



# 普通化学 (乙)

## 第4章 溶液中的化学平衡

主讲老师：厉刚



# 目

# 录

第1节 弱酸弱碱的解离平衡

第2节 沉淀溶解平衡

第3节 氧化还原反应与电化学

## 第2节 沉淀溶解平衡



### 2.1 溶度积原理

### 2.2 沉淀溶解平衡的移动

### 2.3 多种沉淀之间的平衡

## 2.1 溶度积原理



### 1、溶度积常数

各种电解质在水中有不同的溶解度，通常将在100 g水中溶解量小于0.01g的电解质称为**难溶电解质**。

难溶电解质在水中会发生一定程度的**溶解**，当达到**饱和溶液**时，未溶解的难溶电解质固体与溶液中的离子建立一个**动态平衡**，这个平衡称为难溶电解质的**沉淀-溶解平衡**。例如沉淀-溶解平衡： $\text{AgCl(s)} = \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

该反应的标准平衡常数为：

$$K^{\ominus} = \frac{c(\text{Ag}^+)}{c^{\ominus}} \frac{c(\text{Cl}^-)}{c^{\ominus}} \quad \text{简写为:} \quad K^{\ominus} = c(\text{Ag}^+)c(\text{Cl}^-)$$

此平衡常数又称**溶度积常数** $K_{sp}^{\ominus}$ 。 $K_{sp}^{\ominus}$ 值的大小反映了难溶电解质的**溶解程度**，其值与温度有关，与浓度无关。

一些常见难溶电解质的 $K_{sp}^{\ominus}$ 见附录VI。

**例1** 由附录III的热力学数据计算298.15 K时AgCl(s)的溶度积常数。

**解：**



$$\Delta_f G_m^\ominus (298.15)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad -109.8 \quad 77.11 \quad -131.2$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus (B) \\ &= (77.11 - 131.2) - (-109.8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 55.71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\text{由 } \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_{sp}^\ominus$$

$$\begin{aligned}\text{得 } \ln K_{sp}^\ominus &= -\Delta_r G_m^\ominus / RT \\ &= -55.71 \times 1000 / (8.314 \times 298.15) \\ &= -22.47\end{aligned}$$

$$K_{sp}^\ominus = 1.74 \times 10^{-10}$$

## 2、溶度积常数和溶解度的相互换算



**例2** 25°C时,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 的溶解度为 $0.0217 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 试计算 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 的 $K_{sp}^\ominus$ 。

**解:**

$$c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \frac{s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} = \frac{0.0217 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}}{331.8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 6.54 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$



平衡时浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $2s$   $s$

可得  $K_{sp}^\ominus = c(\text{Ag}^+)^2 \cdot c(\text{CrO}_4^{2-}) = (2s)^2 \cdot s = 4s^3$   
 $= 4 \times (6.54 \times 10^{-5})^3 = 1.12 \times 10^{-12}$

**例3** 25°C时AgBr(s) 的 $K_{sp}^{\ominus} = 5.35 \times 10^{-13}$ , 试计算AgBr(s)的溶解度 (以物质的量浓度表示)。

**解:** 溴化银的溶解平衡为:



设AgBr(s)的溶解度为 $s$ , 则 $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Br}^-) = s$

$$K_{sp}^{\ominus} = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Br}^-) = s \cdot s = 5.35 \times 10^{-13}$$

则,

$$s = \sqrt{5.35 \times 10^{-13}} = 7.31 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

即AgBr的溶解度为 $7.31 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

# 溶度积常数越大，对应的溶解度就大？



相同类型的难溶电解质， $K_{sp}^{\ominus}$  大，对应的溶解度  $s$  也大。

但是，不同类型的难溶电解质不能直接用溶度积的大小来判断其溶解度，如AgCl(s)和Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>(s)。

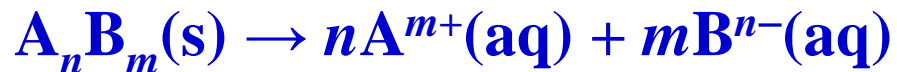
分子式	$K_{sp}^{\ominus}$	溶解度 $s/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
AgCl	$1.8 \times 10^{-10}$	$1.3 \times 10^{-5}$
AgBr	$5.0 \times 10^{-13}$	$7.1 \times 10^{-7}$
AgI	$8.3 \times 10^{-17}$	$9.1 \times 10^{-9}$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1.120 \times 10^{-12}$	$6.54 \times 10^{-5}$



### 3、溶度积原理



难溶电解质溶液中，其离子浓度幂的乘积称为离子积，用符号 $Q_i$ 表示：



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

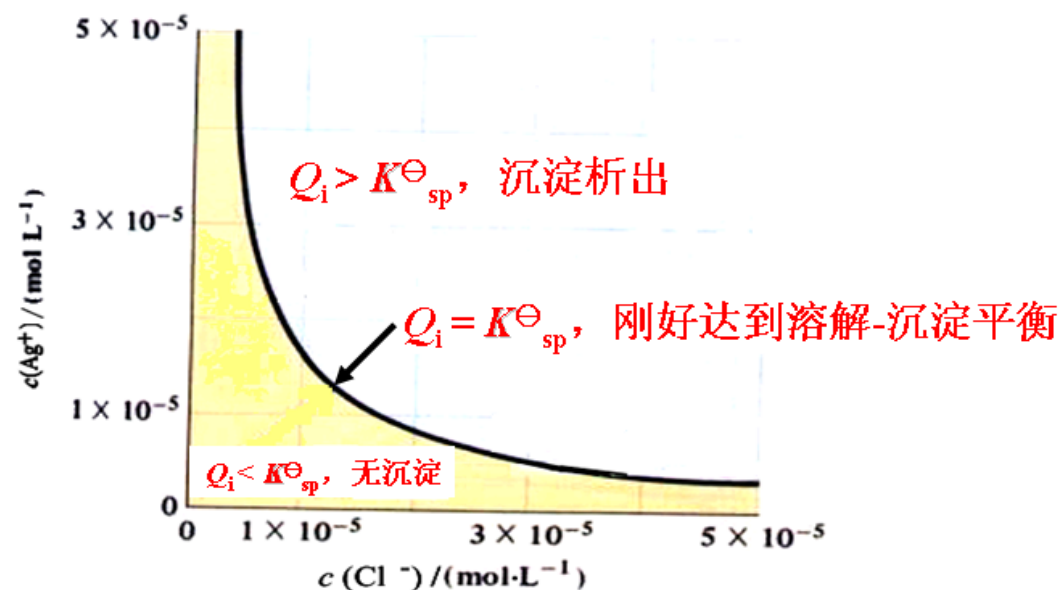
$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_i = -RT \ln K_{sp}^\ominus + RT \ln Q_i$$

$$\Delta_r G_m = RT \ln \frac{Q_i}{K_{sp}^\ominus}$$

$Q_i < K_{sp}^\ominus$  ,  $\Delta_r G_m < 0$  , 向右移动, 沉淀溶解

$Q_i > K_{sp}^\ominus$  ,  $\Delta_r G_m > 0$  , 向左移动, 沉淀析出

$Q_i = K_{sp}^\ominus$  ,  $\Delta_r G_m = 0$  , 处于沉淀-溶解平衡



**例4** 将等体积的 $4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{AgNO}_3$ 和 $4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 混合，通过计算判断是否有 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 沉淀产生。已知 $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.12 \times 10^{-12}$ 。

**解：**等体积混合后，浓度为原来的一半。

$$c(\text{Ag}^+) = 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; c(\text{CrO}_4^{2-}) = 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$Q_i = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})$$

$$= (2 \times 10^{-3})^2 \times 2 \times 10^{-3}$$

$$= 8 \times 10^{-9} > K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$$

所以有沉淀析出。

**例5**  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ 溶液与 $\text{KBr}$ 溶液等体积混合，溶液中 $\text{KBr}$ 浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，判断是否有 $\text{AgBr}$ 沉淀生成？已知 $K_f^\ominus\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\} = 1.12 \times 10^7$ ， $K_{sp}^\ominus(\text{AgBr}) = 5.0 \times 10^{-13}$

**解：** 设 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 配离子离解所生成的 $c(\text{Ag}^+) = x \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，



平衡浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$      $0.10 - x$                        $x$                $2x$

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 解离度较小，故 $0.10 - x \approx 0.10$ ，代入 $K_d^\ominus$ 表达式得

$$K_d^\ominus = \frac{1}{K_f^\ominus} = \frac{x(2x)^2}{0.10 - x} = \frac{x(2x)^2}{0.10} = \frac{1}{1.12 \times 10^7}$$

得  $x = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，即 $c(\text{Ag}^+) = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$Q_i = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Br}^-) = 1.3 \times 10^{-3} \times 0.10 = 1.3 \times 10^{-4} > K_{sp}^\ominus(\text{AgBr})$$

所以有 $\text{AgBr}(\text{s})$ 沉淀产生。

## 2.2 沉淀溶解平衡的移动



### 1、影响难溶电解质溶解度的因素

#### (a) 同离子效应

因加入含有相同离子的易溶强电解质，而使难溶电解质溶解度降低的效应称为同离子效应。与酸碱平衡中的同离子效应相同。



- ① 在上述饱和溶液中加入NaCl时，平衡朝生成沉淀的方法进行，溶液中 $\text{Ag}^+$ 浓度小于AgCl溶解在纯水中的 $\text{Ag}^+$ 浓度。
- ② 在上述饱和溶液中加入 $\text{AgNO}_3$ 时，平衡朝生成沉淀的方法进行，溶液中 $\text{Cl}^-$ 浓度小于AgCl溶解在纯水中的 $\text{Cl}^-$ 浓度。

**例6** 分别计算 $\text{BaSO}_4(\text{s})$ 在纯水和 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的溶解度。

已知 $25^\circ\text{C}$ 时 $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{BaSO}_4)=1.07\times 10^{-10}$

**解：** 设 $\text{BaSO}_4(\text{s})$ 在纯水中的溶解度为 $s$ ， 则：

$$s^2=K_{\text{sp}}^\ominus(\text{BaSO}_4) \quad s=1.03\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

设 $\text{BaSO}_4$ 在 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的溶解度为  $x \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



平衡时浓度 /  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

	$x$	$0.010+x$
--	-----	-----------

因为溶解度 $x$ 很小，所以  $0.010+x \approx 0.010$

$$0.010x = 1.07\times 10^{-10}$$

$$x = 1.07\times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

## (b) 盐效应



在难溶电解质溶液中，加入易溶强电解质而使难溶电解质的溶解度增大的作用称为盐效应。

AgCl(s)在KNO<sub>3</sub>溶液中的溶解度 (25°C )

$c(\text{KNO}_3)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.00	0.0010	0.00500	0.0100
$s(\text{AgCl})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	1.278	1.325	1.385	1.427

盐效应的解释（类似于酸碱平衡中的盐效应）

$$Q_i = a(\text{Ag}^+) a(\text{Cl}^-) = \gamma(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Ag}^+) \cdot \gamma(\text{Cl}^-) \cdot c(\text{Cl}^-)$$

沉淀溶解平衡时， $Q_i = K_{\text{sp}}^\ominus$ ，加入KNO<sub>3</sub>后，离子强度 $I$ 增加，导致活度系数 $\gamma$ 减少，此时 $Q_i < K_{\text{sp}}^\ominus$ ，平衡朝右移动，即AgCl(s)的溶解度增加。

## 2、沉淀的溶解



- (a) 生成弱电解质使沉淀溶解
- (b) 发生氧化还原反应使沉淀溶解
- (c) 生成配合物使沉淀溶解

## (a) 生成弱电解质使沉淀溶解



例：在含有固体 $\text{CaCO}_3(\text{s})$  的饱和溶液中加入盐酸，系统存在下列平衡的移动。



+





**例7** 使0.1 mol FeS(s)完全溶于1 L盐酸中，求所需盐酸的最低浓度。

总反应为： $\text{FeS(s)} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S}$

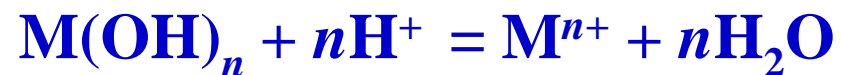
$$K = \frac{c(\text{Fe}^{2+})c(\text{H}_2\text{S})}{c(\text{H}^+)^2} \cdot \frac{c(\text{S}^{2-})}{c(\text{S}^{2-})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{FeS})}{K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) \cdot K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S})}$$

当0.10 mol FeS(s)完全溶于1.0 L盐酸时： $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{H}_2\text{S}) = 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{H}_2\text{S}) \cdot K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) \cdot K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S})}{K_{\text{sp}}(\text{FeS})}} = \sqrt{\frac{0.10 \times 0.10 \times 1.1 \times 10^{-7} \times 1.3 \times 10^{-13}}{6.3 \times 10^{-18}}} = 4.8 \times 10^{-3}$$

因此，所需的盐酸的最初浓度为： $0.0048 + 0.20 = 0.205 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

# 难溶金属氢氧化物的酸溶解



$$K = \frac{c(\text{M}^{n+})}{c^n(\text{H}^+)} = \frac{c(\text{M}^{n+}) \cdot c^n(\text{OH})}{c^n(\text{H}^+) \cdot c^n(\text{OH})} = \frac{K_{\text{sp}}}{(K_{\text{w}})^n}$$

室温时,  $K_{\text{w}}^{\ominus} = 10^{-14}$ , 而一般有:

MOH的 $K_{\text{sp}}^{\ominus}$ 大于 $10^{-14}$ (即 $K_{\text{w}}^{\ominus}$ ),

$\text{M(OH)}_2$  的 $K_{\text{sp}}^{\ominus}$ 大于 $10^{-28}$ (即 $(K_{\text{w}}^{\ominus})^2$ ),

$\text{M(OH)}_3$ 的 $K_{\text{sp}}^{\ominus}$ 大于 $10^{-42}$  (即 $(K_{\text{w}}^{\ominus})^3$ ) ,

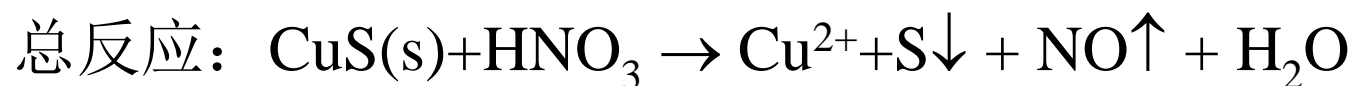
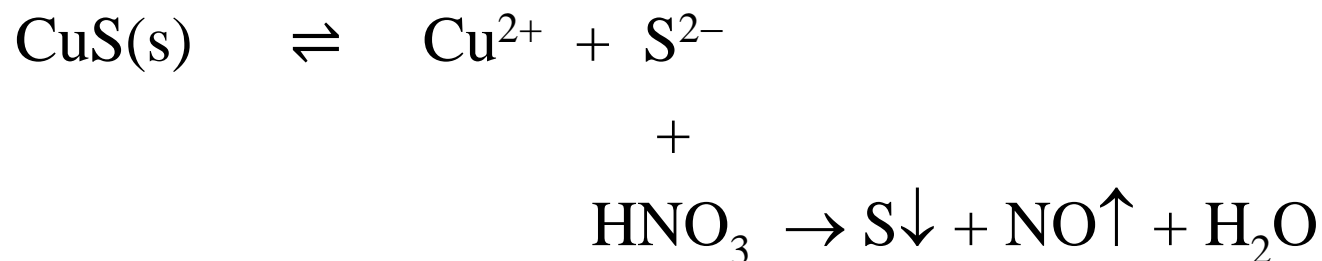
所以反应平衡常数都大于1, 表明金属氢氧化物一般都能溶于强酸。



## (b) 发生氧化还原反应使沉淀溶解

有些金属硫化物的 $K_{sp}^{\ominus}$ 数值特别小，因而不能用盐酸溶解。

如CuS ( $K_{sp}^{\ominus}$ 为 $1.27 \times 10^{-36}$ ) 需用硝酸：



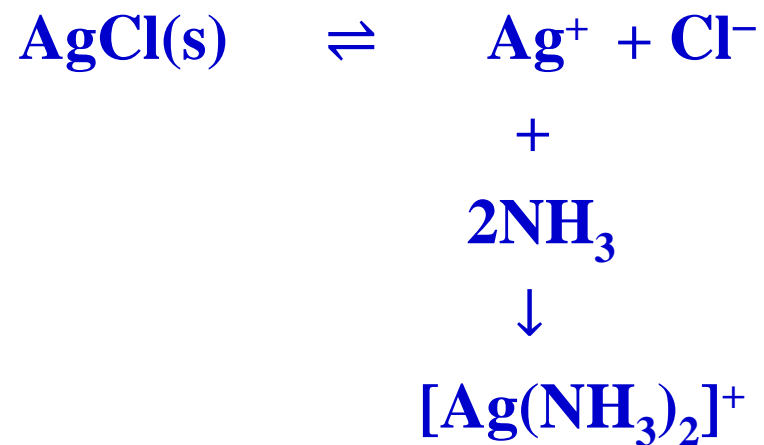
HgS ( $K_{sp}^{\ominus}=6.44 \times 10^{-53}$ ) 需用王水才能溶解：



## (c) 生成配合物使沉淀溶解



例如AgCl(s)不溶于酸，但可溶于NH<sub>3</sub>溶液：



**例8** 在1.00 L氨水中溶解0.100 mol AgCl(s)，问氨水的最初浓度至少应该是多少？

**解：**溶解反应： $\text{AgCl(s)} + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$

$$K^\ominus = K_f^\ominus K_{\text{sp}}^\ominus = 10^{7.05} \times 10^{-9.75} = 2.00 \times 10^{-3}$$

若AgCl(s)全部溶解，Ag<sup>+</sup>全部转化为[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>，则平衡时[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>的浓度为0.100 mol·L<sup>-1</sup>，Cl<sup>-</sup>的浓度为0.100 mol·L<sup>-1</sup>。代入上式得：

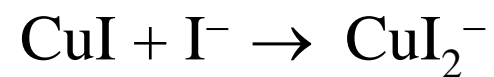
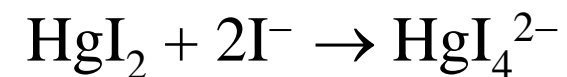
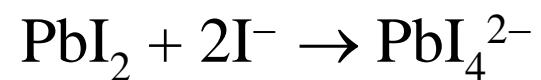
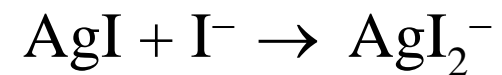
$$\frac{0.100 \times 0.100}{c^2(\text{NH}_3)} = 2.00 \times 10^{-3}$$

解得平衡时， $c(\text{NH}_3) = 2.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

溶解过程中消耗的氨水浓度为： $2 \times 0.100 = 0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

因此氨水的最初浓度为： $2.25 + 0.200 = 2.45 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

难溶卤化物可以与过量的卤素离子形成配离子而溶解。



## 2.3 多种沉淀之间的平衡



### 1、分步沉淀

当溶液中存在多种离子，加入沉淀剂时，先后出现沉淀的现象，称为**分步沉淀**（fractional precipitation）。

例如，在浓度为0.01 mol/L的**I<sup>-</sup>**和**Cl<sup>-</sup>**溶液中，逐滴加入AgNO<sub>3</sub>试剂，开始生成黄色的AgI沉淀，到AgNO<sub>3</sub>的添加量到一定量时，才出现白色的AgCl沉淀。计算开始生成AgI沉淀和AgCl沉淀时所需要的Ag<sup>+</sup>浓度：

$$\text{AgI(s): } c(\text{Ag}^+) > \frac{K_{sp}^{\ominus}(\text{AgI})}{c(\text{I}^-)} = \frac{8.3 \times 10^{-17}}{0.01} = 8.3 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{AgCl(s): } c(\text{Ag}^+) > \frac{K_{sp}^{\ominus}(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.01} = 1.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

当开始出现AgCl沉淀时，溶液中的I<sup>-</sup>浓度为：

$$c(I^-) = \frac{K_{sp}^\ominus(AgI)}{c(Ag^+)} = \frac{8.3 \times 10^{-17}}{1.8 \times 10^{-8}} = 4.6 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

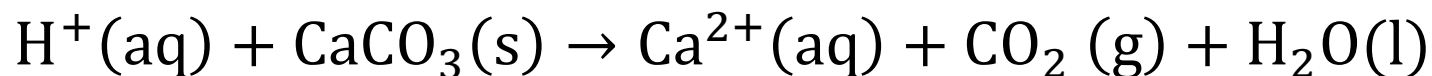
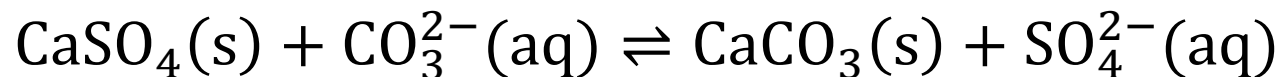
因此可以认为，当开始出现AgCl沉淀时，溶液中的I<sup>-</sup>已沉淀完全（浓度低于 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）



## 2、沉淀的转化



由一种沉淀转化为另一种沉淀的过程称为**沉淀的转化**（inversion of precipitate）。例如，锅炉中的锅垢（ $\text{CaSO}_4$ ）很难用酸溶解除去，一般可先转化为 $\text{CaCO}_3$ 沉淀，然后用酸溶解：



## 第四章第二次作业



浙江大学  
ZHEJIANG UNIVERSITY

**P220~224**

**17、18、19、20、58**

# THANKS

---