

高考化学选考物质结构与性质简答题总结

一、物质熔沸点问题

1、氯化铝的熔点为 190°C ，而氟化铝的熔点为 1290°C ，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°C ，而与其具有类似结构的 H_2O 的熔点为 0°C ，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、乙二胺分子 ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) 中氮原子杂化类型为 sp^3 ，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得多，原因是：_____

【答】乙二胺分子间可以形成氢键，三甲胺分子间不能形成氢键。

8、丙酸钠 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$) 和氨基乙酸钠均能水解，水解产物有丙酸 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) 和氨基乙酸 ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$)， $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ 中 N 原子的杂化轨道类型为 sp^3 杂化，C 原子的杂化轨道类型为 sp^3 、 sp^2 杂化。常温下丙酸为液体，而氨基乙酸为固体，主要原因是：_____

【答】羧基的存在使丙酸形成分子间氢键，而氨基乙酸分子中，羧基和氨基均能形成分子间氢键。

9、 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。

10、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
------------------------	------	-----	-------

【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。

11、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

12、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

13、O元素形成的单质常见有两种同素异形体，其中沸点高的是_____（填分子式），原因是：_____

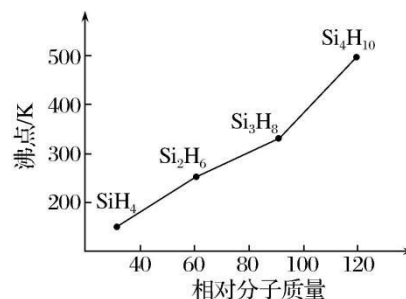
【答】 O_3 、 O_2 都是分子晶体， O_3 的相对分子质量大，范德华力大，沸点高。

14、乙酸的沸点明显高于乙醛，其主要原因是：_____

【答】 CH_3COOH 存在分子间氢键

15、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：_____

【答】同是分子晶体，硅烷的相对分子质量越大，分子间范德华力越强(或其他合理答案)



16、硝酸和尿素的相对分子质量接近，但常温下硝酸为挥发性液体，尿素为固体，请解释原因：_____

【答】尿素分子间存在氢键，使其熔沸点升高，而硝酸分子内存在氢键，使其熔沸点降低

17、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

18、碳元素可形成多种结构和性质不同的单质，其中金刚石的熔点为 3550°C ， C_{60} 的熔点约为 280°C ，导致这种差异的原因：_____

【答】金刚石是原子晶体， C_{60} 是分子晶体，前者原子间是靠强烈的共价键结合的，后者分子间是靠微弱的范德华力结合在一起的

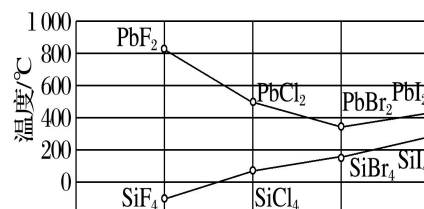
19、钛比钢轻、比铝硬，是一种新兴的结构材料。钛硬度比铝大的原因：_____

【答】Ti的价电子数比Al多，金属键更强(或Ti的原子化热比Al大，金属键更强等其他合理答案)

20、四卤化硅 SiX_4 的沸点和二卤化铅 PbX_2 的熔点如图(b)所示。

① SiX_4 的沸点依 F、Cl、Br、I 次序升高的原因是：_____

【答】均为分子晶体，范德华力随相对分子质量增大而增大



图(b)

② 结合 SiX_4 的沸点和 PbX_2 的熔点的变化规律，可推断：_____

【答】依 F、Cl、Br、I 次序， PbX_2 中的化学键的离子性减弱、共价性增强。

21、 C_2H_6 和 N_2H_4 分子中均含有 18 个电子，它们的沸点相差较大，主要原因_____

【答】 N_2H_4 分子之间存在氢键

22、 H_2Te 比 H_2S 沸点高的原因是：_____

【答】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

23、硝酸（或 NH_3 、 C_2H_5OH ）易溶解于水的原因：_____

【答】硝酸分子是极性分子，易溶于极性溶剂的水中，硝酸分子中存在“H—O”键，易与水分子间形成氢键（此答案同样适用与 NH_3 、 C_2H_5OH ）

24、氨(NH_3)的熔、沸点比联氨(N_2H_4)低的主要原因：_____

【答】联氨分子间形成的氢键数目多于氨分子间形成的氢键

25. 根据分子间作用力对沸点影响的变化规律：组成和结构相似的分子，其沸点随着相对分子质量的增大而升高，但上表中相对分子质量是 $Cl_2O_7 > Cl_2O > ClO_2$ ，其沸点的变化不是 $Cl_2O_7 > Cl_2O > ClO_2$ 的原因是_____。

【答】 Cl_2O_7 、 Cl_2O 、 ClO_2 结构不相似，不符合分子间作用力对沸点影响的变化规律

26. 一些氧化物的熔点如下表所示：

氧化物	Fe_3O_4	Co_3O_4	$FeCl_3$
熔点/°C	1594.5	895	306

解释表中氧化物之间熔点差异的原因_____。

【答】 $FeCl_3$ 是共价化合物， Fe_3O_4 、 Co_3O_4 是离子化合物， Fe_3O_4 、 Co_3O_4 晶胞结构不同

27. 苯胺 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) 与甲苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) 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_____。

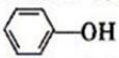
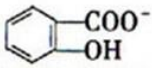
【答】苯胺分子之间存在氢键

28.一些氧化物的熔点如下表所示:

氧化物	Li ₂ O	MgO	P ₄ O ₆	SO ₂
熔点/°C	1570	2800	23.8	-75.5

解释表中氧化物之间熔点差异的原因_____。

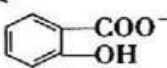
【答】Li₂O、MgO为离子晶体，P₄O₆、SO₂为分子晶体。晶格能MgO > Li₂O，分子间力（分子量）P₄O₆ > SO₂

29、已知苯酚()具有弱酸性，其K_a=1.1 × 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) <

【答】中形成分子内氢键，使其更难电离出 H⁺

30.氮化硼、氮化铝、氮化镓的结构类似于金刚石，熔点如表中所示：

物质	BN	AlN	GaN
熔点 /°C	3000	22 00	1700

试从结构的角度分析它们熔点不同的原因：_____

【答】BN、AlN、GaN三者均为原子晶体，键长依次增大，键能依次降低，熔点依次降低

二、溶解性问题

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

[Cu(NH₃)₄]SO₄·H₂O 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 H₂O 中的溶解度大于 H₂S, 其原因是: _____

【答】H₂O 分子与 C₂H₅OH 分子间易形成氢键, 而 H₂S 与 H₂O 分子间不能形成氢键

6、H₂O 与 CH₃CH₂OH 可以任意比例互溶的原因: _____

【答】都是极性分子; H₂O 与 CH₃CH₂OH 可形成分子间氢键

7、硼酸晶体中存在的作用力有_____加热时, 硼酸的溶解度增大, 主要原因是: _____

【答】范德华力、氢键、共价键; 加热破坏了硼酸分子之间的氢键

8、咖啡因对中枢神经有兴奋作用, 其结构简式如下左图。常温下, 咖啡因在水中的溶解度为2g, 加适量水杨酸钠 [C₆H₄(OH)(COONa)] 可使其溶解度增大, 其原因可能是



【答】咖啡因与水杨酸钠形成了氢键

9. P₄易溶于CS₂, 难溶于水的原因是_____。

【答】P₄和CS₂均为非极性分子, H₂O为极性分子, 相似相溶

10. 实验测得在极性溶剂中SbCl₅的溶解度比SbCl₃的溶解度小得多, 其主要原因是

_____。

【答】SbCl₂为非极性分子, SbCl₃为极性分子, 依据相似相容原理SbCl₃在水中溶解度大

三、键角问题

1、CH₄ 的键角大于 NH₃ 的原因为: _____

【答】CH₄ 中都是 C-H 单键, 键与键之间的排斥力一样, 所以是正四面体 109.5 度, 而 NH₃ 有未成键的孤对电子, 孤对电子间的排斥力 > 孤对电子对化学键的排斥力 > 化学键间的排斥力, 所以由于孤对电子的排斥, 键角要小于没有孤对电子排斥的 CH₄ 的键角. 而孤对电子越多, 排斥力越大。

2、NF₃ 的键角小于 NH₃ 键角的原因为: _____

【答】F 的电负性比 H 的大, NF₃ 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。

3、高温陶瓷材料 Si₃N₄ 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。

4、两种三角锥形气态氢化物磷 (PH₃) 和氨 (NH₃) 的键角分别为 93.6° 和 107°, 试分析

PH₃ 的键角小于 NH₃ 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。

5、已知 H₂O、NH₃、CH₄ 三种分子中，键角由大到小的顺序是 CH₄>NH₃>H₂O，请分析可能的原因：

【答】CH₄ 分子中无孤对电子，NH₃ 分子中含有 1 对孤对电子，H₂O 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。

6、NF₃ 的键角 < NH₃ 的键角（填“>”“<”“=”），理由是：

【答】F 的电负性比 H 大，NF₃ 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。

7、H₃O⁺ 中 H—O—H 键角比 H₂O 中 H—O—H 键角大，原因是：

【答】H₂O 中的氧原子有 2 对孤电子对，H₃O⁺ 中氧原子有 1 对孤电子对，排斥力较小。

8、NH₄⁺ 中 H - N - H 的键角比 NH₃ 中 H - N - H 的键角 _____（填“大”或“小”），原因是：_____

【答】大（1 分）；NH₄⁺ 中的氮原子上均为成键电子，而 NH₃ 分子中的氮原子上有一对孤电子对（分析结构 1 分），孤电子对和成键电子对之间的排斥力强于成键电子对和成键电子对之间的排斥力，导致 NH₄⁺ 中 H-N-H 的键角比 NH₃ 中大

9、CH₄、NH₃、H₂O 的 VSEPR 模型都是 _____，键角分别是 _____、_____；分析它们键角差异的原因：

【答】四面体形；109.5°；107°；105°；CH₄ 中键与键之间的排斥力一样，是正四面体，键角为 109.50。而其他两个分子均有未成键的孤电子对，孤电子对间的排斥力 > 孤电子对与 σ 键电子对间的排斥力 > σ 键电子对间的排斥力。由于孤电子对成键电子的排斥作用，使得成键电子间夹角变小，H₂O 中有两对孤对电子，NH₃ 中有一对孤对电子，固 H₂O 中键角比 NH₃ 更小。

10、H₂S 键角比 H₂Se 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

11、比较 NH₃ 和 [Cu(NH₃)₄]²⁺ 中 H - N - H 键角的大小：NH₃ _____ [Cu(NH₃)₄]²⁺（填“>”或“<”），并说明理由：_____

【答】<；由于 NH₃ 提供孤对电子与 Cu²⁺ 形成配位键后，N-H 成键电子对受到的排斥力减小，所以 H-N-H 键角增大

12、SeO₄²⁻ 中 Se-O 的键角比 SeO₃ 的键角 _____（填“大”或“小”），原因是 _____。

【答】大；SeO₄²⁻ 的空间构型为正四面体，键角为 109°28'，SeO₃ 的空间构型为平面正三角形，键角为 120°

★键角大小的判断方式

1.不同杂化类型

键角: $\text{CH}_4 > \text{BF}_3 > \text{CO}_2$

2.单键、双键、叁键的影响 (较少考查, 了解)

叁键-叁键之间的排斥力 > 双键-双键之间的排斥力 > 单键-单键之间的排斥力, 如

乙烯分子中 $\text{H}-\text{C}-\text{C}$ 角是 121.3° ; $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 角是 117.4° , 均接近 120°

3.杂化类型相同, 中心原子孤电子对数越多, 键角越小

①键角: $\text{CH}_4 > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$

②键角: $\text{NH}_4^+ > \text{NH}_3$

NH_4^+ 中的 N 原子均为成键电子, 而 NH_3 分子中的 N 原子上有一对孤电子对, 孤电子对和成键电子对之间的排斥力强于成键电子对和成键电子对的斥力

③ H_3O^+ 中 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 键角比 H_2O 中 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 键角大

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

4.杂化类型和孤电子对数均相同, 中心原子的电负性越大, 键角越大

键角: $\text{NH}_3 > \text{PH}_3 > \text{AsH}_3$

解释: N、P、As 电负性逐渐减小。中心原子电负性越大, 成键电子对越靠近中心原子, 成键电子对排斥力增大, 键角增大

5.杂化类型和孤电子对数均相同, 配位原子的电负性越大, 键角越小

键角: $\text{NF}_3 < \text{NH}_3$

解释: F 的电负性比 H 大。 NF_3 成键电子对偏向 F, 成键电子对排斥力比 NH_3 小, 且 NF_3 的孤电子对偏向 N, 孤电子对对成键电子对的排斥力较大

对于第 4、5 种类型, 可以归纳为判断中心原子的电子云密度, 若中心原子的电子云密度越大, 则该分子的成键电子对排斥力越大, 则键角越大。

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氮原子。

2、尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 分子中 N、O 元素的第一电离能 $\text{N} > \text{O}$, 原因是: _____

【答】N 元素的 2p 能级为半充满, 是较稳定的结构, 失去 1 个电子需要的能量多, 所以第一电离能 $\text{N} > \text{O}$ 。

3、比较 Mn 和 Fe 的电离能数据可知: 气态 Mn^{2+} 再失去一个电子比气态 Fe^{2+} 再失去一个电子难。对此, 你的解释是: _____

【答】 Mn^{2+} 的 3d 轨道电子排布为半充满状态, 较稳定; 而 Fe^{2+} 的 3d 轨道电子数为 6, 不是

较稳定的状

4、元素铜与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

5、某同学书写基态铜原子的价层电子排布式为 $3d^94s^2$ ，该排布式违背了洪特规则特例。简单金属离子在水溶液中的颜色大多与价层含有未成对电子有关， Cu^+ 呈无色，其主要原因可能是：_____

【答】价层无未成对电子。

6、P 和 S 是同一周期的两种元素，P 的第一电离能比 S 大，原因是：_____

【答】P 的 p 亚层是半充满状态，比较稳定，所以第一电离能比硫的大

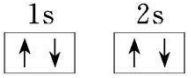
7、从原子结构角度分析 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的稳定性相对强弱：_____

【答】 Fe^{2+} ：[Ar] $3d^6$ ， Fe^{3+} ：[Ar] $3d^5$ ， Fe^{3+} 的 3d 能级电子为半充满的稳定状态，故稳定性： $\text{Fe}^{3+}>\text{Fe}^{2+}$ 。

8、A、B 均为短周期金属元素。依据下表数据，回答问题：

电离能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	I_1	I_2	I_3	I_4
A	932	1 821	15 390	21 771
B	738	1 451	7 733	10 540

写出 A 原子的核外电子排布图____，Al 原子的第一电离能____(填“大于”“小于”或“等于”) $738\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，原因是：_____

【答】；小于 由表中数据判断 B 为 Mg，其最外层电子排布式为 $3s^2$ ，而 Al 最外层电子排布式为 $3s^23p^1$ ，当 3p 处于全充满、半充满或全空时较稳定，因此，失去 p 能级的 1 个电子相对比较容易。

9. Mn^{2+} 的稳定性强于 Mn^{3+} ，其原因是：_____

【答】 Mn^{2+} 的 3d 能级为半充满状态而 Mn^{3+} 不是

10、某同学书写基态铜原子的价层电子排布式为 $3d^94s^2$ ，该排布式违背了洪特规则特例。简单金属离子在水溶液中的颜色大多与价层含有未成对电子有关， Cu^+ 呈无色，其主要原因可能是 _____

【答】价层无未成对电子。

11、 Na^+ 和Ne互为等电子体，电离能 $I_2(\text{Na}) > I_1(\text{Ne})$ ，原因是：_____

【答】 Na^+ 和Ne电子排布结构相同，而 Na^+ 比Ne的核电荷数大，因此 Na^+ 原子核对核外电子的吸引力大于Ne原子核对核外电子的吸引力，所以 Na^+ 更难失去电子，电离能更大。

12. 结合电子排布式分析 Fe^{3+} 比 Co^{3+} 氧化性弱的原因：_____。

【答】 Fe^{3+} 的基态电子排布式为 $3d^5$ ， Co^{3+} 的基态电子排布式为 $3d^6$ ， Fe^{3+} 具有半充满结构，而 Co^{3+} 不具备半充满结构，因此 Fe^{3+} 氧化性比 Co^{3+} 弱

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】S—H 键的键能比 Se—H 键的键能大。

2、焰色反应发生的原因：_____

【答】激发态电子向基态跃迁，能量以光的形式释放（发射光谱）。

3、检验 K 元素的方法是焰色反应，请用原子结构的知识解释产生此现象的原因：_____

【答】当基态原子的电子吸收能量后，电子会跃迁到较高的能级，变成激发态电子，电子从能量较高的激发态跃迁到较低能量的激发态或基态时，将以光的形式释放能量。

4、 NaBH_4 的阴离子中一个 B 原子能形成 4 个共价键，而冰晶石(Na_3AlF_6)的阴离子中一个 Al 原子可以形成 6 个共价键，原因是：_____

【答】B 原子价电子层上没有 d 轨道，Al 原子价电子层上有 d 轨道。

5、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：_____

【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。

6、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 / $^{\circ}\text{C}$	402	900	1172	1360
阳离子半径 /pm	66	99	112	135

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碳酸根中的氧离子，使碳酸根分解为 CO 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。

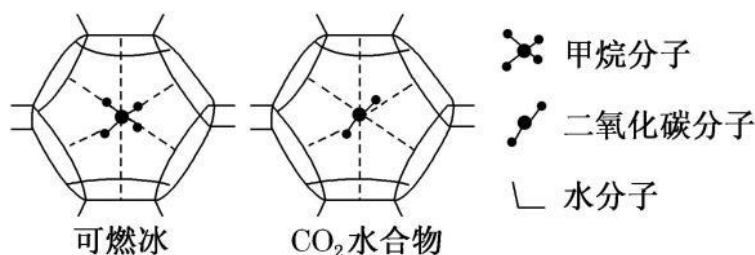
7、碳及其化合物广泛存在于自然界中，碳在形成化合物时，其键型以共价键为主，原因是：_____

【答】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

8、 Na^+ 和Ne互为等电子体，电离能 $I_2(\text{Na}) > I_1(\text{Ne})$ ，原因是：_____

【答】 Na^+ 和Ne电子排布结构相同，而 Na^+ 比Ne的核电荷数大，因此 Na^+ 原子核对核外电子的吸引力大于Ne原子核对核外电子的吸引力，所以 Na^+ 更难失去电子，电离能更大。

9、一定条件下， CH_4 和 CO_2 都能与 H_2O 形成笼状结构(如下图所示)的水合物晶体，其相关参数见下表。 CH_4 与 H_2O 形成的水合物俗称“可燃冰”。



分子 \ 参数	分子直径/nm	分子与 H_2O 的结合能 $E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
CH_4	0.436	16.40
CO_2	0.512	29.91

①“可燃冰”中分子间存在的2种作用力是_____。

②为开采深海海底的“可燃冰”，有科学家提出用 CO_2 置换 CH_4 的设想。已知上图中笼状结构的空腔直径为0.586nm，根据上述图表，从物质结构及性质的角度分析，该设想的依据是：_____。

【答】①氢键、范德华力 ② CO_2 的分子直径小于笼状结构空腔直径，且与 H_2O 的结合能大于 CH_4

10.四氯化碳与水不互溶发生分层,四氯化硅与四氯化碳分子结构相似,但遇水极易发生水解反应,导致二者性质不同的原因是：_____。

【答】硅原子有3d空轨道，而碳原子没有d空轨道（因为没有2d），不能接受氧原子的孤对电子，所以四氯化硅能水解而四氯化碳不能水解。

11. FeCl_3 和 LiFePO_4 中的铁元素显+3、+2价，请从原子结构角度解释Fe为何能显+3、+2价_____。

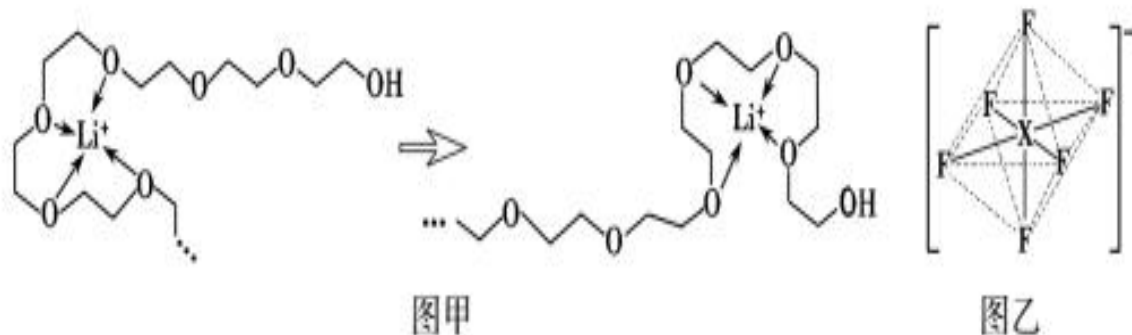
【答】Fe的价电子排布为 $3d^6 4s^2$ 其4s上的两个电子易失去而显+2价，3d上再失去1个电子后成半充满状态，所以可显+3价

12. H_2SeO_3 和 H_2SeO_4 第一步电离程度大于第二步电离的原

因：_____

【答】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

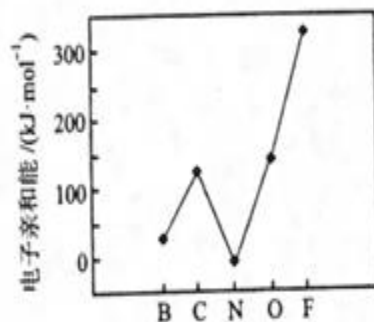
13. 电池工作时， Li^+ 沿聚乙二醇分子中的碳氧链迁移的过程如图甲所示（图中阴离子未画出）。电解质 LiPF_6 或 LiAsF_6 的阴离子结构如图乙所示($\text{X}=\text{P}$ 、 As)。



- ①聚乙二醇分子中，碳、氧的杂化类型分别是____、____。
- ②从化学键角度看， Li^+ 迁移过程发生_____（填“物理变化”或“化学变化”）。
- ③ PF_6^- 中P的配位数为_____。
- ④相同条件， Li^+ 在_____（填“ LiPF_6 ”或“ LiAsF_6 ”）中迁移较快，原因是_____。
- ⑤ Li^+ 与 H^- 具有相同的电子构型， $r(\text{Li}^+)$ 小于 $r(\text{H}^-)$ ，原因是_____。

【答】 sp^3 ； sp^3 ；化学变化；6； LiAsF_6 ； AsF_6^- 的半径比 PF_6^- 的大， AsF_6^- 与 Li^+ 的作用力比 PF_6^- 弱； Li^+ 核电荷数较大

14. 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(a)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_____。



图(a)

【答】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

15. 解释Si、P、S、Cl四种元素非金属性依次增强的原因：_____

【答】四种元素原子的电子层数虽相同，但最外层电子数依次增加，随着核电荷数依次递增，原子半径依次减小，核对外层电子的引力逐渐增大，得电子能力逐渐增强，因此，非金属性逐渐增强

16. 基态O原子得到一个电子形成 O^- ，再得到一个电子需要吸收能量的原因是_____

【答】当负一价氧离子再获得电子时要克服电荷之间的排斥力，因此要吸收能量

17. 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_____。

【答】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

六、键能、键长

1、Si、C 和 O 的成键情况如下：

化学键	C— O	C=O	Si— O	Si=O
键能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	360	803	464	640

C 和O 之间易形成含有双键的 CO_2 分子晶体，而 Si 和O 之间则易形成含有单键的 SiO_2 原子晶体，请结合数据分析其原因为：_____

【答】碳与氧之间形成含有双键的分子晶体放出的能量 ($803\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \times 2 = 1606\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 大于形成含单键的原子晶体放出的能量 ($360\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \times 4 = 1440\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)，故 CO_2 易形成含双键的分子晶体；硅与氧之间形成含有双键的分子晶体放出的能量 ($640\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \times 2 = 1280\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 小于形成含单键的原子晶体放出的能量 ($464\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \times 4 = 1856\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)，故 SiO_2 易形成含单键的原子晶体。

2、硅是重要的半导体材料，构成了现代电子工业的基础。回答下列问题：(5)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/($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	356	413	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 SiH_4 的稳定性小于 CH_4 ，更易生成氧化物，原因是：_____

【答】①C—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

3、下表是两者的键能数据的：（单位： kJ/mol ）

	A - B	A=B	A≡B
CO	351	745	1071.9
N_2	139	418	946

结合数据说明 CO 比 N_2 活泼的原因：_____

【答】CO 中第一个 π 键的键能是 326.9kJ/mol ， N_2 中第一个 π 键的键能是 528kJ/mol ，所以 CO 的第一个键比 N_2 更容易断裂，所以 CO 比 N_2 活泼。

4. PBr_5 气态分子的结构与 PCl_5 相似, 它的熔体也能导电, 经测定知其中只存在一种 $\text{P}-\text{Br}$ 键长, 试用电离方程式解释 PBr_5 熔体能导电的原因: _____

【答】 $\text{PBr}_5 = \text{PBr}_4^+ + \text{Br}^-$

5. 铵盐大多不稳定, NH_4F 、 NH_4I 中, 较易分解的是_____, 原因是: _____

【答】 NH_4F ; F 原子半径比 I 原子小, $\text{H}-\text{F}$ 键比 $\text{H}-\text{I}$ 键强 ($\text{H}-\text{F}$ 更易形成), F^- 更易夺取 NH_4^+ 中的 H^+

6. 紫外光的光子所具有的能量约为 $399\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。根据下表有关蛋白质分子中重要化学键的信息, 说明人体长时间照射紫外光后皮肤易受伤害的原因_____。

共价键	$\text{C}-\text{C}$	$\text{C}-\text{N}$	$\text{C}-\text{S}$
键能 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	347	305	259

【答】紫外光的光子所具有的能量比蛋白质分子中的化学键 $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{N}$ 、 $\text{C}-\text{S}$ 的键能大, 紫外光的光子所具有的能量足以使这些共价键断裂, 从而破坏蛋白质分子

7. 与 H_2O 分子相比, OF_2 分子的极性更_____ (填“大”或“小”), 原因是: _____

【答】小; 都是 V 形分子, 且孤电子对均为 2, F 与 O 的电负性差值小于 H 与 O 电负性差值, 导致正负电荷中心偏离程度减小。

8. ZnF_2 具有较高的熔点 (872°C), 其化学键类型是_____; 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_____。

【答】离子键; 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

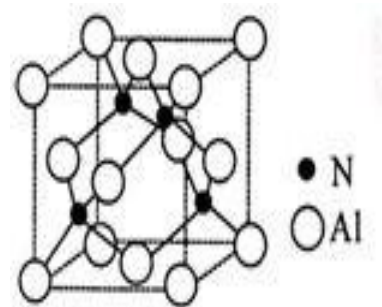
9. 金刚石中的 $\text{C}-\text{C}$ 的键长大于 C_{60} 中 $\text{C}-\text{C}$ 的键长的原因是_____;

【答】金刚石中的 $\text{C}-\text{C}$ 键为单键, 而 C_{60} 中每个碳原子都以 sp^2 的形式杂化, 其 2p 轨道上还有一个单电子轨道垂直于 sp^2 杂化轨道的平面, 相互之间肩并肩重合形成 π 键, 故金刚石中的 $\text{C}-\text{C}$ 的键长大于 C_{60} 中 $\text{C}-\text{C}$ 的键长

七、配位数、配位键、配位化合物

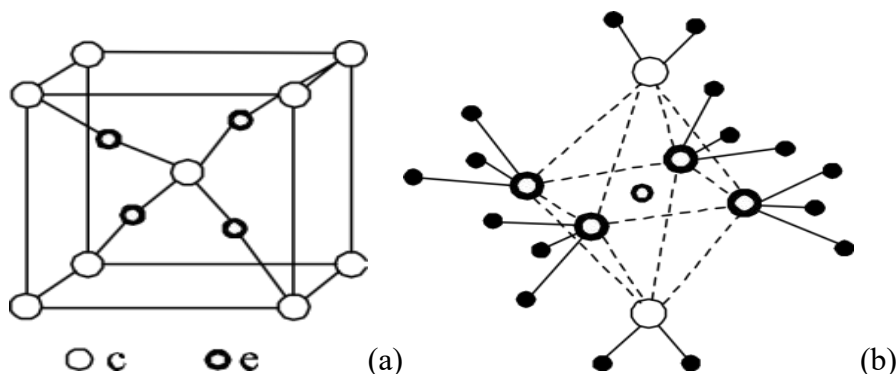
1. 氮化铝晶胞结构如下, 该晶体中存在配位键与共价键; 判断晶体中有配位键的依据是:

【答】氮化铝晶体中, 每个铝原子与 4 个氮原子结合, 而铝原子只有 3 个价电子, 需提供 1 个空轨道形成配位键以达到 8 电子对稳定结构。



2. 周期表前四周期的元素 a、b、c、d、e, 原子序数依次增大。a 的核外电子总数与其周

期数相同，b 的价电子层中未成对电子有 3 个，c 的最外层电子数为其内层电子数的 3 倍，d 与 c 同族；e 的最外层只有 1 个电子，但次外层有 18 个电子。回答下列问题；(5)这 5 种元素形成的一种 1:1 型离子化合物中，阴离子呈四面体结构；阳离子呈轴向狭长的八面体结构[如图(b)所示]。



该化合物中，阴离子为_____，阳离子中存在的化学键类型有_____；该化合物加热时首先失去的组分是_____，判断理由是_____。

【答】 SO_4^{2-} ；共价键和配位键； H_2O ； H_2O 与 Cu^{2+} 的配位键比 NH_3 与 Cu^{2+} 的弱

3. Co^{2+} 在水溶液中以 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 存在。向含 Co^{2+} 的溶液中加入过量氨水可生成更稳定的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ，其原因是：

【答】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

4. NH_3 容易与 Cu^{2+} 形成配离子，但 NF_3 不易与 Cu^{2+} 形成配离子，其原因是：_____

【答】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+} 形成配位键

5. 氟硼酸（ HBF_4 ，属于强酸）常用于替代浓硫酸作铅蓄电池的电解质溶液，可由HF和 BF_3 合成，从化学键形成角度分析HF与 BF_3 能化合的原因：_____。

【答】HF分子中F原子有孤电子对，而 BF_3 分子中B原子有空轨道，二者可以形成配位键

6. 乙二胺($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)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+} ”）。

【答】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+}

7. 金属铜单独与氨水或单独与过氧化氢都不反应，但可与氨水和过氧化氢的混合溶液反应，其原因是：

【答】过氧化氢为氧化剂，氨与 Cu^{2+} 形成配离子，两者相互促进使反应进行。

8. 在实验室不适宜用可溶性锌盐与氨水反应制备氢氧化锌的原因_____。

【答】可溶性锌盐与氨水反应产生的氢氧化锌要溶于过量的氨水中，生成 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ，氨水的量不易控制

9. 白锡和灰锡是Sn的两种同素异形体，白锡的晶体结构中Sn原子的配位数为4和6，灰锡的晶体结构与金刚石的晶体结构相似。白锡的密度大于灰锡的密度。解释白锡分子的密度大于灰锡的密度的原因_____。

【答】白锡配位数大，空间利用率大，所以密度大

10. 已知硼酸 (H_3BO_3) 是一元酸，解释其原因：

【答】 H_3BO_3 与一个水分子可形成配位键，产生 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 和一个 H^+ 。

11. CO为配合物中常见的配体。CO作配体时，提供孤电子对的通常是C原子而不是O原子，其原因是_____。

【答】C元素电负性比O元素小，C原子提供孤电子对的倾向更大，更易形成配位键

八、含氧酸酸性问题的

1. H_2SeO_4 比 H_2SeO_3 酸性强的原因：

【答】 H_2SeO_3 和 H_2SeO_4 可表示成 $(\text{HO})_2\text{SeO}$ 和 $(\text{HO})_2\text{SeO}_2$ ， H_2SeO_3 中的Se 为+4 价,而 H_2SeO_4 中的Se 为+6 价,正电性更高,导致Se—O—H 中O 的电子更向 Se 偏移,越易电离出 H^+

2. 试解释 HBrO_4 的酸性强于 HBrO_3 的原因：

【答】 HBrO_3 和 HBrO_4 可分别表示为 $(\text{HO})\text{BrO}_2$ 和 $(\text{HO})\text{BrO}_3$ ， HBrO_3 中Br 为+5 价而 HBrO_4 中Br 为+7 价。后者正电性更高，导致 H、O 之间的电子对向 O 偏移，更易电离出 H^+ 。

3. 从原子结构角度解释 H_2SO_4 酸性强于 H_3PO_4 的原因：_____。

【答】中心元素的电负性S大于P，且 H_2SO_4 的非羟基O原子数大于 H_3PO_4 的，使S的正电性较大，使 H_2SO_4 中-OH的电子向 S偏向程度更大，在水分子作用下更易电离出 H^+

4. 氯有多种含氧酸，其电离平衡常数如下：

化学式	HClO_4	HClO_3	HClO_2	HClO
K_a	1×10^{10}	1×10	1×10^{-2}	4×10^{-8}

从物质结构的角度解释以上含氧酸 K_a 依次减小的原因_____。

【答】非羟基氧个数依次减小或中心原子价态依次减小