

溶度积常数应用面面观

江苏省邗江中学 225009 张新中

沉淀在溶液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。溶度积常数应用比较广泛,在近几年的高考题或各地的模拟试题中出现的频率较高,应引起我们的重视。现将溶度积常数的主要应用归纳如下。

一、计算沉淀的溶解程度

例 1 已知室温时 $K_{sp}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 1.8 \times 10^{-11}$, 则此温度下 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在 $\text{pH} = 12$ 的 NaOH 溶液中的最大溶解浓度为()。

- A. $1.8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ B. $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
C. $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ D. $1.8 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

解析 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀在溶液中存在溶解平衡: $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq})$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在溶液中的最大溶解度应等于溶解的 Mg^{2+} 浓度。室温下, $\text{pH} = 12$ 的 NaOH 溶液中, $c(\text{H}^{+}) = 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{OH}^{-}) = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 $c(\text{Mg}^{2+}) = \frac{K_{sp}[\text{Mg}(\text{OH})_2]}{c^2(\text{OH}^{-})} = \frac{1.8 \times 10^{-11}}{(10^{-2})^2} = 1.8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 因此 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在溶液中的最大溶解浓度为 $1.8 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。答案: A

点拨 本题的关键是找出生成的离子与溶度

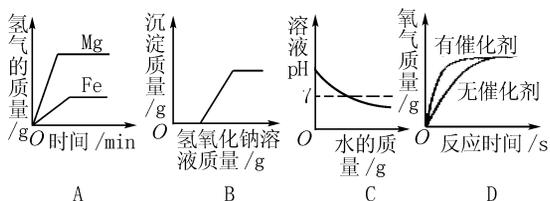
积常数的关系。应根据沉淀溶解平衡的方程式,找出溶解的沉淀与生成离子的关系,然后再与溶度积常数相联系。

二、计算金属离子分离时的 pH

例 2 已知: 常温下, 氢氧化镁、氢氧化铁的溶度积常数分别为 $K_{sp}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 1.0 \times 10^{-11}$, $K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 1.0 \times 10^{-38}$, 离子浓度小于等于 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 可认为完全沉淀。某含 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中, 要通过调节 pH 使 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 分离, 应该控制 pH 范围为()。

- A. 2~4 B. 5~10 C. 3~9 D. 5~11

解析 本题考查有关 pH 在混合物分离提纯中的应用。 Fe^{3+} 完全沉淀时, $c(\text{Fe}^{3+}) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{OH}^{-}) = \sqrt[3]{\frac{1.0 \times 10^{-38}}{1.0 \times 10^{-5}}} = 1.0 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^{+}) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^{-})} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 $\text{pH} = 3$ 。 Mg^{2+} 开始沉淀时, $c(\text{OH}^{-}) = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-11}}{0.1}} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{H}^{+}) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^{-})} = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 $\text{pH} = 9$ 。因



- A. 相同质量的 Mg 、 Fe 分别与足量的稀盐酸反应
B. 向一定质量的氯化铜和稀盐酸的溶液中加入氢氧化钠溶液
C. 向稀盐酸中不断加水
D. 用相同质量、相同溶质质量分数的过氧化氢溶液在有、无催化剂条件下制氧气

解析 镁的活动性比铁强, 所以镁比铁反应快, 相同质量的 Mg 、 Fe 分别与足量的稀盐酸反应, 最终镁比铁生成氢气多, A 正确; 向一定质量的氯化铜和稀盐酸的溶液中加入氢氧化钠溶液, 氢氧化钠先与盐酸反应生成氯化钠和水, 没有沉淀, 然后再与氯化铜反应生成氢氧化铜沉淀和氯化钠, B 正确; 向稀盐酸中不断加水, 酸的浓度变小, 但溶液仍为酸性, $\text{pH} < 7$, C 错误; 催化剂只改变反应速率, 不改变生成物的质量, 用相同质量、相同溶质质量分数的过氧化氢溶液在有、无催化剂条件下制氧气, 得到氧气一样多, D 正确。

答案: C (收稿日期: 2018-01-14)

此应控制 pH 范围为 3~9。答案: C

点拨 分离金属离子时,计算溶液 pH 应结合溶度积常数,计算开始沉淀时所有金属离子对应溶液的 pH 及完全沉淀时对应溶液的 pH,然后选择 pH 范围。

三、判断是否有沉淀生成

例 3 已知 25℃ 时, $K_a(\text{HF}) = 3.6 \times 10^{-4}$, $K_{sp}(\text{CaF}_2) = 1.46 \times 10^{-10}$ 。现向 1 L 0.2 mol · L⁻¹ HF 溶液中加入 1 L 0.2 mol · L⁻¹ CaCl₂ 溶液,则下列说法中,正确的是()。

- A. 25℃ 时 0.1 mol · L⁻¹ HF 溶液中 pH = 1
- B. $K_{sp}(\text{CaF}_2)$ 随温度和浓度的变化而变化
- C. 加入 CaCl₂ 溶液后体系中的 $c(\text{H}^+)$ 不变
- D. 该体系中 HF 与 CaCl₂ 反应产生沉淀

解析 A 项,由电离常数可知 HF 为弱酸,不能完全电离,所以 0.1 mol · L⁻¹ HF 溶液中 $c(\text{H}^+) < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 pH > 1, 错误; B 项,溶度积只受温度的影响,与浓度无关,错误; C 项,加入 1 L CaCl₂ 溶液后,相当于原 HF 溶液被稀释 1 倍, $c(\text{H}^+)$ 减小,错误; D 项, $c(\text{HF}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{CaCl}_2) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由 $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$ 知, $c(\text{F}^-) = \sqrt{K_a \cdot c(\text{HF})} = \sqrt{3.6 \times 10^{-4} \times 0.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Ca}^{2+}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c^2(\text{F}^-) \times c(\text{Ca}^{2+}) = 3.6 \times 10^{-5} \times 0.1 = 3.6 \times 10^{-6} > 1.46 \times 10^{-10}$ 则应生成 CaF₂ 沉淀,正确。答案: D

点拨 判断沉淀生成时,应根据 Q_c 与 K_{sp} 的关系判断,当 $Q_c > K_{sp}$ 时,则有沉淀生成。注意涉及 Q_c 的计算时,所代入的离子浓度一定是混合溶液中的离子浓度,因此计算离子浓度时,所代入的溶液体积必须是混合液的体积。

四、判断沉淀的生成顺序

例 4 已知 $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.56 \times 10^{-10}$, $K_{sp}(\text{AgBr}) = 7.7 \times 10^{-13}$, $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 9.0 \times 10^{-12}$ 。某溶液中含有 Cl⁻、Br⁻ 和 CrO₄²⁻, 浓度均为 0.010 mol · L⁻¹, 向该溶液中逐滴加入 0.010 mol · L⁻¹ 的 AgNO₃ 溶液时,三种阴离子产生沉淀的先后顺序为()。

- A. Cl⁻、Br⁻、CrO₄²⁻
- B. CrO₄²⁻、Br⁻、Cl⁻
- C. Br⁻、Cl⁻、CrO₄²⁻
- D. Br⁻、CrO₄²⁻、Cl⁻

解析 AgCl 饱和所需 Ag⁺ 浓度 $c(\text{Ag}^+)_1 =$

$$\frac{1.56 \times 10^{-10}}{1 \times 10^{-2}} = 1.56 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{AgBr 饱和所需}$$

$$\text{Ag}^+ \text{ 浓度 } c(\text{Ag}^+)_2 = \frac{7.7 \times 10^{-13}}{1 \times 10^{-2}} = 7.7 \times 10^{-11}$$

$$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \text{ 饱和所需 } \text{Ag}^+ \text{ 浓度 } c(\text{Ag}^+)_3 =$$

$$\sqrt{\frac{9.0 \times 10^{-12}}{0.01}} = 3.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c(\text{Ag}^+)_2 <$$

$c(\text{Ag}^+)_1 < c(\text{Ag}^+)_3$ 故 Br⁻ 先沉淀, CrO₄²⁻ 最后沉淀。答案: C

点拨 混合溶液中滴加相同溶液时,几种离子可能都会生成沉淀。在判断沉淀的生成顺序时,当几种沉淀的组成和结构相同时,溶度积小的先沉淀;当几种沉淀的组成和结构不同时,不能直接根据溶度积常数大小判断,应计算出各种离子沉淀时所需相同离子的浓度,浓度最小者先生成。

五、判断沉淀的溶解情况

例 5 25℃ 时,用 Na₂S 沉淀 Cu²⁺、Zn²⁺ 两种金属离子(M²⁺),所需 S²⁻ 最低浓度的对数值 lg c(S²⁻) 与 lg c(M²⁺) 的关系如图 1 所示。下列说法不正确的是()。

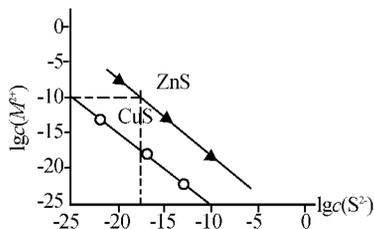


图 1

A. Na₂S 溶液中:

$$c(\text{S}^{2-}) + c(\text{HS}^-) + c(\text{H}_2\text{S}) = 2c(\text{Na}^+)$$

B. 25℃ 时 $K_{sp}(\text{ZnS})$ 约为 $1 \times 10^{-27.5}$

C. 25℃ 时, H₂S 饱和溶液: $c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-}) = 1.0 \times 10^{-22}$ 将少量 CuS 固体加入到稀硫酸中, CuS 不溶解

D. 向 Cu²⁺ 浓度为 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的工业废水中加入 ZnS 粉末,会有 CuS 沉淀析出

解析 A 项,由物料守恒得: $2c(\text{S}^{2-}) + 2c(\text{HS}^-) + 2c(\text{H}_2\text{S}) = c(\text{Na}^+)$, 错误; B 项, $K_{sp}(\text{ZnS}) = c(\text{Zn}^{2+}) \times c(\text{S}^{2-}) = 10^{-10} \times 10^{-17.5} = 10^{-27.5}$, 正确; C 项 $K_{sp}(\text{CuS}) = c(\text{Cu}^{2+}) \times c(\text{S}^{2-}) = 10^{-25} \times 10^{-10} = 10^{-35}$, 若 CuS 在酸中溶解, 则发

生反应 $\text{CuS} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \uparrow$ $K = \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c^2(\text{H}^+)}$

$$= \frac{c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})} = \frac{10^{-35}}{10^{-22}} = 10^{-13}$$

故不能溶解, 正确; D 项, 由于 CuS 的 K_{sp} 小于 ZnS 的 K_{sp} , 故向 Cu^{2+} 浓度为 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 废水中加入 ZnS 粉末, 会有 CuS 沉淀析出, 正确。答案: A

点拨 本题没有直接给出 ZnS 和 CuS 的溶度积常数, 应首先从图像上找到数据, 计算出溶度积常数。在判断沉淀在弱酸中是否溶解时, 应根据溶度积常数和弱酸的电离常数计算出溶解时的平衡常数, 若该平衡常数很大则可溶解, 若很小则不能溶解。

六、判断沉淀的转化情况

例 6 已知: 25°C 时, $K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 5.61 \times 10^{-12}$, $K_{\text{sp}}(\text{MgF}_2) = 7.42 \times 10^{-11}$, 下列说法正确的是()。

- A. 25°C 时, 饱和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶液与饱和 MgF_2 溶液相比, 前者的 $c(\text{Mg}^{2+})$ 大
- B. 25°C 时, 在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的悬浊液中加入 NaF 溶液后, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不可能转化为 MgF_2
- C. 25°C 时, 在等体积等浓度的氨水、 NH_4Cl 溶液中, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 K_{sp} 前者小于后者
- D. 25°C 时, 在 MgF_2 的悬浊液中通入少量的 HF 气体, $c(\text{Mg}^{2+})$ 减小

解析 A 项, 因氢氧化镁溶度积小于 $K_{\text{sp}}(\text{MgF}_2)$, 则饱和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶液中的 Mg^{2+} 浓度较小, 错误; B 项, 二者 K_{sp} 接近, 加入浓 NaF 溶液可以使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 转化为 MgF_2 , 错误; C 项, K_{sp} 不随浓度变化, 只与温度有关, 错误; D 项, 在 MgF_2 的悬浊液中通入少量的 HF 气体, 溶液中氟离子浓度增大, 则 $c(\text{Mg}^{2+})$ 减小, 正确。答案: D

点拨 沉淀转化的普遍规律是难溶转化为更难溶, 即 K_{sp} 较大的沉淀易于转化为 K_{sp} 较小的沉淀, 计算出的转化平衡常数若大于 10^5 , 则转化为完全; 若难溶电解质类型相同, 且 K_{sp} 相差不大, 则 K_{sp} 较小的沉淀虽然不易于转化为 K_{sp} 较大的沉淀, 但还是能转化的, 只是需要进行多次转化而已。

七、判断体系的稳定情况

例 7 已知: 25°C 时 $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) = 1.0 \times 10^{-10}$ 。该温度下 CaSO_4 悬浊液中 $c(\text{Ca}^{2+})$ 与 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 的关

系如图 2 所示, 下列叙述正确的是()。

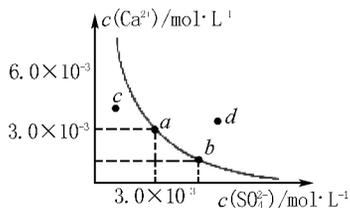
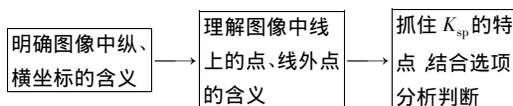


图 2

- A. 向 a 点的溶液中加入等物质的量的固体 Na_2SO_4 或 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 析出的沉淀量不同
- B. a、b、c、d 四点对应的体系中 d 点体系最稳定
- C. 升高温度后, 溶液可能会由 a 点转化为 b 点
- D. 反应 $\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{CaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{BaSO}_4(\text{s}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ 的平衡常数 $K = 9 \times 10^4$

解析 A 项, 向 a 点的溶液中加入等物质的量的固体 Na_2SO_4 或 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 都对溶解平衡: $\text{CaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ 起相同的抑制作用, 故析出的沉淀量相同, 错误; B 项, 曲线上的点为平衡点, c 点对应体系为不饱和溶液, d 点对应体系为过饱和溶液, 则 d 点体系最不稳定, 错误; C 项, a 点转化为 b 点, $c(\text{Ca}^{2+})$ 减小, $c(\text{SO}_4^{2-})$ 增大, 而升高温度, $c(\text{Ca}^{2+})$ 与 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 均增大, 则升高温度不能使溶液 a 点转化为 b 点, 错误; D 项, 反应 $\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{CaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{BaSO}_4(\text{s}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq})$ 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{Ca}^{2+})}{c(\text{Ba}^{2+})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)} = \frac{9 \times 10^{-6}}{1.0 \times 10^{-10}} = 9 \times 10^4$, 正确。答案: D

点拨 解答难溶电解质的溶解平衡图像的方法:



(1) 曲线上的任意一点, 都代表指定温度下的饱和溶液, 由对应的离子浓度可求。

(2) 可通过比较、观察得出溶液是否达到饱和和状态, 是否有沉淀析出。处于曲线上方的点表明溶液处于过饱和状态, 一定有沉淀析出; 处于曲线下方的点, 则表明溶液处于未饱和状态, 不会有沉淀析出。

(收稿日期: 2018-01-18)