

## 高考化学选择性必修 2 结构解释题讲义

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

2.  $\text{NH}_3$ 、 $\text{PH}_3$ 、 $\text{AsH}_3$ 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:  $\angle \text{FOF}$  < (填“>”、“<”或“=”)  $\angle \text{ClOCl}$ 。

解释: 电负性  $\text{F} > \text{O} > \text{Cl}$ ,  $\text{OF}_2$  中键合电子偏离 O, 而  $\text{OCl}_2$  中键合电子偏向氧, 键合电子之间距离越远, 键合电子之间的排斥力越小;

4. 肼 ( $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ ) 分子中孤电子对与  $\sigma$  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.  $\text{NaCl}$  熔点明显高于  $\text{SiCl}_4$ 。原因是:  $\text{NaCl}$  为离子晶体,  $\text{SiCl}_4$  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  $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{GeCl}_4$ 、 $\text{SnCl}_4$  熔点变化趋势及其原因:  $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{GeCl}_4$ 、 $\text{SnCl}_4$  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,  $\text{GaCl}_3$ 、 $\text{GaBr}_3$ 、 $\text{GaI}_3$  的熔、沸点依次升高, 分析其变化的原因是:  $\text{GaCl}_3$ 、 $\text{GaBr}_3$ 、 $\text{GaI}_3$  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  $I_1(\text{Zn})$  大于  $I_1(\text{Cu})$  (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.  $\text{KCl}$  的熔点 <  $\text{NaCl}$  的熔点 (填“<”或“>”), 原因是:  $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$  均为离子晶体,  $\text{Na}^+$  半径比  $\text{K}^+$  小,  $\text{NaCl}$  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.  $\text{LiAlH}_4$  是有机合成中常用的还原剂,  $\text{LiAlH}_4$  中的阴离子空间构型是 正四面体、中心原子的杂化形式为  $\text{sp}^3$ 。  $\text{LiAlH}_4$  中, 存在 A. 离子键 B.  $\sigma$  键 D. 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： $\text{AlCl}_3$ 是共价化合物，熔融态不能电离出离子，不能导电
14.  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{H}_2\text{Se}$ 、 $\text{H}_2\text{Te}$ 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， $\text{H-X}$ （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.  $\text{PH}_3$ 是极性分子（填“极性”或“非极性”），其在水中的溶解性比 $\text{NH}_3$ 小，原因是 $\text{NH}_3$ 能与水分子形成氢键，而 $\text{PH}_3$ 不能，所以在水中的溶解性 $\text{PH}_3$ 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 $\sigma$ 键数目为21 $\text{N}_\text{A}$ 。
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离，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 $3\text{d}^{10}$ 的电子，第一电离能失去的是 $4\text{s}^1$ 电子，Zn的第二电离能失去的是 $4\text{s}^1$ 的电子，第一电离能失去的是 $4\text{s}^2$ 电子， $3\text{d}^{10}$ 电子处于全充满状态，其与 $4\text{s}^1$ 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 $\text{Fe}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ ， $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{FeO}$ ，离子键键长越来越长，键能越来越小，晶格能按 $\text{NiO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{FeO}$ 依次减小，因此其熔点由高到低的顺序为 $\text{NiO} > \text{CoO} > \text{FeO}$ ；
21.  $\text{ZnF}_2$ 具有较高的熔点（872℃），其化学键类型是离子化合物； $\text{ZnF}_2$ 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：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  $190^{\circ}\text{C}$ ，而氟化铝的熔点为  $1290^{\circ}\text{C}$ ，导致这种差异的原因为：

**【答】** $\text{AlCl}_3$  是分子晶体，而  $\text{AlF}_3$  是  
离子晶体。

2、 $\text{P}_4\text{O}_{10}$  的沸点明显高于  $\text{P}_4\text{O}_6$ ，

原因是：

**【答】**都是分子晶体， $\text{P}_4\text{O}_{10}$  的分子间作用力高于  $\text{P}_4\text{O}_6$ 。

3、 $\text{H}_2\text{S}$  熔点为  $-85.5^{\circ}\text{C}$ ，而与其具有类似结构的  $\text{H}_2\text{O}$  的熔点为  $0^{\circ}\text{C}$ ，极易结冰成固体，二者物理性质出现此差异的原因是：

**【答】** $\text{H}_2\text{O}$  分子之间极易形成氢键，而  $\text{H}_2\text{S}$  分子之间只存在较弱的范德华力。

4、二氧化硅的熔点比  $\text{CO}_2$  高的原因：

**【答】** $\text{CO}_2$  是分子晶体， $\text{SiO}_2$  是原子晶体。

5、 $\text{CuO}$  的熔点比  $\text{CuS}$  的高，原因是：

**【答】**氧离子半径小于硫离子半径，所以  $\text{CuO}$  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、 $\text{NH}_3$  常用作制冷剂，原因是：

**【答】** $\text{NH}_3$  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：

	$\text{GeCl}_4$	$\text{GeBr}_4$	$\text{GeI}_4$
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	-49.5		
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	83.1	26	146

**【答】** $\text{GeCl}_4$ 、 $\text{GeBr}_4$ 、 $\text{GeI}_4$  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（ $\text{PH}_3$ ），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。 $\text{GaF}_3$  的熔点高于  $1000^\circ\text{C}$ ， $\text{GaCl}_3$  的熔点为  $77.9^\circ\text{C}$ ，其原因是：

**【答】** $\text{GaF}_3$  是离子晶体， $\text{GaCl}_3$  是分子晶体，离子键比范德华力强

11、氮化铝熔点 $2200^\circ\text{C}$ ，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：

**【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：

**【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 $\text{H}_2\text{O}$  中的溶解度大于 $\text{H}_2\text{S}$ ，其原因是：

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

6、 $\text{H}_2\text{O}$  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； $\text{H}_2\text{O}$  与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  可形成分子间氢键

### 三、键角问题：

1、 $\text{NF}_3$  的键角小于  $\text{NH}_3$  键角的原因：

**【答】**F 的电负性比 H 的大， $\text{NF}_3$  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  $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶体中键角  $\text{N—Si—N} > \text{Si—N—Si}$  (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  $\text{Si—N—Si}$  键角较小。

3、两种三角锥形气态氢化物磷 ( $\text{PH}_3$ ) 和氨 ( $\text{NH}_3$ ) 的键角分别为  $93.6^\circ$  和  $107^\circ$ ，试分析  $\text{PH}_3$  的键角 小于  $\text{NH}_3$  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  $\text{H}_2\text{O}$  、  $\text{NH}_3$  、  $\text{CH}_4$  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】** $\text{CH}_4$  分子中无孤对电子， $\text{NH}_3$  分子中含有 1 对孤对电子， $\text{H}_2\text{O}$  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、 $\text{NF}_3$  的键角 <  $\text{NH}_3$  的键角 (填 “>” “<” “=”) 理由是：

**【答】**F 的电负性比 H 大， $\text{NF}_3$  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、 $\text{H}_3\text{O}^+$  中  $\text{H—O—H}$  键角比  $\text{H}_2\text{O}$  中  $\text{H—O—H}$  键角大，原因是：

**【答】** $\text{H}_2\text{O}$  中的氧原子有 2 对孤电子对， $\text{H}_3\text{O}^+$  中氧原子有 1 对孤电子对，排斥力较小。

7、 $\text{H}_2\text{S}$  键角比  $\text{H}_2\text{Se}$  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<sup>+</sup>核外电子排布呈全充满状态，比 Ni<sup>+</sup>稳定，难以失去电子

3、原子结构角度分析 Fe<sup>2+</sup>和 Fe<sup>3+</sup>的稳定性相对强弱：

【答】Fe<sup>2+</sup>：[Ar]3d<sup>6</sup>，Fe<sup>3+</sup>：[Ar]3d<sup>5</sup>，Fe<sup>3+</sup>的 3d 能级电子为半充满的稳定状态，故稳定性：Fe<sup>3+</sup>>Fe<sup>2+</sup>。五、原子结构问题：

1、稳定性H<sub>2</sub>S>H<sub>2</sub>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：

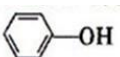
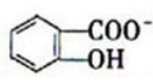
【答】Ge 原子半径大，原子间形成的 σ 单键较长，p-p 轨道肩并肩重叠程度很小或几乎不能重叠，难以形成 π 键，不易形成双键或叁键。

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：

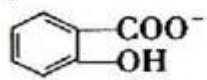
碳酸盐	MgCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	SrCO <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub>
热分解温度/°C				
阳离子半径/pm	402	900	1172	1360

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<sub>3</sub><sup>2-</sup>中的氧离子，使CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>分解为CO<sub>2</sub>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 Ka=1.1 ×10<sup>-10</sup>；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 Ka2(水杨酸)<Ka(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<sup>+</sup>