铜的三种典型配离子

高考真题汇编与考点精讲

一、考情总览

近六年高考对铜配离子的考查，已从“记住深蓝色”转向“用配位平衡解释颜色、用结构解释性质、用定量手段测组成”。统计范围内 13 道题中，非选择题 6 道、选择题 7 道，覆盖全部三种配离子；其中 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 出现 11 次，是绝对高频载体，$[CuCl_4]^{2-}$ 与 $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ 多以“对照颜色”“竞争配体”的身份出现。

表 1　2021—2026 年高考铜配离子相关真题分布

年份	卷别	题型	情境载体	涉及配离子	核心考点
2026	广东	非选择题(17)	铜氨配合物制备与酸反应	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$、$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$	制备、乙醇析晶、XRD、配离子解离、滴定定量
2026	湖南	选择题	铜铁混合物转化推断	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	以深蓝色配离子作推断证据
2025	浙江	选择题	铜及其化合物、晶胞	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$、$[Cu(NH_3)_4]^{+}$	配位键强度、中心离子价态
2025	江苏	选择题	含铜化合物性质探究	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$、$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$	配离子与简单离子性质差异、氧化性
2025	河南	选择题	简单配合物的形成与转化	三者均有	配位能力比较、溶剂、$[CuCl_4]^{2-}$ 生成条件
2024	重庆	选择题(11)	铜氨配合物生成过程	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	微粒浓度大小比较、电荷与物料守恒
2024	福建	选择题(4)	CuCl 探究 Cu(Ⅰ)、Cu(Ⅱ) 性质	$[Cu(NH_3)_2]^{+}$、$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	配位能力、氧化性、反应历程判断
2024	甘肃	选择题(节选)	AgCl 提取银	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	配离子与酸反应、平衡移动
2023	浙江 6 月	非选择题(节选)	氮及其化合物	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	配位后给质子能力变化
2023	河北	非选择题	氨法浸取铜包钢	$[Cu(NH_3)_4]Cl_2$	配离子组成、氧化还

年份	卷别	题型	情境载体	涉及配离子	核心考点
		（节选）		、$[Cu(NH_3)_2]Cl$	原、加酸沉淀
2022	河北	非选择题（节选）	铜锌锡硫（CZTS）材料	$[Cu(NH_3)_4]SO_4$	顺磁性、未成对电子、电离能
2022	北京	选择题	铁上电镀铜	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	电镀原理、配位平衡移动、镀层质量
2021	全国乙卷	非选择题（11，选考）	配离子结构（Cr 配合物）	同类型迁移至铜配离子	配体、键角、杂化、孤电子对

二、核心知识梳理

（一）配位键与配合物的基本认识

1. 形成条件：中心离子（或原子）有空的轨道，配体有孤电子对。配位键的本质是配体孤电子对进入中心离子空轨道所形成的 σ 键，具有方向性和饱和性，因此配位数和空间构型是确定的。

2. 内界与外界：配合物 $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ 中，$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 为内界，SO_4^{2-} 为外界。外界离子在水中完全电离，内界配离子只是微弱解离——这是“加 $BaCl_2$ 有沉淀、加 NaOH 无 $Cu(OH)_2$ 沉淀”的根本原因，也是判断内外界的实验依据。

3. Cu^{2+} 的价电子排布为 $3d^9$，有空的 4s、4p 轨道，可接受 4 个配体的孤电子对。由于 d^9 构型的姜-泰勒效应，$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ 与 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 均为**平面正方形**；而 $[CuCl_4]^{2-}$ 中 Cl^- 半径大、斥力强，取**四面体形**。这是本专题最易互换的两个构型。

4. 颜色的本质：配体场使中心离子 d 轨道能级分裂，电子在 d 轨道间跃迁吸收一定波长可见光，透射光即为观察到的颜色。配体不同→分裂能不同→吸收波长不同→颜色不同。这就是“换配体必然换颜色”的理论依据。

（二）四水合铜（II）离子 $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$

1. 结构与显色：Cu^{2+} 与 4 个 H_2O 的氧原子配位，平面正方形，蓝色。溶液中写作 $Cu^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_4]^{2+}$，中学常简写为 Cu^{2+}，但答“配位原子、配位数”时必须还原为 $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$。

2. 胆矾的组成：$CuSO_4·5H_2O$ 应写作 $[Cu(H_2O)_4]SO_4·H_2O$。其中 4 个水是配位水，与 Cu^{2+} 成键；第 5 个水以氢键与配位水和 SO_4^{2-} 相连，**不是配位水**。晶体中同时存在离子键、配位键和氢键。

3. 受热失水：$CuSO_4·5H_2O \rightarrow CuSO_4·3H_2O \rightarrow CuSO_4·H_2O \rightarrow CuSO_4$，蓝色逐渐变浅直至白色。故无水 $CuSO_4$ 可检验水，胆矾久置表面出现白色粉末即是风化失结晶水。

4. 水解：$[Cu(H_2O)_4]^{2+} \rightleftharpoons [Cu(OH)]^{+} + H_3O^{+}$，使 $CuSO_4$ 溶液显酸性；配制 $CuSO_4$ 溶液时加少量稀硫酸抑制水解，除铁时用 CuO 或 $NH_3·H_2O$ 调 pH 而不引入新杂质。

（三）四氨合铜（Ⅱ）离子 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

1. 生成与现象（必须背准顺序）：

$Cu^{2+} + 2NH_3·H_2O = Cu(OH)_2\downarrow + 2NH_4^{+}$（蓝色沉淀）

$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^{-}$（沉淀溶解，深蓝色）

该反应平衡常数 $K = K_{sp}[Cu(OH)_2]·K_{稳} \approx 4.8\times10^{-20}\times7.2\times10^{12} \approx 3.5\times10^{-7}$，数值很小，说明**纯净的 $Cu(OH)_2$ 难溶于 1 mol·L^{-1} 氨水**。实际制备能溶，是因为生成 $Cu(OH)_2$ 的同时产生 NH_4^{+}，$NH_4^{+} + OH^{-} \rightleftharpoons NH_3·H_2O$ 降低了 $c(OH^{-})$；向悬浊液中加少量硫酸铵固体，可看到固体溶解、溶液变深蓝。这一“铵盐促进溶解”是本专题的高频解释点。

2. 结构：4 个 Cu—N 配位键，平面正方形，深蓝色。1 mol $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 中含 **16 mol σ 键**（4 个 Cu—N + 4×3 个 N—H），常被误算为 4 mol。

3. 结晶：加入 95% 乙醇，体系极性降低，$[Cu(NH_3)_4]SO_4·H_2O$ 溶解度下降而析出深蓝色晶体，玻璃棒摩擦试管壁提供粗糙面、相当于晶种，加快成核。**不能用蒸发浓缩—冷却结晶**：加热使 NH_3 逸出、配离子被破坏，产率偏低，产品还会因生成 $CuSO_4$ 而发浅蓝。洗涤应选乙醇与浓氨水的混合液，既减少溶解损失，又抑制配离子解离。

4. 与酸反应：$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H^{+} = Cu^{2+} + 4NH_4^{+}$，深蓝色褪为蓝色。继续滴酸，$Cu^{2+}$ 与 SO_4^{2-}、OH^{-} 还可生成 $Cu_2(OH)_2SO_4$ 或 $Cu(OH)_2$ 沉淀，pH 曲线因此出现两次突变——第一次对应“配离子破坏并沉淀”，第二次对应“沉淀溶解”，两段耗酸量之比可用于反推沉淀组成。

5. 稳定性与氧化性：$K_{稳}$ 很大，配离子稳定；但 Cu^{2+} 被 NH_3 配位后电极电势显著降低，**氧化性明显减弱**，故铁钉插入深蓝色 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 溶液中无明显现象；只有加盐酸破坏配离子、释放出 Cu^{2+} 后，Fe 才能置换出铜。

6. 给质子能力：$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 中 N 上的孤电子对已用于形成配位键，且 Cu^{2+} 的正电场进一步降低 N 上电子云密度，故其 NH_3 给出质子的能力**弱于**游离 NH_3。

（四）四氯合铜（II）酸根 $[CuCl_4]^{2-}$

1. 结构与显色：Cu^{2+} 与 4 个 Cl^- 配位，四面体形，黄色；浓度高时呈棕黄色。

2. 核心平衡：

$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$（蓝） $+ 4Cl^- \rightleftharpoons [CuCl_4]^{2-}$（黄） $+ 4H_2O \qquad \Delta H > 0$

3. 三类操作的现象与方向：

① 加水稀释：$c(Cl^-)$ 减小，平衡左移，蓝色；

② 加 NaCl 固体或浓盐酸：$c(Cl^-)$ 增大，平衡右移，黄绿色加深至黄色；

③ 加热：正反应吸热，平衡右移，绿色加深；冷却：又变蓝。

因此 $CuCl_2$ 浓溶液呈黄绿色、稀溶液呈蓝色，介于二者之间的浓度呈绿色。

4. 浓盐酸体系更复杂：Cl^- 浓度很大时还会生成无色的 $[CuCl_3]^{2-}$ 和棕色的 $[Cu_2Cl_4(H_2O)]^-$，故“浓盐酸 + $CuCl_2$ + Cu 粉”类实验中颜色会由黄绿→棕→近无色，不能只用 $[CuCl_4]^{2-}$ 一种微粒解释。

5. 生成条件（易错）：$[CuCl_4]^{2-}$ 的生成必须有足够高的 $c(Cl^-)$。向铜氨溶液或 $CuSO_4$ 溶液中加**稀硫酸**，因体系中无足量 Cl^-，不会出现黄绿色——这正是 2025 年河南卷设置的错误选项。

（五）三种配离子的相互转化

以 $CuSO_4$ 溶液为起点，可串成一条“颜色链”：

$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$（蓝）—加少量 $NH_3\cdot H_2O$→ $Cu(OH)_2$↓（蓝）—加过量 $NH_3\cdot H_2O$→ $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$（深蓝）

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$（深蓝）—加乙醇→ $[Cu(NH_3)_4]SO_4\cdot H_2O$↓（深蓝晶体）—加 H^+→ Cu^{2+}（蓝）

$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$（蓝）—加浓盐酸或 NaCl(s)→ $[CuCl_4]^{2-}$（黄绿/黄）—加水→ $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$（蓝）

转化规律可概括为：**强配体取代弱配体，高浓度取代低浓度，升温有利于吸热的配位方向**。配位能力的相对大小为 $NH_3 > H_2O$；Cl^- 单独比较弱，但浓溶液中靠浓度取胜。

表 2　三种配离子的核心对比

项目	$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$[CuCl_4]^{2-}$
中心离子	Cu^{2+}（$3d^9$）	Cu^{2+}（$3d^9$）	Cu^{2+}（$3d^9$）
配体 / 配位原子	H_2O / O	NH_3 / N	Cl^- / Cl
配位数	4	4	4
空间构型	平面正方形	平面正方形	四面体形
颜色	蓝色	深蓝色	黄色（棕黄），与蓝混合呈黄绿
典型存在	$CuSO_4$ 溶液、胆矾	铜氨溶液、$[Cu(NH_3)_4]SO_4·H_2O$	$CuCl_2$ 浓溶液、浓盐酸体系
稳定性	较弱，易被取代	强，$K_{稳} \approx 7.2\times10^{12}$	取决于 $c(Cl^-)$，稀释即解体
特征反应	$Cu^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons$ 配离子	$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons$ 配离子	$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons$ 配离子 $+ 4H_2O$

表 3　本专题常见微粒颜色速查

微粒或物质	颜色	微粒或物质	颜色
$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$	蓝色	$Cu(OH)_2$	蓝色
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	深蓝色	$Cu_2(OH)_2SO_4$	浅蓝色
$[CuCl_4]^{2-}$	黄色（棕黄）	$CuSO_4·5H_2O$	蓝色
$[CuCl_3]^{2-}$	无色	无水 $CuSO_4$	白色
$[Cu_2Cl_4(H_2O)]^-$	棕色	Cu_2O	砖红色
$[Cu(NH_3)_2]^+$	无色	CuO	黑色

三、真题汇编（2021—2026）

（一）2026 年

【真题 1】（2026·广东卷·17，节选）

配合物应用广泛。某兴趣小组对铜的配合物进行探究实验。

（1）氨水的制备：需选择的装置有_____（填标号，装置图略）。

（2）制备铜氨溶液，以其为电解液在铁件表面镀铜，铁件应连接直流电源的_____极。

（3）铜氨配合物的制备与表征：向 $CuSO_4$ 溶液中滴加氨水至过量，得深蓝色溶液；加入乙醇，析出固体，过滤、_____、晾干得产物 Q。用 X 射线衍射仪测试 Q，观察到_____，说明 Q 为晶体。

（4）探究铜氨配合物与酸的反应。

④（ⅰ）用足量水溶解 $Cu(NH_3)_4SO_4·H_2O$，发现得不到澄清溶液，测得体系呈碱性。体系呈碱性的原因为铜氨配离子的解离及_____（用离子方程式表示）。

（ⅳ）移取上述稀氨水，用_____溶液滴定至终点，记录体积 V_1（空白实验）。

⑤数据处理：向待测液中滴加硫酸，pH 曲线出现两次突变，对应终点消耗硫酸体积依次为 V_2、V_3。则反应（a）与反应（b）消耗酸的体积比 V_a：V_b = _____（用 V_1、V_2、V_3 表示）。

⑥结果讨论：多次实验测得 V_a：V_b = 21：19。若沉淀只有 $Cu(OH)_2$，两步耗酸量应相等，故提出假设：沉淀中还含有 $Cu_2(OH)_2SO_4$。

a. 验证 SO_4^{2-} 存在：取洗净的沉淀少许，用稀盐酸完全溶解，_____，初步说明假设成立。

b. 某次实验 V_a：V_b = 21：19，则第一个终点时 $n[Cu_2(OH)_2SO_4]$：$n[Cu(OH)_2]$ = _____。

【答案】（1）AB　（2）负　（3）洗涤；明锐的衍射峰（或分立的斑点）　（4）④（ⅰ）$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_3·H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$　（ⅳ）0.1 $mol·L^{-1}$ H_2SO_4　⑤(V_2-V_1)：(V_3-V_2)　⑥a. 加入少量 $BaCl_2$ 溶液，出现白色沉淀　b. 1：18

【解析】（1）实验室用 NH_4Cl 与 NaOH 固体加热制 NH_3，用倒扣漏斗防倒吸把 NH_3 溶于水，故选 A、B；酸性干燥剂会与 NH_3 反应，不能用于氨的干燥。

（2）镀件作阴极，得电子析出铜，故接电源负极。

（3）过滤后需洗涤除去表面可溶性杂质；晶体具有周期性有序结构，X 射线衍射图谱表现为明锐的衍射峰，非晶体则为弥散晕圈。

（4）铜氨配离子解离出的 NH_3 与水生成 $NH_3·H_2O$ 并电离出 OH^-，故体系显碱性。空白滴定用同浓度 H_2SO_4，扣除 V_1 后即得配离子相关反应的真实耗酸量；若沉淀含 $Cu_2(OH)_2SO_4$，溶解时每 2 个 Cu 只需 1 个 SO_4^{2-} 对应的酸，耗酸偏少，故 $V_a > V_b$，比值偏离 1：1。检验 SO_4^{2-} 用盐酸溶解后加 $BaCl_2$；由 21：19 解得 $n[Cu_2(OH)_2SO_4]$：$n[Cu(OH)_2] = 1$：18。

【真题 2】（2026·湖南卷·选择题，情境节选）

常温下，铜铁混合物（粉末状）能发生如图所示的转化关系（图略）：混合物与黄绿色气体 c 反应，经一系列变化后得到红褐色沉淀 g、溶液 b，向溶液 b 中通入过量气体 e 后，在空气中久置可得沉淀 g；另一支路最终得到深蓝色溶液 f。

A. 溶液 h 可能是盐酸

B. 向溶液 b 中通入过量气体 e，空气中久置后可得沉淀 g

C. 固体残渣中有铜，可能有铁

D. 溶液 f 中含有 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

【答案】C

【解析】由黄绿色气体 c 为 Cl_2、红褐色沉淀 g 为 $Fe(OH)_3$，可推出 d 为 $FeCl_3$、b 为 $FeCl_2$；气体 e 为 NH_3，深蓝色溶液 f 必含 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$。铁的还原性强于铜，混合物与 Fe^{3+} 反应时铁先反应、铁耗尽后铜才反应，故残渣中若有铜，则一定没有铁，C 项“可能有铁”错误。本题的关键在于把“深蓝色”直接翻译成 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$。

（二）2025 年

【真题 3】（2025·浙江 6 月卷·选择题）

下列说法正确的是（　　）

A. 基态硫原子的价层电子轨道表示式中，有 7 对成对电子

B. 铜的焰色呈绿色，是因为铜原子核外电子从激发态跃迁到基态时释放能量

C. 基态铜原子失去 2 个电子后，3d 轨道全充满

D. $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 中配位键的强度大于 $[Cu(NH_3)_4]^{+}$

【答案】ABD

【解析】基态 S 为 $3s^23p^4$，1s、2s、2p、3s 及 3p 中的一个轨道成对，共 7 对，A 正确；焰色是电子由激发态回落到基态时以光的形式释放能量，B 正确；基态 Cu 为 $3d^{10}4s^1$，失 2 个电子后为 $3d^9$，并未全充满，C 错误；$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 中心离子电荷高、半径小，配位键更强，D 正确。本题把“配位键强度”与“中心离子价态、电荷”直接挂钩，是结构类选择题的典型设问。

【真题 4】（2025·江苏卷·选择题）

探究含铜化合物性质的实验如下：

步骤I　取一定量 5% $CuSO_4$ 溶液，加入适量浓氨水，产生蓝色沉淀。

步骤II　将沉淀分成两等份，分别加入相同体积的浓氨水、稀盐酸，沉淀均完全溶解，溶液分别呈现深蓝色、蓝色。

步骤III　向步骤II所得的深蓝色溶液中插入一根打磨过的铁钉，无明显现象；继续加入稀盐酸，振荡后静置，产生少量气泡，铁钉表面出现红色物质。

A. 步骤I产生的蓝色沉淀为 $[Cu(NH_3)_4]SO_4$

B. 步骤II的两份溶液中：$c_{深蓝色}(Cu^{2+}) < c_{蓝色}(Cu^{2+})$

C. 步骤III中无明显现象是由于铁钉遇深蓝色溶液迅速钝化

D. 步骤III中产生气体、析出红色物质的反应为 $[Cu(NH_3)_4]^{2+} + Fe = Cu + Fe^{2+} + 4NH_3\uparrow$

【答案】B

【解析】步骤I的蓝色沉淀是 $Cu(OH)_2$，A 错；深蓝色溶液中铜主要以 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 存在，游离 Cu^{2+} 极少，而蓝色溶液中铜主要以 Cu^{2+} 存在，故前者 $c(Cu^{2+})$ 更小，B 对；步骤III一开始无明显现象，是因为 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 氧化性弱、与 Fe 不反应，并非钝化，C 错；加盐酸后真正与 Fe 反应的是被释放出的 Cu^{2+} 和 H^+，D 所写反应不符，D 错。本题两次用到“配位后 $c(Cu^{2+})$ 极低、氧化性减弱”这一核心结论。

【真题 5】（2025·河南卷·选择题）

某同学设计如下实验，探究简单配合物的形成和转化（实验流程图略）：①向 $CuSO_4$ 溶液中滴加少量氨水；②将所得沉淀分离；③向沉淀中继续加氨水至沉淀溶解；④向所得深蓝色溶液中加入乙醇，析出深蓝色固体；⑤向深蓝色溶液中滴加盐酸，溶液呈黄绿色。

A. ②中沉淀与④中沉淀不是同一种物质

B. ③中现象说明配体与 Cu^{2+} 的结合能力：$NH_3 > H_2O$

C. ④中深蓝色物质在乙醇中的溶解度比在水中的小

D. 若向⑤中加入稀硫酸，同样可以得到黄绿色溶液

【答案】D

【解析】②中沉淀为 $Cu(OH)_2$，④中固体为 $[Cu(NH_3)_4]SO_4·H_2O$（或 $[Cu(NH_3)_4]SO_4$），A 对；NH_3 能取代配位的 H_2O，说明 NH_3 与 Cu^{2+} 结合能力更强，B 对；加乙醇后析出固体，说明该物质在乙醇中溶解度更小，C 对；⑤中呈黄绿色是因为生成了 $[CuCl_4]^{2-}$，必须有足量 Cl^-；稀硫酸不提供 Cl^-，不能得到黄绿色溶液，D 错。本题一次性串联了三种配离子，是最完整的“转化网络”型选择题。

（三）2024 年

【真题 6】（2024·重庆卷·11）

某兴趣小组探究 $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$ 的生成过程。若向 3 mL 0.1 $mol·L^{-1}$ $Cu(NO_3)_2$ 溶液中逐滴加入 1 $mol·L^{-1}$ 氨水，则下列说法正确的是（　　）

A. 产生少量沉淀时（pH = 4.8），溶液中 $c(NH_4^+) < c(OH^-)$

B. 产生大量沉淀时（pH = 6.0），溶液中 $c(NH_4^+) > c(NO_3^-)$

C. 沉淀部分溶解时，溶液中 $c(Cu^{2+}) < c(NH_4^+)$

D. 沉淀完全溶解时，溶液中 $2c\{[Cu(NH_3)_4]^{2+}\} > c(NO_3^-)$

【答案】C

【解析】滴加氨水依次发生：$Cu^{2+} + 2NH_3·H_2O = Cu(OH)_2\downarrow + 2NH_4^+$；$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$。

A 项 pH = 4.8 时溶液显酸性，$c(OH^-)$ 极小，故 $c(NH_4^+) > c(OH^-)$，A 错；

B 项此时溶质为 $Cu(NO_3)_2$ 与 NH_4NO_3，NO_3^- 来自两种盐、NH_4^+ 只来自一种盐，故 $c(NH_4^+) < c(NO_3^-)$，B 错；

C 项沉淀部分溶解时溶质为 NH_4NO_3 与 $[Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$，NH_4^+ 完全电离而游离 Cu^{2+} 极少，C 对；

D 项 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 部分水解，NO_3^- 不水解，故 $2c\{[Cu(NH_3)_4]^{2+}\} < c(NO_3^-)$，D 错。本题的解法是“先写反应、再定溶质、后用守恒”，不要凭感觉比较浓度。

【真题 7】（2024·福建卷·4）

用 CuCl 探究 Cu(Ⅰ)、Cu(Ⅱ) 的性质，实验步骤及现象如下：CuCl 白色粉末 →（加氨水）无色溶液 →（空气中放置）蓝色溶液 →（加铜粉）无色溶液 →（空气中放置）蓝色溶液。该过程中可能涉及的反应有：

① $CuCl + 2NH_3 \cdot H_2O = [Cu(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H_2O$

② $2[Cu(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + Cu\downarrow$

③ $[Cu(NH_3)_4]^{2+} + Cu = 2[Cu(NH_3)_2]^+$

④ $4[Cu(NH_3)_2]^+ + O_2 + 8NH_3 \cdot H_2O = 4[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4OH^- + 6H_2O$

A. 与 Cu^{2+} 的配位能力：$NH_3 < OH^-$

B. $[Cu(NH_3)_2]^+$ 为无色

C. 氧化性：$[Cu(NH_3)_2]^+ < [Cu(NH_3)_4]^{2+}$

D. 过程④中未发生反应②

【答案】A

【解析】CuCl 溶于氨水生成无色的 $[Cu(NH_3)_2]^+$；$[Cu(NH_3)_2]^+$ 被 O_2 氧化为深蓝色的 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$；加入铜粉后 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 又被 Cu 还原为 $[Cu(NH_3)_2]^+$，溶液褪色。

A 项若能生成 $Cu(OH)_2$ 沉淀，说明 OH^- 与 Cu^{2+} 结合能力更强，但实验中加氨水得到的是可溶配合物而非沉淀，不能据此得出 $NH_3 < OH^-$，该比较错误；B、C、D 均与反应事实相符。本题的价值在于呈现 Cu(Ⅰ)/Cu(Ⅱ) 配合物的完整氧化还原循环，并说明“配位能力比较必须有对应的实验事实支撑”。

【真题 8】（2024·甘肃卷·选择题，节选）

由 AgCl 提取 Ag 的流程中，用 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 作氧化剂，反应后将所得溶液加酸处理，可实现铜的回收与循环。

(1) 写出 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 与 H^+ 反应的离子方程式。

(2) 从平衡角度说明为什么加酸能使该配离子被破坏。

【答案】(1) $[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H^+ = Cu^{2+} + 4NH_4^+$　(2) H^+ 与 NH_3 结合生成 NH_4^+，使 $c(NH_3)$ 减小，$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 的解离平衡正向移动，配离子被破坏。

【解析】配离子的稳定性由 $K_{稳}$ 决定，但 $K_{稳}$ 只适用于配位与解离这一对平衡。当加入能与配体结合的物质（如 H^+ 与 NH_3、Ag^+ 与 Cl^-）时，配体被“抽走”，平衡按解离

方向移动，配离子即被破坏。这条思路可统一解释“加酸褪色”“加 Na_2S 使配合物解体”等一类问题。

（四）2023 年

【真题 9】（2023·浙江 6 月卷·非选择题，节选）

氮的化合物种类繁多。已知 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 可与 NH_3 相互转化，回答：

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 中 NH_3 的给出质子能力比游离 NH_3_____（填“强”或“弱”），原因是_____。

【答案】弱；配位后 N 上的孤电子对已用于形成配位键，且 Cu^{2+} 的正电场降低了 N 上的电子云密度，使 N—H 键极性增大、更不易给出质子。

【解析】“给出质子能力”看的是 N 上孤电子对能否结合 H^+。孤电子对一旦用于配位，给电子能力被“占用”；同时中心离子的正电荷通过诱导效应拉走电子云，进一步削弱碱性。同类结论：配合物中配体的碱性一般弱于游离配体，这也是“加酸可以破坏配离子”的原因之一。

【真题 10】（2023·河北卷·非选择题，节选）

某工厂用氨法浸取铜包钢（钢芯表面包覆铜）废料，流程中先得深蓝色溶液，再经氧化、加酸沉淀等步骤回收铜。回答：

（1）“浸取”后所得深蓝色溶液的主要溶质是_____（填化学式）。

（2）“浸取”时，除 $NH_3·H_2O$ 外还需通入空气，其中 Cu 与 $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$ 反应生成 $[Cu(NH_3)_2]Cl$，写出该反应的化学方程式。

（3）“氧化”工序中 $[Cu(NH_3)_2]^+$ 被 O_2 氧化为 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$，写出离子方程式。

（4）向 $[Cu(NH_3)_2]Cl$ 溶液中加入稀盐酸，生成白色沉淀，写出离子方程式。

【答案】（1）$[Cu(NH_3)_4]Cl_2$　（2）$[Cu(NH_3)_4]Cl_2 + Cu = 2[Cu(NH_3)_2]Cl$　（3）$4[Cu(NH_3)_2]^+ + O_2 + 8NH_3 + 2H_2O = 4[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4OH^-$　（4）$[Cu(NH_3)_2]^+ + 2H^+ + Cl^- = CuCl\downarrow + 2NH_4^+$

【解析】本题把铜氨配离子与 Cu(I) 配合物串成工业循环：Cu(II) 配合物把单质铜氧化溶解为 Cu(I) 配合物，Cu(I) 再被空气氧化回 Cu(II)，从而实现铜的浸出与富集。

（3）配平时抓住电子守恒：1 个 O_2 得 4 个电子，可氧化 4 个 $[Cu(NH_3)_2]^+$；为保持电荷与原子守恒，右侧补 $4OH^-$、左侧补 $2H_2O$。

（4）加酸后 NH_3 被 H^+ 夺走，游离 Cu^+ 与 Cl^- 结合为难溶的 CuCl 白色沉淀，这说明 Cu(I) 配合物在酸性条件下不稳定，需靠 Cl^- 继续配位才能存在。

（五）2022 年

【真题 11】（2022·河北卷·非选择题，节选）

以焙烧黄铜矿所得红渣等为原料可制备铜锌锡硫（CZTS）类材料，回答下列与铜有关的问题：

（1）Cu 的第二电离能远大于第一电离能，原因是_____。

（2）下列物质具有顺磁性的是_____（填标号）。

A. $[Cu(NH_3)_2]Cl$　　B. $[Cu(NH_3)_4]SO_4$　　C. $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$

【答案】（1）Cu^+ 的价电子排布为 $3d^{10}$，3d 轨道全充满、结构稳定，再失去一个电子需破坏这一稳定结构　（2）B

【解析】Cu 的第一电离能失去的是 $4s^1$ 电子，第二电离能失去的是 $3d^{10}$ 中的电子，故后者突增。顺磁性的判据是存在未成对电子：Cu^+ 为 $3d^{10}$，无未成对电子，抗磁；Cu^{2+} 为 $3d^9$，有 1 个未成对电子，顺磁。因此含 Cu(I) 的 A 抗磁，含 Cu(II) 的 B、C 均顺磁，题目限定单选项时按选项设置取 B。复习时把“价电子构型—未成对电子—磁性”三者连成一条线即可。

【真题 12】（2022·北京卷·选择题）

利用下图装置进行铁上电镀铜的实验探究（图略）。已知：

① $[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2e^- = Cu + 4NH_3$

② $[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3$

A. ①中阳极材料为纯铜

B. ②中 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 在阴极放电

C. 随阴极析出铜，推测②中溶液颜色变浅，平衡逆向移动

D. 加入氨水使 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 浓度增大，镀层更致密

【答案】C

【解析】电镀时阳极为镀层金属（纯铜），阴极为镀件，A、B 正确；阴极放电消耗 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$，其浓度减小，②的平衡应**向正反应方向（解离方向）移动**，C 错；加入氨水使配位平衡右移、$c(Cu^{2+})$ 降低且稳定，Cu^{2+} 缓慢放电，晶核形成与生长速率匹配，镀

层细致致密，D 正确。本题是“配位平衡 + 电解”的组合，判断平衡移动方向时必须先明确“谁被消耗”。

（六）2021 年

【真题 13】（2021·全国乙卷·11，选考结构题，迁移训练）

$[Cr(NH_3)_3(H_2O)_2Cl]^{2+}$ 中配体分子 NH_3、H_2O 以及 PH_3 的空间结构和相应键角如图（图略）。

（1）PH_3 中 P 的杂化类型是_____；NH_3 的沸点比 PH_3_____（填“高”或“低”），原因是_____。

（2）NH_3 中 ∠ HNH 比 H_2O 中 ∠ HOH_____（填“大”或“小”），原因是_____。

【答案】（1）sp^3；高；NH_3 分子间存在氢键　（2）小；NH_3 中 N 只有 1 对孤电子对，H_2O 中 O 有 2 对孤电子对，孤电子对对成键电子对的排斥作用更大，键角被压缩得更多

【解析】本题虽以 Cr 配合物为载体，但设问全部落在“配体的结构”上，与 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 完全同源：配位数看配位键数目，配位原子看提供孤电子对的原子，键角用 VSEPR 与孤电子对数解释。

迁移到铜配离子：NH_3 与 H_2O 同为 sp^3 杂化的配体，与 Cu^{2+} 配位时用 N、O 上的孤电子对；配位后孤电子对被占用，键角会有所变化，但“孤电子对越多、键角越小”的判断顺序不变。

四、命题规律与解题模型

（一）五类高频设问

1. 配位键与结构：配位原子是谁、配位数多少、空间构型、中心离子杂化方式、1 mol 配离子中 σ 键数目、未成对电子与顺磁性。

2. 配位能力比较：NH_3 与 H_2O、OH^- 与 NH_3、Cl^- 与 H_2O；判断依据是“加强配体能否把弱配体取代下来”，不能只凭感觉。

3. 颜色变化与平衡移动：加水、加配体、加热、加酸四类操作，先定位“改变的是哪种微粒浓度或温度”，再判方向。

4. 制备与分离：沉淀—溶解—乙醇析晶—洗涤—干燥；高频追问“为什么不用蒸发结晶”“为什么用乙醇—浓氨水混合液洗涤”。

5. 定量与滴定：由 pH 两次突变求两步耗酸比并反推沉淀组成；蒸馏定氮测纯度；碘量法测铜含量。

（二）解题模型：看—数—定—辨—析

一看中心：先确认是 Cu^{2+} 还是 Cu^{+}。Cu^{2+} 为 $3d^9$，蓝色、顺磁、配位数 4；Cu^{+} 为 $3d^{10}$，无色、抗磁，常以 $[Cu(NH_3)_2]^+$ 存在。

二数配体：配位数 = 配位键数；注意内界与外界，外界离子不占配位数。

三定构型：Cu^{2+} 配位数 4 时，配体为 H_2O、NH_3 取平面正方形，配体为 Cl^- 取四面体形。

四辨颜色：蓝 → $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$；深蓝 → $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$；黄绿或黄 → $[CuCl_4]^{2-}$；无色 → $[Cu(NH_3)_2]^+$ 或 $[CuCl_3]^{2-}$。颜色就是推断题里的“身份证据”。

五析平衡：改变 c(配体)、温度、加酸，先写平衡式，再判“消耗谁、生成谁”，最后回到颜色或现象。

（三）易错清单

表 4　本专题十条高频易错点

序号	常见错误认识	正确认识
1	$Cu(OH)_2$ 能顺利溶于氨水	$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightleftharpoons$ 配离子 $+ 2OH^-$ 的 K 仅约 3.5×10^{-7}，纯净 $Cu(OH)_2$ 难溶，需 NH_4^+ 降低 $c(OH^-)$ 才明显溶解
2	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 为正四面体形	Cu^{2+} 为 d^9，平面正方形
3	$[CuCl_4]^{2-}$ 为平面正方形	Cl^- 半径大、斥力强，取四面体形
4	加稀硫酸也能得到黄绿色	黄绿色来自 $[CuCl_4]^{2-}$，必须有足量 Cl^-，稀硫酸不提供 Cl^-
5	乙醇参与了配位反应	乙醇只降低溶剂极性、减小溶解度，属物理因素，不改变配离子组成
6	用蒸发浓缩—冷却结晶制铜氨晶体	加热使 NH_3 逸出、配离子破坏，产率低且产品发蓝，应加乙醇析晶
7	1 mol $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 含 4 mol σ 键	应为 16 mol：4 个 Cu—N 加 12 个 N—H
8	配离子中 NH_3 的碱性更强	孤电子对已配位，且中心离子正电场拉电子，给质子能力反而减弱

序号	常见错误认识	正确认识
9	铁能置换 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 中的铜	配位后 Cu^{2+} 浓度极低、氧化性大减，Fe 不反应；加酸破坏配离子后才反应
10	忽略 Cu(Ⅰ) 与 Cu(Ⅱ) 的差别	Cu^{+} $3d^{10}$：无色、抗磁；Cu^{2+} $3d^{9}$：蓝色、顺磁，氧化性、配位数均不同