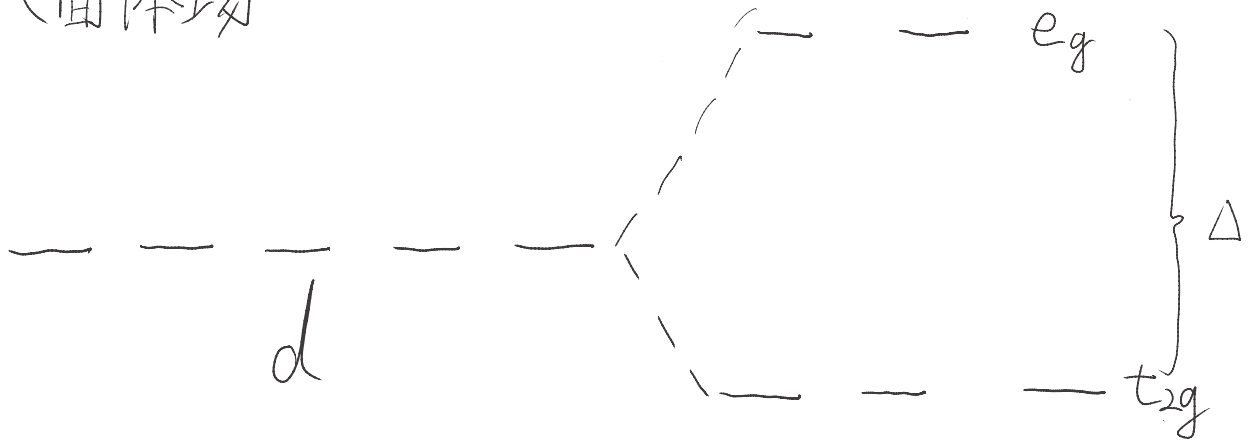


# 八面体场



$2E_{eg} + 3E_{t_{2g}} = 5E_d$  ① 如  $d^9$  分裂前  $E = 9E_d$

$E_{eg} - E_{t_{2g}} = \Delta$  ② 分裂后  $(t_{2g})^6 (eg)^3$

① - ② × 2,  $5E_{t_{2g}} + 2\Delta = 5E_d$

$E_d - E_{t_{2g}} = \frac{2}{5}\Delta$

$E_{eg} - E_d = \frac{3}{5}\Delta$

$6E_{t_{2g}} = 6(E_d - \frac{2}{5}\Delta)$

$= 6E_d - \frac{12}{5}\Delta$

$3E_{eg} = 3(E_d + \frac{3}{5}\Delta)$

$= 3E_d + \frac{9}{5}\Delta$

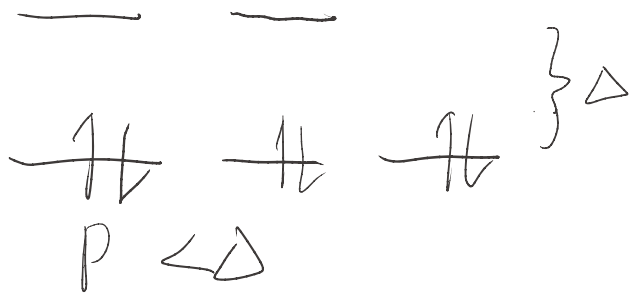
$E' = 9E_d - \frac{3}{5}\Delta$ , 能量降低  $\frac{3}{5}\Delta$

P 电子成对能

$P > \Delta$  电子成对需要的能量大于  $eg$  与  $t_{2g}$  能级差

电子优先成单, 高自旋 外轨 弱场

$P < \Delta$  反之 低 内轨 强场

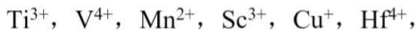


$P < \Delta$

25. 已知一离子 M(II) 形成下列配离子:  $[M(H_2O)_6]^{2+}$ ,  $[MBr_6]^-$  与  $[M(en)_3]^{2+}$ , 这些配离子的颜色, 不按次序, 分别为绿、红、与兰。试决定各配离子应有的颜色, 并解释。

26. 已知  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  的  $\Delta = 22900 \text{ cm}^{-1}$ ,  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  的  $\Delta = 17400 \text{ cm}^{-1}$ , 试预测  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  与  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  之颜色。

27. 试预言下列的水合离子中哪些是无色的, 并解释。



28. 已知对于八面体配合物有下列两种可能性条件:

(1)  $\Delta > P$ , (2)  $\Delta < P$ ,  $\Delta$  为晶体场分裂能,  $P$  为电子成对能。试预测下列各形式之离子的自旋状态: (a)  $d^8$ , (b)  $d^4$ , (c)  $d^6$

25.  $\Delta(en) > \Delta(H_2O) > \Delta(Br^-)$   
 $\Delta \propto \frac{1}{\lambda}$   
 吸收光  $\lambda(en) < \lambda(H_2O) < \lambda(Br^-)$   
 颜色 红 蓝 绿

$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$

吸收波长( $\lambda$ )/nm	波数( $\nu$ )/ $\text{cm}^{-1}$	被吸收光颜色	观察到物质的颜色
400~435	25000~23000	紫	绿黄
435~480	23000~20800	蓝	黄
480~490	20800~20400	绿蓝	橙
490~500	20400~20000	蓝绿	红
500~560	20000~17900	绿	红紫
560~580	17900~17200	黄绿	紫
580~595	17200~16800	黄	蓝
595~605	16800~16500	橙	绿蓝
605~750	16500~13333	红	蓝绿

26. 单位为  $\text{cm}^{-1}$  的其实是波数  $\nu = \frac{1}{\lambda}$ , 只是因为  $\nu \propto \Delta$ , 所以经常用  $\nu$  的数值表示晶体场分裂能

$\lambda_{[Co(NH_3)_6]^{3+}} = \frac{1}{22900} \text{ cm} = 436.68 \text{ nm}$     吸收蓝紫光, 黄绿色  
 $\lambda_{[Cr(H_2O)_6]^{3+}} = \frac{1}{17400} \text{ cm} = 574.71 \text{ nm}$     吸收黄绿光, 紫色

27. 水合金属离子是否有色一般取决于其能否发生 d-d 跃迁

$3d^9 4s^2$  有 d 电子, 且有未满的 d 轨道, 即  $d^1 \sim d^9$  构型

IVB VB $Ti^{3+}, V^{4+}; d^1$ 可进行 d-d 跃迁, 有色	$Fe^{3+}$ $Mn^{2+}; d^5$ 半满结构能进行 d-d 跃迁但相对较困难很浅的粉色	$Sc^{3+}, Hf^{4+}; d^0$ 价层无 d 电子无法进行 d-d 跃迁 无色	$Cu^+; d^0$ d 轨道全满 无色	$d^1 \sim d^9$ $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 浅紫色 $MnCl_2 \cdot 6H_2O$ 浅粉色
--	--	---	--------------------------	--

28.  $e_g$  — — —  $E_1$   
 $t_{2g}$  — — —  $E_2$   
 $\Delta = E_1 - E_2$   $\Delta > P$ , 成对能低, 电子优先填满  $t_{2g}$ , 再填入  $e_g$   
 $\Delta < P$ , 分裂能低, 电子优先成单占据轨道

34. 已知  $Au^+ + e = Au$ ,  $E^\circ = 1.68V$ , 试计算下列电对的  $\varphi^\circ$ :

- (1)  $AuBr_2^- + e \longrightarrow Au + 2Br^-$ ,  $K_f = 2.5 \times 10^{12}$
- (2)  $AuCl_2^- + e \longrightarrow Au + 2Cl^-$ ,  $K_f = 3.3 \times 10^5$
- (3)  $Au(CN)_2^- + e \longrightarrow Au + 2CN^-$ ,  $K_f = 2 \times 10^{38}$
- (4)  $Au(SCN)_2^- + e \longrightarrow Au + 2SCN^-$ ,  $K_f = 1 \times 10^{12}$

$K_f = \frac{[AuX_2^-]}{[Au^+][X^-]^2}$   $\varphi_{AuX_2^-/Au}^\circ = \varphi_{Au^+/Au}^\circ ([X^-] = 1.0 \text{ mol/L}, [AuX_2^-] = 1.0 \text{ mol/L})$

有  $K_f = \frac{1 \text{ mol/L}}{[Au^+](1 \text{ mol/L})^2}$ ,  $[Au^+] = \frac{1}{K_f}$

$\varphi_{Au^+/Au}^\circ = \varphi_{Au^+/Au}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln[Au^+] = 1.68V + \frac{8.314 \times 298}{1 \times 96485} \ln \frac{1}{K_f}$  代入  $K_f$  求解

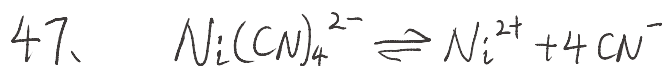
47. 加  $\text{Na}_2\text{S}$  固体到含有  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  和  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  分别为  $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  两种溶液中, 使溶液中  $\text{S}^{2-}$  离子浓度为  $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 问是否产生  $\text{NiS}$  和  $\text{CoS}$  沉淀。

$$K_{\text{sp},\text{CoS}} = 4 \times 10^{-21}, \quad K_{\text{sp},\text{NiS}} = 6.3 \times 10^{-21}$$

48. 把  $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{K}_4\text{Co}(\text{CN})_6$  溶液和  $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液等体积混合, 平衡时各配离子的浓度为多少?

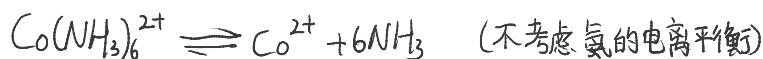


49. 浓度为  $100\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$  的  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  溶液, 加入等体积的  $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{KCN}$  溶液, 再加入足量的可溶性硫化物, 使混合溶液中  $\text{S}^{2-}$  离子浓度为  $1 \times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 通过计算说明有否  $\text{CdS}$  沉淀生成?  $K_{\text{sp},\text{CdS}} = 7 \times 10^{-25}$ ,  $K_{\text{f},\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}} = 1.3 \times 10^{17}$ 。



$$\frac{0.1 - x}{x(4x)^4} = 2.0 \times 10^{31} \quad x = 1.14 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

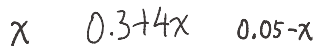
$[\text{Ni}^{2+}][\text{S}^{2-}] > K_{\text{sp}}$ , 有  $\text{NiS}$  沉淀



$$\frac{0.1 - x}{x(6x)^6} = 1.3 \times 10^5 \quad x = 1.97 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

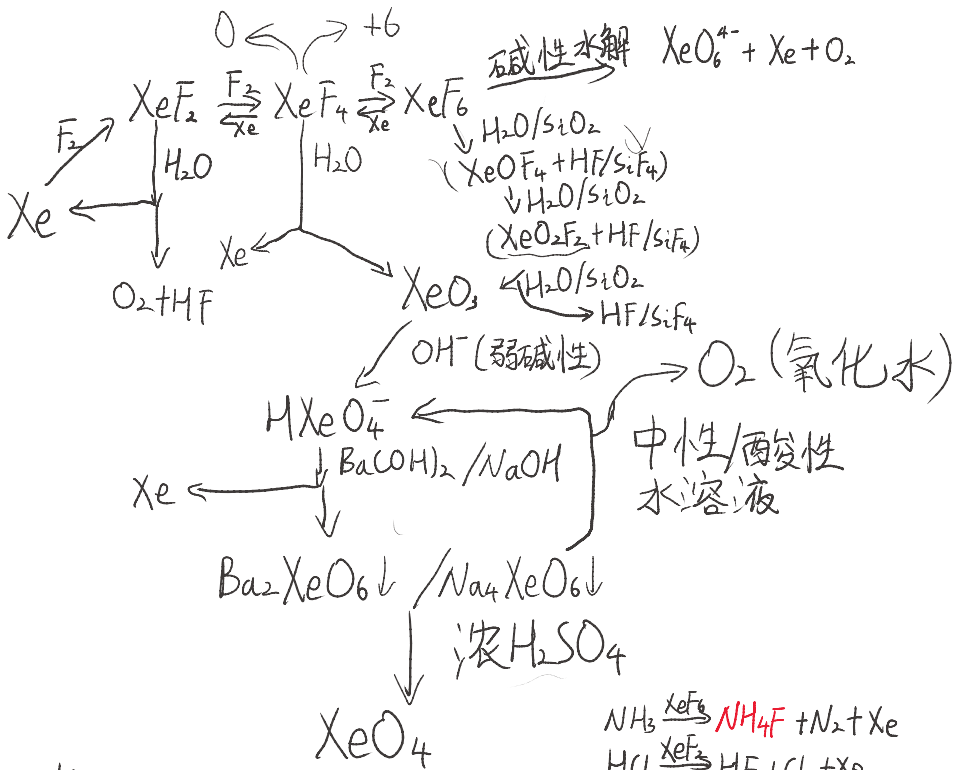
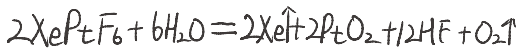
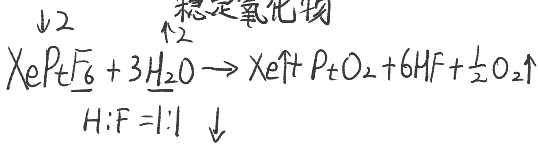
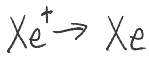
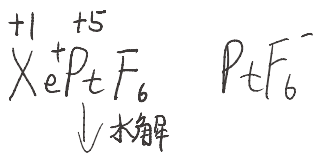
$[\text{Co}^{2+}][\text{S}^{2-}] > K_{\text{sp}}$ , 有  $\text{CoS}$  沉淀

49. 等体积混合后,  $[\text{Cd}^{2+}]_0 = 0.0500 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{CN}^-] = 0.5 \text{ mol/L}$



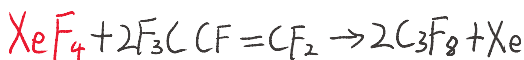
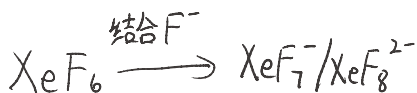
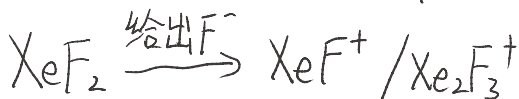
$$\frac{0.05 - x}{x(0.3 + 4x)^4} = 1.3 \times 10^{17} \quad [\text{Cd}^{2+}] = 6.15 \times 10^{-17} \text{ mol/L}$$

$[\text{Cd}^{2+}][\text{S}^{2-}] > K_{\text{sp}}$ , 有沉淀生成



氧化剂 将其它化合物中的非金属替换为F, Xe被还原

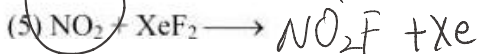
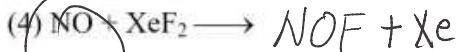
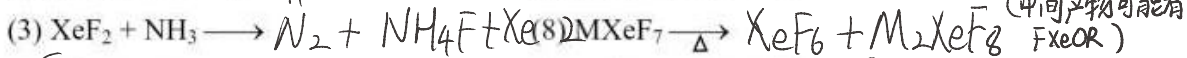
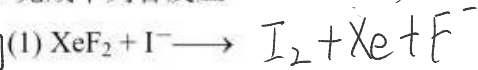
或将低价元素氧化  $\text{SF}_4 \xrightarrow{\text{XeF}_6} \text{SF}_6$



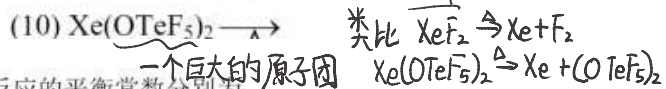
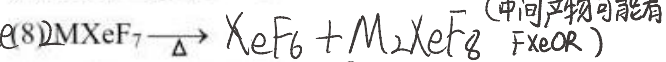
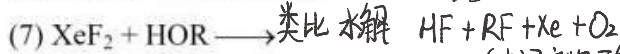
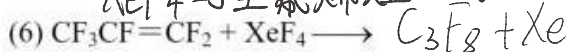
7. 试用 VSEPR 理论, 推测  $\text{XeF}_4$ 、 $\text{XeO}_3$ 、 $\text{XeO}_6^{4-}$  的结构式。

8. 完成下列各反应

$\text{XeF}_2$  还原剂  
Xe



$\text{XeF}_4$  与全氟烯烃加成



10. 氙和氟作用, 生成  $\text{XeF}_2$ 、 $\text{XeF}_4$  和  $\text{XeF}_6$ , 其反应的平衡常数分别为

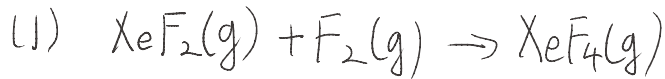
	$K_{p,523\text{K}}$	$K_{p,673\text{K}}$
$\text{Xe}(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \rightarrow \text{XeF}_2(\text{g})$	$8.80 \times 10^4$	$3.60 \times 10^2$
$\text{Xe}(\text{g}) + 2\text{F}_2(\text{g}) \rightarrow \text{XeF}_4(\text{g})$	$1.07 \times 10^8$	$1.98 \times 10^3$
$\text{Xe}(\text{g}) + 3\text{F}_2(\text{g}) \rightarrow \text{XeF}_6(\text{g})$	$1.01 \times 10^8$	36.0

$\text{F}_5\text{Te}-\text{O}-\text{Te}-\text{F}_5$   
过氧键不稳定,  
断裂为  $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{O}(\text{TeF}_5)_2$

(1) 现要求制备压强为 1atm 的  $\text{XeF}_2$ , 而  $\text{XeF}_4$  含量小于 1%, 求在 250°C 和 400°C 时, 氙和氟的初压力比应各为多大?

(2) 为了制备压强为 1atm 的  $\text{XeF}_6$ , 而  $\text{XeF}_4$  含量小于 10%. 试问用单质合成时, 温度选用 250°C? 还是 400°C 好? 还是两者都可以? 其次在所选用的温度下, 平衡时氟的分压为多大?

(3) 欲制备  $\text{XeF}_4$  时, 应选 250°C 还是 400°C? 或两者均可?



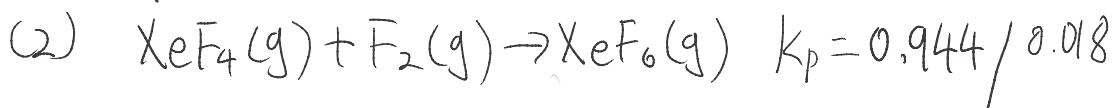
$K_{p,523\text{K}} = 1.22 \times 10^3$

$K_{p,673\text{K}} = 5.5$

$P_{\text{XeF}_4} < 1\% P_{\text{XeF}_2} = 0.01 \text{ atm}$   $K_p = \frac{0.01}{P_{\text{F}_2}} = 1.22 \times 10^3$  / 5.5  
 $\text{Xe} + \text{F}_2 \rightarrow \text{XeF}_2$   $K_p = \frac{1 \text{ atm}}{P_{\text{F}_2} P_{\text{Xe}}} = 8.80 \times 10^4$  / 360

250°C:  $P_{\text{Xe}} = 1.38 \text{ atm}$   $P_{\text{XeO}} : P_{\text{F}_2} = 2.40 : 1$

400°C:  $P_{\text{Xe}} = 1.53 \text{ atm}$   $2.55 : 1$



$$\frac{1 \text{ atm}}{0.1 \text{ atm} \cdot P_{\text{F}_2}} = 0.944$$

