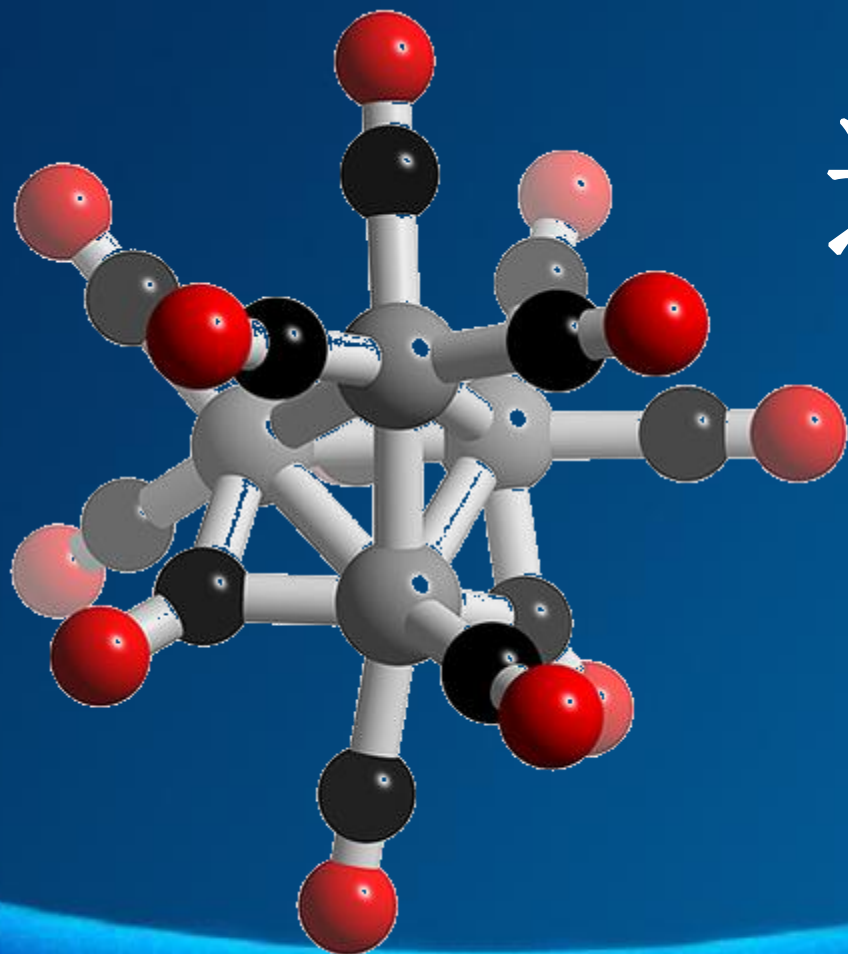


第十章

过渡金属元素



无机化学

第十章 过渡金属元素

- ✿ 10.1 配合物的结构和异构现象
- ✿ 10.2 配合物的价键理论
- ✿ 10.3 配合物的晶体场理论
- ✿ 10.4 3d过渡金属
- ✿ 10.5 4d和5d过渡金属
- ✿ 10.6 d过渡金属的生物功能

10.3 配合物的晶体场理论

- ★ 10.3.1 基本要点
- ★ 10.3.2 晶体场中的能级分裂
- ★ 10.3.3 晶体场中的d电子排布
—高自旋与低自旋
- ★ 10.3.4 晶体场稳定化能
- ★ 10.3.5 晶体场理论的应用



10.3.1 基本要点

(1) 将配体看成点电荷而不考虑其结构和轨道,认为中心离子与配体之间是纯粹的正、负电荷静电作用力。

(2) 配体对中心离子产生的静电场称为晶体场。晶体场中特定位置的配体对中心离子价层的5个不同取向的d轨道的排斥作用使得本来简并的d轨道分裂为2组或2组以上能级不同的d轨道,产生晶体场分裂能。

(3) d电子在分裂后的能级上重新排布,产生晶体场稳定化能(CFSE),这是配合物能够形成的能量因素。

21世纪高等院校教材

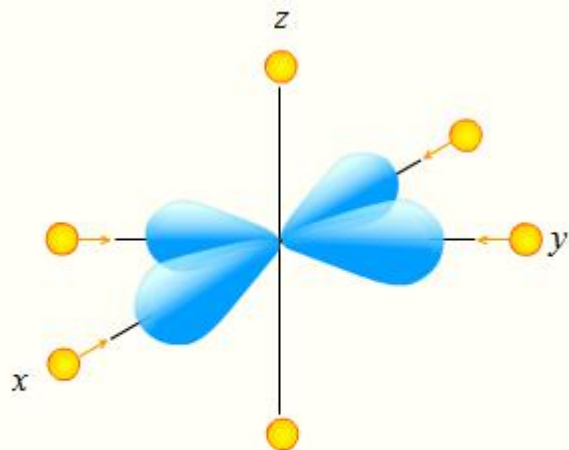
主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

科学出版社

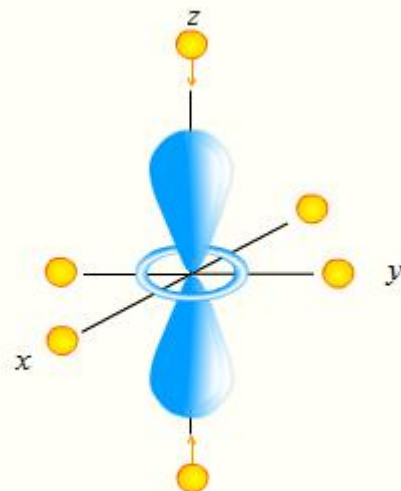
BACK

10.3.2 晶体场中的能级分裂



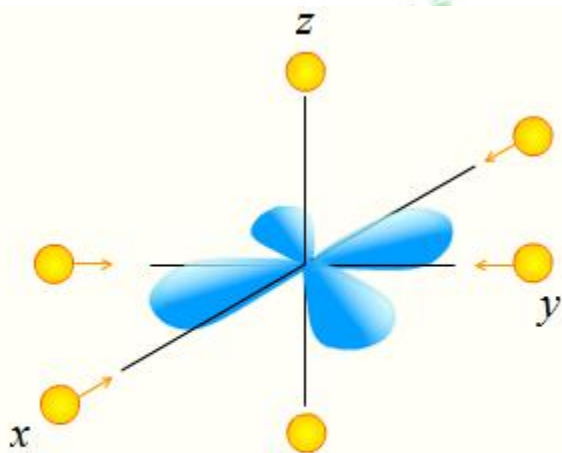
$d_{x^2-y^2}$

● —— 配体



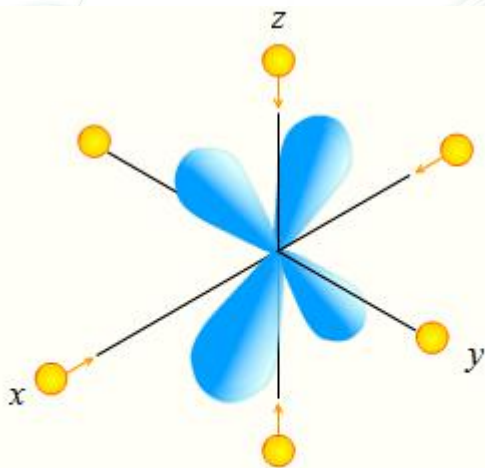
d_{z^2}

● —— 配体



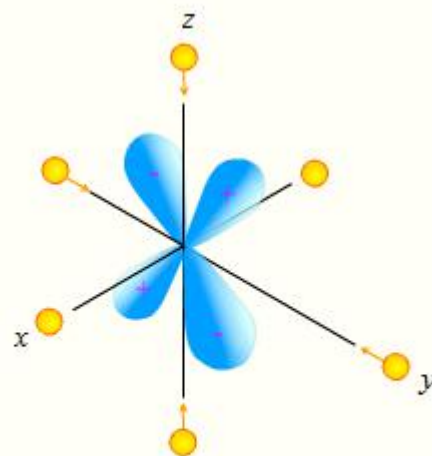
d_{xy}

● —— 配体



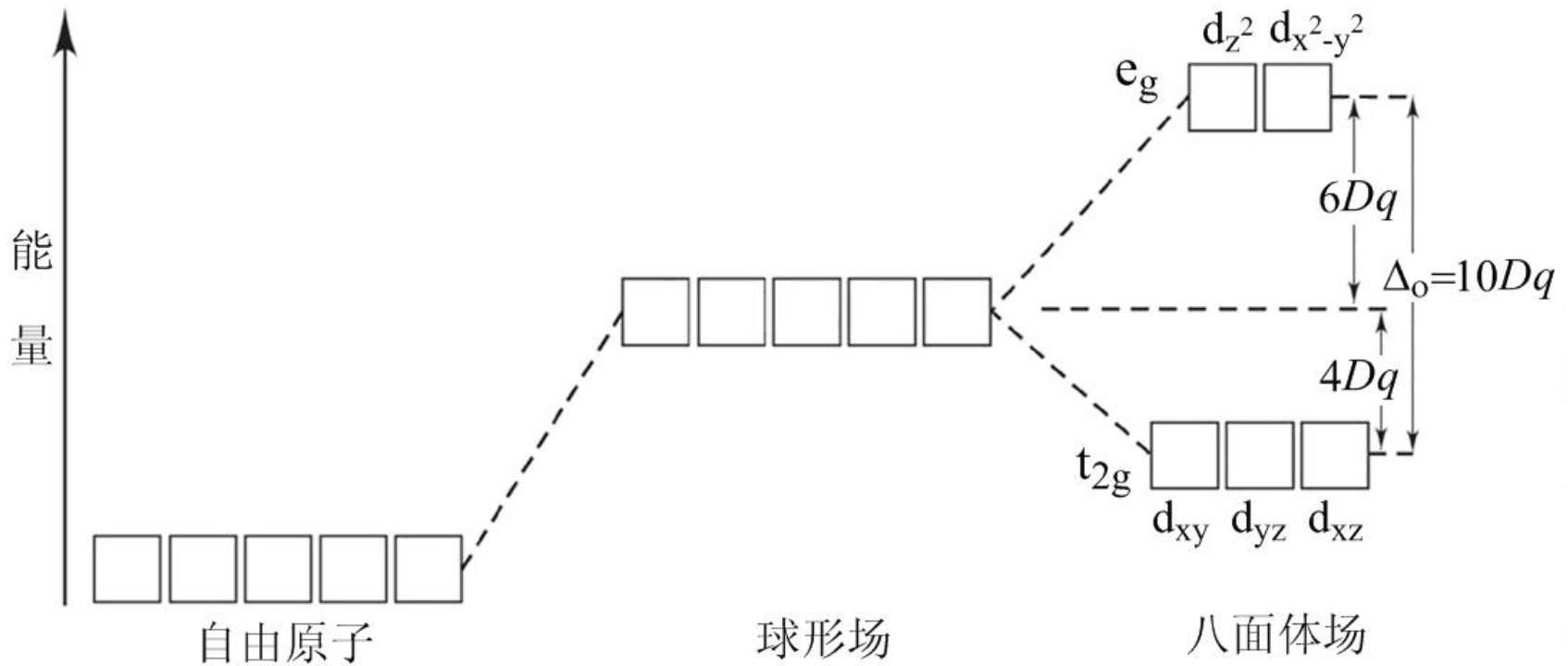
d_{xz}

● —— 配体



d_{yz}

● —— 配体



八面体场中的d轨道分裂

晶体场理论中，令 $\Delta_0 = 10Dq$ 。3个 t_{2g} 轨道能量降低 $4Dq$ ，而2个 e_g 轨道则上升 $6Dq$ 。

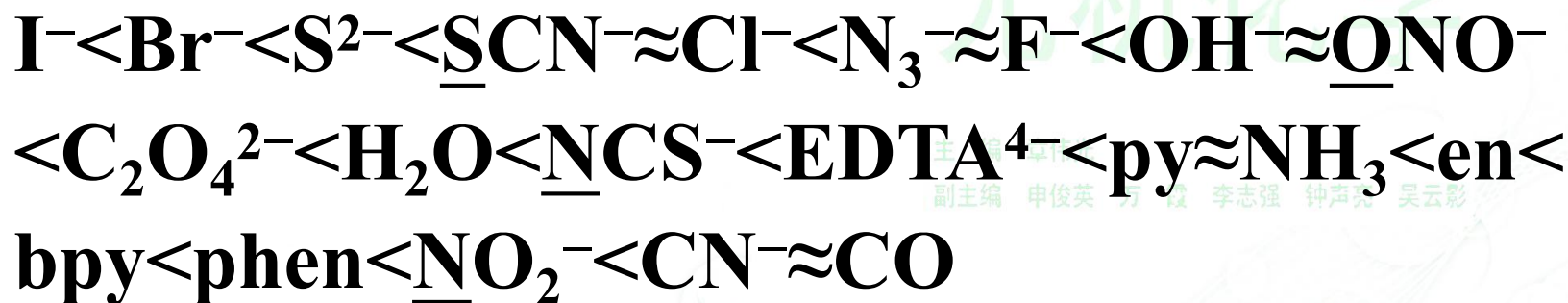
晶体场分裂能(Δ_o)的大小与中心离子的氧化数、中心离子所处的周期、配体的性质、配合物的空间构型等因素有关。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

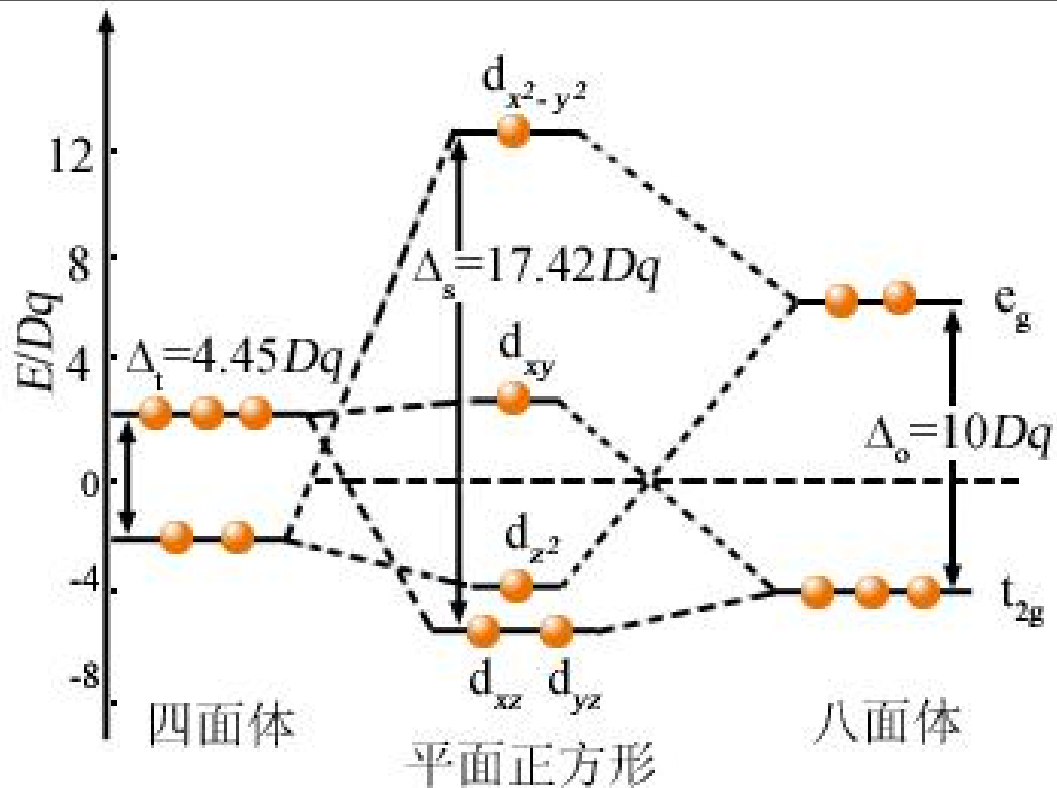
- (1) 中心离子的氧化数越高，分裂能越大。
- (2) 中心离子的周期数越大，分裂能越大。
- (3) 对相同中心离子、相同配合物构型，分裂能与配体有关。

实验测得配体场从弱到强存在着以下的顺序：



这个顺序称为光谱化学序列。

(4) 中心离子和配体都相同,但空间构型不同的配合物,由于所受配体的斥力会有差异,分裂后各d轨道的能级分布和晶体场分裂能也会不同。



不同空间构型配合物d轨道的晶体场分裂能(Dq)

构型	d_{z^2}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}	d_{yz}	d_{xz}
四面体	-2.67	-2.67	1.78	1.78	1.78
平面四方形	-4.28	12.28	2.28	-5.14	-5.14
八面体	6	6	-4	-4	-4

10.3.3 晶体场中的d电子排布

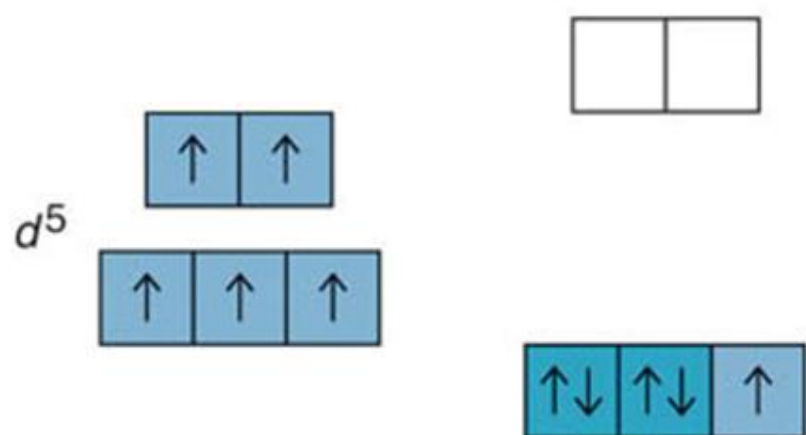
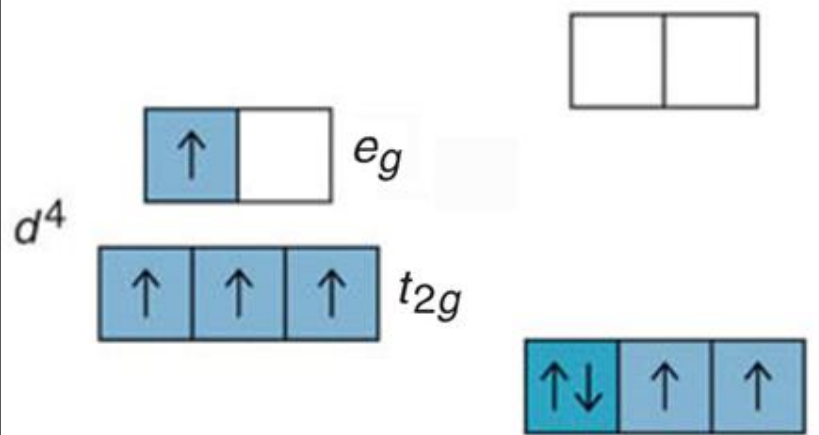
—高自旋与低自旋

电子在分裂后的d轨道中的排布首先必须满足前面已经学习过的**能量最低原理**、**Pauli不相容原理**和**Hund规则**三条规则.但在填充第4个电子时是配对进入一条轨道还是成单进入更高能级的 e_g 轨道,遵循下列规则:

2个电子填充在1条轨道中时由于静电斥力而需消耗一定的能量,这种能量称为**电子的成对能**,用符号 P 表示.

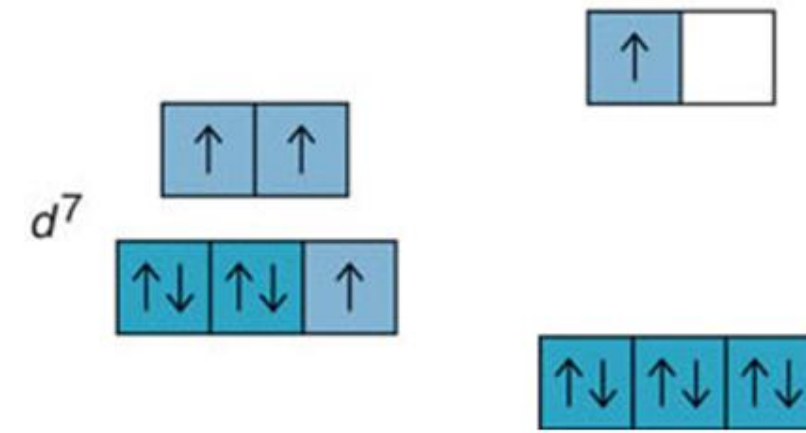
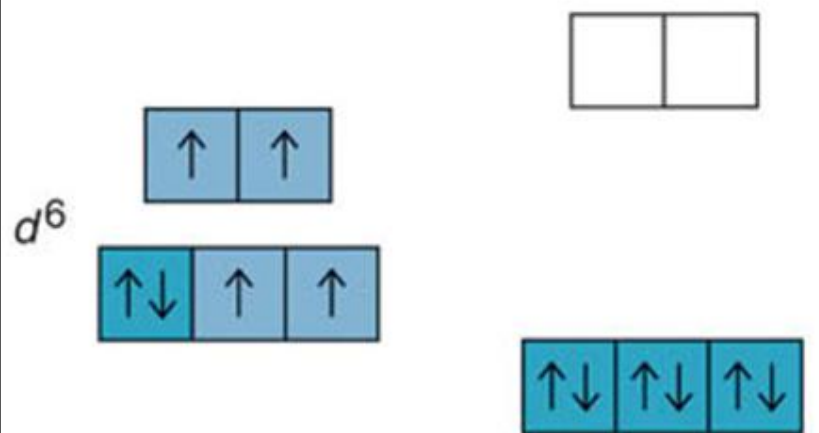
(1) 弱场配体,此时 $\Delta_0 < P$,电子成对所需能量更大,d电子将尽量减少成对,多占 t_{2g} 和 e_g 轨道,此时未成对电子较多,称为高自旋排布。

(2) 强场配体,此时 $\Delta_0 > P$,电子进入 e_g 轨道所需能量更大,d电子将先成对充满 t_{2g} 轨道,然后再进入 e_g 轨道,此时未成对电子较少,称为低自旋排布。



弱场/高自旋 强场/低自旋

弱场/高自旋 强场/低自旋



d^{4-7} 构型中心离子在八面体场中的d电子排布

四面体场中由于分裂能比较小,约为相同中心离子和配体在八面体场中分裂能(Δ_o)的4/9,通常小于成对能,因此四面体配合物中价层d电子一般都采取高自旋排布。

10.3.4 晶体场稳定化能

21世纪高等院校教材

d电子从未分裂的球形场d轨道进入分裂的d轨道所产生的总能量下降值，称为**晶体场稳定化能**，可用英文简称**CFSE**表示。

CFSE的计算

$$\begin{aligned}\text{CFSE} &= n_1 E(t_{2g}) + n_2 E(e_g) \\ &= n_1(-4Dq) + n_2(6Dq) \quad (\text{弱场})\end{aligned}$$

式中 n_1 为 t_{2g} 轨道中的电子数

n_2 为 e_g 轨道中的电子数

d^n	八面体弱场		八面体强场	
	高自旋排布	CFSE	低自旋排布	CFSE
d^1	t_{2g}^1	$-4Dq$	t_{2g}^1	$-4Dq$
d^2	t_{2g}^2	$-8Dq$	t_{2g}^2	$-8Dq$
d^3	t_{2g}^3	$-12Dq$	t_{2g}^3	$-12Dq$
d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	$-6Dq$	t_{2g}^4	$-16Dq + P$
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	$0Dq$	t_{2g}^5	$-20Dq + 2P$
d^6	$t_{2g}^4 e_g^2$	$-4Dq$	t_{2g}^6	$-24Dq + 2P$
d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	$-8Dq$	$t_{2g}^6 e_g^1$	$-18Dq + P$
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$	$-12Dq$	$t_{2g}^6 e_g^2$	$-12Dq$
d^9	$t_{2g}^6 e_g^3$	$-6Dq$	$t_{2g}^6 e_g^3$	$-6Dq$
d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$	$0Dq$	$t_{2g}^6 e_g^4$	$0Dq$

10.3.5 晶体场理论的应用

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编
副主编

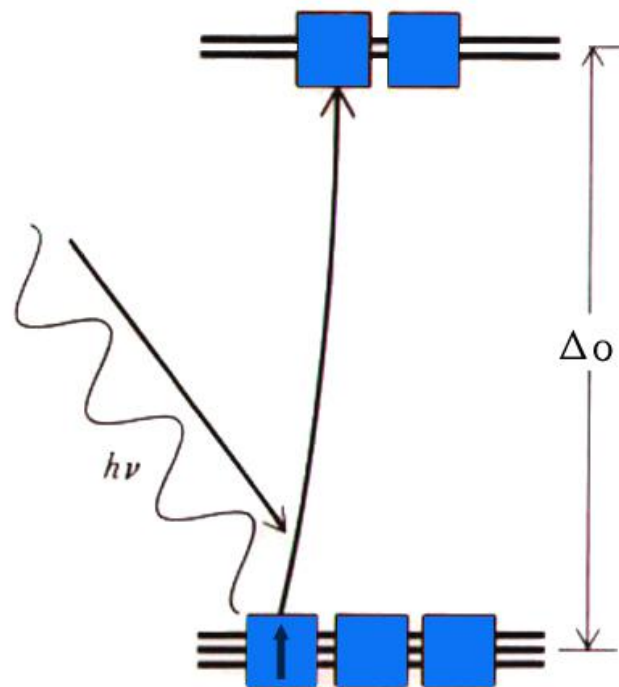
1. 配合物的颜色

过渡金属配合物产生颜色的原因是由于中心离子的d电子能级之间的跃迁导致。

- 所吸收光子的频率与分裂能大小有关。

$$\Delta_0 = h\nu = hc/\lambda$$

- 颜色的深浅与跃迁电子数目有关。



配合物吸收可见光中的某特定波长部分,就显示被吸收光的互补波长颜色.



当然,除了d电子能级跃迁以外,配合物中可能还存在其它类型的电子跃迁.如果吸收光刚好在可见光区范围,也同样会影响配合物的颜色.如 VO_4^{3-} 存在由配体 O^{2-} 向中心离子 V^{5+} 的电荷转移跃迁,导致其显黄色.

物质吸收波长与显示颜色的对照表

吸收波长 /nm	波数/cm ⁻¹	被吸收的光 的颜色	物质显示颜 色
400~435	25000~23000	紫色	黄绿色
435~480	23000~20800	蓝色	黄色
480~490	20800~20400	绿蓝色	橙色
490~500	20400~20000	蓝绿色	红色
500~560	20000~17900	绿色	红紫色
560~580	17900~17200	黄绿色	紫色
580~595	17200~16800	黄色	蓝色
595~605	16800~16500	橙色	绿蓝色
605~750	16500~13333	红色	蓝绿色

2. 配合物的磁性

由于光谱化学序列的存在，我们可以从配体判断晶体场是强场还是弱场，即可判断中心原子应采取低自旋还是高自旋d电子排布，从而可推测配合物是顺磁性还是反磁性，以及磁矩大小。

3. 配合物的稳定性

晶体场稳定化能(CFSE)的大小可以用来判断过渡金属配合物的稳定性.CFSE数值越小(即越负),则配合物稳定性越高.如 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 和 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的CFSE分别为 $-4Dq$ 和 $-24Dq+2P$,由于后者的 Dq 绝对值更大(CN^- 是强场配体,其 $P < 10Dq$),所以后者更稳定.