

沉淀溶解平衡疑难问题探究

俞自江

云南省陆良县第一中学

“难溶电解质的溶解平衡”是高中化学新增加的内容,是新课标下高考的热点问题之一,同时也是学生中学阶段的学习难点之一。为使学生更好地掌握该部分知识,现通过习题分析作进一步的探讨。

一、溶度积(K_{sp})与溶解度(S)的关系

溶度积和溶解度都可用来表示难溶电解质的溶解能力,但溶度积只能用于比较相同类型的难溶电解质的溶解能力,而溶解度则无此限制。下面通过计算来进行理解。

已知: $K_{sp}(\text{AgCl})=1.8 \times 10^{-10}$

$K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)=1.1 \times 10^{-12}$

求: AgCl 、 Ag_2CrO_4 的溶解度。

(说明:我们可用难溶电解质小部分溶于水形成的饱和溶液的浓度来表示溶解度,其单位为浓度的单位—mol/L。)

解: $\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$

$K_{sp}=c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)=c^2(\text{Cl}^-)=1.8 \times 10^{-10}$, 则 $c(\text{Cl}^-)=1.3 \times 10^{-5}\text{mol/L}$, 即 AgCl 的溶解度为 $1.3 \times 10^{-5}\text{mol/L}$

$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$

$K_{sp}=c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})=4c^3(\text{CrO}_4^{2-})=1.1 \times 10^{-12}$, 则 $c(\text{CrO}_4^{2-})=6.5 \times 10^{-5}\text{mol/L}$, 即 Ag_2CrO_4 的溶解度为 $6.5 \times 10^{-5}\text{mol/L}$ 。

通过计算可看出,溶度积与溶解度均可表示难溶电解质的溶解能力,但 K_{sp} 大的其溶解度不一定就大,例子中 AgCl 的 K_{sp} 比 Ag_2CrO_4 的 K_{sp} 大,但 AgCl 的溶解度比 Ag_2CrO_4 的溶解度小,这是由于二者溶度积表达式不同所致。因此,对于相同类型的难溶电解质, K_{sp} 越大,其溶解度越大,在水中的溶解能力越强。而对于不同类型的难溶电解质,不能通过直接比较 K_{sp} 来判断溶解度的相对大小,应通过计算才能比较。

二、沉淀生成的计算与应用

根据溶度积规则,当溶液中 $Q_c > K_{sp}$ 时,将有沉淀生成。如果一种溶液中同时含有多种离子,慢慢加入沉淀剂,离子会按先后顺序被沉淀出来,这种现象称为分步沉淀,比如:某溶液中含有 Fe^{3+} 和 Mg^{2+} ,当慢慢滴入氨水时,刚开始只生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,加入的氨水到一定量时才发现 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀。之所以发生分步沉淀的现象,是因为难溶电解质的溶度积不同,哪种离子的离子积先达到溶度积即 $Q_c > K_{sp}$,哪种离子就先沉淀,换句话说,哪种离子开始沉淀时需要的沉淀剂少,哪种离子就先沉淀。

例1 (2013·新课标全国卷I·11) 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. Cr^- 、 Br^- 、 CrO_4^{2-}
C. Br^- 、 Cl^- 、 CrO_4^{2-} D. Br^- 、 Cr^- 、 CrO_4^{2-}

解:根据 AgCl 、 AgBr 、 Ag_2CrO_4 的溶度积表达式,可计算出: Cl^- 开始产生 AgCl 沉淀时,所需 Ag^+ 的浓度为 $1.56 \times 10^{-8}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, Br^- 开始产生 AgBr 沉淀时,所需 Ag^+ 的浓度为 $7.7 \times 10^{-11}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, CrO_4^{2-} 开始产生 Ag_2CrO_4 沉淀时,所需 Ag^+ 的浓度为 $3.0 \times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 由计算结果可看出, AgBr 开始沉淀所需的 Ag^+ 浓度最小,所以 Br^- 最先沉淀,其次是 Cl^- , 最后是 CrO_4^{2-} , 应选 C。

对该题作进一步分析,我们还可得出:类型相同的难溶电解质,当离子浓度相同时, K_{sp} 小的先沉淀, K_{sp} 大的后沉淀。但应注意,如果难溶电解质类型相同,离子浓度不同时,以上结论不一定成立,必须通过计算说明哪种离子先沉淀。

通过控制沉淀剂的用量,可使溶液中的不同离子发生分步沉淀,从而达到分离离子的目的。利用分步沉淀分离离子的原则是:一种离子应完全沉淀,此时该离子的残留浓度应小于 $10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 而另一种离子的离子积 $Q_c < K_{sp}$, 还没有产生沉淀。

例2 在 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Co}^{2+}$ 溶液中,含有少量 Fe^{3+} 杂质。问应如何控制 pH, 才能达到除去 Fe^{3+} 杂质的目的? $K_{sp}[\text{Co}(\text{OH})_2]=1.09 \times 10^{-15}$, $K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3]=2.8 \times 10^{-39}$

解:①使 Fe^{3+} 沉淀完全时的 pH:

$\text{Fe}(\text{OH})_3(s) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{OH}^-(\text{aq})$

由 $K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3]=c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-)=2.8 \times 10^{-39}$, $c(\text{Fe}^{3+})=1.0 \times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 可求得 $c(\text{OH}^-)=6.5 \times 10^{-12}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

故 $\text{pH}=14 - (-\lg 6.5 \times 10^{-12})=2.8$

②使 Co^{2+} 开始生成 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉淀的 pH:

$\text{Co}(\text{OH})_2(s) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$

由 $K_{sp}[\text{Co}(\text{OH})_2]=c(\text{Co}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-)$, $c(\text{Co}^{2+})=1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 可求得 $c(\text{OH}^-)=3.3 \times 10^{-8}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

故 $\text{pH}=14 - (-\lg 3.30 \times 10^{-8})=6.5$ 。

所以应将 pH 控制在 2.8~6.5 之间才能保证除去 Fe^{3+} , 而 Co^{2+} 留在溶液中。

三、沉淀的转化

我们都知道:溶解度小的沉淀可以转化成溶解度更小的沉淀,比如:25℃时, CaSO_4 的溶解度比 CaCO_3 的溶解度大,所以, CaSO_4 可以转化成 CaCO_3 。那么,是不是沉淀只能从溶解度小的转化成溶解度更小的? 比如:溶度积小的 BaSO_4 是否可以转化成溶度积大的 BaCO_3 ? 下面我们就这一问题进行定量讨论。二者的溶度积常数为:

$K_{sp}(\text{BaCO}_3)=2.6 \times 10^{-9}$

$K_{sp}(\text{BaSO}_4)=1.1 \times 10^{-10}$

$\text{BaSO}_4(s) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{BaCO}_3(s) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

$K=c(\text{SO}_4^{2-})/c(\text{CO}_3^{2-})$

$=K_{sp}(\text{BaSO}_4)/K_{sp}(\text{BaCO}_3)=0.042$

平衡常数较小,但根据浓度商规则,当溶液中 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 与 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 的比值小于 0.042 时,也就是 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 大于 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 的 23.8 倍,反应就会向右进行。通过计算可知:在饱和 BaSO_4 溶液中, $c(\text{SO}_4^{2-})=1.05 \times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 它的 24 倍是 $2.5 \times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 若用溶解度较大的 Na_2CO_3 , CO_3^{2-} 的浓度可以远大于此数值,所以,只要加入足够的 Na_2CO_3 , 保证溶液中 CO_3^{2-} 的浓度大于 $2.5 \times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应就会持续的正向进行,最终使绝大部分 BaSO_4 转变成 BaCO_3 。

新课标教材增加了简单的沉淀转化的内容,只是讲了向溶解度更小的沉淀方向进行,而没有说明通过增大反应物浓度可以向溶解度较大的沉淀方向进行。沉淀转化的实质就是沉淀溶解平衡的移动,从溶解度小的沉淀转化成溶解度更小的沉淀容易发生,但在一定条件下,也能实现溶解度小的沉淀转化成溶解度大的沉淀。