

第五章

沉淀溶解平衡

Equilibrium of Precipitation

5.1 溶度积规则

物质在水中都会溶解

一般把溶解度小于0.01g/100g H₂O的物质叫做“难溶物”

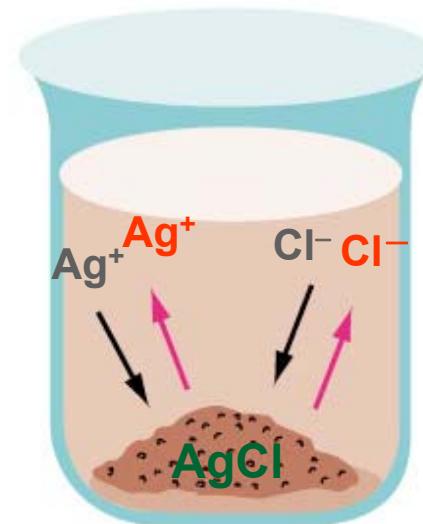
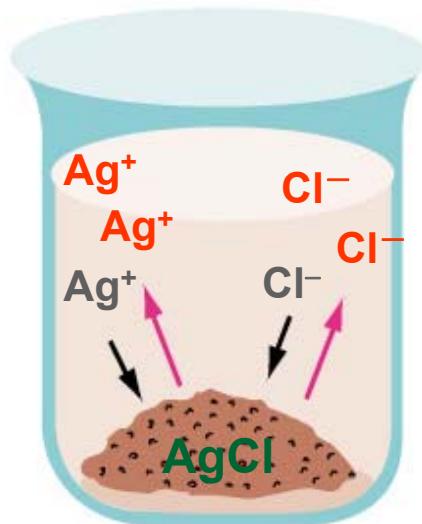
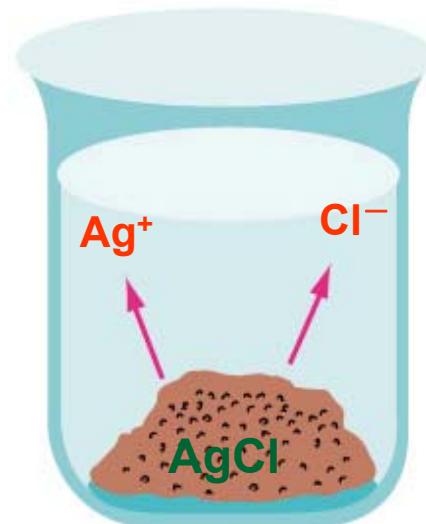
25 °C时一些物质在100g H₂O中的溶解度

难溶物	溶解度
AgCl	0.000135 g
BaSO ₄	0.000223 g
HgS	0.0000013 g

一 溶度积常数

当难溶强电解质在水中达到饱和时：

$r_{\text{沉淀}} = r_{\text{溶解}}$ ： 沉淀-溶解平衡（多相离子平衡）





平衡常数:

$$K^\theta = \frac{c^{\text{eq}}_{(\text{Ag}^+)}}{c^\theta} \cdot \frac{c^{\text{eq}}_{(\text{Cl}^-)}}{c^\theta}$$

定义:

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$$

溶度积常数

(相对)平衡浓度

K_{sp} : 溶度积常数, 简称溶度积, 只受温度影响。无量纲



任一强电解质沉淀：



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

P601:附表6

定义：一定温度下，难溶电解质饱和溶液中各离子活度幂的乘积。

稀溶液，以浓度代替

二 溶度积常数 K_{sp} 与溶解度 S 的关系



平衡浓度:

$$mS \quad nS$$

S : 溶解度, $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$K_{sp} = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n = (mS)^m \cdot (nS)^n = m^m \cdot n^n \cdot (S)^{m+n}$$

上式成立条件:

- 1) 难溶电解质的离子在溶液中不发生任何化学反应;
- 2) 难溶电解质要一步完全电离。

溶解度S的比较

1) 相同类型，直接比较： K_{sp} 越大，溶解度S越大

难溶电解质	溶度积 (K_{sp})
AgCl	1.77×10^{-10}
AgBr	5.35×10^{-13}
AgI	8.52×10^{-17}
PbSO ₄	2.53×10^{-8}
BaSO ₄	1.10×10^{-10}

S的顺序：

$\text{PbSO}_4 > \text{AgCl} > \text{BaSO}_4 > \text{AgBr} > \text{AgI}$

2) 不同类型，计算后再比较：

$$\text{AB型: } s = \sqrt{K_{sp}}$$

$$\text{AB}_2 \text{或A}_2\text{B型: } s = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}}$$

例5.1 25°C下 Ag_2CrO_4 和 AgCl 的溶度积分别为 1.12×10^{-12} 和 1.77×10^{-10} ，它们在纯水中哪个溶解度较大？

解：不同类型沉淀，不可通过比较 K_{sp} 来比较溶解度 S

Ag_2CrO_4 为 AB_2 型：

$$S_1 = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1.12 \times 10^{-12}}{4}} = 1.04 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

AgCl 为 AB 型：

$$S_2 = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1.77 \times 10^{-10}} = 1.33 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

虽然 $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) < K_{sp}(\text{AgCl})$ ，但 $S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) > S(\text{AgCl})$

三 溶度积规则



任意时刻的反应商：

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

离子积

$Q_i < K_{sp}$, 正反应自发；平衡右移；沉淀溶解

欠饱和溶液

$Q_i = K_{sp}$, 平衡状态

过饱和溶液

$Q_i > K_{sp}$, 逆反应自发；平衡左移；沉淀生成

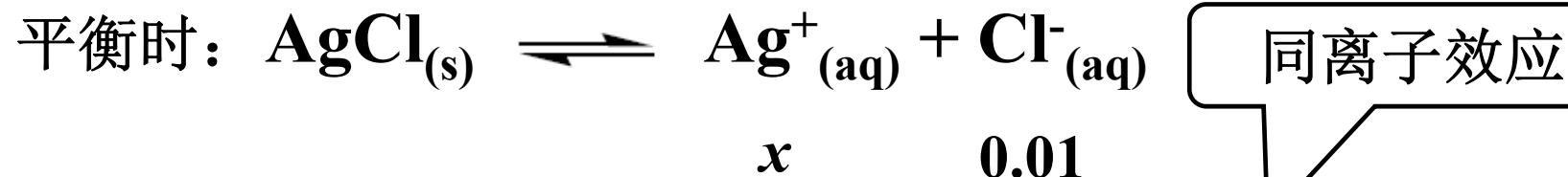
例5.2 向100 mL 0.0100 mol·dm⁻³ NaCl 溶液中滴加2滴 0.0100 mol·dm⁻³ AgNO₃溶液，能否沉淀？达平衡时溶液中 [Ag⁺] = ?

解：加入的Ag⁺的浓度（假设尚未反应）为：

$$c(\text{Ag}^+) = 0.05 \times 2 \times 0.0100 / 100 = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$Q_i = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 0.0100 \times 1.00 \times 10^{-5} = 1.00 \times 10^{-7}$$

>> $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$ 可以沉淀

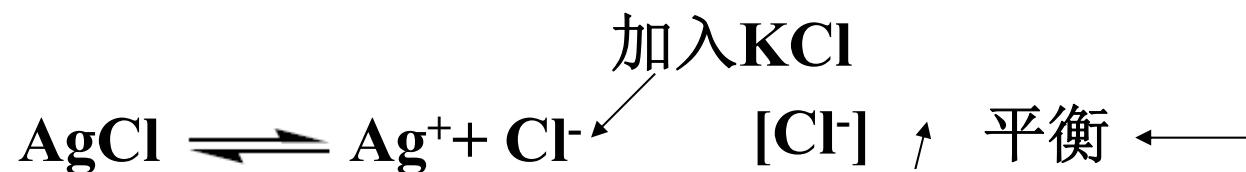


反应较完全， $[\text{Cl}^-] = c(\text{Cl}^-) - c(\text{Ag}^+) + x \approx c(\text{Cl}^-)$

$$x = K_{\text{sp}} / 0.01 = 1.77 \times 10^{-10} / 0.01 = 1.77 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

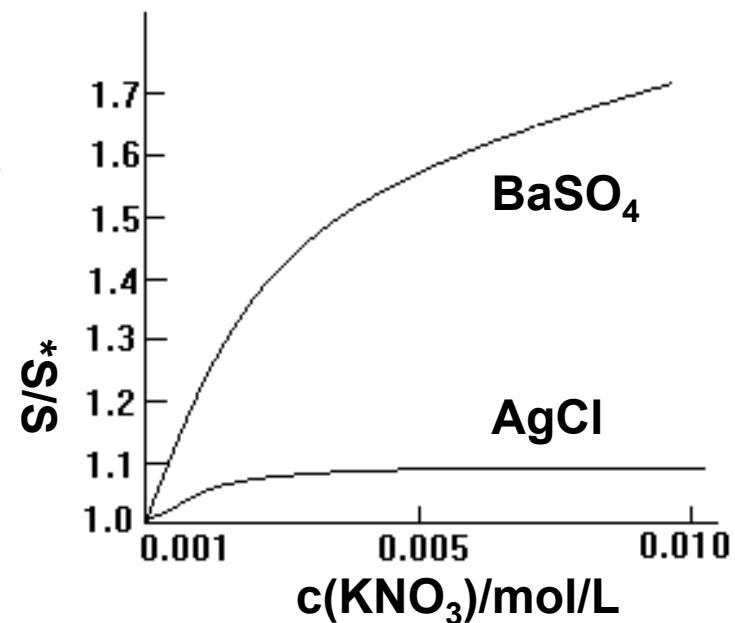
四 同离子效应与盐效应

同离子效应：在难溶电解质溶液中加入含有相同离子的强电解质，使溶解度下降的效应



盐效应：在难溶电解质溶液中加入其它强电解质，使溶解度增加的效应

同离子效应 >> 盐效应，
一般不考虑盐效应的影响



AgCl 和 BaSO_4 在不同浓度
 KNO_3 中的溶解度