

溶解和络合平衡

AUG 8



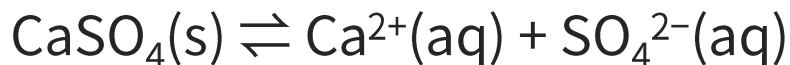
洞穴中正在形成的钟乳石(CaCO_3)。地下水渗入碳酸钙地层并溶解部分碳酸钙，随后碳酸钙重新沉淀并形成钟乳石或石笋

学习内容

- 18.1 描述微溶盐的溶度积 K_{sp} 的含义
- 18.2 已知溶度积 K_{sp} ，确定盐的摩尔溶解度
- 18.3 讨论同离子的添加或存在如何影响微溶盐的溶解度
- 18.4 确定溶度积概念的一些限制
- 18.5 通过比较 Q_{sp} 和 K_{sp} 的值，预测是否会出现沉淀
- 18.6 描述如何使用分步沉淀技术分离离子
- 18.7 讨论溶液的pH值如何影响盐的溶解度
- 18.8 使用络离子的形成常数 K_f 来确定溶液中离子的浓度
- 18.9 描述如何使用沉淀、酸碱、氧化还原和络离子形成反应进行定性分析

18-1 溶度积常数 K_{sp}

- 石灰石的溶解和沉淀是很多自然现象的基础，石灰石更易溶于酸，这说明酸使得溶解平衡正向移动
- 氯化银是一种实验室常见的沉淀，氯化银无法从碱性的氨溶液中沉淀，因为银离子和氨形成络合物
- 溶解平衡，以及酸碱反应或络合反应如何影响溶解平衡是本章的主题
- 考虑石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，这是一种微溶于水的盐
- Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 和未溶解的 CaSO_4 之间的平衡可以表示为：



- 该反应的热力学平衡常数 $K = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] \times \left(\frac{1}{c^\ominus}\right)^2$
- 我们把 $[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ 称为溶度积 K_{sp} ，25 °C下 CaSO_4 的 $K_{sp} = 9.1 \times 10^{-6}$
- 与酸碱反应，类似 $\text{p}K_{sp} = -\log K_{sp}$

溶质	反应	pK_{sp}	溶质	反应	pK_{sp}
氢氧化铝	$Al(OH)_3 \rightleftharpoons Al^{3+} + 3 OH^-$	32.89	氟化镁	$MgF_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2 F^-$	7.43
碳酸钡	$BaCO_3 \rightleftharpoons Ba^{2+} + CO_3^{2-}$	8.29	氢氧化镁	$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2 OH^-$	10.74
硫酸钡	$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$	9.96	磷酸镁	$Mg_3(PO_4)_2 \rightleftharpoons 3 Mg^{2+} + 2 PO_4^{3-}$	25.0
碳酸钙	$CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	8.55	氯化亚汞	$Hg_2Cl_2 \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2 Cl^-$	17.89
氟化钙	$CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2 F^-$	8.28	溴化银	$AgBr \rightleftharpoons Ag^+ + Br^-$	12.30
硫酸钙	$CaSO_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-}$	5.04	碳酸银	$Ag_2CO_3 \rightleftharpoons 2 Ag^+ + CO_3^{2-}$	11.07
氢氧化铬	$Cr(OH)_3 \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3 OH^-$	30.20	氯化银	$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$	9.74
氢氧化铁	$Fe(OH)_3 \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3 OH^-$	37.4	铬酸银	$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2 Ag^+ + CrO_4^{2-}$	11.96
氯化铅	$PbCl_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2 Cl^-$	4.80	碘化银	$AgI \rightleftharpoons Ag^+ + I^-$	16.07
铬酸铅	$PbCrO_4 \rightleftharpoons Pb^{2+} + CrO_4^{2-}$	12.55	碳酸锶	$SrCO_3 \rightleftharpoons Sr^{2+} + CO_3^{2-}$	9.96
碘化铅	$PbI_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2 I^-$	8.15	硫酸锶	$SrSO_4 \rightleftharpoons Sr^{2+} + SO_4^{2-}$	6.49
碳酸镁	$MgCO_3 \rightleftharpoons Mg^{2+} + CO_3^{2-}$	7.46			

18-2 溶解度和 K_{sp} 的关系

- 溶度积常数与溶质的摩尔溶解度有什么关系？看两个例题
- 例题：25 °C时 CaSO_4 的溶解度为0.20 g CaSO_4 /100 mL， CaSO_4 的 K_{sp} 是多少？
- 例题：碘化铅 PbI_2 在25 °C下的 K_{sp} 是 7.1×10^{-9} ，计算碘化铅的摩尔溶解度(以M为单位)

18-3 溶解平衡中的同离子效应

- 根据勒夏特列原理，往饱和了 PbI_2 的溶液中加入KI，会使得平衡向沉淀的方向移动
- **同离子效应会降低，微溶离子化合物的溶解度**
- 例题：计算0.10 M KI溶液中碘化铅的摩尔溶解度

18-4 K_{sp} 的局限性

- 此前我们一直强调化学平衡应该使用活度而不是浓度
- 在浓度较高的盐溶液中，活度和浓度远不相等，例如0.10 M KCl溶液的活度约为物质的量浓度的24%
- 因此 K_{sp} 仅限于微溶或不溶的物质
- KNO_3 溶液中的 Ag_2CrO_4 的摩尔溶解度如何？结果可能令人惊讶，随着 KNO_3 浓度增加， Ag_2CrO_4 的溶解度增加
- 这种现象称为**盐效应**，不同的离子通常增加溶解度，因为总离子浓度增加会使得离子间相互作用变得显著，活度将变得小于物质的量浓度
- 大多数表中的 K_{sp} 基于活度而不是摩尔浓度，避免了盐效应的问题

18-5 沉淀和完全沉淀的标准

- 我们混合 AgNO_3 和 KI ，说得的溶液是过饱和的、饱和的还是不饱和的？
- 我们可以通过比较 Q_{sp} 和 K_{sp} 的值来确定是否形成沉淀
- 如果 $Q_{\text{sp}} > K_{\text{sp}}$ ，会产生沉淀
- 如果 $Q_{\text{sp}} = K_{\text{sp}}$ ，恰好得到饱和溶液
- 如果 $Q_{\text{sp}} < K_{\text{sp}}$ ，不会产生沉淀
- 只有当溶液中某种离子含量非常低，才可认为其是沉淀完全的
- 如果某种离子的浓度小于 10^{-5} M ，或者99.9%的离子已经沉淀，我们认为沉淀是完全的
- 第一个标准适用于没有详细数据的情况，第二个标准适用于已知某离子浓度，判断沉淀反应是否能几乎完全除去该种离子

18-5 沉淀和完全沉淀的标准

- 例题 0.15 mL 0.20 M KI加入到100.0 mL 0.010 M硝酸铅溶液中，会产生沉淀吗？

- 例题 海水中提取镁的第一步是将 Mg^{2+} 沉淀。海水中镁离子浓度约为0.059 M。调节海水样品的 $[\text{OH}^-] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ，此时溶液中剩余的 $[\text{Mg}^{2+}]$ 是多少？沉淀是否完全？ $K_{\text{sp}} = 1.8 \times 10^{-11}$

18-6 分步沉淀

- 将少量硝酸银溶液加入到 CrO_4^{2-} 和 Br^- 的混合溶液中，只有 AgBr 沉淀
- **分步沉淀**是一种技术，溶液中的两个或多个离子能够被相同的试剂沉淀，通过正确选择试剂，可以让某个离子沉淀，而其他离子保留在溶液中
- 分步沉淀利用了溶解度的显著差异，需要缓慢地加入沉淀剂
- 例题： $[\text{CrO}_4^{2-}] = [\text{Br}^-] = 0.010 \text{ M}$ 的混合溶液，往其中加入硝酸银溶液。当 Ag_2CrO_4 开始沉淀时， $[\text{Br}^-]$ 是多少？ CrO_4^{2-} 和 Br^- 的分离是否完全？

18-7 溶解度和pH

- 溶液的pH值很大程度上影响盐的溶解度
- 高度不溶的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 可以溶解在酸中，因为酸溶液的 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 较大，因此 $[\text{OH}^-]$ 很低。根据勒夏特列原理，降低 $[\text{OH}^-]$ 可以促进 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶解
- 考虑反应 $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 4 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的平衡常数
$$K = K_{\text{sp}}/K_{\text{w}}^2 = 1.8 \times 10^{17}$$
- 如此大的 K 表明 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶于酸，类似的，我们可以计算氨水和氯化镁混合是否会产生沉淀
- 例题：0.020 M MgCl_2 和0.20 M NH_3 等体积混合，是否产生沉淀？若产生沉淀，需保证 $[\text{NH}_4^+]$ 为多少才不生成沉淀？

18-8 络离子的平衡

- 氯化银沉淀加入到中等浓度的氨水中，沉淀溶解
- 因为 Ag^+ 离子和 NH_3 络合产生了**络离子** $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$
- $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ 称为**配位化合物**，络离子含有中心金属离子，称为**配体**的其他基团（分子或离子）与其配合
- 配位化合物是含有络离子的物质
- 定义**形成常数**或**稳定常数** K_f ，对于 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ，其为：

$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2}$$

- 对于较大的 K_f ，我们计算式可以首先假设配合是完全的，然后再将反应向反方向移动一点点达到平衡

18-8 络离子的平衡

Complex Ion	Equilibrium Reaction ^b	K_f
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$\text{Co}^{3+} + 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	4.5×10^{33}
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	1.1×10^{13}
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$\text{Fe}^{2+} + 6 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	1×10^{37}
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$\text{Fe}^{3+} + 6 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	1×10^{42}
$[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$	$\text{Pb}^{2+} + 3 \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$	3.8×10^{14}
$[\text{PbCl}_3]^-$	$\text{Pb}^{2+} + 3 \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{PbCl}_3]^-$	2.4×10^1
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$\text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	1.6×10^7
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$\text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	5.6×10^{18}
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$\text{Ag}^+ + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	1.7×10^{13}
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$\text{Zn}^{2+} + 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	4.1×10^8
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$\text{Zn}^{2+} + 4 \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	1×10^{18}
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$\text{Zn}^{2+} + 4 \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	4.6×10^{17}

18-8 络离子的平衡

- 例题：0.10 mol AgNO_3 溶解在 1.00 L 1.00 M NH_3 中。加入 0.010 M NaCl 是否会产生沉淀？如果没有产生沉淀，往溶液中加入多少 mol 的纯 HNO_3 会恰好产生沉淀？

- 例题：0.100 M 氨水与固体 AgCl 达到平衡，计算 AgCl 在 0.100 M 氨水中的溶解度。

18-9 阳离子定性分析

- 定性分析的目的是确定混合物的组成，而不是含量
- 我们本节主要考虑混合物中阳离子的定性分析，一种步骤如下
 1. 向混合溶液中加入HCl，可能产生PbCl₂、Hg₂Cl₂和AgCl沉淀
 2. 往滤液中加入H₂S溶液，可能产生HgS、PbS、Bi₂S₃、CuS、CdS、As₂S₃、SnS₂、Sb₂S₃沉淀
 3. 滤液中加入NH₃，可能产生MnS、FeS、Fe(OH)₃、NiS、CoS、Al(OH)₃、Cr(OH)₃、ZnS沉淀
 4. 往溶液中加入碳酸根，可能产生MgCO₃、CaCO₃、SrCO₃、BaCO₃沉淀

18-9 阳离子定性分析

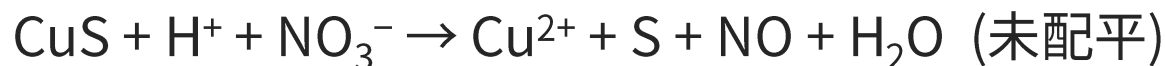
- 第一步加入HCl可能产生 PbCl_2 、 Hg_2Cl_2 和 AgCl 沉淀，为了确定这三种离子是否存在，我们用热水洗涤沉淀
- PbCl_2 溶解度较大，足量的 PbCl_2 溶于热水，往热水中加入铬酸根，若存在 Pb^{2+} 会产生黄色的 PbCrO_4 沉淀
- 用氨水处理沉淀， AgCl 会溶解为 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ ，而 Hg_2Cl_2 会分解为细碎的黑色Hg单质，以及白色的 HgNH_2Cl ，最终混合为深灰色
- 用硝酸酸化氨水处理后的清液，若存在 Ag^+ 则会重新生成 AgCl 沉淀

18-9 阳离子定性分析

- 第二步和第三步都可能产生硫化物沉淀
- 因为 H_2S 的 K_{a2} 非常小，只有 K_{sp} 小得多的硫化物才能在酸性溶液下沉淀为硫化物
- MnS 、 FeS 、 NiS 、 CoS 、 ZnS 这些硫化物的 K_{sp} 相对较大，弱酸性或碱性条件下才能沉淀为硫化物
- 例题： PbS 的 $K_{sp} = 3 \times 10^{-28}$ ，而 FeS 的 $K_{sp} = 6 \times 10^{-19}$ 。 H_2S 的 $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-7}$ ， $K_{a2} = 1 \times 10^{-19}$ 。0.010 M Pb^{2+} 和0.010 M Fe^{2+} 混合溶液，保持 $c_{\text{H}_2\text{S}} = 0.10 \text{ M}$ ， $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.30 \text{ M}$ ，证明 Pb^{2+} 完全沉淀，而 Fe^{2+} 基本不沉淀。要使 Fe^{2+} 沉淀， $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 需降至多少？

18-9 阳离子定性分析

- 硫化物如何重新溶解?
- 最简单的办法就是用酸处理，FeS很容易溶于强酸性溶液
- PbS和HgS不能溶于酸，因为其 K_{sp} 太低
- 有一个办法是使用氧化性酸如硝酸，硝酸可以将硫离子氧化为硫单质：



- 检验 Cu^{2+} 的一个办法是调节溶液为碱性并加入 NH_3 ，形成深蓝色的 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
- 某些硫化物溶于高浓度的 HS^- 溶液，HgS、PbS、CuS、CdS和 Bi_2S_3 用 Na_2S 溶液处理后不溶解，但 As_2S_3 、 SnS_2 和 Sb_2S_3 溶解