

实验参考报告

实验 9 电离平衡与沉淀平衡

实验目的

1. 加深对电离平衡、沉淀平衡、水解平衡和同离子效应等基本原理解的理解。
2. 学习缓冲溶液的配制方法并试验其性质。
3. 试验并掌握沉淀的生成、溶解和转化条件。
4. 掌握离心分离基本操作，掌握 pH 试纸使用。

实验内容

实验内容	实验现象	解释及方程式					
一、电离平衡 1、同离子效应和电离平衡 10d 0.1mol/L $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ pH 试纸 +1d 酚酞 +少量 NH_4Ac (s)	pH \approx 9 玫瑰红色 褪为淡红色	$\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ ，呈碱性 加入铵盐后由于同离子 (NH_4^+) 效应，抑制 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 电离，pH 值减小。					
2、盐类水解①							
0.1mol/L 溶液							
pH 值	NH_4Cl	NH_4Ac	NaAc	NaCl	NaH_2PO_4	Na_2HPO_4	Na_3PO_4
测定值	4.8	6.4	6.7	6.4	4.4	8.5	11-12
计算值	5.1	7.0	8.9	7.0	4.1	10.1	12.8
强酸弱碱溶液呈酸性；强碱弱酸碱溶液呈碱性。 酸式盐酸碱性判断时：酸式盐不仅发生电离，还可能发生水解。如果水解程度大于电离程度时，溶液则呈碱性；反之呈酸性。							
② 10d 0.1mol/L NaAc +1d 酚酞 小火加热 冷却	溶液呈粉红色 溶液红色加深 溶液又呈粉红色	$\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAc} + \text{OH}^-$ 加热促进水解					
③ 5d FeCl_3 +冷水 5d FeCl_3 +热水	溶液为淡黄色 黄色絮状沉淀	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{H}^+$ 水解为吸热反应，温度升高，平衡向正反应方向移动，促进水解， $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 浓度较大，颜色较深。					
④1d 0.1mol/L SbCl_3 +数滴水 逐滴加入 6mol/L HCl 再滴加水	溶液呈白色浑浊状 pH=1 溶液变为无色澄清 又浑浊	$\text{Sb}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{SbOCl} + \text{H}^+$ 加水促进水解，加酸抑制水解，当 pH=1 时，已经水解很强烈了。					

3、缓冲溶液的配制和性质			
编号	配制缓冲溶液	pH 计算值	pH 测定值
1	3mL1mol/L 醋酸—3ml 1mol/L 醋酸钠	4.8	4.6
2	3mL1mol/L 醋酸—3ml 1mol/L 醋酸钠	5.8	6.2
3	3mL 0.1mol/L 醋酸加入 1d 酚酞，滴加 0.1mol/LNaOH 溶液至酚酞变红，半分钟不消失，再加入 3mL0.1mol/L 醋酸	4.8	4.8
4	3mL 1mol/L氨水—3mL 1mol/LNH ₄ Cl	9.3	9.7
编号 1 分两份，一份+3d0.1mol/LHCl pH=4.4 另一份+3d0.1mol/LNaOH pH=4.6 3mLH ₂ O+3d0.1mol/LHCl pH=3.0 3mLH ₂ O+3d0.1mol/LNaOH pH=9.0 与水不同，当缓冲溶液中加入少量的酸、碱时，溶液 pH 可以保持不变，即缓冲溶液具有稳定溶液 pH 的作用。			
4.溶度积规则应用			
①d0.1mol/LPb(NO ₃) ₂ +2d0.1mol/LKI	有黄色沉淀生成	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^{-} = \text{PbI}_2 \downarrow$ $Q_i = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^{-}]^2 = [0.1/3][0.2/3]^2 = 1.48 \times 10^{-4} > K_{sp} = 1.0 \times 10^{-9}$ ，所以有沉淀生成。	
②.001mol/LPb(NO ₃) ₂ +0.001mol/LKI	无现象	$Q_i = [\text{Pb}^{2+}][\text{I}^{-}]^2 = (0.1/3) \times (0.2/3)^2 = 1.48 \times 10^{-10} < K_{sp} = 1.0 \times 10^{-9}$ ，无沉淀生成。	
5.同离子效应和沉淀平衡 PbI ₂ 的饱和溶液+0.1mol/L KI		有黄色沉淀生成	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^{-} = \text{PbI}_2 \downarrow$ 饱和溶液 $Q_i = K_{sp}$ ，当加入 I ⁻ 时， $Q_i > K_{sp}$ 有沉淀生成。
6.沉淀的转化和分步沉淀			
①5d 0.1mol/L Pb(NO ₃) ₂ +5d0.1mol/L NaCl 离心分离、洗涤沉淀 沉淀+1d KI	有白色沉淀生成 沉淀由白色转变为黄色	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^{-} = \text{PbCl}_2 \downarrow$ $\text{PbCl}_2 + 2\text{I}^{-} = \text{PbI}_2 + 2\text{Cl}^{-}$ $K = K_{sp}(\text{PbI}_2) / K_{sp}(\text{PbCl}_2) = 1.0 \times 10^{-9} / 1.7 \times 10^{-5}$ K 值较大，反应向右进行很彻底。	
5d 0.1mol/L Pb(NO ₃) ₂ +5d饱和 Na ₂ SO ₄ 离心分离、洗涤沉淀 沉淀+3d 0.1mol/LK ₂ CrO ₄ 离心分离、洗涤沉淀 沉淀+3d 1mol/L Na ₂ S	有白色沉淀生成 沉淀由白色转变为黄色 沉淀由黄色转变为黑色	$\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{PbSO}_4 \downarrow$ $\text{PbSO}_4 + \text{CrO}_4^{2-} = \text{PbCrO}_4 \downarrow + \text{SO}_4^{2-}$ $\text{PbCrO}_4 + \text{S}^{2-} = \text{PbS} \downarrow + \text{CrO}_4^{2-}$ $\because K_{sp}(\text{PbS}) < K_{sp}(\text{PbCrO}_4) < K_{sp}(\text{PbSO}_4)$	
②2d 0.1 mol/L KCl+2d 0.1 mol/L K ₂ CrO ₄ +逐滴加入 0.1 mol/L AgNO ₃	溶液中先生成白色沉淀，后有砖红色沉	将 0.1 mol/L Cl ⁻ 沉淀所需的	

	淀生成	$[Ag^+]_1 = \frac{k_{sp}^\ominus}{0.1} = 1.77 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ <p>将 0.1 mol/L CrO_4^{2-} 沉淀所需的</p> $[Ag^+]_2 = \sqrt{\frac{k_{sp}^\ominus}{0.1}} = 3.35 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ <p>$[Ag^+]_1 < [Ag^+]_2$, 先生成白色 $AgCl$ 沉淀, Cl^- 沉淀完全后继续加 $AgNO_3$ 又有砖红色 Ag_2CrO_4 沉淀。最后的沉淀是 $AgCl$ 与 Ag_2CrO_4 的混合物。</p>
<p>7.沉淀的溶解</p> <p>① 1d 0.5mol/L $BaCl_2$ + 1d 饱和草酸铵 $((NH_4)_2C_2O_4)$ 再滴加 6mol/L HCl</p> <p>② 1d 0.1mol/L $AgNO_3$ 和 1d 0.1mol/L $NaCl$ 再滴加 6mol/L $NH_3 \cdot H_2O$</p> <p>③ 取试验 4 留下的 PbS 沉淀, 洗涤后 + 少许 6mol/L HNO_3, 水浴加热</p>	<p>有白色沉淀生成</p> <p>白色沉淀溶解</p> <p>有白色沉淀生成</p> <p>白色沉淀溶解</p> <p>黑色沉淀溶解, 溶液中有气泡和少量淡黄色沉淀生成</p>	$Ba^{2+} + C_2O_4^{2-} = BaC_2O_4 \downarrow$ $BaC_2O_4 + 2H^+ = H_2C_2O_4 + Ba^{2+}$ <p>由于弱电解质的形成使沉淀溶解</p> $Ag^+ + Cl^- = AgCl \downarrow$ $AgCl + 2NH_3 \cdot H_2O = [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2H_2O$ <p>配合物的形成使沉淀溶解</p> $3PbS + 8HNO_3 = 3Pb(NO_3)_2 + 3S \downarrow + 2NO \uparrow + 4H_2O$ <p>发生氧化还原使沉淀溶解</p>

思考与讨论:

1、试液“滴加”和“加入”操作的区别。

滴加是指每加 1 滴试剂后都必须摇匀、观察, 然后再加下 1 滴试剂; “加入”是一次性加入一定试剂。

在实验过程中加入适量及过量试剂时, 均需要逐滴加入, 即加一滴试剂, 振荡试管, 观察现象, 然后再加一滴, 重复操作, 直至不再变化为止。

2、pH 试纸的使用与数据记录

使用 pH 试纸时, 应用玻璃棒蘸取溶液点试、与相对应的标准色阶比色卡进行比色。

① 广泛 pH 试纸, 变色范围为 pH 1~14, 记录 pH 精确至 ±1。如与标准色阶比较时, pH 介于 4~5 之间, 不能记为 4.5

② 精密 pH 试纸, 有 0.5~5.0 或 5.5~9.0 等, pH 值间隔差为 ±0.5 (规格不同, 间隔也不同, 有 ±0.3 或 ±0.2 的) 应记作 4.0, 4.5, 5.0 等, 不能记作 4, 4.6, 5 等。

③ 检查确定气体的酸碱性时, 将 pH 试纸用蒸馏水润湿, 贴在玻璃片 (棒) 上, 置于试管口 (不能与试管接触), 根据 pH 试纸变色 (变红还是变蓝) 确定逸出的气体是酸性还是碱性, 不能用来测定气体的 pH。

3、两种溶液:

(1) 0.1 mol/L 盐酸 10mL 和 0.2mol/L 氨水 10mL 混合

(2) 0.2mol/L 盐酸 10mL 和 0.1mol/L 氨水 10mL 混合

以上两体系是否均属缓冲溶液? 为什么?

答: (1) 是, (2) 不是。

因为（1）混合后，是 NH_4Cl 与 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的混合物，是由弱碱与其共轭酸组成的体系，所以是缓冲溶液。

因为（2）混合后，是 NH_4Cl 与 HCl 的混合物，不是缓冲溶液。

4、将 BiCl_3 、 FeCl_3 、 SnCl_2 固体溶于水中发现溶液混浊，能否加热使其溶解？为什么？

答：不能。因为这三者都是强酸弱碱盐，容易发生水解，加热会促进水解，会使溶液更加混浊。

5、配制 0.1mol/L SnCl_2 溶液 50mL ，应如何正确操作？

称取 0.95g 固体 SnCl_2 ，溶于装有少量稀盐酸的**校正过体积的烧杯**中，待 SnCl_2 溶解后，再加水稀释至 50mL ，即得所需溶液（通常还要在溶液中加入几粒 Sn 金属以防溶液氧化变质）。