

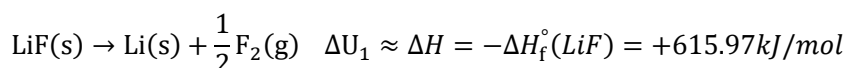
1.解：将 1mol 的 RbCl 解离为气态离子所需要的能量为

$$E = (1 - 10\%) \frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} M$$

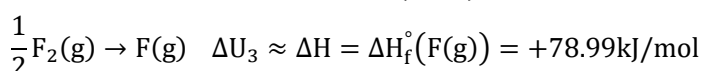
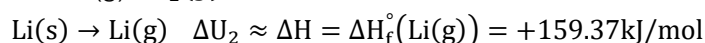
$$= (1 - 10\%) \times \frac{6.02 \times 10^{23} \text{mol}^{-1} \times (1.60 \times 10^{-19} \text{C})^2}{4 \times 3.14 \times 8.85 \times 10^{-12} \text{C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \times (1.48 \text{\AA} + 1.81 \text{\AA}) \times 10^{-10} \text{m} / \text{\AA}} \times 1.7476$$

$$\approx 663 \text{kJ/mol}$$

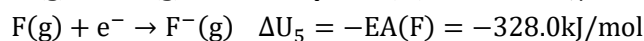
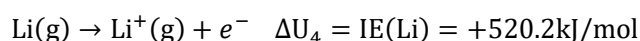
2. (a) 解：根据附录 D，形成 LiF 的标准焓变为  $\Delta H_f^\circ(\text{LiF}) = -615.97 \text{kJ/mol}$ ，则 LiF 转变回单质 Li(g) 和  $\text{F}_2(\text{g})$  所需的能量为



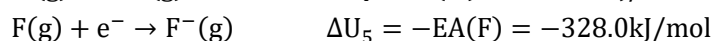
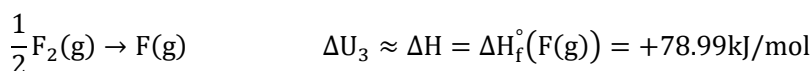
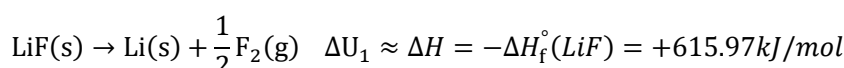
单质 Li(g) 和  $\text{F}_2(\text{g})$  形成气态原子所需的能量约为其焓变



根据附录 F，Li 的一级电离能为  $\text{IE}(\text{Li}) = +520.2 \text{kJ/mol}$ ，F 的电子亲和能为  $\text{EA}(\text{F}) = -328.0 \text{kJ/mol}$ ，则 Li 原子电离出一个电子所需要的能量和 F 吸附一个电子所释放的能量分别为



故将 LiF 解离为气态原子的过程分解为以上三步，其晶格能为



(b) 解：与阴阳离子比为 1:1 的 NaCl 类似，LiF 的布拉维晶格结构也为面心格子，其马德龙常数为 1.7476，通过计算 LiF 中离子间的库仑静电势能得到的 LiF 的晶格能为

$$E = \frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} M$$

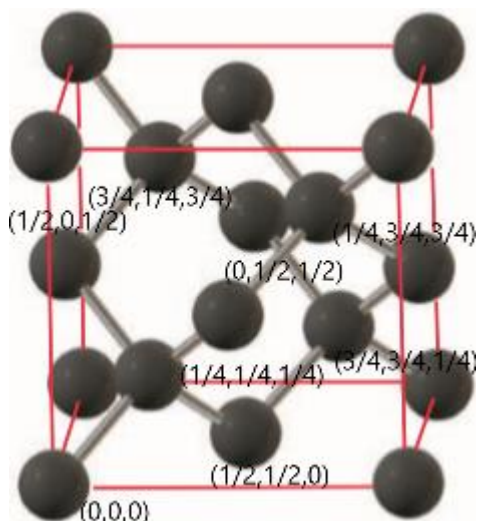
$$= \frac{6.022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1} \times (1.602 \times 10^{-19} \text{C})^2}{4 \times 3.141 \times 8.854 \times 10^{-12} \text{C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \times 2.014 \text{\AA} \times 10^{-10} \text{m} / \text{\AA}} \times 1.7476$$

$$\approx 1206 \text{kJ/mol}$$

比较通过两种不同方法得到的 LiF 的晶格能，用玻恩-哈伯循环得到的 LiF 的晶格能比用库仑静电势能得到的 LiF 的晶格能要小，因为用库仑静电势能得到的 LiF 的晶格能没有考虑离子之间（离子净电荷的静电排斥力以外的，即第一小题中的那 10%）的排斥力，而这些离子间的排斥力能够使将离子晶体解离为气态离子所需的能量更小，因此用玻恩-哈伯循环得到的 LiF 的晶格能更加准确。

3. 解：作图可知，最近的碳原子之间的距离为  $\sqrt{\left(\frac{1}{4}\right)^2 + \left(\frac{1}{4}\right)^2 + \left(\frac{1}{4}\right)^2} = \frac{\sqrt{3}}{4}$  个晶胞的边长，故碳原子之间的距离为

$$d(C-C) = \frac{\sqrt{3}}{4} a = \frac{\sqrt{3}}{4} \times 3.57 \text{Å} \approx 1.55 \text{Å}$$



4. (a) 解：根据布拉格衍射公式，相邻钋原子之间的最近距离为

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{1.785 \text{Å}}{2 \sin(30.96^\circ/2)} \approx 3.344 \text{Å}$$

(b) 解：由于钋晶体为简单立方，其每个晶胞中相当于含有 1 个钋原子，上一小题求得的最近距离即为一个晶胞的边长，其密度为

$$\rho = \frac{1 \times \frac{M(\text{Po})}{N_A}}{d^3} = \frac{1 \times \frac{209 \text{g/mol} \times 10^{-3} \text{kg/g}}{6.02 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}}}{(3.344 \text{Å} \times 10^{-10} \text{m/Å})^3} \approx 9.28 \times 10^3 \text{kg/m}^3 = 9.28 \text{g/cm}^3$$

5. (a) 解：该化合物中 Ti 和 O 的原子个数比为

$$n(\text{Ti}):n(\text{O}) = \frac{(1 - 28.31\%) \cdot 28.31\%}{M(\text{Ti})} : \frac{(1 - 28.31\%) \cdot 28.31\%}{M(\text{O})} = \frac{(1 - 28.31\%) \cdot 28.31\%}{47.87} : \frac{(1 - 28.31\%) \cdot 28.31\%}{16.00} \approx 0.8464:1$$

因此  $x=0.8291$ ，化合物的经验式为  $\text{Ti}_{0.8464}\text{O}$ 。

(b) 解：假设在含 1mol 的  $\text{O}^{2-}$  离子的该化合物中含 ymol 的  $\text{Ti}^{3+}$  离子，则其同时含有  $(0.8464 - y)$  mol 的  $\text{Ti}^{2+}$  离子，要使该化合物保持电中性，则其正负电荷应相抵消，即

$$3y + 2(0.8464 - y) = 2 \times 1$$

解得

$$y = 0.3072$$

则该化合物中  $\text{Ti}^{2+}$  离子的位置为空的比例为

$$\% \text{vacant sites} = \frac{1 - 0.8464}{1} \times 100\% = 15.36\%$$

该化合物中  $\text{Ti}^{2+}$  离子被  $\text{Ti}^{3+}$  所替代的比例为

$$\% \text{sites occupied by Ti}^{3+} = \frac{0.3072}{0.8464} \times 100\% = 36.29\%$$

6. (a) 解：中子的质量为  $1.675 \times 10^{-27} \text{ kg}$  根据德布罗意波公式，中子束的波长为

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{1.675 \times 10^{-27} \text{ kg} \times 2.639 \times 10^3 \text{ m/s}} = 1.499 \times 10^{-10} \text{ m}$$

(b) 解：根据布拉格衍射公式，NaH 立方晶胞的边长为

$$a = \frac{2\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{2 \times 1.499 \times 10^{-10} \text{ m}}{2 \times \sin(36.26^\circ/2)} \approx 4.817 \times 10^{-10} \text{ m}$$

(c) 解：由每个立方晶胞中相当含有 4 个 NaH 知，与阴阳离子比同为 1:1 的 NaCl 类似，LiF 的布拉维晶格结构也为面心格子，故  $\text{Na}^+$  离子中心与  $\text{H}^-$  离子中心的距离为晶胞边长的  $\frac{1}{2}$  倍，即

$$d = \frac{1}{2} a = \frac{1}{2} \times 4.817 \times 10^{-10} \text{ m} \approx 2.409 \times 10^{-10} \text{ m}$$

(d) 解： $\text{H}^-$  离子的半径可近似为两种离子中心距离减  $\text{Na}^+$  离子半径，即

$$r(\text{H}^-) \approx d - r(\text{Na}^+) = 2.409 \times 10^{-10} \text{ m} - 0.98 \text{ \AA} \times 10^{-10} \text{ m/\AA} = 1.429 \times 10^{-10} \text{ m}$$