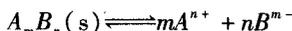


溶度积常数的计算与应用

浙江省新海高级中学 222006 惠海涛

沉淀溶解平衡是课程改革后新增加的内容,其中有关溶度积常数的考察是各类考试的重点。难溶物质 $A_m B_n$ 在水溶液中存在沉淀溶解平衡:



其平衡常数 $K_{sp} = c^m(A^{n+}) \times c^n(B^{m-})$, K_{sp} 称为溶度积常数或简称为溶度积。 K_{sp} 的大小反映了难溶物质在水溶液中的溶解情况,利用 K_{sp} 可以进行一系列计算和推断。本文重点探讨关于溶度积常数的计算与应用。

一、计算难溶电解质饱和溶液中的离子浓度和 pH

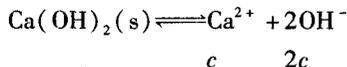
例 1 一定温度下,向 Na_2CO_3 溶液中加入 $BaCl_2$ 和 K_2SO_4 ,求当 $BaCO_3$ 和 $BaSO_4$ 两种沉淀共存时, $c(CO_3^{2-}) : c(SO_4^{2-}) = \underline{\hspace{2cm}}$ 。[该温度下, $K_{sp}(BaCO_3) = 2.6 \times 10^{-9}$, $K_{sp}(BaSO_4) = 1.3 \times 10^{-10}$]

解析 当溶液中 $BaCO_3$ 和 $BaSO_4$ 共存时,因在同一溶液中, $c(Ba^{2+})$ 同时符合 $BaSO_4$ 和 $BaCO_3$ 的沉淀溶解平衡,因而:

$$\frac{c(CO_3^{2-})}{c(SO_4^{2-})} = \frac{c(CO_3^{2-}) \times c(Ba^{2+})}{c(SO_4^{2-}) \times c(Ba^{2+})} = \frac{K_{sp}(BaCO_3)}{K_{sp}(BaSO_4)} = \frac{2.6 \times 10^{-9}}{1.3 \times 10^{-10}} = 20$$

例 2 已知 $25^\circ C$ 时, $K_{sp}[Ca(OH)_2] = 5.02 \times 10^{-6}$,求该温度下饱和 $Ca(OH)_2$ 水溶液的 pH。

解析 设溶解的 $Ca(OH)_2$ 的物质的量浓度为 c ,即:



$K_{sp}[Ca(OH)_2] = c(Ca^{2+}) \times c^2(OH^-) = 4c^3 = 5.02 \times 10^{-6}$,解得 $c = 1.08 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $c(OH^-) = 2c = 2.16 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$,可求得 $pH = 12.33$ 。

点评 利用 K_{sp} 求算难溶电解质饱和溶液中离子的浓度是比较容易的计算题型,一般根据 K_{sp} 的表达式即可求得。而求难溶氢氧化物水溶液的

pH,实际上就是求溶液中 OH^- 的物质的量浓度。

二、 K_{sp} 和溶解度的换算

K_{sp} 和溶解度均反映了难溶物质的溶解情况,那两者有何关系,如何换算?是不是物质的 K_{sp} 越小,其溶解度就越小呢?下面通过计算说明。

例 3 已知 $25^\circ C$ 时, $AgCl$ 在水中的溶解度为 $1.92 \times 10^{-4} \text{ g/100 g}$,求它的 K_{sp} 。

解析 因为 $AgCl$ 的饱和溶液极稀,因而溶液的质量和体积近似等于溶液中 H_2O 的质量和体积,而 H_2O 的密度为 1 g/mL ,则 $100 \text{ g } H_2O$ 中溶解 $1.92 \times 10^{-4} \text{ g } AgCl$,即可看成 $100 \text{ mL } H_2O$ 中溶解 $1.92 \times 10^{-4} \text{ g } AgCl$,因溶解的 $AgCl$ 完全电离:



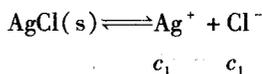
$$\text{因而 } c(Ag^+) = c(Cl^-) = \frac{0.000192 \text{ g}}{0.1 \text{ L}} = \frac{143.4 \text{ g/mol}}{0.1 \text{ L}}$$

$$= 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{故 } K_{sp}(AgCl) = c(Ag^+) \times c(Cl^-) = (1.34 \times 10^{-5})^2 = 1.8 \times 10^{-10}$$

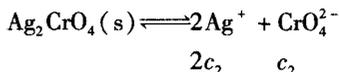
例 4 已知 $25^\circ C$ 时, $K_{sp}(AgCl) = 1.8 \times 10^{-10}$, $K_{sp}(Ag_2CrO_4) = 1.1 \times 10^{-12}$,求(1)此温度下 $AgCl$ 饱和溶液和 Ag_2CrO_4 饱和溶液的物质的量浓度。(2)此温度下,在 $0.01 \text{ mol/L } AgNO_3$ 中, $AgCl$ 和 Ag_2CrO_4 分别能达到的最大物质的量浓度。

解析 (1)设溶解的 $AgCl$ 的物质的量浓度为 c_1 ,即:



$$K_{sp}(AgCl) = c(Ag^+) \times c(Cl^-) = c_1^2 = 1.8 \times 10^{-10}$$
,解得 $c_1 = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$;

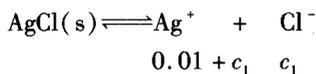
设溶解的 Ag_2CrO_4 的物质的量浓度为 c_2 ,即



$$K_{sp}(Ag_2CrO_4) = c^2(Ag^+) \times c(CrO_4^{2-}) = 4c_2^3 = 1.1 \times 10^{-12}$$
,解得 $c_2 = 6.50 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。虽然 $K_{sp}(Ag_2CrO_4) < K_{sp}(AgCl)$,但 $c(Ag_2CrO_4) >$

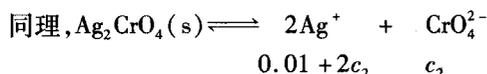
$c(\text{AgCl})$ 。

(2) 在 $0.01 \text{ mol/L AgNO}_3$ 中, $c(\text{Ag}^+) = 0.01 \text{ mol/L}$



由于 c_1 很小, 所以 $0.01 + c_1 \approx 0.01$,
 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \times c(\text{Cl}^-) = 0.01 \times c_1 = 1.8 \times 10^{-10}$,

解得 $c_1 = 1.80 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$



由于 c_2 很小, 所以 $0.01 + 2c_2 \approx 0.01$,
 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = c^2(\text{Ag}^+) \times c(\text{CrO}_4^{2-}) = 0.01^2 \times c_2 = 1.1 \times 10^{-12}$, 解得 $c_2 = 1.10 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, 故在 $0.01 \text{ mol/L AgNO}_3$ 中的溶解度: $c(\text{AgCl}) > c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ 。

点评 在一定温度下, 某固体物质在 100 g 溶剂里达到饱和状态时所溶解的质量, 叫做这种物质在这种溶剂里的溶解度(S)。在水溶液中, S 和 K_{sp} 换算时, 可将溶液的密度近似为 1 g/mL , 溶液的质量近似为水的质量。此外, 溶解度用物质的量浓度(mol/L)表示。一般说, 组成相似的难溶电解质随 K_{sp} 减小, 溶解度也减小, 比如 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) > K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) > K_{\text{sp}}(\text{AgI})$, 则溶解度 $S(\text{AgCl}) > S(\text{AgBr}) > S(\text{AgI})$; 组成不同的难溶电解质(比如 AgCl 和 Ag_2CrO_4)的 K_{sp} 大小, 不能直接反映出它们的溶解度大小, 需通过计算进行溶解度的比较。而在 AgNO_3 溶液中, 由于同离子效应, 使 AgCl 和 Ag_2CrO_4 的溶解度均比在水中明显降低。

三、利用 K_{sp} 判断离子混合时是否有沉淀生成

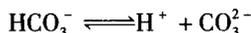
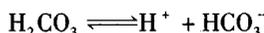
例5 已知 25°C 时, $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$, 将 $4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 AgNO_3 溶液与 $4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 NaCl 溶液等体积混合, 判断能否有沉淀析出。

解析 等体积混合, 离子浓度为原来的一半, 即 $c(\text{Ag}^+) = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $c(\text{Cl}^-) = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $Q_c = c(\text{Ag}^+) \times c(\text{Cl}^-) = 4 \times 10^{-6} > K_{\text{sp}}$, 所以有 AgCl 沉淀生成。

例6 已知 25°C 时, H_2CO_3 的第二级电离常数 $K_{\text{a}_2} = 5.6 \times 10^{-11}$, $K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3) = 5.0 \times 10^{-9}$, 通过计算判断向 1.0 mol/L 的 CaCl_2 溶液中通入

CO_2 达饱和时, 有无 CaCO_3 沉淀生成。

解析 在 CO_2 饱和溶液中, 存在如下电离平衡:



因 H_2CO_3 以第一步电离为主, 因而 $c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-)$, 故 $K_{\text{a}_2} = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)} = c(\text{CO}_3^{2-})$ 。

$Q_c = c(\text{Ca}^{2+}) \times c(\text{CO}_3^{2-}) = 1.0 \times 5.6 \times 10^{-11} = 5.6 \times 10^{-11} < K_{\text{sp}}$, 所以没有 CaCO_3 沉淀生成。

点评 通过比较溶液中有关离子浓度幂的乘积——离子积(Q_c)与溶度积的相对大小, 可以判断难溶电解质在给定条件下的沉淀生成或溶解情况:

$Q_c > K_{\text{sp}}$, 向生成沉淀的方向进行, 有沉淀生成;

$Q_c = K_{\text{sp}}$, 溶液为饱和溶液, 处于平衡状态;

$Q_c < K_{\text{sp}}$, 向沉淀溶解的方向进行, 沉淀逐渐溶解。

要注意的是, 混合后由于溶液体积的变化, 离子的浓度会发生改变, 并不等于初始浓度。

四、利用分步沉淀进行离子的分离除杂

在含有多种离子的混合溶液中加入一种沉淀剂, 离子按先后顺序被沉淀出现象被称为分步沉淀。为什么会出现分步沉淀现象呢? 这是因为难溶电解质的溶度积不同, 哪种离子的离子积首先达到溶度积(即 $Q_c > K_{\text{sp}}$), 哪种离子就先沉淀, 即哪种离子需要沉淀剂量小, 哪种离子就先沉淀。

例7 已知 25°C 时, $K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = 5.4 \times 10^{-13}$, 计算说明(1)向浓度均为 0.01 mol/L Cl^- 和 Br^- 的混合溶液中逐滴加入 $0.01 \text{ mol/L AgNO}_3$ 溶液, 哪一种离子先沉淀。(2)向 2 mol/L Cl^- 和 $0.0001 \text{ mol/L Br}^-$ 的混合溶液中逐滴加入 $0.01 \text{ mol/L AgNO}_3$ 溶液, 哪一种离子先沉淀。

解析 (1) Cl^- 刚沉淀时, 所需 Ag^+ 的浓度 $c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.01} = 1.8 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, Br^- 刚沉淀时, 所需 Ag^+ 的浓度 $c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgBr})}{c(\text{Br}^-)} = \frac{5.4 \times 10^{-13}}{0.01} = 5.4 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$, 由计

算可知, Br^- 沉淀时所需 Ag^+ 的浓度小于 Cl^- 沉淀时所需 Ag^+ 的浓度, 故 Br^- 先沉淀。

(2) 若 Cl^- 和 Br^- 的初始浓度分别为 2 mol/L 和 0.0001 mol/L , 可按同样方法求得 Cl^- 和 Br^- 沉淀时所需 Ag^+ 的浓度分别为 $9 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$ 和 $5.4 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$, 即 Cl^- 沉淀时所需 Ag^+ 的浓度小于 Br^- 沉淀时所需 Ag^+ 的浓度, 故 Cl^- 先沉淀。

例8 已知 25°C 时, $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 2.6 \times 10^{-39}$, $K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2] = 2.2 \times 10^{-20}$, 若在 0.1 mol/L CuSO_4 溶液中含有 0.01 mol/L Fe^{3+} , 试通过计算说明将溶液的 pH 调节到 $3 \sim 4$, 可除去 CuSO_4 溶液中的 Fe^{3+} 。

解析 由 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$; $c(\text{Fe}^{3+}) \times c^3(\text{OH}^-) = K_{\text{sp}}$, 刚开始生成沉淀时, $c(\text{Fe}^{3+}) = 0.01 \text{ mol/L}$, 即 $0.01 \times c^3(\text{OH}^-) = 2.6 \times 10^{-39}$, 解得 $c(\text{OH}^-) = 6.38 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 1.8$; 当 Fe^{3+} 完全沉淀时(通常认为当残留的离子浓度 $< 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时, 该离子被沉淀完全): $1 \times 10^{-5} \times c^3(\text{OH}^-) = 2.6 \times 10^{-39}$, $c(\text{OH}^-) = 6.38 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 2.8$ 。同理可以求得 0.1 mol/L 的 Cu^{2+} 开始生成沉淀和沉淀完全时所需 pH 分别为 4.7 和 6.7 。将 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 开始沉淀和沉淀完全时的 pH 标注在如图 1 所示的坐标轴上, 可见将溶液的 pH 调节到 $3 \sim 4$, 可以除去 CuSO_4 溶液中的 Fe^{3+} 。

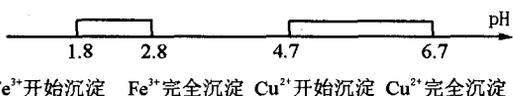


图 1

点评 若沉淀类型相同(比如 AgCl 和 AgBr 均为 AB 型), 当离子初始浓度相同时, K_{sp} 小的先沉淀; 离子初始浓度不同时, 需通过计算判断哪种离子先沉淀。上例中介绍了溶液中金属阳离子开始沉淀和完全沉淀时 pH 的计算方法, 利用分步沉淀常可以将混合离子进行分离, 其原则是: 先沉淀的离子应完全沉淀, 一般规定其离子残留浓度应小于 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 后沉淀的离子则不沉淀, 其离子浓度应保持为初始浓度。综上所述, 我们得到影响分步沉淀的因素有: K_{sp} 的大小、被沉淀离子的初始浓度和沉淀的类型。

五、利用 K_{sp} 判断沉淀的转化方向和转化条件

例9 已知 25°C , $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$, $K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = 5.4 \times 10^{-13}$, 通过计算说明在 AgCl 悬浊液中加入 KBr 溶液, 可使白色沉淀转化为淡黄色沉淀。

解析 在 AgCl 悬浊液中, $c(\text{Ag}^+) = \sqrt{1.8 \times 10^{-10}} = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 假设加入 KBr 使 $c(\text{Br}^-) = 0.01 \text{ mol/L}$, $Q_c = 1.34 \times 10^{-5} \times 0.01 = 1.34 \times 10^{-7} > K_{\text{sp}}(\text{AgBr})$, 因而能够析出 AgBr 。

例10 已知 25°C 时, $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) = 1.07 \times 10^{-10}$, $K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3) = 2.58 \times 10^{-9}$, 试通过计算说明 BaSO_4 转化为 BaCO_3 是否可行。

解析 $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) < K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3)$, 但两者相差不多, 工业上将 BaSO_4 置于饱和 Na_2CO_3 溶液中浸泡并充分搅拌, 弃去上层清液; 如此多次处理, 可使大部分 BaSO_4 转化为 BaCO_3 , 其过程可表示为:



该反应的平衡常数:

$$K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{c(\text{SO}_4^{2-}) \times c(\text{Ba}^{2+})}{c(\text{CO}_3^{2-}) \times c(\text{Ba}^{2+})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3)} = \frac{1.07 \times 10^{-10}}{2.58 \times 10^{-9}} = \frac{1}{24}$$

根据平衡移动原理, 在溶液中:

若 $\frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} > K = \frac{1}{24}$ 时, 平衡逆向移动, 向生成 BaSO_4 沉淀的方向转化;

若 $\frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} < K = \frac{1}{24}$ 时, 平衡正向移动, 向生成 BaCO_3 沉淀的方向转化;

由此可见, 当 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 浓度足够大(即大于 SO_4^{2-} 浓度的 24 倍)时, 反应可以正向进行, 将 BaSO_4 转化为 BaCO_3 。

点评 一般来讲, 溶解度较大的难溶电解质容易转化为溶解度较小的难溶电解质, 但欲将溶解度较小的难溶电解质转化为溶解度较大的难溶电解质则比较困难, 如果两者的溶解度相差不多, 可实现转化; 如果溶解度相差较大, 则转化过程实际上不能实现。