

第9章 沉淀溶解平衡

9.1. 假设溶于水中的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 完全解离, 试计算:

- (1) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在水中的溶解度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$);
- (2) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 饱和溶液中的 $[\text{Mg}^{2+}]$ 和 $[\text{OH}^-]$;
- (3) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中的 $[\text{Mg}^{2+}]$;
- (4) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MgCl}_2$ 中的溶解度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

解: (1) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在水中的溶解度 s 为:

$$s = \left(\frac{K_{\text{sp}}}{4} \right)^{1/3} = \left(\frac{5.61 \times 10^{-12}}{4} \right)^{1/3} = 1.12 \times 10^{-4}$$

(2) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 饱和溶液中:

$$[\text{Mg}^{2+}] = s = 1.12 \times 10^{-4} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$[\text{OH}^-] = 2s = 2.24 \times 10^{-4} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

(3) 在 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中:

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{K_{\text{sp}}}{(0.010)^2} = 5.61 \times 10^{-8} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

(4) $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MgCl}_2$ 溶液中:

$$[\text{OH}^-] = \left(\frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Mg}^{2+}]^2} \right)^{1/2} = 2.37 \times 10^{-5} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

溶解度 s , $s = (\text{OH}^-)/2 = 1.19 \times 10^{-5} \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

9.2. 在 $100 \text{ mL } 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MnCl}_2$ 溶液中, 加入 100 mL 含有 NH_4Cl 的 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水溶液, 若欲阻止 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀, 上述氨水中需最少含 NH_4Cl 几克?

(已知: $K^\ominus(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.75 \times 10^{-5}$ $K_{\text{SP}(\text{Mn}(\text{OH})_2)} = 1.9 \times 10^{-13}$)

解: 混合后:

$$c(\text{Mn}^{2+}) = 0.10 \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.0050 \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{有 } (\text{OH}^-) = \left(\frac{K_{\text{sp}}}{0.10} \right)^{1/2} = K_b \cdot \left[\frac{c(\text{NH}_3)}{c(\text{NH}_4^+)} \right]$$

$$\therefore c(\text{NH}_4^+) = K_b \cdot \frac{c(\text{NH}_3)}{\left(\frac{K_{\text{sp}}}{0.1} \right)^{\frac{1}{2}}}$$

$$= 1.75 \times 10^{-5} \cdot \frac{0.05}{\left(\frac{1.9 \times 10^{-13}}{0.1} \right)^{\frac{1}{2}}}$$

$$= 1.34 \times 10^{-2}$$

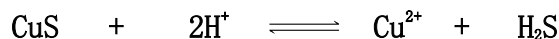
$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = c(\text{NH}_4\text{Cl}) \cdot 0.2 \cdot 53.45$$

$$= 0.0134 \times 0.2 \times 53.45 = 0.14 \quad (\text{克})$$

9.3. 欲将 0.010 mol 的 CuS 溶于 1.0 L 盐酸中, 计算所需的盐酸浓度。从计算

结果说明盐酸能否溶解 CuS?

解: 设将 0.010 mol 的 CuS 完全溶解所需的盐酸为 x mol



$$x - 2 \times 0.010 \qquad 0.010 \qquad 0.010$$

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{H}_2\text{S}][\text{S}^{2-}]}{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CuS})}{K_1 \cdot K_2}$$

$$K = \frac{(0.010)^2}{(x - 2 \times 0.010)^2} = \frac{6.0 \times 10^{-36}}{1.1 \times 10^{-7} \times 1.3 \times 10^{-13}} = 4.2 \times 10^{-16}$$

由于 K 很小, $x - 2 \times 0.010 \approx x$

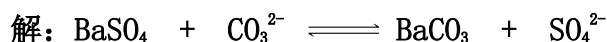
$$\text{解之得 } x = 4.9 \times 10^5$$

设将 0.010 mol 的 CuS 完全溶解所需的盐酸浓度为 $4.9 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而浓

盐酸的浓度为 $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以 CuS 不能溶解在盐酸中。

9.4. 如果在 1.0 升 Na_2CO_3 溶液中使 0.010 mol BaSO_4 完全转化为 BaCO_3 , 所需要

的 Na_2CO_3 的最低浓度是多少?



$$K = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{Ba}^{2+}]}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{Ba}^{2+}]} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3)} = \frac{1.1 \times 10^{-10}}{2.6 \times 10^{-9}} = 4.2 \times 10^{-2}$$

$$K = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{0.01}{x}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = x = \frac{0.01}{K} = \frac{0.01}{4.2 \times 10^{-2}} = 0.24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

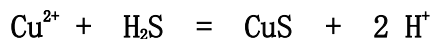
9.5. 求 0.05 mol/L 的 CuCl_2 溶液通 H_2S 达到饱和时 S^{2-} 的浓度。已知 H_2S 的 $K_1 =$

$$1.1 \times 10^{-7}, K_2 = 1.3 \times 10^{-13}, K_{\text{sp, CuS}} = 6.3 \times 10^{-36}$$

解: 设通 H_2S 达到饱和时溶液中的 $[\text{Cu}^{2+}] = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

由于 $K_{\text{sp, CuS}}$ 的值很小, 反应达平衡时, 各有关物质的平衡浓度可近似表

示为:



$$x \quad 0.1 \quad 2(0.05-x) \approx 0.1$$

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]} = \frac{K_1 \cdot K_2}{K_{\text{SP}}}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{K_{\text{SP}} \times 0.1}{K_1 \cdot K_2}$$

又根据 $[\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = K_{\text{SP}}$

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{\text{SP}}}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

将 $[\text{Cu}^{2+}]$ 代入方程

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{\text{SP}} \cdot K_1 \cdot K_2}{K_{\text{SP}} \times 0.1} = \frac{K_1 \cdot K_2}{0.1}$$

$$= \frac{1.1 \times 10^{-7} \times 1.3 \times 10^{-13}}{0.1} = 1.43 \times 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

9.6. 在 1.0 mol/L NiSO_4 溶液中, $[\text{Fe}^{3+}] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 如何用控制 pH 值的方法除去 Fe^{3+} ? 已知 $K_{\text{sp}}(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 5.48 \times 10^{-16}$, $K_{\text{sp}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 2.79 \times 10^{-39}$ 。

解: Fe^{3+} 完全沉淀 ($< 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 pH 值

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}(\text{Fe}(\text{OH})_3)}{[\text{Fe}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{2.79 \times 10^{-39}}{10^{-5}}} = 6.53 \times 10^{-12} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{pOH} = 11.2 \quad \text{pH} = 2.8$$

Ni^{2+} 开始沉淀的 pH 值:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}(\text{Ni}(\text{OH})_2)}{[\text{Ni}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{5.48 \times 10^{-16}}{1.0}} = 2.34 \times 10^{-8} (\text{mol/L})$$

$$\text{pOH} = 7.6 \quad \text{pH} = 6.4$$

控制 pH 值在 2.8~6.4 之间就可以除去 Fe^{3+}

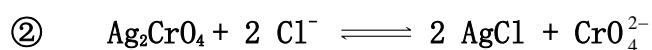
9.7. 现有 100mL 溶液, 其中含 0.001mol 的 NaCl 和 0.001mol 的 K_2CrO_4 , 逐滴加入 AgNO_3 时, 何者先产生沉淀? 生成 Ag_2CrO_4 后, 溶液中 $[\text{CrO}_4^{2-}]/[\text{Cl}^-]^2$ 等于多少? 继续加 AgNO_3 溶液, AgCl 向 Ag_2CrO_4 转化吗?

解:	AgCl	Ag_2CrO_4
	K_{sp}	
	1.77×10^{-10}	1.12×10^{-12}

生成沉淀需

$$\begin{aligned}
 (\text{Ag}^+) \quad & 1.77 \times 10^{-10} & \left(\frac{1.12 \times 10^{-12}}{0.01} \right)^{1/2} \\
 & = 1.77 \times 10^{-8} & = 1.06 \times 10^{-5}
 \end{aligned}$$

① 先沉淀 后沉淀



$$K = \frac{1.12 \times 10^{-12}}{(1.77 \times 10^{-10})^2} = 3.57 \times 10^7$$

$$\text{即: } \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{Cl}^-]^2} = 3.57 \times 10^7$$

② 再加 AgNO_3 , AgCl 不向 Ag_2CrO_4 转化。

9.8. 与 AgCl 固体平衡共存溶液中, $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{\text{sp}}$ 。以 pCl 对 pAg 画线, 请作出此图。对于 AgCrO_4 来讲, 以什么 (纵坐标的物理量) 对什么 (横坐标的物理量) 作图得一直线? ($\text{pCl} = -\lg[\text{Cl}^-]$)

$$\text{解: ① } \text{pCl} = -\lg[\text{Cl}^-] \quad \text{pAg} = -\lg[\text{Ag}^+]$$

$$\text{p}^{K_{\text{sp}}} = \text{p}^{\text{Cl}} + \text{pAg}$$

$$\text{当 } [\text{Cl}^-] = 1 \text{ 时 } \quad \text{p}^{\text{Cl}} = 0, \quad \text{p}^{\text{Ag}} = \text{p}^{K_{\text{sp}}}$$

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] = 1.34 \times 10^{-5}, \quad \text{p}^{\text{Cl}} = \text{p}^{\text{Ag}} = -\lg(1.34 \times 10^{-5})$$

$$[\text{Ag}^+] = 1 \text{ 时 } \quad \text{pAg} = 0 \quad \text{p}^{\text{Cl}} = \text{p}^{K_{\text{sp}}}$$

\therefore 以 pAg 为横坐标, 以 pCl 为纵坐标, 所得图是一条过 $(0, \text{p}^{K_{\text{sp}}})$ 和 $(\text{p}^{K_{\text{sp}}}, 0)$

两点的直线。线上任何一点, $\text{pCl} + \text{pAg} = \text{p}^{K_{\text{sp}}}$

$$\text{② 因为 } [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = K_{\text{sp}}$$

$$\therefore \text{p}K_{\text{sp}} = -\lg[\text{Ag}^+]^2 - \lg[\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$= 2 \text{ pAg} + \text{pCrO}_4$$

\therefore 以 pCrO_4 (纵坐标) 对 2 pAg 作图为一一直线。

9.9. 某溶液中含有 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} , 二者的浓度均为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在温室下通入 H_2S 使其成为饱和溶液, 并加 HCl 控制 S^{2-} 浓度。为了使 PbS 沉淀出来而 Zn^{2+} 仍留在溶液中, 则溶液中的 H^+ 浓度最低应为多少? 此时溶液中的 Pb^{2+} 浓度是否小于 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$? ($K_{\text{sp}}(\text{ZnS}) = 2.5 \times 10^{-22}$; $K_{\text{sp}}(\text{PbS}) = 8.0 \times 10^{-28}$)

解：使 Zn^{2+} 刚开始沉淀时，溶液的 $[\text{H}^+]$ ：

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \left(\frac{K_1 K_2 (\text{H}_2\text{S}) [\text{H}_2\text{S}] [\text{Zn}^{2+}]}{K_{\text{sp}}(\text{ZnS})} \right)^{1/2} \\ &= \left(\frac{1.07 \times 10^{-7} \times 1.26 \times 10^{-13} \times 0.1 \times 0.1}{2.5 \times 10^{-22}} \right)^{1/2} \\ &= 0.74 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \end{aligned}$$

$[\text{H}^+]$ 小于 $0.74 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 则开始形成 ZnS 沉淀。

使 Pb^{2+} 沉淀完全时的 (H^+)

$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \left(\frac{1.07 \times 10^{-7} \times 1.26 \times 10^{-13} \times 0.1 \times 10^{-5}}{8.0 \times 10^{-28}} \right)^{1/2} = \left(\frac{1.35 \times 10^{-28}}{8.0 \times 10^{-28}} \right)^{1/2} \\ &= 0.41 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \end{aligned}$$

在 $[\text{H}^+] = 0.41 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，溶液中的 $[\text{Pb}^{2+}]$ 小于 $1.0 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

9.10. 某一弱酸难溶盐 MA 在水中的溶解度为 $10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，弱酸的电离平衡常数为 10^{-6} ，试求该 MA 在氢离子浓度为 $2.4 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液中的溶解度（溶液中各离子的活度系数皆为 1）。

解： MA 在水中的溶解度为 $10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $K_{\text{sp}}(\text{MA}) = 10^{-3} \times 10^{-3} = 10^{-6}$

设在 $[\text{H}^+] = 2.4 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中， $[\text{M}^+] = x \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

又 $[\text{M}^+] = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$

在溶液中 HA 存在着电离平衡： $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$

设平衡时 $[\text{HA}] = y \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则 $[\text{A}^-] = (x - y) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\begin{array}{ccccccc} \text{HA} & \rightleftharpoons & \text{H}^+ & + & \text{A}^- & & \\ y & & 2.4 \times 10^{-5} & & x - y & & \\ K_a & = & \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} & = & \frac{2.4 \times 10^{-5} \times (x - y)}{y} & & \end{array}$$

$$\frac{y}{x-y} = 24 \dots\dots\dots (1)$$

$$[M^+] [A^-] = K_{sp}(MA)$$

$$x(x - y) = 10^{-6} \dots\dots\dots (2)$$

解(1)、(2)得 $x = 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$