

普通化学辅导：配位化合物常见问题 PDF转换可能丢失图片或格式，建议阅读原文

https://www.100test.com/kao_ti2020/91/2021_2022__E6_99_AE_E9_80_9A_E5_8C_96_E5_c58_91866.htm

1. 请问晶体场稳定化能的实际意义是什么？它在晶体场理论中有什么作用？答：晶体场稳定化能是指体系(d¹-d⁹)在不同静电场中由于能级分裂所获得的稳定化能量或能量下降值。它可以简单直观地帮助我们了解d轨道的相互能量关系和电子在其中的排布情况。由于分裂能可以从光谱数据得到，因此可以进一步得到CFSE。另外，我们在考虑问题时经常用能量高低来判断过程的方向，CFSE也可以告诉我们在新的环境里体系是否可以获得新的稳定化能量。

2. 那么，“在新的环境里体系是否可以获得新的稳定化能量”如何通过CFSE判断？答：当电子填入分裂的d轨道时，有的电子填入下层轨道，使体系能量下降；有的填入上层，使体系能量上升。整体结果，体系能量保持恒定（例如全满）或略有下降。

3. 今天老师在课堂上讲的配位平衡与电化学平衡时讲到的例题,在使用能斯特方程的时候,对数符号里的[Cu^{2+}],是怎样转化成 K_s 的负一次方的,是不是还少了一铜氨络合离子的浓度?盼望指教! 答：由于求标态电极电势，所以电极反应中所有物质均为标态。所以 NH_3 和铜氨络合离子的浓度都是1。所以由 K_s 的定义可知 $[\text{Cu}^{2+}] = 1/K_s$ 。

4. 中学中基团都是中性的，即不带电荷。但讲配位时，硝基，羧基为什么都带上了电荷？答：根据化学命名法，基团都带有一个或几个单电子，如甲基， $-\text{CH}_3$ ；亚甲基， $-\text{CH}_2-$ 。但是配位键不同于共价键。我们需要注意的是，配位键是配体提供一对电子给中心离子。那么配体经常会带负电荷，有负电

荷的配体有更好的给出孤对电子的能力。关于硝基与亚硝酸根的区别，我们知道它们的差别是配位原子不同，前者是N，后者是O。这是他们命名的差别所在。在有机化学中的硝基都是以N成键，尽管这时的硝基不带电荷。关于羟基和氢氧根，它们的区别在于成什么键。如果是离子键，应当叫氢氧根；如果成配位键，则应叫羟基，因为这时羟基上氧原子提供一对电子给中心离子。过渡元素的氢氧化物大多是配合物。

5. 还是搞不懂啊：为什么电子轨道的x,y,z轴要按配体的方向决定呢？难道d层轨道会随外界影响而改变方向？答：我们知道：自然界最基本的规律是“能量最低原理”。因此，d轨道的最佳方向也就是体系能量最低的结构。晶体场理论的核心是配体对d轨道的静电排斥。所以，5个d轨道的排布就是在满足轨道成6个键的基础上，其它轨道最大远离配体方向。所以，把x轴和y轴放在配体方向上就可以令其它三个d轨道获得稳定化能量(CFSE)，因此是一个合理的结果。上述结果已经得到了分子轨道理论的证实。对于晶体场理论来说，它的初衷是解释配合物的磁性和颜色，它只考虑静电场中轨道能量的上升和下降，而不考虑成键。按照一般的化学键图像，CFT把dz和dx²-y²两个轨道对准6个配体显然是不合理的，这是因为两个d轨道不能形成6个化学键。因此，用晶体场描述配合物成键是不准确的。从MO理论我们知道，八面体配合物采用sp³d²或d²sp³杂化，从而与配体形成6个配位键。所以，尽管CFT有其不合理之处，但是它仍可以用于简单的判断和预测。甚至有的教科书中把更严谨的配体场理论称为晶体场的MO理论。关于坐标系的方向，我们知道现实世界中并不存在一个独一无二的直角坐标系。因此，坐标系可以任

选。各个轨道相互间的方向是确定的，而把它们放在哪一个坐标系中，取决于它的环境或体系的能量。6. 轨道不会随配体改变方向，他们应该是互相影响，向最低能量的方向组合，所以才会有不同的形状的场，这样理解对吗？答：基本正确。但是，当一个中心原子形成配合物时，我们很难讲中心原子的轨道是否随配体而发生变化，因为我们可以把一个原子放在无数个方向不同的坐标系中而不影响它的性质。更技巧的说法是：双方共同找到一个能量最低的构型。比如，当配体围绕中心呈四面体排布时，中心原子为 sp^3 杂化，直角坐标的三个轴垂直穿过四面体的每个棱。当配体呈八面体排布时，中心原子采用 sp^3d^2 杂化，直角坐标的三个轴分别穿过两个处于对位的配体。因此中心原子轨道的杂化形式和方向都与配体的个数和排布有关。从这种意义上也可以说，中心原子的轨道发生了转动。7. 中学所讲的“配位键”用大学的理论如何解释？答：我不是特别清楚中学的配位键是怎么定义的。也许是按照价键理论定义的。价键理论引入配位键的目的是在画分子结构时，使每个原子周围保持八隅体结构。但是这个配位键并不能反映分子中真正的电子排布情况，它只是在价键理论适用的范围内有助于解释分子结构。100Test 下载频道开通，各类考试题目直接下载。详细请访问

www.100test.com