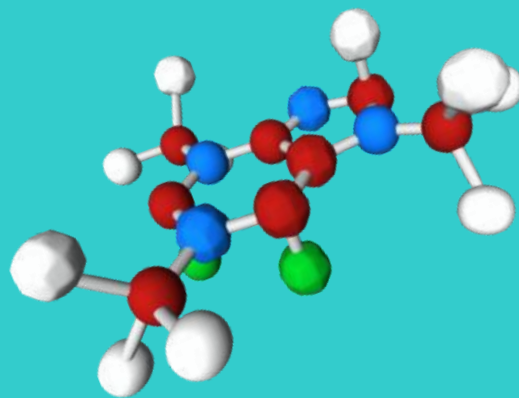


# 模块二 化学平衡与应用



化学





# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法



## 教学内容

第一节 难溶电解质的溶解平衡

第二节 沉淀滴定法

第三节 沉淀滴定法应用

第四节 称量分析法



## 知识目标

- ① 掌握溶度积原理、溶度积规则；
- ① 了解沉淀溶解平衡的特点；
- ① 掌握莫尔法、佛尔哈德法以及吸附指示剂法的基本原理和特点；
- ① 熟悉沉淀滴定法的应用；
- ① 了解重量分析法的基本原理与基本方法。



# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

## 能力目标

- ① 能正确进行有关沉淀溶解平衡的计算；
- ② 能正确的配制和标定银量法所需的标准溶液；
- ③ 能正确的应用银量法进行相关离子的测定；



# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

## 第一节 难溶电解质的溶解平衡

### 一、溶度积

#### 1. 溶度积常数与溶解度

难溶电解质沉淀溶解平衡的平衡常数称为溶度积常数，简称溶度积，记为  $K_{sp}^{\theta}$



# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

- 组成为 $A_mB_n$ 的任一难溶强电解质，在一定温度下的水溶液中达到沉淀溶解平衡时，平衡方程式为：



- 溶度积常数为：

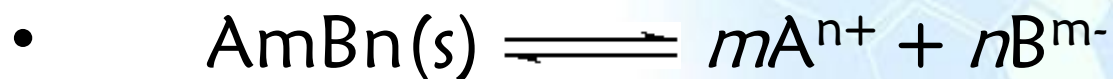
$$K_{sp}^{\theta} = [A^{n+}]^m \cdot [B^{m-}]^n$$



# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

## • 2. 溶度积规则

- 对任一难溶电解质，在水溶液中都存在下列解离过程：



- 在此过程中的任一状态，离子浓度的乘积用 $Q$ 表示为：

- $$Q = c(A^{n+})^m \cdot c(B^{m+})^n$$



## 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

- 当  $Q = K_{sp}^{\theta}$  时，溶液处于沉淀溶解平衡状态，此时的溶液为饱和溶液，沉淀与溶解处于动态平衡。
- 当  $Q > K_{sp}^{\theta}$  时，溶液处于过饱和状态，会有沉淀生成，随着沉淀的生成，溶液中离子浓度下降，直至  $Q = K_{sp}^{\theta}$  时达到平衡。
- 当  $Q < K_{sp}^{\theta}$  时，溶液未达到饱和，若溶液中有沉淀存在，沉淀会发生溶解，随着沉淀的溶解，溶液中离子浓度增大，直至  $Q = K_{sp}^{\theta}$  时达到平衡。若溶液中无沉淀存在，两种离子间无定量关系。





# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

## • 二、沉淀的完全程度

工业上，用沉淀反应制备产品或分离杂质时，只有沉淀生成是不行的，还需要沉淀的完全程度。通常认为，溶液中残留离子的浓度小于 $10^{-5} \text{ mol/L}$ ，可作为沉淀达到完全的条件。



# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

## · 三、分步沉淀

当溶液中含有几种能与同一沉淀剂反应的离子时，随着沉淀剂的加入，根据溶度积规则，所需沉淀剂浓度小的离子先生成沉淀，需要沉淀剂浓度大的离子后生成沉淀，这种现象称为分步沉淀。



# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

## • 四、同离子效应和盐效应

### 1. 同离子效应

向难溶电解质的溶液中加入与其具有相同离子的可溶性强电解质时，按照平衡移动原理，平衡将向生成沉淀的方向移动。这种因加入含有相同离子的强电解质而使难溶电解质的溶解度减小的现象称为同离子效应。



# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

## 2. 盐效应

当用沉淀反应来分离溶液中离子时，加入适当过量的沉淀剂可以使难溶电解质沉淀得更加完全。但如果沉淀剂过量太多，超过理论值的20%后，由于溶液中离子总量太大，反而会导致沉淀溶解，使沉淀的溶解度大增，这种现象称为盐效应。



# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

## ·五、沉淀的溶解方法

根据溶度积规则，沉淀溶解的必要条件是降低难溶电解质饱和溶液中某一离子的浓度，使  $Q < K_{sp}^{\theta}$  为了满足此条件，通常可以采用以下几种方法。



# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

- 1. 生成弱电解质
- (1) 生成弱酸
- (2) 生成弱碱
- (3) 生成水



# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

- 2. 发生氧化还原反应
- 通过氧化还原反应使难溶电解质中某一离子浓度减小。如不溶于盐酸的CuS，可以用具有氧化性的硝酸来溶解，原因硝酸能把S<sup>2-</sup>氧化为单质硫。



# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

- 3. 生成配离子
- 通过配位反应，使难溶电解质中某一离子浓度减小。如不溶于稀硝酸的AgCl，可以溶解在氨水中。





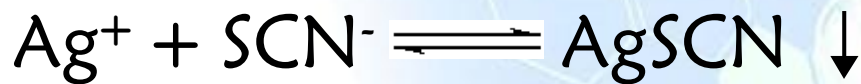
# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

- 4. 沉淀的转化
- 把一种沉淀转化为另一种沉淀的过程称为沉淀的转化。
- 一般来说，沉淀转化的方向总是朝着生成更难溶的电解质方向进行。



## 第二节 沉淀滴定法

• 沉淀滴定法是以沉淀反应为基础的一种滴定分析方法。目前，比较有实际意义的是生成难溶性银盐的沉淀反应。如



这种利用生成难溶银盐反应的测定方法称为银量法。



## 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

- 根据滴定过程中指示终点所用指示剂不同，银量法分为三种：铬酸钾指示剂法（莫尔法），铁铵矾指示剂法（佛尔哈德法），和吸附指示剂法（法扬斯法）。

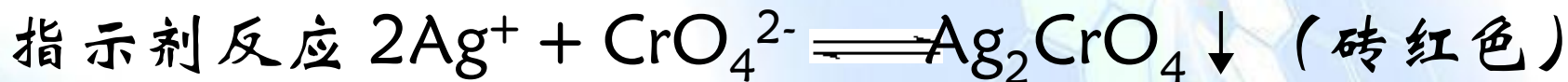
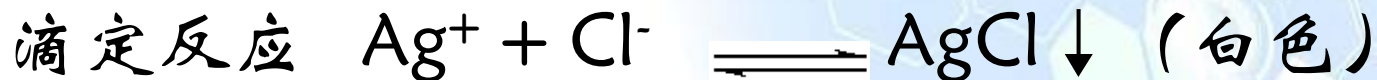


# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

## 一、莫尔法

### 1. 原理

在中性溶液中，加入适量的 $K_2CrO_4$ 作指示剂，以 $AgNO_3$ 标准溶液滴定 $Cl^-$ ，氯化银首先沉淀，当氯化银定量沉淀后，过量的滴定剂与指示剂反应，生成砖红色的铬酸银沉淀，指示终点。其反应为：



# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

## 2. 滴定条件

### (1) 指示剂用量

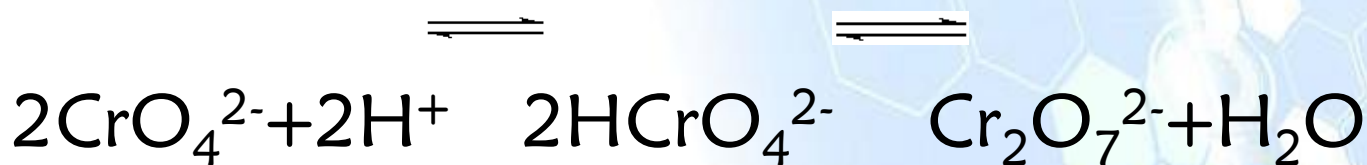
指示剂 $\text{CrO}_4^{2-}$ 的浓度必须合适，实际滴定时，通常在反应液总体积为50~100mL的溶液中，加入5%铬酸钾指示剂约1~2mL。



# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

## (2) 溶液的酸度

滴定应该在中性或弱碱性介质中进行。若酸度过高， $\text{CrO}_4^{2-}$ 将因酸效应转化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ，致使其浓度降低，导致 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 沉淀出现过迟甚至不沉淀。



若溶液的碱性太强，又将生成 $\text{Ag}_2\text{O}$ 沉淀。



# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

## 3. 应用范围

莫尔法主要用于 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 和 $\text{CN}^-$ 的测定，不适用于滴定 $\text{I}^-$ 和 $\text{SCN}^-$ 。

莫尔法也不适用于以 $\text{NaCl}$ 直接滴定 $\text{Ag}^+$ 。如用铬酸钾指示剂法测定 $\text{Ag}^+$ ，必须采用返滴定法。



# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

## • 二、佛尔哈德法

### 1. 原理

在酸性( $\text{HNO}_3$ )介质中, 以 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 作指示剂, 用 $\text{NH}_4\text{SCN}$ 或( $\text{KSCN}$ )滴定 $\text{Ag}^+$ 。



当 $\text{AgSCN}$ 定量沉淀后, 稍过量的 $\text{SCN}^-$ 便与 $\text{Fe}^{3+}$ 生成红色的配离子 $[\text{FeSCN}]^{2+}$ 指示终点。





# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

## 2. 滴定条件

### (1) 溶液的酸度

- 由于指示剂是 $\text{Fe}^{3+}$ ，滴定必须在酸性溶液中进行。
- 在酸性溶液中进行滴定是佛尔哈德法的最大优点，一些在中性或弱碱性介质中能与 $\text{Ag}^+$ 产生沉淀的阴离子都不能干扰滴定，选择性比较好。



## 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

### (2) 指示剂用量

铁离子浓度通常保持在 $0.015 \text{ mol/L}$ ，引起的误差很小，小于 $\pm 0.1\%$ 。

(3) 充分摇动，减少吸附。



# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

## 3. 应用范围

采用直接滴定法可以测定 $\text{Ag}^+$ 等；采用返滴定法可以测定 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 和 $\text{SCN}^-$ 等。



# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

## • 三、法扬司法

用吸附指示剂指示滴定终点的银量法，称为法扬司法。吸附指示剂一般是有机染料，当它被沉淀表面吸附后，会因为结构的改变而引起颜色的变化，从而指示滴定的终点。



# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

表7-1 常用的吸附指示剂和滴定酸度条件

指示剂	被测离子	滴定剂	酸度 (pH)
荧光黄	$\text{Cl}^-$	$\text{Ag}^+$	7~10
二氯荧光黄	$\text{Cl}^-$	$\text{Ag}^+$	4~6
曙红	$\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{SCN}^-$	$\text{Ag}^+$	2~10
溴甲酚绿	$\text{SCN}^-$	$\text{Ag}^+$	4~5
甲基紫	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Ag}^+$	$\text{Ba}^{2+}$ , $\text{Cl}^-$	酸性溶液
二甲基二碘荧光黄	$\text{I}^-$	$\text{Ag}^+$	中性



## 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

法扬司法可测定氯、溴、碘、硫氢根、银离子，一般在弱酸性到弱碱性下进行，方法简便，终点亦明显，较为准确，但反应条件较为严格。



# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

## 第三节 沉淀滴定法的应用

- 一、银量法标准滴定溶液的配制
- 1. 硝酸银标准溶液的配制和标定
- (1) 配制
- 可以用符合基准试剂要求的 $\text{AgNO}_3$ 直接配制成标准溶液。若用市售 $\text{AgNO}_3$ ，则采用间接配制法，先配成近似浓度溶液后，用基准物质 $\text{NaCl}$ 标定。



# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

- (2) 标定
- $\text{AgNO}_3$  标准溶液可用莫尔法进行标定，以  $\text{NaCl}$  作为基准物质，溶样后，在中性或弱碱性溶液中，以  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  作为指示剂，用  $\text{AgNO}_3$  溶液滴定。
- 达到化学计量点时，微过量的  $\text{Ag}^+$  与  $\text{CrO}_4^{2-}$  反应析出砖红色  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  沉淀，指示滴定终点。





# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

- 2.  $\text{NH}_4\text{SCN}$  标准溶液的配制和标定
- (1) 配制
- 市售的  $\text{NH}_4\text{SCN}$  常含有硫酸盐、硫化物等杂质，且容易潮解，因此只能用间接法配制。
- (2) 标定
- 标定  $\text{NH}_4\text{SCN}$  溶液最简便的方法是用  $\text{AgNO}_3$  标准溶液，以铁铵矾作指示剂采用佛尔哈德法进行滴定。



# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

## • 二、应用实例

### • 1. 测定生理盐水中NaCl含量

- 准确量取生理盐水，加入5% $K_2CrO_4$ 指示剂，以 $AgNO_3$ 标准溶液滴定至刚显砖红色，摇动后不褪色，即为滴定终点。从已知数据可以算出NaCl质量浓度。



# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

- 2. 银合金中银的测定
- 称取一定量的样品，用 $\text{HNO}_3$ 加热溶解制成溶液，但在溶解试样时，必须煮沸以逐去氮的低价氧化物，避免其与 $\text{SCN}^-$ 作用。加入铁铵矾指示剂，用 $\text{NH}_4\text{SCN}$ 标准溶液滴至淡红色，在剧烈振荡时亦不消失为止。



# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

- 3. 蔬菜产品中氯化物含量的测定
- 蔬菜产品在生长过程中常会遇到喷施含氯农药和化肥等，对于氯化物的测定可采用佛尔哈德法



# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

## 第四节 称量分析法

- 称量分析法也叫重量分析法，是通过称量物质的质量进行含量测定的方法。使用重量分析法进行测定，必须把被测组分从试样中分离出来并转化为一定的称量形式，按照分离方法的不同，重量法可分为以下几种。



# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

- 1. 沉淀法
- 利用沉淀反应使被测组分生成溶解度很小的沉淀，将沉淀过滤、洗涤后，烘干或灼烧成为组成一定的物质，然后称其质量，再计算被测组分的含量。



# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

- 分析的一般程序是：
- (1) 称样； (2) 溶解样品，配成稀溶液； (3) 控制反应条件； (4) 加入适量沉淀剂，使欲测成分沉淀为难溶性化合物； (5) 过滤； (6) 洗涤； (7) 烘干或灼烧至恒重； (8) 称量； (9) 计算被测成分的含量。



# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

## • 2. 挥发法

- 一般是通过加热或其它方法使试样中的被测组分挥发逸出，然后根据试样重量的减轻计算该组分的含量；或者当该组分逸出时，选择一吸收剂将经吸收，然后根据吸收剂重量的增加计算该组分的含量。





# 第七章 沉淀溶解平衡与沉淀测定法

## • 3. 萃取法

- 利用被测组份与其它组分在互不混溶的两种溶剂中分配比不同，加入某种提取剂使被测组分从原来的溶剂中定量转移至提取剂中而与其它组分分离，除去提取剂，通过称量干燥提取器的质量来计算被测组分的含量。

