

第10章 沉淀溶解平衡

1. ①25℃时 PbI_2 在纯水中溶解度为 $1.29 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 求 PbI_2 的溶度积。
 ②25℃时 BaCrO_4 在纯水中溶解度为 $2.91 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 求 BaCrO_4 的溶度积。

解: ①
$$K_{sp}(\text{PbI}_2) = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^-]^2$$

$$= (1.29 \times 10^{-3})(2 \times 1.29 \times 10^{-3})^2 = 8.58 \times 10^{-9}$$

②
$$K_{sp}(\text{BaCrO}_4) = [\text{Ba}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}]$$

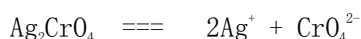
$$= \left(\frac{2.91 \times 10^{-3}}{253.32}\right)^2 = 1.32 \times 10^{-10}$$

2. AgIO_3 和 Ag_2CrO_4 的溶度积分别为 9.2×10^{-9} 和 1.12×10^{-12} , 通过计算说明:

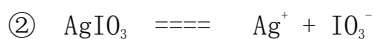
- ①哪种物质在水中的溶解度大?
 ②哪种物质在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液中溶解度大?

解: ① $\text{AgIO}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{IO}_3^-$

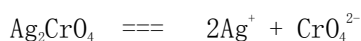
$$S_1 = \sqrt{K_{sp}(\text{AgIO}_3)} = \sqrt{9.2 \times 10^{-9}} = 9.59 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



$$\begin{array}{ccc} C_{\text{平}} & 2S_2 & S_2 \\ K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = 4S_2^3 & S_2 = 6.54 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{array}$$



$$\begin{array}{ccc} C_{\text{平}} & 0.01+x & x \\ K_{sp} = (0.01+x)x = 9.2 \times 10^{-9} & x = 9.2 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{array}$$



$$\begin{array}{ccc} C_{\text{平}} & 0.01+2y & y \\ K_{sp} = (0.01+2y)^2 y = 1.12 \times 10^{-12} & y = 1.12 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{array}$$

3. 现有 100 mL Ca^{2+} 和 Ba^{2+} 的混合液, 两种离子的浓度都为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

- ①用 Na_2SO_4 作沉淀剂能否将两种离子分离?
 ②加入多少 Na_2SO_4 才能使 BaSO_4 完全沉淀?

解: ① $K_{sp}(\text{CaSO}_4) = 7.1 \times 10^{-5}$ $K_{sp}(\text{BaSO}_4) = 1.07 \times 10^{-10}$

$$\text{Ca}^{2+} \text{沉淀时: } [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{7.1 \times 10^{-5}}{0.01} = 7.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{此时: } [\text{Ba}^{2+}] = \frac{1.07 \times 10^{-10}}{7.1 \times 10^{-3}} = 1.5 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

可将两种离子分离。

② $W = 142.04 \times 0.01 \times 0.1 = 0.142 \text{ g}$

4. 1 L 多大浓度的 NH_4Cl 溶液可使 1 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀溶解?

解:

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{1}{58.32} = 0.017 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



$$K = \frac{[\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{NH}_4^+]^2} \cdot \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{K_{sp}}{K_b^2} = \frac{5.61 \times 10^{-12}}{(1.77 \times 10^{-5})^2} = 0.018$$

$$K = \frac{0.017 \times 0.034^2}{x^2} = 0.018 \quad x = 0.033 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_0(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0.033 + 0.034 = 0.067 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

5. 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$ 溶液中通入 H_2S 达饱和, 是否有 CuS 沉淀生成?

解:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{0.1 \times 1.76 \times 10^{-5}} = 1.33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\begin{aligned} [\text{S}^{2-}] &= \frac{K_1 K_2 [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} \\ &= \frac{5.7 \times 10^{-8} \times 1.2 \times 10^{-15} \times 0.1}{(1.33 \times 10^{-3})^2} = 3.9 \times 10^{-18} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$$J = [\text{Cu}^{2+}][\text{S}^{2-}] = 0.1 \times 3.9 \times 10^{-18} = 3.9 \times 10^{-19}$$

$$\therefore J > K_{sp} = 1.27 \times 10^{-36} \quad \therefore \text{有沉淀生成。}$$

6. 计算下列反应的平衡常数, 并讨论反应的方向:



$$\begin{aligned} K &= \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{H}_2\text{S}][\text{Ac}^-]^2}{[\text{HAc}]^2} = \frac{K_{sp} \cdot K_a^2(\text{HAc})}{K_1 \cdot K_2(\text{H}_2\text{S})} \\ &= \frac{9.04 \times 10^{-29} \times (1.76 \times 10^{-5})^2}{5.7 \times 10^{-8} \times 1.2 \times 10^{-15}} = 4.09 \times 10^{-16} \end{aligned}$$

平衡常数很小, 所以反应逆向进行

7. 定量分析中用 AgNO_3 溶液滴定 Cl^- 溶液, 用 K_2CrO_4 作指示剂, 问滴定终点时溶液中的 CrO_4^{2-} 离子的浓度多大合适? 设终点时溶液体积为 50 ml , 在滴定开始时加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 K_2CrO_4 溶液多少毫升?

解: Cl^- 定量沉淀时:
$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1.77 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-6}} = 1.77 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

此时 Ag_2CrO_4 沉淀指示终点
$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{sp}}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{1.12 \times 10^{-12}}{(1.77 \times 10^{-4})^2} = 3.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$3.6 \times 10^{-5} \times 50 = 0.1x \quad x = 0.02ml$$

8. 今有一溶液，每毫升含 Mg^{2+} 和 Fe^{2+} 各 1mg，试计算：析出 $Mg(OH)_2$ 和 $Fe(OH)_2$ 沉淀的最低 pH 值。

$$\text{解：} [Mg^{2+}] = \frac{1}{24.31} = 0.0411 mol.L^{-1} \quad [Fe^{2+}] = \frac{1}{55.845} = 0.0179 mol.L^{-1}$$

要使 $Mg(OH)_2 \downarrow$:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{[Mg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{5.61 \times 10^{-12}}{0.0411}} = 1.17 \times 10^{-5} mol.L^{-1}$$

$$pOH = 4.93 \quad pH = 9.07$$

要使 $Fe(OH)_2 \downarrow$:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_{sp}}{[Fe^{2+}]}} = \sqrt{\frac{4.87 \times 10^{-17}}{0.0179}} = 5.21 \times 10^{-8} mol.L^{-1}$$

$$pOH = 7.28 \quad pH = 6.72$$

15. 用 Na_2CO_3 和 Na_2S 溶液处理 AgI 固体，能不能将 AgI 固体转化为 Ag_2CO_3 和 Ag_2S ?

解： $2AgI + CO_3^{2-} \rightleftharpoons Ag_2CO_3 + 2I^-$

$$K = \frac{[I^-]^2}{[CO_3^{2-}]} = \frac{K_{sp}^2(AgI)}{K_{sp}(Ag_2CO_3)} = \frac{(8.51 \times 10^{-17})^2}{8.45 \times 10^{-12}} = 8.57 \times 10^{-22}$$

不能转化

$2AgI + S^{2-} \rightleftharpoons Ag_2S + 2I^-$

$$K = \frac{K_{sp}^2(AgI)}{K_{sp}(Ag_2S)} = \frac{(8.51 \times 10^{-17})^2}{6.69 \times 10^{-50}} = 1.08 \times 10^{17} \quad \text{能转化}$$