

从高考试题中探究“沉淀溶解平衡”的解题方法

吉林省长春市十一高中 130062 闫兆东

一、溶度积及其相关计算

如难溶物 A_mB_n 在水溶液中存在沉淀溶解平衡: $A_mB_n(s) \rightleftharpoons mA^{n+}(aq) + nB^{m-}(aq)$, 其溶度积 $K_{sp} = c^m(A^{n+}) \times c^n(B^{m-})$, 其大小可反映难溶电解质在水中的溶解能力。

例1 (选编于2013年新课标卷II第13题和2014新课标卷I第11题): 已知18℃时, $Mg(OH)_2$ 的溶解度为0.19 mg, 其水溶液中存在如下平衡 $Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$, 试求 $Mg(OH)_2$ 的溶度积及溶液的pH。已知18℃时 $K_w = 6.6 \times 10^{-15}$ 。

解析 由溶解度概念可知18℃时1000 g水能溶解 1.9×10^{-3} g的 $Mg(OH)_2$, 将其饱和溶液的密度近似看成 $1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 从而可求出 $c(Mg(OH)_2) = 3.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(Mg^{2+}) = 3.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(OH^-) = 6.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{sp} = c(Mg^{2+}) \times c^2(OH^-) = 3.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (6.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 \approx 1.4 \times 10^{-13} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^3$; $c(H^+) = K_w / c(OH^-) = 1.5 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即 $\text{pH} = -\lg c(H^+) = 10$ 。

答案:

$$K_{sp} = 1.4 \times 10^{-13} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^3; \text{pH} = 10.$$

二、沉淀溶解平衡的应用

沉淀溶解平衡的应用, 主要是利用溶度积规则判断在某种条件下产生沉淀或使沉淀溶解等。其具体考查要点如下。

1. 沉淀生成

根据溶度积规则可知当浓度商 $Q > K_{sp}$ 时即产生沉淀, 其考查内容主要有混合溶液中离子的沉淀顺序、共沉淀时离子浓度关系以及离子开始沉淀、完全沉淀时的pH等。

(1) 混合溶液中离子沉淀先后

例2 (2013年新课标卷I题11) 已知 $K_{sp}(AgCl) = 1.56 \times 10^{-10}$, $K_{sp}(AgBr) = 7.7 \times 10^{-13}$, $K_{sp}(Ag_2CrO_4) = 9.0 \times 10^{-12}$ 。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 $K_{sp}(AgCl) = 1.56 \times 10^{-10}$, 根据溶度积规则可知使 Cl^- 产生沉淀时的 $c(Ag^+) = \frac{K_{sp}(AgCl)}{c(Cl^-)} = 1.56 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 同理可求出 Br^-

► [含 $Co(OH)_3$ 、 $Fe(OH)_3$ 等] 制备钴氧化物的工艺流程如图4:

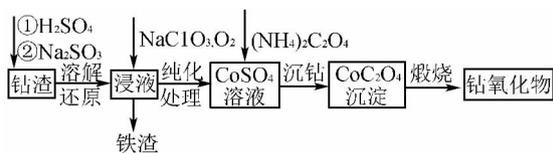


图4

$Co(OH)_3$ 溶解还原反应的离子方程式为_____。铁渣中铁元素的化合价为_____。在空气中煅烧 CoC_2O_4 生成钴氧化物和 CO_2 , 测得充分煅烧后固体质量为2.41 g, CO_2 的体积为1.344 L(标准状况), 则钴氧化物的化学式为_____。

解析 $Co(OH)_3$ 首先被 H_2SO_4 溶解生成 Co^{3+} , Co^{3+} 具有氧化性, 可将 SO_3^{2-} 氧化为 SO_4^{2-} , 同时自身被还原为 Co^{2+} , 写出离子方程式并配平即可。铁渣中 Fe 元素的化合价为 +3 价。 CO_2 的物质的量为 $n(CO_2) = \frac{1.344 \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.06 \text{ mol}$, 根据 CoC_2O_4 的组成可知 Co 物质的量为 0.03 mol, 其质量为 $m(Co) = 0.03 \text{ mol} \times 59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.77 \text{ g}$, 设钴氧化物的化学式为 Co_xO_y , 根据元素的质量比可得 $59x : 16y = 1.77 \text{ g} : (2.41 \text{ g} - 1.77 \text{ g})$, 解得 $x : y = 3 : 4$, 所以钴氧化物的化学式为 Co_3O_4 。答案: 略 (收稿日期: 2016-03-10)

产生沉淀时的 $c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgBr})}{c(\text{Br}^-)} = 7.7 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, CrO_4^{2-} 产生沉淀时的 $c(\text{Ag}^+) = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{c(\text{CrO}_4^{2-})}} = 3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由计算结果可知即 C 项正确。答案: C

(2) 混合溶液中离子共沉淀时的浓度关系

例 3 (2015 新课标卷 I 题 28(2)) 上述浓缩液中主要含有 I^- 、 Cl^- 等离子。取一定量的浓缩液, 向其中滴加 AgNO_3 溶液, 当 AgCl 开始沉淀时, 溶液中 $\frac{c(\text{I}^-)}{c(\text{Cl}^-)}$ 为 ____。已知 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$, $K_{\text{sp}}(\text{AgI}) = 8.5 \times 10^{-17}$ 。

解析 AgI 、 AgCl 均有沉淀, 溶液中 Ag^+ 浓度一定, 则溶液中 $\frac{c(\text{I}^-)}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgI})}{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})} = 4.72 \times 10^{-7}$ 。

答案: 4.72×10^{-7} 。

(3) 沉淀时的 pH 计算

例 4 (2015 年新课标卷 II 题 26(4)) 用废电池的锌皮制备 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的过程中, 需去除少量杂质铁, 其方法是: 加稀硫酸和 H_2O_2 溶解, 铁变为 ____, 加碱调节至 pH 为 ____ 时, 铁刚好完全沉淀(离子浓度小于 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 即可认为该离子沉淀完全); 继续加碱调节至 pH 为 ____ 时, 锌开始沉淀(假定 Zn^{2+} 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。若上述过程不加 H_2O_2 后果是 ____, 原因是 ____。(已知 25°C 时 $K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2] \approx 10^{-17}$, $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_2] \approx 10^{-17}$, $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] \approx 10^{-39}$)

解析 Fe 在酸性条件下被 H_2O_2 氧化为 Fe^{3+} 。根据 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的 K_{sp} 可求出 Fe^{3+} 完全沉淀时的 $c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{c(\text{Fe}^{3+})}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-39}}{10^{-5}}} = 1 \times 10^{-11.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则溶液的 pH 为 2.7。根据 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的 K_{sp} 可求 Zn^{2+} 开始沉淀时 $c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2]}{c(\text{Zn}^{2+})}} = \sqrt{\frac{10^{-17}}{0.1}} = 1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液 pH=6。若除铁时不加入 H_2O_2 , 得到的溶液中同时含有 Zn^{2+} 和 Fe^{2+} , 二者 K_{sp} 相近, 很难分离 Zn^{2+} 和 Fe^{2+} 。

答案: Fe^{3+} ; 2.7; 6; Zn^{2+} 和 Fe^{2+} 分离不开;

$\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的 K_{sp} 相近。

2. 沉淀溶解

用化学方法溶解沉淀的原则是: 使沉淀溶解平衡向着溶解的方向移动。常用的方法有酸碱溶解法、配位溶解法、氧化还原溶解法和沉淀转化溶解法等。其实质是浓度商 $Q < K_{\text{sp}}$ 时沉淀就会溶解。

例 5 (选编于 2015 年天津卷题 3(D)): $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在水中达到溶解平衡: $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$ 时, 为使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 固体的量减少, 需加入少量的()。

A. NH_4Cl B. NaOH C. MgSO_4 D. NaHSO_4

解析 A 项 NH_4Cl 溶液中的 NH_4^+ 与 OH^- 结合生成弱电解质 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 使氢氧化镁的沉淀溶解平衡右移, 从而使氢氧化镁不断溶解。B、C 项中的 OH^- 、 Mg^{2+} 使氢氧化镁的沉淀溶解平衡左移, 产生沉淀, 使氢氧化镁固体量增加。D 项 $\text{NaHSO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$, 其电离出的 H^+ 与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 反应使氢氧化镁溶解。答案: A、D

3. 沉淀转化及溶度积的意义

沉淀转化是沉淀溶解与生成沉淀的综合应用, 一种难溶物转化为另一种难溶物, 这两种难溶物具有相同的阳离子或阴离子, 如 AgCl 在一定条件下可以转化为 AgBr , 在 AgCl 溶液中存在沉淀溶解平衡: $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, $c(\text{Ag}^+) = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}$, 向溶液中加入某一浓度的 NaBr 溶液, 只要满足混合溶液中浓度商 $Q(\text{AgBr}) = c(\text{Ag}^+) \times c(\text{Br}^-) = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})} \times c(\text{Br}^-) > K_{\text{sp}}(\text{AgBr})$, 即可转化为 AgBr 沉淀; 反之亦然。

例 6 (2013 年北京卷题 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 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中书写沉淀溶解平衡表达式必须带上状态,是对的。B中滤液*b*是从氯化银沉淀溶解平衡体系中过滤出来,不可能不含银离子。C中氯化银是白色沉淀,碘化银是黄色沉淀,颜色变化是由氯化银转化为碘化银造成的。D中滤液*b*是氯化银饱和溶液,加同浓度碘化钾能出现AgI沉淀,说明 $K_{sp}(\text{AgI}) < K_{sp}(\text{AgCl})$,碘化银更难溶。

答案: B

4. 物质制备

在某些特殊物质制备时需考虑溶液的酸碱性,防止一些杂质生成。

例7 (2013年江苏卷题19(1)): $\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{FeCO}_3 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$, 已知 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 开始沉淀及沉淀完全时的pH分别为5.8、8.8,制备 FeCO_3 时,选用的加料方式是____(填字母),原因是____。

A. 将 FeSO_4 溶液与 Na_2CO_3 溶液同时加入到反应容器中

B. 将 FeSO_4 溶液缓慢加入到盛有 Na_2CO_3 溶液的反应容器中

C. 将 Na_2CO_3 溶液缓慢加入到盛有 FeSO_4 溶液的反应容器中

解析 由题中信息可知 $\text{pH} = 5.8$ 时,就会出现 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀,而 Na_2CO_3 溶液呈明显碱性, FeSO_4 溶液呈酸性,为了避免生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀,需将 Na_2CO_3 溶液缓慢加入到盛有 FeSO_4 溶液的反应容器中制备 FeCO_3 。

答案: C 避免生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀

三、沉淀溶解平衡图像

图像的内涵丰富,化学四重表征(宏观、微观、符号、曲线)考查方式中图像的考查级别最高,是高考考查学生的学科素养最为有效的手段。解决该类问题的一般解题思路是:明确图像中纵横坐标意义→分析“点、线、面”的内涵→结合信息解决具体问题。

例8 (2013年江苏卷题14):一定温度下,三种碳酸盐 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()。

- A. $\text{MgCO}_3, \text{CaCO}_3, \text{MnCO}_3$ 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 $c(\text{Mg}^{2+}) < c(\text{CO}_3^{2-})$

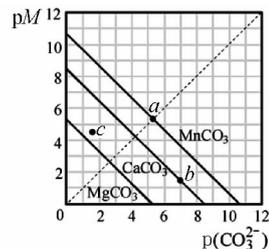


图1

解析 由已知条件可知 $c(M) = 10^{-\text{pM}}$, $c(\text{CO}_3^{2-}) = 10^{-\text{p}(\text{CO}_3^{2-})}$ 。A:在三条实线上取横坐标相同的三个点,代表 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 相同,三者 $K_{sp} = c(M) \times c(\text{CO}_3^{2-})$,又因为 $c(M) = 10^{-\text{pM}}$ 所以, $c(M)$ 越小,则 K_{sp} 越小,所以A项所列顺序与实际情况相反,A错。B: *a*点横纵坐标相等,即离子浓度相等,且刚好在线上,所以是饱和溶液,故B正确。C: *b*点刚好在线上,所以是饱和溶液,此时 $\text{pM} < \text{p}(\text{CO}_3^{2-})$,所以 $c(M) > c(\text{CO}_3^{2-})$,故C错误。D: 线上方的点代表 pM 大,即 $c(M)$ 小,所以为不饱和溶液,又因为*c*点 $\text{pM} > \text{p}(\text{CO}_3^{2-})$,所以 $c(M) < c(\text{CO}_3^{2-})$,故D正确。答案: BD

例9 (2015年福建卷题23(1)): 25°C ,在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{S}$ 溶液中,通入HCl气体或加入NaOH固体以调节溶液pH,溶液pH与 $c(\text{S}^{2-})$ 关系如图2(忽略溶液体积的变化、 H_2S 的挥发)。

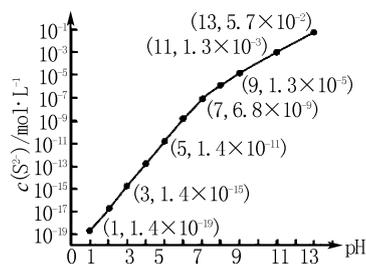


图2

②某溶液含 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Mn}^{2+}$ 、 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{S}$,当溶液 $\text{pH} = \underline{\hspace{2cm}}$ 时, Mn^{2+} 开始沉淀。[已知: $K_{sp}(\text{MnS}) = 2.8 \times 10^{-13}$]

解析 由 $K_{sp}(\text{MnS}) = c(\text{Mn}^{2+}) \times c(\text{S}^{2-}) = 2.8 \times 10^{-13}$, $c(\text{Mn}^{2+}) = 0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,可知 $c(\text{S}^{2-}) = 1.4 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,根据图像知此时的 $\text{pH} = 5$ 。

(收稿日期:2016-02-15)