

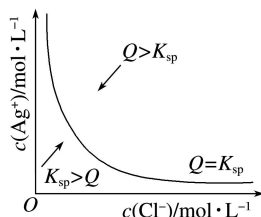
## 微专题 7 难溶电解质沉淀溶解平衡图像分析

### 1. 曲线型图像

第一步：明确图像中纵、横坐标的含义

纵、横坐标通常是难溶物溶解后电离出的离子浓度。

第二步：理解图像中线上点、线外点的含义



(1)以氯化银为例，在该沉淀溶解平衡图像上，曲线上任意一点都达到了沉淀溶解平衡状态，此时  $Q=K_{sp}$ 。在温度不变时，无论改变哪种离子的浓度，另一种离子的浓度只能在曲线上变化，不会出现在曲线以外。

(2)曲线上方区域的点均为过饱和溶液，此时  $Q>K_{sp}$ 。

(3)曲线下方区域的点均为不饱和溶液，此时  $Q<K_{sp}$ 。

### 2. 对数型图像

(1)图像类型

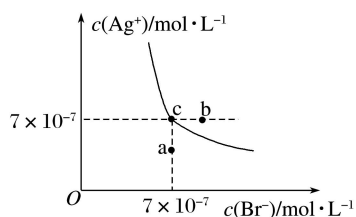
|        |   |
|--------|---|
| pH 图像  | 将溶液中 $c(\text{H}^+)$ 取负对数，即 $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$ ，反映到图像中是 $c(\text{H}^+)$ 越大，则 pH 越小              |
| pOH 图像 | 将溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 取负对数，即 $\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-)$ ，反映到图像中是 $c(\text{OH}^-)$ 越大，则 pOH 越小         |
| pC 图像  | 将溶液中某一微粒浓度[如 $c(\text{A})$ ]或某些微粒浓度的比值取负对数，即 $\text{pC} = -\lg c(\text{A})$ ，反映到图像中是 $c(\text{A})$ 越大，则 pC 越小 |

(2)解题要领

解题时要理解 pH、pOH、pC 的含义，以及图像横坐标、纵坐标代表的含义，通过曲线的变化趋势，找到图像与已学化学知识间的联系。

#### 【跟踪训练】

1. 在  $t\text{ }^\circ\text{C}$  时，AgBr 在水中的沉淀溶解平衡曲线如图所示。又知  $t\text{ }^\circ\text{C}$  时 AgCl 的  $K_{sp}=4\times 10^{-10}$ ，下列说法不正确的是( )

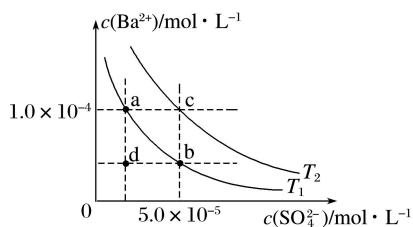


- A. 在  $t^\circ\text{C}$  时,  $\text{AgBr}$  的  $K_{\text{sp}}$  为  $4.9 \times 10^{-13}$
- B. 在  $\text{AgBr}$  饱和溶液中加入  $\text{NaBr}$  固体, 可使溶液由  $c$  点到  $b$  点
- C. 图中  $a$  点对应的是  $\text{AgBr}$  的不饱和溶液
- D. 在  $t^\circ\text{C}$  时,  $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{Br}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgBr}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$  的平衡常数  $K \approx 816$

答案 B

解析 沉淀溶解平衡曲线上的点均表示  $\text{AgBr}$  的饱和溶液, 再结合溶度积的定义, 则  $K_{\text{sp}} = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Br}^-) = 7 \times 10^{-7} \times 7 \times 10^{-7} = 4.9 \times 10^{-13}$ , A 项正确; 根据  $\text{AgBr}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$ , 加入  $\text{NaBr}$  固体, 溶液中  $c(\text{Br}^-)$  增大, 平衡向逆反应方向移动,  $c(\text{Ag}^+)$  减小, 而  $c$  点到  $b$  点,  $c(\text{Ag}^+)$  不变, 故 B 项错误;  $a$  点的离子积小于  $K_{\text{sp}}$ , 说明此溶液为不饱和溶液, 故 C 项正确;  $K = \frac{c(\text{Cl}^-)}{c(\text{Br}^-)} = \frac{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)}{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Br}^-)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{K_{\text{sp}}(\text{AgBr})} = \frac{4 \times 10^{-10}}{4.9 \times 10^{-13}} \approx 816$ , 故 D 项正确。

2. 如图所示, 有  $T_1$ 、 $T_2$  两种温度下两条  $\text{BaSO}_4$  在水中的沉淀溶解平衡曲线, 下列说法不正确的是( )

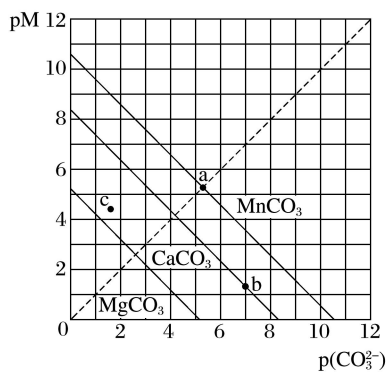


- A. 加入  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  可使溶液由  $a$  点变到  $b$  点
- B. 在  $T_1$  曲线上方区域(不含曲线)任意一点时, 均有  $\text{BaSO}_4$  沉淀生成
- C. 蒸发溶剂可能使溶液由  $d$  点变为曲线上  $a$ 、 $b$  之间的某一点(不含  $a$ 、 $b$ )
- D. 升温可使溶液由  $b$  点变为  $d$  点

答案 D

解析 加入  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $c(\text{SO}_4^{2-})$  增大,  $K_{\text{sp}}$  不变,  $c(\text{Ba}^{2+})$  减小, A 项正确; 在  $T_1$  曲线上方任意一点, 由于  $Q > K_{\text{sp}}$ , 所以均有  $\text{BaSO}_4$  沉淀生成, B 项正确; 不饱和溶液蒸发溶剂,  $c(\text{SO}_4^{2-})$ 、 $c(\text{Ba}^{2+})$  均增大, C 项正确; 升温,  $K_{\text{sp}}$  增大,  $c(\text{SO}_4^{2-})$ 、 $c(\text{Ba}^{2+})$  均增大, D 项错误。

3. 一定温度下, 三种碳酸盐  $\text{MCO}_3$  ( $\text{M}: \text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ ) 的沉淀溶解平衡曲线如下图所示。已知:  $\text{pM} = -\lg c(\text{M})$ ,  $\text{p}(\text{CO}_3^{2-}) = -\lg c(\text{CO}_3^{2-})$ 。下列说法正确的是( )

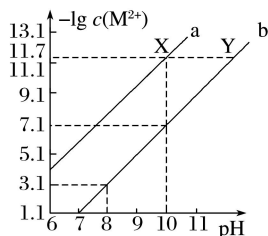


- A.  $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$  的  $K_{\text{sp}}$  依次增大  
 B. a 点可表示  $\text{MnCO}_3$  的饱和溶液，且  $c(\text{Mn}^{2+}) = c(\text{CO}_3^{2-})$   
 C. b 点可表示  $\text{CaCO}_3$  的饱和溶液，且  $c(\text{Ca}^{2+}) < c(\text{CO}_3^{2-})$   
 D. c 点可表示  $\text{MgCO}_3$  的不饱和溶液，且  $c(\text{Mg}^{2+}) > c(\text{CO}_3^{2-})$

答案 B

解析 pM 相等时，图线中  $p(\text{CO}_3^{2-})$  数值越大，实际浓度越小，因此， $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MnCO}_3$  的  $K_{\text{sp}}$  依次减小，A 项错误；a 点  $p\text{M} = p(\text{CO}_3^{2-})$ ， $c(\text{Mn}^{2+}) = c(\text{CO}_3^{2-})$ ，可表示  $\text{MnCO}_3$  的饱和溶液，B 项正确；b 点在线上，可表示  $\text{CaCO}_3$  的饱和溶液， $p\text{M} < p(\text{CO}_3^{2-})$ ，所以  $c(\text{Ca}^{2+}) > c(\text{CO}_3^{2-})$ ，C 项错误；c 点为不饱和溶液， $p\text{M} > p(\text{CO}_3^{2-})$ ，所以  $c(\text{Mg}^{2+}) < c(\text{CO}_3^{2-})$ ，D 项错误。

4. 25℃时， $\text{Fe}(\text{OH})_2$  和  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  的饱和溶液中，金属阳离子的物质的量浓度的负对数  $[-\lg c(\text{M}^{2+})]$  与溶液 pH 的变化关系如图所示，已知该温度下  $K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2] < K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_2]$ 。下列说法正确的是( )



- A. 曲线 a 表示  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  饱和溶液中的变化关系  
 B. 除去  $\text{CuSO}_4$  溶液中含有的少量  $\text{Fe}^{2+}$ ，可加入适量  $\text{CuO}$   
 C. 当  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  和  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀共存时，溶液中  $c(\text{Fe}^{2+}) : c(\text{Cu}^{2+}) = 10^{4.6} : 1$   
 D. 向 X 点对应的饱和溶液中加入少量  $\text{NaOH}$  固体，可转化为 Y 点对应的溶液

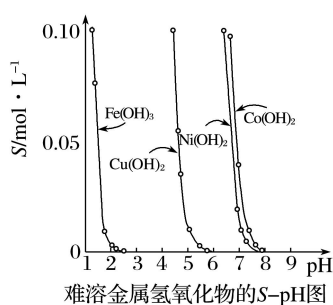
答案 C

解析 根据图示，pH 相同时，曲线 a 对应的  $c(\text{M}^{2+})$  小，因  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  与  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  属于同类型沉淀，一定温度下， $K_{\text{sp}}$  越大， $c(\text{M}^{2+})$  越大，故曲线 a 表示  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  饱和溶液中的变化关系，A 项错误； $K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2] < K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_2]$ ，则调节 pH 过程中， $\text{Cu}^{2+}$  先沉淀，除去  $\text{CuSO}_4$  溶液中含有的少量  $\text{Fe}^{2+}$ ，应先加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  将  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ ，再调节 pH，B 项错误；根据图知  $\text{pH} = 10$  时， $-\lg c(\text{Cu}^{2+}) = 11.7$ ， $-\lg c(\text{Fe}^{2+}) = 7.1$ ，可以计算出该温度下  $K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2] = 10^{-11.7} \times (10^{-4})^2 =$

$10^{-19.7}$ ,  $K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_2] = 10^{-7.1} \times (10^{-4})^2 = 10^{-15.1}$ , 当  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  和  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀共存时, 溶液中  $c(\text{Fe}^{2+}) : c(\text{Cu}^{2+}) = \frac{K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_2]}{c^2(\text{OH}^-)} : \frac{K_{sp}[\text{Cu}(\text{OH})_2]}{c^2(\text{OH}^-)} = K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_2] : K_{sp}[\text{Cu}(\text{OH})_2] = 10^{4.6} : 1$ , C 项

正确; X 点转化为 Y 点时,  $c(\text{Cu}^{2+})$  不变,  $c(\text{OH}^-)$  增大, 但当加入少量  $\text{NaOH}$  固体后,  $c(\text{OH}^-)$  增大,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  的沉淀溶解平衡向逆反应方向移动,  $c(\text{Cu}^{2+})$  减小, 故 X 点不能转化为 Y 点, D 项错误。

5. 金属氢氧化物在酸中的溶解度不同, 因此可以利用这一性质, 控制溶液的 pH, 达到分离金属离子的目的。难溶金属的氢氧化物在不同 pH 下的溶解度( $S/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )如图所示。



(1) pH=3 时溶液中铜元素的主要存在形式是\_\_\_\_\_。

(2) 若要除去  $\text{CuCl}_2$  溶液中的少量  $\text{Fe}^{3+}$ , 应该控制溶液的 pH 为\_\_\_\_\_。

A. <1 B. 4 左右 C. >6

(3) 在  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  溶液中含有少量的  $\text{Co}^{2+}$  杂质, \_\_\_\_\_(填“能”或“不能”)通过调节溶液 pH 的方法来除去, 理由是\_\_\_\_\_。

(4) 要使氢氧化铜沉淀溶解, 除了加入酸之外, 还可以加入氨水, 生成  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , 写出反应的离子方程式: \_\_\_\_\_。

(5) 已知一些难溶物的溶度积常数如下表:

| 物质       | FeS                   | MnS                   | CuS                   | PbS                   | HgS                   | ZnS                   |
|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $K_{sp}$ | $6.3 \times 10^{-18}$ | $2.5 \times 10^{-13}$ | $1.3 \times 10^{-36}$ | $3.4 \times 10^{-28}$ | $6.4 \times 10^{-53}$ | $1.6 \times 10^{-24}$ |

某工业废水中含有  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ , 最适宜向此工业废水中加入过量的\_\_\_\_\_ (填字母) 除去它们。

A.  $\text{NaOH}$  B.  $\text{FeS}$  C.  $\text{Na}_2\text{S}$

答案 (1)  $\text{Cu}^{2+}$  (2) B (3) 不能  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  沉淀的 pH 范围相差太小

(4)  $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}$  (5) B

解析 (1) 据图知 pH=4~5 时,  $\text{Cu}^{2+}$  开始沉淀为  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , 因此 pH=3 时, 主要以  $\text{Cu}^{2+}$  形式存在。

(2) 若要除去  $\text{CuCl}_2$  溶液中的  $\text{Fe}^{3+}$ , 应保证  $\text{Fe}^{3+}$  完全沉淀, 而  $\text{Cu}^{2+}$  还未沉淀, 据图知 pH 为 4 左右。

(3)据图知,  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  沉淀的 pH 范围相差太小, 无法通过调节溶液 pH 的方法除去  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  溶液中的  $\text{Co}^{2+}$ 。

(4)据已知条件结合原子守恒即可写出离子方程式:  $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ 。

(5)在  $\text{FeS}$ 、 $\text{CuS}$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{HgS}$  四种硫化物中,  $\text{FeS}$  的溶度积最大, 且与其他三种物质的溶度积差别较大, 在废水中加入  $\text{FeS}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  均可分别转化为溶度积更小的沉淀, 过量  $\text{FeS}$  也可一起过滤除去, 且不会引入新的杂质。