

《物质结构与性质》文字说理题之熔、沸点比较



【方法和规律】

1、不同类型晶体熔、沸点的比较

(1)不同类型晶体的熔、沸点高低的一般规律：原子晶体>离子晶体>分子晶体

(2)金属晶体的熔、沸点差别很大，如：钨、铂等熔、沸点很高，汞、铯等熔、沸点很低

2、同种晶体类型熔、沸点的比较：比较晶体内部微粒之间相互作用力的大小

(1)原子晶体：看共价键的强弱，取决于键长，即：成键原子半径大小

规律：原子半径越小→键长越短→键能越大→熔沸点越高

如：金刚石、金刚砂(碳化硅)、晶体硅的熔、沸点逐渐降低

(2)离子晶体：看离子键的强弱，取决于阴、阳离子半径大小和所带电荷数

规律：衡量离子晶体稳定性的物理量是晶格能。晶格能越大，形成的离子晶体越稳定，熔点越高，硬度越大。

一般地说，阴、阳离子的电荷数越多，离子半径越小，晶格能越大，离子间的作用力就越强，离子晶体的熔、沸点就越高

如：熔点： $\text{MgO} > \text{MgCl}_2 > \text{NaCl} > \text{CsCl}$

②衡量离子晶体稳定性的物理量是晶格能。晶格能越大，形成的离子晶体越稳定，熔点越高，硬度越大

(3)分子晶体：分子间作用力(一般先氢键后范德华力最后分子的极性)

规律：①分子间作用力越大，物质的熔、沸点越高；具有氢键的分子晶体熔、沸点反常地高，如： $\text{H}_2\text{O} > \text{H}_2\text{Te} > \text{H}_2\text{Se}$

②组成和结构相似的分子晶体，相对分子质量越大，熔、沸点越高，如： $\text{SnH}_4 > \text{GeH}_4 > \text{SiH}_4 > \text{CH}_4$

③组成和结构不相似的物质(相对分子质量接近)，分子的极性越大，其熔、沸点越高，如： $\text{CO} > \text{N}_2$

④在同分异构体中，一般支链越多，熔、沸点越低，如：正戊烷>异戊烷>新戊烷

(4)金属晶体：看金属键的强弱，取决于金属阳离子半径和所带电荷数，即：金属原子的价电子数

规律：金属离子半径越小，离子电荷数越多，其金属键越强，金属熔、沸点就越高

如：熔、沸点： $\text{Na} < \text{Mg} < \text{Al}$

【例题精讲】

不同类晶体熔沸点比较	
答题策略	不同类型晶体的熔、沸点高低的一般规律：原子晶体>离子晶体>分子晶体
答题模板	xxx为xxx晶体，而xxxxxx晶体
1	金刚石的熔点比NaCl高，原因是： <u>金刚石是原子晶体，而NaCl是离子晶体</u>
2	SiO_2 的熔点比 CO_2 高，原因是： <u>SiO_2是原子晶体，CO_2而是分子晶体</u>
3	Na的氯化物的熔点比Si的氯化物的熔点高，理由是： <u>NaCl为离子晶体而SiCl_4为分子晶体</u>
分子晶体	
答题策略	一般先氢键后范德华力最后分子的极性
答题模板	同为分子晶体，xxx存在氢键，而xxx仅存在较弱的范德华力
	同为分子晶体，xxx的相对分子质量大，范德华力强，熔、沸点高
	同为分子晶体，两者的相对分子质量相同(或相近)，xxx的极性大，熔、沸点高
	同为分子晶体，xxx形成分子间氢键，而xxx形成的则是分子内氢键，形成分子间氢键会使熔、沸点增大
4	NH_3 的沸点比 PH_3 高，原因是： <u>同为分子晶体，NH_3分子间存在较强的氢键，而PH_3分子间仅有较弱的范德华力</u>
5	CO_2 比 CS_2 的熔沸点低，其理由是： <u>同为分子晶体，CS_2的相对分子质量大，范德华力强，熔沸点高</u>
6	CO 比 N_2 的熔沸点高，其理由是： <u>同为分子晶体，两者相对分子质量相同，CO的极性大，熔沸点高</u>
7	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: space-around;"> <div> $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ </div> <div>的沸点比</div> <div> $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{CHO}$ </div> <div>高，原因是：</div> <div> $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{CHO}$ </div> <div>形成分子内氢键，而</div> <div> $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COH}$ </div> </div> <p><u>形成分子间氢键，分子间氢键使分子间作用力增大</u></p>

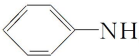
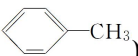
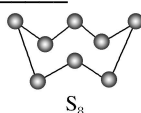
原子晶体	
答题策略	看共价键的强弱, 取决于键长; 即: 成键原子半径大小
答题模板	同为原子晶体, $\times\times\times$ 晶体的键长短, 键能大, 熔沸点高
8	Si 单质比化合物 SiC 的熔点高, 理由是: <u>晶体硅与 SiC 均属于原子晶体, 晶体硅中的 Si—Si 比 SiC 中 Si—C 的键长长, 故键能也低, 所以 SiC 熔点高</u>
离子晶体	
答题策略	看离子键(或晶格能)的强弱, 取决于阴、阳离子半径的大小和电荷数
答题模板	阴、阳离子电荷数相等, 则看阴、阳离子半径: 同为离子晶体, R^{n-} (或 M^{n+})半径小于 X^{n-} (或 N^{n+}), 故 $\times\times\times$ 晶体晶格能大(离子键强), 熔沸点高
	阴离子(或阳离子)电荷数不相等, 阴离子半径(或阳离子半径)不相同: 同为离子晶体, R^{n-} (或 M^{n+})半径小于 X^{m-} (或 N^{m+}), R^{n-} (或 M^{n+})电荷数大于 X^{m-} (或 N^{m+}), 故 $\times\times\times$ 晶体晶格能大(或离子键强), 熔沸点高
9	ZnO 和 ZnS 的晶体结构相似, 熔点较高的是 ZnO, 理由是: <u>同属于离子晶体, O^{2-}半径小于 S^{2-}, 故 ZnO 晶格能大(或离子键强), 熔点高</u>
10	FeO 的熔点大于 Fe_2O_3 的熔点, 原因是: <u>同为离子晶体, Fe^{2+}半径比 Fe^{3+}大, 所带电荷数也小于 Fe^{3+}, FeO 的晶格能比 Fe_2O_3 小</u>
金属晶体	
答题策略	看金属键的强弱, 取决于金属阳离子半径和所带电荷数, 即: 金属原子的价电子数
答题模板	阳离子电荷数相等, 则看阳离子的半径: 同主族金属元素 同为金属晶体, M^{n+} 半径小于 N^{n+} , 故 M 晶体的金属键强, 熔、沸点高
	阳离子电荷数不相等, 阳离子半径也不相等: 同周期金属元素 同为金属晶体, M^{m+} 半径小于 N^{n+} , M^{m+} 电荷数大于 N^{n+} , 故 M 晶体的金属键强, 熔、沸点高
11	K 的熔沸点小于 Na, 原因是: <u>同为金属晶体, K^+的半径大于 Na^+, 故金属键 Na 的强, 熔沸点也高</u>
12	Mg 的熔沸点小于 Al, 原因是: <u>同为金属晶体, Mg^{2+}的半径大于 Al^{3+}, Mg^{2+}的阳离子所带的电荷数小于 Al^{3+}, 故金属键 Al 的强, 熔沸点也高</u>

【真题感悟】

1、[2019·全国卷 I·节选]一些氧化物的熔点如表所示:

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

解释表中氧化物之间熔点差异的原因

2、[2019·全国卷 II·节选] AsH_3 沸点比 NH_3 的 (填“高”或“低”), 其判断理由是3、[2019·全国卷 III·节选]苯胺()的晶体类型是。苯胺与甲苯()的相对分子质量相近, 但苯胺的熔点(-5.9 $^{\circ}C$)、沸点(184.4 $^{\circ}C$)分别高于甲苯的熔点(-95.0 $^{\circ}C$)、沸点(110.6 $^{\circ}C$), 原因是4、[2018·全国卷 II·节选]如图为 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5、[2018·海南卷·节选] H_2S 的沸点比水低的主要原因是

6、[2017·全国卷 I·节选]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

7、[2017·全国卷 III·节选]在 CO_2 低压合成甲醇反应($CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O$)所涉及的 4 种物质中, 沸点从高到低的顺序为, 原因是

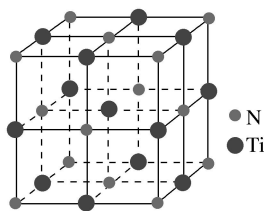
- 8、[2017·江苏卷·节选]乙醇的沸点高于丙酮($\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$), 这是因为_____
- 9、[2017·海南卷·节选] SiX_4 的沸点依 F、Cl、Br、I 次序升高的原因是_____
- 10、[2016·全国卷 I·节选]比较下列锗卤化物的熔点和沸点, 分析其变化规律及原因_____

	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

- 11、[2016·全国卷 II·节选]氨的沸点_____ (填“高于”或“低于”)磷(PH_3), 原因是_____
- 12、[2016·全国卷 III·节选] GaF_3 的熔点高于 $1\,000\,^{\circ}\text{C}$, GaCl_3 的熔点为 $77.9\,^{\circ}\text{C}$, 其原因是_____
- 13、[2016·四川卷·节选] H_2O 的沸点低于与其组成相似的 H_2S 的氢化物, 其原因是_____
- 14、[2015·全国卷 II·节选]单质氧有两种同素异形体, 其中沸点高的是_____ (填分子式), 原因是_____

【题组集训】

- 1、 FeF_3 具有较高的熔点(熔点高于 $1\,000\,^{\circ}\text{C}$), 其化学键类型是_____, FeBr_3 的相对分子质量大于 FeF_3 , 但其熔点只有 $200\,^{\circ}\text{C}$, 原因是_____
- 2、已知: K_2O 的熔点为 $770\,^{\circ}\text{C}$, Na_2O 的熔点为 $1\,275\,^{\circ}\text{C}$, 二者的晶体类型均为_____, K_2O 的熔点低于 Na_2O 的原因是_____
- 3、已知 MgO 与 NiO 的晶体结构相同, 其中 Mg^{2+} 和 Ni^{2+} 的离子半径分别为 $66\,\text{pm}$ 和 $69\,\text{pm}$ 。则熔点: MgO _____ NiO (填“>”“<”或“=”), 理由是_____
- 4、金属铈的熔点高于锰, 试从原子结构的角度加以解释: _____
- 5、 Cu_2O 与 Cu_2S 比较, 熔点较高的是_____, 原因是_____
- 6、砷化镓以第三代半导体著称, 熔点为 $1\,230\,^{\circ}\text{C}$, 具有空间网状结构。已知氮化硼与砷化镓属于同种晶体类型。则两种晶体熔点较高的是_____ (填化学式), 其理由是_____
- 7、判断 KCl 、 NaCl 、 CaO 、 BaO 四种晶体熔点的高低顺序, 并说明原因: _____
- 8、人工氮化钛晶体的晶胞与 NaCl 晶胞相似, 如图所示。该晶体的熔点高于 NaCl 晶体的熔点, 其原因是_____



- 9、 NiO 、 FeO 的晶体结构类型均与氯化钠的相同, Ni^{2+} 和 Fe^{2+} 的离子半径分别为 $69\,\text{pm}$ 和 $78\,\text{pm}$, 则熔点 NiO _____ FeO (填“<”或“>”), 判断依据是_____
- 10、乙二胺和三甲胺 $[\text{N}(\text{CH}_3)_3]$ 均属于胺, 但乙二胺比三甲胺的沸点高很多, 原因是_____
- 11、钙和铁都是第四周期元素, 且原子的最外层电子数相同, 为什么铁的熔沸点远大于钙? _____
- 12、铁氧体也可使用沉淀法, 制备时常加入氨(NH_3)、联氨(N_2H_4)等弱碱, 已知氨(NH_3 熔点: $-77.8\,^{\circ}\text{C}$ 、沸点: $-33.5\,^{\circ}\text{C}$), 联氨(N_2H_4 熔点: $2\,^{\circ}\text{C}$ 、沸点: $113.5\,^{\circ}\text{C}$), 解释其熔沸点高低的主要原因_____

13、氨是一种易液化的气体，请简述其易液化的原因：_____

14、草酸与正丁酸($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)的相对分子质量相差 2，二者的熔点分别为 $101\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $-7.9\text{ }^\circ\text{C}$ ，导致这种差异的最主要原因可能是_____

15、钛与卤素形成的化合物熔沸点如下表所示：

	TiCl_4	TiBr_4	TiI_4
熔点/ $^\circ\text{C}$	-24.1	38.3	155
沸点/ $^\circ\text{C}$	136.5	233.5	377

分析 TiCl_4 、 TiBr_4 、 TiI_4 的熔点和沸点呈现一定变化规律的原因是_____

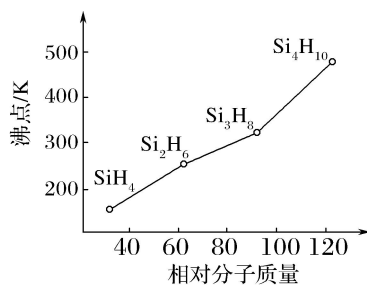
16、碳化硅(SiC)晶体具有类似金刚石的结构，其中碳原子和硅原子的位置是交替的，但是碳化硅的熔点低于金刚石，原因是_____

17、已知 CoCl_2 的熔点为 $86\text{ }^\circ\text{C}$ ，易溶于水，则 CoCl_2 是_____晶体。又知 CoO 的熔点是 $1935\text{ }^\circ\text{C}$ ， CoS 的熔点是 $1135\text{ }^\circ\text{C}$ ，试分析 CoO 的熔点较高的原因：_____

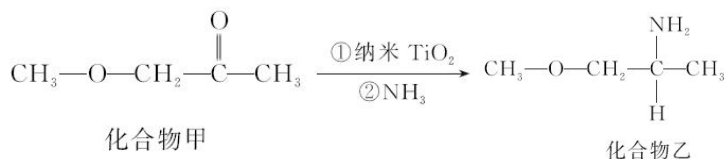
18、 HCHO 分子的立体构型为_____形，它加成产物的熔、沸点比 CH_4 的熔、沸点高，其主要原因是(须指明加成产物是何物质)_____

19、S 位于周期表中第_____族，该族元素氢化物中， H_2Te 比 H_2S 沸点高的原因是_____， H_2O 比 H_2Te 沸点高的原因是_____

20、有一类组成最简单的有机硅化合物叫硅烷。硅烷的沸点与相对分子质量的关系如图所示，呈现这种变化的原因是_____。



21、纳米 TiO_2 是一种应用广泛的催化剂，其催化的一个实例如下图所示。化合物乙的沸点明显高于化合物甲，主要原因是_____



22、钛比钢轻，比铝硬，是一种新兴的结构材料。钛硬度比铝大的原因是_____

23、 Si_3N_4 和 C_3N_4 中硬度较高的是_____，理由是_____

【《物质结构与性质》文字说理题之熔、沸点比较】答案

【真题感悟】

- 1、 Li_2O 、 MgO 为离子晶体, P_4O_6 、 SO_2 为分子晶体。晶格能: $\text{MgO} > \text{Li}_2\text{O}$ 。分子间作用力(分子量): $\text{P}_4\text{O}_6 > \text{SO}_2$
- 2、低 NH_3 分子间存在氢键
- 3、分子晶体 苯胺分子之间存在氢键
- 4、 S_8 相对分子质量大, 分子间范德华力强
- 5、水分子间能够形成氢键, 增加了水分子间的作用力
- 6、K 原子半径较大且价电子数较少, 金属键较弱
- 7、 $\text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{CO}_2 > \text{H}_2$ H_2O 与 CH_3OH 均为极性分子, H_2O 中氢键比甲醇中多; CO_2 与 H_2 均为非极性分子, CO_2 相对分子质量较大, 范德华力大
- 8、乙醇分子间存在氢键
- 9、均为分子晶体, 范德华力随相对分子质量增大而增大
- 10、 GeCl_4 、 GeBr_4 、 GeI_4 的熔、沸点依次增高。原因是分子结构相似, 相对分子质量依次增大, 分子间相互作用力逐渐增强
- 11、高于 氨分子间可形成氢键
- 12、 GaF_3 为离子晶体, GaCl_3 为分子晶体
- 13、 H_2S 分子间不存在氢键, H_2O 分子间存在氢键
- 14、 O_3 O_3 相对分子质量较大且是极性分子, 范德华力较大



【题组集训】

- 1、离子键 FeF_3 为离子晶体, FeBr_3 的化学键以共价键为主, 属于分子晶体
- 2、离子晶体 K^+ 的半径大于 Na^+ , K_2O 的晶格能小于 Na_2O 的
- 3、 $>$ Mg^{2+} 半径比 Ni^{2+} 小, MgO 的晶格能比 NiO 大
- 4、从锰到铈原子序数增大, 原子核对外层电子引力增大, 电子层数增多, 原子核对外层电子引力减小, 但前者占主导, 所以铈中的金属键更强, 熔点更高
- 5、 Cu_2O 两物质均为离子化合物, 且离子带电荷数相同, O^{2-} 半径小于 S^{2-} , 所以 Cu_2O 的晶格能大, 熔点更高
- 6、BN 两种晶体均为原子晶体, N 和 B 原子半径较小, 键能较大, 熔点更高
- 7、 $\text{CaO} > \text{BaO} > \text{NaCl} > \text{KCl}$ 四种物质皆为离子晶体, 晶格能越大, 晶体熔、沸点越高; 离子所带电荷数越多, 半径越小, 晶格能越大, 因为 $r(\text{K}^+) > r(\text{Na}^+)$, $r(\text{Ba}^{2+}) > r(\text{Ca}^{2+})$, 所以熔点的高低顺序为 $\text{CaO} > \text{BaO} > \text{NaCl} > \text{KCl}$
- 8、氮化钛晶体中阴阳离子的电荷数均高于氯化钠晶体中阴阳离子的电荷数, 氮化钛晶体的晶格能高于氯化钠晶体的晶格能
- 9、 $>$ NiO 、 FeO 都是离子晶体, 氧离子半径相同, Ni^{2+} 半径比 Fe^{2+} 小, 半径越小离子晶体的晶格能越大, 晶格能越大熔点越高
- 10、乙二胺分子间可形成氢键, 三甲胺分子间不能形成氢键
- 11、Fe 的核电荷数较大, 原子核对电子的引力较大, 故 Fe 的原子半径小于 Ca, Fe 的金属键强于 Ca
- 12、联氨分子间形成氢键的数目多于氨分子形成的氢键
- 13、氨分子间存在氢键, 分子间作用力大, 沸点较高因而易液化
- 14、草酸分子间能形成更多氢键
- 15、三者均为分子晶体, 组成与结构相似, 随着相对分子质量增大, 分子间作用力增大, 熔沸点升高
- 16、两种晶体都是原子晶体, 原子半径越小, 键长越短, 键能越大, 熔点越高。原子半径: $\text{C} < \text{Si}$, 键长: $\text{C}-\text{C}$ 键 $<$ $\text{Si}-\text{C}$ 键, 所以碳化硅的熔点低于金刚石
- 17、分子 两者均为离子晶体, 但 S^{2-} 半径大于 O^{2-} 半径, CoO 的晶格能大于 CoS , 因此 CoO 的熔点较高
- 18、平面三角 加成产物 CH_3OH 分子之间能形成氢键
- 19、VIA 两者均为分子晶体且结构相似, H_2Te 相对分子质量比 H_2S 大, 分子间作用力更强 两者均为分子晶体, H_2O 分子中存在氢键
- 20、硅烷为分子晶体, 随相对分子质量增大, 分子间作用力增强, 熔、沸点升高

21、化合物乙分子间形成氢键

22、Ti 原子的价电子数比 Al 多，金属键更强

23、 C_3N_4 、 Si_3N_4 和 C_3N_4 均为原子晶体，C 的原子半径比 Si 的原子半径小，故 C—N 键比 Si—N 键的键长短，键能大，即 C—N 键比 Si—N 键牢固，故 C_3N_4 的硬度较高