

# 大学化学 I

溶度积规则及其应用

## 溶度积规则及应用 Solubility Product Principle



$$\Delta_r G_m(T) = RT \ln J_c / K^\theta$$

$$J_c = \{c(\text{Ag}^+) / c^\theta\} \cdot \{c(\text{Cl}^-) / c^\theta\}$$

$$K^\theta = \{c(\text{Ag}^+)_{\text{平}} / c^\theta\} \cdot \{c(\text{Cl}^-)_{\text{平}} / c^\theta\}$$

$$\Delta_r G_m(T) = RT \ln \frac{\{c(\text{Ag}^+) / c^\theta\} \cdot \{c(\text{Cl}^-) / c^\theta\}}{\{c(\text{Ag}^+)_{\text{平}} / c^\theta\} \cdot \{c(\text{Cl}^-)_{\text{平}} / c^\theta\}}$$

$$\Delta_r G_m(T) = RT \ln \frac{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)}{K_s}$$

# 离子积 (Ion Product)

任意态时，离子浓度的乘积 $c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)$ ——离子积

根据吉布斯判据，将离子积与溶度积进行比较：

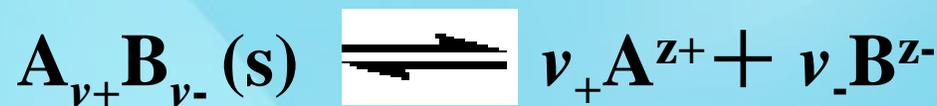
$$\Delta_r G_m(T) = RT \ln \frac{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)}{K_s}$$

$c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = K_s$  ,  $\Delta_r G_m = 0$  , 平衡态, 饱和溶液

$c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) < K_s$  ,  $\Delta_r G_m < 0$  , 正向自发,  $\text{AgCl} \downarrow$  溶解,  
或无 $\text{AgCl} \downarrow$  生成, 未饱和溶液。

$c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) > K_s$  ,  $\Delta_r G_m > 0$  , 逆向自发, 有 $\text{AgCl} \downarrow$

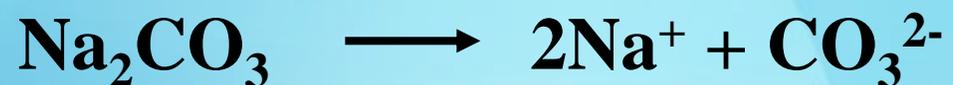
# 溶度积规则



- $\{c(A^{z_+})\}^{\nu_+} \cdot \{c(B^{z_-})\}^{\nu_-} = K_s$  ,  $\Delta_r G_m = 0$  , 饱和溶液
- $\{c(A^{z_+})\}^{\nu_+} \cdot \{c(B^{z_-})\}^{\nu_-} > K_s$  ,  $\Delta_r G_m > 0$  , 有沉淀生成
- $\{c(A^{z_+})\}^{\nu_+} \cdot \{c(B^{z_-})\}^{\nu_-} < K_s$  ,  $\Delta_r G_m < 0$  , 沉淀溶解,  
或无沉淀生成, 未饱和溶液。

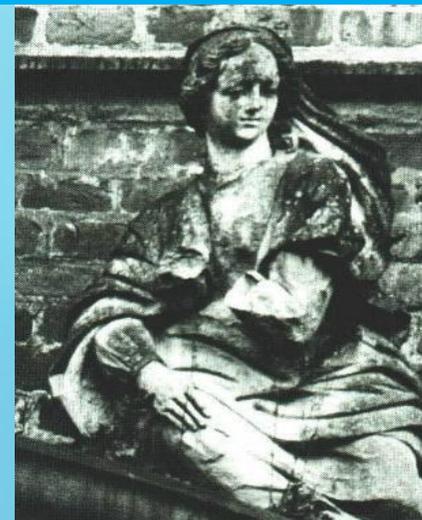
# 1) 同离子效应与盐效应 Common ion Effect and Salt Effect

## 同离子效应



$$\because c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) > K_s$$

$$\because \Delta_r G_m > 0 \text{ 有沉淀生成}$$



### 同离子效应:

在难溶电解质溶液中, 加入与难溶电解质具有相同离子的强电解质时, 可使难溶电解质饱和溶液的溶解度降低。

# 盐效应

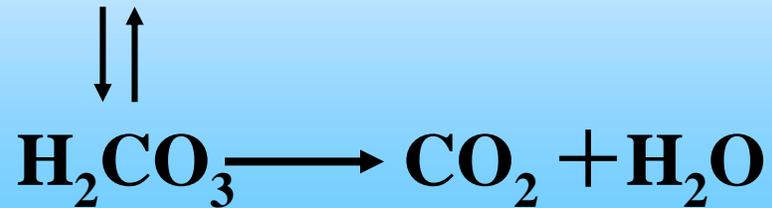
## $\text{PbSO}_4$ 在不同浓度 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中的溶解度

$c(\text{Na}_2\text{SO}_4)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0.00	0.001	0.01	0.02	0.04	0.100	0.200
$s(\text{PbSO}_4)/\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	0.15	0.024	0.016	0.014	0.013	0.016	0.023

- 由于加入易溶强电解质而使难溶电解质溶解度增大的现象称为**盐效应**。
- 一般来说，若难溶电解质的溶解度很小时，盐效应很小，可忽略不计；若难溶电解质的溶解度较大时，溶液中各种离子的总浓度也较大时，就应该考虑盐效应的影响。

## 2) 沉淀的酸溶解

- 大理石的腐蚀为例
- 从沉淀-溶解平衡来看



$$\because c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) < K_s$$

$$\because \Delta_r G_m < 0 \quad \text{沉淀溶解}$$



### 3) 沉淀的转化

- 把一种沉淀转化为另一种沉淀的过程，叫沉淀的转化。
- 一般来说，溶度积大的难溶电解质易转化为溶度积小的难溶电解质。难溶电解质溶度积相差越大，转化越完全。
- 例如锅炉锅垢的去除：



$$K = c(\text{SO}_4^{2-})/c(\text{CO}_3^{2-}) = K_s(\text{CaSO}_4)/K_s(\text{CaCO}_3)$$

$$= 4.93 \times 10^{-5}/2.80 \times 10^{-9} = 1.76 \times 10^4$$

**平衡常数很大，说明上述沉淀转化反应较易进行**