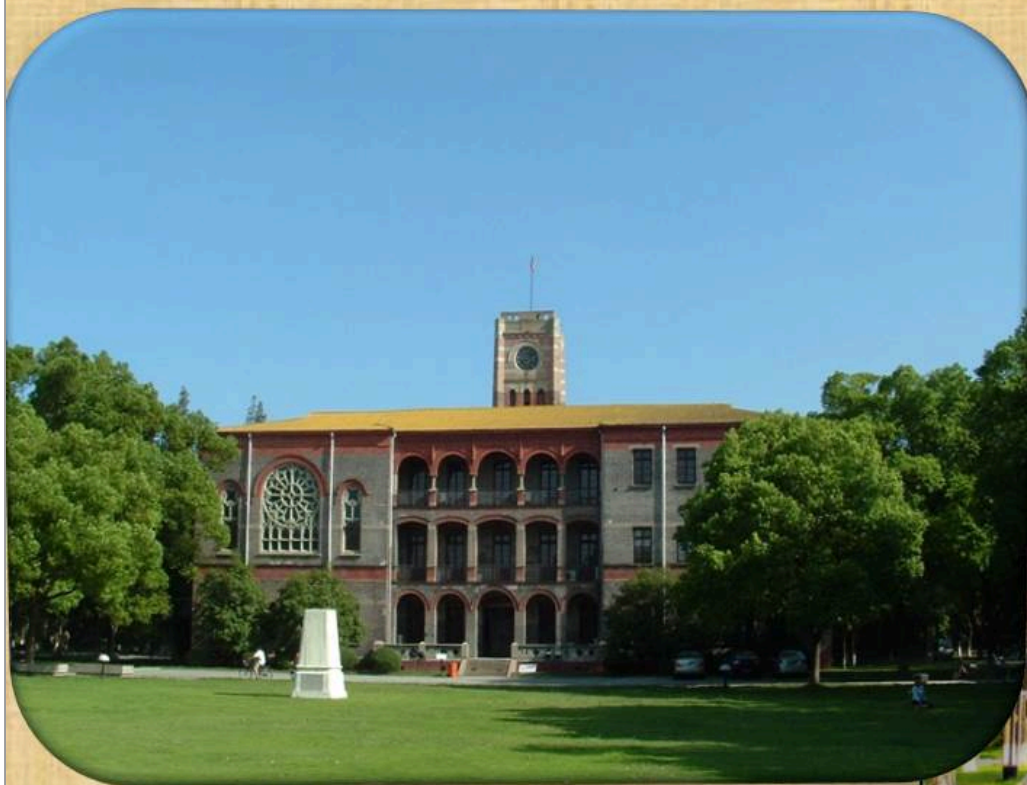




第六章习题参考答案

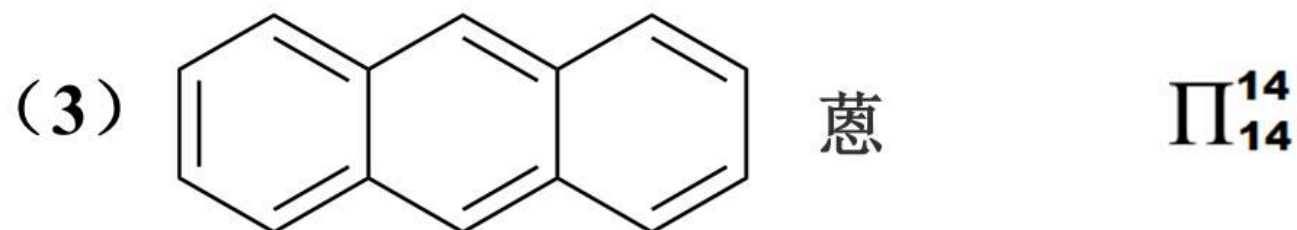
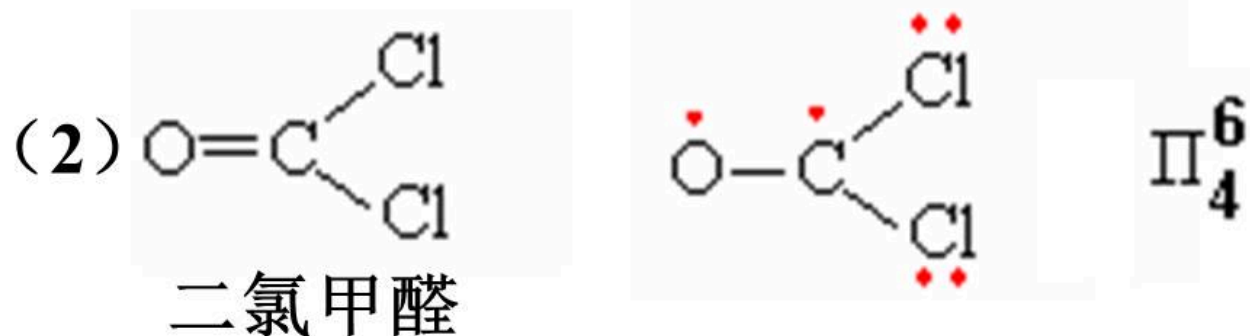


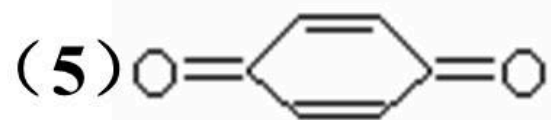
2025/6/4



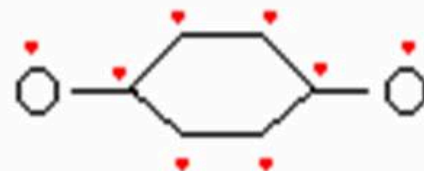
1. 写出下列共轭分子的共轭键符号。

答：(1) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$ $2\Pi_4^4$
丁二炔



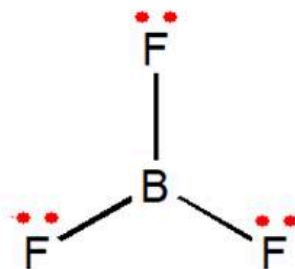
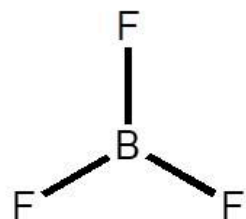


1,4-对苯醌



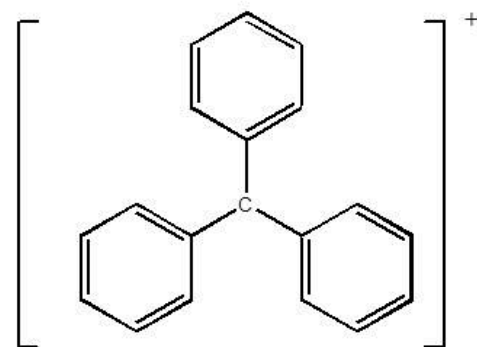
Π_8^8

(6)



Π_4^6

(7)



Π_{19}^{18}

三苯基甲基阳离子



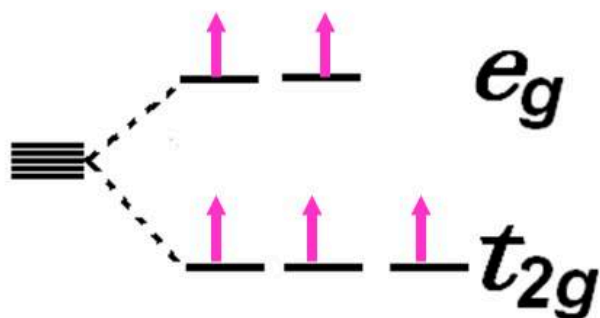
2. 写出下列配位化合物的d电子组态，判断其顺磁性大小顺序。



解析：顺磁性大小与体系自旋单电子的个数成正比。



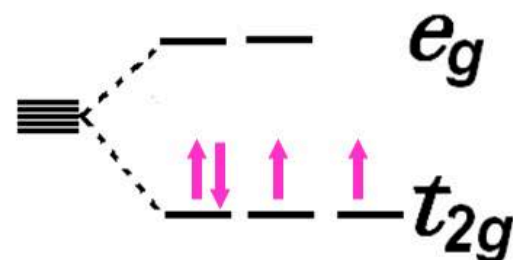
A. $[\text{FeF}_6]^{3-}$, Fe^{3+} ,
 d^5 , 弱场高自旋



电子组态为: $(t_{2g})^3 (e_g)^2$
5 个自旋单电子, 顺磁性。

$$|\overline{\mu_s}| = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B = 2\sqrt{\frac{5}{2}(\frac{5}{2}+1)}\mu_B = \sqrt{35}\mu_B$$

B. $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$, Mn^{3+} ,
 d^4 , 强场低自旋

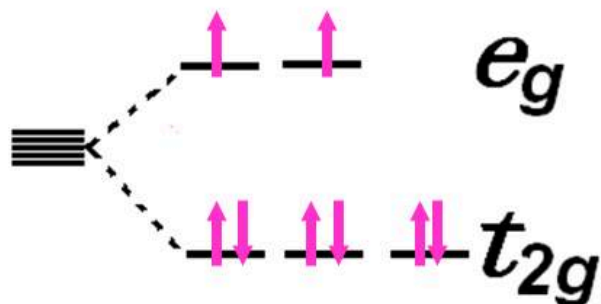


电子组态为: $(t_{2g})^4 (e_g)^0$
2 个自旋单电子, 顺磁性。

$$|\overline{\mu_s}| = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B = 2\sqrt{1(1+1)}\mu_B = 2\sqrt{2}\mu_B$$



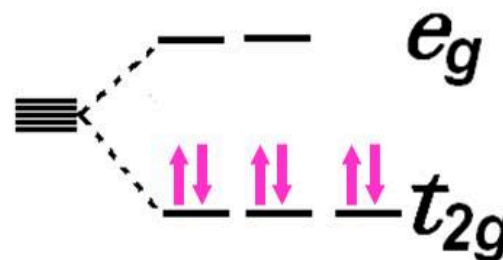
C. $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, Ni^{2+} ,
 d^8 , 弱场高自旋



电子组态为: $(t_{2g})^6 (e_g)^2$
2 个自旋单电子, 顺磁性。

$$|\overline{\mu_s}| = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B = 2\sqrt{1(1+1)}\mu_B = 2\sqrt{2}\mu_B$$

D. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, Co^{3+} ,
 d^6 , 强场低自旋



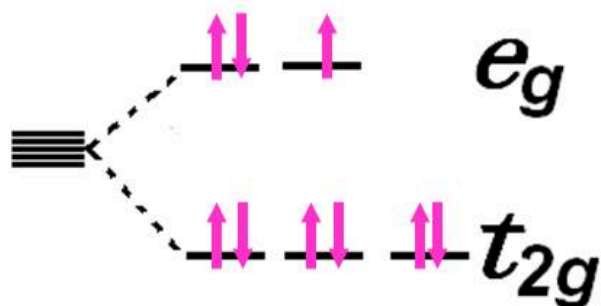
电子组态为: $(t_{2g})^6 (e_g)^0$
0 自旋单电子, 反磁性。
自旋磁矩为0。

该组配位化合物顺磁性大小顺序: $A > B \sim C > D$.

2. 写出下列配位化合物的d电子组态，判断其姜-泰勒效应的大小次序。

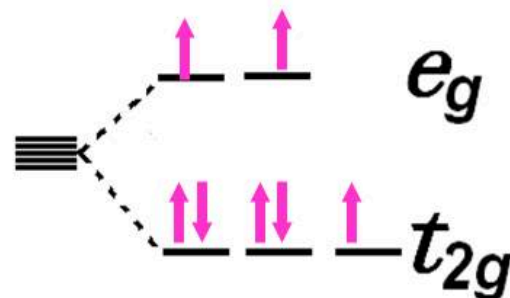


A. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, Cu^{2+} ,
 d^9 , 弱场高自旋



电子组态为: $(t_{2g})^6 (e_g)^3$
简并态 (2 种) 发生在高能级(e_g)轨道, 大畸变

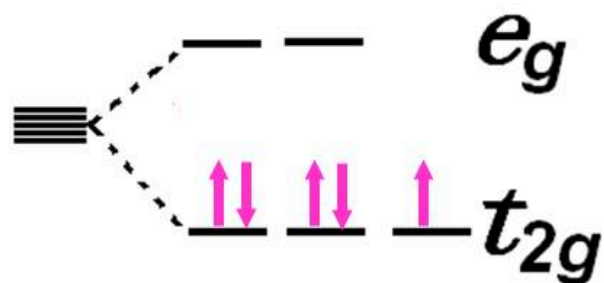
B. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, Co^{2+} ,
 d^7 , 弱场高自旋



电子组态为: $(t_{2g})^5 (e_g)^2$
简并态 (3 种) 发生在低能级(t_{2g})轨道, 小畸变

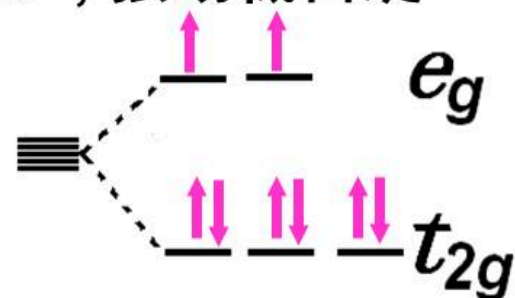


C. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, Fe^{3+} ,
 d^5 , 强场低自旋



电子组态为: $(t_{2g})^5 (e_g)^0$
简并态 (3 种) 发生在低
能级(t_{2g})轨道, 小畸变

D. $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{4-}$, Ni^{2+} ,
 d^8 , 强场低自旋



电子组态为: $(t_{2g})^6 (e_g)^2$
基态没有简并态, 无畸变

该组配位化合物的畸变大小顺序: $A > B \sim C > D$.

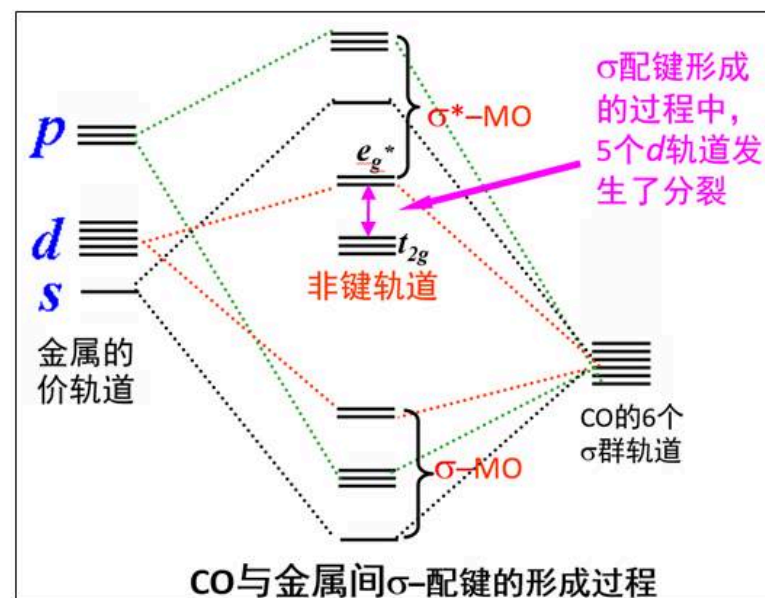
4. 应用分子轨道理论，绘图描述CO和金属间 σ -配键和 π -配键的形成的微观机制。

答：CO分子的电子组态为： $KK3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2 2\pi^0$

σ -配键的形成：CO分子能提供**占有的 σ 型轨道（ 5σ ）**，先组合形成6个 σ 型群轨道；然后与中心金属的 ns ， np 和 e_g 型的 d 轨道（ $d_{x^2-y^2}$ ， d_{z^2} ）形成离域的 σ -MO及 σ^* -MO。如图所示。

形成的反键 σ 配键 e_g^* 含有中心金属的 d 轨道成分大，可视为新的 e_g 轨道。在 σ -配键的形成过程中，中心金属的 t_{2g} 轨道（ d_{xy} ， d_{yz} ， d_{xz} ）没有参与成键，为非键轨道。

σ -配键的形成过程中，5个 d 轨道发生了能级分裂。

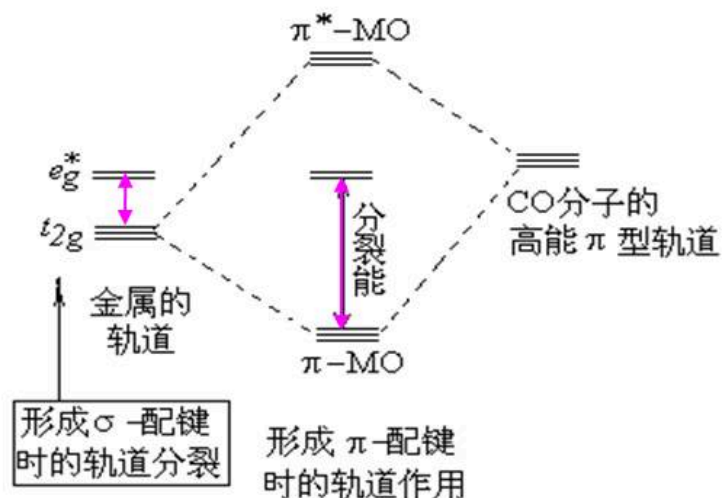




CO分子的电子组态为: $KK3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2 2\pi^0$

π -配键的形成:

CO分子能提供**空的 π 型轨道** (2π), 先组合形成3个 π 型群轨道; 然后与与金属的 t_{2g} 型轨道作用形成 π -MO及 π^* -MO, 其中成键 π 配键 (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。



在 π -配键的形成过程中, e_g^* 轨道没有参与成键, 为非键轨道。

与形成 σ -配键时的轨道分裂对比, 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。