



化学原理 A 第二次习题课

酸碱理论与电离平衡 & 沉淀反应

王建平

2022 秋季学期
中国科学技术大学 化学物理系

近期课程安排

- 期中考试：
 - 时间：2022.11.17
 - 考试内容：课程前五章
 - 考试形式：闭卷，允许使用计算器
- 电子版作业提交变更至 BlackBoard 系统
- 及时订正作业错题

目录

- ① 第三章知识回顾
- ② 酸碱体系的解析
- ③ 第三章习题解答
- ④ 第四章知识回顾
- ⑤ 第四章习题解答
- ⑥ 知识补充 沉淀平衡体系

- 1 第三章知识回顾
- 2 酸碱体系的解析
- 3 第三章习题解答
- 4 第四章知识回顾
- 5 第四章习题解答
- 6 知识补充 沉淀平衡体系

Arrhenius 离子理论与质子理论

Arrhenius 离子理论

酸/碱是一种电解质，它们在水溶液中会离解

- 酸：电离出的阳离子全是氢离子的物质
- 碱：电离出的阴离子都是氢氧根离子的物质

酸碱强度标度明确 (pH/pOH)

质子理论

- 质子酸：能释放出质子 (H^+) 的物种 (分子或离子)
- 质子碱：能接受质子的物种 (分子或离子)

共轭酸碱对：弱酸共轭强碱，弱碱共轭强酸

质子理论

| 酸碱平衡 | [H ⁺]计算公式 | 适用条件* |
|-----------------------------|--|---|
| 一元弱酸 | $[H^+] = \sqrt{K_a c}$ | $K_a c > 10K_w$ 且 $c/K_a > 100$ |
| 多元弱酸 | 近似为一元弱酸 | $K_{a2}/\sqrt{K_{a1}c} < 0.05$ |
| 弱酸 HA 和 HB 的混合 | $[H^+] = \sqrt{K_{HA}c_{HA} + K_{HB}c_{HB}}$ | 两种酸都比较弱 |
| 酸式盐 NaHB | $[H^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$ | $K_{a2}c > 10K_w$ 且 $c > 10K_{a1}$ |
| 弱酸弱碱盐 | $[H^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}}$ | $K_{a2}c > 10K_w$ 且 $c > 10K_{a1}$ |
| HB 与 B ⁻ 组成的缓冲溶液 | $[H^+] = K_a c_{HB}/c_{B^-}$ | $c_{HB} \gg [OH^-] - [H^+]$ $c_{B^-} \gg [H^+] - [OH^-]$ |

*不同教材的适用条件不完全相同，这些条件来自文献：武汉大学. 2006. 分析化学(上册). 5版. 北京：高等教育出版社

注：c表示有关组分的分析浓度， K_{a1} 和 K_{a2} 分别表示多元酸的一级、二级离解常数， K_{a1} 和 K_{a2} 分别表示两种弱酸/共轭酸的离解常数

图 1: 常见酸碱平衡体系的最简估算公式

Frankin 溶剂理论

- 能离解出溶剂特征正离子的物质，称为该溶剂的酸
 - 能离解出溶剂特征负离子的物质，称为该溶剂的碱
- 拉平效应、区分效应

| | 溶剂 | 酸离子 | 碱离子 |
|------------|-----------------------------------|---------------------------|--------------------|
| 质子型 溶剂 | $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$ | H_3SO_4^+ | HSO_4^- |
| | $\text{NH}_3(\text{l})$ | NH_4^+ | NH_2^- |
| | $\text{HF}(\text{l})$ | H_2F^+ | HF_2^- |
| 非质子型 溶剂 | $\text{N}_2\text{O}_4(\text{l})$ | NO^+ | NO_3^- |
| | $\text{BrF}_3(\text{l})$ | BrF_2^+ | BrF_4^- |
| | $\text{SO}_3(\text{l})$ | SO_2^{2+} | SO_4^{2-} |

图 2: 溶剂理论

Lewis 电子理论

- 酸：能接受电子对的物种
- 碱：能给出电子对的物种

电子理论下，定义反应类型：

- 酸碱加合反应
- 酸取代反应
- 碱取代反应
- 双取代反应

- ① 第三章知识回顾
- ② 酸碱体系的解析
- ③ 第三章习题解答
- ④ 第四章知识回顾
- ⑤ 第四章习题解答
- ⑥ 知识补充 沉淀平衡体系

符号约定

- 浓度：某一具体的物种存在形式在溶液中的实际浓度，一般用中括号 $[\dots]$ 表示。
- 分析浓度：某一物种的全部存在形式在溶液中的浓度之和，一般用 c 表示。
- 分布分数指物质某具体存在形式的浓度占其分析浓度的比例，即某具体存在形式占其全部存在形式浓度的比例，一般用 δ 表示。

如在 $HB - NaB$ 混合溶液中， B^- 的分布分数 δ_{B^-} 定义为

$$\delta_{B^-} = \frac{[B^-]}{c_{B^-}} = \frac{[B^-]}{[B^-] + [HB]}$$

基本等量关系

电荷守恒 (Charge Balance Equation, CBE) 是指在一溶液中正电荷的量和负电荷的量是相等的, 这一点在直觉上是很容易理解和得到的, 溶液对外不显电性, 即溶液呈电中性, 这就必然要求正、负电荷总量相等。如在 $HB - NaB$ 体系中的 CBE 为

$$[H^+] + [Na^+] = [OH^-] + [B^-]$$

物料守恒 (Material Balance Equation, MBE) 是指溶液中各组分的分析浓度应符合其投入比和组成比, 这一守恒在直觉上是很容易理解和得证的, 也是质量守恒定律作用的直接结果。如在 NaB 溶液中, 其 MBE 为

$$[Na^+] = [HB] + [B^-]$$

基本等量关系

质子守恒 (Proton Balance Equation, PBE) 是指溶液中的得失质子守恒, 其根源于水的自耦电离平衡, 如在 NaB 体系中, PBE 为

$$[\text{OH}^-] = [\text{HB}] + [\text{H}^+]$$

但是, PBE 可以由 CBE 和 MBE 进行导出, 这一点符合我们的使用经验, 如在 NaHCO_3 溶液中, 可以列出其守恒式如下

$$\text{CBE:} \quad [\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (1)$$

$$\text{MBE:} \quad [\text{Na}^+] = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (2)$$

$$\text{PBE:} \quad [\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{OH}^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (3)$$

不难看出, $\text{PBE} = \text{CBE} - \text{MBE}$, 即这三个方程是线性相关的, 考虑到 PBE 较难以列出, 故理论上在实际使用时完全可以不使用该方程。

基本等量关系

对 $HB - NaB$ 体系

$$K_a = \frac{[HB]}{[H^+][B^-]}$$

将解离常数代入分布分数表达式中可得

$$\begin{aligned}\delta_{B^-} &= \frac{K_a}{[H^+] + K_a} \\ \delta_{HB} &= \frac{[H^+]}{[H^+] + K_a}\end{aligned}\quad (4)$$

可以对 δ 进行求导运算

$$\delta'_{B^-} = \frac{-K_a}{([H^+] + K_a)^2}$$

这时可令其导函数为零以求得极值点。

应用

通过以上介绍，现在我们已经可以对任意酸碱平衡体系做定量解析，解析步骤如下：

列出 CBE——用分布分数对 CBE 进行化简——求解方程

例题

在 1dm^3 饱和的 H_2S 溶液中加入 $1.56\text{g Na}_2\text{S}$, 计算这溶液中 $[\text{S}^{2-}]$ 和 $[\text{H}^+]$ 各为多少?

电荷守恒式

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}]$$

$$\text{令 } c = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}] = 0.1 + \frac{1.56}{78} = 0.12 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$[\text{HS}^-] = c\delta_{\text{HS}^-} = c \frac{K_{a,1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a,1}[\text{H}^+] + K_{a,1}K_{a,2}}$$

$$[\text{S}^{2-}] = c\delta_{\text{HS}^{2-}} = c \frac{K_{a,1}K_{a,2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a,1}[\text{H}^+] + K_{a,1}K_{a,2}}$$

$$\text{代入电荷守恒式, 这里 } [\text{Na}^+] = 2 \times \frac{1.56}{78} = 0.04 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{a,1}[\text{H}^+] + 2K_{a,1}K_{a,2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a,1}[\text{H}^+] + K_{a,1}K_{a,2}} c$$

- ① 第三章知识回顾
- ② 酸碱体系的解析
- ③ 第三章习题解答**
- ④ 第四章知识回顾
- ⑤ 第四章习题解答
- ⑥ 知识补充 沉淀平衡体系

例题 1

最早测定弱电解质的电离度,是通过测定溶剂的冰点降低。反过来,你能否通过计算预计 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HAc(aq)}$ 的冰点降低值?

例题 1

最早测定弱电解质的电离度,是通过测定溶剂的冰点降低。反过来,你能否通过计算预计 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HAc}(\text{aq})$ 的冰点降低值?

解



平衡 $0.050 - x$ x x

$$\frac{x^2}{0.050 - x} = 1.76 \times 10^{-5} \quad x = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Ac}^-] = 9.4 \times 10^{-4} \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)}$$

$$[\text{HAc}] = 0.050 - 9.4 \times 10^{-4} = 0.049 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)}$$

$$\text{质点总浓度 } m = 0.049 + 2 \times 9.4 \times 10^{-4} = 0.051 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)} \doteq 0.051 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\Delta T_f = K_f m = 1.86 \times 0.051 = 0.095 \text{ (}^\circ\text{C)}$$

即 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HAc}$ 溶液的冰点降低值为 0.095°C 。

例题 2

计算下列溶液的 pH: ① $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCN 溶液;
② $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 氯代乙酸 ClCH_2COOH ;

例题 2

计算下列溶液的 pH: ① $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCN 溶液;

② $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 氯代乙酸 ClCH_2COOH ;

解 ① $c/K = 0.10/4.93 \times 10^{-10} = 2.0 \times 10^9 \gg 400$, 可简化计算。

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a c} = \sqrt{4.93 \times 10^{-10} \times 0.10} = 7.0 \times 10^{-6} \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \quad \text{pH} = 5.15$$

② $c/K = 0.10/1.4 \times 10^{-3} = 71 < 400$, 不可简化计算。

$$\frac{x^2}{0.10 - x} = 1.4 \times 10^{-3}, \quad \text{解此一元二次方程, 得}$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 0.011 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \quad \text{pH} = 1.96$$

例题 3

在250 cm³浓度为0.20 mol·dm⁻³氨水中,需加入多少克固体(NH₄)₂SO₄,才能使溶液中的OH⁻浓度降低100倍?

例题 3

在250 cm³浓度为0.20 mol·dm⁻³氨水中,需加入多少克固体(NH₄)₂SO₄,才能使溶液中的OH⁻浓度降低100倍?

解 0.20 mol·dm⁻³氨水中, $[\text{OH}^-] = \sqrt{1.77 \times 10^{-5} \times 0.20} = 1.9 \times 10^{-3} \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)}$

降低100倍,即 $[\text{OH}^-] = 1.9 \times 10^{-5} \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)}$ $\text{pOH} = 4.72$

$$\text{pOH} = \text{p}K_{\text{b}} + \lg \frac{c(\text{共轭酸})}{c(\text{共轭碱})} \quad 4.72 = 4.75 + \lg \frac{c}{0.20} \quad c = 0.19 \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)}$$

$$m((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2} \times 0.19 \times 0.250 \times 132 = 3.1 \text{ (g)}$$

选择题

- ① 下列各物种中，属于 N_2H_5^+ 的共轭碱的是 ()
- A. NH_3 B. N_2H_4 C. $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$
D. $\text{N}_2\text{H}_5\text{OH}$
- ② 根据 Pauling 的酸强度规则， H_3PO_4 、 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 HPO_3 的酸强度顺序为：()
- A. $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 > \text{HPO}_3$
B. $\text{HPO}_3 > \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 > \text{H}_3\text{PO}_4$
C. $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HPO}_3 > \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$
D. $\text{HPO}_3 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$
- ③ 下列各缓冲对，属于人体中的缓冲对的是：()
- A. $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^-$
B. $\text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$
C. $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{PO}_4^-$
D. $\text{HPO}_4^{2-} - \text{PO}_4^{3-}$

选择题

- ① 能把 HClO_4 与 HNO_3 的酸度区分开来的溶剂是：()
- A. 水
B. $\text{NH}_3(\text{l})$
C. $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
D. CH_3COOH
- ② 反应 $\text{F}_3\text{B-NF}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{F}_3\text{B-NH}_3 + \text{NF}_3$ 的反应类型是：()
- A. 酸碱加合反应
B. 酸取代反应
C. 碱取代反应
D. 双取代反应
- ③ 下列各式中，属于正确的水解反应方程式的是：()
- A. $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{OH}^-$
B. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
C. $\text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$
D. $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$

选择题

- ① 某氨基酸的酸电离常数 $K_a = 1.99 \times 10^{-10}$ ，其碱电离常数 $K_b = 5.25 \times 10^{-12}$ ， $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的该氨基酸溶液的 pH 为：()
- A. 6.21 B. 7.70 C. 2.72
D. 7.00
- ② 按照 Lewis 酸碱理论，反应 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ 属于：()
- A. 酸碱加合反应
B. 酸取代反应
C. 碱取代反应
D. 双取代反应
- ③ 在下列溶剂中，醋酸能作为强酸的溶剂是：()
- A. 水 B. $\text{HF}(\text{l})$ C. $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{l})$
D. $\text{NH}_3(\text{l})$

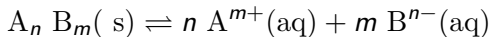
选择题

- ① 在纯硫酸中迁移速率最快的物种是：()
- A. H_2SO_4 B. OH^- C. SO_4^{2-}
D. HSO_4^-
- ② 下面的取代反应中，平衡常数大于 1 的反应为：()
- A. $\text{H}_3\text{N}-\text{BCl}_3 + \text{BF}_3 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{N}-\text{BF}_3 + \text{BCl}_3$
B. $\text{H}_3\text{N}-\text{BBr}_3 + \text{BCl}_3 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{N}-\text{BCl}_3 + \text{BBr}_3$
C. $\text{H}_3\text{N}-\text{BF}_3 + \text{BBr}_3 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{N}-\text{BBr}_3 + \text{BF}_3$
D. $\text{H}_3\text{N}-\text{BCl}_3 + \text{SiF}_4 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{N}-\text{SiF}_3 + \text{BCl}_3$

- 1 第三章知识回顾
- 2 酸碱体系的解析
- 3 第三章习题解答
- 4 第四章知识回顾**
- 5 第四章习题解答
- 6 知识补充 沉淀平衡体系

溶度积

对一般难溶电解质



溶度积常数: $K_{sp} = [A^{m+}]^n [B^{n-}]^m$

- 与温度有关, 但影响不大, 通常取 298 K
 - 浓度须用体积物质的量浓度
 - 多相离子平衡系统, 须有未溶解的固相存在
- 溶解度: 达到溶解平衡的饱和溶液的浓度

$$K_{sp} = [A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m = (ns_0)^n \cdot (ms_0)^m = n^n \cdot m^m \cdot (s_0)^{m+n}$$

溶度积规则

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_{sp} + RT \ln Q \quad \text{反应商 } Q = [A^{m+}]^n [B^{n-}]^m$$

- 当 $Q = K_{sp}$, 沉淀-溶解反应达平衡
- 当 $Q > K_{sp}$, 反应逆向进行, 产生沉淀
- 当 $Q < K_{sp}$, 反应正向进行, 沉淀溶解

影响难溶电解质沉淀的因素

- 同离子效应：加入有共同离子的强电解质使难溶电解质溶解度降低
- 盐效应：加入过量沉淀剂或其它非共同离子的强电解质，反而使沉淀的溶解度增大

溶液中离子总浓度增大，离子间相互牵制作用增强，使得难溶电解质解离的离子再结合的机会减小

沉淀溶解的方法

- 生成弱电解质使沉淀溶解
- 用氧化还原反应使沉淀溶解
- 生成配合物使沉淀溶解

- ① 第三章知识回顾
- ② 酸碱体系的解析
- ③ 第三章习题解答
- ④ 第四章知识回顾
- ⑤ 第四章习题解答**
- ⑥ 知识补充 沉淀平衡体系

例题 1

根据下列各物质的 K_{sp} 数据, 求溶解度 (S) (不考虑阴、阳离子的副反应)。

① BaCO_3 , $K_{sp} = 2.58 \times 10^{-9}$ (S 分别用 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 与 $\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$ 表示)。

② PbF_2 , $K_{sp} = 7.12 \times 10^{-7}$ (S 以 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 表示)。

③ $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $K_{sp} = 9.8 \times 10^{-26}$ [S 以 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 表示, 沉淀物电离生成 Ag^+ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 络离子]。

例题 1

根据下列各物质的 K_{sp} 数据, 求溶解度 (S) (不考虑阴、阳离子的副反应)。

① BaCO_3 , $K_{sp} = 2.58 \times 10^{-9}$ (S 分别用 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 与 $\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$ 表示)。

② PbF_2 , $K_{sp} = 7.12 \times 10^{-7}$ (S 以 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 表示)。

③ $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $K_{sp} = 9.8 \times 10^{-26}$ [S 以 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 表示, 沉淀物电离生成 Ag^+ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 络离子]。

解 ① $S = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{2.58 \times 10^{-9}}$

$$= 5.1 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) = 5.1 \times 10^{-5} \times 197.3 \times \frac{100}{1000} = 1.0 \times 10^{-3} (\text{g}/100\text{g H}_2\text{O})$$

$$\textcircled{2} S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{7.12 \times 10^{-7}}{4}} = 5.6 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

$$\textcircled{3} K_{sp} = (3S)^3 \cdot S = 27S^4 \quad S = \sqrt[4]{\frac{K_{sp}}{27}} = \sqrt[4]{\frac{9.8 \times 10^{-26}}{27}} = 2.5 \times 10^{-7} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

例题 2

当 SrCO_3 固体在 pH 为 8.60 的缓冲液中达平衡后, 溶液中 $[\text{Sr}^{2+}] = 2.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 试计算 SrCO_3 的溶度积。

以第 12 题

例题 2

当 SrCO_3 固体在 pH 为 8.60 的缓冲液中达平衡后, 溶液中 $[\text{Sr}^{2+}] = 2.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 试计算 SrCO_3 的溶度积。

以 SrCO₃ 为水

解
$$[\text{Sr}^{2+}] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 2.2 \times 10^{-4} \dots\dots\dots ①$$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_{a_2} = 5.6 \times 10^{-11}, \text{ 即 } \frac{(2.5 \times 10^{-9})[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5.6 \times 10^{-11}$$

整理, 得
$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 2.24 \times 10^{-2} \dots\dots\dots ②$$

将②代入①, 得

$$(45 + 1)[\text{CO}_3^{2-}] = 2.2 \times 10^{-4} \quad [\text{CO}_3^{2-}] = 4.8 \times 10^{-6} \text{ (mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{)}$$

$$K_{sp} = (2.2 \times 10^{-4})(4.8 \times 10^{-6}) = 1.1 \times 10^{-9}$$

例题 3

例 6.4 某石灰石试样含 CaCO_3 约 60%。称取此试样 0.25g，溶样后通过均相沉淀法制备出 CaC_2O_4 沉淀，过滤后使用 100 mL 低浓度 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液洗涤沉淀。要求洗涤导致的溶解损失小于 0.01%，洗涤液的浓度不应低于多少？ ($K_{\text{sp}} = 2.3 \times 10^{-9}$; $M_{\text{r,CaCO}_3} = 100.09$)

例题 3

例 6.4 某石灰石试样含 CaCO_3 约 60%。称取此试样 0.25g，溶样后通过均相沉淀法制备出 CaC_2O_4 沉淀，过滤后使用 100 mL 低浓度 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液洗涤沉淀。要求洗涤导致的溶解损失小于 0.01%，洗涤液的浓度不应低于多少？($K_{\text{sp}} = 2.3 \times 10^{-9}$; $M_{\text{r,CaCO}_3} = 100.09$)

解 根据题意，制备出的 CaC_2O_4 沉淀的量为：

$$n_{\text{CaC}_2\text{O}_4} = \frac{0.25 \times 0.60}{M_{\text{r,CaCO}_3}}$$

欲使 100 mL 洗涤液导致的溶解损失小于 0.01%，那么溶解到洗涤液中的 Ca^{2+} 的浓度为：

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{0.01\% n_{\text{CaC}_2\text{O}_4}}{0.1} = \frac{10^{-4} \times 0.25 \times 0.60}{0.1 M_{\text{r,CaCO}_3}}$$

将上式代入 K_{sp} 即可计算出符合要求的 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的最低浓度：

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Ca}^{2+}]} = \frac{K_{\text{sp}} 0.1 M_{\text{r,CaCO}_3}}{10^{-4} \times 0.25 \times 0.60} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

选择题

- ① 难溶电解质 $M_2S_3(s)$ 的溶解度 $S_0(\text{mol/L})$ 是其溶解度 K_{sp} 的函数，若不考虑其水解，它们的关系式为：()
- A. $S_0 = K_{sp}^{1/5}$
B. $S_0 = (K_{sp}/108)^{1/5}$
C. $S_0 = (K_{sp}/216)^{1/5}$
D. $S_0 = (K_{sp}/432)^{1/5}$
- ② 已知 $MO(OH)(s) \rightleftharpoons MO^+(aq) + OH^-(aq)$ 的 $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-24}$ ，则其饱和溶液的 pH 为：()
- A. 2 B. 12 C. 7
D. 0

- ① 第三章知识回顾
- ② 酸碱体系的解析
- ③ 第三章习题解答
- ④ 第四章知识回顾
- ⑤ 第四章习题解答
- ⑥ 知识补充 沉淀平衡体系**

沉淀溶解平衡

以沉淀 M_aB_b 为例

- 沉淀构晶离子： M^{b+} 和 B^{a-}
- 沉淀溶解
 - 固-液相间转移： $M_aB_b(s) \rightleftharpoons M_aB_b(l)$

$$S^0 = \frac{a_{M_aB_b(l)}}{a_{M_aB_b(s)}} \quad (5)$$

固相组分活度为 1

$$S^0 = a_{M_aB_b(l)} \quad (6)$$

- 液相中解离： $M_aB_b(l) \rightleftharpoons aM^{b+} + bB^{a-}$

$$K = \frac{a_{M^{b+}}^a a_{B^{a-}}^b}{a_{M_aB_b(l)}} \quad (7)$$

$$K_{sp}^0 = a_{M^{b+}}^a a_{B^{a-}}^b \quad (8)$$

沉淀的类型

按照颗粒的尺寸和形态，沉淀可以分为

- 晶形沉淀：颗粒最大，直径为 0.1~1 μm；
- 凝胶状沉淀：颗粒的直径为 0.02~0.1 μm；
- 无定形沉淀：颗粒最小，直径 < 0.02 μm。

强极性盐类一般形成晶形沉淀，如 BaSO_4 、 MgNH_4PO_4 等；

二价金属离子氢氧化物形成晶形沉淀，但是有形成无定形沉淀的趋势，如 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 等；

三价金属离子氢氧化物形成无定形沉淀的趋势更大，然而通过控制沉淀条件，也有可能获得晶形沉淀；

更高价态金属离子的水合氧化物、硫化物一般形成无定形沉淀。

沉淀的形成过程

沉淀形态既取决于沉淀性质，也与沉淀条件有关。事实上，通过控制条件，可以使晶形沉淀的颗粒更大，无定形沉淀更加致密。这些形态方面的改善，不仅方便过滤和洗涤操作，而且能够减少沉淀中的杂质。

沉淀的形成过程包括两个阶段：晶核形成和晶体生长。

过饱和溶液中，沉淀构晶离子因静电作用而自发聚集，形成离子对，离子对进而结合成离子群，离子群生长到一定尺寸就形成晶核。例如， BaSO_4 的晶核由 8 个构晶离子构成。晶核的这种形成机制称为均相成核作用。

晶核的另外一种形成机制称为异相成核作用，即溶液中的微小固体颗粒充当晶种，诱导构晶离子沉积而形成晶核。

沉淀的形成过程

由于空气中的尘埃、试剂中的不溶性杂质，溶液不可避免地混有极微小的外来固体颗粒。因此，异相成核作用总是存在，而且晶核数量基本稳定。均相成核作用只有在构晶离子浓度较高时才显著，而且晶核数量随构晶离子浓度的升高而增加。

晶体生长在宏观上表现为固体增多，微观上则存在两种不同的生长机制。一种机制是构晶离子按照特定晶格排列方式在晶核表面堆积，使晶核逐渐长大，形成更大的晶粒。另一种机制是构晶离子继续形成更多的晶核，由此产生大量的细小微晶，这些微晶倾向于聚集。前一种机制称为定向，后一种机制称为聚集。

表面能

$$\begin{aligned}
 \gamma &\equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \sigma} \right)_{T,p} \approx \frac{G(\text{ surf }) - G(\text{ bulk })}{\sigma_0} \\
 &\approx \frac{\Delta_{\text{sub}} U(\text{ bulk }) - \Delta_{\text{sub}} U(\text{ surf })}{\sigma_0} \\
 &\approx \frac{[Z(\text{ bulk }) - Z(\text{ surf })]\epsilon_{M-M}}{N_A \sigma_0} \\
 &= \frac{Z_V \epsilon_{M-M}}{N_A \sigma_0} \\
 &= \frac{\Delta_{\text{sub}} U(\text{ bulk })}{N_A \sigma_0} \frac{Z_V}{Z(\text{ bulk })}
 \end{aligned}$$

缺失的配位数导致表面不稳定

晶体外观的微观解释

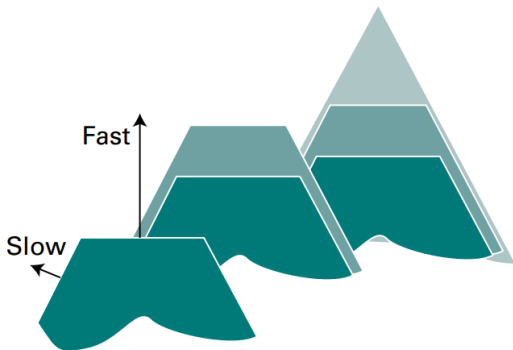


图 3: 晶体的生长

参考文献

- [1] 无机化学 (第二版). 张祖德. 中国科学技术大学出版社
- [2] 无机化学要点·例题·习题 (第4版). 张祖德. 中国科学技术大学出版社
- [3] 普通化学原理习题解答. 华彤文. 北京大学出版社
- [4] 分析化学 (第二版). 邵利民. 科学出版社
- [5] 分析化学题解——基于去公式化计算策略. 邵利民. 科学出版社
- [6] *Physical Chemistry*. Peter Atkins. Oxford Press



Thanks for Your Attention!
Any Questions?