为中强酸 H_3PO_4 , 推测 Z 为 P; $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Y 的最高价氧化物对应的水化物溶液 $\text{pH} = 13$, 其最高价氧化物对应的水化物为一元强碱, 推测 Y 为 Na。

【解析】Y 为 Na, 基态 Na 原子的价电子排布式为 $3s^1$, 在 s 区, A 错误; Z、M、W 分别为 P、S、Cl, 同周期主族元素从左至右电负性依次增大, B 错误; M 的含氧酸根离子为 SO_3^{2-} 或 SO_4^{2-} , SO_3^{2-} 的中心原子 S 的价层电子对数为 $3 + \frac{6+2-3 \times 2}{2} = 4$, SO_4^{2-} 的中心原子 S 的价层电子对数为 $4 + \frac{6+2-4 \times 2}{2} = 4$, 两者都为 sp^3 杂化, C 错误; XW_3 为 NCl_3 , ZW_3 为 PCl_3 , 两者的中心原子价层电子对数都为 $3 + \frac{5-3 \times 1}{2} = 4$, 形成 3 个 σ 键和一个孤电子对, 二者分子空间构型都为三角锥形, D 正确。

5. B 考查点 ▶ 原子结构及性质

思路分析

A、B、C、D 为原子序数依次增大的前四周期元素, 基态原子中, A 为元素周期表中半径最小的原子, 则 A 为 H; 基态 C 原子价电子排布为 $2s^2 2p^4$, 则 C 为 O, D 原子的价电子排布为 $3d^{10} 4s^1$, 则 D 为 Cu; 由题图可知, 两种配体中一种为 H_2O , 一种为 BH_3 , 即 B 为 N。

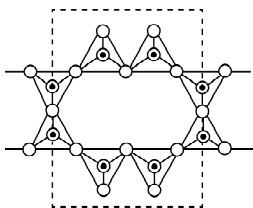
【解析】一般而言, 电子层数越多原子半径越大, 电子层数相同时, **关键点** 核电荷数越大, 原子半径越小, 则原子半径: $\text{N} > \text{O} > \text{H}$, A 错误; 由题图可知, 该阳离子中心离子邻近原子数为 6, 则配位数为 6, B 正确; N 的 2p 能级是半充满结构, 故第一电离能: $\text{N} > \text{O}$, C 错误; H_2O 中 O 原子为 sp^3 杂化, 有两个孤电子对, NH_3 中 N 原子为 sp^3 杂化, 只有一个孤电子对, H_2O 中孤电子对对成键电子对排斥作用更大, 键角: $\text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3$, D 错误。

6. D 突破点 ▶ 超分子、晶格能

【解析】冠醚中氧原子与 K^+ 之间并非离子键, 而是弱配位键, A 错误; 图乙中阳离子较大, 离子键较弱, 所以晶格能较小, 熔、沸

点较低,则图乙物质较 NaBF_4 有更低的熔、沸点,B 错误;单键都是 σ 键,双键中有 1 个 σ 键,则图乙 1 个阳离子中含有 19 个 σ 键,1 个阴离子中含有 4 个 σ 键,个数比不是 4:1,C 错误;该结

构的最小重复单元如图:



,最小重复单

元中 Si 原子个数为 $4+4\times\frac{1}{2}=6$,O 原子个数为 $14+6\times\frac{1}{2}=17$, Si 元素化合价为 +4 价、O 元素化合价为 -2 价,则该硅酸盐结构的通式为 $(\text{Si}_6\text{O}_{17})_n^{10n-}$,D 正确。

7. C 突破点 ▶ 氢键对物质性质的影响

【解析】“静电吸引”是指带异号电荷的离子间的相互作用,为离子键,不是范德华力,A 错误;二价阴离子中 As 原子孤电子对数为 0,价电子对数为 4,采取 sp^3 杂化,一价阴离子中 As 原子孤电子对数为 1,价电子对数为 $1+3=4$,采取 sp^3 杂化,“表面络合”中 As 原子的杂化方式只有 1 种,B 错误;如题图所示,氧化反应是 As(III) 转化为 As(V),则氧化剂为改性生物炭,C 正确;如题图所示,“氢键形成”中分子间氢键有 1 种,为 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$,D 错误。

8. C 突破点 ▶ 氢键对物质性质的影响、电离能、元素推断

思路分析

Z 元素的基态原子 3d 轨道上有 2 个未成对电子,且价层电子的空间运动状态有 6 种,则 Z 为 Ni 元素;由图可知,配合物中 M、W、X、Y 形成共价键的数目分别为 1、4、4 (含 1 个配位键)、2,M、W、X、Y 为原子序数依次增大的短周期主族元素,W 基态原子各能级电子数相同,所以 W、X、Y 在第二周期,则 M 为 H 元素、W 为 C 元素、X 为 N 元素、Y 为 O 元素。

【解析】相同状态下,水分子间形成的氢键的数目比氨分子形成氢键的数目多,水的分子间作用力强于氨分子,沸点较高,A 错误;同周期元素,从左到右第一电离能呈增大趋势,氮原子的 2p 轨道为稳定的半充满状态,元素的第一电离能大于同周期相邻元素,则同周期中第一电离能大于氮的元素有 F、Ne,共 2 种,B 错误;水合氢离子中氧原子和氨分子中氮原子的价层电子对数都为 4,孤电子对数都为 1,分子的空间构型都为三角锥形,C 正

确;由题可知,配合物中配体为 $\left[\begin{array}{c} \text{HO}-\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{O} \\ | \quad | \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]^-$,则中

心离子为带 2 个单位正电荷的镍离子,所以镍元素的化合价为 +2 价,D 错误。

9. (1) $3\text{d}^{10}4\text{s}^1$

(2) V 形 平面三角形

(3) CuO 、 Cu_2O 中 Cu 的价层电子排布式分别为 3d^9 、 3d^{10} ,后者 3d 轨道处于全充满状态,较稳定

(4) 1 个水分子通过氢键与硫酸根离子和水分子连接,其他水分子与铜离子形成配位键,氢键的作用力弱于配位键

(5) a 中配位原子是 O、N, b 中配位原子是 N

考查点 ▶ 配位键、分子的空间结构与 VSEPR 模型、离子结构与稳定性

【解析】(1) 基态 Cu 原子的核外电子排布式为 $1\text{s}^22\text{s}^22\text{p}^63\text{s}^23\text{p}^63\text{d}^{10}4\text{s}^1$,故价层电子排布式为 $3\text{d}^{10}4\text{s}^1$ 。

(2) SO_2 的中心原子 S 原子的价层电子对数为 $2+\frac{6-2\times 2}{2}=3$,为

sp^2 杂化, 有一个孤电子对, 空间结构为 V 形, VSEPR 模型为平面三角形。

(3) 原子轨道处于全空、半满或全满状态时较稳定, CuO 、 Cu_2O 中 Cu 的价层电子排布式分别为 $3d^9$ 、 $3d^{10}$, 后者 3d 轨道处于全充满状态, 较稳定。

(4) 分析图乙可知, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 中 4 个 H_2O 与 Cu^{2+} 形成配位键, 1 个 H_2O 形成氢键, 氢键的作用力弱于配位键, 导致胆矾受热时先脱去 1 个水分子。

全章真题训练

刷真题

刷小题

1. C 命题点 ▶ 化学用语, 涉及核素符号、电子式、球棍模型、价层电子对互斥模型

【解析】 氖原子的质子数为 10, 中子数为 12, 故氖核素: $^{22}_{10}Ne$, A 错误; 氯化镁为离子化合物, 电子式为 $[:\ddot{Cl}:]Mg^{2+}[:\ddot{Cl}:]$, B 错误; CO_3^{2-} 的中心原子 C 上的孤电子对数 $= \frac{4 - (-2) - 2 \times 3}{2} = 0$, 价层电子对数为 3, 则价层电子对互斥模型为平面三角形, D 错误。

2. D 命题点 ▶ 共价键、苯的结构、胶体的性质等

【解析】 干冰是固态的 CO_2 , 升华是物理变化, 破坏了分子间的范德华力而没有破坏分子内的共价键, A 错误; 无水硫酸铜呈白色, 五水合硫酸铜呈蓝色, B 错误; 苯分子中不存在单双键交替的结构, 碳原子间的键是介于碳碳单键和碳碳双键之间的一种特殊的化学键, C 错误; 雾属于胶体, 可产生丁达尔效应, D 正确。

3. C 命题点 ▶ 杂化类型、氢键形成条件等

【解析】 采取 sp^2 杂化的碳原子通常与其他原子形成双键, 是不饱和碳原子, 故分子中应当有碳原子形成了不饱和键, B、C 分别含有碳碳双键和碳氧双键; 与水能形成氢键, 分子中必须有 F、O、N 等电负性较大的原子, 选 C。

4. A 命题点 ▶ 价层电子对互斥理论、微粒的空间结构和性质

【解析】 CH_4 中 C 原子的价层电子对数为 $4 + \frac{1}{2} \times (4 - 4 \times 1) = 4$, H_2O 中 O 原子的价层电子对数为 $2 + \frac{1}{2} \times (6 - 2 \times 1) = 4$, 则二者的 VSEPR 模型均为四面体, A 正确。 SO_3^{2-} 中 S 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (6 + 2 - 3 \times 2) = 4$, 有 1 个孤电子对, 则空间构型为三角锥形; CO_3^{2-} 中 C 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (4 + 2 - 3 \times 2) = 3$, 无孤电子对, 则空间构型为平面三角形, B 错误。 CF_4 中 C 原子的价层电子对数为 $4 + \frac{1}{2} \times (4 - 4 \times 1) = 4$, 无孤电子对, 空间结构为正四面体形, 为非极性分子; SF_4 中 S 原子的价层电子对数为 $4 + \frac{1}{2} \times (6 - 4 \times 1) = 5$, 有 1 个孤电子对, 分子的正电中心和负电中心不重合, 为极性分子, C 错误。 XeF_2 中 Xe 原子的价层电子对数为 $2 + \frac{1}{2} \times (8 - 2 \times 1) = 5$, 有 3 个孤电子对, XeO_2 中 Xe 原子的价层电子对数为 $2 + \frac{1}{2} \times (8 - 2 \times 2) = 4$, 有 2 个孤电子对, 价层电子对数不同, 则中心原子 Xe 原子的杂化类型不同, 键角不同, D 错误。

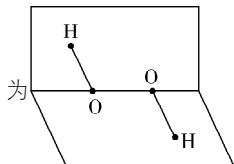
5. C 命题点 ▶ 电子构型、熔点与结构的关系等

【解析】He 为稀有气体,原子的最外层已达相对稳定结构,不易得失电子,性质稳定,充气球更安全,而氢气还原性强,易燃易爆,A 正确; NH_3 中心原子 N 含一个孤电子对, BF_3 中心原子 B 含空轨道,二者可形成配位键,B 正确;碱金属价电子数相同,碱金属元素原子序数递增,对应原子半径递增,对应的金属键作用依次减弱,C 错误;N 原子价层电子排布为 $2s^2 2p^3$,L 能层只有 s 轨道和 p 轨道,不能形成 5 个 σ 键,而 P 原子价层电子排布为 $3s^2 3p^3$,M 能层还有 d 轨道,所以可能形成 5 个 σ 键,如 PCl_5 ,D 正确。

关键点

6. A 命题点 物质结构与性质,涉及电子式、分子的极性、化学键的变化等

【解析】 $\text{H}:\ddot{\text{O}}:\ddot{\text{F}}:$ 中各原子均达到稳定结构,A 正确; H_2O_2 的结构



为 ,其正、负电中心不重合,是极性分子,B

错误;反应①中有 $\text{F}-\text{F}$ 非极性键的断裂,但生成物中只含极性键,故没有非极性键的形成,C 错误;F 的非金属性非常强,在

关键点

HOF 中 F 为 -1 价,H 为 +1 价、O 为 0 价,故在反应②中,H、F 元素的化合价均没有发生变化,HF 既不是还原产物也不是氧化产物,D 错误。

7. 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的 σ 键只能是 s-s σ 键或 s-p σ 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。

8. D 命题点 元素推断,涉及沸点比较、键角大小比较、配合物等

题眼透视

| | | |
|---|---|-------------------|
| 基态 X 原子的核外电子有 5 种空间运动状态,存在化学式为 XW_3 的物质 | 基态 X 原子核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^3$, XW_3 为 NH_3 | W 为 H 元素、X 为 N 元素 |
| Q 是 ds 区元素,焰色试验呈绿色 | | Q 为 Cu 元素 |
| 原子序数: $\text{X} < \text{Y} < \text{Z}$,基态 Y、Z 原子有两个未成对电子,存在化学式为 QZY_4 的物质 | QZY_4 为 CuSO_4 | Y 为 O 元素、Z 为 S 元素 |

【解析】S 单质常温下为固体, O_2 、 H_2 常温下均为气体,则 S 单质沸点最高,氧气、氢气均为分子晶体,分子间均只存在范德华力,相对分子质量: $\text{O}_2 > \text{H}_2$,则沸点: $\text{O}_2 > \text{H}_2$,故单质沸点: $\text{S} > \text{O}_2 > \text{H}_2$,A 正确;X、Y 的简单氢化物分别为 NH_3 、 H_2O ,中心原子 N 和 O 原子均采取 sp^3 杂化, NH_3 中 N 原子上有 1 个孤电子对, H_2O 中 O 原子上有 2 个孤电子对,孤电子对对成键电子对有较强的排斥作用,使键角变小,即中心原子杂化方式相同时,中心原子上孤电子对数越多,键角越小,则简单氢化物键角: $\text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$,B 正确;向蓝色 CuSO_4 溶液中逐渐通入 NH_3 ,先生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 蓝色沉淀,继续通入 NH_3 ,蓝色沉淀 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 溶解于过量 NH_3 中,形成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 溶液,C 正确; $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 是配合物,

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 是配离子, Cu^{2+} 是中心离子, 配体 NH_3 中 N 原子为配位原子, D 错误。

9. D 命题点 ▶ 反应机理分析, 涉及分子的极性、中心原子的杂化方式等

【解析】 NCl_3 中中心原子 N 的价层电子对数为 $3 + \frac{5-3 \times 1}{2} = 4$, 故空间结构为三角锥形, 其分子中正、负电中心不重合, 为极性分子, 而 SiCl_4 中中心原子 Si 的价层电子对数为 $4 + \frac{4-4 \times 1}{2} = 4$, 故空间结构为正四面体形, 其分子中正、负电中心重合, 为非极性分子, A 错误; 结合 A 项分析可知, NCl_3 分子中 N 为 sp^3 杂化, NH_3 中 N 的价层电子对数为 $\frac{5-3 \times 1}{2} + 3 = 4$, N 为 sp^3 杂化, B 错误; 由题给 NCl_3 水解机理可知, NCl_3 水解时, 首先 H_2O 中的 H 与 NCl_3 中 N 的孤电子对结合, O 与 Cl 结合, 从而形成 HClO 脱去, 而 SiCl_4 中 Si 无孤电子对, 故 SiCl_4 的水解反应机理与 NCl_3 不同, C 错误; NHCl_2 和 NH_3 分子中均存在 N—H 键和孤电子对, 故均能与 H_2O 形成氢键, D 正确。

10. C 命题点 ▶ 超分子结构、元素周期律等

【解析】 苜氯分子含有饱和 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, 故苜氯为极性分子, 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

关键点

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 ▶ 阿伏加德罗常数的应用, 涉及 σ 键电子数目、孤电子对数、杂化类型、物质转化等

【解析】 由题图可知, 每 2 个邻接 N 原子之间均存在 1 个 σ 键, 共有 8 个 σ 键, 1 个 σ 键中含 2 个电子, 所以 1.0 mol N_8 的 σ 键电子数为 $16N_A$, A 正确; 给题图中 N 编

号:  因为 N_8 中所有原子共平面, 则

1 号 N 原子无(价层)孤电子对, 且 7 号 N 原子成“5 个键”, 也无

关键点

(价层)孤电子对, 其他 N 原子均存在 1 个(价层)孤电子对, 所以 1.0 mol N_8 的(价层)孤电子对数为 $6N_A$, B 错误;

N_8 分子中所有原子共平面, 1~6 号氮原子均为 sp^2 杂化, 7~8

关键点

号 N 原子为 sp 杂化, 则 1.0 mol N_8 的 sp^2 杂化 N 原子数为 $6N_A$, C 正确; $\text{N}_8 \rightleftharpoons 4\text{N}_2$, 112.0 g N_8 的物质的量为 1 mol, 完全分解产生的 N_2 分子数为 $4N_A$, D 正确。

刷大题

12. (1) PO_4^{3-} 半径较小, 负电荷密度较大

(2) ①正四面体 sp^2

②FDCA 分子间氢键比 HMF 多(强)

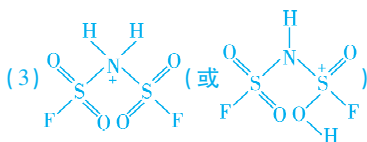
命题点 ▶ 物质结构与性质, 涉及空间构型、杂化方式、分子间作用力等

【解析】 (1) PO_4^{3-} 与 $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ 所带负电荷数相同, PO_4^{3-} 半径较

小,负电荷密度较大,更易结合 H^+ ,所以 $H_4P_2O_7$ 的 K_{a3} 大于 H_3PO_4 的 K_{a3} 。

(2)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 。②1 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。

13. (1) Cl、S (2) sp^2



(4) > B 分子间存在氢键

(5) G 中正、负电荷距离更近, G 中 N 原子的配位能力强于 H 中磺酰基上的 O 原子, G 溶液中阴阳离子浓度小于 H 溶液

命题点 物质的结构与性质综合,涉及原子的杂化轨道类型、分子间作用力对物质性质的影响、晶胞的相关计算等

【解析】(1) 中第三周期元素有 Cl 元素和 S 元素。

(2) 由 可知, C 中氮原子的价层电子对数为 3, N **关键点**

原子的杂化方式为 sp^2 杂化。

(3) 由 的结构,结合原子守恒、电

荷守恒及类水的自耦电离可推知, F 为 B 结合 1 个带正电荷的 H^+ 得到的, H^+ 可与 B 中带孤电子对的 N 或 O 结合,阳离子 F

的结构式为

(4) 分析 B 和 D 结构中的不同

部分, B 分子中 F 原子是吸电子基团,会使 N—H 键的极性增强,电离出 H^+ 的能力增强, D 分子中 $-C_2H_5$ 是推电子基团,会使 N—H 键的极性减弱,电离出 H^+ 的能力减弱,则 B 的酸性强于 D; B 分子中含有与 N 原子形成共价键的 H 原子以及电负性很大的 F 原子, B 分子间能形成氢键, E 分子中没有与 N 等电负性很大的原子形成共价键的 H 原子,不能形成分子间氢键,所以 B 的

分子间作用力强于 E, 沸点高于 E。

