



# 普通化学 (乙)

## 第3章 物质结构基础

主讲老师：厉刚

# 目录



浙江大学  
ZHEJIANG UNIVERSITY

第1节 核外电子的运动状态

第2节 多电子原子结构

原子结构

第3节 化学键理论

第4节 多原子分子的空间构型

分子结构

第5节 分子间相互作用

第6节 晶体结构

第7节 配位化合物及其在水溶液中的配位解离平衡

# 第7节 配位化合物及其在水溶液中的配位解离平衡



浙江大学  
ZHEJIANG UNIVERSITY

7.1 配位化合物的组成和命名

7.2 配位化合物的类型和异构化

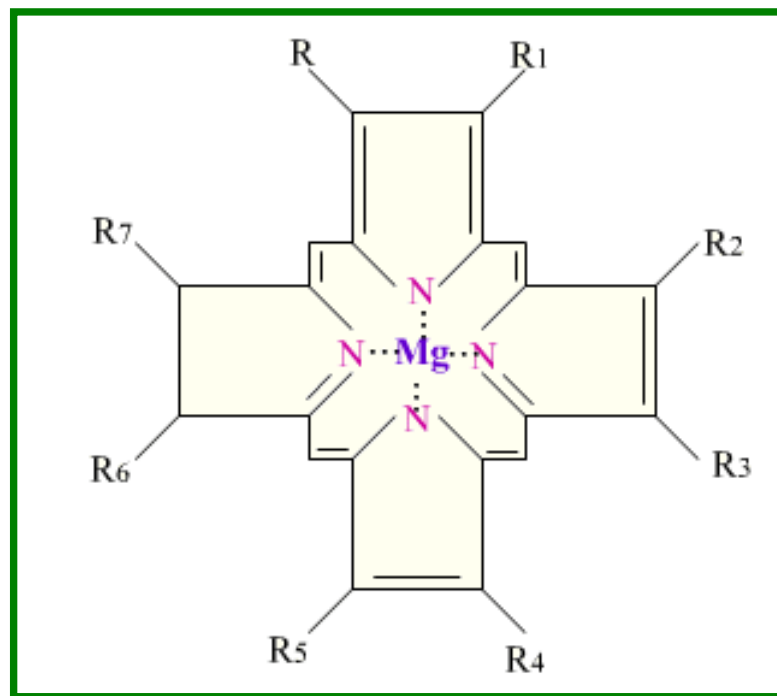
7.3 配位化合物的化学键理论

7.4 配位化合物在水溶液中的配位解离平衡

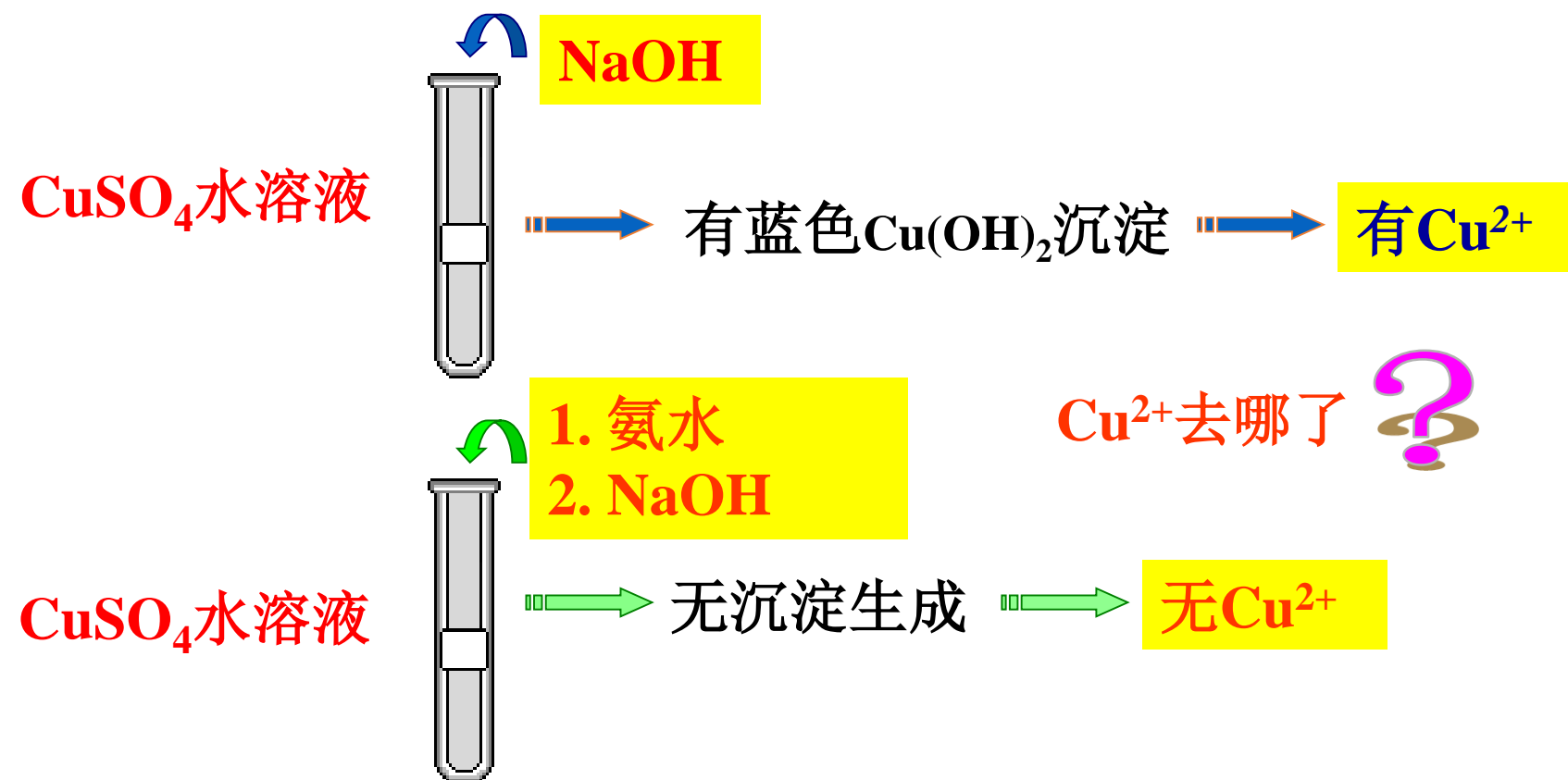
## 7.1 配位化合物的组成和命名

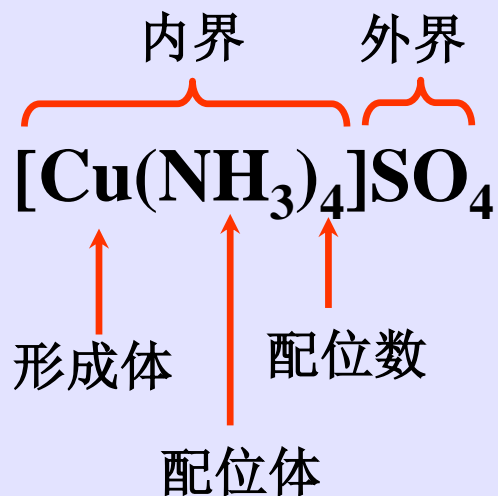
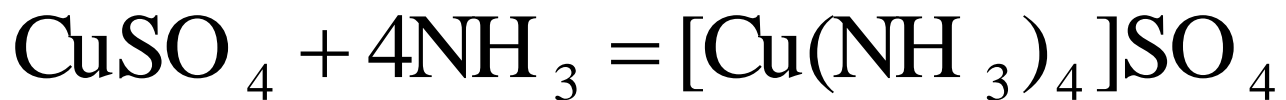


浙江大學  
ZHEJIANG UNIVERSITY



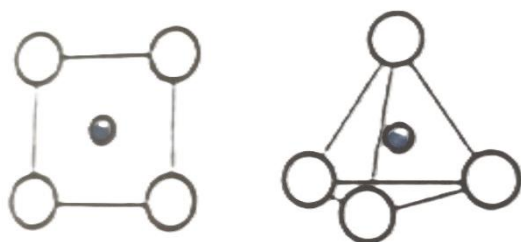
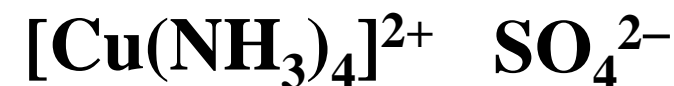
## 叶绿素分子的骨架 (卟啉，吡咯)





在“内界”的分子或离子同金属离子的结合很稳定，它们不会分解也不容易在溶液中电离；

“内界”和“外界”之间的结合不稳定，处在“外界”的离子很容易在水溶液中电离。



1891年，德国化学家维尔纳（A. Werner）提出配位学说，1913年获诺贝尔化学奖。

金属离子：中心离子

# 1、配位化合物的组成



(a) 形成体——中心离子或中心原子，具有能接受孤电子对的空轨道。

绝大多数为金属离子，如： $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^{+}$ 等

少数为非金属离子，如： $\text{B}^{3+}$ ： $[\text{BF}_4]^{-}$ ； $\text{Si}^{4+}$ ： $[\text{SiF}_6]^{2-}$

极少数为金属原子，如： $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 等

## (b) 配位体和配位原子



**配位体（简称配体）：**与形成体成键的分子或离子。

**配位原子：**配体中提供孤电子对与形成体形成配位键的原子。

**单齿配体：**只含一个配位原子的配体。

**多齿配体：**含两个或两个以上配位原子的配体。

# 常见单齿配体



中性分子配体	$\text{H}_2\text{O}$ 水	$\text{NH}_3$ 氨	$\text{CO}$ 羰基	$\text{CH}_3\text{NH}_2$ 甲胺
配位原子	O	N	C	N

阴离子配体	$\text{F}^-$ 氟	$\text{Cl}^-$ 氯	$\text{Br}^-$ 溴	$\text{I}^-$ 碘	$\text{OH}^-$ 羟基	$\text{CN}^-$ 氰基	$\text{NO}_2^-$ 硝基
配位原子	F	Cl	Br	I	O	C	N

阴离子配体	$\text{ONO}^-$ 亚硝酸根	$\text{SCN}^-$ 硫氰酸根	$\text{NCS}^-$ 异硫氰酸根	$\text{CH}_3\text{COO}^-$ 乙酸根
配位原子	O	S	N	O

# 常见多齿配体



浙江大学  
ZHEJIANG UNIVERSITY

分子式	名称	缩写符号
	草酸根	ox
$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{-CH}_2\text{NH}_2$	乙二胺	en
	邻菲罗啉	o-phen
	联吡啶	bpy
	乙二胺四乙酸根	EDTA

## (c) 配位数：与中心离子或原子成键的配位原子总数



配合物	配位体	配位原子	配位数
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\text{NH}_3$ , 单齿	N	4
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	$\text{Cl}^-$ , $\text{NH}_3$ 单齿	Cl, N	6
$[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$	en, 双齿	N	4

单齿配体：配位数= 配体数

多齿配体：配位数 $\neq$ 配体数

中心离子电荷	+1	+2	+3	+4
常见配位数	2	4 (或6)	6 (或4)	6 (或8)

## (d) 配离子的电荷



对于有内界和外界构成的配合物，内界一般为配离子，其电荷数可根据外界来判断。

$\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  配离子  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  的电荷数 = -2

$\text{Ni}(\text{CO})_4$  只有内界，因此电荷数 = 0

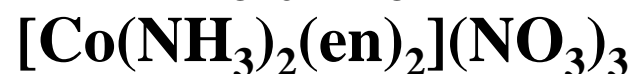
## 2、配位化合物的命名

配合物的命名同无机化合物：阴离子在前，阳离子在后。

### 配阳离子



三溴化六氨合钴(III)



硝酸二氨·二(乙二胺)合钴(III)

### 配阴离子



六氟合硅(IV)酸钾

### 配位数—配体名称—合—中心离子(罗马数字表示氧化数)

配体数用二、三等中文数字表示；配体间用圆点“·”分开，也可省略；

配体次序：先阴离子、后中性配体；先无机、后有机配体；

阴离子次序：简单离子——复杂离子——有机酸根离子。

中性分子次序：按配位原子元素符号的英文字母顺序排列，如先 $\text{NH}_3$ 后 $\text{H}_2\text{O}$ 。

(a) 配阴离子配合物

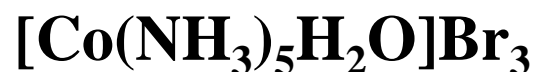


六氟合硅(IV)酸钾

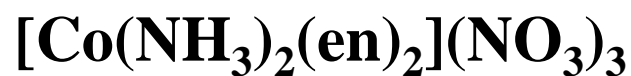


四氰基合钴(III)酸钠

(b) 配阳离子配合物

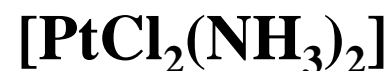


三溴化五氨·一水合钴(III)



硝酸二氨·二(乙二胺)合钴(III)

(c) 中性配合物



二氯·二氨合铂(II)



四羰基合镍

配体名称

$\text{ONO}^-$  亚硝酸根

$\text{NO}_2^-$  硝基

$\text{SCN}^-$  硫氰酸根

$\text{NCS}^-$  异硫氰酸根

$\text{CO}$  羰基

$\text{OH}^-$  羟基

## 7.2 配位化合物的类型和异构化



### 1、配位化合物的类型

- ◆简单配合物
- ◆螯合物
- ◆多核配合物
- ◆羰合物
- ◆原子簇化合物
- ◆夹心配合物
- ◆大环配合物

# (1) 简单配合物



一类由单齿配体与单个中心离子或原子直接配位形成的配合物，是一类最常见的配合物。

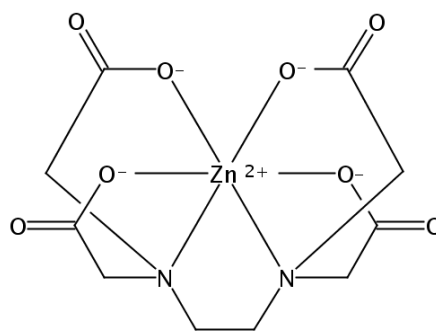
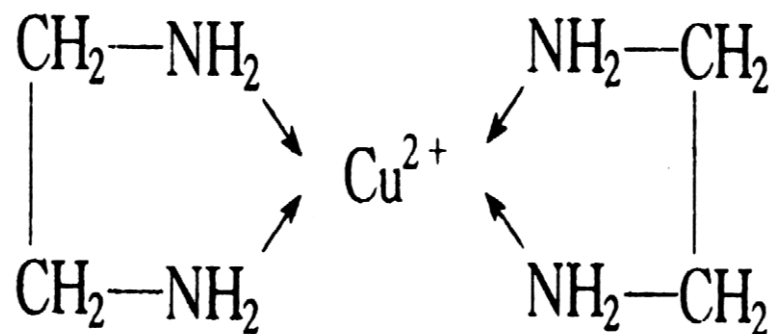
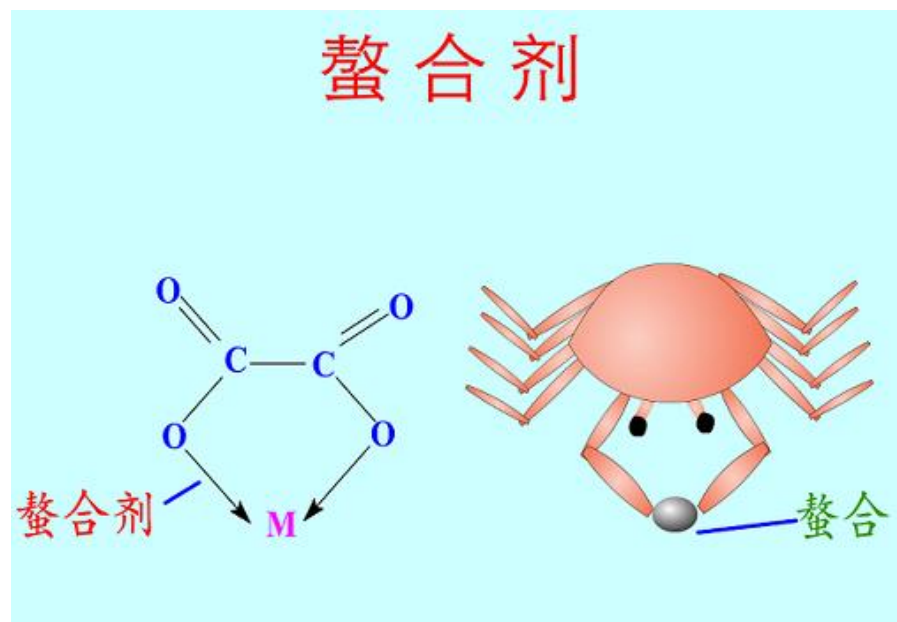


## (2) 螯合物



一类由多齿配体与中心离子或原子形成的配合物，具有环状结构，称为螯合物 (chelate compound)。多齿配体也称螯合剂。

特点：多齿配体中多个配位原子与同一个中心离子或原子配位！



◆ 并非所有的多齿配体都能形成螯合物！

多齿配体中两个或两个以上的配位原子之间一般需间隔两个或三个其它原子，便于形成稳定的五元环或六元环。

例如联氨分子 $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ ，虽然有两个配位氮原子，但中间没有间隔其他原子，它与金属离子配位后只能形成一个三元环，环的张力很大故不能形成螯合物。

◆ 螯合比：螯合物中，中心离子与螯合剂分子(或离子)数目之比。

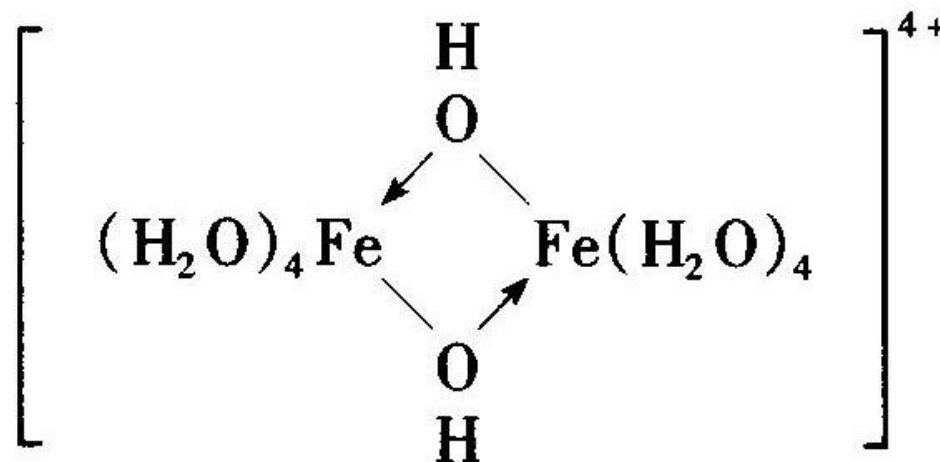
### (3) 多核配合物



含有两个或两个以上中心离子或原子的配合物。

两个中心原子之间常用配体连接起来（桥联配体）。

可形成多核配合物的配体一般为 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{O}_2-$ 、 $-\text{Cl}-$ 等。  
这些配体中的配位原子有两对或两对以上的孤电子对。



$\mu$ -二羟基·八水合二铁(III)

## (4) 原子簇化合物

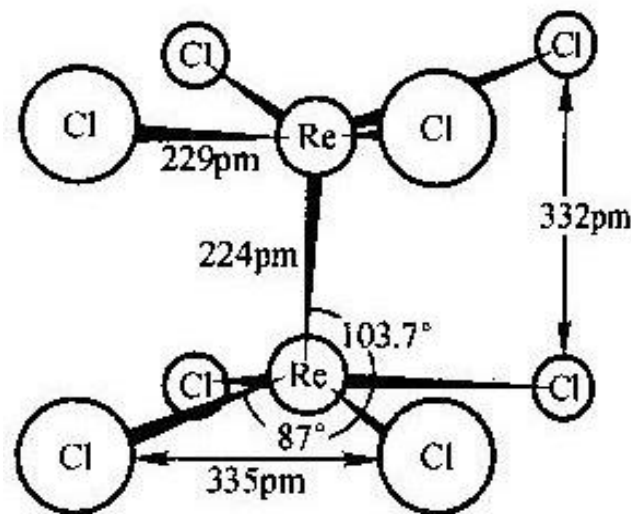


两个或两个以上的金属原子以金属—金属(M-M)键直接结合而成的配合物。

按配体划分，原子簇化合物可分为羰基簇、卤素簇...等；

按金属原子数又可分为双核簇、三核簇、四核簇等。

双核簇合物  
 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$



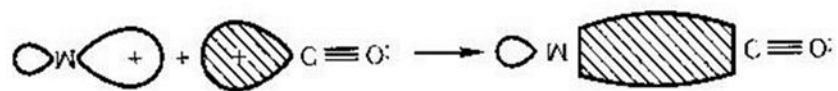
## (5) 羰合物



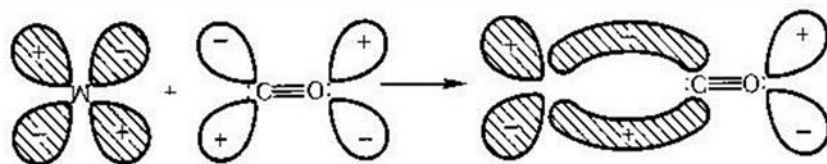
◆以**CO**为配体的配合物统称为**羰基配合物**，简称**羰合物**，如 $\text{Ni(CO)}_4$ ， $[\text{Mn(CO)}_5\text{Br}]$ 等，羰合物中的中心原子大多为低氧化态(-1, 0, +1)的过渡金属。

◆**Pauling电中性原理**：中心原子上的净电荷量越接近于零，配合物就越稳定。羰合物中的中心原子空轨道接受配体提供的电子对后，中心原子上积累了负电荷，这与**Pauling电中性原理**不符，按理不能稳定存在，但实际上羰合物非常稳定，如何解释？

◆以 $\text{Ni(CO)}_4$ 为例，Ni的基态价电子层结构为 $3d^84s^2$ ，在CO作用下，电子重新排布，能量较低的3d轨道全充满，以 $sp^3$ 杂化轨道接受C上的孤对电子形成 **$\sigma$ 键**；另一方面，Ni原子3d轨道上的电子也可以填充到CO空的**反键 $\pi^*$ 轨道**上形成**反馈 $\pi$ 键**，从而消除了中心原子上积累的负电荷，使其满足**Pauling电中性原理**， **$\sigma$ 键与反馈 $\pi$ 键**的协同作用增强了C-Ni键，削弱了CO键。



**$\sigma$ 键**



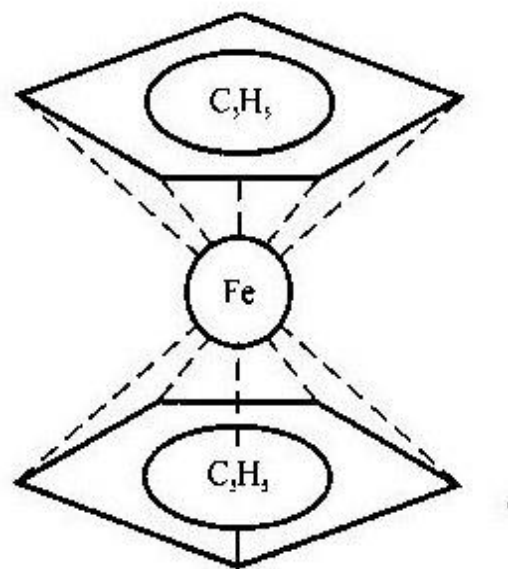
**反馈 $\pi$ 键**

## (6) 夹心配合物



过渡金属原子和具有**离域 $\pi$ 键**(大 $\pi$ 键)的分子或离子(如环戊二烯阴离子和苯等)形成的配合物称为**夹心配合物**。

中心离子被对称地夹在与键轴垂直、相互平行的两配体之间, 具有**夹心面包式**的结构。

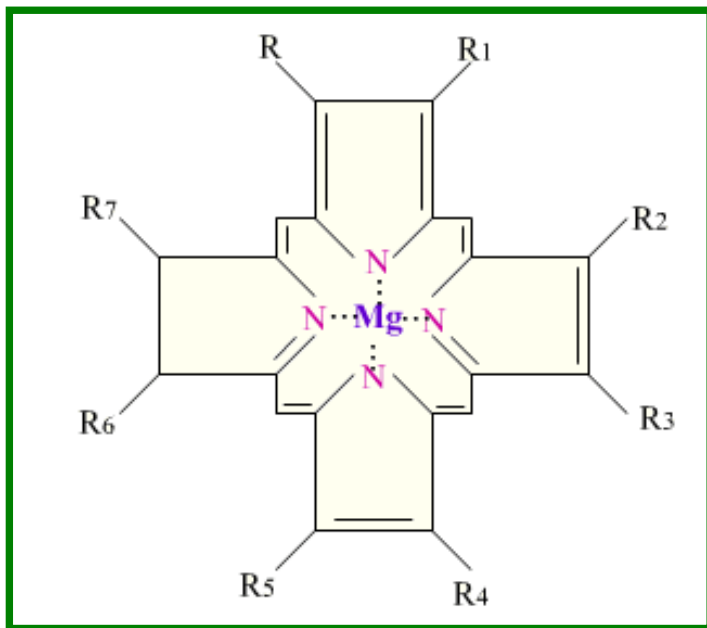


二茂铁**又称**双环戊二烯基合铁(II)

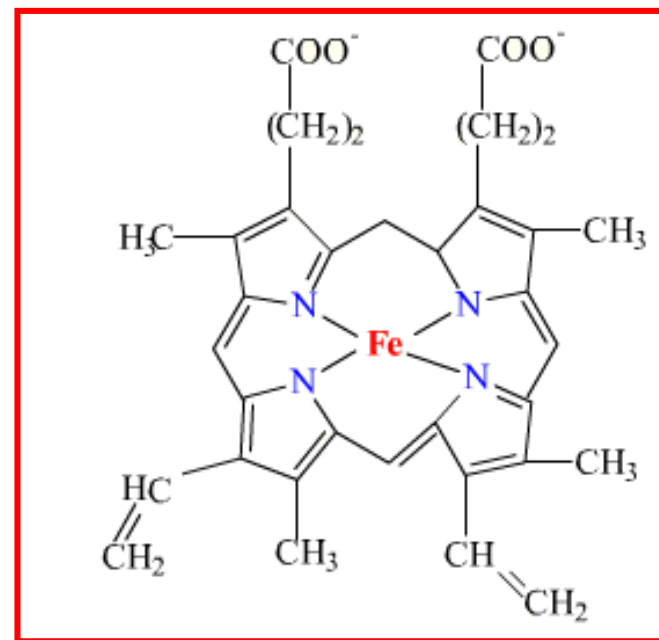
## (7) 大环配合物



环状骨架上含有 O、N、S、P 或 As 等多个配位原子的多齿配体所形成的配合物叫**大环配合物**。大环配合物的配体结构比较复杂，有**卟啉**、环状的**冠醚**、三维空间的**穴醚**和不同孔径的**球醚**等。



叶绿素分子



血红素分子

## 2、配位化合物的异构现象



◆ **结构异构**：原子间连接方式不同引起的异构现象。

a、解离异构

b、键合异构

c、水合异构

d、配位异构

◆ **立体异构**：配体在空间的排布位置不同而产生的异构现象。

a、几何异构

b、旋光异构

# (1) 结构异构

a、解离异构  $[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$  (红色) 和  $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$  (紫色)

b、键合异构

$[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  (黄褐色) 和  $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$  (红褐色)

硝基：酸中稳定； 亚硝酸根：酸中不稳定



### c、水合异构

水分子在配合物内、外界的位置不同而形成的结构异构。

水合异构体常常具有不同的颜色，如

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  紫色

$[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  蓝绿色

$[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  绿色

### d、配位异构

配阳离子和配阴离子的配体相互交换而形成的结构异构。

例如， $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Cr}(\text{ox})_3]$  和  $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Co}(\text{ox})_3]$ 。

## (2) 立体异构

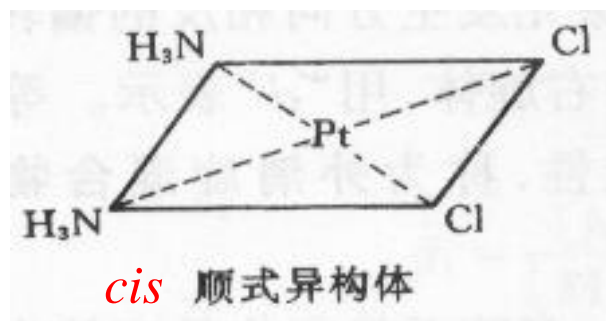


### a、几何异构

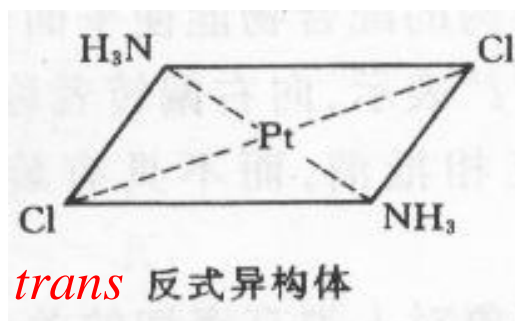
主要发生在配位数为4的平面正方形和配位数为6的正八面体配合物中。

配体可以围绕中心离子占据不同位置，形成顺式(cis)和反式(trans)两种异构体。

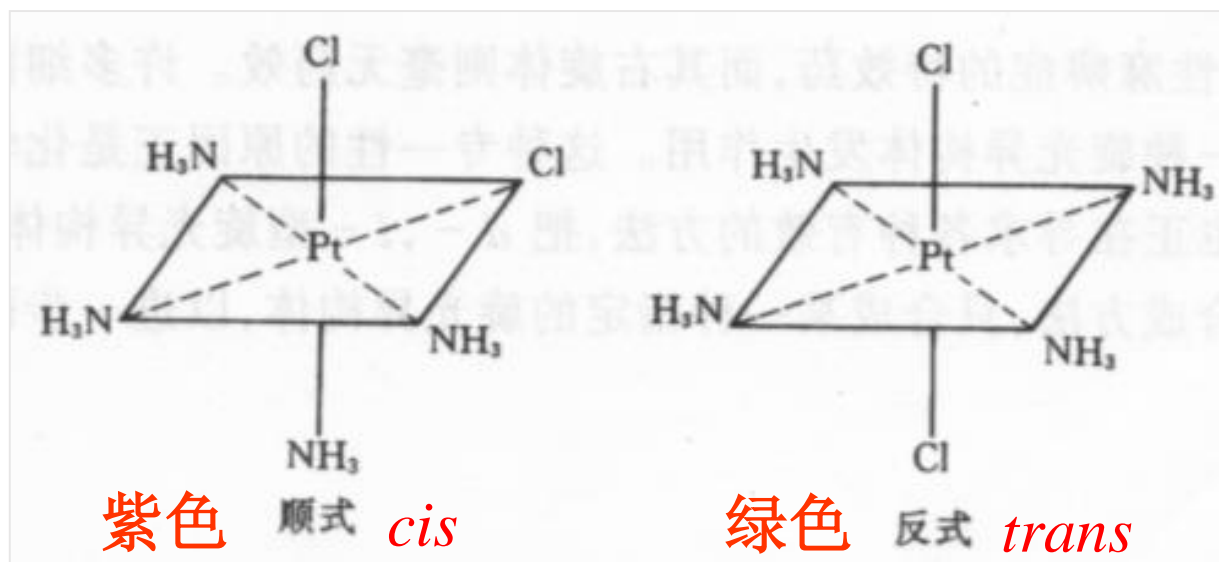
**注意：**配位数为4的四面体配合物没有几何异构，因为四面体的四个顶点是一样的，但可能会有旋光异构，例如四个配体均不相同。



橙黄色，能抑制DNA的复制，阻止癌细胞的分裂，有抗癌活性



亮黄色，无抗癌活性





例 下列配合物中各有几种几何异构体？（M代表金属离子；A、B、C代表配体）

(1)  $\text{MA}_4\text{BC}$  (2)  $\text{MA}_3\text{B}_2\text{C}$  (3)  $\text{MA}_2\text{B}_2\text{C}_2$  (4)  $\text{MA}_2\text{BC}$ （四面体） (5)  $\text{MA}_2\text{BC}$   
（平面正方形）

(1) 两种

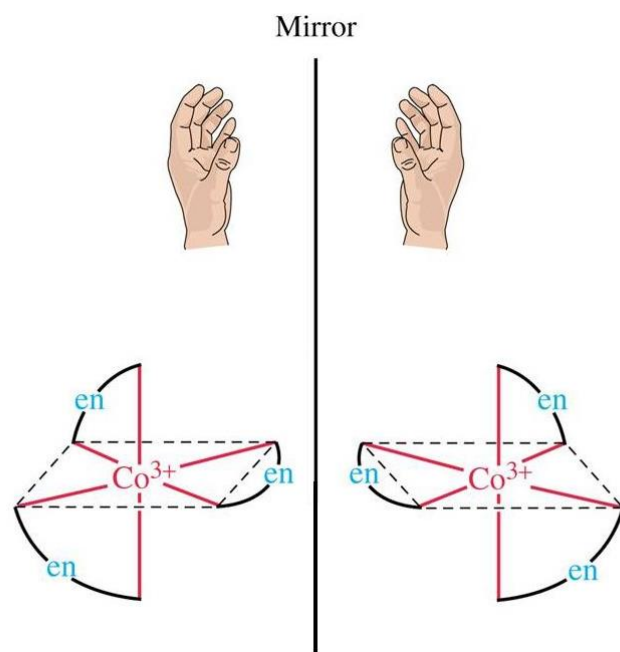
(2) 三种

(3) 五种

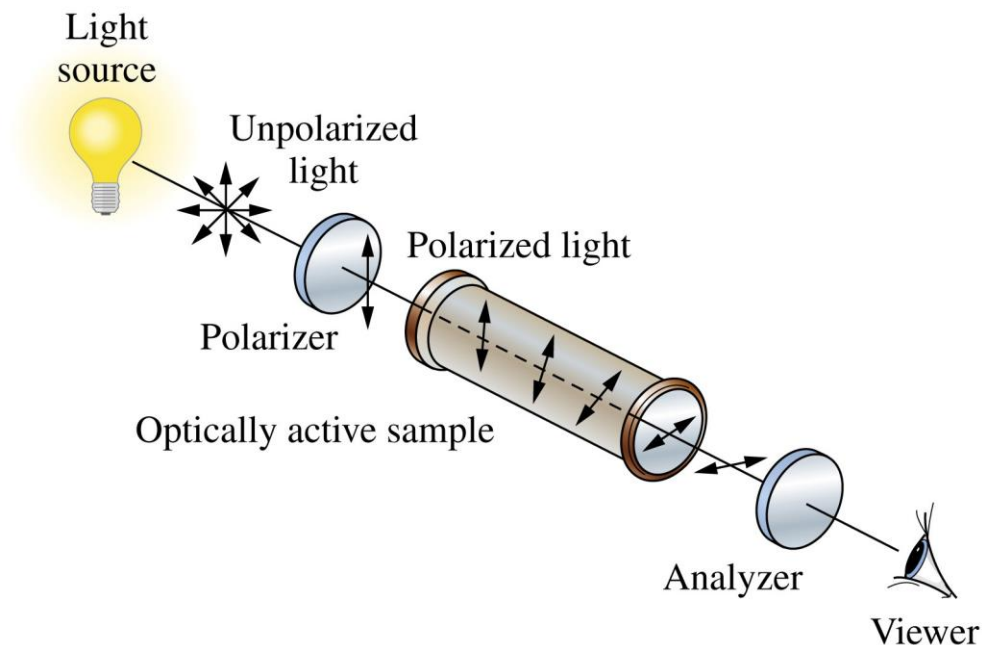
(4) 无异构体

(5) 两种几何异构体

## b、旋光异构



- ◆如图所示的两个配合物，几何异构是相同的，但是两者互成镜像关系，类似于人的左右手互相对映，这种现象称为**手性异构**，对应的两种异构体称为**手性异构体**。
- ◆由于手性异构体的**旋光性**不同，所以手性异构又称**旋光异构**，手性异构体又称**旋光异构体**。
- ◆**平面正方形**一般不会形成手性异构体。
- ◆手性异构体要求具有**立体结构**，如四面体、八面体等。



Copyright © 2005 Pearson Prentice Hall, Inc.

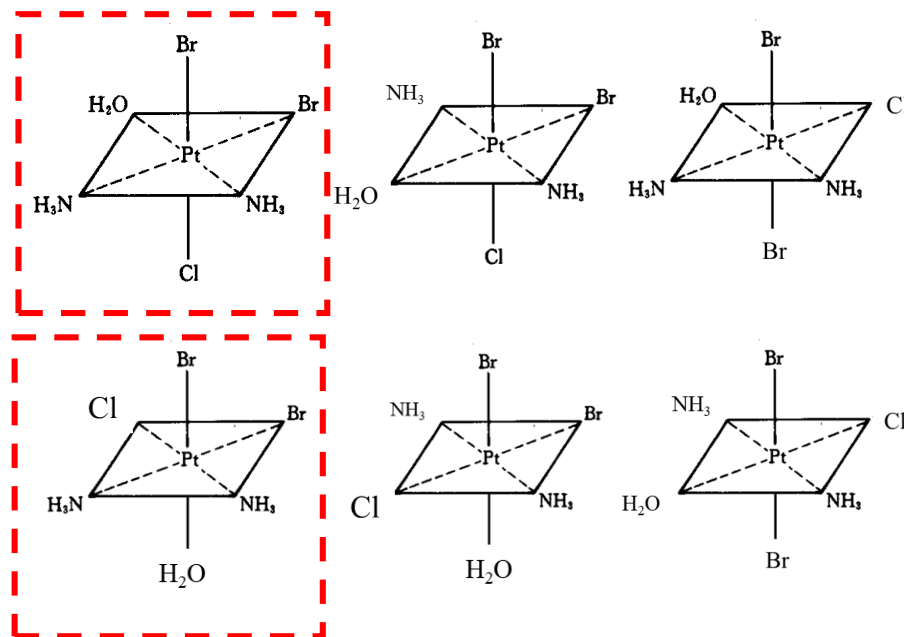
- ◆ 旋光异构体能使平面偏振光发生方向相反的偏转。
- ◆ 向左偏转者称为左旋体，用“l”表示，向右偏转者称为右旋体，用“d”表示。
- ◆ 等量的左旋体和右旋体混合，旋光性互相抵消，称为外消旋混合物。

# 如何判断一种配合物有没有旋光异构？

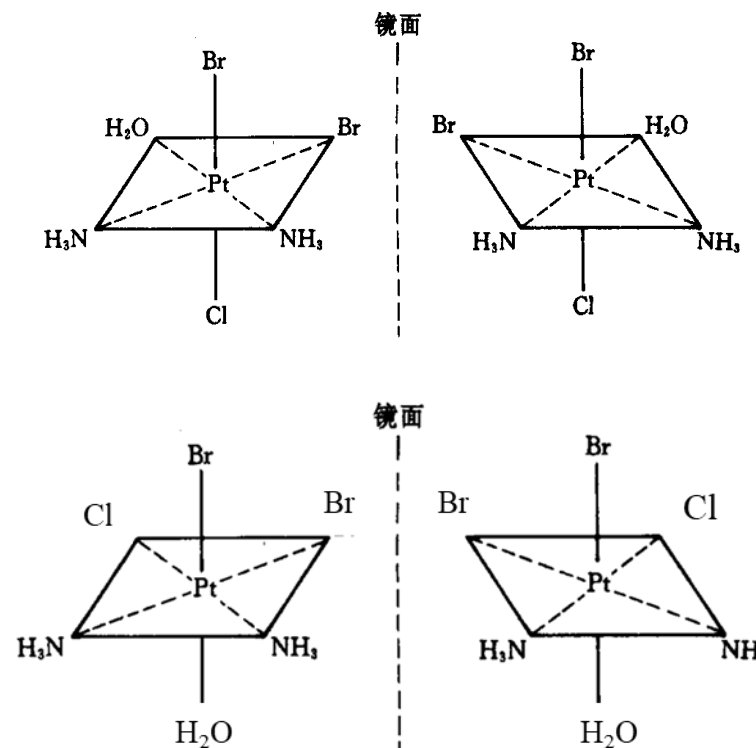


配合物的空间结构中有没有**对称面**：

有对称面 → 没有旋光异构体； 没有对称面 → 有旋光异构体。



几何异构体



旋光异构体

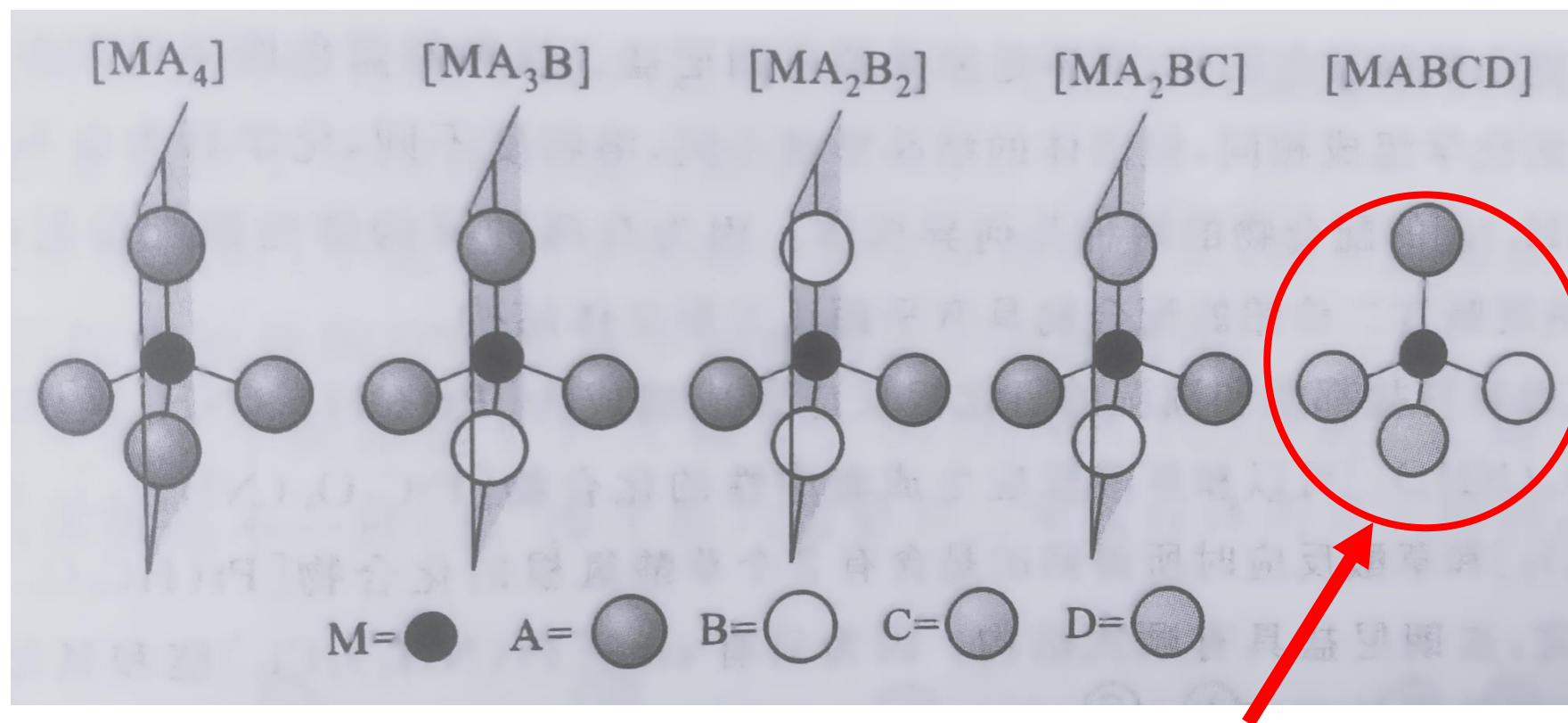
# 小结：八面体配合物的立体异构体数\*



配合物的组成	几何异构体数	旋光异构体数	立体异构体总数
$[\text{MA}_6]$	1	0	1
$[\text{MA}_5\text{B}]$	1	0	1
$[\text{MA}_4\text{B}_2]$	2	0	2
$[\text{MA}_3\text{B}_3]$	2	0	2
$[\text{MA}_4\text{BC}]$	2	0	2
$[\text{MA}_3\text{B}_2\text{C}]$	3	0	3
$[\text{MA}_2\text{B}_2\text{C}_2]$	5	1	6
$[\text{MA}_3\text{BCD}]$	4	1	5
$[\text{MA}_2\text{B}_2\text{CD}]$	6	2	8
$[\text{MA}_2\text{BCDE}]$	9	6	15
$[\text{MABCDEF}]$	15	15	30

\* 摘自《现代化学原理（上册）》第399页表14-4，高等教育出版社，2003年第一版。

对于四面体，为什么必须是四个配体均不相同时才有旋光异构？



只有这种情况没有对称面，其它四种情况都有对称面！  
所以只有当四个配体均不相同时才有旋光异构。

## 7.3 配位化合物的化学键理论



### 1、配位化合物的价键理论

#### 理论要点

(1) 配合物的中心离子M 同配体L之间以配位键结合，表示为：  $M \leftarrow L$

配位原子提供孤对电子，中心离子提供空轨道。


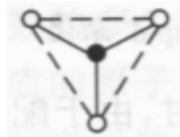
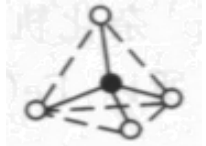
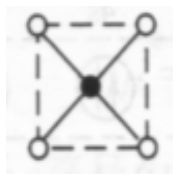
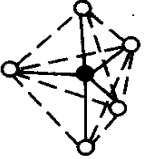
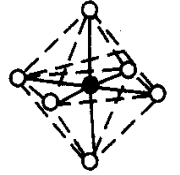
(2) 中心离子用能量相近的**空轨道**杂化，以杂化的空轨道与配体形成配位键。

**配位离子的空间结构、配位数、稳定性等，主要取决于杂化轨道的数目和杂化类型。**

# 配合物的杂化轨道和空间构型



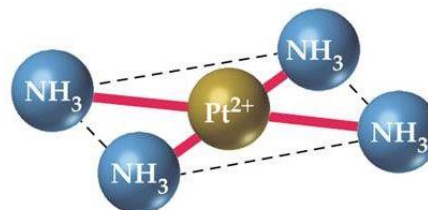
浙江大学  
ZHEJIANG UNIVERSITY

配位数	价电子构型	杂化轨道	空间构形		实例
2	$4d^{10}$	$sp$	直线型		$[Ag(CN)_2]^-$
3	$5d^{10}$	$sp^2$	平面三角形		$[HgI_3]^-$
4	$3d^{10}$	$sp^3$	正四面体形		$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$
4	$5d^8$	$dsp^2$	平面正方形		$[PtCl_4]^{2-}$
5	$3d^7$	$dsp^3$	三角双锥		$[Co(CN)_5]^{3-}$
6	$3d^5$	$sp^3d^2$	正八面体		$[FeF_6]^{3-}$
6	$3d^5$	$d^2sp^3$	正八面体		$[Fe(CN)_6]^{3-}$

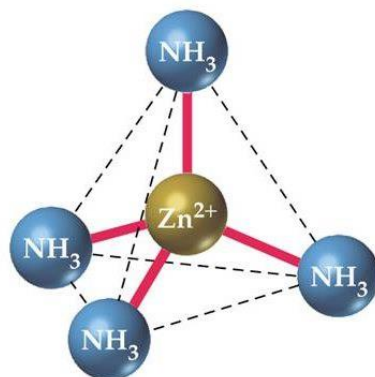
# 常见的配合物的结构



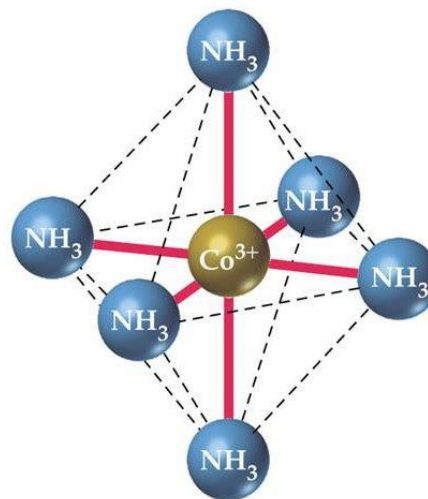
Linear



Square planar



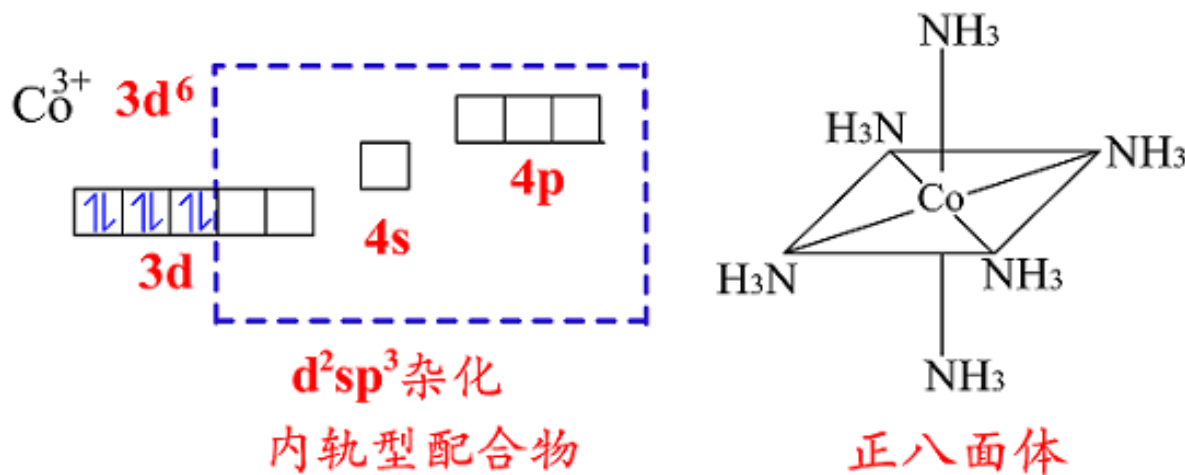
Tetrahedral



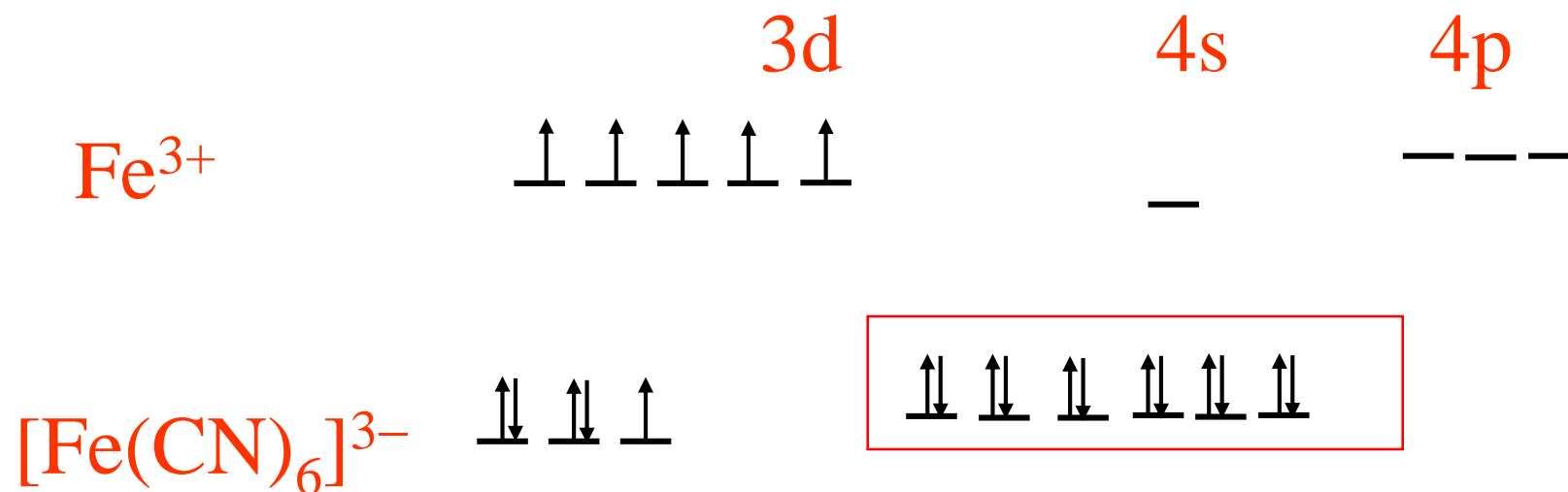
Octahedral

**内轨型配合物：**由中心离子或中心原子的次外层 $(n-1)d$ 轨道与最外层 $ns$ 、 $np$ 轨道杂化所形成的配位化合物。该类配合物**键能大，稳定性高**。

## $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的价键结构



$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  为正八面体结构



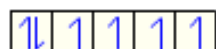
$d^2sp^3$  杂化，内轨型配合物

# 外轨型配合物

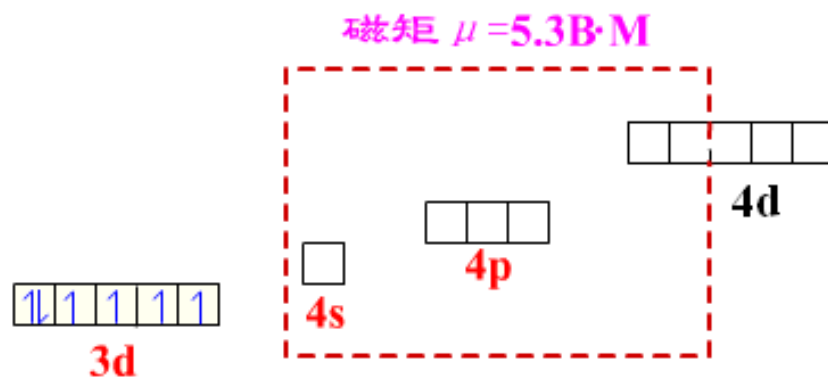


外轨型配合物：由最外层 $ns$ 、 $np$ 、 $nd$  轨道杂化所形成的配位化合物，该类配合物键能小，稳定性较低。

自由的 $\text{Fe}^{2+}$  电子层结构：

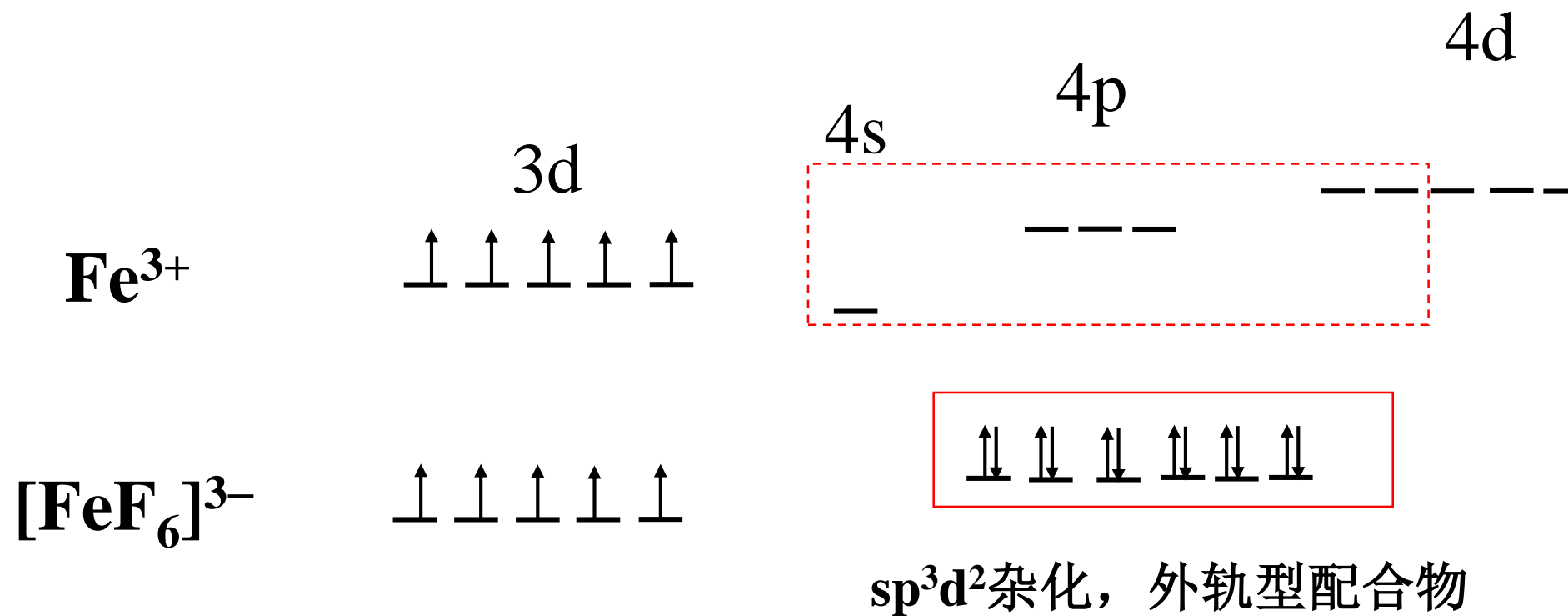


$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  中的 $\text{Fe}^{2+}$  电子层结构



$sp^3d^2$  杂化 外轨型配合物

# $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 为正八面体结构



# 形成外轨型或内轨型配合物的影响因素



$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ : 内轨型配合物;  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ : 外轨型配合物

## (1) 中心离子的价电层结构

中心离子内层d轨道已全满, 只能形成外轨型配合物, 如  $\text{Zn}^{2+}(3\text{d}^{10})$ 、 $\text{Ag}^{+}(3\text{d}^{10})$ 。

中心离子d<sup>3</sup>型, 如 $\text{Cr}^{3+}$ , 有空 $(n-1)\text{d}$  轨道, 易发生 $(n-1)\text{d}^2 ns np^3$ 杂化, 形成内轨型配合物。

中心离子内层d轨道为d<sup>4</sup>~d<sup>9</sup>, 可形成内轨型或外轨型配合物, 决定于配体的类型。

## (2) 配体



(a)  $\text{CN}^-$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_2$  等配体易形成内轨型配合物

C、N等配位原子的电负性较小，给电子对的能力强，迫使中心离子内层d轨道上的电子成对，留出空轨道接受孤电子对。

(b)  $\text{F}^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{OH}^-$ 等配体易形成外轨型配合物

F、O等原子的电负性较大，给电子对的能力较弱，只能与中心离子的外层空轨道结合。

(c)  $\text{NH}_3$ 、 $\text{Cl}^-$ 两种类型都可能形成，与中心离子有关

# 内、外轨型配合物的确定：磁矩的测定



$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

$n$ (未成对电子数)	0	1	2	3	4	5
$\mu$ (理)/B.M.	0	1.73	2.83	3.87	4.90	5.92

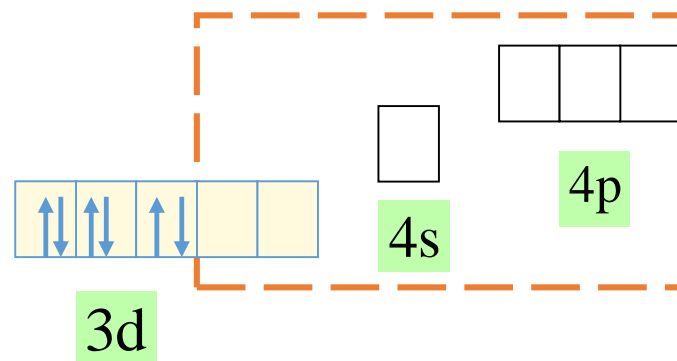
	$[\text{FeF}_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
$\mu$ /B.M.	5.90	2.0
$n$ (未成对电子数)	5	1
$\text{Fe}^{3+}$ 的d电子构型	3d <sup>5</sup>	
杂化轨道类型	sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup>
配合物类型	外轨型	内轨型

自由的 $\text{Fe}^{2+}$ 电子层结构:  $3d^6$



$n=4$ , 有磁性

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  和  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)]^{3-}$  中的 $\text{Fe}^{2+}$ 电子层结构



$d^2sp^3$ 杂化

磁矩  $\mu = 0$  无磁性

正八面体, 内轨型配合物

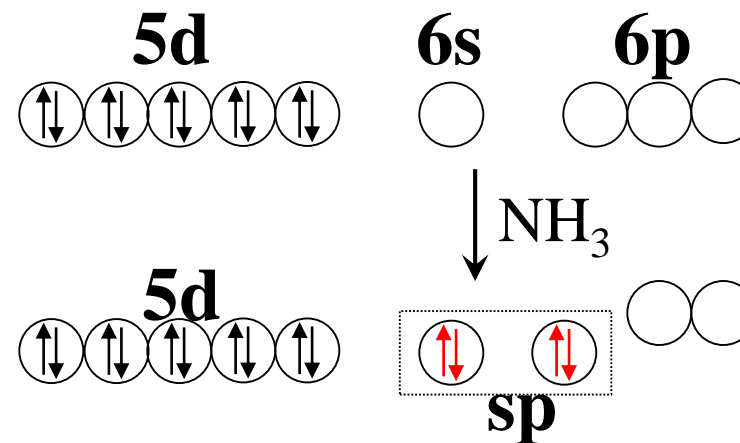
# 配合物几何构型实例



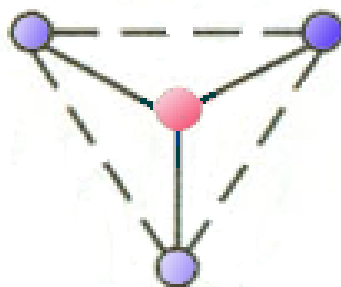
$\text{Hg}^{2+}$ 价层电子结构为



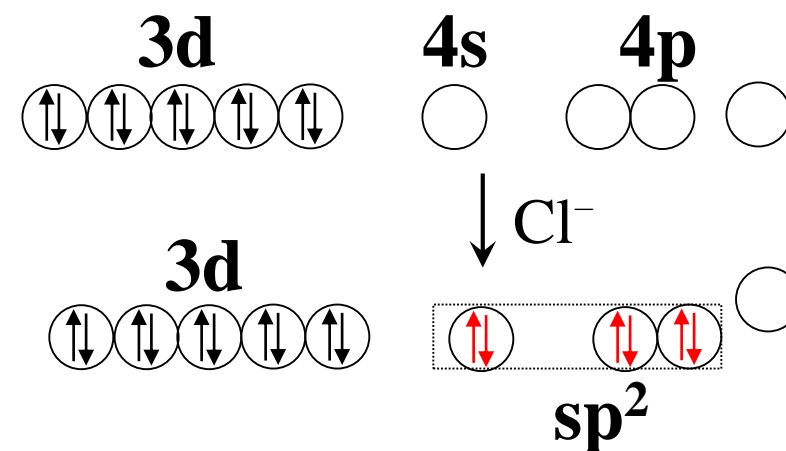
$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  直线形



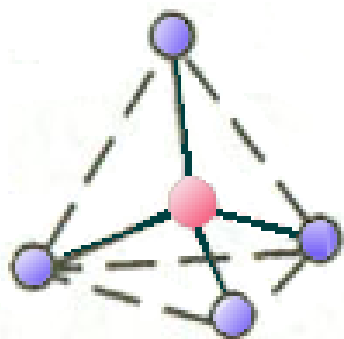
$\text{Cu}^+$ 价层电子结构为



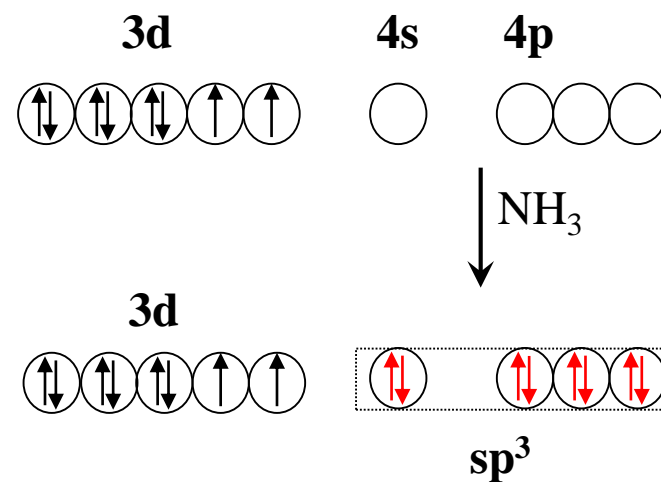
$[\text{CuCl}_3]^{2-}$   
平面三角形



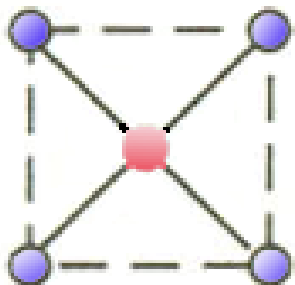
$\text{Ni}^{2+}$ 价层电子结构为



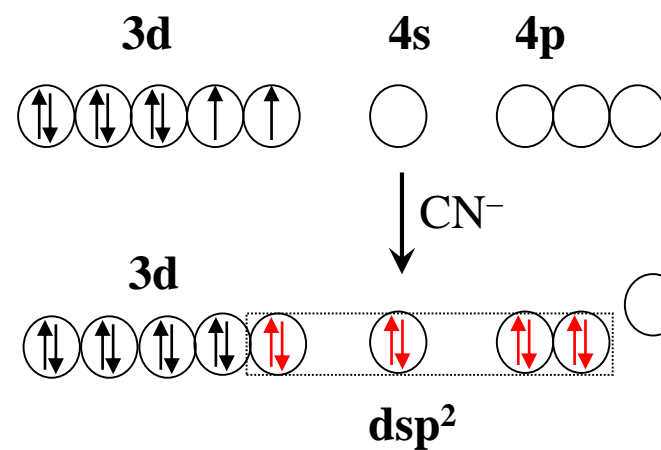
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$   
正四面体



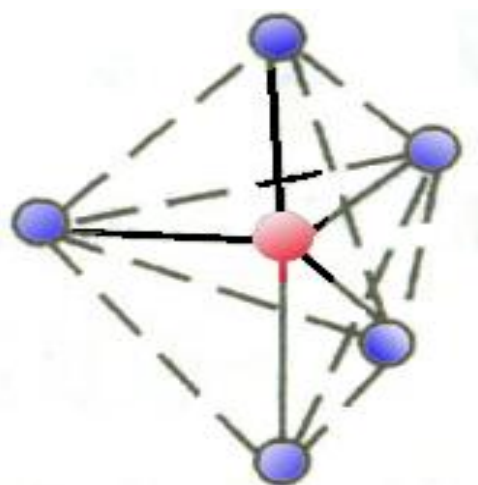
$\text{Ni}^{2+}$ 价层电子结构为



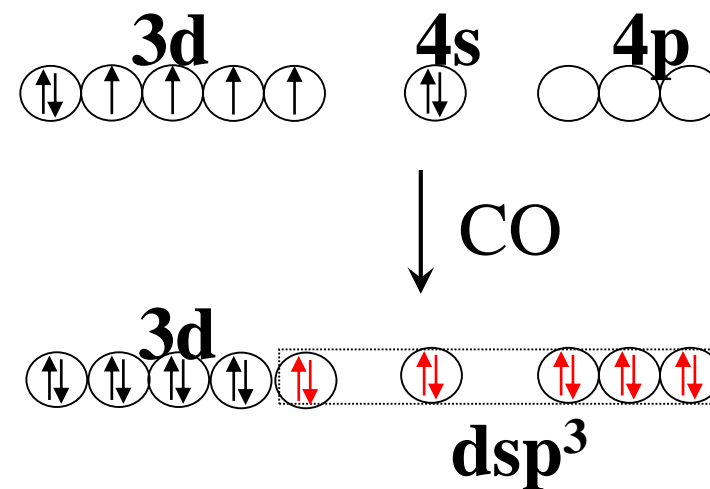
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$   
平面正方形



Fe原子价层电子结构为



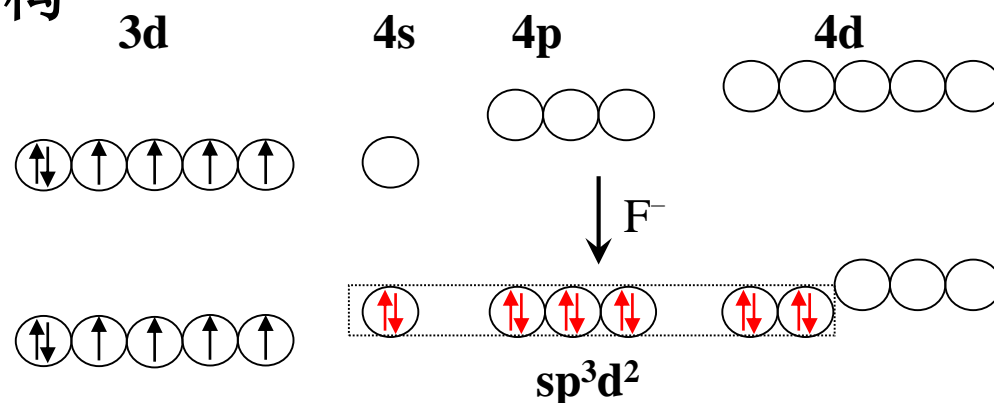
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$   
三角双锥形



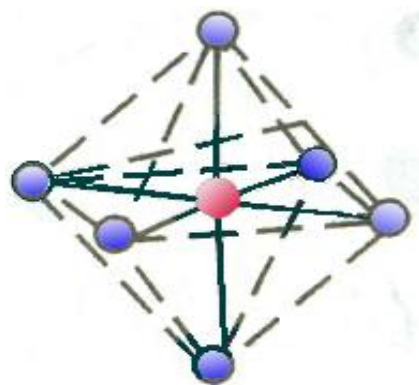
# Co<sup>3+</sup>价层电子结构



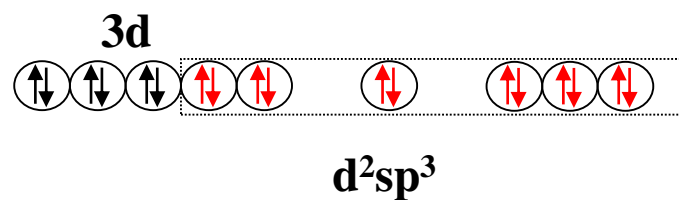
正八面体



外轨型配合物



正八面体



内轨型配合物

# 价键理论的优缺点



优 点	缺 点
简单明了，易于理解和接受。可以解释配离子的几何构型及某些化学性质和磁性等。	不能定量说明配合物的性质，如不能解释配离子的颜色等。

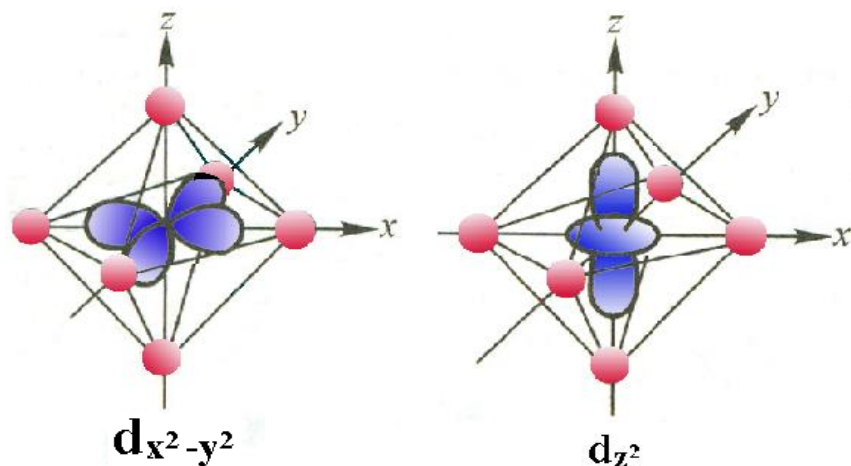
## 2、晶体场理论



### 基本要点

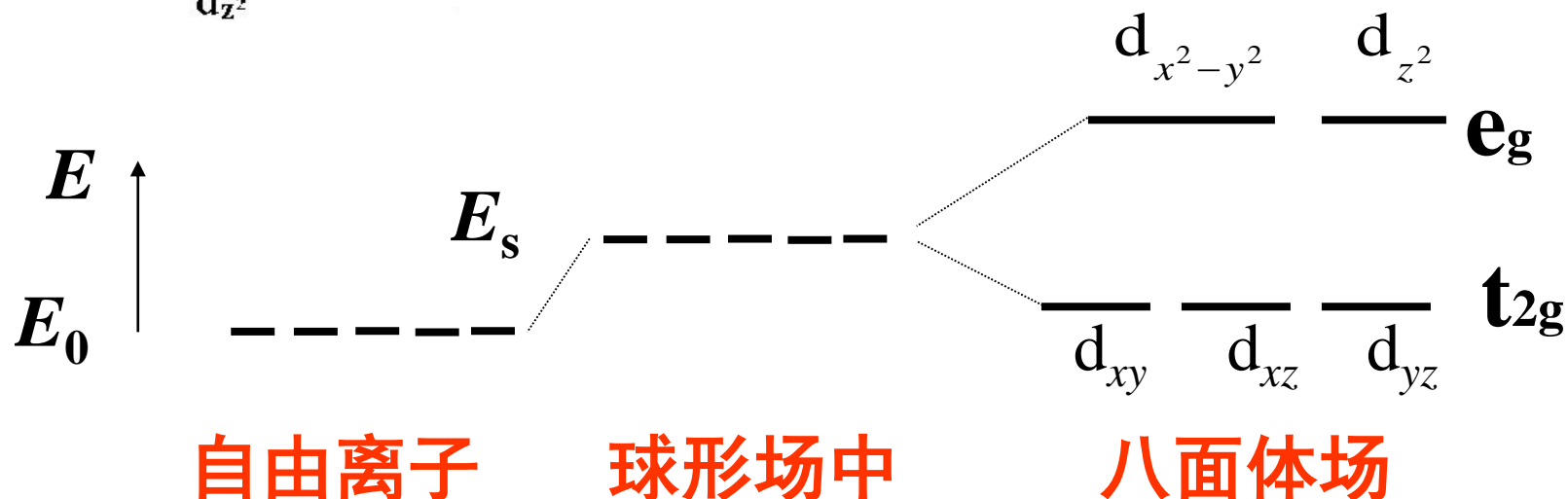
- ◆把中心离子和配体看成是点电荷（正电荷、负电荷），中心离子和配体之间通过静电作用结合在一起，配体间则相互排斥。
- ◆带负电的配体对中心离子会产生一个静电场，该静电场称为晶体场，晶体场对中心离子最外层电子有排斥作用。
- ◆对八面体场而言，中心离子的5个能量相同的d轨道受周围配体负电场的排斥作用程度不同，发生能级分裂，导致一些轨道能量升高，一些轨道能量降低。
- ◆由于d轨道的能级分裂，d轨道的电子将重新排布，使系统能量降低，即给配合物带来了额外的稳定化能。

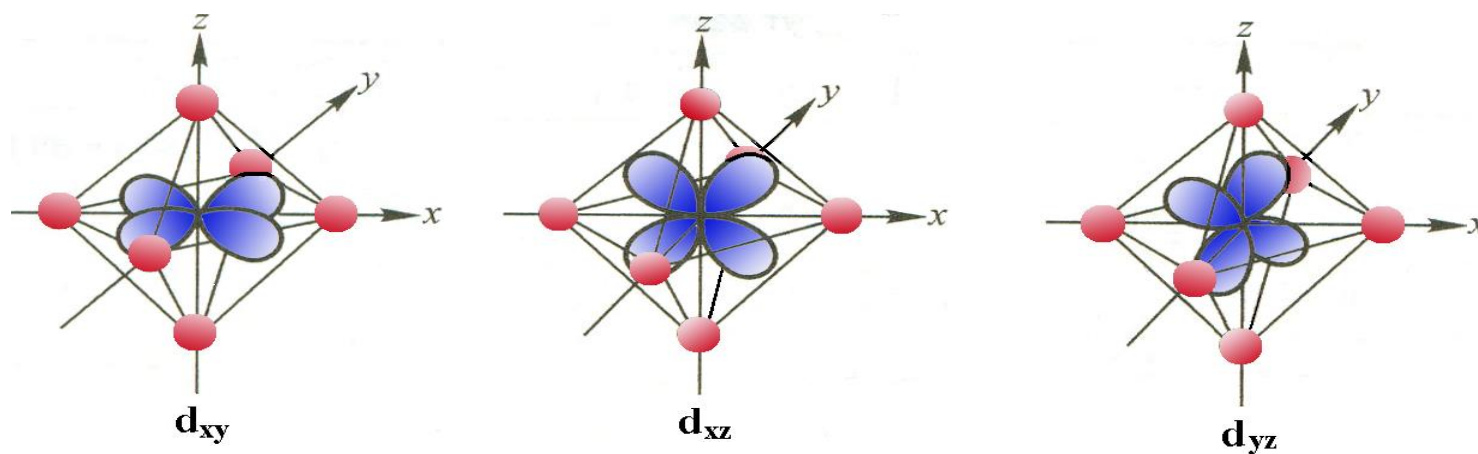
# 正八面体场中d轨道的能级分裂



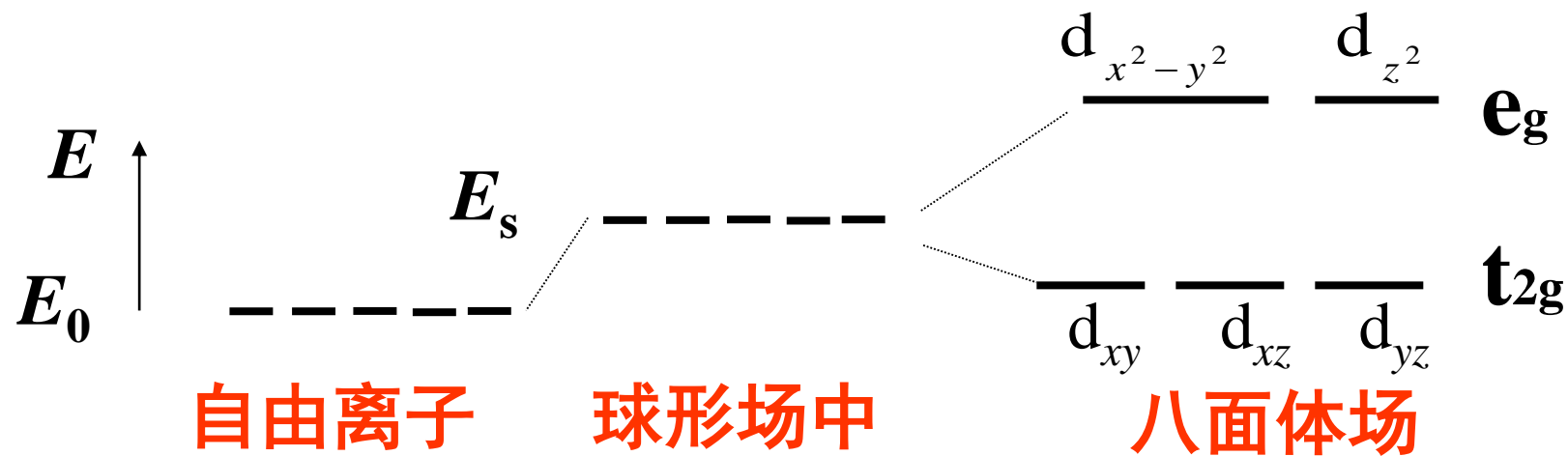
$$d_{x^2-y^2}、d_{z^2}$$

轨道处于和配体迎头相碰的位置，其电子受到静电斥力较大，能量升高。

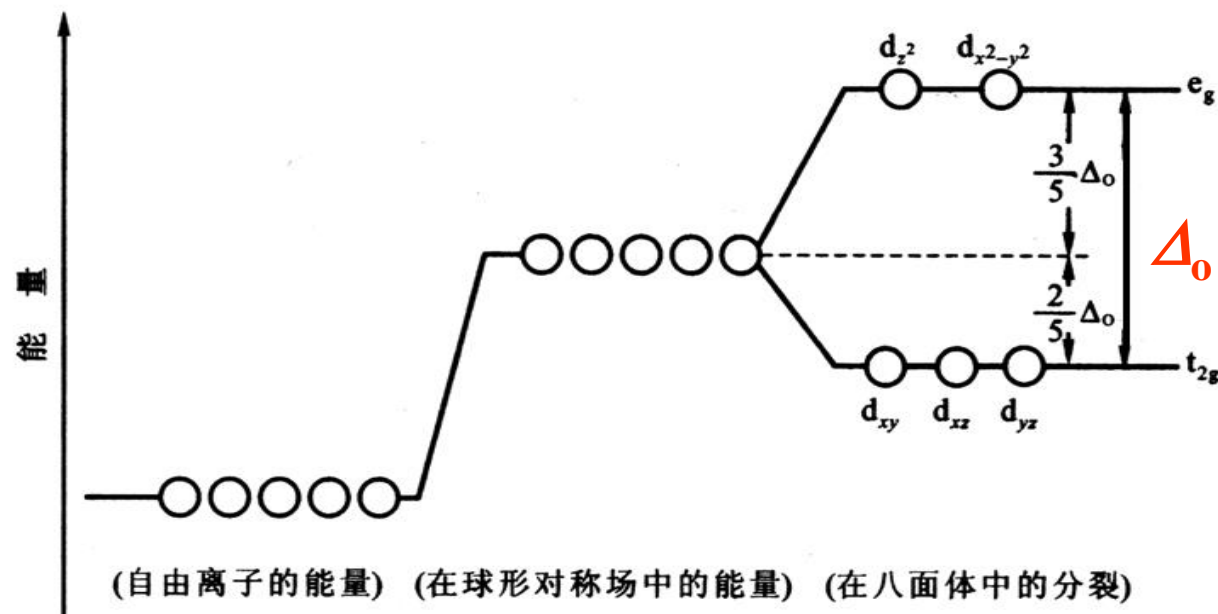




$d_{xy}$ 、 $d_{xz}$ 、 $d_{yz}$ 三轨道处于配体的空隙中间，其电子受到静电斥力较小，能量降低。

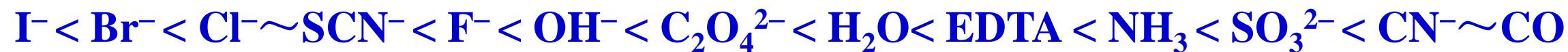


# d 轨道在正八面体场内的能级分裂



分裂后最高能级 $e_g$ 和最低能级 $t_{2g}$ 之间的能量差，称为**晶体场分裂能**，用 $\Delta_o$ （或 $Dq$ ， $10 Dq = \Delta_o$ ）表示。晶体场越强，d轨道能级分裂程度越大。

1、同一中心离子，不同的配体产生的晶体场分裂能 $\Delta_o$ 大小顺序为：



该顺序称为“光谱化学序”

2、同一配体，同一金属元素，高氧化态离子的 $\Delta_o$ 大于低氧化态离子；

3、配体和金属离子的价态相同时， $\Delta_o$ 的大小还与金属离子所在的周期数有关， $\Delta_o$ 按下列顺序增加：

第一过渡系列元素 < 第二过渡系列元素 < 第三过渡系列元素

# 晶体场稳定化能(CFSE)



根据能量守恒原理:  $2E(e_g) + 3E(t_{2g}) = 0$

已知:  $E(e_g) - E(t_{2g}) = \Delta_o$

则:

$$E(e_g) = +\frac{3}{5}\Delta_o ; \quad E(t_{2g}) = -\frac{2}{5}\Delta_o$$

$$\begin{aligned} \text{CFSE(八面体)} &= E(t_{2g}) \cdot n(t_{2g}) + E(e_g) \cdot n(e_g) \\ &= [-0.4 \cdot n(t_{2g}) + 0.6 \cdot n(e_g)]\Delta_o \end{aligned}$$

# 中心离子 $d$ 电子在八面体场中的分布及其对应的晶体场稳定化能



$d^n$	弱 场				强 场			
	$t_{2g}$	$e_g$	未成对电子数	CFSE	$t_{2g}$	$e_g$	未成对电子数	CFSE
$d^1$	↑		1	$-0.4\Delta_o$	↑		1	$-0.4\Delta_o$
$d^2$	↑ ↑		2	$-0.8\Delta_o$	↑ ↑		2	$-0.8\Delta_o$
$d^3$	↑ ↑ ↑		3	$-1.2\Delta_o$	↑ ↑ ↑		3	$-1.2\Delta_o$
$d^4$	↑ ↑ ↑	↑	4	$-0.6\Delta_o$	↑↓↑ ↑		2	$-1.6\Delta_o$
$d^5$	↑ ↑ ↑	↑ ↑	5	$0.0\Delta_o$	↑↓↑↓↑		1	$-2.0\Delta_o$
$d^6$	↑↓↑ ↑	↑ ↑	4	$-0.4\Delta_o$	↑↓↑↓↓		0	$-2.4\Delta_o$
$d^7$	↑↓↑↓↑	↑ ↑	3	$-0.8\Delta_o$	↑↓↑↓↓	↑	1	$-1.8\Delta_o$
$d^8$	↑↓↑↓↓	↑ ↑	2	$-1.2\Delta_o$	↑↓↑↓↓	↑ ↑	2	$-1.2\Delta_o$
$d^9$	↑↓↑↓↓	↑↓↑	1	$-0.6\Delta_o$	↑↓↑↓↓	↑↓↑	1	$-0.6\Delta_o$
$d^{10}$	↑↓↑↓↓	↑↓↑↓	0	$0.0\Delta_o$	↑↓↑↓↓	↑↓↑↓	0	$0.0\Delta_o$

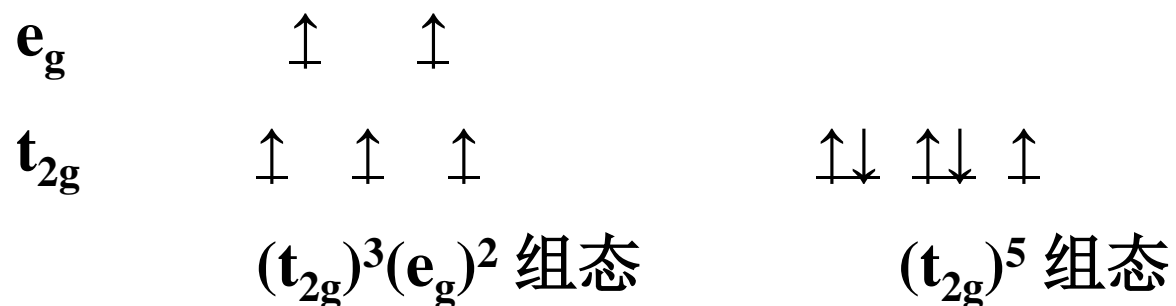
**强场：** 分裂能 $\Delta_o$ 大，电子尽量排布在低能量的 $t_{2g}$ 轨道，未成对电子数少，形成低自旋配合物；  
**弱场**的情况则刚好相反。

## (2) 晶体场理论的应用



### a. 配合物的磁性

配合物中心原子为 $d^4$ 、 $d^5$ 、 $d^6$ 、 $d^7$ 构型的电子有两种可能的排布方式。现以 $d^5$ 型离子为例：



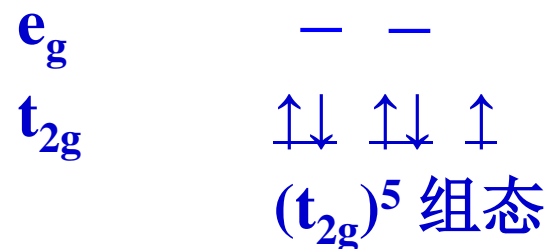
取决于成对能 ( $P$ ) 和分裂能 ( $\Delta_o$ ) 的相对大小：

当 $P > \Delta_o$ 时，形成高自旋型配合物：电子平行自旋程度较高，单电子数较多，磁性较强；

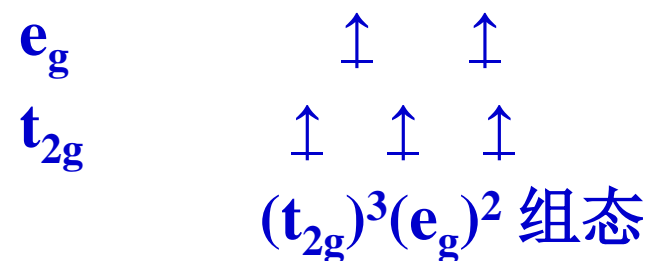
当 $P < \Delta_o$ 时，形成低自旋型配合物：电子平行自旋程度较低，单电子数较少，磁性较低。

$\text{Fe}^{3+}$   $d^5$ 型离子为例

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$   $\text{CN}^-$ 强场配体,  $\Delta_o > P$ , 低自旋, 弱磁性。



$[\text{FeF}_6]^{3-}$   $\text{F}^-$ 弱场配体,  $P > \Delta_o$ , 高自旋, 强磁性。

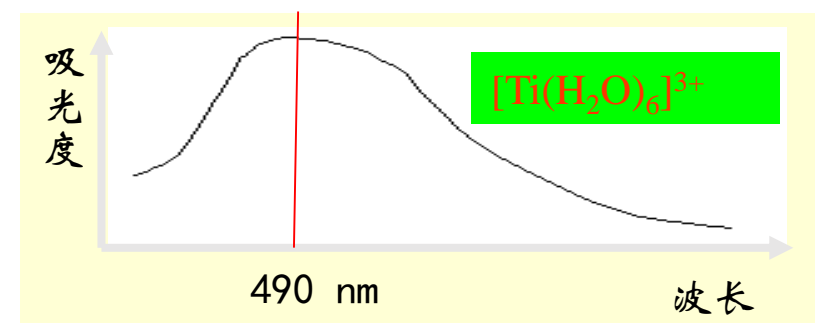


## b. 配合物的颜色

当d 轨道未全满时，配合物可吸收可见光的某一波长光，d 电子从 $t_{2g}$  跃迁到 $e_g$  轨道（称为d-d 跃迁），配合物就会呈现吸收波长的**互补色**。

$$\Delta_o = E(e_g) - E(t_{2g}) = h\nu = hc/\lambda$$

能量/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	301		241		199		169		151	
波长/nm	400		500		600		700		800	
光区	不可见	可见						不可见		
被吸收的颜色	紫外区	紫	蓝	绿	黄	橙	红	红外区		
观察到的颜色	无色	黄绿	黄	紫红	蓝	绿蓝	蓝绿	无色		



发生d-d 跃迁：最大吸收峰在490 nm（蓝绿光）处，所以呈紫红色。

过渡金属的水合离子，虽配体相同，但  $e_g$  与  $t_{2g}$  轨道的能级差不同，发生  $d \sim d$  跃迁时吸收可见光波长不同，所以其水溶液具有不同的颜色：

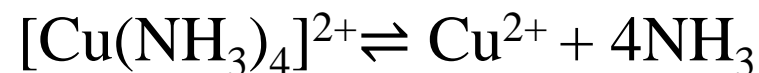
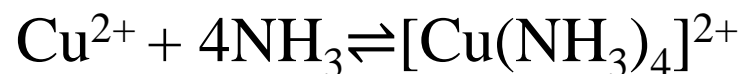
$d^1$	$d^2$	$d^3$	$d^4$	$d^5$
$[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
紫红	绿	紫	天蓝	肉红
$d^6$	$d^7$	$d^8$	$d^9$	
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	
淡绿	粉红	绿	蓝	

注意：中心离子  $d$  轨道全空( $d^0$ )或全满( $d^{10}$ )时，不能发生  $d \sim d$  跃迁，其水合离子为无色，如： $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 。

## 7.4 配位化合物在水溶液中的配位解离平衡



### 1、配位平衡常数



$$K_f^\theta = \frac{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}}{c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c^4(\text{NH}_3)}$$

$$K_d^\theta = \frac{c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c^4(\text{NH}_3)}{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}}$$

稳定常数（生成常数）

不稳定常数（解离常数）

$$K_f^\theta = \frac{1}{K_d^\theta}$$

# 逐级稳定常数



金属离子M与配体L形成 $ML_n$ 型配合物，是逐步形成的，每一步都有配位平衡及对应的稳定常数（逐级稳定常数 $K_{f,n}^\ominus$ ）。

$M+L=ML$ ，第一级逐级稳定常数为：

$$K_{f1}^\ominus = \frac{c(ML)}{c(M)c(L)}$$

$ML+L=ML_2$ ，第二级逐级稳定常数为：

$$K_{f2}^\ominus = \frac{c(ML_2)}{c(ML)c(L)}$$

$ML_{n-1}+L=ML_n$ ，第 $n$ 级逐级稳定常数为：

$$K_{fn}^\ominus = \frac{c(ML_n)}{c(ML_{n-1})c(L)}$$

# 累积稳定常数 ( $\beta_n^\ominus$ )



$$\beta_1^\ominus = K_{f1}^\ominus = \frac{c(\text{ML})}{c(\text{M})c(\text{L})}$$



$$\beta_2^\ominus = K_{f1}^\ominus \cdot K_{f2}^\ominus = \frac{c(\text{ML}_2)}{c(\text{M})c^2(\text{L})}$$



$$\beta_3^\ominus = K_{f1}^\ominus \cdot K_{f2}^\ominus \cdot K_{f3}^\ominus = \frac{c(\text{ML}_3)}{c(\text{M})c^3(\text{L})}$$



$$\beta_n^\ominus = K_{f1}^\ominus \cdot K_{f2}^\ominus \cdots K_{fn}^\ominus = \frac{c(\text{ML}_n)}{c(\text{M})c^n(\text{L})}$$

n级累积稳定常数 ( $\beta_n^\ominus$ ) 等于第一级至第n级逐级稳定常数相乘。

例1 假设溶液中 $\text{Cu}^{2+}$ 与氨水的初始浓度分别为 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，计算298.15 K平衡时溶液中 $\text{Cu}^{2+}$ 的浓度 $c(\text{Cu}^{2+})$ 。

已知298.15 K时 $K_{\text{稳}}^{\ominus}([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 2.1 \times 10^{13}$ 。

解：设平衡时溶液中的 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度为 $x$ ，则有



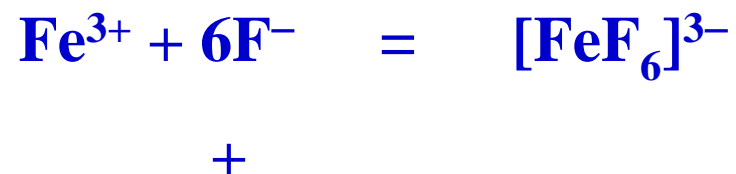
$$K_f^{\ominus} = \frac{0.10-x}{x(0.6+4x)^4} = 2.1 \times 10^{13}$$

$$\therefore x = 3.67 \times 10^{-14} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

## 2、配位平衡的移动

### (1) 酸度对配位平衡的影响

a. 酸度对配体的影响：配体一般是质子碱，容易与 $\text{H}^+$ 结合生成弱酸。增加酸度，导致配体浓度降低，使配位平衡朝解离方向进行。

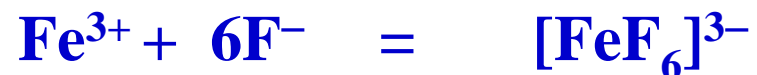


$$K^\theta = \frac{c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^6(\text{HF})}{c([\text{FeF}_6]^{3-}) \cdot c^6(\text{H}^+)} = \frac{c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^6(\text{HF})}{c([\text{FeF}_6]^{3-}) \cdot c^6(\text{H}^+)} \cdot \frac{c^6(\text{F}^-)}{c^6(\text{F}^-)} = \frac{1}{K_f^\theta \cdot (K_a^\theta)^6}$$

## b. 酸度对金属离子水解反应的影响



过渡金属离子尤其在高氧化态时，都有显著的水解作用。



+



溶液pH较大时， $\text{Fe}^{3+}$ 的水解作用，使配位平衡朝解离方向进行。

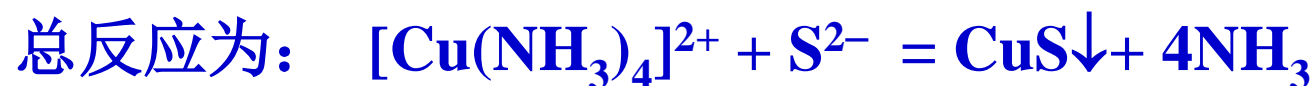
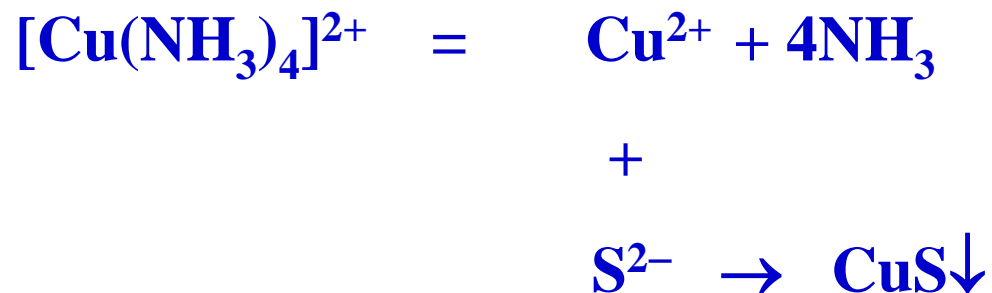
增加酸度，将抑制 $\text{Fe}^{3+}$ 的水解，使配位平衡朝生成配离子的方向进行。

结论：酸度对配位平衡的影响是多方面的，既要考虑配体的酸效应，又要考虑金属离子的水解效应，但通常以酸效应为主。

## (2) 沉淀反应对配位平衡的影响



沉淀反应与配位平衡的关系，可看成是沉淀剂与配位剂共同争夺中心离子的过程。



$$\begin{aligned}K^\theta &= \frac{c^4(\text{NH}_3)}{c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})} = \frac{c^4(\text{NH}_3)}{c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})} \cdot \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+})} \\ &= \frac{1}{K_f^\theta \{ [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \} \cdot K_{sp}^\theta (\text{CuS})} = \frac{1}{2.1 \times 10^{13} \times 6.3 \times 10^{-36}} = 7.6 \times 10^{21}\end{aligned}$$

$K_f^\theta$  越小，  $K_{sp}^\theta$  越小，则配位物转化为沉淀的趋势越大。

### (3) 氧化还原反应对配位平衡的影响



在配位平衡系统中加入能与中心离子起反应的氧化剂或还原剂，降低了金属离子的浓度，从而影响配位平衡的移动。

在含配离子 $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ 的溶液中加入 $\text{SnCl}_2$



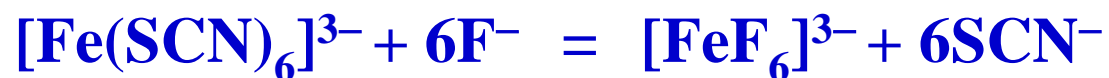
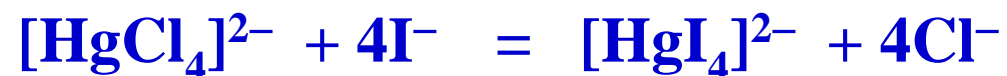
+



## (4) 配离子的转化



一种配离子可以转化成更稳定的配离子，称为配体交换反应。



血红色

无色

原因：  $K_f^\ominus\{[\text{HgI}_4]^{2-}\} > K_f^\ominus\{[\text{HgCl}_4]^{2-}\}$ ;



例2 计算反应： $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{CN}^- = [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + 2\text{NH}_3$  的标准平衡常数。

解：查表得， $K_f\{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+\}=1.12\times 10^7$ ； $K_f\{\text{Ag}(\text{CN})_2^-\}=1.0\times 10^{21}$

$$\begin{aligned} K &= \frac{c([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) \cdot c^2(\text{NH}_3)}{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) \cdot c^2(\text{CN}^-)} = \frac{c([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) \cdot c^2(\text{NH}_3)}{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) \cdot c^2(\text{CN}^-)} \cdot \frac{c(\text{Ag}^+)}{c(\text{Ag}^+)} \\ &= \frac{K_f\{\text{Ag}(\text{CN})_2^-\}}{K_f\{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+\}} = \frac{1.0\times 10^{21}}{1.12\times 10^7} = 9.09\times 10^{13} \end{aligned}$$

标准平衡常数很大，生成 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 的趋势很大。

注意：仅根据标准平衡常数的大小不能判断反应自发进行的方向！

## 第三章第四次作业



浙江大学  
ZHEJIANG UNIVERSITY

**P156~159**

**39、40、41、58、59、64**

**P221~225**

**32、35、68、69**

# 第三章知识点与学习要求



序号	知识点	学习要求		
1	氢原子光谱与Bohr模型	了解		
2	微观粒子的波粒二象性	了解		
3	薛定谔方程	了解		
4	波函数与电子云		理解	
5	四个主量子数( $n, l, m, s_i$ )			掌握
6	原子轨道的角度分布图	了解		
7	电子云的角度分布图	了解		
8	电子云的径向分布图		理解	
9	多电子原子核外电子排布规则		理解	
10	原子的核外电子排布式与电子构型		理解	
11	电子层结构与元素周期律	了解		
12	原子性质的周期性（有效核电荷、原子半径、元素的电离能与电子亲和势、元素的电负性）	了解		
13	价键理论		理解	
14	分子轨道理论		理解	
15	物质的磁性，磁矩的计算			掌握
16	共价键的类型（ $\sigma$ 键、 $\pi$ 键、大 $\pi$ 键或离域键）		理解	
17	共价键参数（键级、键能、键长、键角）		理解	
18	价层电子对互斥理论		理解	
19	杂化轨道理论		理解	
20	分子极性，偶极矩，分子变形性，极化率		理解	
21	范德华力（色散力、诱导力、取向力），氢键		理解	
22	晶体结构特征（周期性和对称性），X射线衍射技术	了解		
23	配位化合物的组成和命名	了解		
24	配位化合物的类型	了解		
25	配位化合物的异构现象（结构异构、立体异构）		理解	
26	配位化合物的价键理论		理解	
27	配位化合物的晶体场理论		理解	
28	配位化合物在溶液中的配位-解离平衡		理解	
29	稳定常数、不稳定常数、逐级稳定常数、累积稳定常数	了解		
30	配位-解离平衡的移动原理			掌握

# THANKS

---