

# 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 H<sub>2</sub>O的物质叫做“难溶物”

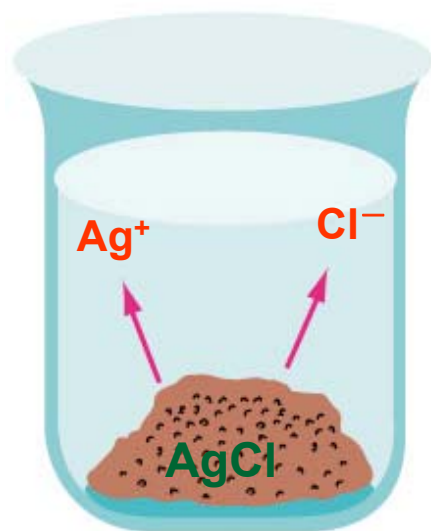
25 °C时一些物质在100g H<sub>2</sub>O中的溶解度

难溶物	溶解度
<b>AgCl</b>	<b>0.000135 g</b>
<b>BaSO<sub>4</sub></b>	<b>0.000223 g</b>
<b>HgS</b>	<b>0.0000013 g</b>

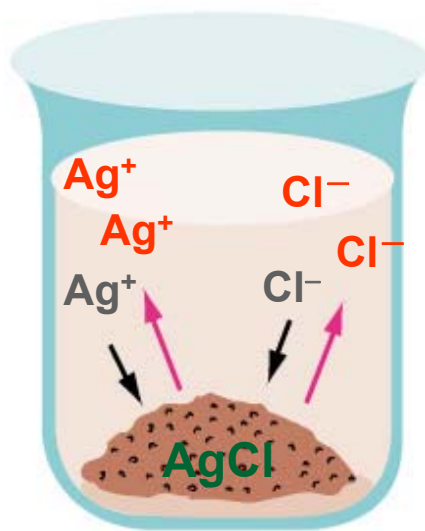
## 一 溶度积常数

当**难溶强电解质**在水中达到饱和时：

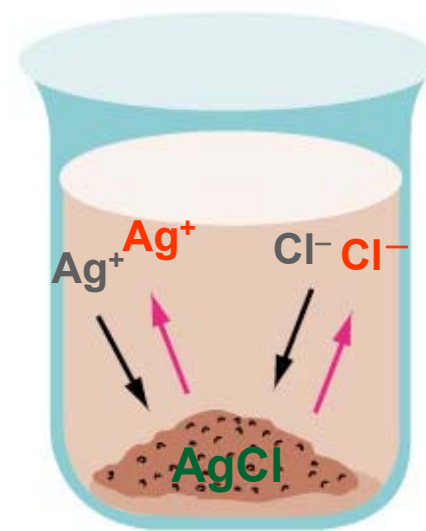
$r_{\text{沉淀}} = r_{\text{溶解}}$ ： 沉淀-溶解平衡（多相离子平衡）



(a)



(b)



(c)



平衡常数:  $K^\theta = \frac{c_{(\text{Ag}^+)}^{\text{eq}}}{c^\theta} \cdot \frac{c_{(\text{Cl}^-)}^{\text{eq}}}{c^\theta}$

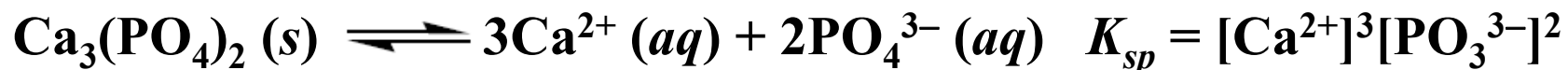
定义:

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

溶度积常数

(相对)平衡浓度

**$K_{\text{sp}}$** : 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:

$mS$

$nS$

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

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

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	$1.77 \times 10^{-10}$
AgBr	$5.35 \times 10^{-13}$
AgI	$8.52 \times 10^{-17}$
PbSO <sub>4</sub>	$2.53 \times 10^{-8}$
BaSO <sub>4</sub>	$1.10 \times 10^{-10}$

$S$ 的顺序:



2) 不同类型, **计算后再比较**:

**AB型**:  $S = \sqrt{K_{sp}}$

**AB<sub>2</sub>或A<sub>2</sub>B型**:  $S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}}$

例5.1 25°C下  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  和  $\text{AgCl}$  的溶度积分别为  $1.12 \times 10^{-12}$  和  $1.77 \times 10^{-10}$ ，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  $K_{\text{sp}}$  来比较溶解度  $S$

$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  为  $\text{AB}_2$  型：

$$s_1 = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1.12 \times 10^{-12}}{4}} = 1.04 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$\text{AgCl}$  为  $\text{AB}$  型：

$$s_2 = \sqrt{K_{\text{sp}}} = \sqrt{1.77 \times 10^{-10}} = 1.33 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

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

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

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<sup>-3</sup> NaCl 溶液中滴加2滴 0.0100 mol·dm<sup>-3</sup> AgNO<sub>3</sub>溶液，能否沉淀？达平衡时溶液中[Ag<sup>+</sup>] = ?

解： 加入的Ag<sup>+</sup>的浓度（假设尚未反应）为：

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

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

$\gg K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$       可以沉淀



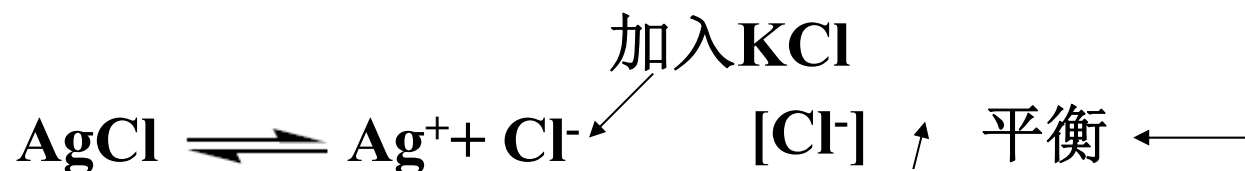
同离子效应

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

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

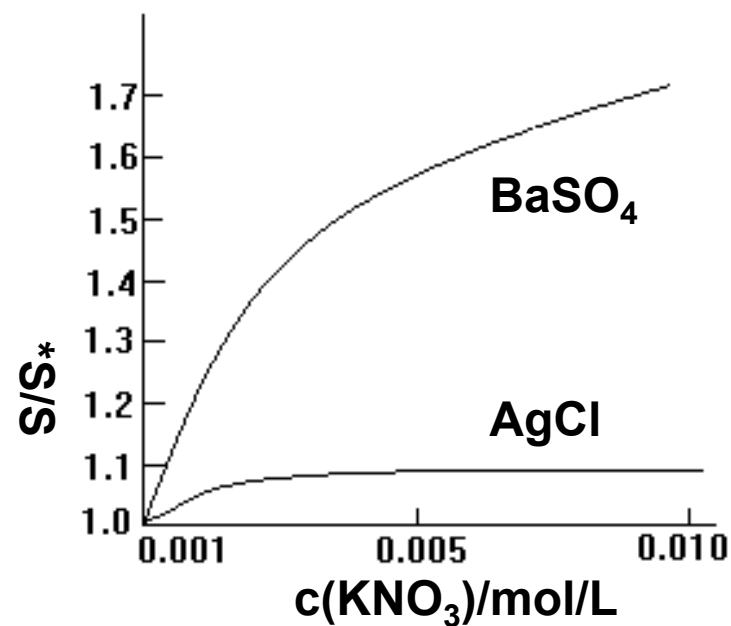
## 四 同离子效应与盐效应

**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  $\gg$  盐效应**，  
一般不考虑盐效应的影响



AgCl和BaSO<sub>4</sub>在不同浓度KNO<sub>3</sub>中的溶解度