

热点 08 分子结构与性质

► 命题趋势 ► 解题策略 ► 真题回眸 ► 限时检测

分子结构与性质	考向一 化学键 (σ 键、 π 键、配位键等)
	考向二 杂化方式和分子的空间构型
	考向三 极性分子和非极性分子
	考向四 分子的性质及应用

命题趋势

分子结构与性质是高中化学的重要内容，也是每年高考的热点之一，命题侧重结合新科技，新能源等社会热点为背景，该部分主要考点是：

- (1) 杂化轨道理论和价层电子对互斥模型的应用，杂化类型及解释分子的空间构型；
- (2) 化学键的判断、 σ 键或 π 键数目的计算、配合物等内容；
- (3) 等电子原理的应用；
- (3) 极性分子和非极性分子的性质差异；
- (4) 分子间作用力和氢键对物质性质的影响等。

分子的立体结构和分子之间的作用力也是理解分子结构与性质关系的重要内容，常见题型为选择题和填空题，本部分考查内容的规律性强，命题空间广阔，考查方式会向多方位、多层次发展。

预测 2024 年继续重点考查共价键的不同类型，特别是 σ 键、 π 键、配位键的判断，考查分子的空间构型以及分子的杂化类型，特别是杂化类型的判断是高考重点，考察分子的性质，特别是熔沸点、水溶性、键角大小的原因解释，复习时加以关注。

解题策略

【策略 1】熟悉化学键 (σ 键和 π 键) 与大 π 键的判断方法

1. 共价键

① 分类

分类依据	类型
------	----

形成共价键的原子轨道重叠方式	σ 键	电子云“头碰头”重叠
	π 键	电子云“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	原子间有一对共用电子对
	双 键	原子间有两对共用电子对
	三 键	原子间有三对共用电子对

② σ 键和 π 键判断的一般规律

通过物质的结构式，可以快速有效地判断键的种类及数目，判断成键方式时，需掌握：

共价单键是 σ 键；

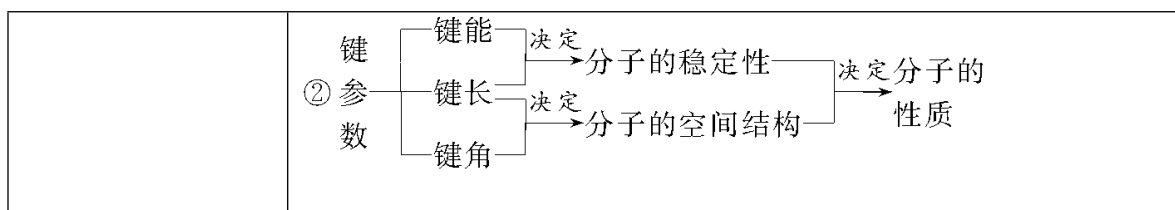
共价双键中含有一 个 σ 键，一个 π 键；

共价三键中含有一 个 σ 键，两个 π 键。

原子形成共价键时，优先形成 σ 键， σ 键可以单独形成， π 键不能单独形成。 σ 键形成过程中电子云重叠程度比 π 键大，更稳定，故含有 π 键的分子发生化学反应时先断裂 π 键。

③ 共价键的键参数

概念	键参 数 - 键能：气态分子中 1 mol 化学键解离成气态原子所吸收的能量 - 键长：构成化学键的两个原子的核间距 - 键角：在多原子分子中，两个相邻共价键之间的夹角
键参数对分子性质的影响	① 键能越大，键长越短，分子越稳定。



2. 大 π 键的简介

简介	大 π 键一般是三个或更多个原子间形成的，是未杂化轨道中原子轨道“肩并肩”重叠形成的 π 键
表达式	Π_m ，其中 m 代表参与形成大 π 键的原子数， n 代表参与形成大 π 键的电子数
一般判断	对于多电子的粒子，若中心原子的杂化方式不是 sp^3 杂化，中心原子与配位原子可能形成大 π 键
示例	 : Π_6 ; $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$: Π_4 ; NO_3^- : Π_6 ; SO_2 : Π_3 ; O_3 : Π_3 ; CO_3^{2-} : Π_6

3. 化学键对物质性质的影响

(1) 对物理性质的影响

金刚石、晶体硅、石英、金刚砂等物质硬度大、熔点高，就是因为其中的共价键很强，破坏时需消耗很多的能量。

NaCl 等部分离子化合物，有很强的离子键，故熔点也较高。

(2) 对化学性质的影响

N_2 分子中有很强的共价键，故在通常状况下， N_2 很稳定， H_2S 、 HI 等分子中的共价键较弱，故它们受热时易分解。

(3) 物质熔化、溶解时化学键的变化

离子化合物的溶解或熔化过程：离子化合物溶于水或熔化后均电离出自由移动的阴、阳离子，离子键被破坏。

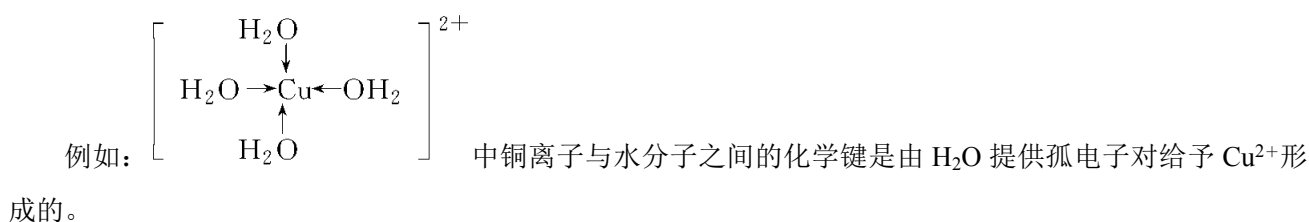
共价化合物的溶解过程：

①有些共价化合物溶于水后，能与水反应，其分子内共价键被破坏，如 CO_2 和 SO_2 等。

②有些共价化合物溶于水后，与水分子作用形成水合离子，从而发生电离，形成阴、阳离子，其分子内的共价键被破坏，如 HCl 、 H_2SO_4 等。

【策略 2】掌握配合物与超分子的概念及应用

(1) 概念: 由一个原子单方面提供孤电子对, 而另一个原子提供空轨道接受孤电子对形成的共价键, 即“电子对给予—接受”键, 是一类特殊的共价键。



①形成过程不同：配位键实质上是一种特殊的共价键，在配位键中一方提供孤电子对，另一方提供空轨道；普通共价键的共用电子对是由成键原子双方共同提供的。

③同普通共价键一样，配位键可以存在于分子之中[如 $\text{Ni}(\text{CO})_4$]，也可以存在于离子之中(如 NH_4^+)。

(1) 概念: 通常把金属离子或原子(称为中心离子或原子)与某些分子或离子(称为配体或配位体)以配位键结合形成的化合物称为配位化合物, 简称配合物。

如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$

a. 配体：含有孤电子对的分子或离子，如 NH_3 、 H_2O 、 CO 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SCN^- 、 CN^- 等。当配体中有两原子有孤电子对时，电负性小的原子为配位原子，如 CO 作配体时 C 为配位原子。

b. 中心离子(或原子)：一般是金属离子，特别是过渡金属离子，中心原子有空轨道，如 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^+ 等。

c. 配位数：直接同中心原子(或离子)配位的含有孤电子对的分子(或离子)的数目。中心原子(或离子)的配位数一般为 2、4、6、8 等。

d. 配合物在水溶液中电离成内界和外界两部分，

如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} + 2\text{Cl}^-$ ，而内界微粒很难电离，因此，配合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 内界中的 Cl^- 不能被 Ag^+ 沉淀，只有外界的 Cl^- 才能与硝酸银溶液反应产生沉淀。

3. 配合物的生成实验探究

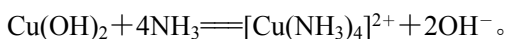
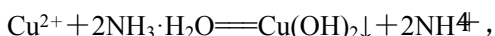
配合物形成时性质的改变：

①溶解度的改变：一些难溶于水的金属化合物形成配合物后，易溶解，如 $\text{AgCl} \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 。

②颜色的改变：当简单离子形成配合物时颜色会发生改变，如 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 的形成，利用此性质可检验铁离子的存在。

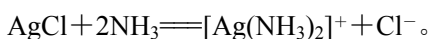
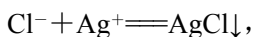
③稳定性改变：形成配合物后，物质的稳定性增强。

(1) CuSO_4 溶液 $\xrightarrow{\text{少量氨水}}$ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (蓝色沉淀) $\xrightarrow{\text{足量氨水}}$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (深蓝色)，其反应的离子方程式为



(2) FeCl_3 溶液 $\xrightarrow{\text{KSCN溶液}}$ $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ (血红色)， KSCN 溶液检验 Fe^{3+} 。

(3) NaCl 溶液 $\xrightarrow{\text{AgNO}_3\text{溶液}}$ AgCl (白色沉淀) $\xrightarrow{\text{氨水}}$ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ，反应的离子方程式为



4. 配合物的种类与应用

配合物种类繁多，如叶绿素、血红素和维生素 B_{12} 都是配合物。如叶绿素中 Mg^{2+} 为中心离子，大环有机化合物作配体，配位原子为 N 。配合物在医药科学、化学催化剂、新型分子材料等领域应用广泛。

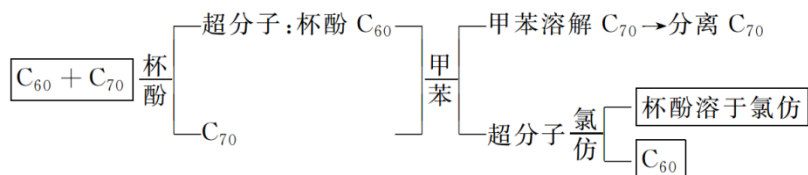
5. 超分子

(1) 定义：由两种或两种以上的分子通过分子间相互作用形成的分子聚集体。这里的分子也包含离子。

(2) 特点：超分子这种分子聚集体，有的是有限的，有的是无限伸展的。

(3) 应用

示例一：分离 C_{60} 和 C_{70}



示例二：冠醚识别碱金属离子：冠醚与合适的碱金属离子形成超分子。

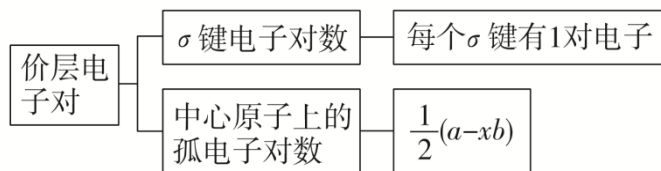
(4) 特征：超分子的两特征分别为分子识别和自组装。

【策略 3】熟练杂化方式与分子空间结构的判断方法

1. 价层电子对互斥模型(VSEPR 模型)

(1) 用价层电子对互斥模型推测分子的空间结构

①价层电子对的计算



式中 a 为中心原子的价电子数, x 为与中心原子结合的原子数, b 为与中心原子结合的原子最多能接受的电子数(H 为 1, 其他原子为“8-该原子的价电子数”), 对于阳离子来说 a 为中心原子的价电子数减去离子的电荷数, 对于阴离子来说 a 为中心原子的价电子数加上离子的电荷数(绝对值)。

如 SO_2 的中心原子为 S, $a=6+2=8$, $b=2$, $x=4$, 中心原子上的孤电子对数 $=\frac{1}{2} \times (8-4 \times 2)=0$, 价层电子对数为 4。

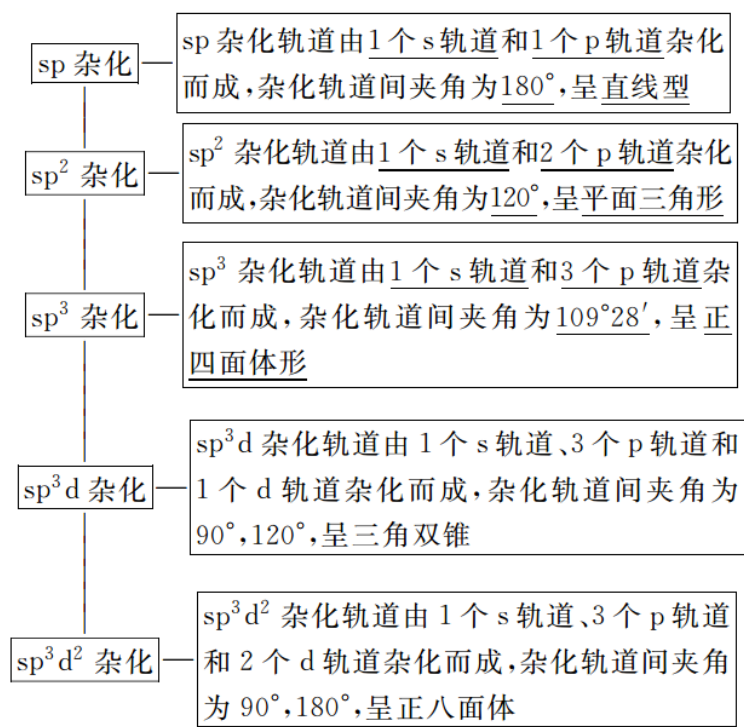
②价层电子对互斥(VSEPR)模型与分子空间结构的关系

价层电子对数	σ 键电子对数	孤电子对数	VSEPR 模型名称	分子空间结构名称	实例

2	2	0	直线形	直线形	CO ₂
3	3	0	平面	平面三角形	BF ₃
	2	1	三角形	V 形	SO ₂
4	4	0	四面体形	正四面体形	CH ₄
	3	1		三角锥形	NH ₃
	2	2		V 形	H ₂ O
5	5	0	三角双锥	三角双锥	PCl ₅
	2	3	三角双锥	V 形	XeF ₂
6	6	0	正八面体	正八面体	SF ₆

2. 杂化轨道理论

(1) 杂化轨道的类型



(3) 杂化轨道与分子空间结构的关系

杂化类型	杂化轨道数目	杂化轨道间夹角	分子空间结构名称	实例
------	--------	---------	----------	----

sp	2	180°	直线形	BeCl ₂
sp ²	3	120°	平面三角形	BF ₃
sp ³	4	109°28′	四面体形	CH ₄
sp ³ d	5	120°, 90°	三角双锥	PCl ₅
sp ³ d ²	6	180°, 90°	正八面体	SF ₆

3. 价层电子对互斥模型与分子的空间结构的区别

价层电子对互斥模型指的是价层电子对的空间结构，而分子的空间结构指的是成键电子对的空间结构，不包括孤电子对。

(1) 当中心原子无孤电子对时，两者的结构一致。

(2) 当中心原子有孤电子对时，两者的结构不一致。

如中心原子采取 sp³ 杂化的分子，其价层电子对互斥模型为四面体形，其分子结构可以为四面体形(如 CH₄)，也可以为三角锥形(如 NH₃)，也可以为 V 形(如 H₂O)。

4. 判断分子中中心原子的杂化轨道类型的方法

(1) 根据分子的空间结构判断

①若分子的空间结构为正四面体形或三角锥形，则分子的中心原子发生 sp³ 杂化。

②若分子的空间结构呈平面三角形，则分子的中心原子发生 sp² 杂化。

③若分子的空间结构呈直线形，则分子的中心原子发生 sp 杂化。

(2) 根据键角判断

若键角为 109°28′，则分子的中心原子发生 sp³ 杂化；若键角为 120°，则分子的中心原子发生 sp² 杂化；若键角为 180°，则分子的中心原子发生 sp 杂化。

(3) 根据中心原子的价层电子对数判断

如中心原子的价层电子对数为 4，是 sp³ 杂化，为 3 是 sp² 杂化，为 2，则是 sp 杂化。

(4) 根据 σ 键数与孤电子对数(适用于结构式已知的粒子)

①含 C 有机物：2 个 σ—sp，3 个 σ—sp²，4 个 σ—sp³。

②含 N 化合物：2 个 $\sigma-sp^2$ ，3 个 $\sigma-sp^3$ 。

③含 O(S)化合物：2 个 $\sigma-sp^3$ 。

5. 分子键角的大小比较

(1) 杂化类型不同： $sp>sp^2>sp^3$ 。

(2) 杂化类型相同

①孤电子对数越多，键角越小，如 $H_2O<NH_3$ 。

②孤电子对数相同，中心原子电负性越大，键角越大，如 $H_2O>H_2S$ 。

③孤电子对数相同，中心原子相同，配位原子电负性越大，键角越小，如 $NF_3<NCl_3$ 。

(3) 在同一分子中， π 键电子斥力大，键角大。

【策略 4】正确理解分子间作用力与分子的性质之间的关系

1. 分子间作用力

(1) 范德华力与物质性质

实质	物质分子之间普遍存在的相互作用力，范德华力的实质是电性作用，无饱和性和方向性。
影响因素	①一般来说，组成和结构相似的物质，随着相对分子质量的增大，范德华力逐渐增大； ②相对分子质量相近的分子，分子的极性越大，范德华力越大。 ③有机物的同分异构体，支链越多，范德华力越小，熔沸点越低。
范德华力与物质性质	范德华力主要影响物质的熔点、沸点、硬度等物理性质。范德华力越大，物质的熔、沸点越高，硬度越大。

(2) 氢键与物质性质

形成	已经与电负性很大的原子形成共价键的氢原子(该氢原子几乎为裸露的质子)与另一个分子中电负性很大的原子之间的作用力称为氢键。
----	--

	氢键属于一种较强的分子间作用力，但不属于化学键。常见的能形成氢键的物质有 NH_3 、 H_2O 、 HF 、醇、羧酸等。
表示方法	$\text{A—H}\cdots\text{B}$ ①A、B 为电负性很大的原子，一般为 N、O、F 三种元素的原子。 ②A、B 可以相同，也可以不同。 ③ $\text{A—H}\cdots\text{B}$ 中 A、B 的电负性越强，半径越小，氢键越强。 如 $\text{F—H}\cdots\text{F} > \text{O—H}\cdots\text{O} > \text{N—H}\cdots\text{N}$ 。
特征	具有一定的方向性和饱和性。
分类	分子内氢键和分子间氢键。
物质性质	分子间氢键使物质的熔、沸点升高，会对电离和溶解度等产生影响。同分异构体中，形成分子间氢键的物质的熔沸点大于形成分子内氢键的物质。如对羟基苯甲醛(形成分子间氢键)的沸点高于邻羟基苯甲醛(形成分子内氢键)的沸点。

(3) 范德华力、氢键和共价键的比较

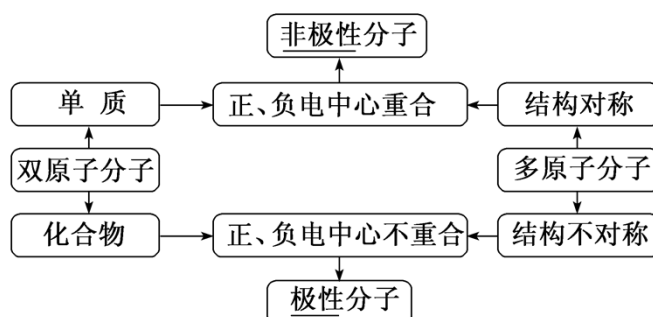
	范德华力	氢键	共价键
作用粒子	分子	氢原子与氟、氮或氧原子 (分子内，分子间)	原子
强度比较	共价键>氢键>范德华力		
影响其强度的因素	①随着分子极性和相对分子质量的增大而增大。 ②组成和结构相似的物质，相对分子质量越大，范德华力越大。	对于 $\text{A—H}\cdots\text{B}$ ，A、B 的电负性越大，B 原子的半径越小，作用力越大。	成键原子半径越小，键长越短，键能越大，共价键越牢固。
对物质性质的影响	①影响物质的熔、沸点和溶解度等物理性质		①影响分子的稳定性。

--	--	--	--

	②组成和结构相似的物质，随相对分子质量的增大，物质熔、沸点升高，如熔、沸点： $F_2 < Cl_2 < Br_2 < I_2$ ， $CF_4 < CCl_4 < CBr_4$	①分子间氢键的存在，使物质的熔、沸点升高，在水中的溶解度增大，如熔、沸点： $H_2O > H_2S$ ， $HF > HCl$ ， $NH_3 > PH_3$ 。 ②分子内氢键使物质的熔、沸点降低。	②共价键键能越大，分子稳定性越强。
--	---	---	-------------------

2. 分子的极性

(1) 非极性分子与极性分子的判断方法



①依据分子的正电中心和负电中心是否重合

极性分子中正电中心和负电中心不重合，分子的某一个部分呈正电性(δ^+)，另一部分呈负电性(δ^-)；非极性分子的正电中心和负电中心重合。

②依据分子中化学键的极性的向量和

只含非极性键的分子一定是非极性分子；含极性键的分子，若分子中各个键的极性的向量和等于零为非极性分子，否则是极性分子。

③对于 AB_n 型分子，一般情况下，若中心原子 A 的化合价的绝对值等于该元素所在的主族序数，则该分子为非极性分子，否则为极性分子。如： CH_4 、 BF_3 、 CO_2 等都是非极性分子，而 H_2O 、 NH_3 、 NF_3 等为极性分子。

(2) 键的极性对化学性质的影响

酸性强弱	理论解释
三氟乙酸 > 三氯乙酸	氟的电负性大于氯的电负性，F—C 的极性大于 Cl—C 的极

	性，使 $\text{F}_3\text{C}-$ 的极性大于 $\text{Cl}_3\text{C}-$ 的极性，导致三氟乙酸的羧基中的羟基的极性更大，更易电离出氢离子。
--	---

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/396034050152011024>