



漫谈高考化学试题中判断化学键是否为配位键的解题思路

■ 周学兴, 赵 雯

【摘要】判断结构中化学键是否为配位键是高考热点、难点,通过分析高考化学试题,总结归纳了一套行之有效的解题思路。

【关键词】配位键; 高考化学试题; 解题思路; 高中化学

新高考方案的实施,人教版选择性必修二《物质结构与性质》已作为高考必考模块,其中关于配位键的判断是高考化学的热点、难点。文章通过高考化学试题阐述判断配位键的有效办法,以期提高解题效率,引导实施针对配位键的有效教学。

一、配位键的定义

2019 版人教版选择性必修二《物质结构与性质》指出“在四水合铜离子中,铜离子与水分子之间的化学键是由水分子提供孤电子对给予铜离子,铜离子接受水分子的孤电子对形成的,这类‘电子对给予-接受’键被称为配位键”。2019 版鲁科版选择性必修二《物质结构与性质》强调“形成配位键的共用电子对是由一方提供而不是双方共同提供的”,并指出“提供空轨道的称为中心原子或中心离子,提供孤电子对的称为配体”。

配位键亦是 σ 键,只是提供成键电子的情况相对特殊^[1]。也正因为如此促使了判断化学键是否是配位键的困难,症结在于“共用电子对”是来自何处。

二、感悟高考

例 1 (2024 年安徽卷第 11 题节选) 我国学者研发出一种新型水系锌电池,其示意图如图 1 所示。该电池分别以 Zn-TCPP(局部结构如标注框内所示) 形成的稳定超分子材料和 Zn 为电极,以 ZnSO_4 和 KI 混合液为电解质溶液。下列说法错误的是()

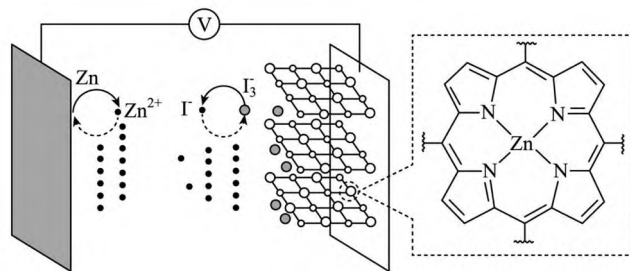


图 1

A. 标注框内所示结构中存在共价键和配位键

分析 很明显,4 个氮原子中有 2 个氮原子形成 3 个共价键,说明其得了 1 个电子,即这样的 N 通过孤电子对与 Zn^{2+} 的空轨道形成配位键。

启示 通过了解配体的配位原子的共价键数分析是否含有配位键的重要角度。通常短周期元素,需要满足 $8e^-$ 稳定结构。

例 2^[2] (2024 年黑吉辽卷第 11 题节选) 如图 2 所示反应相关元素中,W、X、Y、Z 为原子序数依次增大的短周期元素,基态 X 原子的核外电子有 5 种空间运动状态,基态 Y、Z 原子有 2 个未成对电子,Q 是 ds 区元素,焰色试验呈绿色。下列说法错误的是()

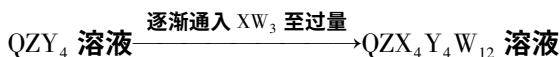


图 2

D. $\text{QZX}_4\text{Y}_4\text{W}_{12}$ 是配合物,配位原子是 Y

分析 反应图 2 中“逐渐通入 XW_3 至过量”可大胆猜想 XW_3 为 NH_3 ,基态氮原子核外电子的空间运动状态确实为 5 种。Q 是 ds 区元素,焰色试验呈绿色,则 Q 为 Cu;可猜想 QZY_4 为 CuSO_4 ,符合 S、O 均含有 2 个未成对电子。即 W、X、Y、Z、Q 分别为 H、N、O、S、Cu^[3]。

作者简介:周学兴(1989-),男,湖南省道县人,中学一级教师,主要从事中学化学教学研究

赵雯(1996-),女,湖南省慈利人,中学二级教师,主要从事中学化学教学研究



D项, $\text{QZX}_4\text{Y}_4\text{W}_{12}$ 为 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$, 其中 Cu^{2+} 提供空轨道、 NH_3 的氮原子提供孤电子对, 两者形成配位键, 配位原子为 N, 错误^[4]。

启示 要熟悉常见元素形成的含配位键的微粒。如ⅢA族元素元素为代表的 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 、 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 、 AlF_6^- , VA族为代表的 NH_4^+ 等。值得注意的是1个 Al^{3+} 与4个 OH^- 形成 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, 则说明其含4个配位键。

三、构建模型

通过上述例题, 不难发现, 快速判断是否存在配位键的方法有经验法、过程反应法。

1. 经验法

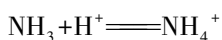
经验法主要是从熟悉的配体、中心离子或原子2个角度判断。

常见的配体有: NO_2^- 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 、 CN^- 、 C_5H_5^- 、 CH_3COO^- 、 CO 、 NH_3 、 H_2O 、 NO 、 CH_3CN 、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 等。

常见的中心原子或离子有: H^+ 、ⅡA族的Al、B等缺电子微粒, 过渡元素的原子或离子。

2. 过程反应法

通过了解化学反应可更准确判断配位键。如



可看出 NH_3 中氮原子提供孤电子对给 H^+ 形成配位键。

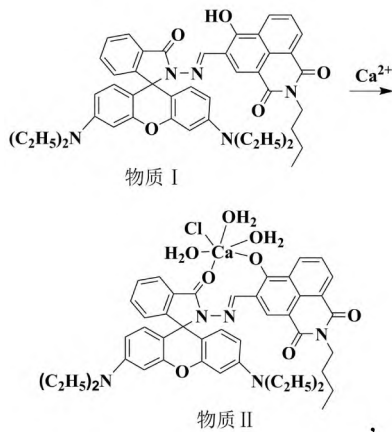


图3

再如图3所示, 可快速判断 Ca^{2+} 与3个 H_2O 、1个

带1个负电荷的 O 、1个 Cl^- 分别形成配位键。这也说明通过过程反应法也可快速判断配位键数目。

近年高考化学试题中, 2024年黑吉辽卷第11题、2024年新课标理综化学第11题、2023年全国甲卷第35题等试题均提供了反应过程, 更有利于考生判断是否存在配位键^[4]。

四、模型应用

练习1 (2024年江苏江卷6月化学第14题)

$\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$ 中的硅原子均通过 sp^3 杂化轨道成键, 与 NaOH 溶液反应硅元素均转化成 Na_2SiO_3 。下列说法不正确的是()

- A. $\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$ 分子结构可能是
- B. $\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$ 与水反应可生成一种强酸
- C. $\text{Si}_5\text{Cl}_{10}$ 与 NaOH 溶液反应会产生 H_2
- D. $\text{Si}_5\text{Cl}_{11}$ 沸点低于相同结构的 $\text{Si}_5\text{Br}_{10}$

分析 该结构中, 如图4所示的2个Cl, Cl最外层有7个电子, 形成了2个共价键, 因此其中1个应为配位键, 而Si不具备空轨道来接受孤电子

对, 因此 结构是错误的^[4]。

图4

练习2 (2023年全国甲卷第35题) 将酞菁—钴钛—三氯化铝复合嵌接在碳纳米管上, 制得一种高效催化还原二氧化碳的催化剂。回答下列问题:

(2) 酞菁和钴酞菁的分子结构如图5所示。

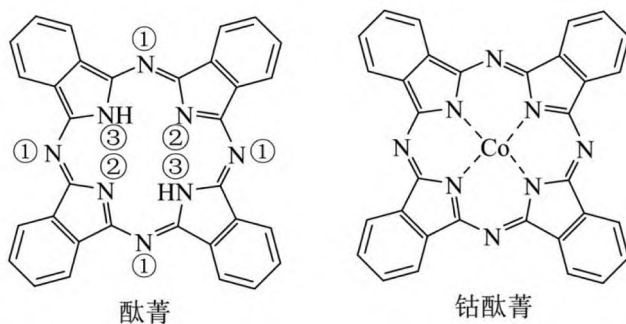


图5

酞菁分子中所有原子共平面, 其中p轨道能提供1对电子的氮原子是_____ (填图5酞菁中氮原



子的标号)。钴酞菁分子中,钴离子的化合价为_____,氮原子提供孤对电子与钴离子形成_____键。

分析 该题的关键是认识到钴微粒与 N 之间形成的是配位键,方可分析出 3 个空的答案。

解法 1 经验法: 由于存在钴元素,且酞菁分子中含有多个配位原子,故 Co 与 N 之间形成配位键。标号为③的氮原子有单电子,须先从外界获取 1 个电子后,再提供孤电子对与中心原子钴离子配对,化合价记为 -1 价,标号为②的氮原子没有单电子,可直接提供孤电子对,化合价可记为 0 价。根据钴酞菁分子化合价代数和等于 0,即可判断出中心原子 Co 的化合价为 +2 价^[1]。

此外,该物质类似于人教版选择性必修 2 第 98 页中图 3-43 叶绿素结构,其示意图如图 6 所示。

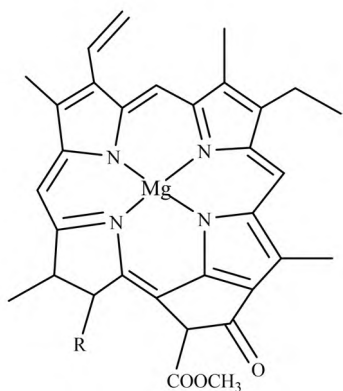


图 6

解法 2 过程反应法: 该题也可通过分析酞菁和钴酞菁分子结构的差异,不难构建反应: 酞菁 + $\text{Co}^{2+} \rightarrow$ 钴酞菁 + 2H^+ , 说明③号 N 上的 H 以 H^+ 形式“离去”后 N 带 1 个负电荷,故其中 p 轨道能提供 1 对电子的氮原子是③号 N。②号 N 上不带电荷,提供孤电子对于 Co^{2+} 形成配位键,还有 1 个电子在 p 轨道参与形成 π 键。

五、一些启示

考查配位键时,题干应提供配合物的反应过程,是准确判断配位键的关键信息。若不提供信息,会造成学生将“配位键”误认为“双方提供共用电子”而判断错误的情况。

此外,还需要注意一些创新性考查,如 2024 年安徽卷第 17 题不常见配位键物质,试题如下。

例 3 乙烯是一种用途广泛的有机化工原料。由乙烷制乙烯的研究备受关注。回答问题:

(4) 通过 Cu^+ 修饰的 Y 分子筛的吸附-脱附,可实现 C_2H_4 和 C_2H_6 混合气的分离。 Cu^+ 的_____与 C_2H_4 分子的 π 键电子形成配位键,这种配位键强弱介于范德华力和共价键之间。

分析 该题乙烯提供 π 键作为“孤电子对”进入中心离子或原子的空轨道形成配位键。

综上,在掌握判断配位键的解题方法的同时,仍需要注重配位键概念的深度认识,即“电子对给予-接受”键。

参考文献:

- [1] 黄河. 高中化学学业质量水平视角下的教学设计与实践——以配位键与配位化合物为例 [J]. 实验教学与仪器, 2024, 41(04): 42-45.
- [2] 姜国庆. 配合物的高考方向分析及解题策略 [J]. 高中数理化, 2024(14): 42-46.
- [3] 金鑫. 2024 年高考“元素推断”试题解法赏析 [J]. 中学化学, 2024(07): 54-56.
- [4] 李晓峰. 例析物质结构、元素周期律在高考选择题中的考查 [J]. 教学考试, 2024(32): 51-55.
- [5] 豆真, 朱思光, 张仿刚. “配位键与配合物”考点归纳 [J]. 中学化学, 2023(12): 41-43.
- [6] 杨义洪, 季宝璋, 肖龙海. 高考赋能新质生产力发展——基于对 2024 年全国 14 份高考及等级考化学试卷的分析 [J]. 基础教育课程, 2024(08): 85-91.
- [7] 王春, 单旭峰, 江合佩. 基于 SOLO 分类评价理论的高考化学试题能力结构水平分析及教学启示——以 2023 年高考全国甲卷和乙卷理综化学试题为例 [J]. 化学教学, 2023(11): 83-90.

湖南省常德市第一中学 (415000)]