

板块一

高考题型突破

题型突破 物质结构与性质综合

突破点 分子结构与性质





栏目导航

高考真题赏析 明考向

规律方法整合 建模型

强基培优精练 提能力

考前名校押题 练预测



高考 2025^版
2 轮总复习

高考真题赏析 明考向

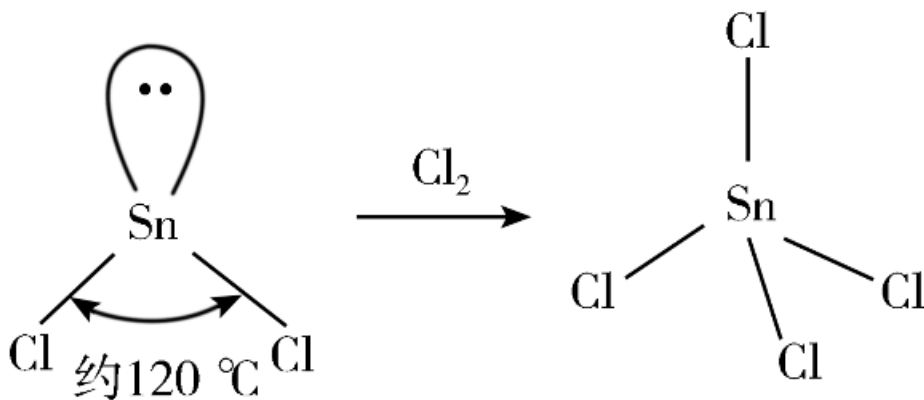
角度 1 大 π 键、杂化轨道与结构的判断

1. (2024·北京选考) SnCl_2 和 SnCl_4 是锡的常见氯化物, SnCl_2 可被氧化得到 SnCl_4 。

考虑杂化轨道中的孤电子参与空间构型

① SnCl_2 分子的VSEPR模型名称是_____。

② SnCl_4 的Sn—Cl键是由锡的_____轨道与氯的3p轨道重叠形成 σ 键。



【答案】 ①平面三角形 ② sp^3 杂化

【解析】 ① $SnCl_2$ 中 Sn 的价层电子对数为 $2 + \frac{1}{2} \times (4 - 2 \times 1) = 3$,

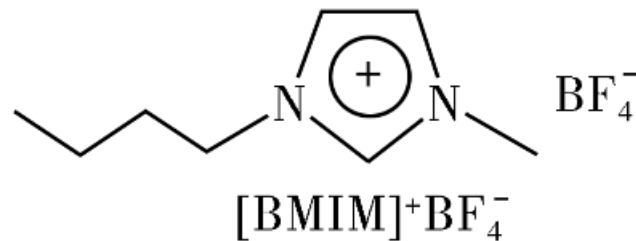
故 $SnCl_2$ 分子的 VSEPR 模型名称是平面三角形。② $SnCl_4$ 中 Sn 的价层电子对数为 $4 + \frac{1}{2} \times (4 - 4 \times 1) = 4$, 有 4 个 σ 键, 无孤电子对, 故 Sn 采取 sp^3 杂化, 则 $SnCl_4$ 的 Sn—Cl 键是由锡的 sp^3 杂化轨道与氯的 3p 轨道重叠形成 σ 键。

2. (2024·山东选考) $[\text{BMIM}]^+\text{BF}_4^-$ (见图)是 MnO_x 晶型转变的诱导剂。

BF_4^- 的空间构型为_____； $[\text{BMIM}]^+$ 中咪唑环存在 Π_5^6 大 π 键，则

N 原子采取的轨道杂化方式为_____。 妮

3 个碳原子各提供 1 个电子，2 个氮原子各提供 2 个电子，再失去 1 个电子，形成正一价离子，形成五中心六电子大键 Π_5^6



【答案】 正四面体形 sp^2

【解析】 BF_4^- 中 B 形成 4 个 σ 键(其中有 1 个配位键), 为 sp^3 杂化, 空间构型为正四面体形; 咪唑环存在 Π_5^6 大 π 键, N 原子形成 3 个 σ 键, 杂化方式为 sp^2 。

3. (2023·北京选考)浸金时, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 作为配体可提供孤电子对与 Au^+ 形成 $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 。分别判断 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 中的中心 S 原子和端基 S 原子能否做配位原子并说明理由: _____。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的空间结构是_____。

【答案】 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 中的中心原子 S 的价层电子对数为 4, 无孤电子对, 不能做配位原子; 端基 S 原子含有孤电子对, 能做配位原子 四面体形

【解析】 具有孤电子对的原子就可以给中心原子提供电子配位。

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 中的中心原子 S 的价层电子对数为 4，无孤电子对，不能做配位原子；端基 S 原子含有孤电子对，能做配位原子； SO_4^{2-} 的中心原子 S 的价层电子对数为 4，无孤电子对，空间构型为四面体形， $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 可看作是 SO_4^{2-} 中 1 个 O 原子被 S 原子取代，则 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的空间构型为四面体形。

角度 2 分子性质差异原因的解释

4. (2023·湖北选考节选)导致 SiCl_4 比 CCl_4 易水解的因素有_____ (填标号)。

- a. Si—Cl键极性更大
- c. Si—Cl键键能更大

- b. Si的原子半径更大
- d. Si有更多的价层轨道

【答案】 abd

【解析】 Si—Cl键极性更大，则Si—Cl键更易断裂，因此， SiCl_4 比 CCl_4 易水解，a有关；Si的原子半径更大，因此， SiCl_4 中的共用电子对更加偏向于Cl，从而导致Si—Cl键极性更大，且Si原子更易受到水电离的 OH^- 的进攻，因此， SiCl_4 比 CCl_4 易水解，b有关；通常键能越大化学键越稳定且不易断裂，因此，Si—Cl键键能更大不能说明Si—Cl更易断裂，故不能说明 SiCl_4 比 CCl_4 易水解，c无关；Si有更多的价层轨道，因此更易与水电离的 OH^- 形成化学键，从而导致 SiCl_4 比 CCl_4 易水解，d有关；综上所述，导致 SiCl_4 比 CCl_4 易水解的因素有abd。

5. (2023·山东选考) 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_3^5)。 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 “=”)。 受原子轨道重叠程度影响, 重叠程度越大键长越短。 比较 ClO_2 与 Cl_2O 中 Cl—O 键的键长并说明原因 _____。

【答案】 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。

【解析】 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_3^5)。由 ClO_2 中存在 Π_3^5 可以推断, 其中 Cl 原子只能提供 1 对电子, 有一个 O 原子提供 1 个电子, 另一个 O 原子提供 1 对电子, 这 5 个电子处于互相平行的 p 轨道中形成大 π 键, Cl 提供孤电子对与其中一个 O 形成配位键, 与另一个 O 形成的是普通的共价键(σ 键, 这个 O 只提供了一个电子参与形成大 π 键), Cl 的价层电子对数为 3, 则 Cl 原子的轨道杂化方式为 sp^2 ; Cl_2O 中心原子为 O, 根据价层电子对的计算公式可知 $n = \frac{6 + 1 \times 2}{2} = 4$, 因此, O 的杂化方式为 sp^3 ; 根据价层电子对互斥理论可知, $n = 4$ 时, 价电子对的几何构型为正四面

体， $n=3$ 时，价电子对的几何构型平面正三角形， sp^2 杂化的键角一定大于 sp^3 的，因此，虽然 ClO_2 和 Cl_2O 均为V形结构，但O—Cl—O键角大于Cl—O—Cl键角，孤电子对对成键电子对的排斥作用也改变不了这个结论。 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。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：
<https://d.book118.com/576140021200011015>