

Problem Set 7

8.63 (a). V^{2+} 为 d^3 构型, 虽然 V 的核电荷 ($Z=23$) 比例如 Mn , Fe 略小, 但当其失去两个电子后, 剩余的 3 个 d 电子受到的有效核吸引力较强, 使得半径偏小。

Ni^{2+} 为 d^8 构型, 核电荷数 $Z=28$. 失去 2 个电子后, 剩余的 d 电子也会受到更高的核电荷吸引. 同时 d 电子数较多时, 往往会产生一定的收缩效应 (尤其是随着原子序数增大, $3d$ 轨道收缩, 屏蔽效果相对较弱), 这使得 Ni^{2+} 半径也偏小。

与 d^5 或其它构型相比, $d^3(V^{2+})$ 和 $d^8(Ni^{2+})$ 在某种程度上会呈现更紧密的排列。

(b). Mn^{2+} 为半充满 (d^5) 构型, 半充满 d^5 构型有最大的自旋交换能, 有利于稳定, 但从离子大小的角度, 也意味着 5 个 d 电子彼此排斥较强, 整体体积 (半径) 相对偏大。

8.66 (a). 配合物阴离子: $[Fe(OH_2)_5F]^{2-}$

\therefore 中心 Fe 氧化态为 +3

Fe^{3+} 电子构型为 d^5

$\therefore F^-$ 为弱场配体, 在八面体环境中应对应高自旋构型, 高自旋下电子倾向于占据不同轨道, 有未成对电子存在。

\therefore 化合物表现为顺磁性

未成对电子数为 5。

b) 对于高自旋 d^5 的八面体配合物, 常见的 $d-d$ 跃迁多为自旋禁阻的, 跃迁强度相对较弱, 因而配合物颜色往往较为浅淡。

相比于强场配体引起的强吸收, F^- 配位使分裂不大, 跃迁位置可能落在可见光区某一端, 但因跃迁禁阻因素, 配合物色泽将较浅。

综上, 推测其颜色为浅紫色。

8.68. 由于金属与 CO 间存在 σ 给体 + π 回馈 (π -backbonding) 相互作用, CO 通过 C 原子上的孤对电子向金属 (Ni) 的定域轨道提供 σ 键, 金属 (Ni) 的 d 轨道电子再回馈到 CO 的 π^* 反键轨道。

当 CO 的 π^* 轨道部分占据电子后, C-O 键的反键性增强, 有效键级下降, 键级下降导致 C-O 键长有所变长, 并且键强也相对减弱。

综上, 比起自由 CO, $Ni(CO)_4$ 中的键级更小, 键长更大, 键强更小。

键级: $Ni(CO)_4 < CO$

键长: $Ni(CO)_4 > CO$

键强: $Ni(CO)_4 < CO$

8.72 $WH_2(C_5H_5)_2$ 中的 W 所处的氧化态更低, 且其中的 H 原子更易参与酸碱反应, 使得 W 中心具有相对更可用的电子密度来与质子结合, 因此可以作为石炭。

而 Ta 的氧化态更高, 电子计数也不同, 酰位环境更电子贫乏, 配合物结构使得氢更难离去/迁移, 缺乏可以提供给外部酸的有效电子对位置, 因此不能作为石炭。

另外, W 与 Ta 在同一周期, W 相比于 Ta 更重, d 轨道半径更大, 往往也能更好发挥金属-氢键活化, 进而为接受质子或其它酸性物种提供可能性。

简单而言 $WH_2(C_5H_5)_2$ 具备可被质子利用的电子对/负电性, 而 $TaH_3(C_5H_5)_2$ 偏向于电子缺乏。

8.34 电子构型: Mn^{3+} 为 d^4

Fe^{3+} 为 d^5

Co^{3+} 为 d^6

d^5 (半充满) 具有特殊稳定性, 半充满 d^5 构型使得 Fe^{3+} 相对而言在这一电子壳上能量更低, 更稳定, 这就意味着要把 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} (d^6) 需要更多的驱动力, 不如 Mn^{3+} 和 Co^{3+} 容易接受电子, 也即 Fe^{3+} 比 Mn^{3+} 和 Co^{3+} 更难被还原。

8.71 (a). $\text{Cr}(\text{O})$ 离子态为 $[\text{Ar}]3d^54s^1$, 共6个电子可视为进入配体场的 d 轨道. (O 为强场配体).

低自旋构型下.

t_{2g} 能级被电子占据, 即 d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} 轨道被占据

b. 没有电子占据了 d 反键轨道