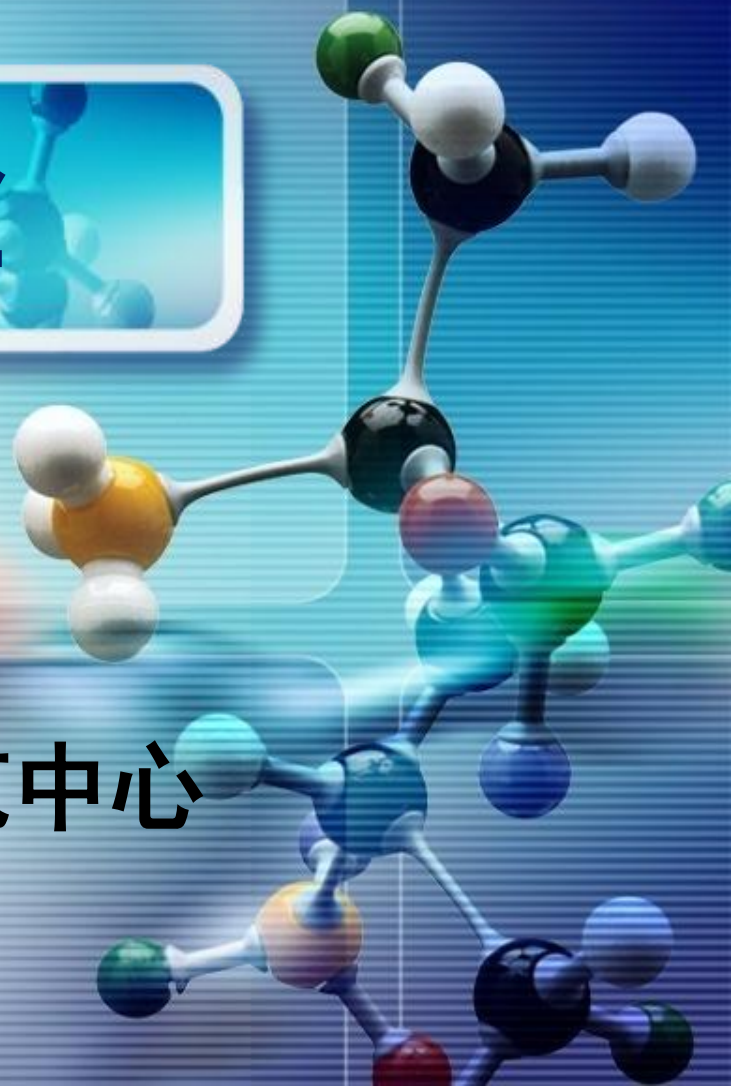




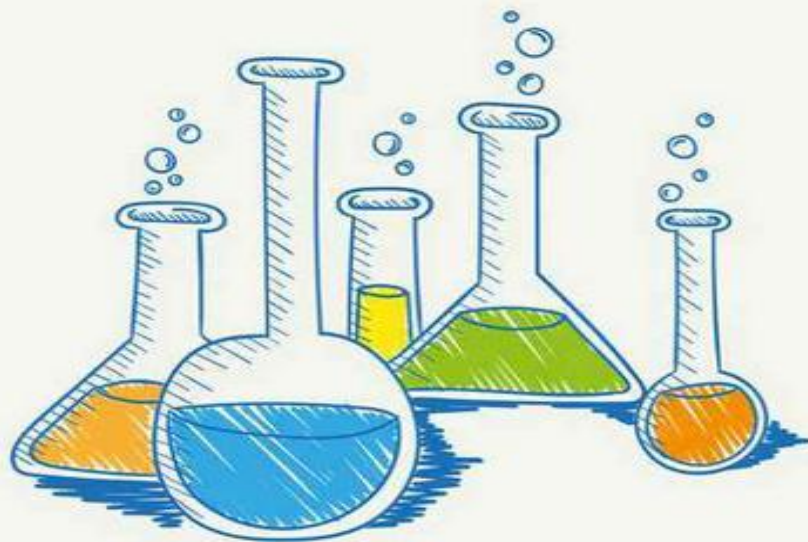
青岛科技大学
Qingdao University of Science & Technology

基础化学实验

基础化学实验中心
山东省省级实验教学示范中心



电离平衡和沉淀反应



一

实验目的

- 1 掌握同离子效应对离解平衡的影响。
- 2 了解盐类的水解和影响盐类水解的因素。
- 3 学习缓冲溶液的配制并了解其缓冲作用。
- 4 了解沉淀生成和溶解的条件及分步沉淀和沉淀的转化。



1. 同离子效应

弱酸或弱碱溶液达到解离平衡时，若加入与弱酸或弱碱具有**相同离子**的**易溶**强电解质时，解离平衡发生移动，使弱酸或弱碱的解离程度**减小**，这种作用称为同离子效应。

降低HAc
的解离度



增加更多的
 Ac^- （比如加入
 NaAc ）或
 H^+

平衡向左方移动

同离子效应

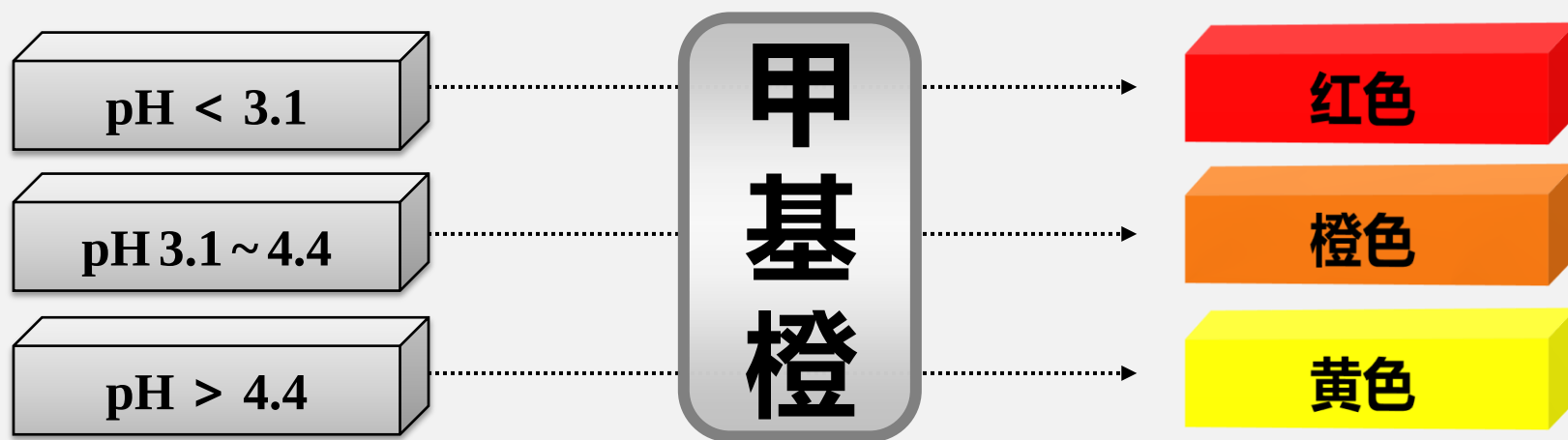




实验原理

1. 同离子效应

(1) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 的 $\text{pH} = 2.88$ (理论值)

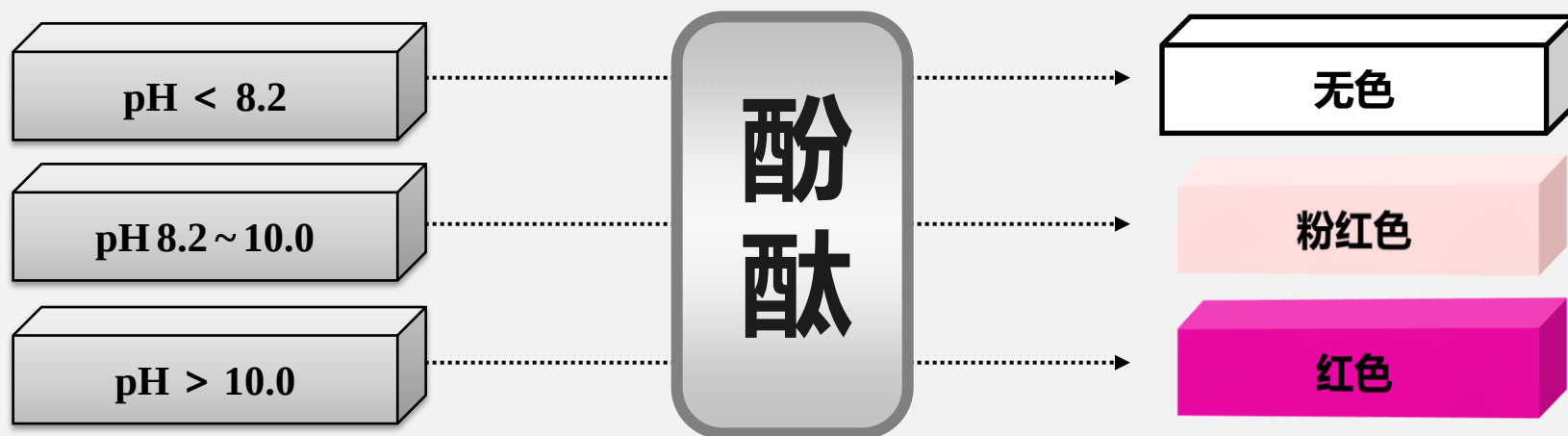


加 NaAc 后使 pH 变大, 所以甲基橙变黄色。



1. 同离子效应

(2) $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 $\text{pH} = 11.13$ (理论值)



加 NH_4Cl 后溶液酸性增强， pH 变小，所以红色变浅、甚至消失。



2. 缓冲溶液

弱酸及其共轭碱(如 $\text{HAc} - \text{NaAc}$), 弱碱及其共轭酸(如 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$) 具有抵抗外加酸碱而保持溶液 pH 基本不变的作用, 即缓冲作用, 此溶液称为缓冲溶液。

这种溶液一般是由弱酸及其共轭碱, 弱碱及其共轭酸或酸式盐配制而成。



缓冲溶液是不因少量的水、酸或碱的加入而明显改变其pH的溶液。

2. 缓冲溶液

1

由弱酸及其共轭碱所组成的缓冲溶液

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}^{\theta} - \lg \frac{C_{\text{弱酸}}}{C_{\text{弱碱}}}$$

2

由弱碱及其共轭酸所组成的缓冲溶液

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{b}}^{\theta} + \lg \frac{C_{\text{弱碱}}}{C_{\text{弱酸}}}$$

3. 盐类的水解

盐类的水解是酸碱反应的逆反应，水解后溶液的酸碱性取决于盐的类型。

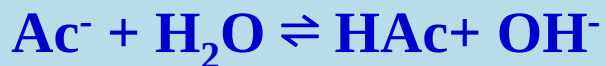


3. 盐类的水解

由于水解是吸热反应并有平衡存在，因此**升高温度**和**稀释溶液**都有利于水解的进行。

升高温度

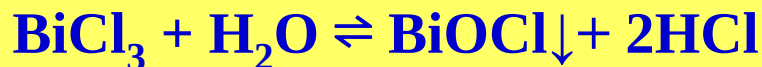
0.1 mol L⁻¹ NaAc溶液中加入1滴酚酞，小火加热此溶液。



升高温度使以上平衡右移，有利于Ac⁻水解，溶液碱性增强，颜色加深。

稀释溶液

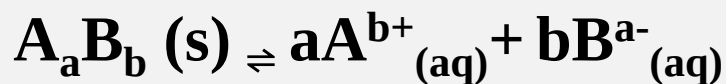
0.1 mol L⁻¹ BiCl₃溶液中加入 2 mL 水，继续滴加 2 mol L⁻¹ HCl。



加水稀释使以上平衡右移，有利于Bi³⁺水解，沉淀生成。加HCl使以上平衡左移，沉淀溶解。

4. 沉淀的生成和溶解

沉淀溶解平衡是难溶电解质（用通式 A_aB_b 表示）与溶液中由它解离产生的离子之间所建立的多相化学平衡。



$$K_{sp}^{\theta} = [A^{b+}]^a [B^{a-}]^b$$



根据溶度积规则可判断沉淀的生成和溶解:

离子积 $Q > K_{sp}^{\theta}$, 溶液过饱和, 有沉淀析出。

$Q = K_{sp}^{\theta}$, 饱和溶液, 处于沉淀溶解平衡状态。

$Q < K_{sp}^{\theta}$, 溶液未饱和, 无沉淀析出或沉淀溶解。

4. 沉淀的生成和溶解

同离子效应

在沉淀平衡体系中，若加入一定量含有与平衡离子**相同离子**的**易溶电解质**，则平衡向生成沉淀的方向移动，导致难溶电解质的**溶解度降低**。

盐效应

沉淀平衡体系中加入其他易溶电解质时，**电解质离子的作用增大了溶液中的离子强度**，使沉淀的**溶解度增加**的现象称为盐效应。

配位效应

在沉淀平衡体系中加入适当的**配位剂**，会使难溶化合物的**溶解度增大**，这种现象称为配位效应。

酸效应

酸度对沉淀溶解平衡的影响称为酸效应。

酸效应对**弱酸盐难溶化合物**的溶解度有较大影响。当溶液的**酸度较高**时，因弱酸根生成其**对应的共轭酸**，会使沉淀的**溶解度增大**。

影响沉淀
溶解平衡的
因素

4. 沉淀的生成和溶解

酸碱溶解法

利用酸或碱与难溶电解质的组分离子反应，生成可溶性弱电解质，使沉淀平衡向溶解的方向移动，可导致沉淀溶解。

氧化还原溶解法

一些溶度积常数很小的金属硫化物(如 CuS)，利用具有氧化性的酸(如 HNO_3 或王水)，通过发生氧化还原反应使沉淀溶解。

配位溶解法

利用配位反应，使难溶盐的组分离子形成可溶性的配离子，从而达到沉淀溶解的目的。

沉淀溶解的方法

5. 分步沉淀

如果溶液中含有多种离子，当逐步加入某种试剂可能与溶液中的几种离子发生反应而生成几种沉淀时，同样可以用**溶度积规则**来判断沉淀反应进行的次序。

分步沉淀

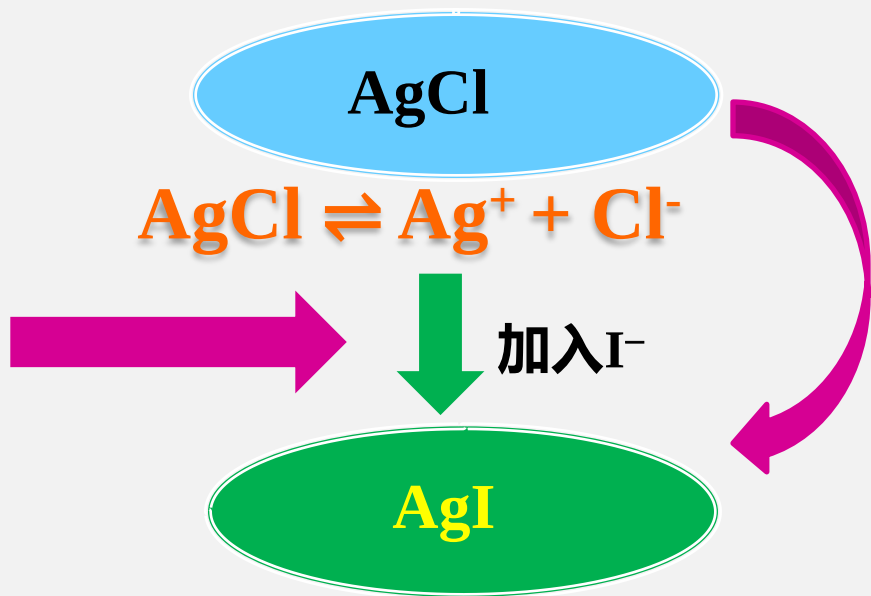
当第二种难溶电解质的离子积 (Q) 等于它的溶度积 K_{sp}^{θ} 时，第二种沉淀便开始析出。

当某种难溶电解质的离子浓度幂的乘积 (Q) 首先达到它的溶度积 K_{sp}^{θ} 时，这种难溶电解质便先沉淀出来。



6. 沉淀的转化

使一种难溶电解质转化为另一种难溶电解质的过程称为沉淀的转化。一般说来，**溶解度大**的难溶电解质容易转化为**溶解度小**的难溶电解质。



沉淀能否转化及转化的程度取决于两种**沉淀溶解度**的相对大小。

◆ 当**沉淀类型相同**时，**溶度积大**的沉淀容易转化成**溶度积小**的沉淀，而且**溶度积相差越大**，转化越完全。

◆ **沉淀类型不同**时，**溶解度大**的沉淀容易转化为**溶解度小**的沉淀。

1. 同离子效应

简明步骤	实验现象	反应式
(1) 1 mL 0.1 mol L ⁻¹ NH ₃ ·H ₂ O + 1d 酚酞 + 酚酞 + NH ₄ Cl (s)		$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \quad (\text{I})$ $\text{NH}_4\text{Ac} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{Ac}^-$
(2) 1 mL 0.1 mol L ⁻¹ HAc + 1d 甲基橙 + 甲基橙 + NH ₄ Ac(s)		$\text{HAc} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Ac}^- \quad (\text{II})$ $\text{NH}_4\text{Ac} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{Ac}^-$



2. 盐类的水解和影响盐类水解的因素

简明步骤	pH值 (测定)	pH值 (理论)	反应式
(1)用广泛试纸分别测定pH值： $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$ $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaAc}$ $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4$			$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAc} + \text{OH}^-$ $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$ $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{弱})$



2. 盐类的水解和影响盐类水解的因素

简明步骤	实验现象	反应式
(2) 温度 对水解的影响： 取少量 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{NaAc}$ 溶液 + 1d 酚酞 小火将此溶液加热		$\text{Ac}^{-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAc} + \text{OH}^{-}$
(3) 稀释 对水解平衡的影响 2d $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{BiCl}_3$ + 2mL 水 继续滴加 $2 \text{ mol L}^{-1} \text{HCl}$		$\text{BiCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BiOCl} \downarrow + 2\text{HCl}$ 平衡向左移动



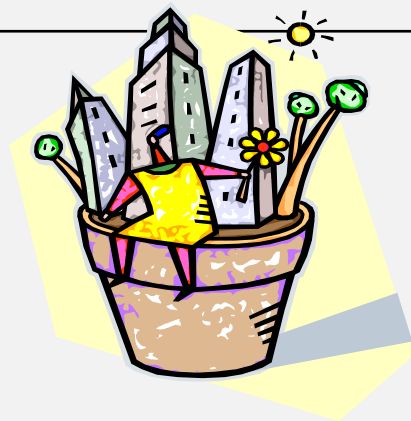
3. 缓冲溶液的配制和性质

简明步骤	溶液的pH值	
(1)1mL水+2d 0.1 mol L^{-1} HCl 1mL水+2d 0.1 mol L^{-1} NaOH 去离子水的pH值		
(2)配制两份缓冲溶液： a.10 mL 0.1 mol L^{-1} 氨水+10 mL 0.1 mol L^{-1} NH_4Cl b.10 mL 0.1 mol L^{-1} HAc +10 mL 0.1 mol L^{-1} NaAc	pH值 (酸度计)	pH值 (计算)
(3)在上述b中+约 4d 0.1 mol L^{-1} HCl 继续+约 8d 0.1 mol L^{-1} NaOH	溶液pH值：	



4. 沉淀的生成和溶解

简明步骤	实验现象	反应式
(1) 0.5 mL 饱和$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0.5 mL $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{CaCl}_2$ + 2mL $2 \text{ mol L}^{-1} \text{HCl}$ 并搅拌 0.5 mL 饱和$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0.5 mL $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{CaCl}_2$ + 2mL $2 \text{ mol L}^{-1} \text{HAc}$		$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NH}_4^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$ $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HC}_2\text{O}_4^-$ $\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$



4. 沉淀的生成和溶解

简明步骤	实验现象	反应式
(2) 1mL 0.1mol L ⁻¹ MgSO ₄ + 几滴 2 mol L ⁻¹ 氨水 继续滴加 0.1mol L ⁻¹ NH ₄ Cl		$\text{Mg}^{2+} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4^+$ $\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$



4. 沉淀的生成和溶解

简明步骤	实验现象	反应式
(3) ① $1\text{mL } 0.1\text{mol L}^{-1} \text{ZnSO}_4$ $+2\text{滴 } 0.1\text{mol L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$ 离心分离弃去清液，在沉淀中 $+ \text{几滴 } 2\text{mol L}^{-1} \text{HCl}$		$\text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{ZnS} \downarrow$ $\text{ZnS(s)} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2\text{S}$ (酸碱溶解法)
② $1\text{mL } 0.1\text{mol L}^{-1} \text{CuSO}_4$ $+2\text{滴 } 0.1\text{mol L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$ 离心分离弃去清液，在沉淀中 $+ \text{几滴 } 2\text{mol L}^{-1} \text{HCl}$ 离心分离弃去清液，在沉淀中 $+ \text{几滴 } 6\text{mol L}^{-1} \text{HNO}_3$ 并在水浴中加热		$\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuS} \downarrow$ $3\text{CuS(s)} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Cu(NO}_3)_2$ $+ 3\text{S} \downarrow + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ (氧化还原溶解法)



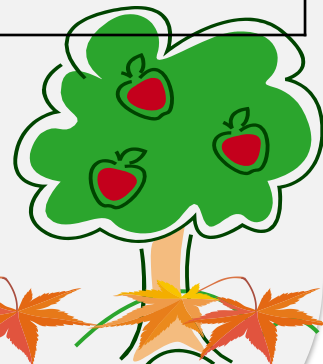
4. 沉淀的生成和溶解

简明步骤	实验现象	反应式
(4) 取5d $0.01\text{mol L}^{-1}\text{Pb}(\text{Ac})_2$ +5d $0.02\text{mol L}^{-1}\text{KI}$ 并振荡试管 继续加入少量 $\text{NaNO}_3(\text{s})$ 并振荡试管		$\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{PbI}_2\downarrow$ $\text{PbI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^-$



5. 分步沉淀

简明步骤	实验现象	反应式
(1) 取2滴$0.1\text{mol L}^{-1}\text{AgNO}_3$ +5d $0.1\text{mol L}^{-1}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ +3mL水稀释后 +几滴$0.1\text{mol L}^{-1}\text{K}_2\text{CrO}_4$并振荡 继续逐滴滴加$0.1\text{mol L}^{-1}\text{K}_2\text{CrO}_4$		$\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PbCrO}_4\downarrow$ $2\text{Ag}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{CrO}_4\downarrow$



5. 分步沉淀

简明步骤	实验现象	反应式
(2) 取2d $0.1\text{mol L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}$ +5滴$0.1\text{mol L}^{-1}\text{K}_2\text{CrO}_4$ 稀释至5mL+几滴$0.1\text{mol L}^{-1}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 沉降后，向上清液继续滴加 $0.1\text{mol L}^{-1}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$		$\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{PbS} \downarrow$ $\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PbCrO}_4 \downarrow$



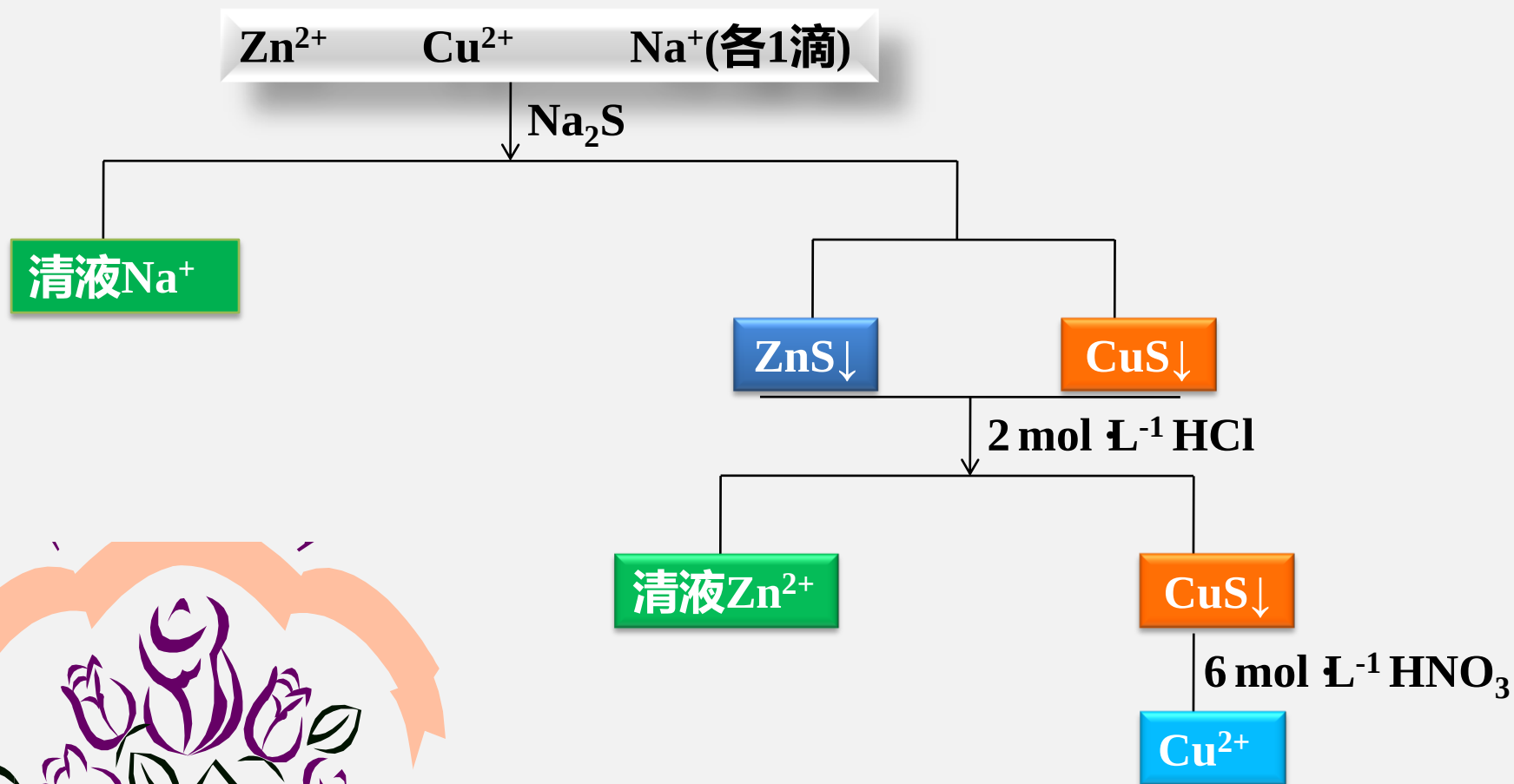
6. 沉淀的转化

简明步骤	实验现象	反应式
5滴 $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2$ + 几滴 $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ 振荡至沉淀完全， 离心分离后用少量水洗涤，然后在 PbCl_2 的沉淀中 + 3d $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KI}$ ， 将此沉淀再次分离并洗涤弃去清液，在沉淀中+几滴 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}$		$\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{PbCl}_2 \downarrow$ $\text{PbCl}_2 + 2\text{I}^- = \text{PbI}_2 \downarrow + 2\text{Cl}^-$ $\text{PbI}_2 + \text{S}^{2-} = \text{PbS} \downarrow + 2\text{I}^-$



三 实验内容

7. 沉淀法分离混合离子



四

注意事项

酸度计使用 注意事项

清洗电极时请轻轻擦拭，不可摩擦，用滤纸轻轻吸干。

用标准缓冲溶液校准酸度计时，按照pH值为 6.86，4.01，9.18的顺序，请勿打乱。

使用完毕后，请确保酸度计浸泡在饱和KCl溶液中，即电极帽中装有约1/3的饱和氯化钾溶液。

请将使用后的滤纸扔进垃圾桶中，不要扔进水池。



四

注意事项

1

试剂瓶勿动，只动滴管；

2

小滴管一一对应，不要张冠李戴；

3

产生有毒、有害气体的实验应在通风橱中做；

4

严格控制试剂用量；
节约使用pH试纸和滤纸，一次一张即可；

5

实验结束后洗净试管，试剂瓶按顺序摆放整齐，台面擦净。

五

思考与讨论

将10 mL 0.2 mol L^{-1} HAc溶液和10 mL 0.2 mol L^{-1} NaOH溶液混合，所得溶液是否具有缓冲能力？为什么？

是否可以仅用 K_{sp}^{θ} 的大小来判断生成沉淀的先后？

THANKS

THANKS

