

第三章 沉淀溶解平衡与沉淀分析法

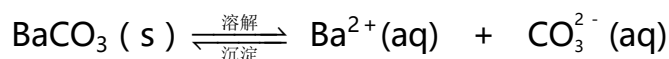
第一节 沉淀溶解平衡

在进行分析检验时，常常要利用沉淀的生成或溶解进行物质的提纯、制备、分离以及组成的测定等。掌握影响沉淀生成与溶解平衡的有关因素，才能有效地控制沉淀反应的进行，只有弄清沉淀形成的机理，才有可能控制一定的沉淀条件，获得良好而且纯净的沉淀，实现有效的分离，得到准确的测定结果。

一、溶度积常数

电解质依据溶解度的大小可分为易溶电解质和难溶电解质，通常把在 100 g 水中溶解度小于 0.01 g 的电解质称为难溶电解质。难溶电解质也有强弱之分，有些是难溶的强电解质，如 BaSO_4 ， AgCl 等，虽然它们的溶解度很小，但在水中溶解的部分是全部解离的。在含有难溶强电解质的饱和溶液中，存在着未溶固体与由其溶解生成的离子之间的平衡，称为沉淀溶解平衡。

例如，在一定温度下将 BaCO_3 晶体投入水中时，晶体表面的 Ba^{2+} 和 CO_3^{2-} 在水分子的作用下，离开晶体表面以水合离子的形式进入水中，这个过程称为溶解过程。同时，已溶解的 Ba^{2+} 和 CO_3^{2-} 在溶液中相互碰撞，重新结合成 BaCO_3 晶体，这个过程称为沉淀过程。在一定温度下，当沉淀和溶解速率相等时，就达到了沉淀溶解平衡。此过程可表示为：

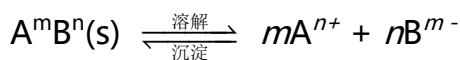


沉淀溶解平衡是一种化学平衡，遵循化学平衡的一般规律。根据平衡原理，得

$$K_{\text{sp}}^{\ominus} = [\text{Ba}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$

K_{sp}^{\ominus} 称为溶度积常数，简称溶度积。与其它平衡常数相同，溶度积常数是温度的函数，它反映了物质的溶解能力。

溶度积的一般表示式为：



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



【练一练】

请写出 PbI_2 、 $Cu(OH)_2$ 、 $BaSO_4$ 、 $CaCO_3$ 、 $Al(OH)_3$ 、 CuS 的沉淀溶解平衡与溶度积 K_{sp}^{\ominus} 的表达式。

二、溶度积常数与溶解度的换算

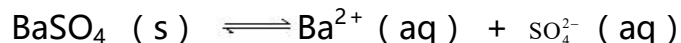
溶度积和溶解度都可用来衡量难溶电解质的溶解能力，两者可以相互换算。

换算时所用溶解度的单位是 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

【例 3-1】 25°C ， $BaSO_4$ 的溶解度 $s = 2.43 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，求 $K_{sp}^{\ominus}(BaSO_4)$ 。

解 $BaSO_4$ 的溶解度

$$s = (2.43 \times 10^{-3} / 233.4) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 1.04 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$



平衡浓度

s

s

所以

$$K_{sp}^{\ominus} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = (1.04 \times 10^{-5})^2 = 1.08 \times 10^{-10}$$

【例 3-2】已知室温下 Ag_2CrO_4 的溶度积是 1.12×10^{-12} ，问 Ag_2CrO_4 的溶解度 s 为多少？

解 设 Ag_2CrO_4 的溶解度为 $x \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，根据



可知达平衡时, $[\text{Ag}^+] = 2x \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{CrO}_4^{2-}] = x \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,

$$K_{\text{sp}}^{\ominus} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (2x)^2 \cdot x = 1.12 \times 10^{-12}$$

$$x = 6.54 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Ag_2CrO_4 的摩尔质量为 $331.7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 所以溶解度为:

$$s = 6.54 \times 10^{-5} \times 331.7 = 2.17 \times 10^{-2} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$$



【结论】

1. AB 型难溶强电解质 (如 BaSO_4 、 AgCl 、 CaCO_3 等), $K_{\text{sp}}^{\ominus} = s^2$ 。
2. AB_2 或 A_2B 型难溶强电解质 (如 PbI_2 、 Ag_2S 、 Ag_2CrO_4 等), $K_{\text{sp}}^{\ominus} = 4s^3$ 。

对于相同类型的难溶电解质, 溶度积越大, 溶解度也越大; 但对于不同类型的电解质, 不能通过溶度积的数据直接比较溶解度的大小。