



第七章习题参考答案



2025/6/11





结构化学

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



结构化学

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

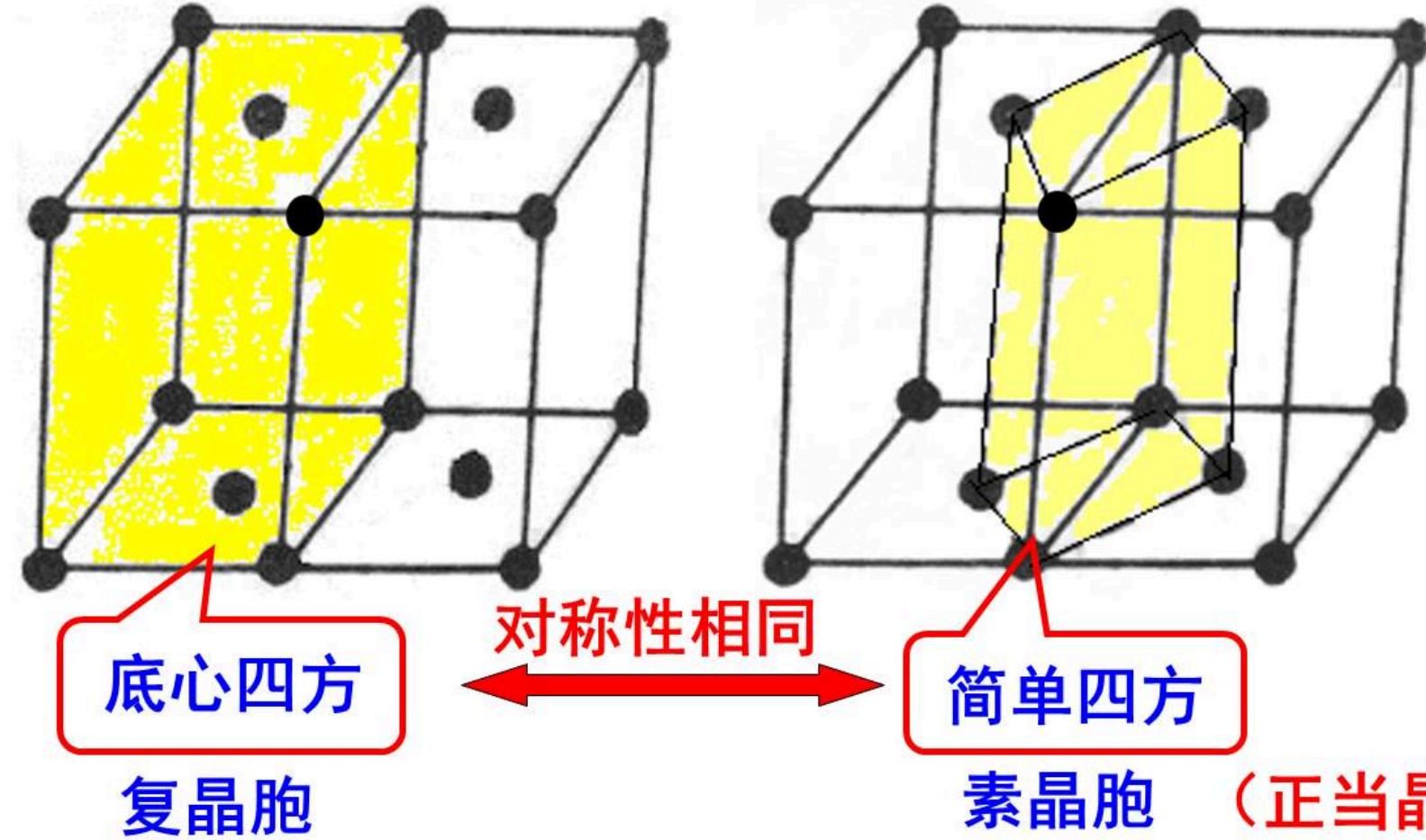
7. 空间格子中，顶点、棱心、面心对格子的贡献分别为：

- (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







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: $\text{Cr}(\text{CO})_n$, $\text{Fe}(\text{CO})_n$, $\text{Ni}(\text{CO})_n$

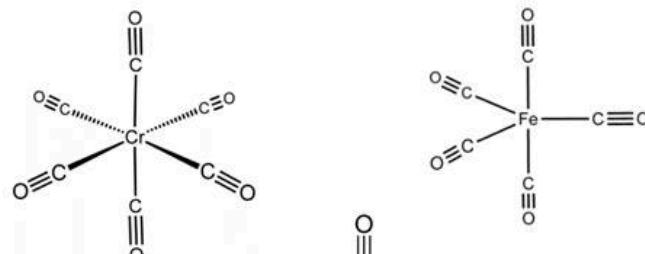
解: (1) 硫基配合物的18电子规则:

金属原子和所有CO的价电子总数=18

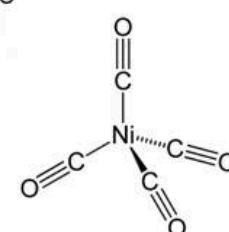
(2) 金属原子的价电子: $(n-1)d\ ns$ 电子;

每个CO提供2个价电子

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



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

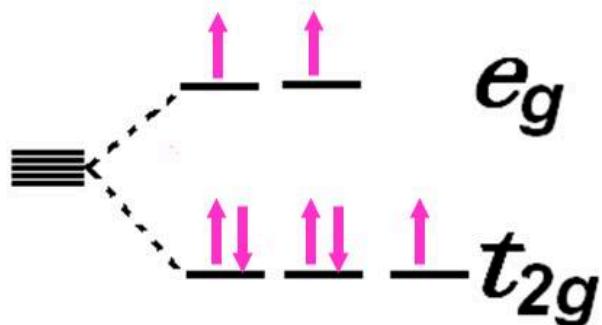


Ni : $3d^8 6s^2$ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 正四面体



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。

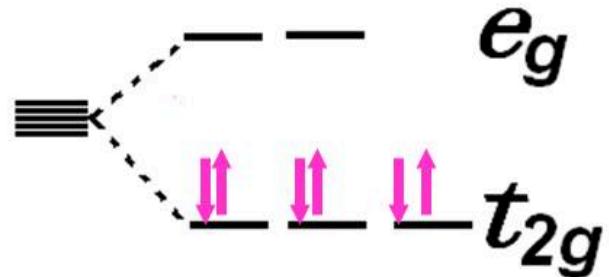
解: 高自旋 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (Co^{2+} , d^7) 的d电子的组态为 $(t_{2g})^5(e_g)^2$, 高能d轨道上的电子不稳定, 易失去



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



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。

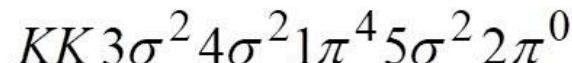


$$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}: \text{CFSE} = 24D_q - 2P = 2.4\Delta_0 - 2P$$

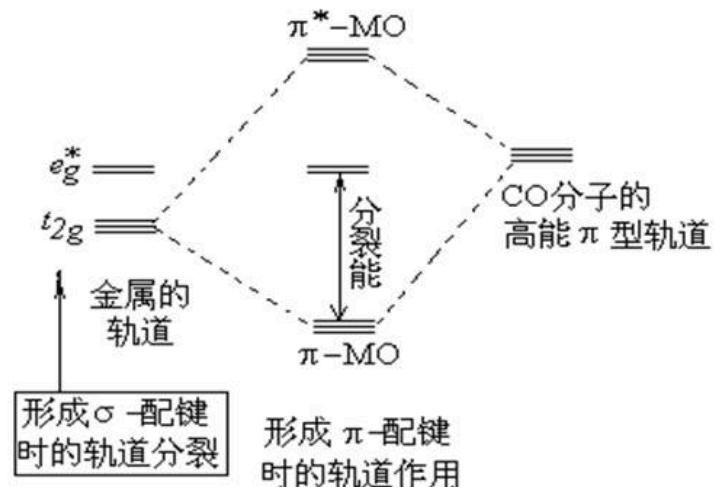


四. 结合分子轨道理论, 试根据CO和金属间 π -配键的形成方式, 绘图阐明CO为强配位体的微观机制。试根据18电子规则, 计算 $\text{Os}_5(\text{CO})_{16}$ 分子中金属键的数目, 并推测该分子中金属核骨架的构型。(提示: Os原子价电子层组态为 $5\text{d}^66\text{s}^2$)

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

Os₅(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。

