

## 第五章固体结构测试题

1. 排出  $\text{KCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$  的熔点高低顺序，并解释为什么如此排列。（40分）

解：熔点高低： $\text{CaCl}_2 > \text{KCl} > \text{FeCl}_2 > \text{FeCl}_3$ 。对于  $\text{KCl}$  和  $\text{CaCl}_2$ ，虽然  $\text{CaCl}_2$  的极化作用大于  $\text{KCl}$ ，但前者的离子键也显著高于后者，所以决定它们熔点高低的主要作用力仍为离子键，因此  $\text{CaCl}_2$  的离子键强，熔点就高。对于  $\text{FeCl}_2$  和  $\text{FeCl}_3$ ，因阳离子  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  均为(9-17)e 构型，其极化作用明显高于 8e 构型的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{K}^+$  离子，所以它们的熔点低于  $\text{KCl}$  和  $\text{CaCl}_2$ 。而  $\text{FeCl}_2$  和  $\text{FeCl}_3$ ，因  $\text{Fe}^{3+}$  的极化作用强于  $\text{Fe}^{2+}$ ，即  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{Cl}^-$  之间的相互极化作用明显强于  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Cl}^-$  之间的极化作用，导致离子键向共价键转化程度更高，所以  $\text{FeCl}_3$  的熔点低于  $\text{FeCl}_2$ （即极化作用对熔点的影响超过了离子键对熔点的影响）。

2. 请依据离子极化原理将下列各组物质的颜色按由浅到深的顺序排序，并且说明为什么？（60分，每小题15分）

(1)  $\text{ZnS}$ ， $\text{CdS}$ ， $\text{HgS}$  化合物从白色-黄色-黑色，颜色依次加深；

(2) 比较  $\text{BeO}$  与  $\text{MgO}$  的熔点高低，并解释原因；

(3) 比较  $\text{HgCl}_2$ ， $\text{HgBr}_2$ ， $\text{HgI}_2$  的稳定性顺序，并解释原因；

(4) 比较  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  与  $\text{CaCO}_3$  的稳定性，并解释原因

解：(1)  $\text{ZnS}$ ， $\text{CdS}$ ， $\text{HgS}$  颜色依次加深。因阴离子  $\text{S}^{2-}$  的电荷高，半径大，变形性很大。而阳离子均为 18e 构型，其极化作用和变形性均很强，从  $\text{Zn}^{2+}$  到  $\text{Hg}^{2+}$  离子半径依次减小，则极化作用依次增大，阳离子与  $\text{S}^{2-}$  之间的相互极化作用从  $\text{ZnS}$  到  $\text{HgS}$  依次增强，导致离子键逐渐向共价键转化，所以颜色也就依次加深。

(2)  $\text{BeO}$  熔点低于  $\text{MgO}$ 。因  $\text{Be}^{2+}$  为 2e 构型， $\text{Mg}^{2+}$  为 8e 构型， $\text{Be}^{2+}$  的离子势  $Z/r$  值大于  $\text{Mg}^{2+}$ ，则  $\text{Be}^{2+}$  的极化作用大，导致阴阳离子之间的离子键向共价键转化，则  $\text{BeO}$  熔点低于  $\text{MgO}$ 。

(3)  $\text{HgCl}_2$ ， $\text{HgBr}_2$ ， $\text{HgI}_2$  稳定性依次增强。因阳离子  $\text{Hg}^{2+}$  为 18e 构型，其极化作用和变形性均很强，而阴离子从  $\text{Cl}^-$ — $\text{I}^-$  半径依次增大，变形性依次增大，则  $\text{Hg}^{2+}$  与  $\text{X}^-$  之间的相互极化作用依次增强，导致轨道重叠程度依次增强，相互之间形成的共价键增强，所以稳定性依次增强。

(4)  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  的稳定性小于  $\text{CaCO}_3$ 。因  $\text{Ag}^+$  为 18e 构型，其极化作用和变形性均很强， $\text{Ca}^{2+}$  为 8e 构型，其极化作用小于  $\text{Ag}^+$ 。 $\text{Ag}^+$  对  $\text{CO}_3^{2-}$  的极化作用强， $\text{Ag}^+$  更容易与 O 原子结合，导致含氧酸根中的 C-O 键更容易断裂，从而盐发生分解，所以  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  的稳定性小于  $\text{CaCO}_3$ 。