

化學 基礎講義

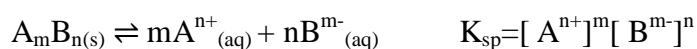
溶度積常數 K_{sp}

信望愛文教基金會 · 化學種子教師團隊

7-6 溶度積常數

7-6.1 離子積與溶度積常數

- 離子積(Ion product): 電解質中，陰陽離子的莫耳濃度(C_M)冪次乘積。
- 溶度積常數(Solubility product constant): 簡稱溶度積，以 K_{sp} 表示。
 - 定義：定溫時，固態電解質 A_mB_n 在水中溶解時，最後會成為飽和溶液，此時 A_mB_n 的溶解速率與沉澱速率相等，成為一種動態平衡。溶液中離子濃度冪次乘積，以 K_{sp} 表之及為溶度積常數。



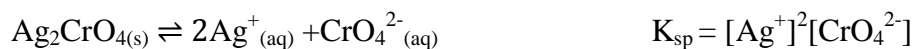
- ◆ 因固體 $A_mB_n(s)$ 的濃度為定值，故將 $[A_mB_n(s)]$ 併入平衡常數。水溶液中 $A^{n+} B^{m-}$ 由固體溶解而來，與該固體在水中的溶解度有關，此即為 K_{sp} 名稱的由來。

b. K_{sp} 表示法的幾個實例：

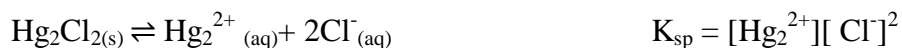
- (1) 氯化銀固體在水中的溶解平衡。



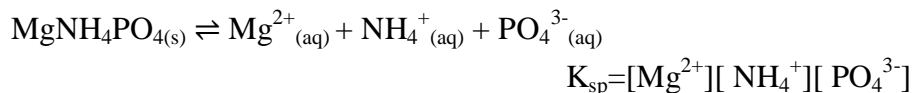
- (2) 鉻酸銀固體在水中的溶解平衡。



- (3) 氯化汞固體在水中的溶解平衡。

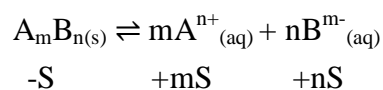


- (4) 磷酸銨鎂固體在水中的溶解平衡。



7-6.2 溶度積常數與溶解度的關係

設微溶或難溶固態電解質 A_mB_n 在純水中之溶解度為 S (mol/L 或 mol/M)



$$\rightarrow K_{sp} = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n = (mS)^m (nS)^n$$

平衡系	K_{sp} 與 S 的關係
$AB_{(s)} \rightleftharpoons A^+_{(aq)} + B^-_{(aq)}$	$K_{sp} = S^2$
$A_2B_{(s)} \rightleftharpoons 2A^+_{(aq)} + B^{2-}_{(aq)}$	$K_{sp} = 4S^3$
$AB_3_{(s)} \rightleftharpoons A^{3+}_{(aq)} + 3B^-_{(aq)}$	$K_{sp} = 27S^4$
$A_3B_2_{(s)} \rightleftharpoons 3A^{2+}_{(aq)} + 2B^{3-}_{(aq)}$	$K_{sp} = 108S^5$

◆ 注意:

- (1) 同型化學式(如 $AgCl$ 與 $CaSO_4$)的固態電解質, 溶度積越大, 溶解度越大。
- (2) 不同型化學式(如 $AgCl$ 與 Ag_2CrO_4)的固態電解質, 不可單由溶度積大小來決定溶解度。

7-6.3 沉澱反應的判斷

1. 單一沉澱: 降兩種可溶性鹽類混合時, 存在溶液中離子莫耳濃度之乘積(各以其平衡方程式之係數為乘冪), 稱為「離子積」, 以 Q 表示。
 - (a) $Q < K_{sp}$ 時: 溶液未飽和, 無沉澱析出。
 - (b) $Q > K_{sp}$ 時: 溶液為過飽和, 正常情況下會有沉澱析出, 直到 $Q = K_{sp}$
 - (c) $Q = K_{sp}$ 時: 溶液恰飽和, 巨觀下沒有沉澱與溶解的變化。
2. 選擇性沉澱: 混合液中含多種離子, 可同時對加入之離子做沉澱反應時, 沉澱之發生是依達 K_{sp} 所需之離子濃度, 由小而大發生沉澱。

Ex: 溶液內有 Cl^- 、 CrO_4^{2-} , 此兩種離子均會與 Ag^+ 發生沉澱, 自外界加入 Ag^+ 時達 K_{sp} 所需之 Ag^+ 濃度最低的先沉澱。