

解读分子结构考点

江苏省石庄高级中学 226531 周小燕

一、共价键

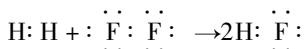
1. 共价键的形成

共价键是原子间通过共用电子对形成的一种化学键,通常具有饱和性和方向性。

例 1 下列说法中正确的是()。

- A. 所有共价键都具有方向性
B. 氮原子与氢原子不能形成 NH_4 分子,这是由共价键的饱和性决定的
C. HCl 气体溶于水时,共价键被破坏

D. HF 分子的形成过程是:



解析 s 轨道为球形,故 s 轨道与 s 轨道之间形成的共价键无方向性;1 个氮原子只有 3 个未成对电子,因而与 3 个氢原子结合已达到饱和; HCl 是由氢原子与氯原子通过共价键结合而成的,其溶于水电离出 H^+ 与 Cl^- ,故共价键被破坏;用电子式表示共价键的形成过程时,左侧应写原子的电子式,而不是分子的电子式。答案为 B、C。

2. 共价键的类型

根据不同分类方式,共价键分为四种不同类型:

- (1) 单键、双键、叁键;
(2) 极性键和非极性键;
(3) σ 键和 π 键;
(4) 普通共价键和配位键。

例 2 下列说法中,不正确的是()。

► D. 1 L 0.1 mol · L⁻¹ 的 NaHCO_3 溶液中 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的离子数之和为 $0.1N_A$

解析 选项 A 中 C_2H_4 和 C_3H_6 最简式都为 CH_2 , C_2H_4 和 C_3H_6 的混合物的物质的量为 $a/14\text{mol}$,所含碳氢共价键的数目为 $a N_A/7$,故选项 A 正确。选项 B 中 $^2\text{H}^{35}\text{Cl}$ 是气体,标准状况下 2.24 L $^2\text{H}^{35}\text{Cl}$ 气体的物质的量是 0.1 mol,1 个 $^2\text{H}^{35}\text{Cl}$ 分子中含有 19 个中子,所以在标准状况下,2.24 L $^2\text{H}^{35}\text{Cl}$ 中所含中子数为 $1.9N_A$,选项 B 错误。选项 C 中 MnO_2 与浓盐酸在加热条件

- A. σ 键比 π 键重叠程度大,形成的共价键强
B. 氯化铵晶体中存在离子键、非极性键和配位键

C. 气体单质中,一定有 σ 键,可能有 π 键

D. N_2 分子中有一个 σ 键 2 个 π 键

解析 σ 键比 π 键重叠程度大,故 σ 键比 π 键的稳定性强。两个原子之间形成共价键时,首先且最多形成一个 σ 键,其次形成 π 键。 N_2 以 $\text{N}\equiv\text{N}$ 结合而成,有一个 σ 键 2 个 π 键。不是所有的分子中都有 σ 键,如稀有气体为单原子分子,不存在化学键。氯化铵为离子化合物,其中存在离子键、极性键和配位键。答案为 B、C。

3. 共价键的极性

键的极性大小由成键原子吸引电子的能力(电负性)差别决定,差别越大,极性越强。

例 3 CH_4 、 NH_3 、 H_2O 和 HF 分子中,共价键的极性由强到弱的顺序是()。

- A. CH_4 、 NH_3 、 H_2O 、 HF
B. HF 、 H_2O 、 NH_3 、 CH_4
C. H_2O 、 HF 、 CH_4 、 NH_3
D. HF 、 H_2O 、 CH_4 、 NH_3

解析 非金属性强弱关系为: $\text{F} > \text{O} > \text{N} > \text{C}$,吸引电子的能力(电负性)关系也是如此,故共价键的极性由强到弱的顺序是 HF 、 H_2O 、 NH_3 、 CH_4 。答案为 B。

下才会反应,随反应的进行,盐酸的浓度变稀,稀到一定程度时不能与 MnO_2 反应,所以 50 mL 12 mol · L⁻¹ 盐酸不能完全反应,转移的电子数小于 0.3 mol,选项 C 错误。选项 D 中 NaHCO_3 溶液中 HCO_3^- 存在电离和水解平衡,碳元素存在形式有 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 H_2CO_3 ,根据原子守恒或物料守恒, HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 H_2CO_3 3 种微粒的物质的量各为 0.1 mol,所以选项 D 错误。

答案:A

(收稿日期:2016-06-15)

4. 键参数

共价键的键参数主要有键能、键长、键角。键能和键长主要用来衡量键的强弱,一般来说,键长越小,键能越大,键越牢固;键角反映分子或物质的空间结构。

例4 下列说法正确的是()。

- A. 分子中键能越大,键长越长,则分子越稳定
- B. 元素周期表中第ⅠA族(除H外)和第ⅦA族元素间不能形成共价键

C. NH_3 、 H_2O 、 CCl_4 和 C_2H_2 四种分子中共价键的键角依次增大

D. H-O键的键能为 $463 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 18g H_2O 分解成 H_2 和 O_2 时,消耗的能量为 926 kJ

解析 分子中键能越大,键长越短,则分子越稳定,A错误;第ⅠA族(除H外)的电负性都很小,第ⅦA族元素的电负性都很大,不符合共价键的形成条件,B正确; NH_3 、 H_2O 、 CCl_4 和 C_2H_2 四种分子中共价键的键角依次 $107^\circ 18'$ 、 104.5° 、 $109^\circ 28'$ 、 180° ,C错误;反应热等于反应物中键能之和与生成物中键能之和的差,D错误。答案为B。

二、杂化轨道理论与分子空间结构的判断

1. 用价键数和孤电子对数联合进行判断

中心原子的价层电子对数 = 杂化轨道数 = σ 键数 + 孤电子对数

例5 硫有 S_4 、 S_6 、 S_8 等多种同素异形体,它们具有相同的结构特点,其中 S_6 、 S_8 的结构如图1所示。

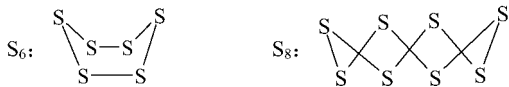


图1

(1) 在 S_6 、 S_8 分子中所有硫原子都发生了____杂化,硫原子间都以____轨道形成 σ 键,硫原子最外层都是____个电子;

(2) 图2中能正确表示 S_4 分子结构特点的是_____。

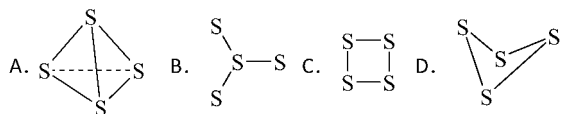


图2

解析 (1) 硫原子最外层有6个电子,在 S_6 、 S_8 分子中都形成了2个 σ 键,每个硫原子还有2对孤电子对,故硫原子的价层电子对数为 $2 + 2 = 4$,则硫原子采取不等性 sp^3 杂化;硫原子的两个 sp^3 杂化轨道上各有一个未成对电子,故 σ 键是由 sp^3 杂化轨道上的电子形成。(2) 根据 S_6 、 S_8 分子结构可推出 S_4 分子结构。

答案:(1) sp^3 $\text{sp}^3 - \text{sp}^3$ 8 (2) D

2. 根据已知物质类比判断

常见分子的空间构型: CO_2 - 直线形, H_2O - V形, BF_3 - 平面正三角形, NH_3 - 三角锥形, CH_4 - 正四面体形。

例6 下列分子中空间结构类型相同的是()。

- A. PH_3 B. CS_2 C. H_2S D. NCl_3

解析 PH_3 中P与N同主族,故其结构与 NH_3 相同; CS_2 、 H_2S 中S与O同主族,它们的结构分别与 CO_2 、 H_2O 相同; NCl_3 中Cl可以换成H,故其结构与 NH_3 相同。答案为AD。

3. 运用等电子原理进行判断

等电子原理:原子数相同,电子总数相同的分子,互称为等电子体。等电子体的结构相似,物理性质相近。

例7 (1) CNS^- 、 NO_2^+ 具有相同的通式: AX_2 , 它们的价电子总数都是16,微粒呈____形,中心原子都取____杂化。

(2) CO_3^{2-} 、 NO_3^- 等微粒具有相同的通式:____, 它们的价电子总数都是____,微粒呈____形,中心原子都取____杂化。

解析 (1) 将 CNS^- 中一个负电荷与N的最外层电子相加,则价电子数为6,与S相同,故可写成 CS_2 或 CO_2 的形式, CO_2 为 sp 杂化,直线形,故这些微粒与 CO_2 相同。

(2) 将 NO_3^- 中一个负电荷与N的最外层电子相加,则价电子数为6,与S相同,故可写成 SO_3 形式, SO_3 为 sp^2 杂化,平面三角形,故这些微粒与 SO_3 相同。

答案:(1) 直线 sp

(2) AX_3 24 平面三角 sp^2

(收稿日期:2016-08-15)