


1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	A	D	B	C	C	A	B	B	C
11	12	13	14	15	16	17			
B	C	D	C	D	B	B			

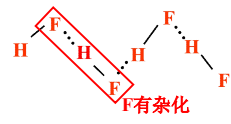
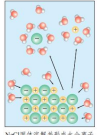
18. (1)  $4s^2 4p^2$   
2) 同族元素，从上到下原子半径逐渐增大，原子核对外层电子的有效吸引逐渐减弱，失电子能力逐渐增强【请清楚，不要吝惜你的文字，下同】  
(3)  $<$  二者为同构型的分子晶体，XeF<sub>4</sub>相对分子质量大，范德华力大，熔点高  
(4)  $sp^3$   
(5) 2 bc  
19. (1)  $3d^5 4s^1$  15 钾和铬  
(2) Cu<sup>+</sup>的外围电子排布为  $3d^{10}$ ，结构稳定，难失去电子变成Cu<sup>2+</sup>，Zn<sup>2+</sup>的外围电子排布为  $3d^{10} 4s^0$ ，易失去4s电子  
(3) 共价键  $H_2F^+$ 、 $NH_4^+$   $sp^3$   
20. (1) 3 哑铃形 (2) D  
(3)  $sp^3$ 【从题给图可看出，并没有形成平面形，所以不是  $sp^2$  杂化】 2 石墨烯同层碳原子中，1个碳原子和周围3个碳原子结合后，还剩1个价电子，单层磷烯同层磷原子中，1个磷原子和周围3个磷原子结合后，还剩2个价电子(在同一层内磷原子的剩余价电子数比碳原子多)  
(4)  $PCl_5$  大于

5. 下列化学用语或图示正确的是

A. NaCl 溶液中的水合离子:  B.  $SO_4^{2-}$  中的 S-O 键为  $sp^2-2p\sigma$  键  $sp^3-p$

C.  $NO_2$  的价层电子对互斥(VSEPR)模型: 

D. 固体 HF 中的链状结构:  $H-F \cdots H-F \cdots H-F \cdots H-F$

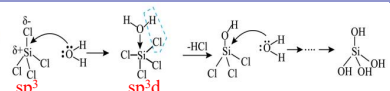


6. 非金属卤化物中心原子具有  $\delta^+$  和价层空轨道时可发生亲核水解: 中心原子有孤电子对时, 孤电子对进攻  $H_2O$  的  $H^+$  可发生亲电水解。  $SiCl_4$  亲核水解机理如图。下列说法错误的是

A. 图示过程只有极性键的断裂与生成 B. 图示过程中 Si 有 2 种杂化方式  $sp^3$   $sp^3d$   
C.  $CCl_4$  和  $PCl_3$  均能发生亲核水解 D.  $NCI_3$  水解产物可能为  $NH_3$  和  $HClO$   $-3分$

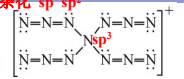
17. 共价型氢化物也称分子型氢化物。由氢和 IIIA-VIIA 族元素所形成。其中与 IIIA 族元素形成的氢化物是缺电子化合物和聚合型氢化物, 如乙硼烷  $B_2H_6$ , 氢化铝  $(AlH_3)_n$  等。下列有关说法不正确的是

A.  $CCl_4$  在水中不水解而  $SiCl_4$  在水解的主要原因是 Si 具有 3d 轨道



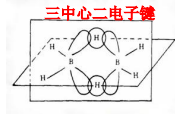
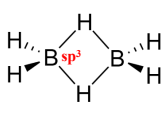
11. 理论化学模拟得到一种  $N_{11}^+$  离子, 结构如图。下列关于该离子的说法错误的是

A. 所有原子均满足 8 电子结构 B. N 原子的杂化方式  $sp$   $sp^3$   $sp^2$   
C. 空间结构为四面体形 D. 常温下不稳定



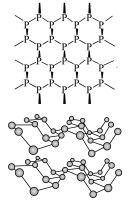
17. 共价型氢化物也称分子型氢化物。由氢和 IIIA-VIIA 族元素所形成。其中与 IIIA 族元素形成的氢化物是缺电子化合物和聚合型氢化物, 如乙硼烷  $B_2H_6$ , 氢化铝  $(AlH_3)_n$  等。下列有关说法不正确的是

A.  $CCl_4$  在水中不水解而  $SiCl_4$  在水解的主要原因是 Si 具有 3d 轨道  
B.  $(AlH_3)_n$  为平面分子, 可以水解成  $H_2$  与  $Al(OH)_3$   
C.  $H_2S$  中 H-S 键角大致  $93^\circ$ , 可以理解为 S 不杂化而成键, 故酸性强于  $H_2O$   
D.  $B_2H_6$  中 B 采取  $sp^3$  杂化, 分子中有 B-H-B 键存在



(3) 黑磷晶体是一种比石墨烯更优秀的新型材料, 具有类似石墨一样的片层结构如图所示。黑磷中 P 原子的杂化方式为 \_\_\_\_。每一层内 P 原子形成六元环彼此相接, 每个空间六元环中平均含有的 P 原子个数为 \_\_\_\_。从结构上看, 单层磷烯导电性优于石墨烯的原因是 \_\_\_\_

(3)  $sp^3$ 【从题给图可看出，并没有形成平面形，所以不是  $sp^2$  杂化】 2 石墨烯同层碳原子中，1个碳原子和周围3个碳原子结合后，还剩1个价电子，单层磷烯同层磷原子中，1个磷原子和周围3个磷原子结合后，还剩2个价电子(在同一层内磷原子的剩余价电子数比碳原子多)

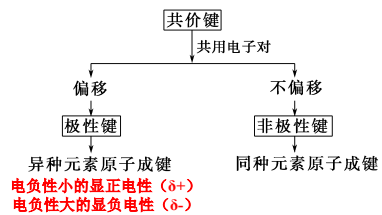


# 键的极性与分子间作用力

2025.04.03

## 一、共价键的极性

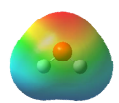
### 1. 共价键极性的判断



- 电负性差值越大的两原子形成的共价键的极性越强
- 共用电子对偏移程度越大，键的极性越强

## 一、共价键的极性

### 2. 分子的极性 本质：正负电荷中心是否重合



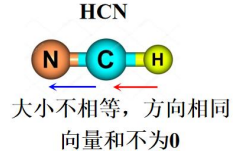
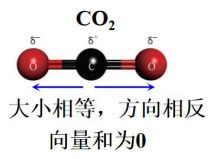
共价键的极性 } 决定 正负电荷中心是否重合 } 决定 分子的极性  
分子的空间结构

## 一、共价键的极性

### 2. 分子的极性 本质：正负电荷中心是否重合

#### 判断方法

方法1：共价键的极性的向量和是否为零【键的极性方向：电负性小的指向大的】



#### 经验判断：

在 $AB_n$ 型分子中A原子没有孤对电子一般为非极性分子

在 $AB_n$ 型分子中A原子化合价绝对值等于价电子数，一般为非极性分子

化学式	<chem>BF3</chem>	<chem>CO2</chem>	<chem>PCl5</chem>	<chem>SO3</chem>	<chem>H2O</chem>	<chem>NH3</chem>	<chem>SO2</chem>
中心原子化合价的绝对值	3	4	5	6	2	3	4
中心原子价层电子数	3	4	5	6	6	5	6
分子极性	非极性	非极性	非极性	非极性	极性	极性	极性

## 一、共价键的极性

### 2. 分子的极性 本质：正负电荷中心是否重合

#### 方法2：正负电荷中心是否重合

- 在极性分子中，正电荷重心同负电荷重心间的距离称偶极长，通常用 $d$ 表示。极性分子的极性强弱同偶极长和正(或负)电荷重心的电量 $q$ 有关，一般用偶极矩 $\mu$ 来衡量。分子的偶极矩定义为偶极长和偶极上一端电荷电量的乘积，即 $\mu = dq$ 。试回答以下问题：  
(1) HCl、CS2、H2S、SO2四种分子中 $\mu = 0$ 的是 \_\_\_\_\_；  
(2) 实验测得： $\mu(\text{PF}_3) = 1.03$ 、 $\mu(\text{BF}_3) = 0$ 。由此可知，PF3分子构型是 \_\_\_\_\_，BF3分子构型是 \_\_\_\_\_。  
(3) 抗癌药Pt(NH3)2Cl2具有平面四边形结构，Pt处在四边形的中心，NH3和Cl分别处在四边形的4个角上。已知该化合物有两种异构体，A：棕黄色者 $\mu > 0$ ，B：淡黄色者 $\mu = 0$ 。在水中溶解度较大的是 \_\_\_\_\_ (填序号)。




## 一、共价键的极性

### 3.键的极性与分子极性的关系

- ①非极性分子 { 均为非极性键：如  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{P}_4$   
均为极性键：如  $\text{CCl}_4$ 、 $\text{CO}_2$   
含极性键、非极性键：如  $\text{C}_2\text{H}_6$
- ②极性分子 { 均为极性键：如  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$   
含极性键、非极性键：如  $\text{H}_2\text{O}_2$

注：一般情况下，单质分子为非极性分子，但  $\text{O}_3$  是V形分子，其空间结构不对称， $\text{O}_3$  中的共价键是极性共价键， $\text{O}_3$  为极性分子

$\text{H}_2\text{O}_2$  的空间结构是 ，是不对称结构，为极性分子

## 一、共价键的极性

### 4.分子极性对物理性质的影响

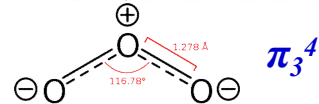
#### 对溶解性的影响（相似相溶）

臭氧是极性分子

臭氧是一种重要物质。大气高空的臭氧层保护了地球生物的生存；空气质量预报中臭氧含量是空气质量的重要指标；它还是有机合成的氧化剂、替代氯气的净水剂……

臭氧分子的空间结构与水分子的相似，

其分子有极性，但很微弱，仅是水分子的极性的28%。臭氧分子中的共价键是极性键，其中心氧原子是呈正电性的，而端位的两个氧原子是呈负电性的。由于臭氧的极性微弱，它在四氯化碳中的溶解度高于在水中的溶解度。



## 一、共价键的极性

### 4.分子极性对物理性质的影响

#### 对溶解性的影响（相似相溶）

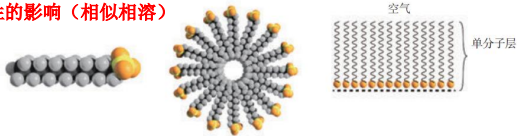


图 2-19 烷基磺酸根离子（左）、胶束（中）、表面活性剂在水的表面形成单分子层（右）

表面活性剂的有机分子，分子的一端有极性，称为亲水基团，分子的另一端没有或者几乎没有极性，称为疏水基团。

有一大类称为表面活性剂的有机分子，分子的一端有极性，称为亲水基团，分子的另一端没有或者几乎没有极性，称为疏水基团。烷基磺酸根离子就是一种表面活性剂（如图 2-19 左）。

表面活性剂在水中会形成亲水基团向外、疏水基团向内的胶束（如图 2-19 中）。由于油渍等污垢是疏水的，会被包裹在胶束内腔，这就是肥皂和洗涤剂的去污原理。

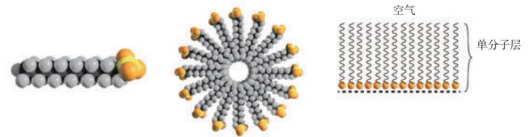


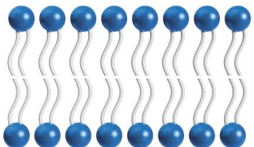
图 2-19 烷基磺酸根离子（左）、胶束（中）、表面活性剂在水的表面形成单分子层（右）

这些分子之所以称为表面活性剂，是由于它们会分散在水的液体表面形成一层疏水

基团朝向空气的单分子层，又称单分子膜（如图 2-19 右），从而大大降低水的表面张力。

### 4.分子极性对物理性质的影响

#### 对溶解性的影响（相似相溶）



人体细胞和细胞器的膜是双分子膜，双分子膜是由大量两性分子（一端有极性、另一端无极性）组装而成的。细胞膜的两侧都是水溶液，水是极性分子，而构成膜的两性分子的头基是极性基团而尾基是非极性基团。

相似相溶1：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【作用力的相似（极性的相似）】

注意：这是一条经验规律，并不绝对

例如： $\text{I}_2$ （非极性分子）易溶于  $\text{CCl}_4$ （非极性分子），但在水（极性分子）中溶解度很小

### 4.分子极性对物理性质的影响

#### 对溶解性的影响（相似相溶）

某些物质在 293 K，100 g 水中的溶解度

名称	甲醇	乙醇	1-丙醇	1-丁醇	1-戊醇
溶解度/g	$\infty$	$\infty$	$\infty$	0.11	0.030

随分子中的碳原子数增加，饱和一元醇在水中的溶解度逐渐减小。

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  中的  $-\text{OH}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  中的  $-\text{OH}$  相近，因而乙醇易溶于水。

戊醇 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) 中烃基较大，其中的  $-\text{OH}$  跟水分子中的  $-\text{OH}$  相似性差异较大，因此它在水中溶解度明显减小。

相似相溶2：结构相似性越高，越易溶解【结构的相似】



## 二、分子间作用力（范德华力与氢键）

表 2-9 某些氢键的键能和键长\*

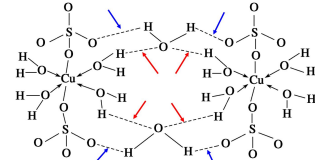
氢键 X—H...Y	键能/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	键长/pm	代表性例子
F—H...F	28.1	255	(HF) <sub>n</sub>
O—H...O	18.8	276	冰
O—H...O	25.9	266	甲醇、乙醇
N—H...F	20.9	268	NH <sub>4</sub> F
N—H...O	20.9	286	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>
N—H...N	5.4	338	NH <sub>3</sub>

(4) 氢键的强弱：与X和Y原子的电负性及半径大小有关，电负性大（共用电子对越偏移），半径小，则氢键强

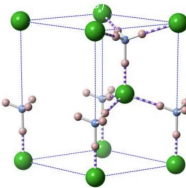
## 二、分子间作用力（范德华力与氢键）

问题1、除分子与分子之间外，其他微粒间能形成氢键吗？

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O、Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O等，在这些离子晶体中还存在共价键、氢键等。（注：晶体中也存在范德华力，只是当能量份额很低时不提及。）然而，贯穿整个晶体的主要作用力仍是阴、阳离子之间的作用力。



在氯化铵晶体中，以离子键为主，但同时存在非常明显的氢键作用。当温度不高时，NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的4个H分别与其4个方向的F<sup>-</sup>间形成氢键(如图)。



结构：P57

质，人们提出了氢键的概念。氢键是除范德华力之外的另一种分子间作用力，它是由已经与电负性很大的原子形成共价键的氢原子（如水分子中的氢）与另一个电负性很大的原子（如水分子中的氧）之间形成的作用力（如图

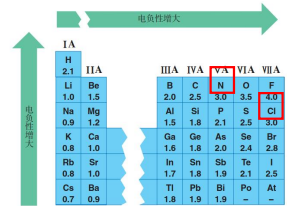


图 1-23 电负性的周期性变化

问题2、为什么要强调电负性很大？

问题3、为什么Cl的电负性与N接近，HCl分子间一般不考虑氢键？

### 2. 氢键形成的条件 鲁科版教材

在 X—H...Y 中，氢原子两边的 X 原子和 Y 原子所属元素通常具有较大的电负性和较小的原子半径，或者说，氢原子位于 X 原子和 Y 原子之间且 X 原子和 Y 原子具有强烈吸引电子的作用，氢键才能形成。当 X 原子和 Y 原子是位于元素周期表的右上角元素的原子时，更容易形成氢键，如氮原子、氧原子和氟原子等。

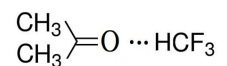
元素	电负性	原子半径 /pm
H	2.1	37
N	3.0	75
O	3.5	73
F	4.0	71
Cl	3.0	99

问题4、烃R<sub>3</sub>C—H一般无法形成氢键，

如何适当改变烃基R，实现跟化合物中N、O、F产生“氢键”？

结构：P54 表 2-6 不同羧酸的 pK<sub>a</sub>

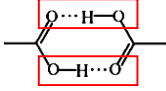
羧酸	pK <sub>a</sub>
丙酸 (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH)	4.88
乙酸 (CH <sub>3</sub> COOH)	4.76
甲酸 (HCOOH)	3.75
氯乙酸 (CH <sub>2</sub> ClCOOH)	2.86
二氯乙酸 (CHCl <sub>2</sub> COOH)	1.29
三氯乙酸 (CCl <sub>3</sub> COOH)	0.65
三氟乙酸 (CF <sub>3</sub> COOH)	0.23





问题5、[浙江2021.1]用质谱仪检测气态乙酸时，谱图中出现质荷比(相对分子质量)为120的峰，原因是 乙酸通过分子间氢键形成二聚体

若此二聚体为环状结构，画出分子间氢键

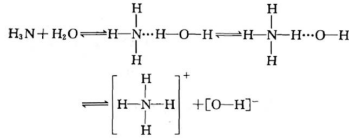


结构 P62

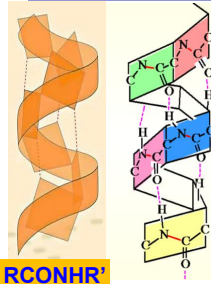
7. 正误判断，正确的打“√”，错误的打“×”。

- (1) 极性分子中可能含有非极性键 ( )
- (2) 非极性分子中可能含有极性键 ( )
- (3) 乙醇分子和水分子间只存在范德华力 ( )
- (4) 氢键 (X—H...Y) 中三原子在一条直线上时，作用力最强 ( )
- (5) “X—H...Y” 三原子不在一条直线上时，也能形成氢键 ( )
- (6) H<sub>2</sub>O 比 H<sub>2</sub>S 稳定是因为水分子间存在氢键 ( )
- (7) 可燃冰 (CH<sub>4</sub> · 8H<sub>2</sub>O) 中甲烷分子与水分子间形成了氢键 ( )

问题6、氨气极易溶于水，原因之一与氨和水可形成分子间氢键有关，画出氨与水分子之间的氢键。



问题7、蛋白质二级结构:氢键使肽链盘绕或折叠



有机基础 P114

肽键中的氧原子与氢原子之间存在氢键，会使肽链盘绕或折叠成特定的空间结构，形成蛋白质的二级结构。肽链在二级结构基础上还会进一步盘曲折叠，形成更复杂的三级结构。多个具有特定三级结构的多肽链通过非共价键相互作用（如氢键等）排列组装，形成蛋白质的四级结构。

表 2-9 某些氢键的键能和键长<sup>\*</sup> 结构: P58

氢键 X—H...Y	键能/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	键长/pm	代表性例子
N—H...O	20.9	286	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>
N—H...N	5.4	338	NH <sub>3</sub>

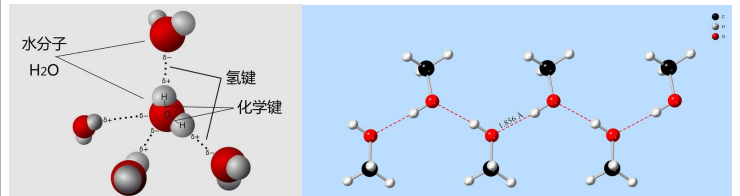
问题8、请分析水、甲醇分子间氢键键能不同的可能原因

表 2-9 某些氢键的键能和键长<sup>\*</sup>

氢键 X—H...Y	键能/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	键长/pm	代表性例子
F—H...F	28.1	255	(HF) <sub>n</sub>
O—H...O	18.8	276	冰
O—H...O	25.9	266	甲醇、乙醇
N—H...F	20.9	268	NH <sub>4</sub> F
N—H...O	20.9	286	CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub>
N—H...N	5.4	338	NH <sub>3</sub>

\* 氢键键长一般定义为 A—H...B 的长度，而不是 H...B 的长度。

有无氢键、氢键数目、氢键键能



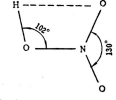
水形成一个氢键后，削弱了O的负电性，致使第二个氢键相对较弱，平均键能较小

结构 P78-79

积，如图 3-17 的碳 60。然而，我们最熟悉的冰，水分子之间的主要作用力是氢键（当然也存在范德华力），从图 3-18 可见，在冰的晶体中，每个水分子周围只有 4 个紧邻的水分子。尽管氢键比共价键弱得多，不属于化学键，却跟共价键一样具有方向性，即氢键的存在迫使在四面体中心的每个水分子与四面体顶角方向的 4 个相邻水分子相互吸引。这一排列使冰晶体中的水分子的空间利用率不高，也可能是因为甲醇形成氢键数目少，可以更好实现方向匹配，有较之于水更大的氢键键能。

问题9、结合氢键知识，解释如下可能原因：

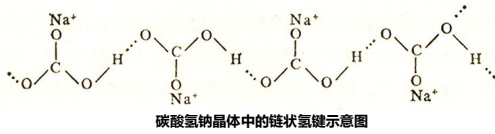
- (1) 硝酸(M=63g/mol)的沸点: 83 °C  
乙酸(M=60g/mol)的沸点: 118 °C



- ①存在分子间氢键的物质一般具有**较高**的熔、沸点。  
②存在分子内氢键使物质熔、沸点**降低**。

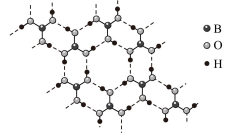
问题9、结合氢键知识，解释如下可能原因：

- (2)  $\text{NaHCO}_3$ 的溶解度比 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 小



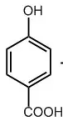
- ①在极性溶剂里，溶质分子与溶剂形成分子间氢键，则溶解度增大。  
②在极性溶剂里，溶质分子形成分子内氢键（或溶质分子间形成较多氢键），则溶解度减小。  
而在非极性溶剂中，溶解度情况与上述相反。

从氢键角度解释硼酸在水中溶解度随温度升高而增大的原因



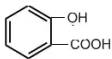
硼酸分子间通过氢键缔合，加热时部分氢键被破坏

(3) 对羟基苯甲酸、邻羟基苯甲酸、苯甲酸的酸性强弱



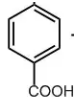
$\text{pK}_{\text{a}_1}=4.56$

-OH  
诱导吸电子  
共轭给电子  
总体给电子

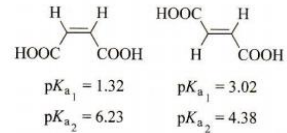


$\text{pK}_{\text{a}_1}=2.98$

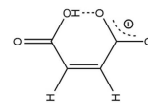
形成分子内氢键，  
有利于羧基电离



$\text{pK}_{\text{a}}=4.21$



形成分子内氢键，不利于氢离子的电离



(4) 水结冰时，体积膨胀，密度降低

氢键的存在迫使在四面体中心的水分子与四面体顶角方向的4个相邻水分子相互吸引，这一排列使冰晶体中的水分子的空间利用率不高，留有相当大的空隙，其密度比液态水小。

(5) 接近水的沸点的水蒸气的相对分子质量的测定值比按化学式 $H_2O$ 计算出来的相对分子质量大。

接近水的沸点的水蒸气中存在相当量的水分子因氢键而相互缔合，形成缔合分子。

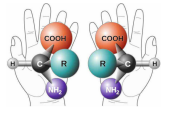
### 三、分子的手性

#### 1.手性异构体

具有完全相同的组成和原子排列的一对分子，如同左右手一样互为镜像，却在三维空间里不能叠合，互称手性异构体（或对映异构体）。

2.手性分子 有手性异构体的分子叫做手性分子。

3.手性碳原子：连接四个互不相同的原子或基团的碳原子称为手性碳原子。用 $^*C$ 来标记。



4.分子的手性意义

手性分子在生命科学和药物生产方面有广泛的应用。对于手性药物，一个异构体可能是有效的，而另一个异构体可能是无效甚至是有害的。

5. 手性分子判断：能否完全重合，能重合的不是手性分子（可通过是否含有手性碳原子判断，有手性碳原子，一般是手性分子，但不绝对。有手性碳原子，也可能是非手性分子，没有手性碳原子，也可能是手性分子）

