

## 第六章 沉淀—溶解平衡

- ✕ § 6.1 溶解度和溶度积
- ✕ § 6.2 沉淀的生成与溶解
- ✕ § 6.3 两种沉淀之间的平衡

## § 6.1 溶解度和溶度积

- 👉 6.1.1 溶解度
- 👉 6.1.2 溶度积
- 👉 6.1.3 溶解度和溶度积的关系

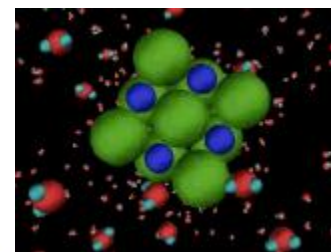
### 6.1.1 溶解度

在一定温度下，达到溶解平衡时，一定量的溶剂中含有溶质的质量，叫做溶解度通常以符号  $S$  表示。

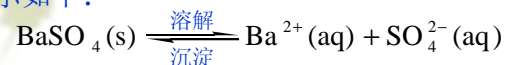
对水溶液来说，通常以饱和溶液中每 100g 水所含溶质质量来表示，即以：  
 $g/100g$  水表示。

### 6.1.2 溶度积

在一定温度下，将难溶电解质晶体放入水中时，就发生溶解和沉淀两个过程。



在一定条件下，当溶解和沉淀速率相等时，便建立了一种动态的多相离子平衡，可表示如下：

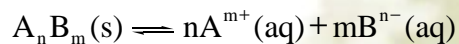


$$K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{BaSO}_4) = [c(\text{Ba}^{2+})/c^{\ominus}][c(\text{SO}_4^{2-})/c^{\ominus}]$$

可简写为： $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{BaSO}_4) = \{c(\text{Ba}^{2+})\}\{c(\text{SO}_4^{2-})\}$

$K_{\text{sp}}^{\ominus}$ —溶度积常数，简称溶度积。

一般沉淀反应：

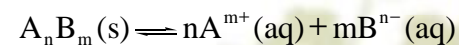


$$K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{A}_n\text{B}_m) = \{c(\text{A}^{m+})\}^n \{c(\text{B}^{n-})\}^m$$

### 6.1.3 溶解度和溶度积的关系

#### 溶度积和溶解度的相互换算

在有关溶度积的计算中，离子浓度必须是物质的量浓度，其单位为 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，而溶解度的单位往往是 $\text{g}/100\text{g}$ 水。因此，计算时有时要先将难溶电解质的溶解度 $S$ 的单位换算为 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。



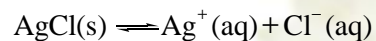
$$\begin{array}{ccc} \text{平衡浓度}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} & nS & mS \end{array}$$

$$K_{\text{sp}}^{\ominus} = (nS)^n (mS)^m \quad \text{AB型} \quad S = \sqrt[n+m]{K_{\text{sp}}^{\ominus}}$$

例：25°C，AgCl的溶解度为 $1.92 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，求同温度下AgCl的溶度积。

解：已知 $M_r(\text{AgCl}) = 143.3$

$$S = \frac{1.92 \times 10^{-3}}{143.3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 1.34 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$



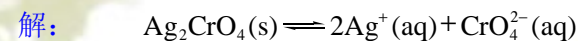
平衡浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$S$

$S$

$$K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgCl}) = \{c(\text{Ag}^+)\}\{c(\text{Cl}^-)\} = S^2 = 1.80 \times 10^{-10}$$

例：25°C，已知 $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.1 \times 10^{-12}$ ，求同温下 $S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。



平衡浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$2x$

$x$

$$K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \{c(\text{Ag}^+)\}^2 \{c(\text{CrO}_4^{2-})\}$$

$$1.1 \times 10^{-12} = 4x^3, \quad x = 6.5 \times 10^{-5}$$

$$M_r(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 331.7$$

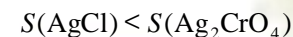
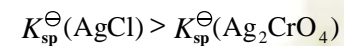
$$S = 6.5 \times 10^{-5} \times 331.7 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} = 2.2 \times 10^{-2} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$$

思考题：求  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  的  $S$  与  $K_{\text{sp}}^{\ominus}$  间的关系

$$S = \sqrt[5]{\frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}}{108}}$$

| 分子式                       | 溶度积                   | 溶解度 / $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ |
|---------------------------|-----------------------|--|
| AgCl                      | $1.8 \times 10^{-10}$ | $1.3 \times 10^{-5}$                   |
| AgBr                      | $5.0 \times 10^{-13}$ | $7.1 \times 10^{-7}$                   |
| AgI                       | $8.3 \times 10^{-17}$ | $9.1 \times 10^{-10}$                  |
| $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ | $1.1 \times 10^{-12}$ | $6.5 \times 10^{-5}$                   |

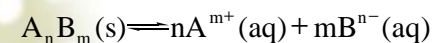
\* 相同类型的难溶电解质，其  $K_{\text{sp}}^{\ominus}$  大的  $S$  也大。不同类型的难溶电解质不能直接用溶度积比较其溶解度的相对大小。



## § 6.2 沉淀的生成与溶解

- 👉 6.2.1 溶度积规则
- 👉 6.2.2 同离子效应和盐效应
- 👉 6.2.3 pH 值对溶解度的影响  
—— 沉淀的酸溶解
- 👉 6.2.4 配合物的生成对溶解度的影响  
—— 沉淀的配位溶解

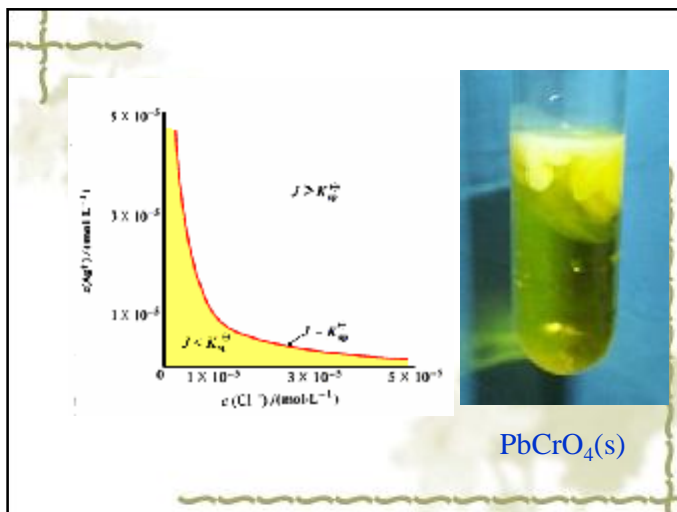
### 6.2.1 溶度积规则



$$J = \{c(\text{A}^{m+})\}^n \{c(\text{B}^{n-})\}^m$$

沉淀—溶解平衡的反应商判据,即溶度积规则:

- ☆  $J > K_{\text{sp}}^{\ominus}$  平衡向左移动, 沉淀析出;
- ☆  $J = K_{\text{sp}}^{\ominus}$  处于平衡状态, 饱和溶液;
- ☆  $J < K_{\text{sp}}^{\ominus}$  平衡向右移动, 无沉淀析出;  
若原来有沉淀存在, 则沉淀溶解。



例:  $\text{BaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$

① 加酸  $2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$   
 $c(\text{CO}_3^{2-}) \downarrow \quad J \downarrow \quad J < K_{\text{sp}}^{\ominus}$  利于  $\text{BaCO}_3$  的溶解。

② 加  $\text{BaCl}_2$  或  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   
 $c(\text{Ba}^{2+}) \uparrow$  或  $c(\text{CO}_3^{2-}) \uparrow \quad J \uparrow \quad J > K_{\text{sp}}^{\ominus}$  促使  $\text{BaCO}_3$  的生成。

例题: 25℃时, 晴纶纤维生产的某种溶液中  $c(\text{SO}_4^{2-})$  为  $6.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。若在 40.0L 该溶液中, 加入  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ BaCl}_2$  溶液 10.0L, 问是否能生成  $\text{BaSO}_4$  沉淀? 如果有沉淀生成, 问能生成  $\text{BaSO}_4$  多少克? 最多溶液中  $\text{SO}_4^{2-}$  是多少?

$$c_o(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{6.0 \times 10^{-4} \times 40.0}{50.0} = 4.8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_o(\text{Ba}^{2+}) = \frac{0.010 \times 10.0}{50.0} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

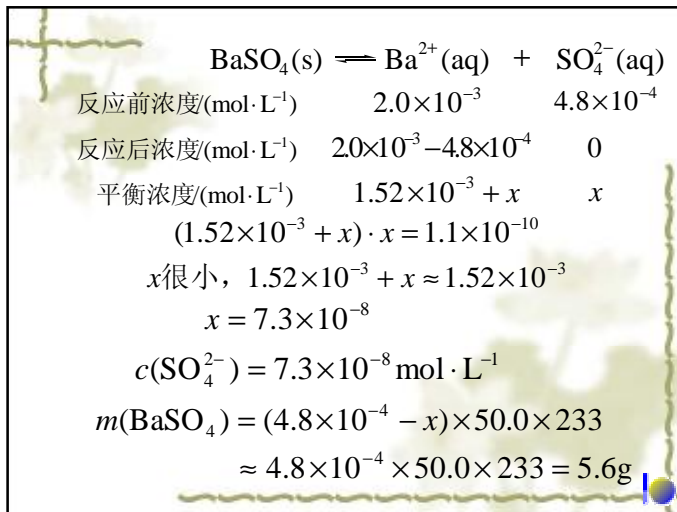
$$J = \{c_o(\text{SO}_4^{2-})\} \{c_o(\text{Ba}^{2+})\}$$

$$= 4.8 \times 10^{-4} \times 2.0 \times 10^{-3}$$

$$= 9.6 \times 10^{-7}$$

$$K_{\text{sp}}^{\ominus} = 1.1 \times 10^{-10}$$

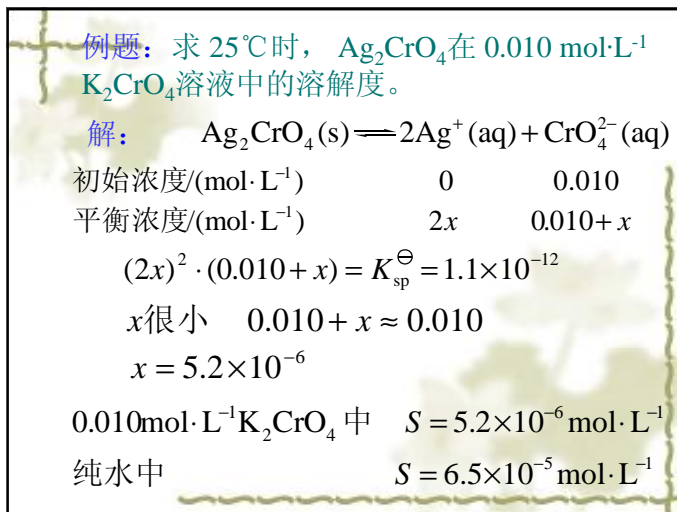
$J > K_{\text{sp}}^{\ominus}$ , 所以有  $\text{BaSO}_4$  沉淀析出。



## 6.2.2 同离子效应和盐效应

### 1. 同离子效应

在难溶电解质溶液中加入与其含有相同离子的易溶强电解质, 而使难溶电解质的溶解度降低的作用。



### 2. 盐效应

$\text{AgCl}$  在  $\text{KNO}_3$  溶液中的溶解度 (25℃)

|   |       |         |         |        |
|---|-------|---------|---------|--------|
| $c(\text{KNO}_3)$<br>/(mol·L <sup>-1</sup> )                  | 0.00  | 0.00100 | 0.00500 | 0.0100 |
| $\text{AgCl}$ 溶解度<br>/10 <sup>-5</sup> (mol·L <sup>-1</sup> ) | 1.278 | 1.325   | 1.385   | 1.427  |

**盐效应:** 在难溶电解质溶液中, 加入易溶强电解质而使难溶电解质的溶解度增大的作用。

|  |      |       |       |       |       |       |       |
|--|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $c(\text{Na}_2\text{SO}_4)/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ | 0    | 0.001 | 0.01  | 0.02  | 0.04  | 0.100 | 0.200 |
| $S(\text{PbSO}_4)/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$         | 0.15 | 0.024 | 0.016 | 0.014 | 0.013 | 0.016 | 0.023 |

① 当  $c_0(\text{SO}_4^{2-}) < 0.04\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,  $c(\text{SO}_4^{2-})$  增大,  $S(\text{PbSO}_4)$  显著减小, 同离子效应占主导;

② 当  $c_0(\text{SO}_4^{2-}) > 0.04\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,  $c(\text{SO}_4^{2-})$  增大,  $S(\text{PbSO}_4)$  缓慢增大, 盐效应占主导。

## 6.2.3 pH 值对溶解度的影响 ——沉淀的酸溶解

### 1. 难溶金属氢氧化物

• 溶于酸  $\text{M}(\text{OH})_n(\text{s}) \rightleftharpoons \text{M}^{n+}(\text{aq}) + n\text{OH}^{-}(\text{aq})$

加酸,  $\text{H}^{+} + \text{OH}^{-} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$  使  $J \downarrow J < K_{\text{sp}}^{\ominus}$

$$c(\text{OH}^{-}) = \sqrt[n]{\frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}}{c(\text{M}^{n+})}}$$

$$\text{开始沉淀 } c(\text{OH}^{-}) \geq \sqrt[n]{\frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}}{c_0(\text{M}^{n+})}}$$

$$\text{沉淀完全 } c(\text{OH}^{-}) \geq \sqrt[n]{\frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}}{1.0 \times 10^{-5}}}$$

例题: 在含有  $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Fe}^{3+}$  和  $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Ni}^{2+}$  的溶液中, 欲除掉  $\text{Fe}^{3+}$ , 使  $\text{Ni}^{2+}$  仍留在溶液中, 应控制 pH 值为多少?

解:  $K_{\text{sp}}^{\ominus}$  开始沉淀 pH  $\geq$  沉淀完全 pH  $\geq$

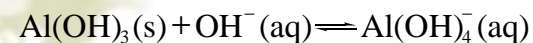
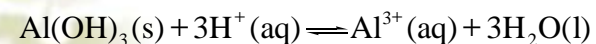
$\text{Ni}(\text{OH})_2$   $5.0 \times 10^{-16}$  6.85

$\text{Fe}(\text{OH})_3$   $2.8 \times 10^{-39}$  2.82



可将 pH 值控制在 2.82 ~ 6.85 之间

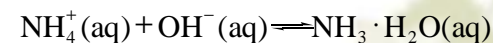
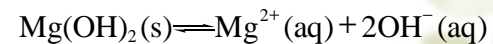
• 溶于酸也溶于碱



• 溶于铵盐

例如:  $\text{Mg}(\text{OH})_2$   $\text{Mn}(\text{OH})_2$

$K_{\text{sp}}^{\ominus}$   $5.1 \times 10^{-12}$   $2.1 \times 10^{-13}$



使  $J \downarrow J < K_{\text{sp}}^{\ominus}$

$\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s})$  加入铵盐溶解, 道理同上。

例题：在0.20L的  $0.50\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{MgCl}_2$  溶液中加入等体积的  $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的氨水溶液，问有无  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀生成？为了不使  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀析出，至少应加入多少克  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ ？（设加入  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$  后体积不变）

解：(1)  $c_0(\text{Mg}^{2+}) = 0.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$c_0(\text{NH}_3) = 0.050\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$



|   |       |   |   |
|---|-------|---|---|
| 初始浓度/( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | 0.050 | 0 | 0 |
|---|-------|---|---|

|   |             |     |     |
|---|-------------|-----|-----|
| 平衡浓度/( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | $0.050 - x$ | $x$ | $x$ |
|---|-------------|-----|-----|

$$\frac{x^2}{0.050 - x} = K_b^\ominus(\text{NH}_3) = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$x = 9.5 \times 10^{-4}$$

$$c(\text{OH}^-) = 9.5 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

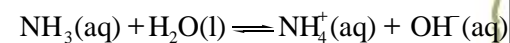
$$\begin{aligned} J &= \{c_0(\text{Mg}^{2+})\} \{c(\text{OH}^-)\}^2 \\ &= 0.25 \times (9.5 \times 10^{-4})^2 \\ &= 2.3 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

$$K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1.8 \times 10^{-11}$$

$J > K_{\text{sp}}^\ominus$ ，所以有  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀析出。

(2) 为了不使  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀析出， $J < K_{\text{sp}}^\ominus$

$$c(\text{OH}^-) \leq \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{c(\text{Mg}^{2+})}} = \sqrt{\frac{5.1 \times 10^{-12}}{0.25}}$$



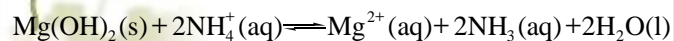
|   |                              |                            |                      |
|---|------------------------------|----------------------------|----------------------|
| 平衡浓度/( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) | $0.050 - 4.5 \times 10^{-6}$ | $c_0 + 4.5 \times 10^{-6}$ | $4.5 \times 10^{-6}$ |
|   | $\approx 0.050$              | $\approx c_0$              |                      |

$$\frac{4.5 \times 10^{-6} \cdot c_0}{0.050} = 1.8 \times 10^{-5} \quad c_0(\text{NH}_4^+) = 0.20\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$M_r(\text{NH}_4\text{Cl}) = 53.5$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = (0.20 \times 0.40 \times 53.5)\text{g} = 4.3\text{g}$$

此题也可以用双平衡求解:



平衡浓度 / (mol · L<sup>-1</sup>)    y                    0.25                    0.050

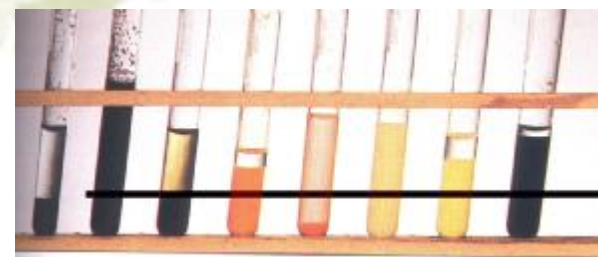
$$K^\ominus = \frac{\{c(\text{Mg}^{2+})\} \{c(\text{NH}_3)\}^2}{\{c(\text{NH}_4^+)\}^2} \cdot \frac{\{c(\text{OH}^-)\}^2}{\{c(\text{OH}^-)\}^2} = \frac{K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Mg(OH)}_2)}{[K_{\text{b}}^\ominus(\text{NH}_3)]^2}$$

$$= \frac{5.1 \times 10^{-12}}{(1.8 \times 10^{-5})^2} = 0.016$$

$$\frac{0.25 \times (0.050)^2}{y^2} = 0.016 \quad y = 0.20 \quad c(\text{NH}_4^+) = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

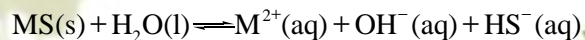
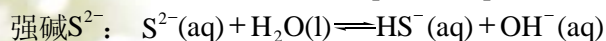
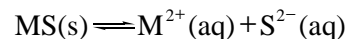
$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = (0.20 \times 0.40 \times 53.5) \text{g} = 4.3 \text{g}$$

## 2. 金属硫化物



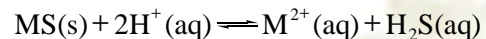
PbS Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> CuS CdS Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> SnS<sub>2</sub> As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> HgS

难溶金属硫化物的多相离子平衡:



$$K^\ominus = \{c(\text{M}^{2+})\} \{c(\text{OH}^-)\} \{c(\text{HS}^-)\}$$

难溶金属硫化物在酸中的沉淀-溶解平衡:

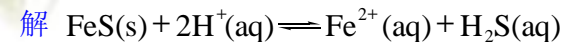


$$K_{\text{spa}}^\ominus = \frac{\{c(\text{M}^{2+})\} \{c(\text{H}_2\text{S})\} c(\text{S}^{2-})}{\{c(\text{H}^+)\}^2 c(\text{S}^{2-})}$$

$$\text{或 } K_{\text{spa}}^\ominus = \frac{K_{\text{sp}}^\ominus(\text{MS})}{K_{\text{a1}}^\ominus(\text{H}_2\text{S}) K_{\text{a2}}^\ominus(\text{H}_2\text{S})}$$

$K_{\text{spa}}^\ominus$  — 在酸中的溶度积常数

例题: 25°C下,于0.010 mol · L<sup>-1</sup> FeSO<sub>4</sub>溶液中通入H<sub>2</sub>S(g),使其成为饱和溶液 (c(H<sub>2</sub>S) = 0.10 mol · L<sup>-1</sup>)。用HCl调节pH值,使c(HCl) = 0.30 mol · L<sup>-1</sup>。试判断能否有FeS生成。



$$J = \frac{\{c(\text{Fe}^{2+})\} \{c(\text{H}_2\text{S})\}}{\{c(\text{H}^+)\}^2} = \frac{0.01 \times 0.10}{(0.30)^2} = 0.011$$

$$K_{\text{spa}}^\ominus = 600$$

$$J < K_{\text{spa}}^\ominus \quad \text{无FeS沉淀生成。}$$

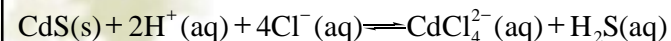
$K_{\text{spa}}^\ominus$  越大,硫化物越易溶。



|                       |  | 溶解方法 |      |      |                  |    |
|-----------------------|--|------|------|------|------------------|----|
|                       |  | HAc  | 稀HCl | 浓HCl | HNO <sub>3</sub> | 王水 |
| MnS                   |  | 溶    |      |      |                  |    |
| ZnS FeS               |  | 不溶   | 溶    |      |                  |    |
| CdS                   |  | 不溶   | 不溶   | 溶    |                  |    |
| PbS                   |  | 不溶   | 不溶   | 溶    | 溶                |    |
| CuS Ag <sub>2</sub> S |  | 不溶   | 不溶   | 不溶   | 溶                |    |
| HgS                   |  | 不溶   | 不溶   | 不溶   | 不溶               | 溶  |

### 6.2.4 配合物的生成对溶解度的影响

#### ——沉淀的配位溶解

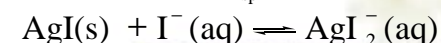


$$K^\ominus = \frac{\{c(\text{CdCl}_4^{2-})\} \{c(\text{H}_2\text{S})\}}{\{c(\text{H}^+)\}^2 \{c(\text{Cl}^-)\}^4} \frac{c(\text{Cd}^{2+}) c(\text{S}^{2-})}{c(\text{Cd}^{2+}) c(\text{S}^{2-})}$$

$$= \frac{K_{\text{sp}}^\ominus(\text{CdS}) K_{\text{f}}^\ominus(\text{CdCl}_4^{2-})}{K_{\text{a1}}^\ominus(\text{H}_2\text{S}) K_{\text{a2}}^\ominus(\text{H}_2\text{S})} = K_{\text{spa}}^\ominus K_{\text{f}}^\ominus$$



$$K^\ominus = K_{\text{sp}}^\ominus K_{\text{f}}^\ominus$$



例题：室温下，在1.0L氨水中溶解0.10mol固体的AgCl(s)，问氨水的浓度最小应为多少？

解：AgCl(s) + 2NH<sub>3</sub>(aq) ⇌ Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>(aq) + Cl<sup>-</sup>(aq)

平衡浓度/(mol·L<sup>-1</sup>)    x                      0.10                      0.10

$$K^\ominus = K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl}) K_{\text{f}}^\ominus(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)$$

$$= 1.8 \times 10^{-10} \times 1.67 \times 10^7$$

$$= 3.00 \times 10^{-3}$$

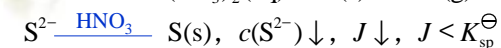
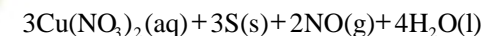
$$\frac{0.10 \times 0.10}{x^2} = K^\ominus = 3.00 \times 10^{-3}$$

$$x = 1.8$$

$$c_0(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = (1.8 + 0.20) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.0 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

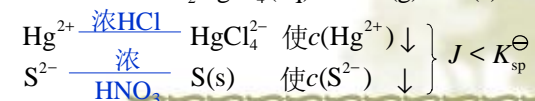
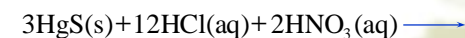
氧化还原溶解：

$$K_{\text{sp}}^\ominus(\text{CuS}) = 1.2 \times 10^{-36}$$



氧化—配位溶解：

$$K_{\text{sp}}^\ominus(\text{HgS}) = 6.4 \times 10^{-53}$$



### 沉淀溶解的方法:

- 酸 (碱或  $\text{NH}_4^+$  盐) 溶解
- 配位溶解
- 氧化还原溶解
- 氧化 — 配位 (王水) 溶解

## § 6.3 两种沉淀之间的平衡

### 6.3.1 分步沉淀

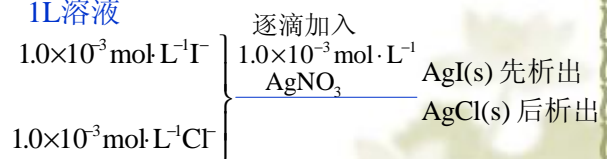
### 6.3.2 沉淀的转化

### 6.3.1 分步沉淀

#### 1. 分步沉淀和共沉淀

实验:

1L溶液



$$\{c_1(\text{Ag}^+)\}_{\text{I}^-} = \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgI})}{\{c(\text{I}^-)\}} = \frac{8.3 \times 10^{-17}}{1 \times 10^{-3}}$$

$$c_1(\text{Ag}^+)_{\text{I}^-} = 8.3 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\{c_2(\text{Ag}^+)\}_{\text{Cl}^-} = \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgCl})}{\{c(\text{Cl}^-)\}} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{1 \times 10^{-3}}$$

$$c_2(\text{Ag}^+)_{\text{Cl}^-} = 1.8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_1(\text{Ag}^+)_{\text{I}^-} \ll c_2(\text{Ag}^+)_{\text{Cl}^-}$$

AgCl开始沉淀时:

$$\{c(\text{I}^-)\} = \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgI})}{\{c_2(\text{Ag}^+)\}} = \frac{8.3 \times 10^{-17}}{1.8 \times 10^{-7}}$$

$$c(\text{I}^-) = 4.6 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \ll 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

### 分步沉淀的次序:

① 与  $K_{sp}^{\ominus}$  的大小及沉淀的类型有关

沉淀类型相同, 被沉淀离子浓度相同,

$K_{sp}^{\ominus}$  小者先沉淀,  $K_{sp}^{\ominus}$  大者后沉淀;

沉淀类型不同, 要通过计算确定。

② 与被沉淀离子浓度有关

当  $c(\text{Cl}^-) \gg c(\text{I}^-)$  时,  $\text{AgCl}$  也可能先析出

$$c_1(\text{Ag}^+)_{\text{Cl}^-} < c_2(\text{Ag}^+)_{\text{I}^-}$$

$$\frac{K_{sp}^{\ominus}(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)} < \frac{K_{sp}^{\ominus}(\text{AgI})}{c(\text{I}^-)}$$

$$c(\text{Cl}^-) > \frac{K_{sp}^{\ominus}(\text{AgCl})}{K_{sp}^{\ominus}(\text{AgI})} c(\text{I}^-) = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{8.3 \times 10^{-17}} c(\text{I}^-) \\ = 2.2 \times 10^6 c(\text{I}^-)$$

当  $c(\text{Cl}^-) > 2.2 \times 10^6 c(\text{I}^-)$  时,  $\text{AgCl}$  先析出

例题: 某溶液中含  $\text{Cl}^-$  和  $\text{CrO}_4^{2-}$ , 它们的浓度分别是  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $0.0010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 通过计算证明, 逐滴加入  $\text{AgNO}_3$  试剂, 哪一种沉淀先析出。当第二种沉淀析出时, 第一种离子是否被沉淀完全(忽略由于加入  $\text{AgNO}_3$  所引起的体积变化)。

解: 析出  $\text{AgCl}(\text{s})$  所需的最低  $\text{Ag}^+$  浓度

$$\{c_1(\text{Ag}^+)\}_{\text{Cl}^-} = \frac{K_{sp}^{\ominus}(\text{AgCl})}{\{c(\text{Cl}^-)\}} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.10}$$

$$c_1(\text{Ag}^+)_{\text{Cl}^-} = 1.8 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\{c_2(\text{Ag}^+)\}_{\text{CrO}_4^{2-}} = \sqrt{\frac{K_{sp}^{\ominus}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{\{c(\text{CrO}_4^{2-})\}}} = \sqrt{\frac{1.1 \times 10^{-12}}{0.0010}}$$

$$c_2(\text{Ag}^+)_{\text{CrO}_4^{2-}} = 3.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_1(\text{Ag}^+)_{\text{Cl}^-} < c_2(\text{Ag}^+)_{\text{CrO}_4^{2-}} \quad \therefore \text{AgCl 先析出}$$



