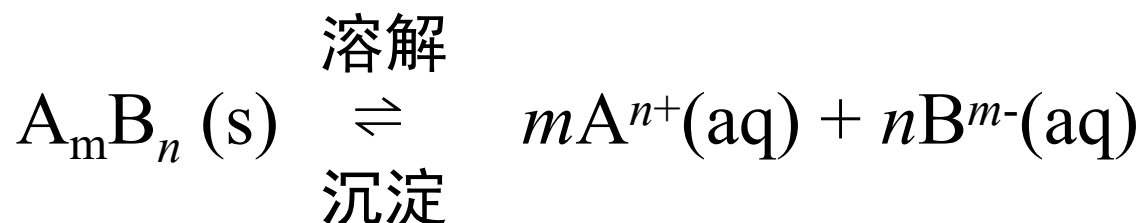


第9章 沉淀溶解平衡

The background of the slide is a solid blue color. On the right side, there is a decorative graphic consisting of various geometric shapes, including circles and hexagons, connected by thin lines, resembling a molecular or network structure. The shapes are in shades of blue and green.

9.1 溶度积 K_{sp}^{\ominus}

- **难溶物**：溶解度小于0.01g/100g H₂O的物质。
- 难溶电解质 A_mB_n 饱和溶液的沉淀溶解平衡



$$K_{\text{sp}}^{\ominus} = \frac{[A^{n+}]^m}{c^{\ominus}} \frac{[B^{m-}]^n}{c^{\ominus}} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$$

K_{sp}^{\ominus} ：难溶电解质的溶度积（活度积）

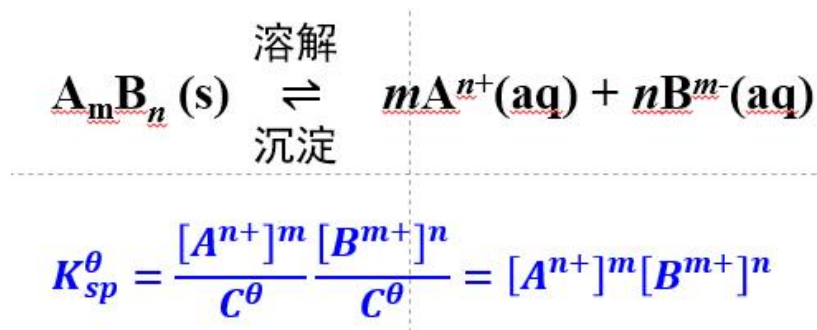
K_{sp}^{\ominus} 与难溶电解质的本质和温度有关

与弱电解质平衡的差异

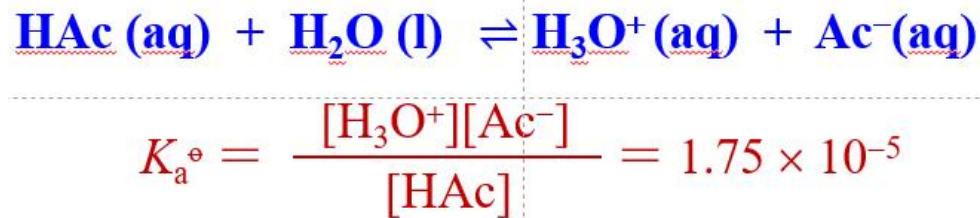
- 溶解和电离是两个概念
- 难溶物质可能完全电离，例如AgCl。
 - 已经溶解的部分，以离子形式存在。
 - 未溶解的部分，以固体存在。
- HAc已经溶解的部分，可以以分子的形式存在。

与弱电解质平衡的差异

沉淀溶解平衡：沉淀为固体，不体现在离子积中



弱酸弱碱平衡：未电离部分为分散在溶液中的分子，需要体现在离子积中



K_{sp}^{\ominus} 和溶解度(s)的关系

K_{sp}^{\ominus} 反映了难溶电解质溶解性

- 该值越小，难溶电解质的溶解度越小？

如何求溶度积

- 从溶解度求 K_{sp}^{\ominus}
- 热力学方法
- 通过设计电池（下一章介绍）

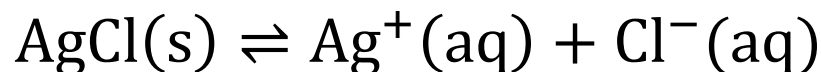
从溶解度求 K_{sp}^{\ominus}

例1：25°C时1L水中可溶解0.00192 g AgCl，求AgCl的 K_{sp}^{\ominus}

解：

$$s = \frac{0.00192 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{143.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

AgCl在水中的平衡方程式为

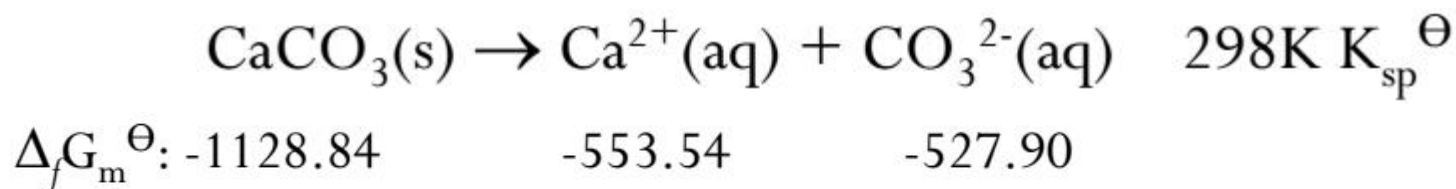


根据溶度积定义

$$\begin{aligned} K_{sp}^{\ominus} &= \frac{[\text{Ag}^{+}]}{c^{\ominus}} \frac{[\text{Cl}^{-}]}{c^{\ominus}} \\ &= 1.34 \times 10^{-5} \times 1.34 \times 10^{-5} \\ &= 1.80 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

热力学方法求 K_{sp}^{\ominus}

例2：求25°C时 CaCO_3 的 K_{sp}^{\ominus}



$$\Delta_r G_m^{\ominus} = 47.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -2.303RT \lg K^{\ominus}$$

$$\therefore K^{\ominus} = K_{sp}^{\ominus}$$

$$K_{sp}^{\ominus} = 4.98 \times 10^{-9}$$

从溶度积求溶解度

某难溶电解质在纯水中溶解达饱和，有：



相对平衡浓度 ms ns 假设溶解度是 $s \text{ mol L}^{-1}$

$$K_{\text{sp}}^{\circ} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n = (ms)^m (ns)^n = m^m n^n s^{m+n}$$

$$s = \sqrt[m+n]{\frac{K_{\text{sp}}^{\circ}}{m^m n^n}}$$

- AB型： $s = \sqrt{K_{\text{sp}}^{\circ}}; K_{\text{sp}}^{\circ} = s^2$
- A₂B型： $s = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}^{\circ}}{4}}; K_{\text{sp}}^{\circ} = 4s^3$
- AB₃型： $s = \sqrt[4]{\frac{K_{\text{sp}}^{\circ}}{27}}; K_{\text{sp}}^{\circ} = 27s^4$

例3. 25°C时 CaF_2 的 $K_{\text{sp}}^\ominus = 2.7 \times 10^{-11}$ ，求饱和溶液中 Ca^{2+} 、 F^- 的浓度以及 CaF_2 在100mL水中可溶解的质量。

解: $\text{CaF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$

饱和溶液中 Ca^{2+} 的浓度为 c ，则 F^- 浓度为 $2c$

$$K_{\text{sp}}^\ominus = c \times (2c)^2 = 4c^3 = 2.7 \times 10^{-11}$$

$$c = 1.9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Ca^{2+} 的浓度为 $1.9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

F^- 的浓度为 $3.8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

100 mL 水 CaF_2 可溶解: 思考: 如果考虑 F^- 的弱碱电离?

$$1.9 \times 10^{-4} \times 78 \times 0.1 = 1.48 \times 10^{-3} \text{ g}$$

用 K_{sp}^{\ominus} 比较溶解度的前提

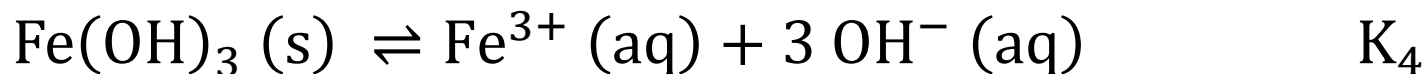
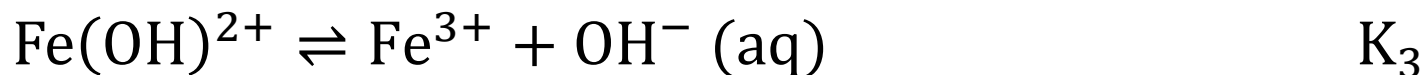
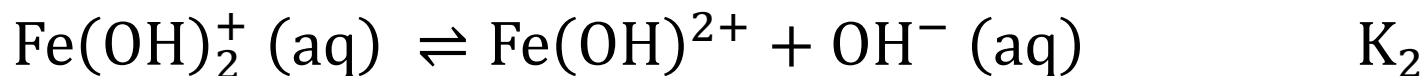
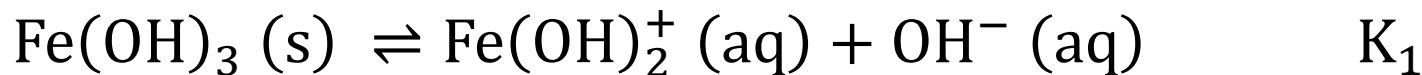
	K_{sp}^{\ominus}	s (mol/L)
AgCl	1.80×10^{-10}	1.34×10^{-5}
CaF ₂	2.70×10^{-11}	1.90×10^{-4}

- 同类型难溶电解质，可用标准溶度积常数来比较其溶解度大小。
- 不同类型的难溶电解质，则须计算其实际溶解度方能比较。

K_{sp}^o 和溶解度相互换算

从溶解度计算溶度积需要注意的情况

- 难溶物溶解的部分不完全电离 (HgCl_2)
- 存在分步电离 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)
- 弱酸弱碱的电离 (CO_3^{2-} 、 S^{2-} 、 Pb^{2+} 等)



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的溶度积 K_{sp} 如何计算? $=K_1$?

$$K_{sp} = K_4 = K_1 \times K_2 \times K_3$$

K_{sp}^{\ominus} 和溶解度相互换算

从溶解度计算溶度积需要注意的情况

- 难溶物溶解的部分不完全电离 (HgCl_2)
- 存在分步电离 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)
- 弱酸弱碱的电离 (CO_3^{2-} 、 S^{2-} 、 Pb^{2+} 等)

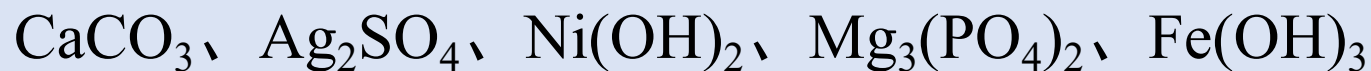


注意：

- 溶解度 s 与溶度积的关系复杂
- 溶度积的计算仍按根据定义进行：离子幂的乘积

练习

1、写出下列难溶电解质的 K_{sp}^{\ominus} 表达式。



2、写出上述难溶电解质在纯水中溶解度(s)与 K_{sp}^{\ominus} 的关系式。

9.2 沉淀的生成

溶度积规则



$$Q = [\mathbf{A}^{n+}]^m [\mathbf{B}^{m+}]^n$$

$$Q > K_{\text{sp}}$$

逆反应自发: 沉淀

$$Q = K_{\text{sp}}$$

平衡

$$Q < K_{\text{sp}}$$

正反应自发: 溶解

对于沉淀溶解平衡, 反应商 Q 也叫离子积

判断某溶液体系中能否产生沉淀的方法

1. 分别计算混合溶液中的阴、阳离子浓度

(运用各类平衡关系及稀释公式等)；

2. 计算反应商(离子积) Q ；

3. 比较 Q 与 K_{sp} ，根据溶度积规则判断能否产生沉淀。

判断某溶液体系中能否产生沉淀的方法

例4 将 $0.0010\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液pH调节为9.0,
问此溶液中有无沉淀生成?

解:

$$\begin{aligned} Q\{\text{Mg}(\text{OH})_2\} &= [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 \\ &= (1.0 \times 10^{-3}) \times (1.0 \times 10^{-5})^2 \\ &= 1.0 \times 10^{-13} < K_{sp}^{\circ} = 1.8 \times 10^{-11} \end{aligned}$$

无 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀生成。

例5 将0.20mol/L的 Mg^{2+} 溶液与等体积的0.20mol/L 的氨水混合,能否产生沉淀?若有沉淀生成,则当往500 ml上述溶液中加入多少克 NH_4Cl 时,能正好阻止沉淀的形成。已知 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 标准溶度积常数、氨水的标准解离常数分别为 1.2×10^{-11} 、 1.8×10^{-5} 。

解1.

$$[\text{Mg}^{2+}] = 0.2/2 = 0.1 \text{ mol/L}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b^0 \times [\text{NH}_3]} = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.2}{2}} = 1.34 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$Q = [\text{Mg}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 = 1.8 \times 10^{-7} > K_{\text{sp}}^0(\text{Mg}(\text{OH})_2)$$

结论：能产生 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀。

2 解：要使溶液中正好不生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀，则要求：

$$[\text{Mg}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 \leq K_{\text{sp}}^{\circ}(\text{Mg}(\text{OH})_2)$$

$$[\text{OH}^-] \leq \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}^{\circ}(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{[\text{Mg}^{2+}]}} = 1.1 \times 10^{-5}$$

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{b}}^{\circ}(\text{NH}_3) \times \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4\text{Cl}]} \leq 1.1 \times 10^{-5}$$

得 $[\text{NH}_4\text{Cl}] \geq 0.164 \text{ mol/L}$

$$\text{故 } m_{\text{NH}_4\text{Cl}} \geq c_r V M = 0.164 \times 0.5 \times 53.5 = 4.3 \text{ g}$$

即在混和溶液中加入4.3克以上氯化铵时，

则不会产生 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀。

○由沉淀生成与否计算临界浓度

○由平衡常数计算其它物质浓度

（某物质参与多个平衡，浓度关系满足每一个平衡常数）

沉淀的生成

同离子效应

如果将难溶电解质溶解到含与难溶电解质有相同阳离子或阴离子的强电解质溶液中，或在其饱和溶液中加入含有相同离子的强电解质，则难溶电解质的溶解度降低



例6 $10\text{ cm}^3\ 0.020\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{BaCl}_2$ 溶液，判断在下列情况下是否有沉淀生成，并计算平衡时主要离子的浓度。

1. 加入等物质的量 Na_2SO_4 ($10\text{ cm}^3\ 0.020\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)
2. 加 $10\text{ cm}^3\ 0.040\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\ \text{Na}_2\text{SO}_4$ (过量1倍)
3. 若将 BaCl_2 换为 CaCl_2 , $K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4) = 7.1 \times 10^{-5}$, 若打算使 Ca^{2+} 沉淀完全，需要多高浓度的 Na_2SO_4 水溶液？

例6 $10\text{ cm}^3\ 0.020\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{BaCl}_2$ 溶液，判断在下列情况下是否有沉淀生成，并计算平衡时主要离子的浓度。

1. 加入等摩尔 $\text{Na}_2\text{SO}_4(10\text{ cm}^3\ 0.020\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3})$

解1：

1) 是否有沉淀生成：比较 Q 和 K_{sp}

$$\begin{aligned}Q &= C_{\text{Ba}^{2+}} \times C_{\text{SO}_4^{2-}} \\&= 0.010\text{ mol dm}^{-3} \times 0.010\text{ mol dm}^{-3} \\&= 1 \times 10^{-4} > K_{\text{sp}}\end{aligned}$$

有沉淀生成

2) 平衡时主要离子的浓度

$$[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{K_{\text{sp}}} = 1.0 \times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

例6 $10\text{ cm}^3\ 0.020\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{BaCl}_2$ 溶液，判断在下列情况下是否有沉淀生成，并计算平衡时主要离子的浓度。

2. 加 $10\text{ cm}^3\ 0.040\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{Na}_2\text{SO}_4$ （过量1倍）

2) 平衡时主要离子的浓度



平衡浓度

$$x \quad 0.010+x$$

溶液中的 SO_4^{2-} 有两个来源：

1. BaSO_4 电离

2. 过量的 Na_2SO_4 电离

$$\begin{aligned} x(0.010 + x) &= K_{\text{sp}} \\ x &\approx 1.1 \times 10^{-8}\text{ mol dm}^{-3} \end{aligned}$$

加入等摩尔的 Na_2SO_4 时， $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-5}$

同离子效应

例6 10 cm^3 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ BaCl_2 溶液, 判断在下列情况下是否有沉淀生成, 并计算平衡时主要离子的浓度。

3. 若将 BaCl_2 换为 CaCl_2 , $K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4) = 7.1 \times 10^{-5}$, 若打算使 Ca^{2+} 沉淀完全, 需要多高浓度的 Na_2SO_4 水溶液?

完全沉淀: $C \leq 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$

$$C_{\text{Ca}^{2+}} \times C_{\text{SO}_4^{2-}} = K_{\text{sp}}$$

$$C_{\text{SO}_4^{2-}} = 71 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Na_2SO_4 水溶液饱和浓度 5 mol dm^{-3}

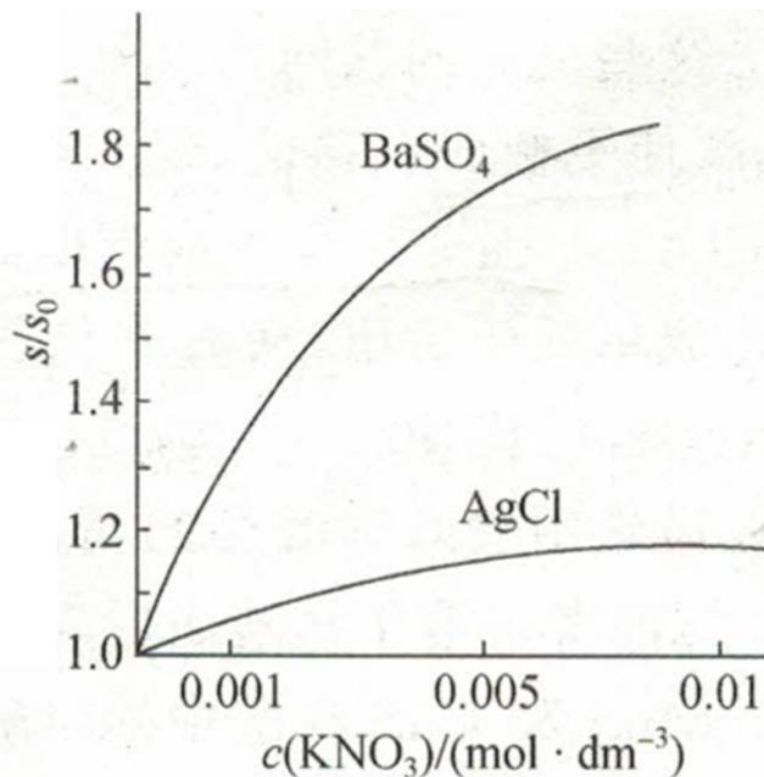
同离子效应

- $10\text{ cm}^3\ 0.020\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{BaCl}_2$ 溶液, 加
 $10\text{ cm}^3\ 0.040\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\ \text{Na}_2\text{SO}_4$ 可使 Ba^{2+} 完全沉淀
- $10\text{ cm}^3\ 0.020\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{CaCl}_2$ 溶液,需要 $71\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}\ \text{Na}_2\text{SO}_4$ 方可使 Ba^{2+} 完全沉淀
- 同离子效应: 使难溶电解质溶解度减小
- K_{sp} 越小的难溶电解质, 同离子效应越明显

盐效应

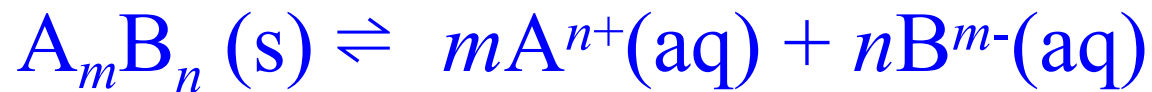
盐效应：因加入强电解质而使沉淀溶解度增大的效应

- 盐效应的实质是降低离子的有效浓度，使沉淀溶解平衡向溶解方向移动。
- 离子氛。
- 难容电解质的价态越高，盐效应越明显
- 盐效应效果不如同离子效应明显



(s_0 为沉淀在纯水中的溶解度； s 为沉淀在 KNO₃ 溶液中的溶解度)

9.3 沉淀的溶解

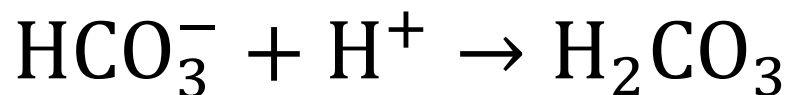
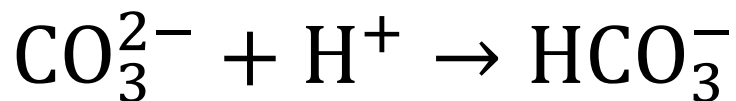


（平衡向右移动）

促进沉淀溶解的因素

- 加入溶剂/改变溶剂/改变温度
- 通过化学反应降低相关离子浓度
 1. 酸溶反应
 2. 配位效应
 3. 氧化还原

1) 酸溶反应



生成 H_2CO_3 ：降低 $[\text{CO}_3^{2-}]$ ，推动平衡向右移动



多重平衡、酸溶反应

酸溶平衡常数

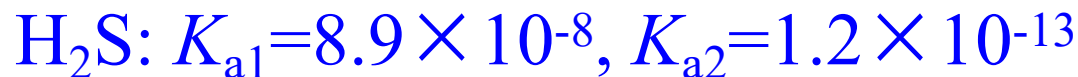
MS在酸性溶液中的溶解



$$K^\ominus = \frac{[\text{M}^{2+}] [\text{H}_2\text{S}] \times [\text{S}^{2-}]}{[\text{H}^+]^2 \times [\text{S}^{2-}]} = \frac{K_{\text{sp}}^\ominus}{K_{\text{a1}}^\ominus K_{\text{a2}}^\ominus}$$

K^\ominus : 酸溶平衡常数

思考: 为什么不考虑S在溶液中以HS⁻的形式存在



总平衡: $\text{MS(s)} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{S}$

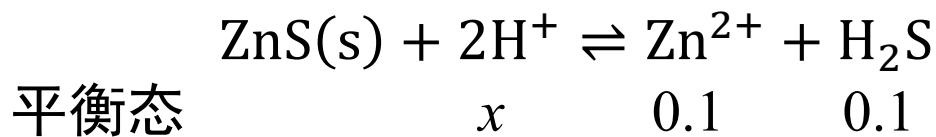
$$K^\ominus = \frac{K_{\text{sp}}^\ominus}{K_{\text{a1}}^\ominus K_{\text{a2}}^\ominus} = \frac{[\text{M}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}$$

对于	K_{sp}^\ominus	K^\ominus	溶解性
MnS:	2.5×10^{-13}	2.3×10^7	溶于HAc
ZnS:	2.5×10^{-22}	2.3×10^{-2}	溶于HCl
CuS:	6.0×10^{-36}	5.7×10^{-15}	溶于HNO ₃
HgS:	1.6×10^{-52}	1.5×10^{-32}	溶于王水

难溶电解质溶度积常数越大, 生成的弱酸 K_{a} 越小, 加酸溶解过程越容易进行。

例7. 有ZnS和HgS沉淀各0.010mol，需要100mL多大浓度的HCl才能使其全部溶解？

解：



1. ZnS完全溶解后H₂S浓度和Zn²⁺相等

$$\begin{aligned} K^{\circ} &= \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{K_{\text{sp}}^{\circ}(\text{ZnS})}{K_{\text{a}_1}^{\circ}(\text{H}_2\text{S})K_{\text{a}_2}^{\circ}(\text{H}_2\text{S})} \\ &= \frac{2.5 \times 1.6 \times 10^{-24}}{8.9 \times 10^{-8} \times 1.2 \times 10^{-13}} = 2.3 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

保持 $[\text{Zn}^{2+}] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{S}] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

$$[\text{H}^+] = x = \sqrt{\frac{0.10 \times 0.10}{2.3 \times 10^{-2}}} = 0.66 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

共需要H⁺ 的浓度为: $[\text{H}^+] = 0.66 + 0.1 \times 2 = 0.86 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$

2. H₂S中所有的H来自HCl



平衡态

x

0.1

0.1

$$K^{\circ} = \frac{K_{\text{sp}}^{\circ}(\text{HgS})}{K_{\text{a1}}^{\circ}(\text{H}_2\text{S})K_{\text{a2}}^{\circ}(\text{H}_2\text{S})} = \frac{1.6 \times 10^{-52}}{8.9 \times 10^{-8} \times 1.2 \times 10^{-13}} = 1.5 \times 10^{-32}$$

保持 $[\text{Hg}^{2+}] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{S}] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

$$[\text{H}^+] = x = \sqrt{\frac{0.10 \times 0.10}{1.5 \times 10^{-32}}} = 8.2 \times 10^{14} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

∴共需要H⁺的量: $[\text{H}^+] = 0.10 \times 2 + 8.2 \times 10^{14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

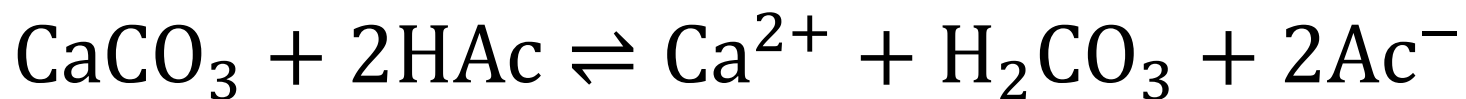
∴HCl达不到此浓度, HgS沉淀不能溶于HCl。

$K_{\text{sp}}(\text{HgS}) \ll K_{\text{sp}}(\text{ZnS})$, ZnS可溶于HCl, HgS不能溶于HCl

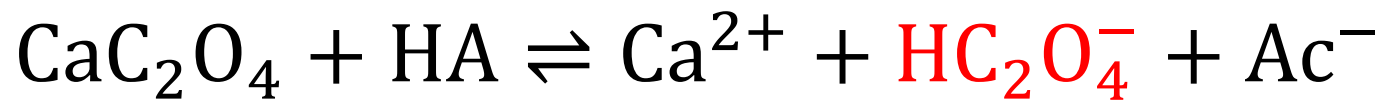
思考： $\text{MS(s)} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{S}$ 中为什么不考虑最终的平衡方程为 $\text{MS(s)} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{M}^{2+} + \text{HS}^-$ ，或者为什么不考虑 H_2S 的电离？

- H_2S 第一步电离常数很小，如果满足 $c/K_{a1} > 400$ ，那么可以忽略 H_2S 的电离（电离度很小）
- 讨论加酸溶解， H^+ 过量，同离子效应，抑制 H_2S 电离
- 处理方式：提出假设的化学方程式，计算对应平衡常数 K ，根据 K 和实际情况判断假定状态是否合理

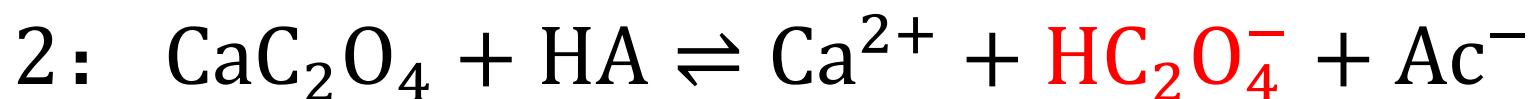
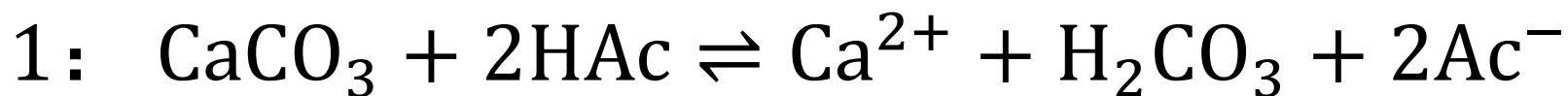
酸溶反应中存在2种以上弱酸



$$K_1 = \frac{K_{\text{sp}} K_{\text{HAc}}^2}{K_{\text{a}_1} K_{\text{a}_2}} = 0.050$$



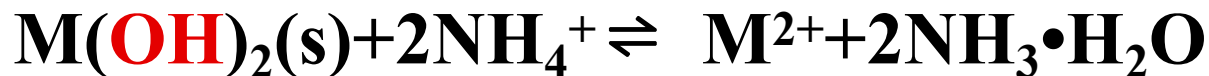
$$K_2 = \frac{K_{\text{sp}} K_{\text{HAc}}}{K_{\text{a}_2}} = 2.7 \times 10^{-10}$$



$$K_{\text{sp},\text{CaCO}_3} = 3.36 \times 10^{-9}, K_{\text{sp},\text{CaC}_2\text{O}_4} = 2.32 \times 10^{-9}$$
$$K_2 \ll K_1$$

难溶电解质溶度积常数越大, 生成的弱电解质越弱,
加酸溶解过程越容易进行。

酸溶反应



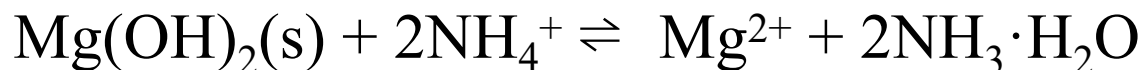
$$K^{\circ} = \frac{[\text{M}^{2+}][\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^2 \times [\text{OH}^-]^2}{[\text{NH}_4^+]^2 \times [\text{OH}^-]^2} = \frac{K_{\text{sp}}^{\circ}}{K_{\text{b}}^{\circ 2}}$$

NH_4^+ 是弱酸

不要死记硬背，
分母切勿写成 K_{a}

例8：欲使0.010 mmol $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀正好完全溶解在200 ml 氯化铵溶液中，则氯化铵溶液起始浓度至少应该为多大？

解：设 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 完全溶解时， NH_4^+ 平衡浓度为 x



平衡时： x 0.05 0.10

$$\begin{aligned} K^{\circ} &= \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_3]^2}{[\text{NH}_4^+]^2} = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_3]^2[\text{OH}^-]^2}{[\text{NH}_4^+]^2[\text{OH}^-]^2} = \frac{K_{\text{sp}}}{(K_{\text{b}}^{\circ})^2} \\ &= \frac{1.2 \times 10^{-11}}{(5.6 \times 10^{-5})^2} = 3.7 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

$$K^{\circ} = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_3]^2}{[\text{NH}_4^+]^2} = \frac{0.05 \times 0.10^2}{x^2} \Rightarrow x = 0.12 \text{ mol/L}$$

所以使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 完全溶解，氯化铵起始浓度应为：

$$(0.100 + 0.12) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.22 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2) 配位溶解 (生成配合物)



$$K^\theta = \frac{c_{r,e}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \times c_{r,e}(\text{Cl}^-) \times c_{r,e}(\text{Ag}^+)}{c_{r,e}^2(\text{NH}_3) \times c_{r,e}(\text{Ag}^+)}$$

$$= K_{\text{sp}}^\theta(\text{AgCl}) \times K_s^\theta[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

$$= 1.77 \times 10^{-10} \times 1.1 \times 10^7$$

$$= 1.9 \times 10^{-3}$$

难溶电解质溶度积常数越大, 生成的配合物越稳定, 配位溶解过程越容易进行。

3) 氧化还原溶解法

	K_{sp}	$K_{\text{酸溶反应}}$	溶解性
CuS:	6.0×10^{-36}	5.7×10^{-15}	溶于HNO ₃
HgS:	1.6×10^{-52}	1.5×10^{-32}	溶于王水



王水: $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ (1:3)



强酸性、强氧化性、强配位能力相结合。

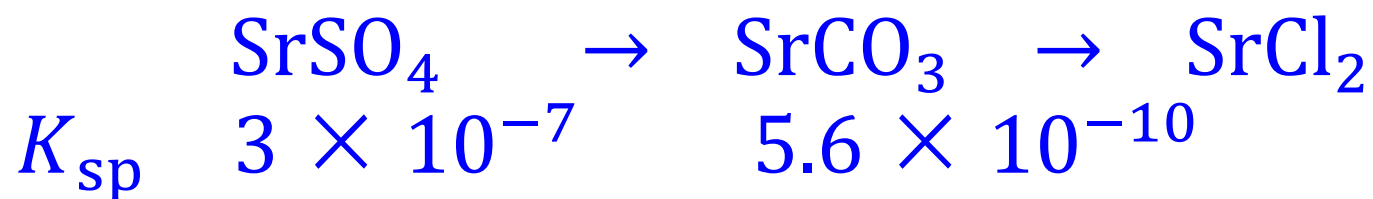
9.4 沉淀的转化

沉淀的转化：一种沉淀转化为另一种沉淀的过程



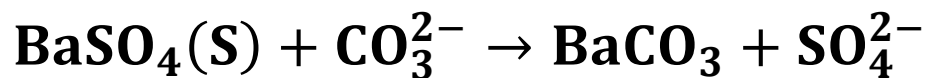
$$K^{\circ} = \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{I}^-]} = \frac{K_{\text{sp}}^{\circ}(\text{AgCl})}{K_{\text{sp}}^{\circ}(\text{AgI})} \approx 10^6$$

- 应用：溶解难溶沉淀

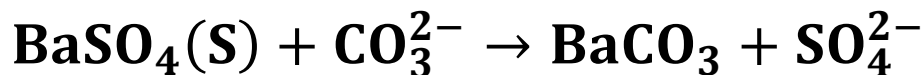


• 一种难溶物质可转化为更易溶的物质？

例9. 能否在含有0.10 mol BaSO₄沉淀的1 L水中加入碳酸盐使 BaSO₄完全溶解



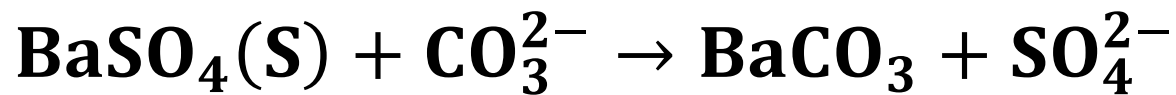
$$K = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_{\text{sp}}^{\circ}(\text{BaSO}_4)}{K_{\text{sp}}^{\circ}(\text{BaCO}_3)} = \frac{1.08 \times 10^{-10}}{2.58 \times 10^{-9}} = \frac{1}{24}$$



初态: c 0

终态: $c-0.10$ 0.10

$$\frac{0.10}{c - 0.10} = \frac{1}{24} \quad \Rightarrow \quad c = 2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



思考：

1. $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-$ 对 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 的影响？
2. $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ 对 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 的影响？

五、分步沉淀

分步沉淀：向溶液中当加入某沉淀剂,有两种或两种以上离子可产生沉淀时,先后沉淀的现象

例10：在 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cl^- 和 CrO_4^{2-} 溶液中，加 AgNO_3 浓溶液， AgCl 和 Ag_2CrO_4 的沉淀次序？开始生成第二种沉淀时，第一种沉淀是否完全？

沉淀顺序：分别计算刚好形成各沉淀时所需沉淀剂的最低浓度，则按沉淀剂所需最低浓度由低到高的顺序形成各个沉淀。

沉淀顺序

例10 在 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cl^- 和 CrO_4^{2-} 溶液中，加 AgNO_3 浓溶液， AgCl 和 Ag_2CrO_4 的沉淀次序？开始生成第二种沉淀时，第一种沉淀是否完全？

解： 形成 AgCl : $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \geq K_{\text{sp}}^{\circ}$

$$[\text{Ag}^+] \geq \frac{K_{\text{sp}}^{\circ}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.1} = 1.8 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

形成 Ag_2CrO_4 : $[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] \geq K_{\text{sp}}^{\circ}$

$$[\text{Ag}^+] \geq \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}^{\circ}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{2.0 \times 10^{-12}}{0.1}} = 4.5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

结论： AgCl 先沉淀， Ag_2CrO_4 后沉淀。

当 Ag_2CrO_4 刚开始析出时,

有: $[\text{Ag}^+] \geq 4.5 \times 10^{-6}$

则 $[\text{Cl}^-] = K_{\text{sp}}^\ominus / [\text{Ag}^+] = 1.8 \times 10^{-10} / 4.5 \times 10^{-6} = 4.0 \times 10^{-5}$

\therefore 开始生成 Ag_2CrO_4 时, Cl^- 尚未沉淀完全。

$$K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}, K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2.0 \times 10^{-12}$$

Cl^- 比 CrO_4^{2-} 先沉淀

分步沉淀中 K_{sp} 小的先沉淀?

不同类型化合物, 不能通过 K_{sp} 比较溶解度
生成沉淀所需试剂离子浓度越小越先沉淀

例11. 含有 $0.050\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Pb}^{2+}$ 、 Fe^{2+} 的溶液，在 H^{+} 离子浓度为 $0.30\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时用 H_2S 饱和。已知 $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{PbS})=8\times 10^{-28}$ ， $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{FeS})=6\times 10^{-18}$ 。问能否生成 PbS 和 FeS ？如果不能生成 FeS ，则其刚好沉淀时， H^{+} 离子浓度为多少？

解：溶液中存在如下平衡关系：

平衡1： $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}^{+} + \text{S}^{2-}$

H_2S 饱和溶液 $c = 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$\frac{[\text{H}^{+}]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = K_{\text{a}1}^{\ominus} \times K_{\text{a}2}^{\ominus} = 1.1 \times 10^{-20}$$

当 $[\text{H}^{+}] = 0.30\text{mol/L}$ 时, $[\text{S}^{2-}] = 1.22 \times 10^{-20}\text{mol/L}$

平衡2： $\text{PbS(s)} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} \quad K_{\text{sp}}^{\ominus} = 8 \times 10^{-28}$

$$\therefore Q = 0.050 \times 1.22 \times 10^{-20} = 6.1 \times 10^{-22} > K_{\text{sp}}^{\ominus}$$

\therefore 能生成 PbS 。

平衡3: $\text{FeS(s)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-}$ $K_{sp}^{\ominus} = 6 \times 10^{-18}$

$$\because Q = 0.050 \times 1.22 \times 10^{-20} = 6.1 \times 10^{-22} < K_{sp}^{\ominus}$$

\therefore 不能生成FeS。

要生成FeS沉淀，需满足：

$$Q(\text{FeS}) \geq K_{sp}^{\ominus}(\text{FeS}) \quad \text{即} [\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] \geq 6 \times 10^{-18}$$

$$0.050 \times [\text{S}^{2-}] \geq 6 \times 10^{-18}$$

$$[\text{S}^{2-}] \geq 1.2 \times 10^{-16} \text{ mol/L}$$

为使溶液中 $[\text{S}^{2-}]$ 达到 1.2×10^{-16} ，则所需 $[\text{H}^+]$ 为

$$[\text{H}^+]^2 \times [\text{S}^{2-}] = 1.1 \times 10^{-20}$$
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{1.1 \times 10^{-20}}{1.2 \times 10^{-16}}} = 9.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

因此只有 $[\text{H}^+]$ 小于 $9.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，才开始生成FeS沉淀。

例12. 溶液中含有 Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 两种金属离子，通 H_2S 至饱和，此时， $[\text{H}_2\text{S}] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。若起始时 $[\text{Zn}^{2+}] = [\text{Mn}^{2+}] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，问：

(1) 哪种离子先沉淀？

(2) 溶液pH控制在什么范围内可使这两种离子完全分离？

$$K_{\text{sp},\text{ZnS}} = 1.6 \times 10^{-24}, K_{\text{sp},\text{MnS}} = 2.5 \times 10^{-13}$$

解：(1) Zn^{2+} 先沉淀

都是AB型，可直接比较 K_{sp}

(2) 要完全分离，需要满足 Zn^{2+} 完全沉淀，同时 Mn^{2+} 不能沉淀

$$\text{Zn}^{2+} \text{完全沉淀} \Rightarrow [\text{Zn}^{2+}] \leq 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{S}^{2-}] \geq \frac{K_{\text{sp},\text{ZnS}}}{[\text{Zn}^{2+}]} = \frac{1.6 \times 10^{-24}}{1.0 \times 10^{-6}} = 1.6 \times 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{a1}}K_{\text{a2}}[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}]}} \leq 2.6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] \geq 1.59$$

Mn^{2+} 不能沉淀 $\Rightarrow [\text{Mn}^{2+}][\text{S}^{2-}] \leq K_{\text{sp},\text{MnS}} = 2.5 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$[\text{S}^{2-}] \leq \frac{K_{\text{sp},\text{MnS}}}{[\text{Mn}^{2+}]} = \frac{2.5 \times 10^{-13}}{0.10} = 2.5 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{a1}}K_{\text{a2}}[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}]}} \geq 2.1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}_3\text{O}^+] \leq 4.68$$

pH = 1.59~4.68之间, 可以保证 Zn^{2+} 沉淀完全, 而 Mn^{2+} 还没有开始沉淀

例13. 当 H_2S 通入0.10 mol/L的HAc和0.10 mol/L的 CuCl_2 混合溶液达到饱和时, 是否有硫化物沉淀生成 (饱和 H_2S 水溶液, H_2S 浓度为0.1 mol/L)

解: 判断依据: 比较 Q 和 K_{sp}

$$Q = [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}]$$

含有0.10 mol/L的HAc和0.10 mol/L H_2S 溶液中, $[\text{S}^{2-}] = ?$



问题: H^+ 来源是反应2和3, 如何计算?

$K_{\text{a},\text{HAc}} \gg K_{\text{a1},\text{H}_2\text{S}}$, 同离子效应: 近似认为 H^+ 都来源于反应(2)

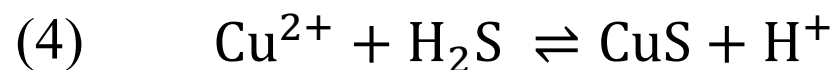
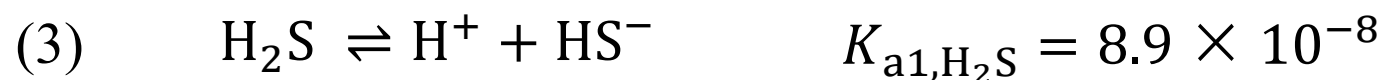
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{a},\text{HAc}} \times [\text{HAc}]}$$

思考：

课后习题9.8和9.10，为什么9.8不考虑生成 HSO_4^-

例14. 当 H_2S 通入0.10 mol/L的 HAc 、0.05 mol/L的 NaAc 和0.010 mol/L的 CuCl_2 混合溶液达到饱和时，溶液中的 Cu^{2+} 浓度是多少（饱和 H_2S 水的 H_2S 溶解度为0.1 mol/L）

解： $K_{\text{sp}} = [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 6.0 \times 10^{-36}$



$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{a}} \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = 7.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

问题： $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 接近 $\sqrt{K_{\text{a1,H}_2\text{S}} \times [\text{H}_2\text{S}]}$ ，
为什么不考虑反应3

例13. 当 H_2S 通入0.10 mol/L的HAc和0.10 mol/L的 CuCl_2 混合溶液达到饱和时, 是否有硫化物沉淀生成 (饱和 H_2S 水的 H_2S 溶解度为0.1 mol/L)

例14. 当 H_2S 通入0.10 mol/L的HAc、0.05 mol/L的NaAc和0.010 mol/L的 CuCl_2 混合溶液达到饱和时, 溶液中的 Cu^{2+} 浓度是多少 (饱和 H_2S 水的 H_2S 溶解度为0.1 mol/L)

思考: 判断是否有沉淀的时候, $[\text{H}_3\text{O}^+]=?$
计算 $[\text{Cu}^{2+}]$ 的时候, $[\text{H}_3\text{O}^+]=?$

是否有沉淀:

- 不考虑沉淀生成, 计算溶液中初始状态下的 Q 和 K_{sp} 对比

平衡浓度是多少:

- 先判断是否沉淀生成,
- 如有沉淀生成, 先让沉淀完全发生, 再进一步分析其它平衡(弱酸弱碱的电离平衡等)

金属硫化物的分步沉淀

不同浓度的难溶金属离子 M^{n+} 在 H_2S 溶液中沉淀时的pH



$$K = \frac{[Zn^{2+}][H_2S]}{[H_3O^+]^2} = \frac{K_{sp}}{K_{a1}K_{a2}}$$

$$[Zn^{2+}] = \frac{K_{sp}}{K_{a1}K_{a2}} \times \frac{[H_3O^+]^2}{[H_2S]}$$

$$\lg[Zn^{2+}] = \lg \frac{K}{[H_2S]} - 2pH$$

- 线：恰好（不）沉淀
- 斜线右边：沉淀区
- 斜线左边：溶解区
- 斜线斜率：阳离子价态
- 斜线截距：与 K_{sp} , $[H_2S]$, $K_{a1}K_{a2}$ 相关

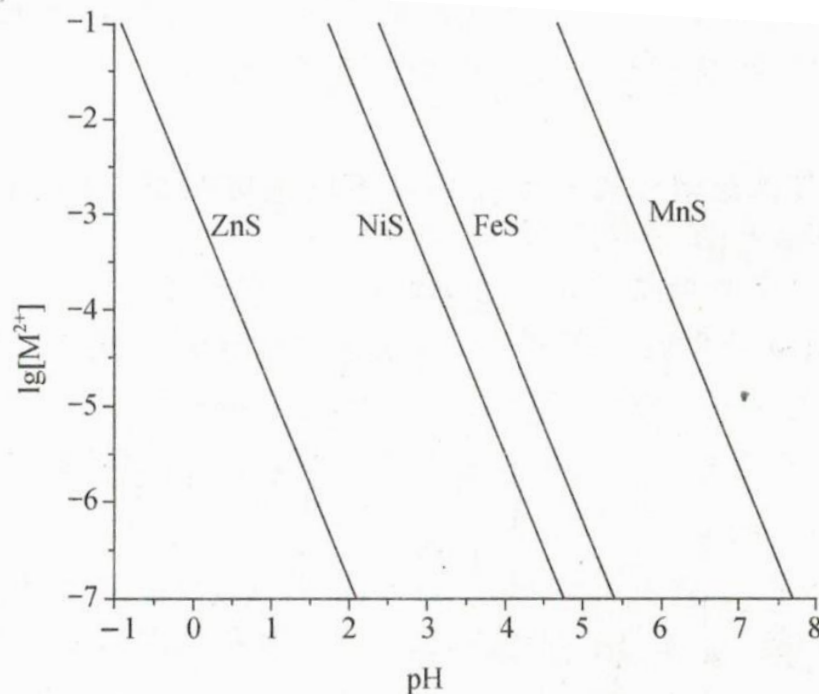
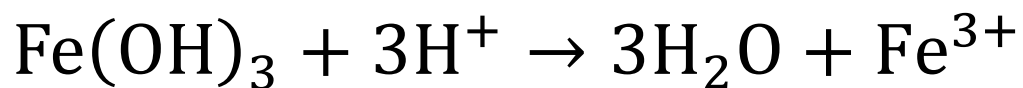


图 9.2 一些金属硫化物的溶解度与 pH 关系图

如何从这个图看完全沉淀时的pH?

金属氢氧化物的分步沉淀



$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3} = \frac{K_{\text{sp}}}{K_{\text{W}}^3}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{K_{\text{sp}}}{K_{\text{W}}^3} \times [\text{H}_3\text{O}^+]^3$$

$$\lg[\text{Fe}^{3+}] = \lg K - 3\text{pH}$$

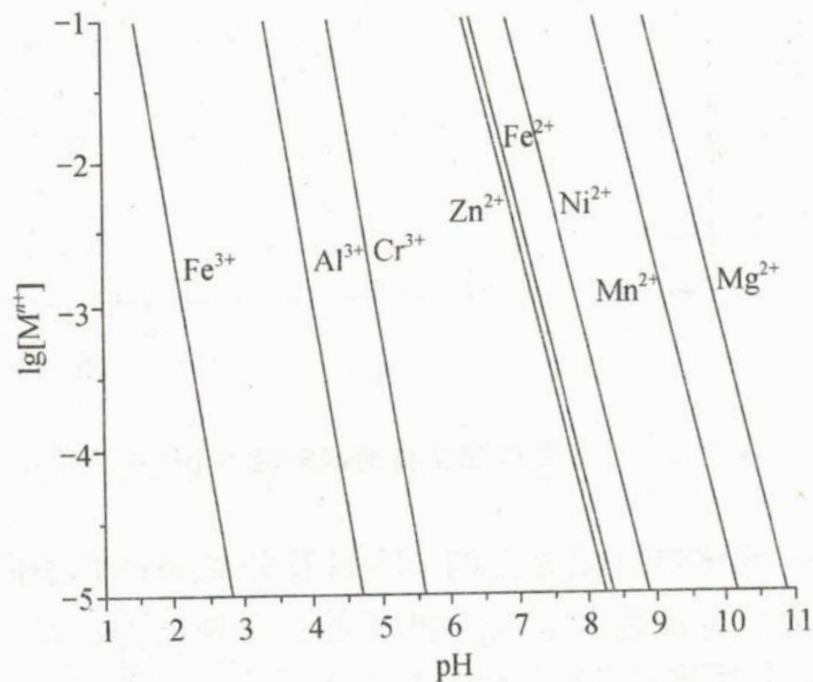
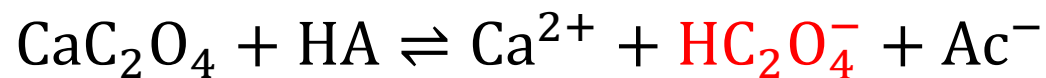
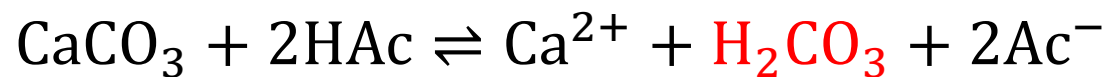
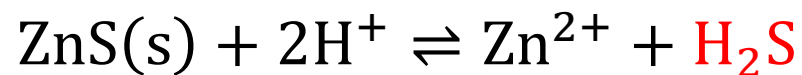


图 9.3 一些金属氢氧化物的溶解度-pH 关系图

区分下列问题的判断标准

- 能否发生沉淀
- 达到平衡后的浓度
- 哪种离子先沉淀
- 能否完全沉淀
- 两种离子能否通过沉淀完全分离
- 正好沉淀
- 正好溶解

反应产物的确定



- 沉淀溶解平衡和溶度积
- 求溶度积（三种方法）
 - 热力学、溶解度、电极电位
- 沉淀的生成、溶解和转化
 - 同离子效应、盐效应
 - 如何促使沉淀溶解？
pH、弱酸弱碱、氧化还原反应配位效应
 - 如何促使沉淀转化？
 - 生成更难溶的盐；加大反应物浓度
- 分步沉淀
 - 谁先沉淀
 - 是否能沉淀完全 $c = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $Q = K_{\text{sp}}$
 - 正好沉淀，正好不沉淀？ $c = c_0$, $Q = K_{\text{sp}}$
 - 分离、完全分离

- 强电解质、难溶电解质
- 弱电解质溶液的浓度 $c/K > 400$, 可不考虑电离的影响
 - $c_{\text{平衡}} = c_0$
- 根据平衡常数判断反应自发性及进程
 - $K > 10^7$, 自发且彻底
 - $K < 10^{-7}$, 不自发, 且难以通过改变浓度使之自发
 - $10^{-7} < K < 0$, 可通过增加反应物浓度促使反应自发
 - K 越大, 需要的反应物浓度越小
- 多重平衡处理一般流程
 - 根据实验事实推断反应产物, 列出正确方程式
 - 按化学反应方程式让反应完全 (不考虑平衡), 对应浓度作为起始浓度
 - 按平衡常数计算平衡浓度