

溶解平衡

你想過嗎？

- 腎結石、鐘乳石的成因，都和化合物在溶液中的溶解平衡有關。
- 利用溶解度的差異，可以分離混合物或鑑別溶液中特定的離子。

化合物的溶解和沉澱反應不停地在我們的體內及四周發生，例如：牙齒的琺瑯質會在酸性溶液中溶解，造成蛀牙；體內的草酸根離子和鈣離子的濃度過高時會形成沉澱，引發腎結石；自然界石灰岩洞穴的形成及穴內鐘乳石、石筍的成因，都和長期雨水滲入岩層中溶解及沉澱碳酸鈣的平衡反應有關。鹽類在水中的溶解度差異性很大，像硝酸鹽、醋酸鹽及鹼金屬所形成的鹽類幾乎全部能溶於水，而磷酸根、碳酸根及亞硫酸根離子和金屬離子所形成的鹽類在水中的溶解度就很小。本節將探討鹽類在水溶液中的溶解度大小及其與平衡常數間的關係。

定溫下，定量溶劑所能溶解溶質的最大量稱為溶解度，此時的溶液稱為飽和溶液。如果溶液未飽和，則代表有更多的溶質可以繼續溶解。鹽類在水中的溶解度往往差異很大（圖 1-20），溶解度大於 0.1 M 者稱為可溶，如 NaCl 及 NH_4NO_3 ；溶解度小於 10^{-4} M 者稱為難溶，如 AgCl 及 BaSO_4 ；溶解度介於二者之間 $10^{-4} \sim 10^{-1}\text{ M}$ 者稱為微溶，如 CaSO_4 及 MgCO_3 。各種鹽類在水溶液中溶解度的比較可歸納如表 1-2，由表中可看出鹽類在水中的溶解度有三種類別：

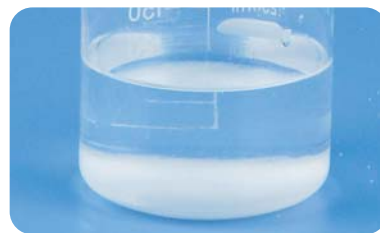
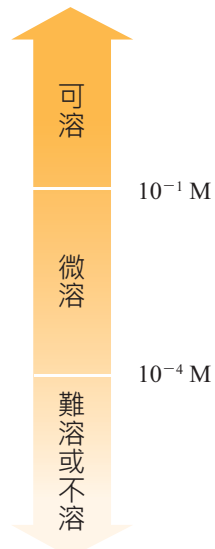
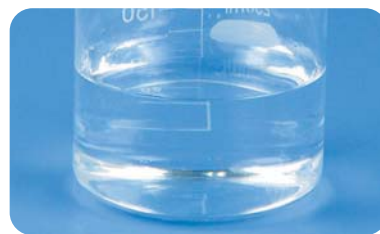


圖 1-20 可溶、微溶、難溶鹽之區別

- ① 在水溶液中幾乎皆可溶者，如 NO_3^- 或 CH_3COO^- 與金屬離子所結合的鹽類。
- ② 大部分可溶，僅少部分難溶或微溶者，例如： SO_4^{2-} 和金屬離子所形成的鹽類大部分可溶，只有 BaSO_4 、 SrSO_4 及 PbSO_4 難溶，而 CaSO_4 微溶。
- ③ 大部分難溶，僅少部分可溶或微溶者，例如： S^{2-} 和金屬離子所形成的鹽類大部分難溶，只有和週期表中第 1 族、第 2 族金屬離子及 NH_4^+ 形成的鹽類可溶，如 K_2S 及 BaS 。

↓ 表 1-2 鹽類溶解度比較表

溶解度分類	離子化合物	例外
幾乎皆可溶	凡 IA 族陽離子、 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 CH_3COO^- 的化合物	僅 CH_3COO^- 與 Ag^+ 之化合物微溶
大多數可溶	Cl^- 、 Br^- 、 I^-	難溶： Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg_2^{2+} 、 Cu^+ 、 Tl^+
	SO_4^{2-}	微溶： Ca^{2+} 難溶： Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Pb^{2+}
	CrO_4^{2-}	難溶： Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ag^+
大多數難溶	S^{2-}	可溶：IA 族陽離子、 NH_4^+ 、IIA 族陽離子
	OH^-	可溶：IA 族陽離子、 NH_4^+ 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 微溶： Ca^{2+}
	CO_3^{2-} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	可溶：IA 族陽離子、 NH_4^+ 微溶： Mg^{2+}
	SO_3^{2-} 、 PO_4^{3-}	可溶：IA 族陽離子、 NH_4^+

利用表 1-2 可將混有多種離子的溶液，藉沉澱反應加以分離，亦可藉沉澱物的顏色，鑑定某一離子存在與否。若水溶液中同時含有 Ag^+ 及 Pb^{2+} 二種離子，則可加入 H_2SO_4 ，首先將看到硫酸鉛的白色沉澱出現，經由過濾，可將大部分的鉛離子分離。此時可添加 HCl 或 K_2CrO_4 來鑑定銀離子的存在，前者會產生白色的 AgCl 沉澱，後者會產生磚紅色的 Ag_2CrO_4 沉澱（圖 1-21）。

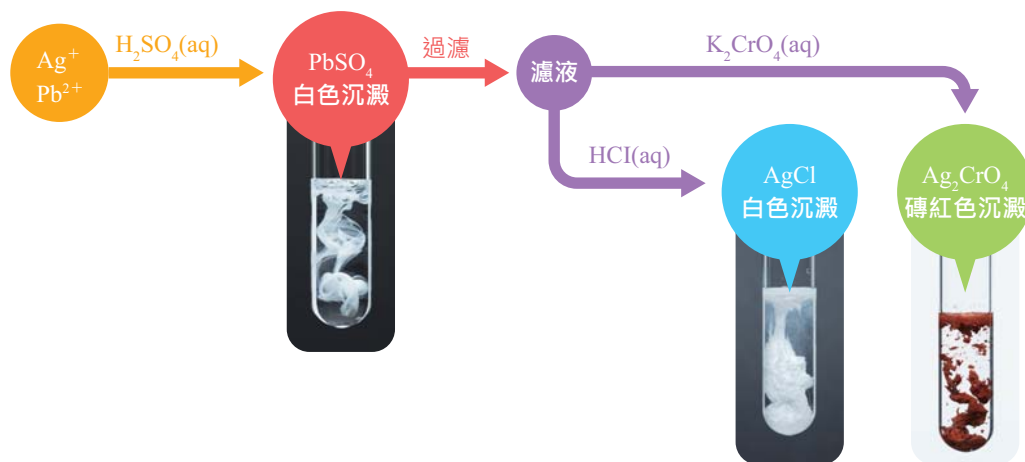


圖 1-21 銀離子及鉛離子的分離及鑑定：含有銀離子的溶液加入 K_2CrO_4 後，產生磚紅色的 Ag_2CrO_4 沉澱；加入 HCl 後產生白色的 AgCl 沉澱



例題 1-11

利用表 1-2 可以分離各種離子，亦可以鑑別特定的離子。試依表 1-2 判斷並回答下列問題。

(1) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和下列何者會產生沉澱？

- (A) NaOH (B) K_2SO_4 (C) NH_4NO_3 (D) KBr (E) NaCl

(2) 下列哪些離子化合物屬於難溶鹽類？

- (A) CaSO_3 (B) BaCrO_4 (C) $\text{Cu}(\text{OH})_2$
(D) K_2CrO_4 (E) HgCl_2

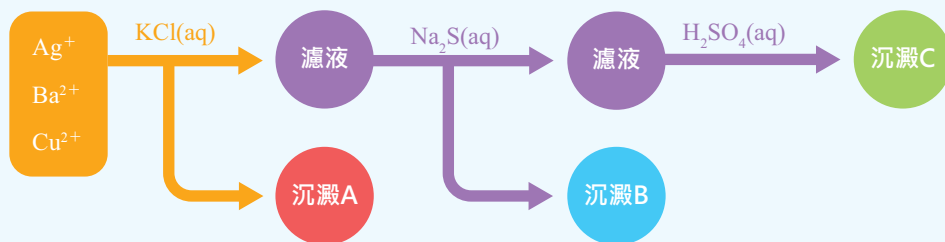
(3) 溶液中含有 SO_4^{2-} 、 Cl^- 兩種離子，試問加入那種試劑可將兩者分離？試說明其理由。

解 (1) (B)；(2) (A)(B)(C)；

(3) 可加入 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 或 AgNO_3 溶液分離之。若加入 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ，其中 Ba^{2+} 可與 SO_4^{2-} 產生沉澱，卻不會與 Cl^- 產生沉澱。若加入 AgNO_3 ，其中 Ag^+ ，則可與 Cl^- 產生沉澱，卻不會與 SO_4^{2-} 產生沉澱。

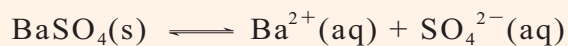
練習 11

下圖為分離 Ag^+ 、 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 三種金屬陽離子的流程圖，參考表 1-2，試寫出沉澱物 A、B、C 的化學式。



2 難溶解鹽類的溶度積常數

當離子化合物（鹽類）溶於水時，通常會以離子的形式存在水溶液中，但是微溶或難溶的離子化合物和水混合時，所形成的飽和溶液會同時含有溶解的離子與未溶解的固體。此時水溶液中的離子仍不斷地碰撞，再經結合形成固體沉澱，也有等量的離子從固體中解離，因此在定溫下，離子的濃度成為定值，這種情況稱為**溶度平衡**（solubility equilibrium）。如過量的硫酸鋇（ BaSO_4 ）固體溶於水中，便會達成式 1-29 的平衡。



式 1-29

依據平衡常數的簡化，式 1-29 的平衡常數表示式（或稱為溶度積表示式）可以寫為式 1-30：

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

式 1-30

上式中的 K_{sp} 稱為**溶度積常數** (solubility product constant)，主要描述難溶鹽類溶解於水中的平衡常數，其大小等於平衡時溶液中各離子濃度係數次方的乘積。對於式 1-29 的反應，若由左邊開始，即為固體溶於水，故達到平衡時， $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}]$ ；若反應從右邊開始，即將含有鋇離子及硫酸根離子的溶液混合，此時兩者的濃度是否相等，會不會產生沉澱，則端視初濃度而定，硫酸鋇的白色沉澱，如圖 1-21 A 所示。又如鉻酸鉀 (K_2CrO_4) 和硝酸銀 ($AgNO_3$) 的溶液混合，可產生磚紅色的鉻酸銀 (Ag_2CrO_4) 沉澱，如圖 1-21 B 所示，其平衡反應可表示為式 1-31：

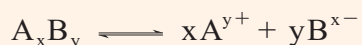


式 1-31

因此式 1-31 之溶度積表示式便可寫成：

$$K_{sp} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$$

平衡系統的 K_{sp} 愈大，離子固體的溶解度也愈大。於定溫下，難溶解的鹽類達成溶解度平衡時，其 K_{sp} 等於反應式中各離子濃度的係數次方相乘，如式 1-32 和式 1-33 所示：



式 1-32

$$K_{sp} = [A^{y+}]^x[B^{x-}]^y$$

式 1-33



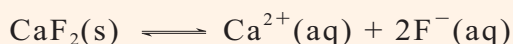
圖 1-22

- A 硫酸鋇的白色沉澱及
- B 鉻酸銀的磚紅色沉澱

日常生活中遇到有關溶解的平衡系統多為難溶解的鹽類，即 K_{sp} 較小的鹽類，書末附錄 1 列出一些常見難溶解鹽類的溶度積常數。由 K_{sp} 可以推算出溶解度的大小，反過來，由鹽類的溶解度也可以求出 K_{sp} 。由於 K_{sp} 也是平衡常數的一種，其數值會隨溫度而改變，但在定溫下不會因為離子初濃度的不同而有所改變。

3 同離子效應

依據勒沙特列原理，若平衡系統中加入反應物或生成物，會使平衡朝消耗此一成分的方向移動；因此難溶解的鹽類溶於純水後，若加入和鹽類擁有相同離子的物質，則會使溶解度降低，如氟化鈣溶於水達成平衡，反應式可表示為式 1-34。



式 1-34

此時加入濃度較大的氟化鈉溶液，則溶液中一部分的鈣離子便會和氟離子結合沉澱，使白色的氟化鈣固體增加。在離子沉澱反應的系統中，反應商可稱為離子積，以 Q 表示其數值。上述情況若由離子積 ($Q = [\text{Ca}^{2+}]_t [\text{F}^{-}]_t^2$) 與溶度積常數 (K_{sp}) 來觀察，因為加入氟化鈉的瞬間， $[\text{F}^{-}]_t$ 大於平衡時氟離子的濃度，使 $Q > K_{sp}$ ，所以系統的淨反應往左進行。達成新平衡時，溶於水中的鈣離子比原平衡小，而氟離子仍比原平衡大。

由上面的敘述也能推論出：難溶解的鹽類在含有相同離子溶液中的溶解度一定小於其在純水中的溶解度，這種效應稱為**同離子效應** (common ion effect)。如圖 1-23 中，在純水中 CaF_2 溶解度大約為 10^{-4} M ，隨著同離子 (F^{-}) 的增加， CaF_2 溶解度急速下降（注意其 y 軸為對數坐標）。

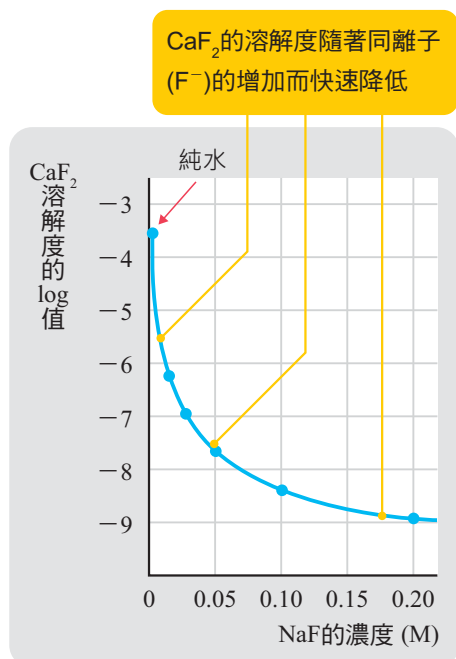


圖 1-23 同離子效應對 CaF_2 溶解度的影響 (25 °C)

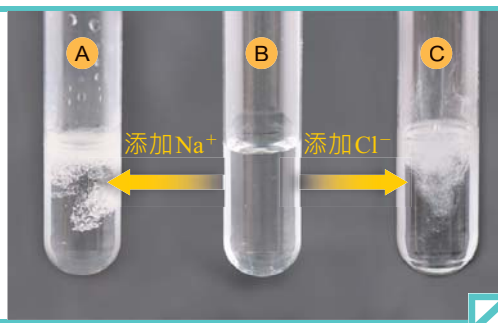
另外，兩種溶液混合時，其中離子積的值可能大於或小於 K_{sp} ，若大於 K_{sp} ，溶液會有沉澱產生，直至離子積等於 K_{sp} 為止；而離子積小於 K_{sp} 時，則無法產生沉澱。



探究思考

可溶和難溶鹽類的異同？

氯化鈉屬於可溶的鹽類，其飽和氯化鈉的水溶液如右圖 **B** 所示，若加入 Na^+ 離子，則會產生 NaCl 沉澱如右圖 **A**。又若加入 Cl^- 離子，亦能產生 NaCl 沉澱如右圖 **C**。請說明上述現象的原因為何？其和難溶解的鹽類有何異同？



例題 1-12

在 25°C 時，鉻酸銀 (Ag_2CrO_4) 的 K_{sp} 為 1.10×10^{-12} ，試回答下列問題。

(1) 若鉻酸銀的溶解度為 s (mol/L)，則其 K_{sp} 和 s 的關係為下列何者？

- (A) $K_{sp} = s^2$ (B) $K_{sp} = 4s^2$ (C) $K_{sp} = s^3$ (D) $K_{sp} = 2s^3$ (E) $K_{sp} = 4s^3$

(2) 下列哪些難溶解鹽類的 K_{sp} 和溶解度 s 間的關係和鉻酸銀相同？

- (A) 硫酸鋇 (B) 氯化鉛 (C) 硫酸鋁 (D) 氫氧化銅 (E) 磷酸銅

(3) 試求鉻酸銀的溶解度為多少 M ？

(4) 兩杯溶液各 50 mL ，一含 $[\text{Ag}^+] = 2.00 \times 10^{-4}\text{ M}$ ，一含 $[\text{CrO}_4^{2-}] = 2.00 \times 10^{-3}\text{ M}$ ，試問兩杯溶液混合後，是否會產生沉澱，試說明其原因？

解 (1) $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$ 假設鉻酸銀在水中的溶解度為 $s\text{ mol/L}$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (2s)^2 \times s = 4s^3, \text{ 答案為 (E)}$$

(2) (B)(D)

$$(3) K_{sp} = 4s^3, 1.10 \times 10^{-12} = 4s^3 \quad s = 6.50 \times 10^{-5} (\text{M})$$

$$(4) Q_c = [\text{Ag}^+]_t^2[\text{CrO}_4^{2-}]_t = \left(\frac{2.00 \times 10^{-4}}{2}\right)^2 \left(\frac{2.00 \times 10^{-3}}{2}\right) = 1.00 \times 10^{-11}$$

由於 $Q_c > K_{sp}$ ，所以會產生沉澱，直至 $Q_c = K_{sp}$ 為止。

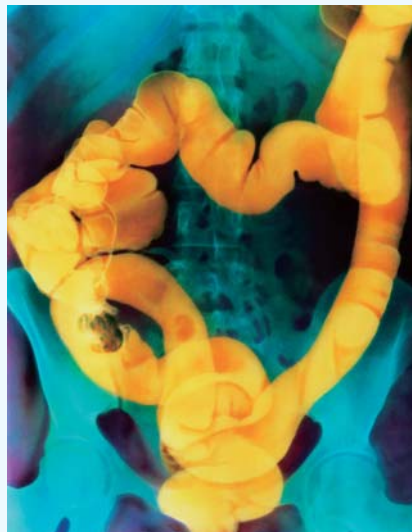
練習 12

在 25°C 時，鉻酸銀 (Ag_2CrO_4) 在水中的溶解度為 $6.50 \times 10^{-5}\text{ M}$ ，試求其溶度積常數。



例題 1-13

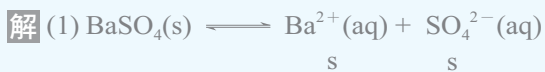
為了改善腸道 X 光攝影底片的清晰度，病人在攝影前需要喝下含有 BaSO_4 的懸浮溶液，由於 X 光無法穿透 Ba^{2+} ，因此能顯現出如右圖的影像。但是 Ba^{2+} 含有毒性，因此必需利用同離子效應，在溶液中添加 Na_2SO_4 以降低 Ba^{2+} 的含量，使病人不致中毒。試問在：



(1) 純水

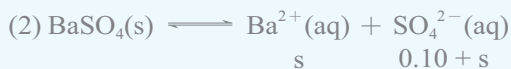
(2) 0.10 M 的 Na_2SO_4 水溶液中 BaSO_4 的溶解度各為多少 M？

(BaSO_4 的 $K_{\text{sp}} = 1.1 \times 10^{-10}$)



$$K_{\text{sp}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s \times s = s^2$$

$$1.1 \times 10^{-10} = s^2 \Rightarrow s = 1.0 \times 10^{-5} \text{ (M)}$$



$$K_{\text{sp}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = s \times (0.10 + s) \quad \text{由於 } 0.10 \gg s$$

$$1.1 \times 10^{-10} = 0.10 s \Rightarrow s = 1.1 \times 10^{-9} \text{ (M)}$$

練習 13

已知常溫下， CaF_2 的 K_{sp} 為 4.0×10^{-11} ，試回答下列問題：

(1) 在下列溶液中溶解度各為多少？

(A) 純水 (B) 0.010 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液

(2) 分別計算在 0.010、0.025、0.050、0.10、0.20 M NaF 水溶液中， CaF_2 的溶解度 (mol/L)，並繪圖和圖 1-23 比較，兩者是否相似？

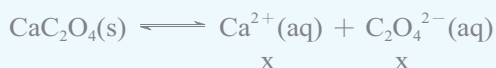


例題 1-14

腎結石的成因複雜，因此成分也各不相同，如右圖所示，其結石的成分為草酸鈣。試比較草酸鈣在純水及在 0.15 M 氯化鈣水溶液中的溶解度。

(草酸鈣的 $K_{sp} = 2.3 \times 10^{-9}$)

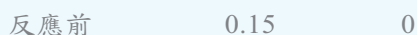
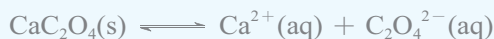
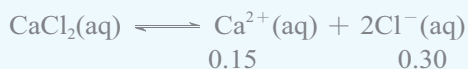
解 (1) 設草酸鈣在純水中的溶解度為 x



$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

$$2.3 \times 10^{-9} = x^2 \Rightarrow x \doteq 4.8 \times 10^{-5} (\text{M})$$

(2) 設草酸鈣在 0.15 M 氯化鈣水溶液的溶解度為 y



$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \quad 2.3 \times 10^{-9} = (0.15 + y) \times y$$

$$\text{因為 } 0.15 + y \doteq 0.15 \quad \text{所以 } y = 1.5 \times 10^{-8} (\text{M})$$

$$\text{若和純水中的溶解度比較，兩者相差接近 3000 倍 } \left(\frac{4.8 \times 10^{-5}}{1.5 \times 10^{-8}} \right) \doteq 3000$$



練習 14

古代傳說使用銀針測毒，但僅能測出含有硫化物的有毒物質，效用不大。反而是銀離子可以用來鑑定很多陰離子，如氯離子、鉻酸根等。氯化銀與鉻酸銀的溶度積常數各為 1.8×10^{-10} 、 1.2×10^{-12} ，試問：

(1) 在氯化銀的飽和溶液中，銀離子的濃度為多少 M？

(2) 若取 10 mL 的氯化銀飽和溶液和 10 mL、0.010 M 的鉻酸鉀溶液混合，是否有鉻酸銀的沉澱生成？