

## 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  $\text{BaSO}_4$ ), 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  $\text{NaCl}$ , 还含有  $\text{SO}_4^{2-}$  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  $\text{SO}_4^{2-}$  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,  $\text{AgCl}$  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  $\text{NaCl}$ , 错误; C 项 增加氯离子的量,  $\text{AgCl}$  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  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  和  $\text{CrO}_4^{2-}$ , 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  $\text{AgNO}_3$  溶液时, 三种阴离子产生沉淀的先后顺序为( )。

- A.  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$
- B.  $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{Cl}^-$
- C.  $\text{Br}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$
- D.  $\text{Br}^-$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$

**解析**  $\text{AgCl}$  饱和所需  $\text{Ag}^+$  浓度  $c(\text{Ag}^+)_1 = \frac{1.56 \times 10^{-10}}{1 \times 10^{-2}} = 1.56 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{AgBr}$  饱和所需  $\text{Ag}^+$  浓度  $c(\text{Ag}^+)_2 = \frac{7.7 \times 10^{-13}}{1 \times 10^{-2}} = 7.7 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  饱和所需  $\text{Ag}^+$  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  $\text{Br}^-$  先沉淀,  
 $\text{CrO}_4^{2-}$  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  $K_{\text{sp}}$  较大的沉淀  
 易于转化为  $K_{\text{sp}}$  较小的沉淀; $K_{\text{sp}}$  较小的沉淀虽然  
 不易于转化为  $K_{\text{sp}}$  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  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 $\text{AgNO}_3$  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  $\text{Ag}^+$
- C. ③ 中颜色变化说明  $\text{AgCl}$  转化为  $\text{AgI}$
- D. 实验可以证明  $\text{AgI}$  比  $\text{AgCl}$  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  $\text{Ag}^+$ ,错误;C、D  
 项 沉淀由白色变为黄色,说明  $\text{AgCl}$  转化生成  
 $\text{AgI}$ ,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  $\text{SO}_2$  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  $\text{SiO}_2$  制取粗硅
- D. 用  $\text{Na}_2\text{S}$  作沉淀剂,除去废水中的  $\text{Cu}^{2+}$  和

$\text{Hg}^{2+}$

解析 A 项  $\text{SO}_2$  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  
 $\text{CaCO}_3$ ,用硫酸清洗会生成微溶的  $\text{CaSO}_4$  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  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Hg}^{2+}$ ,加入  $\text{Na}_2\text{S}$  会生成难溶  
 物  $\text{CuS}$ 、 $\text{HgS}$ ,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  $\text{MCO}_3$  ( $M$ :  
 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ ) 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( )。

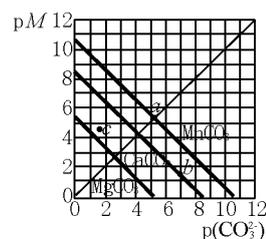


图 1

- A.  $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$  的  $K_{\text{sp}}$  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 A 项,由  $\text{pM} = -\lg c(M)$ ,  $\text{p}(\text{CO}_3^{2-}) =$   
 $-\lg c(\text{CO}_3^{2-})$  得:  $\text{pM}$ 、 $\text{p}(\text{CO}_3^{2-})$  越大,则  $c(M)$ 、  
 $c(\text{CO}_3^{2-})$  越小,而  $K_{\text{sp}} = c(M) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})$ ,故可知  
 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$  三种碳酸盐的  $K_{\text{sp}}$  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)