

## 第 38 讲 分子结构与性质

**【考纲要求】** 1. 了解共价键的形成、极性、类型( $\sigma$  键和  $\pi$  键), 了解配位键的含义。2. 能用键能、键长、键角等说明简单分子的某些性质。3. 了解杂化轨道理论及常见的杂化轨道类型( $sp$ 、 $sp^2$ 、 $sp^3$ )。4. 能用价层电子对互斥理论或者杂化轨道理论推测常见的简单分子或离子的立体构型。5. 了解范德华力的含义及对物质性质的影响。6. 了解氢键的含义, 能列举存在氢键的物质, 并能解释氢键对物质性质的影响。

## 考点一 共价键及其参数

## 知识梳理

夯实基础 强化要点

## 1. 本质

在原子之间形成共用电子对(电子云的重叠)。

## 2. 特征

具有饱和性和方向性。

## 3. 分类

分类依据	类型	
形成共价键的原子轨道重叠方式	$\sigma$ 键	电子云“ <u>头碰头</u> ”重叠
	$\pi$ 键	电子云“ <u>肩并肩</u> ”重叠
形成共价键的电子对是否偏移	<u>极性键</u>	共用电子对发生偏移
	<u>非极性键</u>	共用电子对 <u>不发生</u> 偏移
原子间共用电子对的数目	<u>单键</u>	原子间有 <u>一对</u> 共用电子对
	<u>双键</u>	原子间有 <u>两对</u> 共用电子对
	<u>三键</u>	原子间有 <u>三对</u> 共用电子对

**特别提醒** (1) 只有两原子的电负性相差不大时, 才能形成共用电子对, 形成共价键, 当两原子的电负性相差很大(大于 1.7)时, 不会形成共用电子对, 而形成离子键。

(2) 同种元素原子间形成的共价键为非极性键, 不同种元素原子间形成的共价键为极性键。

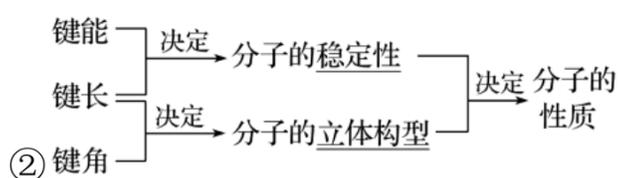
## 4. 键参数

## (1) 概念

键参数

- 键能: 气态基态原子形成 1 mol 化学键释放的最低能量
- 键长: 形成共价键的两个原子之间的核间距
- 键角: 在原子数超过 2 的分子中, 两个共价键之间的夹角

## (2) 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。

## 5. 等电子原理

原子总数相同，价电子总数相同的分子具有相似的化学键特征和立体结构，许多性质相似，如  $N_2$  与  $CO$ 、 $O_3$  与  $SO_2$ 、 $N_2O$  与  $CO_2$ 、 $CH_4$  与  $NH_4^+$  等。

## 【正误判断·辨析易错易混】

- (1) 共价键的成键原子只能是非金属原子(×)
- (2) 在任何情况下，都是  $\sigma$  键比  $\pi$  键强度大(×)
- (3) 在所有分子中都存在化学键(×)
- (4) 分子的稳定性与分子间作用力的大小无关(√)
- (5)  $s-s$   $\sigma$  键与  $s-p$   $\sigma$  键的电子云形状对称性相同(√)
- (6)  $\sigma$  键能单独形成，而  $\pi$  键一定不能单独形成(√)
- (7)  $\sigma$  键可以绕键轴旋转， $\pi$  键一定不能绕键轴旋转(√)
- (8) 碳碳三键和碳碳双键的键能分别是碳碳单键键能的 3 倍和 2 倍(×)
- (9) 键长等于成键两原子的半径之和(×)
- (10) 所有的共价键都有方向性(×)

## 【深度思考·提升思维能力】

1. 有以下物质：①HF，② $Cl_2$ ，③ $H_2O$ ，④ $N_2$ ，⑤ $C_2H_4$ ，⑥ $C_2H_6$ ，⑦ $H_2$ ，⑧ $H_2O_2$ ，⑨HCN(H—C≡N)。只有  $\sigma$  键的是\_\_\_\_\_ (填序号，下同)；既有  $\sigma$  键，又有  $\pi$  键的是\_\_\_\_\_；含有由两个原子的 s 轨道重叠形成的  $\sigma$  键的是\_\_\_\_\_；含有由一个原子的 s 轨道与另一个原子的 p 轨道重叠形成的  $\sigma$  键的是\_\_\_\_\_；含有由一个原子的 p 轨道与另一个原子的 p 轨道重叠形成的  $\sigma$  键的是\_\_\_\_\_。

答案 ①②③⑥⑦⑧ ④⑤⑨ ⑦ ①③⑤⑥⑧⑨ ②④⑤⑥⑧⑨

2. 写出与  $CCl_4$  互为等电子体的分子或离子有\_\_\_\_\_等。

答案  $SiCl_4$ 、 $CBr_4$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $CF_4$  (合理即可)

## ■ 解题探究

总结规律 提炼方法

## 题组一 共价键参数的理解与应用

1. 结合事实判断  $CO$  和  $N_2$  相对活泼的是\_\_\_\_\_，试用下表中的键能数据解释其相对活泼的原因：

$CO$	$C-O$	$C=O$	$C\equiv O$
------	-------	-------	-------------

键能(kJ·mol <sup>-1</sup> )	357.7	798.9	1 071.9
N <sub>2</sub>	N—N	N=N	N≡N
键能(kJ·mol <sup>-1</sup> )	154.8	418.4	941.7

答案 CO 断开 CO 分子的第一个化学键所需要的能量(273.0 kJ·mol<sup>-1</sup>)比断开 N<sub>2</sub>分子的第一个化学键所需要的能量(523.3 kJ·mol<sup>-1</sup>)小

解析 由断开 CO 分子的第一个化学键所需要的能量[(1 071.9-798.9) kJ·mol<sup>-1</sup>=273.0 kJ·mol<sup>-1</sup>]比断开 N<sub>2</sub>分子的第一个化学键所需要的能量[(941.7-418.4) kJ·mol<sup>-1</sup>=523.3 kJ·mol<sup>-1</sup>]小,可知 CO 相对活泼。

2. (2018·河南省开封联考)已知键能、键长部分数据如下表:

共价键	Cl—Cl	Br—Br	I—I	H—F	H—Cl	H—Br	H—I	H—O
键能 (kJ·mol <sup>-1</sup> )	242.7	193.7	152.7	568	431.8	366	298.7	462.8
键长(pm)	198	228	267					96
共价键	C—C	C=C	C≡C	C—H	N—H	N=O	O—O	O=O
键能 (kJ·mol <sup>-1</sup> )	347.7	615	812	413.4	390.8	607	142	497.3
键长(pm)	154	133	120	109	101			

(1)下列推断正确的是\_\_\_\_\_ (填字母,下同)。

A. 稳定性: HF>HCl>HBr>HI

B. 氧化性: I<sub>2</sub>>Br<sub>2</sub>>Cl<sub>2</sub>

C. 沸点: H<sub>2</sub>O>NH<sub>3</sub>

D. 还原性: HI>HBr>HCl>HF

(2)下列有关推断正确的是\_\_\_\_\_。

A. 同种元素形成的共价键,稳定性: 三键>双键>单键

B. 同种元素形成双键键能一定小于单键的 2 倍

C. 键长越短,键能一定越大

D. 氢化物的键能越大,其稳定性一定越强

(3)在 HX 分子中,键长最短的是\_\_\_\_\_,最长的是\_\_\_\_\_ ; O—O 键的键长\_\_\_\_\_ (填“大于”“小于”或“等于”)O=O 键的键长。

答案 (1)ACD (2)A (3)HF HI 大于

解析 (1)根据表中数据,同主族气态氢化物的键能从上至下逐渐减小,稳定性逐渐减弱,A 项正确;从键能看,氯气、溴单质、碘单质的稳定性逐渐减弱,由原子结构知,氧化性也逐渐减弱,B 项错误;还原性与失电子能力有

关, 还原性:  $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$ , D 项正确。(2) 由碳碳键的数据知 A 项正确; 由  $\text{O}-\text{O}$  键、 $\text{O}=\text{O}$  键的键能知, B 项错误;  $\text{C}-\text{H}$  键的键长大于  $\text{N}-\text{H}$  键的键长, 但是  $\text{N}-\text{H}$  键的键能反而较小, C 项错误; 由  $\text{C}-\text{H}$ 、 $\text{N}-\text{H}$  的键能知,  $\text{CH}_4$  的键能较大, 而稳定性较弱, D 项错误。

### 题组二 等电子原理的理解与应用

3. (2017·瓦房店市期末) 根据等电子原理判断, 下列说法中错误的是( )

- A.  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$  分子中所有原子均在同一平面上  
 B.  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$  分子中存在双键, 可发生加成反应  
 C.  $\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{NH}_3$  是等电子体, 均为三角锥形  
 D.  $\text{CH}_4$  和  $\text{NH}_4^+$  是等电子体, 均为正四面体形

答案 B

解析  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$  和苯是等电子体, 其结构相似; C 项,  $\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{NH}_3$  是等电子体, 根据氨气分子的立体构型判断水合氢离子的立体构型; D 项,  $\text{CH}_4$  和  $\text{NH}_4^+$  是等电子体, 根据甲烷的立体构型判断铵根离子的立体构型。

4. 回答下列问题。

(1) 根据等电子原理, 仅由第二周期元素形成的共价分子中, 互为等电子体的是\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。

(2) 在短周期元素组成的物质中, 与  $\text{NO}_2^-$  互为等电子体的分子有\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。

(3) 与  $\text{H}_2\text{O}$  互为等电子体的一种阳离子为\_\_\_\_\_ (填化学式), 阴离子为\_\_\_\_\_。

(4) 与  $\text{N}_2$  互为等电子体的阴离子是\_\_\_\_\_, 阳离子是\_\_\_\_\_。

答案 (1)  $\text{N}_2$   $\text{CO}$   $\text{N}_2\text{O}$   $\text{CO}_2$

(2)  $\text{SO}_2$   $\text{O}_3$

(3)  $\text{H}_2\text{F}^+$   $\text{NH}_2^-$

(4)  $\text{CN}^-$  (或  $\text{C}_2^{2-}$ )  $\text{NO}^+$

### 考点二 分子的立体构型

#### 知识梳理

夯实基础 强化要点

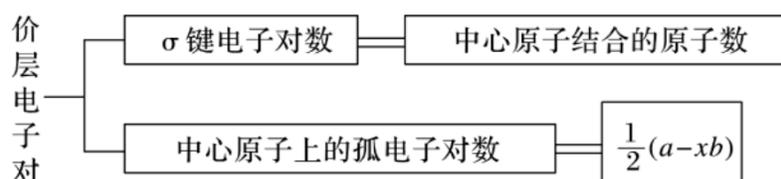
#### 1. 价层电子对互斥理论

##### (1) 理论要点

① 价层电子对在空间上彼此相距最远时, 排斥力最小, 体系的能量最低。

② 孤电子对的排斥力较大, 孤电子对越多, 排斥力越强, 键角越小。

(2) 用价层电子对互斥理论推测分子的立体构型的关键是判断分子中的中心原子上的价层电子对数。



其中：a 是中心原子的价电子数(阳离子要减去电荷数、阴离子要加上电荷数)，b 是与中心原子结合的原子最多能接受的电子数，x 是与中心原子结合的原子数。

### (3) 示例分析

电子对数	$\sigma$ 键电子对数	孤电子对数	电子对立体构型	分子立体构型	实例
2	2	0	直线形	直线形	$\text{CO}_2$
3	3	0	三角形	平面三角形	$\text{BF}_3$
	2	1		V 形	$\text{SO}_2$
4	4	0	四面体形	正四面体形	$\text{CH}_4$
	3	1		三角锥形	$\text{NH}_3$
	2	2		V 形	$\text{H}_2\text{O}$

## 2. 杂化轨道理论

### (1) 理论要点

当原子成键时，原子的价电子轨道相互混杂，形成与原轨道数相等且能量相同的杂化轨道。杂化轨道数不同，轨道间的夹角不同，形成分子的空间结构不同。

### (2) 杂化轨道与分子立体构型的关系

杂化类型	杂化轨道数目	杂化轨道间夹角	立体构型	实例
$sp$	2	$180^\circ$	直线形	$\text{BeCl}_2$
$sp^2$	3	$120^\circ$	平面三角形	$\text{BF}_3$
$sp^3$	4	$109^\circ 28'$	四面体形	$\text{CH}_4$

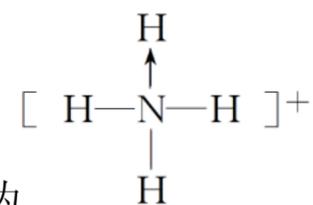
## 3. 配位键

### (1) 孤电子对

分子或离子中没有跟其他原子共用的电子对称为孤电子对。

### (2) 配位键

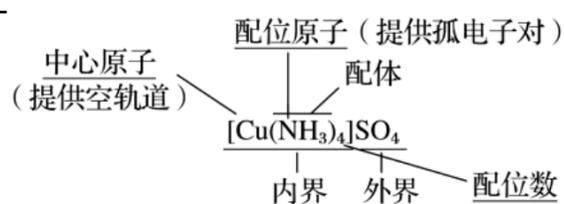
①配位键的形成：成键原子一方提供孤电子对，另一方提供空轨道形成共价键。



②配位键的表示：常用“ $\rightarrow$ ”来表示配位键，箭头指向接受孤电子对的原子，如  $\text{NH}_4^+$  可表示为  $\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\ \uparrow \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \right]^+$ ，在  $\text{NH}_4^+$  中，虽然有一个 N—H 键形成过程与其他 3 个 N—H 键形成过程不同，但是一旦形成之后，4 个共价键就完全相同。

### (3) 配合物

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



配体有孤电子对，如  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CN}^-$  等。

中心原子有空轨道，如  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$  等。

### 【正误判断·辨析易错易混】

- (1) 杂化轨道只用于形成  $\sigma$  键或用于容纳未参与成键的孤电子对(√)
- (2) 分子中中心原子若通过  $\text{sp}^3$  杂化轨道成键，则该分子一定为正四面体结构(×)
- (3)  $\text{NH}_3$  分子为三角锥形，N 原子发生  $\text{sp}^2$  杂化(×)
- (4) 只要分子构型为平面三角形，中心原子均为  $\text{sp}^2$  杂化(√)
- (5) 中心原子是  $\text{sp}$  杂化的，其分子构型不一定为直线形(×)
- (6) 价层电子对互斥理论中， $\pi$  键电子对数不计入中心原子的价层电子对数(√)

### 【深度思考·提升思维能力】

#### 1. 填表

序号	物质	中心原子上的孤电子对数	价层电子对数	VSEPR 模型名称	分子或离子立体构型	中心原子杂化类型
①	$\text{CS}_2$					
②	$\text{HCHO}$					
③	$\text{NCl}_3$					
④	$\text{SO}_4^{2-}$					
⑤	$\text{H}_3\text{O}^+$					

答案 ①0 2 直线形 直线形  $\text{sp}$

②0 3 平面三角形 平面三角形  $\text{sp}^2$

③1 4 四面体形 三角锥形  $\text{sp}^3$

④0 4 正四面体形 正四面体形  $\text{sp}^3$

⑤1 4 四面体形 三角锥形  $\text{sp}^3$

#### 2. 比较下列分子或离子中键角大小。

(1)  $\text{H}_2\text{O}$  \_\_\_\_\_  $\text{H}_3\text{O}^+$ ， $\text{NH}_3$  \_\_\_\_\_  $\text{NH}_4^+$ 。

(2)  $\text{SO}_3$  \_\_\_\_\_  $\text{CCl}_4$ ， $\text{CS}_2$  \_\_\_\_\_  $\text{SO}_2$ 。

答案 (1) < < (2) > >

解析 (1)  $\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{H}_3\text{O}^+$ ， $\text{NH}_3$  与  $\text{NH}_4^+$  的中心原子均采用  $\text{sp}^3$  杂化，孤电子对数越多，斥力越大，键角越小。

(2) 杂化不同，键角不同。

### 题组一 分子的立体构型及中心原子杂化类型的判断

1. (2017·东河区校级期末)下列说法中正确的是( )

- A.  $\text{PCl}_3$  分子是三角锥形, 这是因为 P 原子是以  $\text{sp}^2$  杂化的结果  
 B.  $\text{sp}^3$  杂化轨道是由任意的 1 个 s 轨道和 3 个 p 轨道混合形成的四个  $\text{sp}^3$  杂化轨道  
 C. 凡中心原子采取  $\text{sp}^3$  杂化的分子, 其 VSEPR 模型都是四面体  
 D.  $\text{AB}_3$  型的分子立体构型必为平面三角形

答案 C

解析 A 项,  $\text{PCl}_3$  分子的中心原子 P 含有 3 个成键电子对和 1 个孤电子对, 为  $\text{sp}^3$  杂化, 立体构型为三角锥形, 错误; B 项, 能量相近的 s 轨道和 p 轨道形成杂化轨道, 错误; C 项, 凡中心原子采取  $\text{sp}^3$  杂化的分子, 其 VSEPR 模型都是四面体, 而分子的立体构型还与含有的孤电子对数有关, 正确; D 项,  $\text{AB}_3$  型的分子立体构型与中心原子的孤电子对数也有关, 如  $\text{BF}_3$  中 B 原子没有孤电子对, 为平面三角形,  $\text{NH}_3$  中 N 原子有 1 个孤电子对, 为三角锥形, 错误。

2. 原子形成化合物时, 电子云间的相互作用对物质的结构和性质会产生影响。请回答下列问题:

(1)  $\text{BF}_3$  分子的立体构型为\_\_\_\_\_ ,  $\text{NF}_3$  分子的立体构型为\_\_\_\_\_。

(2) 已知  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CH}_4$  三种分子中, 键角由大到小的顺序是  $\text{CH}_4 > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$ , 请分析可能的原因是

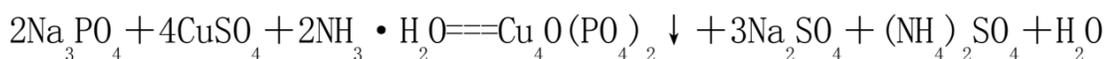
答案 (1) 平面三角形 三角锥形

(2)  $\text{CH}_4$  分子中的 C 原子没有孤电子对,  $\text{NH}_3$  分子中 N 原子上有 1 对孤电子对,  $\text{H}_2\text{O}$  分子中 O 原子上有 2 对孤电子对, 对成键电子对的排斥作用增大, 故键角减小

解析 (1)  $\text{BF}_3$  分子中的 B 原子采取  $\text{sp}^2$  杂化, 所以其分子的立体构型为平面三角形;  $\text{NF}_3$  分子中的 N 原子采取  $\text{sp}^3$  杂化, 其中一个杂化轨道中存在一对孤电子对, 所以其分子的立体构型为三角锥形。

(2)  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CH}_4$  分子中的 O、N、C 均采取  $\text{sp}^3$  杂化, 而在 O 原子上有 2 对孤电子对, 对成键电子对的排斥作用最大, 键角最小; N 原子上有 1 对孤电子对, 对成键电子对的排斥作用使键角缩小, 但比水分子的要大; C 原子上无孤电子对, 键角最大。

3. (2017·桂林中学月考) 锂—磷酸氧铜电池正极的活性物质是  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ , 可通过下列反应制备:



请回答下列问题:

(1) 上述化学方程式中涉及的 N、O、P 元素的电负性由小到大的顺序是\_\_\_\_\_。

(2) 基态 S 原子的价电子排布式为\_\_\_\_\_。

(3)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  中含有化学键的类型为\_\_\_\_\_。

(4)  $\text{PO}_4^{3-}$  的立体构型是\_\_\_\_\_ , 其中 P 原子的杂化方式为\_\_\_\_\_。

(5) 在硫酸铜溶液中加入过量 KCN 溶液, 生成配合物  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ , 则 1 mol  $\text{CN}^-$  中含有的  $\pi$  键数目为\_\_\_\_\_, 1 mol  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$  中含有的  $\sigma$  键数目为\_\_\_\_\_。

答案 (1)  $\text{P} < \text{N} < \text{O}$

※ 推 荐 ※ 下 载 ※

(2)  $3s^2 3p^4$ 

(3) 离子键、共价键

(4) 正四面体  $sp^3$ (5)  $2N_A$   $8N_A$ 

解析 (1) 同周期主族元素的电负性从左到右逐渐增大, 则有电负性:  $N < O$ ; 同主族元素的电负性自上而下逐渐减弱, 则有电负性:  $N > P$ 。

(2) 基态 S 原子核外有 16 个电子, 根据核外电子排布规律, 其价电子排布式为  $3s^2 3p^4$ 。

(3)  $(NH_4)_2SO_4$  分子中存在 N—H 极性共价键和 S—O 极性共价键,  $NH_4^+$  和  $SO_4^{2-}$  之间存在离子键。

(4)  $PO_4^{3-}$  中 P 原子的价层电子对数为  $4 + \frac{5+3-2 \times 4}{2} = 4$ , 则 P 原子采取  $sp^3$  杂化, 故  $PO_4^{3-}$  的立体构型为正四面体。

(5)  $CN^-$  中 C、N 原子之间存在  $C \equiv N$  键, 1 个  $CN^-$  中存在 1 个  $\sigma$  键、2 个  $\pi$  键, 故 1 mol  $CN^-$  含有 2 mol  $\pi$  键。 $[Cu(CN)_4]^{2-}$  中  $Cu^{2+}$  为中心离子,  $CN^-$  为配体,  $Cu^{2+}$  与  $CN^-$  之间以配位键结合, 即每个  $CN^-$  与  $Cu^{2+}$  间有 1 个  $\sigma$  键, 故 1 mol  $[Cu(CN)_4]^{2-}$  含有 8 mol  $\sigma$  键。

4. (2018 · 南昌县莲塘一中月考) (1) 下列说法正确的是\_\_\_\_\_。

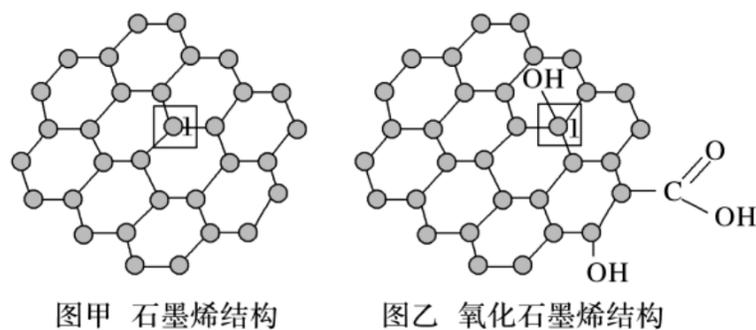
A.  $HOCH_2CH(OH)CH_2OH$  与  $CH_3CHClCH_2CH_3$  都是手性分子

B.  $NH_4^+$  和  $CH_4$  的立体构型相似

C.  $BF_3$  与  都是平面形分子

D.  $CO_2$  和  $H_2O$  都是直线形分子

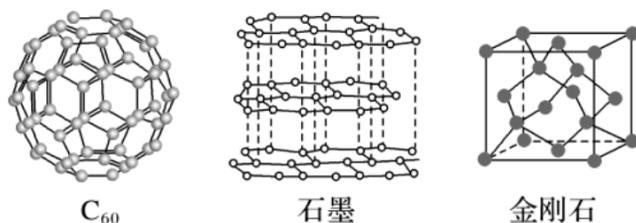
(2) 石墨烯(图甲)是一种由单层碳原子构成的平面结构新型碳材料, 石墨烯中部分碳原子被氧化后, 其平面结构会发生改变, 转化为氧化石墨烯(图乙)。



①图甲中, 1 号 C 与相邻 C 形成  $\sigma$  键的个数为\_\_\_\_\_。

②图乙中, 1 号 C 的杂化方式是\_\_\_\_\_, 该 C 与相邻 C 形成的键角\_\_\_\_\_ (填 “>” “<” 或 “=”) 图甲中 1 号 C 与相邻 C 形成的键角。

(3) 碳元素的单质有多种形式, 下图依次是  $C_{60}$ 、石墨和金刚石的结构图:



①金刚石、石墨、 $C_{60}$ 、碳纳米管等都是碳元素的单质形式, 它们互为\_\_\_\_\_。

②金刚石、石墨烯(指单层石墨)中碳原子的杂化形式分别为\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。

※ 推 荐 ※ 下 载 ※

答案 (1)BC (2)①3 ② $sp^3$ 杂化 < (3)①同素异形体 ② $sp^3$ 杂化  $sp^2$ 杂化

解析 (1)A项,  $HOCH_2CH(OH)CH_2OH$  分子中没有手性碳原子, 不属于手性分子, 错误; B项, 两种微粒均为正四面体结构, 正确; C项,  $BF_3$  为平面正三角形结构, 苯为平面正六边形结构, 两者均属于平面形分子, 正确; D项,  $CO_2$  分子为直线形结构,  $H_2O$  分子为“V”形结构, 错误。

(2)①石墨烯是层状结构, 每一层上每个碳原子都是以  $\sigma$  键和相邻 3 个碳原子连接。

②图乙中 1 号碳形成了 4 个共价键, 故其杂化方式为  $sp^3$ ; 图甲中的键角为  $120^\circ$ , 而图乙中 1 号碳原子与甲烷中的碳原子类似, 其键角接近  $109^\circ 28'$ 。

(3)①金刚石、石墨、 $C_{60}$ 、碳纳米管等都是碳元素的单质形式, 它们的组成相同, 结构不同、性质不同, 互称为同素异形体。②金刚石中碳原子与四个碳原子形成 4 个共价单键(即 C 原子采取  $sp^3$  杂化方式), 构成正四面体; 石墨烯中的碳原子采用  $sp^2$  杂化方式与相邻的三个碳原子以  $\sigma$  键结合, 形成正六边形的平面层状结构。

## 题组二 配位理论及应用

5. (2018·广东省茂名调研)向盛有硫酸铜溶液的试管中滴加氨水, 先生成难溶物, 继续滴加氨水, 难溶物溶解, 得到深蓝色透明溶液。下列对此现象的说法正确的是( )

- A. 反应后溶液中不存在任何沉淀, 所以反应前后  $Cu^{2+}$  的浓度不变
- B. 沉淀溶解后, 生成深蓝色的配离子  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
- C. 配位化合物中只有配位键
- D. 在  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  配离子中,  $Cu^{2+}$  给出孤电子对,  $NH_3$  提供空轨道

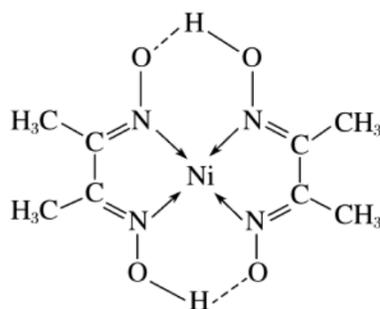
答案 B

解析  $NH_3$  与  $Cu^{2+}$  形成配位键,  $Cu^{2+}$  提供空轨道,  $NH_3$  提供孤电子对。

6.  $F^-$ 、 $K^+$  和  $Fe^{3+}$  三种离子组成的化合物  $K_3FeF_6$ , 其中化学键的类型有\_\_\_\_\_; 该化合物中存在一个复杂离子, 该离子的化学式为\_\_\_\_\_, 配体是\_\_\_\_\_。

答案 离子键、配位键  $[FeF_6]^{3-}$   $F^-$

7. 丁二酮肟镍是一种鲜红色沉淀, 可用来检验  $Ni^{2+}$ , 其分子结构如图所示。该结构中 C 原子的杂化方式是\_\_\_\_\_, 分子内微粒之间存在的作用力有\_\_\_\_\_ (填字母)。



- a. 离子键
- b. 共价键
- c. 配位键
- d. 氢键

答案  $sp^2$ 、 $sp^3$  bcd

## 考点三 分子间作用力与分子的性质

## 知识梳理

夯实基础 强化要点

## 1. 分子间作用力

(1) 概念：物质分子之间普遍存在的相互作用力，称为分子间作用力。

(2) 分类：分子间作用力最常见的是范德华力和氢键。

(3) 强弱：范德华力 $\leq$ 氢键 $\leq$ 化学键。

## (4) 范德华力

范德华力主要影响物质的熔点、沸点、硬度等物理性质。范德华力越强，物质的熔点、沸点越高，硬度越大。一般来说，组成和结构相似的物质，随着相对分子质量的增加，范德华力逐渐增大。

## (5) 氢键

①形成：已经与电负性很强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强的原子之间的作用力，称为氢键。

②表示方法：A—H $\cdots$ B

③特征：具有一定的方向性和饱和性。

④分类：氢键包括分子内氢键和分子间氢键两种。

## ⑤分子间氢键对物质性质的影响

主要表现为使物质的熔、沸点升高，对电离和溶解度等产生影响。

## 2. 分子的性质

## (1) 分子的极性

类型	非极性分子	极性分子
形成原因	正电中心和负电中心 <u>重合</u> 的分子	正电中心和负电中心 <u>不重合</u> 的分子
存在的共价键	非极性键或极性键	<u>非极性键或极性键</u>
分子内原子排列	<u>对称</u>	<u>不对称</u>

## (2) 分子的溶解性

①“相似相溶”的规律：非极性溶质一般能溶于非极性溶剂，极性溶质一般能溶于极性溶剂。若溶剂和溶质分子之间可以形成氢键，则溶质的溶解度增大。

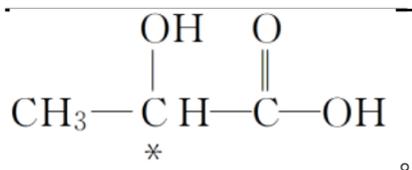
②随着溶质分子中憎水基个数的增大，溶质在水中的溶解度减小。如甲醇、乙醇和水以任意比互溶，而戊醇在水中的溶解度明显减小。

## (3) 分子的手性

①手性异构：具有完全相同的组成和原子排列的一对分子，如同左手和右手一样互为镜像，在三维空间里不能重叠的现象。

②手性分子：具有手性异构体的分子。

③手性碳原子：在有机物分子中，连有四个不同基团或原子的碳原子。含有手性碳原子的分子是手性分子，如



## (4) 无机含氧酸分子的酸性

无机含氧酸的通式可写成  $(\text{HO})_m \text{RO}_n$ ，如果成酸元素 R 相同，则 n 值越大，R 的正电性越高，使 R—O—H 中 O 的电子向 R 偏移，在水分子的作用下越易电离出  $\text{H}^+$ ，酸性越强，如酸性： $\text{HClO} < \text{HClO}_2 < \text{HClO}_3 < \text{HClO}_4$ 。

## 【正误判断·辨析易错易混】

- (1) 可燃冰 ( $\text{CH}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) 中甲烷分子与水分子间形成了氢键 ( )
- (2) 乙醇分子和水分子间只存在范德华力 ( )
- (3) 氢键具有方向性和饱和性 ( )
- (4)  $\text{H}_2\text{O}_2$  分子间存在氢键 ( )
- (5) 卤素单质、卤素氢化物、卤素碳化物 (即  $\text{CX}_4$ ) 的熔、沸点均随着相对分子质量的增大而增大 ( )
- (6) 氢键的存在一定能使物质的熔、沸点升高 ( )
- (7)  $\text{H}_2\text{O}$  比  $\text{H}_2\text{S}$  稳定是因为水分子间存在氢键 ( )

答案 (1) × (2) × (3) √ (4) √ (5) × (6) × (7) ×

解析 (1) 可燃冰中水分子间存在氢键，但  $\text{CH}_4$  与  $\text{H}_2\text{O}$  之间不存在氢键。

(2) 乙醇分子、水分子中都有—OH，符合形成氢键的条件。

(4)  $\text{H}_2\text{O}_2$  分子中的 H 几乎成为“裸露”的质子，与水分子一样， $\text{H}_2\text{O}_2$  分子间也存在氢键。

(5) 卤素氢化物中，HF 分子间能形成氢键，其熔、沸点最高。

(6) 分子内氢键对物质的熔、沸点影响很小，能使物质的熔、沸点降低。

(7)  $\text{H}_2\text{O}$  比  $\text{H}_2\text{S}$  稳定是因为 O—H 键键能大于 S—H 键键能，而与氢键无关。

## 【深度思考·提升思维能力】

下列事实均与氢键的形成有关，试分析其中氢键的类型。

- ① 冰的硬度比一般的分子晶体的大；
- ② 甘油的粘度大；
- ③ 邻硝基苯酚 20 °C 时在水中的溶解度是对硝基苯酚的 0.39 倍；
- ④ 邻羟基苯甲酸的电离常数是苯甲酸的 15.9 倍，对羟基苯甲酸的电离常数是苯甲酸的 0.44 倍；
- ⑤ 氨气极易溶于水；
- ⑥ 氟化氢的熔点高于氯化氢。

属于分子间氢键的是\_\_\_\_\_；属于分子内氢键的是\_\_\_\_\_。

答案 ①②⑤⑥ ③④

解析 分子内氢键除必须具备形成氢键的条件外，还必须具备特定的条件：形成平面环(五元或六元环最为稳定)、形成的环中没有任何扭曲等。氢键的形成使物质在熔沸点、电离度、溶解度等方面表现出一些特殊性质。由于分子间氢键的作用，形成的“缔合分子”增大了分子间作用力，使得物质的熔沸点升高(如水)、溶解度增大(如氨)、电

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/476220220144011005>