

掌握技巧 突破高分

——浅析沉淀溶解平衡的计算

安徽省灵璧中学 (234200) 张 瑞

沉淀溶解平衡是高考的高频考点,在最近的几年高考试题中频繁出现.在2018全国卷考纲中的要求是:了解难溶电解质的沉淀溶解平衡、理解溶度积(K_{sp})的含义,能进行相关的计算.而沉淀溶解平衡的计算又可以全面地考查学生对知识的熟练程度和运算能力,这也是全国卷“突破难点、注重运算”的特色之一.但是考生往往搞不清 K_{sp} 的计算方法,运算思路不清晰,耗时耗力不得分,这就造成了很多学生对 K_{sp} 计算“谈虎色变”,有些考生就直接放弃这种题型.那么采用什么策略才可以将这种题型突破得到高分,笔者觉得应该从以下几方面入手.

一、必备知识储备

1. 表达式: $A_m B_n(s) \rightleftharpoons mA^{n+}(aq) + nB^{m-}(aq)$
 为例 $K_{sp} = c(A^{n+})^m \cdot c(B^{m-})^n$.

2. 影响因素: K_{sp} 只与难溶电解质的性质和温度有关,与沉淀的量和溶液的离子浓度无关.

3. Q_c 与 K_{sp}

(1) $Q_c < K_{sp}$: 溶液未饱和,无沉淀析出;

(2) $Q_c = K_{sp}$: 溶液饱和,处于平衡状态;

(3) $Q_c > K_{sp}$: 溶液过饱和,有沉淀析出.

4. 某离子沉淀完全一般指其浓度 $\leq 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

5. 一般情况下由 K_{sp} 大的转化成小的,但是 K_{sp} 相差不大的,可以实现由溶度积大的向小的反转.

二、 K_{sp} 的计算类型和解题技巧

1. 已知两种沉淀的 K_{sp} , 计算某离子的浓度

解题技巧 此类题一般是在混合溶液中生成沉淀,求解时应注意:

(1) 溶液混合时,体积改变,对应的浓度也发生变化.

(2) 先用已知的 $K_{sp}(A_m B_n)$ 和另一种离子的浓度 $c(B^{m-})$, 解出共同离子 $c(A^{n+})$, 再利用 $K_{sp}(A_w C_n)$ 和共同离子 $c(A^{n+})$ 求出另外一种离子 $c(C^{w-})$.

典型例题 1 (2017 全国卷 I 题 27 节选) 若“滤液②”中 $c(\text{Mg}^{2+}) = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 加入双氧水和磷酸(设溶液体积增加 1 倍), 使 Fe^{3+} 恰好沉淀完全即溶液中 $c(\text{Fe}^{3+}) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时是

否有 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀生成? ____ (列式计算). 已知: FePO_4 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 的 K_{sp} 分别为 1.3×10^{-22} 、 1.0×10^{-24} .

解析 先解出共同离子 $c(\text{PO}_4^{3-})$: Fe^{3+} 恰好沉淀完全其浓度为 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{1.3 \times 10^{-22}}{1.0 \times 10^{-5}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.3 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 再利用已知的镁离子浓度求 Q_c : $Q_c = c^3(\text{Mg}^{2+}) \cdot c^2(\text{PO}_4^{3-}) = 0.01^3 \times (1.3 \times 10^{-17})^2 = 1.7 \times 10^{-40} < K_{sp}[\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2]$

因此不会生成 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀.

对点演练 1 (2016 全国卷 I 题 27 节选) 溶液中 Cl^- 恰好沉淀完全(浓度等于 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 时, 溶液中 $c(\text{Ag}^+)$ 为 ____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时溶液中 $c(\text{CrO}_4^{2-})$ 等于 ____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. (已知 Ag_2CrO_4 、 AgCl 的 K_{sp} 分别为 2.0×10^{-12} 和 2.0×10^{-10}).

解析 当溶液中 Cl^- 完全沉淀时, 即 $c(\text{Cl}^-) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据溶度积常数 $K_{sp}(\text{AgCl}) = 2.0 \times 10^{-10}$, 可得溶液中 $c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{sp}(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{2.0 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-5}} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 则此时溶液中

$c(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{c^2(\text{Ag}^+)} = \frac{2.0 \times 10^{-12}}{(2.0 \times 10^{-5})^2} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. 利用 K_{sp} 转化的关系, 求离子的浓度之比

解题技巧: 此类题一般针对相同类型的两种沉淀的混合溶液, 列出 K_{sp} 之比, 约去同种离子, 得到

不同离子的浓度之比. 列式为 $\frac{K_{sp}(AB)}{K_{sp}(AC)} = \frac{c(A^+)c(B^-)}{c(A^+)c(C^-)} = \frac{c(B^-)}{c(C^-)}$.

典型例题 2 (2015 全国卷 I 题 28 节选) 某浓缩液中含有 I^- 、 Cl^- 等离子, 取一定量的浓缩液, 向其中滴加 AgNO_3 溶液, 当 AgCl 开始沉淀时, 溶液中 $\frac{c(\text{I}^-)}{c(\text{Cl}^-)}$ 为: _____. 已知: $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$, $K_{sp}(\text{AgI}) = 8.5 \times 10^{-17}$.

解析 因为在同一溶液中,有相同浓度的 Ag^+

$$\frac{K_{\text{sp}}(\text{AgI})}{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})} = \frac{c(\text{Ag}^+)c(\text{I}^-)}{c(\text{Ag}^+)c(\text{Cl}^-)} = \frac{c(\text{I}^-)}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{8.5 \times 10^{-17}}{1.8 \times 10^{-10}} = 4.7 \times 10^{-7}$$

对点演练 2 已知常温下 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$, $K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = 5 \times 10^{-13}$, 下列说法错误的是 () .

A. 在饱和 AgCl 、 AgBr 的混合溶液中: $\frac{c(\text{Cl}^-)}{c(\text{Br}^-)} =$

360

B. 向 AgCl 悬浊液中加入 NaBr 溶液会产生黄色沉淀

C. AgCl 在水中的溶解度及 K_{sp} 均比在 NaCl 溶液中的大

D. 欲用 1 L NaCl 溶液将 0.01 mol AgBr 转化成 AgCl 则 $c(\text{NaCl}) \geq 3.61 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

解析 A. $\frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{K_{\text{sp}}(\text{AgBr})} = \frac{c(\text{Ag}^+)c(\text{Cl}^-)}{c(\text{Ag}^+)c(\text{Br}^-)} = \frac{c(\text{Cl}^-)}{c(\text{Br}^-)} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{5 \times 10^{-13}} = 360$ 故 A 正确;

B. 已知 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) > K_{\text{sp}}(\text{AgBr})$, 则溶度积大的沉淀容易向溶度积小的沉淀转化. 所以向 AgCl 悬浊液中加入 NaBr 溶液可以转化成会 AgBr 黄色沉淀. 故 B 正确;

C. K_{sp} 只受温度影响. 故 C 项错误, 选择 C 项.

D. 根据 0.01 mol AgBr 转化成 AgCl 时, 产生 0.01 mol 的 Br^- , 则其浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgBr})}{c(\text{Br}^-)} = \frac{5 \times 10^{-13}}{0.01} = 5 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot$$

L^{-1} , 所以 $c(\text{Cl}^-) = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{5 \times 10^{-11}} = 3.61 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故

D 正确. 该题答案: C

3. 已知 K_{sp} 、某种离子浓度, 求溶液的 pH

解法 先利用 K_{sp} 和某种离子浓度求出 $c(\text{OH}^-)$, 然后再解得 $c(\text{H}^+) = \frac{K_{\text{w}}}{c(\text{OH}^-)}$, 最后计算 $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$.

典型例题 3 (2015 全国卷 II 题 26 节选) 用废旧电池的锌皮制备 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的过程中, 需去除少量杂质铁, 其方法是: 加稀硫酸和 H_2O_2 溶解, 加碱调节至 pH 为 ___ 时, 铁刚好完全沉淀(离子浓度小于 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时, 即可认为该离子沉淀完全); 继续加碱调节至 pH 为 ___ 时, 锌开始沉淀(假定 Zn^{2+} 浓度为 0.1 mol/L). 表 1 给出几种物质 K_{sp} .

表 1

化合物	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
K_{sp} 近似值	10^{-17}	10^{-17}	10^{-39}

解析 当 Fe^{3+} 刚沉淀完全时, $c(\text{Fe}^{3+}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 利用 $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = c(\text{Fe}^{3+})c(\text{OH}^-)^3 = 10^{-39}$ 解出 $c(\text{OH}^-) = 5 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

再利用 $c(\text{H}^+) = \frac{K_{\text{w}}}{c(\text{OH}^-)} = \frac{10^{-14}}{5 \times 10^{-12}} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $\text{pH} = 2.7$.

Zn^{2+} 开始沉淀时的浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2] = c(\text{Zn}^{2+})c(\text{OH}^-)^2$, 解出 $c(\text{OH}^-) = 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 再利用 $c(\text{H}^+) = \frac{K_{\text{w}}}{c(\text{OH}^-)} = \frac{10^{-14}}{10^{-8}} = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $\text{pH} = 6$.

对点演练 3 (2015 江苏卷题 18 节选) 已知: $K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3] = 1 \times 10^{-33}$, $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 3 \times 10^{-39}$, $\text{pH} = 7.1$ 时 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 开始沉淀. 室温下, 除去 MnSO_4 溶液中的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} (使其浓度小于 $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 需调节溶液 pH 范围为 ___.

解析 要出去 Mn^{2+} 中的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} , 则 Mn^{2+} 不能沉淀则 $\text{pH} < 7.1$.

Al^{3+} 转化成沉淀除去时 $c(\text{Al}^{3+}) = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 利用 $K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3] = c(\text{Al}^{3+})c(\text{OH}^-)^3 = 1 \times 10^{-33}$, 求出 $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 解得 $c(\text{H}^+) = \frac{K_{\text{w}}}{c(\text{OH}^-)} = \frac{10^{-14}}{10^{-9}} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以 $\text{pH} = 5.0$;

同理可计算出 Fe^{3+} 转化成沉淀除去时 pH 约为 3.5, 故范围是: $5.0 \leq \text{pH} < 7.1$

4. K_{sp} 图像题

解法 (1) 沉淀溶解平衡曲线上任一点都表示饱和溶液, 曲线上方的任一点表示过饱和溶液, 将有沉淀析出, 曲线下方的任一点则表示不饱和溶液.

(2) 从图像中找出数据, 根据 K_{sp} 公式计算得到 K_{sp} 值或者数量级.

(3) 涉及 Q 的计算时, 所带入的离子浓度一定是混合溶液的离子浓度, 特别小心溶液等体积混合、稀释至几倍的字样.

典型例题 4 (2018 全国卷 III 题 12) 用 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 滴定 $50.0 \text{ mL } 0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cl}^-$ 溶液的滴定曲线如图 1 所示. 下列有关描述错误的是 () .

A. 根据曲线数据计算可知 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$ 的数量级为 10^{-10}

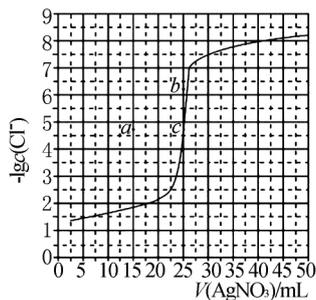


图 1

B. 曲线上各点的溶液满足关系式 $c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$

C. 相同实验条件下,若改为 $0.0400 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cl}^-$,反应终点 c 移到 a

D. 相同实验条件下,若改为 $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Br}^-$,反应终点 c 向 b 方向移动

解析 本题应该从题目所给的图入手,寻找特定数据判断题目中的沉淀滴定的具体过程.注意:横坐标是加入的硝酸银溶液的体积,纵坐标是氯离子浓度的负对数.

A. 选取横坐标为 25 mL 的点,此时 $c(\text{Cl}^-) \approx 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,此时达到反应终点, Ag^+ 沉淀完全,则 $c(\text{Ag}^+) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,故 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) c(\text{Cl}^-)$,数量级是 10^{-10} ,故 A 正确;

B. 由溶度积常数的定义知,曲线上各点均满足 $c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$,故 B 正确;

C. 终点时, AgNO_3 恰好与 Cl^- 反应,若改为 $0.0400 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cl}^-$,则 $0.04 \times 50 \times 10^{-3} = 0.01 \times V \times 10^{-3}$,解出 $V = 20 \text{ mL}$,而 a 点对应的是 15 mL,选项 C 错误;

D. 相同条件下 $K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) < K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$,若改成同浓度的 Br^- ,滴定终点时消耗等量的 AgNO_3 ,但是 $c(\text{Br}^-)$ 更小,所以有可能由 a 点变为 b 点,故 D 正确.

对点演练 4

(2017 全国卷 III 题 13) 在湿法炼锌的电解循环溶液中,较高浓度的 Cl^- 会腐蚀阳极板而增大电解能耗.可向溶液中同时加入 Cu 和 CuSO_4 ,生成 CuCl

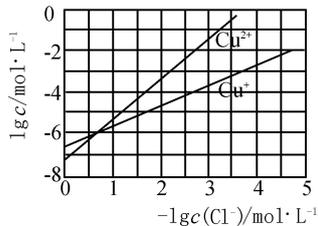


图 2

沉淀从而除去 Cl^- . 根据溶液中平衡时相关离子浓度的关系图(见图 2),下列说法错误的是().

A. $K_{\text{sp}}(\text{CuCl})$ 的数量级为 10^{-7}

B. 除 Cl^- 反应为 $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{CuCl}$

C. 加入 Cu 越多, Cu^+ 浓度越高,除 Cl^- 效果越好

D. $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$ 平衡常数很大,反应趋于完全

解析 A. 取横坐标为 1 时, $c(\text{Cl}^-) = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,纵坐标大于 -6 而小于 -5,则 $10^{-6} < c(\text{Cu}^+) < 10^{-5}$,则 $K_{\text{sp}}(\text{CuCl}) = c(\text{Cu}^+) c(\text{Cl}^-)$ 介于 10^{-6} 与 10^{-7} 之间,则其数量级为 10^{-7} ,故 A 正确;

B. Cu^{2+} 与 Cu 发生归中反应生成 Cu^+ , Cu^+ 与 Cl^- 结合,生成 CuCl 沉淀,故 B 正确;

C. Cu 是固体,对溶液中的平衡 $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$ 无影响

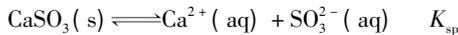
D. 在起点没有 Cl^- 的情况下,平衡 $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$ 的 $K = \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c^2(\text{Cu}^+)} \approx \frac{10^{-6.7}}{(10^{-7.3})^2} = 10^{7.9}$,平衡常数大于 10^5 ,反应趋于完全,故 D 正确. 答案选 C.

5. K_{sp} 与 K_{a} 、 K_{h} 的混合运算,是高考命题的新方向.

解法 利用沉淀产生的能水解离子第一步水解为主,求出水解常数 $K_{\text{h}} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a}}}$,再利用其解出水解离子的浓度,最后解出 K_{sp} .

典型例题 5 汽车尾气中的 SO_2 可用石灰石来吸收,生成亚硫酸钙浊液.常温下,测得某纯 CaSO_3 与水形成的浊液 pH 为 9,已知 $K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1.8 \times 10^{-2}$, $K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 6.0 \times 10^{-9}$,忽略 SO_3^{2-} 的第二步水解,则 $K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_3) = \underline{\hspace{2cm}}$.

解析 因为某纯 CaSO_3 与水形成的浊液 pH 为 9,则是由两步反应组成,即



$$K_{\text{h}} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a2}}} = \frac{10^{-14}}{6.0 \times 10^{-9}} = 1.67 \times 10^{-4}$$

因为浊液 pH 为 9,则 $c(\text{OH}^-) = c(\text{HSO}_3^-) = 10^{-5}$,再利用 $K_{\text{h}} = \frac{c(\text{OH}^-) c(\text{HSO}_3^-)}{c(\text{SO}_3^{2-})} = \frac{10^{-5} \times 10^{-5}}{c(\text{SO}_3^{2-})} = 1.67 \times 10^{-4}$,可知 $c(\text{SO}_3^{2-}) = 6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 因为忽略了第二步水解,知道 $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{SO}_3^{2-})_{\text{总}} = c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{HSO}_3^-) = 7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

则 $K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_3) = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_3^{2-}) = 7 \times 10^{-5} \times 6 \times 10^{-5} = 4.2 \times 10^{-9}$.

故答案为: 4.2×10^{-9}

(收稿日期: 2018 - 11 - 20)