

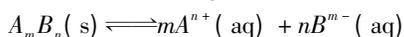
溶度积知识总结及应用归纳

四川省内江市第十三中学 641000 陈玉泉

一、基础知识总结

1. 基本定义

溶度积: 当溶液中的沉淀达到溶解平衡状态时, 各离子浓度均保持一定, 其离子浓度幂的乘积为一特定常数, 该常数就称之为溶度积常数, 简称为溶度积, 并用字母 K_{sp} 表示。以沉淀溶解平衡



为例, 则溶度积为 $K_{sp}(A_m B_n) = c^m(A^{n+}) \cdot c^n(B^{m-})$ 。

2. 常数本质

溶度积的大小与难溶电解质的溶解度有一定关系, 它是对难溶电解质溶解能力的反映, 其本质上还是属于化学平衡常数。

3. 影响因素

由于溶解度常数 K_{sp} 本质上属于化学平衡类的常数, 因此其大小会受到温度的影响, 会随温度的变化而变化。另外其大小与沉淀的量和溶液中离子的浓度无关, 与难溶电解质的性质有关。

4. 一般规律

对于同类型的难溶电解质, K_{sp} 的值越小, 则溶解度越小, 越容易转化为沉淀; 对于不同类型的难溶电解质, 不能仅根据 K_{sp} 来判断溶解度的大小。通常沉淀会向着 K_{sp} 更小的方向转化, 对于 K_{sp} 较为接近的沉淀, 两者可以相互转化。

5. 相关规则

根据化学平衡移动原理来分析沉淀平衡体系, 可总结出沉淀生成和溶解的相关规律。一般可根据难溶电解质溶液中离子积(离子浓度幂的乘积) Q_c 与 K_{sp} 的相对大小来判断给定条件下难溶电解质沉淀的生成与溶解, 可分以下三种情形:

(1) $Q_c < K_{sp}$, 难溶电解质溶液为不饱和溶液, 没有沉淀析出, 如继续加入难溶电解质, 难溶电解质还会继续溶解。

(2) $Q_c = K_{sp}$, 难溶电解质溶液为饱和溶液, 此时沉淀与溶解处于平衡状态。

(3) $Q_c > K_{sp}$, 难溶电解质溶液为过饱和溶液,

有沉淀析出, 沉淀析出直至 $Q_c = K_{sp}$, 即达到溶液饱和和停止。

溶度积规则是对难溶电解质离子平衡移动规律的总结, 根据此规律可以对溶液中相关离子浓度进行控制, 在使用该规则时应注意以下事项:

(1) 根据平衡移动原理可知 $Q_c > K_{sp}$ 时会有沉淀生成, 但是如果沉淀生成的量是极少的, 则难以直接观察到, 溶液也不一定会变浑浊。另外形成了过饱和的溶液, $Q_c > K_{sp}$, 但可能依然观察不到沉淀。

(2) 由于有副反应发生, 如果按照理论来计算所需沉淀剂的浓度, 其浓度与被沉淀离子浓度幂的乘积不应超过 K_{sp} 。

(3) 有时向溶液中加入过量的沉淀剂, 由于溶液中有配离子的生成, 不会有沉淀生成。

二、溶度积应用

1. 利用溶度积常数判断沉淀的生成与溶解

判断沉淀的生成与溶解是溶度积常数的重要应用, 该类题型一般会给出溶液的体积, 便于求解相关离子的物质的量浓度, 判断沉淀的情况需要计算溶液的相关离子的离子积, 将其与溶度积进行比较, 从而对溶液的状态作出判断。

例 1 将 5 mL 的 0.002 mol/L 的 $BaCl_2$ 溶液与 5 mL 的 0.02 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液混合, 该温度下 $K_{sp}(BaSO_4) = 1.1 \times 10^{-10}$, 下列对沉淀的判断正确的是()。

- A. 有沉淀生成 B. 无沉淀生成
C. 无法确定

解析 判断混合溶液是否有沉淀生成需要比较溶液中离子积 Q_c 与溶度积 K_{sp} 的相对大小, 等体积混合后相关离子的物质的量浓度会减半, 则混合溶液中 $Q_c = c(Ba^{2+}) \cdot c(SO_4^{2-}) = 1.0 \times 10^{-5} > K_{sp}$, 由相关规则可知难溶电解质溶液为过饱和溶液, 有沉淀生成。故正确答案为 A。

2. 比较饱和溶液中离子的浓度

由于溶度积表示的是溶液中的沉淀达到溶解

平衡状态时各离子浓度幂的乘积常数,因此可利用溶度积常数比较饱和溶液中相关离子的浓度大小。题设通常会给出难溶电解质的溶度积,要求对对应离子浓度进行排序,求解时需要紧密联系溶度积常数表达式。

例2 现已知: $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$, $K_{sp}(\text{AgI}) = 1.5 \times 10^{-16}$, $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2.0 \times 10^{-12}$ 。在下列的难溶盐的饱和溶液中,试判断 Ag^+ 浓度的大小顺序,正确的是()。

- A. $\text{AgCl} > \text{AgI} > \text{Ag}_2\text{CrO}_4$
- B. $\text{AgCl} > \text{Ag}_2\text{CrO}_4 > \text{AgI}$
- C. $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 > \text{AgCl} > \text{AgI}$
- D. $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 > \text{AgI} > \text{AgCl}$

解析 由浓度积的表达式可知, AgCl 饱和溶液中 $c(\text{Ag}^+) = [K_{sp}(\text{AgCl})]^{1/2} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。同理可求 AgI 饱和溶液中 $c(\text{Ag}^+) = 1.2 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, Ag_2CrO_4 饱和溶液中 $c(\text{Ag}^+) = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。因此 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 > \text{AgCl} > \text{AgI}$, 故正确答案为 C。

3. 利用溶度积常数判断沉淀的相互转化

利用溶度积常数可以有效判断沉淀是否可以相互转化,该类题型通常会给出特定情形下的溶度积,并明确溶液所处的状态,如浑浊液、悬浊液等,以求添加物对原物质的影响,分析过程需要比较对应难溶电解质溶度积的大小。

例3 已知温度为 25°C 条件下, $K_{sp}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 5.61 \times 10^{-12}$, $K_{sp}[\text{MgF}_2] = 7.42 \times 10^{-11}$ 。下列选项说法正确的是()。

- A. 温度为 25°C 时,饱和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶液中 $c(\text{Mg}^{2+})$ 比饱和 MgF_2 溶液中的 $c(\text{Mg}^{2+})$ 大
- B. 温度为 25°C 时,向 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的悬浊液中加入少量的固体 NH_4Cl , 则 $c(\text{Mg}^{2+})$ 将会增大
- C. 温度为 25°C 时,固体 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在 0.01 mol/L 氨水与在 0.01 mol/L NH_4Cl 溶液中的 K_{sp} 相比,前者比后者小
- D. 温度为 25°C 时,向 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 悬浊液中加入 NaF 溶液后,悬浊液的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不可能转化为 MgF_2

解析 对于 A 选项, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶度积比 MgF_2 的小,因此对应溶液中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 电离出的 Mg^{2+} 的浓度要比 MgF_2 溶液电离出的小,错误;对

于 B 选项,由于 NH_4^+ 会与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 电离出的 OH^- 相结合,促使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的正向电离,因此 $c(\text{Mg}^{2+})$ 会增大,故正确;对于 C 选项,由于溶度积常数 K_{sp} 仅与温度有关,而与溶液的溶度无关,因此在不同溶液中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 K_{sp} 应相等,故错误;对于 D 选项,由化学平衡移动原理可知,改变相关离子的浓度,可能促使溶度积小的沉淀转化为溶度积较大的沉淀,根据已知可知 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 MgF_2 的溶度积相差不大,因此向 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 悬浊液中加 F^- ,可能使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 转化为 MgF_2 ,故错误。正确答案为 C。

4. 判断沉淀生成的先后顺序

判断沉淀生成的先后顺序是对溶度积常数的另一重要应用,一般考题给出含有多种离子的溶液,向溶液中滴加某种溶液,判断沉淀生成的顺序。求解时同样需要结合难溶电解质溶度积常数的表达式,分别计算相同条件下的离子浓度,一般通过比较离子浓度的数量级即可判断沉淀出现的顺序。

例4 已知 $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$, $K_{sp}(\text{AgBr}) = 7.7 \times 10^{-13}$, $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2.0 \times 10^{-12}$ 。某一溶液中含有 Cl^- 、 Br^- 和 CrO_4^{2-} ,且离子浓度均为 0.01 mol/L ,现向上述溶液中逐滴滴加 0.01 mol/L 的 AgNO_3 溶液,则三种阴离子沉淀生成的先后顺序为()。

- A. Cl^- 、 Br^- 、 CrO_4^{2-}
- B. CrO_4^{2-} 、 Br^- 、 Cl^-
- C. Br^- 、 Cl^- 、 CrO_4^{2-}
- D. Br^- 、 CrO_4^{2-} 、 Cl^-

解析 判断阴离子沉淀生成的先后顺序,实际上就是根据溶度积公式比较对应的离子溶度,由 AgCl 、 AgBr 和 Ag_2CrO_4 的溶度积可知产生沉淀时 Ag^+ 的浓度分别为:

$$c_1(\text{Ag}^+) = \frac{K_{sp}(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)} = 1.8 \times 10^{-8} \text{ mol/L}, c_2(\text{Ag}^+) = \frac{K_{sp}(\text{AgBr})}{c(\text{Br}^-)} = 7.7 \times 10^{-11} \text{ mol/L}, c_3(\text{Ag}^+) = \sqrt{\frac{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{c(\text{CrO}_4^{2-})}} = 1.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

则 $c_2(\text{Ag}^+) < c_1(\text{Ag}^+) < c_3(\text{Ag}^+)$,则对应的沉淀生成顺序为 Br^- 、 Cl^- 、 CrO_4^{2-} ,故正确答案为 C。

(收稿日期:2018-03-25)