

高考化学选择性必修 2 结构解释题讲义

1. NH_3 、 PH_3 、 AsH_3 的沸点由高到低的顺序为 $\text{NH}_3 > \text{AsH}_3 > \text{PH}_3$

2. NH_3 、 PH_3 、 AsH_3 的沸点键角由大到小的顺序为 $\text{NH}_3 > \text{PH}_3 > \text{AsH}_3$

3. 键角: $\angle \text{FOF} \underline{<} \quad$ (填“ $>$ ”、“ $<$ ”或“ $=$ ”) $\angle \text{ClOCl}$ 。

解释: 电负性 $\text{F} > \text{O} > \text{Cl}$, OF_2 中键合电子偏离 O , 而 OCl_2 中键合电子偏向 O , 键合电子之间距离越远, 键合电子之间的排斥力越小;

4. 肼 ($\text{H}_2\text{N-NH}_2$) 分子中孤电子对与 σ 键的数目之比为 $2:5$, 肼的相对分子质量与乙烯接近, 但沸点远高于乙烯的原因是: 肼分子间存在氢键, 乙烯分子间无氢键。

5. 乙酸的沸点明显高于乙醛, 其主要原因是: 乙酸分子间可形成氢键, 乙醛不能形成氢键

6. NaCl 熔点明显高于 SiCl_4 。原因是: NaCl 为离子晶体, SiCl_4 为分子晶体, 离子晶体的熔点高于分子晶体

7. 分析同族元素的氯化物 SiCl_4 、 GeCl_4 、 SnCl_4 熔点变化趋势及其原因: SiCl_4 、 GeCl_4 、 SnCl_4 均为分子晶体, 相对分子质量逐渐增大, 随着相对分子质量的增大, 熔沸点逐渐升高。

8. 比较下列 Ga 的卤化物的熔点和沸点, GaCl_3 、 GaBr_3 、 GaI_3 的熔、沸点依次升高, 分析其变化的原因是: GaCl_3 、 GaBr_3 、 GaI_3 均为分子晶体, 结构相似, 相对分子质量依次增大, 分子间作用力依次增强。

9. Cu 和 Zn 在元素周期表中位于 ds 区, 请写出基态 Cu 原子的价电子排布式 $3d^{10}4s^1$ 。第一电离能 $I_1(\text{Zn}) \underline{<} I_1(\text{Cu})$ (填“大于”或“小于”), 原因是 Zn 核外电子排布为全满结构, 难失去电子

10. KCl 的熔点 $<$ NaCl 的熔点 (填“ $<$ ”或“ $>$ ”), 原因是: NaCl 、 KCl 均为离子晶体, Na^+ 半径比 K^+ 小, NaCl 中离子键键能更大, 熔点更高。

11. $I_1(\text{Na}) > I_1(\text{K})$, 解释其原因: K 与 Na 同族, K 电子层数多, 原子半径大, 易失电子

12. LiAlH_4 是有机合成中常用的还原剂, LiAlH_4 中的阴离子空间构型是 正四面体、中心原子的杂化形式为 sp^3 。 LiAlH_4 中, 存在 A. 离子键 B. σ 键 C. 配位

13. 工业制Al的单质时，电解其氧化物而不电解其氯化物的原因是： AlCl_3 是共价化合物，熔融态不能电离出离子，不能导电

14. H_2O 、 H_2S 、 H_2Se 、 H_2Te 的键角依次减小，其主要原因可能是： 电负性越小，对氢原子的吸引力越弱， $\text{H}-\text{X}$ (X 为 O 、 S 、 Se 、 Te) 的成键电子对之间的排斥力越弱，键角越大

15. PH_3 是 极性 分子（填“极性”或“非极性”），其在水中的溶解性比 NH_3 小，原因是 NH_3 能与水分子形成氢键，而 PH_3 不能，所以在水中的溶解性 PH_3 小。

16. Mn 位于元素周期表的 d 区，基态钴原子的未成对电子数为 3，
 $1\text{mol}[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ 中含 σ 键数目为 21N_A 。

17. 试解释酸性 $\text{HClO}_3 > \text{HBrO}_3 > \text{HIO}_3$ 的原因 中心原子电负性 $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ ，中心原子电负性大的对氧氢键的吸引力就大，使氧氢键中电子云就会朝氧偏移，从而氢离子子就容易脱落，酸性就强。

18. Cu 与 Zn 相比，第二电离能与第一电离能差值更大的是 Cu，原因是 Cu 的第二电离能失去的是 3d^{10} 的电子，第一电离能失去的是 4s^1 电子，Zn 的第二电离能失去的是 4s^1 的电子，第一电离能失去的是 4s^2 电子， 3d^{10} 电子处于全充满状态，其与 4s^1 电子能量差值更大

19. 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

—

20. Fe、Co、Ni 三种元素二价氧化物的晶胞类型相同，其熔点由高到低的顺序为 三种元素二价氧化物的晶胞类型相同，离子半径 $\text{Fe}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ ， NiO 、 CoO 、 FeO ，离子键键长越来越长，键能越来越小，晶格能按 NiO 、 CoO 、 FeO 依次减小，因此其熔点由高到低的顺序为 $\text{NiO} > \text{CoO} > \text{FeO}$ ；

21. ZnF_2 具有较高的熔点 (872 °C)，其化学键类型是 离子化合物； 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： 氟化锌在有机溶剂中应该不溶，而氯化锌、溴化锌和碘化锌都是共价化合物，分子的极性较小，能够溶于乙醇等弱极性有机溶剂。

一、熔沸点问题（晶体结构、氢键）

1、氯化铝的熔点为 190℃，而氟化铝的熔点为 1290℃，导致这种差异的原因为：

【答】 AlCl_3 是分子晶体，而 AlF_3 是
离子晶体。

2、 P_4O_{10} 的沸点明显高于 P_4O_6 ，

原因是：

【答】 都是分子晶体， P_4O_{10} 的分子间作用力高于 P_4O_6

3、 H_2S 熔点为 -85.5℃，而与其具有类似结构的 H_2O 的熔点为 0℃，极易结冰成固体，二者物理性质出现此差异的原因是：

【答】 H_2O 分子之间极易形成氢键，而 H_2S 分子之间只存在较弱的范德华力。

4、二氧化硅的熔点比 CO_2 高的原因：

【答】 CO_2 是分子晶体， SiO_2 是原子晶体。

5、 CuO 的熔点比 CuS 的高，原因是：

【答】 氧离子半径小于硫离子半径，所以 CuO 的离子键强，晶格能较大，熔点较高。

6、邻羟基苯甲醛的沸点比对羟基苯甲醛的沸点低，原因是：

【答】 邻羟基苯甲醛形成分子内氢键，而对羟基苯甲醛形成分子间氢键，分子间氢键使分子间作用力更大。

7、 NH_3 常用作制冷剂，原因是：

【答】 NH_3 分子间能形成氢键，沸点高，易液化，汽化时放出大量的热，所以能够做制冷剂。

8、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/℃	-49.5		
沸点/℃	83.1	26	146

【答】 GeCl_4 、 GeBr_4 、 GeI_4 的熔沸点依次上升。因为都是分子晶体，其组成和结构相似的物质，随分子量增大，范德华力增大，熔沸点上升。

9、东晋《华阳国志南中志》卷四中已有关于白铜的记载，云南镍白铜（铜镍合金）文明中外，曾主要用于造币，亦可用于制作仿银饰品。氨的沸点_____（“高于”或“低于”）膦 (PH_3)，原因是：

【答】③高于 氨气分子间存在氢键，分子间作用力强

10、砷化镓 (GaAs) 是优良的半导体材料，可用于制作微型激光器或太阳能电池的材料等。 GaF_3 的熔点高于 1000°C ， GaCl_3 的熔点为 77.9°C ，其原因是：

【答】 GaF_3 是离子晶体， GaCl_3 是分子晶体，离子键比范德华力强

11、氮化铝熔点 2200°C ，其晶体类型是_____，氮化硼的熔点比氮化铝高，其原因是：

【答】原子晶体；同为原子晶体，硼原子半径小于铝原子半径，氮化硼中共价键键能较大

二、溶解性问题（相似相溶原理、氢键）

1、氨气极易溶于水的原因为：

【答】氨气和水都是极性分子，相似相溶；氨气与水分子间能形成氢键。

2、水由液体形成固体后密度却减小，原因为：

【答】水在形成晶体时，由于氢键的作用使分子间距离增大，空间利用率降低，密度减小。

3、HF 和 HCl 在水中的溶解度 HF 较大，原因是：

【答】HF 与水分子之间能形成氢键，氢键的存在能增强物质在水中的溶解性，所以 HF 和 HCl 在水中 HF 的溶解度较大。

4、某同学用硫酸铜溶液与氨水做了一组实验，向硫酸铜溶液中滴加氨水生成蓝色沉淀，继续滴加氨水 沉淀溶解，得到深蓝色透明溶液，最后向该溶液中加入一定量乙醇，析出 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体，请解释 加入乙醇后析出晶体的原因：

【答】乙醇分子极性比水分子弱，加入乙醇后溶剂的极性减弱，溶质的溶解度减小。

5、乙醇在 H_2O 中的溶解度大于 H_2S ，其原因是：

【答】 H_2O 分子与 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 分子间易形成氢键，而 H_2S 与 H_2O 分子间不能形成氢键

6、 H_2O 与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 可以任意比例互溶的原因：

【答】都是极性分子； H_2O 与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 可形成分子间氢键

三、键角问题：

1、 NF_3 的键角小于 NH_3 键角的原因为：

【答】 F 的电负性比 H 的大， NF_3 中 N 上的孤对电子偏向 N，而孤对电子对成键电子对的排斥力较大。

2、高温陶瓷材料 Si_3N_4 晶体中键角 N—Si—N > Si—N—Si (填“>”“<”“=”)

原因是：

【答】 N 原子上有孤电子对，由于孤电子对与成键电子对的排斥力更大，使得 Si—N—Si 键角较小。

3、两种三角锥形气态氢化物膦 (PH_3) 和氨 (NH_3) 的键角分别为 93.6° 和 107° ，试分析 PH_3 的键角 小于 NH_3 的原因：

【答】 电负性 N 强于 P，中心原子的电负性越大，成键电子对离中心原子越近，成键电子对之间的距离越 小，成键电子对之间的斥力增大，键角变大。

4、已知 H_2O 、 NH_3 、 CH_4 三种分子中，键角由大到小的顺序是 $\text{CH}_4 > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$ ，请分析可能的原因：

【答】 CH_4 分子中无孤对电子， NH_3 分子中含有 1 对孤对电子， H_2O 分子中含有 2 对孤对电子，对成键电子 对的排斥作用依次增大，故键角逐渐减小。

5、 NF_3 的键角 < NH_3 的键角 (填“>”“<”“=”) 理由是：

【答】 F 的电负性比 H 大， NF_3 中 N 周围电子云密度减小，成键电子对之间的排斥力较小，因而键角较小。

6、 H_3O^+ 中 H—O—H 键角比 H_2O 中 H—O—H 键角大，原因是：

【答】 H_2O 中的氧原子有 2 对孤电子对， H_3O^+ 中氧原子有 1 对孤电子对，排斥力较小。

7、 H_2S 键角比 H_2Se 大的原因：

【答】 电负性 S 大于 Se，共用电子对离 S 近，共用电子对间的排斥力大

四、电子排布问题：

1、氧元素的第一电离能小于氮元素，原因是：

【答】 氮原子的 2p 轨道处于较稳定的半充满状态而氧原子的不是，氧原子的原子核对电子的吸引能力弱于 氟离子。

2、镍的第二电离能分别为： $I_{\text{Cu}}=1959\text{kJ/mol}$ ， $I_{\text{Ni}}=1753\text{kJ/mol}$ ， $I_{\text{Cu}} > I_{\text{Ni}}$ 的原因是：

【答】 Cu^+ 核外电子排布呈全充满状态，比 Ni^+ 稳定，难以失去电子

3、原子结构角度分析 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的稳定性相对强弱：

【答】 Fe^{2+} ：[Ar]3d₆， Fe^{3+} ：[Ar]3d₅， Fe^{3+} 的 3d 能级电子为半充满的稳定状态，故稳定性： $\text{Fe}^{3+} > \text{Fe}^{2+}$ 。五、原子结构问题：

1、稳定性 $\text{H}_2\text{S} > \text{H}_2\text{Se}$ 的原因是：

【答】H 键的键能比 Se-H 键的键能大。

2、Se 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：

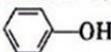
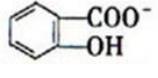
【答】Ge 原子半径大，原子间形成的 σ 单键较长， $\text{p}-\text{p}$ 轨道肩并肩重叠程度很小或几乎不能重叠，难以形成 π 键，不易形成双键或叁键。

3、碳酸盐在一定温度下会发生分解，实验证明碳酸盐的阳离子不同，分解温度不同，如下表所示：

碳酸盐	MgCO_3	CaCO_3	SrCO_3	BaCO_3
热分解温度/°C				
阳离子半径/pm	402	900	1172	1360

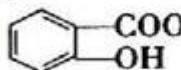
试分析随着阳离子半径的增大，碳酸盐的分解温度逐步升高的原因：

【答】碳酸盐分解过程实际上是晶体中的金属阳离子结合 CO_3^{2-} 中的氧离子，使 CO_3^{2-} 分解为 CO_2 的过程，所以当阳离子所带电荷数目相同时，阳离子半径越小，其结合氧离子的能力就越强，对应的碳酸盐就越容易分解。

4、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：

(4) <

 中形成分子内氢键，使其更难电离出 H^+