



例析沉淀溶解平衡曲线的考查

殷 奇

(湖北省武汉市黄陂区第一中学)

沉淀溶解平衡图像能很好地训练、考查考生形象思维与抽象思维能力及观察能力,因此一直是日常练习、高考考试的热点题型.该类试题主要考查沉淀溶解平衡的建立与移动、常温下 K_{sp} 及物质溶解度的计算、影响 K_{sp} 外因分析、图像中不同区位中某“点”溶液的性质分析等.此外,还涉及溶液中离子沉淀的先后、滴定中指示剂的选用、沉淀转化在环境保护中的应用等问题,体现了变化与平衡思想这一化学核心素养理念.

1 浓度型沉淀溶解平衡图像

此类图像的横、纵坐标一般为构成难溶电解质的阴离子与阳离子浓度,图像中可能只有一条表示阴阳离子浓度关系的曲线;可能有多条表示同一物质不同温度下的阴阳离子浓度关系的曲线;也可能是表示同一温度下几种物质阴阳离子浓度关系的多种曲线.根据同一曲线上的数据可以计算该温度下难溶电解质的溶度积常数,根据不同的曲线可以比较难溶电解质的溶解度大小及物质溶解过程的能量变化大小.

例 1 不同温度下 FeAsO_4 的沉淀溶解平衡曲线如图 1 所示($T_2 > T_1$).下列说法不正确的是().

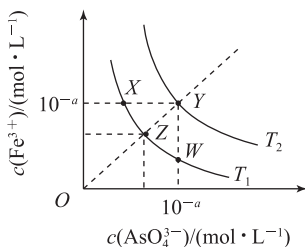


图 1

- A. 温度为 T_2 时, $K_{sp}(\text{FeAsO}_4) = 10^{-2a}$
- B. FeAsO_4 的 K_{sp} : $Z = W = X$
- C. FeAsO_4 的溶解过程吸收能量
- D. 将 Z 溶液升温可以得到 Y 溶液

分析 由 Y 点可知, $K_{sp}(\text{FeAsO}_4) = c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c(\text{AsO}_4^{3-}) = 10^{-2a}$, 选项 A 说法正确. K_{sp} 只与温度有

关, X、Z、W 三点温度相同, 故 K_{sp} 相同, 选项 B 说法正确. 温度升高, K_{sp} 变大, 说明 FeAsO_4 的溶解是吸热的, 选项 C 说法正确. 将 Z 点溶液升温, 虽溶解度增大, 但没加入 FeAsO_4 , 故得不到 Y 溶液, 选项 D 说法错误. 答案为 D.

2 对数型沉淀溶解平衡图像

此类图像的横、纵坐标为构成沉淀的离子浓度的负对数, 相应图像为直线, 分析过程中一定要注意坐标是离子浓度的正对数还是负对数、负对数大小与离子浓度大小间的对应关系, 务必要明确: 负对数越大, 离子浓度反而越小.

例 2 一定温度下, Ag_xX 和 Ag_yY 的沉淀溶解平衡曲线如图 2 所示(x, y 均为整数). 下列说法正确的是().

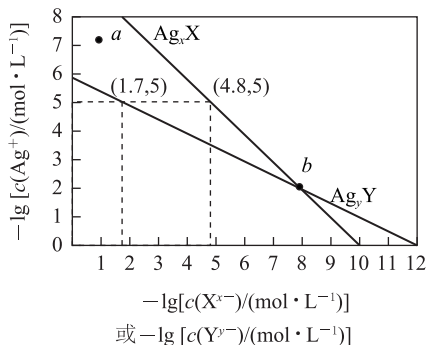


图 2

- A. $x = 2, y = 1$
- B. a 点能生成 Ag_yY 沉淀, 不能生成 Ag_xX 沉淀
- C. b 点时, $K_{sp}(\text{Ag}_x\text{X}) = K_{sp}(\text{Ag}_y\text{Y})$
- D. 向 Na_xX 、 Na_yY 均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合溶液中滴加 AgNO_3 溶液, 先产生 Ag_xX 沉淀

分析 由 Ag_xX 沉淀溶解平衡图像可知, 当 $c(\text{Ag}^+) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时

$$c(\text{X}^{x-}) = 10^{-4.8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

当 $c(\text{Ag}^+) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时

$$c(\text{X}^{x-}) \approx 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$



$$K_{sp}(\text{Ag}_x\text{X}) = c^x(\text{Ag}^+) \times c(\text{X}^{x-}) =$$

$$(10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^x \times 10^{-4.8} = (1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^x \times 10^{-10},$$

解得 $x \approx 1$, 同理可求出 $y = 2$, 选项 A 错误. a 点的 Ag_yY 分散系, 离子浓度小于处于沉淀溶解体系中对离子浓度, 故 $Q(\text{Ag}_y\text{Y}) < K_{sp}(\text{Ag}_y\text{Y})$, 不会形成 Ag_yY 沉淀, 同理可分析, 与 a 点对应的 Ag_xX 分散系中, $Q(\text{Ag}_x\text{X}) > K_{sp}(\text{Ag}_x\text{X})$, 故能形成 Ag_xX 沉淀, 选项 B 错误. 由点 $(4.8, 5)$ 计算可得到 Ag_xX 的溶度积常数为

$$K_{sp}(\text{Ag}_x\text{X}) = c^x(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{X}^{x-}) =$$

$$1 \times 10^{-5} \times 1 \times 10^{-4.8} = 10^{-9.8},$$

由点 $(1, 7.5)$ 可得到 Ag_yY 的溶度积常数为

$$K_{sp}(\text{Ag}_y\text{Y}) = c^y(\text{Ag}^+) \times c(\text{Y}^{y-}) =$$

$$(1 \times 10^{-5})^2 \times 1 \times 10^{-1.7} = 10^{-11.7},$$

因此 $K_{sp}(\text{Ag}_x\text{X}) \neq K_{sp}(\text{Ag}_y\text{Y})$, 选项 C 错误. 向 Na_xX 、 Na_yY 均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合溶液中滴加 AgNO_3 溶液, 开始沉淀时所需要的 $c(\text{Ag}^+)$ 分别为

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{sp}(\text{AgX})}{c(\text{X}^-)} = \frac{10^{-9.8}}{0.1} = 1 \times 10^{-8.8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$c(\text{Ag}^+) = \sqrt{\frac{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{Y})}{c(\text{Y}^{2-})}} = \sqrt{\frac{10^{-11.7}}{0.1}} =$$

$$1 \times 10^{-5.35} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

说明此时沉淀 X^{x-} 需要的 $c(\text{Ag}^+)$ 更低, 在这种情况下, 先产生 Ag_xX 沉淀, 选项 D 正确. 答案为 D.

3 沉淀滴定曲线

沉淀滴定曲线是沉淀溶解平衡的另一种形式, 是表示沉淀滴定过程中溶液中离子浓度与滴定试剂用量的关系的曲线, 从沉淀滴定曲线中可以判断沉淀滴定的终点, 同样利用滴定终点数据可以计算难溶电解质的溶度积常数, 以此比较难溶电解质的溶解度大小.

例 3 常温下, 向 $20 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 溶液和 $20 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{CrO}_4$ 溶液中分别滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液. 滴加过程中 $-\lg c(\text{Cl}^-)$ 或 $-\lg c(\text{CrO}_4^{2-})$ 与所加 AgNO_3 溶液体积之间的关系如图 3 所示 (已知: Ag_2CrO_4 为砖红色沉淀). 下列说法正确的是 ().

A. 曲线②可视为 $-\lg c(\text{Cl}^-)$ 随 $V(\text{AgNO}_3)$ 的变化曲线

B. 常温下, $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 10^{-12}$

C. 若只增大 AgNO_3 溶液的浓度, 则图中 a 点、 b 点将向上平移

D. 用 AgNO_3 标准溶液滴定 NaCl 溶液时, 可用 K_2CrO_4 溶液作指示剂

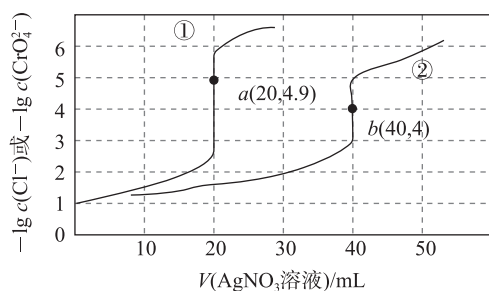


图 3

分析 由 AgCl 、 Ag_2CrO_4 组成知, 沉淀完等物质的量的 Cl^- 、 CrO_4^{2-} 时, 后者消耗掉的 AgNO_3 是前者的 2 倍, 由此可知, 图 3 中曲线①为 AgNO_3 溶液滴定 NaCl 溶液的曲线, 曲线②为 AgNO_3 溶液滴定 K_2CrO_4 溶液的曲线, 选项 A 不正确. 由图 3 可知, 当 AgNO_3 与 K_2CrO_4 刚好完全反应时

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

再结合 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$ 可知

$$c(\text{Ag}^+) = 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 10^{-4} \times (2 \times 10^{-4})^2 = 4 \times 10^{-12}$, 选项 B 不正确. 若只增大 AgNO_3 溶液的浓度, 则消耗 NaCl 、 K_2CrO_4 溶液的体积增大, 但 AgCl 、 Ag_2CrO_4 的 K_{sp} 不变, 所以图 3 中 a 点、 b 点将向右平移, 选项 C 不正确. 由 a 点信息可知, 由图中 a 点坐标可求出

$$K_{sp}(\text{AgCl}) = 10^{-4.9} \times 10^{-4.9} = 10^{-9.8},$$

当溶液中 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{CrO}_4^{2-})$ 时, 滴入 AgNO_3 溶液时先形成 AgCl 沉淀, 而实际滴定中, 指示剂的用量只有 2~3 滴, 因此 $c(\text{CrO}_4^{2-}) \ll c(\text{Cl}^-)$, 因此滴定中先形成白色 AgCl 沉淀, 当 Cl^- 消耗完后, 过量的 AgNO_3 与 CrO_4^{2-} 结合形成砖红色沉淀, 故用 AgNO_3 标准溶液滴定 NaCl 溶液时, 可用 K_2CrO_4 溶液作指示剂, 选项 D 正确.

总之, 沉淀溶解平衡图像问题的分析, 首先要明确纵坐标与横坐标代表的物理量是什么, 与曲线对应的化学反应是怎样的. 曲线上的所有点均与溶解平衡状态相对应, 可利用曲线上的坐标数据求相应物质的 K_{sp} , 曲线外的点对应非沉淀溶解平衡状态, 相应的数据可用于求离子积 Q , 再根据溶度积规则可判断反应进行的方向及是否是饱和溶液.

(完)