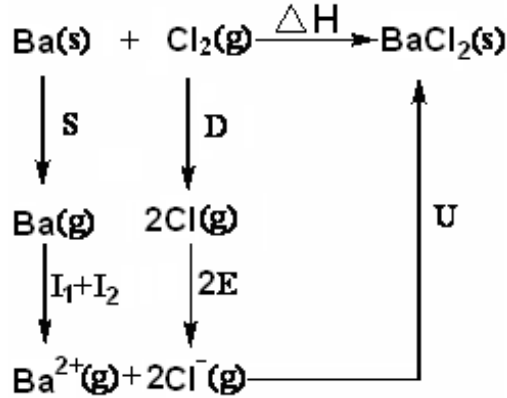



第五章固体结构作业参考答案

6 解：设计的波恩-哈伯循环如下图：



$$\begin{aligned}
 \Delta_f H_m^\ominus(\text{BaCl}_2, \text{s}) &= \Delta_f H_m^\ominus = S + I_1 + I_2 + D + 2E + U \\
 &= 193 + 503 + 965 + 242 - 2 \times 349 - 2027 = -822 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})
 \end{aligned}$$

11 解：(1) 因为 CO_2 为非极性分子形成分子晶体，而 SiO_2 为原子晶体，它实际是由 Si 采用 sp^3 杂化与 O 形成的网状巨型原子晶体，其中 $\text{Si}:\text{O} = 1:2$ ，所以 SiO_2 具有很高的熔点，高的硬度等物理性质。而 CO_2 因是分子晶体，其作用力为范德华力，因此熔点很低，硬度小。

(2) 萘的结构图为：。虽然其分子体积大，分子量也大，但其变形性却小，导致分子之间的作用力即色散力很小，则萘分子很容易离开晶体而直接升华为气态，所以很容易闻到其气味。

(3) 虽然 Na^+ 和 Ag^+ 均带一个正电荷，但 Na^+ 为 8 电子构型， Ag^+ 为 18 电子构型，后者的极化作用和变形性均很强，使得 AgCl 晶体的离子键成分减弱，而共价键成分增强，导致其在水中溶解度减小，而 NaCl 仍是离子晶体，易溶于水。

12 解：(1) 熔点： $\text{NaCl} > \text{MgCl}_2 > \text{AlCl}_3 > \text{SiCl}_4$ 。因为阳离子 $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}$ 均为 8e 构型，其离子势 Z/r 值依次增大，则对 Cl^- 的极化作用也依次增强，导致离子键逐渐转化为共价键，则晶体的熔点就依次减弱。而 SiCl_4 为分子晶体，其分子间作用力较小，所以熔点是最低的。

(2) 熔点： $\text{SiI}_4 > \text{SiBr}_4 > \text{SiCl}_4 > \text{SiF}_4$ 。四个物质均为分子晶体。它们从 SiI_4 到 SiF_4 其分子量依次减小，分子体积依次减小，变形性依次减小，则色散力就依次减小，分子间作用力也减小，则分子晶体的熔点就依次减弱。

13 解：(1) 因 BeO 与 LiF 均为离子型晶体， BeO 中正负离子所带电荷高于 LiF ，其离子键强于 LiF ，则熔沸点也就高于 LiF 。

(2) HF 与 LiF 均为极性分子，它们分子间存在着范德华作用力，但由于 HF 分子间还有氢键的作用，使 HF 分子间的作用力大于 HCl ，所以熔点高于 HCl 。

(3) SiO_2 为由 Si-O 共价键形成的具有三维网状结构的原子晶体，其熔点很高。而 SO_2 为分子晶体，其质点间的作用力为范德华力，远小于共价键，因此 SO_2 的熔点会远远低于 SiO_2 。

(4) NaF 和 NaCl 均为离子型晶体，但由于 F 半径小于 Cl^- 半径，核间距越小，正负离子之间的库仑力就越大，所以 NaF 的离子键键能大于 NaCl 的，所以它的熔点更高。