

第三节 配合物的解离平衡

一、配合物的平衡常数

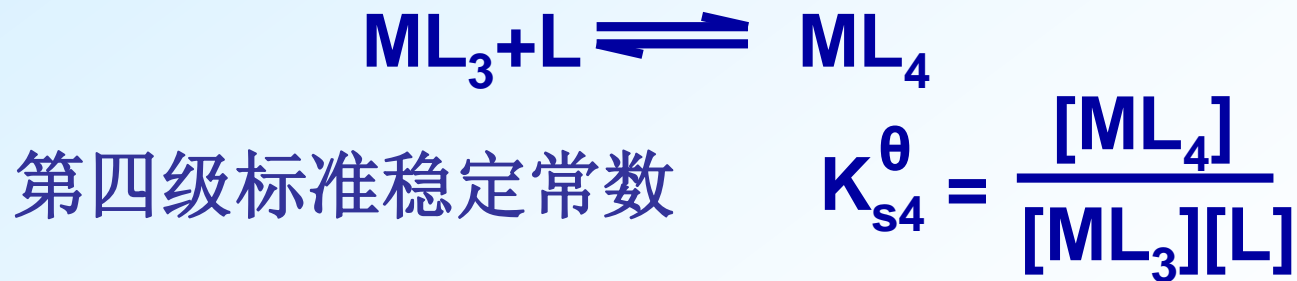
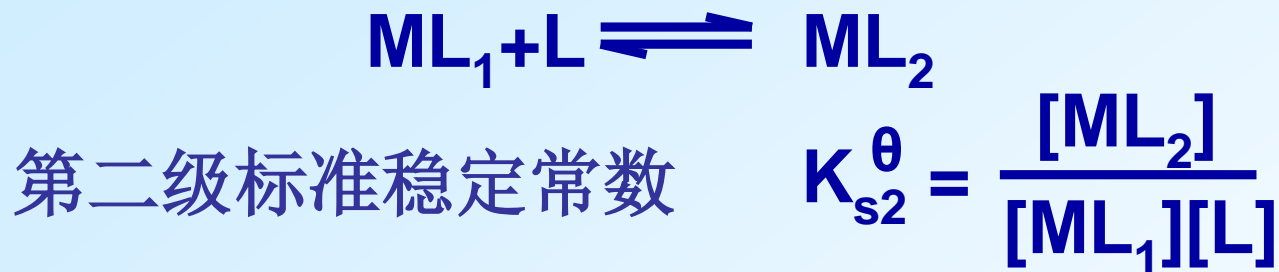
(一) 配合物的逐级稳定常数



标准稳定常数:
$$K_s^\theta = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

标准不稳定常数:
$$K_{\text{is}}^\theta = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$$

$$K_s^\theta = \frac{1}{K_{\text{is}}^\theta}$$



K_{s1}^{θ} 、 K_{s2}^{θ} 、 K_{s3}^{θ} 、 K_{s4}^{θ} 为逐级标准稳定常数



第一级标准不稳定常数 $K_{is1}^{\theta} = \frac{[ML_3][L]}{[ML_4]}$



第二级标准不稳定常数 $K_{is2}^{\theta} = \frac{[ML_2][L]}{[ML_3]}$



第三级标准不稳定常数 $K_{is3}^{\theta} = \frac{[ML_1][L]}{[ML_2]}$



第四级标准不稳定常数 $K_{is4}^{\theta} = \frac{[M][L]}{[ML_1]}$

$K_{is1}^{\theta}, K_{is2}^{\theta}, K_{is3}^{\theta}, K_{is4}^{\theta}$ 为逐级标准不稳定常数

$$K_{s1}^{\theta} = \frac{1}{K_{is4}^{\theta}} \quad K_{s2}^{\theta} = \frac{1}{K_{is3}^{\theta}} \quad K_{s3}^{\theta} = \frac{1}{K_{is2}^{\theta}} \quad K_{s4}^{\theta} = \frac{1}{K_{is1}^{\theta}}$$

(二) 累积标准稳定常数和总标准稳定常数



$$\beta_2^\theta = \frac{[\mathbf{ML}_2]}{[\mathbf{M}][\mathbf{L}]^2} = \frac{[\mathbf{ML}_1][\mathbf{ML}_2]}{[\mathbf{ML}_1][\mathbf{M}][\mathbf{L}][\mathbf{L}]} = K_{s1}^\theta \bullet K_{s2}^\theta$$

$$\beta_3^\theta = K_{s1}^\theta \bullet K_{s2}^\theta \bullet K_{s3}^\theta$$

$$\beta_4^\theta = K_{s1}^\theta \bullet K_{s2}^\theta \bullet K_{s3}^\theta \bullet K_{s4}^\theta$$

.....

$$\beta_n^\theta = K_{s1}^\theta \bullet K_{s2}^\theta \bullet K_{s3}^\theta \bullet \cdots \bullet K_{sn}^\theta = K_s^\theta$$

β^θ : 累积标准稳定常数;

K_s^θ : 总标准稳定常数

- ★ K_s^θ 越大，配合物越稳定；
 K_{is}^θ 越大，配合物越不稳定
- ★ 利用稳定常数可以比较配合物的稳定性，
对于相同结构的可以直接由数值大小来比较，
对不同结构的要通过中心原子浓度的计算方可比较。
- ★ 根据中心原子浓度的大小，可以计算电极电势、难溶盐的溶解度等。

例：比较 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 和 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 的稳定性。

解：查表得：

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的 $\lg K_s^\theta = 7.05$ ，则 $K_s^\theta = 1.12 \times 10^7$

$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 的 $\lg K_s^\theta = 21.1$ ，则 $K_s^\theta = 1.26 \times 10^{21}$

它们都是由一个中心原子和两个配体组成的相同类型的离子，所以 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 更稳定。

例：试比较浓度均为0.10mol/L的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 和 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 的稳定性。

解：因为它们的类型不同，所以要先计算出中心离子的浓度。查表得：

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的 $1gK_s^\theta = 13.32$ ，则 $K_s^\theta = 2.09 \times 10^{13}$

$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 的 $1gK_s^\theta = 13.0$ ，则 $K_s^\theta = 1.00 \times 10^{13}$

设平衡时 $[\text{Cu}^{2+}] = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $[\text{Ag}^+] = y \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

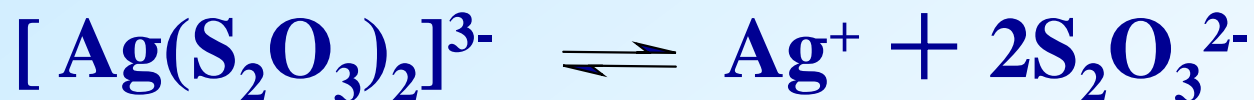
对于 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3$

初始	0.10	0	0
----	------	---	---

平衡时	0.10-x	x	4x
-----	--------	---	----

$$K_s^\theta = \frac{0.10 - x}{x(4x)^4} = 2.09 \times 10^{13}$$

解得： $x = 4.5 \times 10^{-4} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$



$$0.10$$

$$0$$

$$0$$

$$0.10 - y$$

$$y$$

$$2y$$

$$K_s^\theta = \frac{0.10 - y}{y(2y)^2} = 1.0 \times 10^{13}$$

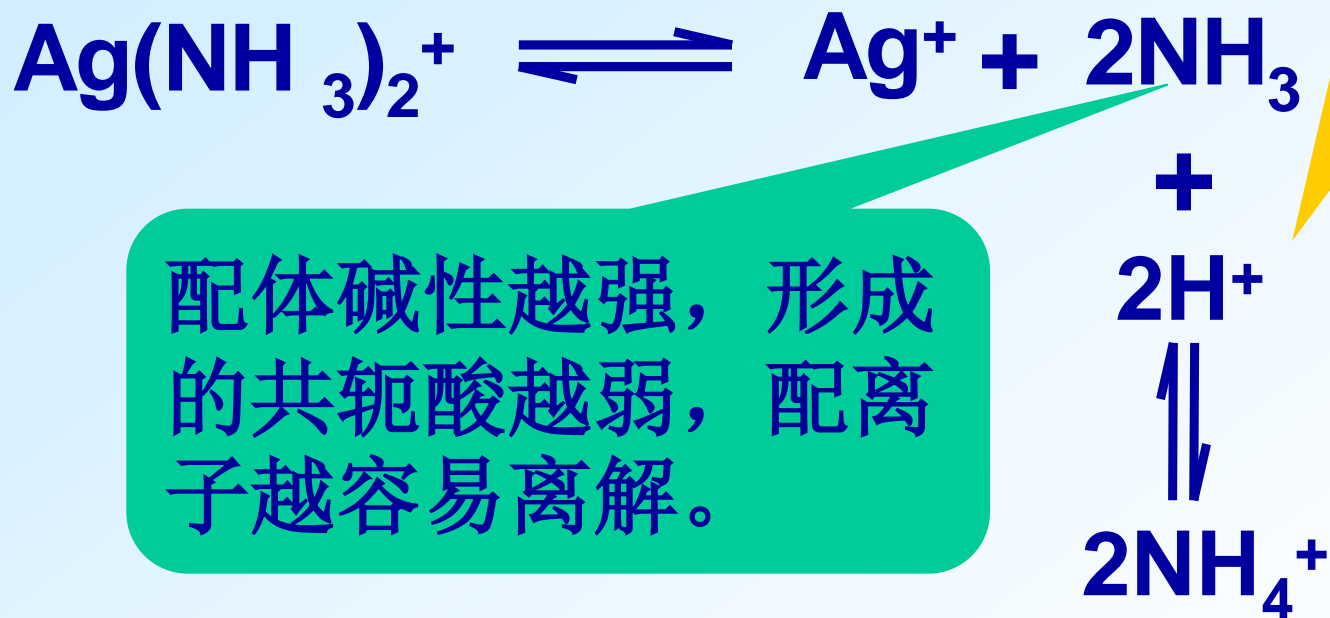
$$y = 1.4 \times 10^{-5} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

后者溶液中中心原子浓度较小，所以
 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 更稳定。

二、配位平衡移动

(一) 与酸度的关系

1. 配位剂的酸效应



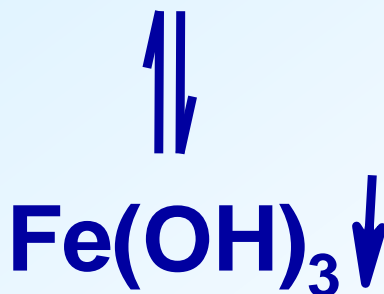
pH 值越低，配离子越易离解。

因溶液酸度增大使配离子离解导致配合物稳定性降低

2. 中心离子的水解效应



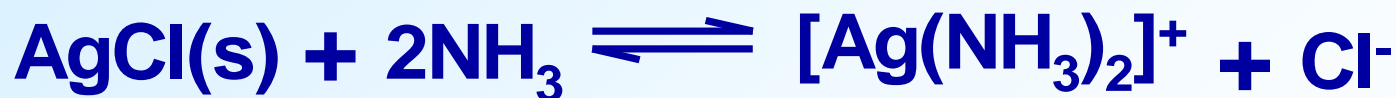
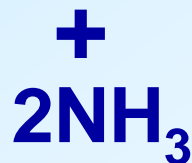
金属离子越易水解，配离子越易解离。



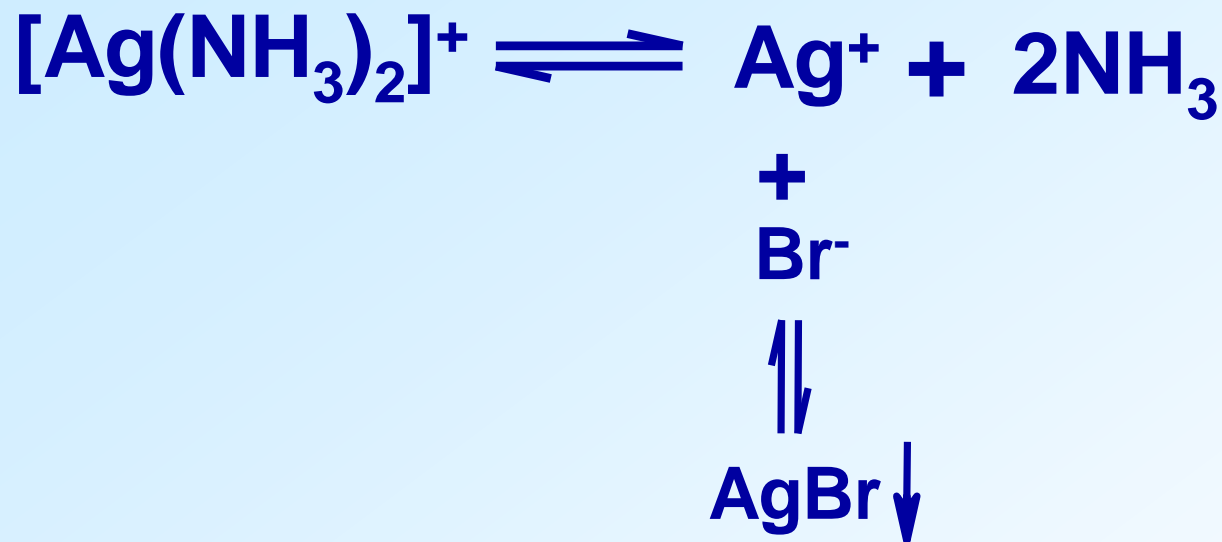
pH值越高，配离子越易解离。

因金属离子与溶液中 OH^- 结合而导致配合物稳定性降低

(二) 与沉淀反应的关系



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



$$K = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Br}^-]} = \frac{[\text{NH}_3]^2 [\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Br}^-][\text{Ag}^+]} = \frac{1}{K_s^\theta K_{\text{sp}}^\theta}$$

K_s^θ , K_{sp}^θ 越大, 沉淀平衡越易转化为配合平衡;

K_s^θ , K_{sp}^θ 越小, 配合平衡越易转化为沉淀平衡

例：在1升6mol/L氨水中可溶解几摩尔AgCl？

（已知 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的 $K_s^\theta = 1.12 \times 10^7$ ，AgCl的 $K_{sp}^\theta = 1.8 \times 10^{-10}$ ）

解：设可溶解AgCl x mol，则有：



开始	6.0	0	0
平衡	6.0-2x	x	x

$$K^\theta = \frac{x^2}{(6.0-2x)^2} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2}$$
$$= \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-][\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = K_s^\theta \cdot K_{sp}^\theta = 1.12 \times 10^7 \times 1.8 \times 10^{-10}$$

$$\therefore x = 0.25 \text{ mol}$$

例：在含有 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_3 的 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 中，加入 NaCl 使其浓度为 $0.001\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，问有无沉淀？

解：设溶液中 $[\text{Ag}^+]$ 为 $x\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，则：



平衡时 $x \quad 2+2x \approx 2 \quad 0.1-x \approx 0.1$

$$K_s^\theta = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = \frac{0.1}{x \cdot 2^2} = 1.12 \times 10^7$$

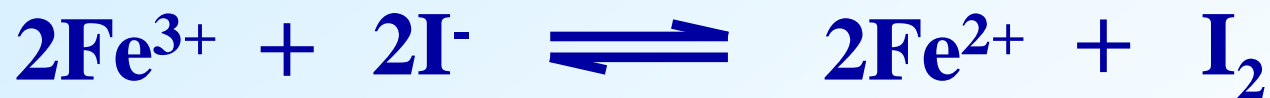
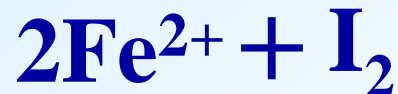
解得： $x = 2.23 \times 10^{-9}$

$$Q = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 2.23 \times 10^{-9} \times 0.001 = 2.23 \times 10^{-12}$$

由于 $Q < K_{\text{sp}}^\theta = 1.8 \times 10^{-10}$

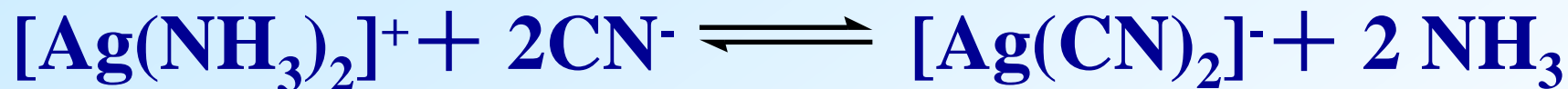
所以，无 AgCl 沉淀生成

(三) 与氧化还原反应的关系



氧化还原平衡与配位平衡间的相互转化

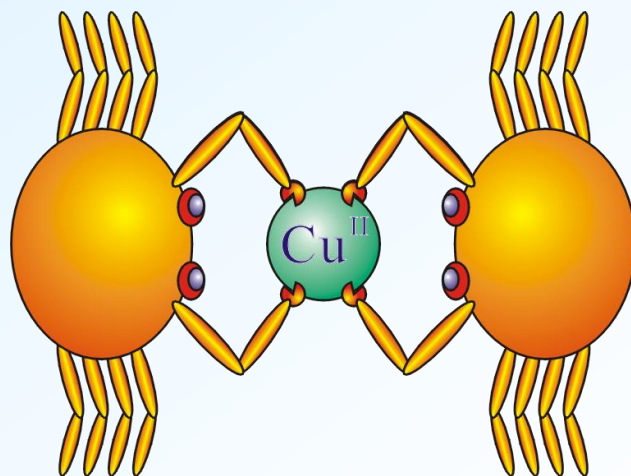
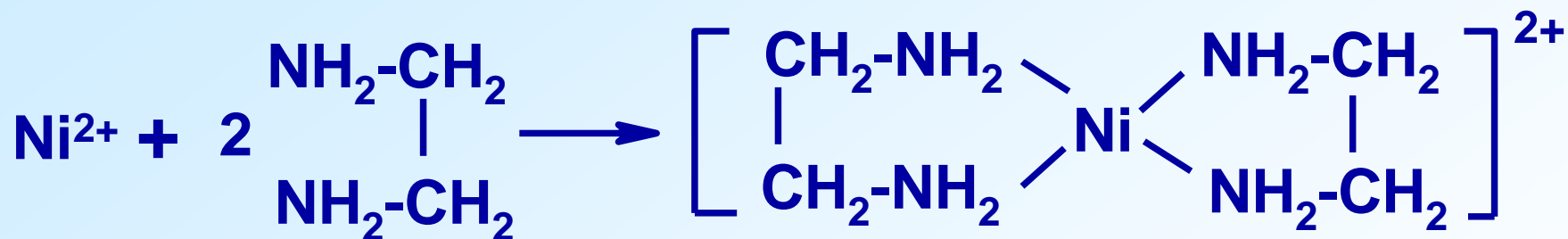
(四) 与其它配位平衡的关系



稳定性较小的配离子可向稳定性大的配离子转化

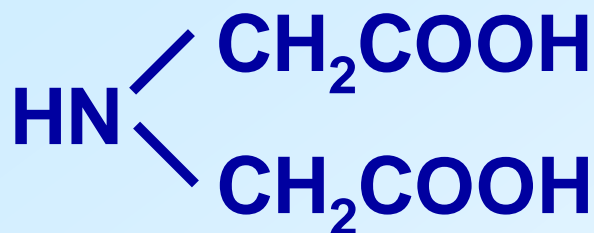
第四节 螯合物

螯合物：中心原子与多齿配体形成的配合物

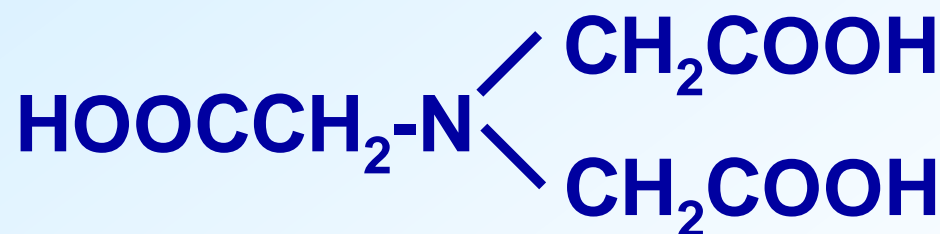


螯合剂：能与中心原子形成环状螯合物的多齿配体

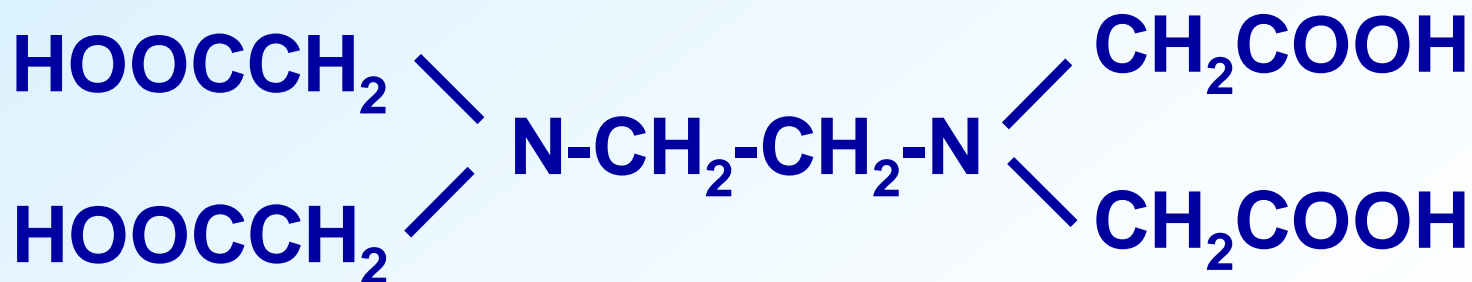
氨基酸螯合剂：



亚氨基二乙酸



次氨基三乙酸(ATA)



乙二胺四乙酸(EDTA)

形成螯合物必须有两个条件：

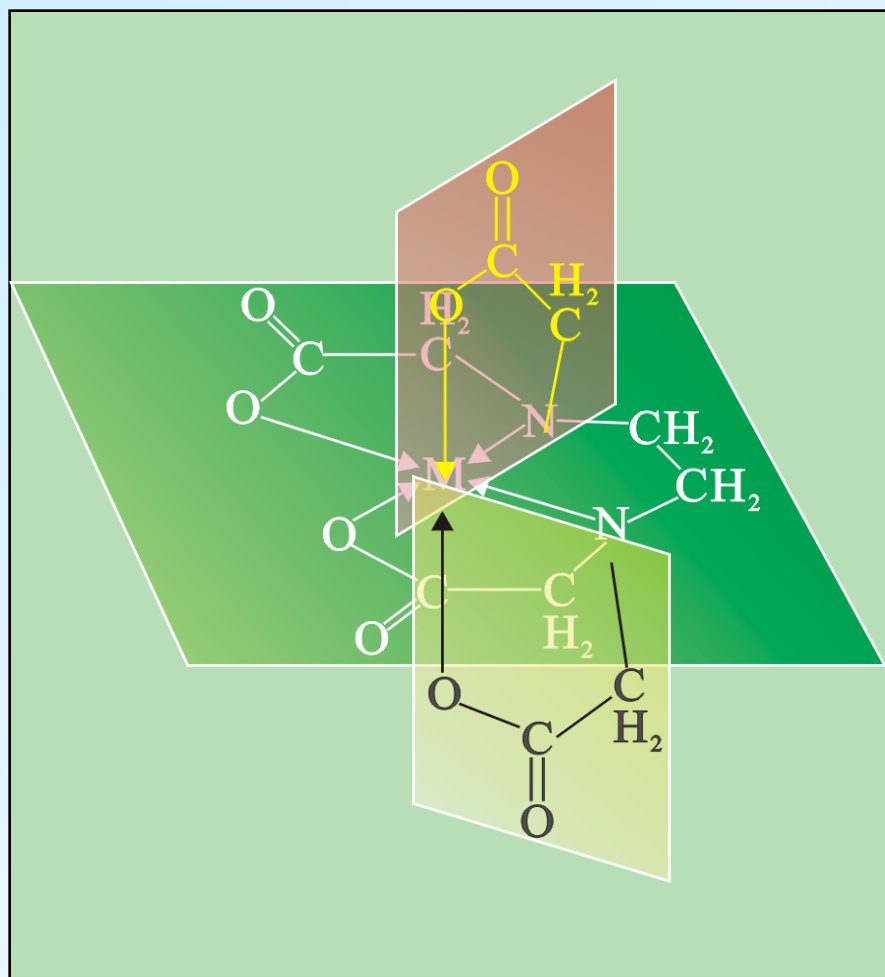
- ① 每个配体中含有两个或两个以上配位原子
- ② 两个配原子间必须相隔2~3个其它原子，
便于形成五元环、六元环。

螯合物的特征：

- ①螯合物由于螯环的形成，具有特殊的稳定性。
- ②螯合物具有特征的颜色，多数溶于有机溶剂。

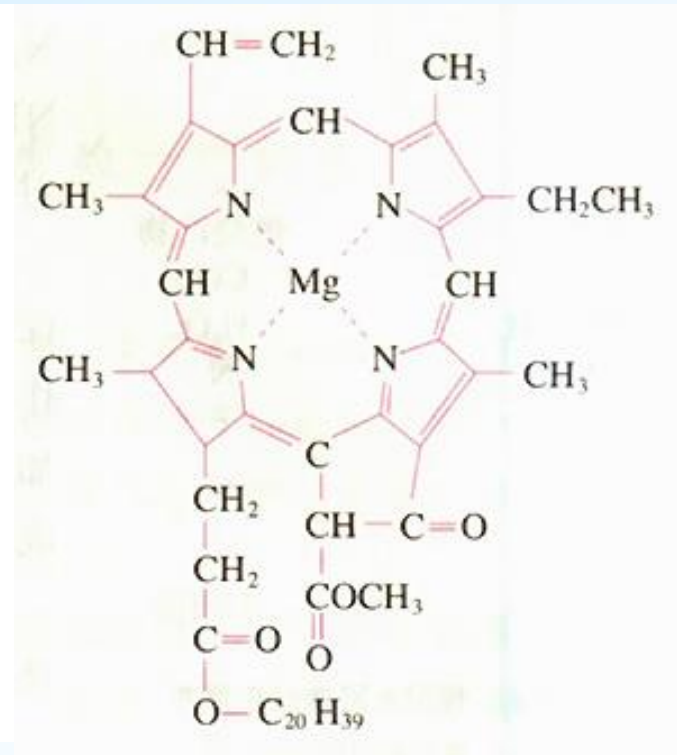
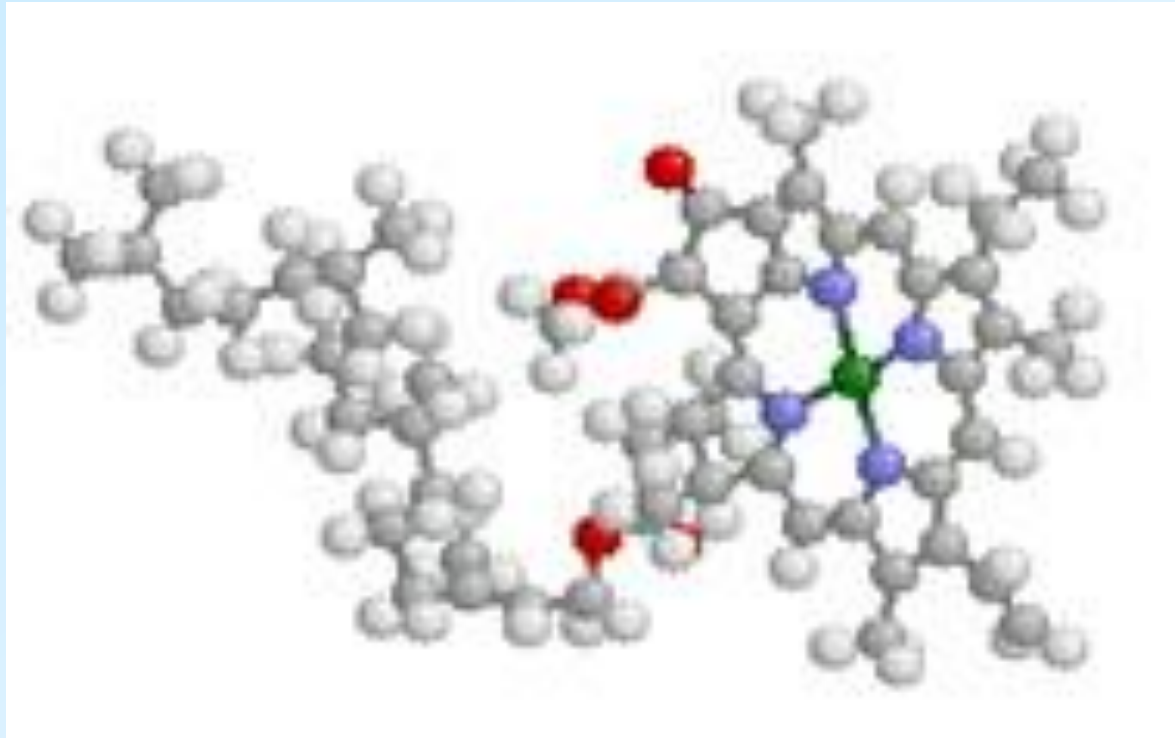
影响螯合物稳定的因素：

- ① 螯环的数目：螯环越多越稳定
- ② 螯环的大小：五元环最稳定，其次为六元环，三元环、四元环不稳定
- ③ 螯合剂碱性：螯合剂碱性越强越稳定
- ④ 空间位阻：螯合剂有空间位阻时稳定性降低

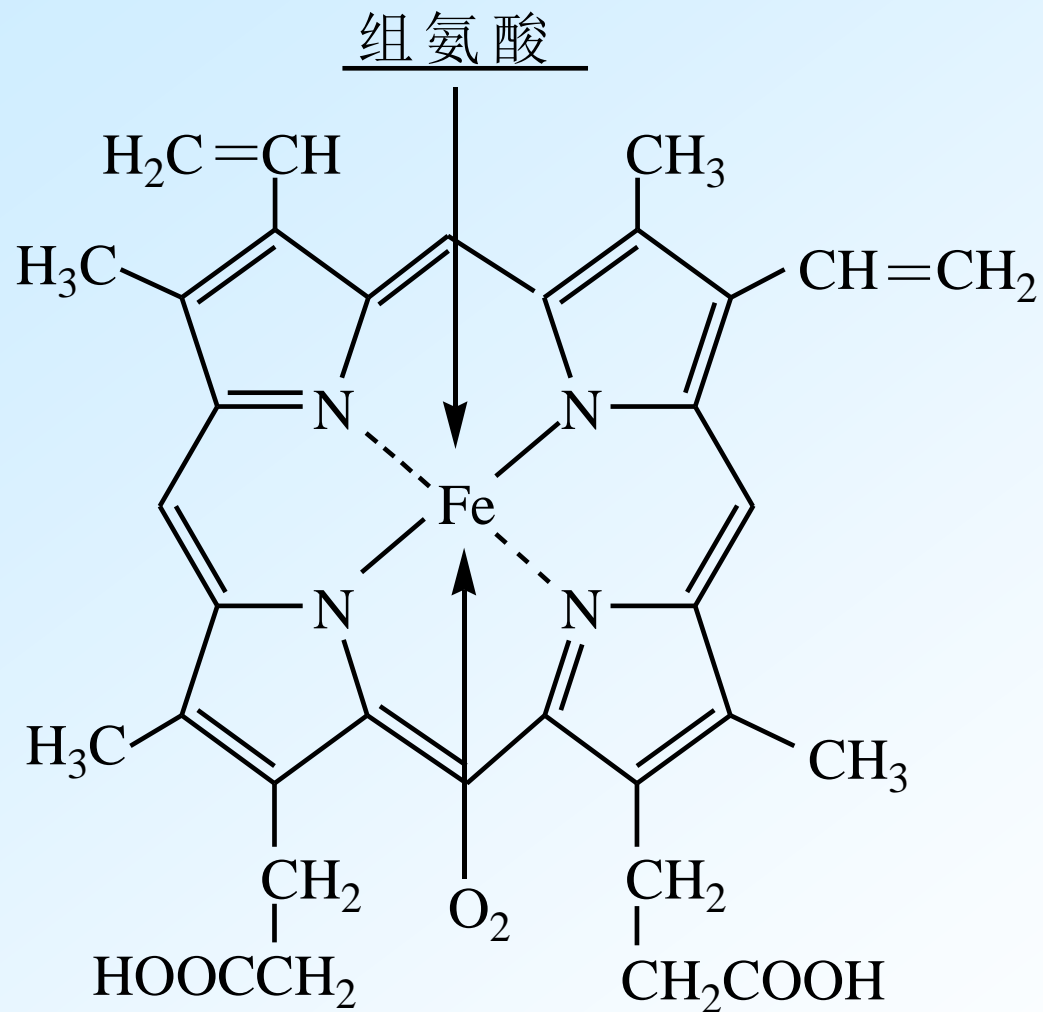


EDTA与金属原子形成的配合物

生物配合物



叶绿素



血红素的结构