

6.3 沉淀-溶解平衡

- ★ 6.3.1 溶解度与溶度积
- ★ 6.3.2 溶度积原理
- ★ 6.3.3 影响溶解度的因素
- ★ 6.3.4 有关沉淀-溶解平衡的计算
- ★ 6.3.5 沉淀的转化
- ★ 6.3.6 分步沉淀

6.3.1 溶解度与溶度积

21世纪高等院校教材

1. 溶解度

无机化学

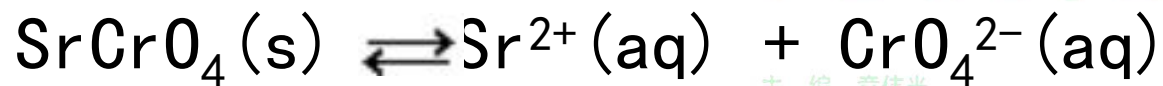
浓度：把表示物质溶解所形成溶液的浓稀程度称为浓度。一般以一定体积的溶液中溶质的“物质的量”来表示浓度，即以 $\text{mol}(\text{溶质}) \cdot \text{L}^{-1}(\text{溶液})$ 为单位，称为“物质的量浓度”，并简称为“浓度”。

溶解度：某温度下100克水里某物质溶解的最大质量叫溶解度，单位为 $\text{g}/100\text{g}$ 水。

2. 溶度积

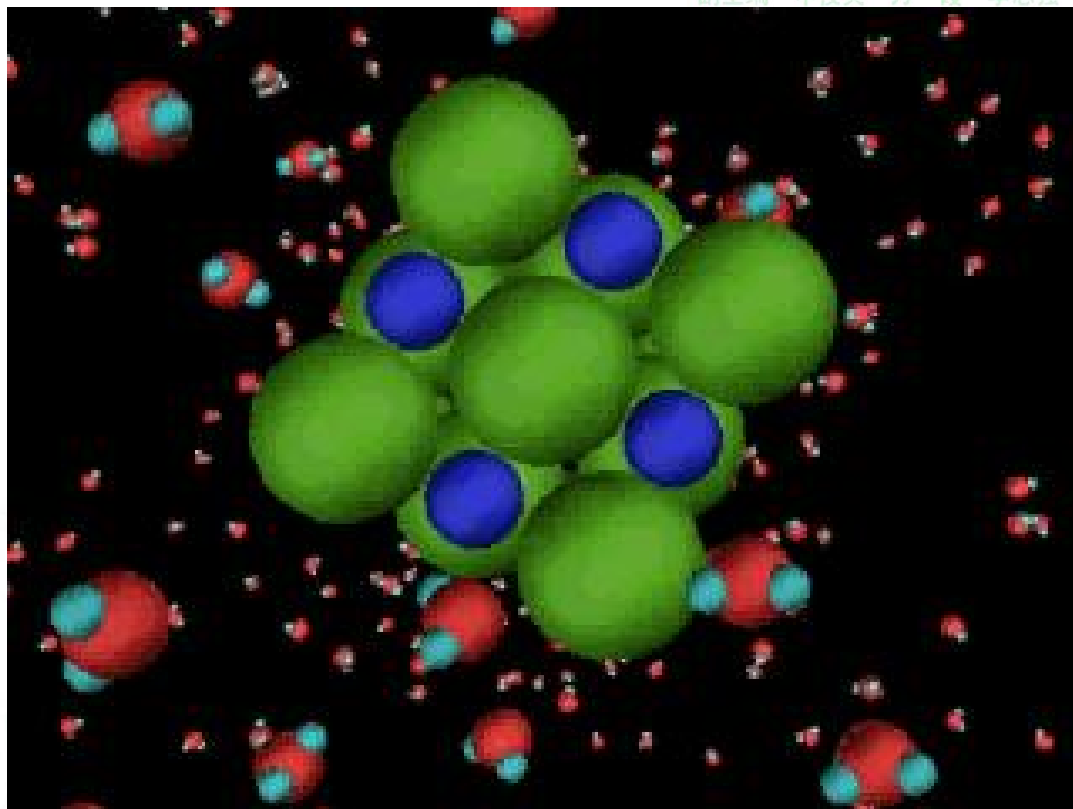
21世纪高等院校教材

在一定温度下将难溶电解质放入水中时发生



主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影



版社

在一定条件下,当溶解和沉淀反应速率相等时,便建立了一种动态的多相(固液相)离子平衡,称为**沉淀-溶解平衡**,此时的溶液称为**饱和溶液**.

其平衡常数：



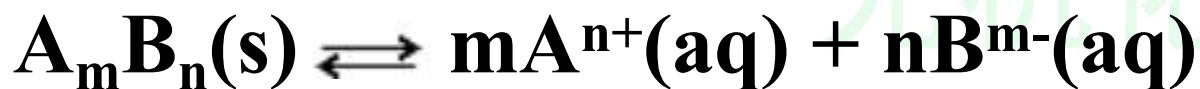
平衡常数

离子平衡浓度

溶度积常数

溶度积常数（简称溶度积）的意义是：在一定温度下，**难溶电解质的饱和溶液中离子浓度的系数次方之积为一常数。**

对于一般的难溶强电解质 A_mB_n ，其沉淀溶解平衡为：



$$K_{sp}^{\theta}(A_mB_n) = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$$

难溶物的
溶度积

离子平
衡浓度

离子前
的系数

K_{sp}^{θ} 值可表示难溶强电解质在溶液中的溶解度的大小。

一些常见的难溶电解质的 K_{sp}^{θ} 可由实验通过平衡浓度来获得,也可由热力学数据来求算. 其数学表达式为:

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声

溶度积
常数

自由能变

$$\Delta_r G_m^{\theta} = -RT \ln K_{sp}^{\theta}$$

气体常数

绝对温度

$$8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

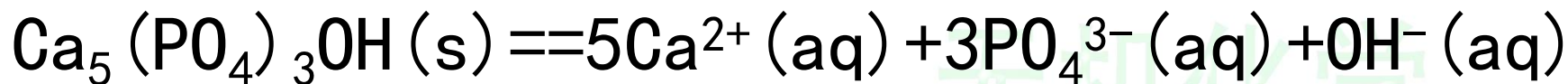
T温度, 标态下,
沉淀溶解平衡的
摩尔自由能变化

6.21 牙齿有一层大约2mm厚的珐琅防护层, 由 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 组成, 食物在细菌作用下易变成有机酸, 可促进其溶解而损坏牙齿. 大部分含氟牙膏加入 NaF 和 SnF_2 , 可促使珐琅层矿化生成 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. 由热力学数据计算两种物质的溶度积常数, 从化学性质上分析哪一个物质在有机酸中较稳定.

	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}(\text{s})$	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}(\text{s})$	$\text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$
$\Delta_f G_m^\theta(298\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-6339	-6491	-1018.8
	$\text{F}^-(\text{aq})$	$\text{OH}^-(\text{aq})$	$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$
$\Delta_f G_m^\theta(298\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-278.8	-157.79	-553.54



解：对于平衡：



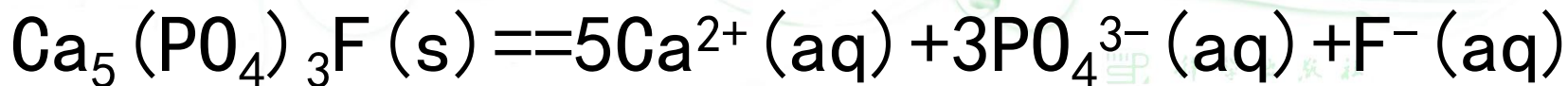
$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= 5 \times (-553.54) + 3 \times (-1018.8) - 157.79 \\ &\quad - (-6339) = 357.11 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

$$\because \Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus_{\text{sp}}$$

$$\begin{aligned} \therefore \ln K^\ominus_{\text{sp}} &= -\Delta_r G_m^\ominus / RT \\ &= -357.11 / (8.314 \times 10^{-3} \times 298) = -144.14 \end{aligned}$$

$$\therefore K^\ominus_{\text{sp}} = 2.52 \times 10^{-63}$$

同理对于平衡：



$$\Delta_r G_m^\theta = 5 \times (-553.54) + 3 \times (-1018.8) - 278.8 - (-6491) = 388.1 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$


$$\because \Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K^\theta_{sp}$$

$$\therefore \ln K^\theta_{sp} = -\Delta_r G_m^\theta / RT$$

$$= -388.1 / 8.314 \times 10^{-3} \times 298 = -156.64$$

$$\therefore K^\theta_{sp} = 9.33 \times 10^{-69}$$

因 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ 的 K^θ_{sp} 小于 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 的, 所以前者在有机酸中更稳定.

但现在已经很少在牙膏中添加 F^- , 因残留物中的 F^- 被人(儿童)吸收太多会导致氟化骨症、氟斑牙等慢性氟中毒, 使骨头密度过硬较易骨折. 

3. 溶度积与溶解度的关系

一定温度下，设饱和溶液中溶质 A_mB_n 的溶解度为 s ，并以 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为单位，那么：

$$[A^{m+}] = ms; \quad [B^{n-}] = ns$$

$$K_{sp}^{\theta} = (ms)^m (ns)^n = m^m \cdot n^n \cdot s^{(m+n)}$$

$$s = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}^{\theta}}{m^m \cdot n^n}}$$

注意：式中溶解度的单位必须用 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，且此式只适合于难溶物的饱和溶液，而有同离子效应存在时是不能使用的。

例题

21世纪高等院校教材

无机化学

主编 章伟光

主审 姜英 王德学 王德明

6.22 是否难溶电解质 K_{sp}^{θ} 值大的溶解度就一定大?例如 Ag_2CrO_4 的 $K_{sp}^{\theta}=9 \times 10^{-12}$, AgCl 的 $K_{sp}^{\theta}=1.8 \times 10^{-10}$. 通过计算说明其溶解度大小, 由此可总结出什么结论?



解：不一定. 设 Ag_2CrO_4 的溶解度为 x ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$),
 AgCl 的溶解度为 y ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

$$x = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}^{\theta}}{2^2 \cdot 1^1}} = \sqrt[3]{\frac{9 \times 10^{-12}}{4}} = 1.31 \times 10^{-4} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$y = \sqrt{K_{sp}^{\theta}} = \sqrt{1.8 \times 10^{-10}} = 1.34 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

即 Ag_2CrO_4 的溶解度大于 AgCl . 分析发现, Ag_2CrO_4 为2:1型盐类, 而 AgCl 为1:1型. 由此得出结论:

只有当难溶电解质均为同种类型的盐时(如均为1:1型, 或1:2型), K_{sp}^{θ} 小的, 其溶解度也小.



结论

21世纪高等院校教材

- 溶度积常数 K^{\ominus}_{sp} 可表示难溶物在溶液中的溶解度能力大小. 常见难溶物的 K^{\ominus}_{sp} 可查表获得. 其值大小只与体系本身和温度有关.
- 饱和溶液的溶解度也表示难溶物的溶解能力大小, 但其值随温度以及溶剂的改变而变化.
- K^{\ominus}_{sp} 大的物质的溶解度不一定就比 K^{\ominus}_{sp} 小的物质的大, 除非它们均为同种类型的难溶物.

科学出版社

6.3.2 溶度积原理

21世纪高等院校教材

某难溶电解质中，其离子浓度系数次方之积称为**离子积**，用J表示。

主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影
副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

对于任何难溶电解质 A_mB_n ，其离子积：

$$J = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n$$

离子任意态下的
浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

科学出版社

对于某一给定的溶液，溶度积 K_{sp}^{θ} 与离子积之间的关系有三种情况：

((1)) $J=K_{sp}^{\theta}$ ，饱和溶液，无沉淀析出，达到动态平衡。

(2) $J<K_{sp}^{\theta}$ ，不饱和溶液，此时平衡向沉淀溶解的方向移动，直至饱和为止。

(3) $J>K_{sp}^{\theta}$ ，过饱和溶液，此时平衡向生成沉淀的方向移动，直至饱和为止。

练习题

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副 编 王 彦

6.23 将40.0mL $3.00\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液与20.00mL $2.00\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaI}$ 溶液混合, 溶液中有 PbI_2 沉淀生成吗? 如果有的话, 有多少 PbI_2 产生? 溶液的 $[\text{Pb}^{2+}]$ 、 $[\text{I}^-]$ 、 $[\text{NO}_3^-]$ 及 $[\text{Na}^+]$ 各是多少?
($K_{\text{sp}}^\theta(\text{PbI}_2) = 7.1 \times 10^{-9}$)



解:混合后体系中的

$$[\text{Pb}^{2+}] = 40 \times 3.00 / 60 = 2.00 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)},$$

$$[\text{I}^-] = 20 \times 2.00 / 60 = 0.667 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

$$J = [\text{Pb}^{2+}] [\text{I}^-]^2 = 2.00 \times (0.667)^2 = 0.890 > K^\theta_{\text{sp}}$$

∴ 有 PbI_2 沉淀生成

生成 PbI_2 沉淀的量为

$$(0.667/2) \times 0.06 = 0.0200 \text{ (mol)}$$

溶液中各离子的浓度为

$$[\text{Pb}^{2+}] = 2.00 - (0.667/2) = 1.667 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

$$\begin{aligned} [\text{I}^-] &= (K_{\text{sp}}^\theta / [\text{Pb}^{2+}])^{0.5} = (7.1 \times 10^{-9} / 1.667)^{0.5} \\ &= 6.53 \times 10^{-5} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

$$[\text{NO}_3^-] = 2 \times 2.00 = 4.00 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

$$[\text{Na}^+] = 0.667 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

6.3.3 影响溶解度的因素

高等院校教材

无机化学

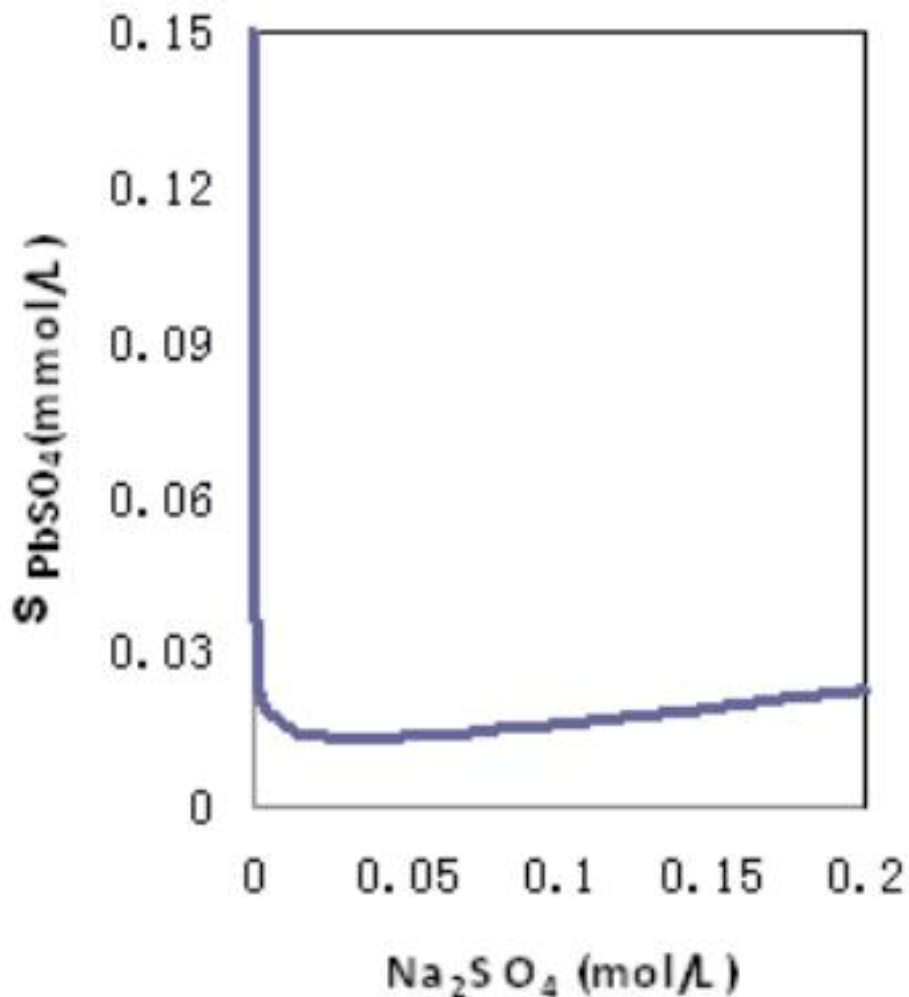
1. 同离子效应

因加入有相同离子的强电解质而使难溶电解质的溶解度降低的效应叫同离子效应。

2. 盐效应

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，将使难溶电解质的溶解度增大的现象称为盐效应。

当同离子效应存在时,也存在盐效应,只是一般情况下同离子效应起主导作用,则盐效应的影响可忽略.但当盐浓度太高时,经常会出现盐效应占主导的情况.



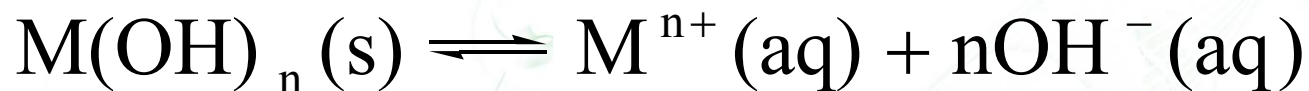
PbSO₄在Na₂SO₄中溶解度曲线

6.3.4 有关沉淀-溶解平衡的计算

1. 沉淀的生成

无机化学

金属氢氧化物 $M(OH)_n$ 的沉淀溶解平衡:



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

则:

$$[OH^-] = \sqrt[n]{\frac{K_{sp}^{\theta}}{[M^{n+}]}}$$

M^{n+} 离子的初始浓度

开始沉淀的 $[\text{OH}^-] \geq \sqrt[n]{\frac{K_{\text{sp}}^\theta}{[\text{M}^{n+}]_0}}$

沉淀完全的 $[\text{OH}^-] \geq \sqrt[n]{\frac{K_{\text{sp}}^\theta}{1.0 \times 10^{-5}}}$

离子沉淀完全的标准：
浓度 $\leq 1.0 \times 10^{-5}$

例题

21世纪高等院校教材

6.24 在含有离子浓度均为 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 H^{+} 的溶液中，是否会生成铁和铜的氢氧化物沉淀？当向溶液中逐滴加入 NaOH 溶液时（设总体积不变），如何控制 pH 值，将 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 全部沉淀出来，而 Cu^{2+} 仍留在溶液中？（已知：

$$K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 4.8 \times 10^{-38},$$

$$K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2.2 \times 10^{-20}$$



无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

解：当 $[H^+] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，

$$[OH^-] = 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$J_1 = [Cu^{2+}] [OH^-]^2 = 0.1 \times (10^{-13})^2 = 10^{-27}$$

$$J_2 = [Fe^{3+}] [OH^-]^3 = 0.1 \times (10^{-13})^3 = 10^{-40}$$

因 $J_2 < 4.8 \times 10^{-38}$ ，则无 $Fe(OH)_3$ 沉淀析出；

$J_1 < 2.2 \times 10^{-20}$ ，则也无 $Cu(OH)_2$ 沉淀产生。



设完全沉淀后, $[\text{Fe}^{3+}] \leq 1 \times 10^{-5}$

21世纪高等院校教材

$$\therefore [\text{OH}^-] = (K_{\text{sp}}^\theta / [\text{Fe}^{3+}])^{1/3}$$

$$= (4.8 \times 10^{-38} / 1 \times 10^{-5})^{1/3}$$

$$= 1.69 \times 10^{-11} (\text{mol L}^{-1})$$

无机化学

主编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

即: $\text{pOH} = 10.77$ $\text{pH} = 3.23$

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ 刚沉淀时:

$$[\text{OH}^-] = (K_{\text{sp}}^\theta / [\text{Cu}^{2+}])^{1/2} = (2.2 \times 10^{-20} / 0.1)^{1/2}$$

$$= 4.69 \times 10^{-10} (\text{mol L}^{-1})$$

即: $\text{pOH} = 9.33$ $\text{pH} = 4.67$

溶液pH值应控制在3.23-4.67之间.

科学出版社



2. 沉淀的溶解

21世纪高等院校教材

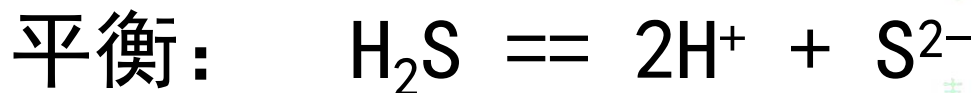
无机化学

例题

6. 25 某溶液中含有 FeCl_2 和 CuCl_2 ，两者浓度均为 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，通入 H_2S 使其浓度达到饱和，是否会生成 FeS 沉淀？（已知： H_2S 的 $K_{a1}^\ominus = 8.9 \times 10^{-8}$ ， $K_{a2}^\ominus = 1.2 \times 10^{-14}$ ，饱和 H_2S 溶液浓度为 $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ； $K_{sp}^\ominus(\text{FeS}) = 3.7 \times 10^{-19}$ ， $K_{sp}^\ominus(\text{CuS}) = 1.27 \times 10^{-36}$ ）



解：因CuS的 K_{sp}^{θ} 远小于FeS的，则CuS首先沉淀完全，此时溶液中 $[H^+] = 0.20 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 。



主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

$$K_{a1}K_{a2} = [H^+]^2 [S^{2-}] / [H_2S] = 1.1 \times 10^{-21}$$

$$\therefore [S^{2-}] = K_{1a}K_{2a} [H_2S] / [H^+]^2$$

$$= 1.1 \times 10^{-21} \times 0.10 / 0.20^2$$

$$= 2.75 \times 10^{-21}$$

$$J = [Fe^{2+}] [S^{2-}] = 2.75 \times 10^{-22} < K_{sp} (FeS)$$

所以无FeS沉淀析出。



21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

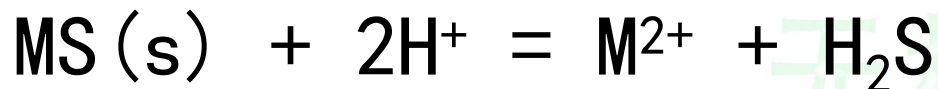
例题

6.26 计算使0.1mol的MnS, ZnS, CuS溶解于1L盐酸中所需盐酸的最低浓度.

科学出版社



解：硫化物MS与氢离子的反应：



$$K_{\text{平}} = \frac{[\text{M}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{[\text{M}^{2+}][\text{S}^{2-}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]} = \frac{K_{\text{sp}}^{\theta}}{K_{\text{a}1}^{\theta} \cdot K_{\text{a}2}^{\theta}}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{a}1}^{\theta} K_{\text{a}2}^{\theta} [\text{M}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}{K_{\text{sp}}^{\theta}}}$$

式中： $K_{\text{a}1}^{\theta} = 8.9 \times 10^{-8}$ ； $K_{\text{a}2}^{\theta} = 1.2 \times 10^{-14}$ ；

$[\text{M}^{2+}] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $[\text{H}_2\text{S}] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{8.9 \times 10^{-8} \times 1.2 \times 10^{-14} \times 0.1 \times 0.10}{K_{\text{sp}}^{\theta}}} = \sqrt{\frac{1.07 \times 10^{-23}}{K_{\text{sp}}^{\theta}}}$$

对MnS: $[H^+] = \sqrt{\frac{1.07 \times 10^{-23}}{4.65 \times 10^{-14}}} = 1.52 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

所需盐酸最低浓度为

$$2 \times 0.1 + 1.52 \times 10^{-5} \approx 0.2 (\text{mol/L})$$

对ZnS: $[H^+] = \sqrt{\frac{1.07 \times 10^{-23}}{2 \times 10^{-22}}} = 0.23 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

所需盐酸的最低浓度为

$$2 \times 0.1 + 0.23 = 0.43 (\text{mol/L})$$



$$\text{对CuS: } [\text{H}^+] = \sqrt{\frac{1.07 \times 10^{-23}}{1.27 \times 10^{-36}}} = 2.90 \times 10^6 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

所需盐酸的最低浓度为

$$2 \times 0.1 + 2.90 \times 10^6 \approx 2.90 \times 10^6 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

此结果是不合理的

从计算结果可以看出： K^{\ominus}_{sp} 极小的CuS是不能溶于盐酸的（因盐酸的最高浓度为 $12 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）。

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影



常见金属硫化物的溶解性

21世纪高等院校教材

化学式	颜色	在水中	在酸中	溶度积
Na₂S	白色	易溶	易溶于稀酸中	-
ZnS	白色	不溶	易溶于稀酸中	2.0×10^{-22}
MnS	肉红	不溶	易溶于稀酸中	4.65×10^{-14}
FeS	黑色	不溶	易溶于稀酸中	1.59×10^{-19}
SnS	褐色	不溶	稀酸中不溶,溶于浓盐酸	3.25×10^{-28}
PbS	黑色	不溶	稀酸中不溶,溶于浓盐酸	9.04×10^{-29}
CdS	黄色	不溶	稀酸中不溶,溶于浓盐酸	1.40×10^{-29}
Cu₂S	黑色	不溶	只溶于氧化性酸	2.26×10^{-48}
As₂S₃	黑色	不溶	只溶于氧化性酸	1.09×10^{-48}

有关沉淀-溶解平衡的计算方法

- 根据题意正确写出反应方程式；
- 推导出其平衡常数公式并计算出平衡常数；
- 情况1：

根据题目所给条件求出任意态下的离子积 J ，与 $K^{\theta}_{平}$ 进行比较。 $J < K^{\theta}_{平}$ ，平衡向溶解方向移动； $J > K^{\theta}_{平}$ ，平衡向沉淀方向移动； $J = K^{\theta}_{平}$ ，平衡不移动。

无机化学

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

- 情况2:

将平衡时各物态的平衡浓度代入平衡常数表达式求算某物态的平衡浓度或初始浓度. 由此获得沉淀溶解的克数或溶解一定量沉淀所需的酸(或碱)的最低浓度.

6.3.5 沉淀的转化

例题

6.27 在 Ag_2CrO_4 的饱和溶液中滴加 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KI 溶液,有何现象产生?试通过计算来解释. 已知:

$$K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.1 \times 10^{-12},$$

$$K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgI}) = 8.3 \times 10^{-17}$$

21世纪高等院校教材

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

科学出版社



解：Ag₂CrO₄饱和溶液中其溶解度为s

$$\begin{aligned} s &= (K_{sp}^{\theta}/4)^{1/3} = (1.1 \times 10^{-12}/4)^{1/3} \\ &= 6.50 \times 10^{-5} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

$$[\text{Ag}^+] = 2s = 1.3 \times 10^{-4} \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

$$\begin{aligned} J &= [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 1.3 \times 10^{-4} \times 0.1 = 1.3 \times 10^{-5} \\ &> 8.3 \times 10^{-17} \end{aligned}$$

∴ 有黄色沉淀AgI析出.



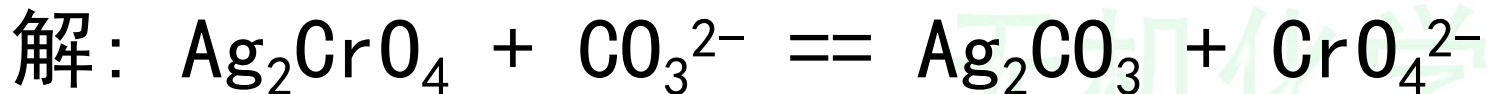
例题

6. 28 Ag_2CrO_4 比 Ag_2CO_3 更难溶，能否实现从 Ag_2CrO_4 到的 Ag_2CO_3 转化？如果能，应控制什么条件？已知：

$$K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.1 \times 10^{-12},$$

$$K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 8.3 \times 10^{-12}$$





$$\begin{aligned} K_{\text{平}} &= [\text{CrO}_4^{2-}] / [\text{CO}_3^{2-}] \\ &= [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] / [\text{Ag}^+]^2 [\text{CO}_3^{2-}] \\ &= 1.1 \times 10^{-12} / 8.3 \times 10^{-12} = 0.1325 \end{aligned}$$

即只要 $[\text{CrO}_4^{2-}] / [\text{CO}_3^{2-}] < 0.1325$, 平衡向右移动, 即只要 $[\text{CO}_3^{2-}] \geq 7.55 [\text{CrO}_4^{2-}]$, 即可实现从 Ag_2CrO_4 到的 Ag_2CO_3 的转化。



结论

21世纪高等院校教材

沉淀类型相同时, K_{sp}^{θ} 大(易溶)者向 K_{sp}^{θ} 小(难溶)者转化容易, 二者 K_{sp}^{θ} 相差越大, 转化越完全, 反之, K_{sp}^{θ} 小者向 K_{sp}^{θ} 大者转化困难.

沉淀类型不同, 只能通过计算反应的 K^{θ} 值来说明, K^{θ} 值大, 表示转化容易; 反之, K^{θ} 值小, 说明转化困难.

6.3.6 分步沉淀

21世纪高等院校教材

例题

无机化学

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影

6.29 某溶液中含有KCl、KBr和 K_2CrO_4 ，其浓度均为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。向该溶液中逐滴加入 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $AgNO_3$ 溶液时，问：

- (1) 最先和最后沉淀的是哪个离子？
- (2) 当最后沉淀的离子刚沉淀析出时，最先沉淀的离子是否已沉淀完全？（已知：

$$K_{sp}^{\ominus}(AgCl) = 1.8 \times 10^{-10}, K_{sp}^{\ominus}(AgBr) = 5.3 \times 10^{-13},$$
$$K_{sp}^{\ominus}(Ag_2CrO_4) = 1.1 \times 10^{-12})$$

科学出版社



解：(1) AgCl析出所需的

$$[\text{Ag}^+] > K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgCl}) / [\text{Cl}^-] = 1.8 \times 10^{-10} / 0.01 \\ = 1.8 \times 10^{-8} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

AgBr析出所需的

$$[\text{Ag}^+] > K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgBr}) / [\text{Br}^-] = 5.3 \times 10^{-13} / 0.01 \\ = 5.3 \times 10^{-11} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

Ag₂CrO₄析出所需的

$$[\text{Ag}^+] > (K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) / [\text{CrO}_4^{2-}])^{0.5} \\ = (1.1 \times 10^{-12} / 0.01)^{0.5} = 1.05 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

因AgBr析出所需的 $[Ag^+]$ 最小, 则AgBr最先沉淀析出, 而最后的是 Ag_2CrO_4 .

(2) 当 Ag_2CrO_4 刚析出时, $[Ag^+] = 1.05 \times 10^{-5}$ ($mol \cdot L^{-1}$), 则AgBr已为过饱和溶液.

$$\begin{aligned} [Br^-] &= K_{sp}^\theta (AgBr) / [Ag^+] \\ &= 5.3 \times 10^{-13} / 1.05 \times 10^{-5} \\ &= 5.05 \times 10^{-8} (mol \cdot L^{-1}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{其沉淀百分数} &= (0.01 - 5.05 \times 10^{-8}) / 0.01 \\ &\times 100\% \approx 100\% \end{aligned}$$

即此时 Br^- 已100%沉淀完全.



沉淀溶解平衡小结

- 掌握溶度积 K^{\ominus}_{sp} 的概念以及相关溶解度的计算.
- 掌握溶度积规则及其涉及沉淀的溶解和生成的计算.
- 掌握分步沉淀和沉淀转化的概念和计算.

无机化学

主 编 章伟光

副主编 申俊英 万霞 李志强 钟声亮 吴云影