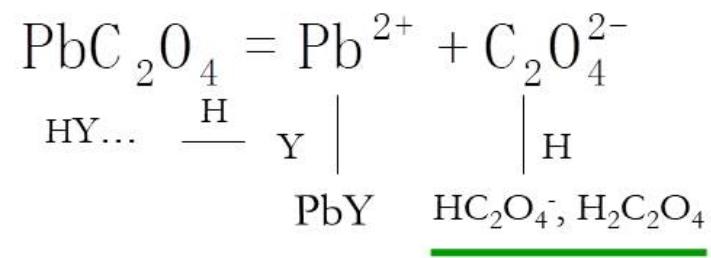


**例：**计算PbC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>在如下情况时的溶解度：沉淀与溶液达到平衡后pH为4.0，溶液中过量草酸为0.10mol/L，未与Pb<sup>2+</sup>络合的EDTA的总浓度为0.010mol/L。

已知： $K_{sp}(PbC_2O_4) = 10^{-9.7}$ ；  $\lg K_{PbY} = 18.0$ ； H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:  $pK_{a1} = 1.1$ ,  $pK_{a2} = 4.0$

**解：**  $S = [Pb^{2+}] = [Pb^{2+}] + [PbY]$   
 $= [Pb^{2+}] \alpha_{Pb(Y)}$



$pH = 4.0 \quad \lg \alpha_{Y(H)} = 8.6$

$\alpha_{Pb(Y)} = 1 + K_{PbY}[Y] = 1 + K_{PbY} \frac{[Y']}{\alpha_{Y(H)}} \approx 10^{18.0} \times \frac{0.01}{10^{8.6}} = 10^{7.4}$

$[C_2O_4^{2-}] = 0.1 + S = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4] = [C_2O_4^{2-}] \alpha_{C_2O_4(H)}$

$\alpha_{C_2O_4(H)} = 1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a2} K_{a1}} = 1 + 10^{-4.0+4.0} + 10^{-8.0+4.0+1.1} = 2$

设:  $[C_2O_4^{2-}] = 0.1 + S$  , 不略去S

$$s(0.1 + s) = [Pb^{2+}] [C_2O_4^{2-}] \alpha_{Pb(Y)} \alpha_{C_2O_4^{2-}(H)} = K_{sp} \alpha_{Pb(Y)} \alpha_{C_2O_4^{2-}(H)}$$
$$S = 0.062 \text{ mol/L}$$

若设:  $[C_2O_4^{2-}] \approx 0.1$  , 略去S

$$s \times 0.1 = K_{sp} \alpha_{Pb(Y)} \alpha_{C_2O_4^{2-}(H)}$$
$$S = 0.1 \text{ mol/L}$$

溶解度很大, 已不能形成沉淀, 且因S大,  $[C_2O_4^{2-}]_{\text{总}}$  中的S已不可忽略