

“分光光度法测定碘化铅溶度积常数”实验存在的问题及改进

韩福芹*, 王丽丽, 宋海岩, 曹晶晶, 郭丽

东北林业大学理学院化学化工系, 哈尔滨 150040

摘要: 针对“分光光度法测定碘化铅溶度积常数”实验测定方法中存在的问题, 提出了改进方法。用改进后的方法测定碘化铅溶度积常数, 减少了实验药品和污染, 简化了实验环节和数据处理过程, 使实验测定的数据更准确。并且根据热力学公式推导、计算和作图, 给出了 $\ln K_{sp}^{\ominus}$ 与 $1/T$ 关系的直线方程, 可以判断不同温度时测试结果的准确程度。

关键词: 溶度积常数; 实验改进; 分光光度法; 直线方程

中图分类号: G64; O6-3

Solution to the Problem of Spectrophotometric Determination of the Solubility Product Constant of Lead Iodide

HAN Fuqin *, WANG Lili, SONG Haiyan, CAO Jingjing, GUO Li

Department of Chemistry and Chemical Engineering, College of Science, Northeast Forestry University, Harbin 150040, P. R. China.

Abstract: Experimental procedure is improved to solve problems of spectrophotometric determination of the solubility product constant of lead iodide. With the improved method, experimental drugs and pollution are reduced, and experimental steps and data analysis are simplified, while keeping the accurate determination. With the derivation, calculation and drawing according to the thermodynamic formula, the linear equation of the relationship between $\ln K_{sp}^{\ominus}$ and $1/T$ is given, which can estimate the accuracy of the test results at different temperatures.

Key Words: Solubility product constant; Experimental improvement; Spectrophotometry; Linear equation

碘化铅溶度积常数测定实验是大学一年级无机化学实验中必做的一个实验。根据各学校、各专业的学时要求等不同, 测定碘化铅溶度积常数采用的方法主要有两种: 一种是离子交换法, 一种是分光光度法^[1-4], 分光光度法是更常采用的。但在长期的实验教学中发现, 分光光度法测定碘化铅溶度积常数的测定方法存在一定问题^[5], 导致测定数据与理论值相差较大, 影响对学生实验成绩的评定, 特别影响学生做实验的信心和兴趣。针对测定方法存在的问题, 研究了分光光度法测定碘化铅溶度积常数的实验过程, 简化了实验环节和数据处理过程, 使实验测定的数据更准确, 特别是减少了实验药品, 避免了浪费, 减少了污染, 符合绿色化学的理念。为了判断比较测试结果的准确程度, 通过热力学公式推导、计算和作图, 给出了 $\ln K_{sp}^{\ominus}$ 与 $1/T$ 的直线方程。

1 原测定方法存在的问题

通过分光光度法测定碘化铅溶度积常数的实验, 学生一方面可以学习分光光度计的使用方法,

收稿: 2018-07-13; 录用: 2018-11-01; 网络发表: 2018-11-19

*通讯作者, Email: hanfuqin@sina.com

基金资助: 黑龙江省高等教育教学改革项目(2017-38)

另一方面可以加深对原理的理解,是大学一年级实验中常采用的。但目前实验教材上的测定方法存在以下问题:

(1) 药品易拿错。虽然所用药品只有 6 种: $6.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCl}$ 、 $0.015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $0.035 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KI}$ 、 $0.0035 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KI}$ 、 $0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KNO}_2$ 和 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KNO}_2$, 但 $0.035 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KI}$ 与 $0.0035 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KI}$ 、 $0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KNO}_2$ 与 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KNO}_2$ 非常易混、拿错。如果加错试剂,将导致所做整个实验失败。

(2) 测定步骤繁琐。原方法测定实验步骤包括:① 配制标准溶液、显色;② 制备 PbI_2 饱和溶液、显色;③ 测定溶液的吸光度 A 。尤其是第二步操作比较繁琐,需要学生自己用移液管取相同体积的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液、不同体积的 KI 溶液和去离子水制备 3 份 PbI_2 饱和溶液(费时),用橡皮塞塞紧试管,充分摇荡,大约摇 20 min 后将试管静置 3–5 min。在装有干燥滤纸的干燥漏斗上将制得的含有 PbI_2 固体的饱和溶液过滤,同时用干净、干燥的试管接取滤液。弃去沉淀,保留滤液,需要耗时 40 min 以上。

(3) 所用器材多,且都需干燥处理。除配制标准溶液需要 5 支小试管外,还须用到 3 支大试管、6 支小试管、3 个漏斗,需要每次上课前,用干燥箱干燥所用的实验器材。所用干燥器材过多,处理麻烦。

(4) 实验数据处理麻烦、易错。本实验除 5 个标准溶液的数据处理外,每个样品测定还需要计算和填写 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的体积、 KI 溶液的体积、去离子水的体积、溶液总体积、 I^- 的初始浓度、 Pb^{2+} 的初始浓度、滤液反应后的吸光度 A 、由标准曲线查得的 $c(\text{I}^-)$ 、沉淀溶解平衡时 I^- 的浓度、沉淀溶解平衡时 Pb^{2+} 的浓度和碘化铅溶度积 11 个数据,3 份样品需要计算填写 33 个数据,加上最后计算碘化铅溶度积常数的平均值,需要计算填写 34 个数据,极易造成计算错误。

(5) 不同步显色,造成结果偏大。由于自制 PbI_2 饱和溶液所需时间较长,使 PbI_2 饱和溶液和标准溶液显色时间相差 40 min 到 1 h,使标准溶液吸光度减小 0.1–0.2,计算时查得的 $c(\text{I}^-)$ 数值偏大,最后的计算结果偏大。

2 实验改革与实施

2.1 实验改革思路

针对分光光度法测定碘化铅溶度积常数实验中存在的问题,我们进行了实验改进,改进的地方如下:

(1) 减少了 3 种药品,增加了 1 种药品,使实验药品减为 4 种: $6.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCl}$ 、 $0.0035 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KI}$ 、 $0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KNO}_2$ 、 PbI_2 饱和溶液。实验药品种类减少,减少了 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,减少了由于它过剩带来的污染,特别是减少了易拿错的 2 种药品: $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KNO}_2$ 和 $0.035 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KI}$,使实验出错的概率大大降低。

(2) 不需要现制备 PbI_2 饱和溶液,可以实验室先制备好 PbI_2 饱和溶液。该饱和溶液可以长期使用,只要在使用前半小时摇匀后静置即可,避免了操作繁琐。特别是避免了每次都制备 PbI_2 饱和溶液的损失。

制备 PbI_2 饱和溶液,以下三种方式都可以:① 将 PbI_2 固体溶于水制得;② $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和 KI 溶液反应制得 PbI_2 沉淀后,用蒸馏水洗涤沉淀 2–3 次,将此沉淀溶于水制得;③ 以前实验中剩余的 PbI_2 饱和溶液,底部有沉淀。每种方式制备的 PbI_2 饱和溶液,用前半小时震荡摇匀、静置。

(3) 绘制 $A-c(\text{I}^-)$ 标准曲线与原方法类似,但测定吸光度的溶液中先不加入 HCl ,测定之前,与样品同时加入 HCl 后,开始测定。

(4) 用吸量管分别在 3 支干净、干燥的小试管中加入 PbI_2 的饱和溶液 2.00 mL,再分别加入 2.00 mL

0.020 mol·L⁻¹ KNO₂ 溶液、2.00 mL 去离子水及 6.0 mol·L⁻¹ HCl 溶液 1 滴(测试前加入)。摇匀后, 分别倒入 2 cm 比色皿中, 以水做参比溶液, 在 525 nm 波长下测定溶液的吸光度 A 。

2.2 实验步骤

改进后的实验步骤简化为:

(1) 绘制 A - $c(\text{I}^-)$ 标准曲线。

在 5 支干净、干燥的小试管中分别加入 1.00、1.50、2.00、2.50、3.00 mL 0.0035 mol·L⁻¹ KI 溶液, 再分别加入 2.00 mL 0.020 mol·L⁻¹ KNO₂ 溶液、3.00 mL 去离子水及 1 滴 6.0 mol·L⁻¹ HCl 溶液(测试前加入)。摇匀后, 分别倒入比色皿中。以水做参比溶液, 在 525 nm 波长下测定吸光度 A 。以测得的吸光度 A 为纵坐标, 以相应 I^- 浓度为横坐标, 绘制出 A - $c(\text{I}^-)$ 标准曲线。

(2) 测定 PbI₂ 饱和溶液的吸光度。

① 将存储的 PbI₂ 饱和溶液在使用前摇匀、静置(进入实验室首先进行这步操作, 可节省时间), 半小时后过滤;

② 用吸量管分别取过滤后 PbI₂ 饱和溶液 2.00 mL 加入 3 个干燥的小试管中, 再各分别加入 2.00 mL 0.020 mol·L⁻¹ KNO₂ 溶液、2.00 mL 去离子水及 6.0 mol·L⁻¹ HCl 溶液 1 滴(测试前加入)。摇匀后, 分别倒入 2 cm 比色皿中, 以水做参比溶液, 在 525 nm 波长下测定溶液的吸光度 A 。

(3) 数据记录与处理。

将实验中得到的各项数据记入表格中, 计算得到碘化铅溶度积常数。

2.3 实验结果

用改进后的实验方法测定了 19 °C 时碘化铅溶度积常数, 测定标准溶液吸光度数据如表 1 所示。

表 1 I^- 标准溶液的浓度和吸光度(A)

$10^4 c(\text{I}^-)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	A	$10^4 c(\text{I}^-)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	A
5.83	0.150	11.7	0.303
8.08	0.210	13.1	0.343
10.0	0.256		

绘制 A - $c(\text{I}^-)$ 标准曲线如图 1 所示。

碘化铅饱和溶液吸光度数据测定及碘化铅溶度积常数(19 °C)计算如表 2 所示。

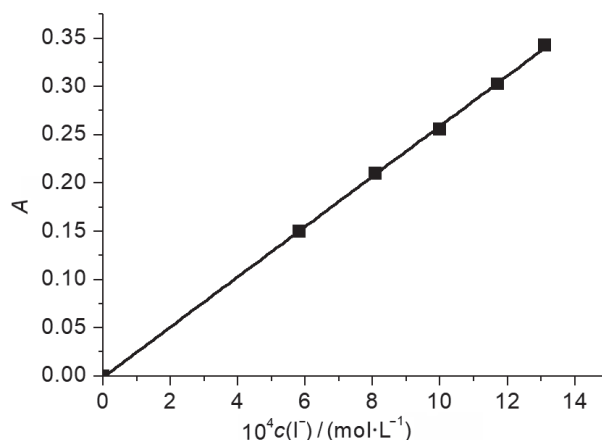


图 1 A - $c(\text{I}^-)$ 标准曲线

表2 数据记录和处理

试管编号	A	$10^4 c(\text{I}^-)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$10^3 b/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$10^3 d/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$10^9 K_{\text{sp}}^\ominus(\text{PbI}_2)$
1	0.217	8.3	2.49	1.24	7.7
2	0.217	8.3	2.49	1.24	7.7
3	0.215	8.3	2.49	1.24	7.7

A 为滤液反应后的吸光度; $c(\text{I}^-)$ 由标准曲线查得; b 为沉淀溶解平衡时 I^- 的浓度;

d 为沉淀溶解平衡时 Pb^{2+} 的浓度, $d = b/2$; $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{PbI}_2) = (b/2) \cdot b^2$

应用改进后的测试方法测得的碘化铅溶度积常数平均值为 7.7×10^{-9} , 比采用原方法^[4]测得的数据更准确, 原方法在 $15\text{--}20\text{ }^\circ\text{C}$ 之间测得的数据一般在 $2.0 \times 10^{-8}\text{--}3.0 \times 10^{-8}$ (文献值 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时 9.8×10^{-9})。应用改进后的测试方法, 还分别测试了 5 、 10 、 15 、 20 、 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时碘化铅的溶度积常数, 分别为: 2.8×10^{-9} 、 4.2×10^{-9} 、 5.5×10^{-9} 、 8.3×10^{-9} 和 1.05×10^{-9} , 与文献值 2.6×10^{-9} 、 3.9×10^{-9} 、 5.4×10^{-9} 、 7.5×10^{-9} 和 9.8×10^{-9} 相比接近^[6]。误差主要来自作图, 由标准曲线查 $c(\text{I}^-)$ 。

学生实验也可增加不同温度时碘化铅溶度积常数测定, 但只须测一个高于室温 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 左右、一个低于室温 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 左右时的值即可, 也可测一个低于室温 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 左右、一个低于室温 $5\text{ }^\circ\text{C}$ 左右时的值。将装有 PbI_2 饱和溶液的试管置于水浴, 控制温度, 保持 15 min 以上(期间应不时震荡试管几次), 取其溶液, 按前述 PbI_2 饱和溶液的吸光度测试方法同样测试, 数据可按表 2 记录和处理, 也可进一步参照下述表 3 和图 2 记录和处理。

2.4 溶度积与温度关系的直线方程

查文献一般只能查得 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时碘化铅溶度积常数, 如果测定时的温度不是此温度, 不好判断测试结果的好坏。根据 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \times \Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ ^[6], 则 $\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R}$, 则 $\ln K_{\text{sp}}^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R}$, 将不同温度时的碘化铅溶度积常数文献值代入, 求出不同温度时的 $K_{\text{sp}}^\ominus$ 和 $1/T$, 数据如表 3 所示。

表3 不同温度的 $\ln K_{\text{sp}}^\ominus$ 和 $1/T$ 数据

T/K	$10^3 T^{-1}/\text{K}^{-1}$	$10^9 K_{\text{sp}}^\ominus$	$\ln K_{\text{sp}}^\ominus$
278	3.60	2.6	-19.77
283	3.53	3.9	-19.36
288	3.47	5.4	-19.04
293	3.41	7.5	-18.71
298	3.36	9.8	-18.44

以 $1/T$ 作横坐标、 $\ln K_{\text{sp}}^\ominus$ 作纵坐标作图, 得到 $\ln K_{\text{sp}}^\ominus$ 和 $1/T$ 关系图, 如图 2 所示。

由图 2 可求得该直线方程的斜率和截距, 得到直线方程 $\ln K_{\text{sp}}^\ominus = -5520(1/T) + 0.1161$, 将测试时的热力学温度代入, 可求出该温度时的碘化铅溶度积常数文献值, 与之对照, 可知测试结果准确程度。

3 结语

改进实验方法后, 可以减少所用药品的数量, 特别是去掉了 2 种容易拿混的药品, 从原来的 6 种减为 4 种。减少了实验环节, 省略了 PbI_2 饱和溶液的制备环节, 减少了出现错误的机会, 避免了

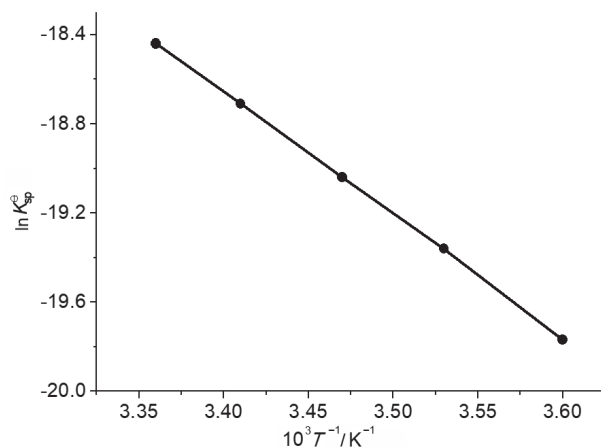


图2 $\ln K_{sp}^{\ominus}$ 和 $1/T$ 关系图

药品的浪费,也减小了污染。特别是缩短了样品溶液和标准溶液显色时间,使测定结果更准确,简化并减少了一半的实验数据计算处理。改进后的测定碘化铅溶度积常数的方法是一个简便易行、值得采用的方法,特别是根据给出的 $\ln K_{sp}^{\ominus}$ 与 $1/T$ 的直线方程,学生可知自己测试结果是否准确,教师也可评价测试结果的优劣。

参 考 文 献

- [1] 胡忠勤,贾佩云.基础实验化学教程.哈尔滨:东北林业大学出版社,2009.
- [2] 贾佩云,陈春霞.无机及分析化学实验.北京:化学工业出版社,2013.
- [3] 北京师范大学无机化学教研室.无机化学实验.第3版.北京:高等教育出版社,2001.
- [4] 大连理工大学无机化学教研室.无机化学实验.第2版.北京:高等教育出版社,2004.
- [5] 杜小旺,孙明雷.重庆师范大学学报(自然科学版),2003,20(4),37.
- [6] 宋天祐,程鹏,王杏乔,徐家宁.无机化学.第2版.北京:高等教育出版社,2010.