

P306 思考题 1.解释下列现象

a. CaF_2 在 $\text{pH}=3.0$ 的溶液中的溶解度较在 $\text{pH}=5.0$ 的溶液中的溶解度大；

$\text{CaF}_2 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$, 酸效应, F^- 生成 HF 弱酸, 使溶解度增大。

b. Ag_2CrO_4 在 $0.0010 \text{ mol/L AgNO}_3$ 溶液中的溶解度较在 $0.0010 \text{ mol/L K}_2\text{CrO}_4$ 溶液中的溶解度小；

两者均有同离子效应, 但 AgNO_3 对 Ag_2CrO_4 溶解度的影响与其浓度的二次方有关, 而 K_2CrO_4 溶液的影响只有浓度的一次方有关, 因此, 当浓度相同时, AgNO_3 的作用大一些, 使溶解度变得更小。

c. BaSO_4 沉淀要用水洗涤, 而 AgCl 沉淀要用稀 HNO_3 洗涤；

BaSO_4 是晶形沉淀, AgCl 是凝乳为防止胶溶用稀 HNO_3 洗涤

d. BaSO_4 沉淀要陈化, 而 AgCl 或 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀不要陈化；

BaSO_4 是晶形沉淀, 陈化能得到大晶体利于过滤洗涤；而 AgCl 或 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 是非晶形沉淀, 陈化会使其失去水分而聚集, 使吸附的杂质难以洗去。

e. AgCl 和 BaSO_4 的 K_{sp} 值差不多, 但可以控制条件得到 BaSO_4 晶体沉淀, 而 AgCl 只能得到无定形沉淀；

与沉淀本身的性质有关, 另外 C_Q/S 值不同, 在相对过饱和度较大的情况下会出现均相成核作用。 BaSO_4 的 $C_Q/S=1000$, 异相成核生成晶形沉淀, 而 AgCl 的 $C_Q/S=5.5$, 相对过饱和度大, 均相成核生成晶核数目多的凝乳状沉淀。

e. ZnS 在 HgS 沉淀表面上而不再 BaSO_4 沉淀表面上继沉淀。

因在沉淀表面优先吸附构晶离子, HgS 表面吸附 S^{2-} 浓度大, 在此 ZnS 的相对过饱和度较大, 生成 ZnS 沉淀, 而在 BaSO_4 表面吸附的是 SO_4^{2-} 而非 S^{2-} , 无此作用。

2. 某人计算 $M(OH)_3$ 沉淀在水中的溶解度时，不分析情况，即用公式 $K_{sp}=[M^{3+}][OH^-]^3$ 计算，已知 $K_{sp}=1\times 10^{-32}$ ，求得溶解度为 $4.4\times 10^{-9}mol/L$ 。试问这种计算方法有无错误？为什么？

答：有错误，因为

$$M(OH)_3 = M^{3+} + 3OH^-$$

$s \qquad \qquad 3s$

$$s \times (3s)^3 = K_{sp}$$

$$s = 4.4 \times 10^{-9} mol/L$$

$$\text{所以 } [OH^-] = 3s = 1.32 \times 10^{-8} mol/L < 10^{-7} mol/L$$

$$\text{所以此时溶液中的 } [OH^-] = 10^{-7} mol/L$$

$$s = \frac{K_{sp}}{[OH^-]^3} = \frac{1 \times 10^{-32}}{1 \times 10^{21}} = 1 \times 10^{-11} mol/L$$

3. 用过量的 H_2SO_4 沉淀 Ba^{2+} 时, K^+ , Na^+ 均能引起共沉淀。问何者共沉淀严重? 此时沉淀组成可能是什么? (已知离子半径:
 $r_{\text{K}^+} = 133 \text{ pm}$, $r_{\text{Na}^+} = 95 \text{ pm}$, $r_{\text{Ba}^{2+}} = 135 \text{ pm}$)

答: K^+ 离子共沉淀严重。沉淀组成是 $\text{BaSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ 。

因为当杂质离子与构晶离子半径相近时, 所形成的晶体结构相同, 极易形成混晶。

4. 某溶液中含 SO_4^{2-} , Fe^{3+} , Mg^{2+} 三种离子, 今需分别测定其中的 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} , 而使 Fe^{3+} 以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 形式沉淀分离除去。问测定 Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 时, 应分别在什么酸度下进行?

答: 对 Fe^{3+} , 当 $\text{pH}=3.2$ 时已沉淀完全(此时 $c_{\text{Fe}^{3+}} = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$)

Mg^{2+}

5. 将**0.5 mol/L BaCl₂**和**0.1mol/L Na₂SO₄**溶液混合时，因浓度较高，需加入动物胶凝聚，使其沉淀完全。动物胶是含氨基酸的高分子化合物(**pKa1=2, pKa2=9**)，其凝聚作用需在什么酸度条件下进行？

答：由于有过量的**BaCl₂**，**BaSO₄**沉淀优先吸附构晶离子**Ba²⁺**带正电荷，而在**pH<2**的溶液中动物胶带正电荷，在**pH>9**的溶液中动物胶带负电荷。所以应在**pH>9**的溶液中进行，使动物胶带负电荷促使沉淀凝聚。

6. **Ni**与丁二酮肟(**DMG**)在一定条件下形成丁二酮肟镍[**Ni(DMG)₂**]沉淀，然后可以采用两种方法测定：一是将沉淀洗涤、烘干，以**Ni(DMG)₂**形式称重；二是将沉淀再灼烧成**NiO**的形式称重，采用哪种方法较好？为什么？

答：以**Ni(DMG)₂**的形式称重较好，因为这种形式的摩尔质量大，称重时带来的误差小，另一方面是不需要灼烧步骤，也能减少误差。

7. 在沉淀重量法中何为恒重？坩埚和沉淀的恒重温度是如何确定的？

答：在重量分析法中，经烘干或灼烧的坩埚或沉淀，前后两次称重之差小于**0.4mg**，则认为达到了恒重。

坩埚和沉淀的恒重温度是沉淀形转化为称量形的温度。

8. 何谓均匀沉淀法？其有何优点？试举一均匀沉淀法的实例。

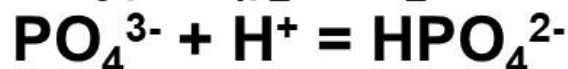
答：均匀沉淀法是指加入到溶液中的沉淀剂是通过化学反应过程，逐步地、均匀地在溶液内部产生构晶阳离子或阴离子，使沉淀在整个溶液中缓慢地、均匀地析出，避免局部过浓现象。

优点是：得到的沉淀颗粒大，表面吸附杂质少，易于过滤。

如用均匀沉淀法沉淀 **Ca^{2+}** 时，在含有 **Ca^{2+}** 的酸性溶液中加入 **$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$** ，由于酸效应的影响，此时不能析出 **$\text{CaC}_2\text{O}_4$** 沉淀，向溶液中加入尿素，加热至 **$90^\circ\text{C}$** 左右时，尿素分解成 **$\text{CO}_2$** 和 **$\text{NH}_3$** ，水解产生的 **$\text{NH}_3$** 均匀分布在溶液中，使酸度降低， **$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$** 浓度升高，使 **$\text{CaC}_2\text{O}_4$** 沉淀得以均匀而缓慢地析出。

9. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀在纯水中的溶解度是否受到溶解在纯水中 CO_2 的影响？为什么？

答：受到影响。因为 CO_2 溶解在水中后使水呈酸性。而



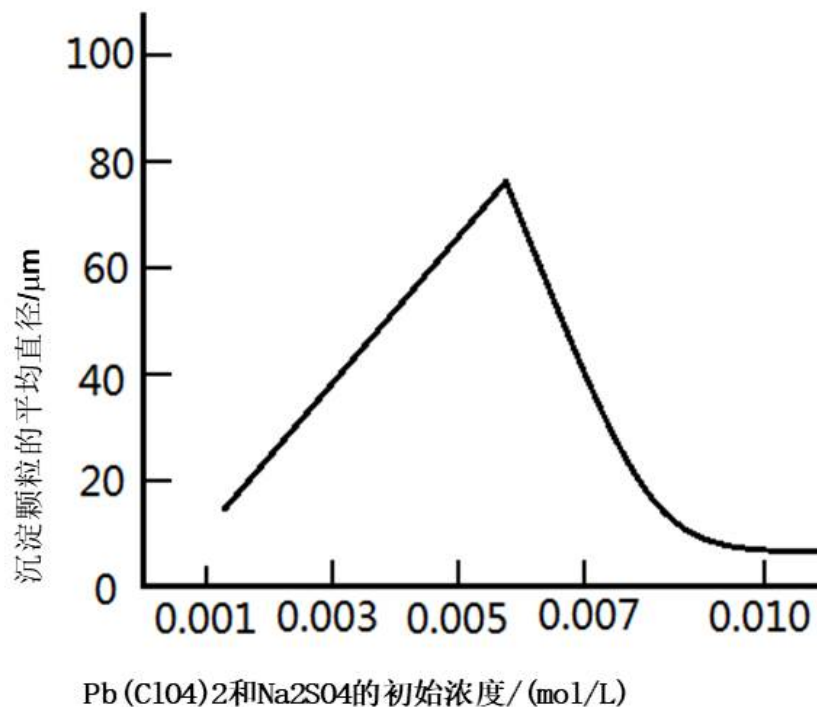
所以会使 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀的溶解度升高。

10. AgCl 在 HCl 溶液中的溶解度，随 HCl 浓度增大时，先是减小然后又逐渐增大，最后超过其在纯水中的饱和溶解度，这是为什么？

答：在纯水中有： $\text{AgCl} = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

在 HCl 溶液中受同离子效应影响，使 AgCl 的溶解度降低，而后随着溶液中 Cl^- 浓度的升高，又存在 $\text{AgCl} + \text{Cl}^- = \text{AgCl}_2^-$ 络合平衡和盐效应，因此 AgCl 在 Cl^- 浓度很大的溶液中溶解度升高。

11. 研究 PbSO_4 沉淀时，得到下面著名的实验曲线，试从理论上进行解释(提示：根据均相成核作用和异相成核作用进行解释)。



答：溶液的相对过饱和度愈大，愈易引起均相成核作用，即 $\frac{c_Q-s}{s}$ 大，以均相成核为主，而 $\frac{c_Q-s}{s}$ 小，则以异相成核为主。初始时 $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 和 Na_2SO_4 的浓度小，以异相成核为主，且其晶核数量基本不随浓度改变，因此随浓度增加，沉淀颗粒的平均直径与浓度呈线性关系增加

关系；而当 $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 和 Na_2SO_4 的浓度上高到一定值后， $\frac{c_Q-s}{s}$ 大，以均相成核为主，晶核数量随浓度升高而迅速增加，初始浓度越大，沉淀颗粒数目越多，沉淀颗粒就越小。