

# 分子结构与其他几个问题

2025.04.11

## 一、溶解度的比较

### 一、依据“相似相溶”规律

相似相溶1：非极性溶质一般能溶于非极性溶剂，极性溶质一般能溶于极性溶剂  
【作用力的相似（极性的相似）】

相似相溶2：结构相似性越高，越易溶解【结构的相似】

1.  $\text{SO}_2$ 在水中的溶解度大于 $\text{CO}_2$ 的原因是什么？  
【说理】 $\text{SO}_2$ 是极性分子，易溶于极性溶剂 $\text{H}_2\text{O}$ 中， $\text{CO}_2$ 为非极性分子，难溶于极性溶液中。
2. S单质为什么难溶于水，而易溶于 $\text{CS}_2$ ？  
【说理】S是非极性分子，易溶于非极性溶剂 $\text{CS}_2$ 。
3. 在做卤素单质的萃取实验时，经常选用四氯化碳或苯做萃取剂，这是因为为什么？  
【说理】卤素单质为非极性分子，而苯或四氯化碳均为非极性分子，水为极性分子，根据相似相溶原理，故选用四氯化碳或苯做萃取剂。
4. 甲醇能与水互溶，而乙醇微溶于水，这是因为为什么？

## 一、溶解度的比较

### 二、依据溶质与溶剂之间是否存在氢键

若溶质与溶剂之间能形成分子间氢键，则溶解度增大，且氢键作用力越大，溶解性越好。  
 $\text{H}_2\text{O}$ 在乙醇中的溶解度大于 $\text{H}_2\text{S}$ ，其原因是

【说理】 $\text{H}_2\text{O}$ 能与乙醇分子间形成氢键，而 $\text{H}_2\text{S}$ 不能与乙醇分子间形成氢键。

二氟甲烷( $\text{CH}_2\text{F}_2$ )难溶于水，而三氟甲烷( $\text{CHF}_3$ )可溶于水，其可能的原因

【说理】三氟甲烷中由于3个F原子的吸引使得C原子的正电性增强，从而三氟甲烷中的H原子可与 $\text{H}_2\text{O}$ 中的O原子之间形成氢键

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 $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{COONa})]$ 可使其溶解度增大，其原因可能是

【说理】咖啡因与水杨酸钠形成了氢键



## 一、溶解度的比较

### 三、多种因素共同影响溶解度

$\text{NH}_3$ 分子极易溶于水原因有

【说理】 $\text{NH}_3$ 能与 $\text{H}_2\text{O}$ 分子间形成氢键； $\text{NH}_3$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 均是极性分子，相似相溶； $\text{NH}_3$ 能与 $\text{H}_2\text{O}$ 反应。

## 一、溶解度的比较

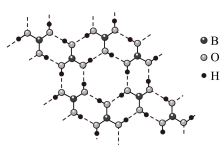
### 四、温度对溶解度的影响

一般温度越高，溶解度越大，但某些物质可能是相反，如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、气体等

从氢键角度解释硼酸在水中溶解度随温度升高而增大的原因

硼酸分子间通过氢键缔合，加热时部分氢键被破坏

苯酚也是类似的情况



## 一、溶解度的比较

### 五、形成盐，增大溶解度

已知对氨基苯磺酰胺易溶于盐酸，不溶于苯。分析其易溶于盐酸的主要原因


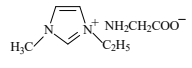
【说理】 $-\text{NH}_2$ 显碱性，与 $\text{HCl}$ 反应生成可溶性离子化合物； $-\text{NH}_2$ 与水分子之间形成氢键



二、熔沸点的比较

不同 类型	共价晶体>离子晶体>分子晶体。 金属晶体的熔、沸点差别很大。 如钨、铂等沸点很高，如汞、铯、铷等沸点很低，金属晶体一般不参与比较。
共价 晶体	成键原子半径越小，键长越短，共价键能越大，晶体的熔、沸点越高，硬度越大。 如熔点：金刚石>碳化硅>硅。金刚石<氮化硼（C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ） 一看相对分子质量：组成和结构相似，相对分子质量越大，熔、沸点越高， 如SnH <sub>4</sub> >GeH <sub>4</sub> >SiH <sub>4</sub> >CH <sub>4</sub> ，F <sub>2</sub> <Cl <sub>2</sub> <Br <sub>2</sub> <I <sub>2</sub> ，BrI>ICl 二看氢键有无、类型、强弱：分子间氢键熔沸点升高；分子内氢键熔沸点降低 NH <sub>3</sub> >AsH <sub>3</sub> ；对羟基苯甲醛>邻羟基苯甲醛 三看氢键多少：分子间氢键越多，熔沸点越高 H <sub>2</sub> O>HF；CH <sub>3</sub> COOH<CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 四看分子极性：相对分子质量相近，极性越大，熔、沸点越高， 如CO>N <sub>2</sub> ，CH <sub>3</sub> OH>CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> ，邻二甲苯>对二甲苯 五看支链多少：同分异构体分子中，支链越少，分子间接触面大，熔沸点越高，【熔点与对称性有关】 如CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> >CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )>C(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> 。
分子 晶体	【方法和策略】分析本质原因→微粒间作用力大小→比较→结果。
离子 晶体	离子电荷数越多，半径越小，熔、沸点越高，硬度越大。 如熔点：MgO>MgCl <sub>2</sub> >NaCl>CsCl，Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ，Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >FeO
金属 晶体	金属价电子数越多，半径越小，熔、沸点越高，硬度越大， 如Na<Mg<Al，Li>Na>K>Rb>Cs，K<Cr<Be>Mg

二、熔沸点的比较

1. CuSO<sub>4</sub>的熔点为560℃，Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的熔点为115℃，CuSO<sub>4</sub>熔点更高的原因是：  
【说理】CuSO<sub>4</sub>和Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>均为离子晶体，SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>所带电荷数比NO<sub>3</sub><sup>-</sup>多，CuSO<sub>4</sub>离子键强，熔点较高。  
【说理格式】晶体类型→微粒间作用力→作用力大小比较→结论。
2. [Zn(IMI)<sub>4</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>是Zn<sup>2+</sup>的另一种配合物，IMI的结构为，常温下IMI的某种衍生物与甘氨酸形成的离子化合物为液态而非固态，其原因是\_\_\_\_\_。  
【说理】化合物中阴、阳离子的体积大，且所带电荷少，电荷密度低，离子键弱，熔点低（离子液体）。


二、熔沸点的比较


3. Ti的四卤化物熔点如下表所示，TiF<sub>4</sub>熔点高于其他三种卤化物，自TiCl<sub>4</sub>至TiI<sub>4</sub>熔点依次升高，原因是
- |      |                  |                   |                   |                  |
|------|------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| 化合物  | TiF <sub>4</sub> | TiCl <sub>4</sub> | TiBr <sub>4</sub> | TiI <sub>4</sub> |
| 熔点/℃ | 377              | -24.12            | 38.3              | 155              |
- TiF<sub>4</sub>为离子晶体，熔化克服离子键，TiCl<sub>4</sub>、TiBr<sub>4</sub>、TiI<sub>4</sub>属于分子晶体，熔化克服分子间作用力，离子键强于分子间作用力，故TiF<sub>4</sub>熔点最高；TiCl<sub>4</sub>、TiBr<sub>4</sub>、TiI<sub>4</sub>结构相似，随相对分子质量的增大，范德华力逐渐增大，故熔点逐渐升高。
4. CO的沸点高于N<sub>2</sub>的原因是  
CO和N<sub>2</sub>均为分子晶体，且相对分子质量相同，但CO为极性分子，而N<sub>2</sub>为非极性分子，CO的范德华力大于N<sub>2</sub>，沸点更高

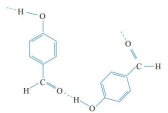
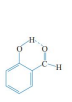
二、熔沸点的比较

5. 乙二胺（H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>）和三甲胺[N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]均属于胺，但乙二胺比三甲胺的沸点高的多，原因是  
都是分子晶体，乙二胺可以形成分子间氢键，而三甲胺不能形成分子间氢键，故乙二胺比三甲胺的沸点高的多
6. 研究发现，CO<sub>2</sub>可以低压合成甲醇，反应式为：（CO<sub>2</sub>+3H<sub>2</sub>=CH<sub>3</sub>OH+H<sub>2</sub>O），在CO<sub>2</sub>低压合成甲醇反应所涉及的4种物质中，沸点从高到低的顺序为\_\_\_\_\_，原因是  
H<sub>2</sub>O>CH<sub>3</sub>OH>CO<sub>2</sub>>H<sub>2</sub>  
四种物质都是分子晶体，H<sub>2</sub>O与CH<sub>3</sub>OH均能形成分子间氢键，且H<sub>2</sub>O中氢键数目比甲醇多，H<sub>2</sub>O的沸点高于CH<sub>3</sub>OH；CO<sub>2</sub>的相对分子质量大于H<sub>2</sub>，CO<sub>2</sub>的范德华力强于H<sub>2</sub>，CO<sub>2</sub>沸点高于H<sub>2</sub>。

二、熔沸点的比较

7. 下图是两种具有相同化学式的有机物邻羟基苯甲酸和对羟基苯甲酸的结构式。已知它们的沸点相差很大，你认为哪一种沸点较高？如何从氢键的角度来解释？
- 

邻羟基苯甲酸
- 

对羟基苯甲酸
- 对羟基苯甲酸的沸点高。因为对羟基苯甲酸中存在分子间氢键，而邻羟基苯甲酸中存在分子内氢键，不存在分子间氢键。
- 

三、稳定性的比较

- 【物质热稳定性的本质】主要取决于化学键强度，强化学键物质通常热稳定性更高（微观视角）
1. NH<sub>3</sub>与PH<sub>3</sub>相比，热稳定性更强的是NH<sub>3</sub>，为什么？  
【说理】氮原子半径比磷原子小，氮氢键键长短，键能大，分子热稳定性强
2. 碳酸盐的阳离子不同，热分解的温度不同，分析其变化规律的原因？
- |          |                   |                   |                   |                   |
|----------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 碳酸盐      | MgCO <sub>3</sub> | CaCO <sub>3</sub> | SrCO <sub>3</sub> | BaCO <sub>3</sub> |
| 热分解温度/℃  | 402               | 900               | 1172              | 1360              |
| 阳离子半径/pm | 66                | 99                | 112               | 135               |
- 【说理】阳离子所带电荷数相同，阳离子半径越小，其结合氧阴离子的能力就越强，对应的碳酸盐就越容易分解。
3. 铍盐大多不稳定。NH<sub>4</sub>F、NH<sub>4</sub>I中，较易分解的是NH<sub>4</sub>F，原因是\_\_\_\_\_。  
【说理】F原子半径比I原子小，H-F键比H-I键能大，H-F更易形成，F更易夺取NH<sub>4</sub><sup>+</sup>中的H<sup>+</sup>。  
【方法与策略】分解时，若断裂不同的键，比较所断键的键能大小。  
若分解时，断裂相同键时，比较分解后所成键的键能，形成的键能越大，原物质热稳定性越强。

### 三、稳定性的比较

4. 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	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\_\_\_\_\_。

【说理】硅烷中Si-Si、Si-H键能小于烷烃中C-C、C-H键能。稳定性差，易断裂，导致长链的硅烷难以形成。

②SiH<sub>4</sub>稳定性小于CH<sub>4</sub>，更易生成氧化物，原因是\_\_\_\_\_。

【说理】键能越大，物质越稳定，越容易生成。C-H键能大于Si-H键能，而Si-O键的键能大于C-O键能。所以Si-H易断裂，Si-O易生成。

5. 若用SiH<sub>4</sub>代替H<sub>2</sub>作为氢源与CO<sub>2</sub>反应生成HCOOH，可以降低反应所需温度。请从化学键角度解释原因

【说理】Si的原子半径大于H，H的电负性大于Si，Si-H键键长大于H-H键，Si-H键键能较低

### 三、稳定性的比较

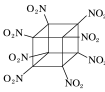
物质热稳定性也可结合焓变、熵变分析（宏观视角）

6. Si(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>受热分解生成Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和NH<sub>3</sub>，其受热不稳定的原因是\_\_\_\_\_。

【说理】Si周围的NH<sub>2</sub>基团体积较大，受热时斥力较强Si(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>中Si-N键能相对较小；产物中气态分子数显著增多（熵增）

7. 八硝基立方烷结构如图所示，是一种新型高能炸药，其爆炸性强的原因是

【说理】八硝基立方烷的碳碳键角为90°，其杂化方式为sp<sup>3</sup>，在动力学上不稳定；其分解产物为稳定的CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>，反应熵增加较大，且放热量大，爆炸性很强



### 四、极性与氧化还原