

# 第10章 沉淀平衡

## 10-1 溶度积原理

## 10-2 沉淀与溶解

## 本章教学要求：

掌握 $K_{sp}$ 的意义及溶度积规则。掌握沉淀生成、溶解或转化的条件。熟悉有关溶度积常数和计算。

**本章重点：**  $K_{sp}$ 的意义及溶度积规则

**本章难点：** 沉淀溶解平衡的计算。

# 10--1 溶度积原理

## 一、溶度积常数

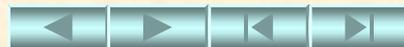
根据溶解度大小分类物质 严格来说，在水中绝对不溶的物质是没有的。

**难溶物质** 通常把溶解度小于 $0.01\text{g}/100\text{g}$ 的物质；

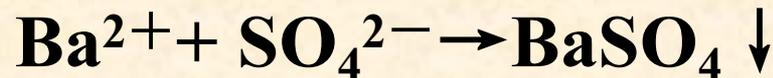
**微溶物质** 溶解度在 $0.01\sim 0.1\text{g}/100\text{g}$ 之间的物质；

**易溶物质** 溶解度较大者。

**难溶强电解质在水中的行为** 难溶强电解质例如 $\text{BaSO}_4$ 在水中虽然难溶，但溶液中还会有一定数量的 $\text{Ba}^{2+}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 离子，晶体和溶液相应的离子之间能达到动态的多相离子平衡，简称为**溶解平衡**。



将固体BaSO<sub>4</sub>放入水中，则存在下列过程：



溶解与沉淀的速度相等时，有：



$$K = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] / [\text{BaSO}_4]$$

$$K [\text{BaSO}_4] = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

$$K_{sp} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]。$$

$K_{sp}$ ：溶度积常数。



## 溶度积的一般通式:



$$K_{sp} = [A^{m+}]^n [B^{n-}]^m$$

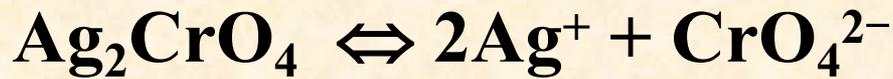
**溶度积表达式的含义:** 在一定温度下, 难溶电解质达到沉淀溶解平衡时, 饱和溶液中各离子浓度(连同次方)的积是个常数。如:

$Fe(OH)_3$ 的 $K_{sp}$ 表达式为:



$$K_{sp} = [Fe^{3+}] [OH^-]^3$$

$Ag_2CrO_4$ 的 $K_{sp}$ 表达式为:



$$K_{sp} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]$$

## 二、溶度积原理

**离子积**：在任意情况下，某难溶电解质溶液中，其离子浓度以其离子的化学计量数为指数的乘积称为离子积。 $J_i$ 。即：



$$J_i = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n \quad (\text{任意状态下})$$

$$K_{sp} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n \quad (\text{平衡状态下})$$

离子积和浓度商意义是相同的，溶度积是离子积的一种特例（平衡态的离子积）



$$J_i = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n \quad (\text{任意状态下})$$

$$K_{sp} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n \quad (\text{平衡状态下})$$

根据平衡移动原理，将 $J_i$ 与 $K_{sp}$ 比较，则能够判断沉淀是否生成或溶解：

- 1、当 $J_i = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n > K_{sp}$ 时，沉淀从溶液中析出。
- 2、当 $J_i = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n = K_{sp}$ 时，溶液为饱和溶液，若有沉淀存在，则达平衡。
- 3、当 $J_i = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n < K_{sp}$ 时，溶液为不饱和溶液，若有沉淀存在，则溶解。直至饱和。

根据 $J_i$ 和 $K_{sp}$ 的相对大小，判断沉淀是否生成或溶解的规则称**溶度积规则**。



根据溶度积规则，要使某物质从溶液中析出沉淀，必须增大其离子浓度，使 $J_i > K_{sp}$ 。

例：将0.02mol/LBaCl<sub>2</sub>溶液与0.02mol/LNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液等体积混合，有无沉淀BaSO<sub>4</sub>生成？已知BaSO<sub>4</sub>的 $K_{sp}=1.07 \times 10^{-10}$

解：两溶液混合后：

$$[\text{Ba}^{2+}] = 0.02 \times 1/2 = 0.01 \text{ mol/L}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0.02 \times 1/2 = 0.01 \text{ mol/L}$$

$$J_i = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 0.01 \times 0.01 = 1.0 \times 10^{-4}$$

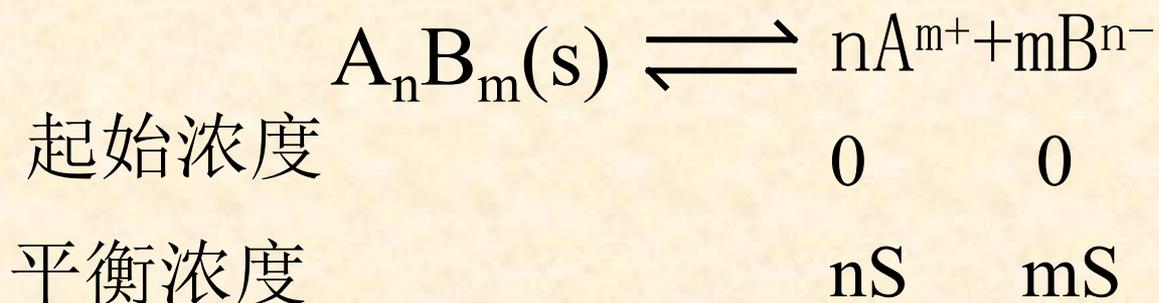
$$J_i > K_{sp} \quad \text{有BaSO}_4\text{沉淀生成}$$





### 三、溶度积与溶解度

**溶解度**：是指在一定的温度下，一定量的溶剂能溶解溶质的最大量（S）。（mol/L）。



$$\begin{aligned} K_{sp} &= [A^{m+}]^n [B^{n-}]^m = (nS)^n (mS)^m \\ &= m^m n^n S^{m+n} \end{aligned}$$

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}}{m^m n^n}}$$

上式就是难溶电解质溶度积和溶解度之间的关系。



例、已知AgCl的  $K_{sp,AgCl} = 1.77 \times 10^{-10}$ ,  $Ag_2CrO_4$  的  $K_{sp,Ag_2CrO_4} = 1.12 \times 10^{-12}$ , 试求AgCl和 $Ag_2CrO_4$ 的溶解度。

解: (1) 设AgCl的溶解度为 $S_1$  (mol/ dm<sup>3</sup>),则:



平衡浓度  $S_1$   $S_1$

$$K_{sp} = S_1 \times S_1 = 1.77 \times 10^{-10}$$

$$S_1 = 1.33 \times 10^{-5} \text{ mol/ dm}^3$$

(2) 设 $Ag_2CrO_4$ 的溶解度为 $S_2$  (mol dm<sup>-3</sup>),则:



平衡浓度  $2S_2$   $S_2$

$$K_{sp} = (2S_2)^2 \times S_2 = 4 \times 2S_2^3 = 1.12 \times 10^{-12}$$

$$S_2 = 1.04 \times 10^{-4} \text{ mol/ dm}^3$$



## 四、同离子效应

在难溶电解质饱和溶液中加入与其含有相同离子的易溶强电解质，使难溶电解质的溶解度降低的作用称为同离子效应。

例:计算AgCl在 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L HCl}$ 中的溶解度. $K_{sp} = 1.77 \times 10^{-10}$   
解: 设加HCl时的 AgCl溶解度为 $S_2$



加HCl时的平衡浓度  $S_2$   $S_2 + 1.0 \times 10^{-2}$

由于 $S_2$ 很小, 所以 $S_2 + 1.0 \times 10^{-2} \approx 1.0 \times 10^{-2}$

$$K_{sp} = S_2 \times (S_2 + 1.0 \times 10^{-2}) = S_2 \times 1.0 \times 10^{-2} = 1.77 \times 10^{-10}$$

$$S_2 = 1.77 \times 10^{-8} \text{ mol/dm}^3$$

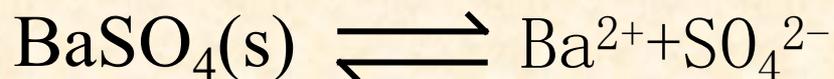
而AgCl在纯水中的溶解度为 $1.33 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$

从计算知, 当溶液中存在与难溶电解质同种的离子时, 由于同离子效应, 难溶物的溶解度降低, 沉淀将为完全。



例：求298K时， $\text{BaSO}_4$ 在0.01mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的溶解度(g/L)。  $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)=1.08 \times 10^{-10}$

解：设 $\text{BaSO}_4$ 在 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的溶解度为s (mol/L)



平衡时浓度  $\qquad\qquad\qquad s \qquad\qquad s+0.01$

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s \times (s+0.01) = K_{\text{sp}}$$

由于 $\text{BaSO}_4$ 的溶解离很小,所以有 $(s+0.01)=0.01$

$$s \times 0.01 = K_{\text{sp}} = 1.08 \times 10^{-10}$$

$$s = 1.08 \times 10^{-8} \quad \text{mol/L}$$

将溶解度单位换为 g/L

$$s = 1.08 \times 10^{-8} \text{ mol/L} \times 233.3 \text{ g/mol} = 2.56 \times 10^{-6} \text{ g/L}$$



在298K时,  $\text{BaSO}_4$  在纯水中的溶解度为  $2.66 \times 10^{-3} \text{ g/L}$ , 从计算结果可看出同离子效应对难溶电解质溶解度的影响.

根据同离子效应, 加入过量的沉淀剂, 可使溶液中某种离子沉淀完全。所谓**沉淀完全**是指溶液中被沉淀的离子的浓度不超过  $10^{-5} \text{ mol/L}$ 。

如果在难溶电解质的饱和溶液中加入不含相同离子的强电解质, 使难溶电解质的溶解度增大, 这个现象称为**盐效应**。如在  $\text{BaSO}_4$  溶液中加入  $\text{NaCl}$ 。

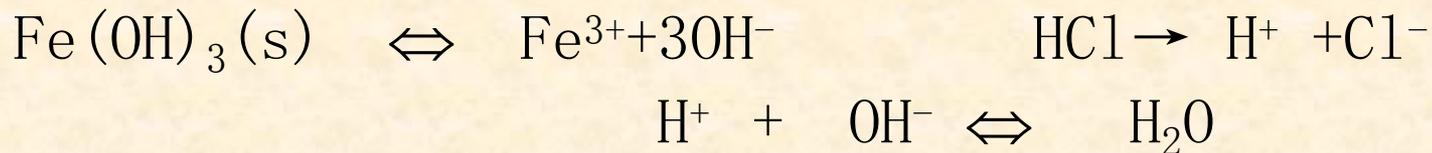
如果在难溶电解质的饱和溶液中加入能与金属离子生成稳定的配合物的物质, 使难溶电解质的溶解度增大, 这个现象称为**配合效应**。如在  $\text{AgCl}$  中加入  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。



## 10--2 沉淀与溶解

### 2--1 金属氢氧化物沉淀的生成—溶解与分离

所有难溶于水的氢氧化物都溶于酸，一些难溶于水的弱酸盐也能溶于较强的酸中。这是因为上述难溶电解质电离出来的有关离子与酸提供的 $H^+$ 离子结合成弱电解质水或弱酸，从而降低了溶液中难溶电解质电离出来的有关离子的浓度，使 $J_i < K_{sp}$ ，于是平衡向沉淀溶解的方向移动，如 $Fe(OH)_3$ 溶于盐酸：



又如 $CaCO_3$ 溶于盐酸：



溶液的酸度对某些难溶弱酸盐及难溶氢氧化物的溶解度影响比较显著，因此控制溶液的pH值可以使沉淀生成。如：



例：试计算0.01mol/L  $\text{Fe}^{3+}$ 开始沉淀和完全沉淀时溶液的pH值。已知 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的 $K_{\text{sp}}=2.64 \times 10^{-39}$ 。



开始沉淀时 $[\text{OH}^-]$ 为：

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{2.64 \times 10^{-39}}{0.01}} = 6.4 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\lg(6.4 \times 10^{-13}) = 12.2$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 12.2 = 1.8$$

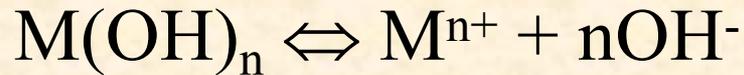
完全沉淀时 $[\text{OH}^-]$ 为：

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{2.64 \times 10^{-39}}{10^{-5}}} = 6.4 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\lg(6.4 \times 10^{-12}) = 11.2$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 11.2 = 2.8$$





$$K_{sp} = [M^{n+}] [OH^-]^n$$

$$[OH^-] = (K_{sp} / [M^{n+}])^{1/n}$$

$$pOH = -\log [OH^-] = -1/n \times \lg (K_{sp} / [M^{n+}])$$

$$pH = 14 - pOH = 14 + 1/n \times \lg (K_{sp} / [M^{n+}])$$

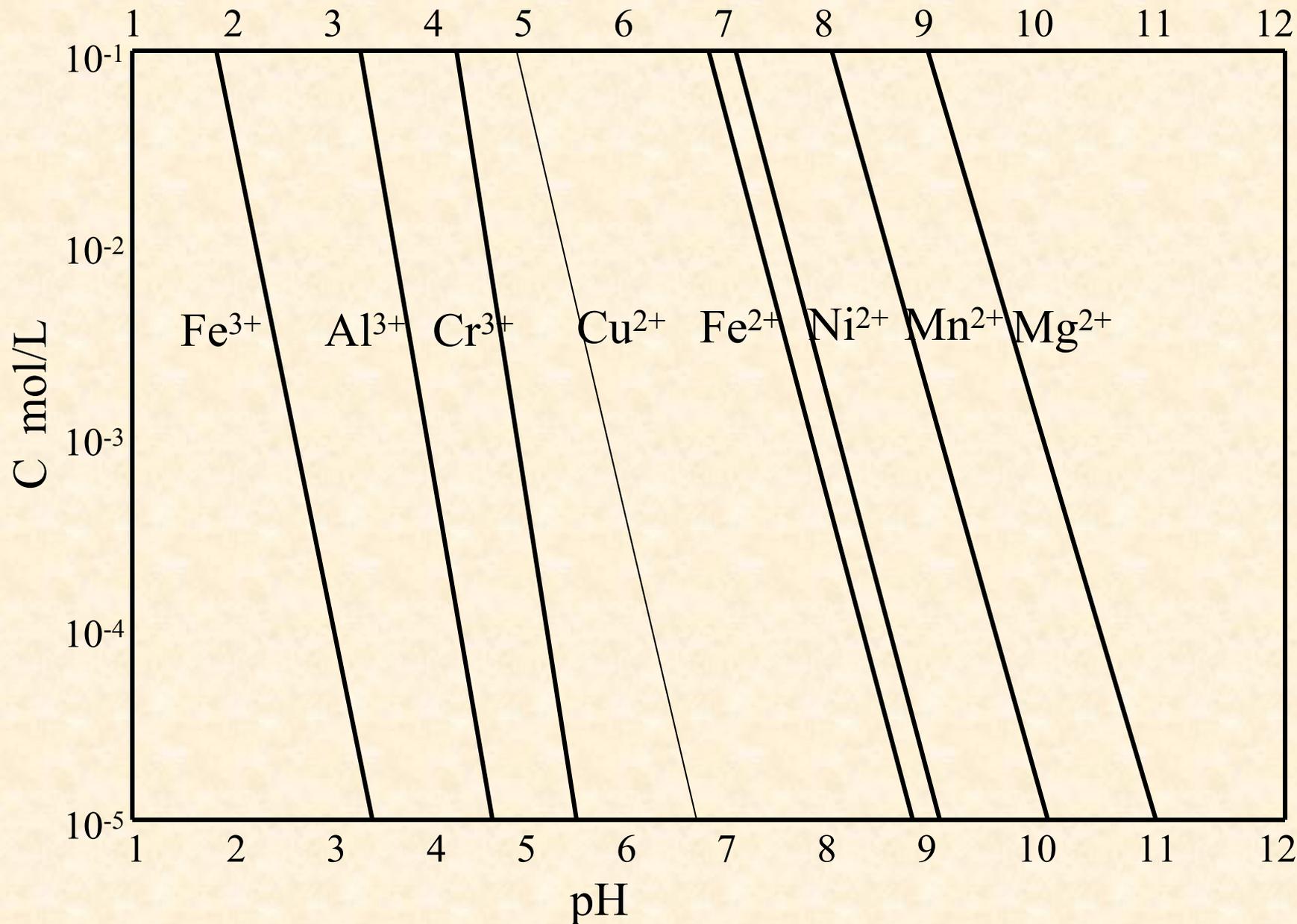
设时金属离子浓度为0.01mol/L，完全沉淀时金属离子浓度为 $1 \times 10^{-5}$  mol/L，代入上式则有：

金属离子开始沉淀时： $pH = 14 + 1/n \times \lg (K_{sp} / 0.01)$

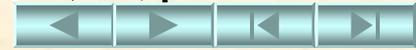
金属离子完全沉淀时： $pH = 14 + 1/n \times \lg (K_{sp} / 1 \times 10^{-5})$

根据式 $pH = 14 + 1/n \times \lg (K_{sp} / [M^{n+}])$ 可以作出不同离子的沉淀时的pH与离子浓度的平衡线：





不同浓度金属离子开始和完全以氢氧化物沉淀时的pH



例、在100mL 0.2mol/L MnCl<sub>2</sub>溶液中, 加入100mL含有NH<sub>4</sub>Cl的0.010mol/L氨水溶液, 若欲阻止Mn(OH)<sub>2</sub>沉淀, 上述氨水中需含几克NH<sub>4</sub>Cl? 已知Mn(OH)<sub>2</sub>的K<sub>sp</sub>=4×10<sup>-14</sup>, 氨水的K<sub>b</sub>=1.76×10<sup>-5</sup>, NH<sub>4</sub>Cl的相对分子量为53.5。

解: 混合溶液中, [Mn<sup>2+</sup>]=0.1mol/L, [NH<sub>3</sub>]=0.005 mol/L  
不产生Mn(OH)<sub>2</sub>沉淀, 则[Mn<sup>2+</sup>][OH<sup>-</sup>]<sup>2</sup>< K<sub>sp</sub>=4×10<sup>-14</sup>

$$[\text{OH}^-] < (\text{K}_{\text{sp}}/[\text{Mn}^{2+}])^{1/2} = (4 \times 10^{-14}/0.1)^{1/2} < 6.3 \times 10^{-7}$$



平衡浓度: 0.005-C<sub>OH<sup>-</sup></sub>      C+C<sub>OH<sup>-</sup></sub>      C<sub>OH<sup>-</sup></sub>

$$\begin{aligned} \text{则: } K_b &= [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \\ &= (C+C_{\text{OH}^-})(C_{\text{OH}^-})/(0.005-C_{\text{OH}^-}) \\ &= 1.76 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

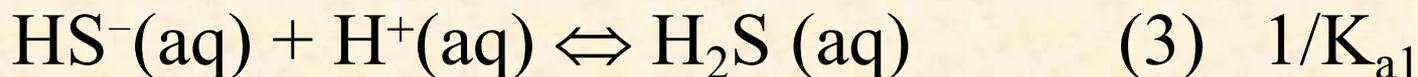
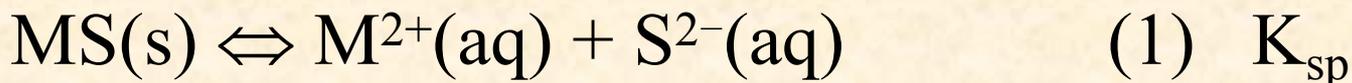
$$C = 0.14 \text{ mol/L}$$

所以氨水中所含的质量      0.2×0.14×53.5=1.5克

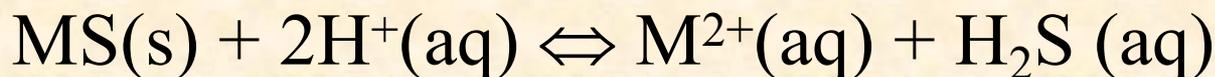


## 2--2 难溶硫化物沉淀与溶解

金属硫化物的生成或溶解，与H<sub>2</sub>S的酸解离平衡有关，实质是多重平衡原理的应用：



(1) + (2) + (3):



$$K = K_{sp}/(K_{a1} \times K_{a2})$$

$$K = \frac{K_{sp}}{K_{a1} \times K_{a2}} = \frac{[M^{2+}][H_2S]}{[H^+]^2}$$



金属离子沉淀时的浓度：

$$[H^+] = \sqrt{\frac{[M^{2+}][H_2S]K_{a1}K_{a2}}{K_{sp}}}$$

饱和H<sub>2</sub>S溶液的[H<sub>2</sub>S]=0.1mol/L

$$M^{2+} \text{ 开始沉淀时: } [H^+] \leq \sqrt{\frac{0.1 \cdot [M^{2+}] \cdot K_{a1} \cdot K_{a2}}{K_{sp}}}$$

$$M^{2+} \text{ 完全沉淀时: } [H^+] \leq \sqrt{\frac{1 \times 10^{-5} \times 0.1 \cdot K_{a1} \cdot K_{a2}}{K_{sp}}}$$

其中[H<sup>+</sup>]是通过强酸调节的，由此产生过阳离子分离的“硫化氢系统”。

例：0.1mol/L ZnCl<sub>2</sub>和同浓度MnCl<sub>2</sub>混合溶液不断通入硫化氢气体，将H<sup>+</sup>浓度控制在什么范围可将Zn<sup>2+</sup>和Mn<sup>2+</sup>分开？

已知：K<sub>sp</sub>(ZnS)=2.93×10<sup>-25</sup>，K<sub>sp</sub>(MnS)=4.65×10<sup>-14</sup>，K<sub>a</sub>(H<sub>2</sub>S)=5.7×10<sup>-8</sup>，K<sub>a</sub>(HS<sup>-</sup>)=1.2×10<sup>-15</sup>

解：ZnS完全沉淀时溶液中Zn<sup>2+</sup>的浓度为1×10<sup>-6</sup> mol/L，则：

$$[H^+] = \sqrt{0.1 \times \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{K_{sp}(\text{ZnS})} \times [Zn^{2+}]} = \sqrt{0.1 \times \frac{5.7 \times 10^{-8} \times 1.2 \times 10^{-15}}{2.96 \times 10^{-25}} \times 10^{-6}}$$

$$[H^+] = 4.8 \times 10^{-3}$$

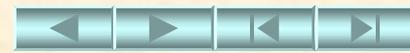
$$\text{pH}(\text{ZnS完全沉淀}) = -\lg[H^+] = 2.32$$

MnS开始沉淀[H<sup>+</sup>]:

$$[H^+] = \sqrt{0.1 \times \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{K_{sp}(\text{MnS})} \times [Mn^{2+}]} = \sqrt{0.1 \times \frac{5.7 \times 10^{-8} \times 1.2 \times 10^{-15}}{4.65 \times 10^{-14}} \times 0.1} = 3.85 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH}(\text{MnS开始沉淀}) = -\lg[H^+] = 5.41$$

所以将H<sup>+</sup>浓度控制在2.32~5.41范围可将Zn<sup>2+</sup>和Mn<sup>2+</sup>分开。



例：在0.001mol/L ZnCl<sub>2</sub>溶液中通H<sub>2</sub>S入气体至饱和,如果利用盐酸调整酸度使ZnS沉淀出来,问溶液中的H<sup>+</sup>离子浓度应控制在什么范围? 已知ZnS的  $K_{sp} = 1.2 \times 10^{-23}$ , H<sub>2</sub>S的  $K_1 = 9.1 \times 10^{-8}$ ,  $K_2 = 1.1 \times 10^{-12}$  .

解：使ZnS开始沉淀的S<sup>2-</sup>最低溶液可根据溶度积关系式算出

$$[S^{2-}] = \frac{K_{sp}}{[Zn^{2+}]} = 1.2 \times 10^{-23} / 0.001 = 1.2 \times 10^{-20} \text{ mol/L}$$

[H<sup>+</sup>]可根据H<sub>2</sub>S的电离平衡算出:



$$K = [H^+]^2[S^{2-}] / [H_2S] = K_1 K_2$$

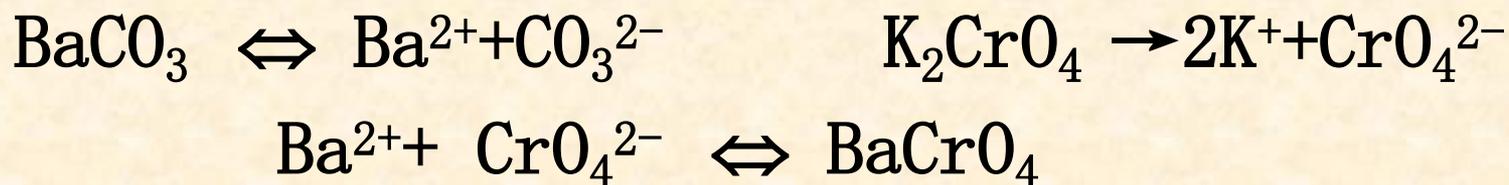
已知室温下H<sub>2</sub>S的饱和溶液浓度为0.10 mol/L

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 K_2 [H_2S]}{[S^{2-}]}} = \sqrt{\frac{9.1 \times 10^{-8} \times 1.1 \times 10^{-12} \times 0.1}{1.2 \times 10^{-20}}} = 0.91 \text{ mol/L}$$

即将[H<sup>+</sup>]控制在小于0.91mol/L范围内,则有ZnS沉淀析出

## 2--3、沉淀的转化

在含有沉淀的溶液中，加入适当的试剂，使一种沉淀转化为另一种沉淀的过程叫做沉淀的转化。如在含有BaCO<sub>3</sub>的溶液中加入K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>溶液后，白色的BaCO<sub>3</sub>沉淀就转化为黄色BaCrO<sub>4</sub>沉淀。此过程可表示为：



上述转化过程可以从溶度积规则得到解释。由于BaCrO<sub>4</sub>的K<sub>sp</sub>小于BaCO<sub>3</sub>的K<sub>sp</sub>，即BaCrO<sub>4</sub>比BaCO<sub>3</sub>更难溶，所以在加入K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>溶液后，溶液中[Ba<sup>2+</sup>][CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] > K<sub>sp</sub> BaCrO<sub>4</sub>，BaCrO<sub>4</sub>生成沉淀。沉淀的生成降低了溶液中Ba<sup>2+</sup>离子的浓度，使[Ba<sup>2+</sup>][CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>] < K<sub>sp</sub>BaCO<sub>3</sub>，于是BaCO<sub>3</sub>不断溶解并转化为BaCrO<sub>4</sub>沉淀。

