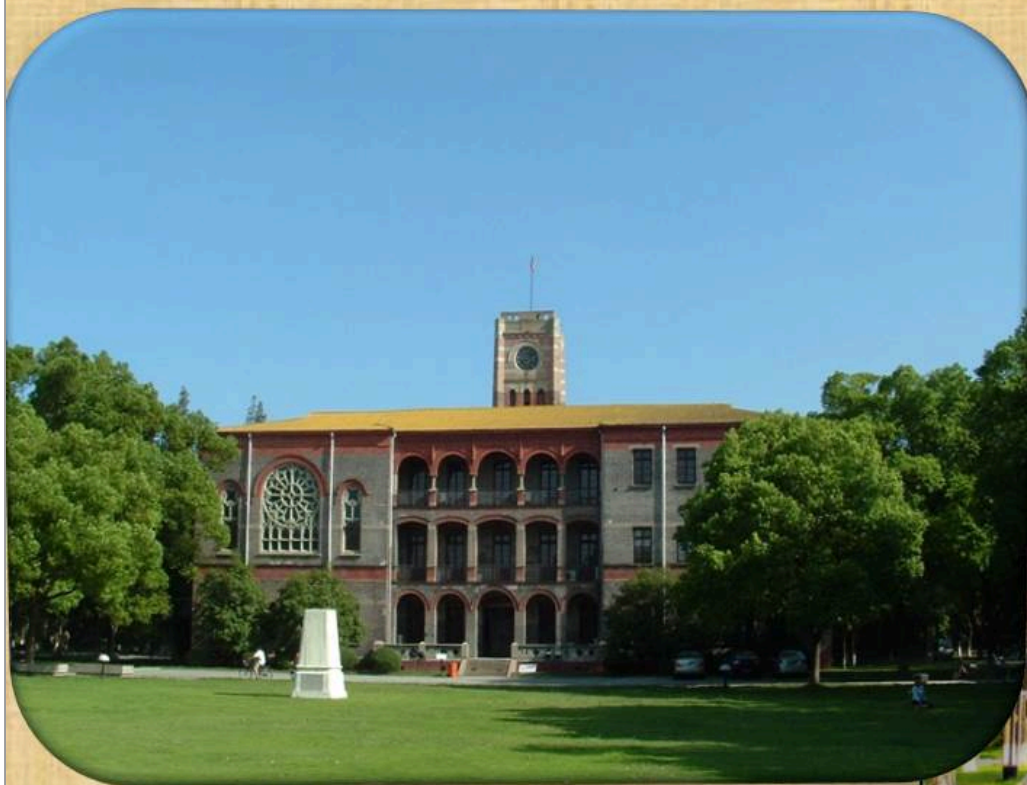




第七章习题参考答案



2025/6/11





1. 晶体等于：

(A) 晶胞+点阵

(B) 特征对称要素+结构基元

(C) 结构基元+点阵

2. 下列哪种性质是晶态物质所特有的：

(A) 均匀性

(B) 各向异性

(C) 旋光性

3. 由结构基元抽象出来的数学概念是：

(A) 点阵点

(B) 素向量

(C) 复格子



4. 点阵是：

(A) 有规律地排布的一组点

(B) 按连接其中任意两点的向量平移而能复原的无限多个点

(C) 按特定方向平移能复原的有限数目的点

5. 平面正当格子共有多少种形状和型式：

(A) 8, 32

(B) 7, 14

(C) 4, 5



6. 划分正当晶格(胞)的第一条标准是:

(A) 平行六面体

(B) 尽可能高的对称性

(C) 尽可能少的点阵点

7. 空间格子中, 顶点、棱心、面心对格子的贡献分别为:

(A) $1/8, 1/4, 1/2$

(B) 1, 1, 1

(C) $1, 1/2, 1/4$

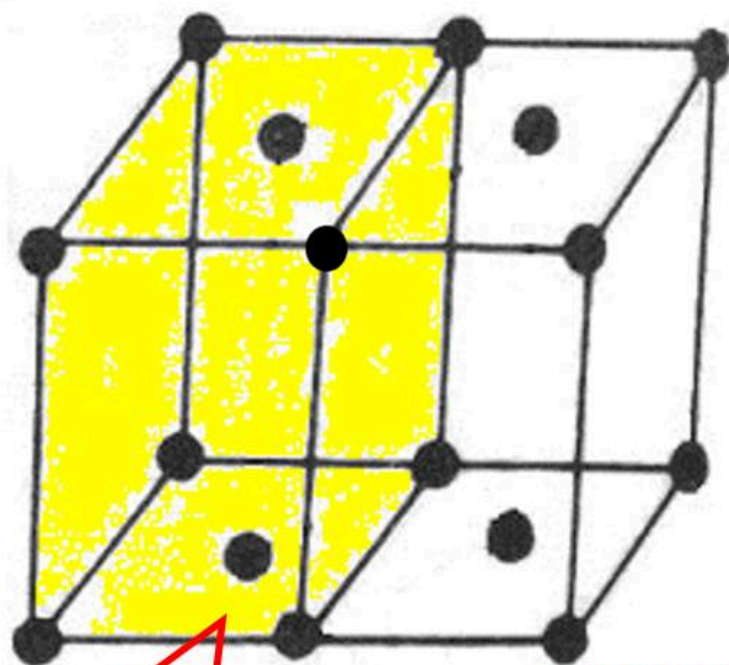
8. 底心立方格子不存在, 是由于这种格子:

(A) 可化为体心立方

(B) 可化为简单四方

(C) 违反了点阵定义

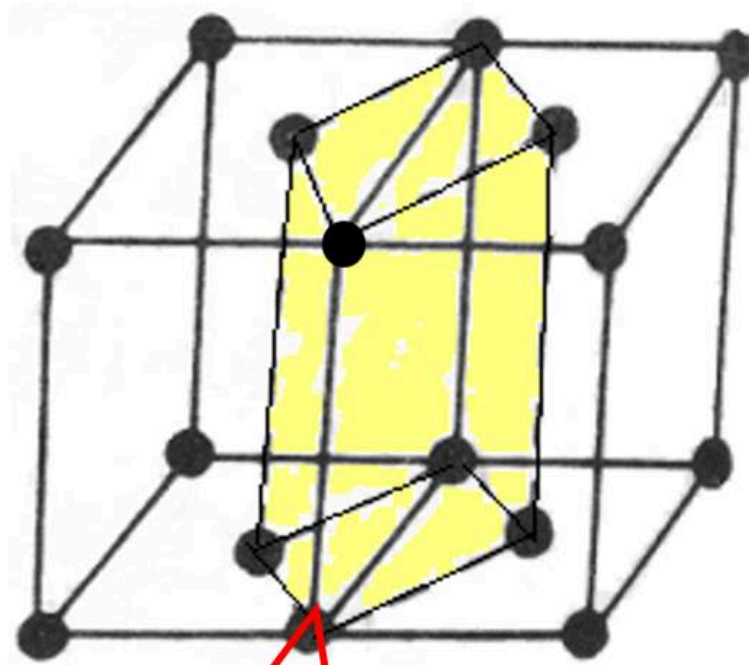




底心四方

复晶胞

对称性相同



简单四方

素晶胞 (正当晶胞)





二. 根据18电子规则, 写出下列羰基配合物分子中 n 的数目, 同时给出这些配合物的立体构型: $\text{Cr}(\text{CO})_n$, $\text{Fe}(\text{CO})_n$, $\text{Ni}(\text{CO})_n$

解: (1) 羰基配合物的18电子规则:

金属原子和所有CO的价电子总数=18

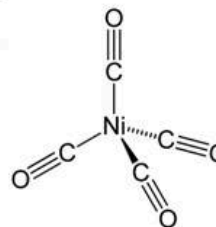
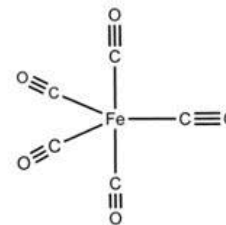
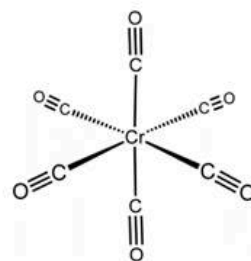
(2) 金属原子的价电子: $(n-1)d ns$ 电子;

每个CO提供2个价电子

$\text{Cr}: 3d^5 6s^1$ $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 正八面体

$\text{Fe}: 3d^6 6s^2$ $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 三角双锥

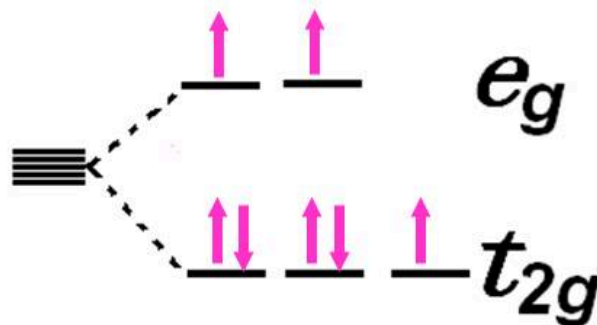
$\text{Ni}: 3d^8 6s^2$ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 正四面体





三. 高自旋配合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 易在空气中氧化成低自旋的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, 试用配位场理论解释这一化学现象, 并计算这两种配合物的晶体场稳定化能。

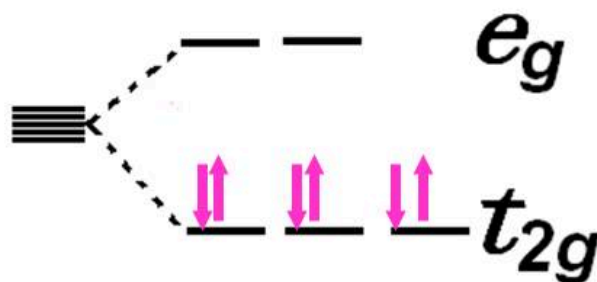
解: 高自旋 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (Co^{2+} , d^7) 的 d 电子的组态为 $(t_{2g})^5(e_g)^2$, 高能 d 轨道上的电子不稳定, 易失去



$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}: \text{CFSE} = 0 - [5 \times (-4Dq) + 2 \times 6Dq] = 8Dq = 0.8\Delta_0$$



当失去一个电子变成低自旋的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (Co^{3+}, d^6) ,
对应的d电子组态为 $(t_{2g})^6$, 无高能d电子, 因而稳定。

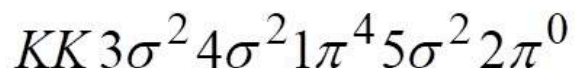


$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}: \text{CFSE} = 24D_q - 2P = 2.4\Delta_0 - 2P$$

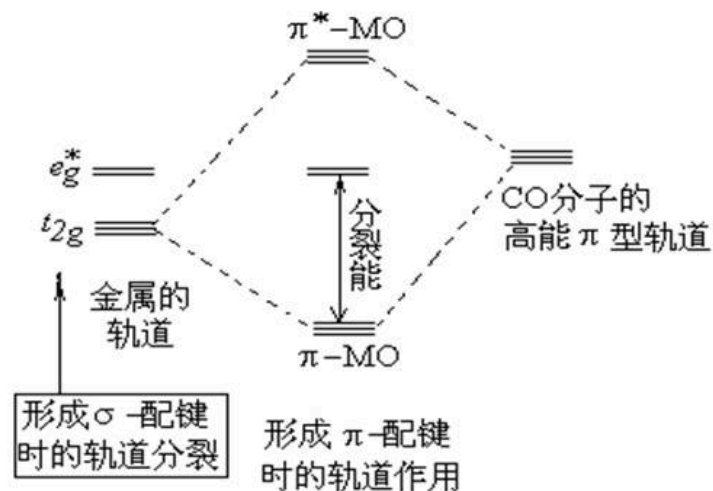


四. 结合分子轨道理论, 试根据CO和金属间 π -配键的形成方式, 绘图阐明CO为强配位体的微观机制。试根据18电子规则, 计算 $\text{Os}_5(\text{CO})_{16}$ 分子中金属键的数目, 并推测该分子中金属核骨架的构型。(提示: Os原子价电子层组态为 $5d^66s^2$)

答: CO分子的电子组态为:



CO分子能提供高能空 π 型轨道 (2π), 与金属的 t_{2g} 型轨道作用(如右图所示)形成 π -MO及 π^* -MO, 其中 π -MO含有较多的金属 t_{2g} 轨道的成分, 可视为新的 t_{2g} 轨道。由图可见, CO和金属间 π -配键的形成导致分裂能进一步增大, 由此说明CO为强配位体。





Os: $5d^66s^2$, 8个价电子; CO: 提供2个配位电子

$\text{Os}_5(\text{CO})_{16}$ 分子中金属键的数目:

$$N_{M-M} = \frac{1}{2}(18n - Ne) = \frac{1}{2}[18 \times 5 - (8 \times 5 + 2 \times 16)] = 9$$

5个Os原子构成三角双锥构型, 如图所示。

