

第3章 晶体结构

1. 为什么 Na_2S 易溶于水, ZnS 难溶于水?

答: Na^+ 为 $8e^-$ 构型, 极化力和变形性比较小, 与 S^{2-} 之间的作用力主要是离子键, 因而易溶于水。而 Zn^{2+} 为 $18e^-$ 构型, 极化力和变形性都比较大, 与易变形的 S^{2-} 之间的相互极化作用比较强, 使键型转化为共价键, 所以在极性溶剂水中的溶解度降低。

2. 解释碱土金属氯化物的熔点变化规律:

	BeCl_2	MgCl_2	CaCl_2	SrCl_2	BaCl_2
熔点/ $^\circ\text{C}$	405	714	782	876	962

解: Be^{2+} 为 $2e^-$ 构型, 有较强的极化力, 与半径较大的氯离子之间的极化作用较强, 结合力以共价结合为主, 属分子晶体, 故熔点较低。其余离子为 $8e^-$ 构型, 从 $\text{MgCl}_2 \rightarrow \text{BaCl}_2$, 随着阳离子半径的增大, 极化力减小, 与氯离子之间的极化作用减弱, 键的离子性增强, 因而熔点升高。

3. 根据卤化铜的半径数据, 卤化铜应取 NaCl 晶体结构型, 而事实上却取 ZnS 型, 这表明卤离子与铜离子之间的化学键有什么特色? 为什么?

解: 表明卤离子与铜离子之间的化学键有明显的共价性。因为 Cu^{2+} 为非8电子构型, 极化力和变形性较强, 而 S^{2-} 半径大易变形, 离子间的相互极化作用使阴阳离子的原子轨道发生部分重叠。

4. 金刚石晶体中的碳原子为什么不是最密堆积?

答: 金刚石是原子晶体, 共价键的方向性和饱和性是结构的主要制约因素。金刚石中碳以 sp^3 杂化成键, 故只能取四面体的配位结构。

5. 晶体中的晶格网络骨架就是化学键骨架吗?

答: 不一定, 如金刚石晶体中的共价键没有一根是在网络骨架上。

6. 写出下列离子的电子排布式, 并判断属于何种类型?

K^+	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Cl^-	S^{2-}
解: $\text{K}^+ [\text{Ne}]3s^23p^6$	$8e^-$	$\text{Pb}^{2+} [\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$	$18+2e^-$		
$\text{Zn}^{2+} [\text{Ar}]3d^{10}$	$18e^-$	$\text{Co}^{2+} [\text{Ar}]3d^7$	不饱和		
$\text{Cl}^- [\text{Ne}]3s^23p^6$	$8e^-$	$\text{S}^{2-} [\text{Ne}]3s^23p^6$	$8e^-$		

7. 已知 AB_2 型离子化合物主要是氟化物和氧化物, AB_3 型离子化合物中只有氟化物, 当 AB_n 型中 $n > 3$ 时, 一般无离子型化合物, 为什么?

答: 由于 F^- , O^{2-} 的半径小, 难变形。只有遇到电荷数 ≥ 4 的强极化作用的阳离子时, 才可能因离子极化作用的增强, 使键型转化为共价型。

8. 已知 AlF_3 为离子型, AlCl_3 和 AlBr_3 为过渡型, AlI_3 为共价型, 说明键型差别的原因.

答: Al^{3+} 电荷高, 半径小, 具有较强的极化力. 从 $\text{F}^- \rightarrow \text{I}^-$, 随着卤离子半径的增大, 变形性增大, 阴阳离子之间的相互极化作用增强, 使键型从离子型 $\rightarrow$ 过渡型 $\rightarrow$ 共价型.

9. 试用离子极化解释下列各题:

① FeCl_2 熔点为 670°C , FeCl_3 熔点为 306°C .

② NaCl 易溶于水, CuCl 难溶于水.

③ PbI_2 的溶解度小于 PbCl_2 .

④ CdCl_2 (无色), CdS (黄色), CuCl (白色), Cu_2S (黑色).

解: ① Fe^{3+} 电荷高, 半径小, 属不饱和电子构型, 与半径大, 易变形氯离子间因离子相互极化作用较强, 键型以共价型为主, 因而熔点较低.

② Na^+ 为 $8e^-$ 构型, 极化力和变形性较小, 与 Cl^- 的作用力以离子型为主, 故易溶于极性溶剂水中. 而 Cu^+ 为 $18e^-$ 构型, 有较强的极化力和变形性, 离子间相互极化作用较强, 键型以共价型为主, 因而难溶于水中.

③ Pb^{2+} 为 $18+2$ 电子构型, 有较强的极化力和变形性, 与半径大易变形的 I^- 之间相互极化作用更强, 所以其溶解度更低.

④ Cd^{2+} , Cu^+ 均为 18 电子构型, 有较强的极化力和变形性, 与半径大易变形的 S^{2-} 之间相互极化作用更强, 所以化合物的颜色更深.

10. 推测下列物质中, 何者熔点最高, 何者熔点最低, 为什么?

① NaCl KBr KCl MgO

② NF_3 PCl_3 PCl_5 NCl_3

解: ①熔点最高的为 MgO , 熔点最低的为 KBr . 因为它们均为离子化合物, 熔点随晶格能增大而升高. MgO 的晶格能最大 (电荷高, 半径小), 故熔点最高, KBr 的晶格能最小 (电荷低, 半径大), 而熔点最低.

②熔点最高的 PCl_5 , 熔点最低的为 NF_3 . 因为它们均为分子型化合物, 熔点随分子量增大, 分子间色散力增强而升高.

11. 试判断下列晶体的熔点高低顺序? 从质点间的作用力考虑各属于何种类型?

(a) CsCl (b) Au (c) CO_2 (d) HCl (e) Na (f) NaCl

答: 熔点: $\text{Au} > \text{NaCl} > \text{CsCl} > \text{Na} > \text{HCl} > \text{CO}_2$

(a) (f) —— 离子晶体

(b) (e) —— 金属晶体

(c) (d) —— 分子晶体

12. 下列物质的熔点($^\circ\text{C}$)为:

A	NaF	NaCl	NaBr	NaI	B	SiF_4	SiCl_4	SiBr_4	SiI_4
	993	801	747	661		-90.2	-70	5.4	120.5

① 为什么钠的卤化物熔点总是比硅的卤化物熔点高？

② 为什么钠与硅的卤化物的熔点递变规律不一致？

答：① Na^+ 为8e构型，电荷低半径大，极化力小，其卤化物是离子晶体；而硅的卤化物是分子晶体。

② 离子晶体的熔点随离子半径的增大而减小而降低，分子晶体的熔点随分子量的增大分子间作用力增强而升高。

13. 试解释下列现象：

(1) 为什么 CO_2 和 SiO_2 的物理性质差得很远？

(2) MgSe 和 MnSe 的离子间距离均为0.273pm，但 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 的离子半径又不相同，为什么？

答：①前者是分子晶体。分子间作用力小，因而熔沸点低；后者是原子晶体。共价键作用力大，因而熔点高。

② Mn^{2+} 为不饱和电子构型，与 Se^{2-} 间的相互极化作用较强，原子轨道发生部分重叠，使离子间距减小。

14. 判断下列说法是否正确，有错的给予更正：

(1) 化合物的沸点随着分子量的增加而增加。

(2) 氯化氢分子溶于水后产生 H^+ 和 Cl^- 离子，所以氯化氢是离子键构成的。

(3) 四氯化碳的熔点、沸点低，所以分子不稳定。

(4) 所有高熔点物质都是离子型的。

答：①分子型物质的沸点一般随分子量的增加而增加

② HCl 分子是强极性键分子，在水分子作用下发生电离。

③ CCl_4 分子间作用力弱，但分子内的共价键强故很稳定。

④原子晶体、金属晶体均有高熔点物质。

15. 试用离子极化的观点说明 ZnCl_2 (488K)的熔点为什么低于 CaCl_2 (1055K)。

答： Zn 和 Ca 虽然属于同一周期，在各自的化合物中都带2个正电荷，即 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} ，但 Ca^{2+} 和 Zn^{2+} 的半径、电子层构型和极化力等均不相同，如下表所示。

离子	半径	电子层构型	极化力
Ca^{2+}	大	8	小
Zn^{2+}	小	18	大

对 CaCl_2 来说以离子键为主， ZnCl_2 由于离子极化程度大，使键型发生过渡，以共价键为主。 CaCl_2 为离子晶体，而 ZnCl_2 已属于分子晶体，所以 CaCl_2 有较高的熔点。