

高等 学 校 教 学 用 书

湿法冶金过程物理化学



冶金工业出版社

高等学校教学用书

湿法冶金过程物理化学

中南矿冶学院 蒋汉瀛 主编

冶金工业出版社

高等学校教学用书
湿法冶金过程物理化学
中南矿冶学院 蒋汉瀛 主编

冶金工业出版社出版

（北京灯市口74号）

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张 8 1/8 字数214千字
1984年6月第一版 1984年6月第一次印刷
印数00,001~2,500册
统一书号：15062·4108 定价1.05元

前 言

本书是根据冶金工业部1982年教材工作会议所制定的教材编写规划,按照高等学校冶金物理化学专业中《湿法冶金过程物理化学》课程教学大纲编写的。内容共分六章:第一至第三章叙述湿法冶金理论基础,内容包括溶液中离子平衡;电位-pH图的原理和应用;溶液中反应动力学等。第四至第六章介绍若干重要的湿法冶金过程,讨论了浸出、净化、分离和金属置换、溶剂萃取和离子交换等过程的原理及其应用。湿法电解过程原理请参看《冶金电化学》一书。

中南矿冶学院郭炳焜编写了本书中的第四章、第二章中的第二节、第三章的第四至八节、第六章的第七节以及全书的习题。其余各章节均由中南矿冶学院蒋汉瀛编写。本书由蒋汉瀛任主编。

本书除供冶金物理化学专业教学使用外,也可作为冶金、选矿、环境保护、表面处理、金属腐蚀和化学、化工等科技工作者参考。

编写本书时,参考了各家专著及有关文献。由于作者水平有限,故错误之处在所难免,诚恳希望读者提出批评指正。

编 者

一九八二年九月

目 录

绪论	1
第一章 湿法冶金中溶液平衡的基础知识	3
第一节 不同浓度标度的关系和活度概念	3
第二节 溶解度和溶度积	9
第三节 酸碱理论及pH标度	14
第四节 络合平衡	22
第二章 水溶液热力学与电位-pH图原理	34
第一节 电位-pH图绘制(25°C)	34
第二节 络合物-水系电位-pH图	48
第三节 高温水溶液热力学和电位-pH图	55
第四节 电位-pH图在湿法冶金中的应用	65
第三章 湿法冶金动力学基础	71
第一节 多相反应动力学	71
第二节 浓度对反应速度的影响	74
第三节 温度对反应速度的影响	77
第四节 活化络合物理论	80
第五节 固-液反应的扩散理论	82
第六节 界面几何形状对动力学的影响	89
第七节 产生固体反应产物的固-液反应动力学	93
第八节 混合动力学	100
第九节 浸出反应的电化学机理	106
第四章 浸出过程	117
第一节 浸出类型和浸出剂的选择	117
第二节 酸浸出	119
第三节 碱浸出	123
第四节 盐浸出	126
第五节 氯化浸出	127
第六节 热压浸出	133

第七节	细菌浸出	144
第五章	浸出液的净化和金属的沉积	147
第一节	水解沉积法	147
第二节	硫化沉淀	160
第三节	置换沉淀	167
第四节	高压气体还原	170
第六章	溶剂萃取及离子交换简介	180
第一节	溶剂萃取基本知识	180
第二节	分配定律及萃取过程的基本参数	181
第三节	溶解度规律在萃取中的应用	186
第四节	萃取剂、稀释剂	189
第五节	溶剂萃取体系及萃取机理	195
第六节	影响萃取平衡的主要因素	209
第七节	溶剂萃取过程动力学	217
第八节	萃取机理的研究方法	220
第九节	溶剂萃取在湿法冶金中的应用	226
第十节	离子交换原理及应用简介	229
附录一	水溶液中离子的热力学性质	242
附录二	25°C下水溶液中的标准电位及其温度系数	245
附录三	湿法冶金过程物理化学习题	246
主要参考文献		254

绪 论

湿法冶金是一门古老的冶金技术。近几十年来,各种新的湿法冶金方法不断涌现,例如溶剂萃取、离子交换、高温高压技术的广泛使用,加速了湿法冶金的发展。火法冶金有其优点,在冶金工业中仍占主导地位,然而它不适宜于处理复杂矿石、等外矿和贫矿,加上全世界对环境保护的日益重视,促使人们对湿法冶金感到兴趣。在冶金工业中,火法和湿法过程常常是相辅相成的。许多矿石需经焙烧、分解后再用湿法处理;或者经火法冶炼得到粗金属后再经电解精炼获得纯金属。因此,应该全面掌握这两种方法的原理,扬长避短,达到强化生产,综合利用矿产资源,提高经济效益的目的。

从历史记载上看,我国在十世纪(北宋时期),国外在十六世纪已能采用湿法冶金技术得到海绵铜。1890年人们找到了氰化钠作溶剂,进行氧化浸出金和银矿石,这种方法大幅度地提高了金、银的回收率,启发了后来对新浸出剂的探索。

湿法冶金的各种新分离技术在六十年代以后得到了迅猛的发展。原子能工业的出现,对核原料的分离和提纯提出较高的要求;稀有金属和高纯度金属的需求量日益增大,要求迅速、经济而有效地分离和提取各种有价金属。因此溶剂萃取和离子交换技术得到了发展。炼锌工业中,发展了热酸浸出新技术,大大地增加了锌的回收率,湿法炼锌已在全世界被广为采用。热压新技术的广泛应用,使生产过程全面强化,最早应用热压技术的是加压碱煮铝土矿制取纯净的氧化铝,加速了电解制铝工业的发展。为了深度开采地下矿藏和处理贫矿、等外矿,发展了一种叫做溶液采矿(或叫化学采矿)方法,国外已用这种技术开采铀和铜矿。细菌冶金或微生物冶金也在湿法冶金中得到应用。

湿法冶金过程大致分为浸出、分离、净化、沉积和电解等,

矿物的预处理常归入火法部分。按生产顺序来划分，大致如下：

(1) 经过预处理或直接从矿物中把有价成分转移到溶液中或从沉淀及不溶物中回收出有价成分。

(2) 从溶液中分离、富集或提纯各种所需物质。

(3) 将有价成分以纯物质形态析出。

湿法冶金方法按矿物原料的性质不同而异，它所研究内容包括三个方面：

第一是了解各种冶金物料的化学组成和物相（结构）以便提出合理的研究方法。这项工作大部分属于冶金分析的任务，研究者适当参与这一工作。

第二是探讨各种过程是否可以发生，朝什么方面进行，能达到什么极限（平衡状态），这是热力学问题。

第三是研究反应进行的速度，影响速度的主要因素和过程机理，这些问题属于动力学范围。

本书着重从热力学和动力学观点来阐述各种湿法冶金过程。

第一章 湿法冶金中溶液平衡的基础知识

第一节 不同浓度标度的关系和活度概念

矿物及各种化合物溶解时，一般形成了离子（或络合离子、离子对、分子等）溶液，它们可以处在一定的平衡关系中。溶液中离子平衡概念包括溶解-沉积平衡，酸-碱平衡，络合-离解平衡和氧化-还原平衡等，这是学习湿法冶金必须熟练掌握的概念和基础知识。由于浓度的表示方法有多种，故必须熟悉它们之间的关系和相互换算。在研究水溶液中各种热力学和动力学问题时需要计算准确，要求计算公式简便，常用活度代替浓度，要掌握活度系数（不同浓度标度）之间的换算。

一、浓度单位及其关系

浓度的表示法有多种，在物理化学中常用的浓度单位有三种，即体积摩尔浓度 C ，重量摩尔浓度 m 和摩尔分数 x ，它们的定义分别如下：

$$C = \frac{1000 B}{V} \quad (1-1)$$

$$m = \frac{1000 B}{A M_A} \quad (1-2)$$

$$x_B = \frac{B}{A + B} \quad (1-3)$$

以及
$$dV = A M_A + B M_B \quad (1-4)$$

式中 A 和 B 分别代表溶液中 A 和 B 物质的摩尔数，设 A 为溶剂， B 为溶质， V 为溶液体积， M_A 和 M_B 分别为溶剂和溶质的分子量， d 为溶液密度。

如果把 (1-4) 式中的 V 代入 (1-1) 式，并利用上列各式的关系，可得：

$$C = \frac{1000Bd}{AM_A + BM_B} = \frac{1000Bd/(A+B)}{(AM_A + BM_B)/(A+B)} \\ = \frac{1000x_B d}{x_A M_A + x_B M_B} \quad (1-5)$$

(1-5) 式表示了体积摩尔浓度 C 和摩尔分数 x_B 的关系。在重量摩尔浓度 $AM_A = 1000$ 克, $B = m$ 时, 从 (1-5) 式得:

$$C = \frac{1000Bd}{AM_A + BM_B} = \frac{1000md}{1000 + mM_B} = \frac{md}{1 + 0.001mM_B} \quad (1-6)$$

从 (1-6) 式解出 m :

$$m = \frac{C}{d - 0.001CM_B} \quad (1-7)$$

上式表示 C 和 m 的关系。

(1-2) 式的分子和分母如果分别除以 $(A+B)$ 得出:

$$m = \frac{1000B/(A+B)}{AM_A/(A+B)} = \frac{1000x_B}{x_A M_A} \quad (1-8)$$

这就是 m 和 x_B 的关系。如果将 $x_A = 1 - x_B$ 代入 (1-5) 式并解出 x_B :

$$x_B = \frac{CM_A}{1000d + C(M_A - M_B)} = \frac{0.001CM_A}{d + 0.001C(M_A - M_B)} \quad (1-9)$$

同样从 (1-8) 式也可求出 x_B :

$$x_B = \frac{0.001mM_A}{1 + 0.001mM_A} \quad (1-10)$$

归纳起来, 三种浓度的关系可用下列三种式子之一来表示:

$$C = \frac{1000x_B d}{x_A M_A + x_B M_B} = \frac{md}{1 + 0.001mM_B} \quad (1-11)$$

$$m = \frac{C}{d - 0.001CM_B} = \frac{1000x_B}{x_A M_A} \quad (1-12)$$

$$x_B = \frac{0.001CM_A}{d + 0.001C(M_A - M_B)} = \frac{0.001mM_A}{1 + 0.001mM_A} \quad (1-13)$$

这些式子不仅用在浓度单位的转换,同时也用在活度系数的换算上。还须指出,从(1-13)式看到,当溶液很稀时,分母中的 $0.001CM_A$ 、 $0.001CM_B$ 和 $0.001mM_A$ 可以忽略不计,溶液密度 d 实际上就等于纯溶剂的密度 d_A ,因此摩尔分数、重量摩尔浓度和体积摩尔浓度互成比例,即:

$$x_B = 0.001CM_A / d_A = 0.001mM_A \quad (1-14)$$

二、活度和活度系数以及不同浓度单位的换算

从物理化学及电化学中知道,对于非电解质理想溶液(或稀溶液)中组分的化学位可用下列公式表示:

$$\mu = \mu_x^\circ + RT \ln x \quad (1-15)$$

$$\mu = \mu_c^\circ + RT \ln C \quad (1-16)$$

$$\mu = \mu_m^\circ + RT \ln m \quad (1-17)$$

对于实际溶液,引入活度系数作为修正,上述式子写成:

$$\mu = \mu_x^\circ + RT \ln x f_x \quad (1-18)$$

$$\mu = \mu_c^\circ + RT \ln C f_c \quad (1-19)$$

$$\mu = \mu_m^\circ + RT \ln m \gamma_m \quad (1-20)$$

三种不同浓度单位的活度系数与溶质活度之间的关系是:

$$a_B = x f_x = C f_c = m \gamma_m \quad (1-21)$$

对于非电解质溶液,三种不同单位的活度系数有如下的关系(推导从略):

$$\begin{aligned} f_c &= \frac{d_A}{d + 0.001C(M_A - M_B)} f_x \\ &= \frac{(1 + 0.001mM_B)d_A}{d} \gamma_m \end{aligned} \quad (1-22)$$

或

$$\gamma_m = \frac{1}{1 + 0.001mM_A} f_x = \frac{d - 0.001CM_B}{d_A} f_c \quad (1-23)$$

上述各式用于电解质溶液时,必须修正,因为电解质在溶液中将离解成阴、阳离子。设电解质的通式为 $Me\nu_+A\nu_-$,当它按化学计量式电离时,得:

$$\text{Me}_{\nu_+}\text{A}_{\nu_-} = \nu_+\text{Me}^{n_+} + \nu_-\text{A}^{n_-} \quad (1-24)$$

式中 ν_+ 和 ν_- 分别代表一个分子 $\text{Me}_{\nu_+}\text{A}_{\nu_-}$ 电离产生的阳离子和阴离子的数目, n_+ 和 n_- 分别代表阳离子和阴离子的价数。由电化学已知, 溶质的活度可写为:

$$a_B = a_{\pm}^{\nu} = (a_{+}^{\nu_+} a_{-}^{\nu_-}) \quad (1-25)$$

式中 $\nu = \nu_+ + \nu_-$ 。三种浓度单位的平均活度系数分别为:

$$\left. \begin{aligned} f_{x_{\pm}} &= (f_{x_+}^{\nu_+} f_{x_-}^{\nu_-})^{1/\nu}; f_{c_{\pm}} = (f_{c_+}^{\nu_+} f_{c_-}^{\nu_-})^{1/\nu}; \\ \text{和} \quad \gamma_{\pm} &= (\gamma_{+}^{\nu_+} \gamma_{-}^{\nu_-})^{1/\nu} \end{aligned} \right\} \quad (1-26)$$

而三种单位的平均浓度的定义式也可分别写为:

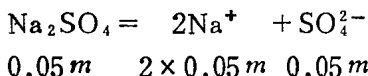
$$\left. \begin{aligned} x_{\pm} &= (x_{+}^{\nu_+} x_{-}^{\nu_-})^{1/\nu}; c_{\pm} = (c_{+}^{\nu_+} c_{-}^{\nu_-})^{1/\nu} \\ \text{和} \quad m_{\pm} &= (m_{+}^{\nu_+} m_{-}^{\nu_-})^{1/\nu} \end{aligned} \right\} \quad (1-27)$$

平均活度 $a_{\pm}$, 用重量摩尔浓度单位来表示:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} \quad (1-28)$$

[例]: 已知 $0.05\text{ m Na}_2\text{SO}_4$ 的平均活度系数 $\gamma_{\pm}=0.514$, 问该溶液的电解质离子平均活度 $a_{\pm}$ 和电解质活度 a_B 是多少?

[解]: 当 Na_2SO_4 完全离解时, 则有:



应用 (1-27) 式计算平均重量摩尔浓度 $m_{\pm}$ 如下:

$$\begin{aligned} m_{\pm} &= (m_{\text{Na}^+}^2 m_{\text{SO}_4^{2-}})^{\frac{1}{2+1}} = \sqrt[3]{m_{\text{Na}^+}^2 m_{\text{SO}_4^{2-}}} \\ &= \sqrt[3]{(2 \times 0.05)^2 \times (0.05)} = 0.0794 \end{aligned}$$

由 (1-28) 式可求得电离质离子的平均活度为:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} = 0.514 \times 0.0794 = 0.041$$

又从 (1-25) 式:

$$a_B = a_{\pm}^{\nu} = (0.041)^3 = 6.89 \times 10^{-5}$$

计算其它浓度单位的活度系数时, 可用下列三种关系式中的任一式 (推导从略):

$$\gamma_{\pm} = \frac{1}{1 + 0.001\nu m M_A} f_{\pm} = \frac{C}{md_A} f_{c_{\pm}} \quad (1-29)$$

$$f_{c_{\pm}} = \frac{d_A}{d + 0.001C(\nu M_A - M_B)} f_{\pm} = \frac{md_A}{C} \gamma_{\pm} \quad (1-30)$$

$$f_{\pm} = \frac{[d + 0.001C(\nu M_A - M_B)]}{d_A} f_{c_{\pm}} \\ = (1 + 0.001\nu m M_A) \gamma_{\pm} \quad (1-31)$$

应当指出,在物理化学研究中,经常使用 m 或 x 为浓度单位,因为容量摩尔浓度只能在恒容下维持恒定,并受温度的影响,恒温恒压是保证恒容的必要条件,因此在加压浸出等变温条件下的湿法冶金物理化学研究中,浓度单位最好使用 m 而不是 C 。

三、德拜-尤格尔公式在计算活度系数中的应用

德拜-尤格尔提出了一个离子互吸模型,第一次从理论上计算出电解质溶液中离子平均活度系数:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A n_+ n_- \sqrt{I} \quad (1-32)$$

式中 A 为常数,在25°C时其值等于0.5085; n_+ 和 n_- 分别为阳离子和阴离子价数, I 为离子强度,其定义如下:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i n_i^2 \quad (1-33)$$

从(1-32)和(1-33)式看到,在稀溶液中影响离子平均活度系数的是离子浓度和离子电荷(或离子价数)而不是离子本性。两价离子对 $\gamma_{\pm}$ 的影响比浓度相同的一价离子大,它的离子强度不是二倍而是四倍于一价的离子强度。

(1-32)式是极限公式,只适用于溶液极稀($<0.001m$)的情况,因为推导这个公式时作了几点简化的假设:认为离子是点电荷;离子间只有库仑力作用;离子的热运动能大于它们之间的吸引能;溶液的介电常数和溶剂的介电常数无差别等。实际上只有极稀溶液才能满足这些条件,因此,经过后来修正,认为离子具有一定体积时,可得到下式:

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-An_+n_-\sqrt{I}}{1+B\bar{a}\sqrt{I}} \quad (1-34)$$

式中 $\bar{a}$ 为离子有效直径； B 为常数。如果加上经验常数项 bI ，则写成下列形式：

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-An_+n_-\sqrt{I}}{1+B\bar{a}\sqrt{I}} + bI \quad (1-35)$$

(1-34) 式可以应用到浓度 $m=0.01$ 左右，而 (1-35) 式可用高达 $1m$ 的浓度，上述两种形式的方程在湿法冶金，分析化学中得到广泛应用。(1-35) 式只是半经验公式中的一种。

表1-1中列出了不同温度下，常数 A 和 B 的数值。表1-2中列出了若干离子有效直径 $\bar{a}$ 及按 (1-34) 式计算的不同离子强度下活度系数 $\gamma_{\pm}$ 值。

从上述表1-1和表1-2可见，当温度为 25°C 时， $B=3.3$ 纳米，而离子有效直径 $\bar{a}$ 的平均值也约为 0.3 纳米，因此，如果不知道离子直径时，近似地认为 $\bar{a}B \approx 1$ 是可以的，这样一来，(1-34)式和 (1-35) 式就可简化。

表 1-1 德拜—尤格尔公式中常数 A 和 B 的数值

温度($^{\circ}\text{C}$)	0	15	25	30	40	50
A	0.488	0.500	0.509	0.514	0.524	0.535
B (纳米)	3.25	3.28	3.30	3.31	3.33	3.35

(1-35) 式中的经验系数 b 是由实验来确定的，表1-3中列出若干盐溶液的 b 值供参考。

除了应用上述理论和半经验公式计算活度系数之外，还采用一些经验公式，例如对硫酸盐溶液，就有人推荐过下列式子：

$$\gamma_{\pm} = 0.056(\lg I)^2 + 0.06(-\lg I) + 0.016$$

这个经验式对完全离解或缔合的硫酸盐电解质均适用。

表 1-2 25°C时, 若干离子有效直径 a 及
活度系数 γ_i 数值

离 子	a (纳米)	离子强度			
		0.005	0.01	0.05	0.1
H ⁺	0.9	0.934	0.914	0.854	0.826
Li ⁺	0.6	0.930	0.907	0.834	0.796
Na ⁺ , HCO ₃ ⁻ , IO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻	0.4	0.927	0.902	0.817	0.770
ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , F ⁻ , MnO ₄ ⁻ , OH ⁻ , SH ⁻	0.35	0.926	0.900	0.812	0.762
K ⁺ , Br ⁻ , CN ⁻ , Cl ⁻ , I ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻	0.3	0.925	0.899	0.807	0.754
Ag ⁺ , Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ , Rb ⁺ , Tl ⁺	0.25	0.925	0.897	0.802	0.745
Ca ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺	0.6	0.748	0.676	0.484	0.402
Ba ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Sr ²⁺ , S ²⁻	0.5	0.743	0.669	0.465	0.377
Hg ²⁺ , CO ₃ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻	0.4	0.732	0.661	0.445	0.351
Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , La ³⁺ , Sc ³⁺	0.9	0.540	0.443	0.242	0.179

表 1-3 若干盐溶液在(1-35)式中的 b 值

盐 溶 液	HCl	NaCl	KCl	NaNO ₃	KNO ₃	NaClO ₄	KClO ₄
b 值	0.240	0.195	0.130	0.000	-0.206	0.065	-0.435

第二节 溶解度和溶度积

在湿法冶金中, 了解各种物质的溶解度和溶度积及其影响因素具有十分重要的实际意义。第一, 知道各种物质的溶解度可以帮助我们正确选择浸出过程的参数, 例如选择合适的溶剂、确定最佳的浸出温度和合理的固液比值。第二, 利用各种物质溶解度上的差别, 达到分离复杂矿物以及化学性质相近的原料, 例如钽和铌, 稀土化合物的分步结晶提纯等。第三, 利用生成难溶盐, 达到除去溶液中一些杂质的目的(或沉淀出某种有价值成分)等。

一、溶度积的定义和共同离子效应

当一种电解质在一定温度和压力下溶解达到饱和时, 该盐的溶解度由溶液的自由焓确定, 即:

$$\Delta G_{\text{溶解}}^{\circ} = -RT \ln K_{SP} = \Delta H_{\text{溶解}}^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (1-36)$$

式中 K_{SP} 叫做溶度积，可用质量作用定律表示

$$K_{SP} = \frac{a_{+}^{\nu_{+}} a_{-}^{\nu_{-}}}{a_{+-}}$$

式中 a_{+-} 为固体盐的活度，其值为1，因此溶度积的定义可写为：

$$\begin{aligned} K_{SP} &= a_{+}^{\nu_{+}} a_{-}^{\nu_{-}} = m_{+}^{\nu_{+}} m_{-}^{\nu_{-}} \gamma_{+}^{\nu_{+}} \gamma_{-}^{\nu_{-}} \\ &= m_{+}^{\nu_{+}} m_{-}^{\nu_{-}} \gamma_{\pm}^{\nu_{+} + \nu_{-}} \end{aligned} \quad (1-37)$$

对于一些难溶盐，离子浓度很稀，因此平均活度系数接近于1，此时 (1-37) 式近似可写成：

$$K_{SP} = m_{+}^{\nu_{+}} m_{-}^{\nu_{-}} \quad (1-38)$$

对于体积摩尔浓度，可得到类似的关系式：

$$K_{SP} = C_{+}^{\nu_{+}} C_{-}^{\nu_{-}} \quad (1-39)$$

(1-38) 和 (1-39) 式都是 (1-37) 式的特殊情况。(1-37) 式所表示的意义是：当溶液中某种电解质溶解达到饱和后，其离子的活度乘积是一个常数，并与存在于溶液中其它电解质的性质无关。如果有共同离子存在时（由其它电解质引入），它也包括在溶（活）度积项内，因此，共同离子加入将使电解质的溶解度比单独溶解时为小。这种共同离子效应广泛用于回收微溶盐中的有价组分。例如，浸出液中含有银盐时，加入氯化物可使银生成氯化银沉淀，按照 (1-37) 式：

$$K_{SP(\text{AgCl})} = a_{\text{Ag}^{+}} a_{\text{Cl}^{-}} \quad (1-40)$$

$$\text{或 } K_{SP(\text{AgCl})} = m_{\text{Ag}^{+}} m_{\text{Cl}^{-}} \quad (\text{或 } K_{SP(\text{AgCl})} = C_{\text{Ag}^{+}} C_{\text{Cl}^{-}}) \quad (1-41)$$

当继续加入 NaCl 时，氯离子应归入 $a_{\text{Cl}^{-}}$ 或 $m_{\text{Cl}^{-}}$ 项中，由于在恒温恒压下 K_{SP} 是常数， $a_{\text{Cl}^{-}}$ 或 $m_{\text{Cl}^{-}}$ 增大必然引起 $a_{\text{Ag}^{+}}$ 或 $m_{\text{Ag}^{+}}$ 下降，从而有利于银的析出完全。

二、不含共同离子的情性电解质对盐溶解度的影响

现设任意一种微溶盐在纯水中的溶解度为 S_0 摩尔·升⁻¹，因为溶液很稀，盐 (MeA) 的离解是完全的，离子浓度可分别写为： $C_{\text{Me}^{+}} = \nu_{+} S_0$ 和 $C_{\text{A}^{-}} = \nu_{-} S_0$ ；从 (1-37) 式可得：

$$K_{SP} = (\nu_{+} S_0)^{\nu_{+}} (\nu_{-} S_0)^{\nu_{-}} f_{\pm}^{\nu_{+} + \nu_{-}}$$

$$=(\nu_+^{\nu_+} + \nu_-^{\nu_-}) S_0^{\nu} f_{\pm}^{\nu} \quad (1-42)$$

对1—1价型的微溶电解质来说：

$$K_{SP} = S_0^2 f_{\pm}^2 \quad (1-43)$$

由于溶液极稀， $f \approx 1$ ，故上式可简化为 $K_{SP} = S_0^2$ 。

当添加不含有共同离子的惰性电解质时，上述微溶盐的溶解度应写成 S ，而 Me^+ 和 A^- 的平均活度系数为 $f_{\pm}$ ，则 (1-43) 式改写为：

$$K_{SP} = S^2 f_{\pm}^2 \quad (1-44)$$

根据德拜-尤格尔公式 (1-32) 可以看到，活度系数将随溶液的离子强度增加而减少，为了保持溶度积不变，从 (1-44) 式可知，溶解度 S 必须增加。

下面扼要讨论一下溶解度和离子强度的关系，因为 $S_0 f_0 = S f$ ，移项并取对数，得：

$$\lg \frac{S}{S_0} = \lg f_0 - \lg f = A n_+ n_- (\sqrt{I} - \sqrt{I_0}) \quad (1-45)$$

式中 I_0 为仅有微溶盐溶液时的离子强度； I 为混合溶液的离子强度。从 (1-45) 式可以看到，用 $\lg S/S_0$ 对 $(\sqrt{I} - \sqrt{I_0})$ 作图，应是一条直线，直线斜率等于 $A n_+ n_-$ 。实验证明，这个关系是正确的，因而说明德拜-尤格尔理论是对的。

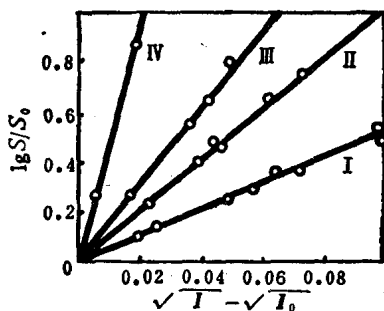


图 1-1 溶解度规律和德拜-尤格尔理论

线 I—1价型

线 II—1-2价型

线 III—1价型

线 IV—3价型