



第2章 分子结构与性质

第1节 化学键与分子结构



基础过关练

1. D 必刷知识 ⊙ σ 键和 π 键

【解析】 σ 键和 π 键能同时存在于同一个分子中,如 N_2 中含有 1 个 σ 键和 2 个 π 键,故 A 正确; σ 键是原子轨道“头碰头”重叠形成的, π 键是原子轨道“肩并肩”重叠形成的,故 B 正确;单键为 σ 键,双键中有 1 个 σ 键和 1 个 π 键,乙烯分子

的结构式为 $\begin{array}{ccc} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$, 含有 5 个 σ 键和 1 个 π 键,故 C

正确; H_2 的结构式为 $H-H$,单键为 σ 键, H_2 中只存在 σ 键, N_2 中含有 1 个 σ 键和 2 个 π 键,故 D 错误。

巧记要点 单键为 σ 键,1 个双键含 1 个 σ 键和 1 个 π 键,1 个三键含 1 个 σ 键和 2 个 π 键。

2. A 必刷知识 ⊙ 空间结构、 σ 键和 π 键

【解析】 SO_2 的 σ 键电子对数是 2,中心 S 原子的孤电子对数 $= \frac{6-2 \times 2}{2} = 1$,则空间结构为 V 形,中心 S 原子最外层有

6 个电子,有 2 个参与形成 σ 键,2 个形成孤电子对,则剩余 2 个电子参与形成 π 键,A 符合题意; CO_3^{2-} 的 σ 键电子对数

是 3,中心 C 原子的孤电子对数 $= \frac{4+2-2 \times 3}{2} = 0$,则空间结构

为平面三角形,中心 C 原子最外层有 4 个电子,得 2 个电子,有 3 个电子参与形成 σ 键,则剩余 3 个电子参与形成 π 键,

B 不符合题意; H_2O 的 σ 键电子对数是 2,中心 O 原子的孤

电子对数 $= \frac{6-1 \times 2}{2} = 2$,则空间结构为 V 形,中心 O 原子最外

层有 6 个电子,有 2 个参与形成 σ 键,4 个形成孤电子对,无

π 键,C 不符合题意; CO_2 的 σ 键电子对数是 2,中心 C 原子

的孤电子对数 $= \frac{4-2 \times 2}{2} = 0$,则空间结构为直线形,中心 C 原

子最外层有 4 个电子,有 2 个参与形成 σ 键,则剩余 2 个电子参与形成 π 键,D 不符合题意。

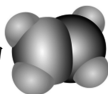
3. C 必刷知识 ⊙ 电子式、电子排布式、电子排布图、空间填充模型

【解析】 $\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ [\text{H} : \text{N} : \text{H}]^+ [\text{H}]^- \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$ 为 NH_4H 的电子式, NH_3 的电子

式为 $\begin{array}{c} \vdots \\ \text{H} : \text{N} : \text{H} \\ \vdots \end{array}$,A 错误;As(砷)为 33 号元素,基态 As 原子

的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$,其简化电子排布式为 $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^3$,B 错误; C_2H_4 的结构简式为

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$, 空间填充模型为



, **C 正确**; 基态氧原子

的核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^4$, 由于基态原子中, 填入简并轨道的电子总是先单独分占, 且自旋平行, 故基态 O 原子的

电子排布图为 $\begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline 1s & 2s & & 2p & \\ \hline \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$, **D 错误**。

4. B 必刷知识 ⊙ σ 键和 π 键、键参数

【解析】CO 的结构式为 $\text{C}\equiv\text{O}$, 则 1 个 CO 分子内只含有 1 个 σ

关键点

键和 2 个 π 键, 故 **A 正确**; 键长: $\text{C}-\text{C} < \text{Si}-\text{Si}$, 共价键的牢固程度: $\text{C}-\text{C} > \text{Si}-\text{Si}$, 键长越短, 性质越稳定, 因此 C 的还原性小于 Si 的还原性, 故 **B 错误**; 碳化硅和单晶硅均属于共价晶体, 原子半径: $\text{C} < \text{Si}$, 键长: $\text{C}-\text{Si} < \text{Si}-\text{Si}$, 共价键的牢固程度: $\text{C}-\text{Si} > \text{Si}-\text{Si}$, 因此熔点: $\text{SiC} > \text{Si}$, 故 **C 正确**; 原子半径: $\text{C} < \text{Si}$, 共价键键长: $\text{C}-\text{H} < \text{Si}-\text{H}$, 键能: $\text{C}-\text{H} > \text{Si}-\text{H}$, 共价键的牢固程度: $\text{C}-\text{H} > \text{Si}-\text{H}$, 因此甲硅烷没有甲烷稳定, 故 **D 正确**。

易错警示 由分子构成的物质, 其熔、沸点与共价键的键能和键长无关; 分子的稳定性, 由键长和键能决定。

5. B 必刷知识 ⊙ 杂化类型、原子共面、键角比较

【解析】该螯合离子中的碳原子均为饱和碳原子, 氧原子形成 2 个单键, 1 个孤电子对用于形成配位键, 还有 1 个孤电子对, 因此碳原子和氧原子的杂化轨道数均为 4, 杂化类型均为 sp^3 , 具有相同的杂化类型, **A 项正确**; 该螯合离子中碳原子和氧原子均为 sp^3 杂化, 存在四面体结构, 所有非氢原子不可能位于同一平面, **B 项错误**; 该螯合离子中极性键为 24 个 $\text{C}-\text{H}$ 、12 个 $\text{C}-\text{O}$ 、6 个 $\text{O} \rightarrow \text{K}^+$ 配位键, 非极性键为 6 个 $\text{C}-\text{C}$, 个数比为 $42:6=7:1$, **C 项正确**; 该螯合离子与二甲醚 (CH_3OCH_3) 相比, O 原子都是 sp^3 杂化, 但该螯合离子中 O 只有 1 个没有成键的孤电子对, 二甲醚中 O 有两个孤电子对, 孤电子对与成键电子对间的斥力大于成键电子对与成键电子对间的斥力, 故该螯合离子中“ $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ”键角更大, **D 项正确**。

易错警示 对物质中化学键的存在情况的解读

(1) 在分子中, 有的只存在极性键, 如 HCl 、 NH_3 等; 有的只存在非极性键, 如 N_2 、 H_2 等; 有的既存在极性键又存在非极性键, 如 H_2O_2 、 C_2H_4 等; 有的不存在化学键, 如稀有气体分子等。

(2) 在离子化合物中, 一定存在离子键, 有的存在极性共价键, 如 NaOH 、 Na_2SO_4 等; 有的存在非极性共价键, 如 Na_2O_2 、 CaC_2 等; 有的不存在共价键, 如 NaCl 、 CaO 等。

(3) 通过物质的结构式, 可以快速有效地判断化学键的种类及数目。判断成键方式时, 需掌握: 共价单键全为 σ 键, 共价双键中有 1 个 σ 键和 1 个 π 键, 共价三键中有 1 个 σ 键和 2 个 π 键。



(4) 如果化学键的表示方法中出现箭头, 或者某一原子形成的价键个数超过理论成键个数, 则证明微粒中存在配位键。

(5) 氢键不属于化学键, 属于分子间作用力。

6. C 必刷知识 ① 分子的空间结构、价层电子对互斥模型、杂化类型

【解析】 SO_2Cl_2 中氧原子、氯原子半径不同, 不是正四面体结构, **A 错误**; SO_2 、 SO_3 分子中 S 原子的价层电子对数分别为 $2 + \frac{6-2 \times 2}{2} = 3$ 、 $3 + \frac{6-3 \times 2}{2} = 3$, S 原子均采取 sp^2 杂化, VSEPR 模型一样, **B 错误**; SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 中 S 原子的价层电子对数分别为 $4 + \frac{6+2-4 \times 2}{2} = 4$ 、 $3 + \frac{6+2-3 \times 2}{2} = 4$, S 原子均采取 sp^3 杂化, **C 正确**; 一个 S 原子与 4 个 O 原子形成 4 个 σ 键, 且为 S 原子单独占有, 1 个 $(\text{SO}_3)_3$ 中含有 12 个 σ 键, 40 g $(\text{SO}_3)_3$ 为 $\frac{1}{6}$ mol, 分子中含有 2 mol σ 键, **D 错误**。

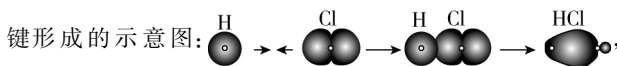
易错警示 分子的价层电子对互斥模型和分子的空间结构只有在中心原子无孤电子对时才相同。



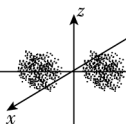
考点上分练

7. A 必刷知识 ① σ 键的形成、分子空间结构

【解析】H 原子提供未成对电子的为 1s 原子轨道, 氯原子提供未成对电子的为 3p 原子轨道, 用电子云轮廓图表示 HCl 的 s-p σ 键形成的示意图:

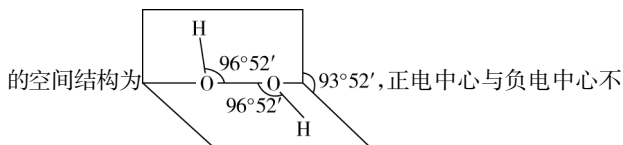


A 正确; $2p_y$ 的电子云图为



电子出现的概率, 小黑点越密集的地方, 电子出现的概率越高, 小黑点越稀薄的地方, 电子出现的概率越小, **B 错误**; NH_3

中心 N 原子价层电子对数 $= 3 + \frac{5-3 \times 1}{2} = 4$, 采取 sp^3 杂化, 分子的空间结构为三角锥形, 题图为 VSEPR 模型, **C 错误**; H_2O_2



重合, 可推测出 H_2O_2 为极性分子, **D 错误**。

8. C 必刷知识 ① 分子极性、杂化方式

【解析】二氧化硫和臭氧分子中均含 3 个原子, 价电子数都是 18, 互为等电子体, 等电子体具有相同的空间结构, 二氧化硫分子中硫原子的价层电子对数为 3、孤电子对数为 1, 分子的空间结构为 V 形, 则臭氧的空间结构为 V 形, 由于 O_3 形成 Π_3^4 , 导致中心氧原子与结合氧原子的正、负电中心不重合, 形成极性共价键, 所以二氧化硫和臭氧均为极性键构成的极性



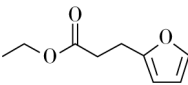
分子, **A 正确**; 硫酰氯与足量的氢氧化钠溶液反应生成硫酸钠、氯化钠和水, 亚硫酰氯与足量的氢氧化钠溶液反应生成亚硫酸钠、氯化钠和水, **B 正确**; 水分子的中心氧原子的价层电子对数为 4, 杂化方式为 sp^3 杂化, 二氧化硫分子的中心硫原子的价层电子对数为 3, 杂化方式为 sp^2 杂化, **C 错误**; 亚硫酸根离子、硫酸根离子、硫代硫酸根离子的中心硫原子的价层电子对数均为 4, **D 正确**。

9. A 必刷知识 ⊙ 共价键及键参数

【解析】钠燃烧时基态原子吸收能量, 它的电子会跃迁到较高能级, 变为激发态原子, 电子从较高能量的激发态跃迁到较低能量的激发态乃至基态时, 将释放能量, 即钠燃烧时火焰呈黄色与电子跃迁有关, **A 正确**; $SiHCl_3$ 中 Si—H 键和 Si—Cl 键不相同, $SiHCl_3$ 的空间结构为四面体形, 但不是正四面体形, **B 错误**; 1 个 $[Al(OH)_4]^-$ 中含 4 个 Al—O σ 键和 4 个 O—H σ 键, 1 mol $[Al(OH)_4]^-$ 中含有 8 mol σ 键, **C 错误**; O 原子的半径小于 Si 原子的半径, 键长: Si—O 键 < Si—Si 键, 则 Si—Si 键的键能小于 Si—O 键的键能, **D 错误**。

10. A 必刷知识 ⊙ 化学键、杂化方式

【解析】1 个单键含 1 个 σ 键, 1 个双键中含 1 个 σ 键和 1 个 π 键, 1 个 m 中含有 σ 键的数目为 12、 π 键的数目为 2, 其数目之比为 6:1, **A 项错误**; p 中有饱和碳原子、酯基和醛基, 则碳原子杂化轨道类型为 sp^3 和 sp^2 , **B 项正确**; 元素非金属性越强, 电负性越大, 则 p 中所含元素电负性由大到小的顺序为 $O > C > H$, **C 项正确**; n 的结构中含有一 OH, 可与水分子

间形成氢键, 其在水中的溶解度比  大,

D 项正确。

11. A 必刷知识 ⊙ 杂化方式、电负性、键角

【解析】由题干中有机物的结构简式可知, I 中 S 原子和 O 原子周围的价层电子对数均为 4, 故均采用 sp^3 杂化, **A 正确**; 同一周期主族元素从左往右电负性依次增大, 同一主族元素从上往下电负性依次减小, 故 I 中 O 元素的电负性最大, **B 错误**; 由题干中有机物的结构简式可知, II 中含有 Na^+ , 故 II 中既含共价键又含离子键, **C 错误**; 由题干中有机物的结构简式可知, III 中 C 原子均形成 4 个 σ 键, 即 C 原子都采用 sp^3 杂化, 故 C—C—C 的键角不是 180° , **D 错误**。

12. B 必刷知识 ⊙ 原子共面、空间构型

【解析】组成 M 的元素有 H、C、N、O、Cl、Br, 根据元素周期表结构可知 H 位于 s 区, **A 错误**; Y 中存在多个饱和碳原子, 所有原子不可能共面, **B 正确**; M 的阴离子 ClO_4^- 为正四面体结构, **C 错误**; M 中苯环上的碳原子的轨道杂化类型为 sp^2 , **D 错误**。

13. (1) D (2) bd (3) O、Se (4) 正四面体形

必刷知识 ⊙ 孤电子对、 σ 键和 π 键、空间结构、杂化方式

【解析】(1) Se 与 S 同主族, 非金属性: $S > Se$, 据此分析。非金属性越强, 气态氢化物越稳定, 故热稳定性: $H_2S > H_2Se$, **A**



正确；非金属性越强，最高价氧化物对应水化物的酸性越强，故酸性： $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_2\text{SeO}_4$ ，**B 正确**；同主族元素，从上至下，第一电离能逐渐减小，故第一电离能： $\text{S} > \text{Se}$ ，**C 正确**；分子组成结构相似，相对分子质量越大，熔、沸点越高，故沸点： $\text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{S}$ ，**D 错误**。

(2) I 中含有苯环，除了有 σ 键之外还有 π 键，**a 错误**；I 中的 $\text{Se}-\text{Se}$ 是相同原子形成的共价键，为非极性共价键，**b 正确**；II 属于烃，不易溶于水，**c 错误**；II 中苯环与碳碳双键两端的碳原子均为 sp^2 杂化，碳碳三键两端的碳原子为 sp 杂化，**d 正确**。

(3) 根据物质 IV 的结构可知 O、Se 都有孤电子对，碳、氢、硫都没有孤电子对。

(4) SeO_4^{2-} 中心 Se 原子的价层电子对数为 $4 + \frac{1}{2}(8 - 4 \times 2) = 4$ ，没有孤电子对，故 SeO_4^{2-} 的空间结构名称为正四面体形。

14. A 必刷知识 ⊙ 微粒结构分析、键角、第一电离能、离子半径比较

【解析】与 N_2H_4 相比， NH_3 中共用电子对更偏向 N 原子，N 原子上的电子云密度大，更易结合质子 (H^+)，**A 正确**； $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中 N 原子的孤电子对与 Cu^{2+} 形成配位键， NH_3 中 N 原子有 1 个孤电子对，孤电子对与成键电子对间的斥力大于成键电子对间的斥力，键角更小， $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ 键角： $\text{NH}_3 < [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ，**B 错误**；O 为非金属元素，Cu 为金属元素，O 的第一电离能大于 Cu，氮原子的 2p 轨道属于半充满稳定结构，第一电离能大于同周期相邻元素，故第一电离能： $\text{N} > \text{O} > \text{Cu}$ ，**C 错误**； Cu^{2+} 和 Cu^+ 核电荷数相同， Cu^+ 核外电子数多，半径大，**D 错误**。

15. A 必刷知识 ⊙ 分子的空间结构、杂化类型

【解析】 N_2O_5 可看作 H_2O 分子中 H 原子被硝基取代而形成， H_2O 是 V 形结构，是极性分子，则 N_2O_5 正负电荷中心不重合，为极性分子，故 **A 错误**； ClO_4^- 和 ClO_3^- 的中心原子都是 sp^3 杂化，且 ClO_3^- 的中心原子上有一个孤电子对，孤电子对与成键电子对之间的作用力 $>$ 成键电子对与成键电子对之间的作用力，导致 ClO_3^- 中 $\text{Cl}-\text{O}$ 之间的键角小于 ClO_4^- 中 $\text{Cl}-\text{O}$ 之间的键角，故 **B 正确**； NO_2^+ 中 N 原子的价层电子对数为 $2 + \frac{5-1-2 \times 2}{2} = 2$ ，无孤电子对，杂化轨道类型为 sp ，故 **C 正确**； H_3O^+ 中 O 原子的价层电子对数为 4，孤电子对数为 1， H_2O 中 O 原子的价层电子对数为 4，孤电子对数为 2，孤电子对数越多，键角越小，故 **D 正确**。

16. C 必刷知识 ⊙ 判断化学键、原子共面

【解析】由共价键的饱和性可知，X 的阳离子中磷原子形成了配位键，故 **A 正确**；该反应为气体分子数减小的反应，与在空气中相比，真空条件下相当于减少二氧化碳的浓度，反应逆向进行，有利于 Y 解吸出二氧化碳，故 **B 正确**；由 X 的阴离子中所有原子共面可知，X 的阴离子中的氮原子均为 sp^2 杂化，每个 N 原子均形成 2 个 σ 键，剩余 3 个电子，则未



参与杂化的 $2p$ 轨道上均有 1 个电子参与大 π 键的形成,故 **C 错误**;Y 的熔点比 X 的低说明 X 中离子键强于 Y,则阴离子半径: $Y > X$,故 **D 正确**。

17. (1) $2s^2 2p^3$ $C < O < N$ (2) $F-N \equiv N-F$

(3) Π_5^6 氮原子上连有氢原子易形成分子间氢键,使该离子不易以单个形式存在,无法获得良好的溶解性

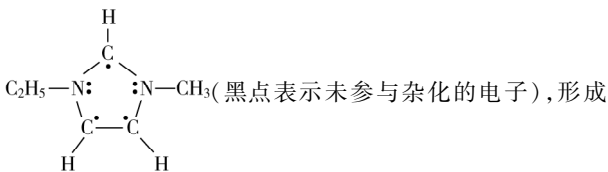
(4) 16

必刷题型 ⊙ 分子结构综合

【解析】(1) 基态 N 原子价层电子排布式为 $2s^2 2p^3$, N 元素的 $2p$ 轨道为半充满状态,第一电离能大于同周期相邻元素,所以 C、N、O 的第一电离能由小到大的顺序是 $C < O < N$ 。

(2) N_2F_2 (二氟氮烯) 分子中的氮原子采用 sp^2 杂化,所以 N 原子和 N 原子间形成双键,结构式为 $F-N \equiv N-F$ 。

(3) $EMIM^+$ 环上所有原子共平面,即 C、N 原子采取 sp^2 杂化,环上中心原子参与杂化轨道后剩余的价层电子存在于未杂化的 p 轨道内,“肩并肩”形成大 π 键,如



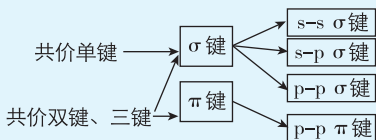
大 π 键的原子数为 5, 环上带一个单位的正电荷, 形成大 π 键的电子数为 $7 - 1 = 6$, 所以 $EMIM^+$ 中的大 π 键应表示为 Π_5^6 。

(4) $(NH_4)_2Cr_2O_7$ 中的 $Cr_2O_7^{2-}$ 含有 8 个 σ 键, 2 个 NH_4^+ 中含有 8 个 N—H 键, 所以 1 mol $(NH_4)_2Cr_2O_7$ 中 σ 键的数目为 $16N_A$ 。

18. **D 必刷知识** ⊙ 化学键、键能大小比较

【解析】COS 分子中有 2 个 σ 键和 2 个 π 键, **A 错误**; S 原子的半径大于 O 原子, 可推测 $C=S$ 键的键能小于 $C=O$ 键的键能, 即小于 $745 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, **B 错误**; COS 属于含有极性键的极性分子, **C 错误**; 键能越大, 物质越稳定, 由 B 项分析知 $C=S$ 键的键能小于 $C=O$ 键的键能, 则物质稳定性: $CO_2 > COS > CS_2$, 所以 CS_2 、COS、 CO_2 完全分解消耗的能量依次增大, **D 正确**。

刷有所得 判断 σ 键和 π 键的存在及分类的思维流程



19. **B 必刷知识** ⊙ 判断化学键、键能与键长的关系、化学键与物质性质

【解析】红外光谱可用于确定化学键类型, **A 正确**; I 原子半径大于 Cl, 因此 C—I 键长比 C—Cl 键长要长, 键长越长键能越小, **B 错误**; 羧基中 C 原子采用 sp^2 杂化, 与羧基相连的碳原子采用 sp^3 杂化, 两碳原子之间形成 sp^2-sp^3 σ 键, **C 正确**; Cl—为吸电子基团, 导致 $ClCH_2COOH$ 中 O—H 间电子



对更偏向于 O, 更易电离出 H^+ , $ClCH_2COOH$ 酸性强于 CH_3COOH , **D** 正确。

20. D 必刷知识◎分子空间结构

思路分析 X、Y、Z、W 为原子序数依次增大的不同主族元素, 由 M 的化学式可知, X_2Z 是水, X 是氢, Z 是氧, 则 Y 和 W 的原子序数之和等于 26, Y 的原子序数小于 8, W 的原子序数不超过 20, 且 Y、W 不能与 H、O 同族, 则 Y 为 C, W 为 Ca。M 的化学式为 $CaC_2O_4 \cdot 2H_2O$, 相对分子质量为 164, 则 16.4 g 固体 M 的物质的量为 0.1 mol, 结晶水合物加热分解时先失去结晶水, 固体 b 的质量为 12.8 g, 减少的质量 = $16.4\text{ g} - 12.8\text{ g} = 3.6\text{ g}$, $\frac{3.6\text{ g}}{18\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.2\text{ mol}$, 故 a→b 的过程中失去结晶水, b 为 CaC_2O_4 , 分解过程中, 金属元素的质量不变, 最终得到的产物为金属氧化物, d 中 Ca 元素的质量为 $0.1\text{ mol} \times 40\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 4\text{ g}$, 剩余质量为 O 元素的质量, 为 $5.6\text{ g} - 4\text{ g} = 1.6\text{ g}$, 故 O 的物质的量 = $\frac{1.6\text{ g}}{16\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.1\text{ mol}$, d 为 CaO, c 受热分解生成 CaO, 则 c 为 $CaCO_3$, 故 b→c 过程失去 CO。

【解析】碳的电负性大于氢, **A** 错误; H_2O 是 V 形分子, **B** 错误; b 为 CaC_2O_4 、c 为 $CaCO_3$, b→c 失去 CO, **C** 错误; 由分析可知, 固体 d 为 CaO, **D** 正确。

21. (1) 四面体形 sp^3 (2) 4:1

(3) $O > V > Na$ AB

(4) H^+ 的空轨道与 O 的孤电子对成键, 结合了钒酸根离子中的 O 原子(或 H^+ 夺取了钒酸根离子中的 O 原子)

(5) $NaVO_3$

必刷知识◎离子的空间结构、杂化类型、化学键等

【解析】(1) 由 $[HVO_4]^{2-}$ 的结构简式可知, V 形成 1 个双键和 3 个单键, 中心原子采取 sp^3 杂化, 空间结构名称为四面体形。

(2) $[V_2O_7]^{4-}$ 中有 8 个 σ 键和 2 个 π 键, σ 键与 π 键的数目比为 4:1。

(3) $Na_4V_2O_7$ 中所含元素为 Na、V、O 三种, 元素的非金属性越强电负性越大, 故氧的电负性最大, 在该化合物中, 钒与氧以共价键结合形成酸根离子, 而钠直接给出电子形成离子键, 说明钒与氧的电负性相差较小, 则电负性: $O > V > Na$; $Na_4V_2O_7$ 中有离子键和共价键, 离子间没有范德华力和氢键, 金属键主要存在于金属中, 综上所述, $Na_4V_2O_7$ 中只有离子键和共价键, 故 AB 符合。

(4) 随着溶液 pH 减小, H^+ 浓度增大, H^+ 的空轨道与 O 的孤电子对成键, 结合了钒酸根离子中的 O 原子(或 H^+ 夺取了钒酸根离子中的 O 原子), 使 $\frac{n(V)}{n(O)}$ 比值增大。

(5) 链状结构中, VO_4 四面体中有 2 个氧原子为两个四面体共用, 则平均每个 V 原子分享到 $(2 + 2 \times \frac{1}{2})$ 个 O 原子, 且 V



为+5价,则形成的化合物的阴离子为 VO_3^- ,即化学式为 NaVO_3 。

真题风向练

22. C 必刷知识 ◎ 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。

第2节 分子间作用力 物质的性质



基础过关练

1. B 必刷知识 ◎ 分子的热稳定性、分子间作用力、氢键对物质性质的影响

【解析】电负性: $\text{F} > \text{O} > \text{N}$, 则键的极性: $\text{N}-\text{H}$ 键 $< \text{O}-\text{H}$ 键 $< \text{F}-\text{H}$ 键, A 错误; 非金属性: $\text{F} > \text{O} > \text{N}$, 元素非金属性越强, 简单气态氢化物的热稳定性越强, 即热稳定性: $\text{HF} > \text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3$, B 正确; 氢键是一种分子间作用力, 其强度介于化学键和范德华力之间, 所以强度: 化学键 $>$ 氢键 $>$ 范德华力, C 错误; 邻羟基苯甲酸能够形成分子内氢键, 沸点低, 而对羟基苯甲酸形成分子间氢键, 导致沸点高, 故沸点: 邻羟基苯甲酸 $<$ 对羟基苯甲酸, D 错误。

2. C 必刷知识 ◎ 分子的稳定性、氢键对物质性质的影响

【解析】水分子的稳定性是由水分子内氢氧共价键的键能决定的, 与分子间氢键无关, A 错误; 分子间不存在共价键, 水分子间通过氢键形成空间网状结构, B 错误; 当温度达到一定数值时, “准液体” 中的水分子与下层冰连接的氢键被破坏, 使一部分水分子能够自由流动, 从而产生“流动性的水分子”, 使冰面变滑, C 正确; 固态冰属于分子晶体, D 错误。

3. A 必刷知识 ◎ 氢键、键的极性对物质性质的影响、键角

【解析】随着孤电子对数增多, 成键电子对与成键电子对之间的键角减小, H_2O 中 O 上的孤电子对数 $= \frac{6-2 \times 1}{2} = 2$, H_3O^+ 中

O 上的孤电子对数 $= \frac{6-1-3 \times 1}{2} = 1$, 所以键角: $\text{H}_3\text{O}^+ > \text{H}_2\text{O}$, A 正确; 对羟基苯甲醛沸点大于邻羟基苯甲醛, 是因为对羟基苯甲醛形成分子间氢键, 邻羟基苯甲醛形成分子内氢键, 所以对羟基苯甲醛分子间作用力较大, 熔、沸点也较高, B 错误; 稳定性: $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S}$, 是因为元素非金属性: $\text{O} > \text{S}$, C 错误; Cl 的电负性大于 H, 元素电负性的差值越大, 形成共价键的极性越强, 因此, $\text{C}-\text{Cl}$ 的极性大于 $\text{C}-\text{H}$ 的极性, 导致 CH_2ClCOOH 的羧基中的羟基极性更大, 更容易电离出氢离子, 酸性: $\text{CH}_2\text{ClCOOH} > \text{CH}_3\text{COOH}$, D 错误。

4. C 必刷知识 ◎ 分子的极性对溶解性的影响

【解析】据“相似相溶”规律可知, O_3 在水中的溶解度比 O_2 大, A 正确; 臭氧的极性微弱, 它在 CCl_4 中的溶解度大于在



H_2O 中的溶解度, **B 正确**; O_3 与 H_2O 均为 V 形分子, O_3 的中心原子采用 sp^2 杂化, 键角更大, **C 错误**; 雷电作用下, 部分氧气转化为臭氧, 微量的臭氧使人感到空气清新舒适, **D 正确**。

刷有所得 物质溶解性的判断与比较

(1) 依据“相似相溶”规律: 非极性溶质一般易溶于非极性溶剂, 难溶于极性溶剂; 极性溶质一般易溶于极性溶剂, 难溶于非极性溶剂。

(2) 依据溶质与溶剂之间是否存在氢键: 如果溶质与溶剂之间能形成氢键, 则溶质溶解度增大, 且氢键作用力越大, 溶解性越好。

(3) 依据分子结构的相似性: 溶质与溶剂分子结构的相似程度越大, 其溶解度越大。




考点上分练

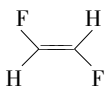
5. C 必刷知识 ⊙ O_3 分子的极性

【解析】标准状况下, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 不是气体, 不能根据体积计算物质的量, 且 1 分子 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 中含极性共价键数目为 8, **A 错误**; O_3 中含 $\text{O}-\text{O}$ 极性键, 且 O_3 分子结构为 V 形, 正负电中心不重合, 故 O_3 是极性分子, **B 错误**; 饱和碳原子采取 sp^3 杂化, 碳氧双键和碳碳双键的碳原子采取 sp^2 杂化, 所以 CH_3CHO 和 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ 分子中 C 原子均采取 sp^2 杂化和 sp^3 杂化, **C 正确**; 在该反应中, 2-丁烯转变为乙醛, 碳元素平均化合价从 -2 价升高到 -1 价, 部分氧元素化合价从 0 价降低到 -2 价, 由题给方程式知, 若 2 mol O_3 反应, 消耗 1 mol 2-丁烯, 转移 4 mol 电子, **D 错误**。


6. C 必刷知识 ⊙ 分子极性判断

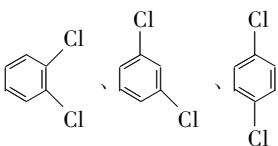
【解析】 BF_3 的空间结构和 VSEPR 模型均为平面三角形结构,

为非极性分子, 故 **A 错误**; $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ 结构为  或



, 顺式结构属于极性分子, 反式结构属于非极性分子, 故 **B 错误**; 满足 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 的结构为 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ 或者

 , 均为极性分子, 故 **C 正确**; 二氯苯的结构可能为

 , 其中, 邻二氯苯和间二氯苯为

极性分子, 对二氯苯为非极性分子, 故 **D 错误**。

7. D 必刷知识 ⊙ 分子的键角、稳定性、化学键的极性对物质性质的影响等

【解析】孤电子对间的斥力大于孤电子对与成键电子对间的斥



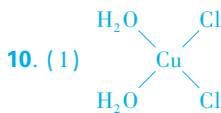
力,随着中心原子孤电子对数增多,成键电子对与成键电子对之间键角减小,则键角: $\text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3$, **A 错误**;简单氢化物的稳定性与其对应元素的非金属性有关,非金属性越强,简单氢化物越稳定,所以稳定性: $\text{HF} > \text{HCl}$,分子间作用力影响物质熔、沸点等物理性质, **B 错误**;键长越短,键能越大,熔点越高,键长: $\text{C}-\text{C}$ 键 $<$ $\text{C}-\text{Si}$ 键,键能: $\text{C}-\text{C}$ 键 $>$ $\text{C}-\text{Si}$ 键,则熔点:金刚石 $>$ 碳化硅, **C 错误**;五氟化磷和五氯化磷是结构相似的分子晶体,五氟化磷的相对分子质量小于五氯化磷,分子间作用力小于五氯化磷,沸点低于五氯化磷, **D 正确**。

8. D 必刷知识 ⊙ 分子的空间结构、价层电子对互斥模型、键角、氢键

【解析】 CO_2 中碳原子为 sp 杂化,孤电子对数为 0,空间结构为直线形, **A 正确**; CO_3^{2-} 中碳原子的价层电子对数为 3,杂化方式为 sp^2 , **B 正确**; SO_2 中 S 原子上有一个孤电子对而 SO_3 没有,孤电子对与成键电子对间的斥力大于成键电子对之间的斥力,且二者中 S 原子均为 sp^2 杂化,因此 SO_2 的键角小于 SO_3 , **C 正确**; SO_2 是极性分子, H_2O 也是极性分子,根据“相似相溶”规律, SO_2 易溶于水, **D 错误**。

9. A 必刷题型 ⊙ 物质的结构与性质

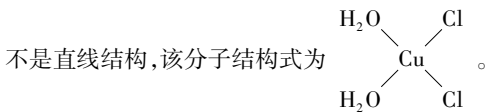
【解析】氟原子的电负性大, CF_3- 使羧基的电子云密度减小,羧基中氢氧键的极性增强,羧基更易电离出氢离子,所以 CF_3COOH 的酸性强于 CH_3COOH ,同理 CF_3- 也能使氨基的电子云密度减小,使氨基结合氢离子的能力降低,所以 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ 的碱性弱于 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$, **A 错误**; O、S 同主族, Na_2CO_3 和 Na_2CS_3 性质相似, Na_2CO_3 水解显碱性,故 Na_2CS_3 水解也呈碱性, **B 正确**;氨分子和联氨分子中氮原子上都具有孤电子对,都能与氯化氢分子中具有空轨道的氢离子形成配位键,所以氨与氯化氢反应生成氯化铵,联氨与氯化氢反应生成 $\text{N}_2\text{H}_6\text{Cl}_2$, **C 正确**;乙醇分子中含有羟基,能形成分子间氢键,所以沸点高于乙烷,同理苯酚中含有的羟基也能形成分子间氢键,所以沸点高于苯, **D 正确**。



(2) 大于

必刷知识 ⊙ 分子的极性、键角

【解析】(1) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 为平面正方形结构, Cu^{2+} 与 H_2O 形成配位键,水中 O 原子提供孤电子对,两个 H_2O 被 Cl 取代有两种不同的结构,其中具有极性的分子中 $\text{Cl}-\text{Cu}-\text{Cl}$



(2) 甲醛中 C 原子是 sp^2 杂化,是平面三角形, C 原子在三角形内部, $\text{C}-\text{H}$ 与 $\text{C}-\text{H}$ 键夹角不是 120° ,由于有羰基氧的孤电子对的排斥,实际键角应该略小于 120° ,所以甲醛分子中 $\text{H}-\text{C}-\text{O}$ 的键角大于 120° 。

11. C 必刷知识 ⊙ 氢键、分子的极性

【解析】三氯化氮分子中心氮原子的价层电子对数为 4、孤电



子对数为 1,分子的空间结构为三角锥形,属于极性分子,四氯化硅分子中心硅原子的价层电子对数为 4、孤电子对数为 0,分子的空间结构为正四面体形,属于非极性分子,**A 错误**;三氯化氮分子和氨分子中氮原子的价层电子对数都为 4,都为 sp^3 杂化,**B 错误**;由图可知,三氯化氮分子水解时水分子中的氢原子与氮原子上的孤电子对结合,氧原子与氯原子结合形成次氯酸,而四氯化硅分子中硅原子上无孤电子对,则四氯化硅的水解反应机理与之不相同,**C 正确**;三氯化氮分子和氨分子均能与水分子形成氢键,**D 错误**。

真题风向练

12. (1) AB

(2) ① $HC > HB > HA$ Se、S、O 的电负性依次增强,吸电子能力依次增强,羟基 H 原子的正电荷依次增多,与水分子之间形成的氢键依次增强 ② S 的原子半径大于 O,键长: $S-H$ 键 $> O-H$ 键,键能: $S-H$ 键 $< O-H$ 键,则 $S-H$ 键比 $O-H$ 键更易断裂,酸性: $HD > HC$,对应酸根离子水解程度: $C^- > D^-$

必刷知识 ①核外电子排布、电离能、氢键强弱比较

【解析】(1) Ar 的基态原子核外电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$,为全充满结构,只有 1 种排布方式,**A 正确**;Na 失去一个电子之后电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6$,与 Ne 的电子排布式相同,但是 Na 的核电荷数大于 Ne,原子核对外层电子的吸引能力更强,所以 Na 的第二电离能大于 Ne 的第一电离能,**B 正确**;Ge 位于第四周期第 IV A 族,其基态原子简化电子排布式为 $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^2$,**C 错误**;Fe 原子变为 Fe^+ ,优先失去 4s 轨道上的电子,**D 错误**。

专题 1 分子结构与性质解释类答题模板



考点上分练

1. (1) sp^3 甘氨酸为极性分子,且分子中的氨基和羧基都能与水分子形成氢键

(2) L 和 $NaOH(aq)$ 的反应是酯基的水解反应,生成的 M 是钠盐,钠盐易溶于水,加入乙醇,可以减小溶剂的极性,根据相似相溶规律,M 在极性小的溶剂中更容易析出

(3) $NaCl$ 溶液的极性强于蒸馏水, Cl_2 作为非极性分子溶解度降低

必刷知识 ①物质结构和溶解性

【解析】(1) 甘氨酸分子中 N 连 3 个 σ 键,含 1 个孤电子对,价层电子对数为 4,杂化方式为 sp^3 ;甘氨酸为极性分子,且分子中的氨基和羧基都能与水分子形成氢键。

(2) 加入乙醇后析出 M,则涉及 M 的溶解度问题,即可从 M

关键点

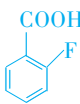
的极性等角度分析:L 和 $NaOH(aq)$ 的反应是酯基的水解反应,生成的 M 是钠盐,钠盐易溶于水,加入乙醇,可以减小溶剂的极性,根据相似相溶规律,M 在极性小的溶剂中更容易析出。

(3) 从结构角度分析,水中加入 $NaCl$,增大了溶剂的极性, Cl_2 作为非极性分子溶解度降低。

**刷有所得**

物质在水中溶解性的判断一般结合以下关键角度:①与水形成分子间氢键(含 N—H、O—H、F—H 结构或 O、N、F 有孤电子对);②改变溶剂极性(一般往水中加入离子化合物可增强极性,促进非极性或弱极性有机物的析出);③与水发生反应。

2. (1) $<$ O 的电负性大于 S, S 的吸电子能力小于 O, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 中羟基极性较小, 酸性较弱

(2) F 的电负性大, 具有吸电子效应, 导致  的羧基中的羟基的极性更大, 酸性更强



(3) 3 烷基是推电子基团, 烷基碳链越长推电子效应越强, 羧基中的羟基的极性越小, 羧酸的酸性越弱


必刷知识 ①物质结构和酸性强弱的判断


【解析】(1) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的结构相当于硫酸分子中 1 个 S=O 键

中的 O 被 S 取代, 结构为 $\text{H}-\text{O}-\text{S}(\text{O})_2-\text{O}-\text{H}$, 由于 O 的电负

性大于 S, S 的吸电子能力小于 O, 相较于 H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 中羟基极性较小, 酸性较弱。

(2) 对比  和  的结构, 二者都含有苯环和羧

基, 由于  的羧基邻位还有 1 个 F 原子, F 原子电负性强, 具有吸电子效应, 对羧基中羟基的影响比较大, 导致羧基

中的羟基极性更大, 更易电离出 H^+ , 导致  的酸性比苯甲酸强。

(3) 结合题图知, 三醋酸锰中配位键数为 3。烷基是推电子 **关键点** 基团, 烷基碳链越长推电子效应越强, 羧基中的羟基的极性越小, 羧酸的酸性越弱。

刷有所得

A—O—H 之类的酸的酸性强弱的判断, 关键在于分析 A 部位对—OH 极性的影响, 一般情况下, A 整体电负性大, 吸电子能力强, —OH 极性大, 酸性强(注意烃基是推电子基)。

3. (1) 富马酸可形成分子间氢键, 马来酸可形成分子内氢键, 形成分子间氢键的熔点较高, 形成分子内氢键的熔点较低

(2) $<$ 杂环 C 存在 N—H 结构, 能与水分子形成分子间氢键, 杂环 B 不能与水分子形成分子间氢键

(3) 变化规律: SiF_4 、 SiCl_4 、 SiBr_4 、 SiI_4 的熔、沸点逐渐升高; 原因: SiF_4 、 SiCl_4 、 SiBr_4 、 SiI_4 都是结构相似的分子晶体, 相对分



子质量依次增大,分子间作用力依次增大

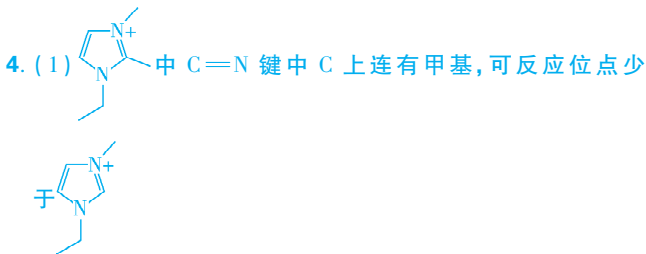
必刷知识◎物质的熔、沸点与分子结构的关系

【解析】(1)富马酸和马来酸的相对分子质量相同,则考虑氢键带来的影响,富马酸可形成分子间氢键,马来酸可形成分子内氢键,形成分子间氢键的熔点较高,形成分子内氢键的熔点较低。

(2)杂环 C 存在 N—H 结构,能与水分子形成分子间氢键,杂环 B 不能与水分子形成分子间氢键,因此杂环 C 的溶解度大。

(3) SiF_4 、 SiCl_4 、 SiBr_4 、 SiI_4 都是结构相似的分子晶体,相对分子质量依次增大,分子间作用力依次增大,因此熔、沸点逐渐增大。

刷有所得 能形成分子内氢键,需要形成部位距离较近,一般存在于苯环的邻位、碳碳双键的顺式结构、有机物分子中 C 上同时含有 $-\text{COOH}$ 与 $-\text{NH}_2$ 等位置。



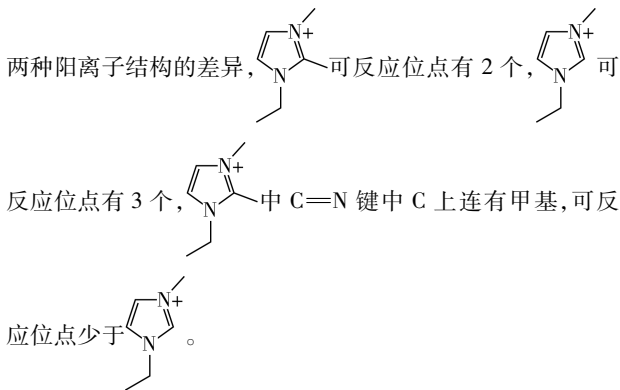
(2) 酮羰基和酯基中氧的电负性大于碳,导致其中碳原子的正电性增强,继而使亚甲基中的碳氢键极性增强

(3) 白磷分子呈正四面体结构,其中键角为 60° ,而 sp^3 杂化键角倾向于 $109^\circ 28'$, $\text{P}-\text{P}$ 键弯曲而具有较大张力,其键能较小,易断裂

(4) CCl_4 中 C 无空轨道,不存在被水进攻的位点

必刷题型◎物质结构和性质分析

【解析】(1) 根据题目信息,捕获 CO_2 需要合适的位置,对比



(2) 酮羰基和酯基中氧的电负性大于碳,导致其中碳原子的正电性增强,继而使亚甲基中的碳氢键极性增强。

(3) 结合白磷的结构和 P 的杂化方式,白磷易自燃,则说明白磷中 $\text{P}-\text{P}$ 键不稳定,白磷分子呈正四面体结构,其中键角为 60° ,而 sp^3 杂化键角倾向于 $109^\circ 28'$, $\text{P}-\text{P}$ 键弯曲而具有较大张力,其键能较小,易断裂。



(4) 根据信息, BX_3 水解过程是水中的 O 的孤电子对进入了 B 的空轨道, CCl_4 中 C 无空轨道, 不存在被水进攻的位点。

5. (1) 在吡咯中, 氮原子的孤电子对参与了大 π 键的形成, 这使得氮原子上的电子云密度降低, 从而减弱了其碱性

(2) 分子中的 N 原子上有孤电子对, 分子偏碱性, 能和 HCl 发生反应

(3) $\text{NH}_3 > \text{N}_2\text{H}_4 > \text{NH}_2\text{OH}$ 三种物质显碱性的原因是 N 上的孤电子对和水中的 H^+ 配位, 因为电负性: $\text{O} > \text{N} > \text{H}$, 故 N 上的电子云密度: $\text{NH}_3 > \text{N}_2\text{H}_4 > \text{NH}_2\text{OH}$, 碱性: $\text{NH}_3 > \text{N}_2\text{H}_4 > \text{NH}_2\text{OH}$

必刷知识 ①物质结构和碱性的关系

【解析】(1) 吡咯分子中氮原子与两个碳原子、1 个 H 原子形成 3 个 σ 键, 氮原子的 1 个孤电子对参与了大 π 键的形成,

关键点

这使得氮原子上的电子云密度降低, 从而减弱了其碱性, 故碱性: 吡啶 > 吡咯。

(2) 能和 HCl 反应, 是因为结构中的 N 原子上有孤电子对, 分子偏碱性。

(3) 三种物质显碱性的原因是 N 上的孤电子对和水中的 H^+ 配位, 因为电负性: $\text{O} > \text{N} > \text{H}$, 故 N 上的电子云密度: $\text{NH}_3 > \text{N}_2\text{H}_4 > \text{NH}_2\text{OH}$, 碱性: $\text{NH}_3 > \text{N}_2\text{H}_4 > \text{NH}_2\text{OH}$ 。

刷有所得 含 $-\text{NH}_2$ 的物质显碱性的原因: N 上的孤电子对和水中的 H^+ 配位, 因此 N 上的电子云密度越大, 碱性越强; 若 N 的孤电子对处于大 π 键中, 碱性削弱。

6. (1) Be^{2+} 有空轨道, F^- 存在孤电子对, 二者可形成配位键

(2) 酸性环境中, 卟啉分子中的 N 原子与 H^+ 形成配位键, 导致提供孤电子对的能力降低

必刷知识 ①物质结构和配位化合物

【解析】(1) 结合配位键的形成可知, Be^{2+} 有空轨道, F^- 存在孤电子对, 二者可形成配位键。

(2) 酸性环境中, 卟啉分子中的氮原子与氢离子形成配位键, 导致提供孤电子对的能力降低, 所以卟啉分子在酸性环境中配位能力会减弱。

7. ①硅烷中的 Si—Si 键和 Si—H 键的键能小于烷烃分子中 C—C 键和 C—H 键的键能, 稳定性差, 易断裂, 导致长链硅烷难以形成; ②Si 的原子半径大, 原子之间形成的 σ 键较长, p—p 轨道肩并肩重叠的程度很小或几乎不重叠, 难以形成 π 键

必刷知识 ①共价键和物质形成

【解析】C 之间存在双键、三键而 Si 没有, 再根据键能大小分析, 硅烷中的 Si—Si 键和 Si—H 键的键能小于烷烃分子中 C—C 键和 C—H 键的键能, 稳定性差, 易断裂, 导致长链硅烷难以形成; Si 的原子半径大, 原子之间形成的 σ 键较长, p—p

关键点

轨道肩并肩重叠的程度很小或几乎不重叠, 难以形成 π 键。

真题风向练

8. PO_4^{3-} 半径较小, 负电荷密度较大



必刷知识 ⊙从结构角度分析 K_{a3} 差异的原因

【解析】 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 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的 K_{a3} 大于 H_3PO_4 的 K_{a3} 。

第2章 ▶ 真题综合测试

1. B 必刷知识 ⊙分子极性

【解析】四种物质均属于 AB_n 型分子, 若物质的 VSEPR 模型与空间结构一致, 则结构对称, 属于非极性分子。 CS_2 的中心 C 原子的价层电子对数为 $2 + \frac{4-2 \times 2}{2} = 2$, 无孤电子对, 属于非极性分子; NF_3 的中心 N 原子的价层电子对数为 $3 + \frac{5-3 \times 1}{2} = 4$, 有 1 个孤电子对, 结构不对称, 属于极性分子; SO_3 和 SiF_4 的中心原子上无孤电子对, 则结构对称, 属于非极性分子, 故选 B。

2. C 必刷知识 ⊙晶体熔点比较、酸式盐溶液的酸碱性、离子液体等

【解析】 NaCl 和 CsCl 均为离子晶体, Na^+ 半径小于 Cs^+ 半径, 在与 Cl^- 结合后, Na^+ 与 Cl^- 的核间距更小, 离子间静电引力更强,

关键点

形成的离子键更强, 故 NaCl 熔点更高, **A 正确**; I_2 和 CCl_4 均是非极性分子, 根据“相似相溶”规律, I_2 易溶于 CCl_4 , **B 正确**; HC_2O_4^- 既能水解又能电离, 其水解方程式为 $\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{OH}^-$, 其电离方程式为 $\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NaHC_2O_4 溶液显酸性, 是因为 HC_2O_4^- 的电离程度大于水解程度, **C 错误**; 离子液体在室温下或稍高于室温时呈液态, 其中有可移动的阴、阳离子, 在电场作用下, 阴、阳离子能够定向移动形成电流, 故离子液体具有良好的导电性, **D 正确**。

知识总结

水解程度大于电离程度的多元弱酸的酸式酸根离子有 HCO_3^- 、 HPO_4^{2-} 、 HS^- , 其盐溶液显碱性; 电离程度大于水解程度的有 HC_2O_4^- 、 HSO_3^- 、 H_2PO_4^- , 其盐溶液显酸性。

3. C 必刷知识 ⊙物质结构, 涉及原子半径、价层电子数、化学键等

【解析】根据 IO_2F 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:



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 $\text{I}:\text{O} = 1:2$ 可知, ③号 O 也应被均摊 $\frac{1}{2}$, 故不可能形成过氧键, **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。

4. B 必刷知识 ①化学键的断裂与形成、反应机理、杂化类型等

【解析】乙醇的结构式为 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$, 乙醛的结构式为

$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ | \quad || \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$, 乙醇催化氧化为乙醛, 断裂 C—H 键和 O—H

键, A 错误; 氟氯烃破坏臭氧层, 氟氯烃产生的氯自由基作催化剂, 改变 O_3 分解的历程, B 正确; 丁烷只含碳碳单键和碳氢单键, 都是 σ 键, 催化裂化为乙烷和乙烯, 只断裂 σ 键, C 错误; 石墨中 C 原子的杂化类型为 sp^2 , 金刚石中 C 原子的杂化类型为 sp^3 , 石墨转化为金刚石, 碳原子轨道的杂化类型由 sp^2 转变为 sp^3 , D 错误。

5. A 必刷知识 ①分子结构与性质分析

【解析】F 的原子半径小于 Cl, 两个 F 原子在形成共价键时, 两个原子核之间的距离小, 排斥力大, 则 F—F 键的键能小于 Cl—Cl 键的键能, A 符合题意; F 的电负性大于 Cl, F—C 键的极性大于 Cl—C 键, 导致 CF_3COOH 中 —OH 的极性更大, 更容易电离出 H^+ , 故三氟乙酸的 K_a 大于三氯乙酸的 K_a , B 不符合题意; F 的电负性大于 Cl, H—F 键的极性大于 H—Cl 键, 故氟化氢分子的极性强于氯化氢, C 不符合题意; F 的电负性很大, 使 HF 分子间形成氢键, 导致气态 HF 中存在 $(\text{HF})_2$, 而 Cl 的电负性不足以形成氢键, 气态 HCl 中只有 HCl 分子, D 不符合题意。

6. A 必刷知识 ①价层电子对互斥理论

【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 的杂化类型不同, 键角不同, D 错误。

**7. A 必刷知识** ⊙ 分子间作用力及分子结构

【解析】甲烷分子中心原子形成四个 σ 键, 没有孤电子对, 所以价层电子对互斥模型和空间构型均为正四面体, **A 正确**; SO_2 和 OF_2 分子的空间构型均为 V 形, 但前者中心原子为 sp^2 杂化, 后者中心原子为 sp^3 杂化, **B 错误**; 冰的结构是水分子通过氢键结合形成的有空隙的空间结构, 表明了氢键通常具有方向性, 干冰的结构表现为分子密堆积, 范德华力没有方向性, **C 错误**; CO_2 和 CCl_4 都是极性键形成的非极性分子, CO_2 既含 σ 键又含 π 键而 CCl_4 只含 σ 键不含 π 键, **D 错误**。

8. C 必刷知识 ⊙ 非极性分子、立体构型、电子式等

【解析】 $\text{O}=\text{P}(\text{N}_3)_3$ 正、负电荷中心不重合, 所以是极性分子, **A 错误**; 与 P 成键的原子不完全相同, 所以空间构型是四面体形, 而不是正四面体形, **B 错误**; $-\text{N}_3$ 微粒分解会生成 N_2 , **C 正确**; 该电子式中 N 原子缺少一个孤电子对, **D 错误**。

易错警示 判断电子式正误首先判断物质类别: 离子化合物、共价化合物、单质, 离子化合物须有 $[\]^n$, 共价化合物注意共用电子对个数, 同时不可遗漏孤电子对。

9. B 必刷知识 ⊙ 键角、非极性分子等

【解析】金刚石中碳原子形成正四面体的空间网状结构, 键角为 $109^\circ 28'$, 而石墨烯中碳原子形成的是平面六边形的二维网状结构, 键角为 120° , **A 错误**; SiH_4 和 SiCl_4 分子中化学键均为极性键, 由于两分子中正、负电荷中心均分别重合, 所以都是非极性分子, **B 正确**; 基态 Ge 原子核外电子排布式为 $[\text{Ar}]3\text{d}^{10}4\text{s}^24\text{p}^2$, **C 错误**; C 元素可以形成不同类型的晶体, C_{60} 是分子晶体、金刚石是共价晶体、石墨是混合型晶体, 而硅一般形成共价晶体, **D 错误**。

方法拓展 对于 AB_n 型分子, 符合 |A 元素的化合价| = A 元素最外层电子数的分子是非极性分子。

10. C 必刷题型 ⊙ 分子性质、键参数等

【解析】键能越大, 稳定性越强, 键能: $\text{C}-\text{H} > \text{Si}-\text{H}$, 所以稳定性: $\text{CH}_4 > \text{SiH}_4$, **A 不符合题意**; 键长越短, 键能越大, 键能: $\text{C}=\text{O} > \text{C}-\text{O}$, 所以键长: $\text{C}=\text{O} < \text{C}-\text{O}$, **B 不符合题意**; CO_2 属于分子晶体, 其熔点和键能无关, **C 符合题意**; 共价晶体中共价键的键能越大, 硬度越大, 键能: $\text{C}-\text{C} > \text{Si}-\text{Si}$, 所以硬度: 金刚石 $>$ 晶体硅, **D 不符合题意**。

11. B 必刷知识 ⊙ VSEPR 模型和空间结构

【解析】 HCl 是共价化合物, 其电子式为 $\text{H}:\ddot{\text{Cl}}:$, **A 错误**;

NH_4ClO_4 中 NH_4^+ 的中心 N 原子孤电子对数为 $\frac{1}{2} \times (5 - 1 - 4) =$

关键点

0, 价层电子对数为 4, ClO_4^- 的中心 Cl 原子孤电子对数为

$\frac{1}{2} \times (7 + 1 - 2 \times 4) = 0$, 价层电子对数为 4, 则二者的 VSEPR

模型和空间结构均为正四面体形, **B 正确**; C_{60} 、石墨、金刚石中碳原子的杂化方式分别为 sp^2 、 sp^2 、 sp^3 , 共有 2 种杂化方式, **C 错误**; NH_3 易液化, 其汽化时吸收热量, 可作制冷剂,



干冰易升华,升华时吸收热量,也可作制冷剂, NH_3 分子间作用力为氢键和范德华力, CO_2 分子间仅存在范德华力,**D 错误**。

12. BD 必刷题型 ①化学用语

【解析】 HCl 是共价化合物,**A 错误**;原子半径: $\text{Cl} < \text{I}$,所以键长: $\text{Cl}-\text{Cl}$ 键 $< \text{I}-\text{I}$ 键,**B 正确**; CH_3COOH 的 $\text{C}=\text{O}$ 键中既存在 σ 键又存在 π 键,**C 错误**;由题意可知酸性: $\text{ClCH}_2\text{COOH} > \text{CH}_3\text{COOH}$,而电负性: $\text{Cl} > \text{H}$,由于电负性: $\text{Cl} > \text{I}$,所以酸性: $\text{ClCH}_2\text{COOH} > \text{ICH}_2\text{COOH}$,**D 正确**。

关键点拨 CH_3COOH 、 ClCH_2COOH 、 ICH_2COOH 的区别是只有 1 个原子不同,酸性强弱的不同是由于电负性不同的取代原子导致的分子极性不同。

13. D 必刷题型 ②物质结构与性质,涉及氮气的稳定性、苯的性质、天然水晶的结构、晶体熔点比较

【解析】由于 N_2 分子中存在氮氮三键,该共价键键能较大,断键需要较多能量,所以常温下很难与其他物质反应,可稳定存在于自然界中,**A 正确**;苯分子中不存在单双键交替的结构,而是形成了稳定的大 π 键,所以不能与溴发生加成反应而使溴的 CCl_4 溶液褪色,**B 正确**;水晶为 SiO_2 晶体,为共价晶体,由 Si 原子和 O 原子通过共价键在三维空间里周期性有序排列而成,呈现规则的多面体外形,**C 正确**; NaCl 属于离子晶体,微粒间作用力为离子键,而 AlCl_3 属于分子晶体,相邻分子间只存在范德华力,分子晶体有低熔点的特性, AlCl_3 熔点低于 NaCl ,**D 错误**。

易错点

14. B 必刷考点 ③杂化类型、键能比较等

【解析】主体分子含有 O 原子和与 O 原子形成共价键的 H 原子,有的羟基氢原子与 $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 间可以形成分子内氢键,**A 正确**;超分子的形成作用主要为非共价键或分子间作用力,

关键点

图乙中客体以 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 和 Cl^- 的形式存在,故主客体分子之间不存在共价键,**B 错误**;磺酸基中的 $\text{S}=\text{O}$ 比 $\text{S}-\text{O}$ 多一个 π 键,轨道重叠程度更大,键长更短,键能更大,故键能: $\text{S}-\text{O} < \text{S}=\text{O}$,**C 正确**; $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 中 N 与 4 个 C 原子形成 4 个 σ 键,故中心原子 N 成键电子对数为 4,孤电子对数 = $\frac{1}{2} \times (5 - 4 - 1) = 0$, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 中 N 与 3 个 C 原子形成 3 个 σ 键,成键电子对数为 3,孤电子对数 = $\frac{1}{2} \times (5 - 3) = 1$,二者中 N 原子上价层电子对数均为 4,故 N 原子均采用 sp^3 杂化,**D 正确**。

15. B 必刷题型 ④物质性质分析

【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 F_2 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

关键点



比,氟的电负性大, $(\text{CF})_x$ 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 $(\text{CF})_x$ 中 $\text{C}-\text{C}$ 的键长比 $\text{C}-\text{F}$ 的键长长, **C 错误**;根据 F 能形成一个共价键,可知 $1 \text{ mol } (\text{CF})_x$ 中含有 $x \text{ mol } \text{C}-\text{F}$ 键,已知石墨中 1 个碳原子形成 $3 \times \frac{1}{2} = 1.5$ 个 $\text{C}-\text{C}$ 共价键, $1 \text{ mol } (\text{CF})_x$ 中含 $1.5x \text{ mol } \text{C}-\text{C}$ 键,故 $1 \text{ mol } (\text{CF})_x$ 中含有 $2.5x \text{ mol}$ 共价单键, **D 错误**。

16. D 必刷知识 ①同素异形体判断、键角比较、氢键等

【解析】同素异形体是同种元素形成的不同单质间的互称, S^{2-} 是离子不是单质, **A 错误**;根据信息可知青蒿素中含有

关键点

—O—O—,不稳定,高温条件下易分解, **B 错误**; NH_3 中心

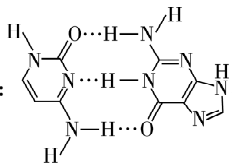
原子 N 原子价层电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (5 - 1 \times 3) = 4$,采用 sp^3

杂化,孤电子对数为 1, CH_4 中心原子 C 原子价层电子对数

为 $4 + \frac{1}{2} \times (4 - 1 \times 4) = 4$,采用 sp^3 杂化,孤电子对数为 0,中

心原子杂化方式相同时,孤电子对数越多,孤电子对对成键电子对的排斥力越大,键角越小,则 NH_3 分子中 $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ 键角小于 CH_4 分子中 $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 键角, **C 错误**;鸟嘌呤、胞嘧啶中含有一 NH —、— NH_2 、O 原子、N 原子,可形成氢键,从

而实现互补配对,如图所示:



D 正确。

方法总结 键角大小比较

- ①分析中心原子杂化方式,键角: sp 杂化 $>$ sp^2 杂化 $>$ sp^3 杂化。
- ②杂化方式相同时,中心原子上的孤电子对数越多,键角越小。
- ③孤电子对数也相同时,比较元素电负性,中心原子相同时,周围原子电负性越大,键角越小;周围原子相同时,中心原子电负性越大,键角越大。

17. A 必刷考点 ①物质性质与元素性质的关系,涉及物质熔、沸点,酸性,硬度比较

【解析】 H_2O 与 H_2S 均由分子构成, O 电负性大,原子半径小, H_2O 分子间存在氢键和范德华力,而 H_2S 分子间只有范

关键点

德华力,氢键强于范德华力,则沸点: $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S}$,与元素的电离能无关, **A 错误**;电负性: $\text{Cl} > \text{Br}$, Cl 原子吸引电子能力更强, HClO 中 $\text{H}-\text{O}$ 极性更大,更容易电离出 H^+ ,则酸性: $\text{HClO} > \text{HBrO}$, **B 正确**;结构相似的共价晶体,键能越大,晶体硬度越大,金刚石与晶体硅都是具有空间立体网状结构的共价晶体,原子半径: $\text{Si} > \text{C}$,则键长: $\text{Si}-\text{Si} > \text{C}-\text{C}$,键能: $\text{Si}-\text{Si} < \text{C}-\text{C}$,硬度: 金刚石 $>$ 晶体硅, **C 正确**;离子晶体中阴、阳离子半径越小,所带电荷越多,离子晶体熔点越高, MgO 和 NaF 都是离子晶体,离子所带电荷: $\text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ 、 $\text{O}^{2-} > \text{F}^-$,则熔点: $\text{MgO} > \text{NaF}$, **D 正确**。

**18. A 必刷知识** ⊙ 分子极性、第一电离能、电子数、杂化类型

【解析】P、Q 分子结构对称,正、负电中心重合,均为非极性分子, **A 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: $B < C < N$, **B 正确**;由 P、Q 的分子结构可知,其分子式分别为 $C_{24}H_{12}$ 、 $B_{12}N_{12}H_{12}$,分子中所含电子数目相等, **C 正确**;P 和 Q 呈平面六元并环结构,C、B 和 N 均采取 sp^2 杂化, **D 正确**。

19. (1) 正四面体 sp^3 Si 周围的 NH_2 基团体积较大,受热时斥力较强, $Si(NH_2)_4$ 中 Si—N 键能相对较小;产物中气态分子数显著增多(熵增)**(2) AB**

必刷知识 ⊙ 分子空间结构分析等

【解析】(1) $Si(NH_2)_4$ 分子可视为 SiH_4 分子中的 4 个氢原子被 4 个 $-NH_2$ (氨基)取代形成的,所以 $Si(NH_2)_4$ 分子的空间结构(以 Si 为中心)名称为正四面体;氨基($-NH_2$)氮原子形成 3 个 σ 键,含有 1 个孤电子对,N 原子的杂化轨道数目为 4,其杂化轨道类型是 sp^3 。

(2) 由硅原子核形成的三种微粒的电子排布式分别为 ① $[Ne]3s^23p^2$ 、② $[Ne]3s^23p^1$ 、③ $[Ne]3s^23p^14s^1$,推知分别为基态 Si 原子、基态 Si^+ 、激发态 Si 原子,激发态 Si 原子有四个电子层,基态 Si 原子失去一个电子后形成 Si^+ ,根据微粒电子层数及各层电子数多少可推知,微粒半径: ③ > ① > ②, **A 正确**;根据 A 项分析可知,电子排布属于基态原子(或离子)的是 ①②, **B 正确**;激发态 Si 原子不稳定,容易失去电子,基态 Si 原子失去一个电子需要的最低能量是硅的第一电离能,基态 Si^+ 失去一个电子需要的最低能量是硅的第二电离能,由于 $I_2 > I_1$,可以得出电离一个电子所需最低能量: ② > ① > ③, **C 错误**;由 C 项分析可知 ② 比 ① 更难失电子,则 ② 比 ① 更容易得电子,即得电子能力: ② > ①, **D 错误**。

20. ①N O ② sp^2 ③O

必刷考点 ⊙ 第一电离能、电负性、杂化方式、配位原子

【解析】①同周期元素从左到右第一电离能呈增大趋势,但 N 原子的 2p 轨道为较稳定的半充满结构,其第一电离能大

关键点

于相邻的 C 和 O,因此元素 C、N、O 中,第一电离能最大的为 N;同周期主族元素从左到右电负性逐渐增大,则元素 C、N、O 中电负性最大的是 O。②尿素分子(H_2NCONH_2)中 C 原子形成 2 个 C—N 和 1 个 C=O,共 3 个 σ 键,无孤电子对,VSEPR 模型为平面三角形,C 原子采取 sp^2 杂化。③八面体配离子 $[Fe(H_2NCONH_2)_6]^{3+}$ 中 Fe^{2+} 的配位数为 6,且有 6 个配体,则每个配体提供 1 个配位原子,尿素分子中的 N、O 原子均含孤电子对,若配位原子为其中一个 N 原子,则配位后该 N 原子形成的碳氮键键长会发生变化,与题给信息“碳氮键的键长均相等”不符,故配位原子为 O。