

第五章 沉淀反应

Chapter 5 The Precipitation Reactions

中学的化学知识中，常常用沉淀反应来鉴别一些金属离子或酸根离子，这就涉及到一些难溶电解质的沉淀和溶解问题。

在含有固体的难溶电解质的饱和溶液中，存在着固体难溶电解质与溶液中相应各离子间的多相平衡。

§ 5-1 溶度积

Solubility Product

一、沉淀和溶解平衡 (The Equilibrium of Precipitation and Dissolution)

1. 在一定温度和一定量水中， $\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

当 $v_{\text{沉淀}} = v_{\text{溶解}}$ 时，沉淀和溶解达到平衡，称为异相平衡 (heterogeneous equilibrium)。

2. 平衡表达式： $K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]}$

$\therefore [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K \cdot [\text{AgCl}]$ ，把 $K \cdot [\text{AgCl}]$ 记作 K_{sp} ， K_{sp} 称为溶度积常数。

3. 通式： $\text{A}_n\text{B}_m(\text{s}) \rightleftharpoons n\text{A}^{m+}(\text{aq}) + m\text{B}^{n-}(\text{aq})$ ， $[\text{A}^{m+}]^n \cdot [\text{B}^{n-}]^m = K_{\text{sp}}$

4. 注意点：

(1) K_{sp} 与温度有关，但影响不大。在实际中，常用 25°C 时的 K_{sp} ；

(2) 在上述表达式中，浓度必须用体积物质的量浓度；

(3) 在 K_{sp} 表达式中，应该用离子活度代替离子浓度。但由于在难溶电解质的溶液中，离子浓度很小，离子的活度系数 $\gamma = 1$ ，所以可以用离子浓度代替离子活度。

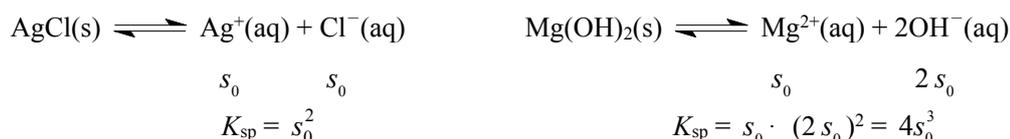
二、溶度积与溶解度的关系 (The Relationship of Solubility Product and Solubility)

1. 溶解度 s_0 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 与 K_{sp} 的换算

(1) 由于两者都表示某一物质成为饱和溶液时所含溶质的量相同，即都是表示物质的溶解能力，故它们之间可换算。

(2) 换算关键：由于难溶电解质的溶解度很小，所以虽然是饱和溶液，但此饱和溶液很稀，则 $\rho_{\text{溶液}} = \rho_{\text{水}} = 1$ ，所以，也可以把摩尔溶解度换算成 $\text{g} / 100 \text{H}_2\text{O}$ 。

(3) s_0 与 K_{sp} 的关系：



$$K_{\text{sp}} = (n s_0)^n \cdot (m s_0)^m = n^n \cdot m^m \cdot (s_0)^{m+n}$$

Sample Exercise 1: Solid silver chromate is added to pure water at 25°C , some of the solid remains undissolved at the bottom of the flask. The mixture is stirred for several days to ensure that equilibrium is achieved between the undissolved $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ and solution. Analysis of the

equilibrated solution shows that its silver-ion concentration is $1.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Calculate K_{sp} for Ag_2CrO_4 .

Solution: $\because [\text{Ag}^+] = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad \therefore [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{1}{2}[\text{Ag}^+] = 6.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = (1.3 \times 10^{-4})^2 \cdot (6.5 \times 10^{-5}) = 1.1 \times 10^{-12}$$

Sample Exercise 2: 已知 25°C 时, AgCl 的溶解度为 $1.92 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, 试求该温度下 AgCl 的溶度积。

Solution: $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \frac{1.92 \times 10^{-3}}{143.4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-] = (1.34 \times 10^{-5})^2 = 1.80 \times 10^{-10}$$

- 同一类型的难溶电解质, K_{sp} 大的, 其溶解度也大; 不同类型的难溶电解质, 溶解度的大小不能用 K_{sp} 作简单比较, 只能通过计算 s_0 来说明。从上面的 AgCl 与 Ag_2CrO_4 的 K_{sp} 与 S 的例子可以充分说明这一点。
- 难溶电解质的简单水合离子的浓度与其摩尔溶解度往往不是等同的。这是由于除了水溶液中的多相平衡之外, 经常还存在着一些其它的重要因素: 如水解、配位、同离子效应等。例如 Ag_3PO_4 的溶解度为 s_0 , 若不考虑 Ag^+ 离子水解, 则 $[\text{Ag}^+] = 3s_0$; 若考虑 PO_4^{3-} 离子水解, 则 $[\text{PO}_4^{3-}] \neq s_0$, 而是

$$s_0 = [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{PO}_4^{3-}] \left\{ 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_{a3}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a2}K_{a3}} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \right\}$$

三、溶度积规则 (The Solubility Product Rule)

- 对于 $A_nB_m(s) \rightleftharpoons nA^{m+}(aq) + mB^{n-}(aq)$ 来说, 在溶液中:
 - 当 $[A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m = K_{sp}$, 沉淀与溶解达到平衡;
 - 当 $[A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m > K_{sp}$, 产生大量沉淀;
 - 当 $[A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m < K_{sp}$, 不产生沉淀。
- 在什么情况下, 认为某离子已沉淀完全: 对于定性分析, 指溶液中某离子浓度小到 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 可以认为沉淀完全; 在定量分析中, 指溶液中某离子浓度小到 $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 即可认为沉淀完全。

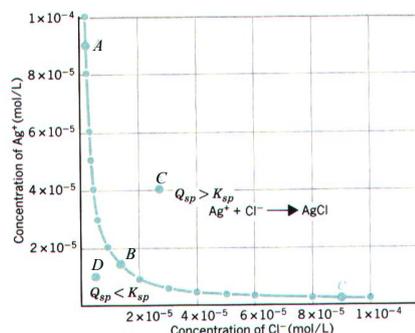


Fig 5.1 The solid line in this graph is called the saturation curve for AgCl

Sample Exercise: What concentration of OH^- must be exceeded in a $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ solution of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ in order to precipitate $\text{Ni}(\text{OH})_2$? $K_{sp} = 1.6 \times 10^{-14}$ for $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Solution: For a saturated solution we have

$$K_{sp} = [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 \quad \text{Thus if } [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 > 1.6 \times 10^{-14}, \text{ precipitation will occur.}$$

$$\text{Letting } [\text{OH}^-] = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \quad (0.010) \cdot x^2 = 1.6 \times 10^{-14} \quad x = 1.3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Thus $\text{Ni}(\text{OH})_2$ will precipitate when concentration of OH^- in solution is $1.3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ or higher.

§ 5-2 沉淀—溶解平衡的移动

Equilibrium Shift between Precipitation and Solution

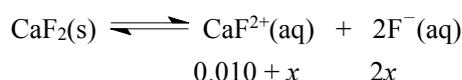
一、影响难溶电解质沉淀的因素 (The Affect Factors on Precipitation of Undissolved Electrolytes)

1. 同离子效应 (Common-ion effect)：难溶电解质的溶解度，因加入有共同离子的强电解质而降低的效应。

Sample Exercise 1: Calculate the molar solubility of CaF_2 at 25°C in a solution containing

(a) $0.0100 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$; (b) $0.010 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{NaF}(\text{aq})$ 。 $K_{\text{sp},\text{CaF}_2} = 3.9 \times 10^{-11}$

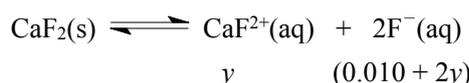
Solution: 设在(a)溶液中 $\text{CaF}_2(\text{s})$ 溶解度为 $x \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。



$$(0.010 + x) \cdot (2x)^2 = 3.9 \times 10^{-11}, \quad \because x \ll 1, \quad \therefore 0.010 + x \cong 0.010$$

解得 $x = 3.1 \times 10^{-5} (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$

(b) 设在(b)溶液中 $\text{CaF}_2(\text{s})$ 的溶解度为 $y \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$



$$y \cdot (0.010 + 2y)^2 = 3.9 \times 10^{-11}, \quad \because y \ll 1, \quad \therefore 0.010 + 2y \cong 0.010$$

$$\therefore y = \frac{3.9 \times 10^{-11}}{(0.010)^2} = 3.9 \times 10^{-7} (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$$

2. 盐效应 (salt effect)：因加入过量沉淀剂或加入其它非共同离子的强电解质，反而使沉淀的溶解度增大，此种现象称为盐效应。

例如： PbSO_4 在 Na_2SO_4 溶液中的溶解度($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)

Na_2SO_4	0	0.001	0.01	0.02	0.04	0.10	0.20
PbSO_4	1.5×10^{-4}	2.4×10^{-5}	1.6×10^{-5}	1.4×10^{-5}	1.3×10^{-5}	1.6×10^{-5}	2.3×10^{-5}

开始时，同离子效应起主导作用， PbSO_4 溶解度降低；但当 $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ 的浓度超过 $0.04 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时， PbSO_4 的溶解度又随着 $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ 浓度的增加而增大，这时盐效应上升为矛盾的主要方面，所以为使沉淀完全，加沉淀剂的量一般以过量 20%—50%为宜。

Sample Exercise 2: 将 AgNO_3 溶液逐滴加入含有 Cl^- 离子和 CrO_4^{2-} 离子的溶液中， $[\text{Cl}^-] = [\text{CrO}_4^{2-}] = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。问：(a) AgCl 与 Ag_2CrO_4 哪一种先沉淀？(b) 当 Ag_2CrO_4 开始沉淀时，溶液中 Cl^- 离子浓度为多少？

Solution: (a) AgCl 刚沉淀时， $[\text{Ag}^+] = K_{\text{sp}} / [\text{Cl}^-] = 1.8 \times 10^{-9} (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$

$$\text{Ag}_2\text{CrO}_4\text{刚沉淀时}, [\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{\text{sp}} / [\text{CrO}_4^{2-}]} = 3.32 \times 10^{-6} (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$$

所以 AgCl 首先沉淀出来。

(b) 当溶液中刚有 Ag_2CrO_4 沉淀时，溶液中的 $[\text{Ag}^+] = 3.32 \times 10^{-6} (\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$

$$\therefore [M^{2+}] = K \cdot [H^+]^2 / [H_2S]$$

所以影响难溶金属硫化物的溶解度的因素有两个方面：第一，首先取决于硫化物的溶度积大小；第二，取决于酸度。

Sample Exercise: 在某一溶液中，含有 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 离子的浓度分别为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，在室温下通入 H_2S 气体，使之饱和，然后加入盐酸，控制离子浓度，问 pH 调到何值时，才能有 PbS 沉淀而 Zn^{2+} 离子不会成为 ZnS 沉淀？ $K_{sp,PbS} = 4.0 \times 10^{-26}$ ， $K_{sp,ZnS} = 1.0 \times 10^{-20}$

Solution: 已知 $[Zn^{2+}] = [Pb^{2+}] = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$\text{要使 PbS 沉淀, 则 } [S^{2-}] \geq K_{sp} / [Pb^{2+}] \quad \therefore [S^{2-}] \geq 2.0 \times 10^{-25} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{要使 ZnS 不沉淀, 则 } [S^{2-}] \leq K_{sp} / [Zn^{2+}] \quad \therefore [S^{2-}] \leq 5.0 \times 10^{-20} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{以 } [S^{2-}] = 5.0 \times 10^{-20} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ 代入 } K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[H^+]^2 [S^{2-}]}{[H_2S]} \text{ 的式中,}$$

$$[H^+] \geq \sqrt{\frac{1.1 \times 10^{-7} \times 1.0 \times 10^{-14} \times 0.1}{5.0 \times 10^{-20}}} = 0.0469 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)}$$

故 $\text{pH} \leq 1.33$ 时， Zn^{2+} 不会形成 $ZnS \downarrow$ 。

$$\text{以 } [S^{2-}] = 2.0 \times 10^{-25} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ 代入 } K_{a1} \cdot K_{a2} \text{ 式中, } [H^+] \leq \sqrt{\frac{1.1 \times 10^{-22}}{2.0 \times 10^{-25}}} = 23.45 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3},$$

两项综合，只要反上述溶液的 pH 调到 ≤ 1.33 ，就能只生成 PbS 沉淀而无 ZnS 沉淀。这是因为再浓的盐酸达不到 $23.45 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。换言之，溶解 PbS 沉淀必须加氧化性的酸，使之氧化溶解。

3. 分步沉淀的次序不仅与溶度积有关，还与溶液中对离子浓度的浓度有关。例如试管中盛有海水，逐滴加入 $AgNO_3$ 溶液，会发现先有白色沉淀，为什么呢？

若溶液中同时出现 $AgCl$ 和 AgI 沉淀时，溶液中的 $[Ag^+]$ 、 $[Cl^-]$ 和 $[I^-]$ 必须满足两个平衡：

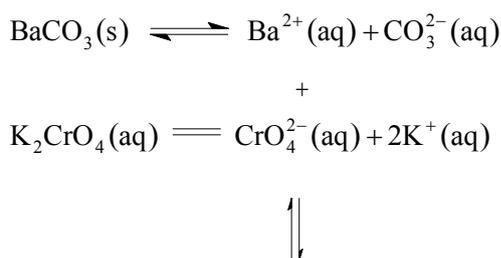
$$[Ag^+] = \frac{K_{sp,AgI}}{[I^-]} = \frac{K_{sp,AgCl}}{[Cl^-]}, \quad \therefore \frac{[Cl^-]}{[I^-]} = \frac{K_{sp,AgCl}}{K_{sp,AgI}} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{8.3 \times 10^{-17}} = 2.2 \times 10^6$$

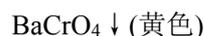
即当溶液中的 $[Cl^-]$ 大于 $2.2 \times 10^6 \cdot [I^-]$ 时，首先沉淀出 $AgCl$ ，显然在海水 $[Cl^-] / [I^-]$ 已超过该值。这就是说，只要适当改变被沉淀离子的浓度，可以使分步沉淀的顺序发生变化。

二、沉淀的转化 (The Transfer of Precipitation)

1. 溶解度大的沉淀可以转化成溶解度小的沉淀

如 $K_{sp,BaCO_3} = 8.0 \times 10^{-9}$ ， $K_{sp,BaCrO_4} = 2.4 \times 10^{-10}$ ，往盛有 $BaCO_3$ 白色粉末的试管中，加入黄色的 K_2CrO_4 溶液，搅拌后溶液呈无色，沉淀变成淡黄色。





2. 两种同类难溶强电解质的 K_{sp} 相差不大时，通过控制离子浓度， K_{sp} 小的沉淀也可以向

K_{sp} 大的沉淀转化。例如：某溶液中，既有 BaCO₃ 沉淀，又有 BaCrO₄ 沉淀时，则

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_{sp, \text{BaCO}_3}}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_{sp, \text{BaCrO}_4}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}, \quad \therefore \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_{sp, \text{BaCrO}_4}}{K_{sp, \text{BaCO}_3}} = \frac{2.4 \times 10^{-10}}{8.0 \times 10^{-9}} = 0.03$$

即 $[\text{CO}_3^{2-}] > 33.33[\text{CrO}_4^{2-}]$ 时，BaCrO₄ 沉淀可以转化为 BaCO₃ 沉淀。

总之，沉淀——溶解平衡是暂时的、有条件的，只要改变条件，沉淀和溶解这对矛盾可以相互转化。

Sample Exercise 1: 在 pH = 1.0 时，CaF₂ 的溶解度约为 $5.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，CaF₂ 的溶度积 $K_{sp, \text{CaF}_2} = 3.4 \times 10^{-11}$ ，试计算 HF(aq) 的离解常数。

Solution: 已知 CaF₂ 在 pH = 1.0 时的溶解度约为 $5.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，

$$\therefore [\text{Ca}^{2+}] = 5.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{由物料平衡可知: } [\text{F}^-] + [\text{HF}] = 2[\text{Ca}^{2+}] = 1.08 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad \text{①}$$

$$\text{而 } [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{F}^-]^2 = K_{sp, \text{CaF}_2}, \quad \therefore [\text{F}^-] = \sqrt{\frac{K_{sp, \text{CaF}_2}}{[\text{Ca}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{3.4 \times 10^{-11}}{5.4 \times 10^{-3}}} = 7.9 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

以 $[\text{F}^-] = 7.9 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 代入①式，得：

$$[\text{HF}] = 1.08 \times 10^{-2} - 7.9 \times 10^{-5} = 1.07 \times 10^{-2} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = \frac{10^{-1} \times 7.9 \times 10^{-5}}{1.07 \times 10^{-2}} = 7.38 \times 10^{-4}$$

Sample Exercise 2: AgCl、AgBr 和 AgI 的 K_{sp} 分别为 1.7×10^{-10} 、 5.0×10^{-13} 和 8.0×10^{-17} ，把 0.0010 mol NaI、0.0020 mol NaBr、0.0030 mol NaCl、0.0040 mol AgNO₃ 和一定量的水混合，溶液体积达到 100 毫升。试计算达到平衡后，各离子浓度。

Solution:

离子	mol 数	浓度(mol·dm ⁻³)	第一步沉淀	第二步沉淀	第三步沉淀
Ag ⁺	0.0040	0.040	0.030	0.010	~ 0
Cl ⁻	0.0030	0.030	0.030	0.030	0.020
Br ⁻	0.0020	0.020	0.020	~ 0	~ 0
I ⁻	0.0010	0.010	~ 0	~ 0	~ 0

设在 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Cl⁻ 离子溶液中，AgCl 的溶解度为 $x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$\therefore x \cdot (x + 0.02) = K_{sp, \text{AgCl}} = 1.7 \times 10^{-10}$$

$$\because x \ll 1 \quad \therefore x + 0.02 \cong 0.02 \quad \therefore x = \frac{1.7 \times 10^{-10}}{0.02} = 8.5 \times 10^{-9} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

$$\therefore [\text{Ag}^+] = 8.5 \times 10^{-9} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}), \quad [\text{Cl}^-] = 0.02 (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

$$[\text{I}^-] = \frac{K_{sp, \text{AgI}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{8.5 \times 10^{-17}}{8.5 \times 10^{-9}} = 1.0 \times 10^{-8} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

$$[\text{Br}^-] = \frac{K_{sp, \text{AgBr}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{5.0 \times 10^{-13}}{8.5 \times 10^{-9}} = 5.9 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

SOLUBILITY EQUILIBRIA

A computer search of the engineering literature produced 140 references to papers published between 1989 and 1992 that included the key word *solubility product*. As might be expected, the research reported used solubility equilibria to either prevent a substance from dissolving or to purify a substance.

Examples of the first category were provided by research that examined the suitability of either clay or concrete as one of the barriers for the long-term storage of radioactive waste. One study, for example, showed that clay can be used to protect against the leaching of ^{14}C into groundwater if the clay contains natural buffers that can keep the pH high enough that CaCO_3 does not dissolve [R. Dayal and E. J. Reardon, *Waste Management*, **12**, 189 (1992)]. Another found that water that percolates through clay becomes buffered at a sufficiently high pH to ensure that the solubility of waste materials that contain ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co , and ^{65}Zn is negligibly small [U. Bartl and K. A. Czurda, *Applied Clay Science*, **6**, 195 (1991)]. A third paper measured the data necessary to predict whether cement with the empirical formula $[(\text{CaO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_6]$ provides a stable environment for ^{125}I wastes [M. J. Atkins, D. Macphee, A. Kindness, and F. P. Glasser, *Cement and Concrete Research*, **21**, 991 (1991)].

Examples of the second category can be found in research in the field of biotechnology. As one paper noted, crystallization is one of the most frequently utilized techniques for purification in the pharmaceutical industry [C. J. Orella and D. J. Kirwan, *Biotechnology Progress*, **5**, 89 (1989)]. This paper showed how amino acids can be purified by taking advantage of differences in their solubility in pure water versus water–alcohol mixtures. (The solubility of alanine, for example, decreases by a factor of 1000 as the mole fraction of alcohol in this mixture increases from 0 to about 0.9.) Another paper studied the effect of adding supercritical CO_2 to a solution [C. J. Chang, A. D. Randolph, and N. E. Craft, *Biotechnology Progress*, **7**, 275 (1991)]. When CO_2 at temperatures slightly above the critical temperature and pressures well above the critical pressure was added to a solution of β -carotene in an organic solvent, the supercritical fluid acted as an “antisolvent,” quantitatively precipitating pure β -carotene from the solution.