少学组化学期末复习讲座

配合物的结构与命名+结构化学

适用组别：预科二

核心模块：配合物结构命名 — 杂化轨道 — 晶体场理论

题型覆盖：命名题 — 判断题 — 填空题

期末复习专用

干佳禾　2026年2月整理

目录

1 配合物的结构与命名 **2**
1.1 核心基本概念（必考） 2
1.2 配合物的命名步骤 2
1.2.1 1. 整体命名规则 2
1.2.2 2. 内界配离子命名规则（核心必背） 2
1.3 命名例题及标准答案 3

2 杂化轨道与空间构型 **4**

3 配位键类型：内轨配键与外轨配键 **4**
3.1 1. 内轨/外轨配键核心定义 4
3.2 2. 配位键类型的影响因素 4

4 晶体场理论 **5**

5 综合练习 **5**
5.1 一、判断题（对打$\surd$，错打$\times$，PPT原版答案） 5
5.2 二、填空题 7

1 配合物的结构与命名

1.1 核心基本概念（必考）

配合物核心需明确六大概念，以$Fe_3[Fe(CN)_6]_2$为例：

1. 外界：与内界以离子键结合的离子，溶于水完全电离；
2. 内界：配位单元，用方括号标注，配合物核心，不电离；
3. 中心离子/原子：接受孤对电子的金属离子/原子，提供空轨道；
4. 配位体（配体）：提供孤对电子的分子/阴离子；
5. 配位原子：配体中直接与中心离子成键的原子；
6. 配位数：中心离子周围直接相连的配位原子总数；
7. 配离子电荷数：中心离子电荷与所有配体电荷的代数和。

1.2 配合物的命名步骤

配合物整体命名与一般无机化合物一致，核心难点为内界配离子，命名分「整体命名」和「内界命名」两步。

1.2.1 1. 整体命名规则

1. 外界为简单离子的酸根（如Cl^-）：称某化某；
2. 外界为复杂离子的酸根（如SO_4^{2-}）：称某酸某；
3. 外界为氢离子（H^+）：称某酸；
4. 外界为氢氧根离子（OH^-）：称氢氧化某。

1.2.2 2. 内界配离子命名规则（核心必背）

按固定顺序命名，不同配体间用「·」隔开，配体个数用「一、二、三」标注：

阴离子配位体 $\rightarrow$ 中性分子配位体 $\rightarrow$ 「合」 $\rightarrow$ 中心离子（罗马数字标氧化数）

补充细则（PPT原版）：

1. 多种阴离子配体：简单离子 $\rightarrow$ 复杂离子 $\rightarrow$ 有机酸根离子；
2. 同类配位体：按配位原子元素符号英文字母顺序排序；
3. 氧化数：无变化时可省略，有变化时必须用罗马数字标注；
4. 配体个数：标注在对应配体名称前，不同配体间用「·」分隔。

1.3 命名例题及标准答案

命名下列配位化合物，并指出中心离子、配位体、配位原子、配位数、配离子的电荷数：

表 1: 配合物命名及核心参数表

序号	化学式	命名（PPT原版）	中心离子/原子	配位原子	配位数	电荷数
1	$Fe_3[Fe(CN)_6]_2$	六氰合铁(Ⅱ)酸亚铁	Fe^{2+}(内)/Fe^{3+}(外)	C	6	-3
2	$Fe(CO)_5$	五羰基合铁(0)	Fe(原子)	C	5	0（中性）
3	$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	二氯·二氨合铂(Ⅱ)	Pt^{2+}	N、Cl	4	0（中性）
4	$K_2[HgI_4]$	四碘合汞(Ⅱ)酸钾	Hg^{2+}	I	4	-2
5	$[CrCl(H_2O)_4]Cl$	氯化一氯·四水合铬(III)	Cr^{3+}	O、Cl	6	+1
6	$K[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$	四硝基·二氨合钴(III)酸钾	Co^{3+}	N	6	-1
7	$(NH_4)_2[FeCl_5(H_2O)]$	五氯·一水合铁(III)酸铵	Fe^{3+}	O、Cl	6	-2
8	$[Co(NH_3)_2(en)_2](NO_3)_2$	硝酸二氨·二(乙二胺)合钴(Ⅱ)	Co^{2+}	N	6	+2

注：PPT原文中$K_2[Hg_4]$为笔误，正确为$K_2[HgI_4]$；$[CrCl(H_2O)_4]Cl$PPT答案为氯化二氯·四水合铬(III)，为书写笔误，按配位体实际为一氯·四水合铬(III)。

2 杂化轨道与空间构型

配合物的空间构型由中心离子的杂化类型唯一决定，配位数与杂化类型、空间构型一一对应（PPT原版对应表）：

表 2: 配位数-杂化类型-空间构型对应表

配位数	杂化类型	空间构型	典型实例
2	sp	直线形	$[Ag(NH_3)_2]^+$、$[Ag(CN)_2]^-$
3	sp^2	平面三角形	$[CuCl_3]^{2-}$
4	sp^3	正四面体	$[Zn(CN)_4]^{2-}$、$[Co(SCN)_4]^{2-}$
4	dsp^2	平面正方形	$[Ni(CN)_4]^{2-}$、$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$
5	dsp^3	三角双锥	$[Ni(CN)_5]^{3-}$、$Fe(CO)_5$
6	sp^3d^2	正八面体	$[CoF_6]^{3-}$、$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$
6	d^2sp^3	正八面体	$[Fe(CN)_6]^{3-}$、$[Co(NH_3)_6]^{3+}$

3 配位键类型：内轨配键与外轨配键

配位键根据离子性/共价性占比和杂化轨道来源分为内轨配键（共价配键）和外轨配键（电价配键）。

3.1 1. 内轨/外轨配键核心定义

1. 外轨配键（电价配键）：中心离子与电负性大的配位原子结合，离子性成分大；杂化仅用最外层ns、np、nd轨道，稳定性低。

2. 内轨配键（共价配键）：中心离子与电负性小的配位原子结合，共价性成分大；杂化用次外层$(n-1)d$+最外层ns、np轨道，稳定性高。

3.2 2. 配位键类型的影响因素

配位键类型由中心离子电子构型、中心离子电荷、配位原子电负性共同决定，其中电子构型为决定性因素：

1. 中心离子的电子构型（决定性）

   - d^{10}构型（Cu^+、Ag^+、Zn^{2+}）：无空次外层$(n-1)d$轨道，仅能形成外轨型；
   - d^8构型（Ni^{2+}、Pt^{2+}、Pd^{2+}）：次外层d轨道饱和，大多形成内轨型；
   - $d^4 \sim d^7$构型（Fe^{3+}、Co^{2+}）：内/外轨型均可，由配位原子电负性决定。

2. 中心离子的电荷：电荷数越多，对配体孤电子对引力越强，越易腾出次外层d轨道，越易形成内轨型（例：$[Co(NH_3)_6]^{2+}$外轨型，$[Co(NH_3)_6]^{3+}$内轨型）；

3. 配位原子的电负性

   - 电负性大（F、Cl、O）：易形成外轨型；
   - 电负性小（C、N，如CN^-、CO）：易形成内轨型。

4 晶体场理论

晶体场理论核心为d轨道的能级分裂，用于解释配合物的高/低自旋、稳定性。

1. 核心：中心离子的d轨道在配体静电场作用下发生能级分裂（原本能量简并的5个d轨道分为能量不同的轨道）；
2. 高/低自旋判断：由轨道分裂能（Δ）和电子成对能（P）决定，$\Delta < P$为高自旋，$\Delta > P$为低自旋；
3. 晶体场稳定化能（CFSE）通式（PPT原版）：

$$\text{CFSE} = (-4n_1 + 6n_2)Dq + (m_1 - m_2)P$$

   式中：m_1=八面体场中d轨道成对电子数，m_2=球形场中d轨道成对电子数，n_1=t_{2g}轨道电子数，n_2=e_g轨道电子数；
4. PPT原版实例计算：$n_1 = 6$、$n_2 = 0$、$m_1 - m_2 = 2$时，$\text{CFSE} = -24Dq + 2P$。

5 综合练习

5.1 一、判断题（对打√，错打×，PPT原版答案）

1. 凡是用sp^3杂化轨道成键的分子，其分子构型一定是正四面体。 ×
2. 根据价层电子对互斥理论，AB_2型分子的中心原子A的价层电子对数为2。 ×
3. 一个原子的p轨道与另外一个原子的p轨道重叠成键，一定形成π键轨道。 ×
4. C—C单键的键能为348kJ·mol^{-1}，因此C=C双键的键能为696kJ·mol^{-1}。 ×
5. $HgCl_2$与XeF_2的空间构型均为直线形，表明Hg原子和Xe原子均采用sp杂化。 ×
6. 根据分子轨道理论，O_2、O_2^+、O_2^-键能的大小顺序为$O_2 > O_2^+ > O_2^-$。 ×
7. 双原子成键，一个原子的$2p_x$轨道可以与另一个原子的$2p_y$轨道形成π轨道。 ×
8. IF_5分子有6对价层电子对，根据价层电子对互斥理论，该分子结构为八面体。 ×
9. 杂化轨道形成的化学键只能是σ键。 √
10. 共价键具有方向性和饱和性的特点。 √
11. 非极性分子中不会存在极性键。 ×

12. 化学键可以只由π键形成。 ×

13. 阴离子易被极化，而阳离子不能被极化。 ×

14. $[Co(en)_3]^{3+}$中的配位数为3。 ×

15. 在分子轨道理论中，电子只能排布在成键分子轨道上。 ×

5.2 二、填空题

1. PH_3分子中，P原子采用$\mathbf{sp^3}$杂化，分子空间构型为**三角锥**；BF_3分子中，B原子采用$\mathbf{sp^2}$杂化，分子空间构型为**平面三角形**。

2. 采用价层电子对互斥理论判断：SF_6的分子构型为**正八面体形**；NO_2^-的分子构型为**V形**；NO^+的分子构型为**直线形**；PF_5的分子构型为**三角双锥形**。

3. 在等性sp^3杂化轨道中，s轨道的成分占$\mathbf{1/4}$。

4. 下列分子中，只存在σ键的是$\mathbf{(a)NH_3}$、$\mathbf{(b)CH_4}$、$\mathbf{(e)CH_3OH}$；同时存在σ键和π键的是$\mathbf{(c)CO_2}$、$\mathbf{(d)O_2}$。

5. 尿素（H_2NCONH_2）分子中C原子的杂化形式为$\mathbf{sp^2}$。

6. $Pt(NH_3)_2Cl_2$的平面四方形顺反异构体：**顺式（Cl同侧，$\mathbf{Cl-Pt(NH_3)_2-Cl}$）**、**反式（Cl异侧，$\mathbf{Cl-Pt-Cl(NH_3)_2}$）**。

7. $[Co(en)_2Cl_2]^+$中的配位数为**6**，配体数为**4**；EDTA一个配体可提供**6**个配位原子。

8. 离子键的本质是**静电相互作用**，其特征是**无方向性、无饱和性**。

9. NO的路易斯电子结构式为: $\mathbf{N\equiv O}$:，键级为**2.5**。

10. 根据分子轨道理论，N_2的电子排布为$\mathbf{KK}(\sigma_{\mathbf{2s}})^{\mathbf{2}}(\sigma^*_{\mathbf{2s}})^{\mathbf{2}}(\pi_{\mathbf{2p_y}})^{\mathbf{2}}(\pi_{\mathbf{2p_z}})^{\mathbf{2}}(\sigma_{\mathbf{2p_x}})^{\mathbf{2}}$。