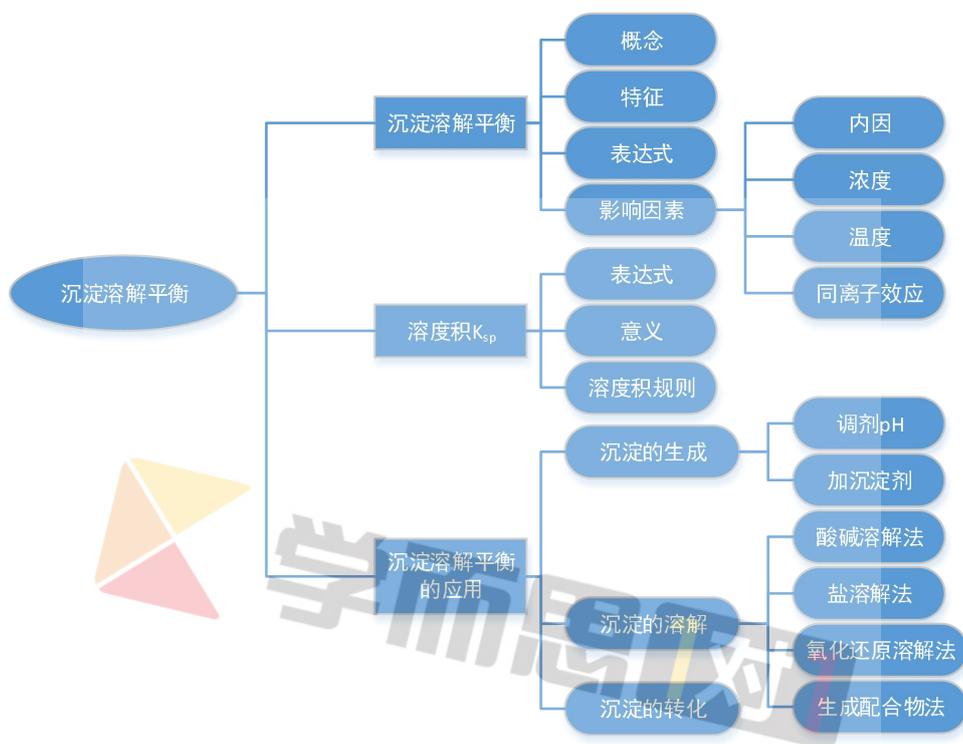




沉淀溶解平衡

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

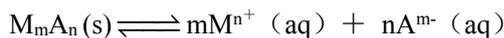
“动”——动态平衡，溶解的速率和沉淀的速率并不为零

“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

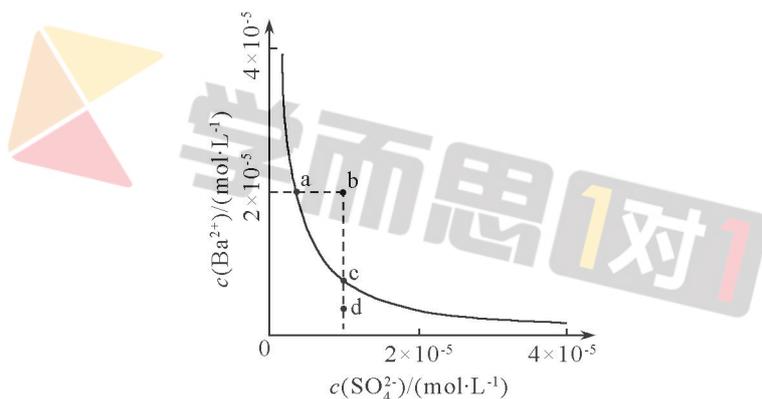
$Q_c < K_{sp}$ 未饱和

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。

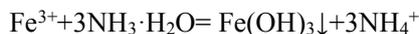


3. 沉淀溶解平衡的应用

(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。



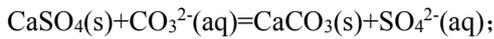
③ 不同沉淀方法的应用

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 CaSO_4 ）不易除去，可用足量的浓 Na_2CO_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 BaSO_4 比 BaCO_3 更难溶，但工业上处理重晶石（ BaSO_4 ），却

可以将其溶于足量饱和 Na_2CO_3 溶液，使 BaSO_4 转化为 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 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 离子，逐滴加入 Na_2S 溶液，最先析出的是黑色 CuS 沉淀，然后析出黑色的 FeS 沉淀，最后析出白色的 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 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等）与水解显碱性（如 AlO_2^- 、 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 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 100g 水即 100g 溶液也就是 0.1L 溶液中所含 CaCO_3 的质量，那么 1L 溶液所含 Ca^{2+} 、 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} 。