

## 高考化学之结构与性质说理

### ——2020 届高考物质结构与性质复习专题

淮畔化学

微信搜索“淮畔化学”并点击「关注公众号」，下载 WORD 原稿！



#### 考情探究：

近三年对物质结构说理的考查频繁，年年都在考，考题难度适中，具体见下表。

真题	考查内容	考点
2019 卷 I	乙二胺能与 $Mg^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 等金属离子形成稳定的环状离子，其原因是_____，其中与乙二胺形成的化合物稳定性相对较高的是_____。	配合物稳定性
2019 卷 II	元素 As 与 N 同族。预测 As 的氢化物分子的立体结构为_____，其沸点比 $NH_3$ 的_____（填“高”或“低”），其判断理由是_____。	分子晶体沸点（氢键）
2019 卷 III	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_____。	分子晶体沸点（氢键）
2018 卷 I	$Li^+$ 与 $H^-$ 具有相同的电子构型， $r(Li^+)$ 小于 $r(H^-)$ ，原因是_____。	微粒半径
2018 卷 II	$S_8$ 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_____。	分子晶体沸点（范德华力）
2018 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 $I_1(Zn)$ _____ $I_1(Cu)$ （填“大于”或“小于”）。原因是_____。 $ZnF_2$ 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_____。	电离能 相似相溶原理
2017 卷 I	$K$ 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_____。	金属晶体沸点
2017 卷 II	元素的基态气态原子得到一个电子形成气态负一价离子时所放出的能量称作第一电子亲和能 ( $E_1$ )。第二周期部分元素的 $E_1$ 变化趋势如图所示，其中除氮元素外，其他元素的 $E_1$ 自左而右依次增大的原因是_____；氮元素的 $E_1$ 呈现异常的原因是_____。	电子亲和能
2017 卷 III	$CO_2$ 低压合成甲醇反应为 $CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O$ ，该反应所涉及的 4 种物质中，沸点从高到低的顺序为_____，	电离能 相似相溶原理

原因是\_\_\_\_\_。

## 第一部分：电子排布与电离能

### 一、高考真题

1、(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) \_\_\_\_\_  $I_1$  (Cu) (填“大于”或“小于”)。原因是\_\_\_\_\_。

**【解析】**Zn 的第一电离能大于 Cu 的第一电离能，原因是 Zn 的核外电子排布已经达到每个能级都是全满的稳定结构，所以失电子比较困难。

**【答案】**大于 Zn 核外电子排布为全满稳定结构，较难失电子。

2、(2016·全国卷Ⅱ) 元素铜与镍的第二电离能分别为  $I_{Cu}=1\ 958\ kJ/mol$ 、 $I_{Ni}=1\ 753\ kJ/mol$ ， $I_{Cu} > I_{Ni}$  的原因是\_\_\_\_\_。

**【解析】**分析  $Cu^+$ 、 $Ni^+$  的基态电子是否符合洪特规则的特殊性。

**【答案】**铜失去的是全充满的  $3d^{10}$  电子，镍失去的是  $4s^1$  电子。

### 二、备考模拟

1、(2020·河北邢台摸底) 铝的第一电离能比镁的低，是因为\_\_\_\_\_。

**【解析及答案】**基态 Al 原子的价电子排布式为  $3s^23p^1$ ；基态 Mg 原子的价电子排布式为  $3s^2$ 。镁失去的是全充满  $3s^2$  上的一个电子，需要较高的能量，铝失去的是  $3p^1$  上的一个电子，需要的能量低，所以铝的第一电离能比镁低。

2、(2020·广深珠三校联考) 已知第四电离能大小： $I_4$  (Fe) >  $I_4$  (Co)，从原子结构的角度分析可能的原因是\_\_\_\_\_。

**【解析及答案】** $Fe^{3+}$  电子排布由较稳定的  $3d^5$  变为不稳定的  $3d^4$  需要更多的能量。

## 第二部分：电负性

### 一、备考模拟

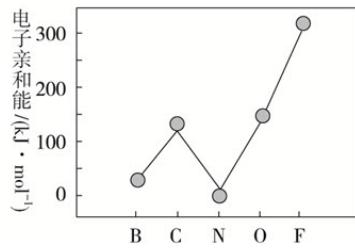
(2019·蓉城联盟)  $AlF_3$  具有较高的熔点 ( $1040^\circ C$ )，属于\_\_\_\_\_晶体 (填晶体类型)； $AlCl_3$  在  $178^\circ C$  时升华，写出导致  $AlF_3$ 、 $AlCl_3$  具有不同晶体类型的原因 (从原子结构与元素性质的角度作答) \_\_\_\_\_。

**【解析与答案】**离子 F 的电负性强于 Cl，更易得电子形成离子键而形成离子晶体。

## 第三部分：电子排布与电子亲和能

### 一、高考真题

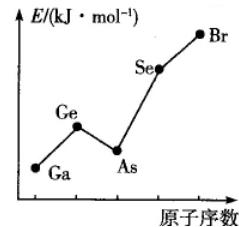
(2017·全国卷Ⅱ) 元素的基态气态原子得到一个电子形成气态负一价离子时所放出的能量称作第一电子亲和能 ( $E_1$ )。第二周期部分元素的  $E_1$  变化趋势如图所示，其中除氮元素外，其他元素的  $E_1$  自左而右依次增大的原因是\_\_\_\_\_；氮元素的  $E_1$  呈现异常的原因是\_\_\_\_\_。



**【答案】**同周期元素随核电荷数依次增大，原子半径逐渐变小，故结合一个电子释放出的能量依次增大 N 原子的  $2p$  轨道为半充满状态，具有额外稳定性，故不易结合一个电子

### 二、备考模拟

(2019·河南天一联考) 电子亲和能是反映元素性质的参数之一，电子亲和能指基态气态原子得 1 个电子形成负一价阴离子时释放的能量 ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )，第四周期主族元素 Ga、Ge、As、Se、Br 的电子亲和能大小变化如图所示。砷的电子亲和能“突变”的主要原因是\_\_\_\_\_。



【解析与答案】基态砷原子的价电子排布式为  $4s^24p^3$ ， $4p$  能级上电子达到半充满结构。

#### 第四部分：电子跃迁解释焰色反应

##### 一、高考真题

(2008·广东卷)用镁粉、碱金属盐及碱土金属盐等可以做成焰火。燃放时，焰火发出五颜六色的光，请用原子结构的知识解释发光的原因：

【答案】原子核外电子按一定轨道顺序排列，轨道离核越远，能量越高。燃烧时，电子获得能量，从内侧轨道跃迁到外侧的另一条轨道。跃迁到新轨道的电子处在一种不稳定的状态，它随即就会跳回原来轨道，并向外界释放能量（光能）。

##### 二、备考模拟

1、(2020·江西重点名校)许多金属盐都可以发生焰色反应，其原因是

【解析与答案】电子由较高能级跃迁到较低能级时，以光的形式释放能量。

2、(2019·湖北七校联考)日常生活中，看到的许多可见光，如霓虹灯，试从原子结构角度解释这一现象？

【解析与答案】原子核外电子发生跃迁，从激发态变为基态时以光的形式释放能量。

#### 第五部分：配位键及配合物

##### 一、高考真题

1、(2009·广东卷)往硫酸铜溶液中加入过量氨水，可生成  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  配离子。已知  $NF_3$  与  $NH_3$  的空间构型都是三角锥形，但  $NF_3$  不易与  $Cu^{2+}$  形成配离子，其原因是

【答案】F 的电负性比 N 大，N—F 成键电子对向 F 偏移，导致  $NF_3$  中 N 原子核对其孤对电子的吸引能力增强，难以形成配位键，故  $NF_3$  不易与  $Cu^{2+}$  形成配离子。

2、(2019·全国卷 I)乙二胺 ( $H_2NCH_2CH_2NH_2$ ) 是一种有机化合物，分子中氮、碳的杂化类型分别是\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_. 乙二胺能与  $Mg^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  等金属离子形成稳定环状离子，其原因是\_\_\_\_\_，其中与乙二胺形成的化合物稳定性相对较高的是\_\_\_\_\_ (填 " $Mg^{2+}$ " 或 " $Cu^{2+}$ ")。

【解析】乙二胺中 N、C 原子价层电子对数均为 4，均采用  $sp^3$  方式杂化。乙二胺中氮原子有孤对电子， $Mg^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  存在空轨道，两者易形成配位键。由于半径  $Cu^{2+} > Mg^{2+}$ ， $Cu^{2+}$  的配位数比  $Mg^{2+}$  大，故乙二胺与  $Cu^{2+}$  形成的配合物更稳定。

【答案】 $sp^3$   $sp^3$  乙二胺的两个 N 提供孤对电子给金属离子形成配位键  $Cu^{2+}$ 。

##### 二、备考模拟

1、(2020·优创名校)三氟化硼乙醚  $[BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2]$  是由  $BF_3$  与  $(C_2H_5)_2O$  (乙醚) 形成的配位化合物。 $BF_3$  与  $(C_2H_5)_2O$  形成稳定化合物的原因是\_\_\_\_\_。

【解析与答案】B 是缺电子结构， $2p$  上有空轨道，乙醚中氧原子上有孤对电子，从而形成配位键。

2、(2019·中原名校)  $(SCN)_2$  能与  $Cu^{2+}$  形成配合物，理由是\_\_\_\_\_。

【解析与答案】 $SCN^-$  中有孤对电子， $Cu^{2+}$  有空轨道，二者能形成配离子。

3、(2019·安徽名校)  $Co^{2+}$  在水溶液中以  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  存在。向含  $Co^{2+}$  的溶液中加入过量氨水可生成更稳定的  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ ，其原因是

【解析与答案】N 元素电负性比 O 元素电负性小，N 原子提供孤电子对的倾向更大，与  $Co^{2+}$  形成的配位键更强。

## 第六部分：半满、全满解释稳定性

### 一、备考模拟

1、(2019·吉林四模)已知高温下  $\text{CuO}=\text{Cu}_2\text{O}+\text{O}_2$ ，从铜原子价层电子结构(3d和4s轨道上应填充的电子数)变化角度来看，能生成  $\text{Cu}_2\text{O}$  的原因是\_\_\_\_\_。

**【解析及答案】**  $\text{CuO}$  中铜的价层电子排布为  $3\text{d}^9$ ， $\text{Cu}_2\text{O}$  中铜的价层电子排布为  $3\text{d}^{10}$ ，后者处于稳定的全充满状态而前者不是，因而二价铜能在一定条件下转化为更稳定的一价铜。

## 第七部分：共价键与稳定性

### 一、高考真题

(2013·全国卷I) 碳和硅的有关化学键键能如下所示，简要分析和解释下列有关事实：

化学键	C—C	C—H	C—O	Si—Si	Si—H	Si—O
键能/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	356	431	336	226	318	452

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\_\_\_\_\_。

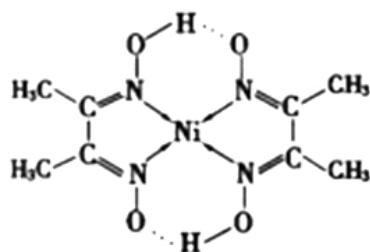
② $\text{SiH}_4$ 的稳定性小于  $\text{CH}_4$ ，更易生成氧化物，原因是\_\_\_\_\_。

**【解析】** ①烷烃中的 C—C 键和 C—H 键键能大于硅烷中的 Si—Si 键和 Si—H 键的键能，因而造成硅烷种类和数目不如烷烃多；②由于键能越大，物质越稳定，C—H 键的键能大于 C—O 键，故 C—H 键比 C—O 键稳定。而 Si—H 键的键能远小于 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。

**【答案】** ①C—C 键和 C—H 键较强，所以形成的烷烃较稳定，而硅烷中 Si—H 键的键能较低，易断裂，导致长链硅烷难以生成；②C—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。

### 二、备考模拟

1、(2018·合肥三模) 在稀氨水介质中， $\text{Ni}^{2+}$  与丁二酮肟(分子式为  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ )反应可生成鲜红色沉淀，其分子结构如下图所示，该结构中碳原子的杂化方式为\_\_\_\_\_；已知丁二酮肟分子结构中 C—C 键与 N—O 键的键长和键能数据如下表所示，请从原子结构角度解释 N—O 键的键能小于 C—C 键：\_\_\_\_\_。



化学键	键长( $10^{-12}\text{m}$ )	键能(kJ/mol)
C—C	154	332
N—O	146	230

**【解析与答案】**  $\text{sp}^2$ 、 $\text{sp}^3$  C—C 键中的 C 原子无孤电子对，而 N—O 键中的 N、O 原子均有孤电子对，且 N—O 键键长短，N、O 原子孤电子对之间的相互排斥导致 N—O 键的键能小于 C—C 键。

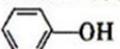
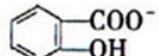
2、(2019·名校联考) 立方 BN 晶体硬而脆，其原因是\_\_\_\_\_。

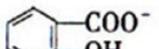
**【解析与答案】** 由于立方 BN 晶体是原子晶体，B—N 键能大，所以质地坚硬，且共价键

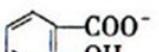
具有方向性，受到外力时，会发生原子错位，所以性脆。

## 第八部分：氢键

### 一、高考真题

(2013·福建理综) 已知苯酚 () 具有弱酸性，其  $K_a = 1.1 \times 10^{-10}$ ；水杨酸第一级电离形成的离子  能形成分子内氢键。据此判断，相同温度下电离平衡常数  $K_{a2}$  (水杨酸) \_\_\_\_\_  $K_a$  (苯酚) (填“ $>$ ”或“ $<$ ”)，其原因是\_\_\_\_\_。

【解析】 能形成分子内氢键，致使  $H^+$  更难电离，而苯酚属于弱酸，就能电离出  $H^+$ ，即  $K_{a2}$  (水杨酸)  $<$   $K_a$  (苯酚)。

【答案】 中形成分子内氢键，使其更难电离出  $H^+$

### 二、备考模拟

1、(2019·华大联盟)  $H_2SO_4$  为粘稠状、难挥发性的强酸，而  $HNO_3$  是易挥发性的强酸，其原因是\_\_\_\_\_。

【解析与答案】 $H_2SO_4$  分子之间容易形成氢键，而  $HNO_3$  易形成分子间氢键，造成分子间作用力减弱，易挥发。

2、(2019·娄底二模)  $NH_3$  比  $PH_3$  更容易液化的原因\_\_\_\_\_。

【解析与答案】液氨存在分子间氢键，沸点高于  $PH_3$ ，故  $NH_3$  比  $PH_3$  更易液化。

3、(2019·永州二模)  $H_2O$  与  $H_2S$  为同族元素的氢化物， $H_2O$  可以形成  $H_3O^+$  或  $H_9O_4^+$  等，而  $H_2S$  几乎不能形成类似的  $H_3S^+$  或  $H_9S_4^+$ ，其原因是\_\_\_\_\_。

【解析与答案】氧的电负性大且原子半径小， $H_2O$  分子间及与  $H^+$  可形成氢键，而硫的电负性较小且原子半径大，几乎不能形成氢键故  $H_2O$  可以形成  $H_9O_4^+$  或  $H_3O^+$ ，而  $H_2S$  几乎不能形成类似的  $H_9S_4^+$  或  $H_3S^+$ 。

4、(2018·昆明模拟) 纯叠氮酸 ( $HN_3$ ) 在常温下是一种液体，沸点较高，为 308.8 K，主要原因是\_\_\_\_\_。

【解析与答案】 $HN_3$  分子间存在氢键。

## 第九部分：键角

### 一、高考真题

(2011·山东卷)  $H^+$  可与  $H_2O$  形成  $H_3O^+$ ， $H_3O^+$  中 O 原子采用\_\_\_\_\_杂化。 $H_3O^+$  中 H—O—H 键角比  $H_2O$  中 H—O—H 键角大，原因为\_\_\_\_\_。

【解析】依据价层电子对互斥理论知  $H_3O^+$  中 O 上的孤对电子对数  $= 1/2 (5 - 3 \times 1) = 1$ ，由于中心 O 的价层电子对数共有  $3 + 1 = 4$  对，所以  $H_3O^+$  为四面体，因此  $H_3O^+$  中 O 原子采用的是  $sp^3$  杂化；同理可以计算出  $H_2O$  中 O 原子上的孤对电子对数  $= 1/2 (6 - 2 \times 1) = 2$ ，因此排斥力较大，水中 H—O—H 键角较小。

【答案】 $sp^3$ ； $H_2O$  中 O 原子有 2 对孤对电子， $H_3O^+$  只有 1 对孤对电子，排斥力较小

### 二、备考模拟

1、(2019·华大联盟) Si 与 C 元素位于同一主族，比较  $SiO_2$  与  $CO_2$  的键角大小：  
 $SiO_2$  \_\_\_\_\_  $CO_2$  (填写“大于”、“小于”或“等于”)，原因是\_\_\_\_\_。

【解析与答案】小于  $\text{SiO}_2$  中心原子 Si 原子采取  $\text{sp}^3$  杂化，键角为  $109^\circ 28'$ ； $\text{CO}_2$  中心原子 C 原子采取  $\text{sp}$  杂化，键角为  $180^\circ$ 。

2、(2019·河南名校)  $\text{NH}_3$  和  $\text{PH}_3$  中，N、P 原子杂化方式相同，但 H—N—H 间的夹角比 H—P—H 间的 大，其主要原因是\_\_\_\_\_。

【解析与答案】中心原子的电负性 N>P， $\text{NH}_3$  分子中的成键电子对更靠近中心原子，使成键电子对间的斥力变大，键角变大。

3、(2019·江西九校联考) 用价层电子对互斥理论解释  $\text{SO}_4^{2-}$  的键角大于  $\text{SO}_3^{2-}$  的原因是\_\_\_\_\_。

【解析与答案】两种离子的中心硫原子均为  $\text{sp}^3$  杂化， $\text{SO}_4^{2-}$  中没有孤对电子， $\text{SO}_3^{2-}$  有一对孤对电子，孤电子对对成键电子有挤压作用(排斥作用)，因此键角更小。

## 第十部分：四大晶体熔沸点

### 一、高考真题

1、(2019·全国卷Ⅱ) 元素 As 与 N 同族。预测 As 的氢化物分子的立体结构为\_\_\_\_\_，其沸点比  $\text{NH}_3$  的\_\_\_\_\_(填“高”或“低”)，其判断理由是\_\_\_\_\_。

【解析】 $\text{AsH}_3$  和  $\text{NH}_3$  为等电子体， $\text{NH}_3$  为三角锥形，因此  $\text{AsH}_3$  也为三角锥形。因为  $\text{NH}_3$  分子间存在氢键，所以  $\text{AsH}_3$  的沸点比  $\text{NH}_3$  低。

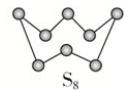
【答案】三角锥形 低  $\text{NH}_3$  分子间存在氢键

2、(2019·全国卷Ⅲ) 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℃)、沸点(184.4℃)分别高于甲苯的熔点(-95.0℃)、沸点(110.6℃)，原因是\_\_\_\_\_。

【解析】苯胺是有机化合物，属于分子晶体。由于苯胺分子中 N 原子电负性大、原子半径小，易形成分子间氢键 N—H...N，导致熔、沸点比相对分子质量相近的甲苯高。

【答案】分子晶体 苯胺分子之间存在氢键

3、(2018·全国卷Ⅱ) 右图为  $\text{S}_8$  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\_\_\_\_\_。



【解析】 $\text{S}_8$ 、二氧化硫形成的晶体均是分子晶体，由于  $\text{S}_8$  相对分子质量大，分子间范德华力强，所以其熔点和沸点要比二氧化硫的熔点和沸点高很多。

【答案】 $\text{S}_8$  相对分子质量大，分子间范德华力强

4、(2017·全国卷Ⅰ) 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\_\_\_\_\_。

【解析】Cr 的原子半径小于 K 且其价电子数较多，则 Cr 的金属键强于 K，故 Cr 的熔、沸点较高。

【答案】K 原子半径较大且价电子数较少，金属键较弱

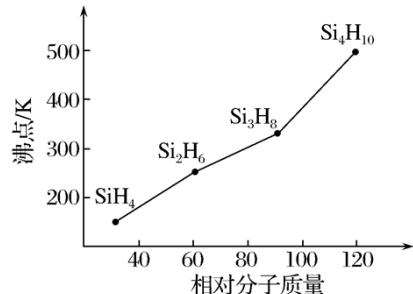
5、(2017·全国卷Ⅲ)  $\text{CO}_2$  低压合成甲醇反应为  $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ，该反应所涉及的 4 种物质中，沸点从高到低的顺序为\_\_\_\_\_，原因是\_\_\_\_\_。

【解析】由于水和甲醇均为极性分子，二氧化硫和氢气均为非极性分子，所以水和甲醇的沸点高于二氧化硫和氢气的沸点；由于水分子中两个氢原子都可以参与形成分子间氢键，而甲醇分子中只有一个羟基上的氢原子可用于形成分子间氢键，所以水的沸点高于甲醇的沸

点；由于二氧化碳的相对分子质量比氢气大，所以二氧化碳分子间作用力较大、沸点较高。

【答案】 $\text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{CO}_2 > \text{H}_2$   $\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{CH}_3\text{OH}$  均为极性分子， $\text{H}_2\text{O}$  中氢键比甲醇多； $\text{CO}_2$  与  $\text{H}_2$  均为非极性分子， $\text{CO}_2$  分子量较大，范德华力较大

6、(2012·福建理综) 硅烷 ( $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ) 的沸点与其相对分子质量的变化关系如图所示，呈现这种变化关系的原因是\_\_\_\_\_。



【解析】硅烷形成的晶体是分子晶体，相对分子质量越大，分子间作用力越强，沸点越高。

【答案】硅烷的相对分子质量越大，分子间作用力越强

7、(2009·江苏卷) 甲醇的沸点比甲醛的高，其主要原因是\_\_\_\_\_。

【解析】甲醇分子之间形成氢键。

【答案】甲醇分子之间形成氢键

8、(2009·广东卷)  $\text{Cu}_2\text{O}$  的熔点比  $\text{Cu}_2\text{S}$  的\_\_\_\_(填“高”或“低”)，请解释原因\_\_\_\_\_。

【解析】

【答案】高  $\text{Cu}_2\text{O}$  与  $\text{Cu}_2\text{S}$  相比，阳离子相同、阴离子所带电荷也相同，但  $\text{O}^{2-}$  的半径比  $\text{S}^{2-}$  小，所以  $\text{Cu}_2\text{O}$  的晶格能更大，熔点更高

9、(2008·广东卷) Mg 是第三周期元素，该周期部分元素氟化物的熔点见下表：

氟化物	$\text{NaF}$	$\text{MgF}_2$	$\text{SiF}_4$
熔点/K	1 266	1 534	183

解释表中氟化物熔点差异的原因：\_\_\_\_\_。

【解析】

【答案】 $\text{NaF}$  与  $\text{MgF}_2$  为离子晶体， $\text{SiF}_4$  为分子晶体，所以  $\text{NaF}$  与  $\text{MgF}_2$  远比  $\text{SiF}_4$  熔点要高。又因为  $\text{Mg}^{2+}$  的半径小于  $\text{Na}^+$  的半径，所以  $\text{MgF}_2$  的离子键强度大于  $\text{NaF}$  的离子键强度，故  $\text{MgF}_2$  的熔点大于  $\text{NaF}$

10、(2008·四川卷) 试比较 C 和 Si 的最高价氧化物熔点的高低并说明理由：

【解析】 $\text{CO}_2$  为分子晶体， $\text{SiO}_2$  为原子晶体，分子晶体的熔点由分子间作用力决定，原子晶体的熔点由共价键的强弱决定，共价键的强度大于分子间作用力。

【答案】 $\text{CO}_2$  比  $\text{SiO}_2$  的熔点低。因为前者为分子晶体，由分子间力结合，而后者为原子晶体，由共价键结合；共价键强度大于分子间力。

## 二、备考模拟

1、(2020·河北邢台摸底) ① $\text{H}_2\text{O}_2$  的沸点 (158℃) 比键合方式相同的  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  (138℃) 的高，其原因是\_\_\_\_\_；

② $\text{AlF}_3$  的熔点 (1040℃) 比  $\text{AlCl}_3$  (194℃) 高得多，这是因为\_\_\_\_\_；

【解析及答案】① $\text{H}_2\text{O}_2$  的分子间可形成作用力比范德华力更强的氢键，而  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  不能，

故  $\text{H}_2\text{O}_2$  的沸点比  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  的高；②氟化铝是离子晶体，氯化铝是分子晶体，所以  $\text{AlF}_3$  的熔点比  $\text{AlCl}_3$  高得多。

2、(2018·合肥三质检) 氯化亚铁的熔点为  $674^\circ\text{C}$ ，而氯化铁的熔点仅为  $282^\circ\text{C}$ ，二者熔点存在差异的原因是\_\_\_\_\_。

【解析及答案】氯化亚铁为离子晶体，熔化时需要破坏离子键；而氯化铁为分子晶体，熔化时需要破坏分子间作用力。

3、(2020·成都七中)  $\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{CH}_3\text{OH}$  相比，沸点较高的是\_\_\_\_\_，原因是\_\_\_\_\_。

【解析及答案】 $\text{H}_2\text{O}$   $\text{H}_2\text{O}$  的沸点较高是因为平均一个水分子能形成两个氢键，而平均一个  $\text{CH}_3\text{OH}$  分子只能形成一个氢键。氢键越多，熔沸点越高。所以  $\text{H}_2\text{O}$  的沸点高。

4、(2020·优创名校) B、Al、Ga 单质的熔点依次为  $2300^\circ\text{C}$ ， $660^\circ\text{C}$ ， $29.8^\circ\text{C}$ ，解释熔点产生差异的原因：\_\_\_\_\_。

【解析及答案】B 是非金属，硼单质是原子晶体，共价键强度大，熔点高，Al、Ga 均为金属，熔点由金属键强弱决定，由于它们同主族，金属键强弱与原子半径成反比。

5、(2020·重庆九校联盟) 铜与钾处于同周期且最外层电子数相同，铜的熔沸点及硬度均比钾大，其原因是\_\_\_\_\_。

【解析及答案】铜原子半径较小且价电子数较多，金属键更强。

## 第十一部分：微粒半径比较

### 一、高考真题

(2018·全国卷 I)  $\text{Li}^+$  与  $\text{H}^-$  具有相同的电子构型， $r(\text{Li}^+)$  小于  $r(\text{H}^-)$ ，原因是\_\_\_\_\_。

【解析】由于锂的核电荷数较大，原子核对最外层电子的吸引力较大，因此  $\text{Li}^+$  的半径小于  $\text{H}^-$ 。

【答案】 $\text{Li}^+$  核电荷数较大。

### 二、备考模拟

1、(2019·河北联考)  $\text{N}^{3-}$  与  $\text{Na}^+$  具有相同的电子构型， $r(\text{N}^{3-})$  大于  $r(\text{Na}^+)$ ，原因是\_\_\_\_\_。

【解析及答案】 $\text{N}^{3-}$  核电荷数较小。

2、(2019·河北联考)  $\text{K}^+$  与  $\text{Cl}^-$  具有相同的电子构型， $r(\text{K}^+)$  小于  $r(\text{Cl}^-)$ ，原因是\_\_\_\_\_。

【解析及答案】 $\text{K}^+$  的核电荷数较大，原子核对最外层电子的吸引力较大。

## 第十二部分：分子极性与相似相溶原理

### 一、高考真题

1、(2018·全国卷 III)  $\text{ZnF}_2$  具有较高的熔点( $872^\circ\text{C}$ )，其化学键类型是\_\_\_\_\_； $\text{ZnF}_2$  不溶于有机溶剂而  $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{ZnBr}_2$ 、 $\text{ZnI}_2$  能够溶于乙醇、乙醚等有机溶剂，原因是\_\_\_\_\_。

【解析】根据  $\text{ZnF}_2$  的熔点可以判断其为离子化合物，所以一定存在离子键。作为离子化合物， $\text{ZnF}_2$  不溶于有机溶剂，而  $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{ZnBr}_2$  和  $\text{ZnI}_2$  的化学键以共价键为主，分子的极性较小，能够溶于乙醇、乙醚等弱极性有机溶剂。

【答案】离子键  $\text{ZnF}_2$  为离子化合物， $\text{ZnCl}_2$ 、 $\text{ZnBr}_2$ 、 $\text{ZnI}_2$  的化学键以共价键为主，极性较小。

2、(2008·宁夏卷) 相同条件下  $\text{CO}_2$  和  $\text{SO}_2$  在水中的溶解度较大的是\_\_\_\_\_ (写分子

式)，理由是\_\_\_\_\_。

**【解析】**在相同条件下二者在水中溶解度较大的是  $\text{SO}_2$ ，原因是  $\text{CO}_2$  是非极性分子， $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  都是极性分子，根据“相似相溶”原理， $\text{SO}_2$  在  $\text{H}_2\text{O}$  中溶解度较大。

**【答案】** $\text{SO}_2$  因为  $\text{CO}_2$  是非极性分子， $\text{SO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  都是极性分子，根据“相似相溶”原理， $\text{SO}_2$  在  $\text{H}_2\text{O}$  中的溶解度较大

## 第十三部分：无机含氧酸酸性

### 一、高考真题

(2012·全国卷)  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  的  $K_1$  和  $K_2$  分别为  $2.7 \times 10^{-3}$  和  $2.5 \times 10^{-8}$ ， $\text{H}_2\text{SeO}_4$  第一步几乎完全电离， $K_2$  为  $1.2 \times 10^{-2}$ ，请根据结构与性质的关系解释：

①  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  和  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  第一步电离程度大于第二步电离的原因：\_\_\_\_\_；

②  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  比  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  酸性强的原因：\_\_\_\_\_。

### 【解析】

**【答案】**① 第一步电离后生成的负离子较难再进一步电离出带正电荷的氢离子；②  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  和  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  可表示为  $(\text{HO})_2\text{SeO}$  和  $(\text{HO})_2\text{SeO}_2$ 。 $\text{H}_2\text{SeO}_3$  中的 Se 为 +4 价，而  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  中的 Se 为 +6 价，正电性更高，导致  $\text{Se}-\text{O}-\text{H}$  中 O 的电子更向 Se 偏移，越易电离出  $\text{H}^+$

### 二、备考模拟

(2019·湖南师大附中) P 与 N 同主族，其最高价氧化物对应水化物的酸性：  
 $\text{HNO}_3$  \_\_\_\_\_  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (填“>”或“<”)，从结构的角度说明理由：

**【解析及答案】**> 因为  $\text{HNO}_3$  分子结构中含有 2 个非羟基氧原子，比  $\text{H}_3\text{PO}_4$  中多 1 个。

## 第十四部分：晶格能与热稳定性

### 一、备考模拟

1、(2019·湖北一月) 热分解温度  $\text{CaCO}_3$  \_\_\_\_\_ (填“高于”或“低于”)  $\text{SrCO}_3$ ，原因是\_\_\_\_\_。

**【解析及答案】**低于  $r(\text{Ca}^{2+}) < r(\text{Sr}^{2+})$ ， $\text{CaO}$  晶格能大于  $\text{SrO}$  晶格能，故  $\text{CaCO}_3$  更易分解为  $\text{CaO}$ 。

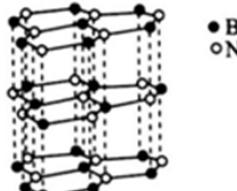
## 第十五部分：电子气理论

### 一、备考模拟

1、(2020·北京清华附中)  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  (绿色) 和  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  (紫色) 的组成相同而颜色不同的原因是\_\_\_\_\_。

**【解析与答案】**两者空间结构不同

2、(2019·河北衡水金卷) 下图为类似石墨结构的六方 BN。六方 BN 具有良好的润滑性，是因为\_\_\_\_\_；六方 BN 不能像石墨一样具有导电性，其原因是\_\_\_\_\_。



**【解析与答案】**六方 BN 晶体中层与层之间的作用力是较弱的范德华力，故层与层之间相对易滑动 六方 BN 的结构中没有像石墨中有自由移动的电子

3、(2018·金太阳大联考) Si、Ge、BN、AlP 等晶体结构与金刚石类似，则 BN 与 AlP 的熔点大小关系为：BN \_\_\_\_\_ AlP (填“>”“<”或“=” )，与金刚石一样，这些半导体材料的硬度大、熔沸点高，但是很易脆。其原因为\_\_\_\_\_。

【解析与答案】> 原子晶体中原子间以强烈的共价键相结合，由于共价键很稳定，因此这些原子晶体的熔、沸点高、硬度大；共价键有方向性，当外力作用发生形变时共价键会断裂，所以原子晶体易碎。

4、(2019·昆明)  $\text{MoS}_2$  纳米粒子具有类似于石墨的层状结构，具有优异的润滑性能，其原因是

【解析与答案】层与层之间的范德华力较弱，外力作用下易发生滑动。