

2013 年高考沉淀的溶解平衡考点分析

江西省信丰县信丰中学 341600 邱钱英

一、考查沉淀溶解平衡的影响因素

考点解读 沉淀溶解平衡的影响因素主要有: 1. 浓度: 加水稀释, 沉淀溶解平衡向溶解的方向移动; 2. 温度: 升高温度时, 多数难溶电解质向溶解的方向移动(如 BaSO_4), 少数难溶电解质向沉淀的方向移动[如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$]; 3. 同离子效应: 向沉淀溶解平衡中加入相同的离子, 平衡向沉淀方向移动; 4. 其他: 如加入能引起难溶物的离子浓度减小的物质, 平衡向溶解的方向移动。

例 1 (2013 年安徽卷, 12) 我省盛产矿盐(主要成分是 NaCl , 还含有 SO_4^{2-} 等其他可溶性杂质的离子)。下列有关说法正确的是()。

- A. 由矿盐生产食盐, 除去 SO_4^{2-} 最合适的试剂是 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
- B. 工业上通过电解氯化钠溶液制备金属钠和氯气
- C. 室温下, AgCl 在水中的溶解度小于在食盐水中的溶解度
- D. 用酚酞试液可以鉴别饱和食盐水和饱和纯碱溶液

解析 A 项 除去硫酸根离子的同时, 引入了新的杂质钡离子, 错误; B 项, 由于钠与水会发生反应, 故要得到钠和氯气需要电解熔融的 NaCl , 错误; C 项 增加氯离子的量, AgCl 的沉淀溶解平衡向逆向移动, 溶解度减小, 错误; D 项 纯碱水溶液呈碱性, 而食盐水呈中性, 正确。答案为 D。

二、考查溶度积的计算

考点解读 对于反应 $A_m B_n (s) \rightleftharpoons mA^{n+}(aq) + nB^{m-}(aq)$, 溶解达到平衡时, 存在着: $K_{sp}(A_m B_n) = c(A^{n+})^m \cdot c(B^{m-})^n$, 利用此公式可进行相关计算。

例 2 (2013 年新课标 II 卷, 13) 室温时, $M(\text{OH})_2(s) \rightleftharpoons M^{2+}(aq) + 2\text{OH}^-(aq)$, $K_{sp} = a$ 。当 $c(M^{2+}) = b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶液的 pH 等于()。

- A. $\frac{1}{2} \lg(\frac{b}{a})$
- B. $\frac{1}{2} \lg(\frac{a}{b})$

- C. $14 + \frac{1}{2} \lg(\frac{a}{b})$
- D. $14 + \frac{1}{2} \lg(\frac{b}{a})$

解析 根据 $M(\text{OH})_2(s) \rightleftharpoons M^{2+}(aq) + 2\text{OH}^-(aq)$ 得: $K_{sp} = c(M^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = a$ 。当 $c(M^{2+}) = b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 可知 $c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{a}{b}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{H}^+) = \frac{10^{-14}}{\sqrt{\frac{a}{b}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-14} \sqrt{\frac{b}{a}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 因此

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = -\lg 10^{-14} \sqrt{\frac{b}{a}} = 14 + \frac{1}{2} \lg(\frac{a}{b})。$$

答案为 C。

三、考查沉淀的生成

考点解读 加入沉淀剂, 应用同离子效应(当溶液中存在与难溶电解质同种的离子时, 难溶物的溶解度将降低, 沉淀将更完全), 控制溶液的 pH, 当 $Q_c > K_{sp}$ 时有沉淀生成。一般来说, 对同种类型难溶电解质, K_{sp} 越小, 其溶解度越小, 越易转化为沉淀; 不同类型难溶电解质, 不能根据 K_{sp} 的大小来确定, 其沉淀顺序要通过计算才能确定。

例 3 (2013 年新课标 I 卷, 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. CrO_4^{2-} 、 Br^- 、 Cl^-
- C. Br^- 、 Cl^- 、 CrO_4^{2-}
- D. Br^- 、 CrO_4^{2-} 、 Cl^-

解析 AgCl 饱和所需 Ag^+ 浓度 $c(\text{Ag}^+)_1 = \frac{1.56 \times 10^{-10}}{1 \times 10^{-2}} = 1.56 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, AgBr 饱和所需 Ag^+ 浓度 $c(\text{Ag}^+)_2 = \frac{7.7 \times 10^{-13}}{1 \times 10^{-2}} = 7.7 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Ag_2CrO_4 饱和所需 Ag^+ 浓度

$c(\text{Ag}^+)_3 = \sqrt{\frac{9.0 \times 10^{-12}}{0.01}} = 3.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $c(\text{Ag}^+)_2 < c(\text{Ag}^+)_1 < c(\text{Ag}^+)_3$, 故 Br^- 先沉淀,
 CrO_4^{2-} 最后沉淀。答案为 C。

四、考查沉淀的转化

考点解读 绝对不溶的物质是没有的,任何
 一种沉淀都有一定的溶解度,因此沉淀之间是可以
 相互转化的。由一种沉淀转化为另一种沉淀的
 过程,若难溶电解质类型相同,则 K_{sp} 较大的沉淀
 易于转化为 K_{sp} 较小的沉淀; K_{sp} 较小的沉淀虽然
 不易于转化为 K_{sp} 较大的沉淀,但还是能转化的,
 只是需要进行多次转化而已。

例 4 (2013 年北京卷,10) 实验:① $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 AgNO_3 溶液和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KI 溶液,出现浑浊;
 ③向沉淀 c 中滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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:
- $\text{AgCl}(s) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$
- 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 项 绝对不溶的物质没有,难溶物质
 在溶液中存在沉淀溶解平衡,正确;B 项,溶液中
 存在沉淀溶解平衡,滤液中含有 Ag^+ ,错误;C、D
 项,沉淀由白色变为黄色,说明 AgCl 转化生成
 AgI ,反应向更难溶的方向进行,正确。答案为 B。

五、考查沉淀溶解平衡的应用

考点解读 沉淀溶解平衡在生产生活中有着
 比较重要的应用。如利用沉淀的生成原理,用于
 无机化合物的制备和提纯、废水处理等;利用溶解
 平衡原理解释日常生活中的有关现象,如水垢的
 处理、溶洞的形成等。

例 5 (2013 年广东卷,11) 下列措施不合理
 的是()。

- A. 用 SO_2 漂白纸浆和草帽辫
- B. 用硫酸清洗锅炉中的水垢
- C. 高温下用焦炭还原 SiO_2 制取粗硅
- D. 用 Na_2S 作沉淀剂,除去废水中的 Cu^{2+} 和

Hg^{2+}

解析 A 项, SO_2 具有漂白性,可以用于漂
 白,正确;B 项,水垢的成分是 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和
 CaCO_3 ,用硫酸清洗会生成微溶的 CaSO_4 覆盖在
 水垢表面,阻止反应的进一步发生,错误;C 项,二
 者能发生反应生成粗硅(高温下),正确;D 项,除
 去废水中的 Cu^{2+} 和 Hg^{2+} ,加入 Na_2S 会生成难溶
 物 CuS 、 HgS ,因此可以除去,正确。答案为 B。

六、考查沉淀溶解平衡图像

考点解读 图像能考查考生运用化学思维解
 释、表达和解决化学问题的能力,是高考化学的热
 点题型。沉淀的溶解平衡图像以溶度积常数为基
 础,反映离子浓度的大小或温度等对沉淀溶解平
 衡的影响,同时也可以根据图像判断沉淀是否达
 到溶解平衡以及离子浓度的大小比较等。

例 6 (2013 年江苏
 卷,14) 一定温度下,三
 种碳酸盐 MCO_3 (M :
 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+}) 的
 沉淀溶解平衡曲线如图 1
 所示。已知: $\text{pM} =$
 $-\lg c(M)$, $\text{p}(\text{CO}_3^{2-}) =$
 $-\lg c(\text{CO}_3^{2-})$ 。下列说法
 正确的是()。

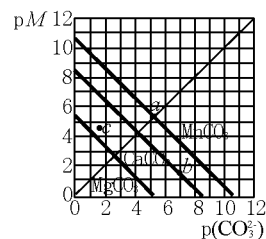


图 1

- A. MgCO_3 、 CaCO_3 、 MnCO_3 的 K_{sp} 依次增大
- B. a 点可表示 MnCO_3 的饱和溶液,且
 $c(\text{Mn}^{2+}) = c(\text{CO}_3^{2-})$
- C. b 点可表示 CaCO_3 的饱和溶液,且
 $c(\text{Ca}^{2+}) < c(\text{CO}_3^{2-})$
- D. c 点可表示 MgCO_3 的不饱和溶液,且
 $c(\text{Mg}^{2+}) < c(\text{CO}_3^{2-})$

解析 A 项,由 $\text{pM} = -\lg c(M)$, $\text{p}(\text{CO}_3^{2-}) =$
 $-\lg c(\text{CO}_3^{2-})$ 得: pM 、 $\text{p}(\text{CO}_3^{2-})$ 越大,则 $c(M)$ 、
 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 越小,而 $K_{sp} = c(M) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})$,故可知
 MgCO_3 、 CaCO_3 、 MnCO_3 三种碳酸盐的 K_{sp} 依次减
 小,错误;B 项, a 点可以表示碳酸锰的饱和溶液,
 横坐标和纵坐标相等,二者的浓度相等,正确;C
 项, b 点钙离子的浓度大于碳酸根离子,错误;D
 项, c 点表示碳酸镁的不饱和溶液,镁离子浓度小
 于碳酸根离子的浓度,正确。答案为 B、D。

(收稿日期:2013-10-08)