

# 第三章 溶解与沉淀

# 第一节 电解质溶液

一、电解质、非电解质、强电解质、弱电解质、电离度 $\alpha$ 。

二、强电解质溶液

“表观电离度”

1.活度 $a$ 和活度系数 $\gamma$

$$a = \gamma(c_B/c^\ominus)$$

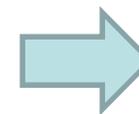
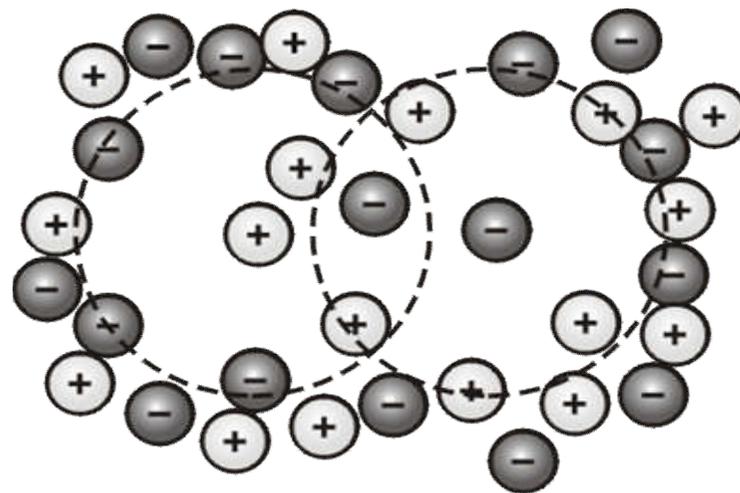
## 2. 离子氛

**Debye—Huckel极限公式:**

极稀溶液中正负离子的平均  
活度系数

$$\lg \gamma = -A |z_+ z_-| I^{1/2}$$

A为常数， $z$ 为离子所带电荷，  
 $I$ 称为离子强度。



离子强度：离子的活度系数是溶液中离子间作用力的反映，与离子浓度和所带电荷有关

$$I = \frac{1}{2} \sum_i b_i z_i^2$$

$b_i$ 和 $z_i$ 分别为溶液中第*i*种离子的质量摩尔浓度和该离子的电荷数，近似计算时，也可以用 $c_i$ 代替 $b_i$ 。 $I$ 的单位为 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

## 第二节 溶解与沉淀平衡

### 一. 溶度积

鉴定 $\text{Cl}^-$ ，常用 $\text{AgNO}_3$ 试剂， $\text{Ag}^+$ 与 $\text{Cl}^-$ 作用生成白色的 $\text{AgCl}$ 沉淀。 $\text{AgCl}$ 是一种难溶电解质，它是由 $\text{Ag}^+$ 与 $\text{Cl}^-$ 构成的晶体。当 $\text{AgCl}$ 置于水中时，...。在一定条件下最终达到平衡：



平衡常数用 $K_{\text{sp}}$ 表示： $K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$ 。称为溶度积常数，在一定温度下为一常数。它反映了难溶电解质的溶解能力。

对于一般物质，可用通式表示：



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

严格说，溶度积应以离子的活度来计算，但由于浓度小，所以一般可用浓度代替。

## 二. 溶度积与溶解度

溶度积可在同类型的物质之间比较溶解度的大小，如 **$\text{AgCl}$** :  $1.77 \times 10^{-10}$ ;  **$\text{AgBr}$** :  $5.35 \times 10^{-13}$ ，说明 **$\text{AgCl}$** 的溶解度大于 **$\text{AgBr}$** 。而对于不同类型的物质，则不能仅凭溶度积来决定溶解度的大小，如 **$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$** :  $1.12 \times 10^{-12}$ ;  **$\text{BaSO}_4$** :  $1.07 \times 10^{-10}$ ，此时只能用溶解度来进行比较。

如AB型： $AB(s) = A^{n+} + B^{n-}$ ,

$$K_{sp} = [A^{n+}][B^{n-}] = S^2, \quad S = \sqrt{K_{SP}}$$

对于AB<sub>2</sub>型： $AB_2(s) = A^{2n+} + 2B^{n-}$ ,

$$K_{sp} = [A^{2n+}][B^{n-}]^2 = 4S^3, \quad S = \sqrt[3]{\frac{K_{SP}}{4}}$$

注意：上述难溶电解质的S与 $K_{sp}$ 之间的关系只在一定的条件下才成立：

- ① 电离出的离子在水溶液中不发生副反应，否则就不成立。如硫化物、碳酸盐、磷酸盐等。
- ② 溶解的部分必须全部电离，否则会造成很大的误差。  
如Fe(OH)<sub>3</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>等。

前面讨论的溶度积公式指的是达沉淀溶解平衡时的情况，但若不在平衡状态呢？上式还成立吗？显然不成立。此时可把离子浓度的乘积用离子积来表示：

对于AB： $Q = c_A \cdot c_B$ ，

表面上看， $Q$ 和 $K_{sp}$ 形式相似，但其含意却有不同，...。

(1)。。。 (2)。。。 (3)。。。。

例

### 三、同离子效应和盐效应

以平衡为例：



## 四、沉淀的生成

根据溶度积规则， $Q > K_{sp}$ 时，就会产生沉淀。加入沉淀剂是最常见的生成沉淀的方法，此外，控制pH值也是促使沉淀生成的手段。

常利用沉淀的生成来除去某种离子，而根据沉淀溶解平衡观点，某种离子不可能完全除去，实际中有一个界限，低于这个界限，就认为已完全除去。这个界限一般认定为 $1.0 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

这里要注意，有时利用生成沉淀来进行分析，沉淀生成后一般要进行洗涤。

在实际中常常有两种或两种以上都可与沉淀剂生成沉淀的物质共存。可以利用不同难溶电解质的 $K_{sp}$ 不同以及不同的沉淀条件，来对这些物质进行分步的沉淀。这在经典化学分析中有很大的实用性。

以较为简单的卤素的沉淀为例加以介绍：

一含有 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 的混合溶液，若向其中滴加 $\text{Ag}^+$ ，会发生什么情况呢？

$1.77 \times 10^{-10}$ ， $5.33 \times 10^{-13}$ ， $8.52 \times 10^{-17}$ ，由小到大时， $Q = c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{I}^-}$ 最先达到 $\text{AgI}$ 的 $K_{\text{sp}}$ ，此时 $\text{AgI}$ 沉淀开始生成，而同时对于 $\text{AgBr}$ 和 $\text{AgCl}$ 来说？随着 $\text{Ag}^+$ 的不断加入，最终会达到 $Q = c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Br}^-} = K_{\text{sp}}$ ，此时开始产生 $\text{AgBr}$ 沉淀，最后，当 $Q = c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Cl}^-} = K_{\text{sp}}$ 时，开始生成 $\text{AgCl}$ 沉淀。这就是分步沉淀。

例：在含有 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Ba}^{2+}$ 和 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Pb}^{2+}$ 混合溶液中，逐滴加入 $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 溶液，问哪种离子先沉淀？两者有无分离开的可能？

解：查表  $\text{PbCrO}_4$   $K_{\text{sp}}=1.8\times 10^{-14}$ ， $\text{BaCrO}_4$   
 $K_{\text{sp}}=1.6\times 10^{-10}$ 。

由两者 $K_{\text{sp}}$ 数值可见， $\text{Pb}^{2+}$ 先沉淀。

当 $\text{Ba}^{2+}$ 开始沉淀时，

$c(\text{CrO}_4^{2-})=1.6\times 10^{-9}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，此时溶液中

$c(\text{Pb}^{2+})=K_{\text{sp}}/c(\text{CrO}_4^{2-})=1.8\times 10^{-14}/1.6\times 10^{-9}=1.1\times 10^{-5}(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ ，两者基本能分开。

## 五、沉淀的溶解和转化

根据溶度积规则，当 $Q_c < K_{sp}$ 时，沉淀就会溶解。造

成沉淀溶解的原因有几种，有关的计算也较麻烦。

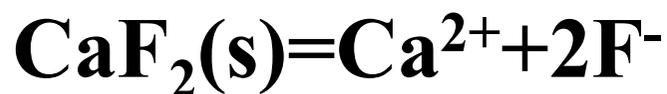
- ①生成弱电解质。如 $\text{CaCO}_3$ 在酸中的溶解，生成了 $\text{H}_2\text{CO}_3$ ，某些硫化物溶于盐酸是由于生成了 $\text{H}_2\text{S}$ 。
- ②发生氧化还原反应，如某些硫化物溶于 $\text{HNO}_3$ ，是由于 $\text{S}^{2-}$ 被氧化为 $\text{S}$ 。
- ③生成配合物。如 $\text{AgCl}$ 溶于氨水。
- ④转化成另一种溶解度更小的沉淀，如 $\text{PbCl}_2$ 溶于 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 而生成 $\text{PbCO}_3$ 沉淀。

同离子效应对难溶电解质的溶解度影响较大。盐效应对高价离子的影响比对低价离子的影响大。

思考:洗涤 $\text{BaSO}_4$ 沉淀是用去离子水还是用稀硫酸,哪种更合适?

例6 计算25°C下CaF<sub>2</sub>(s) (1)在水中, (2)在0.010 mol·L<sup>-1</sup>Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液, (3)在0.010 mol·L<sup>-1</sup>NaF溶液中的溶解度(mol·L<sup>-1</sup>)。比较三种情况下溶解度的相对大小。

解: (1) CaF<sub>2</sub>(s)在纯水中的溶解度为S<sub>1</sub>,



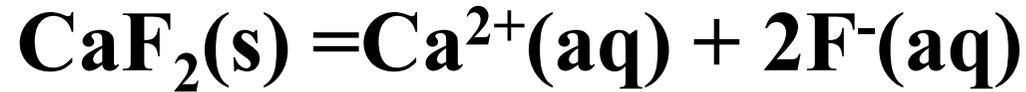
$$S_1 \quad 2S_1$$

$$K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2) = \{c(\text{Ca}^{2+})\}\{c(\text{F}^-)\}^2$$

$$3.45 \times 10^{-11} = S_1 (2S_1)^2 = 4S_1^3$$

$$S_1 = 2.05 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2)  $\text{CaF}_2(\text{s})$  在  $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液中的溶解度为  $S_2$ 。要注意, 此时,  $S_2 \neq c(\text{Ca}^{2+})$ 。



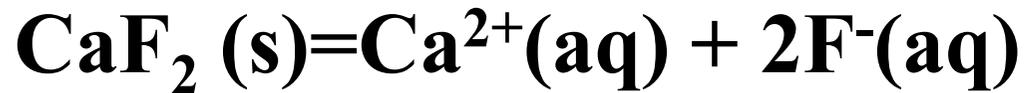
平衡浓度 / ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )     $0.010 + S_2$      $2S_2$

$$3.45 \times 10^{-11} = (0.010 + S_2) (2S_2)^2$$

$$0.010 + S_2 \approx 0.010, \quad 3.45 \times 10^{-11} = 0.010 \times 4S_2^2$$

$$S_2 = 2.9 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

(3)  $\text{CaF}_2(\text{s})$  在  $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NaF}$  溶液中的溶解度为  $S_3$ 。此时  $S_3 = (\text{Ca}^{2+})$ 。



平衡浓度 / ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )                       $S_3$                        $0.010 + 2S_3$

$$3.45 \times 10^{-11} = S_3 (0.010 + 2 S_3)^2 = S_3 0.01^2$$

$$S_3 = 3.45 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

比较  $S_1$ ,  $S_2$  和  $S_3$  的计算结果, 在纯水中  $\text{CaF}_2$  的溶解度最大。这是难溶电解质的同离子效应。



向 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Mn}^{2+}$ 溶液中通入 $\text{H}_2\text{S}$ 气体达饱和  
( $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )，为避免 $\text{MnS}$ 沉淀 ( $K_{\text{sp}}=4.65\times 10^{-14}$ )，  
溶液的 $\text{H}^+$ 浓度应为多少？

$$>1.47\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

例：计算 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液的离子强度。

解： 
$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (0.02 \times 1^2 + 0.01 \times 2^2) = 0.03 (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

