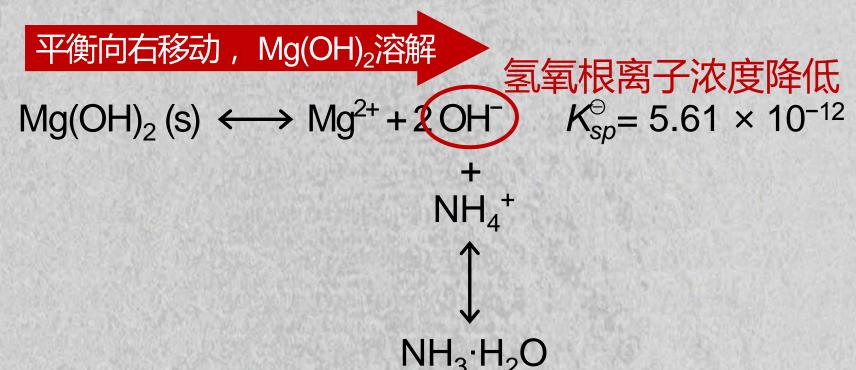
4.4.3 多相离子平衡的移动

天津大学 李珅

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



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

CuS (s)
$$\longleftrightarrow$$
 Cu²⁺ + S²⁻ $K_{sp, CuS}^{\ominus} = 6.3 \times 10^{-36}$

$$K_{\rm sp, CuS}^{\odot} = 6.3 \times 10^{-36}$$

$$3 S^{2-} + 8 H^+ + 2 NO_3^- \longrightarrow 3 S(s) + 2 NO(g) + 4 H_2O$$

通过生成配离子使沉淀溶解

平衡向右移动,AgCI溶解

银离子浓度降低

AgCl (s)
$$\longleftrightarrow$$
 Ag⁺ + Cl⁻ $\mathcal{K}_{sp, AgCl}^{\ominus} = 1.77 \times 10^{-10}$

$$Ag^+ (aq) + 2 NH_3 (aq) \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ (aq)$$

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。

$$AgNO_3$$
 (aq) $\xrightarrow{K_2CrO_4}$ Ag_2CrO_4 (砖红色沉淀) $S_{Ag_2CrO_4} = 6.54 \times 10^{-5} \, M$ \xrightarrow{NaCl} $AgCl$ (白色沉淀) $S_{AgCl} = 1.33 \times 10^{-5} \, M$ \xrightarrow{Kl} Agl (黄色沉淀) $S_{Agl} = 9.23 \times 10^{-9} \, M$ Na_2S Ag_2S (黑色沉淀) $S_{Ag_2S} = 2.51 \times 10^{-17} \, M$

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 $mol\cdot L^{-1}$ S²⁻ 和 0.10 $mol\cdot L^{-1}$ CrO₄²⁻ 的混合溶液中逐滴加入 Pb(NO₃)₂溶液,先析出哪种沉淀?首先析出PbS沉淀

已知 298 K 时,PbS 和 PbCrO₄ 的溶度积分别为 $K_{sp, PbS}^{\ominus} = 8.0 \times 10^{-28}$; $K_{sp, PbCrO_4}^{\ominus} = 2.8 \times 10^{-13}$

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

$$c(Pb^{2+})_{PbCrO_4} = \frac{K_{sp, PbCrO_4}^{\circ}}{c(CrO_4^{2-})} = 2.8 \times 10^{-12} \text{ mol·L}^{-1}$$

例题:298 K 时,向含有 0.10 $mol\cdot L^{-1}$ S²⁻ 和 0.10 $mol\cdot L^{-1}$ CrO₄²⁻ 的混合溶液中逐滴加入 Pb(NO₃)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 $c(Pb^2+)$ 应满足两个平衡

此时,溶液中
$$c(Pb^{2+}) = \frac{K_{sp, PbS}}{c(S^{2-})_{RH}} = \frac{K_{sp, PbCrO_4}}{c(CrO_4^{2-})_{000}}$$

则
$$c(S^{2-})_{\text{RB}} = \frac{K_{\text{sp, PbS}}^{\circ}}{K_{\text{sp, PbCrO}_4}^{\circ}} \cdot c(CrO_4^{2-})_{\text{初始}}$$

= $2.9 \times 10^{-16} \text{ mol·L}^{-1}$

溶液中的 S²⁻ 完全沉淀, 达到分离 S²⁻和 CrO₄²⁻的目的