

第10章 配位化合物和配位平衡 - PowerPoint

文件 开始 插入 设计 动画 幻灯片放映 审阅 视图 特色功能 雨课堂 情节提要 告诉我您想要做什么... 登录 共享

剪切 复制 新建 重置 格式刷 粘贴 剪贴板 幻灯片

字体 段落 图表 转换为 SmartArt

绘图 快速样式 排列 形状轮廓 形状效果 选择 编辑

查找 替换

10.3 配位化合物的晶体场理论

10.3.1 晶体场中的 d 轨道

在不同配位场中，配体（配位原子）与轨道的相遇情况不同，他们之间产生的排斥力也不同。

在配位电场中各d轨道的能量对于自由原子中的d轨道均有所升高。

由于各轨道受电场作用不同，能量升高的程度不同——d轨道能级分裂。即：d轨道的能量在配位电场中有的比球形场高，有的比球形场低。

分裂能：分裂后最高能级和最低能级之间的能量差称为分裂能，用 Δ 表示。相当于一个电子由最低能量轨道跃迁到最高能量轨道所需要的能量。

不同配位场中d轨道分裂情况不同，分裂能的大小也不同。

在6配位正八面体场和4配位的正四面体场及正方形场中的能级分裂情况：

10.1 配位化合物的组成与结构

10.1.1 配合物的组成

配位数——直接与中心原子相连的配位原子个数，不一定等于配位体的数目。



10.1 配位化合物的组成与结构

10.1.1 配合物的组成

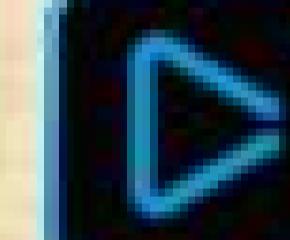
配位数——直接与中心原子相连的配位原子个数，不一定等于配位体的数目。

配位数是中心离子的重要特征：

一般中心离子的配位数2、4、6、8等，常见的是

4和6，奇数（1、3、5、7）非常罕见

改变，取决于中心原子和配位体的性质





10.1 配位化合物的组成与结构

10.1.1 配合物的组成

配位数——直接与中心原子相连的配位原子个数，不一定等于配位体的数目。

配位数是中心离子的重要特征：

一般中心离子的配位数2、4、6、8等，常见的是

4和6，奇数（1、3、5、7）非常罕见

配位数可以改变，取决于中心原子和配位体的性质

规律：（1）中心离子的电荷越高，配位数越多。如



一般中心原子电荷： +1 +2 +3 +4

配位数： 2 4,(6) (4),6 6,(8)

（2）配位体的负电荷增加，配位数减小。原因：配体间斥力大

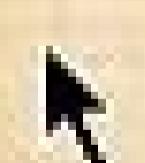
如： $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 与 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 与 $[\text{CoCl}_4]^{2-}$

10.1 配位化合物的组成与结构

10.1.1 配合物的组成

配位数——直接与中心原子相连的配位原子个数，不一定等于配位体的数目。

·心离子的重要特征：



10.1 配位化合物的组成与结构

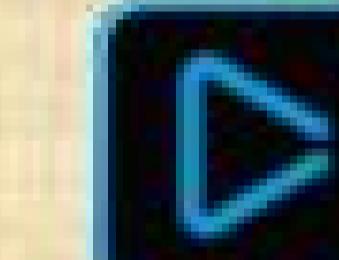
10.1.1 配合物的组成

配位数——直接与中心原子相连的配位原子个数，不一定等于配位体的数目。

配位数是中心离子的重要特征：

一般中心离子的配位数2、4、6、8等，常见的是
4和6，奇数（1、3、5、7）非常罕见

配位数可以改变，取决于中心原子和配位体的性质



规律：(1) 中心离子的电荷越高，配位数越多。如



一般中心原子电荷： +1 +2 +3 +4

配位数： 2 4,(6) (4),6 6,(8)

(2) 配位体的负电荷增加，配位数减小。原因：配体间斥力大



10.1 配位化合物的组成与结构

10.1.1 配合物的组成



10.1 配位化合物的组成与结构

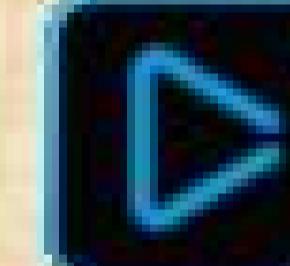
10.1.1 配合物的组成

(3) 中心离子半径越大，配位数越大：空间允许

如： $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 与 $[\text{BF}_4]^-$

但中心离子半径太大时，配位数会降低：与配体结合力小

(4) 配体半径太大时，配位数会减小。如：



10.1 配位化合物的组成与结构

10.1.1 配合物的组成

(3) 中心离子半径越大，配位数越大。

如： $[AlF_6]^{3-}$ 与 $[BF_4]^-$

但中心离子半径太大时，配位数会降低；与配体结合力小。

(4) 配体半径太大时，配位数会减小。

$[AlF_6]^{3-}$ 与 $[AlCl_4]^-$

(5) 在形成配合物时，增大配体浓度，或降低反应温度，有利于形成高配位数配合物。

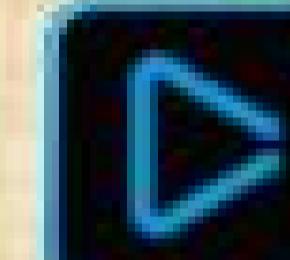
配离子的电荷——配离子的电荷是配位数的代数和。



10.1 配位化合物的组成与结构

10.1.1 配合物的组成

配合物	[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃	K ₄ [Fe(CN) ₆]	[Fe(CO) ₅]	[PtCl ₂ (NH ₃) ₂]
内界				
外界				
配离子电荷				
中心原子				
配位体				
配位原子				
配位数				



10.1 配位化合物的组成与结构

10.1.1 配合物的组成

配合物	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$
内界				
外界				
配离子电荷	+3	-2	0	-2
中心原子	Co	Fe	Fe	Pt
配位体	NH ₃	CN ⁻	CO	Cl ⁻ , NH ₃
配位原子	N	C	O	Cl, N
配位数	6	6	5	4



10.1 配位化合物的组成与结构

10.1.1 配合物的组成

(3) 中心离子半径越大，配位数越大：空间允许

如： $[AlF_6]^{3-}$ 与 $[BF_4]^-$

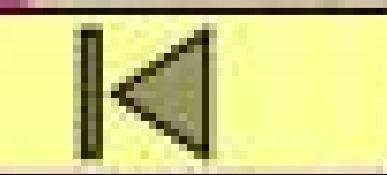
但中心离子半径太大时，配位数会降低：与配体结合力小

(4) 配体半径太大时，配位数会减小。如：

$[AlF_6]^{3-}$ 与 $[AlCl_4]^-$

(5) 在形成配合物时，增大配体浓度，或降低反应温度，有利于形成高配位数配合物

配离子的电荷——配离子的电荷是配位体离子与中心离子电荷的代数和。



10.1 配位化合物的组成与结构

10.1.1 配合物的组成

配合物	[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃	K ₄ [Fe(CN) ₆]	[Fe(CO) ₅]	[PtCl ₂ (NH ₃) ₂]
内界				
外界				
配离子电荷				
中心原子				
配位体				
配位原子				
配位数				



10.1 配位化合物的组成与结构

10.1.1 配合物的组成

配合物	[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃	K ₄ [Fe(CN) ₆]	[Fe(CO) ₅]	[PtCl ₂ (NH ₃) ₂]
内界				
外界				
配离子电荷				
中心原子				
配位体				
配位原子				
配位数				



10.1 配位化合物的组成与结构

10.1.2 配合物的种类

1. 简单配合物：单齿配位体



10.1 配位化合物的组成与结构

10.1 配位化合物的组成与结构

10.1.2 配合物的种类

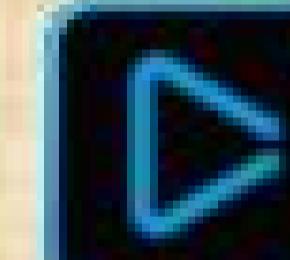
1. 简单配合物：单齿配位体



10.1 配位化合物的组成与结构

10.1.1 配合物的组成

配合物	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$
内界	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$
外界	Cl^-	K^+	—	—
配离子电荷	3 +	4 -	0	0
中心原子	Co(III)	Fe(II)	Fe	Pt(II)
配位体	NH_3	CN^-	CO	NH_3 、 Cl^-
配位原子	N	C	C	N、Cl
配位数	6	6	5	4



10.1 配位化合物的组成与结构

10.1.2 配合物的种类

1. 简单配合物：单齿配位体



10.1 配位化合物的组成与结构

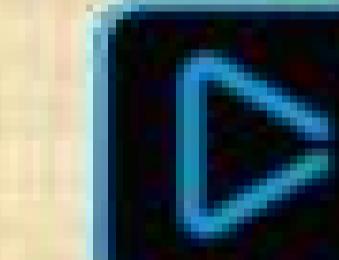
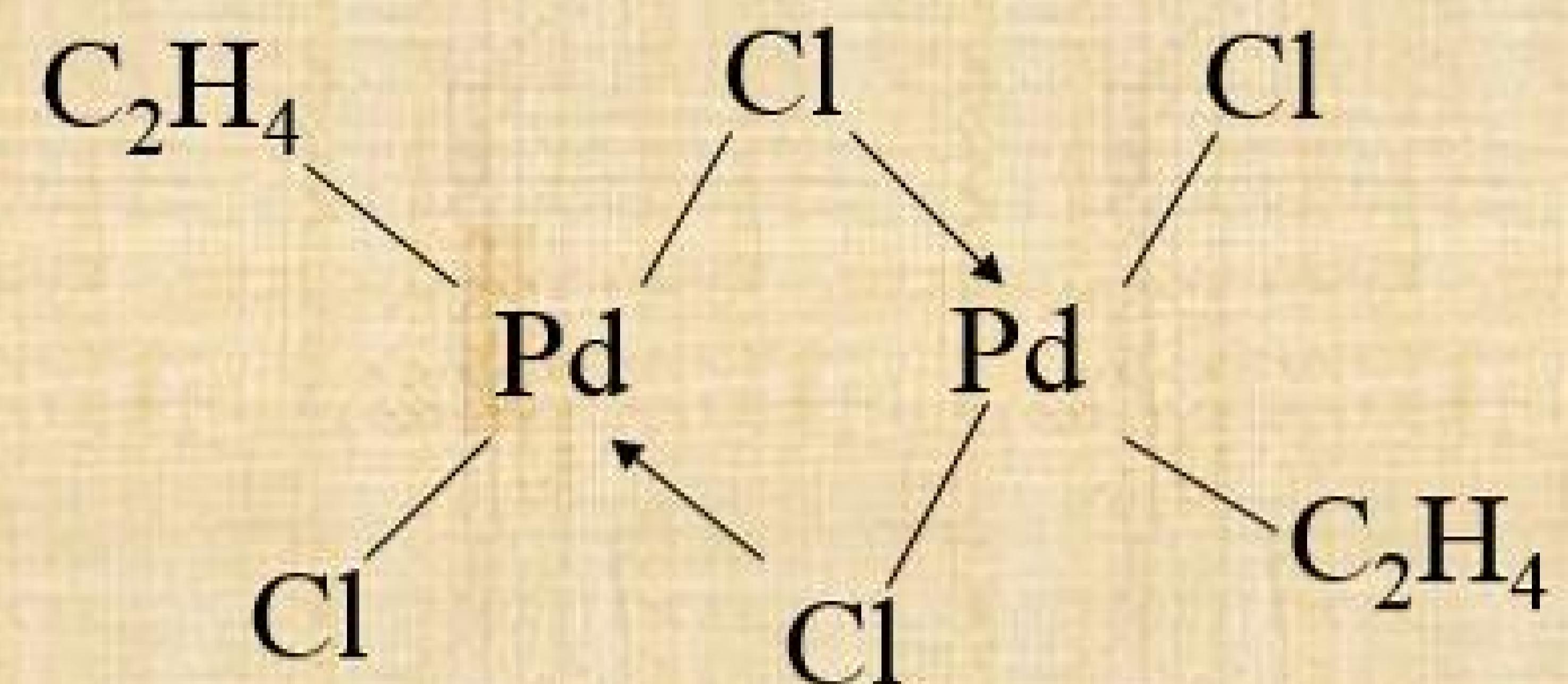
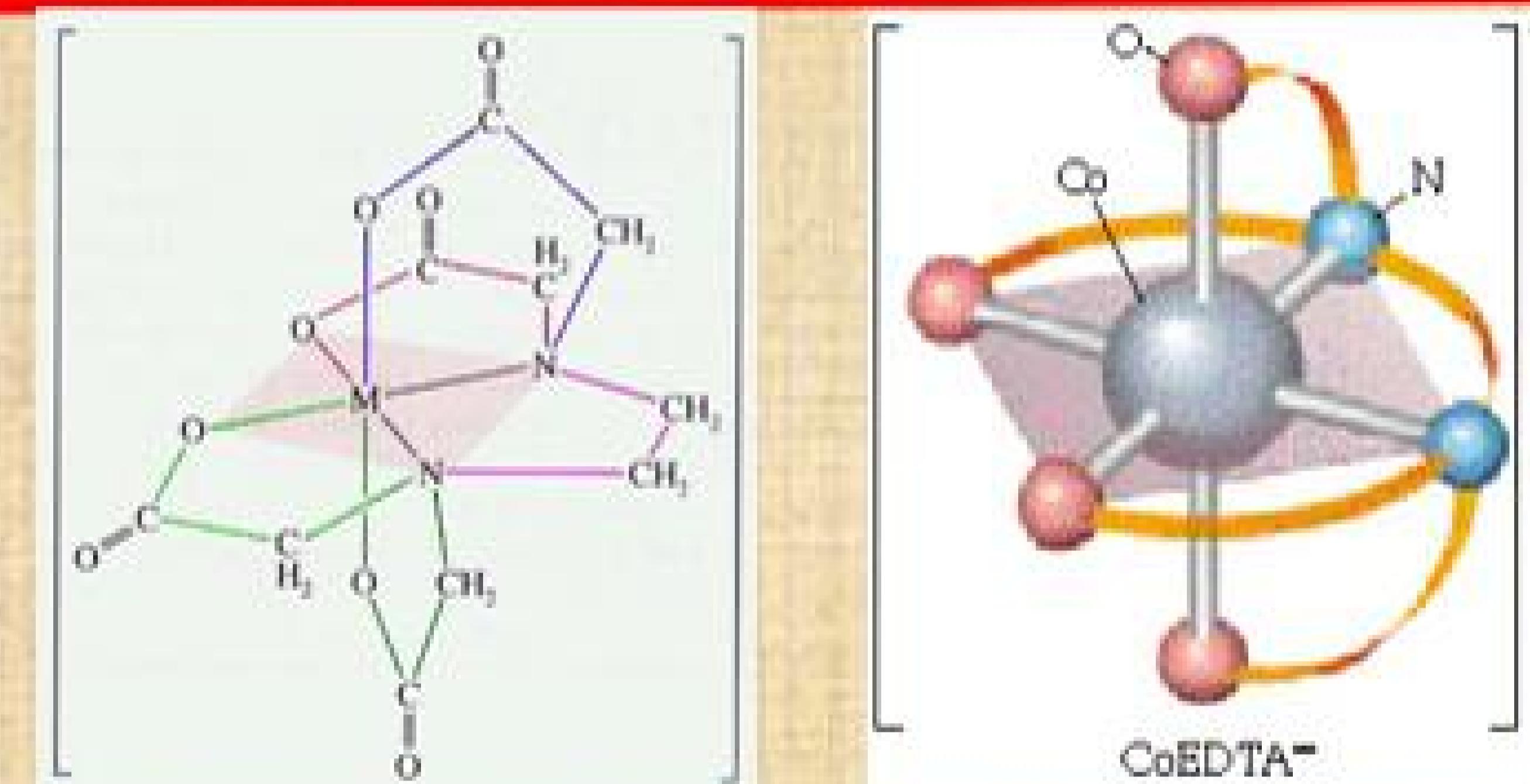
10.1.2 配合物的种类

1. 简单配合物：单齿配位体

2. 融合物：多齿配位体

3. 多核配合物。如：

4. 特殊配合物。如：



10.1 配位化合物的组成与结构

10.1.3 配合物的命名



10.1 配位化合物的组成与结构

10.1.3 配合物的命名

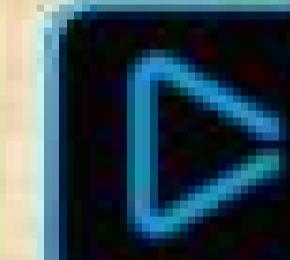
主要是内界的命名：配位体数—配位体名称(多个配体从左至右依次命名，配体间加“”
合—中心离子名称 (中心离子氧化数罗马数字)

内界与外界之间：某酸某、某化某

例如：



六氟合硅(IV)酸钾





直线



四面体



正方形



八面体



十二面体

1. 配离子的空间构型



10.1 配位化合物的组成与结构

10.1.4 配合物的空间结构及异构现象

1. 配离子的空间构型



10.1 配位化合物的组成与结构

10.1.4 配合物的空间结构及异构现象

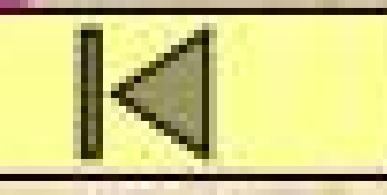
2. 配合物的异构现象

1) 结构异构——构造异构

(1) 电离异构——内外界互换

如： $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ 和 $[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$ 。前者可以使 Ba^{2+} 沉淀，
后者则使 Ag^+ 沉淀——互为电离异构体。

内、外界之间是完全电离的。内外界之间交换成份得到的配合物
与原配合物之间的结构异构称为电离异构。



10.2 配合物的化学键理论

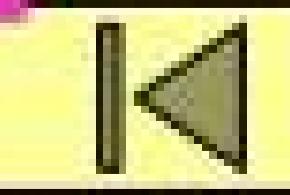


10.2 配合物的化学键理论

10.2.1

研
究

10.2 配合物的化学键理论



10.2 配合物的化学键理论

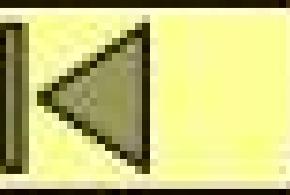
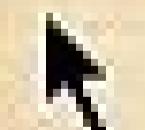
10.2.1 配合物的配位键理论

研究中心离子与配体键合及键合力的本质。

主要是Pauling的杂化轨道理论——价键理论

配位键理论的要点：

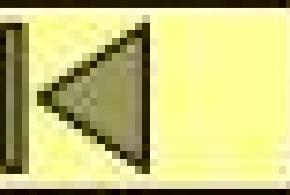
1. 中心离子（原子） M^{n+} 必须具有空轨道，以接受配体的孤对电子，形成 σ 配键。如： $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ $Co^{3+}(3d^6)$ 可以接受 $:NH_3$ 的孤对电子， $Co^{3+} \leftarrow NH_3$



10.2 配合物的化学键理论

10.2.1 配合物的配位键理论

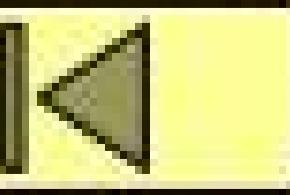
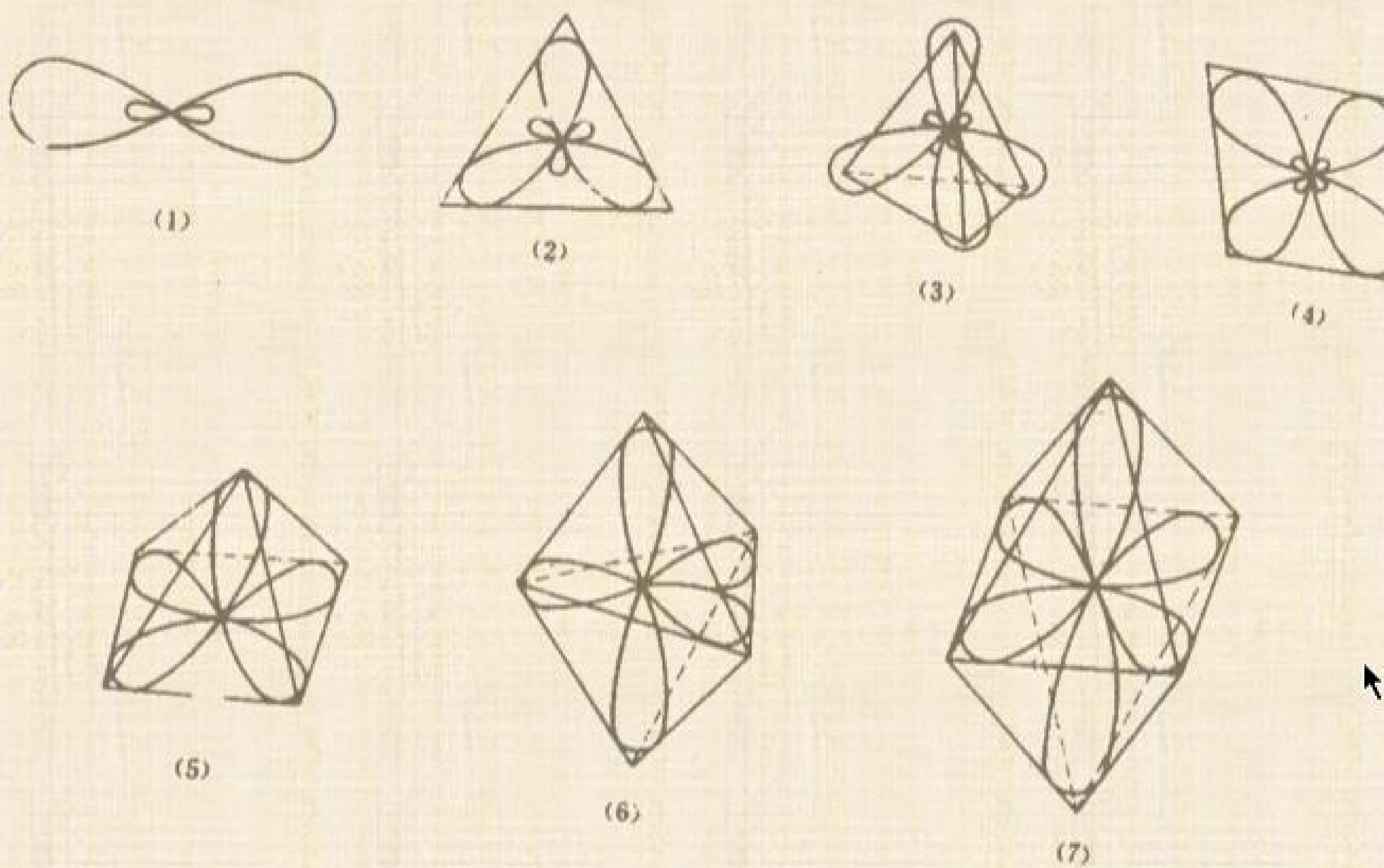
配合物中一些常见、重要的杂化轨道：



10.2 配合物的化学键理论

10.2.1 配合物的配位键理论

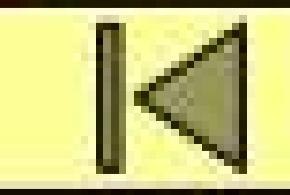
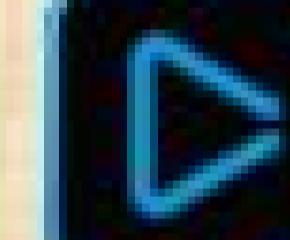
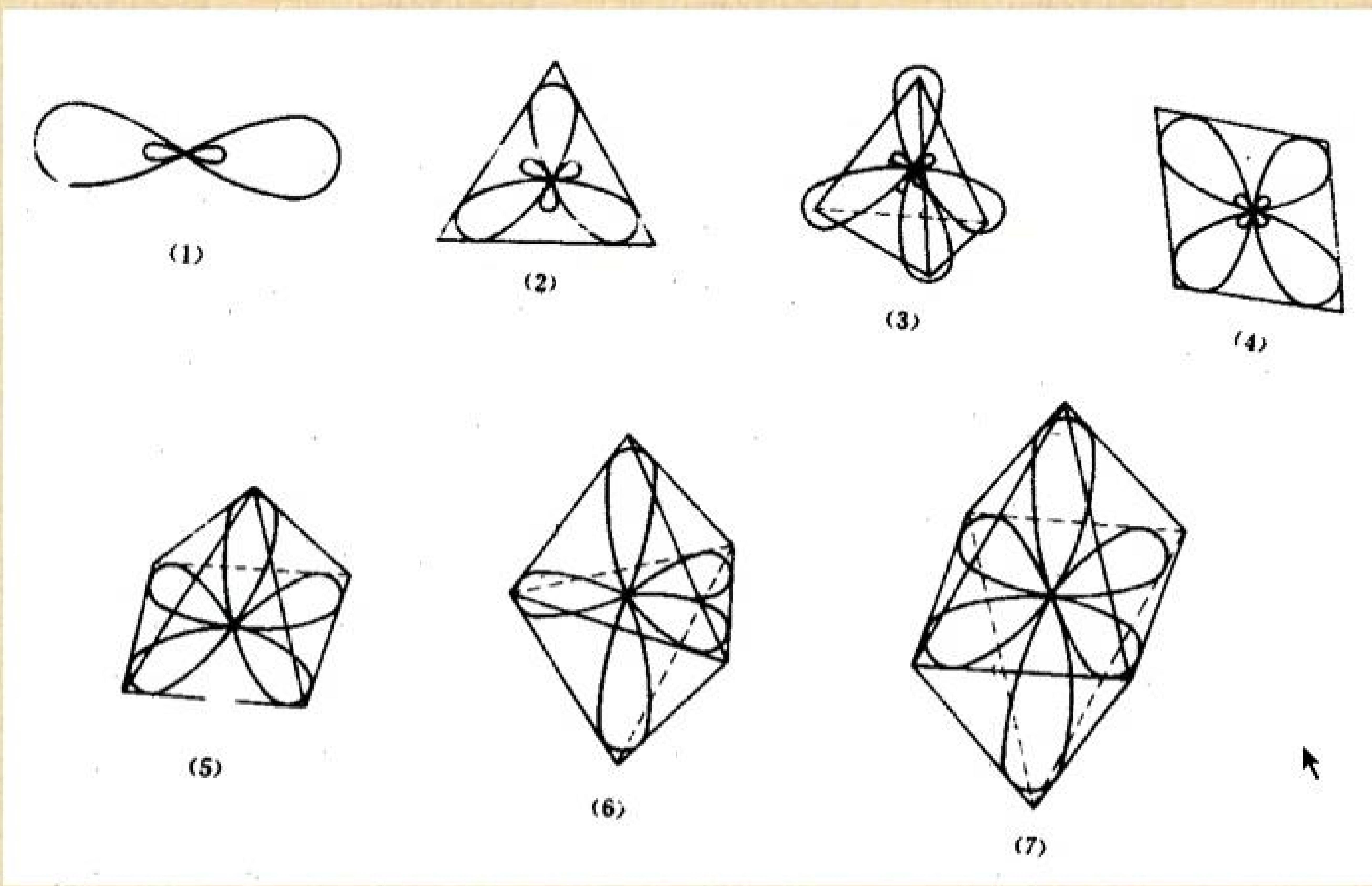
配合物中一些常见、重要的杂化轨道：



10.2 配合物的化学键理论

10.2.1 配合物的配位键理论

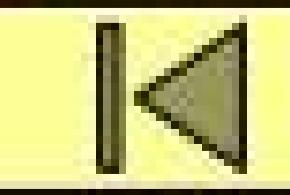
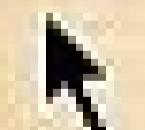
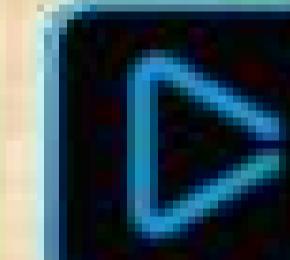
配合物中一些常见、重要的杂化轨道：



10.2 配合物的化学键理论

10.2.1 配合物的配位键理论

再如：



第10章 配位化合物和配位平衡 - PowerPoint

文件 开始 插入 设计 切换 动画 幻灯片放映 审阅 视图 特色功能 雨课堂 情节提要 告诉我您想要做什么... 登录 共享

剪切 复制 新建 重置 格式刷

粘贴

幻灯片 节

字体 段落

绘图

查找 替换 选择

幻灯片 19 20 21 22 23

10.2 配合物的化学键理论

10.2.1 配合物的配位键理论

内轨型、外轨型可用测定配合物的磁性确定。

磁 性：物质在磁场中表现出来的性质

顺磁性：被磁场吸引 $n > 0, \mu > 0$

反磁性：被磁场排斥 $n = 0, \mu = 0$

铁磁性：被磁场强烈吸引。例：Fe, Co, Ni

Paramagnetic 顺磁

diamagnetic 反磁

ferromagnetic 铁磁

幻灯片第 22 张，共 46 张 中文(中国) 备注 批注 14:35 2021/1/2/22

10.2 配合物的化学键理论

10.2.1 配合物的配位键理论

内轨型、外轨型可用测定配合物的磁性确定。

