

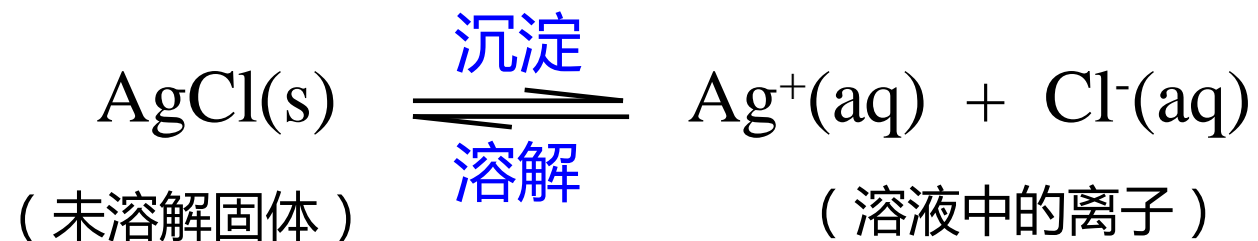
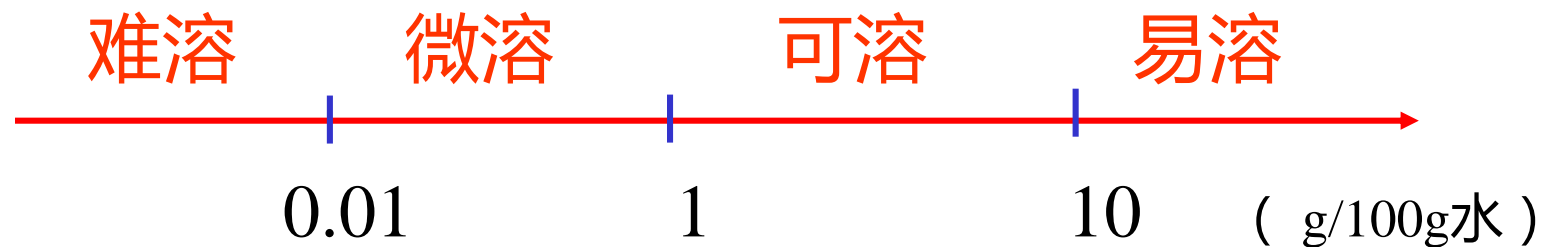
3.4 难溶电解质的沉淀-溶解平衡

3.4.1 溶度积

3.4.2 溶度积规则

3.4.3 沉淀的生成和溶解

3.4.1 溶度积 (solubility product)



$$K^\theta = (c_{\text{Ag}^+}/c^\theta) \cdot (c_{\text{Cl}^-}/c^\theta) = K_{\text{sp}}^\theta \quad \text{溶度积(常数)}$$

因为 $c^\theta = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 简写为 $K_{\text{sp}}^\theta = c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-}$

对任意一个难溶强电解质的沉淀—溶解平衡



$$K_{sp}^{\theta} = \left(c_{A^{n+}} \right)^m \left(c_{B^{m-}} \right)^n$$

溶度积常数的意义

- (1) 是特征常数，表示一定温度下，难溶电解质溶解能力的大小。
- (2) 只与难溶电解质的本性与温度有关，与沉淀量、离子浓度无关。

写出 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, Ag_2CrO_4 的溶度积常数表达式



$$K_{\text{sp}}^{\theta} = (c_{\text{Ca}^{2+}})^{\textcircled{3}} (c_{\text{PO}_4^{3-}})^{\textcircled{2}}$$



$$K_{\text{sp}}^{\theta} = (c_{\text{Ag}^{+}})^{\textcircled{2}} (c_{\text{CrO}_4^{2-}})$$

例1：试用热力学数据计算 298K 时 AgCl 的溶度积。



$$\Delta_f G_m^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad -109.8 \quad 77.11 \quad -131.25$$

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_f G_m^\theta (\text{Cl}^-) + \Delta_f G_m^\theta (\text{Ag}^+) - \Delta_f G_m^\theta (\text{AgCl})$$

$$= -131.25 + 77.11 + 109.8 = 55.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

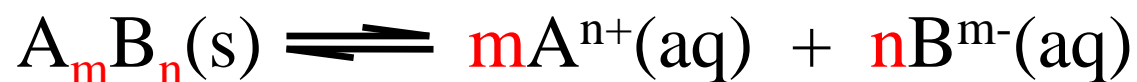
$$\ln K_{\text{sp}}^\theta = -\frac{\Delta_r G_m^\theta}{RT} = \frac{55.66 \times 10^3}{8.314 \times 298} = -22.46$$

$$K_{\text{sp}}^\theta = 1.76 \times 10^{-10}$$

298 K时AgCl 的溶解度？

溶解度用 s 表示，即达到沉淀溶解平衡时，溶解掉的某物质的体积摩尔浓度

在难溶强电解质 A_mB_n 的饱和溶液中，设 A_mB_n 的溶解度为 $s \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



$$c_{A^{n+}} = ms$$

$$c_{B^{m-}} = ns$$

$$K_{sp}^{\theta} = \left(c_{A^{n+}} \right)^m \left(c_{B^{m-}} \right)^n = (ms)^m \cdot (ns)^n = m^m \cdot n^n \cdot s^{(m+n)}$$

当溶液中达到沉淀溶解平衡时，若存在其它来源的同种离子，由于存在同离子效应，溶度积和溶解度的互算式就不能使用，但溶度积表达式仍可用于计算

AB 型 $K_{\text{sp}}^{\theta} = c_{\text{A}^{+}} \cdot c_{\text{B}^{-}}$ ✓

$K_{\text{sp}}^{\theta} = s^2$ ✗

	K_{sp}^{θ}	$s \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
AgCl	1.77×10^{-10}	1.34×10^{-5}
Ag ₂ CrO ₄	1.12×10^{-12}	6.50×10^{-5}
AgBr	4.95×10^{-15}	7.00×10^{-7}

溶解度大小：Ag₂CrO₄ > AgCl > AgBr

结论： 同类型难溶盐，可由 K_{sp}^{θ} 比较溶解度大小

不同类型难溶盐，不能由 K_{sp}^{θ} 直接比较溶解度大小，应计算出 s 后比较

3.4 难溶电解质的沉淀-溶解平衡

3.4.1 溶度积

3.4.2 溶度积规则

3.4.3 沉淀的生成和溶解

3.4.2 溶度积规则

对于一个难溶强电解质 A_mB_n : $A_mB_n(s) \rightleftharpoons mA^{n+}(aq) + nB^{m-}(aq)$

离子积: $Q = \left(c_{A^{n+}} \right)^m \cdot \left(c_{B^{m-}} \right)^n$

$Q = K_{sp}^{\theta}$ 动态平衡

$Q > K_{sp}^{\theta}$ 平衡向生成沉淀的方向移动

$Q < K_{sp}^{\theta}$ 平衡向固体溶解的方向移动

3.4 难溶电解质的沉淀-溶解平衡

3.4.1 溶度积

3.4.2 溶度积规则

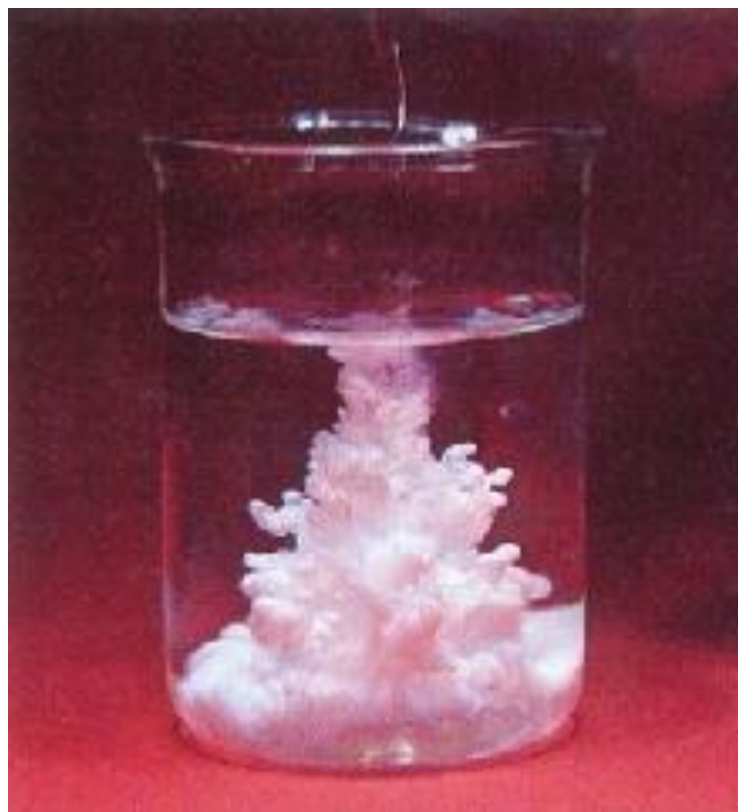
3.4.3 沉淀的生成和溶解

沉淀的生成 沉淀的溶解 沉淀的转化

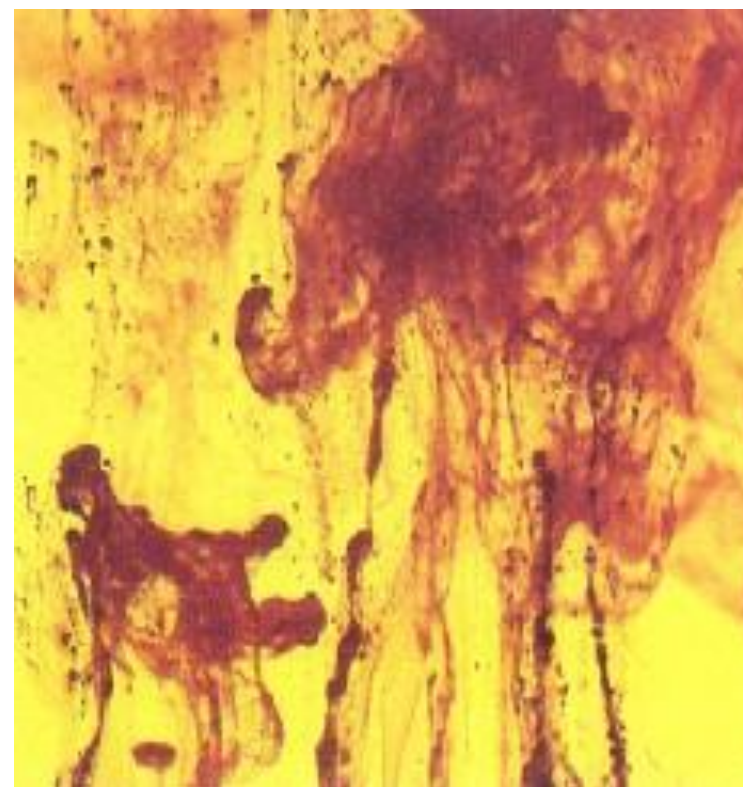
1. 沉淀的生成

(1) 沉淀生成的条件

$$Q > K_{sp}^{\theta}$$



AgCl 沉淀的生成



Ag₂CrO₄ 沉淀的生成

例2： $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水与等体积 $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MnSO_4 溶液混合，问是否有 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀生成？已知： $K_{\text{sp}}^{\theta}[\text{Mn}(\text{OH})_2]=1.9\times 10^{-13}$ $K_{\text{b}}^{\theta}(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})=1.74\times 10^{-5}$

解： 利用溶度积规则来判断是否有沉淀生成

两溶液等体积混合后，浓度均为原来的一半

$$c_{\text{Mn}^{2+}}=0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad c_{\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}}=0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

计算由氨水解离出的 c_{OH^-} ：

$$c_{\text{OH}^-} = \sqrt{cK_{\text{b}}^{\theta}(\text{NH}_3)} = \sqrt{0.10 \times 1.74 \times 10^{-5}}$$

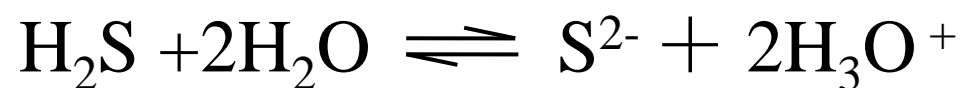
$$Q = c_{\text{Mn}^{2+}} \cdot (c_{\text{OH}^-})^2 = 0.10 \times 0.10 \times 1.74 \times 10^{-5} = 1.74 \times 10^{-7} > K_{\text{sp}}^{\theta}$$

所以，有 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀生成

例3: 向 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 FeCl_2 溶液中通 H_2S 气体至饱和(浓度约为 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 时, 溶液中刚好有 FeS 沉淀生成, 求此时溶液的 $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ 。

分析: 溶液中刚好有 FeS 沉淀生成时, 体系中同时主要涉及两种平衡

二元弱酸解离平衡



$$K^\theta = K_{a_1}^\theta K_{a_2}^\theta = \frac{\left(c_{\text{H}_3\text{O}^+}\right)^2 \cdot c_{\text{S}^{2-}}}{c_{\text{H}_2\text{S}}}$$

FeS 的沉淀溶解平衡



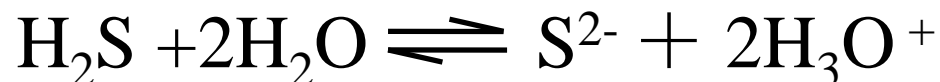
$$K_{\text{sp}}^\theta(\text{FeS}) = c_{\text{Fe}^{2+}} \cdot c_{\text{S}^{2-}}$$

解：先求出刚有 FeS 沉淀生成时的 $c_{S^{2-}}$



$$c_{\text{S}^{2-}} = \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{FeS})}{c_{\text{Fe}^{2+}}} = \frac{6.3 \times 10^{-18}}{0.10} = 6.3 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

再求当 $c_{\text{S}^{2-}} = 6.3 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 且 H_2S 饱和时溶液的 $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$



$$c_{\text{H}_3\text{O}^+} = \sqrt{\frac{K_{\text{a}1}^{\theta} \cdot K_{\text{a}2}^{\theta} \cdot c_{\text{H}_2\text{S}}}{c_{\text{S}^{2-}}}} = \sqrt{\frac{1.1 \times 10^{-7} \times 1.3 \times 10^{-13} \times 0.10}{6.3 \times 10^{-17}}} = 4.8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

溶液中刚好有 FeS 沉淀生成时的 $c_{\text{H}_3\text{O}^+} = 4.8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



$$K_{a_1}^\theta K_{a_2}^\theta = \frac{\left(c_{\text{H}_3\text{O}^+}\right)^2 \cdot c_{\text{S}^{2-}}}{c_{\text{H}_2\text{S}}} \quad \longrightarrow \quad c_{\text{S}^{2-}} = \frac{K_{a_1}^\theta \cdot K_{a_2}^\theta \cdot c_{\text{H}_2\text{S}}}{\left(c_{\text{H}_3\text{O}^+}\right)^2}$$

若在一定浓度的盐酸中通入 H_2S 气体, 其中的 Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} 和 Hg^{2+} 等离子将生成沉淀, 而 Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 等离子继续保留在溶液中

(2) 判断 M^{n+} 沉淀是否完全的标准 $c_{M^{n+}} \leq 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

例4：求 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Fe}^{3+}$ 开始生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和沉淀完全时的 pH 值。

已知： $K_{\text{sp}}^{\theta} [\text{Fe}(\text{OH})_3] = 2.79 \times 10^{-39}$

分析： 当 Fe^{3+} 开始生成沉淀时， $c_{\text{Fe}^{3+}} = ?$ $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

当 Fe^{3+} 沉淀完全时， $c_{\text{Fe}^{3+}} = ?$ $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

此时溶液均为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 饱和溶液

$$K_{\text{sp}}^{\theta} (\text{Fe}(\text{OH})_3) = c_{\text{Fe}^{3+}} \cdot \left(c_{\text{OH}^{-}} \right)^3 = 2.79 \times 10^{-39}$$

计算出 Fe^{3+} 沉淀的 pH 范围： $1.48 \sim 2.82$

2. 沉淀的溶解 $Q < K_{\text{sp}}^{\theta}$

(1) 利用酸碱反应

(2) 利用配位反应

(3) 利用氧化还原反应

例5：在 $0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 镁盐溶液中, 加入等体积 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水,
(1) 问能否产生 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀? (2) 需在每升氨水中再加入 NH_4Cl 固体若干,
才能恰好不产生沉淀? $K_{\text{sp}}^{\theta}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 5.61 \times 10^{-12}$ $K_{\text{b}}^{\theta}(\text{NH}_3) = 1.74 \times 10^{-5}$

解： $c_{\text{Mg}^{2+}} = 0.50/2 = 0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c_{\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}} = 0.10/2 = 0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

根据 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的解离平衡： $c_{\text{OH}^-} = \sqrt{c \cdot K_{\text{b}}^{\theta}} = 9.4 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$Q = c_{\text{Mg}^{2+}} \cdot (c_{\text{OH}^-})^2 = 0.25 \times (9.4 \times 10^{-4})^2 = 2.2 \times 10^{-7} > K_{\text{sp}}^{\theta}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 5.61 \times 10^{-12}$$

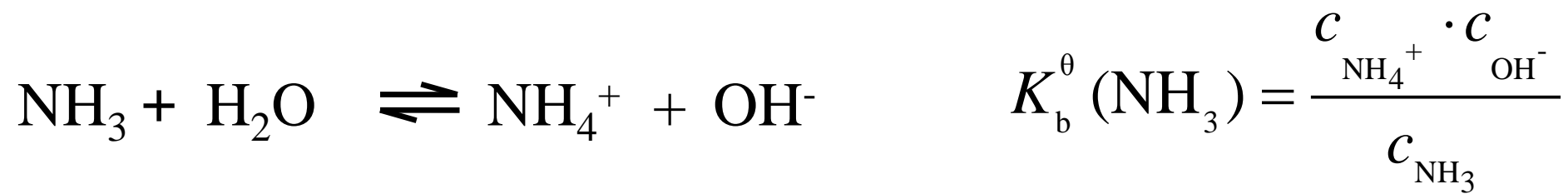
溶液中能产生 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀

例5：在 $0.50\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 镁盐溶液中, 加入等体积 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水,

(2) 需在每升氨水中再加入 NH_4Cl 固体若干, 才能恰好不产生沉淀?

分析： $Q = c_{\text{Mg}^{2+}} \cdot \left(c_{\text{OH}^-}\right)^2 \leq K_{\text{sp}}^{\theta} [\text{Mg}(\text{OH})_2] = 5.61 \times 10^{-12}$

$$c_{\text{OH}^-} \leq \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}^{\theta} [\text{Mg}(\text{OH})_2]}{c_{\text{Mg}^{2+}}}}$$



解：为了不使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀析出，应使 $Q \leq K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{Mg}(\text{OH})_2)$

$$c_{\text{OH}^-} \leq \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}^{\theta} [\text{Mg}(\text{OH})_2]}{c_{\text{Mg}^{2+}}}} = \sqrt{\frac{5.61 \times 10^{-12}}{0.25}}$$

设含 NH_4Cl 固体的氨水与镁盐溶液混合后， $c_{\text{NH}_4^+} = x \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

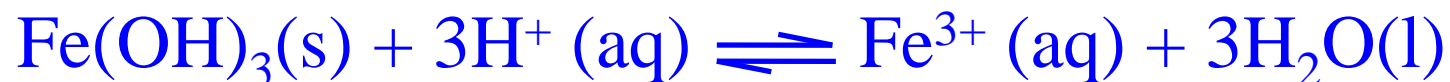
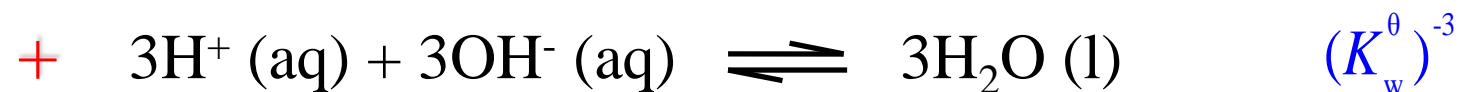
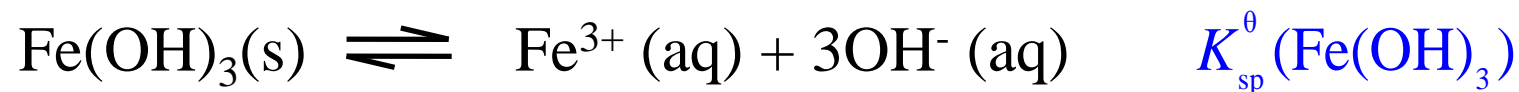


$$\begin{array}{ccc} 0.05 - \left(\frac{5.61 \times 10^{-12}}{0.25}\right)^{\frac{1}{2}} & x + \left(\frac{5.61 \times 10^{-12}}{0.25}\right)^{\frac{1}{2}} & \left(\frac{5.61 \times 10^{-12}}{0.25}\right)^{\frac{1}{2}} \\ \approx 0.05 & \approx x & \end{array}$$

$$K_{\text{b}}^{\theta}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.74 \times 10^{-5} = \frac{\left(\frac{5.61 \times 10^{-12}}{0.25}\right)^{\frac{1}{2}} x}{0.05} \quad x = 0.18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

每升 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液中加入 NH_4Cl 的质量： $2 \times 0.18 \times 53.5 = 19.3 \text{ g}$

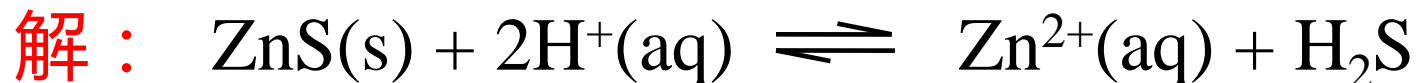
通过酸碱反应使相关离子生成弱电解质



$$K^{\theta} = \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{Fe(OH)}_3)}{(K_{\text{w}}^{\theta})^3}$$

(2) 生成弱酸

例6： 试通过计算说明：0.10 mol ZnS 可溶于 1.0 L 稀盐酸；而同样量的 SnS 沉淀不能完全溶于稀盐酸。已知： $K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{ZnS})=2.5\times 10^{-22}$ ， $K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{SnS})=1.0\times 10^{-25}$



$$\begin{aligned} K^{\theta} &= \frac{c_{\text{Zn}^{2+}} \cdot c_{\text{H}_2\text{S}}}{c(\text{H}^+)^2} = \frac{c_{\text{Zn}^{2+}} \cdot c_{\text{H}_2\text{S}} \cdot \cancel{c_{\text{S}^{2-}}}}{c(\text{H}^+)^2 \cdot \cancel{c_{\text{S}^{2-}}}} = \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{ZnS})}{K_{\text{a}_1}^{\theta}(\text{H}_2\text{S}) \cdot K_{\text{a}_2}^{\theta}(\text{H}_2\text{S})} \\ &= \frac{2.5 \times 10^{-22}}{1.07 \times 10^{-7} \times 1.26 \times 10^{-13}} = 0.019 \end{aligned}$$

假定 0.10 mol ZnS 能溶于 1.0L 稀盐酸中, 则:



平衡时浓度/mol·L⁻¹

0.10

0.10

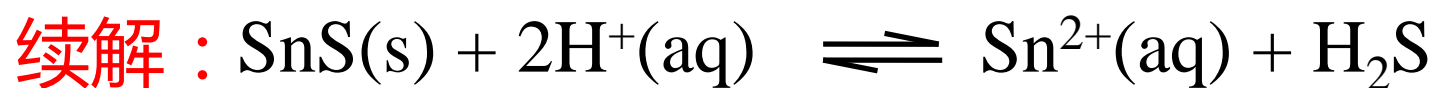
$$K^{\theta} = \frac{c_{\text{Zn}^{2+}} \cdot c_{\text{H}_2\text{S}}}{c(\text{H}^+)^2} = \frac{0.1 \times 0.1}{c(\text{H}^+)^2} = 0.019$$

当 0.10mol 的 ZnS 完全溶解生成 0.10mol H_2S 时, 需消耗 0.20mol H^+

初始 $c_{\text{H}^+} = 0.73 + 0.1 \times 2 = 0.93 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\therefore 0.10\text{mol ZnS}$ 可溶于 1.0L 稀盐酸

例6：试通过计算说明：0.10mol ZnS 可溶于 1.0L 稀盐酸；而同样量的 SnS 沉淀不能完全溶于稀盐酸。已知： $K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{ZnS})=2.5\times 10^{-22}$ ， $K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{SnS})=1.0\times 10^{-25}$



$$K^{\theta} = \frac{c_{\text{Sn}^{2+}} \cdot c_{\text{H}_2\text{S}}}{c(\text{H}^+)^2} = \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{SnS})}{K_{\text{a}_1}^{\theta}(\text{H}_2\text{S}) \cdot K_{\text{a}_2}^{\theta}(\text{H}_2\text{S})} = \frac{1.0 \times 10^{-25}}{1.07 \times 10^{-7} \times 1.26 \times 10^{-13}} = 7.42 \times 10^{-6}$$

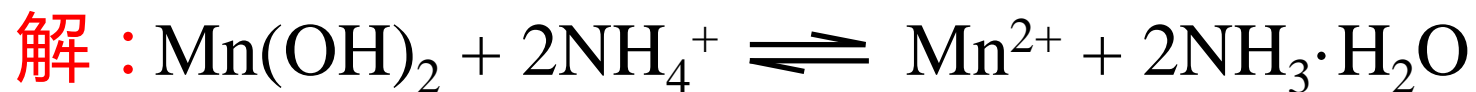
假定 0.10mol SnS 能溶于 1.0L 盐酸中, 计算得平衡时： $c_{\text{H}^+} = 36.8\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

而市售浓盐酸为 $12\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，所以 0.10 mol 的 SnS 沉淀不能完全溶于稀盐酸

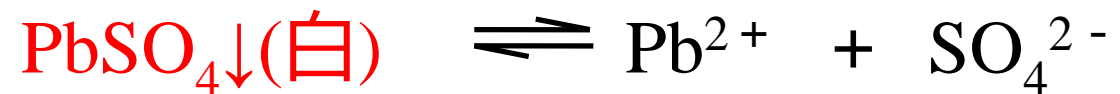
(3) 生成弱碱

例7: 欲恰好溶解 0.010 mol Mn(OH)_2 , 需要1.0 L 多大浓度的 NH_4Cl ?

$$\text{已知: } K_{\text{sp}}^{\theta}[\text{Mn(OH)}_2] = 1.9 \times 10^{-13} \quad K_{\text{b}}^{\theta}(\text{NH}_3) = 1.74 \times 10^{-5}$$



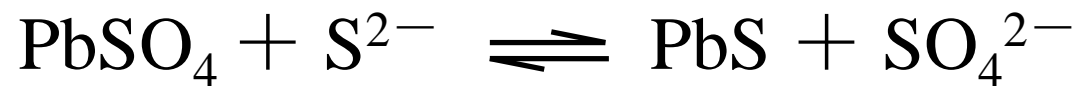
3. 沉淀的转化



+



\Downarrow



沉淀转化的条件

若上述两种沉淀溶解平衡同时存在，则有

$$K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{PbSO}_4) = c_{\text{Pb}^{2+}} \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}} = 2.5 \times 10^{-8} \quad K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{PbS}) = c_{\text{Pb}^{2+}} \cdot c_{\text{S}^{2-}} = 8.0 \times 10^{-28}$$

两式相除得

$$\frac{c_{\text{S}^{2-}}}{c_{\text{SO}_4^{2-}}} = \frac{1}{3.2 \times 10^{19}}$$

只要保持

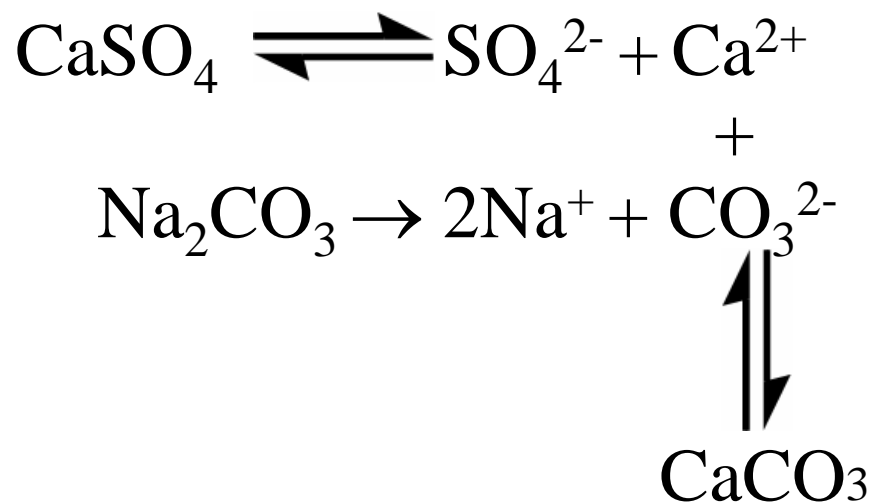
$$c_{\text{S}^{2-}} \geq \frac{1}{3.2 \times 10^{19}} \cdot c_{\text{SO}_4^{2-}}$$

PbSO_4 就会转变为 PbS ，对于 $c_{\text{S}^{2-}}$ 的要求非常低

反过来，由溶解度极小的 PbS 转化为溶解度较大的 PbSO_4 则非常困难

化学与生活 如何除去水垢 (CaSO₄) ?

可以用饱和Na₂CO₃溶液处理，使之转化为易溶于酸的CaCO₃后再除去

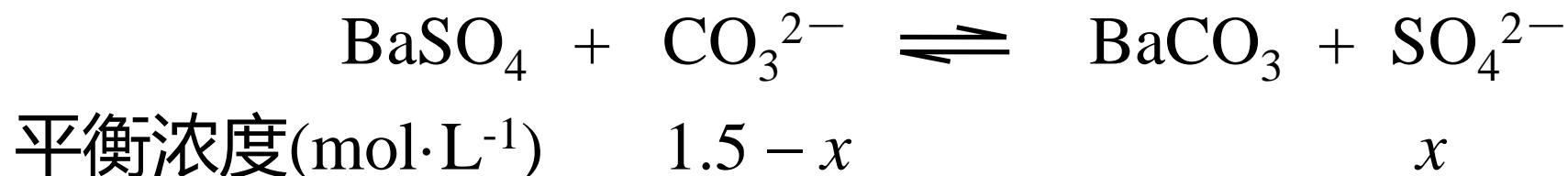


$$K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{CaSO}_4) > K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{CaCO}_3)$$



例8： 0.20L $1.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液可以使多少摩尔 BaSO_4 固体转化？

解： 设 1L $1.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液可以转化 x 摩尔 BaSO_4



$$K^\theta = \frac{c_{\text{SO}_4^{2-}}}{c_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{c_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot c_{\text{Ba}^{2+}}}{c_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot c_{\text{Ba}^{2+}}} = \frac{K_{\text{sp}}^\theta(\text{BaSO}_4)}{K_{\text{sp}}^\theta(\text{BaCO}_3)} = \frac{1.08 \times 10^{-10}}{2.58 \times 10^{-9}} = 0.042$$

$$\text{所以} \quad \frac{c_{\text{SO}_4^{2-}}}{c_{\text{CO}_3^{2-}}} = \frac{x}{1.5 - x} = 0.042 \quad \text{解得} \quad x = c_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.06$$

\therefore 0.20 L $1.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液可以使 0.012 mol BaSO_4 固体转化