



浙江大学  
ZHEJIANG UNIVERSITY

# 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： $\text{AgCl}(s) = \text{Ag}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$

该反应的标准平衡常数为：

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

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：

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



$$-109.8 \quad \quad \quad 77.11 \quad \quad -131.2$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\ominus (B)$$

$$= (77.11 - 131.2) - (-109.8) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 55.71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

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

$$= -55.71 \times 1000 / (8.314 \times 298.15)$$

$$= -22.47$$

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

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



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？



浙江大学  
ZHEJIANG UNIVERSITY

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

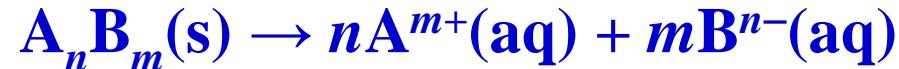
但是，不同类型的难溶电解质不能直接用溶度积的大小来判断其溶解度，如AgCl(s)和Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>(s)。

| 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：



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

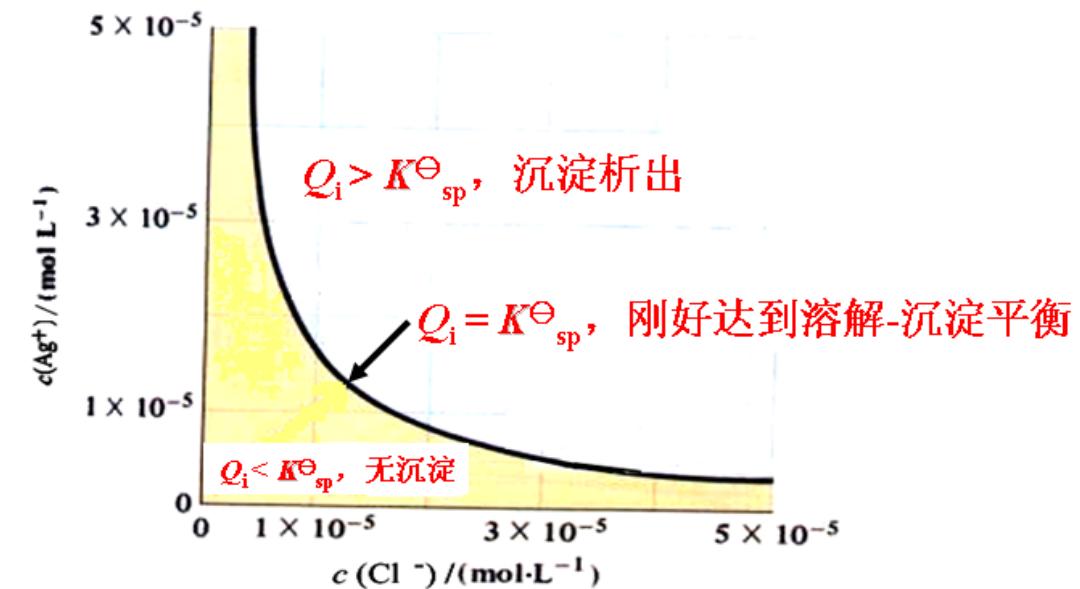
$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q_i = -RT \ln K_{sp}^\ominus + RT \ln Q_i$$

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

$Q_i < K_{sp}^\ominus$ ,  $\Delta_r G_m < 0$ , 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。

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

$$\begin{aligned} Q_i &= c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-}) \\ &= (2 \times 10^{-3})^2 \times 2 \times 10^{-3} \\ &= 8 \times 10^{-9} > K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) \end{aligned}$$

所以有沉淀析出。



例5 0.2 mol·L<sup>-1</sup>的[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>NO<sub>3</sub>溶液与KBr溶液等体积混合，溶液中KBr浓度为0.1 mol·L<sup>-1</sup>，判断是否有AgBr沉淀生成？已知 $K_f^\ominus\{[Ag(NH_3)_2]^+\} = 1.12 \times 10^7$ ,  $K_{sp}^\ominus(AgBr) = 5.0 \times 10^{-13}$

解：设[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>配离子离解所生成的 $c(Ag^+) = x$  mol·L<sup>-1</sup>,



平衡浓度/mol·L<sup>-1</sup>    0.10-x                x            2x

[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>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  $x = 1.3 \times 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup>，即 $c(Ag^+) = 1.3 \times 10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup>

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

所以有AgBr(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 $\text{AgCl}$ 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 $\text{AgCl}$ 溶解在纯水中的 $\text{Cl}^-$ 浓度。



例6 分别计算 $\text{BaSO}_4(s)$ 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 $\text{BaSO}_4(s)$ 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  $x \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

则



$$\begin{array}{ccc} \text{平衡时浓度 / mol}\cdot\text{L}^{-1} & x & 0.010+x \end{array}$$

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。

$\text{AgCl(s)}$ 在 $\text{KNO}_3$ 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 $\text{KNO}_3$ 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 $\text{AgCl(s)}$ 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 $\text{CaCO}_3(s)$  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



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

室温时,  $K_w^\Theta = 10^{-14}$ , 而一般有:

MOH的 $K_{sp}^\Theta$ 大于 $10^{-14}$ (即 $K_w^\Theta$ ),

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

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

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

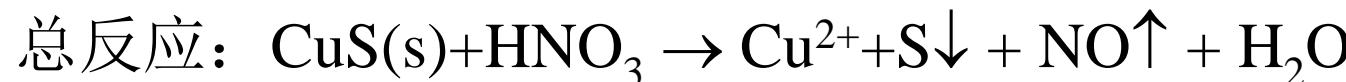
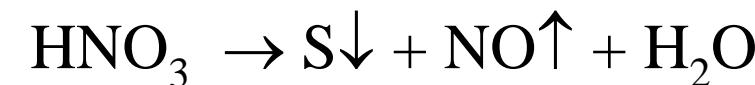


有些金属硫化物的 $K_{sp}^{\ominus}$ 数值特别小，因而不能用盐酸溶解。

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：

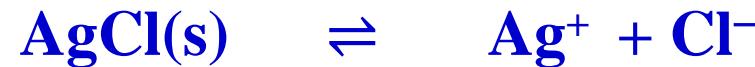


### (c) 生成配合物使沉淀溶解



浙江大学  
ZHEJIANG UNIVERSITY

例如 $\text{AgCl(s)}$ 不溶于酸，但可溶于 $\text{NH}_3$ 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： $\text{AgCl}(s) + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$

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

若 $\text{AgCl}(s)$ 全部溶解， $\text{Ag}^+$ 全部转化为 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ，则平衡时 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的浓度为0.100  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $\text{Cl}^-$ 的浓度为0.100  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。代入上式得：

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

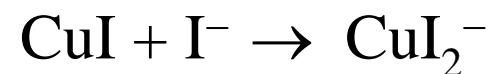
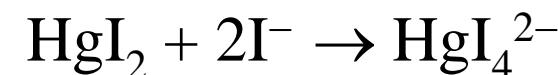
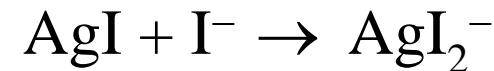
解得平衡时， $c(\text{NH}_3) = 2.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

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：

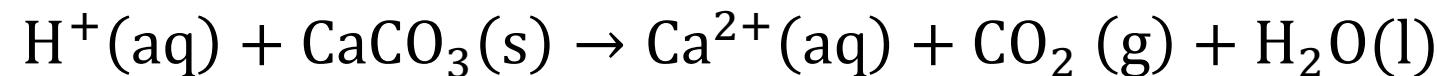
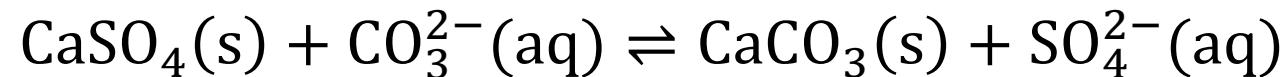
$$c(I^-) = \frac{K_{sp}^\ominus(AgI)}{c(Ag^+)} = \frac{8.3 \times 10^{-17}}{1.8 \times 10^{-8}} = 4.6 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

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  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ）



## 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



P220~224

17、18、19、20、58



浙江大学  
ZHEJIANG UNIVERSITY

# THANKS

---