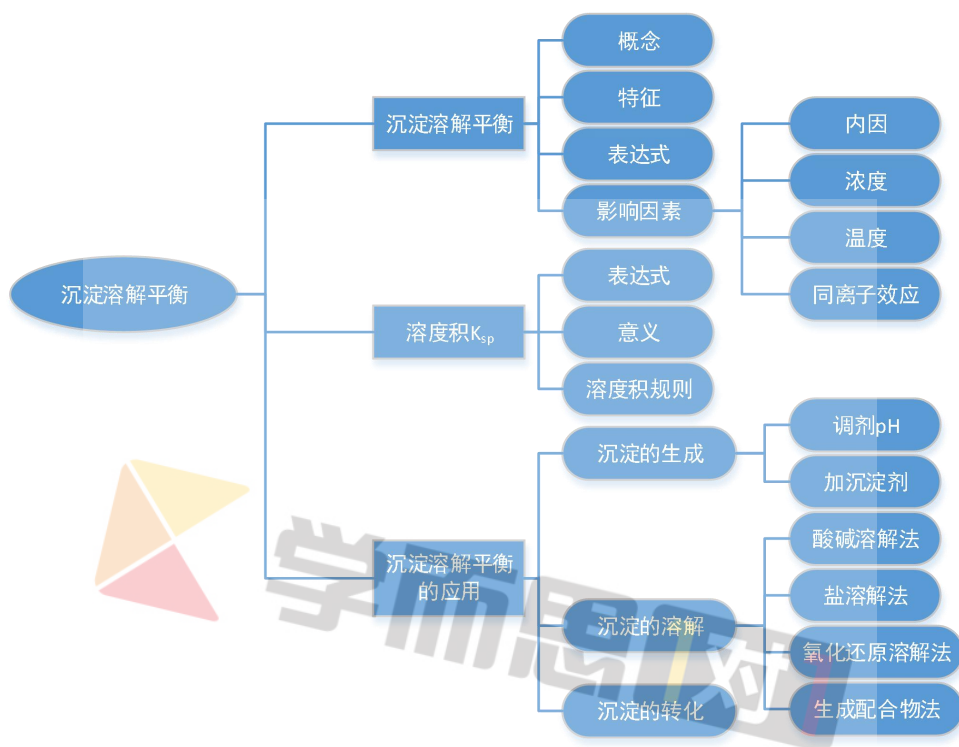




# 沉淀溶解平衡

## 知识网络



## 自检自查必考点

### 1. 难溶电解质的溶解平衡

#### (1) 概念：

在一定条件下，难溶电解质溶解成离子的速率等于离子重新结合成沉淀的速率，溶液中各离子的浓度保持不变的状态称为难溶电解质的溶解平衡。

#### (2) 特征：

“逆”——沉淀溶解反应是一个可逆反应

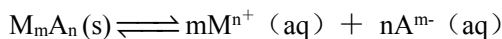
“动”——动态平衡，溶解的速率和沉淀的速率并不为零

“等”——溶解的速率和沉淀的速率相等

“定”——达到平衡的时候，溶液中的离子的浓度保持不变

“变”——当外界条件发生改变的时候，溶解平衡将发生移动，达到新的平衡

#### (3) 溶解平衡的表达式



注意在沉淀后用“s”标明状态，溶液中用“aq”标明状态，并用“ $\rightleftharpoons$ ”连接。

#### (4) 影响溶解平衡的因素

##### ① 内因

决定物质溶解度大小的本质因素是电解质本身的性质。不同的电解质在水中的溶解的程度不一样，根据物质在水中的溶解度大小，可分为以下几种：

溶解性	易溶	可溶	微溶	难溶
溶解度	>10g	1g - 10g	0.01g - 1g	<0.01g

常见的微溶物质有  $CaSO_4$ 、 $Ag_2SO_4$ 、 $MgCO_3$ 、 $Ca(OH)_2$  等。

##### (2) 外因：同样符合勒夏特列原理。

① 浓度：加水，平衡向溶解方向移动。

② 温度：升温，多数平衡向溶解方向移动。多数难溶电解质的溶解度随温度的升高而增大，升高温度，平衡向溶解方向移动；但也有少数电解质（如  $Ca(OH)_2$ ），溶解度随温度升高而减小，升高温度，平衡向沉淀方向移动。

③ 同离子效应：在溶液中含有与溶解平衡相同的离子，溶解平衡逆向移动，溶解度减小。如向饱和  $NaCl$  溶液在通入  $HCl$  气体，则会有  $NaCl$  晶体析出。

例如： $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$

加入物质	平衡移动方向	$AgCl$ 溶解度	溶液中 $C(Ag^+)$	溶液中 $C(Cl^-)$	发生变化的原因
$0.1mol \cdot L^{-1} HCl$	向左	减小	减小	增大	同离子效应
$0.1mol \cdot L^{-1} AgNO_3$	向左	减小	增大	减小	同离子效应
$0.1mol \cdot L^{-1} NH_3 \cdot H_2O$	向右	增大	减小	增大	形成配合物
$H_2O$	向右	不变	不变	不变	稀释作用

## 2. 溶度积 $K_{sp}$

(1) 概念：对于沉淀溶解平衡，（平衡时） $M_m A_n(s) \rightleftharpoons m M^{n+}(aq) + n A^{m-}(aq)$

$K_{sp} = [c(M^{n+})]^m \cdot [c(A^{m-})]^n$ 。在一定温度下， $K_{sp}$  是一个常数，称为溶度积常数，简称溶度积。

(2) 溶度积常数的意义：

a. 对于相同类型的电解质：

$K_{sp}$  越大，其在水中的溶解能力越大； $K_{sp}$  越小其溶解度越小，越容易生成沉淀。

b.  $K_{sp}$  和 S（溶解度）均可衡量物质在水中的溶解能力，只有相同类型的物质，才有  $K_{sp}$  越大 S 越大的结论。

如，均为 AB 型的难溶电解质， $AgCl$  与  $AgBr$ 、 $AgI$  可以通过比较  $K_{sp}$  来判断溶解度大小；而  $AgCl$  与  $Ag_2CrO_4$  不能通过  $K_{sp}$  来判断溶解度大小，需要通过计算各自饱和溶液中的  $c(Ag^+)$  的浓度来比较溶解度大小。

c. 与平衡常数一样，同一物质的  $K_{sp}$  只与温度有关，与溶液中的溶质离子浓度无关。

### (3) 溶度积规则

通过比较溶度积与溶液中有关离子浓度幂的乘积——离子积  $Q_c$  的相对大小，可以判断难溶电解质在给定条件下沉淀能否生成或溶解。

$$Q_c = [c(M^{n+})]^m \cdot [c(A^{m-})]^n$$

则有： $Q_c > K_{sp}$  过饱和，析出沉淀

$Q_c = K_{sp}$  饱和，平衡状态

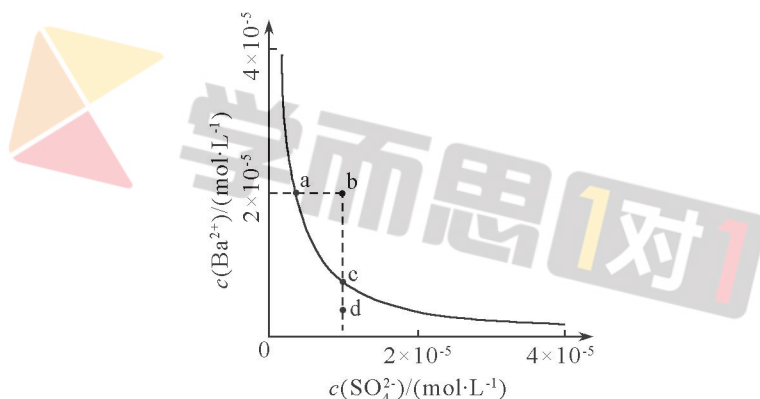
$Q_c < K_{sp}$  未饱和

对于同类型的物质， $K_{sp}$  越小，越容易转化为沉淀。

### (4) 溶度积曲线

以某温度下  $BaSO_4$  在水中的溶度积曲线为例。

X 轴、Y 轴分别是  $c(SO_4^{2-})$ 、 $c(Ba^{2+})$ ，曲线上所有的点表示在此温度下的饱和溶液中  $c(SO_4^{2-})$ 、 $c(Ba^{2+})$  分别的值，曲线上任意点作 X 轴、Y 轴的垂线所得的矩形面积就是溶度积的值。如下图中 d 点表示的位置说明溶液未到饱和；b 点所表示的位置表示溶液过饱和，析出沉淀；而 a、c 两点均表示不同离子浓度的饱和溶液。

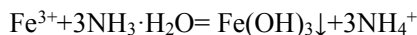


## 3. 沉淀溶解平衡的应用

### (1) 沉淀的生成

一定条件下，加入沉淀剂与离子反应析出沉淀，这是利用沉淀来分离或除杂的常用方法。

① 调节 pH 法：例如，工业氯化铵中常含有杂质  $FeCl_3$ ，为除去  $Fe^{3+}$ ，使混合物溶于水，再加氨水调节 pH 至 7~8，可使  $Fe^{3+}$  转变为  $Fe(OH)_3$  沉淀而除去。



② 加沉淀剂法：如以  $H_2S$ 、 $Na_2S$  等作为沉淀剂，使某些金属离子如  $Cu^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$  等生成极难溶的硫化物  $CuS$ 、 $HgS$  等沉淀，以达到分离、除去  $Cu^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$  的目的。



### ③ 不同沉淀方法的应用

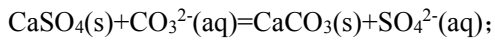
a. 直接沉淀法：除去指定的溶液中某种离子或获取该难溶电解质。

b. 分步沉淀法：鉴别溶液中含有哪些离子或分别获得不同难溶电解质。

c. 共沉淀法：除去一组某种性质相似的离子，加入合适的沉淀剂。



④ 锅炉的水垢（主要含  $\text{CaSO}_4$ ）不易除去，可用足量的浓  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液浸泡后酸洗：



⑤  $\text{BaCO}_3 \xrightarrow{\text{Na}_2\text{SO}_4} \text{BaSO}_4 \downarrow$ ，说明  $\text{BaSO}_4$  比  $\text{BaCO}_3$  更难溶，但工业上处理重晶石（ $\text{BaSO}_4$ ），却

可以将其溶于足量饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液，使  $\text{BaSO}_4$  转化为  $\text{BaCO}_3$ ，因此说明沉淀的转化既可以正向转化（向生成溶解度小的沉淀方向），也可以逆向转化（向生成溶解度大的沉淀方向）。

### 【拓展】1. 分步沉淀

是指利用难溶物之间溶解度差异，当沉淀剂的加入量由少到多时，沉淀物按溶解度由小到大先后析出，溶解度小尽可能先析出，溶解度大的后析出，从而可分步将某些离子以沉淀的形式分离出来。例如，溶液中有  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  离子，逐滴加入  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液，最先析出的是黑色  $\text{CuS}$  沉淀，然后析出黑色的  $\text{FeS}$  沉淀，最后析出白色的  $\text{ZnS}$  沉淀。因为，溶解度： $\text{CuS} < \text{FeS} < \text{ZnS}$ 。

### 2. 溶液中离子能否大量共存的问题

- ① 不能在酸性溶液中大量共存的离子：一般为弱酸根离子或是易分解的酸。
- ② 不能在碱性溶液中大量共存的离子：一般为能生成不溶性碱的金属离子或是生成弱碱的离子，或酸式盐的酸根离子等
- ③ 相互间发生反应生成沉淀或是微溶物的离子不能大量共存。
- ④ 因强氧化性而不能与强还原性离子大量共存。
- ⑤ 能相互结合生成络合物的离子不能大量共存。
- ⑥ 水解显酸性（如  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等）与水解显碱性（如  $\text{AlO}_2^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  等）的离子不能大量共存。
- ⑦ 溶液若无色，则溶液中不存在有色离子。

### 3. 溶度积、溶解度和物质的量浓度之间的换算

溶度积  $K_{sp}$ 、溶解度  $S$  和饱和溶液的物质的量浓度  $c$  都可以用来衡量沉淀的溶解性，它们彼此关联，可以互相换算。

以  $\text{CaCO}_3$  的溶解平衡  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$  为例。

(1) 已知  $K_{sp}$ ，饱和溶液中  $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{CO}_3^{2-}) = \sqrt{K_{sp}}$ ，

$$S = \frac{m_{\text{质}}}{m_{\text{剂}}} \times 100\% = \frac{c(\text{Ca}^{2+}) \times 0.1\text{L} \times M(\text{CaCO}_3)}{100\text{g} - m(\text{CaCO}_3)} \times 100\text{g} = 10\sqrt{K_{sp}} \text{g}$$

【将溶液的密度近似为  $1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ， $100\text{g} - m(\text{CaCO}_3) \approx 100\text{g}$ 】

(2) 已知  $S$ ，则可知  $100\text{g}$  水即  $100\text{g}$  溶液也就是  $0.1\text{L}$  溶液中所含  $\text{CaCO}_3$  的质量，那么  $1\text{L}$  溶液所含  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  的物质的量即  $c(\text{Ca}^{2+})$ 、 $c(\text{CO}_3^{2-})$  即可算出， $K_{sp}$  即可得到。

(3) 同理，若已知物质的量浓度  $c$ ，亦可算出溶解度  $S$  和溶度积  $K_{sp}$ 。