

例谈高考试题对溶度积的考查

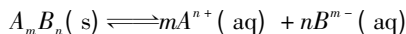
湖南省浏阳市第一中学 410300 晏雄

从化学高考考纲要求与高考试题的呈现情况可以看出,难溶电解质的溶解平衡在高考中的要求逐年在提高。新增了“理解溶度积(K_{sp})的含义,能进行相关计算”。溶度积常数的考查是对理解溶解平衡和数学运算能力的双重考查,考题灵活多变、常考常新。在组织教学与复习时既要理清溶解平衡的基础知识又要熟悉各类题型。

一、溶度积的必备知识

1. 溶度积定义

沉淀在溶液中达到沉淀溶解平衡状态时,各离子浓度保持不变(或一定),其离子浓度幂的乘积为一个常数,这个常数称之为溶度积常数,简称溶度积,用 K_{sp} 表示。



$K_{sp}(A_m B_n) = c^m(A^{n+}) \cdot c^n(B^{m-})$ 注意状态要标示。

2. 有关溶度积的注意事项

(1) K_{sp} 只与温度有关,而与沉淀的量和溶液中的离子的浓度无关。

(2) 一般来说,对同种类型难溶电解质, K_{sp} 越小,其溶解度越小,越易转化为沉淀。不同类型难溶电解质,不能根据 K_{sp} 比较溶解度的大小。沉淀一般向 K_{sp} 更小的方向转化, K_{sp} 接近的沉淀可相互转化。

(3) 可通过比较溶度积与溶液中有关离子浓度幂的乘积——离子积(Q_c)的相对大小判断难溶电解质在给定条件下的沉淀生成或溶解情况:

$Q_c > K_{sp}$, 有沉淀生成;

$Q_c = K_{sp}$, 溶液为饱和溶液;

$Q_c < K_{sp}$, 沉淀逐渐溶解。

二、溶度积的常考题型

题型一: 基本概念的考查

例 1 (2014 年重庆理综题 3) 下列叙述正确的是()。

A. 浓氨水中滴加 $FeCl_3$ 饱和溶液可制得 $Fe(OH)_3$ 胶体

B. CH_3COONa 溶液中滴加少量浓盐酸后 $c(CH_3COO^-)$ 增大

C. $Ca(HCO_3)_2$ 溶液与过量 $NaOH$ 溶液反应可得到 $Ca(OH)_2$

D. $25^\circ C$ 时 $Cu(OH)_2$ 在水中的溶解度大于其在 $Cu(NO_3)_2$ 溶液中的溶解度

解析 选项 A, $c(OH^-)$ 较大只能得到 $Fe(OH)_3$ 沉淀, A 错; 选项 B, 由于发生 $CH_3COO^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH$, 滴加少量浓盐酸后, 导致 $c(CH_3COO^-)$ 减小, B 错; 选项 C, $CaCO_3$ 较 $Ca(OH)_2$ 溶解度更小, 生成 $CaCO_3$ 沉淀, 即: $Ca(HCO_3)_2 + 2NaOH(过量) = CaCO_3 \downarrow + Na_2CO_3 + 2H_2O$, C 错; 选项 D 根据溶解平衡: $Cu(OH)_2(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$, 在 $Cu(NO_3)_2$ 溶液中平衡左移, 故 $25^\circ C$ 时 $Cu(OH)_2$ 在水中的溶解度大于其在 $Cu(NO_3)_2$ 溶液中的溶解度, D 正确。

题型二: 溶度积常数的应用

(1) 利用溶度积常数判断沉淀的生成

例 2 (2017 年理综全国卷 I 题 27) 某滤液中 $c(Mg^{2+}) = 0.02 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 加入双氧水和磷酸(设溶液体积增加 1 倍), 使滤液中 Fe^{3+} 恰好沉淀完全即溶液中 $c(Fe^{3+}) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 此时是否有 $Mg_3(PO_4)_2$ 沉淀生成? (列式计算)。 $FePO_4$ 、 $Mg_3(PO_4)_2$ 的 K_{sp} 分别为 1.3×10^{-22} 、 1.0×10^{-24} 。

解析 Fe^{3+} 恰好沉淀完全时, $c(PO_4^{3-}) = \frac{1.3 \times 10^{-22}}{1.0 \times 10^{-5}} \text{ mol} \cdot L^{-1} = 1.3 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $Q_c = c^3(Mg^{2+}) \times c^2(PO_4^{3-}) = (0.01)^3 \times (1.3 \times 10^{-17})^2 = 1.7 \times 10^{-40} < K_{sp}[Mg_3(PO_4)_2]$, 因此不会生成 $Mg_3(PO_4)_2$ 沉淀。

(2) 利用溶度积常数判断沉淀的溶解

例 3 (2016 年海南化学题 5) 向含有 $MgCO_3$ 固体的溶液中滴加少许浓盐酸(忽略体积变化), 下列数值变小的是()。

A. $c(CO_3^{2-})$ B. $c(Mg^{2+})$

C. $c(H^+)$ D. $K_{sp}(MgCO_3)$

解析 $MgCO_3$ 部分溶解, $c(Mg^{2+})$ 增大, $K_{sp}(MgCO_3)$ 不变, 故 $c(CO_3^{2-})$ 减小, A 正确。

(3) 利用溶度积常数判断沉淀的转化

例4 (2013年北京理综题10)实验:
①0.1 mol · L⁻¹ AgNO₃溶液和0.1 mol · L⁻¹ NaCl溶液等体积混合得到浊液a,过滤得到滤液b和白色沉淀c;②向滤液b中滴加0.1 mol · L⁻¹ KI溶液,出现浑浊;③向沉淀c中滴加0.1 mol · L⁻¹ KI溶液,沉淀变为黄色。下列分析不正确的是()。

- A. 浊液a中存在沉淀溶解平衡:
AgCl(s) ⇌ Ag⁺(aq) + Cl⁻(aq)
- B. 滤液b中不含有Ag⁺
- C. ③中颜色变化说明AgCl转化为AgI
- D. 实验可以证明AgI比AgCl更难溶

解析 A. 根据浊液a中含有AgCl沉淀,存在沉淀溶解平衡,A正确;B. 滤液为AgCl的饱和溶液,也存在沉淀的溶解平衡,B错误;C. 白色AgCl沉淀转化为黄色AgI沉淀,实验证明AgI比AgCl更难溶,C、D正确;答案:B。

题型三: 溶度积常数的有关计算

(1) 利用溶度积常数计算离子浓度的大小

例5 (2015年海南化学题15)已知K_{sp}(AgCl) = 1.8 × 10⁻¹⁰ 若向50 mL 0.018 mol · L⁻¹的AgNO₃溶液中加入50 mL 0.020 mol · L⁻¹的盐酸,混合后溶液中的Ag⁺的浓度为___ mol · L⁻¹。

解析 产生AgCl沉淀,Cl⁻过量,其浓度为1.0 × 10⁻³ mol · L⁻¹ 溶液中c(Ag⁺) = (1.8 × 10⁻¹⁰ ÷ 1.0 × 10⁻³) mol · L⁻¹ = 1.8 × 10⁻⁷ mol · L⁻¹。

(2) 利用溶度积常数计算溶液的pH

例6 (2015年江苏化学题18)已知:K_{sp}[Al(OH)₃] = 1 × 10⁻³³, K_{sp}[Fe(OH)₃] = 8 × 10⁻³⁹ pH = 7.1时Mn(OH)₂开始沉淀。室温下,除去MnSO₄溶液中的Fe³⁺、Al³⁺(使其浓度小于1 × 10⁻⁶ mol · L⁻¹)需调节溶液pH范围为___。

解析 K_{sp}[Al(OH)₃]值较K_{sp}[Fe(OH)₃]大,使其浓度小于1 × 10⁻⁶ mol · L⁻¹所需的pH也较大 c(OH⁻) = (1 × 10⁻³³ ÷ 1 × 10⁻⁶)^{1/3} mol · L⁻¹ = 1.0 × 10⁻⁹ mol · L⁻¹ pH = 5;故答案为5 < pH < 7.1。

(3) 利用溶度积常数进行综合计算

例7 已知25℃时K_{sp}[Fe(OH)₃] = 8.0 × 10⁻³⁹ 该温度下反应Fe(OH)₃ + 3H⁺ ⇌ Fe³⁺ + 3H₂O的平衡常数为___(列式并计算)。向0.001 mol · L⁻¹ FeCl₃溶液中通入氨气(溶液体积

变化忽略不计),开始沉淀时溶液的pH为___(lg5 = 0.7)。

解析
$$K = \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c^3(\text{H}^+)} = \frac{c(\text{Fe}^{3+}) \times c^3(\text{OH}^-)}{c^3(\text{H}^+) \times c^3(\text{OH}^-)}$$
$$= \frac{K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{K_{\text{w}}^3} = \frac{8.0 \times 10^{-39}}{(1.0 \times 10^{-14})^3} = 8.0 \times 10^3$$
$$c(\text{OH}^-) = (8.0 \times 10^{-39} \div 1 \times 10^{-3})^{1/3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$
$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = -\lg 5.0 \times 10^{-3} = 2.3$$

题型四: 结合图像或流程考查溶度积常数

例8 (2015年山东理综题31)毒重石的主要成分BaCO₃(含Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺等杂质),实验室利用毒重石制备BaCl₂ · 2H₂O的流程如图1:

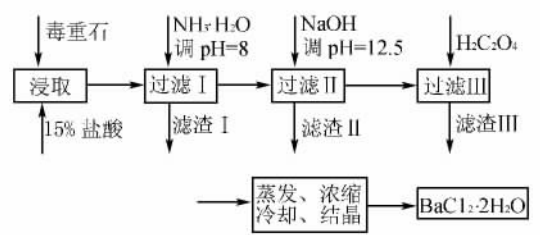


图1

(2) 几种金属离子形成氢氧化物的pH如表1。

表1

	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺
开始沉淀时的pH	11.9	9.1	1.9
完全沉淀时的pH	13.9	11.1	3.2

加入NH₃ · H₂O调节pH = 8可除去___(填离子符号) 滤渣II中含___(填化学式)。加入H₂C₂O₄时应避免过量,原因是___。

已知: K_{sp}(BaC₂O₄) = 1.6 × 10⁻⁷, K_{sp}(CaC₂O₄) = 2.3 × 10⁻⁹。

解析 从流程信息可以看出通过调pH与加草酸逐步除去Fe³⁺、Mg²⁺、Ca²⁺,同时防止产生BaC₂O₄沉淀。根据流程图和表中数据,加入NH₃ · H₂O调pH为8,只有Fe³⁺完全沉淀,故可除去Fe³⁺;加入NaOH调pH = 12.5, Mg²⁺也完全沉淀, Ca²⁺部分沉淀,所以滤渣II中含Mg(OH)₂、Ca(OH)₂;根据K_{sp}(BaC₂O₄) = 1.6 × 10⁻⁷, H₂C₂O₄过量时Ba²⁺转化为BaC₂O₄沉淀, BaCl₂ · 2H₂O产品的产量减少。

(收稿日期: 2017-10-10)