

# 高考中关于 $K_{sp}$ 复杂计算的归类

广东省深圳市新安中学高中部 (518101) 兰建祥

有关溶度积常数 ( $K_{sp}$ ) 的计算是教学中的难点、高考中的高频考点和学生考试的失分点。学生一般能熟练掌握其基本计算,但对于复杂的计算却较为棘手,现将常见的复杂计算归类举例如下:

## 一、控制条件的计算

### 1. 控制沉淀生成条件的计算

例1 已知  $25^{\circ}\text{C}$  时  $K_{sp}[\text{Cu}(\text{OH})_2] = 2 \times 10^{-20}$ 。

(1) 某  $\text{CuSO}_4$  溶液里  $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 如要生成  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀, 应调整溶液的 pH, 使之大于 \_\_\_\_。(2) 要使  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$  溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  沉淀较为完全(使  $\text{Cu}^{2+}$  浓度降至原来的千分之一) 则应向溶液里加入  $\text{NaOH}$  溶液, 使溶液 pH 为 \_\_\_\_。

解析 (1)  $c(\text{OH}^-) \geq \sqrt{\frac{2 \times 10^{-20}}{[\text{Cu}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{2 \times 10^{-20}}{0.02}} = 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{H}^+) \leq 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{pH} \leq 5$ 。(2) 要使  $\text{Cu}^{2+}$  浓度降至  $0.2/1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{2 \times 10^{-20}}{2 \times 10^{-4}}} = 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $c(\text{H}^+) = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 此时溶液的  $\text{pH} = 6$ 。

变式训练 1. 已知  $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.80 \times 10^{-10}$ ,

将  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$  和  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$  溶液等体积混合, 过滤, 向滤液中滴加  $\text{AgNO}_3$  溶液, 再次产生白色沉淀, 则  $\text{AgNO}_3$  溶液的物质的量浓度必须满足的条件为 \_\_\_\_。

### 2. 控制沉淀溶解条件的计算

例2 已知  $25^{\circ}\text{C}$  时  $K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 8 \times 10^{-39}$ , 向  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀中加入盐酸, 使  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶解后的  $c(\text{Fe}^{3+})$  达到  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  则应控制溶液的  $\text{pH} =$  \_\_\_\_。

解析  $c^3(\text{OH}^-) = K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3] / c(\text{Fe}^{3+}) = 8 \times 10^{-39} / 1.0 = 8 \times 10^{-39}$ , 得  $c(\text{OH}^-) = 2 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-14} / (2 \times 10^{-13}) = 5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{pH} = 2 - \lg 5 = 2 - 0.7 = 1.3$ 。

变式训练 2. 已知常温下  $K_{sp}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 5.6 \times 10^{-12}$ , 向  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀中加入一定量的盐酸, 发生反应:  $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , 若使溶液中  $c(\text{Mg}^{2+})$  达到  $1.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  则应控制溶液的  $\text{pH} =$  \_\_\_\_。

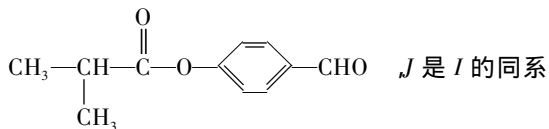
### 3. 控制沉淀转化条件的计算

例3 已知  $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$ ,  $K_{sp}(\text{AgI}) = 1.0 \times 10^{-16}$ 。AgCl 若要在 NaI 溶液中开始转化为 AgI, 则 NaI 的浓度必须不低于 \_\_\_\_。

解析 AgCl 饱和溶液中:  $c(\text{Ag}^+) = \sqrt{K_{sp}(\text{AgCl})}$

► ②既能发生银镜反应, 又能和饱和  $\text{NaHCO}_3$  溶液反应放出  $\text{CO}_2$ , 共有 \_\_\_\_ 种(不考虑立体异构)。

解析 经分析推断 I 是



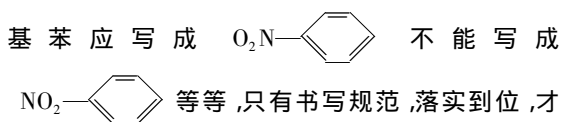
物, 相对分子质量小 14, 说明 J 比 I 少一个 C 原子, 两个取代基, 能发生银镜反应, 说明含醛基; 能和饱和  $\text{NaHCO}_3$  溶液反应放出  $\text{CO}_2$ , 说明含羧基; 它们可有六种组合:  $-\text{COOH}$  与  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ ;  $-\text{COOH}$  与  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$ ;  $-\text{CH}_2\text{COOH}$  与  $-\text{CH}_2\text{CHO}$ ;  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  与  $-\text{CHO}$ ;  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$  与  $-\text{CHO}$ ;  $\text{HOOCCH}(\text{CHO})$  与  $-\text{CH}_3$ ;

每一种组合都有邻、间、对三种位置变化, 一共有  $6 \times 3 = 18$  种满足条件的同分异构体。其中最后一

种组合容易忽视, 故出现 15 种的错误答案, 所以在平常的练习中要加强这方面的训练。

## 五、规范书写 落实到位

解答有机试题时, 综合运用上述策略的同时, 更重要的一点是卷面书写要规范, 比如在写酯化反应的化学方程式时, 经常是写完酯的结构简式便结束, 漏写水的分子式, 为避免此现象出现, 平时训练时, 先写水的分子式, 再写酯的结构简式; 还有写某些物质的结构简式时, 按照碳的四个价键, 补足氢原子, 不要漏写; 若官能团写在左侧时, 注意原子顺序, 如乙二醛应写成  $\text{OHC}-\text{CHO}$  不能写成  $\text{CHO}-\text{CHO}$ , 硝基苯应写成  $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$  不能写成



(收稿日期: 2014-05-22)

$= \sqrt{1.8 \times 10^{-10}} = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 要产生 AgI 沉淀, 则  $c(\text{I}^-) > K_{\text{sp}}(\text{AgI}) / c(\text{Ag}^+) = 1.0 \times 10^{-16} / 1.34 \times 10^{-5} = 7.46 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

**变式训练 3.** 在实际生产中, 通常将难溶于强酸的  $\text{BaSO}_4$  制成易溶于盐酸的碳酸钡, 已知  $25^\circ\text{C}$  时  $K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3) = 5.1 \times 10^{-9}$ ,  $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) = 1.1 \times 10^{-10}$ . 今有  $0.15 \text{ L } 1.5 \text{ mol/L}$  的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液可以使多少克  $\text{BaSO}_4$  固体转化掉?

**4. 控制分步沉淀条件的计算**

**例 4** 已知:  $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 4.0 \times 10^{-38}$ ,  $K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 1.8 \times 10^{-11}$ . 某含有  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Fe}^{3+}$  和  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Mg}^{2+}$  的混合溶液中, 为完全除去  $\text{Fe}^{3+}$  且保留  $\text{Mg}^{2+}$ , 则需调节溶液 pH 的范围是 \_\_\_\_\_. (可能用到的数据:  $\lg \sqrt[3]{4} = 0.2$ ,  $\lg \sqrt{18} = 0.6$ )

**解析** 要沉淀完全, 得  $c(\text{Fe}^{3+}) \leq 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则:  $c(\text{OH}^-) \geq \sqrt[3]{K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] / c(\text{Fe}^{3+})} = \sqrt[3]{4.0 \times 10^{-38} / 1.0 \times 10^{-5}} = \sqrt[3]{4.0 \times 10^{-11}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .  $c(\text{H}^+) \leq 1.0 \times 10^{-14} / (\sqrt[3]{4.0 \times 10^{-11}}) = 10^{-3} / \sqrt[3]{4.0}$ , 则  $\text{pH} \geq -\lg(10^{-3} / \sqrt[3]{4.0}) = -(-3 - 0.2) = 3.2$ .

不使  $\text{Mg}^{2+}$  沉淀的  $c(\text{OH}^-) \leq \sqrt{18} \times 10^{-5}$ , 此时  $c(\text{H}^+) \geq 1.0 \times 10^{-14} / (\sqrt{18} \times 10^{-5}) = 10^{-9} / \sqrt{18}$ , 则  $\text{pH} \leq -\lg(10^{-9} / \sqrt{18}) = -(-9 - 0.6) = 9.6$ . 由此可知, 需调节溶液 pH 的范围是  $3.2 \sim 9.6$  之间.

**变式训练 4.** 在  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Cr}^{3+}$  的物质的量浓度均为  $0.1 \text{ mol/L}$  溶液中, 要使  $\text{Fe}^{3+}$  沉淀完全而  $\text{Cr}^{3+}$  还未开始沉淀, 则需调节溶液 pH 的范围是 \_\_\_\_\_. (可能用到的数据:  $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 4.0 \times 10^{-38}$ ,  $K_{\text{sp}}[\text{Cr}(\text{OH})_3] = 6.0 \times 10^{-31}$ ,  $\lg \sqrt[3]{0.4} = -0.1$ ,  $\lg \sqrt[3]{4} = 0.2$ ,  $\lg \sqrt[3]{6} = 0.3$ ,  $\lg \sqrt[3]{60} = 0.6$ )

**二、有关沉淀转化的计算**

**1. 计算沉淀转化反应的平衡常数**

**例 5** 以可溶性碳酸盐为溶浸剂, 则溶浸过程中会发生:  $\text{CaSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}$ . 已知  $298\text{K}$  时,  $K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3) = 2.80 \times 10^{-9}$ ,  $K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4) = 4.90 \times 10^{-5}$ , 求此温度下该反应的平衡常数  $K$  (计算结果保留三位有效数字).

**解析**  $K = c(\text{SO}_4^{2-}) / c(\text{CO}_3^{2-}) = K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4) / K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3) = \frac{4.90 \times 10^{-5}}{2.80 \times 10^{-9}} = 1.75 \times 10^4$ .

**变式训练 5.** 已知  $K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = 5.4 \times 10^{-13} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ ,  $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 2.0 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ , 求反应  $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{Br}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgBr}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$  的平

衡常数  $K$ . (计算结果保留三位有效数字)

**2. 计算沉淀溶解的化学平衡常数**

**例 6** 已知  $25^\circ\text{C}$  时  $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 8 \times 10^{-39}$ , 该温度下反应  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的平衡常数为 \_\_\_\_.

**解析**  $K = c(\text{Fe}^{3+}) / c^3(\text{H}^+) = K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] \div [c^3(\text{H}^+) \cdot c^3(\text{OH}^-)] = K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] / K_w^3 = 8 \times 10^{-39} / (1.0 \times 10^{-14})^3 = 8 \times 10^3$ .

**3. 计算沉淀转化(沉淀共存)体系中离子浓度比**

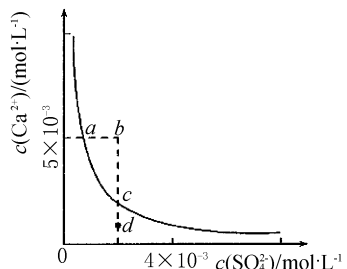
**例 7** 向  $\text{BaCl}_2$  溶液中加入  $\text{AgNO}_3$  和  $\text{KBr}$ , 当两种沉淀共存时,  $c(\text{Br}^-) / c(\text{Cl}^-) = \_\_\_\_\_\_$ . [ $K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = 5.4 \times 10^{-13}$ ,  $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 2.0 \times 10^{-10}$ ]

**解析** 由  $K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Br}^-) = 5.4 \times 10^{-13}$ ,  $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 2.0 \times 10^{-10}$  可知, 当两种沉淀共存时,  $c(\text{Ag}^+)$  相同, 因此  $c(\text{Br}^-) / c(\text{Cl}^-) = K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) / K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 5.4 \times 10^{-13} / 2.0 \times 10^{-10} = 2.7 \times 10^{-3}$ .

**变式训练 6.** 已知  $25^\circ\text{C}$  时  $K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3) = 2.58 \times 10^{-9}$ ,  $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) = 1.07 \times 10^{-10}$ .  $25^\circ\text{C}$  时, 向含有  $\text{BaCO}_3$  固体的饱和溶液中滴入少量  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液后有  $\text{BaSO}_4$  沉淀析出, 此时溶液中  $c(\text{CO}_3^{2-}) : c(\text{SO}_4^{2-}) = \_\_\_\_\_\_$ .

**三、数形结合的计算**

**例 8** 某温度时,  $\text{BaSO}_4$  在水中的沉淀溶解平衡如图所示, 下列说法正确的是 ( ).



A. 加入  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  可以使溶液由  $a$  点变到  $b$  点

B. 通过蒸发可以使溶液由  $d$  点变到  $c$  点

C.  $d$  点无  $\text{BaSO}_4$  沉淀生成

D.  $a$  点对应的  $K_{\text{sp}}$  大于  $c$  点对应的  $K_{\text{sp}}$

**解析** 温度不变时, 无论是改变哪种离子的浓度, 另一种离子的浓度只能在曲线上变化, 不能出现在曲线外的点(如  $b, d$ ), A 错; 由  $d$  点变化到  $c$  点, 表示溶液中  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度不变, 但  $\text{Ba}^{2+}$  浓度增大, 但在蒸发时, 溶液中两种离子的浓度变化有两种情况: 原溶液不饱和时都增大; 原溶液饱和时都不变, B 错; 溶度积常数与温度有关, 而与溶液中溶质的离子浓度无关, 在  $a$  点和  $c$  点的溶度积常数相同, D 错. 选 C.

**参考答案** 1.  $c(\text{AgNO}_3) > 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2. 8.3 3. 1.1 g 4.  $3.2 \sim 4.3$  之间 5.  $3.70 \times 10^2$  6. 24.11 (收稿日期: 2014-12-08)