11 12 13 14 15 16 17	B 18 B	_	C 19	D
	-	8	19	
A C PD P C A D	В			20
A C BD B C A D .		3	D	D

形成缔合分子 醇中的烃基较

22. (1) 第一种分子有手性碳原子,**CH₃ CH COOH** 第二种分子没有手性碳原子

(2)①③④⑦

23. (1) 2 H-Cl 键 H-S 键 (2) CO₂ (3) V形 直线形 SO₂

 CO_2 是非极性分子, SO_2 和 H_2O 都是极性分子,根据"相似相溶"规律, SO_2 在 H_2O 中的溶

24. (1) 4NA 异硫氰酸分子间可形成氢键,而硫氰酸不能 (2) H₂O₂与H₂O分子之间可以形成氢键

(3) sp^3 和 sp^2 杂化 N>O>H>C 化合物乙分子间存在氢键

1. 下列有关范德华力的叙述正确的是

A. 范德华力的实质也是一种电性作用, 所以范德华力是一种特殊的化学键

B. 范德华力与化学键的区别是作用力的强弱不同

C. 任何分子间在任意情况下都会产生范德华力

D. 范德华力非常微弱, 故破坏范德华力不需要消耗能量

下列关于氢键的说法正确的是

A. 由于氢键的作用,使 NH₃、HF 的沸点反常,且沸点高低顺序为 HF>H₂O>NH₃

B. 氢键只能存在于分子间,不能存在于分子内

C. 生命体中许多大分子内存在氢键

D. 相同量的水在气态、液态和固态时均有氢键, 且氢键的数目依次增多

14. 下图中两分子所表示的物质间的关系是A. 互为同分异构体B. 是同一种物质C. 互为手性异构体D. 互为同系物

 $H_{A,C} = C < H_A H_{A,C} = C H_A$

21. 请解释下列现象:

(1)接近水的沸点的水蒸气的相对分子质量测定值比按化学式 H_2O 计算出来的相对分子

质量大一些:

(2) 乙醇能与水任意比互溶,而戊醇在水中溶解度较小: _

20250409

(4) 水结冰时, 体积膨胀, 密度降低

(5) 接近水的沸点的水流气的相对分子质量的测定值比按化学式H₂O计算出来 的相对分子质量大。 接近水的沸点的水流气中存在相当量的水分子因氢键而相互缔合,形成缔合分 子类

20250408

4.分子极性对物理性质的影响

分子结构与酸碱性

-2025.04.10

一、几种常见的酸碱理论

酸碱的相对强弱

酸——在水中电离出的阳离子全部为H+的物质

可以看出, HCl. H.SO,和HNO,在水溶液中都能由高 出日, 因此, 我们可以从电离的角度认识酸的本质。即电

根据在水溶液中解离的H+或OH-程度来衡量

α = 凸电离的溶质粒子数 ×100% 原有溶质的粒子数

一、几种常见的酸碱理论

2. 溶剂理论

溶剂自耦电离产生阴阳离子(如水: 2H₂O⇌H₃O++OH-)

凡是在溶剂中产生该溶剂的特征阳离子的溶质叫该溶剂的酸

产生该溶剂的特征阴离子的溶质叫该溶剂的碱

 $2NH_3 \rightleftharpoons NH_4 + NH_2$

NH₄Cl在氨溶液中能电离出NH₄+, 所以NH₄Cl为酸, 氨基钠(NaNH₃)能电离出 NH,,所以NaNH,表现为碱

$$\begin{split} SOCI_2 + Ca_2SO_3 & \xrightarrow{SO_2(l)} \rightarrow 2CsCl + 2SO_2 \\ NII_4NO_3 + NaNII_2 & \xrightarrow{NH_2(l)} \rightarrow NaNO_3 + 2NII_3 \\ HClO4 + CH_2COONa & \xrightarrow{CH_3COOH(l)} \rightarrow NaClO_4 + CH_3COOH \\ [COCI][AlCl_4] + KCl & \xrightarrow{COCl_3} \rightarrow K[AlCl_4] + COCl_2 \end{split}$$

一、几种常见的酸碱理论

3. 质子理论★

凡是能<mark>给出质子</mark>的物种(正离子、负离子或分子),称为<mark>酸</mark> 凡是能<mark>接受质子</mark>的物种(正离子、负离子或分子),称为<mark>碱</mark>

A(酸) ⇒ B(碱)+H (质子)

把酸与碱统一在质子上,称为共轭酸碱对(酸失质子后变成碱,碱得质子后变成酸)





酸越强,其共轭碱越弱; 碱越强, 其共轭酸越弱。

-、几种常见的酸碱理论

4. 由子理论

lewis 酸——凡是可以接受电子对的物质【一般是有空轨道的】。

如: Fe³⁺、Fe、Ag⁺、BF₃等

lewis 碱——凡是可以给出电子对的物质【一般是有孤电子对的】。 如: X-、:NH₃、:CO、H₂O:等

路易斯酸	+	路易斯碱	-	配合物
Fe ³⁺	+	6H ₂ O:		$[Fe(OH_2)_6]^{3+}$
Cu ²⁺	+	4:NH ₃	-	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺
H ⁺	+	H_2O :	-	H_3O^+
BF ₃	+	:NH ₃		F_3BNH_3

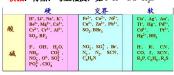
一、几种常见的酸碱理论

5. 软硬酸碱理论(以电子理论为基础)

·硬酸:原子体积小,正电荷高,极化性低的特点 ,即外层电子抓得紧。包括IA、IIA、IIIA、IIIB、 镧、锕系阳离子,较高氧化态的轻d过渡金属阳离子,如Fe³⁺、Cr³⁺、Si⁴⁺

• 教 : 体积大,正电荷低或等于0,极化性高的特点 ,即外层电子抓得松,包括较低氧化态的过渡金 属阳离子和较重过渡金属。如Cu+、Hg+、Cd2+

·硬碱:特点:极化性低,电负性高,难氧化,也就是外层电子抓得紧,难失去,如 $F \cdot NH_3 \cdot NO_3$ 教碱:特点:与上相反,如I·H·CO R₂S



•软硬酸碱反应原则:

硬亲硬,软亲软,交界酸碱两边管

二、酸性问题

1.试解释乙酸的酸性大于丙酸的原因?

烃基是推电子基团, 烃基越长推电子效应越 大,使羧基中的羟基的极性越小,羧酸的酸 **性越弱**。

2.试解释三氯乙酸的酸性大于二氯乙酸、二氯 乙酸的酸性大于氯乙酸的原因?

三氯乙酸的酸性大于二氯乙酸,是由于氯的 电负性大于氢的电负性,使Cl₃C-的极性大于 Cl₂HC-的极性,导致三氯乙酸的羧基中的羟 基的极性更大,更容易电离出氢离子。

羧酸	pK,	
.,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	18.15	
丙酸 (C₂H₃COOH)	4.88	
乙酸 (CH ₃ COOH)	4.76	
甲酸 (HCOOH)	3.75	
無乙酸 (CH₂CICOOH)	2.86	
二氯乙酸(CHCl ₂ COOH)	1.29	
三氰乙酸(CCI ₃ COOH)	0.65	
三氟乙酸(CF-COOH)	0.23	

二、酸性问题



-<mark>C−O−</mark>H 形成了连锁影响(几个原子内) 8-低

【酸性增强的本质】: 中心原子的正电荷密度越高,羟基O原子的负电荷密度越低,O-H 键极性增大,O吸引H+能力减弱,共价键易异裂,易电离出H+。



酸性强弱与中心原子的 正电荷密度高低有关

【酸性减弱的本质】: 中心原子的正电荷密度越低,羟基O原子的负电荷密度越高,O-H 键极性减小,O吸收H+能力增强,共价键不易异裂,不易电离出H+。

二、酸性问题

3.试解释HCIO4的酸性强于HCIO3的原因?



HCIO。中非羟基氧数目比HCIO。中多,HCIO。中CI的正电荷密度更高,羟基O原 子的负电荷密度更低,导致Cl-O-H中的电子向Cl偏移程度比HClO₃的大, HCIO4更易电离出氢离子。

二、酸性问题

含氧酸酸性小结

1.对于同一种元素的含氧酸来说,该元素的化合价越高,其含氧酸的酸性越强 如: $HCIO<HCIO_2<HCIO_3<HCIO_4$; $HNO_2<HNO_3$; $H_2SO_3<H_2SO_4$ 。

【说理】无机含氧酸的通式可写成(HO),,,RO,,如果成酸元素R相同,R的正电荷密度越高,导 致R-O-H中O的电子向R偏移的程度越大,O原子的负电荷密度低,O-H键极性越大,在水分子 的作用下越容易电离出H+,酸性越强。

2. 同主族元素或同周期元素最高价含氧酸的酸性比较: 根据非金属性强弱去比较

①同一主族,自上而下,非金属元素最高价含氧酸酸性逐渐减弱

②同一周期,从左向右,非金属元素最高价含氧酸酸性逐渐增强

同主族: 自上而下,中心原子半径增大,正电荷密度越小;

同周期: 从左向右,<u>中心原子半径减小,正电荷密度越高</u>。

【说理】关键词:中心原子正电荷密度越高,O原子的负电荷密度低,O-H键极性越大。

二、酸性问题

3. 含氧酸的强度随着分子中连接在中心原子上的非羟基氧的个数增大而增大,即: (HO)"RO"中,n值越大,酸性越强。

含氧酸酸性强弱与非羟基氧原子数的关系

含氧酸	次氯(HClO)	磷酸(H ₃ PO ₄)	硫酸(H ₂ SO ₄)	高氯酸(HClO ₄)
结构	СІ—ОН	но он	HO S O	HO Cl O
非羟基氧原子数	0	1	2	3
酸性	弱酸	中强酸	强酸	最强酸

【说理】无机含氧酸可写成(HO),,,RO,,O原子电负性大,连接在中心原子上的非羟基氧的个数 增大,中心原子的正电荷密度越大,O原子的负电荷密度低,使O-H键极性增大,酸性增强。

二、酸性问题

4. 羟基(羧基)所连基团吸电子能力越强,羟基O原子的负电荷密度低,O-H键极性越大, 在水分子的作用下越容易电离出H+,酸性越强。

羧酸	pK_a
丙酸 (C₂H₃COOH)	4.88
乙酸(CH ₃ COOH)	4.76
甲酸 (HCOOH)	3.75
	2.86
二氯乙酸(CHCl ₂ COOH)	1.29
三氯乙酸(CCl ₃ COOH)	0.65
三氟乙酸 (CF, COOH)	0.23

二、酸性问题

影响酸性强弱规律1:

电子效应对酸性的影响:H所连原子(如O)的负电荷密度越低【或电负性越大】, H某键(如H-O键)的极性越大,酸性越强

原子的负电荷密度与所连基团有关:吸电子基团降低负电荷密度,给电子基团则相反

$$-\dot{N}R_3 > -NO_2 > -CN > -COOH > -COOR > -\frac{OOH}{CR(或-CH)}$$
 常见吸电子基 $> -F > -CI > -Br > -I > -C\Xi CH > -OCH_3(或-OH)$

常见给电子取代基: 烷烃基、【-OH、-OR(离域体系里给电子)】

 $> -C_6H_5 > -CH=CH_2 > H$

-OH这类含有孤电子对的基团,与双键相连时,由于大Ⅱ键的形成,对双键体现 出一定的给电子性。 反过来当双键(如苯基),与含有孤对电子的原子相连时,体现出一定的吸电

子性。

二、酸性问题

【变式1: 202306浙江17(2)】 ③给出H+的能力: NH3___[CuNH3]2+(填 ">" 或 "<"), 理由是___。

【说理】Cu²⁺强吸电子,使配位的N负电荷密度减小,吸引电子能力增强,导致N-H键 的极性增强,更易电离出H+。

比较HF、H2O、NH3、CH4的酸性顺序,并解释原因

②丙酮可发生自身羟醛缩合,研究表明该反应机理为,碱性条件下丙酮失去 $1 \land H$ 形成阴离子,再 和另一分子丙酮发生加成反应。请解释丙酮具有一定的酸性(pKa=19)的理由。____。

②丙酮中羰基对相邻的碳原子有吸电子作用, 使 C-H 键极性增强

酸性: CH,CH,SH CH,CH,OH, 理由是

S-H键键能较弱,更容易解离出H+

硫的原子半径大,共轭碱的负电荷更分散,稳定性更高

二、酸性问题

影响酸性强弱规律2:

键能对酸性的影响: H-X键键能越低,键越容易断,越易解离出H+,酸性越强 思考:为什么比较HI、HBr、HCI、HF的酸性顺序不用键的极性,比较HF、H2O、 NH₃、CH₄的酸性顺序时不用键能呢

HI、HBr、HCI、HF中心原子处于同一主族不同周期,价电子排布相似,而电子层不同,半径相差较大为主要因素。HF、 H_2O 、 NH_3 、 CH_4 处于同一周期,电负性相差较大,键的极性为主要因素。

★共价键的强弱对酸性的影响大于键的极性。

★不同键看共价键的强弱,相同键看键的极性。

二、酸性问题

影响酸性强弱规律3:

共轭碱对酸性的影响:共轭碱的碱性越强,其对应的酸的酸性越弱【或共轭碱 越稳定(<u>原子半径大、电子离域等分散负电荷</u>),其对应的酸的酸性越强】

比较NH4+和H2O酸性强弱

共轭碱: NH₃<OH-, 酸性: NH₄+>H₂O

二、酸性问题

影响酸性强弱规律4:

杂化类型对酸性的影响:原子杂化时s成分越多,杂化轨道离核越近,原子对成 键电子的吸引能力越强,即电负性更强,键的极性更大,更易电离出质子。

乙炔 乙烯 乙烷 pKa

二、酸性问题

影响酸性强弱规律5: 氢键对酸性的影响:

二、酸性问题

【变式4】已知(COOH)和(→ 中的羧基、羟基都可以电离出H+, 电离常数如下。

且 COO 能形成分子内氢键而使结构更加稳定。 比较Ka₁、Ka₂、Ka₁'、Ka₂'的大小。

邻位 对位 -СООН Ka₁ Ka₁' Ka2' -OH Ka₂

 $Ka_1 > Ka_1' > Ka_2' > Ka_2$

1. -COOH的O-H极性比酚羟基的O-H极性大,即酸性较强 $K_{a1}\!\!>\!\!K_{a2}\!\!:\;K_{a1}\!\!:\!\!>\!\!K_{a2}\!\!:$ 。

2. COOH 电离出一个H·后,生成由分子内氢键形成的稳定酸根,

_c_o_

使-COOH更易电离,即酸性较强, $K_{al} > K_{al}$ '。

一般性规律,不见得都适用,哪个能解释的 通,就用哪个解释 二、酸性问题 总结:酸性强弱的综合判断 典型实例 关键因素 机制 共轭碱稳定性 电荷分散 (原子半径、共振) 羧酸 > 醇; H,S > H,O X-H键能 键能越低, 酸性越强 H₂S > H₂O; HI > HCl 电子效应 吸电子基团增强酸性 三氯乙酸 > 乙酸; 苯酚 > 环己醇 炔烃 > 烯烃 > 烷烃 杂化轨道 S成分越高,酸性越强 溶剂与氢键 溶剂化与氢键稳定共轭碱 HCI在水中强酸, 苯中弱酸

【变式6: 202501浙江17(3)】两分子 $H_3PO_4(K_{a3}=4.8\times10^{-13})$ 脱水聚合得到一分子 $H_4P_2O_7(K_{a3}=2.0\times10^{-7})$,从 PO_4^{1-} 、 $HP_2O_7^{1-}$ 的结构角度分析 K_{a3} 差异的原因_____。 【说理】 PO_4^{1-} 原子数少,体积小,且两种微粒电荷数相同;所以 PO_4^{1-} 电荷密度(电子云密度)大,吸收 H^+ 能力强,则 HPO_4^{1-} 电离出 H^+ 因难, K_3 小。

【变式5: 202406浙江17(3)】化合物HA、HB、HC和HD的结构如图2。 C δ- δ+ δ\ O=H ...O—H HB HC HD HA O的负电荷密度低,则吸收了H的电子,使H带更多的正电荷 ①HA、HB和HC中羟基与水均可形成氢键(-O-H...OH₂),按照氢键由强到弱对三种酸排 序_HC>HB>HA_,请说明理由_ ②已知HC、HD的钠盐的碱性NaC>NaD,请从结构角度说明理由 ①电负性O>S>Se, 吸电子能力C=O>S=O>Se=O, 使O-H键共用电子对更偏向O, H原子带 更多的正电荷,与水分子中O原子形成的氢键更强。 ②原子半径S>O,键长S-H>O-H,S-H键更易断键电离,因此HD酸性更强,酸根不易水解,碱性 NaC >NaD。 -O-比—S-上负电荷密度大, **○○** 吸引H⁺能力较强,碱性更强

三、碱性问题 总结: 碱性强弱的综合判断 原子结合质子 (或给出电子) 的能力 关键因素 曲型字例 共轭酸稳定性 正电荷分散 (原子半径、共振) (可酸性) 酸性酸强,磁性酸强 NH₃ > H₂O; 季铵碱 > 脂肪胺 电子效应 供电子基增强碱性,吸电子基削弱 甲胺 > 苯胺; 环己胺 > 苯胺 三乙胺 < 甲胺; 邻位取代苯胺 < 对位取 空间位阻 大体积基团阻碍质子接近 代 正电荷离域增强碱性,孤对电子离域削 共振效应 吡咯 < 吡啶; 苯胺 < 环己胺 溶剂与杂化轨 溶剂稳定共轭酸; 高s成分削弱碱性 胺类在水中碱性增强; 吡啶 < 吡咯 道

电子效应: N上(或其他原子)电子云密度越大(或电负性越小),容易给出电子,碱性越强

D.乙胺(CH₃CH₃NH₂)和乙酰胺(CH₃CONH₂)溶于水可显碱性,且乙胺碱性更强 【说理】CH₃CH₃-是推电子基,使得N的电子云密度大,碱性增强;羰基是吸电 子基,使得N的电子云密度减小,碱性减弱。

F-和Cl-,谁的碱性强?

用电负性解释碱性的两种情况(其他都用电子云密度解释碱性):

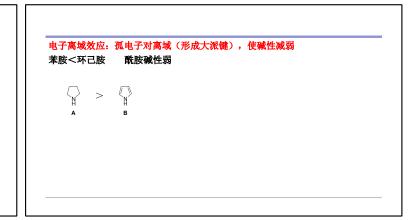
结合质子的原子处于同一周期不同主族——电负性 NH₂、OH碱性强弱? **结合质子的原子相同,杂化方式不同——电负性** N电负性小容易给出电子,碱性强 共轭酸稳定性 (或碱性)

利用共轭酸的酸性,判断OH·、HS·、NH₂·、CI·的碱性大小,并说明原因 已知酸性HCl>H₂S>H₂O>NH₃, 所以碱性NH₂>OH>HS>CI·

【说理】N、S的电负性比O、Cl小,容易给出电子,所以NH₂>OH·,HS>Cl·,O的电子云密度比S大,所以碱性OH·>HS·

为何份阳.	大体积基团阻止局	5.工体:片	女	34 4 14 15
T. P. LY MT:	人体物类团组业。	U] T&LL,	1年/小/伊/双十/	KIK JURU III JUK

胺	(pK _b)25℃
NH ₃	4. 76
CH ₃ NH ₂	3.38
(CH₃)₂NḤ	3, 27
(CH ₃) ₃ N	4.21



杂化轨道:杂化轨道s成分越多,对电子束缚力越大(电负性),碱性越弱



pK_b 2.77 (?) 8.77