

# 工程化学

## 第五章 溶液中的化学反应 和水体保护

# 第五章作业

**5.1 -P205: 练习题5, 6, 7**

**5.2 – P216: 练习题3, 4, 5, 6, 7, 8, 9**

➤5.1 弱酸弱碱溶液及其应用

➤5.2 沉淀溶解反应、配位反应及其应用

❖5.3 相平衡和非水溶液化学反应及其应用

✓5.4 水质与水保保护

平衡问题

酸碱平衡

沉淀溶解平衡

配位平衡

# 5.1 弱酸弱碱溶液及其应用

## 一、酸碱理论

什么是酸？什么是碱？

电离理论  质子理论  电子理论

## 酸碱质子理论

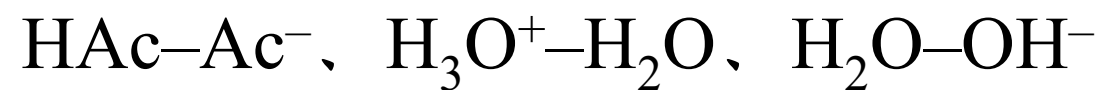
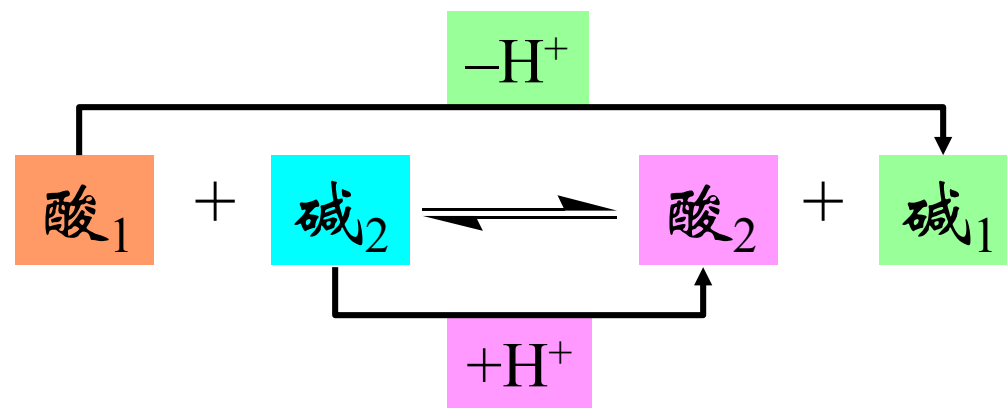
1923年由化学家布朗斯特(Brønsted J. N. 丹麦) 和化学家劳莱(Lowry T. M. 英国) 提出了酸碱质子理论，它认为：

凡是能够提供质子的分子或离子都是酸；凡是能够接受质子的分子或离子都是碱。

酸:  $\text{HAc}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{NH}_4^+$

碱:  $\text{NH}_3$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$

### 共轭酸碱对



## 酸碱电子理论

路易斯(Lewis G. N. 美国) 提出了酸碱的电子理论。 凡是题供的**孤对电子**的物质都称为**碱**，如  $\text{NH}_3$ 、 $\text{CaO}$ ；能与这孤对电子进行结合的物质都称为酸，如  $\text{HCl}$ 、 $\text{SO}_3$ 。

路易斯理论在有机化学中应用得更为普遍，它常用亲电子试剂和亲核试剂来代替酸和碱的概念。

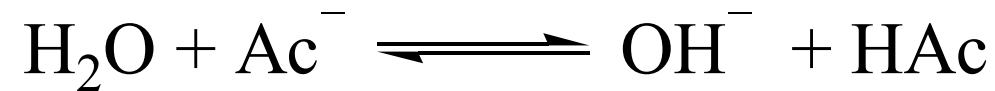
## 二、弱酸、弱碱的解离平衡及平衡常数



达平衡时，标准解离常数：

$$K_{\text{a}}^{\theta} = \frac{\{c(\text{H}_3\text{O}^+)/c^{\theta}\} \{c(\text{Ac}^-)/c^{\theta}\}}{c(\text{HAc})/c^{\theta}}$$

HAc 的共轭碱  $\text{Ac}^-$  的解离平衡：



$$K_{\text{b}}^{\theta} = \frac{\{c(\text{HAc})/c^{\theta}\} \{c(\text{OH}^-)/c^{\theta}\}}{\{c(\text{Ac}^-)/c^{\theta}\}}$$



HAc —Ac<sup>-</sup> :

$$K_a^\theta \cdot K_b^\theta = \frac{\{c(\text{H}_3\text{O}^+)/c^\theta\} \{c(\text{Ac}^-)/c^\theta\}}{\{c(\text{HA})/c^\theta\}} \cdot \frac{\{c(\text{HAc})/c^\theta\} \{c(\text{OH}^-)/c^\theta\}}{\{c(\text{Ac}^-)/c^\theta\}}$$
$$= \{c(\text{H}_3\text{O}^+)/c^\theta\} \{c(\text{OH}^-)/c^\theta\}$$

$$K_a^\theta \cdot K_b^\theta = K_w^\theta$$

$$\text{p}K_a^\theta + \text{p}K_b^\theta = \text{p}K_w^\theta$$

表5-1 一些共轭酸碱的解离常数 (25°C时)

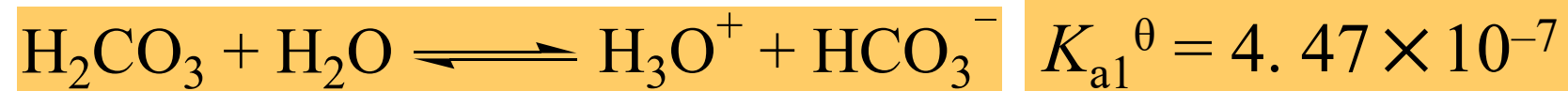
| 酸                                           | $K_a^\theta$           | 碱                              | $K_b^\theta$           |
|---------------------------------------------|------------------------|--------------------------------|------------------------|
| HNO <sub>2</sub>                            | $5.62 \times 10^{-4}$  | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>   | $1.78 \times 10^{-11}$ |
| HF                                          | $6.31 \times 10^{-4}$  | F <sup>-</sup>                 | $1.58 \times 10^{-11}$ |
| HAc                                         | $1.74 \times 10^{-5}$  | Ac <sup>-</sup>                | $5.75 \times 10^{-10}$ |
| H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>              | $4.47 \times 10^{-7}$  | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | $2.24 \times 10^{-8}$  |
| H <sub>2</sub> S                            | $8.90 \times 10^{-8}$  | HS <sup>-</sup>                | $1.12 \times 10^{-7}$  |
| H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> | $6.17 \times 10^{-8}$  | HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | $1.62 \times 10^{-7}$  |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                | $5.59 \times 10^{-10}$ | NH <sub>3</sub>                | $1.79 \times 10^{-5}$  |
| HCN                                         | $4.93 \times 10^{-10}$ | CN <sup>-</sup>                | $2.03 \times 10^{-5}$  |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>               | $6.17 \times 10^{-11}$ | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>  | $1.61 \times 10^{-4}$  |
| HS <sup>-</sup>                             | $1.10 \times 10^{-12}$ | S <sup>2-</sup>                | $9.10 \times 10^{-3}$  |
| HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>              | $4.79 \times 10^{-13}$ | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>  | $2.09 \times 10^{-2}$  |

酸性增强

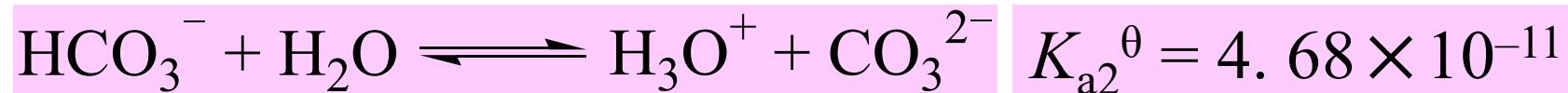
碱性增强

## 多元弱电解质

$\text{H}_2\text{CO}_3$  的一级解离:

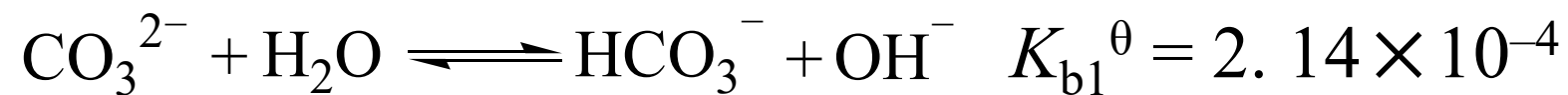


二级解离:

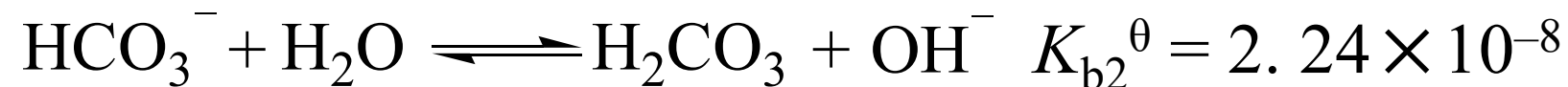


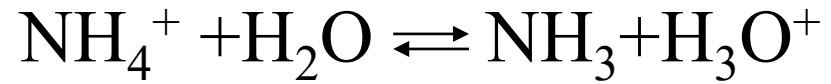
可见  $K_{\text{a}1}^{\theta} \gg K_{\text{a}2}^{\theta}$ , 故酸的强度  $\text{H}_2\text{CO}_3 \gg \text{HCO}_3^-$ , 相应的共轭碱的强度  $\text{CO}_3^{2-} \gg \text{HCO}_3^-$ 。

$\text{CO}_3^{2-}$  的一级解离为

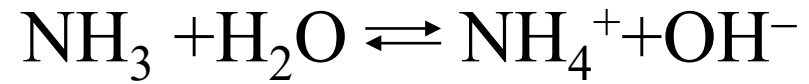


二级解离为





$$K_a = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)c(\text{NH}_3)}{c(\text{NH}_4^+)} = 5.75 \times 10^{-10}$$



$$K_b = \frac{c(\text{NH}_4^+)c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3)} = 1.74 \times 10^{-5}$$



$$K_a \times K_b = c(\text{H}_3\text{O}^+)c(\text{OH}^-)$$

$$= 5.75 \times 10^{-10} \times 1.74 \times 10^{-5} = K_w$$

二元酸:

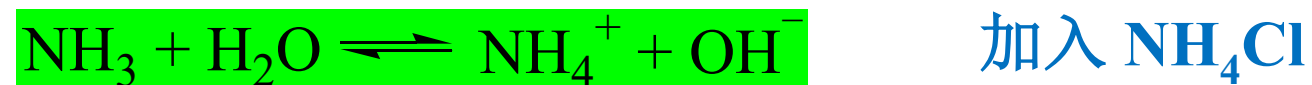
$$K_{a1}K_{b2} = K_{a2}K_{b1} = K_w$$

三元酸:

$$K_{a1}K_{b3} = K_{a2}K_{b2} = K_{a3}K_{b1} = K_w$$

### 三、同离子效应和缓冲溶液

#### 同离子效应

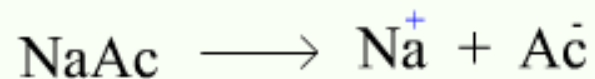
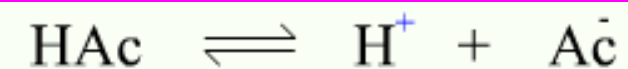
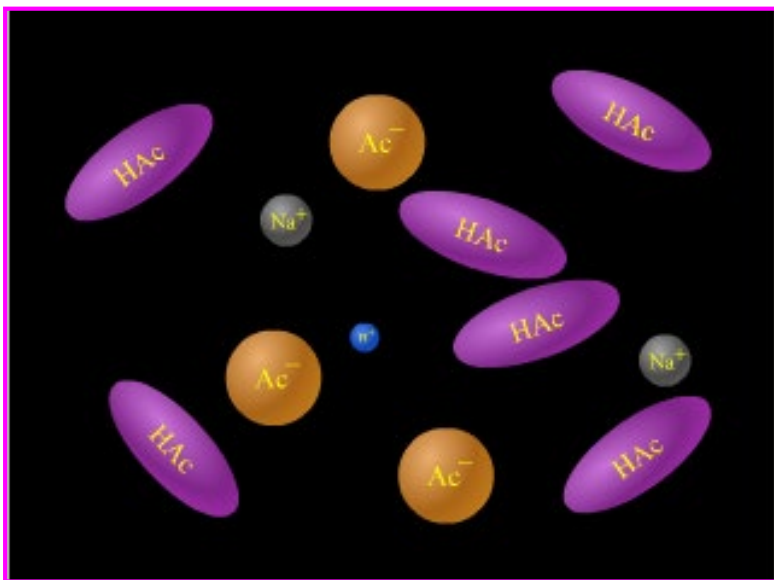


在弱酸或弱碱等弱电解质溶液中，加入与弱酸或弱碱解离后具有相同离子的易溶强电解质，能使弱电解质解离度降低的现象称同离子效应

# 酸碱平衡的移动

## 1.同离子效应

在弱电解质溶液中加入与弱电解质含有相同离子的强电解质，使弱电解质的解离度降低的现象称为同离子效应。





例 已知 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HAc}$ 溶液的 $\text{H}^+$ 浓度为 $1.3\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，解离度为1.3%，pH为2.89。在其中加入固体 $\text{NaAc}$ ，使其浓度为 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，求此混合溶液中 $\text{H}^+$ 浓度及溶液的pH值。

解：



起始浓度 /  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$       0.10                      0              0.10

平衡浓度 /  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$      $0.10 - x \approx 0.10$      $x$                $0.10 + x \approx 0.10$

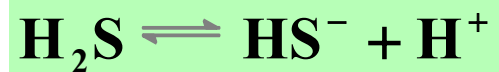
$$K_a = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} = \frac{x(0.10 + x)}{0.10 - x} = \frac{0.10x}{0.10} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$c(\text{H}^+) = x = 1.8 \times 10^{-5} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}, \text{pH} = 4.75$$

$$\alpha = \frac{c(\text{H}^+)}{c} = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{0.10} \times 100\% = 0.018\%$$

| <b>0.10mol·L<sup>-1</sup>HAc</b> | <b><math>c(\text{H}^+)/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}</math></b> | <b><math>\alpha / \%</math></b>       |
|----------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| <b>未加NaAc 时</b>                  | <b><math>1.33\times 10^{-3}</math></b>                         | <b>1.33</b>                           |
| <b>加入NaAc 后</b>                  | <b><math>1.8\times 10^{-5}</math></b>                          | <b><math>1.8\times 10^{-2}</math></b> |

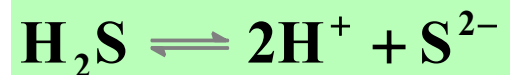
## 2. 同离子效应的应用



$$K_{\text{a1}} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} = 1.1 \times 10^{-7}$$



$$K_{\text{a2}} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)} = 1.3 \times 10^{-13}$$



$$\begin{aligned} K_{\text{a1}}K_{\text{a2}} &= \frac{c(\text{H}^+)c(\text{S}^{2-})}{\cancel{c(\text{HS}^-)}} \cdot \frac{\cancel{c(\text{H}^+)c(\text{HS}^-)}}{c(\text{H}_2\text{S})} = \frac{c^2(\text{H}^+)c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S})} \\ &= 1.1 \times 10^{-7} \times 1.3 \times 10^{-13} = 1.4 \times 10^{-20} \end{aligned}$$

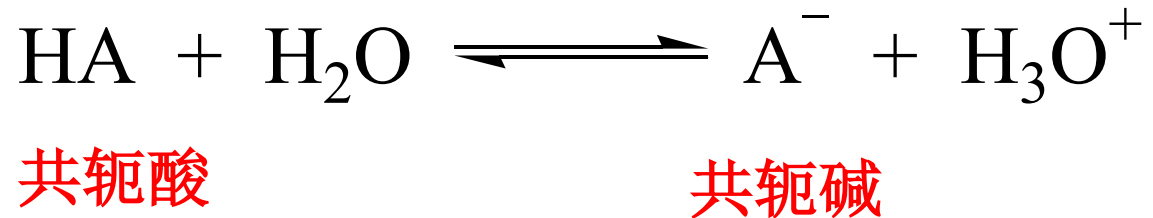
$$\frac{c^2(\text{H}^+)c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S})} = 1.4 \times 10^{-20}$$

- 1.饱和 $\text{H}_2\text{S}$ 溶液的浓度为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;
- 2.所以  $c^2(\text{H}^+)c(\text{S}^{2-}) = 1.4 \times 10^{-21}$  , 表明可以通过控制溶液的酸度达到控制 $\text{S}^{2-}$ 浓度的目的;
- 3.必须注意, 此式并不表示 $\text{H}_2\text{S}$ 发生一步解离产生了2个 $\text{H}^+$ 和1个 $\text{S}^{2-}$ , 也不表示溶液中不存在 $\text{HS}^-$ 。

## 缓冲溶液

## 定义:

在含有共轭酸碱对(弱酸—弱酸盐或弱碱—弱碱盐)的混合溶液中加入少量强酸或强碱或稍加稀释, 溶液的pH值基本上无变化, 这种具有保持溶液pH值相对稳定性能的溶液称为缓冲溶液。

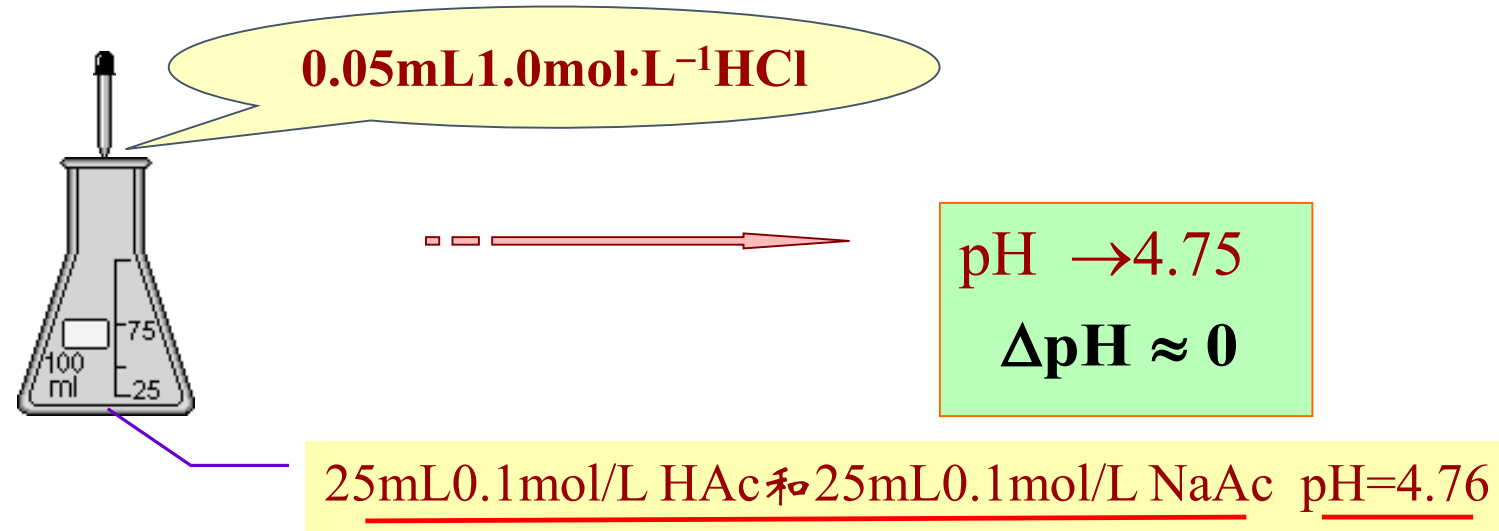
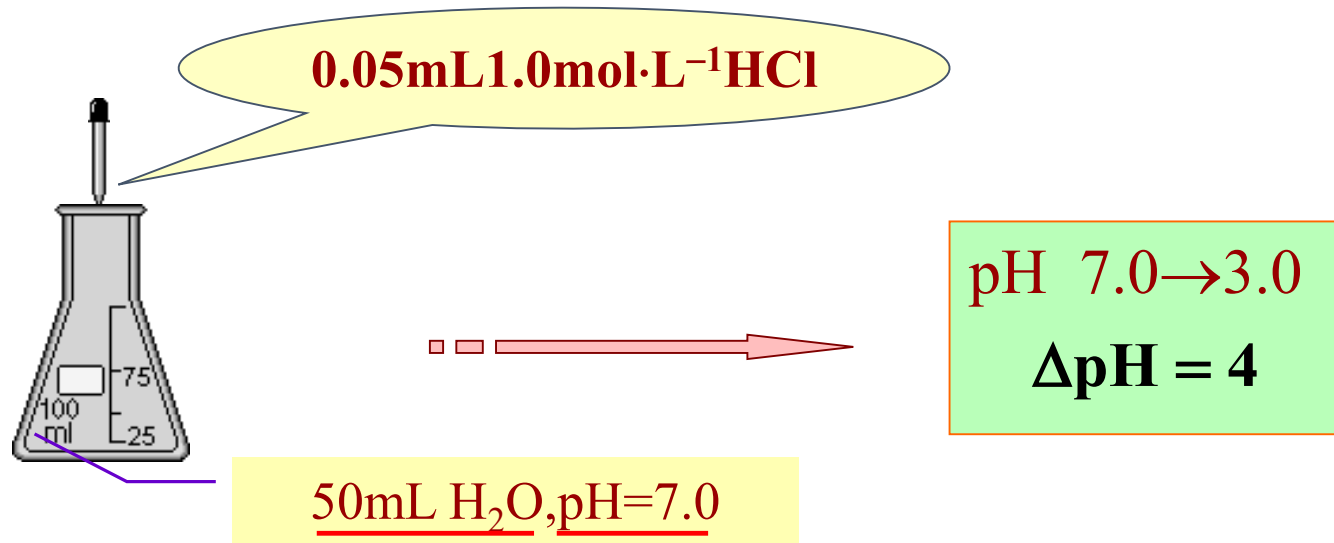


缓冲对 { 共轭碱: 能与强酸反应起抗酸作用  $\text{HAc} - \text{NaAc}$ ;  
共轭酸: 能与强碱反应起抗碱作用  $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$

## 缓冲溶液的重要作用

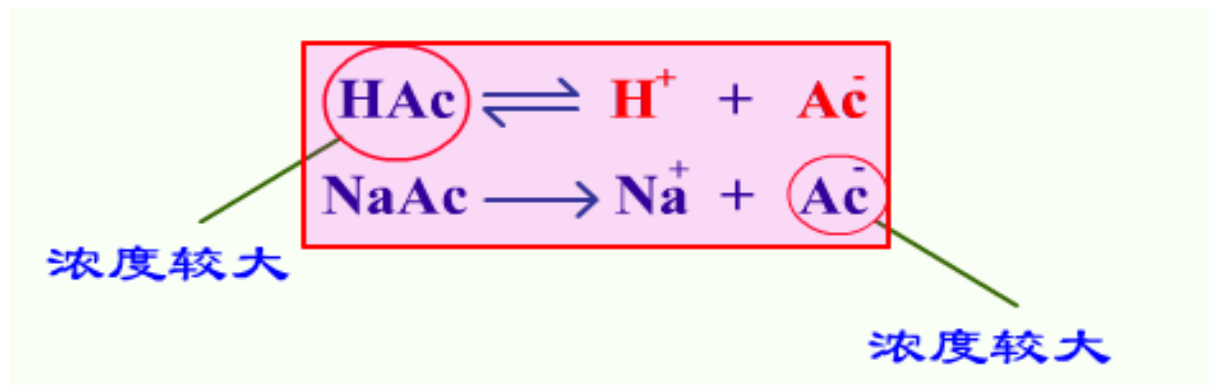
在电子半导体器件加工清洗中，常用  $\text{HF-NH}_4\text{F}$  混合液来除去硅片表面多余的氧化物( $\text{SiO}_2$ )；电镀金属所用的电镀液常用缓冲溶液来控制其pH值；在农业改良土壤或施肥过程中，必须考虑不破坏土壤中的天然缓冲溶液；人体的唾液、血液和尿液的 pH 值分别在  $6.5 \sim 7.5$ ， $7.35 \sim 7.45$  和  $4.8 \sim 8.4$  才是正常的。

# 缓冲溶液



# 缓冲作用原理

25mL0.1mol·L<sup>-1</sup> HAc和25mL0.1mol·L<sup>-1</sup>NaAc的混合溶液为什么具有缓冲能力呢？



1. 当加入少量强酸时,  $c(\text{H}^+) \uparrow$  平衡左移,  $\text{Ac}^-$  是抗酸部分
2. 当加入少量强碱时,  $c(\text{H}^+) \downarrow$  平衡右移,  $\text{HAc}$  是抗碱部分



# 缓冲溶液pH的计算

以弱酸HB及共轭碱B<sup>-</sup>为例



$$K_a = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{B}^-)}{c(\text{HB})}$$

$$c(\text{H}^+) = K_a \frac{c(\text{HB})}{c(\text{B}^-)}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a(\text{HB}) - \lg \frac{c(\text{HB})}{c(\text{B}^-)} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a(\text{HB}) - \lg \frac{c_a}{c_b}$$

共轭酸浓度

共轭碱浓度

若为弱碱及其共轭酸，只要将

$$\text{pH} \Rightarrow \text{pOH}; \quad K_a \Rightarrow K_b;$$

$$c_a \Rightarrow c_b; \quad c_b \Rightarrow c_a \text{ 即可。}$$

例1 有50mL含有 $0.20\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NH}_3$ 水和 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NH}_4^+$ 的缓冲溶液，求该缓冲溶液的pH值。

解：已知  $\text{p}K_{\text{NH}_3} = 4.76$

$$\begin{aligned}\text{pOH} &= \text{p}K_{\text{NH}_3} - \lg \frac{c_{\text{b}}}{c_{\text{a}}} \\ &= 4.76 - \lg \frac{0.2}{0.1} = 4.46\end{aligned}$$

$$\text{pH} = 9.54$$

或

$$\begin{aligned}\text{pH} &= \text{p}K_{\text{NH}_4^+} - \lg \frac{c_{\text{a}}}{c_{\text{b}}} \\ &= 14 - 4.76 - \lg \frac{0.1}{0.2} = 9.56\end{aligned}$$

例2 有50mL含有 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HAc和 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaAc的缓冲溶液，求：

1.该缓冲溶液的pH值；

2.加入 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的HCl 0.1mL后，溶液的pH值。

解： 1. 
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} - \lg \frac{c_{\text{a}}}{c_{\text{b}}}$$
$$= 4.76 - \lg \frac{0.10}{0.10} = 4.76$$

2. 
$$c_{\text{a}} \approx 0.10 + \frac{1.0 \times 0.1}{50.1} = 0.102(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

$$c_{\text{b}} \approx 0.10 - \frac{1.0 \times 0.1}{50.1} = 0.098(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} - \lg \frac{c_{\text{a}}}{c_{\text{b}}}$$
$$= 4.76 - \lg \frac{0.102}{0.098} = 4.74$$

例3 90mL 0.010mol·L<sup>-1</sup> HAc和30mL 0.010mol·L<sup>-1</sup> NaOH  
混合后，溶液的pH为多少？

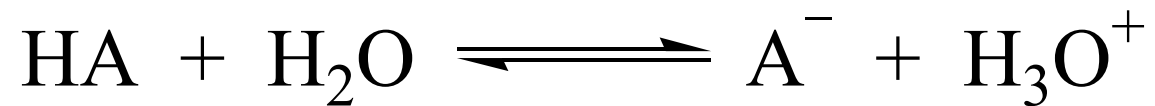
解：反应后系统为：HAc+NaAc

$$c_{\text{HAc}} = \frac{60 \times 0.010}{120} = 0.0050 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_{\text{NaAc}} = \frac{30 \times 0.010}{120} = 0.0025 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_{\text{HAc}} - \lg \frac{c_{\text{HAc}}}{c_{\text{NaAc}}} \\ &= 4.75 - \lg \frac{0.0050}{0.0025} = 4.45 \end{aligned}$$

## 缓冲溶液 pH 的计算



$$K_a^\theta = \frac{\{c(\text{H}_3\text{O}^+)/c^\theta\} \{c(\text{Ac}^-)/c^\theta\}}{c(\text{HAc})/c^\theta}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+)/c^\theta = K_a^\theta \frac{c(\text{HA})/c^\theta}{c(\text{A}^-)/c^\theta}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a^\theta + \lg \frac{c(\text{A}^-)/c^\theta}{c(\text{HA})/c^\theta} \quad c(\text{A}^-)/c(\text{HA}) \text{ 称缓冲比}$$

# 重要缓冲溶液

## pH标准缓冲溶液

| pH标准缓冲溶液                                                                                                               | pH标准值<br>( $>5^{\circ}\text{C}$ ) |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| $0.034\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 饱和酒石酸氢钾                                                                            | 3.56                              |
| $0.025\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 邻苯二甲酸氢钾                                                                            | 4.01                              |
| $0.025\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KH}_2\text{PO}_4$ - $0.025\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{HPO}_4$ | 6.86                              |
| $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硼砂                                                                                  | 9.18                              |

例4 今有三种酸 $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$ 、 $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOH}$ ，它们的  
 $K_a$ 分别为 $6.4\times 10^{-7}$ 、 $1.4\times 10^{-5}$ 、 $1.76\times 10^{-5}$ ，试问：

①欲配制 $\text{pH}=6.50$ 的缓冲溶液，采用哪种酸最好？

②需要多少克这种酸和多少克 $\text{NaOH}$ 以配制 $1.00\text{L}$ 缓冲溶液，其中酸和它的  
对应盐的总浓度等于 $1.00\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ？

解：①  $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$      $\text{p}K_a = -\lg 6.4\times 10^{-7} = 6.19$

$\text{ClCH}_2\text{COOH}$      $\text{p}K_a = -\lg 1.4\times 10^{-5} = 4.85$

$\text{CH}_3\text{COOH}$      $\text{p}K_a = -\lg 1.76\times 10^{-5} = 4.75$

显然 $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$ 的  $\text{p}K_a$ 更接近所需 $\text{pH}$ ，应选 $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$ 。

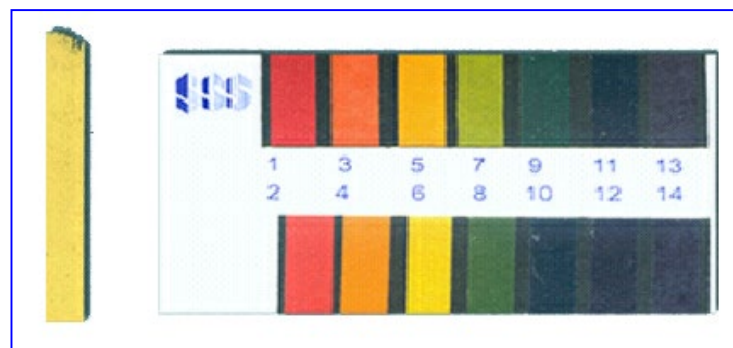
$$\textcircled{2} \quad 6.5 = 6.19 - \lg \frac{x}{1-x} \quad x = 0.332(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

加入 $\text{NaOH}$      $(1 - 0.332) \times 40 = 26.7\text{g}$

加入 $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$      $(0.332 + 0.668) \times 138 = 138\text{ g}$

## 四、pH值的测定

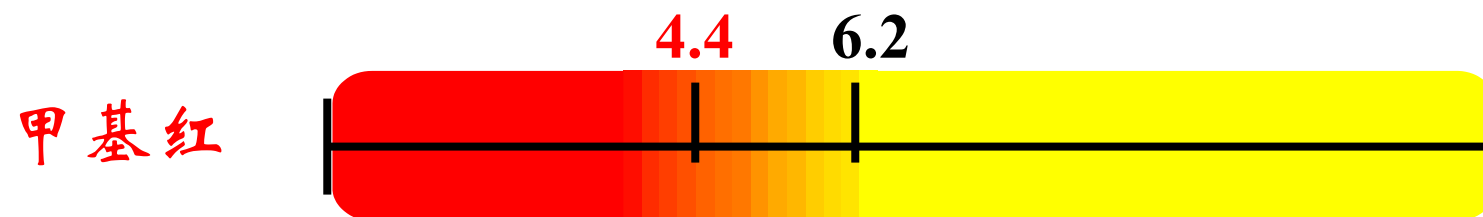
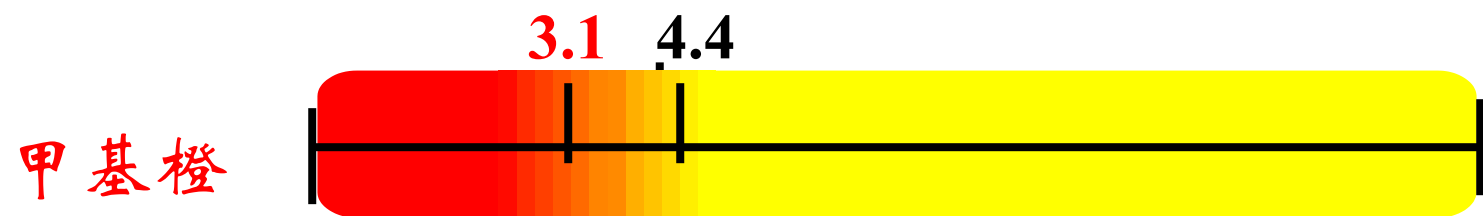
测定含有弱酸或弱碱溶液的 pH 值不能用酸碱中和滴定的方法。因为中和滴定的方法只能测定酸或碱的总浓度，而不能测定解离出来的  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  的浓度。



pH试纸



## 常用单一酸碱指示剂 (要记住)



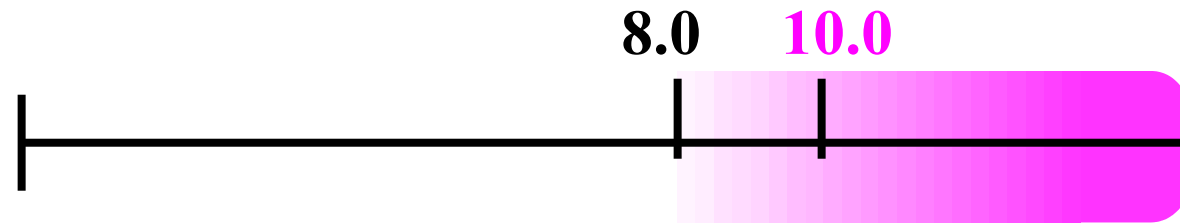
## 终点颜色变化

无色→有色，浅色→有色

例： 酸滴定碱 →选甲基橙



碱滴定酸 →选酚酞



酸碱指示剂理论变色范围为  $\text{pH} = \text{pK} \pm 1$

## 影响酸碱指示剂变色范围的一些因素

- a. 人眼对颜色的敏感程度不同
- b. 温度、溶液以及一些强电解质的存在
- c. 指示剂的用量
- d. 混合指示剂(变化范围越窄越好)

# 水溶液中的沉淀溶解反应

# 溶度积原理

## 溶度积常数

将难溶电解质AgCl固体放入水中，当溶解和沉淀的速度相等时，就建立了AgCl固体和溶液中的Ag<sup>+</sup>和Cl<sup>-</sup>之间的溶解—沉淀平衡。



该反应的标准平衡常数为：

$$K^{\ominus} = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)$$

一般的难溶电解质的溶解沉淀平衡可表示为:



$$K^{\ominus}_{\text{sp}} = c(\text{A}^{m+})^n \cdot c(\text{B}^{n-})^m$$

该常数称为**溶度积常数**,

简称**溶度积** (solubility product)

$K^{\ominus}_{\text{sp}}$  值的大小反映了难溶电解质的溶解程度。其值与温度有关, 与浓度无关。

## 2. 溶度积和溶解度的关系

溶度积  $K_s^\theta$  仅对难溶电解质而言。

$$K_s^\theta(\text{AgCl}) = 1.77 \times 10^{-10} > K_s^\theta(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.12 \times 10^{-12}$$

溶解度  $s$  (以  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  表示) 大小?

设溶解度为  $x \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$



平衡浓度/ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

$x$

$x$

$$\begin{aligned} s(\text{AgCl}) = x &= \sqrt{K_s^\theta(\text{AgCl}) \cdot c^\theta} = \sqrt{1.77 \times 10^{-10}} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \\ &= 1.33 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

对  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , 设 溶解度为  $y \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$



平衡浓度/ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

$2y$

$y$

$$\begin{aligned} s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = y &= \sqrt{\frac{K_s^\theta(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{4} \cdot c^\theta} = \sqrt{\frac{1.12 \times 10^{-12}}{4}} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \\ &= 6.54 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \end{aligned}$$



### 3. 溶度积规则



$$Q_i = \{c(A^{m+}) / c^\theta\}^n \cdot \{c(B^{n-}) / c^\theta\}^m$$

$Q_i > K_s^\theta$       有沉淀析出直至达饱和

$Q_i = K_s^\theta$       溶解达平衡，饱和溶液

$Q_i < K_s^\theta$       无沉淀析出，或沉淀溶解

**例5** 由附录III的热力学函数计算298K时AgCl的溶度积常数。

**解：**

$$\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$$

$$\Delta_f G_m^\ominus(298.15)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad -109.8 \quad 77.11 \quad -131.2$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(B) \\ &= (77.11 - 131.2) - (-109.8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 55.71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

由  $\Delta_f G_m^\ominus = -RT \ln K_{\text{sp}}^\ominus$

得  $\ln K_{\text{sp}}^\ominus = -\Delta_f G_m^\ominus / RT$

$$\begin{aligned}&= -55.71 \times 10^3 / (8.314 \times 298.15) \\ &= -22.24\end{aligned}$$

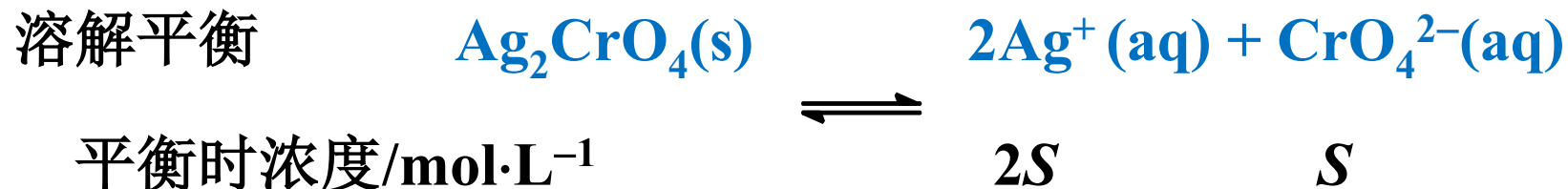
$$K_{\text{sp}}^\ominus = 2.19 \times 10^{-10}$$

## 溶度积和溶解度的相互换算

**例6** 在25°C 时,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 的溶解度是 $0.0217\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 试计算  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 的 $K_{\text{SP}}^{\ominus}$

**解:**

$$\begin{aligned}c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) &= \frac{s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} \\&= \frac{0.0217\text{g}\cdot\text{L}^{-1}}{331.8\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 6.54\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\end{aligned}$$



可得

$$\begin{aligned}K_{\text{SP}}^{\ominus} &= c(\text{Ag}^+)^2 \cdot c(\text{CrO}_4^{2-}) = (2S)^2 \cdot S = 4S^3 \\&= 4 \times (6.54 \times 10^{-5})^3 = 1.12 \times 10^{-12}\end{aligned}$$

例7 在25° C时AgBr的 $K^{\ominus}_{\text{SP}} = 5.35 \times 10^{-13}$ ，试计算AgBr的溶解度(以物质的量浓度表示)

解：溴化银的溶解平衡为：



设AgBr的溶解度为 $S$ ，则 $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Br}^-) = S$

得  $K^{\ominus}_{\text{SP}} = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Br}^-) = S \cdot S = 5.35 \times 10^{-13}$

所以

$$S = \sqrt{5.35 \times 10^{-13}} = 7.31 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

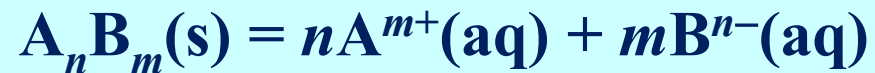
即AgBr的溶解度为  $7.31 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

相同类型的难溶电解质：其 $K_{sp}^{\ominus}$  大的  $s$  也大。

不同类型的难溶电解质：不能直接用溶度积比较其溶解度的相对大小。

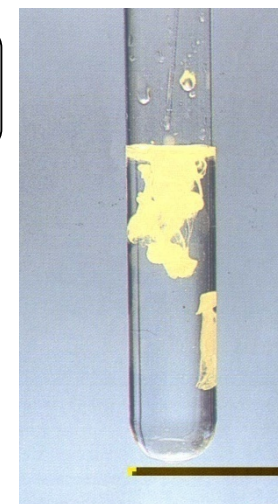
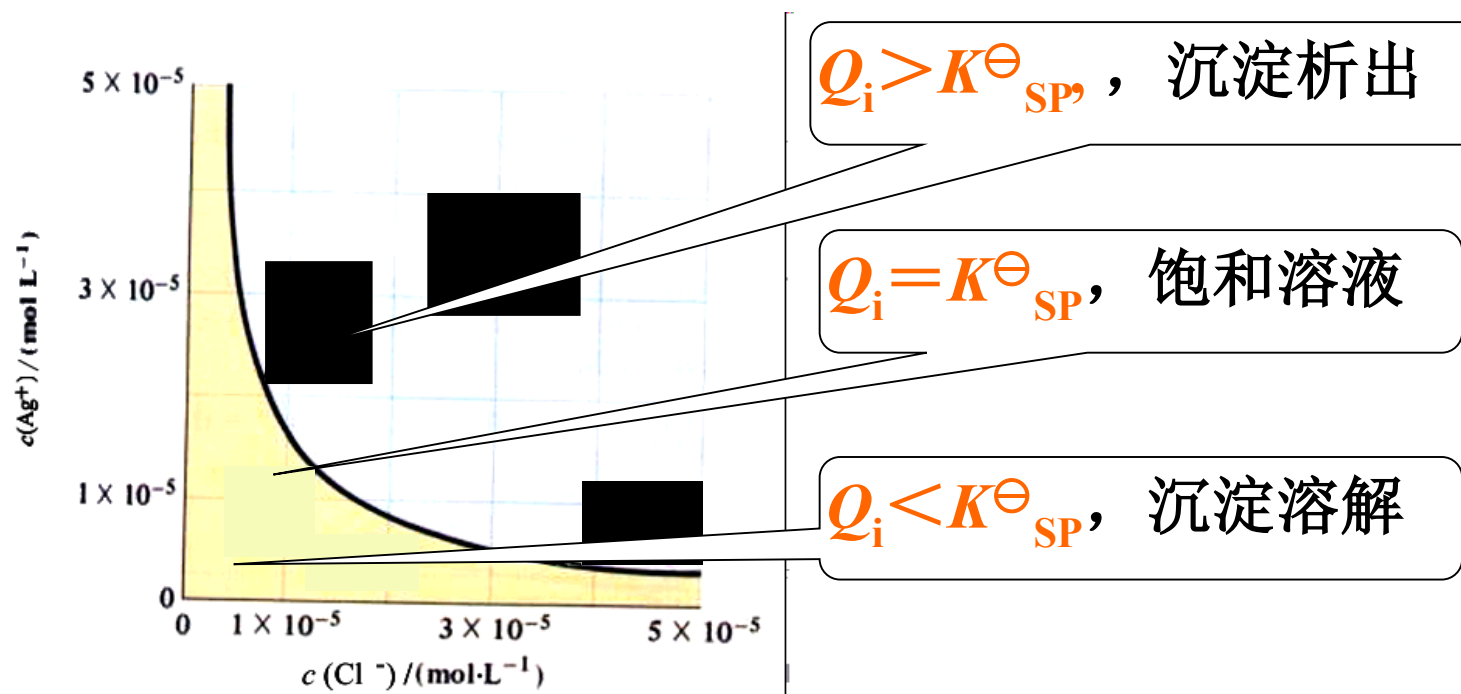
| 分子式                              | 溶度积常数                   | 溶解度/mol·L <sup>-1</sup> |
|----------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| AgCl                             | $1.8 \times 10^{-10}$   | $1.3 \times 10^{-5}$    |
| AgBr                             | $5.0 \times 10^{-13}$   | $7.1 \times 10^{-7}$    |
| AgI                              | $8.3 \times 10^{-17}$   | $9.1 \times 10^{-9}$    |
| Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> | $1.120 \times 10^{-12}$ | $6.54 \times 10^{-5}$   |

# 溶度积原理



$$Q_i = c(A^{m+})^n \cdot c(B^{n-})^m$$

$Q_i$ (离子积)：任一状态离子浓度的乘积，其值不定。



**例8** 将等体积的 $4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{AgNO}_3$ 和 $4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 混合，有无 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 沉淀产生？  
已知 $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.12 \times 10^{-12}$ 。

解：等体积混合后，浓度为原来的一半。

$$c(\text{Ag}^+) = 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; c(\text{CrO}_4^{2-}) = 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$Q_i = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})$$

$$= (2 \times 10^{-3})^2 \times 2 \times 10^{-3}$$

$$= 8 \times 10^{-9} > K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$$

所以有沉淀析出

# 沉淀—溶解平衡的移动

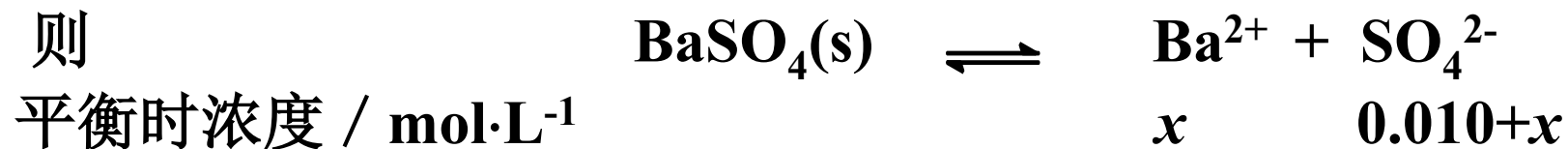
## 影响溶解度的因素:同离子效应

因加入含有相同离子的易溶强电解质，而使难溶电解质溶解度降低的效应称之为同离子效应。



例9 已知室温下 $\text{BaSO}_4$ 在纯水中的溶解度为 $1.07 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  
 $\text{BaSO}_4$ 在 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的溶解度比在纯水中  
小多少? 已知 $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{BaSO}_4) = 1.07 \times 10^{-10}$

解: 设 $\text{BaSO}_4$ 在 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的溶解度为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



因为溶解度 $x$ 很小, 所以  $0.010+x \approx 0.010$ ,

$$0.010x = 1.07 \times 10^{-10}$$

$$x = 1.07 \times 10^{-8} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

计算结果与 $\text{BaSO}_4$ 在纯水中的溶解度相比较, 溶解度  
为原来的 $1.07 \times 10^{-8} / 1.00 \times 10^{-5}$ , 即约为0.0010倍。

## 影响溶解度的因素: 盐效应

在难溶电解质溶液中，加入易溶强电解质而使难溶电解质的溶解度增大的作用称为盐效应。

AgCl在KNO<sub>3</sub>溶液中的溶解度 (25°C )

|                                                  |       |        |         |        |
|--------------------------------------------------|-------|--------|---------|--------|
| $c(\text{KNO}_3)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ | 0.00  | 0.0010 | 0.00500 | 0.0100 |
| $s(\text{AgCl})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$  | 1.278 | 1.325  | 1.385   | 1.427  |

## 产生盐效应的原因

饱和 $\text{BaSO}_4$ 溶液中加入 $\text{KNO}_3$ 后溶液中的离子总数骤增, 由于 $\text{SO}_4^{2-}$ 和 $\text{Ba}^{2+}$ 离子被众多的异号离子( $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ )所包围, 活动性降低, 因而 $\text{Ba}^{2+}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 的有效浓度降低。

$$\begin{aligned} K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{BaSO}_4) &= \alpha(\text{Ba}^{2+}) \cdot (\text{SO}_4^{2-}) \\ &= \gamma(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{Ba}^{2+}) \cdot \gamma(\text{SO}_4^{2-}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) \end{aligned}$$

$\text{KNO}_3$ 加入后, 离子强度/增加, 活度系数 $\gamma$ 减少。

温度一定时 $K_{\text{sp}}^{\ominus}$ 是常数,

所以  $\alpha(\text{Ba}^{2+})$  和  $\alpha(\text{SO}_4^{2-})$  增加,  $\text{BaSO}_4$  的溶解度增加。

# 沉淀的溶解

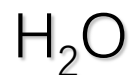
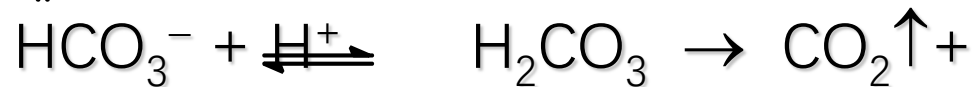
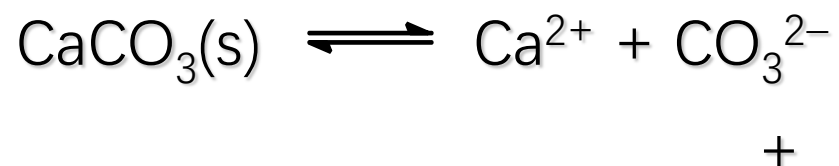
生成弱电解质使沉淀溶解

通过氧化还原反应使沉淀溶解

生成配合物使沉淀溶解

# 1. 生成弱电解质使沉淀溶解

**例：**在含有固体 $\text{CaCO}_3$ 的饱和溶液中加入盐酸，系统存在下列平衡的移动。

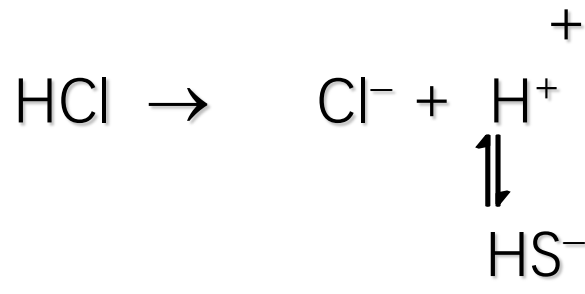


# 金属硫化物的溶解

PbS Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> CuS CdS Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> SnS<sub>2</sub> As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> HgS

例10 要使0.1mol FeS完全溶于1L盐酸中,求所需盐酸的最低浓度。

解:  $\text{FeS(s)} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-}$



总反应为:



当0.10 mol FeS完全溶于1.0 L盐酸时:

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

$$c(\text{H}_2\text{S}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

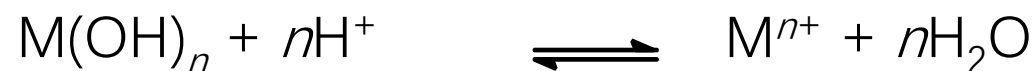
$$K = \frac{c(\text{Fe}^{2+})c(\text{H}_2\text{S})}{c(\text{H}^+)^2} \cdot \frac{c(\text{S}^{2-})}{c(\text{S}^{2-})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{FeS})}{K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) \cdot K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S})} \quad c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{H}_2\text{S}) \cdot K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) \cdot K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S})}{K_{\text{sp}}(\text{FeS})}}$$

所需的盐酸的最初浓度为:

$$0.0048 + 0.20 = 0.205 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\begin{aligned} &= \sqrt{\frac{0.10 \times 0.10 \times 1.1 \times 10^{-7} \times 1.3 \times 10^{-13}}{6.3 \times 10^{-18}}} \\ &= 4.8 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

## 难溶的金属氢氧化物的酸溶解：



$$K = \frac{c(\text{M}^{n+})}{c^n(\text{H}^+)} = \frac{c(\text{M}^{n+}) \cdot c^n(\text{OH})}{c^n(\text{H}^+) \cdot c^n(\text{OH})} = \frac{K_{\text{sp}}}{(K_{\text{w}})^n}$$

室温时,  $K_{\text{w}}^{\ominus} = 10^{-14}$ , 而一般有:

MOH的 $K_{\text{sp}}^{\ominus}$ 大于 $10^{-14}$ (即 $K_{\text{w}}^{\ominus}$ ),

$\text{M(OH)}_2$ 的 $K_{\text{sp}}^{\ominus}$ 大于 $10^{-28}$ (即 $K_{\text{w}}^{\ominus 2}$ ),

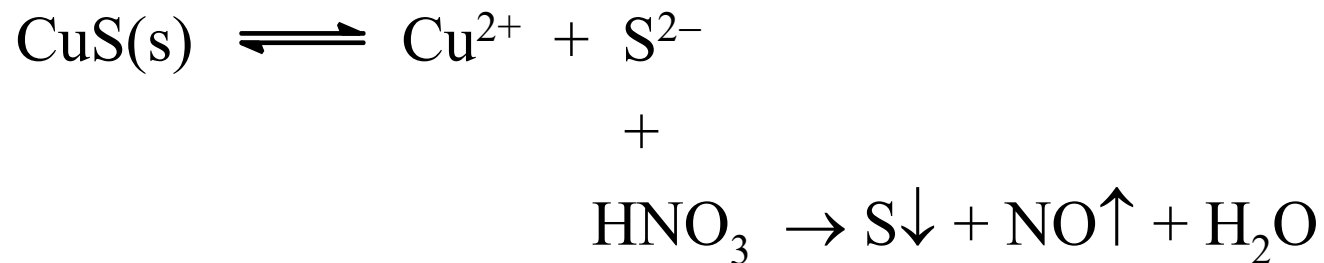
$\text{M(OH)}_3$ 的 $K_{\text{sp}}^{\ominus}$ 大于 $10^{-42}$  (即 $K_{\text{w}}^{\ominus 3}$ ) ,

所以反应平衡常数都大于1, 表明金属氢氧化物一般都能溶于强酸。

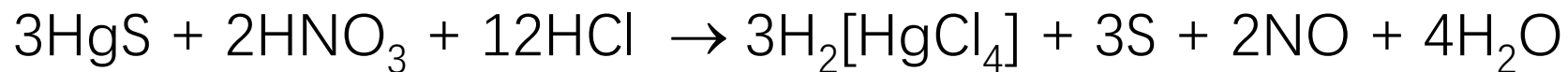


## 2. 通过氧化还原反应使沉淀溶解

有些金属硫化物的 $K_{\text{sp}}^{\ominus}$ 数值特别小，因而不能用盐酸溶解。如CuS( $K_{\text{sp}}^{\ominus}$ 为 $1.27 \times 10^{-36}$ )需用硝酸：

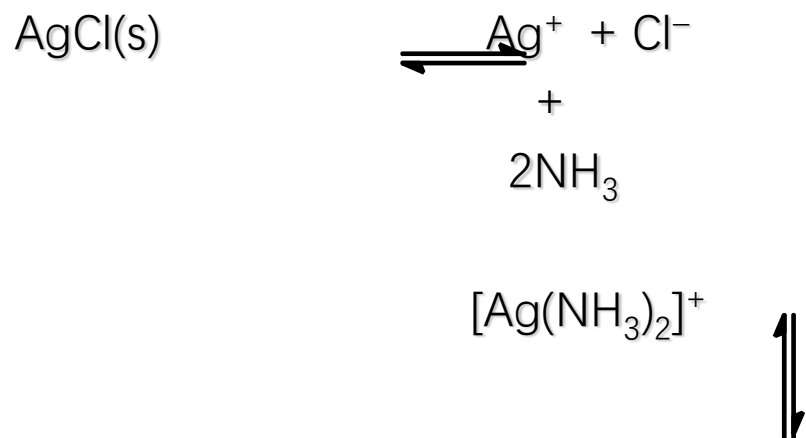


HgS ( $K_{\text{sp}}^{\ominus}=6.44 \times 10^{-53}$ )需用王水才能溶解：



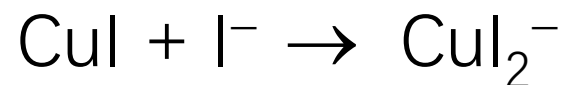
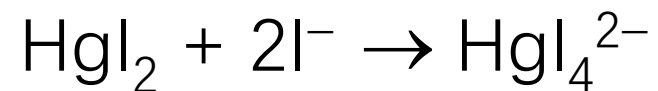
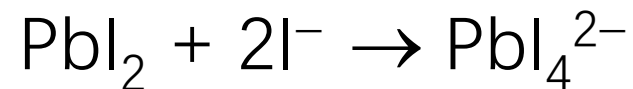
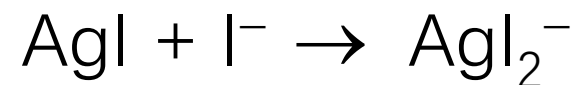
### 3. 生成配合物使沉淀溶解

例如AgCl不溶于酸，但可溶于NH<sub>3</sub>溶液：



使  $Q_i < K_{\text{sp}}^\ominus$ ，则固体AgCl开始溶解。

**难溶卤化物可以与过量的卤素离子  
形成配离子而溶解。**



# 沉淀溶解的方法

(1)酸（碱或 铵盐） 溶解

(2)配位溶解

(3)氧化还原溶解

(4)氧化 — 配位（王水） 溶解

# 多种沉淀之间的平衡

## 1. 分步沉淀

溶液中同时存在着几种离子。当加入某种沉淀剂时，沉淀是按照一定的先后次序进行，这种先后沉淀的现象，称为分步沉淀(fractional precipitation)。

**例：11** 在浓度均为 $0.010\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{I}^-$ 和 $\text{Cl}^-$ 溶液中，逐滴加入 $\text{AgNO}_3$ 试剂，开始只生成黄色的 $\text{AgI}$ 沉淀，加入到一定量的 $\text{AgNO}_3$ 时，才出现白色的 $\text{AgCl}$ 沉淀。

开始生成 $\text{AgI}$ 和  $\text{AgCl}$ 沉淀时所需要的 $\text{Ag}^+$ 离子浓度分别是：

$$\begin{aligned}\text{AgI}: c(\text{Ag}^+) &> \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgI})}{c(\text{I}^-)} = \frac{8.3 \times 10^{-17}}{0.010} = 8.3 \times 10^{-15} (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \\ \text{AgCl}: c(\text{Ag}^+) &> \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.01} = 1.8 \times 10^{-8} (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})\end{aligned}$$

沉淀 $\text{I}^-$ 所需 $\text{Ag}^+$ 浓度比沉淀 $\text{Cl}^-$ 所需 $\text{Ag}^+$ 浓度小，所以 $\text{AgCl}$ 先沉淀。  
 **$\text{AgCl}$ 开始沉淀时**

此时， $\text{I}^-$ 已

$$c(\text{I}^-) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgI})}{c(\text{Ag}^+)} = \frac{8.3 \times 10^{-17}}{1.8 \times 10^{-8}} = 4.6 \times 10^{-9} (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

**例12** 在 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Co}^{2+}$ 溶液中，含有少量 $\text{Fe}^{3+}$ 杂质。

**问应如何控制pH值，才能达到除去 $\text{Fe}^{3+}$ 杂质的目的？**

$$K_{\text{sp}}^{\ominus}\{\text{Co}(\text{OH})_2\}=1.09\times 10^{-15}, K_{\text{sp}}^{\ominus}\{\text{Fe}(\text{OH})_3\}=2.64\times 10^{-39}$$

**解：**①使 $\text{Fe}^{3+}$ 定量沉淀完全时的pH值：

由  $c(\text{Fe}^{3+})\cdot c^3(\text{OH}^-) > K_{\text{sp}}^{\ominus}\{\text{Fe}(\text{OH})_3\}$ ，得：

$$c(\text{OH}^-) \geq \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}\{\text{Fe}(\text{OH})_3\}}{c(\text{Fe}^{3+})}} = \sqrt[3]{\frac{4\times 10^{-38}}{10^{-6}}} = 3.4\times 10^{-11}(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

$$\text{pH} = 14 - (-\lg 3.4\times 10^{-11}) = 3.53$$

②使 $\text{Co}^{2+}$ 不生成 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉淀的pH值：

由  $c(\text{Co}^{2+})c^2(\text{OH}^-) < K_{\text{sp}}^{\ominus}\{\text{Co}(\text{OH})_2\}$ ，得：

$$c(\text{OH}^-) \leq \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}\{\text{Co}(\text{OH})_2\}}{c(\text{Co}^{2+})}} = \sqrt{\frac{1.09\times 10^{-15}}{1.0}} = 3.30\times 10^{-8}(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

$$\text{pH} < 14 - (-\lg 3.3\times 10^{-8}) = 6.51$$

pH 应控制在3.53 ~ 6.51之间。

**例13** 某溶液中 $\text{Zn}^{2+}$ 和 $\text{Mn}^{2+}$ 的浓度都为 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  
向溶液中通入 $\text{H}_2\text{S}$ 气体, 使溶液中的 $\text{H}_2\text{S}$ 始终处于饱和状态,  
溶液pH应控制在什么范围可以使这两种离子完全分离?

**解:** 根据 $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{ZnS})=2.93\times 10^{-25}$ ,  $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{MnS})=4.65\times 10^{-14}$ 可知,  $\text{ZnS}$   
比 $\text{MnS}$ 更容易生成沉淀。

先计算 $\text{Zn}^{2+}$ 沉淀完全时的 $c(\text{S}^{2-})$ 、 $c(\text{H}^+)$ 和pH值:

$$c(\text{S}^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{ZnS})}{c(\text{Zn}^{2+})} = \frac{2.93 \times 10^{-25}}{1.0 \times 10^{-6}} = 2.9 \times 10^{-19} (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}} c(\text{H}_2\text{S})}{c(\text{S}^{2-})}} = \sqrt{\frac{1.4 \times 10^{-21}}{2.9 \times 10^{-19}}} = 6.9 \times 10^{-2} (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

$$\text{pH} = 1.12$$



Mn<sup>2+</sup>开始沉淀时的 $c(\text{S}^{2-})$ 、 $c(\text{H}^+)$ 和pH值:

$$c(\text{S}^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{MnS})}{c(\text{MnS})} = \frac{4.7 \times 10^{-14}}{0.1} = 4.7 \times 10^{-13} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{1.4 \times 10^{-21}}{4.7 \times 10^{-13}}} = 5.5 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

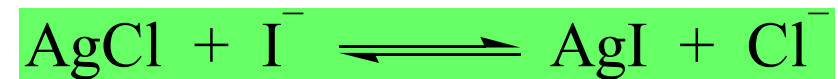
$$\text{pH} = 4.26$$

因此只要将pH控制在1.12 ~ 4.26之间, 就能使ZnS沉淀完全而Mn<sup>2+</sup>不产生沉淀, 从而实现Zn<sup>2+</sup>和Mn<sup>2+</sup>的分离。

## 4. 分步沉淀和共同沉淀

向含有  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  的混合溶液中逐滴加入  $\text{AgNO}_3$  溶液, 由于  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Cl}^-$  浓度的乘积首先达到  $K_s^\theta(\text{AgCl})$ , 所以溶液中先析出白色  $\text{AgCl}$  沉淀。随着沉淀析出, 溶液中  $\text{Cl}^-$  的浓度减小。当继续滴加  $\text{Ag}^+$  时, 若  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Cl}^-$  浓度的乘积小于  $K_s^\theta(\text{AgCl})$  值, 则  $\text{AgCl}$  不再沉淀。但当  $\text{Ag}^+$  浓度的平方与  $\text{CrO}_4^{2-}$  浓度的乘积达到  $K_s^\theta(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$  值时, 砖红色的  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  就会沉淀出来, 这种现象称为**分步沉淀**。如果在静止的条件下逐滴加入  $\text{AgNO}_3$  溶液, 由于  $\text{Ag}^+$  局部过浓, 白色的  $\text{AgCl}$  和砖红色的  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  可能会同时沉淀出来(砖红色可掩盖白色), 这种现象称为**共同沉淀**。

## 5. 沉淀的转化



AgCl 可以转化成 AgI 沉淀，而 AgI 重要转化成 AgCl 沉淀则不可能发生。

# 沉淀的转化

由一种沉淀转化为另一种更难溶的沉淀的过程称沉淀的转化。

例12 1L  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 可使多少克 $\text{CaSO}_4$ 转化成 $\text{CaCO}_3$ ?

解:



$\text{SO}_4^{2-}$

平衡时相对浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$        $0.1-x$        $x$

$$K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot c(\text{Ca}^{2+})}{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{Ca}^{2+})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)} = \frac{9.1 \times 10^{-6}}{2.8 \times 10^{-9}} = 3.25 \times 10^3$$

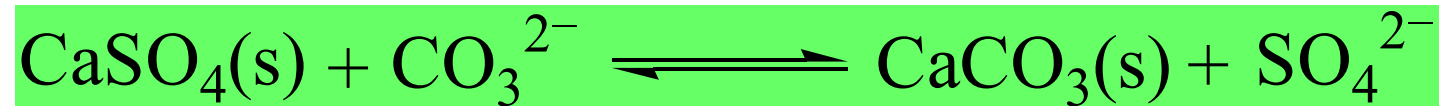
$$K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{x}{0.1-x} = 3.25 \times 10^3$$

解得 $x = 0.10$ , 即 $c(\text{SO}_4^{2-}) = 0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

故转化掉的 $\text{CaSO}_4$ 的质量为 $136.141 \times 0.1 = 13.6(\text{g})$

## 二、沉淀溶解反应应用举例

锅垢的主要组分  $\text{CaSO}_4$  沉淀不溶于酸，难以除去，但可以用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液处理，使其转化成更难溶的  $\text{CaCO}_3$  沉淀：



$$K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} \cdot \frac{c(\text{Ca}^{2+})}{c(\text{Ca}^{2+})} = \frac{K_s^\theta(\text{CaSO}_4)}{K_s^\theta(\text{CaCO}_3)}$$

$$= \frac{4.93 \times 10^{-5}}{3.36 \times 10^{-9}} = 1.47 \times 10^4$$

由于  $\text{CaCO}_3$  沉淀易溶于稀酸，所以可用“酸洗”除去。

### 三、配位解离平衡

可溶性配位化合物在溶液中可以发生解离。在解离时，外界和内界间全部解离成内界离子和外界离子，这与**强电解质**类似；而内界配离子中的中心体和配位体间，则与**弱电解质**相似，在溶液中或多或少地解离出中心体和配位体，并存在配位解离平衡。

## 1. 稳定常数



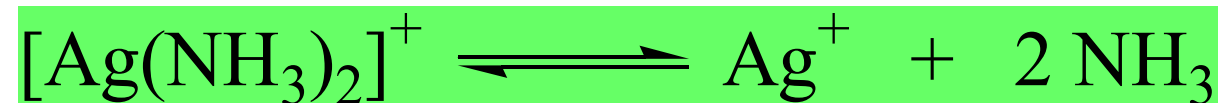
标准平衡常数:

$$K_f^\theta = \frac{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)/c^\theta}{\{c(\text{Ag}^+)/c^\theta\} \cdot \{c(\text{NH}_3)/c^\theta\}^2}$$

$K_f^\theta$  称为配离子的**稳定常数**或**生成常数**,

$K_{\text{稳}}^\theta$

## 2. 不稳定常数

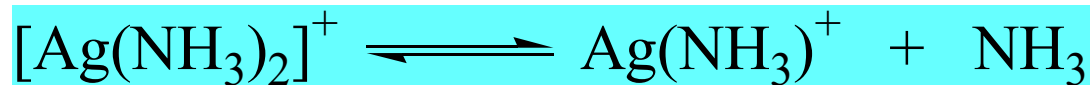


$$K_d^\theta = \frac{[c(\text{Ag}^+)/c^\theta] \cdot [c(\text{NH}_3)/c^\theta]^2}{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)/c^\theta}$$

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  在溶液中的解离与多元弱电解质的解离一样，也是分级进行的。



其一级解离为



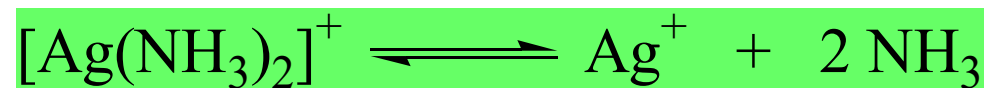
$$K_{\text{d1}}^\theta = \frac{[c([\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+)/c^\theta] \cdot [c(\text{NH}_3)/c^\theta]}{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)/c^\theta}$$

二级解离为



$$K_{\text{d2}}^\theta = \frac{[c(\text{Ag}^+)/c^\theta] \cdot [c(\text{NH}_3)/c^\theta]}{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+)/c^\theta}$$

总的解离为



$$K_{\text{d}}^\theta = K_{\text{d1}}^\theta \cdot K_{\text{d2}}^\theta$$

$K_{\text{d}}^\theta$  也叫做不稳定常数，可写成  $K_{\text{不稳}}^\theta$

## 四、配位反应的应用实例

### 1. 利用配离子的特殊颜色来鉴别物质

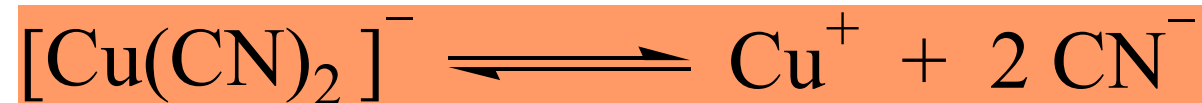
将白色的无水硫酸铜晶体投入“无水酒精”中，如果硫酸铜晶体变成浅蓝色，说明酒精中还有水。因为  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  显浅蓝色。

## 2. 用于溶解难溶电解质

在照相技术中，可用硫代硫酸钠作定影剂洗去溴胶版上未曝光的溴化银，这是因为  $\text{AgBr}$  能溶于配合剂  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液，并形成可溶性的  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  配离子。

### 3. 改变和控制离子浓度的大小

电镀液中，常加配合剂来控制被镀离子的浓度。例如采用 $\text{CuSO}_4$ 溶液作电镀液时，由于 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度过大，Cu沉淀过快，将使镀层粗糙、厚薄不匀，且底层金属附着力差。但若采用配合物 $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ 溶液就能有效地控制 $\text{Cu}^+$ 浓度：



这样Cu沉淀速率不会过快，可利用的 $\text{Cu}^+$ 总浓度又没有减少。同样，采用焦磷酸钾( $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ )为配合剂的电镀液也可达到这个目的，而且 $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ 无毒，这是近年来发展很快的无氰电镀液。



## 4. 掩蔽有害物质

氰化物(如 NaCN)极毒，接触CN<sup>-</sup>的操作人员在工作结束后用FeSO<sub>4</sub>溶液来洗手，就是利用下述反应：

