

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:

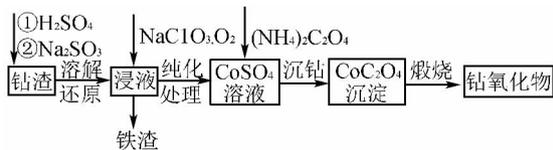


图4

$Co(OH)_3$ 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)