

沉淀溶解平衡中疑难问题的辨析

蔡惠君

(余姚高风中学, 浙江余姚 315400)

摘要: 对沉淀溶解平衡中的 7 个疑难问题进行了辨析, 探讨了溶解度、溶度积之间的关系, 以及平衡的移动和转化等, 有助于理解此类平衡问题的本质。

关键词: 溶度积; 溶解度; 沉淀规律; 沉淀时 pH

文章编号: 1005-6629(2012)2-0078-03

中图分类号: G632.479

文献标识码: B

新课标新增了难溶物质的沉淀溶解平衡, 本文拟通过几个典型例题对沉淀溶解平衡中一些疑难问题进行辨析。

1 难溶电解质溶度积越小, 溶解度一定越小吗?

表 1 同类型物质溶度积和溶解度的对比

难溶电解质类型	难溶电解质	K_{sp}^{\ominus}	$s/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
AB 型	BaSO ₄	1.1×10^{-10}	1.0×10^{-5}
	CaCO ₃	9.1×10^{-6}	3.0×10^{-3}
AB ₂ 型	PbCl ₂	1.6×10^{-5}	1.6×10^{-2}
	Mg(OH) ₂	1.8×10^{-11}	1.7×10^{-4}
A ₂ B 型	Ag ₂ SO ₄	1.4×10^{-5}	1.5×10^{-2}
	Ag ₂ CrO ₄	1.1×10^{-12}	6.5×10^{-5}

从表 1 可知:

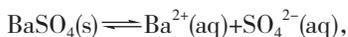
①相同类型的难溶电解质(如同是 AB 型或 AB₂ 型), 溶度积 K_{sp}^{\ominus} : CaCO₃ > BaSO₄, 溶解度 s : CaCO₃ > BaSO₄; 溶度积 K_{sp}^{\ominus} : Mg(OH)₂ < PbCl₂, 溶解度 s : Mg(OH)₂ < PbCl₂。

在相同温度下, 对于相同类型的难溶电解质, 可用溶度积直接比较其溶解度的相对大小, 溶度积 K_{sp}^{\ominus} 越小的, 溶解度 s 也越小。

②不同类型的难溶电解质, 如 Ag₂CrO₄ 和 BaSO₄

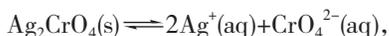
溶度积 K_{sp}^{\ominus} : BaSO₄ > Ag₂CrO₄, 溶解度 s : BaSO₄ < Ag₂CrO₄

可知, 对于不同类型的难溶电解质, 溶度积 K_{sp}^{\ominus} 小的, 溶解度 s 不一定小。这是因为不同类型的难溶物 A_mB_n 的化学式中的 m 、 n 不同, 对 K_{sp}^{\ominus} 的影响很大。如何由 K_{sp}^{\ominus} 计算 Ag₂CrO₄ 和 BaSO₄ 的溶解度?



$$K_{sp}^{\ominus} = c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})$$

$$s(\text{BaSO}_4) = c(\text{Ba}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-}) = \sqrt{1.1 \times 10^{-10}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$



$$K_{sp}^{\ominus} = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})$$

$$s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = c(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{1}{2}c(\text{Ag}^+) = \sqrt[3]{\frac{1.1 \times 10^{-12}}{4}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 6.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

[结论] 对于不同类型的难溶电解质, K_{sp}^{\ominus} 差距不大时, 不能用溶度积直接比较其溶解度的相对大小, 溶解度要由 K_{sp}^{\ominus} 计算后才能比较。

2 如何求难溶电解质的饱和溶液中离子的物质的量浓度?

例 1 向 50 ml 0.018 mol·L⁻¹ 的 AgNO₃ 溶液中加入 50 ml 0.018 mol·L⁻¹ 的盐酸, 求混合液中 $c(\text{Ag}^+)$ 是多少? 已知 $K_{sp}^{\ominus}(\text{AgCl}) = 1.0 \times 10^{-10}$

解析: 加入盐酸后溶液的总体积为 100 mL, $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-) = 0.009 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 0.009 \times 0.009 = 8.1 \times 10^{-5} > K_{sp}^{\ominus}$, 有沉淀生成。Ag⁺ 与 Cl⁻ 恰好完全反应, 混合液中的 Ag⁺ 来源于 AgCl 的饱和溶液: $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, 此时溶液中的 $c(\text{Ag}^+)$ 和 $c(\text{Cl}^-)$ 是相等的。 $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-) = \sqrt{1.1 \times 10^{-10}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

例 2 向 50 ml 0.018 mol·L⁻¹ 的 AgNO₃ 溶液中加入 50 ml 0.02 mol·L⁻¹ 的盐酸, 生成了沉淀, 求沉淀生成后溶液中 $c(\text{Ag}^+)$ 是多少?

解析: 此题已告知生成了沉淀, 无需沉淀反应的判断。Ag⁺ 与 Cl⁻ 发生沉淀反应后, Cl⁻ 有剩余, 因为 AgCl 溶解的 Cl⁻ 极少, 可忽略。

$$c(\text{Cl}^-) \approx \frac{(0.02 - 0.018) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 50 \text{ mL}}{(50 + 50) \text{ mL}} = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

混合液中的 Ag⁺ 来源于 AgCl 的饱和溶液: $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, 剩余的 Cl⁻ 会使该平衡向左移动, $c(\text{Ag}^+)$ 减小, 此时溶液中的 $c(\text{Ag}^+)$ 和 $c(\text{Cl}^-)$ 是不相等的。

$$K_{sp}^{\ominus}(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) / (c^{\ominus})^2, c(\text{Ag}^+) = \frac{1.0 \times 10^{-10}}{0.001} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

例 3 向 50 ml 0.018 mol·L⁻¹ 的 AgNO₃ 溶液中加入 50 ml 0.01 mol·L⁻¹ 的盐酸, 生成了沉淀, 求沉淀生

淀方向转化, 由于总反应平衡常数 $K = \frac{1}{24}$ 不是很小, 因而当 CO_3^{2-} 浓度足够大时, 反应是可以向右进行的, 实现 BaSO_4 沉淀转化为 BaCO_3 沉淀。

[结论] 一般来讲, 溶解度较大的难溶电解质容易转化为溶解度较小的难溶电解质。但是欲将溶解度较小的难溶电解质转化为溶解度较大的难溶电解质就比较困难, 如果溶解度相差不大, 转化可能实现; 如果溶解度相差太大, 则转化实际上不能实现。

5 将 AgCl 与 AgBr 的饱和溶液等体积混合, 再加入足量浓 AgNO_3 溶液, 为什么 AgCl 和 AgBr 沉淀都有, 但以 AgCl 沉淀为主?

解析: 在 AgBr 的饱和溶液中 $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgBr}) = 5.53 \times 10^{-13}$, $c(\text{Br}^-) = c(\text{Ag}^+) = \sqrt{5.53 \times 10^{-13}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 7.43 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

在 AgCl 的饱和溶液中 $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl}) = 1.77 \times 10^{-10}$, $c(\text{Cl}^-) = c(\text{Ag}^+) = \sqrt{1.77 \times 10^{-10}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.33 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

等体积混合后, $c(\text{Ag}^+) = (7.43 \times 10^{-7} + 1.33 \times 10^{-5}) / 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 7.02 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$c(\text{Cl}^-) = 1.33 \times 10^{-5} / 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6.65 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$c(\text{Br}^-) = 7.43 \times 10^{-7} / 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 3.72 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

此时, $c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 4.67 \times 10^{-11} < K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl})$, $c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Br}^-) = 2.61 \times 10^{-12} > K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgBr})$, 即开始时 AgBr 会沉淀, AgCl 不会沉淀, 但是再加入 AgNO_3 浓溶液, $c(\text{Ag}^+)$ 增大, 当 $c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) > K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl})$ 时, AgCl 也会沉淀; 此题加入的 AgNO_3 浓溶液是足量的, 它将使溶液中的 Cl^- 、 Br^- 尽可能都沉淀, 由于 Cl^- 明显比 Br^- 多, 因此 AgCl 沉淀就多于 AgBr 。

6 除去溶液中的弱碱阳离子, 如何选择沉淀剂?

例 7 为了除去 MgCl_2 酸性溶液中的 Fe^{3+} , 可在加热搅拌的条件下加入一种试剂, 过滤后再加入适量盐酸。这种试剂是 ()

A. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ B. MgO C. Na_2CO_3 D. MgCO_3

解析: 除杂的基本原则是不引入新的杂质, 所以 A、C 不可以; Fe^{3+} 在溶液中存在水解平衡: $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$, 加入 MgO 或 MgCO_3 能发生如下反应: $\text{MgO} + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, 使 $c(\text{H}^+)$ 降低, 促进 Fe^{3+} 水解平衡向右移动, Fe^{3+} 转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 再过滤, 便可除去 Fe^{3+} , 且 MgO 、 MgCO_3 不溶于水, 可随 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 一起过滤掉, 不会引入新的杂质, 故答案: B、D。

例 8 已知一些难溶物的溶度积常数, 见下表 3:

表 3 一些难溶物溶度积常数

物质	FeS	MnS	CuS	PbS	HgS	ZnS	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$\text{Hg}(\text{OH})_2$
----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	--------------------------	--------------------------	--------------------------

K_{sp}	6.3×10^{-18}	2.5×10^{-13}	8.5×10^{-45}	3.4×10^{-28}	6.4×10^{-53}	1.6×10^{-24}	5.6×10^{-20}	3.0×10^{-66}	3.0×10^{-25}
-----------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------

某工业废水中含有 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} , 最适宜向此工业废水中加入过量的 _____ 除去它们 (选填序号)。

A. NaOH B. FeS C. Na_2S

解析: 除杂过程中应避免引入新的杂质, A、C 会引入 Na^+ , 所以 A、C 不可以。对比溶度积常数, 可以知道 FeS 本身难溶解, 硫化铜, 硫化铅, 硫化汞比硫化亚铁更加难溶解。向工业废水中加入过量的 FeS , 不但可使 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 转化为沉淀, 而且不会因为 FeS 过量而引入新的杂质离子, 生成的 CuS 、 PbS 、 HgS 和过量的 FeS 都可过滤除去。故答案: B。

[结论] 除去溶液中的弱碱阳离子, 常用氢氧化物沉淀法、硫化物沉淀法。为了不引入新的杂质, 可向溶液中加入溶解度较大的难溶物, 让杂质离子转化为更难溶的物质。

7 如何求难溶氢氧化物开始沉淀和沉淀完全时的 pH?

例 9 某溶液中含杂质 Fe^{3+} 为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 已知室温下 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的 $K_{\text{sp}}^\ominus = 2.64 \times 10^{-39}$, 计算 (1) 开始生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀的 pH; (2) Fe^{3+} 沉淀完全时的 pH。(被沉淀离子浓度小于 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 可以认为已沉淀完全)

解析: 开始沉淀和沉淀完全时 Fe^{3+} 浓度是不一样的。

(1) 开始时 $c(\text{Fe}^{3+}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据:

$K_{\text{sp}}^\ominus = c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-)$ 。开始沉淀 Fe^{3+} , 所需 $c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}^\ominus}{c(\text{Fe}^{3+})}} = \sqrt[3]{\frac{2.64 \times 10^{-39}}{0.01}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6.41 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pOH} = 12.19$, $\text{pH} = 1.81$ 。

(2) Fe^{3+} 沉淀完全时, $c(\text{Fe}^{3+}) \leq 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

完全沉淀 Fe^{3+} , 应满足 $c(\text{OH}^-) \geq \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}^\ominus}{c(\text{Fe}^{3+})}} = \sqrt[3]{\frac{2.64 \times 10^{-39}}{1.0 \times 10^{-5}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6.41 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

故 $\text{pOH} \leq 11.19$, $\text{pH} \geq 2.81$

[结论] 难溶氢氧化物 $\{\text{M}(\text{OH})_n\}$ 开始沉淀和沉淀完全时的 pH 与溶液中金属离子的浓度有关, 当金属离子 $c(\text{M}^{n+})$ 初始浓度时, $c(\text{OH}^-) = \sqrt[n]{\frac{K_{\text{sp}}^\ominus}{c(\text{M}^{n+})}}$ 为开始沉淀时的条件; 当 $c(\text{M}^{n+}) \leq 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $c(\text{OH}^-) \geq \sqrt[n]{\frac{K_{\text{sp}}^\ominus}{c(\text{M}^{n+})}}$ 为沉淀完全时的条件。

参考文献:

[1] 李克本. 无机化学 [M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1991.