

4.4.3 多相离子平衡的移动

天津大学

李坤



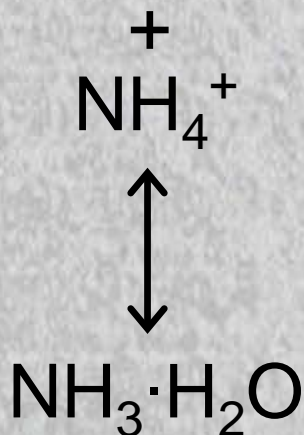
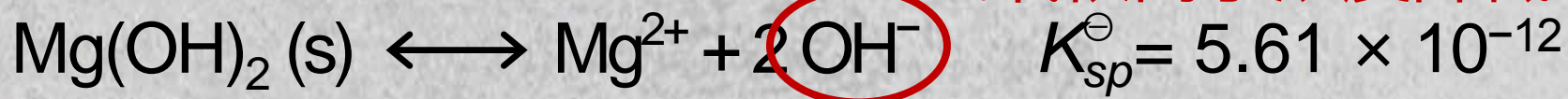
沉淀的溶解

溶解沉淀的**共同规律**：凡能有效地降低难溶电解质饱和溶液中的有关离子浓度，就可使难溶电解质溶解。

生成弱电解质使沉淀溶解

平衡向右移动， $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶解

氢氧根离子浓度降低



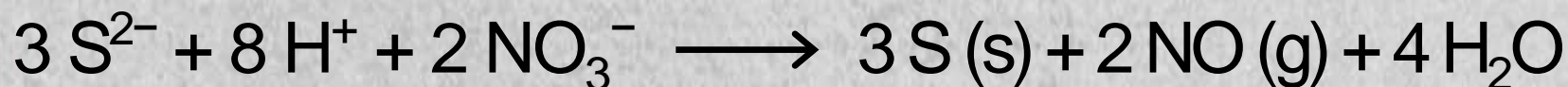
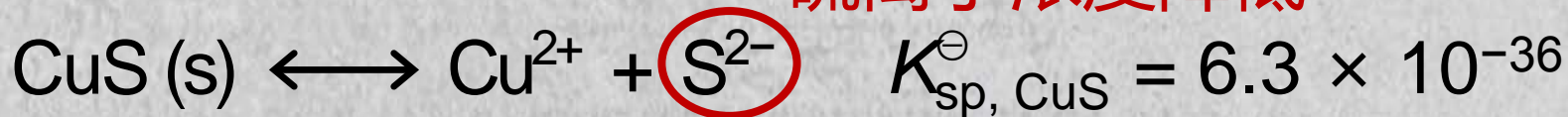


沉淀的溶解

利用氧化还原反应使沉淀溶解

平衡向右移动，CuS溶解

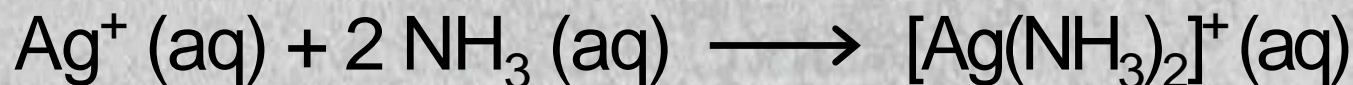
硫离子浓度降低



通过生成配离子使沉淀溶解

平衡向右移动，AgCl溶解

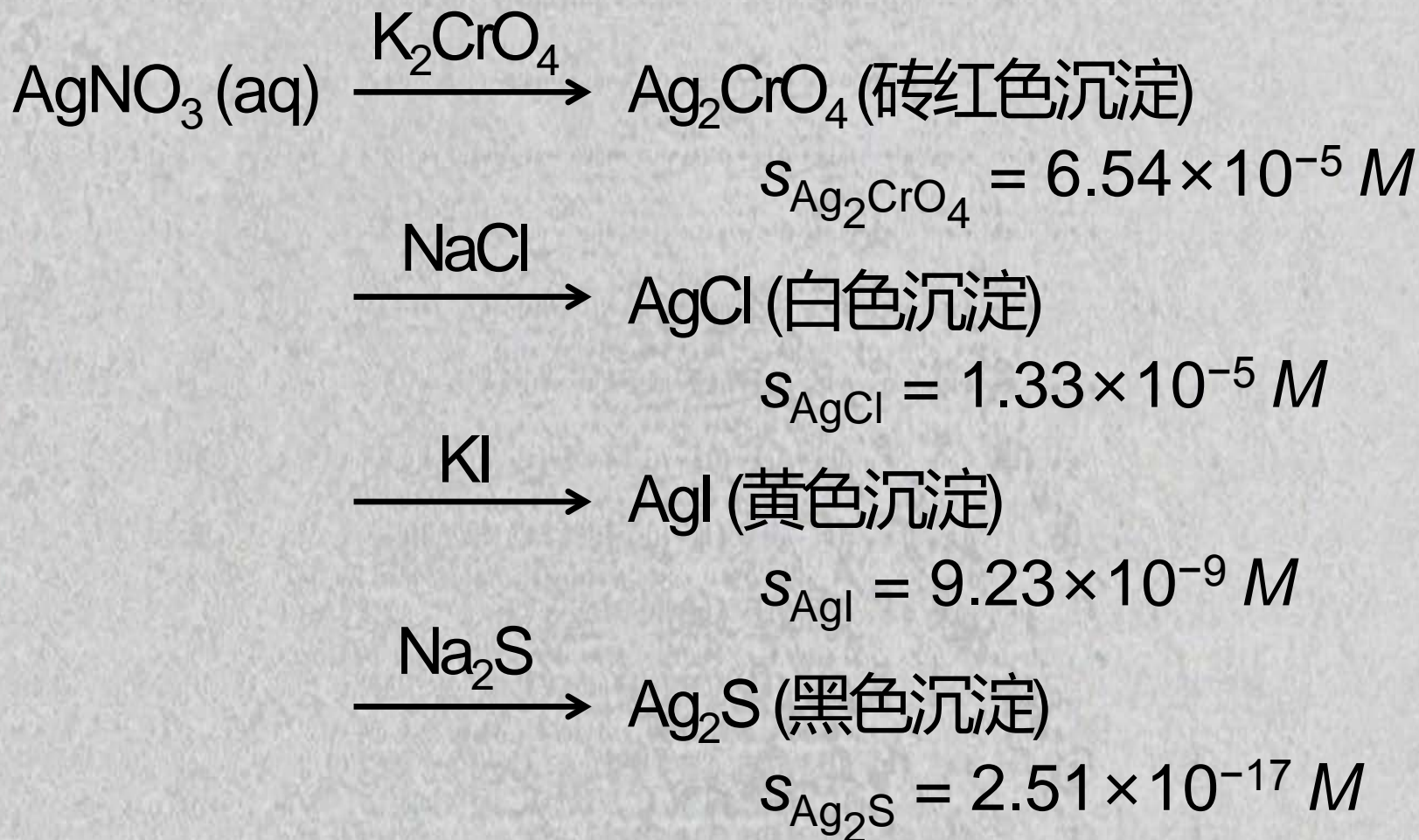
银离子浓度降低





沉淀的转化

一种沉淀向另一种更难溶的沉淀转化的过程称为
沉淀的转化。





分步沉淀

当溶液中含有几种离子时，加入某种沉淀剂可能会产生几种沉淀，或同时沉淀或先后沉淀。

例题：298 K 时，向含有 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ S}^{2-}$ 和 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CrO}_4^{2-}$ 的混合溶液中逐滴加入 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，先析出哪种沉淀？**首先析出PbS沉淀**

已知 298 K 时， PbS 和 PbCrO_4 的溶度积分别为
 $K_{\text{sp}, \text{PbS}}^{\ominus} = 8.0 \times 10^{-28}$ ； $K_{\text{sp}, \text{PbCrO}_4}^{\ominus} = 2.8 \times 10^{-13}$

$$c(\text{Pb}^{2+})_{\text{PbS}} = \frac{K_{\text{sp}, \text{PbS}}^{\ominus}}{c(\text{S}^{2-})} = 8.0 \times 10^{-27} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$c(\text{Pb}^{2+})_{\text{PbCrO}_4} = \frac{K_{\text{sp}, \text{PbCrO}_4}^{\ominus}}{c(\text{CrO}_4^{2-})} = 2.8 \times 10^{-12} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$



分步沉淀

例题：298 K 时，向含有 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ S}^{2-}$ 和 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CrO}_4^{2-}$ 的混合溶液中逐滴加入 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，先析出哪种沉淀？**首先析出PbS沉淀**

刚析出 PbCrO_4 沉淀时，溶液中 $c(\text{Pb}^{2+})$ 应满足两个平衡

$$\text{此时，溶液中 } c(\text{Pb}^{2+}) = \frac{K_{\text{sp, PbS}}^{\ominus}}{c(\text{S}^{2-})_{\text{残留}}} = \frac{K_{\text{sp, PbCrO}_4}^{\ominus}}{c(\text{CrO}_4^{2-})_{\text{初始}}}$$

$$\begin{aligned} \text{则 } c(\text{S}^{2-})_{\text{残留}} &= \frac{K_{\text{sp, PbS}}^{\ominus}}{K_{\text{sp, PbCrO}_4}^{\ominus}} \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})_{\text{初始}} \\ &= 2.9 \times 10^{-16} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \end{aligned}$$

溶液中的 S^{2-} 完全沉淀，达到分离 S^{2-} 和 CrO_4^{2-} 的目的