

第八章 沉淀-溶解平衡 与沉淀滴定法

本章教学内容

- 1、难溶电解质的沉淀-溶解平衡：溶度积常数、溶度积与溶解度、溶度积规则；
- 2、沉淀的生成与溶解（▲）：沉淀的生成、分步沉淀、沉淀的溶解、沉淀的转化；
- 3、沉淀滴定法：莫尔法、佛尔哈德法、法扬斯法；应用实例；（★）
- 4、应用实例。

一、难溶电解质的沉淀-溶解平衡

1. 难溶电解质

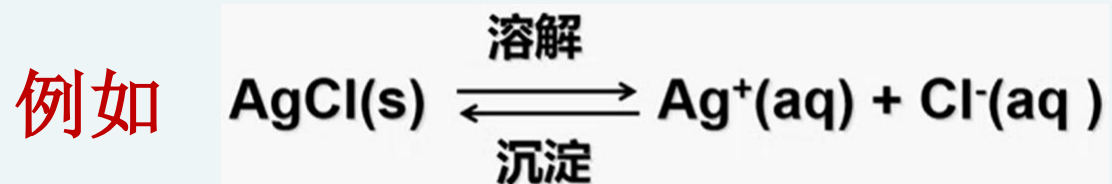
电解质与难溶电解质



◆ 难溶的强电解质和弱电解质，都可以认为溶解的部分全部解离而且完全以水合离子状态存在

2. 溶度积常数

➤ 任何难溶电解质在水中都会发生溶解和沉淀两个过程。

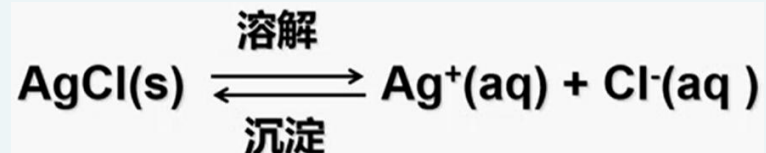


➤ 沉淀-溶解平衡：

在一定条件下，当溶解和沉淀的速率相等时，即达到了平衡状态，这种平衡称沉淀-溶解平衡。

◆ 溶液为饱和溶液，该平衡为多相平衡

2. 溶度积常数

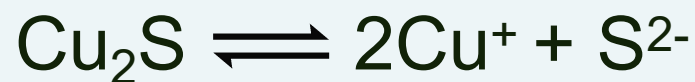


该平衡的平衡常数表达式为： $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgCl}) = \frac{c(\text{Ag}^+)}{c^{\ominus}} \cdot \frac{c(\text{Cl}^-)}{c^{\ominus}}$

称为难溶电解质的沉淀-溶解平衡常数，又称为溶度积常数简称溶度积。



则溶度积通式为： $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{A}_m\text{B}_n) = \left[\frac{c(\text{A}^{n+})}{c^{\ominus}} \right]^m \cdot \left[\frac{c(\text{B}^{m-})}{c^{\ominus}} \right]^n$



$$K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Cu}_2\text{S}) = \left[\frac{c(\text{Cu}^+)}{c^{\ominus}} \right]^2 \cdot \left[\frac{c(\text{S}^{2-})}{c^{\ominus}} \right]$$

2.溶度积常数

溶度积常数的特点

- 由难溶电解质的本性决定，不同的难溶电解质溶度积常数不同。298K下的溶度积常数见附录表。
- 是温度的函数。一般 T 升高，溶度积常数升高。
- 可反映难溶电解质的溶解程度， K_{sp}^{\ominus} 大，溶解趋势大，越难生成沉淀； K_{sp}^{\ominus} 小溶解趋势小，越易生成沉淀。
- 数值大小与离子浓度无关。改变离子浓度只会使沉淀-溶解平衡移动而溶度积常数不变。



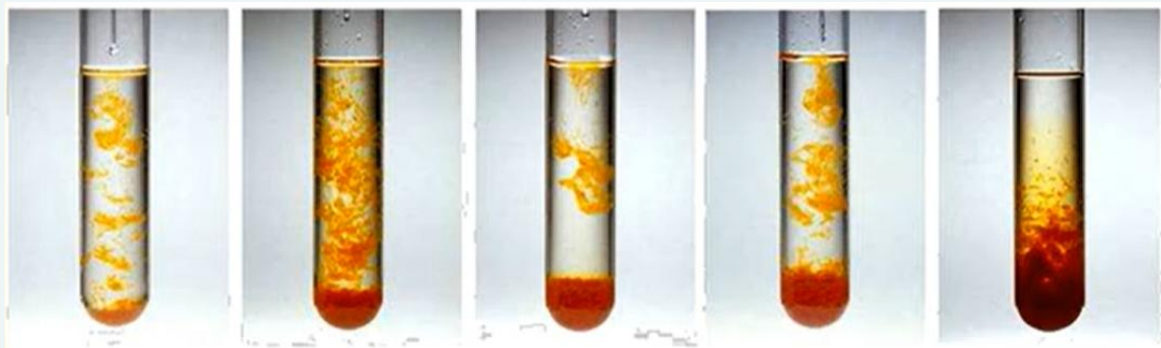
$$K_{sp}^{\ominus}(\text{AgCl}) = \frac{c(\text{Ag}^+)}{c^{\ominus}} \cdot \frac{c(\text{Cl}^-)}{c^{\ominus}}$$

3. 溶度积与溶解度

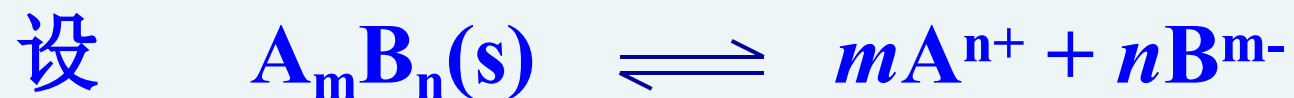
3.1 溶解度

即在一定温度下，1升难溶电解质的饱和溶液中，溶解难溶电解质的物质的量。用 s 表示。

单位为: $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$



3.2 溶度积与溶解度的关系



一定温度下，其溶解度为 $S \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\text{有 } K_{sp}^{\theta} = [c(A^{n+})]^m \cdot [c(B^{m-})]^n$$

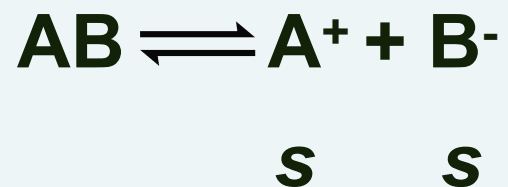
$$= [mS]^m \cdot [nS]^n$$

$$= m^m \cdot n^n \cdot S^{m+n}$$

(近似公式)

3.2 溶度积与溶解度的关系

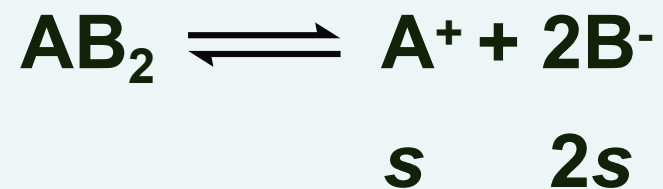
➤ 1:1型 (AB型) (如AgCl、AgBr、BaSO₄等)



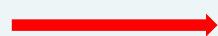
$$K_{\text{sp}}^{\ominus} = s^2 \longrightarrow s = \sqrt{K_{\text{sp}}^{\ominus}}$$

3.2 溶度积与溶解度的关系

➤ 1:2 或 2:1型 (AB_2 或 A_2B 型) (如 $Mg(OH)_2$ 、 Ag_2CrO_4 等)



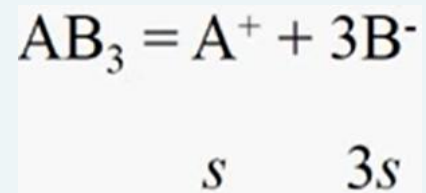
$$K_{sp}^{\ominus} = 4s^3$$



$$s = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}^{\ominus}}{4}}$$

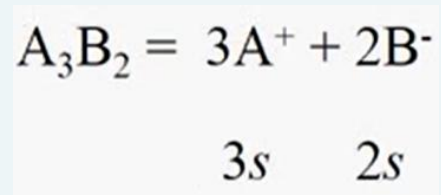
3.2 溶度积与溶解度的关系

➤ 1:3 或 3:1型 (AB_3 或 A_3B 型)



$$K_{\text{sp}}^{\ominus} = 27s^4 \longrightarrow s = \sqrt[4]{\frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}}{27}}$$

➤ 3:2 或 2:3型 (A_3B_2 或 A_2B_3 型)



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

P231例8-1 25°C, AgCl的溶度积为 1.8×10^{-10} , 求同温度下AgCl的溶解度。



平衡浓度/(mol · L⁻¹) S S

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

$$S = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})} = \sqrt{1.80 \times 10^{-10}} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

例8-2 298K时 Ag_2CrO_4 的溶解度为 $2.2 \times 10^{-2} \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,求 Ag_2CrO_4 的溶度积是多少? (Ag_2CrO_4 的摩尔质量为 $331.8 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

- 将溶解度单位 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 换算为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为

$$S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \frac{2.2 \times 10^{-2}}{331.8} = 6.6 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- Ag_2CrO_4 的沉淀-溶解平衡为



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

$$2 \times 6.6 \times 10^{-5} \quad 6.6 \times 10^{-5}$$

- 1 mol Ag_2CrO_4 溶解解离出2 mol Ag^+ 和1 mol CrO_4^{2-}

$$K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \{c(\text{Ag}^+)\}^2 \cdot \{c(\text{CrO}_4^{2-})\} = 4S^3 = 1.1 \times 10^{-12}$$

分子式	溶度积	溶解度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
AgCl	1.8×10^{-10}	1.3×10^{-5}
AgBr	5.0×10^{-13}	7.1×10^{-7}
AgI	8.3×10^{-17}	9.1×10^{-10}
Ag ₂ CrO ₄	1.1×10^{-12}	6.5×10^{-5}

- 相同类型的难溶电解质，其 K_{sp}^{θ} 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。

$$K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) > K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) ; S(\text{AgCl}) < S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$$

结论

相同类型, $K_{\text{sp}}^\theta \uparrow$, $S \uparrow$.

不同类型, 不能用 K_{sp}^θ 判断 S 的大小.

3. 溶度积与溶解度

3.3 溶度积与溶解度的联系与区别

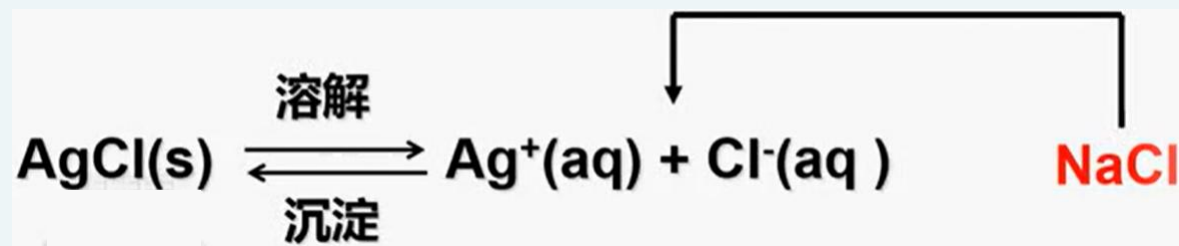
溶度积与溶解度两者之间既有联系也有区别

- 溶解度 s 和溶度积 K_{sp}^{θ} 都可以表示难溶电解质的溶解程度，但两者的概念不同， K_{sp}^{θ} 是一种平衡常数，而 s 是浓度的一种形式。
- K_{sp}^{θ} 不受离子浓度的影响，而溶解度 s 则不同。
- 用 K_{sp}^{θ} 比较难溶电解质的溶解性能时，只能在相同类型化合物之间进行;溶解度则比较直观(不同类型化合物之间比较)。

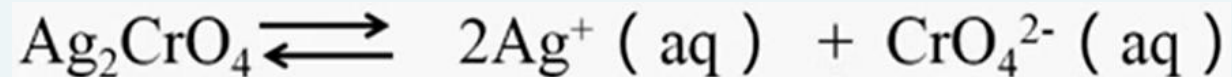
3.4 同离子效应和盐效应

➤ 同离子效应使难溶电解质溶解度降低

在难溶电解质的饱和溶液中，加入与难溶电解质具有相同离子的易溶强电解质时会使难溶电解质的溶解度降低，这种作用称为同离子效应。



例:25°C时, Ag_2CrO_4 在 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{K}_2\text{CrO}_4$ 溶液中的溶解度。



初始 $c / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0	0.010
---------------------------------------	---	-------

平衡 $c / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$2s$	$0.010+s$
---------------------------------------	------	-----------

$$K_{\text{sp}}^{\ominus} = (2s)^2 \cdot (0.010+s) = 1.1 \times 10^{-12}$$

因为 s 很小, 所以 $0.010+s \approx 0.010$

$$(2s)^2 \times 0.010 \approx 1.1 \times 10^{-12} \longrightarrow s = 5.2 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Ag_2CrO_4 在 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{K}_2\text{CrO}_4$ 中

$$s = 5.2 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

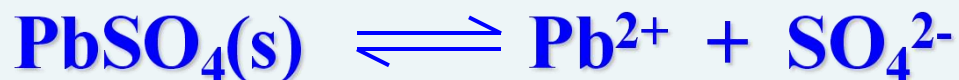
Ag_2CrO_4 在纯水中

$$s = 6.5 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

显然, Ag_2CrO_4 在 K_2CrO_4 溶液中的溶解度比在纯水中小。

P233 例 8-4 已知 PbSO_4 的 $K_{\text{sp}}=2.53 \times 10^{-8}$, 求298K时,
 PbSO_4 在 $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液中的溶解度。并与
在纯水中的溶解度作比较。

解：设溶解度为 $s \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



平衡浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ s $0.0100 + s$

$$K_{\text{sp}} = c(\text{Pb}^{2+})c(\text{SO}_4^{2-}) = s \cdot (0.0100 + s)$$

$$\therefore 0.0100 + s \approx 0.0100$$

$$\therefore s \approx \frac{K_{\text{sp}}}{0.0100} = \frac{2.53 \times 10^{-8}}{0.0100} = 2.53 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

纯水中：

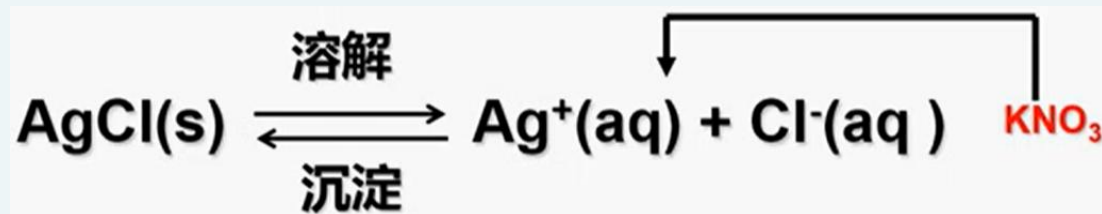
$$S = \sqrt{K_{\text{sp}}} = \sqrt{2.53 \times 10^{-8}} = 1.59 \times 10^{-4} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

PbSO_4 在 Na_2SO_4 中的溶解度比在纯水中的小

3.4 同离子效应和盐效应

➤ 盐效应使难溶电解质溶解度增大

因加入与难溶电解质具有不同离子的易溶强电解质，而使难溶电解质溶解度增大的效应称盐效应。（一般不大，可不考虑）



盐效应 AgCl在KNO ₃ 溶液中的溶解度 (25℃)				
$c(\text{KNO}_3)/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.00	0.00100	0.00500	0.0100
AgCl溶解度 / $10^{-5}(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	1.278	1.325	1.385	1.427

4.溶度积规则

4.1 离子积(Q)

- 在某难溶电解质溶液中，其离子浓度以计量系数为指数的幂的乘积称为离子积

例如:Mg(OH)₂溶液中



$$Q = \frac{c(\text{Mg}^{2+})}{c^{\ominus}} \cdot \left[\frac{c(\text{OH}^{-})}{c^{\ominus}} \right]^2$$

◆ 溶度积和离子积的表达式相同，但概念不同。

- K_{sp}^{\ominus} : 表示沉淀溶解平衡时，饱和溶液离子浓度的乘积。
温度一定， K_{sp}^{\ominus} 为定值。
- Q : 表示任意情况下离子浓度的乘积。数值不定

4.溶度积规则

4.2 溶度积规则

- $Q < K_{sp}^{\theta}$ 不饱和溶液，无沉淀析出，若有沉淀，也会溶解
- $Q = K_{sp}^{\theta}$ 饱和溶液，处于动态平衡状态
- $Q > K_{sp}^{\theta}$ 过饱和溶液，会生成沉淀

◆ 根据溶度积规则可以控制离子的浓度，使沉淀生成或使沉淀溶解

4.溶度积规则

例 对于达到沉淀-沉淀溶解的：



分别向其中加入HCl、BaCl₂或Na₂CO₃溶液，结果怎样变化？

➤ 加入HCl：

$c(\text{CO}_3^{2-})$ 减小，离子积 $Q < K_{\text{sp}}^{\ominus}$ ，BaCO₃ 利于溶解。

➤ 加入BaCl₂或Na₂CO₃溶液

$c(\text{CO}_3^{2-})$ 、 $c(\text{Ba}^{2+})$ 增加，离子积 $Q > K_{\text{sp}}^{\ominus}$ ，BaCO₃ 利于沉淀。

二、沉淀的生成与溶解

1.1 沉淀生成的条件

- 根据溶度积规则，要使溶液中有沉淀生成其条件为： $Q > K_{sp}^{\theta}$ ，即离子积大于溶度积。

1.2 促使沉淀生成的常用方法

- 加入沉淀剂
- 改变溶液PH值



● 加入沉淀剂

- 沉淀完全的标准: 在分析化学中, 一般把经过沉淀后, 溶液中残留的离子浓度小于 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即认为沉淀完全。

◆ 例: 等体积混合 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液和 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BaCl_2 溶液, 是否有白色的 BaSO_4 沉淀生成? SO_4^{2-} 是否沉淀完全? $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{BaSO}_4) = 1.1 \times 10^{-10}$

解: 混合后, 浓度减小一半, 故:

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{1}{2} \times 0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{Ba}^{2+}) = \frac{1}{2} \times 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$Q = \frac{c(\text{Ba}^{2+})}{c^{\ominus}} \cdot \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c^{\ominus}} = 1 \times 10^{-5} > K_{\text{sp}}^{\ominus}$$

所以溶液中有 BaSO_4 沉淀生成

平衡时溶液中剩余 Ba^{2+} : $c(\text{Ba}^{2+}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.009 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

溶液中剩余 SO_4^{2-} :

$$\frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c^{\ominus}} = \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{BaSO}_4)}{\frac{c(\text{Ba}^{2+})}{c^{\ominus}}} = \frac{1.1 \times 10^{-10}}{9 \times 10^{-3}} = 1.2 \times 10^{-8} < 1 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

所以可以认为 SO_4^{2-} 已沉淀完全。

P235例8-6 在 10 ml 0.08mol·L⁻¹ 的 FeCl₃ 溶液中, 加入30ml 含有 0.1mol·L⁻¹ NH₃和1.0mol·L⁻¹NH₄Cl混合溶液, 能否生成 Fe(OH)₃沉淀.已知K_{sp}[Fe(OH)₃]=2.79×10⁻³⁹

解: 混合后 $c(\text{Fe}^{3+}) = \frac{10 \times 0.08}{10 + 30} = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

NH₃·H₂O的解离平衡: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, 解离常数 $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$

$$c_{\text{OH}^-} = K_b \cdot \frac{c_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{NH}_4^+}} = K_b \cdot \frac{n_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{NH}_4^+}} = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{30 \times 0.1}{30 \times 1.0} \\ = 1.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

缓冲溶液的计算方法也可以

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \lg \frac{c(\text{共轭酸})}{c(\text{弱碱})}$$

$$Q = 0.02 \times (1.8 \times 10^{-6})^3 = 1.2 \times 10^{-19}$$

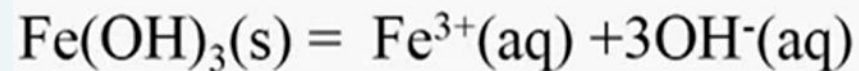
$Q > K_{\text{sp}}$ 有Fe(OH)₃沉淀生成。

● 控制溶液的pH

- 有些离子(如 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 OH^- 、 S^{2-} 等)要沉淀完全，除要选择合适的沉淀剂并加入过量外，溶液的酸度也影响沉淀的生成。
- 在无机盐工业中，经常用控制酸度的方法除去杂质离子

P236例8-8计算298K时使 $0.010\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Fe}^{3+}$ 开始沉淀和沉淀完全时溶液的pH值。已知 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的 $K_{\text{sp}}=2.79\times 10^{-39}$ 。

解：



开始沉淀时：

$$\frac{c(\text{OH}^{-})}{c^{\ominus}} = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{\frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c^{\ominus}}}} = \sqrt[3]{\frac{2.79\times 10^{-39}}{0.01}} = 6.5\times 10^{-13}(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

pOH=12.2
pH=1.8

沉淀完全时：

$$\frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c^{\ominus}} \leq 1.0\times 10^{-5}$$

$$\frac{c(\text{OH}^{-})}{c^{\ominus}} = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{\frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c^{\ominus}}}} = \sqrt[3]{\frac{2.79\times 10^{-39}}{1.0\times 10^{-5}}} = 6.5\times 10^{-12}$$

pH=2.8

**Fe^{3+} 开始沉淀时，溶液的pH为1.8；
沉淀完全时，溶液pH为2.8**

例2 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，欲除去 Fe^{3+} ， Ni^{2+} 仍保留在溶液中，应控制pH值为多少？

$$K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 2.0 \times 10^{-15} \quad K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 2.79 \times 10^{-39}$$

沉淀完全时：

解析：

$$\frac{c(\text{OH}^-)}{c^{\ominus}} = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{\frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c^{\ominus}}}} = \sqrt[3]{\frac{2.79 \times 10^{-39}}{1.0 \times 10^{-5}}} = 6.5 \times 10^{-12} \quad \text{pH}=2.8$$

Ni^{2+} 刚开始沉淀时：

$$\frac{c(\text{OH}^-)}{c^{\ominus}} = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Ni}(\text{OH})_2)}{\frac{c(\text{Ni}^{2+})}{c^{\ominus}}}} = \sqrt{\frac{2.0 \times 10^{-15}}{0.1}} = 1.4 \times 10^{-7} (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

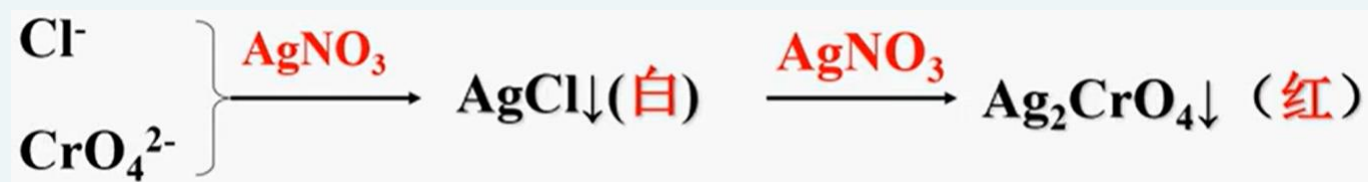
溶液pH为7.15

控制溶液 $2.8 < \text{pH} < 7.15$ ，就可以达到除去 Fe^{3+} ，而 Ni^{2+} 仍保留在溶液中的目的。

2. 分步沉淀

2.1 分步沉淀

由于难溶电解质的溶解度不同，加入沉淀剂后溶液中发生先后沉淀的现象称**分步沉淀**



- P237 例8-9:将等体积浓度均为 $0.002\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的KCl和KI 混合，逐滴加入 AgNO_3 溶液，问Cl⁻和I⁻沉淀顺序如何?能否用分步沉淀将两者分离?

$$K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgCl})=1.8\times 10^{-10} \quad K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgI})=8.5\times 10^{-17}$$

解:根据溶度积规则

- 生成AgCl沉淀时所需 Ag^+ 最小浓度为:

$$\frac{c(\text{Ag}^+)}{c^{\ominus}} = \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgCl})}{\frac{c(\text{Cl}^-)}{c^{\ominus}}} = \frac{1.8\times 10^{-10}}{0.001} = 1.8\times 10^{-7}(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

- 生成AgI沉淀时所需 Ag^+ 最小浓度为:

$$\frac{c(\text{Ag}^+)}{c^{\ominus}} = \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgI})}{\frac{c(\text{I}^-)}{c^{\ominus}}} = \frac{8.5\times 10^{-17}}{0.001} = 8.5\times 10^{-14}(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

生成AgI沉淀比生成AgCl沉淀所需的 Ag^+ 浓度小，所以先析出AgI沉淀

当 $c(\text{Ag}^+) = 1.8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，有 AgCl 开始析出
，此时溶液中的 I^- 浓度为：

$$\frac{c(\text{I}^-)}{c^\ominus} = \frac{K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgI})}{\frac{c(\text{Ag}^+)}{c^\ominus}} = \frac{8.5 \times 10^{-17}}{1.8 \times 10^{-7}} = 4.6 \times 10^{-10} < 1.0 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

此时 I^- 已经沉淀完全，所以利用分步沉淀可将二者分开

2.2 分步沉淀先后顺序

总原则：

溶解度小的难溶电解质先生成沉淀，

溶解度大的难溶电解质后生成沉淀。

(1)对同一类型的难溶电解质，且被沉淀离子浓度相同或相近，逐滴加入沉淀剂， K_{sp}^{θ} 小的先生成沉淀。

如上例中 Cl^- 和 I^- 溶液，逐滴加入 Ag^+ ，先生成沉淀的是 AgI 。

因为 AgI K_{sp}^{θ} 小。

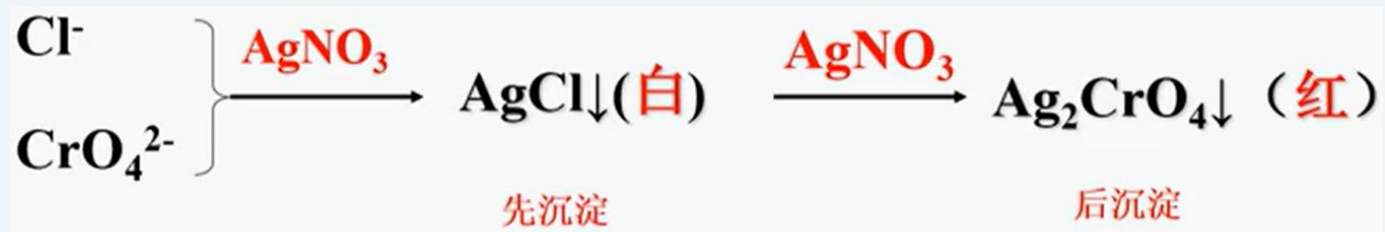
$$K_{sp}^{\theta}(\text{AgCl})=1.8 \times 10^{-10} > K_{sp}^{\theta}(\text{AgI})=8.5 \times 10^{-17}$$

(2) 对不同类型的难溶电解质，溶解度小的先生成沉淀。

结合前面例题

因为：

$$s(\text{AgCl}) = 1.3 \times 10^{-5} < s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 6.5 \times 10^{-5}$$



$$K^{\theta}_{sp}(\text{AgCl})=1.8 \times 10^{-10} > K^{\theta}_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)=1.12 \times 10^{-12}$$

◆ 对不同类型的难溶电解质，决不能说 K_{sp}^{θ} 小的先生成沉淀， K_{sp}^{θ} 大的后生成沉淀

P237 例8-10 在含有 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Fe}^{3+}$ 和 Mg^{2+} 溶液,加 NaOH 使 Fe^{3+} 发生沉淀,而 Mg^{2+} 留在溶液中, NaOH 的用量必须控制在什么范围内较合适。

解：欲使 Fe^{3+} 沉淀完全所需 OH^- 的最低平衡浓度为

$$\sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}(\text{Fe}(\text{OH})_3)}{c(\text{Fe}^{3+})}} = \sqrt[3]{\frac{2.79 \times 10^{-39}}{1.0 \times 10^{-5}}} = 6.53 \times 10^{-12}$$

欲使 Mg^{2+} 开始沉淀所需 OH^- 的最低平衡浓度为

$$c(\text{OH}^-) \leq \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{C(\text{Mg}^{2+})}} = \sqrt{\frac{5.61 \times 10^{-12}}{0.10}} = 7.49 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$\therefore \text{NaOH}$ 应控制在 $6.53 \times 10^{-12} \sim 7.49 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

3. 沉淀的溶解与转化

3.1 沉淀溶解的条件

- 根据溶度积规则，要使沉淀溶解其必要条件是 $Q < K^{\theta}_{sp}$ ，因此降低难溶电解质饱和溶液中的离子浓度，就可达到使沉淀溶解的目的。

3.2 沉淀溶解的几种方法

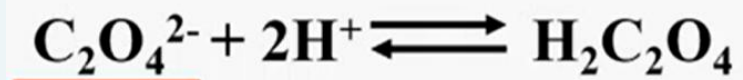
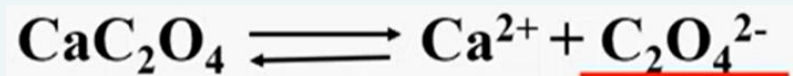
- 酸碱反应
- 氧化还原反应
- 配位反应

3.2 沉淀溶解的几种方法

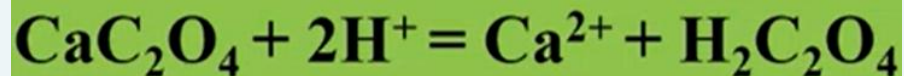
(1) 利用酸碱反应使沉淀溶解(生成弱电解质或气体)

- 加入强酸使难溶弱酸盐溶解——生成弱酸

例:



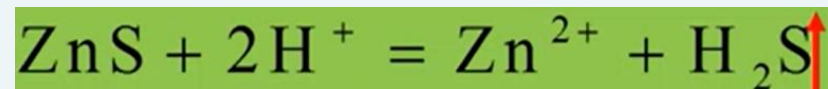
总反应:



3.2 沉淀溶解的几种方法

(1) 利用酸碱反应使沉淀溶解(生成弱电解质或气体)

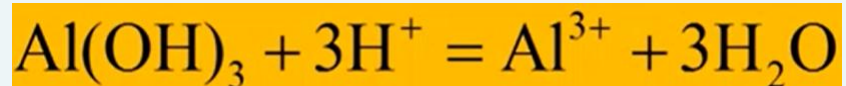
- 加入强酸使难溶碳酸盐、硫化物、亚硫酸盐溶解——生成气体



- 加入强酸使难溶氢氧化物溶解——生成H₂O

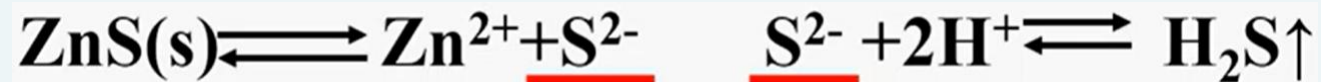


总反应:



从以上沉淀的溶解过程可以看出：

- 在溶液中存在两个离子平衡反应。
- 有一个离子出现在两个离子反应平衡中，这个离子称共同离子
- 在溶液中，有一个共同的离子参与了两个不同的离子反应平衡，此时两个反应平衡便相互联系交织在一起，构成多重平衡。



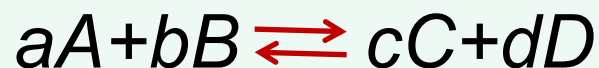
多重平衡规则

- 若有两个或多个反应，它们的平衡常数分别为 K^{θ}_1 , K^{θ}_2 , K^{θ}_3, 这几个反应之和为总反应，则总反应的平衡常数等于各分反应平衡常数之积，即 $K^{\theta}_{\text{总}} = K^{\theta}_1 \cdot K^{\theta}_2 \cdot K^{\theta}_3 \dots$
- 若总反应是两个反应之差，则总反应的平衡常数等于两个反应平衡常数之商，即 $K^{\theta}_{\text{总}} = K^{\theta}_1 / K^{\theta}_2$

利用多重平衡规则，可根据几个化学方程式的组合关系及已知平衡常数值，很方便的求所需反应的平衡常数。

书写和应用化学平衡常数应注意的问题

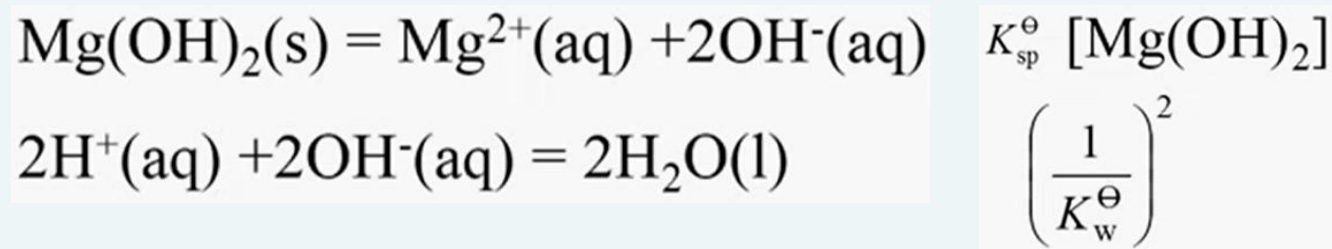
- 表达式中的浓度和分压是平衡时的浓度和分压。
- 表达式中分子是生成物，分母是反应物。
- 反应中有纯固体、纯液体及大量水参加时，它们的浓度、压力可视为常数，不列入表达式中
- K^\ominus 的数值与反应方程式的写法有关



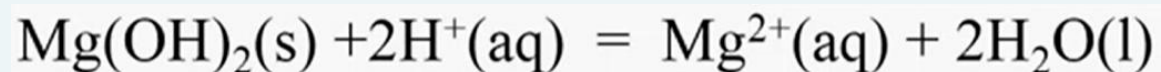
$$K^\ominus = \frac{\left(\frac{c_{(C)}}{c^\ominus}\right)^c \left(\frac{c_{(D)}}{c^\ominus}\right)^d}{\left(\frac{c_{(A)}}{c^\ominus}\right)^a \left(\frac{c_{(B)}}{c^\ominus}\right)^b}$$

$$K^\ominus = \frac{\left(\frac{p_{(C)}}{p^\ominus}\right)^c \left(\frac{p_{(D)}}{p^\ominus}\right)^d}{\left(\frac{p_{(A)}}{p^\ominus}\right)^a \left(\frac{p_{(B)}}{p^\ominus}\right)^b}$$

- 比如，用强酸溶解 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 时，就存在多重平衡



- 总反应为：

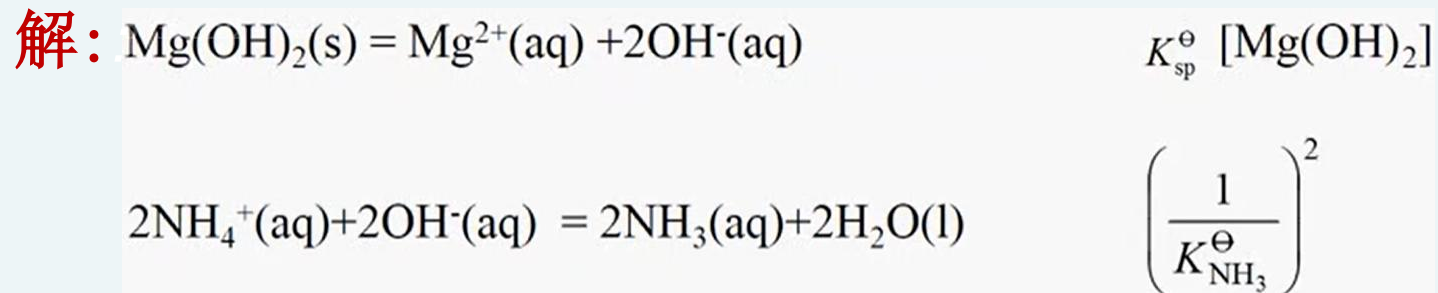


- 多重平衡常数：

$$K^{\ominus} = \frac{\frac{c(\text{Mg}^{2+})}{c^{\ominus}}}{\left[\frac{c(\text{H}^{+})}{c^{\ominus}} \right]^2} = \frac{\frac{c(\text{Mg}^{2+})}{c^{\ominus}} \cdot \left[\frac{c(\text{OH}^{-})}{c^{\ominus}} \right]^2}{\left[\frac{c(\text{H}^{+})}{c^{\ominus}} \right]^2 \cdot \left[\frac{c(\text{OH}^{-})}{c^{\ominus}} \right]^2} = \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus} [\text{Mg}(\text{OH})_2]}{(K_{\text{w}}^{\ominus})^2}$$

p239例题8-11: 今有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀各0.1mol, 问各需1L多大浓度的铵盐才能使之溶解?

$$K_{\text{sp}}^{\ominus}[\text{Mg}(\text{OH})_2]=5.6 \times 10^{-12} \quad K_{\text{sp}}^{\ominus}[\text{Fe}(\text{OH})_3]=2.8 \times 10^{-39} \quad K_{\text{b}}^{\ominus}(\text{NH}_3)=1.8 \times 10^{-5}$$



总反应为:



$$K^{\ominus} = \frac{[c(\text{Mg}^{2+})][c(\text{NH}_3)]^2}{[c(\text{NH}_4^{+})]^2} \cdot \frac{[c(\text{OH}^{-})]^2}{[c(\text{OH}^{-})]^2} = \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{[K_{\text{b}}^{\ominus}(\text{NH}_3)]^2}$$
$$= \frac{5.1 \times 10^{-12}}{(1.8 \times 10^{-5})^2} = 0.017$$

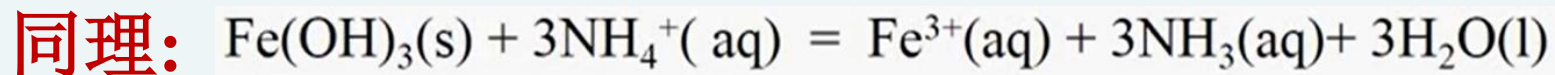
- 根据多重平衡常数可算出 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 完全溶解后， NH_4^+ 的平衡浓度

$$\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c^\ominus} = \sqrt{\frac{\frac{c(\text{Mg}^{2+})}{c^\ominus} \cdot \left[\frac{c(\text{NH}_3)}{c^\ominus} \right]^2}{K^\ominus}} = \sqrt{\frac{0.1 \times 0.2^2}{1.7 \times 10^{-2}}} = 0.48$$

即 $c(\text{NH}_4^+) = 0.48$



- 由于溶解 $0.1 \text{ mol Mg}(\text{OH})_2$ 需要用去 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4^+ ，平衡时溶液中 NH_4^+ 的浓度为 $0.48 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，所以共需 NH_4^+ 为 $0.68 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



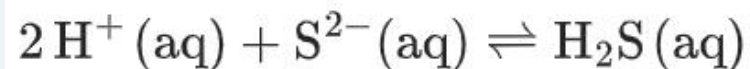
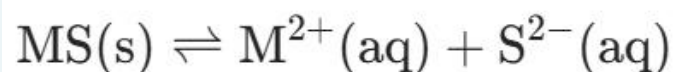
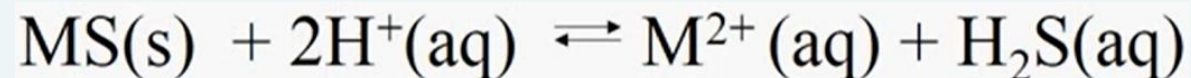
$$K^\ominus = \frac{\frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c^\ominus} \cdot \left[\frac{c(\text{NH}_3)}{c^\ominus} \right]^3}{\left[\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c^\ominus} \right]^3} = \frac{K_{sp}^\ominus[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{(K_{\text{NH}_3}^\ominus)^3} = \frac{2.8 \times 10^{-39}}{(1.8 \times 10^{-5})^3} = 4.8 \times 10^{-23}$$

- 根据多重平衡常数可算出 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 完全溶解后， NH_4^+ 的平衡浓度

$$C(\text{NH}_4^+) = c^\ominus \cdot \sqrt[3]{\frac{\frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c^\ominus} \cdot \left[\frac{c(\text{NH}_3)}{c^\ominus} \right]^3}{K^\ominus}} = 1.8 \times 10^7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- NH_4^+ 的平衡浓度要达到如此高是不可能的，所以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 不能溶解在铵盐中。

再如用强酸溶解硫化物MS沉淀时，多重平衡常数



$$K^\ominus = \frac{\frac{c(\text{M}^{2+})}{c^\ominus} \cdot \frac{c(\text{H}_2\text{S})}{c^\ominus}}{\left[\frac{\frac{c(\text{H}^+)}{c^\ominus}}{\frac{c^\ominus}{c^\ominus}} \right]^2} = \frac{\frac{c(\text{M}^{2+})}{c^\ominus} \cdot \frac{c(\text{H}_2\text{S})}{c^\ominus}}{\left[\frac{\frac{c(\text{H}^+)}{c^\ominus}}{\frac{c^\ominus}{c^\ominus}} \right]^2} \times \frac{\frac{c(\text{S}^{2-})}{c^\ominus}}{\frac{c(\text{S}^{2-})}{c^\ominus}} = \frac{K_{\text{sp}}^\ominus(\text{MS})}{K_{\text{a1}}^\ominus(\text{H}_2\text{S}) \cdot K_{\text{a2}}^\ominus(\text{H}_2\text{S})}$$

155

利用 K^\ominus 可以进行有关运算



P240 例8-12使 0.1 mol ZnS、MnS、CuS完全溶解，需1L多大浓度的盐酸？ $K_{a(H_2S)}=9.2 \times 10^{-22}$

$$K_{SPZnS}=2.5 \times 10^{-22} \quad K_{SPMnS}=2.5 \times 10^{-10} \quad K_{SPCuS}=3.6 \times 10^{-36}$$

解： $MS + 2H^+ \rightleftharpoons M^{2+} + H_2S$

$$K^\ominus = \frac{\frac{c(M^{2+})}{c^\ominus} \cdot \frac{c(H_2S)}{c^\ominus}}{\left[\frac{c(H^+)}{c^\ominus} \right]^2} = \frac{\frac{c(M^{2+})}{c^\ominus} \cdot \frac{c(H_2S)}{c^\ominus}}{\left[\frac{c(H^+)}{c^\ominus} \right]^2} \times \frac{\frac{c(S^{2-})}{c^\ominus}}{\frac{c(S^{2-})}{c^\ominus}} = \frac{K_{sp}^\ominus(MS)}{K_{a1}^\ominus(H_2S) \cdot K_{a2}^\ominus(H_2S)}$$

$$\therefore c(H^+) = \sqrt{\frac{c(M^{2+})c(H_2S)K_{a1} \cdot K_{a2}}{K_{sp}(MS)}} = \sqrt{\frac{0.1 \times 0.1 \times 9.2 \times 10^{-22}}{K_{SP}(MS)}}$$

$$\text{对于 } MnS: c(H^+) = \sqrt{\frac{0.1 \times 0.1 \times 9.2 \times 10^{-22}}{2.5 \times 10^{-10}}} = 1.9 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

- 溶解0.1mol MnS 还需要0.2mol H⁺，故溶解0.1mol MnS共需HCl为(0.2+1.9×10⁻⁷)≈0.2mol.L⁻¹

同理，对于ZnS：

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{c(\text{M}^{2+}) c(\text{H}_2\text{S}) K_{a_1} \cdot K_{a_2}}{K_{sp}}} = \sqrt{\frac{9.2 \times 10^{-24}}{2.5 \times 10^{-22}}} \\ = 0.19 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

溶解ZnS需要HCl为 $(0.2 + 0.19) = 0.39 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

同理，对于CuS：

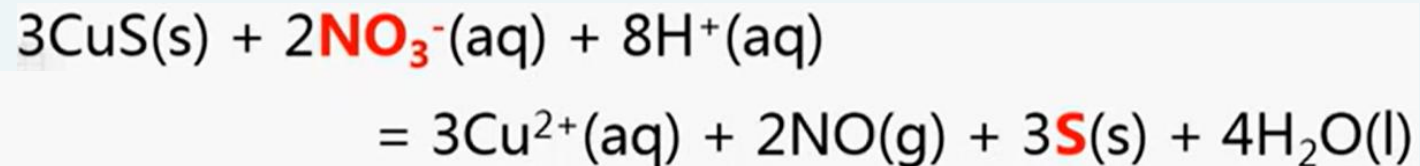
$$c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{c(\text{M}^{2+}) c(\text{H}_2\text{S}) K_{a_1} \cdot K_{a_2}}{K_{sp}}} = \sqrt{\frac{9.2 \times 10^{-24}}{6.3 \times 10^{-36}}} \\ = 1.2 \times 10^6 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

说明HCl不能溶解CuS

3.2 沉淀溶解的几种方法

(2) 利用氧化还原反应使沉淀溶解

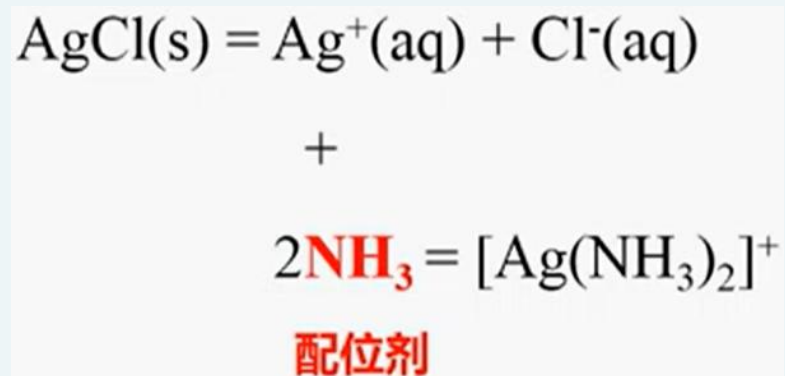
- 在含有沉淀的溶液中，加入氧化剂或还原剂，使溶液中某一离子发生氧化还原反应，降低其离子浓度，而使 $Q < K_{sp}^{\theta}$ 达到沉淀溶解的目的。
- 例：一些难溶的硫化物CuS、PbS其溶度积常数很小，用浓度很大的强酸也难以使其溶解，但可以加具有氧化性的HNO₃能使其溶解。



3.2 沉淀溶解的几种方法

(3) 利用配位反应使沉淀溶解

在含有沉淀的溶液中，加入适当的配位剂，使溶液中某一离子形成稳定的配合物从而降低其离子浓度，而使 $Q < K_{sp}^{\theta}$ 达到沉淀溶解的目的。



3.3 沉淀的转化

在含有沉淀的溶液中，加入适当试剂使沉淀转化为另一种更难溶电解质的过程称沉淀的转化。



$$K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgCl})=1.77 \times 10^{-10}$$

$$K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgI})=8.52 \times 10^{-17}$$

$$K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{Ag}_2\text{S})=6.3 \times 10^{-50}$$

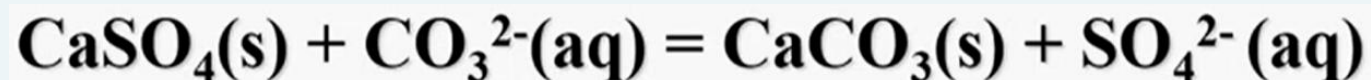
3.3.1 沉淀转化的规律

- 一般来讲，溶解度大的沉淀易转化为溶解度小的沉淀
对于同类型的难溶电解质， K_{sp}^{\ominus} 大的难溶电解质易转化为 K_{sp}^{\ominus} 小的难溶电解质；二者 K_{sp}^{\ominus} 相差越大转化越完全
- 转化反应的平衡常数值愈大，转化反应愈完全。

例:在 CaSO_4 中加入 Na_2CO_3 溶液



总反应:



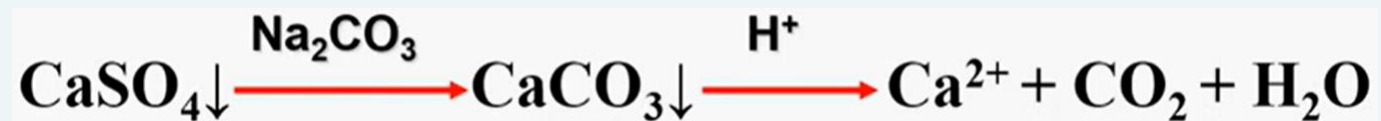
$$K^\ominus = \frac{\frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c^\ominus} \cdot \frac{c(\text{Ca}^{2+})}{c^\ominus}}{\frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c^\ominus} \cdot \frac{c(\text{Ca}^{2+})}{c^\ominus}} = \frac{K_{sp}^\ominus(\text{CaSO}_4)}{K_{sp}^\ominus(\text{CaCO}_3)} = \frac{4.9 \times 10^{-5}}{3.4 \times 10^{-9}} = 1.4 \times 10^4$$

多重平衡常数很大, 表明转化反应进行的很彻底

3.3.2 沉淀转化法在生产实践中的应用

例1:水垢的清除

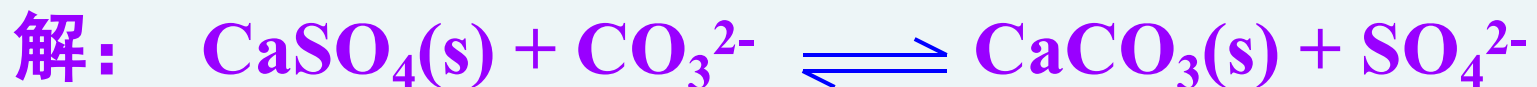
水垢的主要成分为 CaSO_4 ，它不溶于水也不溶于酸，很难用直接溶解法清除。



例2:实验室中常利用沉淀转化清除某些不溶物

$\text{AgCl}\downarrow$ 不溶于酸、碱和洗涤剂，但可用 Na_2S 溶液将其转化为 $\text{Ag}_2\text{S}\downarrow$ ，由于 $\text{Ag}_2\text{S}\downarrow$ 溶于 HNO_3 ，故可将其彻底清除。

p241例8-13 如果在1L Na_2CO_3 溶液中转化 0.010 mol CaSO_4 , 问 Na_2CO_3 的最初浓度应为多少?



$$K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{K_{\text{sp},\text{CaSO}_4}}{K_{\text{sp},\text{CaCO}_3}} = \frac{7.10 \times 10^{-5}}{4.96 \times 10^{-9}} = 1.4 \times 10^4$$

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{K} = \frac{0.01}{1.4 \times 10^4} = 7.1 \times 10^{-7} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$\therefore \text{Na}_2\text{CO}_3$ 的最初浓度为

$$0.010 + 7.1 \times 10^{-7} \approx 0.010 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

结论

- 沉淀类型相同, K_{sp}^{θ} 大 (易溶) 者向 K_{sp}^{θ} 小 (难溶) 者转化容易, 二者 K_{sp}^{θ} 相差越大, 转化越完全, 反之 K_{sp}^{θ} 小者向 K_{sp}^{θ} 大者转化困难;
- 沉淀类型不同, 计算反应的 K_{sp}^{θ} 。

1 CaF_2 沉淀的 $K_{\text{sp}} = 2.7 \times 10^{-11}$, CaF_2 在纯水中的溶解度(mol/L)为

A. 1.9×10^{-4} B. 9.1×10^{-4} C. 1.9×10^{-3} D. 9.1×10^{-3} (A)

2. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在下列四种情况下, 其溶解度最大的是

A. 在纯水中

B. 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CH_3COOH 溶液中

(B)

C. 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液中

D. 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 MgCl_2 溶液中

3. 有关 AgCl 沉淀的溶解平衡说法不正确的是

(B)

A. 沉淀生成和沉淀溶解不断进行, 但速率相等

B. 加入 NaCl 固体, AgCl 沉淀的溶解度不变

C. 加入 NaCl 固体, AgCl 沉淀的溶度积不变

D. 升高温度, AgCl 沉淀的溶解度增大

4. 以 SO_4^{2-} 沉淀 Ba^{2+} 时，加入适量过量的 SO_4^{2-} 可以使 Ba^{2+} 离子沉淀更完全。这是利用 (A)
A. 同离子效应 B. 酸效应 C. 配位效应 D. 盐效应

5. 同类型的难溶电解质， K_{sp} 较大者可以转化为 K_{sp} 较小者，如二者 K_{sp} 差别越大，转化反应就越完全。 (√)

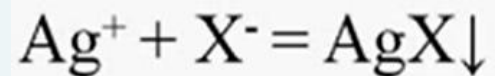
三、沉淀滴定法

- 沉淀滴定法：以沉淀反应为基础的滴定分析方法
- 沉淀滴定法的条件：
 - 反应能定量、迅速完成。
 - 生成的沉淀溶解度小。
 - 能够确定滴定终点。
 - 沉淀的吸附不影响滴定
- 由于上述条件的限制，目前应用较广泛的是生成难溶性银盐的反应，即银量法

本节重点——难溶性银盐的沉淀滴定分析

1. 沉淀滴定反应应具备的条件

➤ 银量法: 利用生成难溶性银盐的测定方法



$\text{X}^- = \text{Cl}^-、\text{Br}^-、\text{I}^-、\text{SCN}^-$ 等。

➤ 常用的银量法

- 莫尔法
- 佛尔哈德法
- 法扬斯法

1.1常用的银量法——莫尔法

- 指在中性或弱碱性的条件下，以 AgNO_3 溶液为滴定剂， K_2CrO_4 为指示剂直接滴定 Cl^- 和 Br^- 的一种沉淀滴定方法。

滴定反应: $\text{Ag}^+ + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{AgX} \downarrow$

指示剂: K_2CrO_4

滴定剂: AgNO_3 标准溶液

待测物: Br^- 、 Cl^-

- 优点: 测定 Cl^- 和 Br^- 操作简单，准确度较高。
- 缺点:

应用范围窄，干扰物质多

不可测 I^- 、 SCN^- (沉淀强烈吸附 I^- 、 SCN^-)。

1.1常用的银量法——莫尔法

- **滴定原理** K_2CrO_4 为指示剂, AgNO_3 滴定 Cl^- 和 Br^-

SP前 **滴定反应：** $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow (\text{白})$

SP **指示反应：** $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} = \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow (\text{砖红色})$

- 其中：

$$s(\text{AgCl}) = 1.3 \times 10^{-5} < s(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 6.5 \times 10^{-5}$$

$$K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10} > K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.12 \times 10^{-12}$$

1.1常用的银量法——莫尔法

- 测定条件

(1). 指示剂用量

过高——终点提前; 过低——终点推迟

根据溶度积原理，理论终点时：

$$c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-) = c^\ominus \cdot \sqrt{K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl})}$$

要求刚好析出的 Ag_2CrO_4 沉淀以指示终点， CrO_4^{2-} 浓度为

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = c^\ominus \cdot \frac{K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{\left[\frac{c(\text{Ag}^+)}{c^\ominus}\right]^2} = c^\ominus \cdot \frac{K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl})} = \frac{1.1 \times 10^{-12}}{1.8 \times 10^{-10}} \times 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

在实际滴定中，如此高的浓度黄色太深，对观察不利。实验表明，终点时 CrO_4^{2-} 浓度约为 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 比较合适。

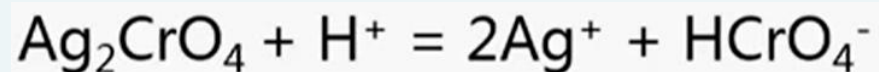
1.1 常用的银量法——莫尔法

- 测定条件

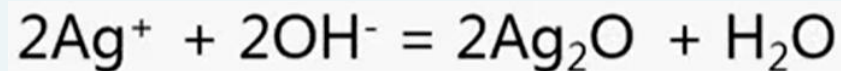
(2) pH要合适

莫尔法要求的溶液的最适 pH 范围是 6.5~10.5。

- ✓ 若酸性大，则 Ag_2CrO_4 沉淀溶解： \longrightarrow $\text{pH} < 6.5$



- ✓ 若碱性太强($\text{PH} > 10.5$)，产生 Ag_2O 沉淀。



- ✓ 若溶液中有氨存在时，易使 Ag^+ 生成 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 配离子，使 AgCl 和 Ag_2CrO_4 沉淀溶解



有 NH_3 存在： $\text{pH} 6.5 \sim 7.2$

实际要求溶液的pH值6.5~10.5（中性或弱碱性）之间。

滴定前

酸性太强

用 NaHCO_3 或 Na_2CO_3 中和

碱性太强

用 HNO_3 中和

1.1 常用的银量法——莫尔法

- 测定条件

(3) 干扰离子不应存在

- ✓ 与 Ag^+ 生成微溶性沉淀或配合物的阴离子，如 S^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等。
- ✓ 与 CrO_4^{2-} 生成沉淀的阳离子如 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 。
- ✓ 大量有色金属离子如 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 等。
- ✓ 在中性或弱碱性溶液中易发生水解的离子如 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等

1.1 常用的银量法——莫尔法

- 测定条件

(4) 充分摇动，减少沉淀对离子的吸附。

反应中生成的 AgCl 易吸附 Cl^- ，使被测离子浓度降低，终点提前。

◆ 应用范围

可测 Cl^- ， Br^- ， Ag^+ ，不可测 I^- ， SCN^- ，因生成的沉淀 AgSCN 和 AgI 对 SCN^- 和 I^- 吸附更为严重。

1.2 常用的银量法——佛尔哈德法

指用铁铵矾 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 作指示剂的银量法。

它包括直接滴定法和返滴定法。

优点：

- ✓ 选择性高，酸性条件下弱酸根离子(如 PO_4^{3-} 、 CrO_4^{2-})不干扰测定
- ✓ 比莫尔法应用广泛

缺点：准确度比莫尔法略低。

1.2 常用的银量法——佛尔哈德法

(1) 直接滴定法

滴定剂: NH_4SCN (或 $KSCN$ 、 $NaSCN$) 标准溶液

待测物: Ag^+

指示剂: 铁铵矾 $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$

滴定反应: $Ag^+ + SCN^- = AgSCN \downarrow$

指示原理: $SCN^- + Fe^{3+} = [Fe(SCN)^{2+}]$ ($K=138$)

1.2 常用的银量法——佛尔哈德法

(2) 返滴定法的原理

◆ 在含卤化物的酸性介质中，加入过量 AgNO_3 标准溶液，再加入指示剂 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ，用 NH_4SCN 标准溶液滴定剩余的 AgNO_3

NH_4SCN 标准溶液

标准溶液： AgNO_3 、 NH_4SCN (两种)

被测物： X^- (Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、)

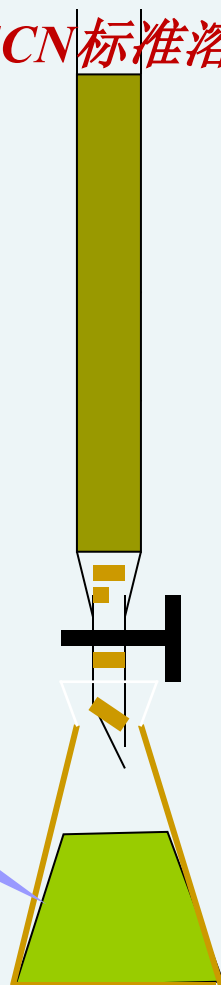
滴定反应： $\text{Ag}^+(\text{过量}) + \text{X}^- = \text{AgX}\downarrow$

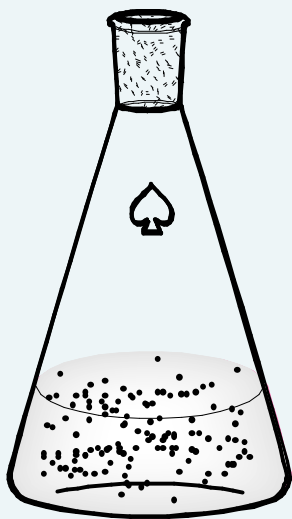
$\text{Ag}^+(\text{剩余}) + \text{SCN}^- = \text{AgSCN}\downarrow (\text{白})$

指示反应： $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- = [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] (\text{红色})$

- 1) HNO_3 介质
- 2) 加入过量的 AgNO_3
- 3) 加入铁铵矾指示剂

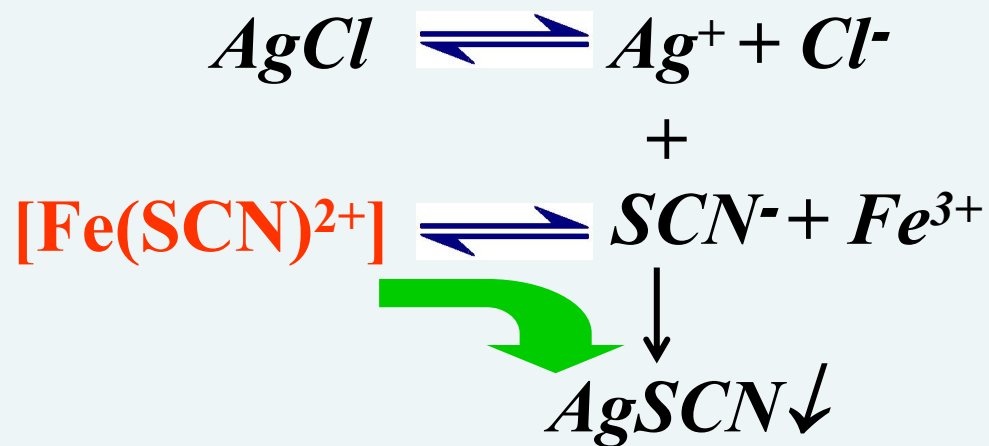
卤化物溶液





◆ 返滴定法测定 Cl⁻时

- AgCl 的溶解度比 AgSCN 大,
 $S(\text{AgCl})=1.3 \times 10^{-5} > S(\text{AgSCN})=1.4 \times 10^{-6}$
- 终点后, SCN⁻将与 AgCl 发生转化反应,
 使 AgCl 沉淀转化为溶解度更小的 AgSCN,
 红色逐渐消失, 产生误差



滴定 Cl⁻时, 到达终点, 振荡, 红色退去(沉淀转化)

1.2 常用的银量法——佛尔哈德法

应采取的措施(消除此误差):

- 将溶液煮沸, 使 AgCl 沉淀凝聚, 过滤除去沉淀。
- 加入有机溶剂如硝基苯。保护 AgCl 沉淀, 阻止 SCN^- 与 AgCl 发生转化反应。

◆ 用返滴定法测定溴化物和碘化物时, 由于 AgBr 和 AgI 的溶解度均比 AgSCN 小, 不发生上述转化反应, 所以不必将沉淀过滤或加有机溶剂。

1.2 常用的银量法——佛尔哈德法

- 测定条件

- (1)指示剂用量

- 通过计算，指示剂理论用量为 **$0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$** ，实际用量比理论用量略低，控制溶液的 **$\text{Fe}^{3+}$** 浓度为 **$0.015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$** 时，滴定误差将小于 **$0.1\%$** 。

Fe^{3+} 使溶液呈较深的橙黄色，影响终点观察，实际用量低

- (2)酸度条件

- 滴定必须在酸性溶液中进行，否则 **Fe^{3+}** 将水解产生沉淀。

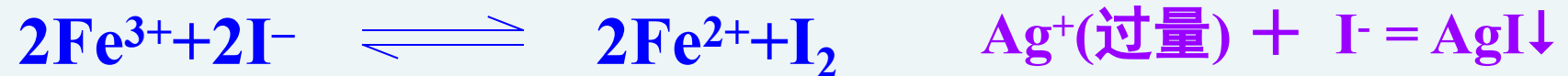
- (3)强氧化剂、强还原剂不能存在

- 强氧化剂会把 **SCN^-** 氧化，为防止 **Fe^{3+}** 还原，强还原剂也不能存在。

1.2 常用的银量法——佛尔哈德法

- 测定条件

(4)测I⁻时，先加AgNO₃溶液，后加指示剂，否则Fe³⁺将氧化I⁻为I₂，本身被还原为Fe²⁺，影响准确度。

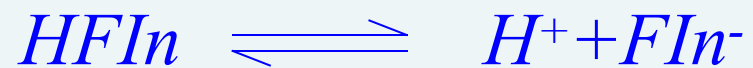
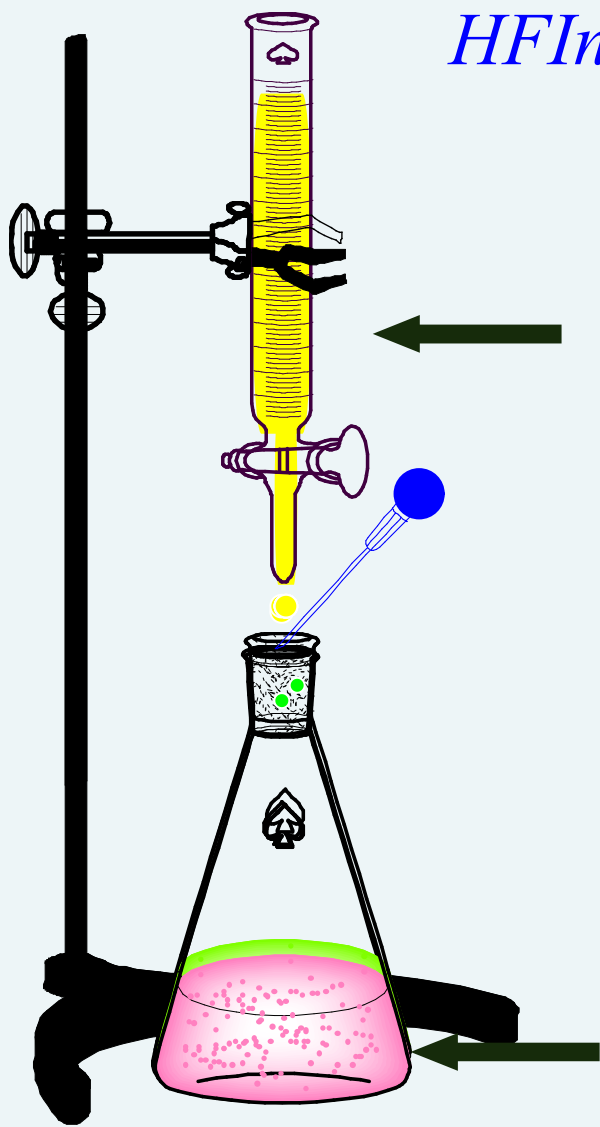


(5)强氧化剂和氮的低价氧化物及铜盐、汞盐都与SCN⁻作用，因而干扰测定，必须预先除去。

(6)用直接法测定Ag⁺时，AgSCN沉淀对Ag⁺有强烈的吸附作用，使终点提前，结果偏低。因此，在滴定接近终点时，必须剧烈摇动。

1.3 常用的银量法——法扬斯法

- 法扬斯法：指用吸附指示剂确定滴定终点的银量法。
- 吸附指示剂(adsorption indicator):
 - 是一类有色化合物，当它被吸附在沉淀表面之后，可能是由于形成某种化合物而导致指示剂分子结构的变化，从而引起颜色的改变。
 - 一类是酸性染料，如荧光黄及其衍生物，它们是有有机弱酸，解离出指示剂阴离子；另一类是碱性染料，如甲基紫、罗丹明6G等，解离出指示剂阳离子。

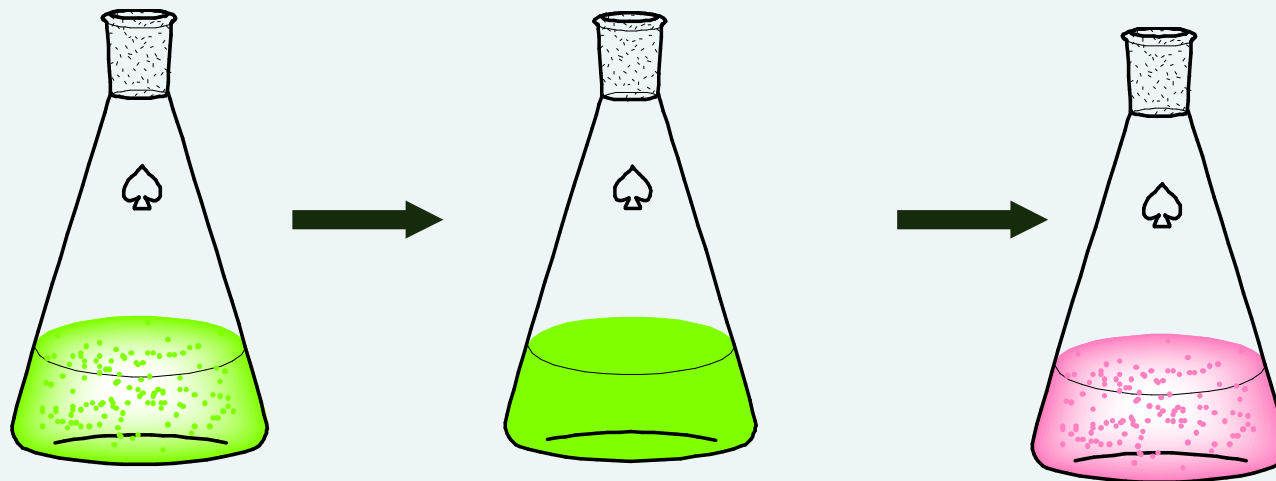
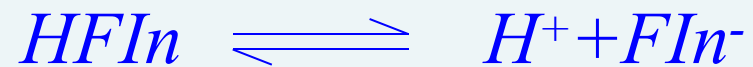


$AgNO_3$ 标准溶液

指示剂: 荧光黄 (有机弱酸)?

$$C_{Cl^-} = C_{Ag^+} V_{Ag^+} / V_{Cl^-}$$

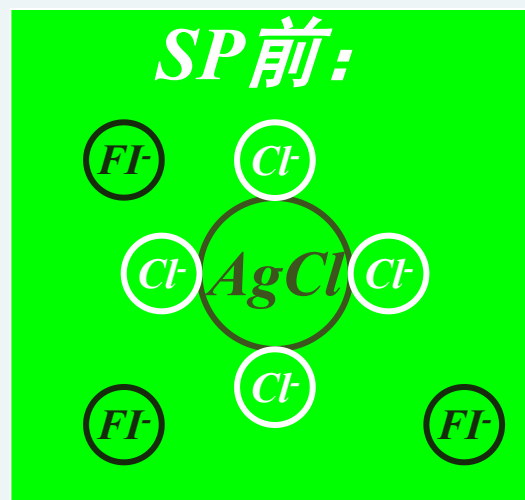
含 Cl^- 待测溶液



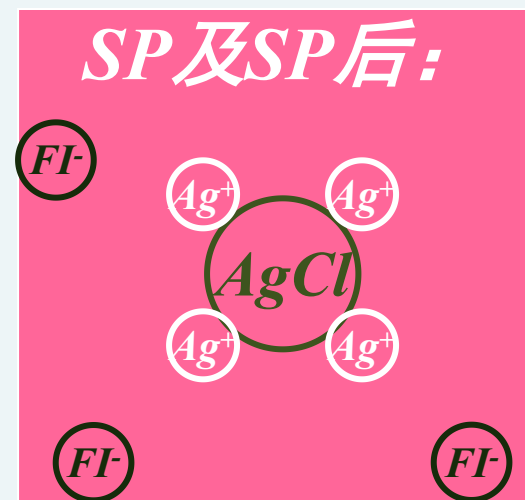
滴定开始前:



SP前:



SP及SP后:



吸附指示剂的变色原理：

化学计量点后，沉淀表面荷电状态发生变化，指示剂在沉淀表面静电吸附导致其结构变化，进而导致颜色变化，指示滴定终点。



1.3 常用的银量法——法扬斯法

- 测定条件

- (1)pH值要适当

- 指示剂大多为有机弱酸，pH太大，发生跟莫尔法相同问题，即 Ag^+ 会变成 Ag_2O 沉淀;pH太小，指示剂不容易电离。

- (2)加保护胶

- 使沉淀呈胶体状态，有较大表面积，吸附能力就大。

- (3)被测溶液浓度不能太稀, 否则沉淀量小, 终点难以确定。

- (4)避免光线直接照射

- 因为 AgX 有感光性。

- (5)沉淀对指示剂的吸附能力要小于沉淀对被测离子的吸附能力，否则在理论终点前变色，终点过早出现，反之则延迟。

常用的吸附指示剂:

指示剂	pK_a	测定对象	滴定剂	颜色变化	滴定条件(pH)
荧光黄	7.0	Cl^- , Br^- , I^- ,	Ag^+	黄绿 - 粉红	7.0~10.0
二氯 荧光黄	4.0	Cl^- , Br^- , I^-	Ag^+	黄绿 - 粉红	4.0~10.0
曙红	2.0	Br^- , I^- , SCN^-	Ag^+	粉红 - 红紫	2.0~10.0

甲基紫		Ag^+	Cl^-	红 - 紫	酸性
-----	--	--------	--------	-------	----

三种银量法比较

	指示剂	测定对象	滴定剂	终点颜色	滴定条件(pH)
莫尔法	K_2CrO_4	Cl^- , Br^-	Ag^+	红色沉淀	6.5 ~ 10.5
佛尔哈德法	铁铵矾 $[NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$	Ag^+	SCN^-	红色配合物	酸性
		Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-	Ag^+ , SCN^-		
法扬斯法	荧光黄	Cl^-	Ag^+	黄绿色-粉红色	7 ~ 10

总结

指示剂	K_2CrO_4	$FeNH_4(SO_4)_2$	吸附指示剂
滴定剂	Ag^+	SCN^-	Cl^- 或 Ag^+
滴定反应	$Ag^+ + Cl^- = AgCl$	$SCN^- + Ag^+ = AgSCN$	$Ag^+ + Cl^- = AgCl$
指示原理	沉淀反应 $2Ag^+ + CrO_4^{2-} = Ag_2CrO_4$	配位反应 $Fe^{3+} + SCN^- = FeSCN^{2+}$	物理吸附导致指示剂结构变化
pH条件	pH=6.5~10.5	0.3mol/L的 HNO_3	与指示剂pKa有关,使其以离子形态存在
测定对象	Cl^- , Br^- , CN^- , Ag^+	Ag^+ , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- 等	Cl^- , Br^- , SCN^- , Ag^+ 等

例 有生理盐水10.00mL，加入K₂CrO₄指示剂，以0.1043 mol·L⁻¹ AgNO₃标准溶液滴定至出现砖红色，用去AgNO₃标准溶液14.58mL，计算生理盐水中NaCl的质量浓度ρ。



$$\rho_{\text{NaCl}} = \frac{m_{\text{NaCl}}}{V} = \frac{n_{\text{NaCl}} M_{\text{NaCl}}}{V} = \frac{c(\text{AgNO}_3) V(\text{AgNO}_3) M_{\text{NaCl}}}{V}$$

$$\rho_{\text{NaCl}} = \frac{0.1043 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 4.58 \times 10^{-3} \text{ L} \times 58.44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{V} = 8.887 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

例 称取可溶性氯化物0.2266g，加水溶解后，加入0.1121mol·L⁻¹的AgNO₃标准溶液30.00mL，过量的Ag⁺用0.1183 mol·L⁻¹的NH₄SCN标准溶液滴定，用去6.50mL，计算试样中氯的质量分数 ω



$$\begin{aligned} w_{\text{Cl}} &= \frac{m_{\text{Cl}}}{m} = \frac{n_{\text{Cl}} M_{\text{Cl}}}{m} \frac{(n_{\text{Ag}^+ \text{总}} - n_{\text{Ag}^+ \text{剩余}}) M_{\text{Cl}}}{m} \\ &= \frac{(0.1121 \times 30.00 \times 10^{-3} - 0.1183 \times 6.05 \times 10^{-3}) \times 35.45}{0.2266} = 0.4056 \end{aligned}$$

1 用铁铵钒指示剂法测定 Cl^- 时, 若不加硝基苯等保护沉淀, 分析结果会 (B)



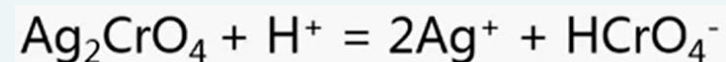
A. 偏高 B. 偏低 C. 准确 D. 不确定

2 莫尔法测定 Cl^- 时, 要求介质pH为6.5~10, 若酸度过高, 则会产生

(B)

A. AgCl 沉淀不完全 B. Ag_2CrO_4 的沉淀不易形成

C. AgCl 吸附 Cl^- 的作用增强 D. AgCl 的沉淀不易沉降



3 用莫尔法测定纯碱中的氯化钠, 应选择的指示剂是

(A)

A. K_2CrO_4 B. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ C. KNO_3 D. KClO_3

4 采用佛尔哈德法测定水中 Ag^+ 含量时, 终点颜色为

(A)

A. 红色 B. 纯蓝色 C. 黄绿色 D. 蓝紫色

5 以铁铵钒为指示剂, 用硫氰酸铵标准滴定溶液滴定银离子时, 应在下列何种条件下进行

(A)

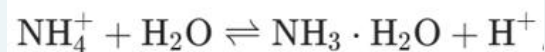
A. 酸性 B. 弱酸性 C. 碱性 D. 弱碱性

(1) 已知 $K_{sp}(AB)=4.0 \times 10^{-10}$; $K_{sp}(A_2B)=3.2 \times 10^{-11}$, 则两者在水中的溶解度关系为()

- A. $S(AB) < S(A_2B)$ B. $S(AB) > S(A_2B)$ (A)
C. $S(AB) = S(A_2B)$ D. 不能确定

(2) $Mg(OH)_2$ 沉淀在下列溶液中溶解度最大的是()

- A. 纯水 B. 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 中 (B)
C. 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$ 中 D. 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ MgCl}_2$ 中



(3) 莫尔法测定 Cl^- 和 Ag^+ 时, 所用滴定剂分别为()

- A. AgNO_3 , NaCl B. AgNO_3 , AgNO_3 (B)
C. AgNO_3 , KSCN D. AgNO_3 , NH_4SCN

(4) 用佛尔哈德法测定溶液中Cl⁻时，所选用的指示剂为()
A. K₂CrO₄ B. 荧光黄 C. 曙红 D. 铁铵矾 (D)

(5) 佛尔哈德法测定Cl⁻时，溶液中没加有机溶剂，在滴定过程中使结果()
A. 偏低 B. 偏高 C. 无影响 D. 正负误差不定 (A)

1. 相同温度下, HAc在 NaAc 溶液中的解离度小于纯水中的解离度, CaCO_3 在 Na_2CO_3 溶液中的溶解度小于其在纯水中的溶解度, 这种现象可用同离子效应来解释。
2. 分步沉淀的次序不仅与溶度积常数及沉淀的类型有关, 而且还与溶液中相应离子浓度有关。
3. BaSO_4 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 K_{sp} 分别为 1.1×10^{-10} 和 5.6×10^{-12} , 两者在水中溶解度为 1.05×10^{-5} , 1.1×10^{-4} 。
4. 佛尔哈德法测定 I^- 时采取返滴定法(直接法还是返滴定法), 滴定时应注意先加入过量的硝酸银标准溶液后再加入指示剂铁铵矾

作业:

P253-254

8-9、 8-10、 8-13、 8-14

8-9

解：(1) 设在纯水中的溶解度为 S , $K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgI})=S^2=8.52\times 10^{-17}$, 则

$$s = \sqrt{K_{\text{sp}}^{\theta}} = \sqrt{8.5 \times 10^{-17}} \approx 9.22 \times 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

(2) 在 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KI}$ 溶液中 AgI 的溶解度为 S' ,

$$K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgI}) = S'(0.01 + S') = 8.52 \times 10^{-17},$$

则, $0.01 + S' \approx 0.01$, $S' = K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{AgI})/0.01 = 8.5 \times 10^{-15} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

8-10

$$Q = \left[\frac{c(\text{Ag}^+)}{c^{\theta}} \right] \cdot \left[\frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c^{\theta}} \right] = \left(\frac{0.004}{2} \right)^2 \cdot \frac{0.004}{2} = 8.0 \times 10^{-9} > K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$$

有砖红色沉淀析出。

8-13

解：BaSO₄开始沉淀时，溶液中 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 为：

$$c(\text{SO}_4^{2-})_{\text{BaSO}_4} = \frac{K_{sp}(\text{BaSO}_4)}{c(\text{Ba}^{2+})} = \frac{1.08 \times 10^{-10}}{0.10} = 1.08 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

CaSO₄开始沉淀时，溶液中 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 为：

$$c(\text{SO}_4^{2-})_{\text{CaSO}_4} = \frac{K_{sp}(\text{CaSO}_4)}{c(\text{Ca}^{2+})} = \frac{4.93 \times 10^{-5}}{0.10} = 4.93 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

先沉淀的是 BaSO₄，此时 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 为 $1.08 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

当 CaSO₄ 开始沉淀时，溶液中 $c(\text{SO}_4^{2-}) = 4.93 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，此时，Ba²⁺ 的浓度可由 BaSO₄ 的溶度积计算：

$$c(\text{Ba}^{2+}) = \frac{K_{sp}(\text{BaSO}_4)}{c(\text{SO}_4^{2-})} = \frac{1.08 \times 10^{-10}}{4.93 \times 10^{-4}} \approx 2.19 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$c(\text{Ba}^{2+})$ 远小于 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，沉淀完全

故可用此法分离 Ca²⁺ 和 Ba²⁺。

8-14

解：使 Fe^{3+} 完全沉淀所需 OH^- 的最低平衡浓度为

$$K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-)$$

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{Fe}(\text{OH})_3)}{c(\text{Fe}^{3+})}} = \sqrt[3]{\frac{2.8 \times 10^{-39}}{1 \times 10^{-5}}} \approx 6.5 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{OH}^-) = 6.5 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ pH} = 14 - \lg c(\text{OH}^-) = 2.8$$

使 Mg^{2+} 开始沉淀所需 OH^- 的最低平衡浓度为：

$$K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = c(\text{Mg}^{2+}) / c^{\theta} \cdot c^2(\text{OH}^-) / c^{\theta}$$

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}^{\theta}(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{c(\text{Mg}^{2+})}} = \sqrt{\frac{5.6 \times 10^{-12}}{0.01}} \approx 2.37 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{OH}^-) = 2.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ pH} = 14 - \lg c(\text{OH}^-) = 9.4$$

应控制 pH 在 2.8 到 9.4 之间。