

金属硫化物的生成及相关问题的探讨

黑龙江省大庆实验中学 163316 高 晶

一、问题的提出

在教学中,我们经常用反应



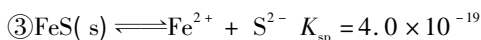
来制备少量硫化氢气体,而用反应



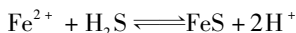
来除去溶液中的 Cu^{2+} 。为何 H_2S 通入含 Fe^{2+} 的溶液中无沉淀生成,而通入含 Cu^{2+} 的溶液中会生成沉淀,且沉淀完全?这是学生和一些教师比较困惑的问题。

二、问题的探究

1. Fe^{2+} 与 H_2S 不能生成 FeS 沉淀的理论计算
 FeS 、 H_2S 在溶液中存在如下平衡:



①、②、③式叠加得:



$$K = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{S}) \cdot c(\text{Fe}^{2+})} = \frac{K_1 K_2}{K_{\text{sp}}} = 2.3 \times 10^{-3}$$

可以看出, Fe^{2+} 与 H_2S 反应的平衡常数 $K = 2.3 \times 10^{-3} \ll 1$, Fe^{2+} 与 H_2S 几乎不生成 FeS 沉淀。

例如,把 H_2S 通入含 Fe^{2+} 的溶液(Fe^{2+} 的初始浓度为 0.10 mol/L) 至饱和(已知 H_2S 饱和溶液的浓度为 0.10 mol/L) 其反应的部分可以由下列关系式求得,设有 $x \text{ mol/L}$ Fe^{2+} 转化为沉淀,则

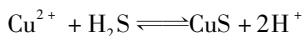


$$0.10 - x \quad 0.10 \quad 2x$$

$$K = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{S}) \cdot c(\text{Fe}^{2+})} = \frac{2x^2}{0.10 \times (0.10 - x)} = 2.3 \times 10^{-3}$$

解得 $x = 0.002369$, 即只有 2.369% 的 Fe^{2+} 转化为 FeS , Fe^{2+} 与 H_2S 很难生成 FeS 沉淀。

2. Cu^{2+} 与 H_2S 能生成 CuS 沉淀的理论计算
根据上述方法,我们可以进行如下计算。



$$K = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{S}) \cdot c(\text{Cu}^{2+})} = \frac{K_1 K_2}{K_{\text{sp}}} = 1.54 \times 10^{14}$$

可以看出, Cu^{2+} 与 H_2S 反应的平衡常数 $K = 1.54 \times 10^{14} \gg 1$, Cu^{2+} 与 H_2S 完全生成 CuS 沉淀。

例如,把 H_2S 通入含 Cu^{2+} 的溶液(Cu^{2+} 的初始浓度为 0.10 mol/L) 至饱和,其沉淀的部分可以由下列关系式求得,设有 $x \text{ mol/L}$ Cu^{2+} 转化为沉淀,则

$$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CuS} + 2\text{H}^+ \quad K = 1.54 \times 10^{14}$$

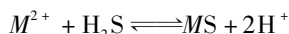
$$0.10 - x \quad 0.10 \quad 2x$$

$$K = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{S}) \cdot c(\text{Cu}^{2+})} = \frac{2x^2}{0.10 \times (0.10 - x)} = 2.3 \times 10^{-3}$$

解得 $x = 0.10$, 即几乎所有的 Cu^{2+} 都转化为 CuS , Cu^{2+} 与 H_2S 能完全沉淀。

三、结论及拓展

一般认为,溶液中离子浓度小于 10^{-5} mol/L , 该离子沉淀已经完全; K 小于 10^{-5} , 该反应几乎不能进行。某金属阳离子 M^{2+} 与 H_2S 的反应如下:



$$K = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{S}) \cdot c(M^{2+})} = \frac{K_1 K_2}{K_{\text{sp}}} = 9.23 \times 10^{-22} / K_{\text{sp}}$$

I. 若 M^{2+} 沉淀完全, 设初始 $c(M^{2+}) = 0.10 \text{ mol/L}$, 沉淀后残留的 $c(M^{2+}) < 10^{-5} \text{ mol/L}$, $c(\text{H}^+) = 0.20 \text{ mol/L}$, H_2S 饱和溶液的浓度为 0.10 mol/L , 代入上式, 得 $K_{\text{sp}} < 2.31 \times 10^{-26}$ 。

II. 若 M^{2+} 不能沉淀, 则反应平衡常数 $K = 9.23 \times 10^{-22} / K_{\text{sp}} < 10^{-5}$, 得 $K_{\text{sp}} > 9.23 \times 10^{-17}$ 。

根据上述分析计算, 我们可以得出如下结论:

1. 若 $K_{\text{sp}} > 9.23 \times 10^{-17}$, M^{2+} 与 H_2S 无 MS 沉淀生成。

2. 若 $K_{\text{sp}} < 2.31 \times 10^{-26}$, M^{2+} 与 H_2S 生成 MS 沉淀。

3. 若 K_{sp} 在二者之间, M^{2+} 与 H_2S 部分沉淀。

对于结论 1 和结论 3, 可以通过调节溶液 pH 的方法, 增大 $c(\text{S}^{2-})$ 的浓度, 使金属离子沉淀完全。但如果溶液 pH 过高, 金属离子可能生成相应的氢氧化物沉淀。

(收稿日期: 2014-06-28)