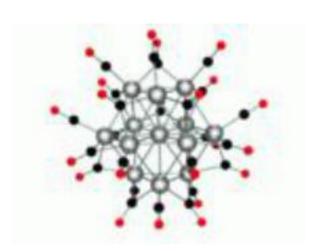


8.3 配离子的解离平衡





配离子的解离常数和稳定常数



配合物的解离反应是分步进行的,每步均有其解离常数。例如:

$$[Ag(NH_3)_2]^+(aq) \longrightarrow [Ag(NH_3)]^+(aq) + NH_3(aq) \qquad K_{d1}^{\Theta}$$
$$[Ag(NH_3)]^+(aq) \longrightarrow Ag^+(aq) + NH_3(aq) \qquad K_{d2}^{\Theta}$$

总解离反应:

$$[Ag(NH3)2]+(aq) \longrightarrow Ag+(aq) + 2NH3(aq) Kd\Theta$$

总解离常数(不稳定常数):

$$K_{d}^{\Theta} = K_{d1}^{\Theta} K_{d2}^{\Theta} = \frac{\{c(Ag^{+})\}\{c(NH_{3})\}^{2}}{\{c(Ag(NH_{3}))_{2}^{+}\}\}}$$



配合物的生成反应



$$Ag^{+}(aq) + NH_{3}(aq) \longrightarrow [Ag(NH_{3})]^{+}(aq) \qquad K_{f1}^{\Theta}$$

$$[Ag(NH_{3})]^{+}(aq) + NH_{3}(aq) \longrightarrow [Ag(NH_{3})_{2}]^{+}(aq) \qquad K_{f2}^{\Theta}$$

总生成反应:

$$Ag^{+}(aq) + 2NH_{3}(aq) \longrightarrow [Ag(NH_{3})_{2}]^{+}(aq) \qquad K_{f}^{\Theta}$$

总生成常数(稳定常数或累积稳定常数):

$$K_{f}^{\Theta} = K_{f1}^{\Theta} K_{f2}^{\Theta} = \frac{\{c(\text{Ag(NH}_{3})_{2}^{+})\}}{\{c(\text{Ag}^{+})\}\{c(\text{NH}_{3})\}^{2}}$$

$$K_{\mathrm{f}}^{\Theta} = \frac{1}{K_{\mathrm{d}}^{\Theta}} \qquad K_{\mathrm{fl}}^{\Theta} = \frac{1}{K_{\mathrm{d2}}^{\Theta}} \qquad K_{\mathrm{f2}}^{\Theta} = \frac{1}{K_{\mathrm{dl}}^{\Theta}}$$

 $K_{\rm f}^{\Theta}$ 越大,配合物越稳定。



配位平衡的移动



1)与酸碱平衡的关系

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \Longrightarrow Cu^{2+} + 4NH_3 + 4H^+ + 4NH_4^+$$



配位平衡的移动



1)与多相离子平衡的关系



配位平衡的移动



3)与氧化还原平衡的关系

$$2Fe^{3+}+2I^{-} \Longrightarrow 2Fe^{2+}+I_{2} \\
+ \\
12F^{-} \\
\downarrow \\
2[FeF_{6}]^{3-}$$

4)配离子之间的转化

$$[Fe(SCN)]^{2+}+6F^{-} \Longrightarrow [FeF_6]^{3-}+SCN^{-}$$