

第8章 配位化合物和配位平衡

8.1 配位化合物的基本概念

8.2 配位化合物中的化学键

8.3 配合物在水溶液中的平衡

8.4 配位化合物应用简介

8.1 配位化合物的基本概念

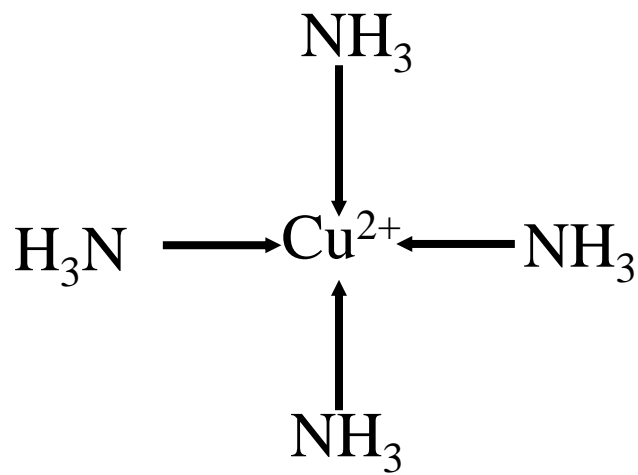
8.1.1 配位化合物的组成

8.1.2 配位化合物的命名

8.1.1 配位化合物的组成

CuSO_4 溶液 $\xrightarrow{\text{过量氨水}}$ 深蓝色溶液

配离子:



中心原子

配体

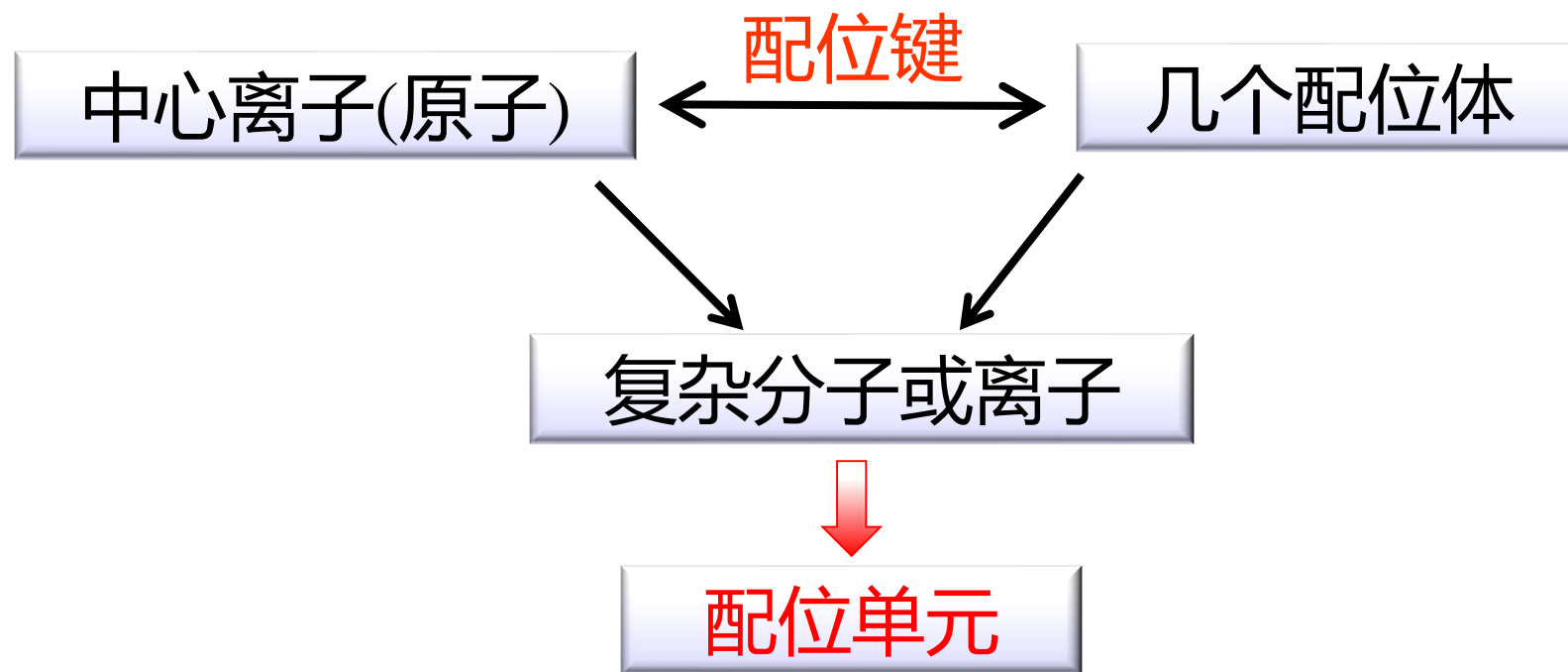
配位键

配合物：

由中心离子(或原子)与一定数目的配位体(分子或离子)以配位键相结合，形成具有一定空间几何构型的复杂离子(如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$)或者分子（如 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ）或不带电的中性配合物(如 $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$)等，统称为配位单元。

含有配位单元的化合物称为配位化合物(coordination compounds)。

配合物的定义：

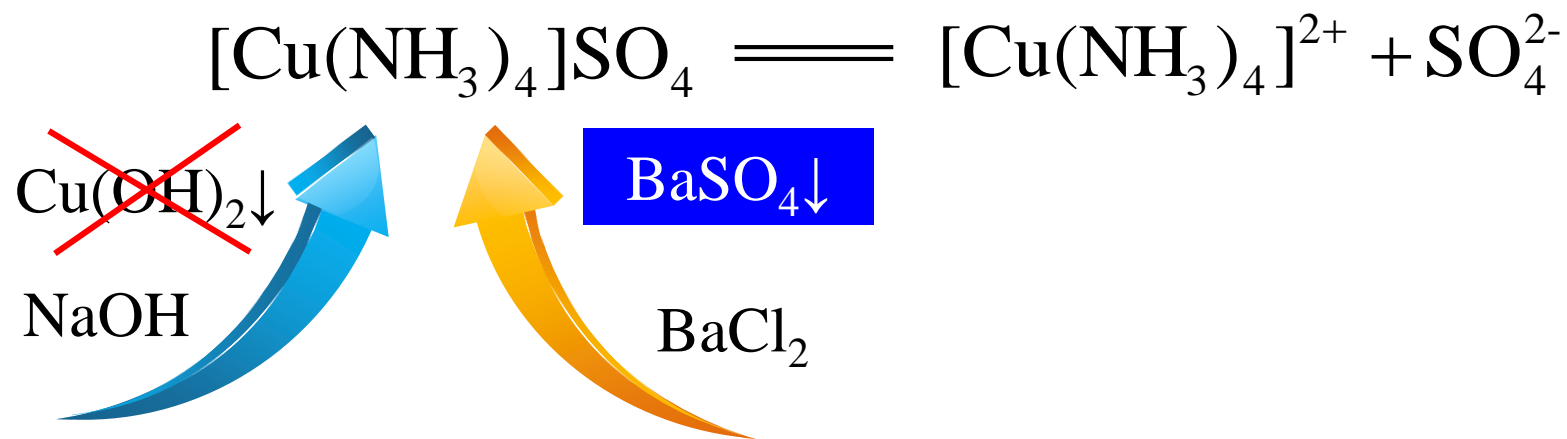


配合物：含有配位键（配位单元）的化合物。

配位化合物一般由**内界**和**外界**两部分组成。

配位单元为内界，而带有与内界异号电荷的离子为外界。

如： $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 中， $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 是配合物的内界， SO_4^{2-} 是外界



配合物可以无外界，但是不能无内界

如： $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$

$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$, $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$

配位化合物(特别是内界)的组成



1 中心离子 (原子) 符号M

1. 中心离子或原子M也称为配合物形成体。

配合物	中心离子或原子	
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	Ag^+	金属阳离子
$\text{Fe}(\text{CO})_5, \text{Ni}(\text{CO})_4$	Fe, Ni	金属原子
$[\text{PF}_6]^-, \text{KBF}_4$	$\text{P}^{5+}, \text{B}^{3+}$	氧化值较高的非金属元素

正离子 (多)

中性原子 (少)

金属元素 (多)

非金属元素 (少)

配位化合物(特别是内界)的组成



1 中心离子 (原子) 符号M

2 配 (位) 体 符号L

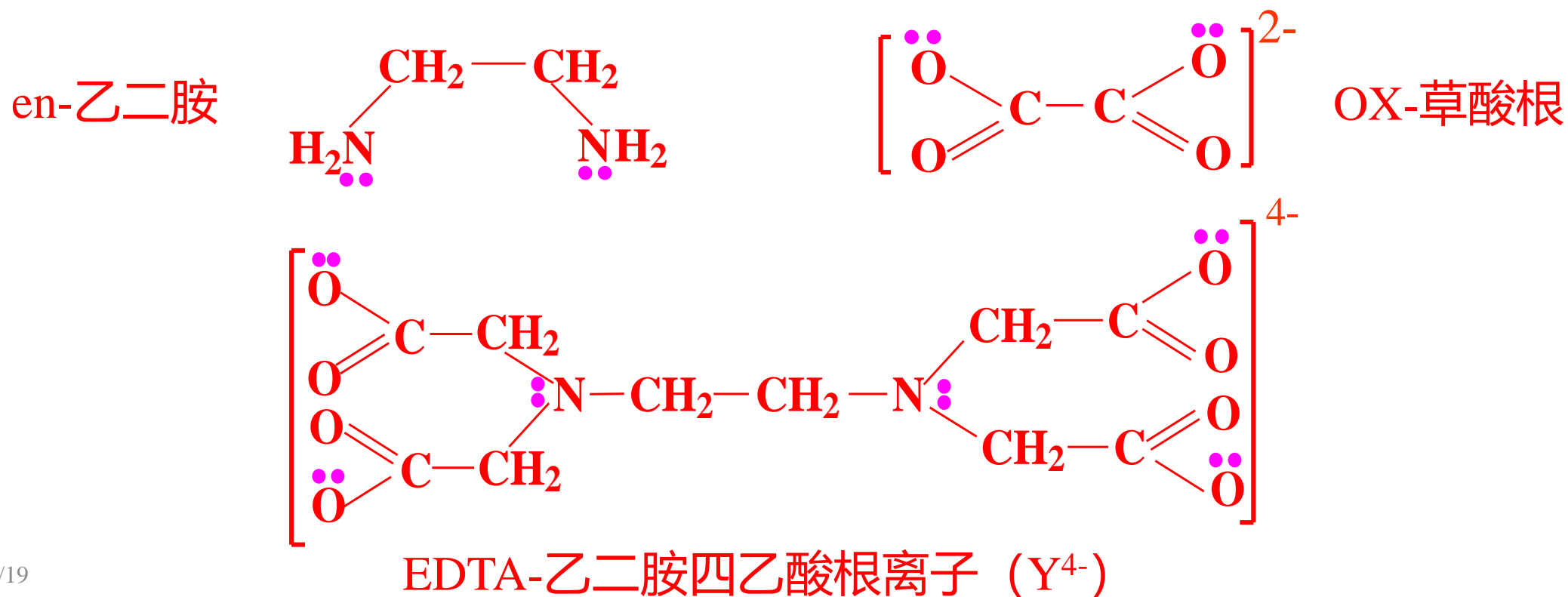
2. 配体(L): 与中心离子或原子 M 以配位键结合的离子或分子

如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ 、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 等

配位原子：配体中给出孤对电子且直接与中心原子成键的原子；一般是电负性较大的非金属原子，**每个配位原子只提供一对孤对电子。**

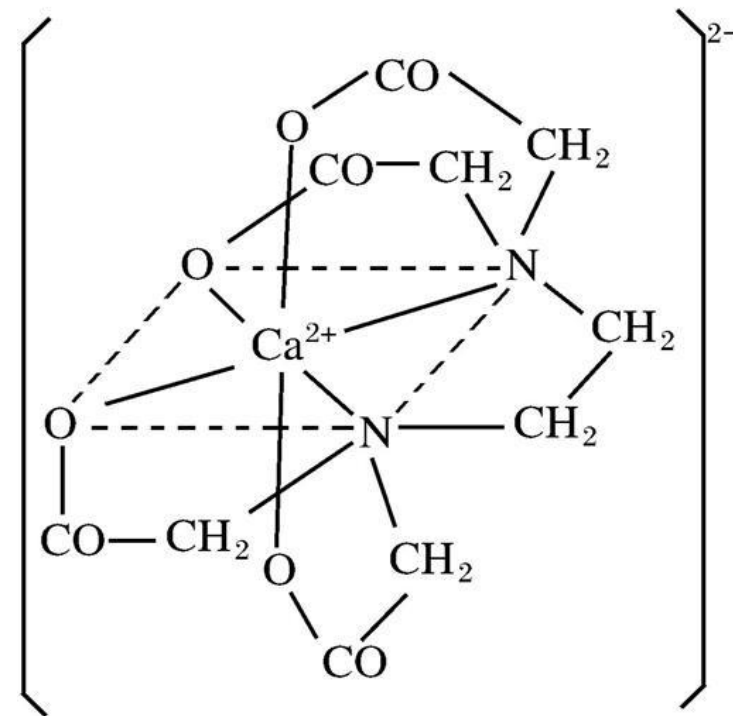
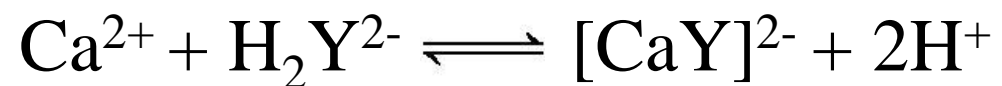
IVA	VA	VIA	VIIA
<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>F</i>
		<i>S</i>	<i>Cl</i>
			<i>Br</i>
			<i>I</i>

配体 { 单齿配体：每个配体只含有一个配位原子
 如 $\ddot{\text{N}}\text{H}_3$, $\text{H}_2\ddot{\text{O}}$, $\ddot{\text{F}}^-$, $\ddot{\text{C}}\text{N}^-$, $\ddot{\text{O}}\text{H}^-$, $\ddot{\text{C}}\text{O}$, $\ddot{\text{S}}\text{CN}^-$, $\ddot{\text{N}}\text{CS}^-$, $\ddot{\text{N}}\text{O}_2^-$ 等
 多齿配体：每个配体含有两个或两个以上的配位原子



EDTA可以与除了 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 等离子以外的大多数金属离子形成螯合物，其中许多具有很好的稳定性。

Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子一般不易形成配合物，但与EDTA能形成较稳定的螯合物：



利用这一性质可以测定水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子的含量，也可用来去除水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子，使水软化。

配位化合物(特别是内界)的组成



1 中心离子 (原子) 符号M

2 配 (位) 体 符号L

3 配体数和配位数

3. 配位数：在配位体中，直接与中心离子(或原子)结合成键的
配位原子的数目(coordination number)

注意：不是配体的数目！

计算方法：配位数=配体数×每个配体中配位原子的个数

配离子	配体数	配位数
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	2	2
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	4	4
KBF_4	4	4
$[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$	2	4
$[\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-}$	1	6

单齿配体：配位数=配体数

多齿配体：配位数≠配体数

3. 配位数：在配位体中，直接与中心离子(或原子)结合成键的 配位原子的数目(coordination number)

一般中心离子的配位数为偶数，而最常见的配位数为6，配离子具有八面体构型。

配位数为4的也较常见，配离子有平面正方形或四面体的构型。

Ag^+ 、 Cu^+ 、 Au^+ 等离子则大多形成配位数为2的配离子，并具有直线形构型。

具有一定配位数和特定几何构型，是配合物的特征之一。

表8-1 一些常见的配位化合物

配合物	形成体	配(位)体	配位原子	配位数	空间构型
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	Ag^+	$:\text{NH}_3$	N	2	直线形
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	Ag^+	$:\text{CN}^-$	C	2	直线形
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	Ni^{2+}	$:\text{CN}^-$	C	4	平面正方形
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	Zn^{2+}	$:\text{NH}_3$	N	4	正四面体形
$[\text{FeF}_6]^{3-}$	Fe^{3+}	$:\text{F}^-$	F	6	正八面体形
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	Co^{3+}	$:\text{NH}_3$	N	6	正八面体形

对某一金属离子来说，常表现有一**特征配位数**，如 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{2+} 等离子的特征配位数为4； Co^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Pt^{4+} 等离子的特征配位数为6。

特征配位数是金属离子形成配合物时的代表性配位数，**并非是唯一配位数**。例如 Ni^{2+} 等离子就既能形成配位数为6，也能形成配位数为4的配合物。

配位化合物(特别是内界)的组成



1 中心离子 (原子) 符号M

2 配 (位) 体 符号L

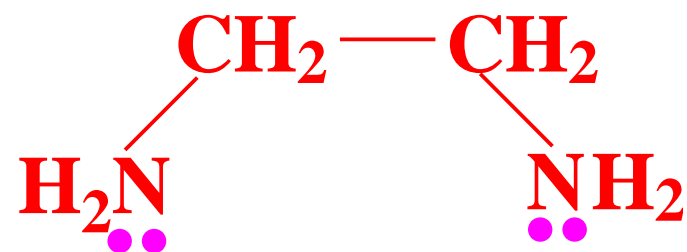
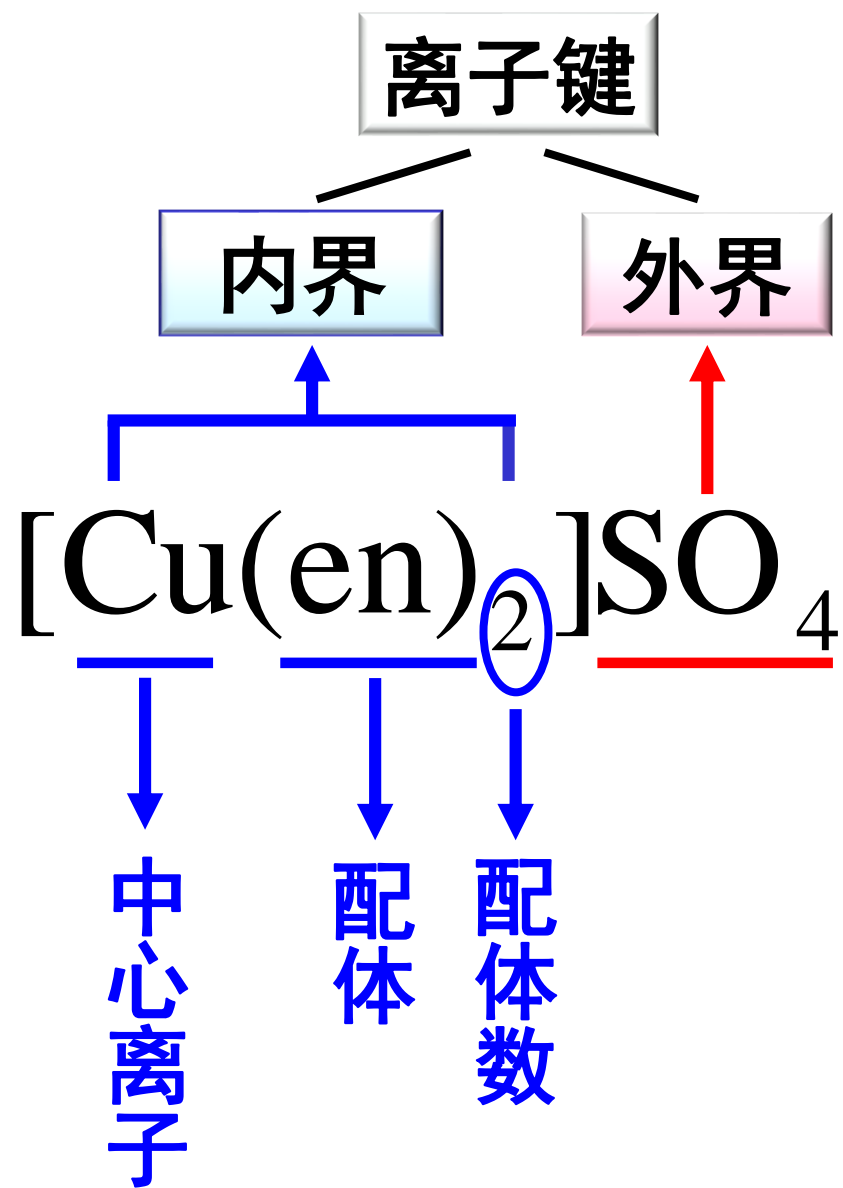
3 配体数和配位数

4 配离子电荷

4. 配离子的电荷 = 中心离子电荷 + 配体电荷

- (1) 已知中心原子氧化值和配体的电荷数，确定配离子的电荷。
- (2) 已知配离子和配体的电荷数，确定中心原子的氧化值。

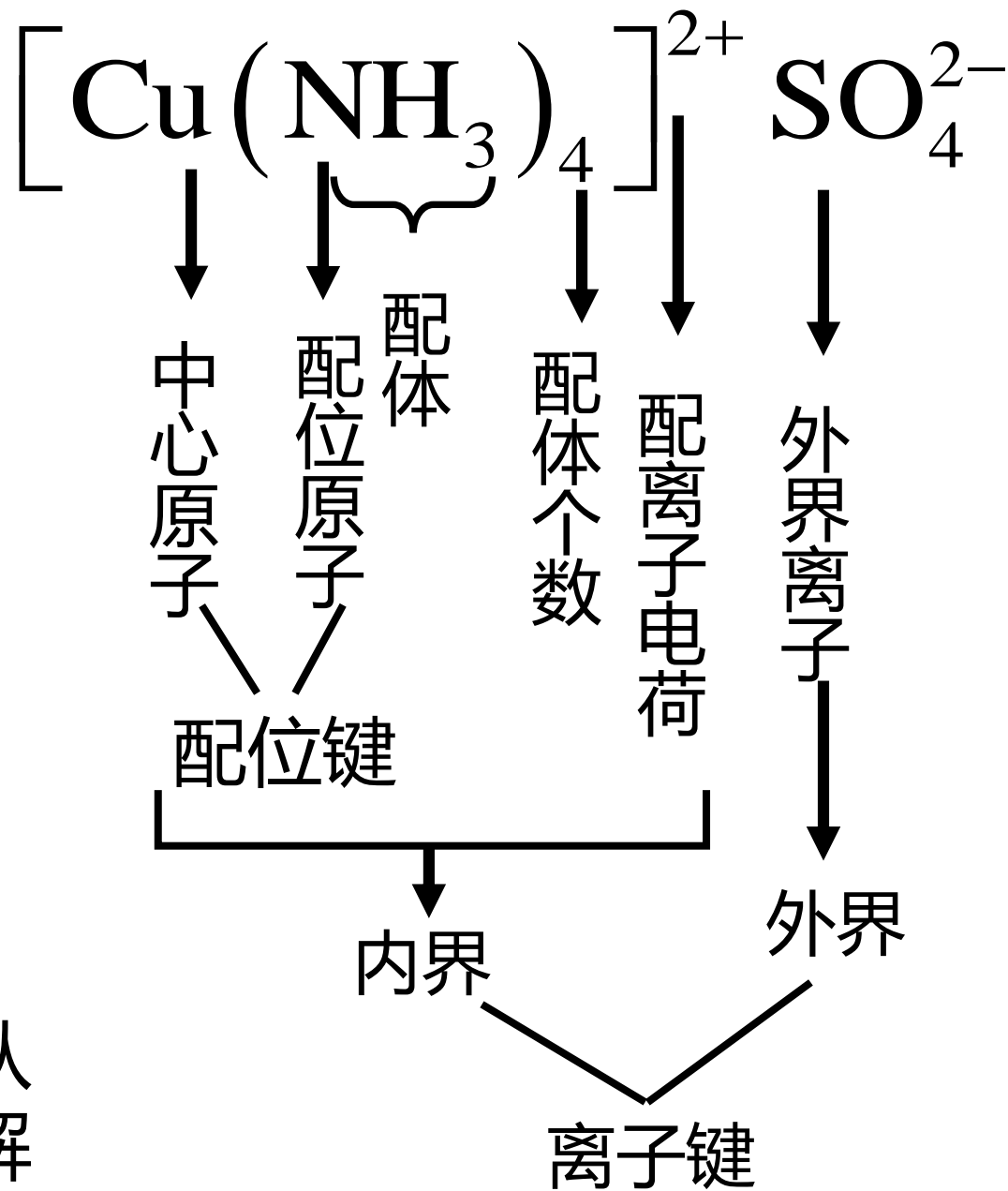
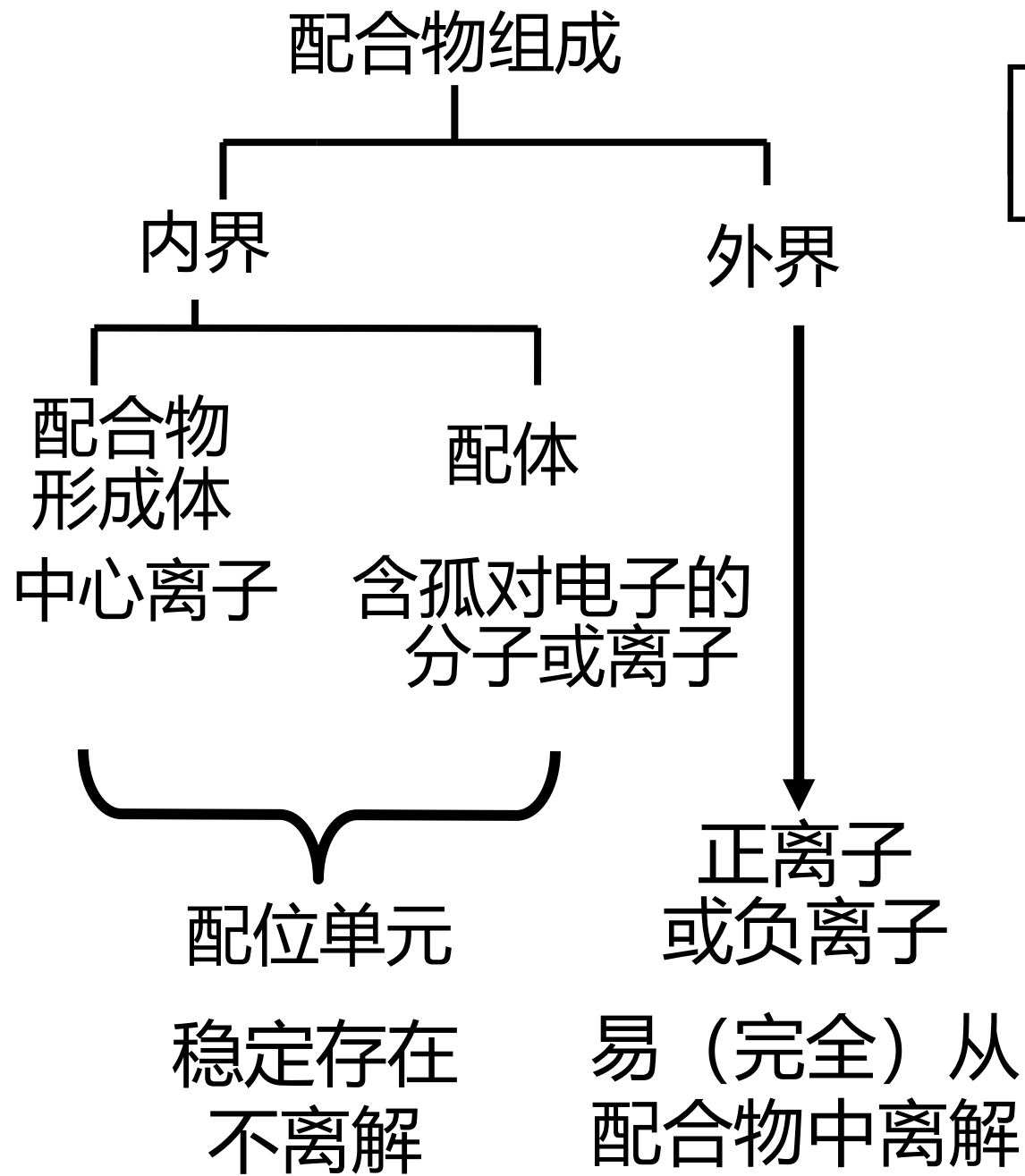
配合物	配离子	配体	中心离子
$[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]^m$	$m=?$ 2+	Cl^- , NH_3	Pt^{4+}
$[\text{Cu}(\text{en})_2]^n$	$n=?$ 2+	en	Cu^{2+}
$[\text{Ca}(\text{EDTA})]^x$	$x=?$ 2-	EDTA (4-)	Ca^{2+}
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	CO	Ni^y , $y=?$ 0
$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Fe^z , $z=?$ 3+



配位原子: N

配体数: 2

配位数? 4



8.1.2 配位化合物的命名

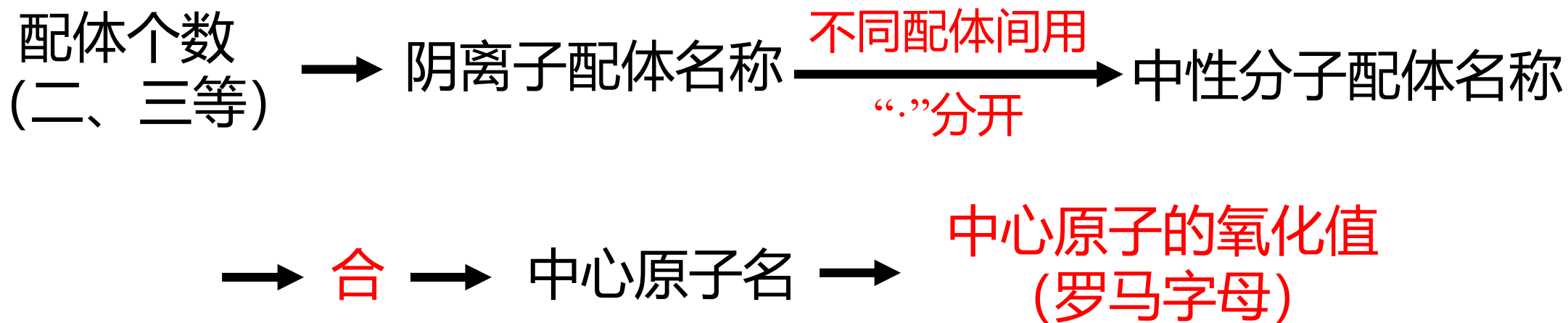
命名规则：类似于无机化合物的命名

命名顺序：一般阴离子在前，阳离子在后

(1) 配合物的外界命名

简单阴离子	某化…	$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$
复杂阴离子	某酸…	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$
简单阳离子	…酸某	$\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]$
氢离子	…酸	$\text{H}[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]$

(2) 配合物的内界命名 (难点)



当配位体不止一种时，其列出顺序有如下规定：

- A. 既有无机配体，又有有机配体时，无机配体在前，有机配体在后。
- B. 在无机和有机配体中，阴离子在前，中性分子在后。
- C. 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。

命名规则:

- 1.配合物（包含内界和外界）命名顺序一般从右向左；
- 2.中心原子氧化值为零时，一般不标；
- 3.配体个数用倍数词头二、三、四等数字表示；
- 4.许多配体的名称是与游离态的名称不同，有些配体具有相同的化学式，但由于配位原子不同，而有不同的命名

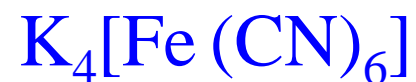
一些配合物的命名实例:



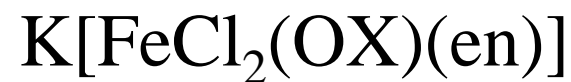
四氯化六氨合铂(IV)



氯化二氯·三氨·水合钴(III)



六氰合铁(II)酸钾



二氯·草酸根·乙二胺合铁(II)酸钾



四羟基合铝(III)酸钾

配位盐

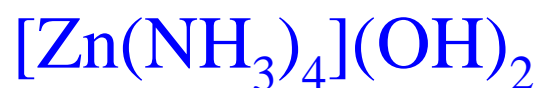


四氯合金 (III) 酸

四氯合铂 (II) 酸

六氯合铂 (IV) 酸

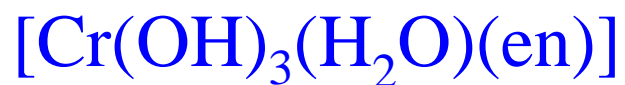
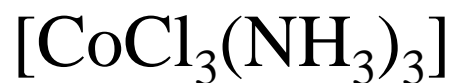
配位酸



氢氧化二氨合银(I)

氢氧化四氨合铜(II)

配位碱



三氯·三氨合钴(III)

三羟·水·乙二胺合铬(III)

中性
配合物

有些配合物有其习惯上沿用的名称，不一定符合命名规则，例如：



铜氨(配)离子



亚铁氰化钾(黄血盐)



铁氰化钾(赤血盐)



氟硅酸

8.2 配位化合物中的化学键

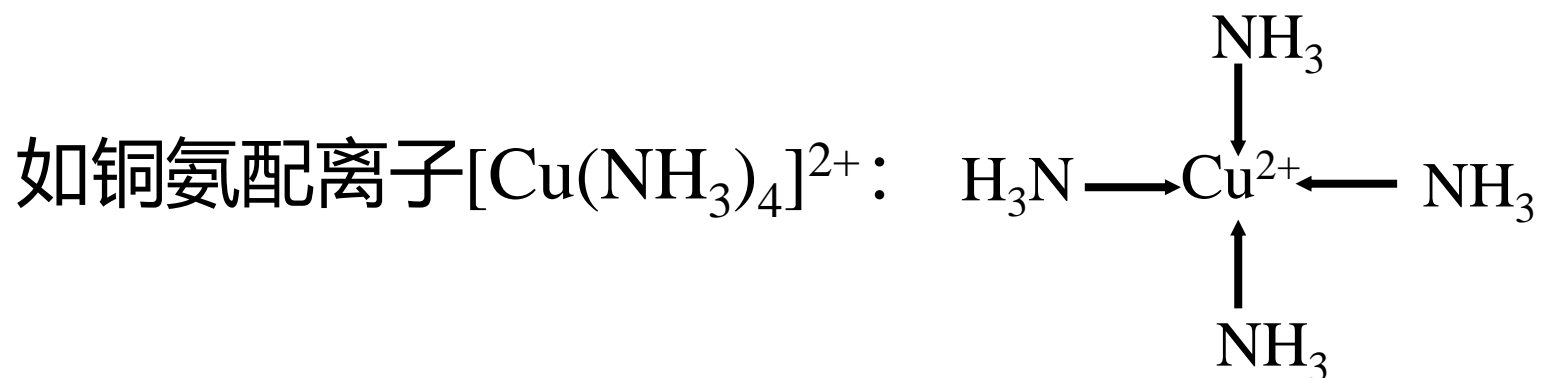
8.2.1 价键理论

~~8.2.2 晶体场理论~~

8.2.1 价键理论

1 配位键

在配位化合物中，配位体中的配位原子提供孤对电子进入中心离子(或原子)空的轨道形成配位键。通常以 $L \rightarrow M$ 表示，其中配位体L为电子对给予体，配合物中心离子M为电子对接受体。



1928年鲍林把杂化轨道理论应用到配合物中，提出了配合物的价键理论。

价键理论要点:

- ① 在配合物形成时, 中心离子 (或原子) 的空轨道必须首先经过杂化, 形成具有特征空间构型的简并轨道。
- ② 配体的孤电子对向这些简并轨道配位, 形成具有特定空间构型的配位单元。

配位单元的构型由中心空轨道的杂化方式决定的。

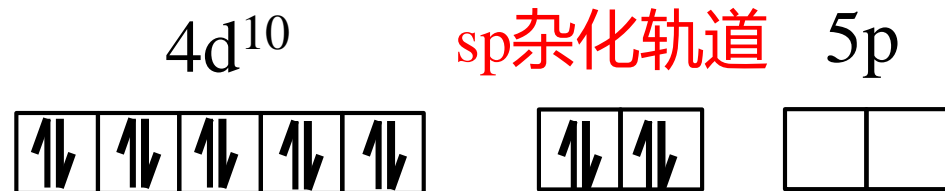
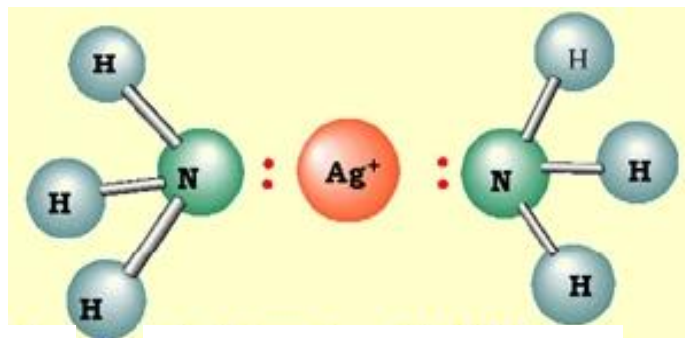
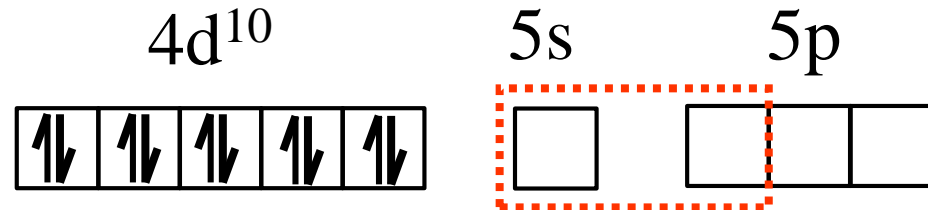
2 杂化轨道与配合物的磁性及空间构型

- (1) 二配位的配离子
- (2) 四配位的配离子
- (3) 六配位的配离子

(1) 二配位的配离子

配位数为2的配离子常呈**直线形**构型。

[例] 实验测得, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 为直线形结构, 磁矩为0, 无未成对电子。



例如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ 和 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 等

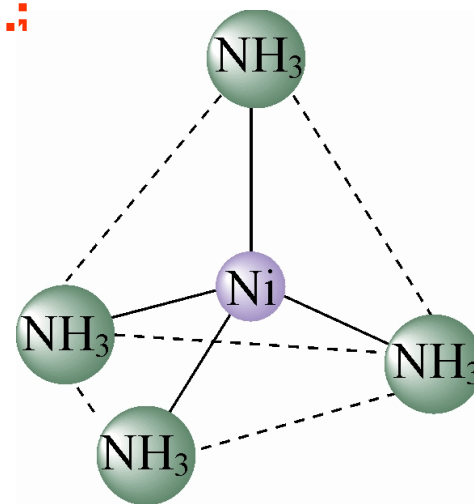
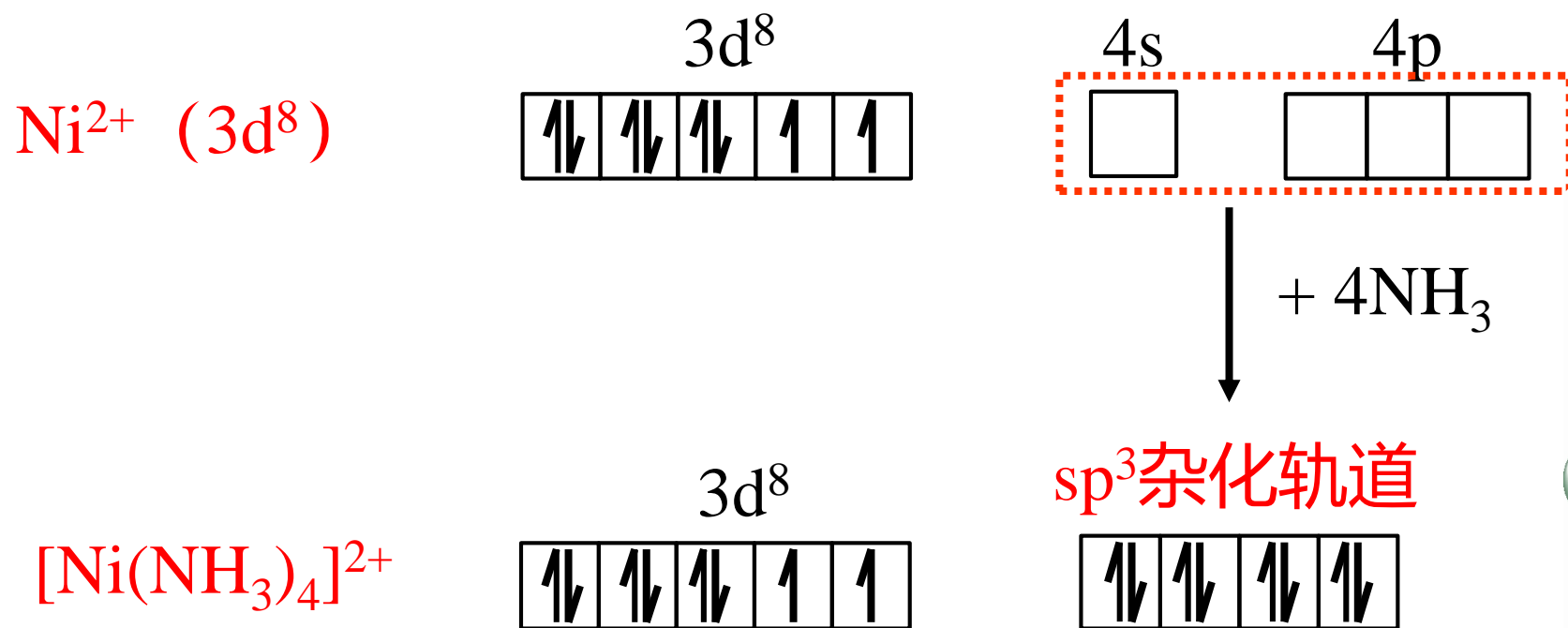
(2) 四配位的配离子

配位数为4的配离子的空间构型有两种:

- (i) **四面体**, 如 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 等;
- (ii) **平面正方形**, 如 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 等。

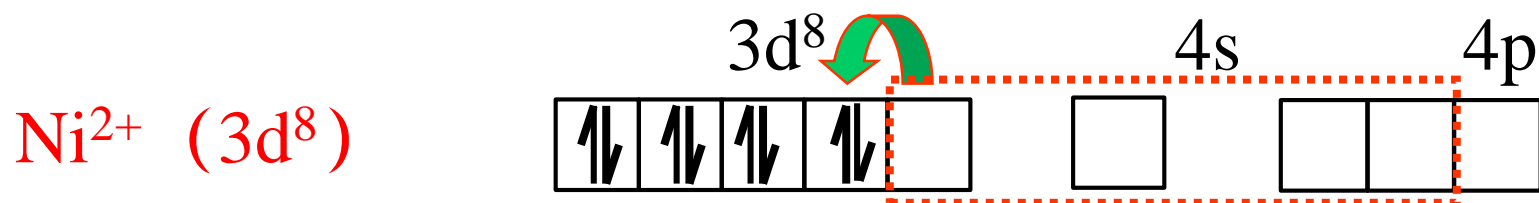
(i) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, 正四面体

实验测得 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的电子层结构有两个未成对电子。

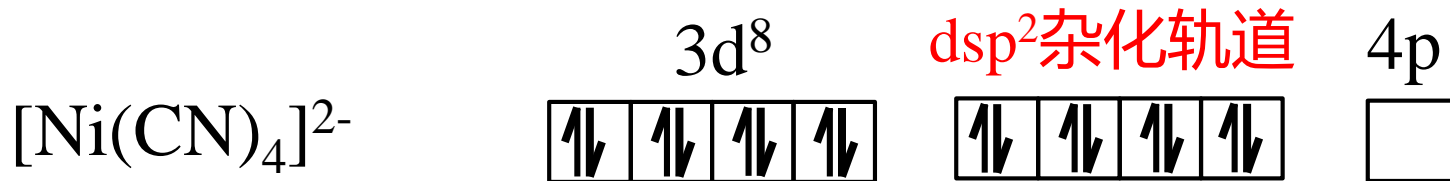


(ii) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, 平面正方形

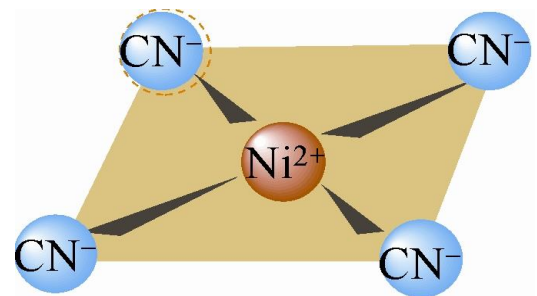
实验测得 $\mu=0$, 说明其中已没有未成对的电子。



+ 4CN⁻

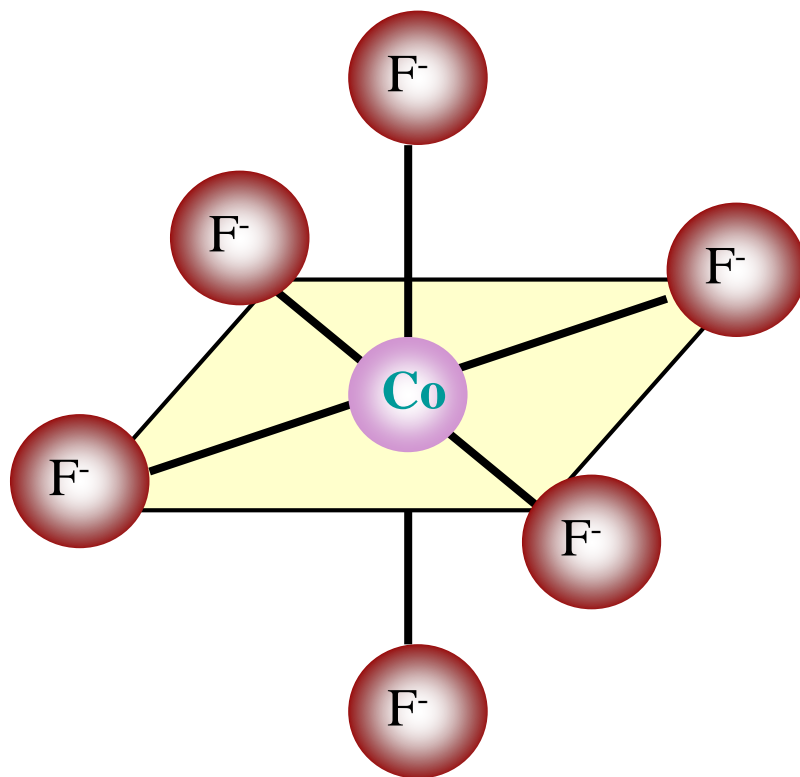


dsp²杂化 \longrightarrow 平面正方形构型



(3) 六配位的配离子

(i) $[\text{CoF}_6]^{3-}$

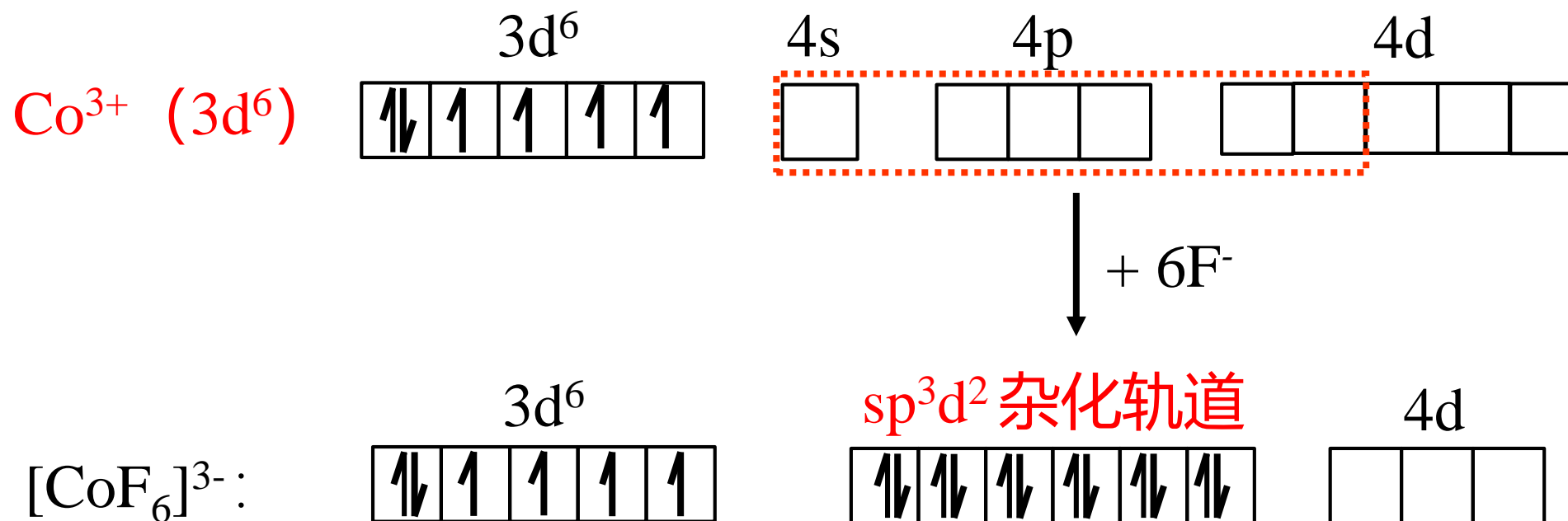


$[\text{CoF}_6]^{3-}$ 配离子为正八面体结构

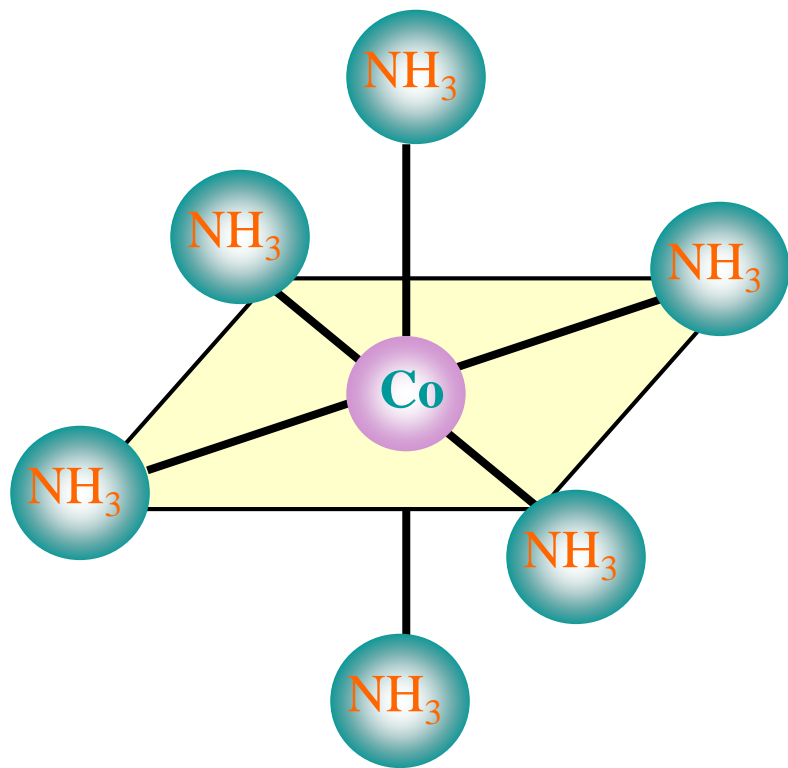
实验测得 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 与 Co^{3+} 有相同的磁矩，所以它应具有与 Co^{3+} 相等的未成对电子数，中心 Co^{3+} 保持自由 Co^{3+} 的电子构型

(3) 六配位的配离子

(i) $[\text{CoF}_6]^{3-}$



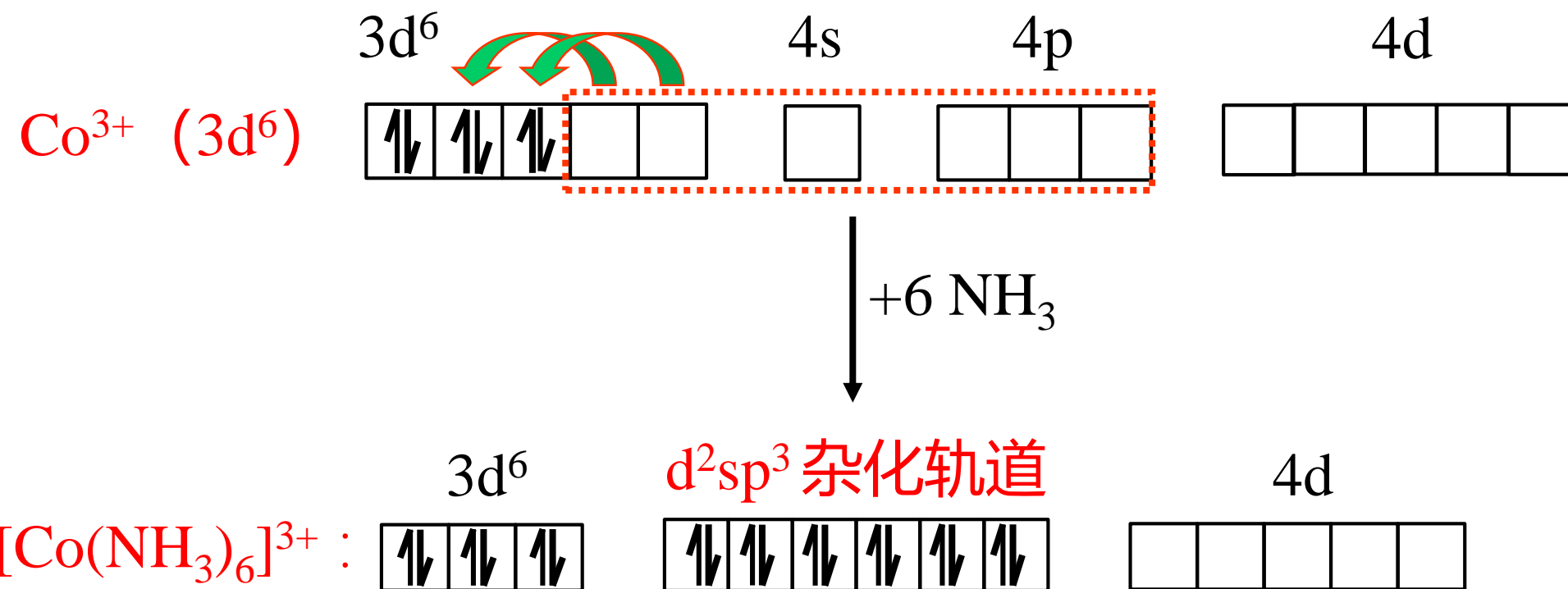
(3) 六配位的配离子



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 显示反磁性，应该没有未成对电子，中心 Co^{3+} 次外层d电子发生重排

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 为正八面体结构

(ii) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$



3. 外轨型配合物和内轨型配合物

外轨型配合物：中心离子原来的电子构型并未改变，配位体的孤对电子好像只是简单地“投入”中心离子的外层轨道，这样形成的配合物。

特点：① 如： sp^3 、 sp^3d^2

② 配位键共价性较弱，离子性较强

③ 未成对的电子数没有改变，磁矩较大

3 外轨型配合物和内轨型配合物

内轨型配合物：中心离子原来的电子构型发生改变，配位体的电子好像“插入”了中心离子的内层轨道，这样形成的配合物。

特点：① 如： dsp^2 、 d^2sp^3

② 配位键的共价性较强，离子性较弱

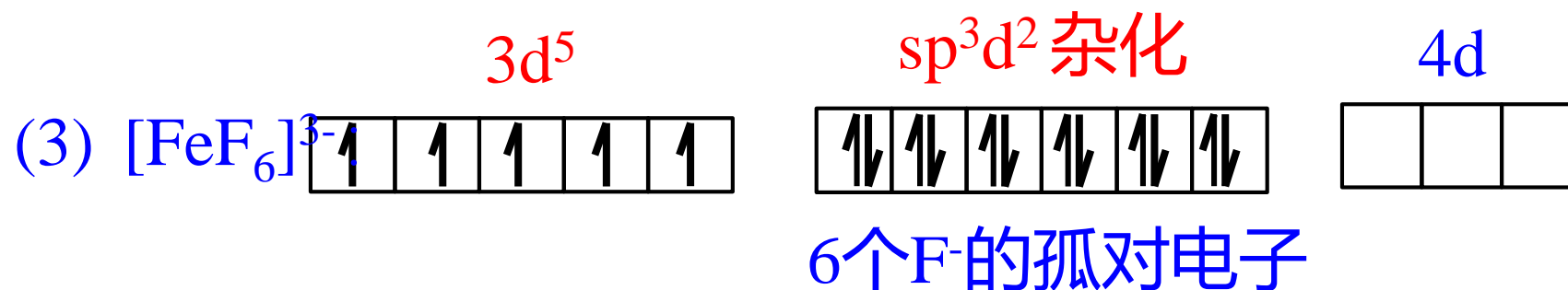
③ 未成对电子减少，甚至电子完全成对，磁矩降低

稳定性：内轨型配合物 > 外轨型配合物

[例1] 实验测得 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 的磁矩 $\mu=5.88\text{B.M.}$ ，试据此推测此配离子的
 (1)空间构型； (2)未成对电子数； (3)中心离子轨道杂化方式； (4)属
 内轨型还是外轨型配合物。

解：(1) 配离子是六配位配离子，应为正八面体空间构型。

(2) 按照 $\mu = \sqrt{n(n+2)} = 5.88$ ，解得 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 中未成对电子数为5



(4) 中心离子 Fe^{3+} 采用 sp^3d^2 杂化方式，所以是外轨型配合物。

表8-2 杂化轨道与配合物空间构型的关系

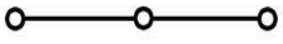
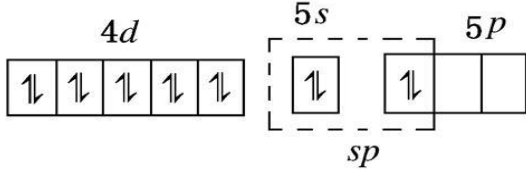
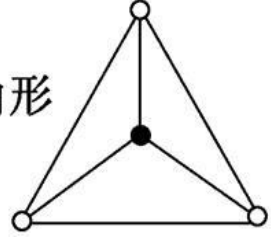
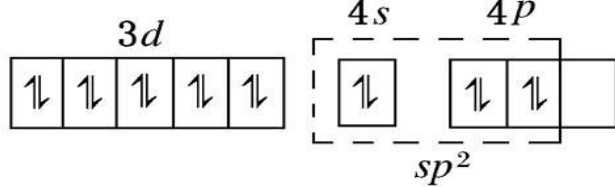
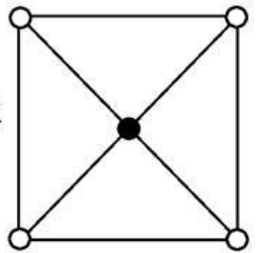
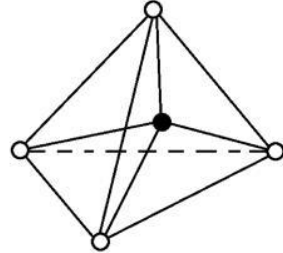
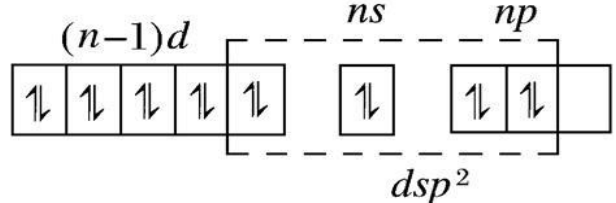
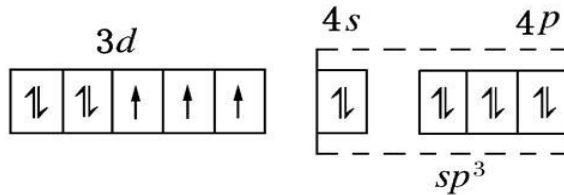
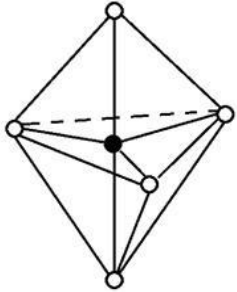
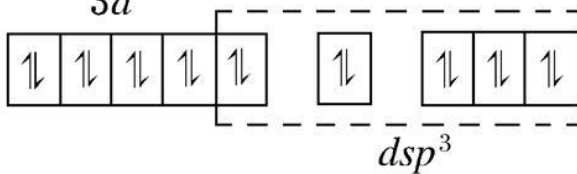
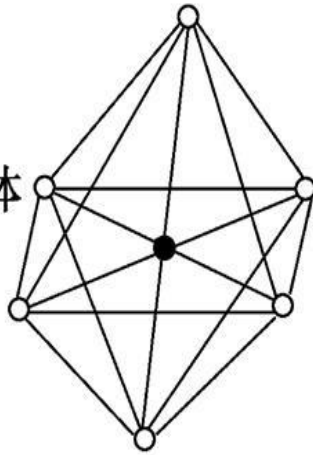
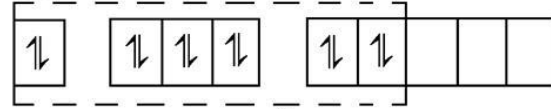
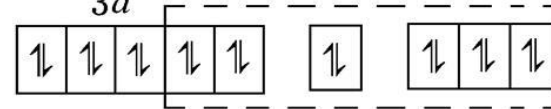
配位数	杂化轨道类型	空 间 构 型	配 合 物 举 例	简单化合物举例
2	sp	直线形 	$[Ag(NH_3)_2]^+$ $[Ag(CN)_2]^-$ 	$BeCl_2$
3	sp^2	平面三角形 	$[CuCl_3]^{2-}$ $[Cu(CN)_3]^{2-}$ 	BF_3
4	dsp^2 sp^3	平面正方形  正四面体 	$[Ni(CN)_4]^{2-}$ $Pt(II)Pd(II)$ 配合物  $[Co(SCN)_4]^{2-}$ $Zn(II)Cd(II)$ 配合物 	XeF_4 CH_4 、 $SiCl_4$

表8-2 杂化轨道与配合物空间构型的关系

配位数	杂化轨道类型	空 间 构 型	配 合 物 举 例	简单化合物举例
5	dsp^3	三角双锥体 	$[Ni(CN)_5]^{3-}$ $Fe(CO)_5$ $3d$ $4s$ $4p$  dsp^3	PCl_5
6	sp^3d^2 d^2sp^3	正八面体 	$[CoF_6]^{3-}$ $[FeF_6]^{4-}$ $4s$ $4p$ $4d$  sp^3d^2 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ $3d$ $4s$ $4p$  d^2sp^3	SF_6

价键理论评价

成功之处：

成功地说明了配合物的结构和磁性，也得到磁矩测定的实验佐证，因而至今仍常常应用。

局限性： 未考虑配体对中心原子轨道的影响

- 1、不能解释内、外轨型配合物产生的原因
- 2、不能定量说明配合物稳定次序
- 3、不能解释配合物的某些性质（颜色）
- 4、不能解释配合物形成过程中的热力学性质

8.3 配合物在水溶液中的平衡

8.3.1 配合物的稳定常数

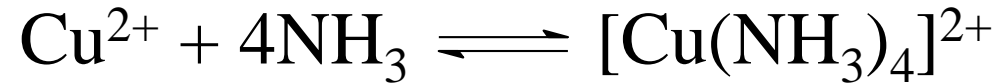
8.3.2 配位平衡与沉淀溶解平衡

~~8.3.3 配离子之间的平衡~~

~~8.3.4 配位平衡与氧化还原平衡~~

~~8.3.5 配位平衡与酸碱平衡~~

8.3.1 配合物的稳定常数

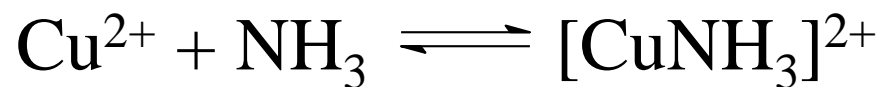


其平衡常数表达式为

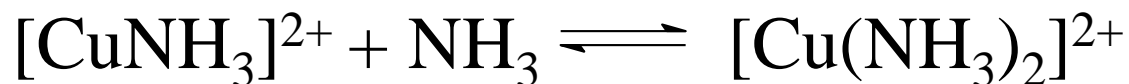
$$K_{\text{稳}}^{\theta} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

这个平衡常数称配离子的稳定常数(或形成常数)，通常用 $K_{\text{稳}}^{\theta}$ (或 K_{f}^{θ}) 来表示。

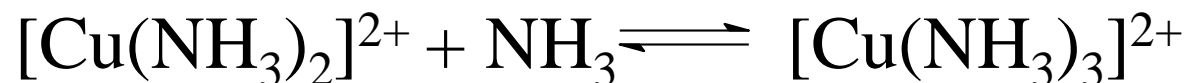
$K_{\text{稳}}^{\theta}$ 越大，表示配离子越易形成，本身越稳定。



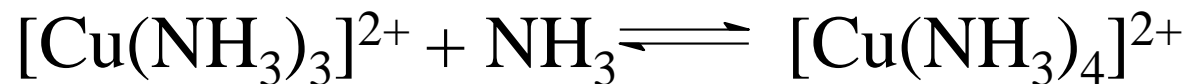
$$K_1^\theta = \frac{[\text{CuNH}_3^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}] \times [\text{NH}_3]}$$



$$K_2^\theta = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{CuNH}_3^{2+}] \times [\text{NH}_3]}$$



$$K_3^\theta = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}] \times [\text{NH}_3]}$$

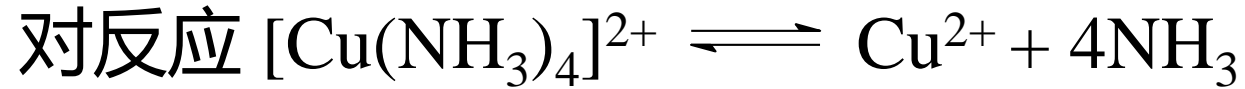


$$K_4^\theta = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}] \times [\text{NH}_3]}$$

$K_1^\theta, K_2^\theta, K_3^\theta, K_4^\theta$ 称为配离子的逐级稳定常数

$$K_{\text{稳}}^\theta = K_1^\theta \cdot K_2^\theta \cdot K_3^\theta \cdot K_4^\theta$$

也用配合物的**不稳定常数**来表示配位解离平衡，如：



$$K_{\text{不稳}}^{\theta} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} \quad \Rightarrow \quad K_{\text{稳}}^{\theta} = (K_{\text{不稳}}^{\theta})^{-1}$$

这个平衡常数称配离子的不稳定常数(或解离常数)，通常用 $K_{\text{不稳}}^{\theta}$ (或 K_{d}^{θ}) 来表示。

$K_{\text{不稳}}^{\theta}$ 愈大，表示配离子越易解离，即愈不稳定。

注意：

只考虑配体过量时有关平衡浓度的计算

中心离子绝大部分都处于最高配位数状态

不考虑逐级解离

配离子部分解离，直接生成中心离子（原子）和配体

其他低配位数的各级离子基本可以忽略不计

[例2] 已知 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的 $K_{\text{稳}}^\theta = 7.24 \times 10^{12}$ 。若在1.0L、 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水溶液中溶解0.1mol 固体 CuSO_4 ，求溶液中各组分的浓度。(假设溶解 CuSO_4 后溶液的体积不变)

解：(1) 平衡时溶液中有哪些组分？



(2) 如何理解各物质浓度的变化？

由于 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的稳定常数很大，说明溶液中 Cu^{2+} 主要以配离子形式存在

因为 NH_3 过量, 可以假设 0.1mol CuSO_4 完全生成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$,
其浓度为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

剩余的 $[\text{NH}_3]$ 为: $6.0-0.1\times 4 = 5.6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

而溶液中的 Cu^{2+} 是形成的配离子又解离出来的

设平衡时溶液中的 Cu^{2+} 的浓度为 $x \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

溶液中存在解离平衡 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$

平衡浓度: $0.1-x$ x $5.6+4x$

$$K_{\text{不稳}}^{\theta} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} = \frac{x \times (5.6 + 4x)^4}{0.1 - x} = \frac{1}{7.24 \times 10^{12}}$$

因为 x 很小, 可近似: $0.1-x \approx 0.1$; $5.6+4x \approx 5.6$

$$K_{\text{不稳}}^{\theta} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} = \frac{x \times (5.6 + 4x)^4}{0.1 - x} = \frac{1}{7.24 \times 10^{12}}$$

$$\frac{0.1}{x \cdot 5.6^4} = 7.24 \times 10^{12} \quad \text{可解出 } x = 1.4 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

溶液中各组分的浓度为：

$$[\text{Cu}^{2+}] = 1.4 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] = 0.1 - 1.4 \times 10^{-17} \approx 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3] = 5.6 + 4 \times 1.4 \times 10^{-17} \approx 5.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

[例3] 在例1溶液中分别加入(1) $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液10ml, 有无 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀生成? (2) $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2S 溶液1.0 ml, 有无CuS沉淀生成? (已知: $K_{\text{sp}, \text{Cu}(\text{OH})_2}^\theta = 2.2 \times 10^{-20}$, $K_{\text{sp}, \text{CuS}}^\theta = 6.3 \times 10^{-36}$ 。)

解: 应用溶度积规则判断溶液中是否有沉淀生成

(1) 加入 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液10ml, 溶液中 $[\text{OH}^-]$ 为:

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.0 \times 10}{1000 + 10} \approx 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad [\text{Cu}^{2+}] = 1.4 \times 10^{-17} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$J = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1.4 \times 10^{-17} \times 0.01^2 = 1.4 \times 10^{-21} < K_{\text{sp}, \text{Cu}(\text{OH})_2}^\theta$$

所以, 无 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀生成。

[例3] 在例1溶液中分别加入(1) $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液10ml, 有无 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀生成? (2) $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2S 溶液1.0 ml, 有无CuS沉淀生成? (已知: $K_{\text{sp}, \text{Cu}(\text{OH})_2}^\theta = 2.2 \times 10^{-20}$, $K_{\text{sp}, \text{CuS}}^\theta = 6.3 \times 10^{-36}$ 。)

(2) 加入 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2S 溶液1.0 ml, 溶液中 $[\text{S}^{2-}]$ 为:

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{1.0 \times 0.1}{1000 + 1.0} \approx 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

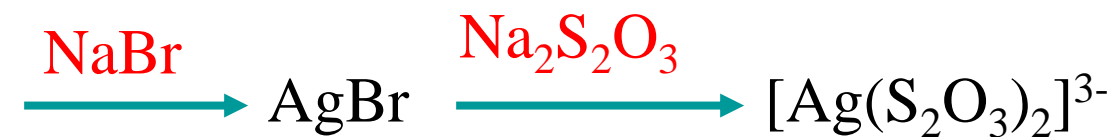
$$J = [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 1.4 \times 10^{-17} \times 0.0001 = 1.4 \times 10^{-21} > K_{\text{sp}, \text{CuS}}^\theta$$

所以, 有CuS沉淀生成。

8.3.2 配位平衡与沉淀溶解平衡



银化合物的沉淀与溶解



8.3.2 配位平衡与沉淀溶解平衡

主要有两类计算：

- (1) 在配离子溶液中加入一定量某沉淀剂时能否产生沉淀 [例3];
- (2) 在有沉淀时加入配合剂能否使其溶解。

[例4] (1) 在1.0L $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液中加入0.10mol KCl, 生成AgCl沉淀。若要使AgCl沉淀恰好溶解, 问溶液中 NH_3 的浓度至少为多少? (2) 在上述已溶解了AgCl沉淀的溶解中, 加入0.10mol KI。问能否产生AgI沉淀? 如能生成沉淀则至少需加入多少KCN才能使AgI沉淀恰好溶解? (假设在加入各试剂时溶液的体积不变。)

$$\text{已知: } K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgCl}) = 1.77 \times 10^{-10} ; K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgI}) = 8.52 \times 10^{-17} ;$$
$$K_{\text{稳}}^{\theta}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{+}) = 1.12 \times 10^7 ; K_{\text{稳}}^{\theta}(\text{Ag}(\text{CN})_2^{-}) = 1.26 \times 10^{21} 。$$

[例4] (1) 在1.0L 0.10 mol·L⁻¹ AgNO₃溶液中加入0.10mol KCl, 生成AgCl沉淀。若要使AgCl沉淀恰好溶解, 问溶液中NH₃的浓度至少为多少?

已知: $K_{sp}^{\theta}(\text{AgCl}) = 1.77 \times 10^{-10}$; $K_{\text{稳}}^{\theta}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = 1.12 \times 10^7$ 。



初始浓度

x

平衡浓度

$x-0.2$

0.1

0.1

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

$$= K_{\text{稳}}^{\theta}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) \times K_{sp}^{\theta}(\text{AgCl}) = \frac{0.1^2}{(x-0.2)^2} \quad \Rightarrow x = 2.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2) 在上述已溶解了AgCl沉淀的溶解中，加入0.10mol KI。问能否产生AgI沉淀？如能生成沉淀则至少需加入多少KCN才能使AgI沉淀恰好溶解？（假设在加入各试剂时溶液的体积不变。） $K_{sp}^{\theta}(\text{AgI}) = 8.52 \times 10^{-17}$

解：AgCl溶解后，溶液中 $[\text{NH}_3]$ 为： $2.4 - 0.2 = 2.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ：

$$\text{则} [\text{Ag}^+] \text{应为：} K_{\text{稳}}^{\theta}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2} = \frac{0.1}{[\text{Ag}^+] \cdot 2.2^2}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1.8 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 1.8 \times 10^{-9} \times 0.10 = 1.8 \times 10^{-10} > K_{sp}^{\theta}(\text{AgI}) \quad \text{有AgI沉淀生成。}$$

续解：假定生成的 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{AgI}$ 溶于KCN，形成 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ，达到平

衡后：
$$[\text{Ag}^+][\text{I}^-] = K_{\text{sp}}^\theta(\text{AgI})$$

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

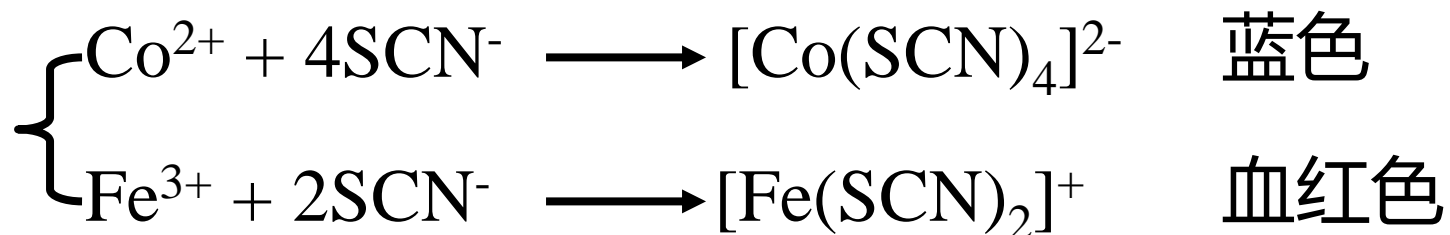
按照解(1)的同样方法，可求得溶液中 $[\text{CN}^-]$ 为 $0.00031\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

则每升溶液中加入的KCN至少应为 $(0.00031+0.2)\text{mol}$ ，才能使AgI溶解。

8.4 配位化合物应用简介

1 分析化学中的应用

螯合物 特性——显特征颜色



定量分析：配体作为显色剂，吸光度A与离子浓度成正比。

根据吸光度A可以计算出离子浓度。

2 在电镀工业中的应用

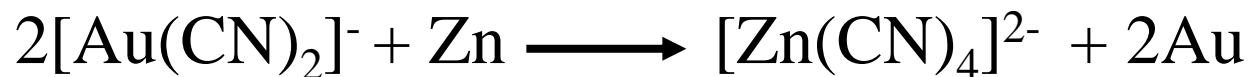
利用配合物溶液作为电镀液，可使金属缓慢在阴极析出。

3 在湿法冶金中的应用



$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\theta = 0.401\text{V} \quad E_{\text{Au}^+/\text{Au}}^\theta = 1.692\text{V}, \quad E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\theta = 0.799\text{V}$$

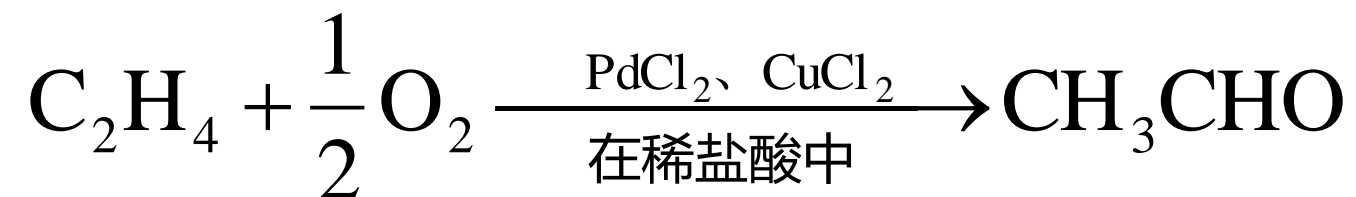
$$E_{[\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au}}^\theta = -0.60\text{V}, \quad E_{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-/\text{Ag}}^\theta = -0.30\text{V}$$



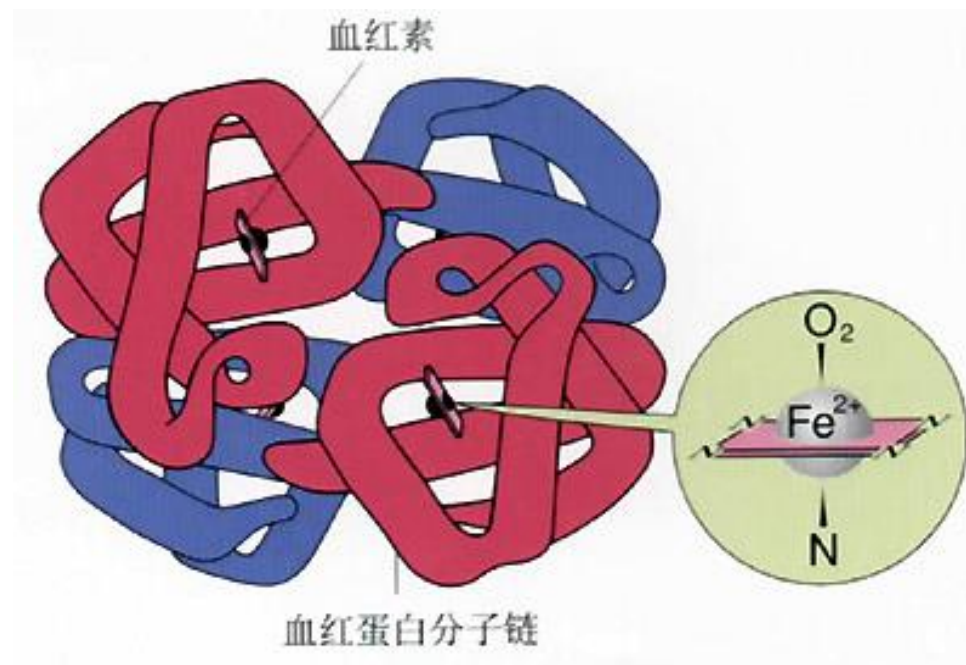
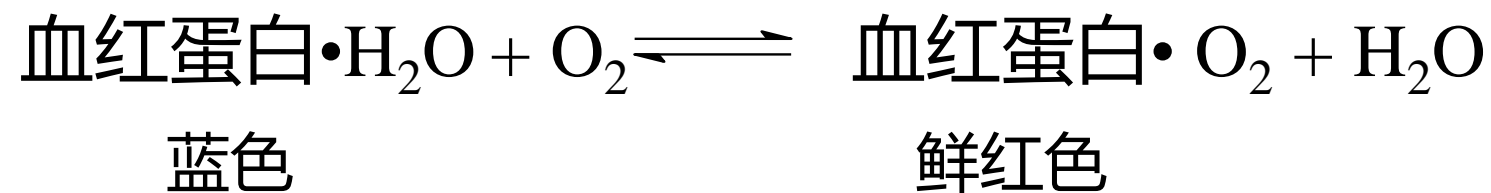
$$E_{[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}/\text{Zn}}^\theta = -1.26\text{V}$$

4 配位催化

利用配合物的形成，对反应所起的催化作用称为配位催化(络合催化)，有些已应用于工业生产。



5 在生物化学中的应用



血红蛋白是由蛋白质和血红素构成的