

难溶电解质的溶解平衡考点探究

江苏省盐城中学 224000 王韵超

难溶电解质的溶解平衡是中学化学基本理论中的重要组成部分,也是学生在学习中感觉比较难理解的内容,更是近几年高考命题的常考内容,为了更好的学习这一部分内容,下面将其常见考点总结如下。

1. 沉淀溶解平衡

(1) 沉淀溶解平衡的概念:在一定温度下,当难溶强电解质溶于水形成饱和溶液时,溶解速率和生成沉淀速率相等的状态。

(2) 溶解平衡的建立:

① $v_{\text{溶解}} > v_{\text{沉淀}}$ 固体溶解;

② $v_{\text{溶解}} = v_{\text{沉淀}}$ 溶解平衡;

③ $v_{\text{溶解}} < v_{\text{沉淀}}$ 析出晶体。

例 1 下列对沉淀溶解平衡的描述正确的是 ()。

A. 反应开始时,溶液中各离子浓度相等

B. 沉淀溶解达到平衡时,沉淀的速率和溶解的速率相等

C. 沉淀溶解达到平衡时,溶液中溶质的离子浓度相等,且保持不变

D. 沉淀溶解达到平衡时,如果再加入难溶性的该沉淀物,将促进溶解

解析 反应开始时,各离子的浓度没有必然的关系,A项不正确;沉淀溶解达到平衡时,溶液中溶质的离子浓度保持不变,但不一定相等,C项不正确;沉淀溶解达到平衡时,如果再加入难溶性的该沉淀物,由于固体的浓度为常数,故平衡不发生移动,D项不正确。

答案: B。

2. 影响沉淀溶解平衡的因素

(1) 内因: 难溶电解质本身的性质,这是决定因素。

B. 将 Y 均匀分散到水中形成的体系具有丁达尔效应

C. 每有 3 mol Fe^{2+} 参加反应,反应中转移的电子总数为 5 mol

D. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 是还原剂

解析 从电荷守恒的角度分析, $6 - 4 - a = -2$, 所以 $a = 4$; 配平反应的离子方程式: $3\text{Fe}^{2+} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{O}_2 + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Y} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$, 根据铁元素和氧元素守恒,可知 Y 为 Fe_3O_4 ; 当 3 mol Fe^{2+} 参加反应时,反应中 Fe 和 S 元素的化合价升高,被氧化, Fe^{2+} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 是还原剂,有 1 mol O_2 反应,反应中只有 O_2 中氧元素化合价降低由 0 价降低为 -2 价,所以转移电子数为 4 mol。

答案选 C。

选择高考试题中二氧化氯、次磷酸、氧化亚铜、氯化亚铜、莫尔盐、高铁酸盐等“高大上”物质,带动复习元素化合物性质,达到兼顾知识、侧重能力、交给方法、强化训练的目的。

(收稿日期: 2014 - 12 - 10)

►控制 SO_2 生成速率,在浓度温度不变时,从操作上控制滴加硫酸的速度; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 产品中 Na_2SO_3 和 Na_2SO_4 检验,先用 BaCl_2 沉淀 Na_2SO_3 和 Na_2SO_4 , 避免 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与酸反应的干扰,过滤,用蒸馏水洗涤沉淀,向沉淀中加入足量稀 HCl; Na_2SO_4 来源 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 Na_2SO_3 的氧化,先向烧瓶滴加浓 H_2SO_4 , 产生的气体将装置中空气排尽后,再向丙中加入 Na_2S 和 Na_2CO_3 混合溶液。

命题视角 4: 化学计算

复习之道 化学计算是基本概念和基本理论的深化,是元素化合物和化学实验的量化。复习化学计算要把精力放在解题思路的分析和计算的技能、技巧的研讨,利用化学中多种守恒关系建立等式,注重通法通解,避免陷入题海之中。

问题 6 水热法制备直径为 1 nm ~ 100 nm 的颗粒 Y (化合物),反应原理为: $3\text{Fe}^{2+} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{O}_2 + a\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Y} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$, 下列说法中不正确的是 ()。

A. $a = 4$

(2) 外因: 以 $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \quad \Delta H > 0$ 为例:

外界条件	移动方向	平衡后 $c(\text{Cl}^-)$	K_{sp}
升高温度	正向	增大	增大
加水稀释	正向	减小	不变
加入少量 AgNO_3	逆向	减小	不变
通入 HCl	逆向	增大	不变
通入 H_2S	正向	增大	不变

例 2 已知: $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 5.61 \times 10^{-12}$, $K_{\text{sp}}[\text{MgF}_2] = 7.42 \times 10^{-11}$ 。下列说法正确的是()。

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

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

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

D. $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时,在 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 悬浊液中加入 NaF 溶液后, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 不可能转化为 MgF_2

解析 A 项 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 MgF_2 两者结构相似,但 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的 K_{sp} 小, $c(\text{Mg}^{2+})$ 也小。B 项 NH_4^+ 能结合 OH^- , 使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的沉淀溶解平衡向右移动, 使 $c(\text{Mg}^{2+})$ 增大。C 项 K_{sp} 只受温度影响, 故 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 固体在两种情况下的 K_{sp} 是相等的。D 项当 $c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c^2(\text{F}^-) > K_{\text{sp}}[\text{MgF}_2]$ 时就会有 MgF_2 沉淀生成。答案: B。

3. 沉淀溶解平衡的应用

(1) 沉淀的生成: ①调节 pH 法: 如除去 NH_4Cl 溶液中的 FeCl_3 杂质, 可加入氨水调节 pH 至 $7 \sim 8$, 离子方程式为 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{NH}_4^+$ 。②沉淀剂法: 如用 H_2S 沉淀 Cu^{2+} , 离子方程式为 $\text{H}_2\text{S} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{CuS} \downarrow + 2\text{H}^+$ 。

(2) 沉淀的溶解: ①酸溶解法: 如 CaCO_3 溶于盐酸, 离子方程式为 $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ 。②盐溶液溶解法: 如 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 溶于 NH_4Cl 溶液, 离子方程式为 $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

例 3 在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时, FeS 的 $K_{\text{sp}} = 6.3 \times 10^{-18}$, CuS 的 $K_{\text{sp}} = 1.3 \times 10^{-36}$, ZnS 的 $K_{\text{sp}} = 1.3 \times 10^{-24}$ 。下列有关说法中正确的是()。

A. $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时, CuS 的溶解度大于 ZnS 的溶解度

B. $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 饱和 CuS 溶液中 Cu^{2+} 的浓度为 $1.3 \times 10^{-36}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

C. 向物质的量浓度相同的 FeCl_2 、 ZnCl_2 的混合液中加入少量 Na_2S , 只有 FeS 沉淀生成

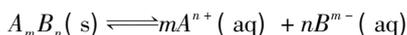
D. 除去某溶液中的 Cu^{2+} , 可以选用 FeS 作沉淀剂

解析 1 L 溶液中溶解的 CuS 的质量为 $\sqrt{1.3 \times 10^{-36}} \times 96\text{ g}$, 同理 1 L 溶液中溶解的 ZnS 的质量为 $\sqrt{1.3 \times 10^{-24}} \times 97\text{ g}$, 所以 CuS 的溶解度小于 ZnS 的溶解度, A、B 错误; FeS 的 K_{sp} 大于 ZnS , 所以 C 选项应只有 ZnS 生成; D 选项依据沉淀的转化, 溶度积大的 FeS 可以转化为溶度积小的 CuS 。

答案: D。

4. 溶度积常数及应用

(1) 溶度积和离子积: 如



$$K_{\text{sp}}(A_m B_n) = c^m(A^{n+}) \cdot c^n(B^{m-})$$

(2) K_{sp} 的影响因素: ①内因是难溶物质本身的性质, 这是主要决定因素。②外因是温度: 绝大多数难溶盐的溶解是吸热过程, 升高温度, 平衡向溶解方向移动, K_{sp} 增大。

例 4 已知: $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$, $K_{\text{sp}}(\text{AgI}) = 1.5 \times 10^{-16}$, $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2.0 \times 10^{-12}$, 则下列难溶盐的饱和溶液中, Ag^+ 浓度大小顺序正确的是()。

A. $\text{AgCl} > \text{AgI} > \text{Ag}_2\text{CrO}_4$

B. $\text{AgCl} > \text{Ag}_2\text{CrO}_4 > \text{AgI}$

C. $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 > \text{AgCl} > \text{AgI}$

D. $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 > \text{AgI} > \text{AgCl}$

解析 AgCl 饱和溶液中 $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-)$, 由 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)$, 则 $c(\text{Ag}^+) = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}$; AgI 饱和溶液中 $c(\text{Ag}^+) = c(\text{I}^-)$, 由 $K_{\text{sp}}(\text{AgI}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{I}^-)$, 则 $c(\text{Ag}^+) = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgI})}$; Ag_2CrO_4 饱和溶液中, $c(\text{Ag}^+) = \sqrt{2K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}$, 由 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})$, 由 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = c^2(\text{Ag}^+) \cdot$

$c(\text{CrO}_4^{2-})$, 则 $c(\text{Ag}^+) = \sqrt[3]{2K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}$, 代入数值, 可以计算出三种盐的饱和溶液中 $c(\text{Ag}^+)$ 大小顺序为: $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 > \text{AgCl} > \text{AgI}$, C 项正确。答案: C。

例 5 一定温度下难溶电解质 A_mB_n 在水溶液中达到沉淀溶解平衡时, 其平衡常数 $K_{sp} = c^m(A^{n+}) \times c^n(B^{m-})$, 称为难溶电解质的溶度积。已知表 1 数据:

物质	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
$K_{sp}/25^\circ\text{C}$	8.0×10^{-16}	2.2×10^{-20}	4.0×10^{-38}
完全沉淀时的 pH 范围	≥ 9.6	≥ 6.4	≥ 3

对含等物质的量的 CuSO_4 、 FeSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的混合溶液的下列说法, 正确的是()。

- A. 向该混合溶液中逐滴加入 NaOH 溶液, 最先看到的是蓝色沉淀
- B. 该溶液中 $c(\text{SO}_4^{2-}) : [c(\text{Cu}^{2+}) + c(\text{Fe}^{3+})] > 5:4$
- C. 向该溶液中加入适量氨水, 调节 pH 到 4 ~ 5 后过滤, 可获得纯净的 CuSO_4 溶液
- D. 向该溶液中加入适量氨水, 调节 pH 到 9.6 后过滤, 将所得沉淀灼烧, 可得等物质的量的 CuO 、 FeO 、 Fe_2O_3 三种固体的混合物

解析 根据表 1 中 pH 分析, 加入 NaOH 溶液, pH 增大, 首先析出的是红褐色的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, A 错误; 由于 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 水解, B 正确; 加入氨水后, Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} , 调节溶液 pH 到 4 ~ 5, Fe^{3+} 沉淀完全, 过滤, 溶液中除了有 CuSO_4 外, 还有 HCl 与 H_2SO_4 , C 错误; 当 pH 调到 9.6 时, 阳离子沉淀完全, 加热灼烧时, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 最终生成 Fe_2O_3 , 无 FeO 生成, D 错误。答案: B。

5. 溶解平衡曲线

溶解平衡曲线类似于溶解度曲线, 曲线上任一点都表示饱和溶液, 曲线上方的任一点均表示过饱和, 此时有沉淀析出, 曲线下方的任一点, 均表示不饱和。如图 1 所示, a 点表示溶解未达到饱和状态;

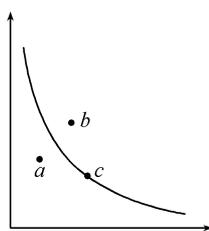


图 1

b 点表示超出饱和状态, 有沉淀析出; c 点表示溶解正好达到饱和状态。

例 6 某温度时, BaSO_4 在水中的沉淀溶解平衡曲线如图 2 所示。下列说法正确的是()。

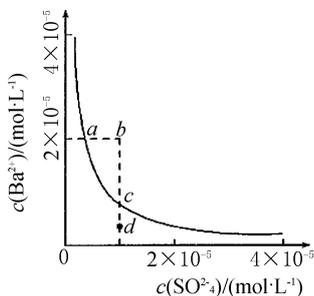


图 2

提示: $\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 的平衡常数 $K_{sp} = c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})$, 称为溶度积常数。

- A. 加入 Na_2SO_4 可以使溶液由 a 点变到 b 点
- B. 通过蒸发可以使溶液由 d 点变到 c 点
- C. d 点无 BaSO_4 沉淀生成
- D. a 点对应的 K_{sp} 大于 c 点对应的 K_{sp}

解析 a 点因加入硫酸钠, 硫酸根离子浓度增大, Ba^{2+} 浓度应减小, A 错。B 项中蒸发 d 点时的溶液, 通过 SO_4^{2-} 和 Ba^{2+} 浓度的增大可使溶液达到饱和, 图中指示为蒸发时只有 Ba^{2+} 浓度增大而 SO_4^{2-} 浓度不变, 错。C 项中表示 SO_4^{2-} 和 Ba^{2+} 的离子积太小, 为硫酸钡的不饱和溶液, C 正确。根据溶度积常数的表达式, 图中曲线上的点表示在该温度下溶度积常数与 SO_4^{2-} 和 Ba^{2+} 的浓度积大小, 曲线上的点为定值, 故 D 错。答案: C。

6. 沉淀生成的顺序

(1) 同类型化合物, K_{sp} 越小越先出现沉淀。如: $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 相比, $K_{sp}[\text{Cu}(\text{OH})_2] < K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_2]$, 则 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 先沉淀。(2) 不同类型化合物, 若 K_{sp} 相差不多, 不能作为沉淀先后的数据进行应用。

例 7 表 2 是 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的部分阳离子常温下以氢氧化物形式沉淀时溶液的 pH:

阳离子	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Cu^{2+}
开始沉淀时的 pH	1.9	7.0	4.7
沉淀完全时的 pH	3.2	9.0	6.7

判断下列说法中正确的是()。

A. 在含有 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 的混合溶液中,滴加氢氧化钠溶液时 Fe^{2+} 先产生沉淀

B. 在含有 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 的混合溶液中,若除去混合溶液中的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} ,可先加入稀硝酸,再加入氧化铜调节溶液的 pH 的范围为 3.2~4.7

C. 相同温度下, $K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2] > K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_2]$

D. 在含有 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 的混合溶液中,除去溶液中的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} ,可加入足量的铁粉

解析 从三种离子开始沉淀时的 pH,可看出 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀时对 OH^- 浓度要求最小,所以 Fe^{3+} 先产生沉淀,A 选项错;三种离子中 Fe^{2+} 最后沉淀,当需要除去 Cu^{2+} 中 Fe^{2+} 时,可把 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,再调节 pH 到 Fe^{3+} 完全沉淀, $\text{pH} \geq 3.2$,而 Cu^{2+} 尚不产生沉淀, $\text{pH} < 4.7$,B 选项正确; $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 是同类型化合物,由于 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 等浓度时, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀时需 OH^- 浓度小,所以 $K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2] < K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_2]$,C 选项错;D 选项中,加入足量铁粉,把 Cu^{2+} 也置换出来,D 选项错。答案: B。

7. 沉淀溶解平衡图像题的解题策略

(1) 溶解平衡曲线类似于溶解度曲线,曲线上任一点都表示饱和溶液,曲线上方的任一点均表示过饱和,此时有沉淀析出,曲线下方的任一点,均表示不饱和。

(2) 从图像中找到数据,根据 K_{sp} 公式计算得出 K_{sp} 的值。

(3) 比较溶液的 Q_c 与 K_{sp} 的大小,判断溶液中是否有沉淀析出。

例 8 在某温度下, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ 分别在溶液达到沉淀溶解平衡后,改变溶液 pH,金属阳离子浓度的变化如图 3 所示。据图分析,下列判断错误的是()。

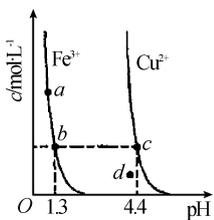


图 3

A. $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] < K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2]$

B. 加适量 NH_4Cl 固体可使溶液由 a 点变到 b

点

C. c、d 两点代表的溶液中 $c(\text{H}^+)$ 与 $c(\text{OH}^-)$ 乘积相等

D. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 分别在 b、c 两点代表的溶液达到饱和

解析 A 项,分析图像中 b、c 两点 $c(\text{Fe}^{3+})$ 和 $c(\text{Cu}^{2+})$ 相等,对应的 pH 分别为 1.3、4.4,根据 K_{sp} 的计算公式可得 $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] < K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2]$; B 项, NH_4Cl 水解呈酸性,向原溶液加 NH_4Cl 不能增大溶液的 pH(即不能增大 OH^- 的浓度),所以不能实现由 a 点变到 b 点; C 项 $c(\text{H}^+)$ 与 $c(\text{OH}^-)$ 的乘积是 K_w , K_w 只与温度有关, c、d 两点温度相同, K_w 也相等; D 项 b、c 两点分别是两溶液的溶解平衡状态,两溶液均达到饱和。答案: B。

例 9 硫酸锶 (SrSO_4) 在水中的沉淀溶解平衡曲线如图 4。下列说法正确的是()。

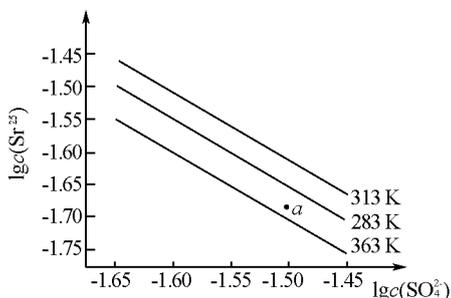


图 4

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

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

C. 283 K 时,图中 a 点对应的溶液是饱和溶液

D. 283 K 下的 SrSO_4 饱和溶液升温到 363 K 后变为不饱和溶液

解析 温度一定, $K_{\text{sp}}(\text{SrSO}_4)$ 不变, A 错误; 由题中沉淀溶解平衡曲线可看出, 313 K 时, $c(\text{Sr}^{2+})$ 、 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 最大, K_{sp} 最大, B 正确; a 点 $c(\text{Sr}^{2+})$ 小于平衡时 $c(\text{Sr}^{2+})$, 故未达到饱和, 沉淀继续溶解, C 不正确; 从 283 K 升温到 363 K 要析出固体, 依然为饱和溶液。答案: B。

(收稿日期: 2014-12-10)