

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
B	D	A	C	B	A	B	D	D	C
11	12	13	14	15	16	17	18		
D	B	D	B	D	B	C	B		

19. < 两种物质中的P都为 sp^3 杂化,但 P_2O_5 中P有一对孤电子对,孤电子对对成键电子对的排斥力较大,故 P_2O_5 中 $\angle O-P-O$ 小于 P_2O_3 中 $\angle O-P-O$ 【**要辨杂化类型,这样一步步比较下去!**】

20. (1) < < < < > > < <
【**键角比较,先看杂化类型,如果相同,再看孤电子对数,孤电子对数也一种,再看是否有多重键,再看电负性大小,成键电子对离中心原子越近(中心原子电负性越大,越往中心原子靠),排斥越大,键角越大!**】

(2) sp^2 > ClO_2 分子中 $Cl-O$ 键的键长小于 Cl_2O 中 $Cl-O$ 键的键长,其原因是: ClO_2 分子中既存在 σ 键,又存在大 π 键,原子轨道重叠的程度较大,因此其中 $Cl-O$ 键的键长较小,而 Cl_2O 只存在普通的 σ 键【**要先比较大小,再说明原因!**】

21.(1)B【**题目说的是反射太阳光,所以是部分被吸收后反射出来的太阳光,是吸收光增!**】 (2)

6【**不同能量的电子看电子占有的能级数!**】 5 (3)BD

22.(1)B-O键键能大于B-B键和B-H键,所以更易形成稳定性更强的B-O键

(2) 氢键和水之间可以形成氢键 BD

(3) $H_3BO_3 + OH^- = [B(OH)_4]^-$

23.A $N \equiv O \cdot H > C \equiv S$ 【**好好记忆吧,同学们!**】

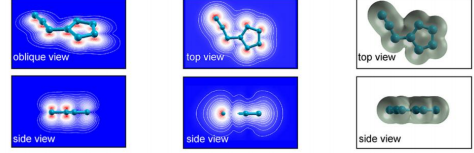
根据 σ 键数判断未杂化p轨道中的电子数

4. 我国科学家预测了稳定的氮单质分子 N_8 (结构如图)。设 N_A 为阿伏加德罗常数的值。下列说法错误的是

- A. 该分子中五元环中的氮氮键长>氮气中氮氮键长
B. $1.0mol N_8$ 的 sp^2 杂化N原子数为 $6N_A$
C. $1.0mol N_8$ 的(价层)孤电子对数为 $7N_A$
D. 键角: $\alpha > \beta$



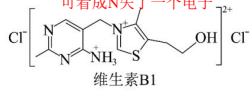
c Contour of 10 π electrons d Contour of 14 σ_{LP} electrons e Isosurface of 10 $\pi + 14 \sigma_{LP}$



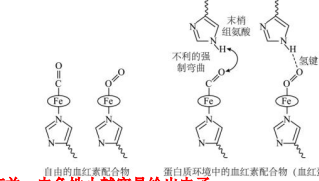
Local density of states of 24 delocalized electrons in N_8

6. 维生素 B1 被称为硫胺素或抗神经炎素,结构如图所示。其部分结构与苯类似,分子中也存在离域大 π 键(π_n^m 中n代表成键原子个数,m代表p轨道上的电子数)。下列说法错误的是

- A. 维生素 B1 中键角 $\angle H-O-C > \angle H-N-C$
B. 维生素 B1 中存在离域大 π 键 π_6^6
C. 维生素 B1 属于水溶性维生素
D. 维生素 B1 中存在的共价键既有极性键又有非极性键



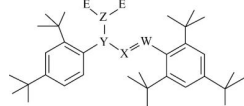
10. 血红蛋白能准确、快速地吸收和释放氧气,保证生命活动的正常进行,同时血红蛋白也能与CO等结合。根据图示下列说法正确的是



- A. 碳原子比氧原子的半径大,故CO是以C原子与血红蛋白中的Fe结合蛋白质环境中的血红素配合物(血红蛋白片段)
B. 蛋白质中的血红素比自由的血红素更容易与CO结合从而导致CO中毒自由的血红素配合物
C. 在血红蛋白中, O_2 分子仅有一个O原子与Fe相连,形成的Fe-O-O键角大约为 120°
D. 在血红蛋白中, O_2 中未键合的O以配位键与组氨酸相连,使血红蛋白能快速的释放 O_2

11. 如图为一种结构有趣的“糖葫芦”分子,其中W、X、Y、Z四种元素位于同一主族的相邻周期。X的电负性大于Z,工业上利用沸点差异从空气中分离出Y的单质。E是短周期元素。E与Y的价电子数之和与Mg的质子数相同,W⁺与E⁻的电子结构相同。下列说法错误的是

- A. 简单离子半径: $W > E > Y$
B. X的第一电离能在同周期元素中排第三
C. 简单氢化物键角: $Y > W$
D. 已知电负性 $Y > Cl$,则 YCl_3 水解生成 HYO_3 和HCl



20. (1)比较下列分子或离子中的键角大小(填“>”“<”或“=”):
① BF_3 _____ NCI_3 , H_2O _____ CS_2 . ② H_2O _____ NH_3 , SO_2 _____ SO_4^{2-} .
③ H_2O _____ H_2S , NCI_3 _____ PCl_3 . ④ NF_3 _____ NCI_3 , PCl_3 _____ PBr_3

1. 通过空间结构分析(VSEPR模型): CO_2 直线形(180°), BCl_3 、 BF_3 平面正三角形(120°)
【首先考虑杂化】 CH_4 、 CCl_4 、 $SiCl_4$ 正四面体形($109^\circ 28'$)
2. 考虑孤电子对对成键电子对的排斥作用: NH_3 (107°) H_2O (105°)
【其次考虑中心原子上的孤电子对的有无和多少】
3. 考虑不同成键类型电子对之间的排斥作用: $HCHO$ ($\angle HCO > \angle HCH$)
【再次考虑中心原子上多重键】 $COCl_2$ ($\angle ClCO > \angle ClCCl$)
4. 考虑电负性对键角的影响: $H_2O > H_2S > H_2Se$ $NH_3 > PH_3 > AsH_3$
【最后考虑中心原子或配位原子的电负性】 配位原子相同,中心原子电负性大,成键电子对偏向于中心原子,电子对之间的斥力大,键角大
 $PI_3 > PBr_3 > PCl_3 > PF_3$
中心原子相同,配位原子电负性小,成键电子对偏向于中心原子,电子对之间的斥力大,键角大

分子的空间结构

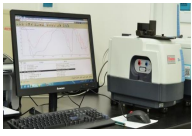


2023.05.25

(2) ClO_2 中心原子为 Cl, Cl_2O 中心原子为 O, 二者均为 V 形结构, 但 ClO_2 中存在大 π 键 (Π_3^4)。 ClO_2 中 Cl 原子的轨道杂化方式为 _____; O-Cl-O 键角 _____ Cl-O-Cl 键角 (填“>”“<”或“=”)。比较 ClO_2 与 Cl_2O 中 Cl-O 键的键长并说明原因 **先判断再说明原因** _____。

21. “天问一号”利用环绕器在火星上空开展了全球遥感探测, 通过分析火星表面反射太阳的光谱特征数据, 发现火星土壤富含三价铁。

(1) 火星表面 **反射太阳的光谱属于** _____。 A. 发射光谱 B. 吸收光谱

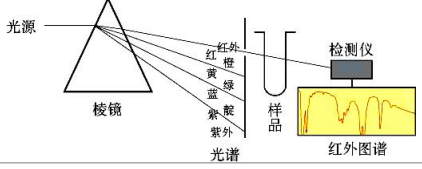
一、分子结构的测定

红外光谱仪	质谱仪	晶体X射线衍射仪
		
测定化学键或官能团	测定相对分子质量	测定键长、键角等

一、分子结构的测定

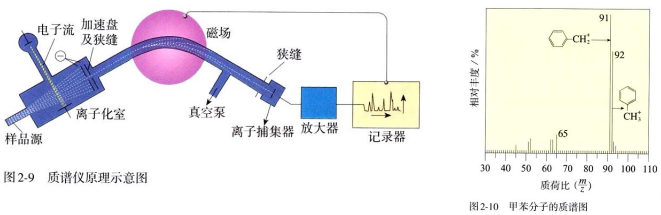
红外光谱的测定原理:

分子中的原子不是固定不动的, 而是不断地振动着的。当一束红外线透过分子时, 分子会吸收跟它的某些化学键的振动频率相同的红外线, 再记录到图谱上呈现吸收峰。通过和已有谱图库比对, 或通过量子化学计算, 可以得知各吸收峰是由哪种化学键、哪种振动方式引起的, 综合这些信息, **可分析出分子中含有何种化学键或官能团的信息。**



一、分子结构的测定

用质谱法测定分子的**相对分子质量**

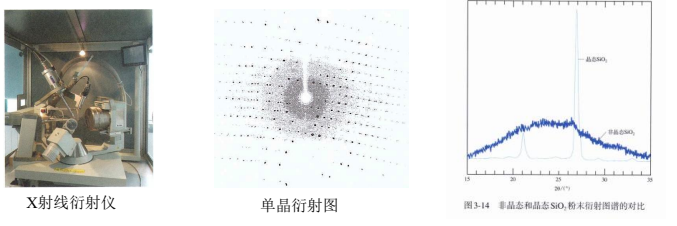


质荷比(粒子的相对质量与其电荷数的比值)的**最大值(一般是)**即为该物质的相对分子质量。

一、分子结构的测定

X射线衍射仪

在晶体的X射线衍射实验中, 当单一波长的X射线通过晶体时, X射线和晶体中的电子相互作用, 会在记录仪上产生**分立的斑点或明锐的衍射峰**。**键长、键角等信息**



二、多样的分子空间

1. 双原子分子: O_2 HCl

2. 三原子分子: 三原子(AB_2 型)分子的空间结构——直线形和V形

化学式	电子式	结构式	键角	分子的空间结构模型		空间结构
				空间填充模型	球棍模型	
CO_2	$\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}\text{:}\ddot{\text{C}}\text{:}\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}$	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$	180°			直线形
H_2O	$\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$		105°			V形

二、多样的分子空间

3. 四原子分子: 四原子(AB_3 型)分子的空间结构——平面三角形和三角锥形

化学式	电子式	结构式	键角	分子的空间结构模型		空间结构
				空间填充模型	球棍模型	
CH_2O	$\text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}$ $\text{H}-\ddot{\text{C}}-\text{H}$		120°			平面三角形
NH_3	$\text{H}-\ddot{\text{N}}-\text{H}$		107°			三角锥形
BF_3	$\text{F}-\ddot{\text{B}}-\text{F}$		120°			平面三角形

其他四原子分子: C_2H_2 180° P_4 60° 正四面体形

二、多样的分子空间

4. 五原子分子: 五原子(AB_4 型)分子的空间结构——正四面体形

化学式	电子式	结构式	键角	分子的空间结构模型		空间结构
				空间填充模型	球棍模型	
CH_4	$\text{H}-\ddot{\text{C}}-\text{H}$		$109^\circ 28'$			正四面体形
CCl_4	$\text{Cl}-\ddot{\text{C}}-\text{Cl}$		$109^\circ 28'$			正四面体形

一些分子的空间结构模型

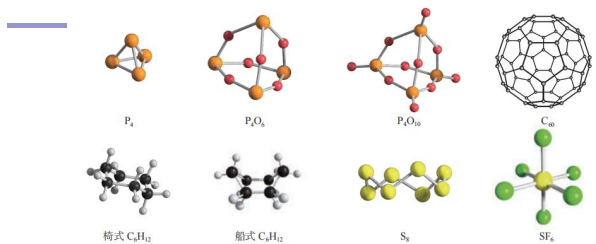


图2-13 一些分子的空间结构模型

分子世界是如此异彩纷呈,美不胜收,常使人流连忘返。
分子空间结构与其稳定性有关。例如,图2-13中的 S_8 像顶皇冠,如果把其中一个向上的硫原子倒转向下,尽管也可以存在,却不如皇冠式稳定;又如,椅式 C_6H_{12} 比船式 C_6H_{12} 稳定。

三、价层电子对互斥模型

有一种比较简单的理论叫价层电子对互斥模型(VSEPR model),这种简单的理论可以用来预测分子的空间结构。

要点:

- (1) 分子的空间结构是中心原子周围的价层电子对相互排斥的结果。
- (2) VSEPR的“价层电子对”是指分子中的中心原子与结合原子间的 σ 键电子对(多重键只记 σ 键电子对)和中心原子上的孤电子对。
- (3) 中心原子的价层电子对数(VP)= σ 键电子对数+孤电子对数
- (4) 价层电子对之间由于静电排斥作用,而趋向于尽可能彼此远离,分子也尽可能采取对称结构,使静电斥力最小。

得出分子的VSEPR模型

三、价层电子对互斥模型

1. 预测分子的空间结构的步骤

1. 计算中心原子的成键电子对数=与中心原子结合原子数
2. 计算中心原子上的孤电子对数
3. 价层电子对数= σ 键电子对数+孤电子对数
4. 确定VSEPR理想模型
5. 略去孤电子对,确定分子的空间结构

2. 中心原子上的价层电子对数的计算

(1)中心原子上的价层电子对数=σ键电子对数+中心原子上的孤电子对数

①σ键电子对数的确定：由化学式确定（与中心原子结合原子数）

②中心原子上的孤电子对数的确定：中心原子上的孤电子对数= $\frac{(a-xb)}{2}$

中心原子的价层电子数	
主族元素	=最外层电子数
阳离子	=中心原子的价电子数-离子的电荷数
阴离子	=中心原子的价电子数+离子的电荷数
x	与中心原子结合的原子数
b	与中心原子结合的原子最多能接受的电子数（可以看成达到稳定结构还缺几个电子）
H	=1
其他原子	=8-该原子的价层电子数

3. 常见分子或离子的空间结构的推测

分子或离子	中心原子上的孤电子对数	中心原子上的价层电子对数	VSEPR模型	VSEPR模型名称	空间结构	空间结构名称
CO ₂ 、BeCl ₂	0	2		直线形		直线形
CO ₃ ²⁻ 、BF ₃	0	3		平面三角形		平面三角形
SO ₂ 、PbCl ₂	1	3		平面三角形		V形
CH ₄ 、CCl ₄	0	4		正四面体形		正四面体形
NH ₃ 、NF ₃	1	4		四面体形		三角锥形
H ₂ O、H ₂ S	2	4		四面体形		V形

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C	A	D	C	D	C	B	A	B	A
11	12	13	14	15	16	17	18		
A	D	D	CD	BC	D	C	A		

19. (1) H₂S 【H₂S 四对，其他三对】 平面三角 2 【σ键和π键】 sp³
(2) sp³ 平面三角形 (3) 平面三角形 三角锥形
20. (1) 3:1 sp² (2) sp³ (3) sp³ NH₄⁺ CH₄ (4) sp² <
21.L (1) ①②③⑥⑦⑧ ④⑤⑨ (2) ⑦
(3) 三角锥形 V形 V形 直线形 直线形
- II. (1) [Ar]3d⁷ 或 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d⁷ 平面三角形
(2) N O N、C、H sp² sp³ 21
- 22.(1)PCl₃ 三角锥形
(2)不对,因为氮原子没有 2d 轨道
(3)
$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ [\text{H}:\text{N}:\text{H}]^+ \quad [:\text{H}]^- \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

8. 下列说法不正确的是

- A. 杂化轨道只用于形成共价键
B. 分子的空间结构为平面三角形，中心原子为 sp² 杂化
C. 中心原子是 sp 杂化的，其分子的空间结构不一定为直线型
D. 价层电子对互斥模型中，π键电子对数不计入中心原子的价层电子对数

7. 正误判断，正确的打“√”，错误的打“×”。
(1) 杂化轨道只用于形成共价键。() (2) 中心原子若通过 sp³ 杂化轨道成键，则该分子一定为正四面体形结构。()
(3) NH₃ 为三角锥形，N 发生 sp² 杂化。() (4) 只要分子的空间结构为平面三角形，中心原子均为 sp² 杂化。()
(5) 价层电子对互斥模型中，π键电子对数不计入中心原子的价层电子对数。() (6) 价层电子对互斥模型中，π键电子对数不计入中心原子的价层电子对数。()
- 新版教材P50 老版教材P50

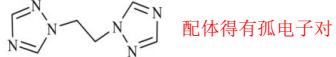
10. 由短周期前 10 号元素组成的物质 T 和 X 有如图所示的转化。X 不稳定，易分解。下列有关说法正确的是



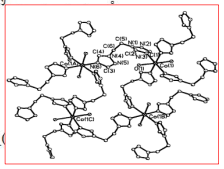
- A. 为使该转化成功进行，Y 可以是酸性 KMnO₄ 溶液
B. 等物质的量的 T、X 分子中含有π键的数目均为 N_A 没有具体的量
C. T 分子中含有 p-pπ键，该键的特征是轴对称，可旋转
D. T 分子的空间结构为三角锥形

II. 钴的一种配位聚合物的化学式为 {[Co(bte)₂(H₂O)₂](NO₃)₂]_n。

- (1)Co²⁺基态核外电子排布式为_____；NO₃⁻的空间结构为_____
(2)bte 的分子式为 C₆H₈N₆，其结构简式如图所示。



- ①[Co(bte)₂(H₂O)₂]²⁺中，与 Co²⁺形成配位键的原子是_____和_____
②C、H、N 的电负性从大到小顺序为_____。



三、价层电子对互斥模型

判断下列微粒中心原子的价层电子对数

O_3 、 SO_4^{2-} 、 HCN 、 H_4SiO_4 、 H_3PO_2

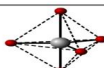
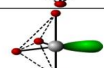
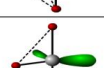
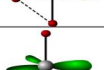
中心原子的判断：

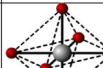
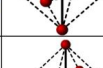
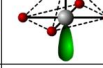
1. 氢和末端卤素原子不作为中心原子
2. 数目少的原子可能是中心原子
3. 电负性小的原子可能是中心原子
4. 能形成更多键的原子可能是中心原子
5. 多中心原子中，可分成多个局部进行处理

三、价层电子对互斥模型

判断下列微粒的空间结构：

NO_2^-	BF_3	SO_3^{2-}	H_3O^+	ClO_4^-	SO_4^{2-}
V形	平面三角形	三角锥形	三角锥形	正四面体形	正四面体形
PCl_5	PCl_3	I_3^+	I_3^-	ClO_2	SF_4
三角双锥	三角锥形	V形	直线形	V形	变形四面体形
					$HClO$
					V形

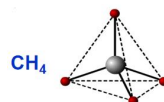
价层电子对数	价层电子对排布	成键电子对数	孤电子对数	分子类型	电子对的排布方式	分子构型	实例
5	三角双锥	5	0	AB_5		三角双锥	PCl_5
		4	1	AB_4		变形四面体	SF_4
		3	2	AB_3		T形	ClF_3
		2	3	AB_2		直线形	I_3^-

价层电子对数	价层电子对排布	成键电子对数	孤电子对数	分子类型	电子对的排布方式	分子构型	实例
6	八面体	6	0	AB_6		正八面体	SF_6
		5	1	AB_5		四方锥形	IF_5
		4	2	AB_4		平面正方形	ICl_4^-

三、价层电子对互斥模型

价层电子对互斥模型对分子空间结构的预测少有失误，但它不能用于预测以过渡金属为中心原子的分子，除非金属具有全满、半满或全空的d轨道。

四、杂化轨道理论



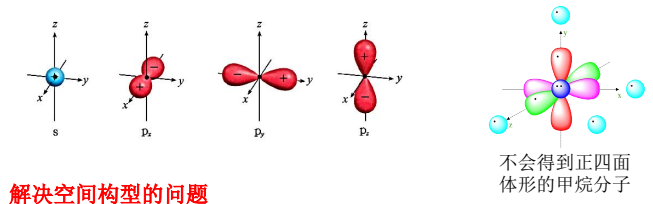
正四面体的空间构型
(键长相同，键角相同均为 $109^\circ 28'$)

基态C、H原子的价层电子排布图



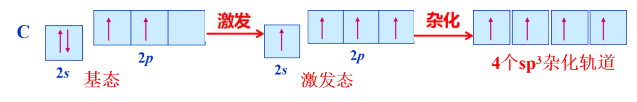
解决成键的问题

四、杂化轨道理论



四、杂化轨道理论

杂化轨道理论是一种价键理论，是鲍林为了**解释**分子的空间结构提出的。
杂化轨道理论对CH₄形成的解释
形成CH₄时，C原子有一个**激发过程**，有1个电子从2s轨道激发到2p的1个空轨道上去，形成**激发态**，这样就有4个未成对电子。同时1个2s轨道和3个2p轨道进行**杂化**，形成四个**sp³杂化轨道**，四个sp³杂化轨道再与4个H原子的1s轨道重叠形成4个C-H σ键。



四、杂化轨道理论

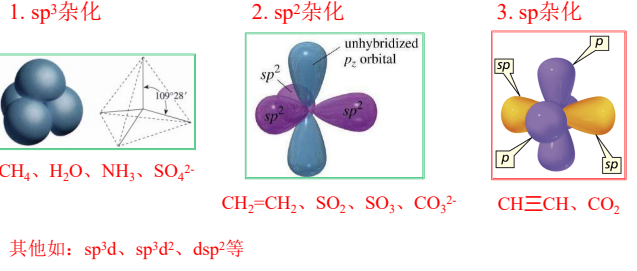
杂化轨道理论认为：在形成分子时，**中心原子**通常**存在激发、杂化、轨道重叠**等过程。但应注意，原子轨道的杂化，只有在**形成分子的过程中才会发生**，而**孤立的原子是不可能发生杂化的**。同时只有**能量相近**的原子轨道（如2s、2p）才能发生杂化。

杂化前后的变与不变
变：轨道的成分、能量、形状、方向
不变：**原子轨道的数目**
轨道成键时更有利于轨道间的重叠
满足最小排斥，最大夹角分布

①杂化轨道的数目等于参加杂化的原子轨道数目
②相同类型的**杂化轨道的形状和能量**相同

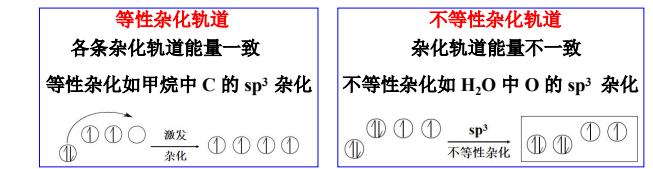
四、杂化轨道理论

杂化轨道类型（根据轨道分）



四、杂化轨道理论

杂化轨道类型（按轨道能量分）



判断方法：看杂化前原子轨道中电子数目，如果电子数一样，则为等性杂化

四、杂化轨道理论

如何确定原子的杂化类型

- 找出中心原子
- 杂化轨道数 = 价层电子对数** = 中心原子孤电子对数 + 中心原子σ键电子对数

价层电子对数	中心原子的杂化轨道类型	VSEPR理想模型
2	sp	直线形
3	sp ²	平面三角形
4	sp ³	四面体形
5	sp ³ d	三角双锥
6	sp ³ d ²	八面体形

小结

VSEPR模型—预测分子的空间结构

杂化轨道理论—解释分子的空间结构

计算价层电子对数
= σ 键电子对数 + 孤
电子对数

VSEPR模型
预测空间结构

确定中心原子的杂
化轨道类型

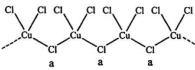
四、杂化轨道理论

BeCl_2 是共价分子，可以以单体、二聚体和多聚体形式存在。它们的结构简式如下，请写出单体、二聚体和多聚体中Be的杂化轨道类型：

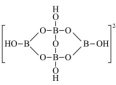
(1) $\text{Cl}-\text{Be}-\text{Cl}$: sp 杂化;

(2)  : sp^2 杂化;

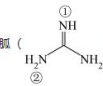
(3)  : sp^3 杂化。

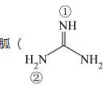


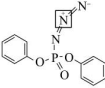
a的杂化轨道类型



B的杂化轨道类型



脲 () 为平面形分子，存在大 π 键 Π_4^6 ，N的杂化轨道类型



N的杂化轨道类型