# 第7章 配位化合物

Chapter 7 Coordination Compounds

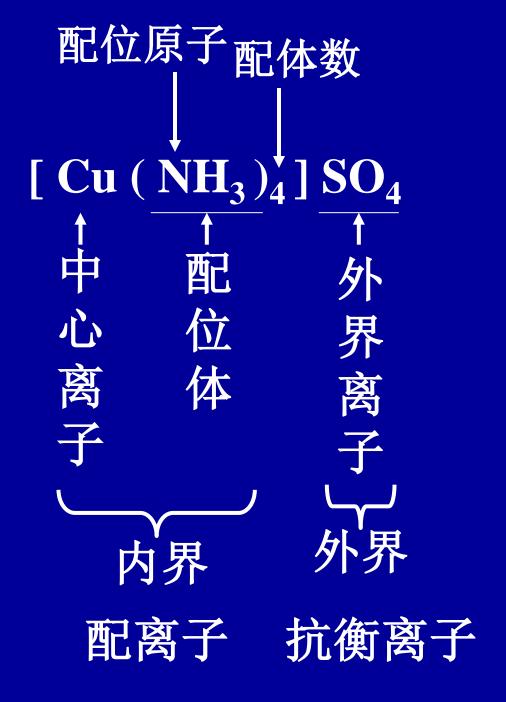
## 配合物的基本概念

实验:

1. 
$$CuSO_4(aq)$$
  $\left\{ \begin{array}{l} + BaCl_2 \longrightarrow BaSO_4 \downarrow \Longrightarrow \uparrow SO_4^{2-} \\ + NaOH \longrightarrow Cu(OH)_2 \downarrow \Longrightarrow \uparrow Cu^{2+} \end{array} \right.$ 

## 一配合物的基本概念

- 1. 中心离子(中心原子或形成体)
- 2. 配位体和配位原子
- 3. 配位体的类型
- 4. 配位数



 $[Ni(CO)_4]$ 配 位 体 原 子

K<sub>2</sub>[ Pt Cl<sub>6</sub>] 配 位 体 离 离子 内界 外界 抗衡 配离子 离子

- 1. 中心离子(中心原子或形成体)具有空轨道.
- 2. 配位体和配位原子

配位体:具有孤对电子, 如 NH3

或能提供  $\pi$  电子的分子, 如  $C_2H_4$ 

配位原子:直接同中心离子相联接的原子.

NH<sub>3</sub>中的N原子

H<sub>2</sub>0中的 0 原子

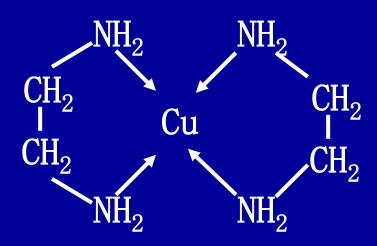
## 3. 配位体的类型

单齿(基)配位体: 只有 1 个配位原子同中心离子结合.

例: NH<sub>3</sub> H<sub>2</sub>O F<sup>-</sup>

多齿(基)配位体:有多个配位原子同中心离子结合.

例: en  $H_2N - CH_2 - CH_2 - NH_2$ 



# Ligands in **Coordination Compounds**

#### Table 23.7 Some Common Ligands in Coordination Compounds

Ligand

Examples

Type Examples

Unidentate 
$$H_2\ddot{O}$$
: water  $:\ddot{F}$ : fluoride ion  $:\ddot{C} = N$ : ] cyanide ion  $[:\ddot{O} - H]$  hydroxide ion  $:NH_3$  ammonia  $:\ddot{C}$ : chloride ion  $[:\ddot{S} = C = N]$ : thiocyanate  $[:\ddot{O} - N] = \ddot{O}$ : nitrite ion ion  $:\ddot{C} = N$ : ] thiocyanate  $[:\ddot{O} - N] = \ddot{O}$ :  $:\ddot{C} = N$ : ] thiocyanate  $[:\ddot{O} - N] = \ddot{O}$ :  $:\ddot{C} = N$ : ] thiocyanate  $[:\ddot{O} - N] = \ddot{O}$ :  $:\ddot{C} = N$ : ] thiocyanate  $[:\ddot{O} - N] = \ddot{O}$ :  $:\ddot{C} = N$ : ] thiocyanate  $[:\ddot{O} - N] = \ddot{O}$ :  $:\ddot{C} = N$ : ] thiocyanate  $[:\ddot{O} - N] = \ddot{O}$ :  $:\ddot{C} = N$ : ] thiocyanate  $[:\ddot{O} - N] = \ddot{O}$ :  $:\ddot{C} = N$ :  $:\ddot{C}$ 

diethylenetriamine

triphosphate ion

ethylenediaminetetraacetate (EDTA) ion

## 4. 配位数

指中心离子(或原子)所接受的配位原子数目。

单基配体: 配位数 = 配体数

多基配体: 配位数 = 配体数 × 基数

如 [Pt(en)<sub>2</sub>]C1<sub>2</sub> 配位数: 4

 $[Co(NH_3)_6]C1_3$  配位数: 6

- 5. 影响配位数的因素: 中心离子, 配体, 合成条件
- (1) 中心离子
  - a. 电荷越高, 吸引配体的能力越大, 配位数越高. 如 $[PtCl_4]^2$ -和 $[PtCl_6]^2$ -
  - b. 电荷相同, 半径越大, 配位数越高.

如[AIF<sub>6</sub>]<sup>3</sup>-和[BF<sub>4</sub>]-.

但半径过大,会削弱它与配体的结合,

配位数反而减小,如[ $CdCl_6$ ]4-和[ $HgCl_4$ ]2-.

## (2) 配体

a. 负电荷越多

占主导

增大配体间的斥力,配位数减小 增大M与L的引力,配位数增大

如: [Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>和[Zn(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>

[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>和[CoCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>

b. 半径越大, 配位数越小

如 [AIF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>和 [AICl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>

## (3) 合成条件

增大配体浓度,降低温度,有利于形成高配位数的配合物.

练习

试标出下列各配合物的中心离子、配位体以及配位离子的电荷数.

	中心离子	配位体	配位离子的电荷数
K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Fe <sup>2+</sup>	CN-	- 4
Na <sub>3</sub> [AIF <sub>6</sub> ]	Al <sup>3+</sup>	F-	- 3
$[\mathbf{CoCl_2(NH_3)_3(H_2O)}]\mathbf{Cl}$	Co <sup>3+</sup>	Cl NH <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O	+ 1
[PtCl <sub>4</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	Pt <sup>4+</sup>	Cl· NH <sub>3</sub>	0

#### 二 配合物的类型和命名

- 1. 配合物的主要类型
  - (1) 简单配合物(Werner型)

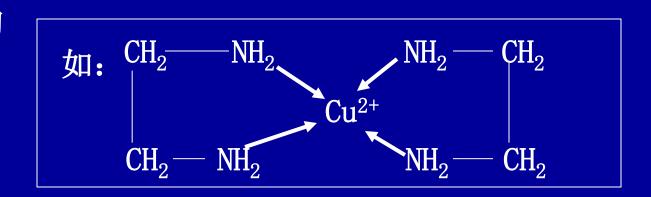
单基配位体 + 中心离子

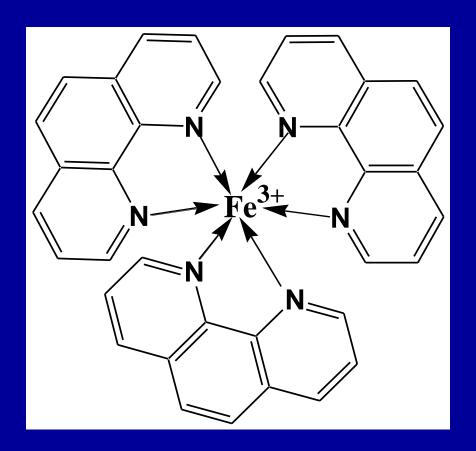
(2) 螯合物(俗称内络盐)

多基配位体 + 中心离子

环状结构

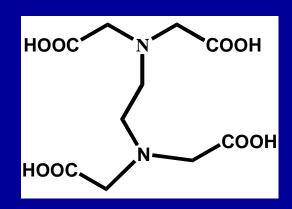
五圆环 六圆环 最稳定





配体: 1,10-菲绕啉

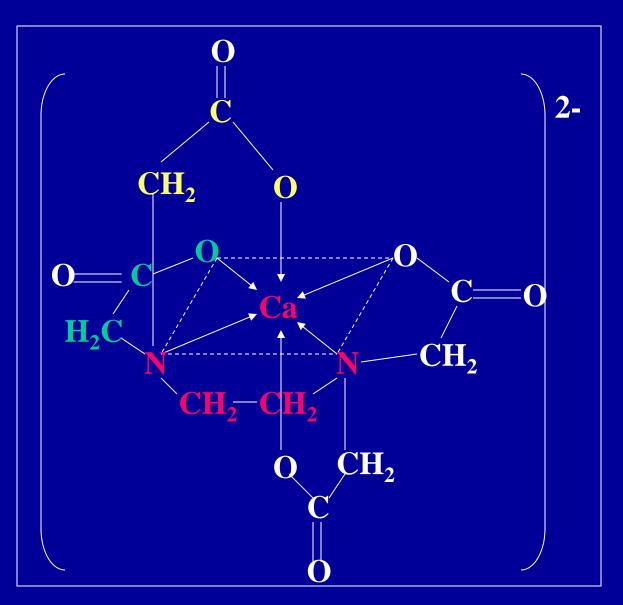
3个五圆环



配体: EDTA

(乙二胺四乙酸)

5个五圆环



# 整环形成,使整合物具有特殊稳定性 基合效应

如: 稳定性  $[Cu(en)_2]^{2+} > [Cu(NH_3)_4]^{2+}$   $[Co(en)_3]^{2+} > [Co(NH_3)_6]^{2+}$ 

#### 2. 化学式的书写原则

- (1) 配合物中,阳离子在前,阴离子在后。
- (2) 配离子中, 按如下顺序:

形成体 — 阴离子配体 — 中性配体

例如: [Co(NO<sub>2</sub>)(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]SO<sub>4</sub>

#### 3. 配位化合物的命名原则

遵循无机化合物的命名原则,不同点是配离子部分。

NaCl 氯化钠 [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> 三氯化六氨合钴(III)

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 硫酸钠 [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub> 硫酸四氨合铜(II)

 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
 硫酸

 H<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>]
 四氯合铂(II)酸

### 配离子中配体命名顺序:

先无机后有机配体 阴离子-阳离子-中性配体 配位原子英文字母顺序 原子数少的配体

与配位原子相联的原子英文字母顺序

#### 一些特殊配体的名称:

-NO<sub>2</sub> 硝基

-ONO 亚硝酸根

-SCN 硫氰酸根

-NCS 异硫氰酸根

NH<sub>2</sub> 氨基

(均为负一价)

1.  $[Co(NH_3)_5 (H_2O)]Cl_3$ 

三氯化五氨·一水合钴 (III)

2.  $[Co(NO_2)(NH_3)_5]SO_4$ 

硫酸一硝基·五氨合钴(III)

3. H<sub>2</sub> [SiF<sub>6</sub>]

六氟合硅 (IV) 酸

4. K<sub>2</sub>[Co(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]

二硫酸根合钴 (II) 酸钾

5. [Fe(CO)<sub>5</sub>]

五羰基合铁

6.  $[Ag(NH_3)_2](OH)$ 

氢氧化二氨合银(I)

7. [PtNO<sub>2</sub>NH<sub>3</sub> (NH<sub>2</sub>OH)(py)]Cl 氯化硝基。氨。羟氨·吡啶合铂 (II)

8. [Pt(py)<sub>4</sub>][PtCl<sub>4</sub>]

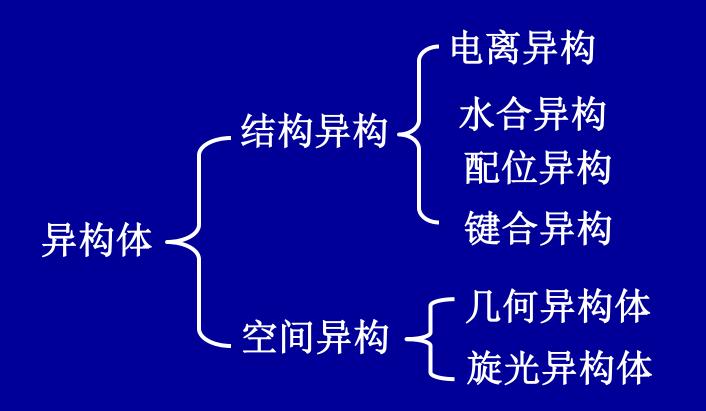
四氯合铂 (II) 酸四(吡啶)合铂 (II)

9.  $[PtNH_2NO_2(NH_3)_2]^{2+}$ 

氨基。硝基。二氨合铂 (IV) 络离子

## 4. 配位化合物的异构现象

具有相同的化学式 ——互称为异构体 但结构不同



## (1) 结构异构

a. 电离异构

$$[CoSO_4(NH_3)_5]Br(红色) \longrightarrow [CoSO_4(NH_3)_5]^+ + Br^-$$

$$[CoBr(NH3)5]SO4(红色) \longrightarrow [CoBr(NH3)5]2+ + SO42-$$

#### b. 水合异构

[Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>(紫色)

[CrCl(H2O)5]Cl2·H2O(亮绿色)

[CrCl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]Cl·2H<sub>2</sub>O (暗绿色)

#### c. 配位异构

$$[Co(en)_3][Cr(ox)_3]$$

$$[Cr(en)_3][Co(ox)_3]$$

#### d. 键合异构

[CoNO<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]Cl<sub>2</sub>(黄褐色)

[CoONO(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]Cl<sub>2</sub>(红褐色)

### (2) 空间异构

配体相同, 内外界相同, 而配体在中心离子周围空间 分布不同的配合物



(a) 几何异构体

## 配位数为4(平面正方形)的几何异构现象

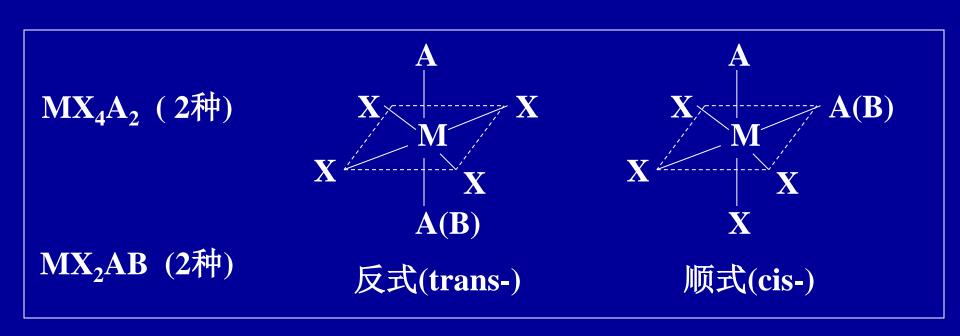
类型	几何异构体数目		
$\overline{\mathbf{MX_4}}$	1		
MX <sub>3</sub> A	1		
$MX_2A_2$	2	X	AX
MX <sub>2</sub> AB	2	X A(B	$\mathbf{A}(\mathbf{B})$
		(顺式)	(反式)
MXABC	3 C	A X B C	B X A C

#### 配位数为6(八面体)的几何异构现象

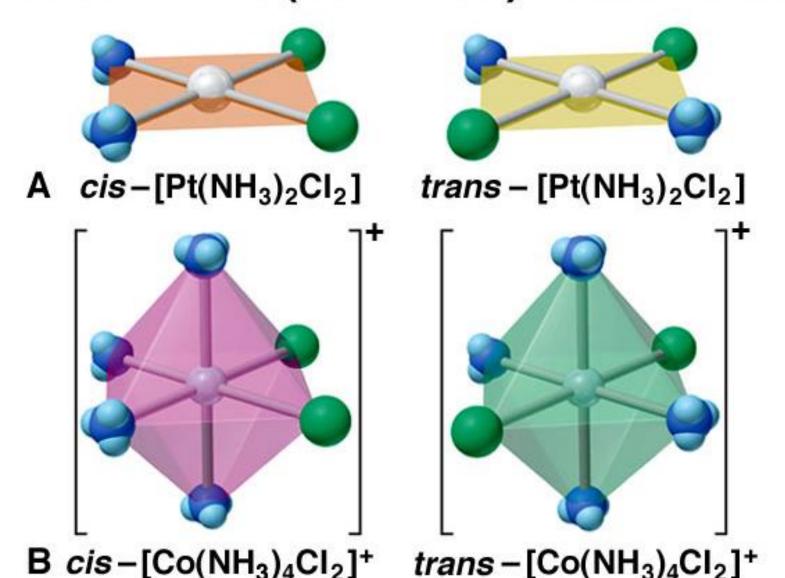
#### 类型(几何异构体数目)

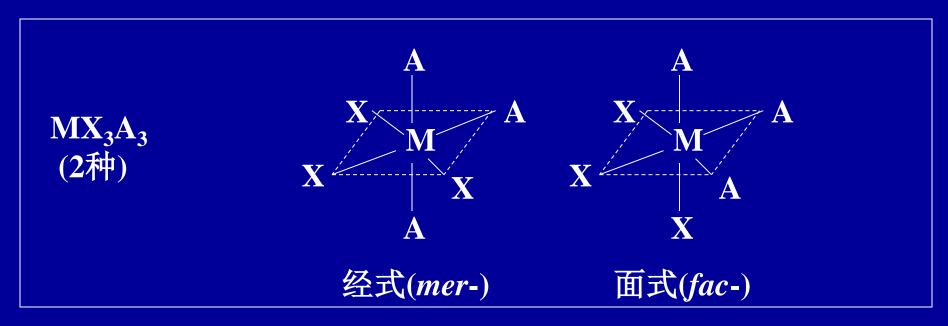
MX<sub>6</sub> (1种)

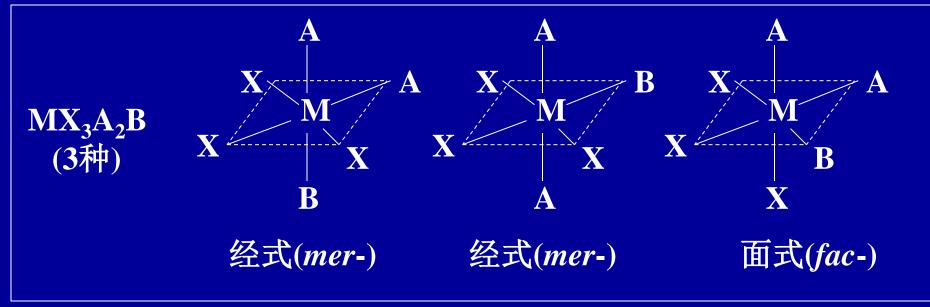
MX<sub>5</sub>A (1种)

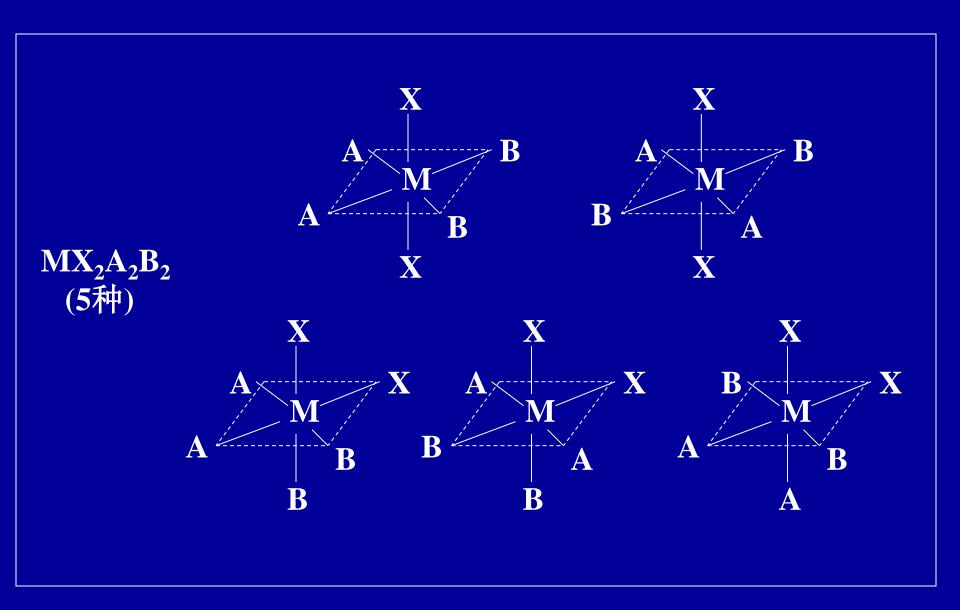


## Geometric (cis-trans) Isomerism

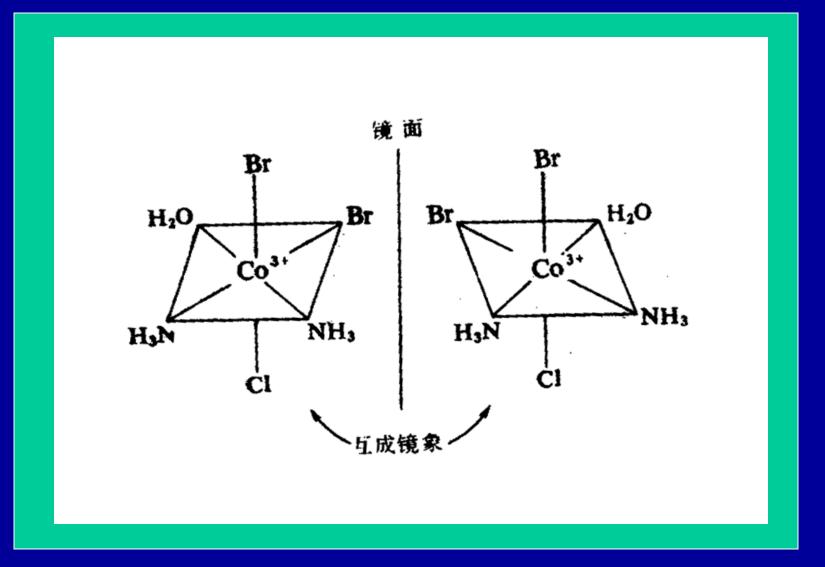




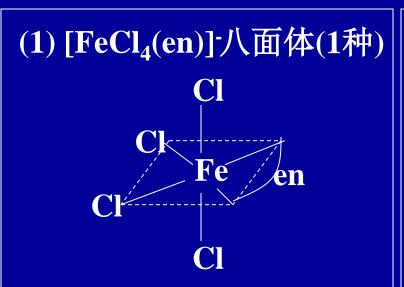


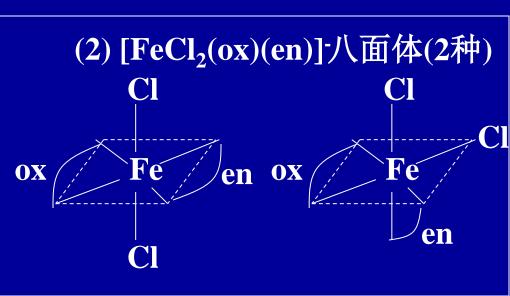


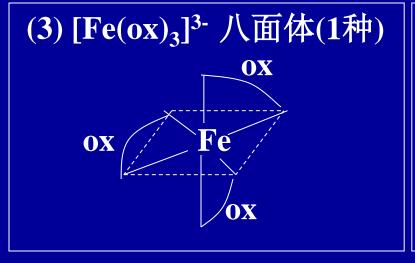
## (2) 旋光异构体

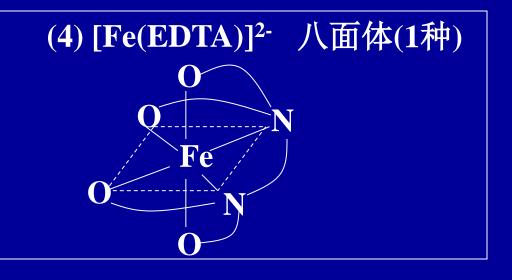


#### 给出下列各配离子的空间构型和可能有的几何异构体。









## p367 14.8

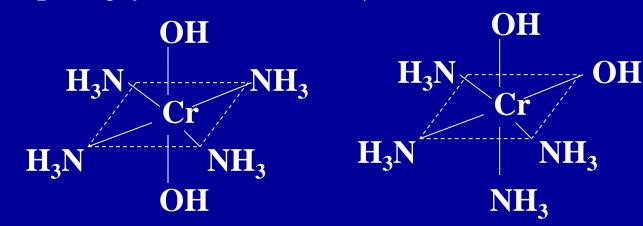
#### 指出下列各物质有无异构现象.如有,分别属于哪一类?

(1)[Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][CuCl<sub>4</sub>] 有配位异构 [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>][ZnCl<sub>4</sub>] [ZnCl(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][CuCl<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)] [CuCl(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>][ZnCl<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)]等

(2)[Fe(CN)<sub>5</sub>SCN]<sup>4-</sup> 有键合异构 [Fe(CN)<sub>5</sub>NCS]<sup>4-</sup>

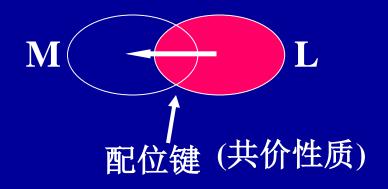
(3)[PtCl<sub>3</sub>(py)] - 无

(4)[Cr(OH)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]+ 有几何异构, 顺反两种异构体



## 三、配合物的价键理论

#### 1. 键的本质



中心原子必须具备相应的空轨道 形成杂化轨道 条件 { 配位体必须含孤对电子(或π电子)

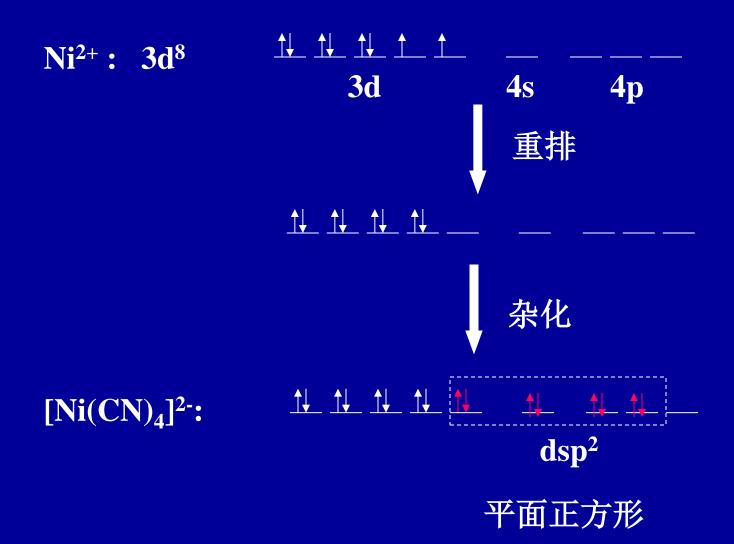
## 2. 杂化轨道、空间构型与配位数

sp	直线型	2	例: [Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
sp <sup>2</sup>	平面等边三角形	3	[CuCl <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>
${ m sp^3} \over { m dsp^2}$	正四面体 正方形	4	[Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> [PtCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
dsp <sup>3</sup>	三角双锥形	5	[Fe(CO) <sub>5</sub> ]
$sp^3d^2$	八面体	6	$[FeF_6]^{3-}$
$d^2sp^3$	八面体		[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>

# 例 1. [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]+

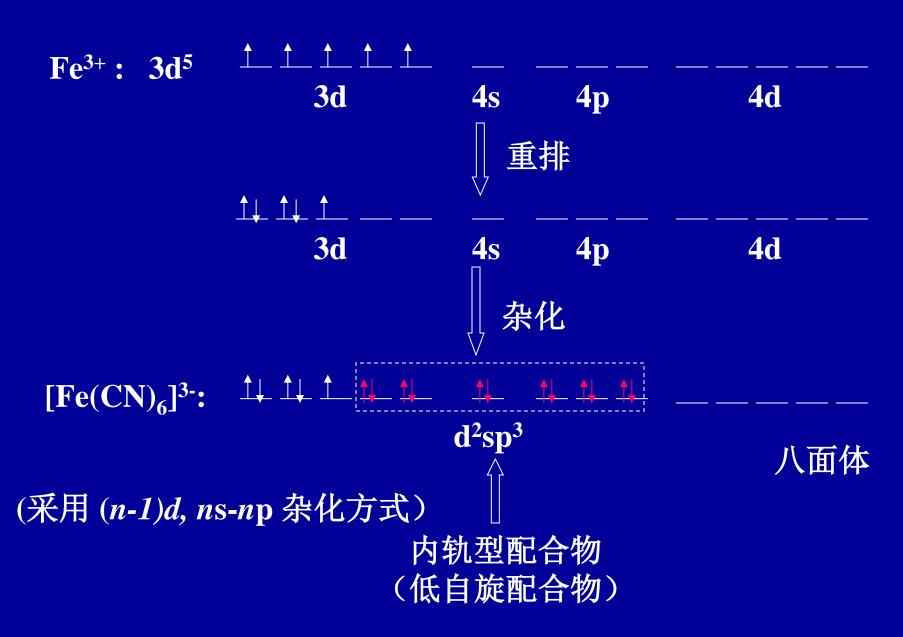
## 例 2. [Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>

## 例 3. [Ni(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>



例 4. [FeF<sub>6</sub>]<sup>3-1</sup>

例 5. [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>



# d4~d7构型配位数为6的配离子:

- ◆ 强配位场:含CN<sup>-</sup>、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、CO等配体 倾向于使电子重排形成内轨型低自旋配合物。
- ◆ 弱配位场: F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、H<sub>2</sub>O 等配体 倾向于使电子重排形成外轨型高自旋配合物。
- d¹~d³构型: 无高低自旋之分,无论强场还是弱场, 均形成内轨型配合物.
- d<sup>8</sup>~d<sup>10</sup>构型:无高低自旋之分,无论强场还是弱场, 均形成外轨型配合物.

稳定性: 内轨型配合物 > 外轨型配合物

磁距µ: 内轨型配合物 < 外轨型配合物

$$\mu = [n(n+2)]^{1/2}$$
  $\mu_{\rm B}$ 

上式中:

n =成单电子数

 $\mu_{R} = 玻尔磁子$ 

- 1.  $[FeF_6]^{3-}$   $\mu_{\text{g}} = 5.90 \, \mu_{\text{B}}$  确定为内轨型还是外轨型? 例 2.  $[Fe(CN)_6]^{3-}$   $\mu_{\text{g}} = 2.0 \, \mu_{\text{B}}$  确定为内轨型还是外轨型?

解:  $Fe^{3+}$  配合物为外轨型时,成单电子数 n=5

$$\mu_{\text{H}} = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{5(5+2)} = 5.92 \ \mu_{\text{B}}$$

为内轨型时,n=1, $\mu_{\rm H}=\sqrt{n(n+2)}=\sqrt{1(1+2)}=1.73~\mu_{\rm R}$ 

μ<sub>理</sub>与μ<sub>实</sub>比较,可知:

[FeF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>为外轨型配合物

[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>为内轨型配合物

p367 14.9

轨道图,

已知一些铂金属配合物,如cis-PtCl<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、cis-PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>和cis-PtCl<sub>2</sub>(en),实验测得它们都是反磁性物质。试用价键理论画出这些配合物的杂化内轨型还是外轨型?杂化轨道类型?

答: 1. cis-PtCl<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Pt4+: 5d6 因为反磁性, 所以杂化轨道图为:

内轨型配合物

2. cis-PtCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>和cis-PtCl<sub>2</sub>(en)

Pt2+: 5d8 因为反磁性, 所以杂化轨道图为:

#### 3. 价键理论的优点

- (1) 成功地说明了许多配离子的空间结构和配位数;
- (2)解释了高、低自旋配合物的磁性和稳定性差别。
- 4. 价键理论的局限性:
  - (1) 不能解释配合物的特殊颜色
  - (2) 不能解释[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>的稳定性

可用晶体场理论解释

实测 [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>为平面正方形结构,用价键理论解释为:

$$Cu^{2+}: 3d^9$$

# 四、配位平衡及其平衡常数

说明其中存在少量Cu2+, 存在离解平衡

#### 1. 平衡常数

逐级解离常数

#### 上述四式相加:

$$\mathbf{K}_{\mathbf{T}\mathbf{A}} = \mathbf{K}_{\mathbf{T}\mathbf{A}_{1}} \times \mathbf{K}_{\mathbf{T}\mathbf{A}_{2}} \times \mathbf{K}_{\mathbf{T}\mathbf{A}_{3}} \times \mathbf{K}_{\mathbf{T}\mathbf{A}_{4}}$$

$$Cu^{2+} + NH_3 \longrightarrow Cu(NH_3)^{2+}$$

$$\mathbf{K}_{\mathbb{A}_{1}} = \frac{[\mathbf{Cu}(\mathbf{NH_{3}})^{2+}]}{[\mathbf{Cu}^{2+}][\mathbf{NH_{3}}]}$$

$$Cu(NH_3)^{2+} + NH_3 \longrightarrow Cu(NH_3)_2^{2+}$$

$$K2 = \frac{\left[Cu(NH_3)_2^{2+}\right]}{\left[Cu(NH_3)^{2+}\right]\left[NH_3\right]}$$

K<sub>急</sub>= 
$$\frac{[Cu(NH_3)_3^{2+}]}{[Cu(NH_3)_2^{2+}][NH_3]}$$

$$Cu(NH_3)_3^{2+} + NH_3 \longrightarrow Cu(NH_3)_4^{2+}$$

$$K$$
稳<sub>4</sub>=
$$\frac{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}{[Cu(NH_3)_3^{2+}][NH_3]}$$

$$\mathbf{K}_{\mathbf{A}} = \mathbf{K}_{\mathbf{A}_1} \times \mathbf{K}_{\mathbf{A}_2} \times \mathbf{K}_{\mathbf{A}_3} \times \mathbf{K}_{\mathbf{A}_4}$$

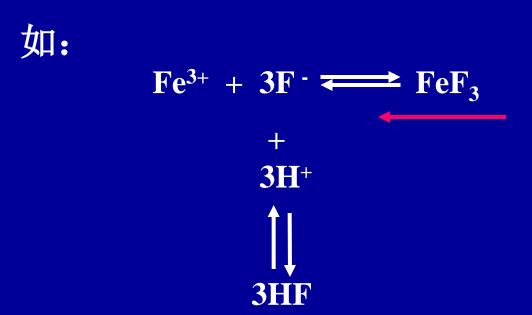
生成常数(逐级稳定常数)

$$K_{\hat{a}} = \frac{1}{K_{\pi\hat{a}}}$$

K<sub>稳</sub>越大, K<sub>不稳</sub>越小, 配离子越稳定.

#### 2. 配位平衡的移动

(1) 配位平衡与酸碱平衡



有时为使某一配合物稳定存在,需要保持溶液的pH范围.

### (2) 配位平衡与沉淀平衡

p367 与出配半的方程式并计算 14.14 (1)碘化银溶解在NaCN中 写出配平的方程式并计算反应平衡常数

- (2)溴化银微溶在NH、水中,但当酸化溶液时又析出沉淀.

#### 答:

(1) 
$$AgI + 2CN - \longrightarrow Ag(CN)_2 + I$$

(2) 
$$AgBr + 2NH_3 \longrightarrow Ag(NH_3)_2^+ + Br^-$$

$$\mathbf{K} = \frac{[\mathbf{Ag}(\mathbf{NH_3})_2^+] [\mathbf{Br}^-] [\mathbf{Ag}^+]}{[\mathbf{NH_3}]^2} = \mathbf{K_{sp}} \times \mathbf{K_{}} = \mathbf{5.9} \times \mathbf{10^{-6}}$$

(2) 溴化银微溶在NH3水中,但当酸化溶液时又析出沉淀.

$$Ag(NH_3)_2^+ + Br^- + 2H^+ \Longrightarrow AgBr(s) + 2NH_4^+$$

$$K = \frac{[NH_4^+]^2}{[Ag(NH_3)_2^+][Br^-][H^+]^2[NH_3]^2[Ag^+][OH^-]^2}$$

$$=\frac{{K_b}^2}{{K_{sp}}\times{K_{\Re}}\times{K_w}^2}$$

$$= 5.3 \times 10^{23}$$

#### (3) 配位平衡与氧化还原平衡

$$Cu^{2+} + 2H_2 \iff 2H^+ + Cu(s)$$
 $E^o_{\dot{e}lllll} = E^o Cu^{2+}/Cu - E^o H^+/H_2$ 
 $= 0.34 - 0.00 > 0$ 
反应正向进行。

向 $Cu^{2+}$ 中加入 $NH_3$  ([ $NH_3$ ] = 1.0 mol/L)时,

 $[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2H_2 \iff 2H^+ + Cu(s) + 4NH_3$  能否发生?

 $[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2e \iff Cu + 4NH_3 \quad E^0 [Cu(NH_3)_4]^{2+}/cu = ?$ 

$$Cu^{2+} + 4NH_3 \longrightarrow Cu(NH_3)_4^{2+}$$

当[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>] ≈ 1 mol dm<sup>-3</sup>, [NH<sub>3</sub>]= 1 mol dm<sup>-3</sup>时, [Cu<sup>2+</sup>] =  $\frac{1}{K_{\text{A}}}$ 

$$\begin{split} E \; \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} \; &= E^0 \; \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} \; + \; \frac{0.059}{2} \; \text{lg} \; [\text{Cu}^{2+}] \\ &= E^0 \; \text{Cu}^{2+}/\text{Cu} \; - \frac{0.059}{2} \; \text{lg} \; \text{K}_{\text{R}} = E^0 \; [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]/\text{Cu} \end{split}$$

$$E_{\pm,2h} = E Cu^{2+}/Cu - E^0 H^+/H_2 = -0.05 - 0.00 < 0$$

反应逆向进行。

练习 E<sup>0</sup> Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>与E<sup>0</sup> Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>相比,升高还是降低?

答:

$$Fe^{3+} + e \longrightarrow Fe^{2+}$$

$$E Fe^{3+}/Fe^{2+} = E^{0} Fe^{3+}/Fe^{2+} + 0.059 lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$Fe(CN)_6^{3-} + e \longrightarrow Fe(CN)_6^{4-} E^0 Fe(CN)_6^{3-} / Fe(CN)_6^{4-}$$

$$Fe^{3+} + 6CN^{-} \longrightarrow Fe(CN)_6^{3-}$$

$$K_{\text{$\frac{1}{2}$}} = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{CN}^{-}]^6}$$
  $[\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{K_{\text{$\frac{1}{2}$}}[\text{CN}^{-}]^6}$ 

$$Fe^{2+} + 6CN^{-} \longrightarrow Fe(CN)_6^{4-}$$

$$K_{\frac{4}{1}} = \frac{[Fe(CN)_{6}^{4-}]}{[Fe^{2+}][CN^{-}]^{6}}$$

$$[Fe^{2+}] = \frac{[Fe(CN)_{6}^{4-}]}{K_{\frac{4}{1}}[CN^{-}]^{6}}$$

如: 
$$[CN^-] = [Fe(CN)_6]^{4-} = [Fe(CN)_6]^{3-} = 1.0 \text{ mol } L^{-1}$$

又 
$$K_{81} > K_{82}$$
,所以[Fe<sup>3+</sup>]<[Fe<sup>2+</sup>]

$$E \ Fe^{3+}/Fe^{2+} = E^0 \ Fe^{3+}/Fe^{2+} + 0.059 \ lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

故 
$$E^0$$
 [Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>]/ [Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>] <  $E^0$  Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>

#### (4) 配合物之间的转化

$$Fe(NCS)^{2+} + 3F^{-} \longrightarrow FeF_3 + SCN^{-}$$

$$K = \frac{[FeF_3] [SCN^-] [Fe^{3+}]}{[Fe(NCS)^{2+}] [F^-]^3 [Fe^{3+}]}$$

$$=\frac{K_{\text{\&FeF}_3}}{K_{\text{\&Fe(NCS)}^{2+}}}$$

$$= 5.0 \times 10^8$$

反应正向进行.

可见: 稳定常数小的配合物可以转化为稳定常数大的配合物.

练习

[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]+能否转化为[Ag(CN)<sub>2</sub>]-?

K<sub>稳</sub>: 1.1×10<sup>7</sup>

 $1.3 \times 10^{21}$ 

[Cu(CN)<sub>2</sub>]·能否转化为[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]+? ×

K<sub>稳</sub>: 1.0×10<sup>24</sup>

 $7.2 \times 10^{10}$ 

p358 例14.3

将 AgNO<sub>3</sub>溶液(10.0 cm<sup>3</sup>, 0.20 mol dm<sup>-3</sup>)与氨水(10.0 cm<sup>3</sup>, 1.0 mol ·dm<sup>-3</sup>)混合, 计算溶液中[Ag<sup>+</sup>]

解: (1)  $Ag^+ + 2NH_3 \longrightarrow Ag(NH_3)_2^+$ 

反应前: 0.10 0.50 0.00

反应后: 0 0.3 0.1

平衡: x 0.30 0.10

 $K_{\text{R}} = \frac{0.10}{\text{x} (0.30)^2} = 1.1 \times 10^7$ 

 $\frac{0.10}{x (0.30)^2} = 1.1 \times 10^7$ 

 $[Ag^{+}] = x = 1.0 \times 10^{-7} \,\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 

由于 K <sup>®</sup> 很大, 离解消耗的 [Ag(NH<sub>3</sub>)<sup>2+</sup>] 和离解生成的 [NH<sub>3</sub>]与它 们的初始浓度 相比可忽略不计.

p360 例14.4 欲使0.10mmol的AgI完全溶解,最少需要1.0cm³多大浓度的氨水?

$$(2) \quad AgI + 2NH_3 \iff Ag(NH_3)_2^+ + I^-$$
平衡:  $y \quad 0.10 \quad 0.10$ 

$$K = \frac{[Ag(NH_3)_2^+][I^-][Ag^+]}{[NH_3]^2} = K_{spAgI} K_{ \text{ $\mathbb{R}$}} Ag(NH_3)_2^+ = 9.36 \times 10^{-10}$$

$$\frac{0.10 \times 0.10}{v^2} = 9.36 \times 10^{-10} \quad y = 3.2 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

所以[NH<sub>3</sub>] =  $3.2 \times 10^3 + 0.2 = 3.2 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 

氨水实际上不可能达到这样的浓度,所以,AgI沉淀不可能被 氨水溶解.

 p362
 实验测得下列电池的电动势E = 0.40V, 试求 $[Ag(NH_3)_2]^+$  

 例14.7
 的 $K_{a}$ 

解:

$$Ag^+ + 2NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+$$

初始: 0.025

平衡: x 0.95

0.025

$$K_{\text{A}} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} \approx \frac{0.025}{x(0.95)^2}$$

$$x = [Ag^+] = \frac{0.025}{K_{\text{ (0.95)}^2}}$$

 p341 实验测得下列电池的电动势E = 0.40V, 试求 $[Ag(NH_3)_2]^+$  

 例14.6
 的 $K_{a}$ 

(-) 
$$Ag \begin{vmatrix} AgNO_3(\ 0.025\ mol \cdot dm^{-3}) \\ NH_3(\ 1.0\ mol \cdot dm^{-3}) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} AgNO_3(\ 0.010\ mol \cdot dm^{-3}) \\ KNO_3(\ 0.015\ mol \cdot dm^{-3}) \end{vmatrix} Ag(+)$$

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\mathbb{I} \mathbb{E}} - \mathbf{E}_{\mathfrak{H}} = \mathbf{0.40} \mathbf{V}$$

$$0.40 = (E^{o}_{Ag^{+}/Ag} + 0.0591 lg[Ag^{+}]_{IE}) - (E^{o}_{Ag^{+}/Ag} + 0.0591 lg[Ag^{+}]_{5})$$

= 
$$(0.8 + 0.0591 \lg 0.01) - [0.8 + 0.0591 \lg \frac{0.025}{K_{\text{R}} (0.95)^2}]$$

$$\mathbf{K}_{$$
稳} =  $\mathbf{1.6} \times \mathbf{10}^{7}$ 

已知: 
$$Ag^+ + e \longrightarrow Ag$$
  $E^o_{Ag^+/Ag} = 0.8 \text{ V}$ 

$$\mathrm{E}^{\mathrm{o}}_{\mathrm{Ag}^{+}/\mathrm{Ag}} = 0.8 \; \mathrm{V}$$

计算 
$$[Ag(NH_3)_2]^+ + e \longrightarrow Ag + 2NH_3$$
 的 $E^0$   $[Ag(NH_3)]^+/Ag$ 

解:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + e \longrightarrow Ag + 2NH_3$$

$$\mathbf{E}^{0}_{[Ag(NH_{3})]^{+}/Ag} = \mathbf{E}_{Ag^{+}/Ag} = \mathbf{E}^{0}_{Ag^{+}/Ag} + 0.059 \, lg[Ag^{+}]$$

$$= 0.8 + 0.059 lg$$

= 0.8 + 0.059 lg 
$$\frac{K_{\pi \&}[Ag(NH_3)_2^+]}{[NH_3]^2}$$

$$E^0_{\,[Ag(NH_3)]^{+\!/}Ag} = 0.8 + 0.0591 \, lg \, K_{\text{\tiny TA}} \label{eq:E0}$$

$$= 0.38V$$

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \longrightarrow Ag^+ + 2NH_3$$

$$K_{\pi } = \frac{[Ag^+] [NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]}$$

$$[Ag^+] = \frac{K_{\pi } [Ag(NH_3)_2^+]}{[NH_3]^2}$$



p 366, 14.1; 14.4

p 367, 14.11; 14.13; 14.16; 14.19

p 368, 14.21

