

## 第3章 物质结构基础

### 第一节 原子结构

#### 一 电子运动的描述

##### 1. 波函数

- 量子力学中，粒子的运动状态由特定的波函数  $\psi(x,y,z)$  描述
- 运动状态相关的观测值（位置、动量等）都通过对波函数进行数学处理得到
- 电子不再有确定的轨迹  $r(t)$ ，而是在空间各点有概率出现，**概率密度函数**  $|\psi|^2$ （通过电子云疏密表示）

##### 2. 薛定谔方程

- 微观粒子的波函数（也就是运动状态）应该满足

##### 薛定谔方程

$$\left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

$m$ ：粒子质量       $E$ ：粒子能量       $h$ ：普朗克常数       $V$ ：粒子势能

- 偏微分方程，存在多种形式的解，但不是所有的解都是合理的波函数

#### 二 单电子原子的结构

##### 0. 方程求解（省略，只需记住以下两点）

- ① 求解过程中进行了**坐标系变换**（直角坐标系  $\rightarrow$  球坐标系，如果不了解详见《微积分II》）  
最后得到的**波函数解**  $\psi(r,\theta,\varphi)$  可以写成**变量分离的形式**  $R(r)Y(\theta,\varphi)$
- ② 微分方程存在无穷多个解，但不是所有的解都能够作为波函数。**求解过程中有三个常数  $n,l,m$  需要取特定值，才能解出合理的唯一波函数**（实际上解仍有无穷多个，但它们都代表同一个波函数）  
 $\therefore$  一组  $n,l,m$  就能确定一个波函数  $\psi$  及其能量  $E$ ，从而反映电子的状态

##### 1. 量子数

名称	符号	取值限制	对波函数的影响	备注
主量子数	$n$	1, 2, 3, ...	最大概率区域离核远近	$n$ 相同的电子构成一个电子层
角量子数	$l$	0, 1, 2, ..., $n-1$	电子云形状	$n, l$ 相同的电子构成一个亚层
磁量子数	$m$	0, $\pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$	电子云空间取向	$n, l, m$ 确定了一个原子轨道
自旋量子数	$s_i$	$\pm 1/2$	电子自身运动状态	一个轨道容纳两个自旋相反的电子

- 一个亚层的轨道数  $2l+1$ ，电子数  $2(2l+1)$ ；一个电子层的轨道数  $n^2$ ，电子数  $2n^2$
- 主量子数用数字表示，角量子数用“s,p,d,f……”表示

$l$	0	1	2	3
符号	s	p	d	f

**例 1** 属于主量子数  $n = 3$  的一个电子的四个量子数  $n, l, m, m_s$  可能的取值是

- A. 3, 2, 1, 0      B. 3, 2,  $-1, \frac{1}{2}$       C. 3, 3,  $-1, \frac{1}{2}$       D. 3, 1, 2,  $-\frac{1}{2}$

**解**  $l$  的取值必须小于  $n$ , C 错;  $m$  的绝对值不能大于  $l$ , D 错;  $m_s$  只有  $\pm 1/2$ , A 错; 选 B

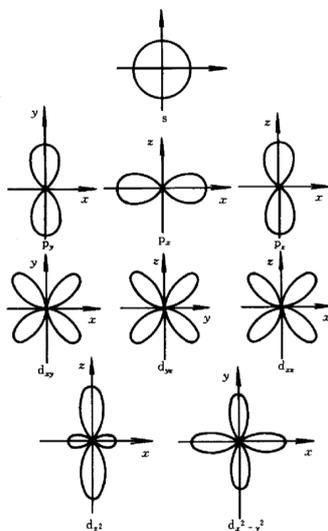
## 2. 原子轨道与电子云

$n$  和  $l$  影响波函数的径向分布部分  $R_{n,l}(r)$ ,  $l$  和  $m$  影响角向分布部分

### ① 原子轨道角度分布 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$

· 读图: 二维曲线 (三维曲面) 上一点到原点的距离为  $|Y|$ , 角度为  $\theta, \varphi$ , 符号图上标出

· s \ p \ d 原子轨道角度分布图的形状



### ② 电子云角度分布 $|Y|^2$

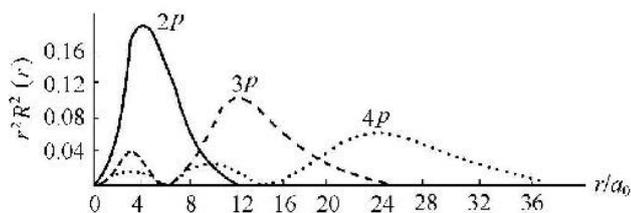
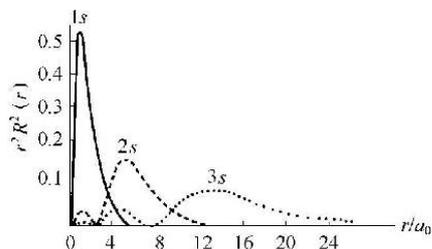
· 读图: 二维曲线 (三维曲面) 上一点到原点的距离为  $|Y|^2$ , 角度为  $\theta, \varphi$ , 符号图上标出

· 相比原子轨道角度分布, 电子云角度分布更瘦, 并且均为正值

### ③ 电子云径向分布 $D(r)$

· 如何获得: 对离核  $r$  处的所有位置的概率密度  $|\psi|^2$  进行积分, 得到  $D(r) = R^2(r) \cdot 4\pi r^2$

· 电子云径向分布曲线上有  $n - l$  个峰值;  $n$  越大, 峰值越远



**例 2** 5f 轨道的径向分布一共有 \_\_\_\_\_ 个波峰

- A. 1      B. 2      C. 3      D. 4

**解**  $n = 5, l = 3, n - l = 2$ , 选 B

### 三 多电子原子的结构

- 由于电子间存在相互作用，多电子薛定谔方程无法精确求解
- 近似求解：原子轨道仍然相同，但能量发生变化，不仅取决于  $n$ ，还取决于  $l$
- 电子按照三条规则排布在这些轨道上

#### 0. 屏蔽效应与钻穿效应

##### ① 屏蔽效应

- 将其余电子对特定电子的排斥作用等效为核电荷对电子吸引能力的减弱，即屏蔽了一部分核电荷
- **屏蔽常数**：被屏蔽掉的核电荷数
- **有效核电荷**：剩余的核电荷数，即 核电荷数 - 屏蔽常数
- 得到有效核电荷数后，就可以按单电子求解薛定谔方程，计算能级能量
- 注意：同一原子中，每个电子都有自己的屏蔽常数

##### ② 钻穿效应

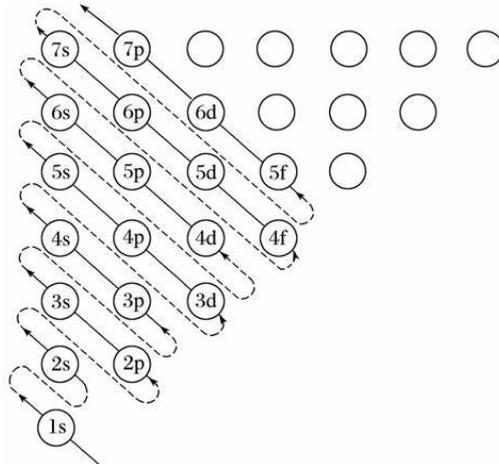
- 因电子穿过内层钻穿到核附近使其能量下降的作用 → 3s 能量小于 3p 和 3d

#### 1. 核外电子排布规则

- 用图表示排布：以  $\square$   $\circ$  或  $\_$  表示原子轨道，用  $\uparrow$   $\downarrow$  表示电子

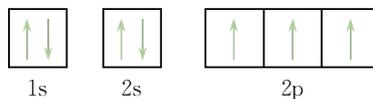
##### ① 能量最低原理 电子优先占据能量较低的轨道

- 同一电子层中各个能级都不同，同一亚层的能级都相同
- 大部分元素的原子轨道能级顺序遵循鲍林能级图，但不同元素的同一原子轨道能级绝对值并不相同



##### ② 泡利不相容原理 同一原子轨道的两个电子自旋方向相反

##### ③ 洪特规则 电子在同一亚层中排布时，优先占据空轨道，并保持相同的自旋方向 亚层被半充满或全充满时最稳定 (→ Cr、Cu 等原子排布式书写)

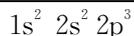


例 N 原子 (7 电子)

## 2. 原子核外电子排布式书写

· 用“1s”“2p”这样的  $n, l$  来表示亚层，右上角标出电子个数，也就是不再区分亚层轨道

如 N 原子



亚层的书写顺序按照  $n$  和  $l$  的顺序，而非能级顺序

· 大多电子排布的前面一部分是某稀有气体的电子排布，因此可以简化为 [稀有气体] + 后续电子排布

如 Cu 原子



原子实 ↑ ↑ 外层电子构型

按照基本规则应为  $[\text{Ar}]3d^9 4s^2$ ，但相比之下  $3d^{10} 4s^1$  两个亚层一个半充满一个全充满，更加稳定

· 形成阳离子时，电子失去顺序为  $np \rightarrow ns \rightarrow (n-1)d \rightarrow (n-2)f$

## 3. 元素周期表

① 周期 基态原子填有电子能级中的最大主量子数为元素所处周期数  
前三周期为短周期，后四周期为长周期

② 分区

· 价电子 原子发生化学反应时易参与形成化学键的电子

名称	备注	价电子构型
s 区	最后一个电子填充在 s 轨道	$ns^{1-2}$
p 区	最后一个电子填充在 p 轨道	$ns^2 np^{1-6}$
d 区	最后一个电子填充在次外层 d 轨道	$(n-1) d^{1-9} ns^{1-2}$
ds 区	次外层 d 轨道全满	$(n-1) d^{10} ns^{1-2}$
f 区	最后一个电子填充在 f 轨道	略

在做题时积累一下常见阳离子的价电子排布（在配位化合物那一节经常用到）

③ 族

名称	简介	符号	族数判断
主族	s 区和 p 区元素	I A ~ VII A	价电子总数即为族数
副族	d 区、ds 区、f 区元素	I B ~ VII B、VIII（有 3 列）	d 区、f 区元素价电子总数为族数 ds 区最外层 s 电子数为族数
零族	稀有气体	$(n-1) d^{1-9} ns^{1-2}$	——

## 4. 元素周期律

名称	概念	规律
有效核电荷	屏蔽效应处理后剩余的核电荷数	对主族元素，有效核电荷从左往右增大 对于过渡元素、同族元素，增大不明显
原子半径	包括共价半径、金属半径、范德华半径	同一主族元素从上到下逐渐增大 同一短周期从左到右逐渐减小，过渡元素减小缓慢
电离能	使气态原子失去一个电子形成气态离子所需能量、 反映元素金属性的强弱	同一周期：逐渐增大 同一主族：逐渐减小
电子亲和势	基态气态原子获得一个电子形成气态离子所放能量 反映元素非金属性的强弱	同一周期：逐渐增大
电负性	元素原子在分子中吸引成键电子的能力	同一周期：逐渐增大 同一主族：逐渐减小

## 第二节 分子结构

### 一 离子键理论与共价键理论 (略)

1. 价键理论: 两个原子接近时, 单个电子的轨道有效重叠降低能量, 这两个电子配对成键

### 二 分子轨道理论

- 物质的磁性包括顺磁性与抗磁性, 分子中未成对电子表现出顺磁性, 且数量越多, 磁性越大
- 一些按照价键理论无未成对电子的物质 (如  $O_2$ ) 表现出顺磁性  $\rightarrow$  价键理论  $\times$ , 因此提出分子轨道理论

#### 1. 基本要点

##### ① 什么是分子轨道

- 分子轨道以分子中的多个原子核为中心, 属于整个分子
- 形成分子后, 原子轨道变成分子轨道, 所有的电子集合到一起按照规则重新排布在分子轨道上

##### ② 分子轨道如何生成

- 由多个原子轨道线性组合得到相同数目的分子轨道, 有两种类型

**成键轨道:** 轨道能量低于原先的原子轨道

**反键轨道:** 轨道能量高于原先的原子轨道, 用上标 (\*) 表示

- 原子轨道想要组合成有效的分子轨道, 必须满足三个原则

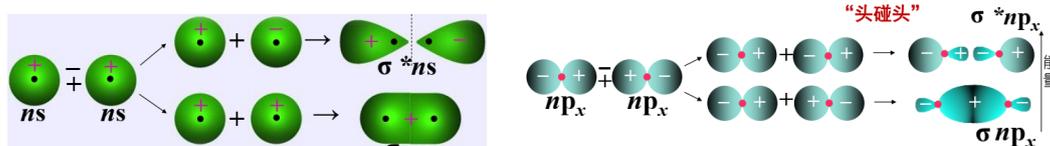
**对称性匹配原则:** 两个原子轨道具有相同的对称性, 且重叠部分正负号相同

**能量相近原则:** 两个原子轨道能量相近

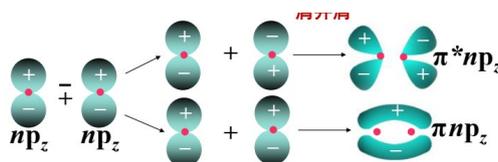
**轨道最大重叠原则:** 两个原子轨道重叠程度越大越好

##### ③ 分子轨道类型

- $\sigma$ 、 $\sigma^*$  轨道 2 个 s 轨道、2 个 p 轨道组合时, 以“头碰头”的方式组成的分子轨道



- $\pi$ 、 $\pi^*$  轨道 2 个 p 轨道以“肩并肩”的方式组成的分子轨道



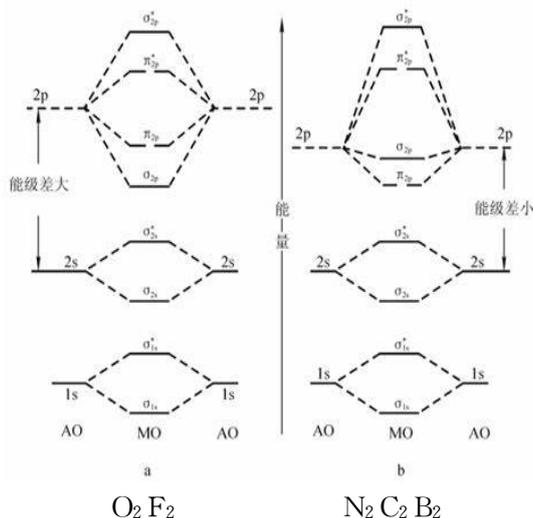
##### ④ 分子轨道成键判断

- 若成键轨道和它对应的反键轨道上都填满电子, 则贡献抵消, 不成键
- 若成键轨道电子数大于和它对应的反键轨道电子数, 则成键, 稳定性通过键级表示

## 2. 同核双原子分子

### ① 同核双原子分子的分子轨道

- 同核双原子分子的分子轨道组合最简单，就是分别把相同的轨道进行组合
- 由于一个亚层中的 3 个 p 轨道相互垂直，因此会生成 1 个  $\sigma$  轨道，2 个  $\pi$  轨道
- 组合得到的分子轨道能级顺序与原子核有关，体现在  $\sigma_{2p}$  和  $\pi_{2p}$  的能级顺序上：



- 按照能量最低原理、泡利不相容原理、洪特规则将所有的电子填入即可

### ② 电子排布式书写

[按能级顺序：(轨道符号)<sup>填入电子数</sup>]

如： $N_2$   $[(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\sigma_{2p_z})^2]$

若某电子层中的电子均对成键无贡献，则可以用电子层符号简写

如： $\rightarrow N_2$   $[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\sigma_{2p_z})^2]$

### ③ 键级计算

- 用于描述键的稳定性，越大越稳定。对于同核双原子分子：

$$\text{键级} = \frac{\text{外层成键轨道电子数} - \text{外层反键轨道电子数}}{2}$$

## 4. 其余共价键参数

参数	描述
键能	标准状态下将气态分子拆（同一种键）成原子所需能量
键长	成键原子间的平均距离
键角	分子中相邻共价键之间的夹角

**例 1** 写出  $O_2^-$ 、 $O_2^{2-}$  的分子轨道电子排布式，计算键级并比较磁性

**解**  $O_2^-$   $[(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_z}^*)^1]$  键级  $(8-5)/2 = 3/2$  有顺磁性

$O_2^{2-}$   $[(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2]$  键级  $(8-6)/2 = 1$  反磁性

### 三 多原子分子的空间构型

注意：本部分又回到了价键理论，不要把分子轨道理论的东西带入进来

#### 1. 价层电子对互斥理论

##### ① 理论内容

- 中心原子与多个原子成键后，每个原子的成键电子（不管几根键）都视为1个成键单位  
同时，该原子每个未成键电子对（包括单个电子）视为1个未成键单位
- 价电子层视为球面，上述单位间存在斥力，它们尽可能远离使斥力最小 → 单位个数影响空间构型

##### ② 斥力的影响

- 电子对间斥力差异：孤电子对-孤电子对 > 孤电子对-键电子对 > 键电子对-键电子对
  - 形成重键（多根键）时，斥力也会变大
- 斥力差异的后果：斥力小的会被斥力大的挤压，与其它斥力小的键更接近，键角变小

#### 如何确定分子（包括离子）的空间构型

##### ① 确定成键单位个数

确定中心原子，确认有多少个原子与其成键，这个数就是成键单位个数

##### ② 确定未成键单位个数

- 获得中心原子的价电子数
- 若是离子（带 $z$ 个正电荷或 $-z$ 个负电荷），减去对应的电荷数 $z$
- 减去中心原子要和其它原子的电子配对成键的电子数
- 除以2，结果向上取整

##### ③ 确定构型

根据成键单位个数和未成键单位个数，查表（考试要记在脑子里）确定构型

**例 2** 确定 ①  $\text{H}_3\text{O}^+$  ②  $\text{SO}_4^{2-}$  的空间构型

**解** ① 中心原子 O，与 3 个 H 成键 → 成键单位数 3

中心原子 O，价电子数 6 → 阳离子，带 1 个正电荷，因此  $-1 \rightarrow 5$

每个 H 有 1 个未成键电子，分别要和 O 的 1 个电子成键，因此  $- 3 \times 1 \rightarrow 2$

除以 2 → 未成键单位数 1

因此， $\text{H}_3\text{O}^+$  为三角锥形

② 中心原子 S，与 4 个 O 成键 → 成键单位数 4

中心原子 S，价电子数 6 → 阴离子，带 2 个负电荷，因此  $- (-2) \rightarrow 8$

4 个 O 每个 O 有 1 个未成键电子，分别要和 S 的 2 个电子成键，因此  $- 4 \times 2 \rightarrow 0$

除以 2 → 未成键单位数 0

因此， $\text{SO}_4^{2-}$  为正四面体形

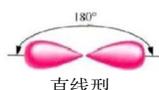
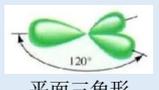
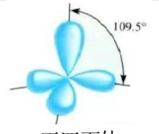
## 2. 杂化轨道理论

\* 用于解释为什么 C 在只有 2 个未成对电子的结构下能成 4 根性质相同的键这样的问题

### ① 理论要点

- 同一原子中能量相近的不同类型的原子轨道重新组合，形成数目不变，能量相同的新原子轨道称为杂化轨道，它们的空间取向和原来的轨道也不同
- 杂化前，原子轨道先进行激发以平分电子

### ② 轨道类型

杂化类型	组合	空间构型
$sp$	1 个 s 轨道 + 1 个 p 轨道 = 2 个 $sp$ 轨道	 直线型
$sp^2$	1 个 s 轨道 + 2 个 p 轨道 = 3 个 $sp^2$ 轨道	 平面三角形
$sp^3$	1 个 s 轨道 + 3 个 p 轨道 = 4 个 $sp^3$ 轨道	 正四面体

此外还有一些 d 轨道参与的杂化，见配位化合物一节

### ③ 不等性 $sp^3$ 杂化

若要杂化的轨道里已经有孤对电子，那么杂化后必有轨道填充 2 电子，即孤对电子

- 孤对电子产生较强的斥力，使其它键之间的键角减小

#### 如何判断杂化类型（仅限 $sp^n$ 杂化）

先用 VSEPR 理论算出两种单位个数，加起来为  $n$ ，那么中心原子就是  $sp^{n-1}$  杂化。

**例 3**  $OF_2$  分子的中心原子采取的杂化轨道为

- A.  $sp^2$                       B.  $sp^3$                       C.  $sp$                       D.  $dsp^2$

**解** 中心原子 O，与 2 个 F 成键 → 成键单位数 2

价电子数 6 → 每个 F 给出 1 个电子与 O 成键，因此  $- 2 \times 1 \rightarrow 4$

除以 2 → 未成键单位数 2

单位总和 4，因此  $OF_2$  中心原子为  $sp^3$  杂化，选 B

## 四 分子的极性

### 1. 基本概念

#### ① 极性分子与非极性分子

分子中的所有正电荷能等效为一个正电荷中心，所有负电荷能等效为一个负电荷中心

- 极性分子：正、负电荷中心不重合的分子
- 非极性分子：正、负电荷中心重合的分子

#### ② 偶极矩 $\mu$

- 分子正负电荷中心距离与电荷量的乘积  $\mu = q \cdot d$
- 非极性分子的偶极矩为 0， $\mu$  越大，分子极性越大

### 2. 分子极性判断

#### ① 双原子

- 两个同种原子  $\rightarrow$  非极性分子，两个不同原子  $\rightarrow$  极性分子

#### ② 多原子

- 搞清分子构型后，估一下每根键极性的方向与大小，作向量运算

**例 4** 下列各分子中，偶极矩为零的分子为

A.  $\text{H}_2\text{O}$

B.  $\text{NH}_3$

C.  $\text{BF}_3$

D.  $\text{HCl}$

**解**

$\text{HCl}$  为双原子分子，原子不同，必然有偶极矩，D 错误；

$\text{H}_2\text{O}$  构型为 V 形，两个 O—H 键极性无法完全抵消，A 错误；

$\text{NH}_3$  构型为三角锥形，三个 N—H 键极性无法完全抵消，B 错误

$\text{BF}_3$  构型为三角形，三个 B—F 键键角互为  $120^\circ$ ，可以抵消，因此偶极矩为 0，选 C

### 第三节 配位化合物

#### 一 配位化合物的组成、类型与异构现象

##### 1. 配合物组成

###### ① 形成体

· 形成体主要为过渡金属离子，也可以是高氧化数的非金属元素

###### ② 配体

· 配位原子大多为高电负性非金属原子（如 C、N、O、P、S、X）

· 单齿配体含有一个配位原子，多齿配体含有多个配位原子

###### ③ 配位数

· 与形成体直接与配位键结合的配位原子个数

· (单齿配体) 配体个数 = 配位数 (多齿配体) 配体个数 × 单配体配位原子数 = 配位数



##### 2. 配合物类型

类型	特征
简单配合物	单齿配体与形成体直接配位
螯合物	多齿配体的多个配位原子与同一个形成体配位成环（以五、六元环为主）
多核配合物	两个及以上中心离子（通过配体连接）
羰合物	CO 为配体
原子簇化合物	两个或两个以上金属原子直接连接
夹心配合物	过渡金属原子和离域 $\pi$ 键电子配位
大环配合物	配体的环状骨架上有多个配位原子

##### 3. 配合物异构

###### ① 结构异构（原子连接方式不同）

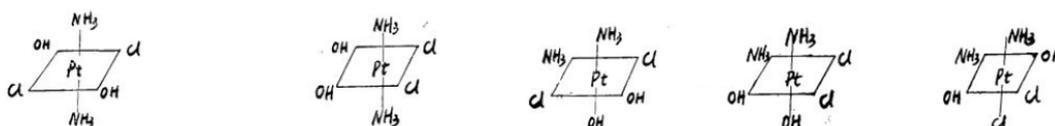
类型	描述	举例
解离异构	配体阴离子在内外界位置不同	$[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$ $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$
键合异构	一些配体以不同的配位原子进行配位	$[\text{CoNO}_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ $[\text{CoONO}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$
水合异构	水分子在内外界位置不同	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$
配位异构	阴阳离子都是配离子，它们的配体互换	$[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Cr}(\text{ox})_3]$ $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Co}(\text{ox})_3]$

###### ② 立体异构（配离子空间排布不同）

类型	描述	举例
顺反异构	主要发生在平面正方形（4）和正八面体（6）结构中	……
对映异构	两种异构体互成镜像关系（类似人的左手和右手）	

**例 1** 写出化合物  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2$  的异构体

**解** 该化合物的异构属于立体异构，共有 5 种异构体（图来自网络）



## 二 配位化合物的化学键理论

### 1. 价键理论

- 配体提供孤电子对，形成体提供空轨道
- 中心离子会将能量相近的轨道杂化，用杂化后的空轨道来接收电子

#### ① 杂化类型与配合物空间构型的关系 (sp~sp<sup>3</sup> 省略)

杂化类型	空间构型
dsp <sup>2</sup>	平面正方形
dsp <sup>3</sup>	三角双锥形
(外轨形) sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	正八面体形
(内轨形) d <sup>2</sup> sp <sup>3</sup>	

#### ② 配合物结构类型

- 内轨型配合物：杂化轨道中 d 轨道所属电子层小于 s 和 p 轨道
- 外轨型配合物：杂化轨道中 s、p、d 轨道来自同一电子层
- 中心离子电荷多易形成内轨型配合物
- 8、18、(18+2) 电子构型 (即 d 电子满了) 的中心离子只能形成外轨形配合物
- 电负性小的配位原子易形成内轨型配合物，电负性大的配位原子易形成外轨形配合物
- 形成内轨型配合物时，原先未成对的电子会被迫成对，未成对电子数减少

#### ④ 顺磁性与反磁性

物质磁性强弱通过磁矩  $\mu$  (单位：玻尔磁子 B.M) 表示，与未成对电子数  $n$  有关

##### 磁矩与未成对电子数的关系

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

因此通过磁矩可以确定未成对电子数，进而确认配合物类型

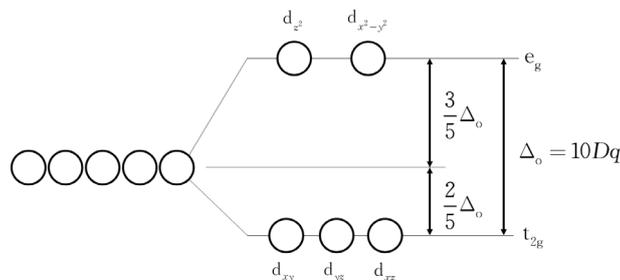
- 反磁性物质磁矩为 0

### 2. 晶体场理论 (只学八面体构型配合物 (八面体场))

- 中心离子与配体间通过静电作用结合，d 轨道在配体静电场作用下发生分裂，变成几组能量不同的轨道

#### ① 轨道分裂

- 5 个 d 轨道受到八面体场的静电作用后发生分裂成两组轨道：



晶体场分裂能  $\Delta_o$ ：分裂后最高能级  $e_g$  与最低能级  $t_{2g}$  之间的能量差

- d 电子在分裂后的轨道上重新排布，系统能量降低 → 进入  $t_{2g}$  轨道电子数越多，配合物越稳定

## ② 高自旋态与低自旋态

- 高自旋态：电子排布时尽可能保持最多自旋平行单电子的状态（继续排布到  $e_g$  而非挤满  $t_{2g}$ ）
- 低自旋态：电子排布时尽可能保持最少自旋平行单电子的状态（优先挤满  $t_{2g}$ ）

电子进入单电子轨道要克服的斥力（结合能） $P$  大于  $\Delta_o$  时，形成高自旋配合物

$P$  小于  $\Delta_o$  时，形成低自旋配合物

- 弱场配体  $\Delta_o$  较小， $P$  较大，因此易形成高自旋配合物，如  $I^-$ 、 $Br^-$ 、 $Cl^-$ 、 $F^-$  等
- 强场配体  $\Delta_o$  较大， $P$  较小，因此易形成低自旋配合物，如  $NH_3$ 、 $CN^-$ 、 $CO$  等

**例 2** 某金属离子作中心体形成配合物，在八面体强场中磁矩为 0，在八面体弱场中磁矩为 4.9 B.M.，该中心离子可能是

- A.  $Cr^{2+}$                       B.  $Mn^{2+}$                       C.  $Fe^{2+}$                       D.  $Ni^{2+}$

**解** ① 由磁矩  $\mu = \sqrt{n(n+2)}$  推导出未成对电子数：

磁矩为 0 对应未成对电子数 0，磁矩 4.9 B.M. 对应未成对电子数 4，

② 推演强弱场电子排布

弱场形成高自旋，5 个轨道中有 4 个单电子轨道 → 电子数可能为 4 或 6

强场形成低自旋，5 个轨道中都没有单电子 → 电子数可能为 0 或 6 或 10

因此离子的 d 电子个数为 6，因此为  $Fe^{2+}$ ，选 C

**例 3** 用价键理论和晶体场理论分析配合物  $[CoF_6]^{3-}$  和  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ，完成下表：

配合物		$CoF_6^{3-}$	$Co(NH_3)_6^{3+}$
磁矩 $\mu$ / B.M.		4.9	0
未成对电子数 $n$			
价键理论	中心原子杂化轨道类型		
	配合物类型		
晶体场理论	$t_{2g}$ 、 $e_g$ 轨道电子排布		
	配合物类型		

**解** ① 未成对电子数

由  $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ ，得到  $[CoF_6]^{3-}$  未成对电子数 4， $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  未成对电子数 0

② 价键理论

$Co^{3+}$  的价电子排布为  $3d^6$ ，且配位数为 6

- $[CoF_6]^{3-}$  未成对电子数 4，因此 d 电子维持不变，杂化类型  $sp^3d^2$ ，为外轨形配合物
- $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  未成对电子数 0，因此 6 个 d 电子被挤进 3 个 d 轨道，剩余 2 个 d 轨道参与杂化，杂化类型  $d^2sp^3$ ，为内轨形配合物

③ 晶体场理论

- $[CoF_6]^{3-}$  未成对电子数 4，推出电子排布  $(t_{2g})^4(e_g)^2$ ，为高自旋态
- $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  未成对电子数 0，推出电子排布  $(t_{2g})^6(e_g)^0$ ，为低自旋态