

《物质结构与性质》文字说理题之配位键和配合物



【方法和规律】

1、配位键(一种特殊的共价键)

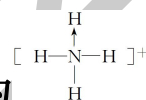
(1)孤电子对: 分子或离子中没有跟其他原子共用的电子对称为孤电子对

(2)配位键的形成: 成键的两个原子或离子一方提供孤电子对, 一方提供空轨道而形成的共价键。即: 共用电子对由一个原子单方向提供给另一原子共用所形成的共价键

(3)成键的性质: 共用电子对对两个原子的电性作用

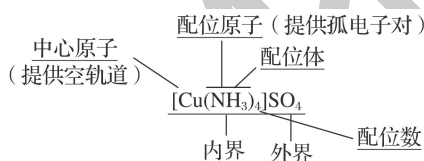
(4)配位键的表示方法: 常用“ \longrightarrow ”来表示配位键, 箭头指向接受孤电子对的原子

即: 电子对^A给予体 \longrightarrow 电子对^B接受体, 如: NH_4^+ 可表示为



(5)成键条件: 其中一个原子提供孤对电子, 另一原子提供空轨道

2、配合物



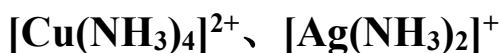
(1)中心原子: 提供空轨道接受孤对电子的原子叫中心原子。中心原子一般是带正电荷的金属离子(此时又叫中心离子), 过渡元素最常见

如: Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^+

(2)配位体: 含有并提供孤电子对的分子或离子, 即电子对的给予体。常见的配位体: H_2O 、 NH_3 、 SCN^- 、 CO 、 N_2 、 X^- 、 OH^- 、 CN^-

(3)配位原子: 配体中提供孤对电子的原子叫配位原子, 如: H_2O 中的 O 原子, NH_3 中的 N 原子

(4)配离子: 由中心原子(或离子)和配位体组成的离子叫做配离子, 如:



(5)配位数: 作为配位体直接与中心原子结合的离子或分子的数目, 即形成的配位键的数目称为配位数

如: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的配位数为 4, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的配位数为 2

(6)配离子的电荷数:配离子的电荷数等于中心离子和配位体电荷数的代数和

(7)内界和外界:配合物分为内界和外界,期中配离子称为内界,与内界发生电性匹配的阳离子(或阴离子)称为外界,如: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 的内界是 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, 外界是 SO_4^{2-} , 配合物在水溶液中电离成内界和外界两部分

即: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$, 而内界很难电离, 其电离程度很小, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$

3、配位键的强弱:配位键的强弱取决于配位体给电子的能力, 配位体给出电子能力越强, 则配位体与中心离子形成的配位键就越强, 配合物也就越稳定

【例题精讲】

配位键的形成条件	
答题策略	其中一个原子提供孤对电子, 另一原子提供空轨道
答题模板	×××提供孤对电子, ×××提供空轨道
1	Fe 原子或离子外围有较多能量相近的空轨道, 因此能与一些分子或离子形成配合物, 则与之形成配合物的分子的配位原子应具备的结构特征是: <u>具有孤电子对</u>
2	BF_3 和 NH_3 的分子能够通过配位键相结合的原因是: <u>NH_3 的 N 具有孤对电子, BF_3 中的 B 核外具有空轨道</u>
配位键强弱判断	
答题策略	配位键的强弱取决于配位体给电子的能力, 给出电子能力越强, 则配位键就越强
答题模板	A 元素的电负性比 B 元素小, A 原子提供孤电子对的倾向更大, 形成配位键更强
3	Co^{2+} 在水溶液中以 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 存在。向含 Co^{2+} 的溶液中加入过量氨水可生成更稳定的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, 其原因是: <u>N 元素电负性比 O 元素电负性小, N 原子提供孤电子对的倾向更大, 与 Co^{2+} 形成的配位键更强</u>

【题组训练】

- 1、[2019·全国卷 I·节选]乙二胺能与 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 等金属离子形成稳定环状离子，其原因是_____，其中与乙二胺形成的化合物稳定性相对较高的是_____(填“ Mg^{2+} ”或“ Cu^{2+} ”)
- 2、[2019·海南卷·节选] CuCl 难溶于水但易溶于氨水，其原因是_____，此化合物的氨水溶液遇到空气则被氧化为深蓝色，深蓝色溶液中阳离子的化学式为_____
- 3、 Co^{3+} 在水中易被还原成 Co^{2+} ，而在氨水中可稳定存在，其原因为_____
- 4、研究表明，对于中心离子为 Hg^{2+} 等阳离子的配合物，若配位体给出电子能力越强，则配位体与中心离子形成的配位键就越强，配合物也就越稳定。请预测 HgCl_4^{2-} 与 HgI_4^{2-} 的稳定性强弱，并从元素电负性的角度加以解释。 HgCl_4^{2-} 比 HgI_4^{2-} 更_____(填“稳定”或“不稳定”)，因为_____
- 5、已知 NF_3 与 NH_3 的空间构型相同，但 NF_3 不易与 Cu^{2+} 形成配离子，其原因是_____
- 6、 HF 能与 BF_3 化合得到 HBF_4 ，从化学键形成角度分析 HF 与 BF_3 能化合的原因_____
- 7、 H_2O 可以和 Cu^{2+} 形成配位键，而 CH_4 则不行，其原因是_____
- 8、 CO 的等电子体有 CN^- 、_____等。 CN^- 与 CO 均为配合物中常见的配体 CN^- 作配体时，提供孤电子对的通常是 C 原子而不是 N 原子，其原因是_____
- 9、已知硼酸(H_3BO_3)是一元酸，解释其原因_____
- 10、 NBH_4 的阴离子中一个 B 原子能形成 4 个共价键，而冰晶石(Na_3AlF_6) 的阴离子中一个 Al 原子可以形成 6 个共价键，原因是_____

11、向硫酸铜溶液中逐滴滴加氨水，首先形成蓝色沉淀，继续滴加氨水。沉淀溶解，得到深蓝色透明溶液，向深蓝色溶液中加入乙醇，析出深蓝色晶体

- ①写出沉淀溶解，得到深蓝色透明溶液的离子方程式_____
- ②为什么加入乙醇，能够析出深蓝色晶体?_____
- ③为什么 NH_3 常在配合物中作配体，而 NH_4^+ 却不能作配体?_____

【《物质结构与性质》文字说理题之配位键和配合物】答案

- 1、乙二胺的两个 N 提供孤对电子与金属离子形成配位键 Cu^{2+}
- 2、 Cu^+ 可与氨形成易溶于水的配位化合物（或配离子） $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- 3、 Co^{3+} 可与 NH_3 形成较稳定的配合物
- 4、不稳定（1 分）；Cl 比 I 电负性强，给出电子能力较弱，形成配位键较弱，配合物较不稳定
- 5、N、F、H 三种元素的电负性为 $\text{F} > \text{N} > \text{H}$ ，在 NF_3 中，共用电子对偏向 F，偏离 N 原子，使得氮原子上的孤电子对难于与 Cu^{2+} 形成配位键（ NH_3 中的 N 原子带负电性，易与 Cu^{2+} 结合， NF_3 的 N 原子带正电性，与带正电的 Cu^{2+} 相互排斥，难以结合）
- 6、 BF_3 中硼原子有空轨道，HF 中氟原子有孤电子对，两者之间可形成配位键
- 7、 H_2O 中的 O 原子中存在孤电子对，而 CH_4 中的 C 原子没有
- 8、 N_2 （或 NO^+ 等）；碳元素的电负性小于氮元素的电负性
- 9、 H_3BO_3 与一个水分子可形成配位键，产生 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 和一个 H^+
- 10、B 原子价电子层上没有 d 轨道，而 Al 原子价电子层上有 d 轨道
- 11、① $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$
②乙醇的极性小于水，在溶液中加入乙醇能够减小溶剂的极性，降低 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 的溶解度
③ NH_3 中 N 原子能够提供孤电子对，而 NH_4^+ 中 N 原子价电子层无孤电子对

