

第 8 章 配合物的结构和性质

配位化合物 形成体与配体以配位键结合形成的复杂化合物。简称配合物，旧称络合物

一 配合物的组成及命名

1. 配合物组成

① 形成体

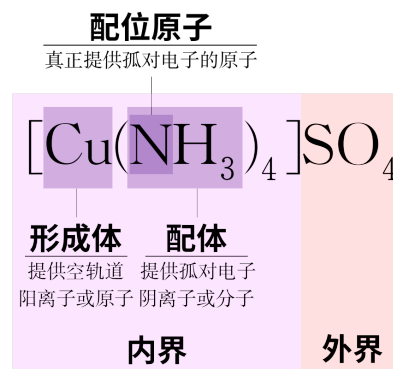
- 形成体主要为过渡金属离子，也可以是高氧化数的非金属元素

② 配体

- 配位原子大多为高电负性非金属原子（如 C、N、O、P、S、X）
- 单齿配体含有一个配位原子，多齿配体含有多个配位原子

③ 配位数

- 与形成体直接与配位键结合的配位原子个数
- (单齿配体) 配体个数 = 配位数 (多齿配体) 配体个数 × 单配体配位原子数 = 配位数



2. 配合物的命名

① 整体命名原则

类型	命名	举例
配阳离子化合物	[阴离子名称] 化/酸 [配阳离子名称]	[Co(CN) ₆]Cl ₃ : 三氯化六氰合钴(Ⅲ)
配阴离子化合物	[配阴离子名称] 酸 [阳离子名称]	[Cu(NH ₃) ₄]SO ₄ 硫酸四氨合铜(Ⅱ)
外界为氢离子	[配阴离子名称] 酸	H[PtCl ₃ NH ₃] 三氯一胺合铂(Ⅱ)酸

② 配离子命名原则

- [配体 1] · ○[配体 2] · …… 合 [形成体] (氧化数) ○: 配体个数，用汉语数字表示
氧化数用罗马数字表示
- 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
 - 若无机含氧酸根阴离子配体个数大于 1，需要加括号“()”
 - 有些配体由于配位原子不同而具有不同的命名

二 配合物的价键理论

- 配体提供孤电子对，形成体提供空轨道
- 形成体会将能量相近的轨道杂化，用杂化后的空轨道来接收电子，从而具有一定的几何构型

1. 杂化类型与配合物空间构型的关系 (sp~sp³ 省略)

杂化类型	空间构型
dsp ²	平面正方形
dsp ³	三角双锥形
(外轨形) sp ³ d ² (内轨形) d ² sp ³	正八面体形

2. 配位键类型

内轨配键 参与杂化轨道中 d 轨道所属电子层小于 s 和 p 轨道，形成**内轨型配合物**

外轨配键 参与杂化轨道中 s、p、d 轨道来自同一电子层，形成**外轨型配合物**

① 影响因素

- 中心离子：中心离子电荷多易形成**内轨型配合物**

d 电子填满的中心离子只能形成外轨形配合物（单电子可以被强制配对空出空轨道）

- 配位原子：**电负性小的配位原子易形成内轨型配合物** → 共价键成分较大，又称**共价配键**

电负性大的配位原子易形成外轨形配合物 → 离子性成分较大，又称**电价配键**

② 与稳定性和磁性的关系

- 稳定性：内轨型 > 外轨型

- 磁性：物质磁性强弱通过磁矩 μ （单位：玻尔磁子 B.M）表示，与未成对电子数 n 有关

磁矩与未成对电子数的关系

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

通过磁矩可以确定未成对电子数，进而确认配合物类型，反磁性物质磁矩为 0

价键理论的优缺点

优点：简单明了，易于理解和接受，可以解释配离子的几何构型及某些化学性质和磁性等

缺陷：不能定量地说明配合物的稳定性，也不能解释配离子的颜色等

三 配合物的配位解离平衡

配合物在水溶液中，内界与外界完全解离，配离子中形成体与配体部分解离 → 存在**配位解离平衡**

1. 配位平衡常数



解离常数	生成常数	两者间关系
$K_d^\ominus = \frac{[c(M^{n+})/c^\ominus][c(L^-)/c^\ominus]^n}{[c([ML_n])/c^\ominus]}$	$K_f^\ominus = \frac{[c([ML_n])/c^\ominus]}{[c(M^{n+})/c^\ominus][c(L^-)/c^\ominus]^n}$	$K_d^\ominus K_f^\ominus = 1$

- 解离常数越小，配合物越稳定
- 实际上解离和生成是分步的，只不过常用的是总的平衡常数

2. 配位解离平衡的应用

① 计算配合物溶液中有关的离子浓度

例 1 $c([Cu(NH_3)_4]^{2+}) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(NH_3) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 计算溶液中的 $c(Cu^{2+})$

已知 $K_f^\ominus = 2.09 \times 10^{13}$

解 $K_f^\ominus = \frac{c([Cu(NH_3)_4]^{2+})/c^\ominus}{[c(Cu^{2+})/c^\ominus][c(NH_3)/c^\ominus]^4} = 2.09 \times 10^{13}$, 代入解得 $c(Cu^{2+}) = 4.8 \times 10^{-17}$

例 2 将 10.0mL 0.20 mol·L⁻¹ AgNO₃ 溶液与 10.0mL 1.00 mol·L⁻¹ NH₃·H₂O 混合, 计算溶液中 c(Ag⁺)

已知 [Ag(NH₃)₂]⁺ 的 K_f[⊖] = 1.12 × 10⁷

解 列三段式 $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

Start	0.10	0.50	0
Change	0.10 - x	2(0.10 - x)	0.10 - x
Equilibrium	x	0.30 + 2x	0.10 - x

$$K_f^\ominus = \frac{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)/c^\ominus}{[c(\text{Ag}^+)/c^\ominus][c(\text{NH}_3)/c^\ominus]^2} = \frac{0.10 - x}{x(0.30 + 2x)^2} = 1.12 \times 10^7 \quad \text{解得 } x = 9.9 \times 10^{-8}$$

$$\therefore c(\text{Ag}^+) = 9.9 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

② 判断配离子与沉淀之间的转化

求解思路 依然假设无沉淀, 算出 J 后与溶度积 K_{sp}[⊖] 比较

例 3 在 1 升例 1 溶液中加入 0.0010 mol NaOH。问有无 Cu(OH)₂ 沉淀生成?

解 $c(\text{OH}^-) = 0.0010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Cu}^{2+}) = 4.8 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $K_{\text{sp}}^\ominus = 2.2 \times 10^{-20}$

$$J = 4.8 \times 10^{-17} \times 0.0010^2 = 4.8 \times 10^{-23} < K_{\text{sp}}^\ominus \quad \therefore \text{无沉淀生成}$$

例 4 在 1 升例 1 溶液中, 加入 Na₂S, 使 c(S²⁻) = 0.0010 mol·L⁻¹。问有无 CuS 沉淀生成?

解 $c(\text{S}^{2-}) = 0.0010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Cu}^{2+}) = 4.8 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $K_{\text{sp}}^\ominus = 6.3 \times 10^{-36}$

$$J = 4.8 \times 10^{-17} \times 0.0010 = 4.8 \times 10^{-20} > K_{\text{sp}}^\ominus \quad \therefore \text{有沉淀生成}$$

③ 判断配离子之间的转化

求解思路 利用多重平衡规则, 求解出转化反应的平衡常数

例 5 向 [Ag(NH₃)₂]⁺ 溶液中加入 KCN, 通过计算判断 [Ag(NH₃)₂]⁺ 能否转化为 [Ag(CN)₂]⁻?

解 预期反应为: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + 2\text{NH}_3$

$$K^\ominus = \frac{c\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \} [c(\text{NH}_3)]^2}{c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \} [c(\text{CN}^-)]^2} \left[\times \frac{c(\text{Ag}^+)/c^\ominus}{c(\text{Ag}^+)/c^\ominus} \right] = \frac{c\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \}}{c(\text{Ag}^+) [c(\text{CN}^-)]^2} \times \frac{c(\text{Ag}^+) [c(\text{NH}_3)]^2}{c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \}}$$

$$= \frac{K_f^\ominus\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \}}{K_f^\ominus\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \}} = \frac{1.26 \times 10^{21}}{1.12 \times 10^7} = 1.13 \times 10^{14}$$

$\therefore [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 能转化为 [Ag(CN)₂]⁻, 并转化完全

④ 判断配离子的电极电势

求解思路 与电化学一章相同, 转化为 Δ_rG_m[⊖] 后继续计算

例 6 已知 E[⊖](Au⁺/Au) = 1.83V, K_f[⊖]([Au(CN)₂]⁻) = 1.99 × 10³⁸, 计算 E[⊖]([Au(CN)₂]⁻/Au)

解 列出相关反应:



$$\textcircled{2} \text{ Au}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au} \quad E^\ominus(\text{Au}^+/\text{Au}) = 1.83\text{V} \quad \Delta_r G_m^\ominus(2) = -FE_1^\ominus$$

$$\textcircled{3} [\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au} + 2\text{CN}^- \quad E^\ominus([\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au}) \quad \Delta_r G_m^\ominus(3) = -FE_2^\ominus$$

由 $\textcircled{3} = \textcircled{2} - \textcircled{1}$: $\Delta_r G_m^\ominus(3) = \Delta_r G_m^\ominus(2) - \Delta_r G_m^\ominus(1)$, 即

$$-FE_2^\ominus = -FE_1^\ominus + RT \ln K_f^\ominus$$

$$\text{解得 } E_2^\ominus = E_1^\ominus - \frac{RT}{F} \ln K_f^\ominus, \text{ 从而 } E^\ominus([\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au}) = -0.44\text{V}$$

例 6 已知 $E^\ominus(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1.92\text{V}$, $K_f^\ominus([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) = 1.58 \times 10^{35}$, $K_f^\ominus([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = 1.29 \times 10^5$, 计算 $E^\ominus([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+})$

解 以上参数对应的反应如下:

$$\textcircled{1} \text{ Co}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+} \quad E^\ominus(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1.92\text{V} \quad \Delta_r G_m^\ominus(1) = -FE^\ominus(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+})$$

$$\begin{aligned} \textcircled{2} \text{ Co}^{3+} + 6\text{NH}_3 &\rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} & K_f^\ominus([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) &= 1.58 \times 10^{35} \\ \Delta_r G_m^\ominus(2) &= -RT \ln K_f^\ominus([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \textcircled{3} \text{ Co}^{2+} + 6\text{NH}_3 &\rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} & K_f^\ominus([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) &= 1.29 \times 10^5 \\ \Delta_r G_m^\ominus(3) &= -RT \ln K_f^\ominus([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \textcircled{4} [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \text{e}^- &\rightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} & E^\ominus([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) & \\ \Delta_r G_m^\ominus(4) &= -FE^\ominus([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) \end{aligned}$$

由 $\textcircled{4} = \textcircled{1} - \textcircled{2} + \textcircled{3}$:

$$-FE^\ominus([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = -FE^\ominus(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) + RT \ln K_f^\ominus([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) - RT \ln K_f^\ominus([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+})$$

从而解得

$$\therefore E^\ominus([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = E^\ominus(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) - \frac{RT}{F} \ln \frac{K_f^\ominus([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+})}{K_f^\ominus([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+})} = 0.14\text{V}$$

四 配合物类型

类型	特征
简单配合物	单齿配体与形成体直接配位
螯合物	多齿配体的多个配位原子与同一个形成体配位成环, 具有特殊的稳定性
羰合物	CO 为配体, 熔沸点不高, 易挥发