

### P306 思考题 1.解释下列现象

a.  $\text{CaF}_2$ 在pH=3.0的溶液中的溶解度较在pH=5.0的溶液中的溶解度大；



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

两者均有同离子效应，但 $\text{AgNO}_3$ 对 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 溶解度的影响与其浓度的二次方有关，而 $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 溶液的影响只有浓度的一次方有关，因此，当浓度相同时， $\text{AgNO}_3$ 的作用大一些，使溶解度变得更小。

c.  $\text{BaSO}_4$ 沉淀要用水洗涤，而 $\text{AgCl}$ 沉淀要用稀 $\text{HNO}_3$ 洗涤；

$\text{BaSO}_4$ 是晶形沉淀， $\text{AgCl}$ 是凝乳为防止胶溶用稀 $\text{HNO}_3$ 洗涤

d.  $\text{BaSO}_4$ 沉淀要陈化，而 $\text{AgCl}$ 或 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀不要陈化；

$\text{BaSO}_4$ 是晶形沉淀，陈化能得到大晶体利于过滤洗涤；而 $\text{AgCl}$ 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.  $\text{AgCl}$ 和 $\text{BaSO}_4$ 的 $K_{\text{sp}}$ 值差不多，但可以控制条件得到 $\text{BaSO}_4$ 晶体沉淀，而 $\text{AgCl}$ 只能得到无定形沉淀；

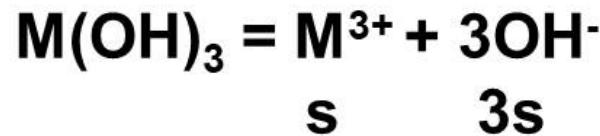
与沉淀本身的性质有关，另外 $C_Q/S$ 值不同，在相对过饱和度较大的情况下会出现均相成核作用。 $\text{BaSO}_4$ 的 $C_Q/S = 1000$ ，异相成核生成晶形沉淀，而 $\text{AgCl}$ 的 $C_Q/S = 5.5$ ，相对过饱和度大，均相成核生成晶核数目多的凝乳状沉淀。

f.  $\text{ZnS}$ 在 $\text{HgS}$ 沉淀表面上不再 $\text{BaSO}_4$ 沉淀表面上继沉淀。

因在沉淀表面优先吸附构晶离子， $\text{HgS}$ 表面吸附 $\text{S}^{2-}$ 浓度大，在此 $\text{ZnS}$ 的相对过饱和度较大，生成 $\text{ZnS}$ 沉淀，而在 $\text{BaSO}_4$ 表面吸附的是 $\text{SO}_4^{2-}$ 而非 $\text{S}^{2-}$ ，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



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

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

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

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

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

3. 用过量的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 沉淀 $\text{Ba}^{2+}$ 时,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ 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:  $\text{K}^+$ 离子共沉淀严重。沉淀组成是 $\text{BaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ .

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 $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ 三种离子, 今需分别测定其中的 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ , 而使 $\text{Fe}^{3+}$ 以 $\text{Fe(OH)}_3$ 形式沉淀分离除去。问测定 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 时, 应分别在什么酸度下进行?

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

$\text{Mg}^{2+}$

**5. 将0.5 mol/L BaCl<sub>2</sub>和0.1mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>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BaCl<sub>2</sub>, BaSO<sub>4</sub>沉淀优先吸附构晶离子Ba<sup>2+</sup>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)<sub>2</sub>]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)<sub>2</sub>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)<sub>2</sub>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。**

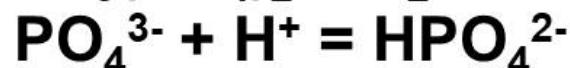
答：均匀沉淀法是指加入到溶液中的沉淀剂是通过化学反应过程，逐步地、均匀地在溶液内部产生构晶阳离子或阴离子，使沉淀在整个溶液中缓慢地、均匀地析出，避免局部过浓现象。

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<sup>2+</sup>**时，在含有**Ca<sup>2+</sup>**的酸性溶液中加入**H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**，由于酸效应的影响，此时不能析出**CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**沉淀，向溶液中加入尿素，加热至**90℃**左右时，尿素分解成CO<sub>2</sub>和NH<sub>3</sub>，水解产生的NH<sub>3</sub>均匀分布在溶液中，使酸度降低，C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度升高，使**CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**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 $\text{CO}_2$ 的影响？为什么？**

答：受到影响。因为 $\text{CO}_2$ 溶解在水中后使水呈酸性。而



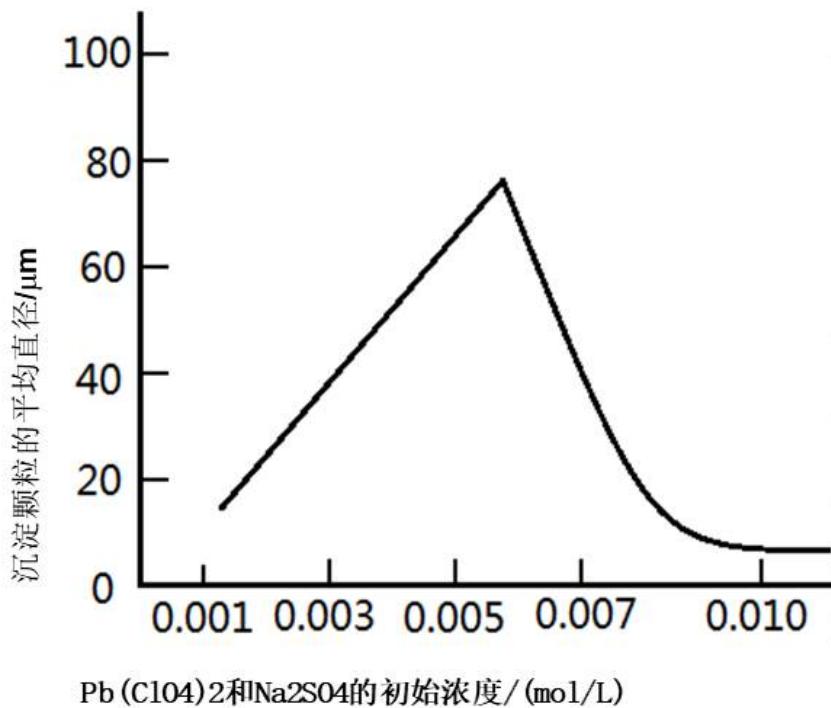
所以会使 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀的溶解度升高。

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

**11.** 研究 $\text{PbSO}_4$ 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 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 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 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 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。