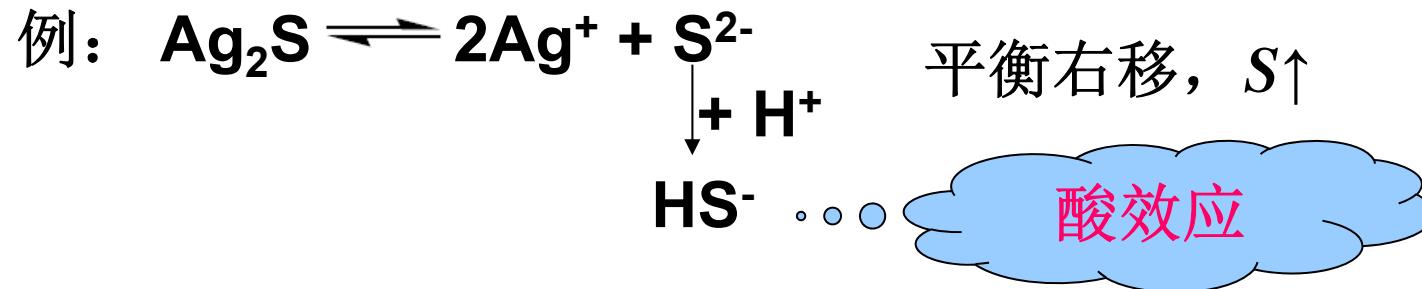


## 五 影响溶解度的其他因素

若溶液中存在其他化学平衡：



配合效应

沉淀剂并非  
越多越好

此外，温度、溶剂、沉淀形貌和溶胶性质等都是影响难溶电解质溶解度的重要因素。

## 5.2 沉淀平衡的移动

### 一 沉淀的生成

$Q_i > K_{sp}$ , 沉淀生成, 至  $c < 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  沉淀完全

如: 金属氢氧化物沉淀的生成—溶解与分离

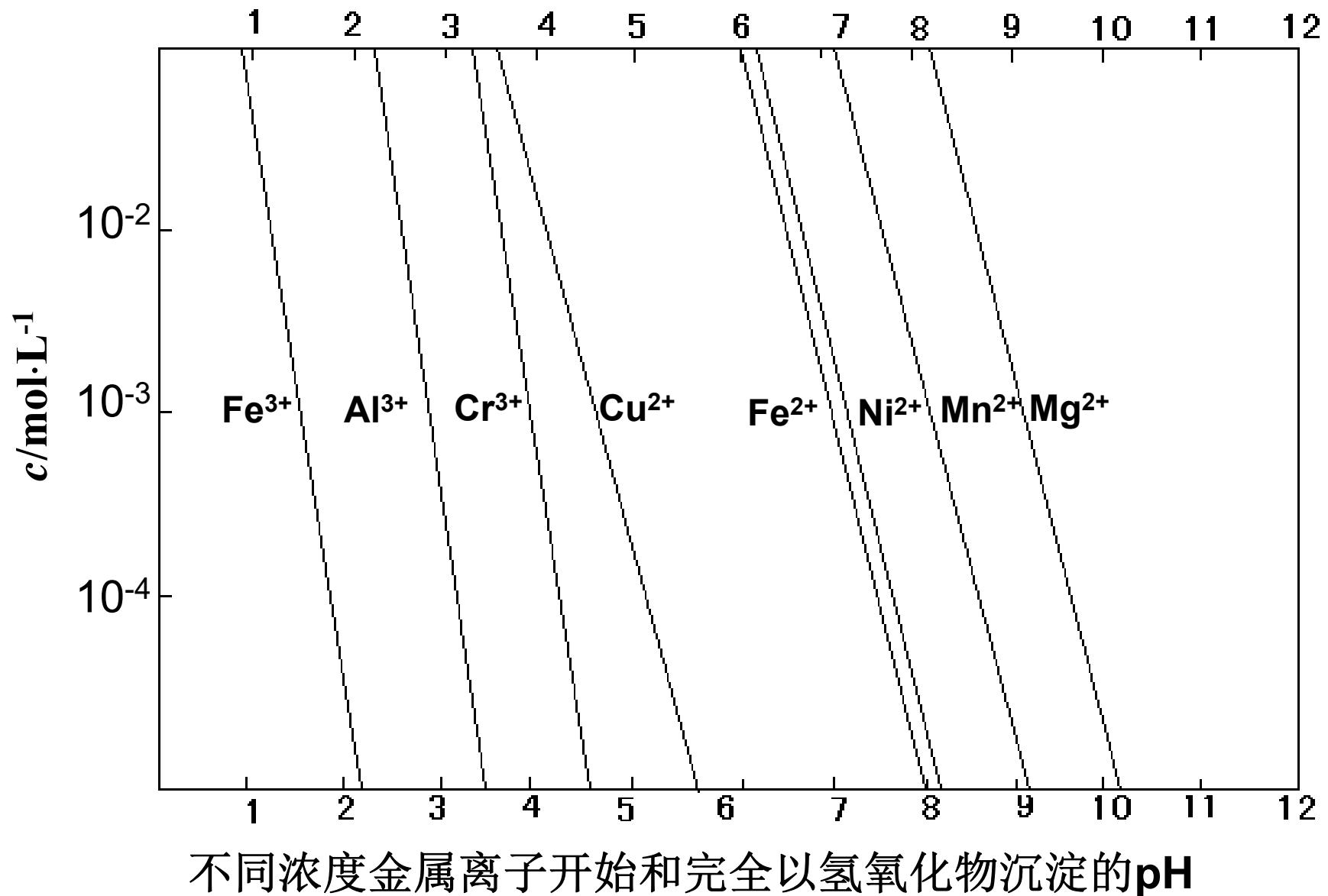


开始沉淀时,  $Q_i = K_{sp}$ ,  $[\text{OH}^-] = \sqrt[n]{\frac{K_{sp}}{[\text{M}^{n+}]}}$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \frac{1}{n} \lg \frac{K_{sp}}{[\text{M}^{n+}]}$$

沉淀完全时,  $[\text{M}^{n+}] = 1 \times 10^{-5}$

$$\text{pH} = 14 + \frac{1}{n} \lg \frac{K_{sp}}{1 \times 10^{-5}}$$



例5.3在 $0.50\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{MnSO}_4$ 溶液中，加入等体积  
 $0.20\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，能否产生 $\text{Mn}(\text{OH})_2$  沉淀？  
( $K_{sp}=1.9\times 10^{-13}$ )

解：混合后： $c_{\text{Mn}^{2+}}=\frac{0.5}{2}=0.25\text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1})$

$$c_{\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}}=\frac{0.2}{2}=0.10\text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

$$\frac{c_{\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}}}{K_b}>400$$

$$[\text{OH}^-]=\sqrt{0.10\times 1.77\times 10^{-5}}=1.33\times 10^{-3}\text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

$$Q_i=[\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2=0.25\times(1.33\times 10^{-3})^2=4.42\times 10^{-7}>K_{sp}$$

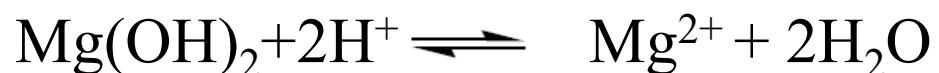
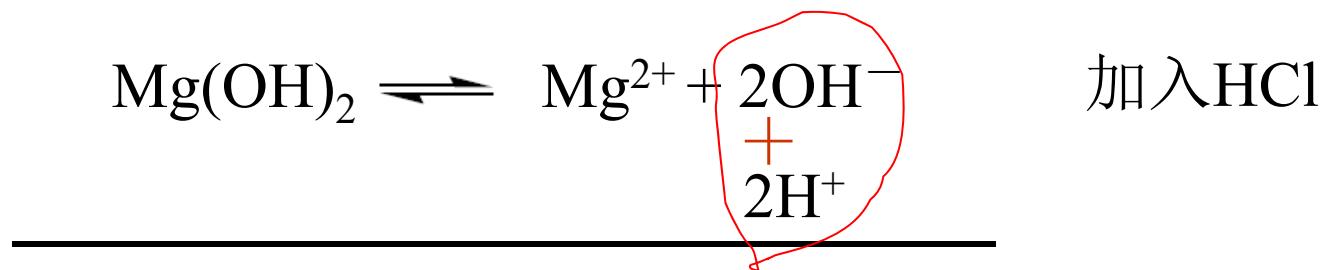
所以有 $\text{Mn}(\text{OH})_2\downarrow$

## 二 沉淀的溶解

降低某种离子浓度，使 $Q_i < K_{sp}$ ，沉淀溶解

### 1 生成弱电解质

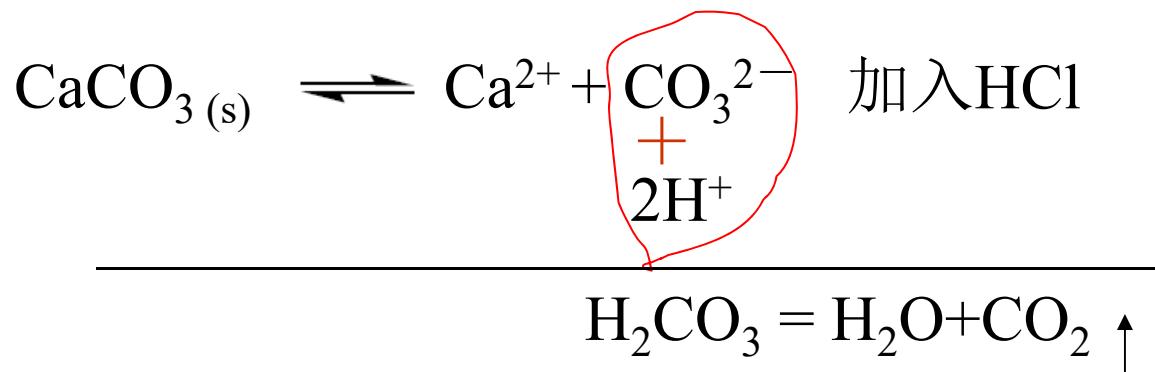
#### (1) 生成水



$$K^\theta = \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2} \cdot \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{K_{sp(\text{Mg(OH})_2)}}{(K_w)^2}$$

$$K_{sp} \uparrow \quad K^\theta \uparrow$$

## (2) 生成弱酸

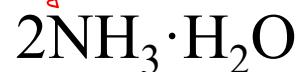
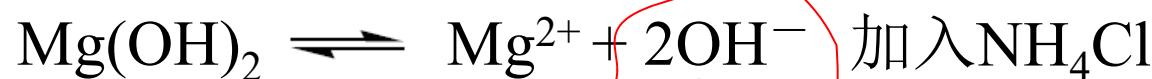


$$K^\theta = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]^2} \cdot \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_{sp(\text{CaCO}_3)}}{(K_{a1} K_{a2})}$$

$$K_{sp} \uparrow \quad K^\theta \uparrow$$

(3) 生成弱碱

$K_{sp} \uparrow$   $K^\theta \uparrow$  反应越容易进行

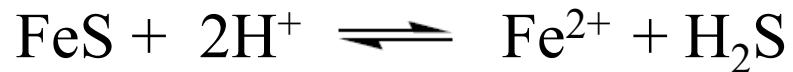


$$K^\theta = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{NH}_4^+]^2} = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{NH}_4^+]^2} \cdot \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{K_{sp(\text{Mg(OH})_2)}}{(K_b)^2}$$

物质	溶度积	是否溶于铵盐	$K_{sp} \uparrow$ $K^\theta \uparrow$
$\text{Mg(OH)}_2$	$5.6 \times 10^{-12}$	能溶	
$\text{Mn(OH)}_2$	$1.9 \times 10^{-13}$	能溶	
$\text{Fe(OH)}_3$	$2.8 \times 10^{-39}$	不能	
$\text{Al(OH)}_3$	$1.3 \times 10^{-33}$	不能	

**例5.4** 1L溶液中，分别要溶解0.1mol的FeS、CuS，各需H<sup>+</sup>的浓度为？ ( $K_{sp,FeS} = 6.3 \times 10^{-18}$ ,  $K_{sp,CuS} = 6.3 \times 10^{-36}$ )

解：



x

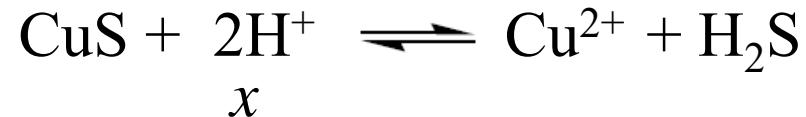
$$x - 0.1 \times 2 \quad 0.1 \quad 0.1$$

$$K^\theta = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} \cdot \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{K_{sp,FeS}}{(K_{a1} K_{a2})}$$

$$K^\theta = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{0.1^2}{(x - 0.2)^2} = \frac{6.3 \times 10^{-18}}{8.9 \times 10^{-23}}$$

$$x = 0.2004 \text{ mol/L}$$

即FeS可溶于0.3mol·L<sup>-1</sup>HCl。



$$x - 0.1 \times 2 \quad 0.1 \quad 0.1$$

$$K^\theta = \frac{K_{\text{sp,CuS}}}{K_{a1}K_{a2}} = \frac{0.1^2}{(x - 0.2)^2} = \frac{6.3 \times 10^{-36}}{8.9 \times 10^{-23}}$$

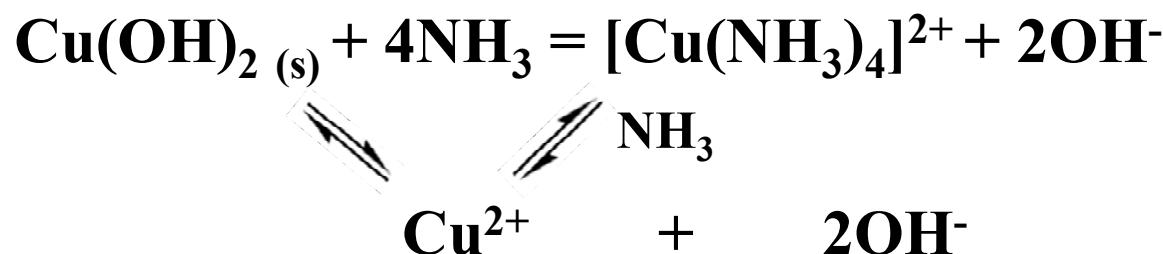
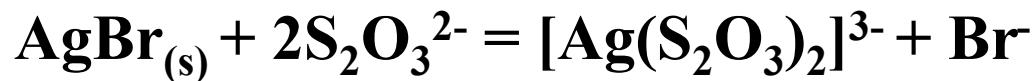
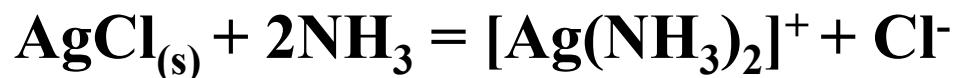
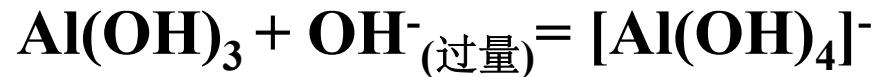
$$x = 3.76 \times 10^5 \text{ mol/L}$$

所以： CuS不溶于浓HCl。

## 金属硫化物沉淀的生成和溶解

分 类	H <sub>2</sub> O	0.3mol·L <sup>-1</sup> HCl
a. 碱金属、(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S	易溶	易溶
b. ZnS、MnS、FeS	不溶	易溶
c. Ag <sub>2</sub> S、CuS、PbS	不溶	不溶

## 2 生成配合物



### 3 氧化还原反应



氧化性酸，将  $\text{S}^{2-} \xrightarrow{[\text{O}]} \text{S}$ ，  
使  $[\text{S}^{2-}] \downarrow$ ，使  $Q_i < K_{\text{sp}}$

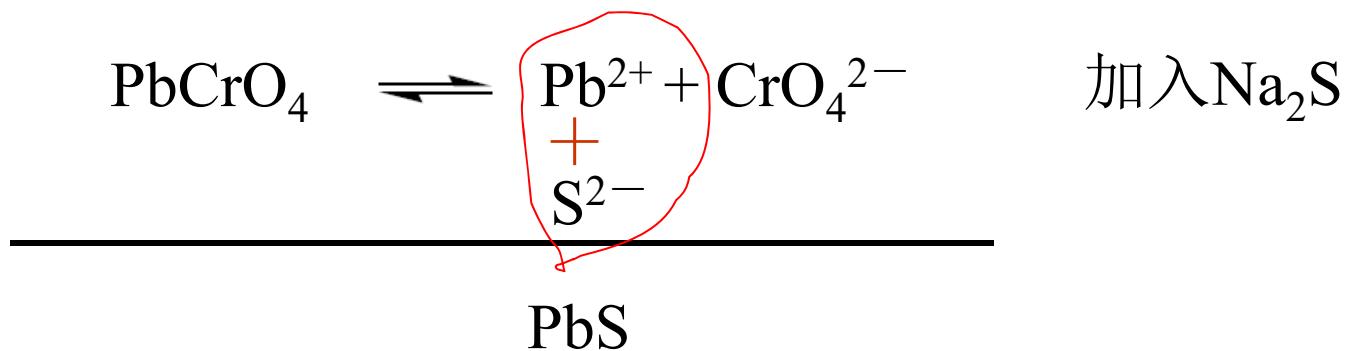
### 4 多种反应共同作用



## 5.3 沉淀的转化与分步沉淀

### 一 转化

平衡状态的溶液中仍然有一定浓度的离子，加入一定浓度的其它沉淀剂后，若 $Q_i > K_{sp}$ ，即可转化为新沉淀。



例5.5 在 $\text{PbCrO}_4$ 的沉淀上加入 $0.001 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}$ , 能否反应? ( $K_{sp}(\text{PbCrO}_4) = 1.77 \times 10^{-14}$ ,  $K_{sp}(\text{PbS}) = 9.04 \times 10^{-29}$ )

解:  $\text{PbCrO}_4$ 的溶解度为:

$$s = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1.77 \times 10^{-14}} = 1.33 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} = [\text{Pb}^{2+}]$$

加入 $\text{Na}_2\text{S}$ 后:

$$Q_i = [\text{Pb}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 1.33 \times 10^{-7} \times 0.001 = 1.33 \times 10^{-10} > K_{sp}(\text{PbS})$$

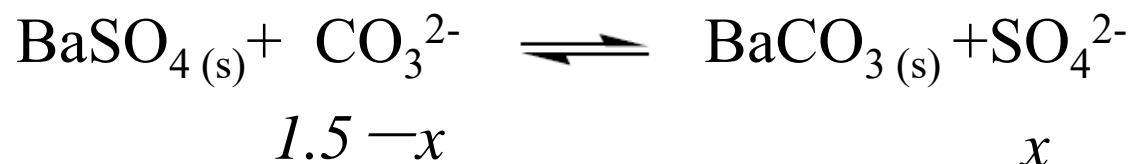
故 $\text{PbCrO}_4$ 溶解, 生成 $\text{PbS}$

同类沉淀, 沉淀向 $K_{sp}$ 较小的方向转化(不同类型计算后确定)



例5.6 0.15 L的1.5 mol·L<sup>-1</sup>的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>可以使多少克BaSO<sub>4</sub>转化为BaCO<sub>3</sub>?

解：设平衡时[SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]为x



$$K^\theta = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} \cdot \frac{[\text{Ba}^{2+}]}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{K_{sp(\text{BaSO}_4)}}{K_{sp(\text{BaCO}_3)}} = \frac{1.1 \times 10^{-10}}{5.1 \times 10^{-9}} = 0.022$$

$$\frac{x}{1.5 - x} = 0.022$$

$$x = 0.032 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

转化的BaSO<sub>4</sub>的质量：  
0.032 × 0.15 × 233 = 1.1 g

## 二 分步沉淀

在一定条件下，使一种离子先沉淀，而其他离子在另一条件下沉淀的现象叫作**分步沉淀**。



**例5.7 向含有 $0.001 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 和 $0.001 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{S}$ 的溶液中滴加 $0.001 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , 先生成何种沉淀?**

解：欲生成 $\text{PbCrO}_4$ 沉淀所需 $\text{Pb}^{2+}$ 浓度为：

$$c_1 = \frac{K_{sp}(\text{PbCrO}_4)}{c_{(\text{CrO}_4^{2-})}} = \frac{1.77 \times 10^{-14}}{0.001} = 1.77 \times 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

欲生成 $\text{PbS}$ 沉淀所需 $\text{Pb}^{2+}$ 浓度为：

$$c_2 = \frac{K_{sp}(\text{PbS})}{c_{(\text{S}^{2-})}} = \frac{9.04 \times 10^{-29}}{0.001} = 9.04 \times 10^{-26} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

滴加 $\text{Pb}^{2+}$ , 其浓度逐渐增大,  $c_1 >> c_2$ , 故先生成 $\text{PbS}$ 沉淀

即使先生成 $\text{PbCrO}_4$ , 也会转化为 $\text{PbS}$

**例5.8** 上例中，开始生成PbCrO<sub>4</sub>时，溶液中残留的S<sup>2-</sup>浓度是多少？

解： PbS先沉淀，生成PbCrO<sub>4</sub>时，S<sup>2-</sup>基本沉淀完全，消耗Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液体积与原溶液体积相同。

$$c_{(\text{CrO}_4^{2-})} = \frac{0.001}{2} = 0.0005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

欲生成PbCrO<sub>4</sub>沉淀所需Pb<sup>2+</sup>浓度为：

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{PbCrO}_4)}{c_{(\text{CrO}_4^{2-})}} = \frac{1.77 \times 10^{-14}}{0.0005} = 3.54 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

溶液中残留S<sup>2-</sup>浓度为：

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{PbS})}{[\text{Pb}^{2+}]} = \frac{9.04 \times 10^{-29}}{3.54 \times 10^{-11}} = 2.55 \times 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

**例5.9 在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{FeCl}_2$ 溶液和 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{ZnCl}_2$ 溶液中通入 $\text{H}_2\text{S}$ 至饱和，再调节溶液的pH值，使 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 沉淀。**

- (1)  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 何者先沉淀？
- (2) 当第一种离子完全沉淀，溶液pH值为多少？
- (3) 此时第二种离子有无沉淀析出？要使第二种离子沉淀析出，需要将pH值调为多少？

( $\text{H}_2\text{S}$ 的 $K_{\text{a1}}=8.9\times 10^{-8}$ ,  $K_{\text{a2}}=1.0\times 10^{-15}$ )

$$K_{\text{sp}(\text{FeS})}=6.3\times 10^{-18}, \quad K_{\text{sp}(\text{ZnS})}=1.6\times 10^{-24}$$

解：(1)  $\text{Fe}^{2+}$ 开始沉淀时： $[\text{S}^{2-}]=6.3\times 10^{-18}/0.1=6.3\times 10^{-17} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   
 $\text{Zn}^{2+}$ 开始沉淀时： $[\text{S}^{2-}]=1.6\times 10^{-24}/0.1=1.6\times 10^{-23} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

---

所以 $\text{Zn}^{2+}$ 先沉淀。

(2) 当 $[Zn^{2+}] \leq 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$ 时沉淀完全, 此时

$$[S^{2-}] = 1.6 \times 10^{-24} / 10^{-5} = 1.6 \times 10^{-19} mol \cdot L^{-1}$$

对 $H_2S$ :  $K_{a1}K_{a2} = \frac{[S^{2-}][H^+]^2}{[H_2S]}$

$$[H^+]^2 = \frac{K_{a1}K_{a2}[H_2S]}{[S^{2-}]} = \frac{8.9 \times 10^{-23} \times 0.1}{1.6 \times 10^{-19}} = 5.6 \times 10^{-5}$$

$$[H^+] = 7.5 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-3} \quad pH = 2.13$$

(3)  $Zn^{2+}$ 完全沉淀时:  $[S^{2-}] = 1.6 \times 10^{-19}$

$Fe^{2+}$ 开始沉淀时:  $[S^{2-}] = 6.3 \times 10^{-17}$

**$Zn^{2+}$ 完全沉淀时,  
 $Fe^{2+}$ 不沉淀。**

要使 $FeS \downarrow$ :

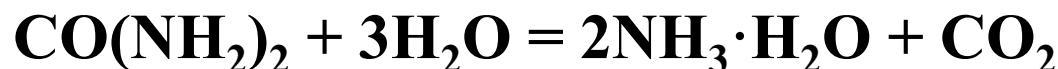
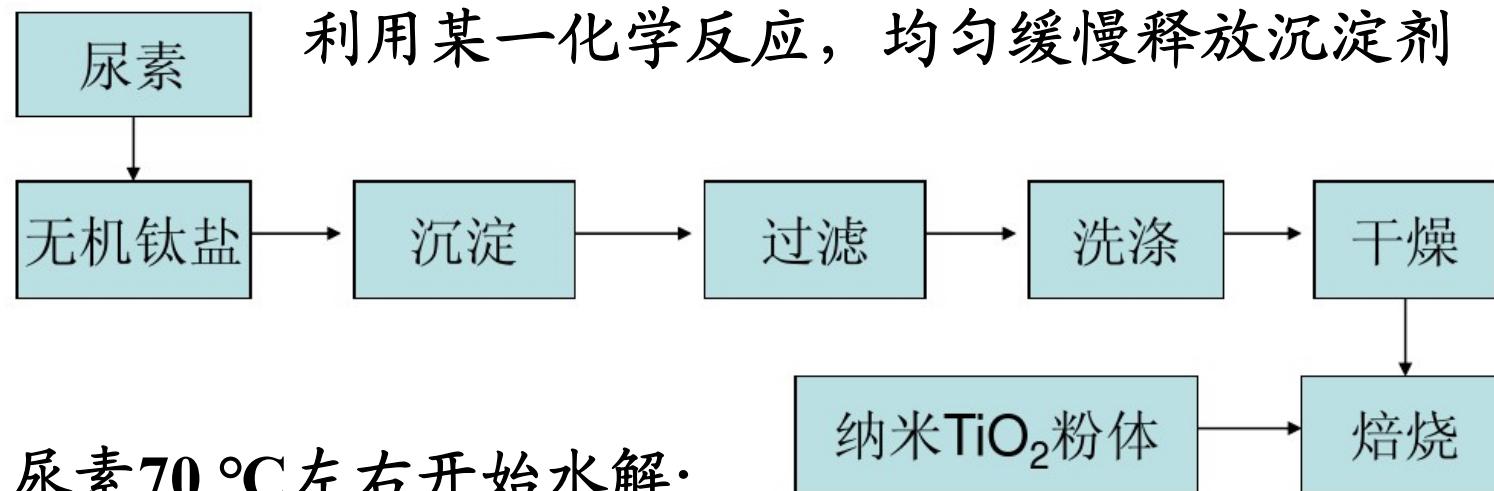
$$[H^+]^2 = \frac{K_{a1}K_{a2}[H_2S]}{[S^{2-}]} = \frac{8.9 \times 10^{-23} \times 0.1}{6.3 \times 10^{-17}} = 1.4 \times 10^{-7}$$

$$[H^+] = 3.8 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-3} \quad pH = 3.42$$

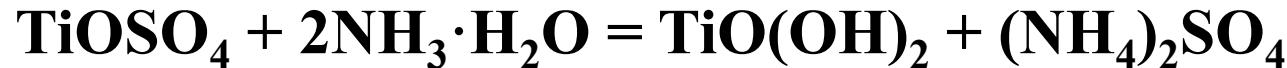
可通过控制 pH值而控制 $S^{2-}$ 来实现分步沉淀。

## 5.4 沉淀-溶解平衡的应用

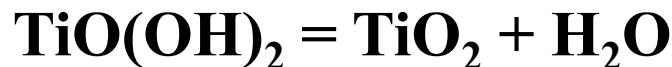
### 一 纳米材料的制备



生成沉淀：

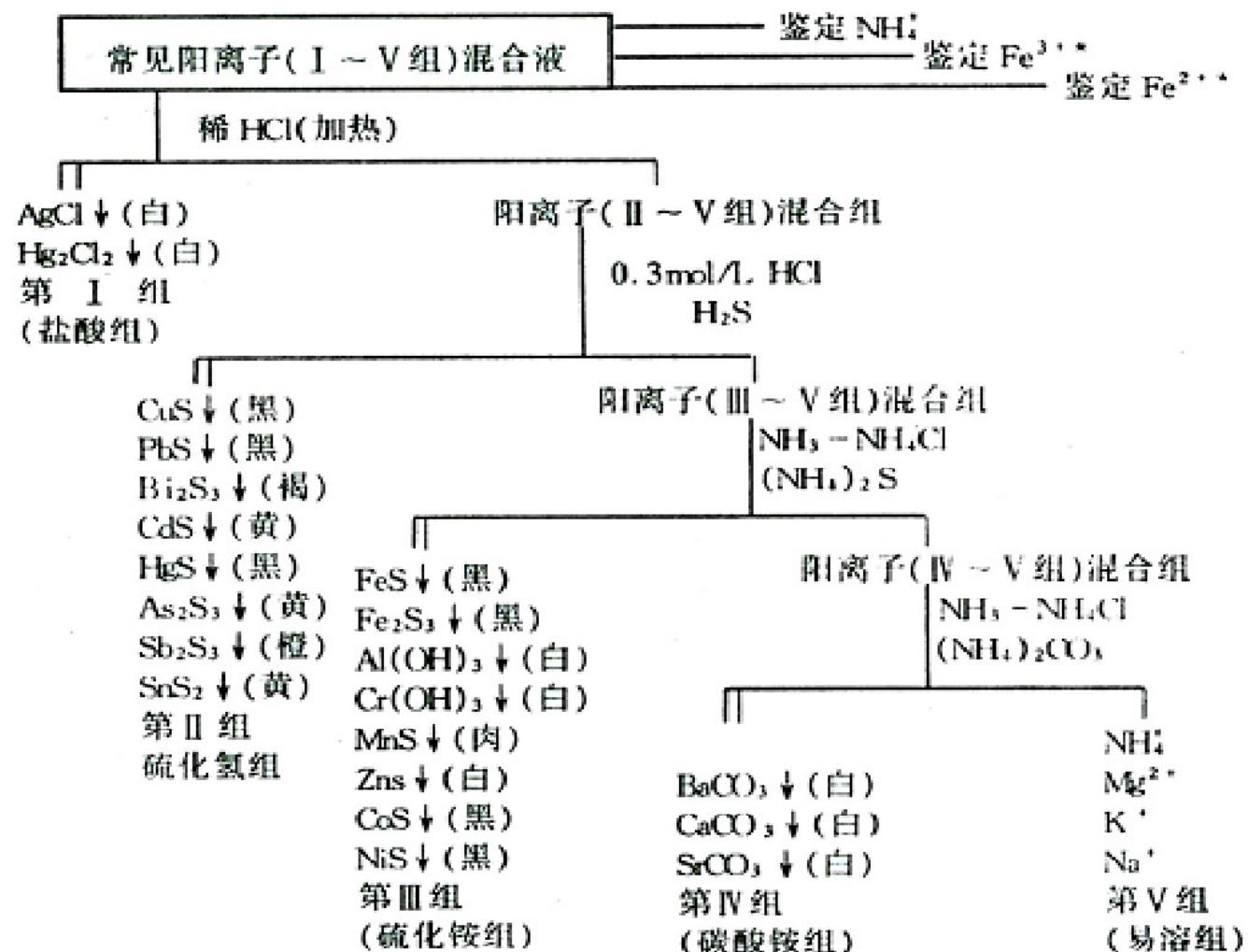


煅烧：



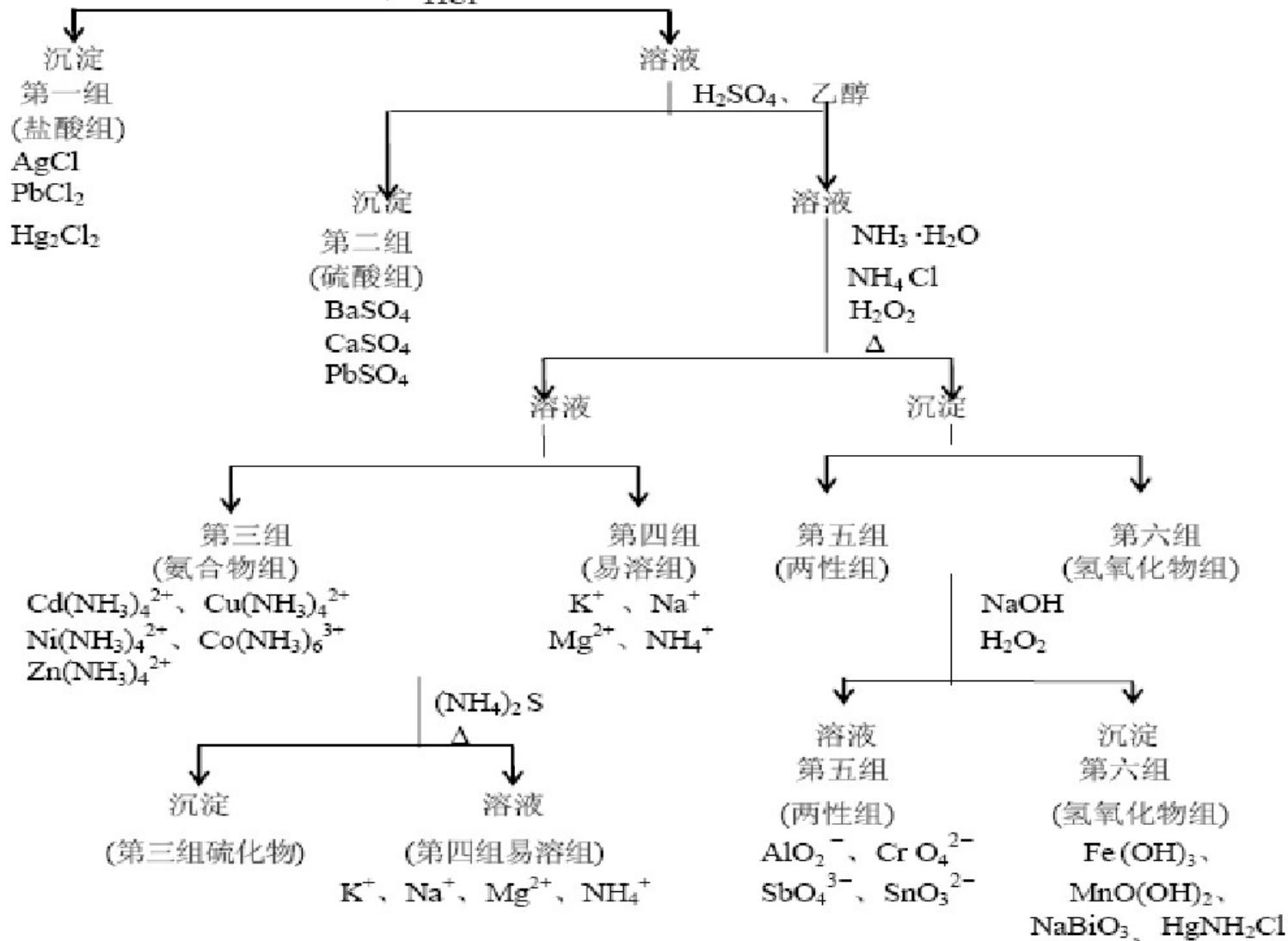
## 二 金属离子的分离与鉴定

1)  $\text{H}_2\text{S}$ 系统 利用硫化物的沉淀与溶解性, 用  $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 、硫代乙酰胺、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 作为分离试剂, 可将常见阳离子分为5组



## 2) 酸碱系统 利用氢氧化物的沉淀与溶解性, 用HCl、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaOH}$ 作为分离试剂, 可将常见阳离子分为5组

表 阳离子分组步骤  
试液 (用个别检出法鉴定  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ )



### 三 重量分析法

将被测组分形成难溶化合物沉淀，经过过滤、洗涤、烘干及灼烧（有些难溶化合物不需要灼烧），最后称重，由所得重量计算被测组分的含量



### 三 沉淀滴定法

测量溶液中X<sup>-</sup>含量时，加入少量CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>作为指示剂



白色或浅黄色，溶解度小，先沉淀



砖红色，溶解度大，后沉淀

当出现砖红色沉淀时，即为滴定终点。