

# 第12章 配位平衡

本章要求：

- 1、配位化合物的稳定性（配合物的离解平衡与稳定常数，影响配位化合物的稳定性因素）
- 2、配位化合物形成时的性质变化（颜色，溶解度，酸碱性与电极电势的改变）
- 3、配位化合物的重要性

**本章重点：**配合物稳定常数的应用。

**本章难点：**稳定常数的有关计算



# 第12章 配位平衡

12--1、配合物的稳定常数

12--2、影响配合物在溶液中的稳定性的因素

12--3、配合物的性质

## 12-1、配合物的稳定常数

配合反应也和其他可逆反应体系一样，最终会建立一个平衡体系。以 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 为例说明。



根据化学平衡原理,上述反应的平衡常数表示式可写成:

$$K_{\text{配合}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = K_{\text{稳}}$$

**稳定常数(生成常数):** 在一定温度下,中心离子与配位体在溶液中达到配位平衡时,配离子浓度与未配位的金属离子浓度和配位体浓度的乘积之比。



$$K_{\text{离解}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} = K_{\text{不稳}}$$

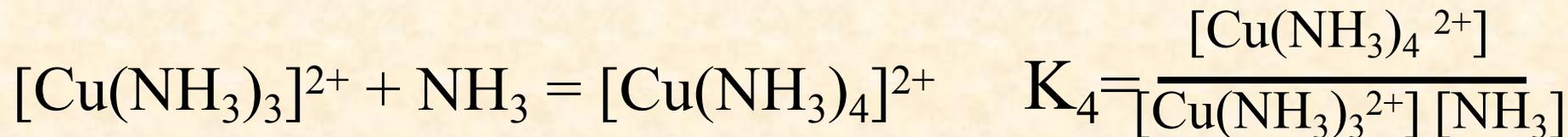
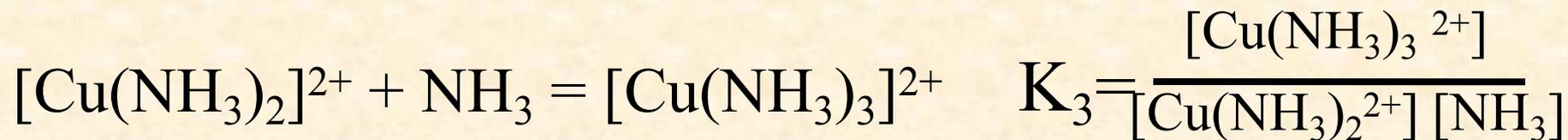
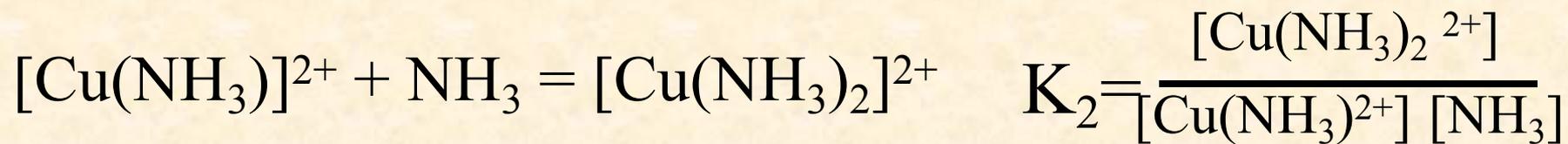
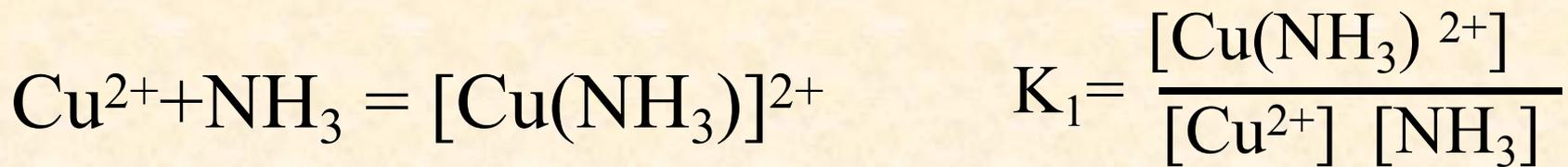
**不稳定常数(解离常数):** 配位离子在溶液中离解反应的平衡常数.

$$K_{\text{不稳}} = 1/K_{\text{稳}}$$

稳定常数和不稳定常数都是配离子的特征常数，都可以表示配离子在溶液中的稳定性，只是考虑的角度不同。配合反应用 $K_{\text{稳}}$ ，离解反应用 $K_{\text{不稳}}$ ，不可混淆。

配离子在溶液中的生成和离解与多元弱酸或多元弱碱相似，也是分级进行的，因此，配离子在溶液中实际上存在一系列配合（或离解）平衡，对应于这些平衡，则也有一系列的平衡常数。如：





$K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$ 、 $K_4$ 称为**分步稳定常数**(逐级稳定常数), 一般是随配位数的增多而变小, 这是由于当配位体数目增多时, 配位体间的排斥作用增大导致其稳定性下降。

$$K_{\text{稳}} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdots K_n$$



## 12--2、影响配合物在溶液中的稳定性的因素

影响配合物稳定性的因素很多，主要是中心离子与配位体的性质，另外，温度、压力及溶液的酸度对配合物的稳定性也有一定的影响。

### 1、中心离子的影响

中心离子与配位体结合的强弱，与中心离子的电子层构型、电荷、半径以及极化作用有关，其中以电子层构型的影响最大。

A: 8 电子构型的金属离子:

这类离子的极化能力和本身的变形性均很小，它们与配位体之间的结合，基本是静电引力，因此，中心离子的离子势( $Z/r$ )越大，即电场越强，对配位体孤对电子的引力就越大。换言之，配位体一定时，中心离子的电荷越高，半径越小，配离子越稳定。

属于这类离子的有IA、IIA、IIIA、稀土金属、以及 $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 等。



B、 $d^{10}$ 型(18电子和18+2电子构型)的金属离子:

此类离子包括 $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Au}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 。它们的特点是对配位体具有较强的极化能力，而且本身又有较大的变形性，因而在形成配离子时，中心离子与配位体之间有相当大的极化作用，导致配位键具有显著的共价性，从而提高了配离子的稳定性，因此，当离子势相近时，由此类离子形成的配合物，比8电子构型的离子形成的配合物更稳定。

这类离子适合与电负性小、体积较大、易变形的配位体，如 $\text{I}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 离子，形成稳定的配合物。如 $[\text{HgI}_4]^{2-}$ 就是很稳定的。



## C、 $d^{1\sim 9}$ 构型金属离子

大部分过渡金属离子属于此类，它们都具有未充满的d轨道，较利于与配位体的孤对电子形成稳定的配位键，因此这类离子一般都具有较强的配合能力，但随着这些离子d轨道上的电子数目不同，配合物的稳定性也有较大的差别。

以上只是中心离子影响配合物稳定性的大致规律，有不少的例外。但总的来说，过渡金属离子的配合能力，要强于主族金属离子。

### 2、配位体的影响

#### A、配位原子的电负性：

对于2和8电子构型的金属离子，配位原子的电负性越大，形成的配合物越稳定。而对于18和 $(18+2)$ 电子构型的金属离子，配位原子的电负性越小，越容易给出电子对，形成的配离子越稳定。



## B、配位体的碱性：

根据路易斯酸碱理论，能给出电子对的物质是碱。所以中心离子与配位体以配位键结合时，提供电子对的配位体就是碱。因此，中心离子一定时，配位体的碱性越强，即提供电子对的能力越强，则形成的配合物越稳定。（酸越弱，其酸根负离子的碱性越强----共轭酸碱对）

总的来说，配位体越容易给出电子，与中心离子形成的键越强，则配合物越稳定。

## C、螯合效应：

螯环的形成使螯合物与组成、结构相近的非螯合物相比，具有更稳定性，此现象称为“螯合效应”。

在大多数情况下，五、六员环较稳定，其中以五员具有最大的稳定性，这与此时环的空间张力最小有关。

## 12--3、配合物的性质

### 1、溶解度

若往配合物溶液中加入某种能与其中中心离子生成难溶化合物的物质（沉淀剂）时，是否会有沉淀生成？解决这类问题，可先通过该配合物的 $K_{\text{稳}}$ 计算出中心离子在溶液中的平衡浓度，然后再根据溶度积规则来进行判断。

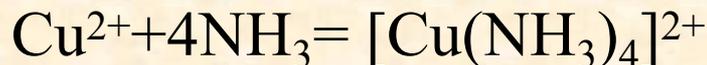
同样当沉淀物中的金属离子能与某种配合物生成配离子时，加入该配合剂，就可使沉淀物部分或全部溶解。溶解效应的大小，取决于形成的配离子的稳定性和沉淀物的溶解度。配离子的 $K_{\text{稳}}$ 值越大，溶解效应也越大；沉淀物的 $K_{\text{sp}}$ 值越小，则溶解效应越小。因此，可以利用 $K_{\text{稳}}$ 和 $K_{\text{sp}}$ 值的大小来判断沉淀能否溶解。如：



例：在1L含 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 和 $1.0 \text{ mol}$ 氨的溶液中，加入 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}$ 有无 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀生成？

已知 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的 $K=2.09 \times 10^{13}$ ， $\text{Cu}(\text{OH})_2$   $K_{\text{sp}}=2.2 \times 10^{-20}$

解：根据 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的配位平衡,计算体系中的 $[\text{Cu}^{2+}]$



平衡时浓度( mol/L)    x        1.0         $1.0 \times 10^{-3}$

$$K = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] / ([\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4) = 2.09 \times 10^{13}$$

$$x = 4.78 \times 10^{-17} \text{ ( mol/L) } = [\text{Cu}^{2+}]$$

加入 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}$ ,溶液中 $[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

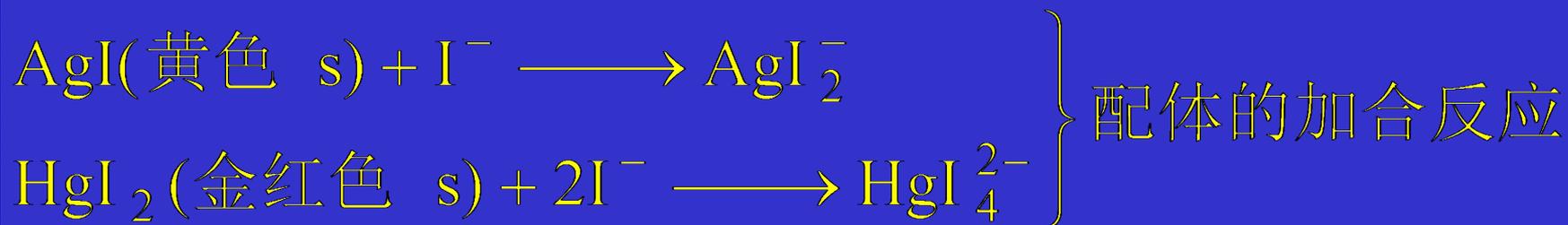
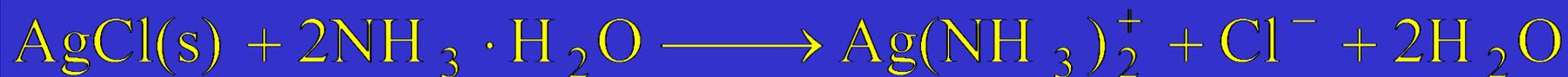
而 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的 $K_{\text{sp}} = 2.2 \times 10^{-20}$  在溶液中:

$$[\text{Cu}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 4.78 \times 10^{-17} \times (10^{-3})^2 = 4.78 \times 10^{-23}$$

$4.78 \times 10^{-23} < K_{\text{sp}} \text{ Cu}(\text{OH})_2$  即没有 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀生成.

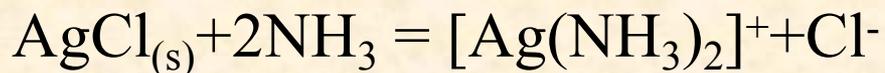


形成配合物可使难溶物变得易溶。



例：在298K时，1L4mol/LNH<sub>3</sub>(aq)可否将0.15molAgCl完全溶解？

解：在氨水中的配合溶解平衡为：



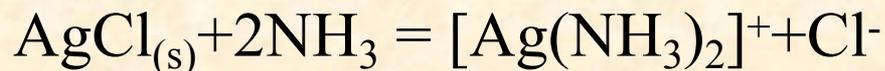
平衡常数K：
$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2}$$

$$= \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-][\text{Ag}^+]}{([\text{NH}_3]^2[\text{Ag}^+])} = K_{\text{稳}} \cdot K_{\text{spAgCl}}$$

已知[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> K<sub>稳</sub>为1.12 × 10<sup>7</sup>，K<sub>spAgCl</sub>=1.77 × 10<sup>-10</sup>

$$K = K_{\text{稳}} \cdot K_{\text{spAgCl}} = 1.12 \times 10^7 \times 1.77 \times 10^{-10} = 1.98 \times 10^{-3}$$

设1L4mol/LNH<sub>3</sub>(aq)能溶解xmol的AgCl,则达到平衡时：



$$4-2x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad \qquad x$$

$$K = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{x \cdot x}{(4-2x)^2} = 1.98 \times 10^{-3}$$

x=0.163 即1L4mol/LNH<sub>3</sub>(aq)可0.15molAgCl完全溶解.



## 2、生成配离子时，电极电势的变化

对于金属离子组成的电对：



其电极电势为：

$$\varphi = \varphi^{\theta} + (0.0592 \lg[M^{n+}]) / n$$

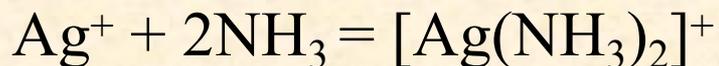
从式中可知， $\varphi$ 与离子浓度有关，当金属离子生成配离子后，溶液中金属离子的浓度降低，则电对的电极电势 $\varphi$ 也随之减少，也是说电对中的氧化态的氧化性减弱，还原态的还原性增强。



例：计算  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + e = \text{Ag} + 2\text{NH}_3$  体系的标准电势(设配离子和配位体的浓度均为1mol/L)。

已知 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的 $K_{\text{稳}}=1.7 \times 10^7$ ； $\text{Ag}^+/\text{Ag}$ 电对 $\varphi^\theta=0.8 \text{ V}$

解：由 $\varphi = \varphi^\theta + (0.059 \lg[\text{M}^{n+}]) / n$ 可知，要计算溶液中的 $\varphi$ 值，则要先计算溶液中的 $\text{Ag}^+$ 浓度。



$$K = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] / ([\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2)$$

即：  $1.7 \times 10^7 = 1 / [\text{Ag}^+]$       所以：  $[\text{Ag}^+] = 5.9 \times 10^{-8}$

代入  $\varphi = \varphi^\theta + (0.059 \lg[\text{M}^{n+}]) / n$

得：  $\varphi = 0.8 + 0.0592 \lg(5.9 \times 10^{-8}) = 0.38 \text{ V}$

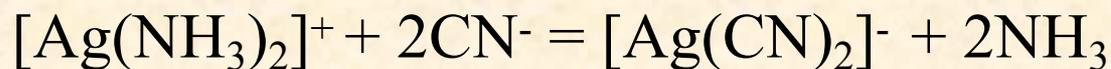
从上面计算结果可知，当简单离子生成配离子后，其标准电极电势减小。即离子的氧化能力下降。



### 3、配离子之间转化的可能性

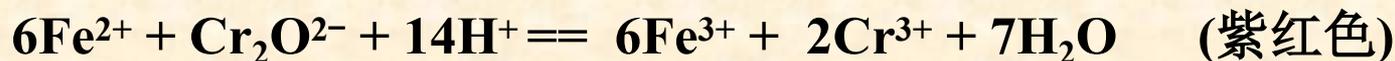
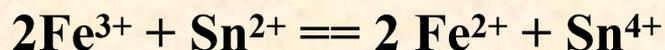
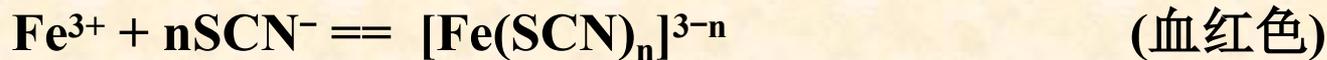
配离子之间的转化与沉淀之间的转化类似，即反应向生成更稳定配离子的方向进行。这可根据配离子稳定常数的相对大小来判断。 $K_{\text{稳}}$ 值小的配合物向 $K_{\text{稳}}$ 值大的配合物转化，且两种配合物的 $K_{\text{稳}}$ 值相差越大，转化的程度就越完全。

如在含有 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 配离子的溶液中加入KCN时，由于 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 的稳定常数( $1.29 \times 10^{21}$ )远大于 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的稳定常数( $1.12 \times 10^7$ )，所以溶液中的 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 配离子转化成更稳定的 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 配离子：



# 配合物的应用 (application of complexes)

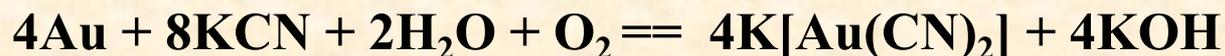
## (1) 分析化学的离子检验与测定



## (2) 物质的分离

pH = 10的  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3$ 中,  $\text{Cu}^{2+}$  生成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  而与生成氢氧化物的  $\text{Fe}^3$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  等离子分离.

## (3) 难溶物的溶解



## (4) 环境保护

