

6.4 配合物与配位平衡

★ 6.4.1 配合物

★ 6.4.2 配位平衡

6.4.1 配合物

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

1. 配合物的组成

1) 配合物的定义

配合物是由一定数目的可以给出孤对电子或 π 电子的离子或分子(称为配体)与能够接受孤对电子或 π 电子的具有空轨道的原子或离子(称为中心原子或离子)以配位键结合形成的化合物。

以 $K_3[Fe(CN)_6]$ 为例说明其具体组成

外层(界) 内层(界)



↑
中心原子

↑
配位原子

↑
配体

↑
配位数

2) 配合物的组成

配合物**一般分为内界和外界**（也有的只有内界）。内界通常写在方括号内，其中包括中心原子和一定数目的配位体。

配合物的**内界是由中心原子和一定数目的配位体键合在一起所形成的配位单元。**

不带电荷的配位单元就是配合物，例如 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ ；带电荷的配位单元叫配离子，如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。由配离子与相反电荷离子结合而成的中性分子叫配位化合物，如 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 。

在配合物中，内界与外界之间以离子键相结合，而在内界中，中心原子或离子与配体之间则以配位（共价）键相结合。

3) 配位体 (简称配体) 与配位原子

① 配体的定义

配体是指含有孤对电子的分子或离子。
配位体中具有孤电子对, 且在形成配合物时实际提供电子对的原子叫做配位原子。

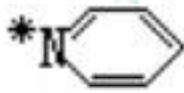
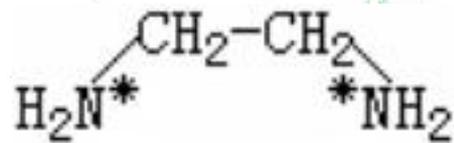
具有配位原子资格的元素有: X (卤素),
O, S, N, P, C, H⁻。

无机化学

主 编 章伟光

一些常见的配(位)体

配(位)体名称	化学式	齿数
卤素离子	X^-	1
氰根	$*CN^-$	1
硫氰根	$*SCN^-$	1
异硫氰根	$*NCS^-$	1
氢氧根(羟基)	$*OH^-$	1
硝基	$*NO_2^-$	1
亚硝酸根	$*ONO^-$	1
亚硝基	$*NO-(*ON^-)$	1
氧氮	$*ON(ON*)$	1

配位体名称	化学式	齿数
乙酸根	$\text{CH}_3\text{CO}^*\text{O}^*$	1或2
亚硫酸根	$^*\text{SO}_3^{2-}$	1
硫代硫酸根	$^*\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	2
草酸根	$^-\text{O}^*\text{OC}^-$ CO^*O^-	2
水	H_2O^*	1
氨	$^*\text{NH}_3$	1
羰基	$^*\text{CO}(\text{CO}^*)$	1
吡啶 (Py)	$^*\text{N}$ 	1
乙二胺 (en)		2

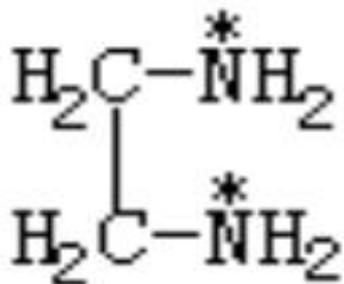
② 配体的分类

21世纪高等院校教材

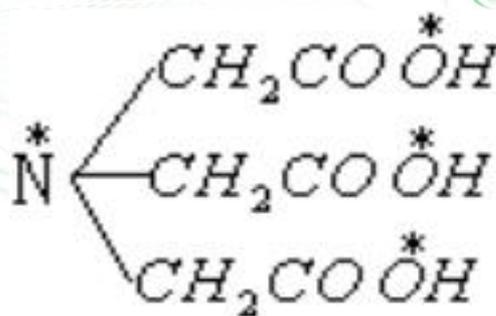
配体一般分为单齿和多齿两大类。

一个配位体和中心原子只以一个配位键相结合的称为**单齿**（或**单基**）**配位体**。

一个配位体和中心原子以两个或两个以上的配键相结合的称为**多齿配位体**。



乙二胺



氨基三乙酸

4) 中心原子

具有空的原子轨道,可接受孤电子对的离子或原子统称为中心原子.它一般是金属离子,特别是过渡金属离子,也可为中性原子,少数非金属元素也可作中心原子.

无机化学

可作中心离子的元素在周期表中的分布

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Tr	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
				绿色区	---	稳定的一般配合物区											
				黄色区	---	稳定的螯合物区											
				蓝色区	---	仅能形成少数螯合物区											

5) 配位数

21世纪高等院校教材

无机化学

① 配位数的确定

配合物中与中心体直接配位的**配位原子**的数目称为中心体的**配位数** (简称为C. N.).

(1) 对于单齿配体, 其 C. N. = 配体的总数

(2) 对于多齿配体, 其

C. N. = 配位原子的数目 = Σ 配体数目 \times 齿数

一般常见的配位数有2, 4, 6, 8, 也有较少见的3, 5, 7, 9, 10, 11和12.

② 影响配位数的因素

21世纪高等院校教材

中心离子(原子)配位数的多少取决于中心离子和配体的性质,在某些情况下还受外界条件如配体浓度,温度等的影响.

(1) 中心体元素所处的周期

第二周期的中心离子因最外层只有1条2s和3条2p轨道,所以最高配位数为4(也可为2,3)。



第三周期的中心离子除有3s和3p空轨道外, 还有空的3d轨道. 其配位数3, 4, 5或6都有. 但较常见的是4和6.

章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

第四, 五, 六周期情况比较复杂. 一般第四周期过渡元素的离子作中心体形成配合物时, 配位数常见的是4和6, 而第五, 六周期元素的配位数可达8.



(2) 半径

中心原子(或离子)的半径越大,其周围可容纳的配体就越多,配位数越大;配体的半径越大,则中心体周围容纳的配体愈少,配位数就减小.

(3) 电荷

中心体的电荷越高，则吸引配体的数目越多，配位数越大；配体的电荷越高，一方面增加了中心体对配体的引力，但另一方面又增加了配体之间的斥力，总的结果是使配位数减小。

(4) 外界条件

一般来说，增大配体的浓度，或降低反应的温度，均有利于形成高配位数的配合物。

一些金属离子的常见配位数

离子	配位数	离子	配位数
Cu^+	2, 4	Cu^{2+}	4, 6
Ag^+	2	Zn^{2+}	4, 6
Au^+	2, 4	Al^{3+}	4, 6
Fe^{2+}	6	Cr^{3+}	6
Co^{2+}	4, 6	Fe^{3+}	6
Ni^{2+}	4, 6	Co^{3+}	6

6) 配离子的电荷

配离子的电荷等于中心离子和配体总电荷数的代数和. 按照配合物是电中性的原则, 由外界离子的电荷也可推算出配离子的电荷.

2. 配合物的分类

简单配合物：由一个中心离子和每个单基配体形成的配合物。如



螯合物：一个中心离子与多基配体形成的具有环状结构的配合物。如 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ ， CaY^{2-} 。

多核配合物：含两个或两个以上的中心离子。如 $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ 。

羰合物：CO为配体。如 $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 。

烯烃配合物：配体是不饱和烃。如 $[\text{PdCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ 。

多酸型配合物：配体是多酸根。如：
 $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})]6\text{H}_2\text{O}$ 。

练习题

21世纪高等院校教材

6.30 把下列化合物改写为配合物的形式, 并指出其对应的配离子, 中心离子和配位数.

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

化合物	配离子	中心离子	配位数
$3\text{KNO}_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_3$			
$\text{Co}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{KCN}$			
$2\text{Ca}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$			
$2\text{KCl} \cdot \text{PtCl}_2$			
$\text{CrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			

螯合物

21世纪高等院校教材

(1) 螯合物的定义

由中心离子和某些具有两个或两个以上配位原子的配体(又称多齿配体)形成的具有环状结构的配合物叫做螯合物(又称内配合物)。

(2) 螯合物的形成条件

在形成螯合物时,只有螯合剂中配位原子之间相互隔着两个或三个其它原子,才能形成稳定的环状结构的螯合物。

科学出版社



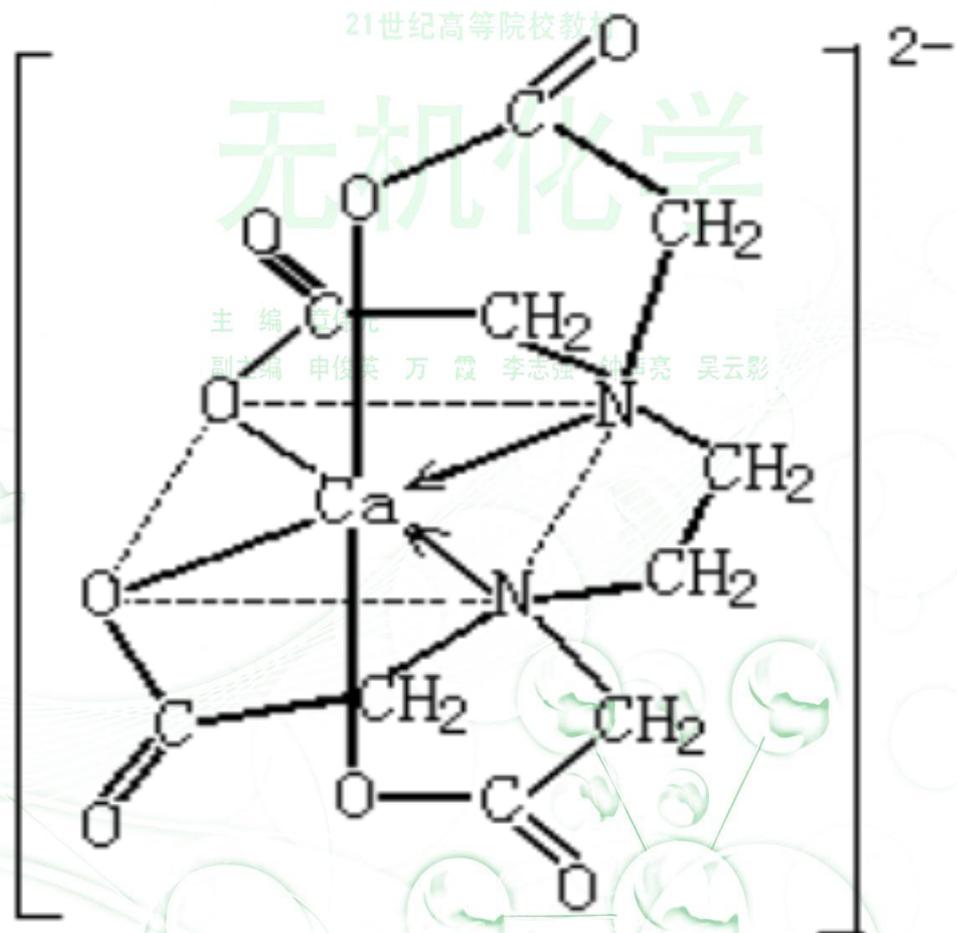
(3) 螯合物的稳定性

螯合物的稳定性和它的环状结构(环的大小和环的多少)有关.

一般以五元环,六元环最稳定,少于或多于五环,六环的配合物往往是不稳定的,而且形成的五元环,六元环的数目越多,此螯合物就越稳定.



螯合物的稳定性比单齿配体形成的配合物要高得多。



(4) 螯合物的特性和用途

螯合物有很高的稳定性, 一般有特征颜色, 几乎不溶于水而溶于有机溶剂. 利用这些特点, 螯合物常用在分析化学上作定性, 定量测定, 也广泛地用来进行沉淀, 溶剂萃取, 离子交换分离等方面的工作. 不少特殊的螯合物也有着一些特殊的应用.

3. 配合物的命名

1) 整个配合物的命名

整个配合物的命名与无机物命名规则相同. 如果配合物中的酸根是一个简单的阴离子, 则称为某化某; 如果酸根是一个复杂的阴离子, 则称为某酸某.

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万 霞 李志强 钟声亮 吴云影

例如:

NaCl : 氯化钠

Na_2SO_4 : 硫酸钠; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 五水硫酸铜

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$: 三氯化六氨合钴(III)

$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$: 六氯合铂(IV)酸钾

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 二水一氯化二氯
· 四水合铬(III)

2) 内界的命名

21世纪高等院校教材

对于内界配位离子的命名次序为：

配位体数(用一, 二, 三等注明)-配位体名称(不同配位体间用中圆点“·”隔开)-“合”-中心离子名称-中心离子氧化数(加括号, 用罗马数字注明)。

如果内界配离子含有两种以上的配位体, 则配体命名的顺序按如下规定：

- (1) 先命无机配体, 后命有机配体.
- (2) 先命阴离子名称, 后命中性分子的名
称.
- (3) 同类配体的名称, 按配位原子元素符
号的英文字母顺序排列.
- (4) 同类配体中若配位原子相同, 则将含
较少原子数的配体命在前, 较多原子数
的配体命在后.

一些常见配体的名称

分子或离子	作配体时的名称
CO	羰基
OH⁻	羟基
NO₂⁻	硝基
ONO⁻	亚硝酸根
SCN⁻	硫氰根
NCS⁻	异硫氰根
NO	亚硝酰

练习题

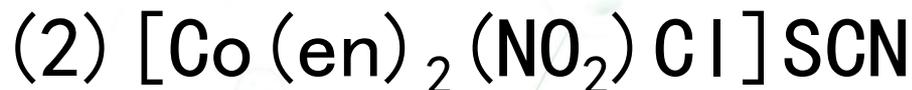
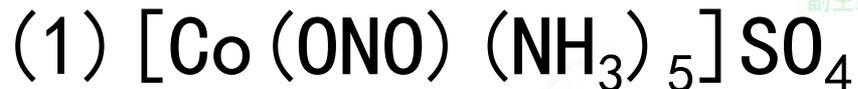
21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

6.31 命名下列配合物:



无机化学

6.32 $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ 的名称为_____，
中心离子及其价数为_____，配体及其配位
原子为_____和_____，内界为_____，外界
为_____，内界与外界之间的化学键为_____，
而内界中中心离子与配位原子之间的化学键
为_____，配离子所带电荷为_____，配位
数为_____。

6.4.2 配位平衡

21世纪高等院校教材

1. 稳定常数和不稳定常数

在 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 的溶液中存在如下平衡：



其平衡常数

$$K_{\text{稳}}^{\theta} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1.6 \times 10^7$$

$$\lg K_{\text{稳}}^{\theta} = 7.2$$

$K_{\text{稳}}^{\theta}$ 叫做配离子的**稳定常数**，又称为生成常数。

稳定常数的倒数，即 $K_{\text{不稳}}^{\theta}$ 称为不稳定常数。

$$K_{\text{不稳}}^{\theta} = \frac{1}{K_{\text{稳}}^{\theta}} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

一般情况下， $K_{\text{稳}}^{\theta}$ 值越大，表示配离子稳定性越强。

思考题

21世纪高等院校教材

无机化学

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

6.33 是否 $K^{\theta}_{\text{稳}}$ 值大的配合物一定比 $K^{\theta}_{\text{稳}}$ 值小的配合物稳定?为什么?

无机化学

主 编 章伟光

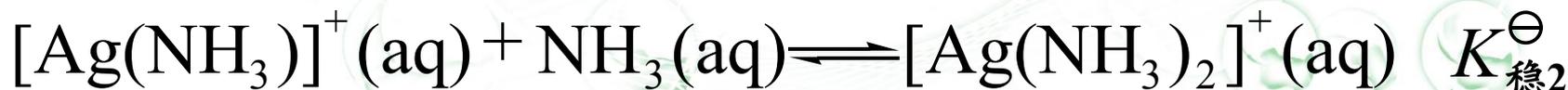
副 编 李

钟声亮 吴云影

解：不一定，只有当配合物的组成类型相同时，如均为1:2或1:4型，则 $K^{\ominus}_{\text{稳}}$ 值大的配合物一定比 $K^{\ominus}_{\text{稳}}$ 值小的配合物稳定。配合物类型不同，该结论不一定成立。

2. 逐级稳定常数和累积稳定常数

配离子的生成(或解离)一般是分步进行的,因此溶液中存在一系列的配位平衡,对应于一系列的稳定常数. 例如:



总生成反应:



总生成常数 (稳定常数或累积稳定常数):

总稳定
常数

$$K_{\text{稳}}^{\theta} = K_{\text{稳}1}^{\theta} \cdot K_{\text{稳}2}^{\theta} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

物态前
系数

一级稳
定常数

二级稳
定常数

物态平
衡浓度

稳定常数与解
离常数的关系

$$K_{\text{不稳}}^{\theta} = \frac{1}{K_{\text{稳}}^{\theta}}$$

一般情况下, $K^{\ominus}_1 > K^{\ominus}_2 > K^{\ominus}_3 > K^{\ominus}_4 \cdots > K^{\ominus}_n$

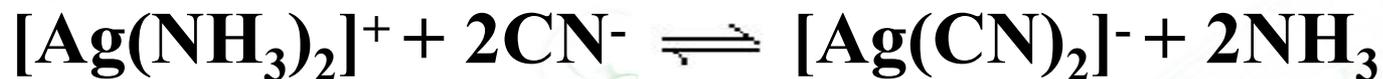
由于逐级稳定常数相差不大, 如按逐级形成进行计算将会很复杂, 已超出无机化学的要求范围, 在此可采用近似方法, 即**假设一步形成配合物(即使用总的 $K^{\ominus}_{\text{稳}}$)来计算相关离子浓度.**

3. 配位平衡计算

在溶液中形成配合物时,常常出现颜色的改变,溶解度的改变,电极电势的改变, pH值的改变等现象. 在科研和生产中,常利用金属离子形成配合物后性质的变化进行物质的分析和分离.

1) 判断配位反应的方向

例如:判断下面配位反应的自发方向



上述反应的平衡常数可表示为:

$$K^\theta = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-][\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{CN}^-]^2}$$

将上式右端分子和分母各乘以 $[Ag^+]$, 则

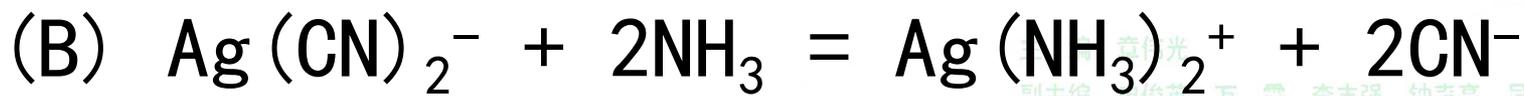
$$K^\theta = \frac{[Ag(CN)_2^-][NH_3]^2[Ag^+]}{[Ag(NH_3)_2^+][CN^-]^2[Ag^+]} = \frac{K^\theta_{\text{稳}}[Ag(CN)_2^-]}{K^\theta_{\text{稳}}[Ag(NH_3)_2^+]}$$

查表得知: $K^\theta_{\text{稳}}[Ag(CN)_2^-] = 1.0 \times 10^{21}$,
 $K^\theta_{\text{稳}}[Ag(NH_3)_2^+] = 1.7 \times 10^7$, 代入上式得:

$$K^\theta = 1.0 \times 10^{21} \div 1.7 \times 10^7 = 5.8 \times 10^{13}$$

因 K^θ 值很大, 则配位反应向着生成 $[Ag(CN)_2^-]$ 的方向进行的趋势很大.

6.34 计算下列反应的 $K^\ominus_{\text{平}}$ ，并判断下列反应进行的方向。



已知： $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 的 $K^\ominus_{\text{稳}} = 1.6 \times 10^{20}$ ； $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的 $K^\ominus_{\text{稳}} = 1.0 \times 10^{42}$ ； $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 的 $K^\ominus_{\text{稳}} = 1.0 \times 10^{21}$ ； $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 的 $K^\ominus_{\text{稳}} = 1.7 \times 10^7$ ； $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的 $K^\ominus_{\text{稳}} = 2.1 \times 10^{13}$ ； HgCl_4^{2-} 的 $K^\ominus_{\text{稳}} = 1.2 \times 10^{15}$ ； HgI_4^{2-} 的 $K^\ominus_{\text{稳}} = 6.8 \times 10^{29}$ ； NH_3 的 $K^\ominus_{\text{b}} = 1.8 \times 10^{-5}$ 。



$$\begin{aligned}\text{解: (A) } K^{\ominus}_{\text{平}} &= [\text{HgI}_4^{2-}] [\text{Cl}^-]^4 / [\text{HgCl}_4^{2-}] [\text{I}^-]^4 \\ &= [\text{HgI}_4^{2-}] [\text{Hg}^{2+}] [\text{Cl}^-]^4 / [\text{HgCl}_4^{2-}] [\text{Hg}^{2+}] [\text{I}^-]^4 \\ &= K^{\ominus}_{\text{稳}}(\text{HgI}_4^{2-}) / K^{\ominus}_{\text{稳}}(\text{HgCl}_4^{2-}) \\ &= 6.8 \times 10^{29} / 1.2 \times 10^{15} \\ &= 5.67 \times 10^{14}\end{aligned}$$

因 $K^{\ominus}_{\text{平}}$ 很大, 反应向右进行趋势强.



$$\begin{aligned} \text{(B)} \quad K^{\theta}_{\text{平}} &= [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] [\text{CN}^-]^2 / [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] [\text{NH}_3]^2 \\ &= [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] [\text{Ag}^+] [\text{CN}^-]^2 / [\text{Ag}(\text{CN})_2^-] [\text{Ag}^+] [\text{NH}_3]^2 \\ &= K^{\theta}_{\text{稳}}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) / K^{\theta}_{\text{稳}}(\text{Ag}(\text{CN})_2^-) \\ &= 1.7 \times 10^7 / 1.0 \times 10^{21} \\ &= 1.7 \times 10^{-14} \end{aligned}$$

因 $K^{\theta}_{\text{平}}$ 很小, 反应向左进行趋势强.



$$\begin{aligned} \text{(C)} \quad K^{\theta}_{\text{平}} &= [\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_4^+]^4 / [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] [\text{H}^+]^4 \\ &= [\text{Cu}^{2+}] [\text{NH}_3]^4 [\text{NH}_4^+]^4 / [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] [\text{NH}_3]^4 [\text{H}^+]^4 \\ &= (K^{\theta}_{\text{b}} / K^{\theta}_{\text{w}})^4 / K^{\theta}_{\text{稳}}(\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}) \\ &= (1.8 \times 10^{-5} / 1.0 \times 10^{-14})^4 / 2.1 \times 10^{13} \\ &= 5.00 \times 10^{23} \end{aligned}$$

因 $K^{\theta}_{\text{平}}$ 很大, 反应向右进行趋势强.



无机化学

(D)

$$\begin{aligned} K_{\text{平}}^{\theta} &= \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3}{[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}][\text{CN}^-]^6} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}][\text{CN}^-]^6[\text{Fe}^{3+}]} \\ &= \frac{K_{\text{稳}}^{\theta}(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-})}{K_{\text{稳}}^{\theta}(\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-})} = \frac{1.0 \times 10^{42}}{1.6 \times 10^{20}} = 6.25 \times 10^{21} \end{aligned}$$

因 $K_{\text{平}}^{\theta}$ 很大, 反应向右进行趋势强.



2) 溶液中各组分浓度的计算

21世纪高等院校教材

例题

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟高亮 吴云影

6.35 在1mL $0.04\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液中, 加入1mL $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_3 溶液, 计算达平衡后溶液中的 Ag^+ 浓度. [已知:
 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 的 $K_{\text{稳}}=1.7 \times 10^7$]

无机化学

解： 配位反应：



由于溶液的体积增加一倍， AgNO_3 浓度减小一半为 $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，氨溶液为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。因 NH_3 大大过量，故可认为几乎全部 Ag^+ 都生成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 。

设平衡后重新解离出的 $[\text{Ag}^+] = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则:

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = (0.02 - x) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$[\text{NH}_3] = 1 - 2 \times 0.02 + 2x = 0.96 + 2x$$

因 x 值极小, 可近似为: $0.02 - x \approx 0.02$

$$0.96 + 2x \approx 0.96$$

$$K_{\text{稳}}^{\theta} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = \frac{0.02}{x \times 0.96^2} = 1.7 \times 10^7$$

$$[\text{Ag}^+] = x = 1.28 \times 10^{-9} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

3) 沉淀的生成和溶解

21世纪高等院校教材

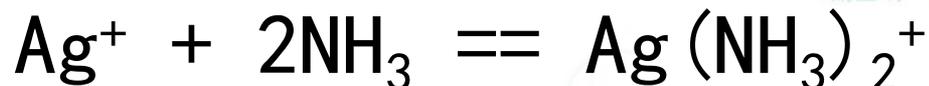
例题

6.36 若在 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液中, 加入 NaCl 使 NaCl 的浓度达到 $0.001\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 问有无 AgCl 沉淀析出? 同样, 在含有 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_3 的 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 离子溶液中加入 NaCl , 也使其浓度达到 $0.001\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 问有无 AgCl 沉淀生成? 并试从两种情况下求得的不同离解度数值中得出必要的结论. (已知: $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 的 $K_{\text{稳}}^{\theta}=1.7 \times 10^7$; AgCl 的 $K_{\text{sp}}^{\theta}=1.8 \times 10^{-10}$)



解：利用 $K_{\text{稳}}$ 计算两种情况下 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 配离子的解离度及 Ag^+ 离子浓度以资比较。

第一种情况：设 $[\text{Ag}^+]=x$ ，平衡时



$$x \quad 2x \quad 0.1-x$$

$\because K_{\text{稳}}^{\theta}$ 值很大， x 值就很小，可近似 $0.1-x \approx 0.1$ 。

$$\therefore \frac{0.1}{x(2x)^3} = 1.7 \times 10^7$$

$$x = 1.14 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 配离子的解离度

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

$$= 1.14 \times 10^{-3} \div 0.1 \times 100\%$$

$$= 1.14\%$$

$$J = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.14 \times 10^{-3} \times 0.001$$

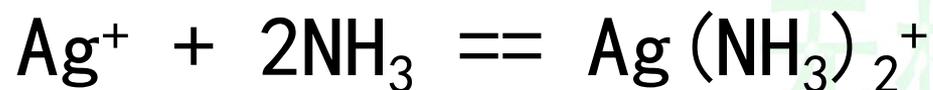
$$= 1.14 \times 10^{-6}$$

该数值大于 $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl})$ ，所以有AgCl沉淀生成。

无机化学

章伟光
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

在第二种情况下：设 $[Ag^+] = x'$ ，平衡时



$$x' \quad 2+2x' \quad 0.1-x'$$

$$\frac{0.1-x'}{x'(2+2x')^2} = 1.7 \times 10^7$$

因为 x' 值很小，可忽略，则

$$0.1-x' \approx 0.1, \quad 2+2x' \approx 2$$

$$\therefore x' = [Ag^+] = 1.47 \times 10^{-9} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$



$$J=[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]=1.47\times 10^{-9}\times 0.01=1.47\times 10^{-12}$$

该数值小于 $K^{\ominus}_{\text{sp}}(\text{AgCl})$, 所以无AgCl沉淀产生.

解离度
$$a = \frac{1.47\times 10^{-9}}{0.1} \times 100\% = 1.47\times 10^{-6}\%$$

由结果可知: 当有同离子效应(NH_3)存在时, 配离子的解离度大大降低, 导致 $J < K^{\ominus}_{\text{sp}}$, 无AgCl析出.



例题

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 章伟光

6.37 向一含有 $0.20\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_3$ 和 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{Cl}$ 的缓冲溶液中加入等体积的 $0.030\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 溶液。问混合溶液中能否有 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀生成？(已知 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的 K_{sp}^θ 为 1.6×10^{-19} , $K_{\text{b}}^\theta(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的 $K_{\text{稳}}^\theta = 4.8 \times 10^{12}$)



解：等体积混合两种溶液后，

$$[\text{NH}_3] = (0.20) / 2 = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的浓度变为 $0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

设体系中 $[\text{Cu}^{2+}] = x (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$, $[\text{OH}^-] = y (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

由于 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 解离出的 $[\text{NH}_3]$ 很小，则
体积中 $[\text{NH}_3] \approx 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

对于 NH_3 与 NH_4Cl 组成的缓冲溶液，其

$$y = [\text{OH}^-] = K_b^\theta \cdot \frac{C_{\text{碱}}}{C_{\text{盐}}} = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.10}{0.05} = 3.6 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

对于配位平衡： $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

起始浓度 0 0.10 0.015

平衡浓度 x $0.10+4x$ $0.015-x$

$\because x$ 很小, $\therefore 0.10+4x \approx 1.0$, $0.015-x \approx 0.015$

代入 $K_{\text{稳}}^{\theta}$ 表达式 $K_{\text{稳}}^{\theta} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = \frac{0.015}{x(0.10)^4} = 4.8 \times 10^{12}$

$\therefore x = 3.13 \times 10^{-11} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

$J = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 3.13 \times 10^{-11} (3.6 \times 10^{-5})^2$
 $= 4.05 \times 10^{-20} < K_{\text{sp}}^{\theta} (1.6 \times 10^{-19})$

\therefore 无 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀生成。

配合物与配位平衡小结

21世纪高等院校教材

无机化学

- 正确指出所给配合物的配体、配位原子、中心原子及价态和配位数，并正确命名。
- 掌握有关涉及配合物稳定常数的计算。