

从命题视角例析“溶度积常数及应用”

江苏省如皋市薛窑中学 226500 张广建

溶度积 (K_{sp}) 反映了物质在水中的溶解能力, 溶度积只与难溶电解质的性质和温度有关, 而与沉淀的量和溶液中离子的浓度无关。在各省市考试中, K_{sp} 题目的设计频频出现, 现从命题的视角加以分析。

命题角度一 影响沉淀溶解平衡的因素

典例 1 (2013 年北京) 实验: ① $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 溶液和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 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 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KI}$ 溶液, 出现浑浊; ③向沉淀 c 中滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KI}$ 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:
 $\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$
- 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. 向二者恰好反应后的滤液 b 中滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KI}$ 溶液出现碘化银沉淀, 则说明浊液 a 中存在沉淀溶解平衡, A 正确。B. 向滤液 b 中加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KI}$ 溶液, 出现浑浊, 则说明 b 中含有 Ag^+ , B 错误。C. ③中颜色变化是沉淀进行了转化, 即 AgCl 转化为 AgI , C 正确。D. 因 AgCl 沉淀能转化为 AgI 沉淀, 所以 $K_{sp}(\text{AgI}) < K_{sp}(\text{AgCl})$, AgI 更难溶, D 正确。答案: B。

典例 2 (2014 年吉林期末) 25°C 时, 在 BaSO_4 的饱和溶液中存在: $\text{BaSO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$, $K_{sp} = \sqrt{1.1025 \times 10^{-10}}$, 在该温度下有关 BaSO_4 的溶度积和溶解平衡的叙述中正确的是()。

- A. 向 $c(\text{SO}_4^{2-}) = 1.05 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BaSO_4 溶液中加入 BaSO_4 固体, $c(\text{SO}_4^{2-})$ 增大
- B. 向该饱和溶液中加入 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 固体, 则 BaSO_4 的溶度积常数增大
- C. 向该饱和溶液中加入 Na_2SO_4 固体, 则该溶液中 $c(\text{Ba}^{2+}) > c(\text{SO}_4^{2-})$
- D. 向该饱和溶液中加入 BaCl_2 固体, 则该溶液中 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 减小

解析 A 选项, 由 $\sqrt{1.1025 \times 10^{-10}} = 1.05 \times 10^{-5}$ 可知已经为 BaSO_4 的饱和溶液, 再加入 BaSO_4 固体, 对溶液浓度无影响, $c(\text{SO}_4^{2-})$ 不变, 错误; B 选项, 由溶度积只随温度变化可知错误; C 选项, 应该 $c(\text{Ba}^{2+}) < c(\text{SO}_4^{2-})$, 错误; D 选项, 加入 BaCl_2 固体, $c(\text{Ba}^{2+})$ 增大, 使 $\text{BaSO}_4(s) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(aq) + \text{SO}_4^{2-}(aq)$ 左移, $c(\text{SO}_4^{2-})$ 减小, 正确。

总结提升 在遇到沉淀溶解平衡的影响因素时, 一定要注意: 沉淀固体的加入并不会使平衡发生移动, 且 K_{sp} 只受温度的影响。

命题角度二 K_{sp} 的有关计算与应用

典例 3 (2013 年新课标全国卷 I) 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 CrO_4^{2-} , 浓度均为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 向该溶液中逐滴加入 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液时, 三种阴离子产生沉淀的先后顺序为()。

- 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 溶液中 Cl^- 、 Br^- 、 CrO_4^{2-} 的浓度均为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 向该溶液中逐滴加入 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液时, 溶解度小的先满足 $Q_c > K_{sp}$, 有沉淀析出。比较 K_{sp} , AgBr 、 AgCl 同类型, 溶解度: $\text{AgBr} < \text{AgCl}$ 。比较 AgCl 、 Ag_2CrO_4 的溶解度: 从数量级看, AgCl 中 $c(\text{Ag}^+) = \sqrt{K_{sp}(\text{AgCl})} = \sqrt{1.56 \times 10^{-10}}$, Ag_2CrO_4 中, $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$, 设 $c(\text{CrO}_4^{2-}) = x$, 则 $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-}) = (2x)^2 \cdot x = 4x^3$, 则 $x = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{4}} = \sqrt[3]{\frac{9.0 \times 10^{-12}}{4}}$ 。故 Ag_2CrO_4 中 $c(\text{Ag}^+) = 2x = 2\sqrt[3]{\frac{9.0 \times 10^{-12}}{4}} > \sqrt{1.56 \times 10^{-10}}$, 故溶解度顺序为 $\text{AgBr} < \text{AgCl} < \text{Ag}_2\text{CrO}_4$, 推知三种阴离子产生沉淀的先后顺序为 Br^- 、 Cl^- 、 CrO_4^{2-} 。答案: C。

典例 4 25°C 时, $K_{sp}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 5.61 \times$

10^{-12} , $K_{sp}[\text{MgF}_2] = 7.42 \times 10^{-11}$ 。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 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的悬浊液中加入少量的 NH_4Cl 固体, $c(\text{Mg}^{2+})$ 增大
- C. 25 °C 时, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 固体在 20 mL 0.01 mol/L 氨水中的 K_{sp} 比在 20 mL 0.01 mol/L NH_4Cl 溶液中的 K_{sp} 小
- D. 25 °C 时,在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的悬浊液中加入 NaF 溶液后, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不可能转化成为 MgF_2

解析 由于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶度积小,所以其电离出的 Mg^{2+} 浓度要小一些, A 项错误; 由于 NH_4^+ 可以直接结合 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 电离出的 OH^- , 从而促使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的电离平衡正向移动, $c(\text{Mg}^{2+})$ 增大, B 项正确; 由于 K_{sp} 仅与温度有关, 与溶液中离子浓度的大小、难溶电解质质量的多少等无关, C 项错误; 因为 $K_{sp}[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 和 $K_{sp}(\text{MgF}_2)$ 相差不大, 在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 悬浊液中加入 NaF , 若溶液中 $c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c^2(\text{F}^-) > 7.42 \times 10^{-11}$ 时, 也可以生成 MgF_2 沉淀, 即由 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 转化为 MgF_2 , D 项错误。答案: B。

总结提升 涉及 Q_c 的计算时, 易忽视等体积混合后离子浓度均减半而使计算出错, 故离子浓度一定是混合溶液中的离子浓度, 所代入的溶液体积也必须是混合液的体积。

命题角度三 溶度积与溶解平衡曲线

典例 5 已知 25 °C 时, CaSO_4 在水中的沉淀溶解平衡曲线如图 1 所示。向 100 mL 该条件下的 CaSO_4 饱和溶液中加入 400 mL 0.01 mol/L Na_2SO_4 溶液, 下列叙述正确的是()。

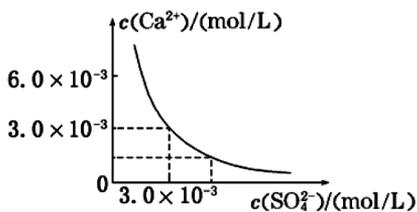


图 1

- A. 溶液中析出 CaSO_4 固体沉淀, 最终溶液中 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 比原来的大
- B. 溶液中无沉淀析出, 溶液中 $c(\text{Ca}^{2+})$ 、

$c(\text{SO}_4^{2-})$ 都变小

- C. 溶液中析出 CaSO_4 固体沉淀, 溶液中 $c(\text{Ca}^{2+})$ 、 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 都变小
- D. 溶液中无沉淀析出, 但最终溶液中 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 比原来的大

解析 由题意知 $K_{sp}(\text{CaSO}_4) = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) = 3.0 \times 10^{-3} \times 3.0 \times 10^{-3} = 9 \times 10^{-6}$, CaSO_4 饱和溶液中 $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-}) = 3.0 \times 10^{-3}$ mol/L。加入 400 mL 0.01 mol/L Na_2SO_4 溶液后, $c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 0.1 \text{ L}}{0.1 \text{ L} + 0.4 \text{ L}} = 6 \times 10^{-4}$ mol/L, $c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \times 0.1 \text{ L} + 0.01 \text{ mol/L} \times 0.4 \text{ L}}{0.1 \text{ L} + 0.4 \text{ L}} = 8.6 \times 10^{-3}$ mol/L, $Q_c = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) = 6 \times 10^{-4} \times 8.6 \times 10^{-3} = 5.16 \times 10^{-6} < K_{sp}$, 所以没有沉淀(CaSO_4 固体)析出, 但溶液中 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 变大了, $c(\text{Ca}^{2+})$ 变小了, 故只有 D 正确。答案: D。

典例 6 (2014 年新课标全国卷 I) 溴酸银 (AgBrO_3) 溶解度随温度变化曲线如图 2 所示。下列说法错误的是()。

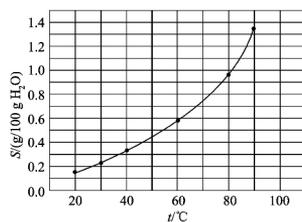


图 2

- A. 溴酸银的溶解是放热过程
- B. 温度升高时溴酸银溶解速度加快
- C. 60 °C 时溴酸银的 K_{sp} 约等于 6×10^{-4}
- D. 若硝酸钾中含有少量溴酸银, 可用重结晶方法提纯

解析 A. 由题图可知, 随着温度升高, 溴酸银的溶解度逐渐增大, 因此 AgBrO_3 的溶解是吸热过程。B. 温度越高物质的溶解速率越快。C. 由溶解度曲线可知, 60 °C 时 AgBrO_3 的溶解度约为 0.6 g, 则其物质的量浓度约为 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, AgBrO_3 的 $K_{sp} = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{BrO}_3^-) = 0.025 \times 0.025 \approx 6 \times 10^{-4}$ 。D. 若 KNO_3 中含有少量 AgBrO_3 , 可通过蒸发浓缩得到 KNO_3 的饱和溶液, 再冷却结晶获得 KNO_3 晶体, 而 AgBrO_3 留在母液中。答案: A。

总结提升 遇到溶度积与溶解平衡曲线 ▶

中考化学物质推断题的常见类型与解法*

山东省潍坊市潍城区教科研培训中心 261000 许为春

推断题是每年各地中考的经典题型,它不仅能考查学生对元素及其化合物知识的掌握情况,更能考查学生的分析、推理、综合应用知识的能力,具有很强的区分度与选拔功能。它的特点是题面容量大,覆盖面广。常涉及物质的组成、性质、用途和制备等知识内容。拥有清晰的思路是解题的前题,选择合适的突破口是解题的关键,应用合理的方法是解题的保障。

一、把握重要的突破口

1. 重要物质的颜色

(1) 固体颜色: Fe、C、CuO、MnO₂、Fe₃O₄ (黑

色); Cu、Fe₂O₃ (红色); Cu₂(OH)₂CO₃ (绿色); CuSO₄·5H₂O (蓝色)。

(2) 溶液颜色: CuCl₂、CuSO₄ (蓝色); FeCl₂、FeSO₄ (浅绿色); FeCl₃、Fe₂(SO₄)₃ (黄色)。

(3) 火焰颜色: S 在 O₂ 中燃烧 (蓝紫色); S、H₂ 在空气中燃烧 (淡蓝色); CO、CH₄ 在空气中燃烧 (蓝色)。

(4) 沉淀颜色: BaSO₄、AgCl、CaCO₃、BaCO₃ (白色); Cu(OH)₂ (蓝色); Fe(OH)₃ (红褐色)。

2. 常见物质的状态

常见固体单质有 Fe、Cu、C、S; 气体单质有

►时,一定要看清坐标轴的含义,找准起点、折点、终点以及曲线的变化趋势,结合溶度积知识去解决问题。

命题角度四 溶度积与溶解平衡的移动

典例7 (2014年试题调研) 化工生产中含 Cu²⁺ 的废水常用 MnS(s) 作沉淀剂,其反应原理为



下列有关该反应的推理不正确的是()。

A. 该反应达到平衡时,一定存在: $c(\text{Cu}^{2+}) = c(\text{Mn}^{2+})$

B. $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) < K_{\text{sp}}(\text{MnS})$

C. 向平衡体系中加入少量 Cu(NO₃)₂ 固体, $c(\text{Mn}^{2+})$ 变大

D. 该反应的平衡常数表达式: $K = \frac{K_{\text{sp}}(\text{MnS})}{K_{\text{sp}}(\text{CuS})}$

解析 该反应达到平衡时, $c(\text{Mn}^{2+})$ 、 $c(\text{Cu}^{2+})$ 保持不变,但不一定相等, A 项错误; MnS(s) 能够转化为 CuS(s), 说明 CuS 比 MnS 更难溶, 即溶度积更小, B 项正确; 向平衡体系中加入少量 Cu(NO₃)₂ 固体, 平衡向正反应方向移动, $c(\text{Mn}^{2+})$ 变大, C 项正确; 该反应的平衡常数表达式 $K = \frac{c(\text{Mn}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+})} = \frac{c(\text{Mn}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})} =$

$\frac{K_{\text{sp}}(\text{MnS})}{K_{\text{sp}}(\text{CuS})}$, D 项正确。答案: A。

典例8 (2015年模拟题) 已知室温下有如下数据: $K_{\text{sp}}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 5.0 \times 10^{-9}$; $K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3) = 2.5 \times 10^{-9}$ 。向 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na₂CO₃ 溶液中加入足量 CaC₂O₄ 粉末后(忽略溶液体积变化), 充分搅拌, 发生反应:

$\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq})$
静置后沉淀转化达到平衡, 此时溶液中的 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ (不考虑其他诸如水解之类副反应) 为_____。

解析 该题以沉淀的转化为载体, 考查平衡的移动、 K_{sp} 的应用。设反应达到平衡时, $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = x$, 由



$$\text{则 } \frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaC}_2\text{O}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)} = \frac{x}{0.6 - x} = 2$$

$$x = 0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

总结提升 利用溶解平衡的移动和 K_{sp} 的影响去考查是相对新颖的题目, 本部分融合了较多的知识和能力, 要求学生认清平衡移动原理, 利用“三段式”和 K_{sp} 表达式去解决问题。特别是沉淀转化的方程式的 K 就等于两物质的 K_{sp} 之比, 值得关注。

总之, 溶度积 (K_{sp}) 作为高考新宠, 已成为高考的必考点, 在平时各省市的模拟考试中也是常考点。但只要我们把握其规律和实质, 就能以不变应万变, 达到培养学生知识技能的双提高。

(收稿日期: 2015-07-20)