

# 第3章



## 晶 体 结 构

### 知识要点自我梳理

1. 晶体特征 \_\_\_\_\_

晶体参数 \_\_\_\_\_

离子晶体特征 \_\_\_\_\_

三种典型结构 \_\_\_\_\_

2. 原子晶体 \_\_\_\_\_

3. 分子晶体 \_\_\_\_\_

4. 金属晶体 \_\_\_\_\_

改性共价键理论 \_\_\_\_\_

能带理论 \_\_\_\_\_

结构特点 \_\_\_\_\_

5. 混合键型晶体 \_\_\_\_\_

6. 离子极化 \_\_\_\_\_

影响因素 \_\_\_\_\_

对键型影响 \_\_\_\_\_

对晶型影响 \_\_\_\_\_

对性质影响 \_\_\_\_\_

## 同步练习

### 一、填空题

1. 晶体具有 \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_的宏观特征。

2. 据晶胞参数，晶体可分为 \_\_\_\_\_ 大晶系、\_\_\_\_\_ 种晶格；按粒子间作用力，可分为 \_\_\_\_\_ 晶体、\_\_\_\_\_ 晶体、\_\_\_\_\_ 晶体、\_\_\_\_\_ 晶体；据晶粒取向，晶体可分为 \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_ 和 \_\_\_\_\_。

3. CsCl 型和 ZnS 型晶体中，正、负离子的配位数比分别为 \_\_\_\_\_ 和 \_\_\_\_\_； $r_+/r_-$  的范围分别为 \_\_\_\_\_ 和 \_\_\_\_\_。每个 NaCl 晶胞中有 \_\_\_\_\_ 个  $\text{Na}^+$  和 \_\_\_\_\_ 个  $\text{Cl}^-$ 。

4. 氧化钙晶体中晶格结点上的粒子为 \_\_\_\_\_ 和 \_\_\_\_\_；粒子间作用力为 \_\_\_\_\_，晶体类型为 \_\_\_\_\_。

5.  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Ca}$  的晶体类型分别是 \_\_\_\_\_，\_\_\_\_\_，\_\_\_\_\_ 和 \_\_\_\_\_ 其中熔点最低的物质是 \_\_\_\_\_。

6. 在干冰、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$  等晶体中，其粒子间力只存在范德华力的是 \_\_\_\_\_，只有离子键的是 \_\_\_\_\_。

7. 金属晶体中最常见的三种堆积方式是 \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_ 和 \_\_\_\_\_，其中配位数为 8 的是 \_\_\_\_\_，配位数为 12 的是 \_\_\_\_\_，其中 \_\_\_\_\_ 与 \_\_\_\_\_ 的空间利用率相等，为 \_\_\_\_\_。\_\_\_\_\_ 以 ABAB… 方式堆积，\_\_\_\_\_ 以 ABCABC… 方式堆积。

8. 石墨为层状晶体，每一层中每个碳原子采用 \_\_\_\_\_ 杂化方式以共价键 \_\_\_\_\_ 相连，未杂化的 \_\_\_\_\_ 轨道之间形成 \_\_\_\_\_ 键，层与层之间以 \_\_\_\_\_ 而相互联结在一起。

9. NaCl 的熔点 \_\_\_\_\_ 于 RbCl 的, CaCl<sub>2</sub> 的熔点 \_\_\_\_\_ 于 NaCl 的, MgO 的熔点 \_\_\_\_\_ 于 BaO 的熔点。NaCl、MgO、SrO、KCl 熔点由低到高的顺序为 \_\_\_\_\_。

10. 离子极化中, 通常阳离子只需要考虑 \_\_\_\_\_, 阴离子只需要考虑 \_\_\_\_\_, 但阳离子 \_\_\_\_\_ 时, 两方面都需要考虑。离子极化作用加强将使化合物的键型由 \_\_\_\_\_ 向 \_\_\_\_\_ 过渡, 化合物的晶型由 \_\_\_\_\_ 向 \_\_\_\_\_ 过渡, 通常化合物的熔沸点 \_\_\_\_\_, 颜色 \_\_\_\_\_。

11. O<sup>2-</sup>、F<sup>-</sup>、Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup> 的核外电子排布为 \_\_\_\_\_, 这些离子的半径由小到大的顺序为 \_\_\_\_\_。Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup> 的离子半径由小到大的顺序为 \_\_\_\_\_。

12. O<sup>2-</sup>、S<sup>2-</sup>、Se<sup>2-</sup> 的极化率由小到大的顺序为 \_\_\_\_\_; Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup> 的极化力由小到大的顺序为 \_\_\_\_\_; Fe<sup>3+</sup> 的极化力比 Fe<sup>2+</sup> 的极化力 \_\_\_\_\_。

## 二、选择题

1. 下列物质没有固定熔点的是( )。

- A. 水晶      B. 金刚砂      C. 玻璃      D. 碘

2. 下列叙述中正确的是( )。

- A. 同一种物质的固体不可能有晶体和非晶体两种结构  
 B. 晶体具有各向异性的特性, 非晶体则各向同性  
 C. 凡是固态物质都具有一定的熔点  
 D. 晶体都具有很大的硬度

3. 不属于晶体宏观特征的是( )。

- A. 解离性      B. 不对称性      C. 镜面角守恒性      D. 自限性

4. 下列离子晶体中, 正、负离子的配位数都是 8 的是( )。

- A. NaF      B. ZnO      C. CsCl      D. MgO

5. 已知 CaF<sub>2</sub> 晶体为面心立方结构, 则 Ca<sup>2+</sup> 和 F<sup>-</sup> 的配位数分别为( )。

- A. 4 和 8      B. 12 和 6      C. 6 和 12      D. 8 和 4

6. 下列关于离子晶体的叙述中正确的是( )。

- A. 离子晶体的熔点是所有晶体中熔点最高的一类晶体  
 B. 离子晶体通常均可溶于极性或非极性溶剂中  
 C. 离子晶体中不存在单个小分子  
 D. 离子晶体可以导电

7. 在分子晶体中, 分子内原子之间的结合力是( )。

- A. 共价键      B. 离子键      C. 金属键      D. 范德华力

8. 下列物质中属于分子晶体的是( )。

- A. 金刚砂      B. 石墨      C. 溴化钾      D. 氯化碘

9. 下列物质属于离子晶体的是( )。

- A. SiC      B. Cs<sub>2</sub>O      C. HCl      D. CS<sub>2</sub>

10. 下列物质的晶体属于原子晶体的是( )。

- A. 晶体硅      B. 晶体碘      C. 冰      D. 干冰
11. 分子晶体通常是( )。  
A. 良好的导电体      B. 相当硬的物质  
C. 脆性物体      D. 易挥发或熔点不高的物质
12. 下列物质的晶体,其晶格结点上粒子间以分子间力结合的是( )。  
A. KBr      B. CCl<sub>4</sub>      C. MgF<sub>2</sub>      D. SiC
13. 下列化学式能表示物质真实分子组成的是( )。  
A. NaCl      B. SiO<sub>2</sub>      C. S      D. CO<sub>2</sub>
14. 下列有关原子晶体的叙述中正确的是( )。  
A. 原子晶体只能是单质  
B. 原子晶体中存在单个分子  
C. 原子晶体中原子之间以共价键相结合  
D. 原子晶体中不存在杂化的原子轨道
15. 下列关于分子晶体的叙述中正确的是( )。  
A. 分子晶体中只存在分子间力  
B. 分子晶体晶格结点上排列的分子可以是极性分子或非极性分子  
C. 分子晶体中分子间作用较弱,因此不能溶解于水  
D. 分子晶体在水溶液中不导电
16. 下列晶体熔化时,需破坏共价键作用的是( )。  
A. HF      B. Al      C. KF      D. SiO<sub>2</sub>
17. 在金属晶体面心立方密堆积中,金属原子的配位数为( )。  
A. 4      B. 6      C. 8      D. 12
18. 下列晶体熔化时,需要破坏共价键的是( )。  
A. Si      B. HF      C. KF      D. Cu
19. 下列叙述中正确的是( )。  
A. 金刚石的硬度很大,所以原子晶体的硬度一定大于金属晶体  
B. 原子晶体都不导电  
C. 离子晶体的熔点一定低于原子晶体  
D. 金属晶体的熔点一定高于离子晶体
20. 下列各类物质中,熔点和沸点较低,又难溶于水的是( )。  
A. 原子晶体      B. 强极性分子型物质  
C. 离子晶体      D. 非极性分子型物质
21. 下列晶体属于层状晶体的是( )。  
A. 石墨      B. SiC      C. SiO<sub>2</sub>      D. 干冰
22. 具有正四面体空间网状结构(原予以 sp<sup>3</sup>杂化轨道键合)的是( )。  
A. 石墨      B. 金刚石      C. 干冰      D. 铝
23. 下列离子中,极化率最大的是( )。

- A.  $K^+$       B.  $Rb^+$       C.  $Br^-$       D.  $I^-$
24. 下列氯化物熔点高低次序中错误的是( )。  
 A.  $LiCl < NaCl$       B.  $BeCl_2 > MgCl_2$   
 C.  $KCl > RbCl$       D.  $ZnCl_2 < BaCl_2$
25. 下列各组化合物在水中溶解度大小顺序中错误的是( )。  
 A.  $AgF > AgBr$       B.  $CaF_2 > CaCl_2$   
 C.  $HgCl_2 > HgI_2$       D.  $CuCl < NaCl$
26. 下列物质中熔点最高的是( )。  
 A. Na      B. HI      C. MgO      D. NaF
27. 下列各种类型的离子中,极化能力最强的是( )。  
 A. 电荷多半径大的离子      B. 正电荷多半径小的离子  
 C. 电荷少半径大的离子      D. 电荷少半径小的离子
28. 离子极化作用的本质是( )。  
 A. 离子的取向作用      B. 正负离子的静电作用  
 C. 弱的化学键作用      D. 范德华力作用
29. 下列因素与离子的极化作用无关的是( )。  
 A. 离子半径      B. 离子电荷  
 C. 离子的电子构型      D. 电离能
- ### 三、判断题
1. 固体物质可以分为晶体和非晶体两类。( )
2. 晶胞的形状和大小可由 6 个参数表示,包括 3 条棱边的长度及其 3 条棱边夹角。( )
3. 所有无机盐都是离子晶体。( )
4. 氯化钠晶体的结构为正八面体。( )
5. 所有原子晶体的熔点均比离子晶体的熔点高。( )
6. 在常温、常压下,原子晶体物质的聚集状态只可能是固体。( )
7. 分子晶体的物质在任何情况下都不导电。( )
8. 分子晶体的特性之一是熔点均相对较低。( )
9. 原子晶体的特性之一是熔点高。( )
10. 半导体有满带和空带,但禁带宽度较窄。( )
11. 金属晶体中,体心立方堆积的金属原子配位数是 12。( )
12. 所有层状晶体均可作为润滑剂和导电体使用。( )
13. 石墨晶体层与层之间的主要结合力为金属键。( )
14. 阳离子主要体现极化作用,阴离子主要考虑变形性。( )
15. 离子极化可影响物质的键型、晶型、熔点及热稳定性,但不影响物质的溶解度和颜色。( )

## 总结与反思

1. \_\_\_\_\_
2. \_\_\_\_\_
3. \_\_\_\_\_
4. \_\_\_\_\_
5. \_\_\_\_\_
6. \_\_\_\_\_
7. \_\_\_\_\_
8. \_\_\_\_\_
9. \_\_\_\_\_
10. \_\_\_\_\_

# 第4章



## 配位化合物基础

### 知识要点自我梳理

1. 配合物组成与命名(填空题 1~6; 选择题 1~24; 判断题 1~4)

组成 \_\_\_\_\_

单齿配体 \_\_\_\_\_

多齿配体 \_\_\_\_\_

书写规则 \_\_\_\_\_

命名原则 \_\_\_\_\_

2. 配合物价键理论(填空题 7~20; 选择题 25~40; 判断题 5~23)

要点 \_\_\_\_\_

磁矩 \_\_\_\_\_

2 配位 \_\_\_\_\_

4 配位 \_\_\_\_\_

5 配位 \_\_\_\_\_

6 配位 \_\_\_\_\_

高低自旋 \_\_\_\_\_

内、轨型 \_\_\_\_\_

**3. \* 晶体场理论(自学)**

要点 \_\_\_\_\_

分裂能 \_\_\_\_\_

影响因素 \_\_\_\_\_

八面体场 \_\_\_\_\_

稳定化能 \_\_\_\_\_

**同步练习****一、填空题**

1. (0.73, 0.30)  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$  的名称为 \_\_\_\_\_, 中心离子及其化合价数为 \_\_\_\_\_, 配位体的结构简式是 \_\_\_\_\_, 配位数是 \_\_\_\_\_。

2. (0.61, 0.43)  $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)(\text{en})_2]\text{SO}_4$  的系统命名为 \_\_\_\_\_, 中心离子的电荷是 \_\_\_\_\_, 配位体是 \_\_\_\_\_, 配位原子是 \_\_\_\_\_, 配离子的空间构型是 \_\_\_\_\_。

3. 填写下表:

配合物	命名	配位离子	配位体	配位原子	配位数
$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$					
(0.78, 0.52) $\text{H}[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]$					
$\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$					
$(0.55, 0.43) [\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$					
$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$					
$\text{K}[\text{Cu}(\text{SCN})_2]$					
$\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$					

4. 有两个化学组成为  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的配合物, Cr 的配位数均为 6, 但它们的颜色不同。呈亮绿色者加入  $\text{AgNO}_3$  溶液可沉淀析出  $\frac{2}{3}$  的氯; 呈紫色者加入  $\text{AgNO}_3$  溶液可使全部氯沉淀析出, 则亮绿色配合物的化学式为 \_\_\_\_\_, 紫色配合物的化学式为 \_\_\_\_\_。

5.  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  可能存在的四种六配位配合物的化学式为: \_\_\_\_\_;  
\_\_\_\_\_ ; \_\_\_\_\_ ; \_\_\_\_\_。

6. (研)写出下列配合物的化学式:

- (1) 六氟合铝(Ⅲ)酸 \_\_\_\_\_;
- (2) 二氯化三乙二胺合镍(Ⅱ) \_\_\_\_\_;
- (3) 氯化二氯·四水合铬(Ⅲ) \_\_\_\_\_;
- (4) 六氰合铁(Ⅱ)酸铵 \_\_\_\_\_;
- (5) 四异硫氰酸根合钴(Ⅱ)酸钾 \_\_\_\_\_;
- (6) 二氯化一亚硝酸根·三氨·二水合钴(Ⅲ) \_\_\_\_\_;
- (7) (0.69, 0.55)四氯合铂(Ⅱ)酸四氨合铂(Ⅱ) \_\_\_\_\_。

7. 下列配离子属高自旋的是 \_\_\_\_\_, 属低自旋的是 \_\_\_\_\_。

(1)  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ; (2)  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ ; (3)  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ ; (4)  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ ; (5)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 。

8.  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  中  $\text{Fe}^{3+}$  的配位数为 \_\_\_\_\_, 配离子的空间构型为 \_\_\_\_\_。

9. (0.63, 0.33)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  的命名为 \_\_\_\_\_, 中心离子 d 轨道上有 \_\_\_\_\_ 个电子, 中心离子采用 \_\_\_\_\_ 杂化方式, 配离子的几何构型是 \_\_\_\_\_。

10. 根据价键理论, 填写下表:

配合物	形成体价电子构型	杂化类型	内界空间构型
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$			
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$			
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$			

11.  $\text{Ni}^{2+}$  可形成平面正方形、四面体形和八面体形配合物, 在这几种构型的配合物中,  $\text{Ni}^{2+}$  采用的杂化方式依次是 \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_ 和 \_\_\_\_\_, 其中磁矩为零的配合物相应的空间构型为 \_\_\_\_\_。

12. 配离子  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  中有 3 个未成对电子, 则此配离子的中心离子采用 \_\_\_\_\_ 杂化轨道成键, 配离子的空间构型为 \_\_\_\_\_。

13. (0.48, 0.54) 已知  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  配离子的磁矩是 0, 则该配离子的空间构型应该是 \_\_\_\_\_, 采取的杂化类型是 \_\_\_\_\_。

14. 常见的磁矩有 0、1.73、3.87、5.92, 应用价键理论判定下列的磁矩(B. M.)值为:

- (1)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (平面正方形) \_\_\_\_\_; (2)  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  (八面体) \_\_\_\_\_;  
 (3)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (八面体) \_\_\_\_\_; (4)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  (八面体) \_\_\_\_\_。

15. 指出下列配合物中未成对电子数。

- (1)  $[\text{CrCl}_6]^{3-}$  \_\_\_\_\_; (2)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (平面正方形) \_\_\_\_\_;  
 (3)  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  (四面体形) \_\_\_\_\_; (4)  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$  \_\_\_\_\_。

16. 根据价键理论填写下表:

配合物	磁矩/B. M.	形成体杂化类型	配合物空间结构
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	0		
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	0		
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	5.92		

17. 已知  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_x$  呈反磁性,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_y$  呈顺磁性, 则  $x =$  \_\_\_\_\_,  $y =$  \_\_\_\_\_。

18. 下列各对配离子稳定性大小的对比关系是(用“>”或“<”表示):

- (1)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  \_\_\_\_\_  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ ; (2)  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  \_\_\_\_\_  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 。

19. (研)(0.64, 0.45)第四周期过渡元素  $M^{2+}$  最外层电子数为 16, 则该离子为 \_\_\_\_\_,  $M$  属于 \_\_\_\_\_ 族,  $M^{2+}$  的两种配合物中  $[\text{MCl}_4]^{2-}$  和  $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ , 前者是 \_\_\_\_\_ 磁性, 其空间构型为 \_\_\_\_\_,  $M^{2+}$  采取的杂化类型是 \_\_\_\_\_; 后者是 \_\_\_\_\_ 磁性, 其空间构型为 \_\_\_\_\_,  $M^{2+}$  采取的杂化类型是 \_\_\_\_\_。

20. (0.34, 0.53)实验测得配合物  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$  为反磁性( $\mu=0$ ), 其中心钴离子的杂化方式为 \_\_\_\_\_, 配合物  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  的  $\mu=2.0$  B. M., 则中心铁离子的杂化方式为 \_\_\_\_\_。

## 二、选择题

- (0.79, 0.30) 在  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{en})]^-$  中, 中心离子  $\text{Co}^{3+}$  的配位数为( )。
 

A. 3      B. 4      C. 5      D. 6
- 下列配合物中, 中心离子氧化数为 +3, 配位数为 6 的是( )。
 

A.  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$     B.  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$     C.  $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$     D.  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$
- (0.96, 0.15) 在  $\text{K}[\text{CoCl}_4(\text{NH}_3)_2]$  中,  $\text{Co}$  的氧化数和配位数分别是( )。
 

A. +2 和 4    B. +4 和 6    C. +3 和 6    D. +3 和 4
- (研)关于中心原子的配位数, 下列说法中不正确的是( )。
 

A. 在所有配合物中, 配体的总数就是中心原子的配位数  
 B. 配体若都是单齿配体, 则内界中配体的总数为中心原子的配位数  
 C. 与中心离子或原子直接以配位键结合的配位原子的总数叫作该中心离子或原子的配位数  
 D. 最常见的配位数为 6 和 4
- 关于配位体, 下列说法不正确的是( )。
 

A. 配体中与中心离子或原子直接以配位键结合的原子叫作配位原子  
 B. 配位原子是多电子原子, 常见的是 C、N、O、S 等非金属原子