

有关沉淀溶解平衡的疑问

在解决有关沉淀溶解平衡的问题时往往涉及到难溶电解质的溶度积以及反应平衡常数与反应进行程度的关系。一般说来，如果一个反应的平衡常数大于 10^5 ，通常认为反应进行得较完全，即认为正向反应基本进行完全了；相反，如果一个反应的平衡常数小于 10^{-5} ，则认为这个反应很难进行，即正向反应几乎不发生。那么，平衡常数处于二者之间的反应，正向与逆向反应都有可能，要视参与反应的物质浓度而决定。这是作为分析以下问题的部分基础知识。

案例 1. 为什么稀硫酸或稀盐酸与 FeS、ZnS、MnS 等硫化物能发生复分解反应？为什么 FeS、ZnS、MnS 等能溶解在稀硫酸或稀盐酸等强酸溶液中？

反应本质： $\text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{S} \uparrow$

$\text{ZnS} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S} \uparrow$

$\text{MnS} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{S} \uparrow$

定性分析：由于硫酸或盐酸的酸性大于氢硫酸的酸性，根据强制弱的反应规律知该反应能够发生；又由于 FeS、ZnS、MnS 等溶度积较大，可溶于强酸溶液发生复分解反应。

定量说明：查得常温下 FeS、ZnS、MnS 等溶度积分别为 $K_{\text{sp}}(\text{FeS}) = 6.3 \times 10^{-18}$ ，

$K_{\text{sp}}(\text{ZnS}) = 1.6 \times 10^{-24}$ ， $K_{\text{sp}}(\text{MnS}) = 2.5 \times 10^{-13}$ ；氢硫酸的电离常数为 $K_{\text{a1}} = 1.3 \times 10^{-7}$ ，

$K_{\text{a2}} = 7.1 \times 10^{-15}$ 。以溶度积居中的 FeS 为例计算： $\text{FeS} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S}$

$K = \frac{c(\text{Fe}^{2+})c(\text{H}_2\text{S})}{c^2(\text{H}^+)} = \frac{c(\text{Fe}^{2+}) \times c(\text{S}^{2-}) \times c(\text{HS}^-) \times c(\text{H}_2\text{S})}{[c^2(\text{H}^+) \times c(\text{S}^{2-}) \times c(\text{HS}^-)]} =$

$\frac{K_{\text{sp}}(\text{FeS})}{[K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) \times K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S})]} = \frac{6.3 \times 10^{-18}}{[1.3 \times 10^{-7} \times 7.1 \times 10^{-15}]} = 6.8 \times 10^3$ ，远大于 10^5 ，说明该复分解反应可以发生，也说明 FeS 可溶于稀硫酸或稀盐酸等强酸溶液中。

案例 2. 为什么 CuS、HgS、Ag₂S 等硫化物可以通过弱酸 H₂S 与相应金属的可溶性盐溶液反应制得？为什么 CuS、HgS、Ag₂S 等不能溶解在稀硫酸或稀盐酸等强酸溶液中？

反应本质： $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{CuS} \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$

$\text{HgSO}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{HgS} \downarrow + \text{H}_2\text{SO}_4$

$2\text{AgNO}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{Ag}_2\text{S} \downarrow + 2\text{HNO}_3$

定性分析：由于 CuS、HgS、Ag₂S 等溶度积较小，沉淀反应趋势大，不能溶于稀硫酸或稀盐酸等强酸溶液中，该反应属于强制弱反应规律的特例。

定量说明：查得常温下 $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = 1.3 \times 10^{-36}$ ， $K_{\text{sp}}(\text{HgS}) = 6.4 \times 10^{-53}$ ， $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{S}) =$

6.3×10^{-50} 。以 CuS 为例计算： $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{S} = \text{CuS} \downarrow + 2\text{H}^+$

$K = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{Cu}^{2+})c(\text{H}_2\text{S})} = \frac{c^2(\text{H}^+) \times c(\text{S}^{2-}) \times c(\text{HS}^-)}{[c(\text{Cu}^{2+}) \times c(\text{S}^{2-}) \times c(\text{H}_2\text{S}) \times c(\text{HS}^-)]} =$

$\frac{[K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) \times K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S})]}{K_{\text{sp}}(\text{CuS})} = \frac{1.3 \times 10^{-7} \times 7.1 \times 10^{-15}}{1.3 \times 10^{-36}} = 7.1 \times 10^{14}$ ，远大于 10^5 ，该反应进行得很彻底，说明 CuS、HgS、Ag₂S 等可通过弱酸 H₂S 与相应金属的可溶性盐溶液反应制得。若反向进行， $K' = 1/K = 1.4 \times 10^{-15}$ ，远小于 10^{-5} ，说明 CuS、HgS、Ag₂S 等不能溶解在硫酸或盐酸等强酸溶液中。

结论：由案例 1 与 2 说明硫化物是否溶于稀的强酸溶液主要取决于硫化物的 K_{sp} 大小与溶液中的 $c(H^+)$ 大小， K_{sp} 越小，所需 $c(H^+)$ 越大，反之亦然。

案例 3. 将等体积的 AgCl 饱和溶液与 AgI 饱和溶液相混合，是否有 AgI 沉淀生成？是否有 AgCl 沉淀生成？若再向混合溶液中加入足量 AgNO₃ 固体，生成的 AgCl、AgI 沉淀何者多？

定性分析：根据 $K_{sp}(AgCl) > K_{sp}(AgI)$ 知 AgCl 饱和溶液的 $c(Ag^+)$ 大于 AgI 饱和溶液的 $c(Ag^+)$ ，且 $c(Cl^-) > c(I^-)$ ，将 AgCl、AgI 两饱和溶液等体积混合时，由于混合溶液中的 $c(Ag^+)$ 比 AgI 饱和溶液的 $c(Ag^+)$ 明显增大，必然发生沉淀转化，生成更多的 AgI 沉淀。相反，混合溶液中的 $c(Cl^-)$ 比 AgCl 饱和溶液的 $c(Cl^-)$ 减小，故没有 AgCl 沉淀生成。由于混合溶液中 AgI 沉淀后 $n(Cl^-)$ 比原来 AgCl 饱和溶液中大，当加入足量 AgNO₃ 固体时，随着 $n(Ag^+)$ 的增大，AgI 沉淀有所增多，但 AgCl 沉淀增加更多。此时， Ag^+ 足量的，故不必考虑 AgCl 沉淀向 AgI 沉淀转化的问题。

定量说明：查得 25℃ 时 AgCl、AgI 的溶度积分别为 $K_{sp}(AgCl)=1.8 \times 10^{-10}$ ， $K_{sp}(AgI)=8.3 \times 10^{-17}$ ，可做近似处理：AgCl 饱和溶液的 $c(Ag^+)=c(Cl^-) \approx 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ，AgI 饱和溶液的 $c(Ag^+)=c(I^-)=5.0 \times 10^{-9}$ ，等体积混合后，浓度减半， $Q(AgI)=c(Ag^+) \times c(I^-)=5.0 \times 10^{-6} \times 5.0 \times 10^{-9}=2.5 \times 10^{-14} > 8.3 \times 10^{-17}$ ，显然有更多的 AgI 沉淀生成。

$Q(AgCl)=c(Ag^+) \times c(Cl^-)=5.0 \times 10^{-6} \times 5.0 \times 10^{-6}=2.5 \times 10^{-11} < 1.8 \times 10^{-10}$ ，没有 AgCl 沉淀生成。设 1L 混合溶液，对 AgI 而言是饱和溶液，其 $n(Ag^+)=n(I^-) \approx 1.0 \times 10^{-8} \text{ mol}$ ；对 AgCl 而言是不饱和溶液，其 $n(Ag^+)=1.0 \times 10^{-8} \text{ mol}$ ， $n(Cl^-)=5.0 \times 10^{-6} \text{ mol}$ 。当加入足量 AgNO₃ 固体时， $n(AgI)=1.0 \times 10^{-8} \text{ mol}$ ， $n(AgCl)=5.0 \times 10^{-6} \text{ mol}$ ，显然，向混合溶液中，加入足量 AgNO₃ 固体 AgCl、AgI 都会沉淀，且 AgCl 的沉淀量大于 AgI 的沉淀量。

说明：将等体积的 AgCl 饱和溶液与 AgBr 饱和溶液相混合，再加入足量 AgNO₃ 固体，AgCl、AgBr 都沉淀，以 AgCl 为主，AgCl 沉淀量大。

案例 4. 为什么同类型的难溶电解质 K_{sp} 较小的也能转化为 K_{sp} 较大的？二者 K_{sp} 要求相差多大范围才可发生沉淀转化？

定性分析：通常，溶解度小的先沉淀。如 AB 型， K_{sp} 越小，溶解度越小，越容易沉淀。通常，一种沉淀可以转化为更难溶的沉淀，即沉淀转化的方向是由 K_{sp} 大的转化为 K_{sp} 小的。这都是一般规律。而对于同类型的难溶电解质 K_{sp} 较小的也能转化为 K_{sp} 较大的，如 BaSO₄ 沉淀在 Na₂CO₃ 饱和溶液(浓度约为 $1.7 \text{ mol} \cdot L^{-1}$)中可转化为 BaCO₃ 沉淀。原因是：虽然 BaSO₄ 的溶解度很小，但在 Na₂CO₃ 饱和溶液中， $c(CO_3^{2-})$ 远大于 $c(SO_4^{2-})$ ，可以使得 $c(Ba^{2+}) \times c(CO_3^{2-}) > K_{sp}(BaCO_3)$ ，产生 BaCO₃ 沉淀。

定量说明：查得 $K_{sp}(BaSO_4)=1.1 \times 10^{-10}$ ， $K_{sp}(BaCO_3)=5.1 \times 10^{-9}$ ，在 BaSO₄ 饱和溶液中的 $c(Ba^{2+})=(1.1 \times 10^{-10})^{1/2} \text{ mol} \cdot L^{-1} \approx 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ，在 Na₂CO₃ 饱和溶液中， $c(CO_3^{2-})=1.7 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ， $c(Ba^{2+}) \times c(CO_3^{2-})=1.7 \times 10^{-5} > K_{sp}(BaCO_3)$ ，所以有 BaCO₃ 沉淀生成。具体的实验操作：将适量 Na₂CO₃ 饱和溶液加入 BaSO₄ 沉淀中，充分搅拌，静置、弃去上层清液，如此操作，反复多次(直到 BaSO₄ 全部转化为 BaCO₃)。

或者认为这是一个平衡反应： $BaSO_4(s)+CO_3^{2-}(aq) \rightleftharpoons BaCO_3(s)+SO_4^{2-}(aq)$ ，

该沉淀转化反应的 $K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{c(\text{Ba}^{2+}) \times c(\text{SO}_4^{2-})}{[c(\text{Ba}^{2+}) \times c(\text{CO}_3^{2-})]} =$

$\frac{K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3)} = 1.1 \times 10^{-10} / 5.1 \times 10^{-9} = 2.2 \times 10^{-2}$ ，此值大于 10^{-5} ，完全可以通过增大反应物(CO_3^{2-})浓度使平衡右移发生上述反应。由于当 $K < 10^{-5}$ 时，反应很难进行，为了使得平衡反应能正向进行，二者 K_{sp} 大约相差 5 个数量级以内。如果相差很大，超过 10^5 时，难以通过改变反应物浓度使得平衡反应发生。

结论：对于同类型的难溶电解质， K_{sp} 的大小与溶解度的大小是一致的， K_{sp} 越小，溶解度越小，就先沉淀；且 K_{sp} 较大的可以转化为 K_{sp} 较小的。但在溶液中谁先沉淀或沉淀向何方向转化，不只由 K_{sp} 决定，还和沉淀的类型有关，如 AB 型和 A_2B_3 型，即使 K_{sp} 相同，沉淀浓度(即溶解度)也不一样；谁先沉淀或沉淀向何方向转化，要通过 K_{sp} 计算求出溶解度，然后判断溶解度小的先沉淀。

案例 5. 为什么 AgCl 沉淀可溶于浓氨水，而 AgI 沉淀却不溶于浓氨水？

反应本质： $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI} \downarrow + 2\text{NH}_3$

定性分析：这是络合平衡与沉淀溶解平衡争夺战，由于 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) > K_{\text{sp}}(\text{AgI})$ ，前者 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$ 大，满足络合反应趋势，故 AgCl 沉淀溶于浓氨水；后者 $K_{\text{sp}}(\text{AgI})$ 很小，容易生成 AgI 沉淀，无法发生络合反应，故不溶于浓氨水。

说明：若需定量计算，需知 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的络合平衡常数，此处略。