

第五章固体结构测试题参考答案

1. 排出 KCl 、 CaCl_2 、 FeCl_2 、 FeCl_3 的熔点高低顺序，并解释为什么如此排列。

解：熔点高低： $\text{CaCl}_2 > \text{KCl} > \text{FeCl}_2 > \text{FeCl}_3$ 。对于 KCl 和 CaCl_2 ，虽然 CaCl_2 的极化作用大于 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 CaCl_2 的离子键强，熔点就高。对于 FeCl_2 和 FeCl_3 ，因阳离子 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 均为 $(9-17)e$ 构型，其极化作用明显高于 $8e$ 构型的 Ca^{2+} 和 K^+ 离子，所以它们的熔点低于 KCl 和 CaCl_2 。而 FeCl_2 和 FeCl_3 ，因 Fe^{3+} 的极化作用强于 Fe^{2+} ，即 Fe^{3+} 与 Cl^- 之间的相互极化作用明显强于 Fe^{2+} 与 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 FeCl_3 的熔点低于 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？

(1) AgI ， AgBr ， AgCl ；

(2) ZnS ， CdS ， HgS ；

(3) PbCl_2 ， PbBr_2 ， PbI_2 ；

(4) HgCl_2 ， HgBr_2 ， HgI_2 。

解：(1) AgCl ； AgBr ； AgI 颜色依次加深。因阳离子 Ag^+ 为 $18e$ 构型，其极化作用和变形性均很强，而阴离子从 Cl^- — I^- 半径依次增大，变形性依次增大，则 Ag^+ 与 X^- 之间的相互极化作用依次增强，所以颜色也就依次加深；

(2) ZnS ， CdS ， HgS 颜色依次加深。因阴离子 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，且从 Zn^{2+} 到 Hg^{2+} ，离子半径依次增大，阳离子的变形性依次增大，导致阳离子与 S^{2-} 之间的相互极化作用从 Zn^{2+} 到 Hg^{2+} 依次增强，所以颜色也就依次加深；

(3) PbCl_2 ， PbBr_2 ， PbI_2 颜色依次加深。因阳离子 Pb^{2+} 为 $(18+2)e$ 构型，其极化作用和变形性均很强，而阴离子从 Cl^- — I^- 半径依次增大，变形性依次增大，则 Pb^{2+} 与 X^- 之间的相互极化作用依次增强，所以颜色也就依次加深；

(4) HgCl_2 ， HgBr_2 ， HgI_2 颜色依次加深。因阳离子 Hg^{2+} 为 $18e$ 构型，其极化作用和变形性均很强，而阴离子从 Cl^- — I^- 半径依次增大，变形性依次增大，则 Hg^{2+} 与 X^- 之间的相互极化作用依次增强，所以颜色也就依次加深。