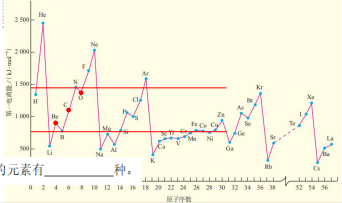


1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C	A	D	D	A	B	AD	CD	C	BD
11	12	13	14	15	16	17	18	19	
BD	A	D	B	D	C	C	C	B	

20. 大于 Al 的第一电离能失去的是 3p 能级上的电子，该能级能量比 Mg 位于 s 能级的能量高【书中**有啊**，再去看 **IIA 和 IIIA**，**VA 和 VIA** 怎么讲他们的第一电离能变化】。
21. (1) Si Na P N (2) S **IV**【**第八副族没有 D**】 d
- (3)  $\begin{array}{|c|c|c|c|c|} \hline 1s & 2s & 2p & 3s & 3p \\ \hline \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \hline \end{array}$
22. (1)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 4s^2$   
(2)  $Mg < C < O$   $CO_2$   $CH_4$   
 $CH_4$ 、 $CO_2$ 、 $CH_3OH$  均为分子晶体【**不管是熔点比较还是沸点比较，都要交代晶体类型**】，但由于  $CH_3OH$  分子间存在氢键【**要说分子间氢键**】，导致  $CH_3OH$  沸点最高。
- (3) C 【**CO 叁键体—一般是 C 去配位**】 分子晶体
23. (1) 第三周期 A 族 (2)  $Cl^- > O^{2-} > Mg^{2+}$   
(3)  $NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O \cdot H^+$   $c(NH_3) > c(NH_4^+) > c(H^+) > c(OH^-)$  【**用浓度表示**】
- (4)  $\left[ \begin{array}{c} H \\ | \\ H-N-H \\ | \\ H \end{array} \right]^+ \left[ \begin{array}{c} H \\ | \\ H-N-H \\ | \\ H \end{array} \right]^-$   $Mg_3N_2 + 6H_2O \rightleftharpoons 3Mg(OH)_2 + 2NH_3 \uparrow$
- (5)  $Cl_2 + 2OH^- \rightleftharpoons ClO^- + Cl^- + H_2O$
24. (1) 3 【**这个空错误率很高，为啥**】 (2)  $K^+$  失去的是全充满的 3p<sup>6</sup> 电子，所需能量较高， $Ti^{2+}$  失去的是 4s<sup>1</sup> 电子，相对较易失去【**有好多点可以讲，再比如半径  $K^+$  比  $Ti^{2+}$  小或 4s 能量比 3p 高**】
- (3)  $O \sim C \sim Co$  1:2 【**CO 中是碳碳三键，1 个  $\sigma$  键，两个  $\pi$  键**】 (4)  $N \equiv C - C \equiv N$  4  
(5)  $SO_2$  或  $O_3$

20.  $I_1(Mg) > I_1(Al)$ ，其原因是\_\_\_\_\_。

如图 1-22 所示，为什么 B、Al、O、S 等元素的电离能比它们左边元素的电离能低，而使 Li—Ne 和 Na—Ar 的电离能曲线呈现锯齿状变化？对于 B 和 Al 这两个锯齿状变化，一般解释为：**B 和 Al 的第一电离能失去的电子是 np 能级的，该能级电子的能量比左边 Be 和 Mg 失去的 ns 能级电子的高。**对于 O 和 S 这两个锯齿状变化，一般解释为：N 和 P 的电子排布是半充满的，比较稳定，电离能较高。

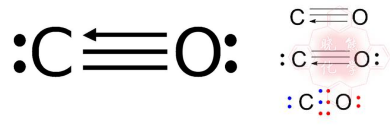


24. (1) 在第二周期主族元素：第一电离能介于 B 和 N 之间的元素有\_\_\_\_\_种。

(2) 已知电离能： $I_1(Ti) = 1310 kJ \cdot mol^{-1}$ ， $I_2(K) = 3051 kJ \cdot mol^{-1}$ ， $I_2(Ti) \leq I_2(K)$ ，其原因为\_\_\_\_\_。

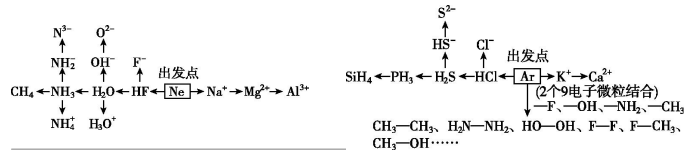
24. (1) 3 【**这个空错误率很高，为啥**】 (2)  $K^+$  失去的是全充满的 3p<sup>6</sup> 电子，所需能量较高， $Ti^{2+}$  失去的是 4s<sup>1</sup> 电子，相对较易失去【**有好多点可以讲，再比如半径  $K^+$  比  $Ti^{2+}$  小或 4s 能量比 3p 高**】

(3) 橙红色晶体羰基钴  $[Co_2(CO)_8]$  的熔点为 52℃，可溶于多数有机溶剂。该晶体中三种元素电负性由大到小的顺序为\_\_\_\_\_ (填元素符号)。配体 CO 中  $\sigma$  键与  $\pi$  键数目之比是\_\_\_\_\_。



(5) 等电子原理又有所发展。例如，由短周期元素组成的微粒，只要其原子数相同，各原子最外层电子数之和相同，也可互称为等电子体，它们也具有相似的结构特征。在短周期元素组成的物质中，与  $NO_2^-$  互为等电子体的分子有\_\_\_\_\_。(举一个例子)

**H N O Na**  
6. W、X、Y、Z 为原子序数依次增大的短周期主族元素，Y 的原子序数等于 W 与 X 的原子序数之和，Na Z 的最外层电子数为 K 层的一半，W 与 X 可形成原子个数比为 2:1 的 18e<sup>-</sup> 分子。下列说法正确的是  
**N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>** ( )  
A. 简单离子半径：Z>X>Y  
B. W 与 Y 能形成含有非极性键的化合物  
C. X 和 Y 的最简单氢化物的沸点：X>Y  
D. 由 W、X、Y 三种元素所组成化合物的水溶液均显酸性



7.  $\text{O}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{H}$ 、 $\text{C}$ 都是短周期元素，其中X原子的最外层电子数是内层电子数的3倍；X与Z同族，Y与Z同周期，Q原子的电子总数等于其电子层数的3倍，W与X、Y既不同族也不同周期且W不为稀有气体元素；X、Y、Z三种元素的族序数之和为16。下列说法正确的是 ( )

A. Q与W能形成10电子、14电子、18电子分子  $\text{CH}_4$   $\text{CH}_3\text{CH}$   $\text{C}_2\text{H}_6$

B. Y的最高价氧化物对应水化物的化学式只能表示为  $\text{H}_4\text{YO}_4$   $\text{H}_2\text{SiO}_3$

C. Y、Z、Q分别与X化合，只能形成 $\text{AB}_2$ 型化合物  $\text{CO}$

D. X、Z、W中的两种或三种元素形成的钠盐溶液可能显酸性、碱性、中性

$\text{NaHSO}_4$   $\text{Na}_2\text{SO}_3$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$

10.  $\text{Li}$   $\text{B}$   $\text{O}$   $\text{F}$   $\text{C}$   $\text{O}$

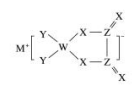
10. M、W、X、Y、Z是同周期主族元素，X原子的最外层电子数是W原子次外层电子数的3倍。它们形成的化合物可用作新型电池的电极材料，结构如图所示，化合物中除 $\text{M}^+$ 外，其他原子均满足8电子稳定结构。下列说法正确的是 ( )

A. M的单质通常保存在煤油中

B. 上述五种元素中Y的原子半径最小

C. Z的氢化物的沸点一定低于X氢化物的沸点

D. W的最高价氧化物对应的水化物是一元弱酸



$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_4$

19. 被称为“不倒翁”的凉水石，其外观与翡翠极为相似。某种凉水石的化学式为 $\text{T}_3\text{Z}_2(\text{RY}_4)_3(\text{YX})_4$ ，X、Y、Z、R、T均为前四周期元素且原子序数依次增大。X原子的电子只有一种自旋取向，基态T原子的核外电子恰好填满10个原子轨道。R元素的单质可作为制造太阳能电池帆板的半导体材料，Y的p轨道上的电子数为R的p轨道上电子数的一半。下列说法正确的是

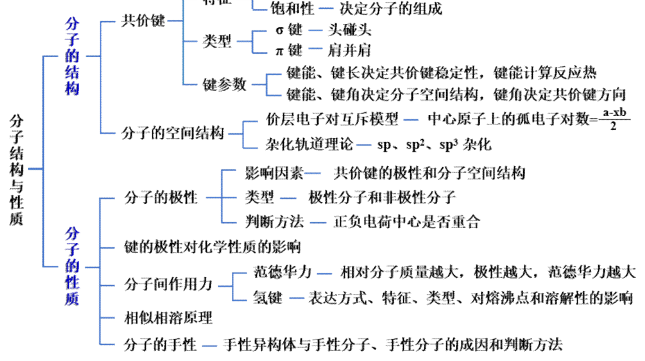
A. 原子半径： $\text{R}>\text{X}>\text{Y}$  B. 同一周期，第一电离能比Z小的元素有1种  $\text{Na}$

C. Y形成的单质只能为非极性分子 D. 简单氢化物的沸点： $\text{Y}>\text{T}$

$\text{O}_3$   $\text{H}_2\text{O}<\text{CaH}_2$

# 共价键

2025.03.28



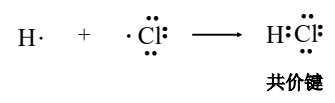
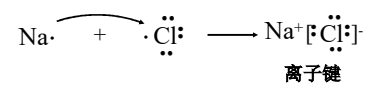
请用电子式描述NaCl和HCl的形成过程，从微粒间相互作用的角度解释NaCl和HCl性质差异大的原因。



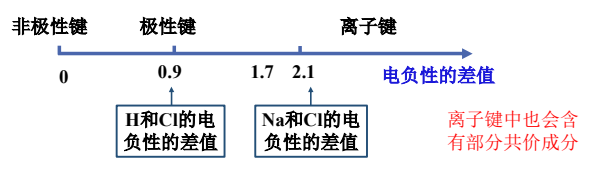
NaCl晶体



HCl气体

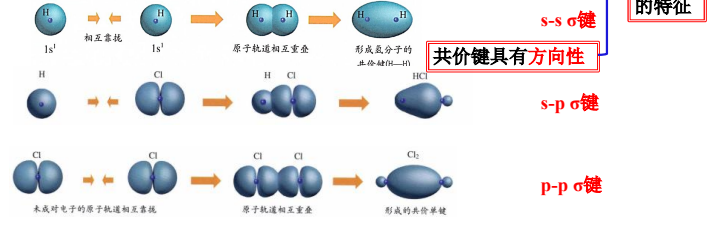


化学键的类型与电负性的差值的关系



1.为什么只能有H<sub>2</sub>、HCl、Cl<sub>2</sub>等，不可能有H<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>Cl、Cl<sub>3</sub>等?

2.请用原子轨道描述H<sub>2</sub>、HCl、Cl<sub>2</sub>的形成过程。



**最大重叠原理:** 两个原子轨道重叠越大，两核间电子的概率密度越大，形成的共价键越牢固，分子越稳定

共价键的特征——饱和性和方向性

特征	概念	作用	存在情况
饱和性	每个原子所能形成的 <b>共价键的总数</b> 或以单键连接的原子数目是一定的	饱和性决定了分子的 <b>组成</b>	所有共价键都具有饱和性
方向性	在形成共价键时，原子轨道重叠的越多，电子在核间出现的概率越大，所形成的共价键就越牢固，因此共价键将尽可能 <b>沿着电子出现概率最大的方向形成</b> ，所以共价键具有方向性。	方向性决定了分子的 <b>空间结构</b> 。	<b>并不是所有共价键都具有方向性</b> 如s-sσ键

共价键——σ键

原子轨道的重叠方式：“**头碰头**”

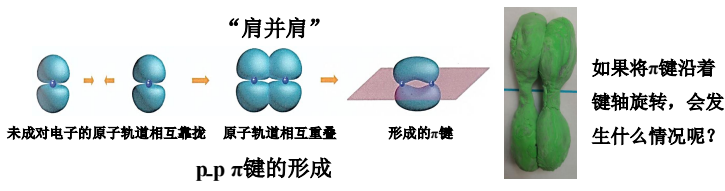
电子云的对称方式：**轴对称**

σ键种类：  
s-s σ键，如：H-H  
s-p σ键，如：H-Cl  
p-p σ键，如：Cl-Cl

H<sub>2</sub>O中是哪种σ键？  
s-sp<sup>3</sup>σ键

形成化学键的**两原子核连线为轴做旋转操作**，共价键的电子云图形不变，这种特征为**轴对称**。  
单键可以旋转而不断裂

共价键——π键




**π键的特征:**  
电子云为**镜面对称**：每个π键的电子云由两块组成，互为镜像


共价键的类型——σ键和π键

成键示意图 (常见类型)	σ键	π键
原子轨道重叠方式	“ <b>头碰头</b> ”重叠	“ <b>肩并肩</b> ”重叠
对称类型	轴对称	镜面对称
原子轨道重叠程度	大	小
键的强度	轨道重叠程度大，键的强度较大，键越牢固	轨道重叠程度较小，键比较容易断裂，
成键规律	共价单键是σ键；共价双键中一个键是σ键，另一个键是π键；共价三键中一个键是σ键，另外两个键是π键	
旋转情况	可绕轴旋转，不破坏σ键的结构	单独旋转会破坏π键的结构
存在情况	能单独存在，可存在于任何含共价键的分子或离子中	不能单独存在，必须与σ键共存，可存在于共价双键和共价三键中
联系	只有在形成σ键后，余下的p轨道才能形成π键	

- ①并不是所有的分子都含有σ键，**如稀有气体**
- ②一般情况下，σ键比π键牢固，但并不是所有分子中的σ键都比π键牢固，**如N<sub>2</sub>**

键	键能/kJ·mol <sup>-1</sup>	键	键能/kJ·mol <sup>-1</sup>
H-H	436	N=N	946
F-F	157	N-O	176
Cl-Cl	242.7	N=O	607
Br-Br	193.7	O-O	142
I-I	152.7	O=O	497.3
C-C	347.7	C-H	413.4
C=C	615	O-H	462.8
C≡C	812	N-H	390.8
C-O	351	H-F	568
C=O	745	H-Cl	431.8
N-N	193	H-Br	366
N=N	418	H-I	298.7

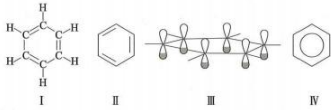
有机物  中, 有几个σ键, 几个π键

有机物  中, 有几个σ键, 几个π键

体系能量更低

### 拓展：共轭大π键

#### 1、苯分子中的p-p大π键 $\Pi_6^6$



( I 路易斯结构式; II 结构简式; III 分子中有 6 个平行 p 轨道; IV 大 π 键的结构式 )

形成大π键的条件:

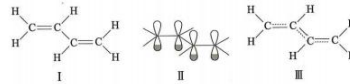
- ①原子处于同一平面上
- ②相邻原子有相互平行的p轨道( $sp^2$ 杂化, 一般单双键交替)
- ③p轨道上的电子总数小于p轨道数的2倍

通常采用  $\Pi_a^b$  为大π键的符号, 其中a表示平行p轨道的数目, b表示在平行p轨道里的电子数。

### 拓展：共轭大π键

#### 2、丁二烯中的p-p大π键 $\Pi_4^4$

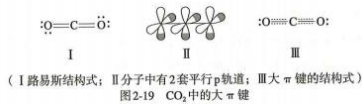
$CH_2=CH-CH=CH_2$ 中, 碳原子采取 $sp^2$ 杂化, 这些杂化轨道相互重叠, 形成分子的σ骨架, 使所有原子处于同一个平面。每个碳原子还有一个未参与杂化的p轨道, 垂直于分子平面, 每个p轨道里有一个电子, 丁二烯分子里存在一个"4轨道4电子"的p-p大π键。



( I 路易斯结构式; II 分子中有 4 个平行 p 轨道; III 大 π 键的结构式 )  
图 2-18 丁二烯分子中的 p-p 大 π 键

### 拓展：共轭大π键

#### 3、CO<sub>2</sub>中的大π键 $2\text{套}\Pi_3^4$

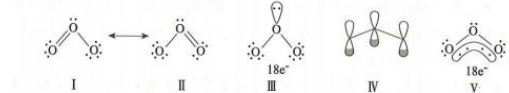


( I 路易斯结构式; II 分子中有 2 套平行 p 轨道; III 大 π 键的结构式 )  
图 2-19 CO<sub>2</sub> 中的大 π 键

根据VSEPR模型, CO<sub>2</sub>是直线形的, 中心原子碳原子上没有孤电子对。根据杂化轨道理论, CO<sub>2</sub>的碳原子取 $sp$ 杂化轨道。当某原子取 $sp$ 杂化轨道时, 它的两个未参加杂化的p轨道在空间的取向是跟 $sp$ 杂化轨道的轴呈正交关系的, 即相互垂直, 因而CO<sub>2</sub>有两套相互平行的p轨道, 每套3个p轨道, 每套是3轨道4电子。CO<sub>2</sub>里有两套3原子4电子符号的p-p大π键。

### 拓展：共轭大π键

#### 4、O<sub>3</sub>中的大π键 $\Pi_3^4$

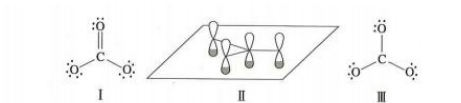


( I 和 II 为路易斯结构式; III 标出了总电子数; IV 表明 3 个平行 p 轨道; V 大 π 键的结构式 )

O<sub>3</sub>的VSEPR模型是平面三角形(包括氧原子上的孤电子对)。根据杂化轨道理论, O<sub>3</sub>的中心氧原子有3个σ轨道(2个σ键和1个占据σ轨道的孤电子对), 取 $sp^2$ 杂化, 中心氧原子还有一个垂直于分子平面的p轨道, 端位的每个氧原子只可能有一个垂直于分子平面的p轨道, 另外2对孤电子对占据的轨道在分子平面上, 因此, 3个平行p轨道中的电子数为 $18-2\times3-2\times4=4$ , 臭氧分子里有一个3轨道4电子大π键。

拓展：共轭大π键

5、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>中的大π键  $\Pi_4^6$

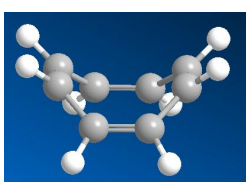


(I 路易斯结构式；II 分子中4个平行p轨道；III 标出了除大π键外的12个电子)

根据VSEPR模型，是平面三角形，分子中的3个C—O σ键呈平面三角形；按杂化轨道理论，中心碳原子有3个σ轨道，取sp<sup>2</sup>杂化，碳原子上还有一个垂直于分子平面的p轨道；端位的3个氧原子也各有1个垂直于分子平面的p轨道。

	$\Pi_3^4$	2套 $\Pi_3^4$	$\Pi_4^6$
典型代表物	SO <sub>2</sub> 、O <sub>3</sub> 、NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>2</sub> 、N <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、SCN <sup>-</sup> 、NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 、NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、SO <sub>3</sub>

有机物				
	$\Pi_6^6$	$\Pi_4^4$	$\Pi_5^6$	$\Pi_5^6$



单双键交替的结构中，也不一定存在大π键

(2022山东) 已知吡啶()中含有与苯类似的大π键，则吡啶中N原子的价层孤电子对占据 D (填标号)。

- A. 2s轨道    B. 2p轨道    C. sp杂化轨道    D. sp<sup>2</sup>杂化轨道

【2023山东卷】16. (2) ClO<sub>2</sub>中心原子为Cl，Cl<sub>2</sub>O中心原子为O，二者均为V形结构，但ClO<sub>2</sub>中存在大π键(Π<sub>3</sub><sup>5</sup>)。ClO<sub>2</sub>中Cl原子的轨道杂化方式 sp<sup>2</sup>。

ClO<sub>2</sub>为V形结构，存在大π键，则Cl原子的轨道杂化方式为sp<sup>2</sup>

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	A	C	A	C	C	C	A	A	C
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
BC	A	D	D	D	A	B	B	D	D

21. (1)  $\text{SiO}_2$ 或 $\text{SiC}$     (2)  $\text{F} > \text{N} > \text{O} > \text{C}$     (3)  $\text{F}-\text{H} \cdots \text{O} \cdots \text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$  【这里题干讲的是两种不同分子间的氢键】
- (4) ABFG 【该分子为 $\text{N}_2\text{H}_4$ 】    (5)  $3d^4 4s^2$     d
22. (1)  $>$     (2)  $>$     (3)  $<$     (4)  $>$     (5)  $>$
23. (1)  $\text{AD(2)H}_2$
24. EFH    DEJK 【氮气中有氮氮三键，包含一个σ键，两个π键】    A 【其他多原子分子中，都是杂化轨道的】    饱和    方向    C 原子半径较小，C、O原子能充分接近，p—p轨道“肩并肩”重叠程度较大，能形成较稳定的π键；而Si原子半径较大，Si、O原子间距离较大，p—p轨道“肩并肩”重叠程度较小【这句话是关键】，不能形成稳定的π键
25. (1) 第四周期第VIB族    

↑	↑	↑	↑	↑	↑
---	---	---	---	---	---

    3d    4s
- (2) 23    (3) 正四面体    sp<sup>3</sup>    8 【漏了两个C-H键】
- (4) 乙醇不能形成分子间氢键，而水和乙醇均能，且水比乙醇的氢键多

1. 下列说法正确的是
- A. 原子轨道与电子云都是用来形象描述电子运动状态的
- B. 电子的运动状态可从能层、能级、轨道3个方面进行描述 自旋四个方面
- C. 气体单质中，一定有σ键，可能有π键    D. 1个乙烯分子中含有4个σ键，1个π键
2. 下列有关共价键的成因说法错误的是
- A. 若成键后两原子的原子核距离更近些，体系的能量会更低
- B. 成键原子的原子轨道在空间最大程度重叠
- C. 共用电子在形成共价键的原子的核间区域出现的概率大
- D. 形成化学键，体系的能量降低
3. 下列关于σ键和π键的说法中，错误的是
- A. 所有的σ键的强度都比π键大
- B. σ键是原子轨道“头碰头”式重叠，π键是原子轨道“肩并肩”式重叠
- C. s—sσ键与s—pσ键的电子云形状的对称性的特征相同 轴对称
- D. σ键可以绕键轴旋转，π键一定不能绕键轴旋转

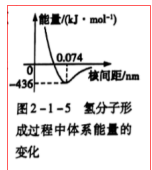


图2-1-5 氢分子形成过程中体系能量的变化

23. 已知：多原子分子中，若原子都在同一平面上且这些原子有相互平行的 p 轨道，则 p 电子可在多个原子间运动，形成“离域π键”(或大π键)。大π键可用  $\Pi_m^n$  表示，其中 m、n 分别代表参与形成大π键的原子个数和电子数，如苯分子中大π键表示为  $\Pi_6^6$ 。

(1) 下列微粒中存在“离域π键”的是\_\_\_\_\_。

- A.  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$     B.  $\text{CCl}_4$     C.  $\text{H}_2\text{O}$     D.  $\text{SO}_2$

**大π键判断：**

① **判断杂化类型**【形成大π键的原子杂化方式得是  $\text{sp}$  或  $\text{sp}^2$ ，这样才有未杂化的 p 轨道用于形成大π键；端位原子不用考虑杂化】

② **判断是否存在相互平行的 p 轨道**【相邻原子间需存在相互平行的 p 轨道才能形成大π键且原子得在同一平面内】

③ **判断用于形成大π键的 p 轨道中电子数目**【根据σ键数判断】，写出大π键【 $\Pi_m^n$ 】



(2) C、Si 为同一主族的元素， $\text{CO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  的化学式相似，但结构和性质有很大不同。 $\text{CO}_2$  中 C 与 O 原子间形成σ键和π键， $\text{SiO}_2$  中 Si 与 O 原子间不能形成上述π键。从原子半径大小的角度分析，为何 C、O 原子间能形成π键，而 Si、O 原子间不能形成上述π键？\_\_\_\_\_

C 原子半径较小，C、O 原子能充分接近，p—p 轨道“肩并肩”重叠程度较大，能形成较稳定的π键；而 Si 原子半径较大，**Si、O 原子间距离较大，p—p 轨道“肩并肩”重叠程度较小【这句话是关键】**，不能形成稳定的π键

(2)  $\text{NaN}_3$  中阴离子  $\text{N}_3^-$  与  $\text{CO}_2$  互为等电子体，均为直线型结构， $\text{N}_3^-$  中的 2 个大π键可表示为\_\_\_\_\_


**等电子体的判断：**①原子数目相同；②最外层电子总数相同（离子还需算上得或失的电子数）

**等电子体关系的物质结构相似**

(3) 用氢键表示式写出 W 的气态氢化物水溶液中不同种分子间存在的氢键\_\_\_\_\_。

$\text{HF}$

$\text{F}-\text{H}\cdots\text{O}-$ 、 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{F}-$

② 1 个  分子中，σ键的个数为 **8**。

# 键参数

2025.04.01

## 键参数——键能、键长与键角

**1、键能**    **概念：**气态分子中 1 mol 化学键解离成气态原子所吸收的能量【平均值】。

通常是 298.15 K、101 KPa 条件下的标准值    单位： $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

**应用：**（1）**判断共价键的稳定性：**原子间形成共价键时，原子轨道重叠程度越大，体系能量降低越多，释放能量越多，形成**共价键的键能越大，共价键越牢固。**

（2）**判断分子的稳定性：**一般来说，结构相似的分子，共价键的键能越大，分子越稳定。    例如分子的稳定性： $\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$ 。

（3）**利用键能计算反应热：** $\Delta H = \text{反应物的键能总和} - \text{生成物的键能总和}$ 。

**测定方法：**键能可通过实验测定，更多的却是推算获得的。

**同种类型的共价键，键能大小为：**单键 < 双键 < 三键  
σ键键能一般大于π键，但有例外



8. 下列说法不正确的是

- A. 稀有气体一般难于发生化学反应，是因为分子中键能较大  
 B. 已知石墨转化为金刚石要吸热，则等量的石墨与金刚石相比总键能大  
 C. HF、HCl、HBr、HI 的热稳定性依次减弱，与共价键的键能大小有关  
 D. 一般来说，共价键的键能越大，键长越短

19. 某学习小组探究原子半径对同种元素形成化学键键能的影响。下表是某些化学键的键能：

化学键	C-C	N-N	O-O	P-P	Cl-Cl	C=C	N=N	O=O	P=P
键能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	346	193	142	201	242	616	418	495	345

下列说法不正确的是

- A. 碳碳叁键键能小于  $1038\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 B. N、O 同种元素之间形成的  $\sigma$  键和  $\pi$  键的键能大小， $\sigma$  键小于  $\pi$  键  
 C. P 与 P 形成的  $\sigma$  键的键能大于  $\pi$  键的键能，故白磷以  $\text{P}_4$  形式存在而不以  $\text{P}_2$  形式存在  
 D. 若  $\text{Cl}_2(\text{g})$  相对能量为 0，则  $\text{Cl}(\text{g})$  的相对能量为  $-121\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

### 键参数——键能、键长与键角

2、键长 概念：构成化学键的两个原子的核间距叫做该化学键的键长。由于分子中的原子始终处于不断振动之中，键长只是振动着的原子处于平衡位置时的核间距。

应用：（1）判断共价键的稳定性：键长是衡量共价键稳定性的另一个重要参数。键长越短，往往键能越大，表明共价键越稳定。

（2）判断分子的空间构型：键长是影响分子空间结构的因素之一

定性判断键长的方法

（1）根据原子半径进行判断。

在其他条件相同时，成键原子的半径越小，键长越短。

（2）根据共用电子对数判断。

相同的两原子形成共价键时，单键键长 > 双键键长 > 三键键长

F-F 不符合“键长越短，键能越大”的规律，为什么？

某些共价键的键能和键长

键	键能 ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	键长 pm
F-F	157	141
Cl-Cl	242.7	198
Br-Br	193.7	228

类似的  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2\text{H}_4$  中的键能较低。

F 原子半径很小，因此 F-F 的键长短，而由于键长短，两个 F 原子形成共价键时，原子核之间的距离小，排斥力大，因此键能小。

### 键参数——键能、键长与键角

键角 概念：在多原子分子中，两个相邻共价键之间的夹角称为键角。

意义：键角可反映分子的空间结构，是描述分子空间结构的重要参数，分子的许多性质都与键角有关。

常见分子的键角及分子空间结构：

分子	键角	空间结构
$\text{CO}_2$	( $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ) $180^\circ$	直线形
$\text{H}_2\text{O}$	( $\text{H}-\text{O}$ ) $105^\circ$	V 形(或称角形)
$\text{NH}_3$	( $\text{N}-\text{H}$ ) $107^\circ$	三角锥形
$\text{P}_4$	( $\text{P}-\text{P}$ ) $60^\circ$	正四面体形
$\text{CH}_4$	( $\text{C}-\text{H}$ ) $109^\circ28'$	正四面体形

测定方法：

键长和键角的数值可通过晶体的 X 射线衍射实验获得

键参数 { 键能 } 衡量共价键的稳定性  
 { 键长 }  
 { 键角 } 描述分子的空间结构 } 决定分子的性质的  
 的重要参数

相同类型的共价化合物分子，成键原子半径越小，键长越短，键能越大，分子越稳定

考点一：键能对分子稳定性的影响

【2023.01】 $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$  受热分解生成  $\text{Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{NH}_3$ ，其受热不稳定的原因是 ▲。

Si 周围的  $\text{NH}_2$  基团体积较大，受热时斥力较强【 $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$  中 Si-N 键能相对较小】；  
产物中气态分子数显著增多（熵增）

聚四氟乙烯的化学稳定性高于聚乙烯，从化学键的角度解释原因\_\_\_\_\_。

C-F 键的键能大于聚乙烯中 C-H 的键能，键能越大，化学性质越稳定

键	键长/pm <sup>①</sup>	键	键长/pm
C—F	141	C—H	109

键	键能 (kJ·mol <sup>-1</sup> )	键	键能 (kJ·mol <sup>-1</sup> )
C—F	485.3	C—H	413.4

思考：键能与键长、极性、电负性的关系？

- ①键能与键长（原子半径）有关，通常键长越大，键能越小。有反例：C-F 和 C-H
- M—N（M、N 不同）
- ②相同原子形成的键，键能与键的极性有关，而键的极性又与吸电子基或推电子基有关
- X—M—N（M、N 相同，X 不同），如 O-H 的极性
- ③相同原子形成的键，键能与成键原子孤电子对的排斥有关

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	$\text{HO}-\text{OH}$
346	247	207

A-A 键的键能依次降低的原因是 ▲。

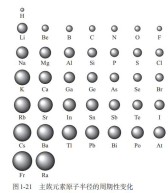


图 1-21 主族元素原子半径的周期性变化

C、N、O 中心原子上孤电子对数目越多，排斥作用越大，形成的化学键越不稳定，键能就越小。（2 分）

考点二：键长的比较

- 成键原子半径，原子半径越小，键长越短
- 共价键类型：原子轨道的重叠，重叠程度越大，键长越短。
- 杂化轨道中 s 成分越多，键长越短

【2023 山东卷】16. (2)  $\text{ClO}_2$  中心原子为 Cl， $\text{Cl}_2\text{O}$  中心原子为 O，二者均为 V 形结构，但  $\text{ClO}_2$  中存在大  $\pi$  键 ( $\Pi_3^2$ )。比较  $\text{ClO}_2$  与  $\text{Cl}_2\text{O}$  中 Cl-O 键的键长并说明原因

解析： $\text{ClO}_2$  分子中既存在  $\sigma$  键，又存在大  $\pi$  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  $\text{Cl}_2\text{O}$  只存在普通的  $\sigma$  键。

(2) 乙二酸 ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) 具有优良的还原性，易被氧化成  $\text{CO}_2$ 。测得乙二酸中的 C-C 的键长比普通 C-C 的键长要长，说明理由 ▲。

(2) 两个碳原子与两个电负性很高的 O 原子成键，导致 C 原子上电荷密度下降，所以共价单键键长要长，结合力要弱。

考点三：键角的大小比较

- 通过空间结构分析(VSEPR模型)： $\text{CO}_2$  直线形 ( $180^\circ$ )， $\text{BCl}_3$ 、 $\text{BF}_3$  平面正三角形 ( $120^\circ$ )  
【首先考虑杂化】 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{SiCl}_4$  正四面体形 ( $109^\circ 28'$ )
- 考虑孤电子对对成键电子对的排斥作用： $\text{NH}_3$  ( $107^\circ$ )  $\text{H}_2\text{O}$  ( $105^\circ$ )  
【其次考虑中心原子上的孤电子对的有无和多少】
- 考虑不同成键类型电子对之间的排斥作用： $\text{HCHO}$  ( $\angle\text{HCO} > \angle\text{HCH}$ )  
【再次考虑中心原子上多重键】 $\text{COCl}_2$  ( $\angle\text{ClCO} > \angle\text{ClCCl}$ )
- 考虑电负性对键角的影响： $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{Se}$   $\text{NH}_3 > \text{PH}_3 > \text{AsH}_3$   
【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  
 $\text{PI}_3 > \text{PBr}_3 > \text{PCl}_3 > \text{PF}_3$   
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



B. O-N-O键角:  $\text{NO}_2^- < \text{NO}_2 < \text{NO}_2^+$

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中H-N-H键角比 $\text{NH}_3$ 分子中H-N-H键角\_\_\_\_\_ (填“大”、“小”或“一样大”)。

A.  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 中的键角S-S-O <  $\text{SO}_4^{2-}$ 中的键角O-S-O



B. 与二甲醚( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ )相比, 该整合离子中“C-O-C”键角更大

22. 比较下列物质的键角大小 (填“>”、“<”或“=”)。

(1)  $\text{CCl}_4$  \_\_\_\_\_  $\text{P}_4$  (2)  $\text{BF}_3$  \_\_\_\_\_  $\text{NH}_3$  (3)  $\text{NF}_3$  \_\_\_\_\_  $\text{NH}_3$  (4)  $\text{H}_2\text{O}$  \_\_\_\_\_  $\text{H}_2\text{S}$

(5)  $\text{H}_3\text{O}^+$ 中H-O-H键角 \_\_\_\_\_  $\text{H}_2\text{O}$ 中H-O-H键角

### 影响共价化合物分子中键角大小的因素

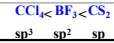
1、分子中心原子的杂化方式对键角有决定影响 键角  $\xrightarrow[\text{反映}]{\text{描述}}$  分子空间结构 (价电子对互斥理论)

中心原子采用不同杂化方式时, 其杂化轨道在空间处于不同的取向并尽可能远离。

中心原子杂化方式	sp	sp <sup>2</sup>	sp <sup>3</sup>	sp <sup>3</sup> d	sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>
VSEPR理论模型					
理论模型键角	180°	120°	109.5°	120° 或 90°	90°

比较共价化合物分子的键角, 首先就应当想到利用中心原子的杂化方式来判断。

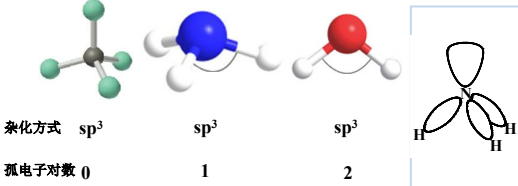
例: 比较 $\text{CCl}_4$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{CS}_2$ 中键角的大小。



### 影响共价化合物分子中键角大小的因素

2、中心原子孤电子对数目对键角的影响。

判断两个分子中键角大小时, 如果中心原子杂化方式一致, 则考虑孤电子对数目的影响。



这一斥力顺序是最经常要考虑的。这是由于键合电子对受到左右两端带正电原子核的吸引, 而孤电子对只受到一端原子核吸引, 相比之下, 孤电子对的电子云较“胖”, 占据较大的空间, 而键合电子较“瘦”, 占据较小的空间。

$\text{AX}_n$ 中的n个价层电子对之间的斥力的大小如下顺序:

$l-l >> l-b > b-b$  (l为孤电子对; b为键合电子对)

中心原子杂化方式相同, 中心原子的孤电子对数越多, 键角会变得更小。

### 影响共价化合物分子中键角大小的因素

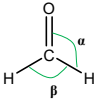
3、单键与多重键对键角的影响不同。

当成键电子对中存在多重键时, 由于多重键成键电子数目较多, 导致多重键对单键成键电子对的排斥力要大一些, 从而多重键与单键之间的角度大一些, 单键与单键之间的键角小一些。成键电子对斥力大小可以定性表示如下:

$t-t > t-d > d-d > d-s > s-s$  (t-三键, d-双键, s-单键)

例1: 如图为甲醛分子结构式, 试比较 $\alpha$ 与 $\beta$ 的大小

在 $\text{HCHO}$ 分子中, C原子为sp<sup>2</sup>杂化。虽然等性sp<sup>2</sup>杂化的键角是120°。但由于C原子与O原子间以双键C=O结合, 该双键对C-H键的斥力要更大些。所以 $\alpha > \beta$ 。



例2: 比较 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ 中各键角的大小。

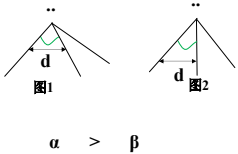
$\text{SO}_2\text{Cl}_2$ 的VSEPR模型为正四面体, 因S=O是双键, S-Cl是单键,  $\angle\text{O-S-O} > 109^\circ 28' > \angle\text{O-S-Cl} > \angle\text{Cl-S-Cl}$

### 影响共价化合物分子中键角大小的因素

4、配原子电负性对键角的影响。

当中心原子种类相同 (同一种原子)、杂化类型也相同, 而配原子种类不同时, 由于配原子的电负性不同, 会使键角有区别。

因为当相邻的两个成键电子对更靠近中心原子时、相互间的斥力会增大。反之, 当相邻的两个成键电子对远离中心原子时、相互间的斥力会变小。



当两成键电子对的排斥距离差不多相当 (都为d时) 时, 成键电子对距中心原子核距离近 (图1) 会造成键角变大。而成键电子对距中心原子核距离远 (图2) 会造成键角变小。

### 影响共价化合物分子中键角大小的因素

例1: 比较 $\text{NH}_3$ 和 $\text{NF}_3$ 键角的大小。

中心原子都是N原子、且都为sp<sup>3</sup>杂化, 但因为F原子的电负性大于H原子, 使成键电子离N原子更远 (相当于图2), 两个N-F键间的斥力减小、可以靠得更近, 所以其键角更小。



分子	$\text{NH}_3$	$\text{NF}_3$	$\text{NHF}_2$
键角	107°	102.4°	102.9°

电负性大的配原子数越多, 成键电子对之间的排斥力越小, 夹角会越小

例2: 比较 $\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{OF}_2$ 键角的大小。  $\angle\text{H-O-H} = 104.5^\circ > \angle\text{F-O-F} = 103.5^\circ$



例3: 实测 $\text{SO}_2\text{F}_2$ 中 $\angle\text{F-S-F} = 98^\circ$ , 而 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$   $\angle\text{Cl-S-Cl} = 102^\circ$ , 为什么?

影响共价化合物分子中键角大小的因素

5、中心原子电负性对键角的影响。

当中心原子种类不同（同主族），但杂化类型相同、且配原子种类相同时，中心原子的电负性大，成键电子对更靠近中心原子，成键电子对间的斥力要变大，键角要变大。反之，中心原子电负性小的分子，成键电子对要远离中心原子，成键电子对间的斥力要变小，键角要变小。

例1：比较H<sub>2</sub>O和H<sub>2</sub>S中键角的大小。      例2：比较NH<sub>3</sub>和PH<sub>3</sub>中键角的大小。

分子	中心原子杂化方式	空间结构	键角
H <sub>2</sub> O	sp <sup>3</sup>		104.5°
H <sub>2</sub> S	sp <sup>3</sup>		92.1°

N与P原子都采取了sp<sup>3</sup>杂化，都有1个孤电子对。但N原子的电负性大，成键电子对靠近中心原子，斥力较大，键角应该比PH<sub>3</sub>中的键角大