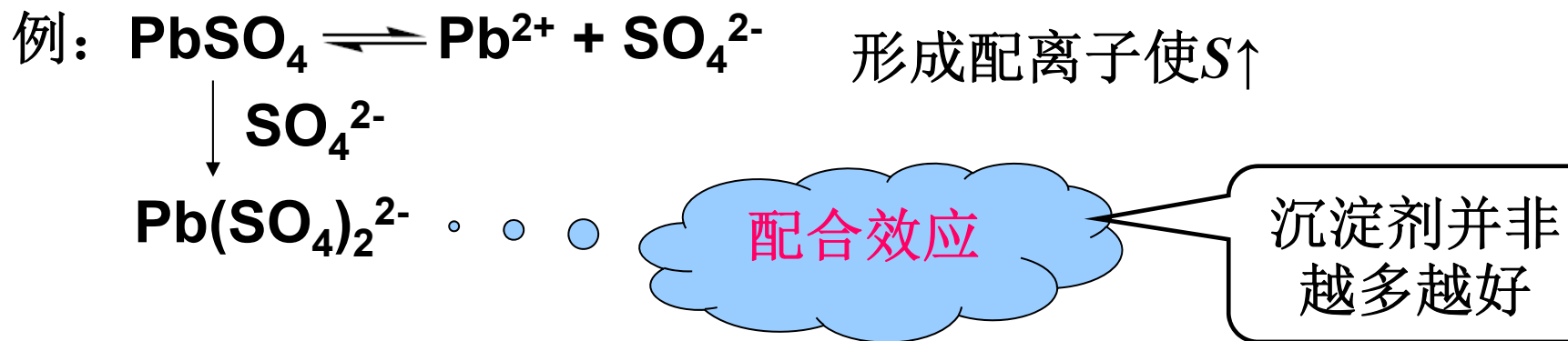
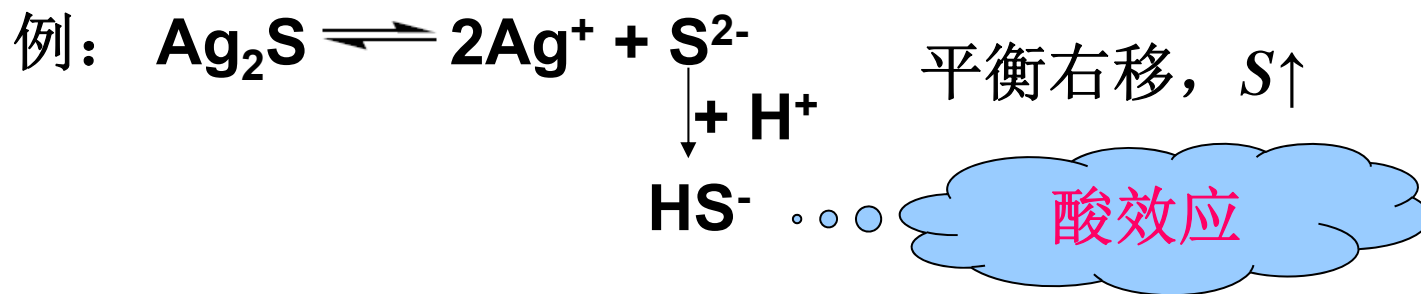


五 影响溶解度的其他因素

若溶液中存在其他化学平衡:



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

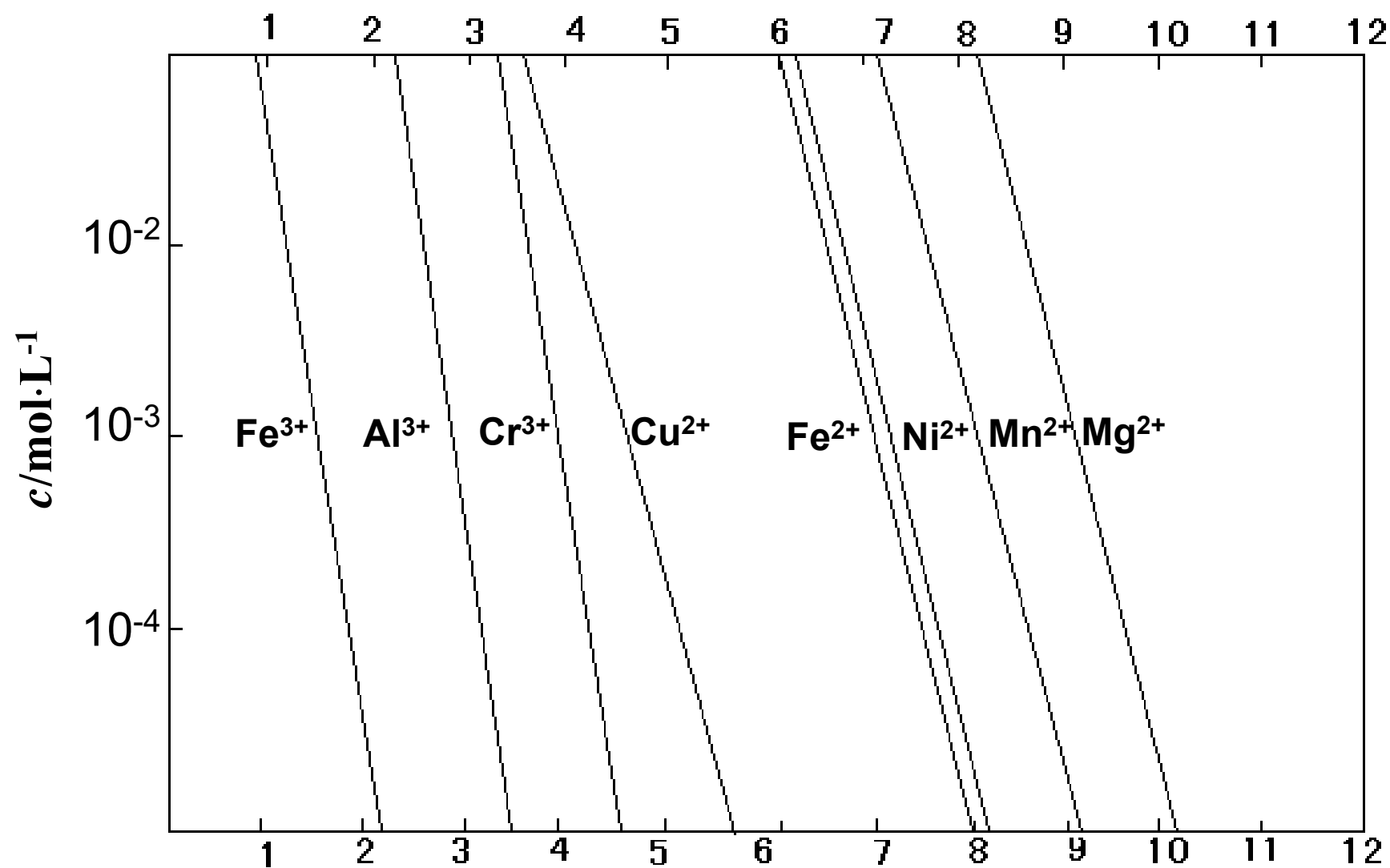


开始沉淀时, $Q_i = K_{sp}$, $[\text{OH}^{-}] = \sqrt[n]{\frac{K_{sp}}{[\text{M}^{n+}]}}$

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

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

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



不同浓度金属离子开始和完全以氢氧化物沉淀的pH

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？
($K_{\text{sp}}=1.9 \times 10^{-13}$)

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

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

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

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

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

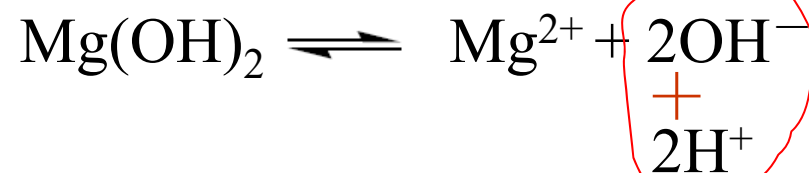
所以有 $\text{Mn}(\text{OH})_2\downarrow$

二 沉淀的溶解

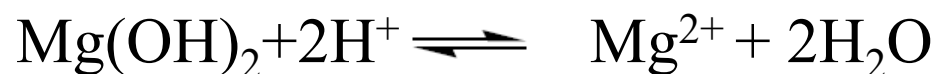
降低某种离子浓度，使 $Q_i < K_{sp}$ ，沉淀溶解

1 生成弱电解质

(1) 生成水



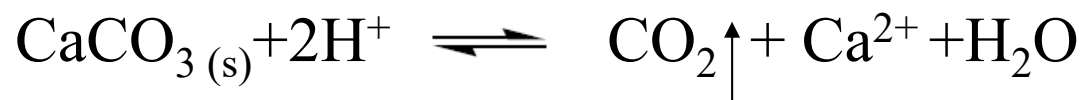
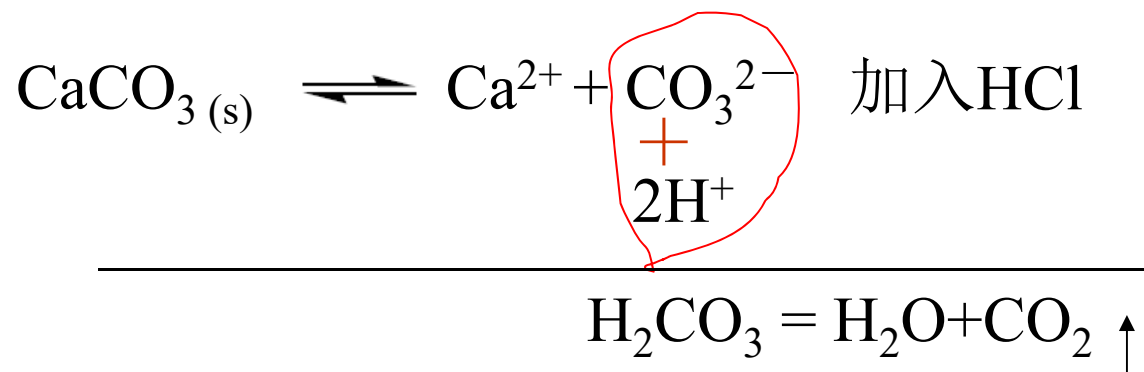
加入HCl



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

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

(2) 生成弱酸

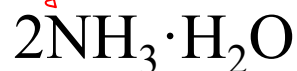
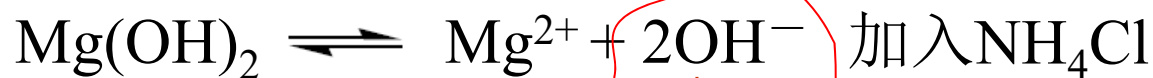


$$K^\theta = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{H}^+]^2} \cdot \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_{sp}(\text{CaCO}_3)}{(K_{a1}K_{a2})}$$

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

(3) 生成弱碱

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



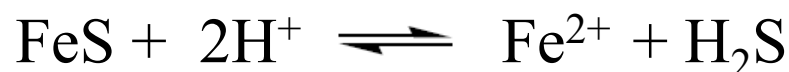
$$K^\theta = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{NH}_4^+]^2} = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{NH}_4^+]^2} \cdot \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{K_{sp}(\text{Mg(OH)}_2)}{(K_b)^2}$$

物质	溶度积	是否溶于铵盐
Mg(OH)₂	5.6×10^{-12}	能溶
Mn(OH)₂	1.9×10^{-13}	能溶
Fe(OH)₃	2.8×10^{-39}	不能
Al(OH)₃	1.3×10^{-33}	不能

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

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

解：



x

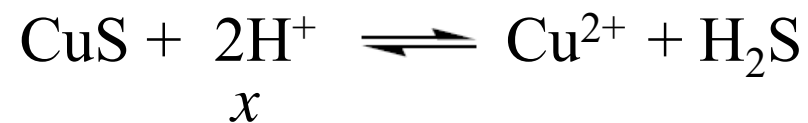
$$x - 0.1 \times 2 \quad 0.1 \quad 0.1$$

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

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

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

即FeS可溶于0.3mol·L⁻¹HCl。



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

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

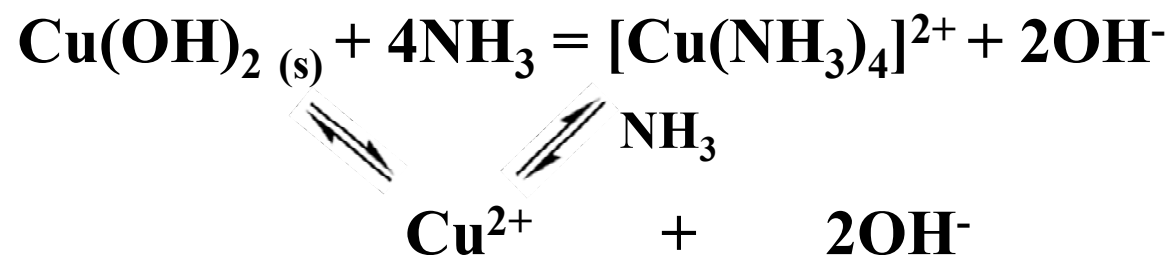
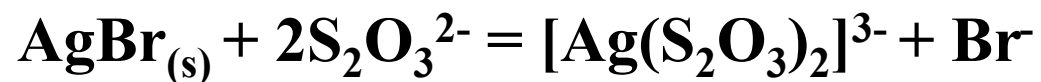
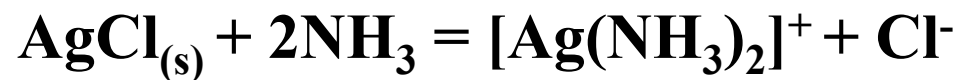
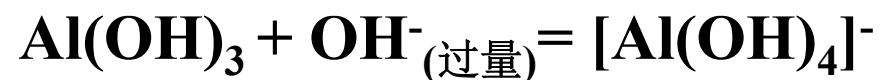
$$x = 3.76 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

所以：CuS不溶于浓HCl。

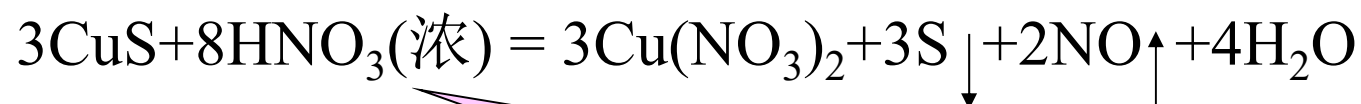
金属硫化物沉淀的生成和溶解

分 类		H ₂ O	0.3mol·L ⁻¹ HCl
a.	碱金属、(NH ₄) ₂ S	易溶	易溶
b.	ZnS、MnS、FeS	不溶	易溶
c.	Ag ₂ 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 $Q_i < K_{\text{sp}}$

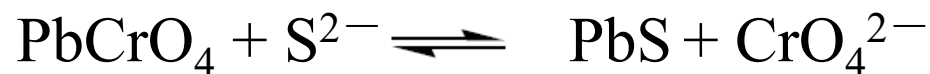
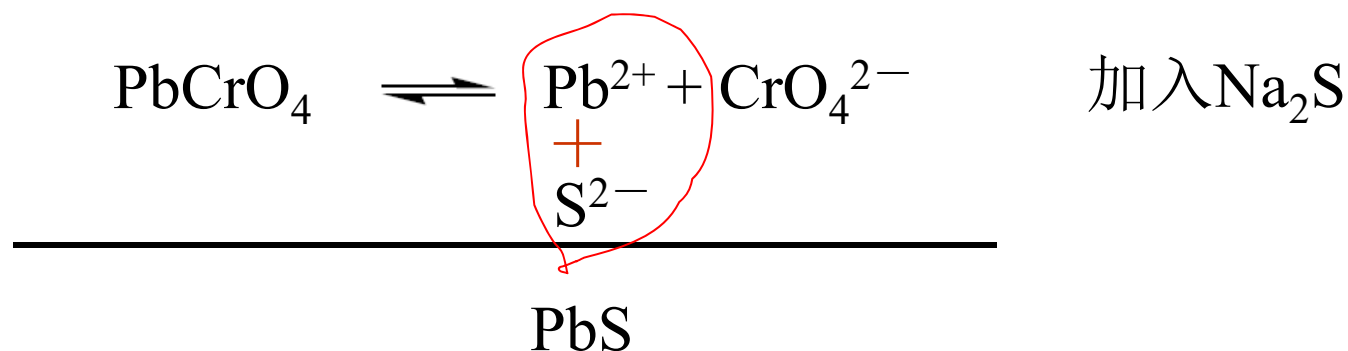
4 多种反应共同作用



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 PbCrO_4 的沉淀上加入 $0.001 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 Na_2S , 能否反应? ($K_{sp}(\text{PbCrO}_4) = 1.77 \times 10^{-14}$, $K_{sp}(\text{PbS}) = 9.04 \times 10^{-29}$)

解: PbCrO_4 的溶解度为:

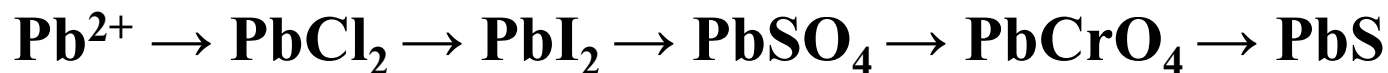
$$s = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1.77 \times 10^{-14}} = 1.33 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} = [\text{Pb}^{2+}]$$

加入 Na_2S 后:

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

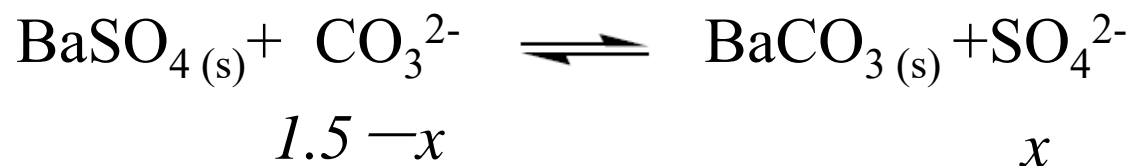
故 PbCrO_4 溶解, 生成 PbS

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 $1.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 可以使多少克 BaSO_4 转化为 BaCO_3 ?

解：设平衡时 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 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_4 的质量：
 $0.032 \times 0.15 \times 233 = 1.1 \text{ g}$

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 $0.001 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Na_2CrO_4 和 $0.001 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Na_2S 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 PbCrO_4 沉淀所需 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 PbS 沉淀所需 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 Pb^{2+} ，其浓度逐渐增大， $c_1 \gg c_2$ ，故先生成 PbS 沉淀

即使先生成 PbCrO_4 ，也会转化为 PbS

例5.8 上例中，开始生成**PbCrO₄**时，溶液中残留的**S²⁻**浓度是多少？

解： **PbS**先沉淀，生成**PbCrO₄**时，**S²⁻**基本沉淀完全，消耗**Pb(NO₃)₂**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**PbCrO₄**沉淀所需**Pb²⁺**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**S²⁻**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 FeCl_2 溶液和 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 ZnCl_2 溶液中通入 H_2S 至饱和，再调节溶液的pH值，使 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 沉淀。

(1) Fe^{2+} 、 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？

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

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

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

(2) 当 $[\text{Zn}^{2+}] \leq 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时沉淀完全, 此时
 $[\text{S}^{2-}] = 1.6 \times 10^{-24} / 10^{-5} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

对 H_2S : $K_{a1}K_{a2} = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{S}]}$

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{8.9 \times 10^{-23} \times 0.1}{1.6 \times 10^{-19}} = 5.6 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}^+] = 7.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH} = 2.13$$

(3) Zn^{2+} 完全沉淀时: $[\text{S}^{2-}] = 1.6 \times 10^{-19}$
 Fe^{2+} 开始沉淀时: $[\text{S}^{2-}] = 6.3 \times 10^{-17}$

Zn^{2+} 完全沉淀时,
 Fe^{2+} 不沉淀。

要使 $\text{FeS} \downarrow$:

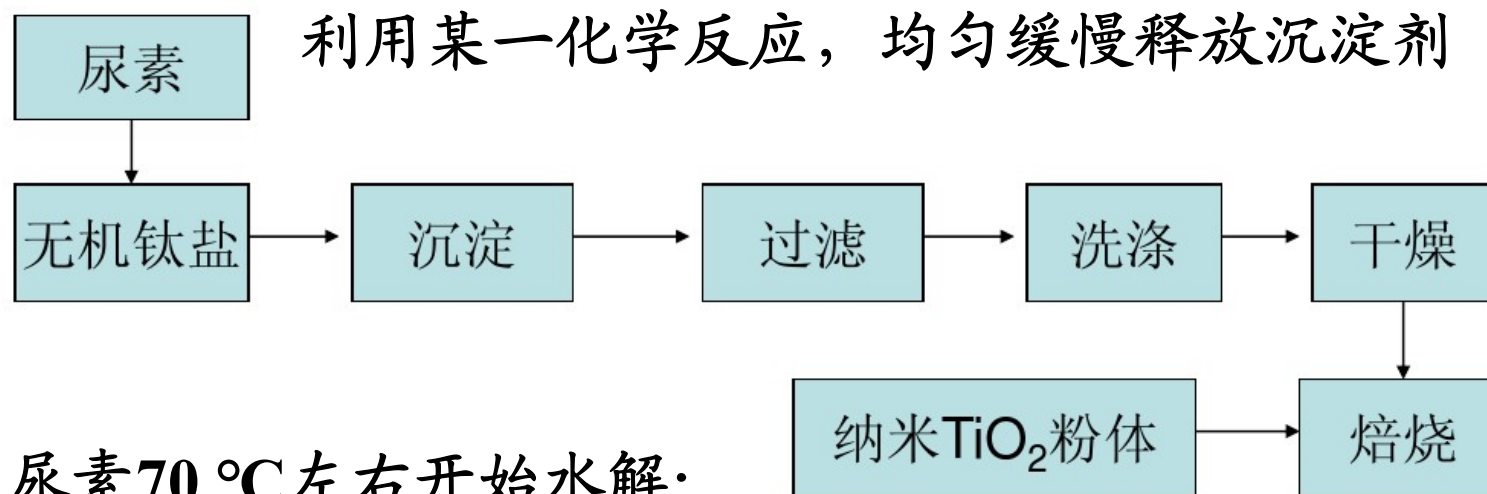
$$[\text{H}^+]^2 = \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{8.9 \times 10^{-23} \times 0.1}{6.3 \times 10^{-17}} = 1.4 \times 10^{-7}$$

$$[\text{H}^+] = 3.8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH} = 3.42$$

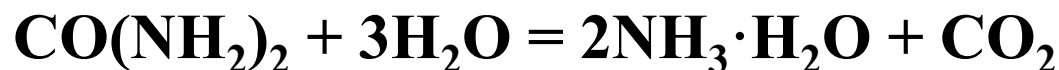
可通过控制 pH 值而控制 S^{2-} 来实现分步沉淀。

5.4 沉淀-溶解平衡的应用

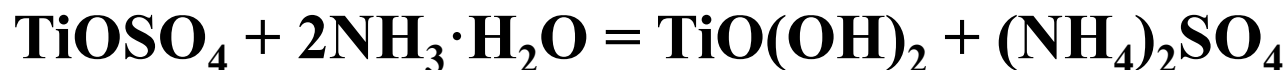
一 纳米材料的制备



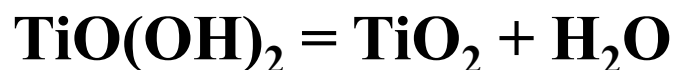
尿素70 °C左右开始水解:



生成沉淀:

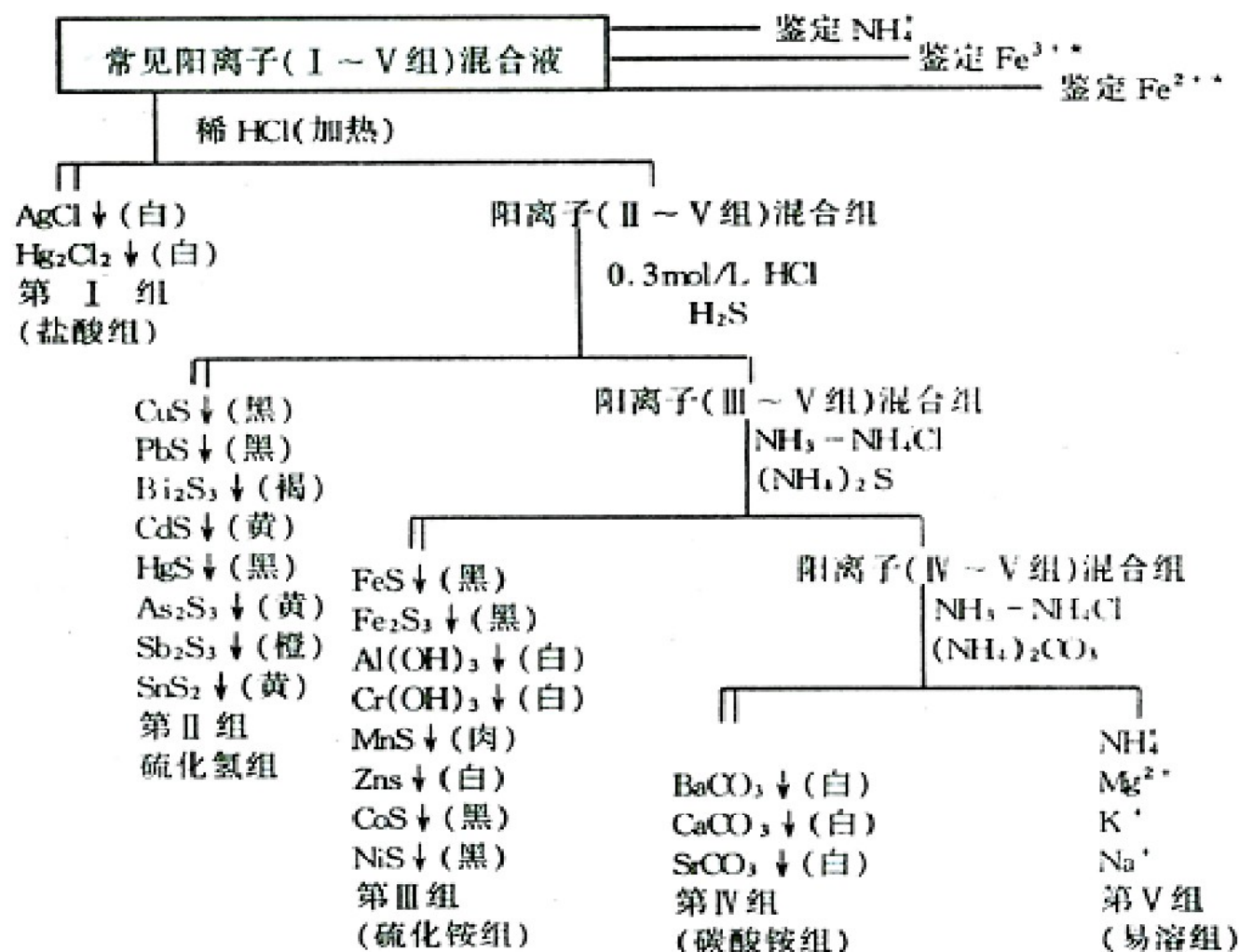


煅烧:

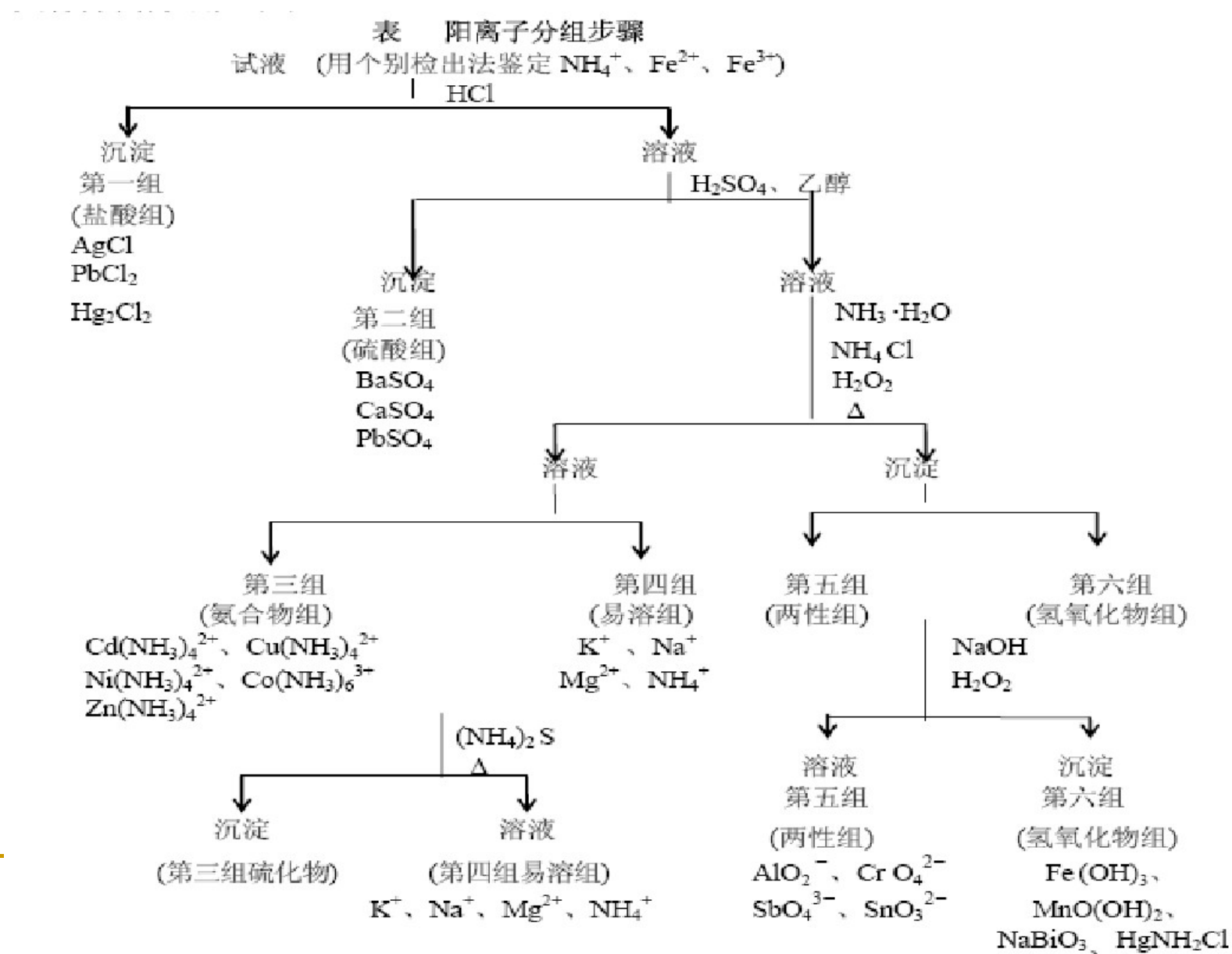


二 金属离子的分离与鉴定

1) H_2S 系统 利用硫化物的沉淀与溶解性, 用 HCl 、 H_2S 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 、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

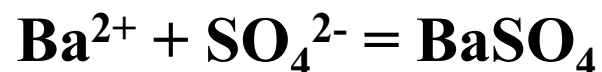


2) 酸碱系统 利用氢氧化物的沉淀与溶解性，用HCl、H₂SO₄、NH₃·H₂O、NaOH作为分离试剂，可将常见阳离子分为5组



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⁻含量时，加入少量CrO₄²⁻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。