



## 基于“证据推理与模型认知”背景下的 沉淀溶解平衡图像分析与突破

李文星

(江苏省徐州市第七中学)

新课程标准对沉淀溶解平衡的要求为认识难溶电解质在水溶液中存在沉淀溶解平衡,了解沉淀的生成、溶解与转化.整理近几年的高考题,涉及沉淀溶解平衡图像的高考题多以选择题的形式来呈现,有时也会以填空题的形式呈现.

### 1 反比例函数沉淀溶解平衡图像分析与突破

**例 1** 某温度下,FeS 的水溶液中存在平衡  $\text{FeS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$ ,其沉淀溶解平衡曲线如图 1 所示.下列说法正确的是( ).

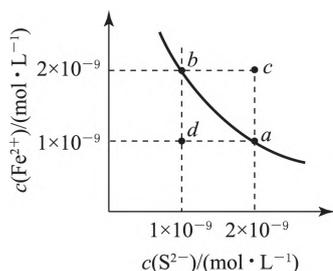


图 1

- A. 可以通过升温实现由  $c$  点变到  $a$  点
- B.  $d$  点可能有沉淀生成
- C.  $a$  点对应的  $K_{\text{sp}}$  大于  $b$  点对应的  $K_{\text{sp}}$
- D. 该温度下,  $K_{\text{sp}}(\text{FeS}) = 2.0 \times 10^{-18}$



**解析** 从图像可以看出,从  $c$  点到  $a$  点,  $c(\text{S}^{2-})$  不变,  $c(\text{Fe}^{2+})$  变小,而温度变化时,  $c(\text{S}^{2-})$  与  $c(\text{Fe}^{2+})$  同时变化,选项 A 错误.沉淀溶解平衡曲线上方表示过饱和溶液,可析出沉淀,曲线下方表示不饱和溶液,所以  $d$  点没有沉淀生成,选项 B 错误.  $a$ 、 $b$  点处于等温线上,温度不变,  $K_{\text{sp}}$  不变,选项 C 错误.由图知,该温度下,  $K_{\text{sp}}(\text{FeS}) = 2.0 \times 10^{-18}$ ,选项 D 正确.答案为 D.

### 2 对数直线沉淀溶解平衡图像分析与突破

**例 2** 常温下,  $K_{\text{sp}}(\text{NiS}) = 1.0 \times 10^{-21}$ ,

$K_{\text{sp}}(\text{FeS}) = 6.0 \times 10^{-18}$ .RS 的沉淀溶解平衡曲线如图 2 所示(R 表示 Ni 或 Fe).下列说法正确的是( ).

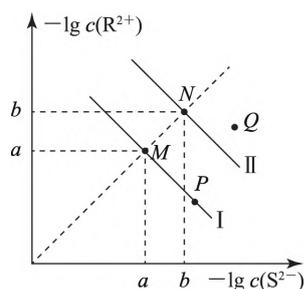


图 2

- A. 图中 II 表示 FeS 溶解平衡曲线
- B. 常温下,  $\text{NiS} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{FeS} + \text{Ni}^{2+}$  的平衡常数  $K = 6\ 000$
- C. 常温下,与  $Q$  点对应的 NiS 的分散系固—液共存
- D. 常温下,向  $P$  点对应的溶液中加入适量  $\text{Na}_2\text{S}$  固体,可转化成  $M$  点对应的溶液



**解析** 该题是对数直线沉淀溶解平衡图像,要判断曲线 I 和曲线 II 对应的是 FeS 还是 NiS.需要根据  $K_{\text{sp}}$  的大小判断,但要注意图像的纵坐标是  $-\lg c(\text{R}^{2+})$ ,  $-\lg c(\text{R}^{2+})$  的值越大,金属离子的浓度越小,  $-\lg c(\text{S}^{2-})$  的值越大,硫离子的浓度越小,所以曲线 II 的  $K_{\text{sp}}$  应该是小的,对应的应该是 NiS 溶解平衡曲线,选项 A 错误.常温下,  $\text{NiS} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{FeS} + \text{Ni}^{2+}$  的平衡常数  $K = \frac{K_{\text{sp}}(\text{NiS})}{K_{\text{sp}}(\text{FeS})} = \frac{1}{6} \times 10^{-3}$ ,选项 B 错误.  $Q$  点处,平衡常数小于  $K_{\text{sp}}(\text{NiS})$ ,分散系中无固体,选项 C 错误.  $P$  点对应的溶液中加入适量  $\text{Na}_2\text{S}$  固体,  $\text{S}^{2-}$  浓度增大,  $\text{R}^{2+}$  浓度减小,可使溶液由  $P$  点转化成  $M$  点对应的溶液,选项 D 正确.答案为 D.

**推理与建模** 此类试题是把沉淀溶解平衡图像的反比例函数形式变成直线形式,直线上的点是沉淀溶解平衡的点,解题时要看清坐标,注意数值表示形式的不同,应用图像中关键的点进行  $K_{\text{sp}}$  的计算.



### 3 滴定曲线沉淀溶解平衡图像分析与突破

**例 3** 室温时,用  $0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的标准  $\text{AgNO}_3$  溶液滴定  $15.00 \text{ mL}$  浓度相等的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  和  $\text{I}^-$  混合溶液,通过电位滴定法获得  $\lg c(\text{Ag}^+)$  与  $V(\text{AgNO}_3)$  的关系曲线如图 3 所示(忽略沉淀对离子的吸附作用).若溶液中离子浓度小于  $1.0\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,认为该离子沉淀完全.已知  $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})=1.8\times 10^{-10}$ ,  $K_{\text{sp}}(\text{AgBr})=5.4\times 10^{-13}$ ,  $K_{\text{sp}}(\text{AgI})=8.5\times 10^{-17}$ .

下列说法不正确的是( ).

- A.  $a$  点:有  $\text{AgI}$  沉淀生成
- B. 原溶液中  $\text{Cl}^-$  的浓度为  $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- C. 当  $\text{Br}^-$  沉淀完全时,已经有部分  $\text{Cl}^-$  沉淀
- D.  $b$  点:

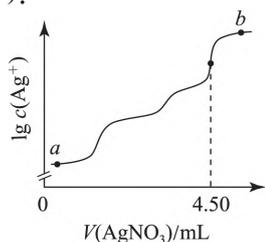


图 3

$$c(\text{Cl}^-) > c(\text{Br}^-) > c(\text{I}^-) > c(\text{Ag}^+)$$

**解析** 由题意可知,  $\text{AgI}$  更难溶,  $a$  点先生成  $\text{AgI}$  沉淀,选项 A 说法正确.当滴入  $4.50 \text{ mL}$   $\text{AgNO}_3$  溶液时,3 种离子完全沉淀,根据 3 种离子浓度相等,则每种离子完全沉淀消耗  $1.5 \text{ mL}$   $0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的标准  $\text{AgNO}_3$  溶液,则氯离子浓度为

$$\frac{1.50 \text{ mL} \times 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{15.00 \text{ mL}} = 0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1},$$

选项 B 说法正确.当  $\text{Br}^-$  完全沉淀时,  $\text{Br}^-$  的浓度为  $1.0\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,此时溶液中的  $\text{Ag}^+$  浓度为

$$\frac{K_{\text{sp}}(\text{AgBr})}{1.0\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} = 5.4\times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1},$$

若  $\text{Cl}^-$  开始沉淀,则此时  $\text{Cl}^-$  的浓度为

$$\frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{5.4\times 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} = 3.3\times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1},$$

小于溶液中  $\text{Cl}^-$  的浓度,说明已经开始沉淀,选项 C 说法正确.  $b$  点时,  $\text{AgNO}_3$  过量,  $\text{Ag}^+$  浓度最大,此时  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  和  $\text{I}^-$  完全沉淀,又因为

$$K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) > K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) > K_{\text{sp}}(\text{AgI}),$$

所以各离子浓度大小关系为

$$c(\text{Ag}^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{Br}^-) > c(\text{I}^-),$$

选项 D 说法错误.答案为 D.

### 4 其他类型沉淀溶解平衡图像分析与突破

**例 4** 常温下,向  $10.0 \text{ mL}$  浓度均为  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$\text{L}^{-1}$  的  $\text{AlCl}_3$  和  $\text{FeCl}_3$  混合溶液中加入  $\text{NaOH}$  固体,溶液中金属元素有不同的存在形式,它们的物质的量浓度与  $\text{NaOH}$  物质的量关系如图 4 所示,测得  $a$ 、 $b$  点溶液的 pH 分别为 3.0、4.3.

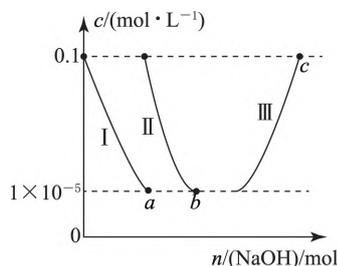


图 4

已知: ①  $K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3] > K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ ;

②  $\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 4\text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}(\text{aq})$ .

298 K 下,  $K_{\text{逆}} = \frac{c\{[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}\}}{c(\text{Al}^{3+}) \cdot c^4(\text{OH}^{-})} = 1.1\times 10^{33}$ .

下列叙述正确的是( ).

- A. 曲线 I 代表  $\text{Al}^{3+}$
- B. 常温下,  $K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3] = 1.0\times 10^{-38}$
- C.  $b$  点溶液中金属元素主要存在形式为  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  和  $\text{AlO}_2^-$
- D.  $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- = [\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}$  的平衡常数为  $1.1\times 10^{-1.1}$

**解析** 根据  $a$  点、 $b$  点对应的 pH, 计算溶度积为

$$K_{\text{sp}}(a) = \left(\frac{10^{-14}}{10^{-3}}\right)^3 \times 1 \times 10^{-5} = 1.0\times 10^{-38},$$

$$K_{\text{sp}}(b) = \left(\frac{10^{-14}}{10^{-4.3}}\right)^3 \times 1 \times 10^{-5} = 1.0\times 10^{-34.1},$$

根据信息①可知,前者为  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  的溶度积,后者为  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的溶度积;溶解度小,优先沉淀,故曲线 I 代表  $\text{Fe}^{3+}$ ,曲线 II 代表  $\text{Al}^{3+}$ ,选项 A、B 错误.  $b$  点恰好 2 种金属离子完全沉淀,金属元素主要存在形式为  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,选项 C 错误.平衡常数

$$K = K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3] \times K_{\text{逆}} =$$

$$1.0\times 10^{-34.1} \times 1.1\times 10^{33} = 1.1\times 10^{-1.1},$$

选项 D 正确.答案为 D.

沉淀溶解平衡是电解质溶液中离子平衡的重要内容,也是高考经常考查的内容.在备考时涉及沉淀溶解平衡的图像分析应该与盐类的水解与弱电解质的电离平衡一样受到重视.

(完)