

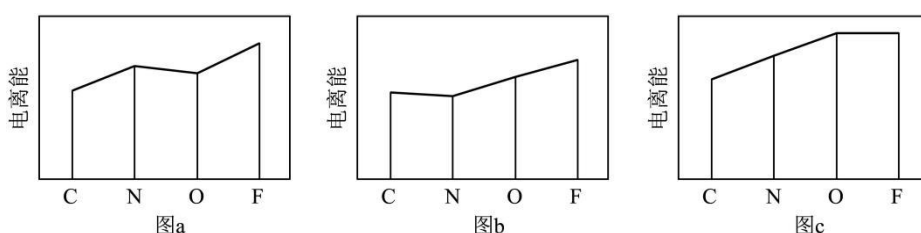
《物质性质与结构》语言描述题梳理总结

(一) 电离能

- 1、同周期：从左到右，第一电离能逐渐增大的趋势；对同一周期元素而言，第一主族电离能最小，的第一电离能最大。
- 2、同主族：从上到下，第一电离能逐渐减小的趋势。通常 IIA 族元素的第一电离能大于 IIIA 族元素，VA 族元素的第一电离能大于 VIA 族元素
- 3、元素原子的电离能越小，原子就越易失去电子；反之，元素原子的电离能越大，原子越难失去电子。

【例题】

1. (2022·全国甲卷) 图 a、b、c 分别表示 C、N、O 和 F 的逐级电离能 I 变化趋势(纵坐标的标度不同)。第一电离能的变化图是图 a(填标号)，判断的根据是同一周期第一电离能的总体趋势是依次升高的，但由于 N 元素的 2p 能级为半充满状态，因此 N 元素的第一电离能较 C、O 两种元素高；第三电离能的变化图是图 b(填标号)。



2. (2018·全国卷III) 黄铜是人类最早使用的合金之一，主要由 Zn 和 Cu 组成。第一电离能 I_1 (Zn) 大于 I_1 (Cu)。原因是 Zn 核外电子排布为全满稳定结构，较难失电子

【练习】

(2020·新课标I) Li 及其周期表中相邻元素的第一电离能(I_1)如表所示。 $I_1(\text{Li}) > I_1(\text{Na})$ ，原因是_____

_____ $I_1(\text{Be}) > I_1(\text{B}) > I_1(\text{Li})$ ，原因是_____

(二) 稳定性问题、化学键问题

1. 键能越大，化学性质越稳定；键长越短，化学性质越稳定。
2. 从元素递变规律角度解释（同周期/同主族—原子半径—束缚力—得失电子能力—稳定性）

【例题】

1. (2022·全国甲卷) 乙烯($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)与四氟乙烯($\text{CF}_2=\text{CF}_2$)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。
2. (2016 全国卷 I) Ge 与 C 是同族元素，C 原子之间可以形成双键、叁键，但 Ge 原子之间难以形成双键或叁键。从原子结构角度分析，原因是：锗的原子半径大，原子之间形成的σ单键较长，p-p 轨道肩并肩重叠的程度很小或几乎不能重叠，难以形成π键；
3. (2015 全国卷 I) 共价键的本质是高概率地出现在两个原子核之间的电子与两个原子核之间的电性作用
4. (2022·全国乙卷) 一氯乙烷($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$)、一氯乙烯($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$)、一氯乙炔(C_2HCl)分子中，C-Cl 键长的顺序是一氯乙烷>一氯乙烯>一氯乙炔，理由：(i) C 的杂化轨道中 s 成分越多，形成的 C-Cl 键越强；(ii) Cl 参与形成的大π键越多，形成的 C-Cl 键的键长越短。 **扎实记忆这一条**

【练习】

1. (2013 课标I) ①硅与碳同族,也有系列氢化物,但硅烷在种类和数量上都远不如烷烃多,原因是: _____

②SiH₄的稳定性小于CH₄,更易生成氧化物,原因是: _____

2. (2015·全国卷I) 碳在形成化合物时,其键型以共价键为主,原因是_____

3. (2020 潍坊高三大联考) N 与 P 是同族元素, N 原子之间可以形成叁键, 但 P 原子之间难以形成双键或叁键,只能以 P-P 单键形成正四面体形的白磷 P₄, 从原子结构角度分析, 原因是_____

4. (2021·河北卷) 已知有关氮、磷的单键和三键的键能(kJ·mol⁻¹)如表:

N—N	N≡N	P—P	P≡P
193	946	197	489

从能量角度看, 氮以 N₂、而白磷以 P₄(结构式可表示为)形式存在的原因是_____

(三) 熔沸点问题

一般情况下, 我们认为熔沸点的高低顺序为: 原子晶体 > 离子晶体 > 分子晶体, 而金属晶体的熔沸点差异较大, 有的很高(钨), 有的很低(汞), 不能以一大类来区分。

1. 原子晶体: 原子间通过共价键形成原子晶体, 原子晶体的熔沸点取决于共价键的强弱。原子半径越大, 共价键越长, 共价键就越弱, 熔沸点越低。
2. 分子晶体: 分子结构和组成相似的物质, 随着相对分子质量的增加, 范德华力增强。范德华力越强, 熔沸点越高; 当分子间存在氢键时, 熔沸点高。
3. 离子晶体: 阴阳离子通过离子键形成离子晶体, 离子晶体的熔沸点取决于离子键的强弱, 离子键的本质就是静电引力, 离子所带电荷越多, 离子半径越小, 则离子键越强, 晶格能就越大, 熔沸点越高。

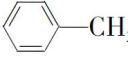
晶体类型	质点间作用力	影响因素	熔沸点判断方法
原子晶体	共价键	原子半径	原子半径越小, 键长越短, 共价键越强, 熔沸点越高
分子晶体	分子间作用力	色散力	相对分子质量越大, 熔沸点越高
		氢键	分子间氢键, 熔沸点升高 分子内氢键, 熔沸点降低
金属晶体	金属键	价电子数目	氧化数越高熔沸点越高
离子晶体 (8e 阳离子化合物, 氟化物)	静电引力	离子电荷 离子半径	电荷越高, 半径越小, 熔沸点越高
9-17e, 18e, 18+2e 阳离子化合物	离子极化	阳离子构型 离子电荷 离子半径	电荷越高, 半径越小, 熔沸点越低 知乎 @wfanalchem


【例题】

1. (2022·广东卷) H_2Se 的沸点低于 H_2O ，其原因是水存在分子间氢键，沸点高
2. (2021·山东卷) OF_2 的熔、沸点低于 Cl_2O ，原因是 OF_2 和 Cl_2O 都是分子晶体，结构相似， Cl_2O 的相对分子质量大，范德华力强， Cl_2O 的熔、沸点高
3. (2020·新课标Ⅲ) 与 NH_3BH_3 原子总数相等的等电子体是 CH_3CH_3 ，其熔点比 NH_3BH_3 低原因是在 NH_3BH_3 分子之间，存在 $\text{H}^{\delta+}$ 与 $\text{H}^{\delta-}$ 的静电引力也称“双氢键”。**扎实记忆这一条**

【练习】

1. (2021·全国甲卷) 甲醇的沸点 (64.7°C) 介于水 (100°C) 和甲硫醇 (CH_3SH , 7.6°C) 之间，其原因是_____

2. [2019·新课标Ⅲ] 苯胺与甲苯()的相对分子质量相近，但苯胺的熔点 (-5.9°C)、沸点 (184.4°C) 分别高于甲苯的熔点 (-95.0°C)、沸点 (110.6°C)，原因是_____

3. (2018·全国卷Ⅱ)  为 S_8 的结构，其熔点和沸点要比二氧化硫的熔点和沸点高很多，主要原因为_____

4. (2021·湖南卷) 硅和卤素单质反应可以得到 SiX_4 ， SiX_4 的熔沸点如下表：

	SiF_4	SiCl_4	SiBr_4	SiI_4
熔点/K	183.0	203.2	278.6	393.7
沸点/K	187.2	330.8	427.2	560.7

- ① 0°C 时， SiF_4 、 SiCl_4 、 SiBr_4 、 SiI_4 呈液态的是_____，沸点依次升高的原因是_____

5. (2020·山东卷) NH_3 、 PH_3 、 AsH_3 沸点由高到低的顺序为_____ 原因是：_____

6. [2019·新课标Ⅰ] 一些氧化物的熔点如下表所示：

氧化物	Li_2O	MgO	P_4O_6	SO_2
熔点/ $^\circ\text{C}$	1570	2800	23.8	-75.5

解释表中氧化物之间熔点差异的原因_____

7. 2016 全国 比较下列锗卤化物的熔点和沸点，分析其变化规律及原因_____

	GeCl_4	GeBr_4	GeI_4
熔点/ $^\circ\text{C}$	-49.5	26	146
沸点/ $^\circ\text{C}$	83.1	186	约 400

8. 2017 全国 在 CO_2 低压合成甲醇反应 ($\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$) 所涉及的 4 种物质中, 沸点从高到低的顺序为_____, 原因是_____

9. 2017 全国 K 和 Cr 属于同一周期, 且核外最外层电子构型相同, 但金属 K 的熔点、沸点等都比金属 Cr 低, 原因是_____

(四) 键角问题

1. 先比杂化。 $\text{sp} > \text{sp}^2 > \text{sp}^3$ 。
- 2 杂化相同时比较孤电子对数, 孤电子对越多键角越小。
- 3 孤电子对数相同时比远近。价电子对向中心原子偏移程度大, 键对电子间的排斥作用增强, 键角随之增大

【例题】

1. (全国卷) NH_3 与 CH_4 相比, 键角小的是 NH_3 , 理由是 CH_4 分子中 C 原子的杂化轨道中没有孤电子对, 而 NH_3 中氮原子的杂化轨道中有一个孤电子对, 孤电子对对成键电子对的排斥力大于成键电子对之间的排斥力, 故 NH_3 中的键角小于 CH_4 。
2. (全国卷) H_2O 与 H_2S 相比, 键角大的是 H_2O , 理由是 H_2O 与 H_2S 中都有 2 个孤电子对, 由于电负性 $\text{O} > \text{S}$, H_2O 中价电子对向中心原子 O 偏移程度大, 使键对电子间的排斥作用增强, 键角随之增大, 所以 键角 $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{S}$ 。

【练习】

1. (2022·北京卷) 比较 SO_4^{2-} 和 H_2O 分子中的键角大小并给出相应解释: _____

2. (2021·全国乙卷) H_2O 的键角小于 NH_3 的, 分析原因_____

3. (全国卷) H_2O 与 H_3O^+ 相比, 键角小的是_____, 理由是_____

4. (2020·山东卷) NH_3 、 PH_3 、 AsH_3 键角由大到小的顺序为_____原因是: _____

5. (2022·湖南卷) 比较键角大小: 气态 SeO_3 分子_____ SeO_3^{2-} 离子, 原因是_____

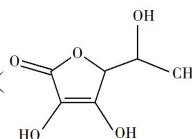
6. (全国卷) NH_3 与 NF_3 相比, 键角小的是_____理由是: _____

（五）溶解性问题

物质溶解度大小的判断方法 物质溶解度的大小一般从以下几个方面进行分析：

- （1）分子的极性；（2）溶质分子的结构与溶剂分子是否相似；（3）溶质分子能否与溶剂分子形成氢键；（4）溶质是否与溶剂反应。

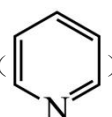
【例题】

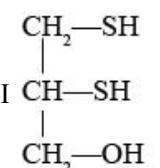
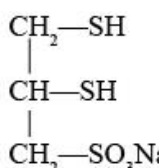
1. [2019·江苏卷]抗坏血酸 () 在水中的溶解性：**易溶于水**（填“难溶于水”或“易溶于水”）。

原因是：分子中含有 4 个—OH，能与水形成分子间氢键，因此抗坏血酸易溶于水。

2. （2018·全国卷Ⅲ） ZnF_2 不溶于有机溶剂而 ZnCl_2 、 ZnBr_2 、 ZnI_2 能够溶于乙醇、乙醚等有机溶剂，原因是 ZnF_2 为离子化合物， ZnCl_2 、 ZnBr_2 、 ZnI_2 的化学键以共价键为主、极性较小。

【练习】

1. （2022·山东卷）在水中的溶解度，吡啶 () 远大于苯，主要原因是（答出两点）_____

2. （2021·广东卷）化合物 I  化合物 III 

汞解毒剂的水溶性好，有利于体内 重金属元素汞的解毒。化合物 I 与化合物 III 相比，水溶性较好的是_____原因是_____

（六）用元素周期律解释相关问题

【例题】

（2018·全国卷Ⅰ） Li^+ 与 H^- 具有相同的电子构型， $r(\text{Li}^+)$ 小于 $r(\text{H}^-)$ ，原因是**锂的核电荷数较大，原子核对最外层电子的吸引力较大，因此 Li^+ 半径小于 H^-**

【练习】

（2020·山东卷） NH_3 、 PH_3 、 AsH_3 还原性由强到弱的顺序为_____原因是：_____

《物质性质与结构》语言描述题梳理总结 练习题参考答案

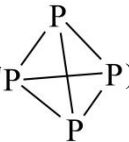
(一) 电离能

(2020·新课标I) Li 及其周期表中相邻元素的第一电离能(I_1)如表所示。 $I_1(\text{Li}) > I_1(\text{Na})$, 原因是 **Na 与 Li 同主族, Na 的电子层数更多, 原子半径更大, 故第一电离能更小。** $I_1(\text{Be}) > I_1(\text{B}) > I_1(\text{Li})$, 原因是 **Li, Be 和 B 为同周期元素, 同周期元素从左至右, 第一电离能呈现增大的趋势; 但由于基态 Be 原子的 s 能级轨道处于全充满状态, 能量更低更稳定, 故其第一电离能大于 B 的。**



(二) 稳定性问题、化学键问题

- (2013 课标I) ①硅与碳同族,也有系列氢化物,但硅烷在种类和数量上都远不如烷烃多,原因是: **C—C 键和 C—H 键较强,所形成的烷烃稳定。而硅烷中 Si—Si 键和 Si—H 键的键能较低,易断裂,导致长链硅难以生成**
② SiH_4 的稳定性小于 CH_4 ,更易生成氧化物,原因是: **C—H 键的键能大于 C—O 键,C—H 键比 C—O 键稳定。而 Si—H 键的键能却远小于 Si—O 键,所以 Si—H 键不稳定而倾向于形成稳定性更强的 Si—O 键**
- (2015·全国卷I) 碳在形成化合物时,其键型以共价键为主,原因是 **C 有 4 个价电子且半径较小,难以通过得或失电子达到稳定结构。**
- (2020 潍坊高三大联考) N 与 P 是同族元素, N 原子之间可以形成叁键,但 P 原子之间难以形成双键或叁键,只能以 P—P 单键形成正四面体形的白磷 P_4 , 从原子结构角度分析, 原因是 **P 的原子半径大, 原子之间形成的 σ 单键较长, p-p 轨道肩并肩重叠的程度很小或几乎不能重叠, 难以形成 π 键;**
- (2021·河北卷) 已知有关氮、磷的单键和三键的键能($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)如表:

N—N	N≡N	P—P	P≡P
193	946	197	489

从能量角度看, 氮以 N_2 、而白磷以 P_4 (结构式可表示为形式存在的原因是在原子数目相同的条件下, N_2 比 N_4 具有更低的能量, 而 P_4 比 P_2 具有更低的能量, 能量越低越稳定

(三) 熔沸点问题

- (2021·全国甲卷) 甲醇的沸点 (64.7°C) 介于水 (100°C) 和甲硫醇 (CH_3SH , 7.6°C) 之间, 其原因是 **甲硫醇不能形成分子间氢键, 而水和甲醇均能, 且水比甲醇的氢键多**
- [2019·新课标III] 苯胺与甲苯()的相对分子质量相近, 但苯胺的熔点 (-5.9°C)、沸点 (184.4°C) 分别高于甲苯的熔点 (-95.0°C)、沸点 (110.6°C), 原因是 **苯胺分子之间存在氢键**
- (2018·全国卷 II)  为 S_8 的结构, 其熔点和沸点要比二氧化硫的熔点和沸点高很多, 主要原因为 **S_8 相对分子质量大, 分子间范德华力强**

4. (2021·湖南卷) 硅和卤素单质反应可以得到 SiX_4 ， SiX_4 的熔沸点如下表：

	SiF_4	SiCl_4	SiBr_4	SiI_4
熔点/K	183.0	203.2	278.6	393.7
沸点/K	187.2	330.8	427.2	560.7

①0℃时， SiF_4 、 SiCl_4 、 SiBr_4 、 SiI_4 呈液态的是 SiCl_4 ，沸点依次升高的原因是 SiX_4 都是结构相似的分子晶体，相对分子质量依次增大，分子间作用力依次增大。

5. (2020·山东卷) NH_3 、 PH_3 、 AsH_3 沸点由高到低的顺序为 NH_3 、 AsH_3 、 PH_3 原因是： NH_3 、 PH_3 、 AsH_3 的结构相似，结构相似的物质，相对分子质量越大，范德华力越强，物质的沸点越高，但是 NH_3 分子间能形成氢键，故这三种物质的沸点 $\text{NH}_3 > \text{AsH}_3 > \text{PH}_3$ ；

6. [2019·新课标I] 一些氧化物的熔点如下表所示：

氧化物	Li_2O	MgO	P_4O_6	SO_2
熔点/℃	1570	2800	23.8	-75.5

解释表中氧化物之间熔点差异的原因 Li_2O 、 MgO 为离子晶体， P_4O_6 、 SO_2 为分子晶体。晶格能 $\text{MgO} > \text{Li}_2\text{O}$ 。分子间力（分子量） $\text{P}_4\text{O}_6 > \text{SO}_2$

7. 2016 全国 比较下列锗卤化物的熔点和沸点，分析其变化规律及原因 GeCl_4 、 GeBr_4 、 GeI_4 的熔、沸点依次增高。原因是分子结构相似，分子量依次增大，分子间相互作用力逐渐增强

	GeCl_4	GeBr_4	GeI_4
熔点/℃	-49.5	26	146
沸点/℃	83.1	186	约 400

8. 2017 全国 在 CO_2 低压合成甲醇反应 ($\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$) 所涉及的 4 种物质中，沸点从高到低的顺序为 $\text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{CO}_2 > \text{H}_2$ ，原因是 H_2O 与 CH_3OH 均为极性分子， H_2O 中氢键比甲醇多； CO_2 与 H_2 均为非极性分子， CO_2 分子量较大、范德华力较大

9. 2017 全国 K 和 Cr 属于同一周期，且核外最外层电子构型相同，但金属 K 的熔点、沸点等都比金属 Cr 低，原因是 K 的原子半径较大且价电子数较少，金属键较弱

(四) 键角问题

7. (2022·北京卷) 比较 SO_4^{2-} 和 H_2O 分子中的键角大小并给出相应解释： SO_4^{2-} 的键角大于 H_2O ， SO_4^{2-} 中 S 原子的价层电子对数为 4、孤对电子对数为 0，离子的空间构型为正四面体形， H_2O 分子中 O 原子的价层电子对数为 4、孤对电子对数为 2，分子的空间构型为 V 形

8. (2021·全国乙卷) H_2O 的键角小于 NH_3 的，分析原因 NH_3 含有一对孤对电子，而 H_2O 含有两对孤对电子， H_2O 中的孤对电子对成键电子对的排斥作用较大。

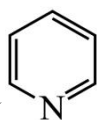
3. (全国卷) H_2O 与 H_3O^+ 相比, 键角小的是 H_2O , 理由是 H_2O 与 H_3O^+ 中的 O 原子都是 sp^3 杂化方式, H_3O^+ 中只有一个孤电子对, 而 H_2O 中有两个孤电子对, 孤电子对对成键电子对的排斥力 H_2O 大于 H_3O^+ , 使得 H_2O 中 H-O-H 键角比 H_3O^+ 中的小。


4. (2020·山东卷) NH_3 、 PH_3 、 AsH_3 键角由大到小的顺序为 NH_3 、 PH_3 、 AsH_3 原因是: NH_3 、 PH_3 、 AsH_3 中中心原子都是 sp^3 杂化, 都有 1 对孤电子对, 中心原子的电负性越小, 成键电子对之间的斥力越小, 成键电子对之间的斥力越小, 键角越小, 所以这三种物质 键角由大到小的顺序为 $\text{NH}_3 > \text{PH}_3 > \text{AsH}_3$;

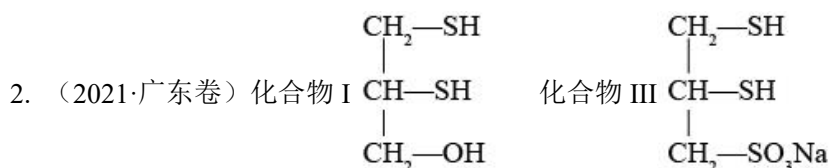
5. (2022·湖南卷) 比较键角大小: 气态 SeO_3 分子 $>$ SeO_3^{2-} 离子, 原因是 SeO_3 的空间构型为平面三角形, SeO_3^{2-} 的空间构型为三角锥形

6. (全国卷) NH_3 与 NF_3 相比, 键角小的是 NF_3 从 NH_3 到 NF_3 , 配位原子电负性增大 ($\text{H} < \text{F}$), 必然引起价电子向配位原子偏移, 使键对电子间的排斥作用减弱, 键角随之减小, 所以 键角 $\text{NF}_3 < \text{NH}_3$ 。

(五) 溶解性问题



1. (2022·山东卷) 在水中的溶解度, 吡啶 () 远大于苯, 主要原因是 (答出两点) ①吡啶能与 H_2O 分子形成分子间氢键②吡啶和 H_2O 均为极性分子相似相溶, 而苯为非极性分子



汞解毒剂的水溶性好, 有利于体内 重金属元素汞的解毒。化合物 I 与化合物 III 相比, 水溶性较好的是 化合物 III 原因是化合物 I 中羟基能与水分子之间形成分子间氢键, 化合物 III 为易溶于水的钠盐, 溶于水后电离



成的氢键更多, 因此化合物 III 更易溶于水。

(六) 用元素周期律解释相关问题

(2020·山东卷) NH_3 、 PH_3 、 AsH_3 还原性由强到弱的顺序为 AsH_3 、 PH_3 、 NH_3 原因是: N、P、As 这三种元素位于元素周期表中第VA 族, 原子序数依次增大, 同一主族从上到下, 随着核电荷数的增加, 原子半径逐渐增大, 非金属性逐渐减弱, 氢化物的还原性逐渐增强, 故这三种物质的还原性由强到弱的顺序为 $\text{AsH}_3 > \text{PH}_3 > \text{NH}_3$;

