第7章 配合物与配位平衡 习题及答案

**（乔正平）**

1. 指出下列配合物或配离子中心体的氧化数  
（1）[Co(NH3)5Cl](NO3)2  
（2）[Cr(H2O)4Cl2]+  
（3）[Cu(NH3)4]2+  
（4）Mn(CO)5  
（5）H[Co(CO)4]  
（6）[TcH9]2-  
答：（1-6）分别是：+3、+3、+2、0、-1、+7

2. 指出下列配合物或配离子中心体的配位数  
（1）[PtCl2(Ph3P)2]  
（2）[Fe(CO)4 Cl2]  
（3）面式-[Ir(NH3)3Cl3]  
（4）[Ta(NCS)6]-  
（5）[UO2F5]3-  
（6）[Cr(en)2(NH3)2I2]+  
答：（1-6）分别是：4、6、6、6、7、6

3. 命名下列配合物

（1）[Fe(en)2ClBr]Cl  
（2）Ag3[Co(CN)6]

（3）[PtII(NH3)4][PtIVCl6]

（4）[Pt(NO2)(NH3)(NH2OH)Py]Cl

（5）[Co(NO2)(NH3)5]Cl2

（6）[Co(ONO) (NH3)5]Cl2

答：（1）氯化一溴·一氯·二(乙二胺)合铁(III)  
（2）六氰合钴(III)酸银  
（3）六氯合铂(II)酸四氨合铂(IV)  
（4）氯化一硝基·一氨·一羟胺·一吡啶合铂(II)  
（5）二氯化一硝基·五氨合钴(III)  
（6）二氯化一亚硝酸根·五氨合钴(III)

4.请画出下列配合物的空间异构体

（1）[PtBrCl(NH3)Py]

（2）[Co(NH3)4Cl2]-

（3）[Pt(NH3)3Cl3]+

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 解： | （1） |  |  |  |
|  | （2） |  |  |  |
|  | （3） |  |  |  |

5.用价键理论解释下列配合物或配离子的形成过程  
（1）[Cd(CN)4]2-（sp3杂化）

（2）Fe(CO)5（dsp3杂化）

解：

（1）[Cd(CN)4]2- Cd2+ 是4d10的构型，d轨道全充满，只能用5s和5p杂化。配位数为4，sp3杂化。

sp3

Cd2+

5s

5p

接受来自4个CN **–** 的4对电子

sp3杂化

（2）Fe(CO)5 Fe氧化数为0，价电子构型：3d64s2，配位数为5，sp3d或dsp3杂化，因为CO中C的电负性小，易给出电子，对中心体d轨道影响大，所以采用dsp3杂化。Fe原子8个价电子全部排布在4个3d轨道上，空出一个3d轨道与4s和4p进行杂化。

dsp3

Fe

4s

4p

3d5

接受5个CO中5对电子

4s

4p

3d8

dsp3杂化

3d8

3d8

dsp3

6. [Co(CN)6]4-，根据磁性分析有1个单电子。请用价键理论解释这个配离子为什么极易被氧化。

解：配位数为6，sp3d2或d2sp3杂化，Co2+的价电子构型是3d7。如果采用sp3d2杂化，7个3d电子占据5个d轨道，则会有3个单电子，与磁性质不符。所以是采用d2sp3杂化，这样必须空出2个d轨道。而7个电子至少要占用4个轨道，所以其中一个电子在形成配离子时被激发到了能量高的4d轨道上，所以不稳定，容易失去，即被氧化。

7. 用价键理论解释，当Ni2+形成稳定的八面体配合物时，都是顺磁性的。

答：形成八面体配合物，配位数为6，sp3d2或d2sp3杂化。而Ni2+的价电子构型是3d8，8个电子至少需要4个轨道，无法空出2个d轨道去形成d2sp3杂化。所以只能采用sp3d2杂化，8个电子依然占据5个d轨道，有2个单电子，所以是顺磁性的。

8. 利用价键理论预测下列配离子的几何构型和磁矩。

（1）[Ag(CN)2]-

（2）[Fe(CN)6]3-

（3）[Zn(CN4)]2-

答：（1）[Ag(CN)2]-，配位数为2，直线型，sp杂化。Ag+价电子构型4d10，无单电子，抗磁的。（2）[Fe(CN)6]3-，配位数为6，正八面体。CN-中C的电负性小，易给出电子，对中心体d轨道影响大，所以采用d2sp3杂化。Fe 3+价电子构型3d5，排布在3个d轨道上，有1个单电子，根据计算，磁矩等于1.7B.M.。（3）[Zn(CN4)]2-，配位数为4，sp3杂化（正四面体构型）或d2sp3杂化（平面正方形）。根据Zn2+价电子构型3d10判断，只能形成sp3杂化，因为10个d电子至少要占据5个d轨道，没有多余的空d轨道去杂化。没有单电子，所以是抗磁性的。

9. 根据磁性判断下列配离子中心体的杂化轨道类型。

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | （1）[Fe(H2O)6]2+ | （2）[MnCl4]2- | （3）[Mn(CN)6]4- |
| 磁矩 / B. M. | 5.30 | 5.88 | 1.70 |

答：根据计算，各配离子的单电子数；结合中心离子价电子构型，得出中心离子的杂化轨道类型：

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | （1）[Fe(H2O)6]2+ | （2）[MnCl4]2- | （3）[Mn(CN)6]4- |
| 单电子数 / 个 | 4 | 5 | 1 |
| 中心离子价电子构型 | 3d6 | 3d5 | 3d5 |
| 中心离子的杂化轨道类型 | sp3d2  外轨型 | sp3  外轨型 | d2sp3  内轨型 |

10. 药物硝普钠Na2[Fe(CN)5NO]是一种无机化合物，它在手术中供应NO来降低血压。

（1） 写出该配合物的系统命名。（提示：配体NO为电中性，且名字为亚硝基）

（2）用晶体场理论，写出中心体的d电子构型 （用群轨道符号t2g、eg），预测该化合物高自旋还是低自旋，以及给出其未成对电子数。

（3）预测 [Fe(CN)5NO]2– 分解释放NO 会比较快还是比较慢？简要解释你的答案。

答：（1）五氰基•亚硝基合铁(III)酸钠

（2）CN– 和 NO均为强场配体，高自旋，电子排布：t2g5 ，未成对电子数是1个

（3）会比较慢，因为 根据电子排布t2g5eg0判断，晶体场稳定化能比较负，( –20Dq+2P)，绝对值较大，所以配合物会比较稳定，所以分解释放NO 会比较慢。

11. 用数据解释下列现象：(1) AgNO3溶液中加入数滴KCl溶液，立即生成白色沉淀；(2)再加入氨水，白色沉淀消失，转为澄清透明无色溶液；(3)滴加KBr溶液，生成乳黄色沉淀；(4) 滴加Na2S2O3溶液，沉淀又溶解；(5) 滴加KI溶液，析出黄色沉淀；(6) 滴加KCN溶液，黄色沉淀溶解；(7) 滴加(NH4)2S溶液，生成棕色沉淀。

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 物质 |  | 物质 |  |
| AgCl | 1.77 × 10-10 | [Ag(NH3)2]+ | 1.12×107 |
| AgBr | 5.35 × 10-13 | [Ag(S2O3)2]3- | 2.88×1013 |
| AgI | 8.52 × 10-17 | [Ag(CN)2]- | 1.26×1021 |
| Ag2S | 6.30× 10-50 |  |  |

解：

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 序号 | 方程式 | 平衡常数 |
| (1) | Ag+ + Cl- → AgCl | = 5.65 × 109 |
| (2) | AgCl + 2NH3 → [Ag(NH3)2]+ + Cl- | = 1.98 × 10-4 |
| (3) | [Ag(NH3)2]+ + Br− → AgBr + 2 NH3 | = 1.67× 105 |
| (4) | AgBr + 2S2O32-→[Ag(S2O3)2]3-+ Br − | =15.4 |
| (5) | [Ag(S2O3)2]3-+ I − → AgI + 2S2O32- | = 4.08 ×102 |
| (6) | AgI + 2CN− →[Ag(CN)2]- + I − | =1.07×105 |
| (7) | 2[Ag(CN)2]- + S2− → Ag2S+ 4CN− | = 1.00 ×109 |

平衡常数体现反应进行的程度，实际操作过程中，会因为配体或者沉淀剂的过量是反应正向发生。

12. 计算AgBr在1.0 mol·dm-3氨水中的溶解度。= 1.12×107；5.35 × 10-13

解：设AgBr在1.0 mol·dm-3氨水中的溶解度为x mol·dm-3

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | AgBr | + | 2 NH3 |  | [Ag(NH3)2]+ | + | Br − |
| 起始浓度/ mol·dm-3 |  |  | 1.0 |  | 0 |  | 0 |
| 平衡浓度/ mol·dm-3 |  |  | 1.0 - 2x |  | x |  | x |
|  |  |  | ≈1.0 |  |  |  |  |

x = 2.4×10-3

13. 铜(II)和氨生成[Cu(NH3)4]2+配离子，反应方程式如下：

Cu2+ (aq) + 4 NH3 (aq) [Cu(NH3)4]2+ = 5×1012

现将0.020mol硝酸铜溶解在1.0L 1.00M的NH3溶液中，计算Cu2+, NH3, [Cu(NH3)4]2+的浓度（忽略氨的碱性）

解：由于稳定常数较大，Cu2+几乎全部转化为[Cu(NH3)4]2+。NH3的消耗量近似按照Cu2+消耗量的4倍即0.080mol计算。设平衡时Cu2+ 浓度为x mol·dm-3：

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Cu2+ (*aq*) | + | 4 NH3 (*aq*) |  | [Cu(NH3)4]2+ |
| 起始浓度/ mol·dm-3 | 0.020 |  | 1.00 |  | 0 |
| 平衡浓度/ mol·dm-3 |  |  | 1.00–4×(0.020–) |  | 0.020– |
|  |  |  | ≈ 0.092 |  | ≈ 0.020 |

= = 5 × 1012

解得：x = 5.6 × 10–15 = 0.02

即：平衡时Cu2+, NH3, [Cu(NH3)4]2+的浓度分别为  
5.6 × 10–15mol dm–3、0.92mol dm–3、0.02mol dm–3

14. 利用 = 0.7991V 以及 = 1.12×107求  
（1）  
（2）AgNO3溶液浓度是0.025 mol·dm-3，氨水浓度为1.0 mol·dm-3，时

解：（1）对应的电极反应为：[Ag(NH3)2]+ + e − → Ag + 2 NH3，标准状态下[Ag(NH3)2]+和NH3浓度为1 mol·dm-3；因为Ag++ 2NH3 → [Ag(NH3)2]+

Ag+浓度为 mol·dm-3

= = + 0.0592Vlg

= 0.7991V + 0.0592Vlg = 0.382V

（2）Ag+ 为0.025 mol·dm-3，氨溶液为1.0 mol·dm-3，NH3大大过量，且平衡常数较大，故可以认为全部Ag+ 都已生成[Ag(NH3)2]2+。设平衡时Ag+ 浓度为x mol·dm-3：

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Ag+ | + | 2 NH3 |  | [Ag(NH3)2]+ |
| 起始浓度/ mol·dm-3 | 0.025 |  | 1.0 |  | 0 |
| 平衡浓度/ mol·dm-3 | *x* |  | 1.0-(0.025-*x*)×2 |  | 0.025 - *x* |
|  |  |  | ≈ 0.95 |  | ≈ 0.025 |

x = 2.5×10-9

= + 0.0592Vlg = 0.7991V + 0.0592Vlg2.5×10-9 =0.29 V