

# 江苏省仪征中学 2021—2022 学年度第二学期高二化学学科导学案

## 专题 4 分子空间结构与物质性质

### 第二单元 配合物的形成和应用

#### 第 1 课时 配合物的形成

研制人：杨震 审核人：李萍

班级：\_\_\_\_\_ 姓名：\_\_\_\_\_ 学号：\_\_\_\_\_ 授课日期：\_\_\_\_\_

本课在课程标准中的表述：

认识简单配位化合物的成键特征；能正确运用化学符号描述配合物的组成；学会简单配合物的实验制备；能联系配合物的组成和结构解释相关的实验现象；认识生命体中配位化合物的功能，列举配合物在药物开发和催化剂研制等领域的重要应用。

#### 【学习目标】

1. 认识简单配合物的概念及形成条件。
2. 掌握配合物的基本组成。

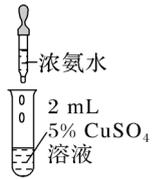
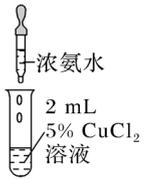
#### 【学习过程】

#### 导学：知识梳理

##### 一、配合物的形成

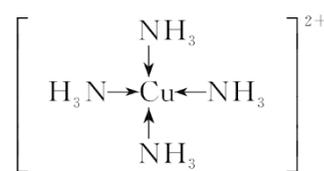
##### 1. 配合物的制备

(1)按表中实验操作步骤完成实验，并填写下表：

实验操作步骤			
实验现象	三支试管中先生成_____，之后随浓氨水的滴入，沉淀逐渐_____，最后变为_____		
结论	_____		

(2)研究表明，反应生成深蓝色溶液中的溶质为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ，把 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 溶于水发生电离，电离方程式为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 = \text{_____}$ ，说明 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{NH}_3$ 分子之间存在较为强烈的\_\_\_\_\_。

(3) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  (配离子)的形成： $\text{NH}_3$ 分子中氮原子的\_\_\_\_\_进入 $\text{Cu}^{2+}$ 的\_\_\_\_\_， $\text{Cu}^{2+}$ 与 $\text{NH}_3$ 分子中的氮原子通过共用\_\_\_\_\_形成配位键。配离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 可表示为(如图所示)



##### 2. 配位化合物的概念

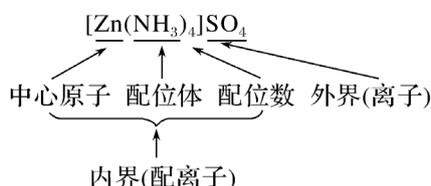
由提供孤电子对的\_\_\_\_\_与接受孤电子对的中心原子以配位键结合形成的化合物称为配位化合物，简称配合物。如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 等均为配合物。

##### 3. 配合物的组成

##### (1) $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 的组成

在 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 中， $\text{Zn}^{2+}$ 与 $\text{NH}_3$ 分子以配位键结合形成配合物的内界 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ， $\text{SO}_4^{2-}$ 为配合物的\_\_\_\_\_。 $\text{Zn}^{2+}$ 提供空轨道接受孤电子对，是\_\_\_\_\_； $\text{NH}_3$ 分子中N原子提供孤电子对，是\_\_\_\_\_， $\text{NH}_3$ 分子是\_\_\_\_\_； $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中， $\text{Zn}^{2+}$ 的\_\_\_\_\_为4。

##### (2)图示



#### 4. 配位键的形成

##### (1) 形成条件

成键原子一方含有孤电子对，另一方具有接受孤电子对的\_\_\_\_\_。

##### (2) 常见的中心原子和配位体

①  $\text{Fe}^{3+}$ 、\_\_\_\_\_、 $\text{Zn}^{2+}$ 、\_\_\_\_\_等具有空轨道的过渡金属离子(或原子)常作为配合物的中心原子。

②  $\text{H}_2\text{O}$ 、\_\_\_\_\_、 $\text{CO}$  及  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、\_\_\_\_\_等含有孤电子对的中性分子或离子常作为配位体。

#### 二、配合物的空间构型

##### 1. 顺反异构

配合物  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  的中心原子是\_\_\_\_\_，配位体是\_\_\_\_\_。

(1)  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  为平面四边形，2 个相同的配位体在 Pt 原子的同一侧的称为顺式(常称为“顺铂”)，不在同一侧的称为反式(常称为“反铂”)。其结构简式分别为



(2) 顺式、反式  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  的性质如下表所示：

配合物	颜色	极性	在水中的溶解性 100 g 水中	抗癌活性
A	棕黄色	极性	0.257 7 g	有活性
B	淡黄色	非极性	0.036 6 g	无活性

则配合物 A 是\_\_\_\_\_ (填“反式”或“顺式”，下同)  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ，配合物 B 是\_\_\_\_\_  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 。

(3) 结论：含有\_\_\_\_\_配位体的配合物，若配位体在空间的\_\_\_\_\_不同，就可能形成不同几何构型的配合物，其\_\_\_\_\_不同，\_\_\_\_\_也有差异，互为同分异构体。

##### 2. 立体结构

常见配离子的立体结构：

①  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  \_\_\_\_\_，

②  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  \_\_\_\_\_，

③  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  \_\_\_\_\_，

④  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  \_\_\_\_\_。

#### 预习自测

1. 下列描述中正确的打“√”，错误的打“×”。

(1) 配位键实质上是一种特殊的共价键( )

(2) 提供孤电子对的微粒既可以是分子，也可以是离子( )

(3) 有配位键的化合物就是配位化合物( )

(4) 配位化合物都很稳定( )

(5) 在配合物  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  中的  $\text{Cl}^-$  均可与  $\text{AgNO}_3$  反应生成  $\text{AgCl}$  沉淀( )

(6)  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  是配合物，它是由中心原子与配体构成的( )

2. 回答下列问题：

(1) 若  $\text{BCl}_3$  与  $\text{XY}_n$  通过 B 原子与 X 原子间的配位键结合形成配合物，则该配合物提供孤电子对的原子是\_\_\_\_\_。

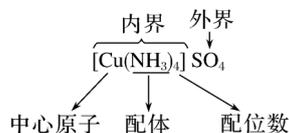
(2) 向  $\text{CuSO}_4$  溶液中加入过量  $\text{NaOH}$  溶液可生成  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ 。不考虑立体构型， $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$  的结构可用示意图表示为\_\_\_\_\_。

## 导思:

### 一、配合物的组成与制备

#### 1. 形成配合物的原理

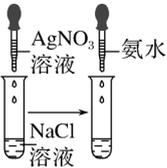
#### 2. 配合物的组成



常见配合物中配离子的组成

配离子	中心离子	配体	配位数
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$			
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$			
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$			
$\text{Fe}(\text{SCN})_3$			
$[\text{Fe}(\text{CO})_5]$			
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$			

#### 3. 常见配合物的制备实验

实验操作	实验现象	有关反应离子方程式
	溶液变红色	
	先产生白色沉淀，加氨水振荡后白色沉淀消失，得到澄清的无色溶液	

#### 名师点拨

- (1)许多过渡金属离子对多种配体具有很强的结合力，因而，过渡金属配合物远比主族金属配合物多。
- (2)有些配合物是由中心原子与配体构成的，如  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$  等。
- (3)配合物在水溶液中电离成内界和外界两部分，如  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} + 2\text{Cl}^-$ ，而内界微粒很难电离(电离程度很小)，因此，配合物  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  内界中的  $\text{Cl}^-$  不能被  $\text{Ag}^+$  沉淀，只有外界中的  $\text{Cl}^-$  才能与硝酸银溶液反应产生沉淀；即  $1 \text{ mol} [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  最多能与  $2 \text{ mol} \text{Ag}^+$  结合生成  $\text{AgCl}$  沉淀。

## 导练:

- 下列不属于配位化合物的是( )
  - 六氟合铝酸钠:  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$
  - 氢氧化二氨合银:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$
  - 六氟合铁酸钾:  $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$
  - 十二水硫酸铝钾:  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
- 配位化合物的数量巨大，组成和结构形形色色，丰富多彩。配合物  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  的中心离子、配体和配位数分别为( )
  - $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{NH}_3$ 、4
  - $\text{Cu}^+$ 、 $\text{NH}_3$ 、4
  - $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{OH}^-$ 、2
  - $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{NH}_3$ 、2



**江苏省仪征中学 2021—2022 学年度第二学期高二化学学科作业**  
**专题 4 分子空间结构与物质性质**  
**第二单元 配合物的形成和应用**  
**第 1 课时 配合物的形成**

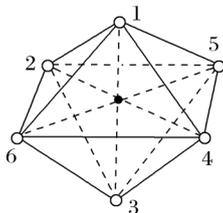
研制人：杨震      审核人：李萍

班级：\_\_\_\_\_ 姓名：\_\_\_\_\_ 学号：\_\_\_\_\_ 时间：\_\_\_\_\_ 作业时长：30 分钟

一、选择题(共 10 小题，每小题只有一个选项符合题意)

1. 下列分子或离子中，能提供孤电子对与某些金属离子形成配位键的是 ( )  
①H<sub>2</sub>O ②NH<sub>3</sub> ③F<sup>-</sup> ④CN<sup>-</sup> ⑤CO  
A. ①②      B. ①②③      C. ①②④      D. ①②③④⑤
2. 关于[Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>]Br·2H<sub>2</sub>O 的说法正确的是 ( )  
A. 配体为水分子，配原子为 O，外界为 Br<sup>-</sup>      B. 中心离子的配位数为 6  
C. 中心离子 Cr<sup>3+</sup> 采取 sp<sup>3</sup> 杂化      D. 中心离子的化合价为 +2
3. 下列配合物的配位数是 6 的是 ( )  
A. K<sub>2</sub>[Co(SCN)<sub>4</sub>]      B. Fe(SCN)<sub>3</sub>  
C. Na<sub>3</sub>[AlF<sub>6</sub>]      D. [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>
4. 若 X、Y 两种粒子之间可形成配位键，则下列说法正确的是 ( )  
A. X、Y 只能是分子  
B. X、Y 只能是离子  
C. 若 X 提供空轨道，则 Y 至少要提供一对孤电子对  
D. 一定是 X 提供空轨道，Y 提供孤电子对
5. 关于下列说法正确的是 ( )  
A. 配合物[Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> 配位数为 6  
B. 配合物[Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> 中，配体为 NH<sub>3</sub> 和 Cl<sup>-</sup>，[Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> 为内界  
C. 配合物[Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> 中 Zn<sup>2+</sup> 和 NH<sub>3</sub> 以离子键结合  
D. 在 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和 Fe(CO)<sub>5</sub> 中都存在配位键
6. 下列组合中，中心离子的电荷数和配位数均相同的是 ( )  
A. K[Ag(CN)<sub>2</sub>]、[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub>  
B. [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>、[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl  
C. [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl、[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>  
D. [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>、[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub>
7. 某物质 A 的实验式为 CoCl<sub>3</sub>·4NH<sub>3</sub>，1 mol A 中加入足量的 AgNO<sub>3</sub> 溶液中能生成 1 mol 白色沉淀，以强碱处理并没有 NH<sub>3</sub> 放出，则关于此化合物的说法中正确的是 ( )  
A. Co<sup>3+</sup> 只与 NH<sub>3</sub> 形成配位键  
B. 配合物配位数为 3  
C. 该配合物可能是平面正方形结构  
D. 此配合物可写成[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>]Cl
8. 普鲁士蓝的化学式为 Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>，下列说法正确的是 ( )  
A. 该物质中 Fe<sup>2+</sup> 与 Fe<sup>3+</sup> 数目之比为 4 : 3  
B. 1 mol 该物质中含 σ 数目为 18N<sub>A</sub>  
C. 该物质中只存在共价键和配位键，不存在离子键  
D. Fe<sup>3+</sup> 的核外电子排布式为[Ar]3d<sup>5</sup>

9. 已知:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  易溶于水, 难溶于酒精, 水溶液中存在平衡:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$ 。下列说法不正确的是 ( )
- A.  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  可通过  $\text{CuSO}_4$  溶液与过量氨水作用得到
- B. 加热  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  溶液, 上述平衡正向移动,  $\text{Cu}^{2+}$  浓度增大
- C. 加热浓缩  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  溶液, 再冷却结晶, 获得产品中混有  $\text{CuSO}_4$  晶体
- D. 向  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  溶液中, 缓慢逐滴加入乙醇, 可析出大颗粒晶体
10.  $\text{Co}^{3+}$  的八面体配合物  $\text{CoCl}_m \cdot n\text{NH}_3$  如图所示, 其中数字处的小圆圈表示  $\text{NH}_3$  分子或  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Co}^{3+}$  位于八面体的中心。若 1 mol 配合物与  $\text{AgNO}_3$  作用生成 2 mol  $\text{AgCl}$  沉淀, 则  $n$  的值是 ( )



- A. 2  
B. 3  
C. 4  
D. 5

## 二、非选择题(共 4 小题)

11. (1)指出配合物  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$  的配离子、中心原子、配位体、配位数\_\_\_\_\_。
- (2)在  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  配离子中, 中心原子的配位数为\_\_\_\_\_, 配离子的空间构型是\_\_\_\_\_。
- (3)配合物  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Br}_2]\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  中, 中心原子的化合价为\_\_\_\_\_, 配离子的电荷数为\_\_\_\_\_。
12. +3 价  $\text{Co}$  的八面体配合物  $\text{CoCl}_m \cdot n\text{NH}_3$ , 中心原子的配位数为 6。若 1 mol 配合物与  $\text{AgNO}_3$  溶液作用, 生成 1 mol  $\text{AgCl}$  沉淀, 则  $m$ 、 $n$  的值为 ( )
- A.  $m=1, n=5$   
B.  $m=3, n=4$   
C.  $m=5, n=1$   
D.  $m=4, n=5$
13. (1)配离子  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  的中心离子是\_\_\_\_\_, 配位体是\_\_\_\_\_, 配位数为\_\_\_\_\_。
- (2)过渡元素钴有两种化学式均为  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{BrSO}_4$  的配合物, 且配位数均为 6, 它们分别溶解于水时电离出的阳离子的化学式可能为\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。鉴别两者的实验方法是分别取样并滴加\_\_\_\_\_ (填化学式) 溶液。

## 拓展探究

- 14\*. (1)配位化学创始人维尔纳发现, 取  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  (黄色)、 $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$  (紫红色)、 $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  (绿色) 和  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  (紫色) 四种化合物各 1 mol, 分别溶于水, 加入足量硝酸银溶液, 立即产生氯化银, 沉淀的量分别为 3 mol、2 mol、1 mol 和 1 mol。
- ①请根据实验事实用配合物的形式写出它们的化学式。  $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  \_\_\_\_\_,  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$  (绿色和紫色) \_\_\_\_\_。
- ②上述配合物中, 中心离子的配位数都是\_\_\_\_\_。
- (2)向黄色的三氯化铁溶液中加入无色的  $\text{KSCN}$  溶液, 溶液变成红色, 该反应在有的教材中用方程式  $\text{FeCl}_3 + 3\text{KSCN} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_3 + 3\text{KCl}$  表示。经研究表明,  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  是配合物,  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{SCN}^-$  不仅能以 1:3 的个数比配合, 还可以其他个数比配合, 请按要求填空:
- ①  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{SCN}^-$  反应时,  $\text{Fe}^{3+}$  提供\_\_\_\_\_,  $\text{SCN}^-$  提供\_\_\_\_\_, 二者通过配位键结合。
- ②所得  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{SCN}^-$  的配合物中, 主要是  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{SCN}^-$  以个数比 1:1 配合所得离子显红色, 含该离子的配合物的化学式是\_\_\_\_\_。