

有关物质. 熔点, 离子晶体为主.

* 根本性影响因素. $r \begin{cases} r_+ \\ r_- \end{cases} \quad z \begin{cases} z_+ \\ z_- \end{cases}$

$(r, z) \rightarrow \begin{cases} r_+/r_- \end{cases}$ 晶体类型. CsCl / NaCl / 立方 ZnS 型.

↓

从此入手. 由极化分析. 结论往往与晶格能分析相反.

↑

同一种晶体类型下晶格能 $U \propto \frac{z_+ z_-}{r}$

离子极化(程度). $\begin{cases} \text{正离子极化能力} \\ \text{负离子变形性.} \end{cases}$ 离子成分

$(\frac{r_0}{r_+ + r_-}) \downarrow$

当 r/z 小范围变化时. r_+/r_- 仍在同一区间

从晶格能分析. $z \uparrow r \downarrow \Rightarrow U \uparrow \Rightarrow T \uparrow$

e.g. $\text{MgO} \quad \text{CaO} \quad \text{SrO} \quad \text{BaO} \rightarrow r \uparrow \Rightarrow U \downarrow \Rightarrow T \downarrow$ (NaCl 型)

$\begin{cases} (0.225, 0.414) \text{ IV} \\ (0.414, 0.732) \text{ VI} \\ (0.732, 1) \text{ VIII} \end{cases} U \propto \frac{z_+ z_-}{r}$

当 r/z 显著改变时. 晶型改变.

从极化角度分析. $z_+ \uparrow r_+ \downarrow \Rightarrow \text{极化能力} \uparrow (\text{正})$

$z_- \uparrow r_- \uparrow \Rightarrow \text{变形性} \uparrow (\text{负})$

$\begin{cases} \text{共} \uparrow \\ \text{离} \downarrow \end{cases} \Rightarrow T \downarrow$

e.g. $\text{BeO} \leftarrow \text{MgO}$

$r_+ \downarrow \downarrow \Rightarrow \text{极化} \uparrow \Rightarrow T \downarrow$

* 重要因素. ~ 电子构型影响极化.

nd¹⁰. 如: $\text{Cu}^+ \quad \text{Ag}^+ \quad \text{Zn}^{2+} \quad \text{Hg}^{2+}$ 和 Fe^{3+}

$\begin{matrix} \text{极化能力} \uparrow \\ \text{变形性} \uparrow \end{matrix} \rightarrow \text{极化} \uparrow$

$T \downarrow$

* 关于极化与离子性.

(1) r, z 的等效概括: χ 电负性 \Rightarrow 极化.

$|\chi_A - \chi_B| \uparrow \Rightarrow \text{极化} \downarrow \Rightarrow \text{离子性} \uparrow$

(2). 离子性/极化程度的衡量.

① $\eta = \frac{\mu_{\text{实}}}{\mu_{\text{it}}} = \frac{q d_{\text{实}}}{q d_{\text{it}}} = \frac{d_{\text{实}}}{r_+ + r_-} = \frac{r_0}{r_+ + r_-}$ ②

⊗ 反极化 (附加)

$A^+ \rightarrow (B \sim C)^+$

削弱 B~C 极化

使共价键稳定性

如 NaHCO_3

与 Na_2CO_3