

# 难溶电解质的沉淀溶解平衡考点题型分析

吴建方

(太仓市教师发展中心,江苏 太仓 215400)

**摘要:** 难溶电解质的沉淀溶解平衡是高考化学的一个考点,将有关试题分类,提炼方法,有助于提高复习效率。

**关键词:** 溶度积常数 沉淀溶解平衡 题型分析

难溶电解质的沉淀溶解平衡是高中教材《化学反应原理》主题3溶液中的离子平衡中的内容,是高考的常考考点。高考复习中,通过题型分类、方法提炼,可以提高复习教学的针对性和有效性。本文列举几种解决该类问题的思考方法。

## 一、运用溶度积常数( $K_{sp}$ )判断沉淀的产生或转化

溶度积常数( $K_{sp}$ )的大小反映了难溶电解质在水中的溶解能力的强弱,对于同种类型难溶电解质, $K_{sp}$ 越小,其溶解能力越弱,越易转化为沉淀。

例1(2009江苏·9)下列化学实验事实及其解释都正确的是

D.向2.0mL浓度均为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的KCl、KI混合溶液中滴加1~2滴 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{AgNO}_3$ 溶液,振荡,沉淀呈黄色,说明AgCl的 $K_{sp}$ 比AgI的 $K_{sp}$ 大。

解析:AgCl、AgI属于同种类型的难溶电解质,根据 $K_{sp}$ 的意义,即可得出结论,该选项正确。

变式:(2015苏北四市高三第一次模拟·11)下列化学实验事实及其解释都正确的是

C.向NaCl、KBr混合溶液中滴入 $\text{AgNO}_3$ 溶液,一定先析出淡黄色沉淀

学生很容易用“溶解度越小,越容易沉淀”的经验做出错误的判断,原因是没有从 $K_{sp}$ 的本质思考问题。正确的思路是:当 $c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{I}^-) > K_{sp}(\text{AgI})$ ,  $c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) < K_{sp}(\text{AgCl})$ 时,才会先析出淡黄色沉淀。而题中的 $c(\text{I}^-)$ 、 $c(\text{Cl}^-)$ 未知,所以无法判断能否析出淡黄色沉淀。

## 二、有关溶度积常数( $K_{sp}$ )的计算

有关难溶电解质沉淀溶解的计算,主要是算离子浓度或溶液的pH。首先要理解难溶电解质沉淀溶解平衡、溶度积表达式的涵义,  $A_m B_n \rightleftharpoons m A^{n+} + n B^{m-}$ ,

$K_{sp}(A_m B_n) = c^m(A^{n+}) \cdot c^n(B^{m-})$ ,然后列式并运算。

例2(2015广东理综·32—1)若溶液I中 $c(\text{Mg}^{2+})$ 小于 $5 \times 10^{-6} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,则溶液pH大于 \_\_\_\_\_ [ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 $K_{sp}=5 \times 10^{-12}$ ]。

解析:将 $c(\text{Mg}^{2+})$ 代入 $K_{sp}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = c(\text{Mg}^{2+}) \times c^2(\text{OH}^-)$ 中, $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-3} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,再换算成 $c(\text{H}^+)$ ,得 $\text{pH} > 11$ 。

变式:(2015海南·15—2)已知 $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$ ,若向50mL 0.018mol·L<sup>-1</sup>的 $\text{AgNO}_3$ 溶液中加入50mL 0.020mol·L<sup>-1</sup>的盐酸,混合后溶液中的 $\text{Ag}^+$ 的浓度为 \_\_\_\_\_ mol·L<sup>-1</sup>, pH为 \_\_\_\_\_。

解析:两种溶液混合后,发生反应: $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} = \text{HNO}_3 + \text{AgCl} \downarrow$ ,反应后溶液中过量的 $\text{Cl}^-$ :  $n(\text{Cl}^-) = 0.020 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 0.050 \text{L} - 0.018 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 0.050 \text{L} = 1.0 \times 10^{-4} \text{mol}$ ,

$c(\text{Cl}^-)_{\text{混}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{mol} \div 0.10 \text{L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $K_{sp}(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+)_{\text{混}} \times c(\text{Cl}^-)_{\text{混}}$ ,

$c(\text{Ag}^+)_{\text{混}} = 1.8 \times 10^{-7} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $c(\text{H}^+)_{\text{混}} = 0.020 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \div 2 = 0.010 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 2$

解这类题时要注意的是:计算pH一定要把 $c(\text{OH}^-)$ 换算成 $c(\text{H}^+)$ ,如果是混合溶液,就一定要将原溶液中的浓度换算为混合溶液中的浓度。

## 三、沉淀溶解平衡的图像问题

高考考查学生的信息素养,主要是对数据、图形等进行观察,并运用分析、比较、推理等方法对获取的信息进行初步加工和应用,沉淀溶解平衡的图像是其中一个考点。

例3(2009广东·18)硫酸锶( $\text{SrSO}_4$ )在水中的沉淀溶解平衡曲线如下,下列说法正确的是

A.温度一定时, $K_{sp}(\text{SrSO}_4)$ 随 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 的增大而减小

B.三个不同温度中,313K时 $K_{sp}(\text{SrSO}_4)$ 最大

C.283K时,图中a点对应的溶液是不饱和溶液

D.283K下的 $\text{SrSO}_4$ 饱和溶液升温到363K后变为不饱和溶液

解析:平衡常数只与温度有关,与物质的浓度无关,所以A选项错误;温度一定时 $K_{sp} = c(\text{Sr}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})$ ,由图可知,313K时,若 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度相同, $\text{Sr}^{2+}$ 浓度最大,所以平衡常数最大,B选项正确;283K时,a点 $c(\text{Sr}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})$ 小于平衡时 $K_{sp}(283\text{K})$ ,对应为不饱和溶液,C选项正确;283K下的饱和溶液,升温至363K, $K_{sp} = c(\text{Sr}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})$ 减小,会析出沉淀,但仍然为饱和溶液,D选项错误。

变式:[2013江苏高考·14]一定温度下,三种碳酸盐 $\text{MCO}_3$ (M:  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ )的沉淀溶解平衡曲线如图所示。已知: $\text{pM} = -\lg c(\text{M})$ ,  $\text{p}(\text{CO}_3^{2-}) = -\lg c(\text{CO}_3^{2-})$ 。

下列说法正确的是  
A.  $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$ 的 $K_{sp}$ 依次增大  
B. a点可表示 $\text{MnCO}_3$ 的饱和溶液,且 $c(\text{Mn}^{2+}) = c(\text{CO}_3^{2-})$   
C. b点可表示 $\text{CaCO}_3$ 的饱和溶液,且 $c(\text{Ca}^{2+}) < c(\text{CO}_3^{2-})$   
D. c点可表示 $\text{MgCO}_3$ 的不饱和溶液,且 $c(\text{Mg}^{2+}) < c(\text{CO}_3^{2-})$

解析略,正确答案是BD。

沉淀溶解平衡的图像题陌生度大,解题关键是仔细审题,获取相关信息,抓住图像中横、纵坐标表示的意义进行分析、推理,问题就会迎刃而解。

