

例谈高考试题对溶度积考查的题型

湖南省浏阳市第一中学 410300 晏雄

题型一: 基本概念的考查

例 1 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:
 $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$
 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. 根据浊液 a 中含有 AgCl 沉淀, 存在沉淀溶解平衡, A 正确; B. 滤液为 AgCl 的饱和溶液, 也存在沉淀的溶解平衡, B 错误; C. 白色 AgCl 沉淀转化为黄色 AgI 沉淀, 实验证明 AgI 比 AgCl 更难溶, C、D 正确; 答案: B。

题型二: 溶度积常数的应用

1. 利用溶度积常数判断沉淀的生成

例 2 某滤液中 $c(\text{Mg}^{2+}) = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 加入双氧水和磷酸(设溶液体积增加 1 倍), 使滤

液中 Fe^{3+} 恰好沉淀完全即溶液中 $c(\text{Fe}^{3+}) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时是否有 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀生成? (列式计算)。 FePO_4 、 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 的 K_{sp} 分别为 1.3×10^{-22} 、 1.0×10^{-24} 。

解析 Fe^{3+} 恰好沉淀完全时, $c(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{1.3 \times 10^{-22}}{1.0 \times 10^{-5}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.3 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $Q_c = c^3(\text{Mg}^{2+}) \times c^2(\text{PO}_4^{3-}) = (0.01)^3 \times (1.3 \times 10^{-17})^2 = 1.7 \times 10^{-40} < K_{\text{sp}}[\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2]$, 因此不会生成 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀。

2. 利用溶度积常数判断沉淀的溶解

例 3 向含有 MgCO_3 固体的溶液中滴加少许浓盐酸(忽略体积变化), 下列数值变小的是()。

- A. $c(\text{CO}_3^{2-})$ B. $c(\text{Mg}^{2+})$
 C. $c(\text{H}^+)$ D. $K_{\text{sp}}(\text{MgCO}_3)$

解析 MgCO_3 部分溶解, $c(\text{Mg}^{2+})$ 增大, $K_{\text{sp}}(\text{MgCO}_3)$ 不变, 故 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 减小; A 正确。

3. 利用溶度积常数判断沉淀的转化

例 4 已知: 25°C 时 $K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 5.61 \times 10^{-12}$, $K_{\text{sp}}(\text{MgF}_2) = 7.42 \times 10^{-11}$ 。下列说法正

如何将反应物混合, 以使反应充分进行或避免副反应的发生, 常见考点如下。

1. 在反应设备中使反应物逆向接触, 充分反应。比如工业制硫酸过程中, 从吸收塔底部进入 SO_3 , 在吸收塔顶部喷洒较浓的硫酸, 以将 SO_3 被充分吸收。

2. 考查为了避免碱性太强而生成氢氧化物沉淀, 几种反应物的加料顺序问题。如 Fe^{2+} 开始形成氢氧化物沉淀的 pH 为 5.8, 则向显碱性的 Na_2CO_3 溶液中滴入 FeSO_4 , 一定会产生 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀。类似的, 若将 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 ZnCl_2 溶液混合制备草酸锌晶体, 应在搅拌下, 将 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 缓慢加入到 ZnCl_2 溶液中, 以避免生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀。

(收稿日期: 2017-10-25)

► 四、溶剂控制

与洗涤沉淀相关的操作及溶剂的选择常见考点如下。

1. 洗涤沉淀操作: 沿玻璃棒往漏斗中加蒸馏水至浸没沉淀, 待水自然流下后重复操作 2 次~3 次。

2. 用冰水洗涤晶体的目的: 洗去晶体表面的杂质, 并减少晶体在洗涤过程中的溶解损耗。

3. 用乙醇或其他有机溶剂洗涤晶体的目的: 一是洗去晶体表面杂质; 二是降低因晶体溶解而引起的损耗; 三是乙醇、乙醚等有机溶剂易挥发, 有利于晶体干燥。

4. 醇析法中加入乙醇的目的: 降低某物质溶解度, 有利于其析出。

五、加料方式控制

实验题中对加料方式控制的考查, 主要涉及

确的是()

A. 25℃时,饱和 $Mg(OH)_2$ 溶液与饱和 MgF_2 溶液相比,前者的 $c(Mg^{2+})$ 大

B. 25℃时,在 $Mg(OH)_2$ 的悬浊液中加入少量的 NH_4Cl 固体, $c(Mg^{2+})$ 增大

C. 25℃时, $Mg(OH)_2$ 固体在 $0.01 mol \cdot L^{-1}$ 氨水中的 K_{sp} 比在 $20 mL 0.01 mol \cdot L^{-1} NH_4Cl$ 溶液中的 K_{sp} 小

D. 25℃时,在 $Mg(OH)_2$ 悬浊液中加入 NaF 浓溶液后,不可能有 MgF_2 沉淀生成

解析 $K_{sp}[Mg(OH)_2]$ 较小故 $c(Mg^{2+})$ 较小, A 错误; 在 $Mg(OH)_2$ 的悬浊液中加入少量的 NH_4Cl 固体,沉淀向溶解平衡方向进行, $c(Mg^{2+})$ 增大, B 正确; K_{sp} 只与温度有关, C 错误; 沉淀一般向 K_{sp} 更小的方向转化, K_{sp} 接近的沉淀可相互转化。故在 $Mg(OH)_2$ 悬浊液中加入 NaF 浓溶液后有 MgF_2 沉淀生成, D 错误。答案: B。

题型三: 溶度积常数的有关计算

1. 利用溶度积常数计算离子浓度的大小

例 5 已知某温度下 CaC_2O_4 的 K_{sp} 为 2.5×10^{-9} 。将 $0.02 mol \cdot L^{-1}$ 澄清石灰水和 $0.01 mol \cdot L^{-1} H_2C_2O_4$ 溶液等体积混合,所得溶液中 $C_2O_4^{2-}$ 的物质的量浓度为_____。

解析 产生 CaC_2O_4 沉淀, Ca^{2+} 过量其浓度的宏观值为 $5.0 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1}$, 所以溶液中 $c(C_2O_4^{2-}) = (2.5 \times 10^{-9} \div 5.0 \times 10^{-3}) mol \cdot L^{-1} = 5.0 \times 10^{-7} mol \cdot L^{-1}$

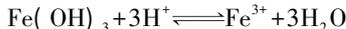
2. 利用溶度积常数计算溶液的 pH

例 6 已知: $K_{sp}[Al(OH)_3] = 1 \times 10^{-33}$, $K_{sp}[Fe(OH)_3] = 3 \times 10^{-39}$, pH = 7.1 时 $Mn(OH)_2$ 开始沉淀。室温下,除去 $MnSO_4$ 溶液中的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} (使其浓度小于 $1 \times 10^{-6} mol \cdot L^{-1}$) 需调节溶液 pH 范围为_____。

解析 $K_{sp}[Al(OH)_3]$ 值较 $K_{sp}[Fe(OH)_3]$ 大,使其浓度小于 $1 \times 10^{-6} mol \cdot L^{-1}$ 所需的 pH 也较大, $c(OH^-) = (1 \times 10^{-33} \div 1 \times 10^{-6})^{1/3} mol \cdot L^{-1} = 1.0 \times 10^{-9} mol \cdot L^{-1}$, pH = 5; 故答案为 $5 < pH < 7.1$ 。

3. 利用溶度积常数进行综合计算

例 7 已知 25℃时, $K_{sp}[Fe(OH)_3] = 8.0 \times 10^{-39}$, 该温度下反应



的平衡常数为____(列式并计算)。向 $0.001 mol \cdot L^{-1} FeCl_3$ 溶液中通入氨(体积变化忽略不计), 开始沉淀时溶液的 pH 为____($lg5 = 0.7$)。

解析 $K = \frac{c(Fe^{3+})}{c^3(H^+)} = \frac{c(Fe^{3+}) \times c^3(OH^-)}{c^3(H^+) \times c^3(OH^-)} = \frac{K_{sp}[Fe(OH)_3]}{K_w^3} = \frac{8.0 \times 10^{-39}}{(1.0 \times 10^{-14})^3} = 8.0 \times 10^3, c(OH^-) = (8.0 \times 10^{-39} \div 1 \times 10^{-3})^{1/3} mol \cdot L^{-1} = 2.0 \times 10^{-12} mol \cdot L^{-1}, pH = -lgc(H^+) = -lg5.0 \times 10^{-3} = 2.3$ 。

题型四: 结合图象或流程考查溶度积常数

例 8 在湿法炼锌的电解循环溶液中,较高浓度的 Cl^- 会腐蚀阳极板而增大电解能耗。可向溶液中同时加入 Cu 和 $CuSO_4$, 生成 $CuCl$ 沉淀从而

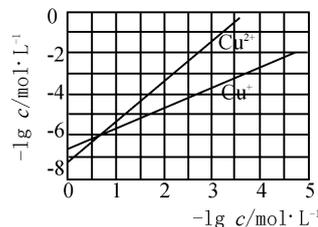


图 1

除去 Cl^- 。根据溶液中平衡时相关离子浓度的关系图(如图 1 所示),下列说法错误的是()。

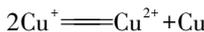
- A. $K_{sp}(CuCl)$ 的数量级为 10^{-7}
- B. 除 Cl^- 反应为 $Cu + Cu^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons 2CuCl$
- C. 加入 Cu 越多, Cu^+ 浓度越高,除 Cl^- 效果越好

D. $2Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + Cu$ 平衡常数很大,反应趋于完全

解析 由于 $lgK_{sp}(CuCl) = lgc(Cu^+) + lgc(Cl^-)$, 即 $lgc(Cu^+) = -lgc(Cl^-) + lgK_{sp}(CuCl)$ 看成坐标方程即: $y = x + lgK_{sp}(CuCl)$ 由图像数形结合分析得出 $lgK_{sp}(CuCl) = 10^{-6.7} = 10^{0.3} \times 10^{-7}$, 故 A 正确; 除 Cl^- 反应为



B 正确; 只要 Cu 够用,并不是加入 Cu 越多,除 Cl^- 效果越好, C 错误;



平衡常数 $K = \frac{c(Cu^{2+})}{c^2(Cu^+)}$, 取交点即可得 $K = 10^6 > 10^5$

平衡常数很大,反应趋于完全, D 正确。答案: C

(收稿日期: 2017-10-12)