

## 第四节 沉淀溶解平衡

### 第1课时 难溶电解质的沉淀溶解平衡

[核心素养发展目标] 1.变化观念与平衡思想：知道难溶电解质的沉淀溶解平衡及其影响因素，能多角度、动态地分析难溶电解质的溶解平衡。2.证据推理与模型认知：知道溶度积的意义，建立根据溶度积和离子积的大小关系判断反应进行方向的思维模型。

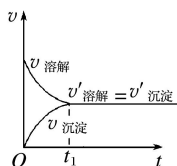
#### 一、难溶电解质的沉淀溶解平衡

##### 1. 25 ℃时，溶解性与溶解度的关系

溶解性	易溶	可溶	微溶	难溶
溶解度	>10 g	1~10 g	0.01~1 g	<0.01 g

##### 2.难溶电解质的沉淀溶解平衡

###### (1)沉淀溶解平衡的建立



###### (2)沉淀溶解平衡方程式

以 AgCl 沉淀溶解平衡为例： $\text{AgCl(s)} \xrightleftharpoons[\text{沉淀}]{\text{溶解}} \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ 。

**特别提醒** 沉淀溶解平衡方程式各物质要标明聚集状态。

(3)沉淀、溶解之间这种动态平衡也决定了  $\text{Ag}^+$  与  $\text{Cl}^-$  的反应不能完全进行到底。一般情况下，当溶液中剩余离子的浓度小于  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时，化学上通常认为生成沉淀的反应进行完全了。

##### 3. 难溶电解质沉淀溶解平衡的影响因素

(1)内因(决定因素)：难溶电解质本身的性质。

(2)外因：温度、浓度等条件的影响符合勒夏特列原理。

###### (3)实例分析

已知沉淀溶解平衡： $\text{Mg(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$ ，请分析当改变下列条件时，对该沉淀溶解平衡的影响，填写下表(浓度变化均指平衡后和原平衡比较)：

条件改变	移动方向	$c(\text{Mg}^{2+})$	$c(\text{OH}^-)$
加少量水	正向移动	不变	不变
升温	正向移动	增大	增大

加 MgCl <sub>2</sub> (s)	逆向移动	增大	减小
加盐酸	正向移动	增大	减小
加 NaOH(s)	逆向移动	减小	增大

**特别提醒** 大多数电解质溶解度随温度的升高而增大, 但有许多例外, 如 Ca(OH)<sub>2</sub>, 温度越高, 溶解度越小。

### 【正误判断】

- (1) 由于 BaSO<sub>4</sub> 难溶, 所以将 BaSO<sub>4</sub> 加入水中, 溶液中无 Ba<sup>2+</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (×)
- (2) 难溶电解质的沉淀溶解平衡是动态平衡, 即溶解和沉淀仍然同时进行着, 只是  $v(\text{溶解}) = v(\text{沉淀})$  (√)
- (3) Ca(OH)<sub>2</sub> 溶解放热, 所以升温 Ca(OH)<sub>2</sub>(s) ⇌ Ca<sup>2+</sup>(aq) + 2OH<sup>-</sup>(aq), 溶解平衡逆向移动 (√)
- (4) 含等物质的量的 AgNO<sub>3</sub> 与 NaCl 的溶液混合后, 恰好完全生成 AgCl 沉淀, 溶液中不存在 Ag<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> (×)
- (5) 当溶液中某离子浓度小于  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 可视为该离子沉淀完全 (√)

### 【应用体验】

1. 把 Ca(OH)<sub>2</sub> 放入蒸馏水中, 一段时间后达到平衡: Ca(OH)<sub>2</sub>(s) ⇌ Ca<sup>2+</sup>(aq) + 2OH<sup>-</sup>(aq)。

下列说法正确的是( )

- A. 恒温下向溶液中加入 CaO, 溶液的 pH 升高
- B. 给溶液加热, 溶液的 pH 升高
- C. 向溶液中加入 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液, 其中固体质量增加
- D. 向溶液中加入少量 NaOH 固体, Ca(OH)<sub>2</sub> 固体质量不变

**答案** C

**解析** 恒温下加入 CaO 后, 溶液仍为 Ca(OH)<sub>2</sub> 的饱和溶液, pH 不变, A 错误; 加热, Ca(OH)<sub>2</sub> 的溶解度减小, 溶液的 pH 降低, B 错误; 加入 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液, 沉淀溶解平衡向右移动, Ca(OH)<sub>2</sub> 固体转化为 CaCO<sub>3</sub> 固体, 固体质量增加, C 正确; 加入 NaOH 固体平衡向左移动, Ca(OH)<sub>2</sub> 固体质量增加, D 错误。

2. 将 AgCl 分别投入下列溶液中:

① 40 mL 0.03 mol·L<sup>-1</sup> 的 HCl 溶液 ② 50 mL 0.03 mol·L<sup>-1</sup> 的 AgNO<sub>3</sub> 溶液 ③ 30 mL 0.02 mol·L<sup>-1</sup> 的 CaCl<sub>2</sub> 溶液 ④ 10 mL 蒸馏水。AgCl 的溶解度由大到小的顺序是\_\_\_\_\_。

**答案** ④ > ① = ② > ③

**解析** AgCl(s) 在溶液中存在如下沉淀溶解平衡: AgCl(s) ⇌ Ag<sup>+</sup>(aq) + Cl<sup>-</sup>(aq), ①中  $c(\text{Cl}^-) = 0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 抑制了 AgCl(s) 的溶解, 使得 AgCl(s) 的溶解度减小; ②中  $c(\text{Ag}^+) = 0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 也抑制了 AgCl(s) 的溶解, 且抑制程度与①相同; ③中的  $c(\text{Cl}^-) = 0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 抑制溶解, 且抑制程度大于①和②, AgCl(s) 的溶解度更小。所以 AgCl 的溶解度由大到小的顺序是

④>① = ②>③。

## ■ 归纳总结 ■

### 难溶电解质沉淀溶解平衡与其电离平衡的区别

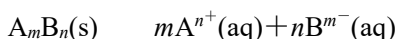
难溶电解质沉淀溶解平衡表示已溶溶质的离子与未溶溶质之间的平衡，是可逆过程，表达式需要注明状态，如  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{OH}^{-}(\text{aq})$ 。电离平衡是溶解的弱电解质分子与离子之间的转化达到的平衡状态，难溶强电解质的电离，没有电离平衡，如  $\text{BaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ ；难溶弱电解质的电离，存在电离平衡，如  $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^{-}$ 。

### 二、溶度积常数

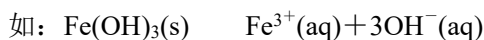
#### 1. 概念

难溶电解质的沉淀溶解平衡常数称为溶度积常数，简称溶度积，符号为  $K_{\text{sp}}$ ， $K_{\text{sp}}$  的大小反映难溶电解质在水中的溶解能力。

#### 2. 表达式



$$K_{\text{sp}} = c^m(\text{A}^{n+}) \cdot c^n(\text{B}^{m-})。$$



$$K_{\text{sp}} = c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^{-})。$$

#### 3. 影响因素

溶度积  $K_{\text{sp}}$  值的大小只与难溶电解质本身的性质和温度有关。

#### 4. 应用

定量判断给定条件下有无沉淀生成。

$Q$ ：离子积对于  $\text{A}_m\text{B}_n(\text{s}) \rightleftharpoons m\text{A}^{n+}(\text{aq}) + n\text{B}^{m-}(\text{aq})$  任意时刻  $Q = c^m(\text{A}^{n+}) \cdot c^n(\text{B}^{m-})$ 。

(1)  $Q > K_{\text{sp}}$ ，溶液过饱和，有沉淀析出，直至溶液饱和，达到新的平衡。

(2)  $Q = K_{\text{sp}}$ ，溶液饱和，沉淀与溶解处于平衡状态。

(3)  $Q < K_{\text{sp}}$ ，溶液未饱和，无沉淀析出，若加入过量难溶电解质，难溶电解质溶解直至溶液饱和。

### 【正误判断】

(1) 溶度积是沉淀溶解平衡时难溶电解质在溶液中的各离子浓度的乘积(×)

(2) 溶度积受离子浓度大小的影响(×)

(3)  $K_{\text{sp}}$  小的溶解度一定小于  $K_{\text{sp}}$  大的(×)

(4) 改变外界条件使溶解平衡正向移动， $K_{\text{sp}}$  一定增大(×)

(5) 可利用溶液混合后的  $Q$  与  $K_{\text{sp}}$  的相对大小来判断溶液混合后是否有沉淀生成(√)

**易错警示** 同种类型的难溶电解质， $K_{\text{sp}}$  可用于溶解度的直接比较，如  $\text{AgCl}$ 、 $\text{AgBr}$ 、 $\text{AgI}$  都是  $\text{AB}$  型， $\text{Ag}_2\text{S}$  是  $\text{A}_2\text{B}$  型，不同类型不能直接比较溶解度大小。

### 【应用体验】

已知 25 °C 时,  $K_{sp}(\text{AgCl})=1.8 \times 10^{-10}$ ,  $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)=2.0 \times 10^{-12}$ ,  $K_{sp}(\text{AgI})=8.5 \times 10^{-17}$ 。

(1) 25 °C 时, 氯化银的饱和溶液中,  $c(\text{Cl}^-)=$  \_\_\_\_\_, 向其中加入 NaCl 固体, 溶解平衡 \_\_\_\_\_, 溶度积常数 \_\_\_\_\_。

(2) 25 °C 时, 若向 50 mL  $0.018 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{AgNO}_3$  溶液中加入 50 mL  $0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的盐酸, 混合后溶液中的  $c(\text{Ag}^+)=$  \_\_\_\_\_,  $\text{pH}=$  \_\_\_\_\_。

(3) 25 °C 时, 氯化银的饱和溶液和铬酸银的饱和溶液中,  $\text{Ag}^+$  浓度大小顺序为 \_\_\_\_\_, 由此可得出 \_\_\_\_\_ 更难溶。

(4) 25 °C 时, 取一定量含有  $\text{I}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  的溶液, 向其中滴加  $\text{AgNO}_3$  溶液, 当  $\text{AgCl}$  和  $\text{AgI}$  同时沉淀时, 溶液中  $\frac{c(\text{I}^-)}{c(\text{Cl}^-)}=$  \_\_\_\_\_。

(5) 将等体积的  $4 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{AgNO}_3$  溶液和  $4 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  溶液混合 (填“有”或“没有”)  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  沉淀产生。

答案 (1)  $1.3 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  左移 不变

(2)  $1.8 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  2

(3)  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 > \text{AgCl}$   $\text{AgCl}$

(4)  $4.7 \times 10^{-7}$

(5) 有

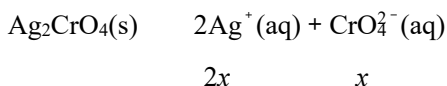
解析 (1) 氯化银的饱和溶液中无其他离子影响,  $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-) = \sqrt{1.8 \times 10^{-10}} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \approx 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(2)  $n(\text{AgNO}_3) = 50 \text{ mL} \times 0.018 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0.9 \text{ mmol}$ ,  $n(\text{HCl}) = 50 \text{ mL} \times 0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 1 \text{ mmol}$ , 两溶液混合,  $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} = \text{AgCl} \downarrow + \text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  过量:  $1 \text{ mmol} - 0.9 \text{ mmol} = 0.1 \text{ mmol}$ ,

故反应后的  $c(\text{Cl}^-) = \frac{0.1 \text{ mmol}}{(50 + 50) \text{ mL}} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{H}^+$  未被消耗,  $c(\text{H}^+) = \frac{1 \text{ mmol}}{(50 + 50) \text{ mL}} =$

$1 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。  $c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 1.8 \times 10^{-10}$ , 即  $c(\text{Ag}^+) \cdot (1 \times 10^{-3}) = 1.8 \times 10^{-10}$ , 解得  $c(\text{Ag}^+) = 1.8 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = -\lg(1 \times 10^{-2}) = 2$ 。

(3) 在  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  的沉淀溶解平衡中



$$(2x)^2 \cdot x = 2.0 \times 10^{-12}, \quad x^3 = 0.5 \times 10^{-12}, \quad x = \sqrt[3]{0.5 \times 10^{-4}},$$

$$c(\text{Ag}^+) = 2x = 2 \times \sqrt[3]{0.5 \times 10^{-4}} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \approx 1.6 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}。$$

(4)  $\text{AgCl}$  和  $\text{AgI}$  同时沉淀时, 溶液中的  $c(\text{Ag}^+)$  一定是相同的, 所以就有:

$$\frac{c(\text{I}^-)}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{c(\text{I}^-) \cdot c(\text{Ag}^+)}{c(\text{Cl}^-) \cdot c(\text{Ag}^+)} = \frac{K_{sp}(\text{AgI})}{K_{sp}(\text{AgCl})} = \frac{8.5 \times 10^{-17}}{1.8 \times 10^{-10}} \approx 4.7 \times 10^{-7}。$$



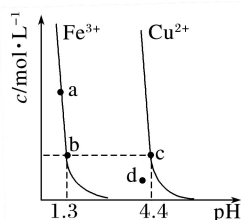
C. 50 mL  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{BaCl}_2$  溶液

D. 100 mL  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸

答案 A

解析 A 项,  $\text{CO}_3^{2-}$  的浓度较大, 抑制  $\text{BaCO}_3$  的溶解, 则  $\text{Ba}^{2+}$  的浓度最小; B 项, 饱和溶液中存在  $\text{BaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ , 溶液中存在一定浓度的  $\text{Ba}^{2+}$ , 但浓度较小; C 项,  $\text{BaCl}_2$  电离产生的  $\text{Ba}^{2+}$  的浓度为  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 虽然  $\text{BaCO}_3$  的溶解受到抑制, 但  $\text{Ba}^{2+}$  的浓度仍较大; D 项,  $\text{BaCO}_3$  与盐酸反应生成  $\text{Ba}^{2+}$  的浓度为  $0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  的浓度较大。

4. (2019·肇庆高二检测)某温度下,  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$  分别在溶液中进行沉淀溶解平衡后, 改变溶液 pH, 金属阳离子浓度变化如图所示。据图分析, 下列判断正确的是( )



A.  $K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2] < K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]$

B. d 点代表的溶液中  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  已过饱和、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$  未饱和

C. 加适量  $\text{NH}_4\text{Cl}$  固体可使溶液由 a 点变到 b 点

D. b、c 两点代表的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$  溶解度相等

答案 B

解析 对于  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-)$ , 对于  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2] = c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-)$ , 当控制金属阳离子浓度相同时, 根据图像,  $\text{Fe}^{3+}$  溶液的 pH 小于  $\text{Cu}^{2+}$  溶液的 pH, 说明前者溶液中  $c(\text{OH}^-)$  小于后者, 所以  $K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2] > K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ , 故 A 错误; d 点溶液中,  $c(\text{Fe}^{3+})$  大于该 pH 下达到沉淀溶解平衡的  $c(\text{Fe}^{3+})$ , 则  $Q > K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ , 说明  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  已过饱和, 同理,  $c(\text{Cu}^{2+})$  小于该 pH 下达到沉淀溶解平衡的  $c(\text{Cu}^{2+})$ , 则  $Q < K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ , 说明  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  未饱和, 故 B 正确;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水解使溶液呈酸性, 溶液 pH 降低, 所以加适量  $\text{NH}_4\text{Cl}$  固体不能使溶液由 a 点变到 b 点, 故 C 错误; b、c 两点代表金属阳离子浓度相等, 而  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  和  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  的溶度积常数存在差异, 所以不能代表二者溶解度相等, 故 D 错误。

5. (1)工业废水中常含有一定量的  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  和  $\text{CrO}_4^{2-}$ , 它们会对人类及生态系统产生很大损害, 必须进行处理。 $\text{Cr}(\text{OH})_3$  在溶液中存在以下沉淀溶解平衡:  $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{OH}^-(\text{aq})$ , 常温下,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  的溶度积  $K_{\text{sp}} = 10^{-32}$ , 要使  $c(\text{Cr}^{3+})$  降低为  $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 溶液的 pH 应调至\_\_\_\_\_。

(2)在  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硫酸铜溶液中加入氢氧化钠稀溶液充分搅拌, 有浅蓝色氢氧化铜沉淀生成, 当溶液的 pH=8 时,  $c(\text{Cu}^{2+}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2] = 2.2 \times 10^{-20}$ )。若在  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硫酸铜溶液中通入过量  $\text{H}_2\text{S}$  气体, 使  $\text{Cu}^{2+}$  完全沉淀为  $\text{CuS}$ , 此时溶液中的  $\text{H}^+$  浓度是  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

答案 (1)5 (2) $2.2 \times 10^{-8}$  0.20

解析 (1) $K_{sp} = c(\text{Cr}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-) = 10^{-32}$ ,

$$\text{则 } c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{c(\text{Cr}^{3+})}} = \sqrt[3]{\frac{10^{-32}}{10^{-5}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$c(\text{H}^+) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)} = \frac{10^{-14}}{10^{-9}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = -\lg 10^{-5} = 5.$$

(2)pH = 8 时  $c(\text{OH}^-) = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 由氢氧化铜的溶度积常数可知:  $K_{sp} = 2.2 \times 10^{-20} = 10^{-12} \times c(\text{Cu}^{2+})$ , 得  $c(\text{Cu}^{2+}) = 2.2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 使  $\text{Cu}^{2+}$  完全沉淀为  $\text{CuS}$ , 已知  $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 根据反应关系式:  $\text{Cu}^{2+} \sim 2\text{H}^+$  得  $c(\text{H}^+) = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

## 课时对点练

### 对点训练

#### 题组一 沉淀溶解平衡的含义

1. 下列关于沉淀溶解平衡的说法正确的是( )

- A. 只有难溶电解质才存在沉淀溶解平衡过程
- B. 沉淀溶解平衡过程是可逆的
- C. 在平衡状态时,  $v(\text{溶解}) = v(\text{沉淀}) = 0$
- D. 达到沉淀溶解平衡的溶液不一定是饱和溶液

答案 B

解析 无论是难溶电解质还是易溶电解质, 都可存在沉淀溶解平衡过程, A 项错误; 沉淀溶解平衡过程是可逆的, B 项正确; 沉淀溶解达平衡状态时,  $v(\text{溶解}) = v(\text{沉淀}) \neq 0$ , C 项错误; 沉淀溶解过程达到平衡时, 溶液达到饱和状态, D 项错误。

2. 下列有关  $\text{AgCl}$  的沉淀溶解平衡说法正确的是( )

- A.  $\text{AgCl}$  沉淀生成和沉淀溶解达平衡后不再进行
- B.  $\text{AgCl}$  难溶于水, 溶液中没有  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Cl}^-$
- C. 升高温度,  $\text{AgCl}$  沉淀的溶解度增大
- D. 向  $\text{AgCl}$  沉淀溶解平衡体系中加入  $\text{NaCl}$  固体,  $\text{AgCl}$  沉淀的溶解度不变

答案 C

解析 难溶物达到沉淀溶解平衡时沉淀的生成和溶解都不停止, 但溶解速率和生成速率相等, A 错误; 没有绝对不溶的物质, B 错误; 温度越高, 一般物质的溶解度越大, C 正确; 向  $\text{AgCl}$  沉淀溶解平衡体系中加入  $\text{NaCl}$  固体, 使溶解平衡左移,  $\text{AgCl}$  的溶解度减小, D 错误。

#### 题组二 外界条件对沉淀溶解平衡的影响





### 题组三 溶度积及应用

7. (2020·郑州期中)下列说法正确的是( )

- A. 难溶电解质在水中达到沉淀溶解平衡时, 沉淀和溶解立即停止
- B.  $K_{sp}$  越小, 难溶电解质在水中的溶解能力一定越弱
- C.  $K_{sp}$  的大小与离子浓度无关, 只与难溶电解质的性质和温度有关
- D. 相同温度下,  $AgCl$  在水中的溶解能力与在  $NaCl$  溶液中的溶解能力相同

答案 C

解析 难溶电解质在水中达到沉淀溶解平衡, 沉淀溶解平衡是动态平衡, 沉淀和溶解的速率相同, 故 A 项错误;  $K_{sp}$  可用来判断相同类型的化合物在水中的溶解度大小, 但如果化合物的类型不同, 就不能直接进行判断, 故 B 项错误;  $K_{sp}$  的大小与离子浓度无关, 只与难溶电解质的性质和温度有关, 故 C 项正确; 相同温度下,  $AgCl$  在水中的溶解能力大于在  $NaCl$  溶液中的溶解能力, 因为在  $NaCl$  溶液中氯离子对氯化银的溶解起到抑制作用, 故 D 项错误。

8. 下列说法正确的是( )

- A. 含有  $AgCl$  和  $AgI$  固体的悬浊液中  $c(Ag^+) > c(Cl^-) = c(I^-)$
- B.  $25\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $Cu(OH)_2$  在水中的溶解度大于在  $Cu(NO_3)_2$  溶液中的溶解度
- C. 在含有  $BaSO_4$  沉淀的溶液中加入  $Na_2SO_4$  固体,  $c(Ba^{2+})$  增大
- D.  $25\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $AgCl$  在同浓度的  $CaCl_2$  和  $NaCl$  溶液中的溶解度相同

答案 B

解析  $K_{sp}(AgCl) > K_{sp}(AgI)$ , 所以含  $AgCl$  和  $AgI$  固体的悬浊液中  $c(Ag^+) > c(Cl^-) > c(I^-)$ , A 项不正确;  $Cu(NO_3)_2$  溶液中含有  $Cu^{2+}$ , 使  $Cu(OH)_2(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$  逆向移动, 溶解度比在水中的小, B 项正确; 在含有  $BaSO_4$  沉淀的溶液中加入  $Na_2SO_4$  固体,  $c(SO_4^{2-})$  增大, 沉淀溶解平衡向生成沉淀的方向移动,  $c(Ba^{2+})$  减小, C 项不正确; 溶液中  $c(Cl^-)$  越大,  $AgCl$  的溶解度越小, D 项不正确。

9. 在  $100\text{ mL } 0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $KCl$  溶液中, 加入  $1\text{ mL } 0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $AgNO_3$  溶液, 下列说法正确的是( $AgCl$  的  $K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10}$ )( )

- A. 有  $AgCl$  沉淀析出
- B. 无  $AgCl$  沉淀析出
- C. 无法确定是否有  $AgCl$  沉淀析出
- D. 有沉淀析出, 但不是  $AgCl$  沉淀

答案 A

解析 由  $Q = c(Ag^+) \cdot c(Cl^-) = \frac{0.01 \times 1}{101} \times \frac{0.01 \times 100}{101} \approx 1 \times 10^{-6} > K_{sp}$ , 故应有  $AgCl$  沉淀析出。

10. 已知  $CaCO_3$  的  $K_{sp} = 2.8 \times 10^{-9}$ , 现将浓度为  $2 \times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $Na_2CO_3$  溶液与  $CaCl_2$  溶液等体积混合, 若要产生沉淀, 则所用  $CaCl_2$  溶液的浓度至少应大于( )

- A.  $2.8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- B.  $1.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- C.  $2.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- D.  $5.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

答案 D

解析 若要产生沉淀,  $Q$  应大于  $K_{\text{sp}}$ , 因为等体积混合, 所以体积加倍, 混合时浓度减半。即

$$\frac{2 \times 10^{-4}}{2} \times \frac{X}{2} > 2.8 \times 10^{-9}, \text{ 求得 } X > 5.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

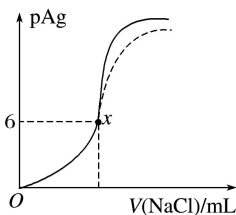
11. 已知  $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$ ,  $K_{\text{sp}}(\text{AgI}) = 8.5 \times 10^{-17}$ ,  $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2.0 \times 10^{-12}$ , 则下列难溶盐的饱和溶液中,  $\text{Ag}^+$  浓度大小顺序正确的是( )

- A.  $\text{AgCl} > \text{AgI} > \text{Ag}_2\text{CrO}_4$
- B.  $\text{AgCl} > \text{Ag}_2\text{CrO}_4 > \text{AgI}$
- C.  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 > \text{AgCl} > \text{AgI}$
- D.  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 > \text{AgI} > \text{AgCl}$

答案 C

解析 由  $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$  可求出  $c(\text{Ag}^+) \approx 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 由  $K_{\text{sp}}(\text{AgI}) = 8.5 \times 10^{-17}$  可求出  $c(\text{Ag}^+) \approx 0.92 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 由  $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2.0 \times 10^{-12}$  可求出  $c(\text{Ag}^+) \approx 1.59 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 所以  $c(\text{Ag}^+)$  大小顺序为  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 > \text{AgCl} > \text{AgI}$ 。

12. 已知:  $\text{pAg} = -\lg c(\text{Ag}^+)$ ,  $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$ 。如图是向 10 mL  $\text{AgNO}_3$  溶液中逐滴加入  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaCl}$  溶液时, 溶液的  $\text{pAg}$  随着加入  $\text{NaCl}$  溶液的体积变化的图像(实线)。根据图像所得下列结论正确的是( )



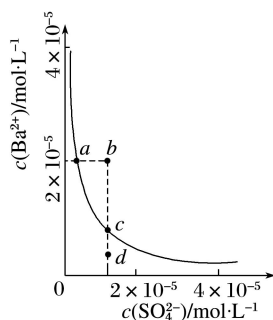
- A. 原  $\text{AgNO}_3$  溶液的物质的量浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- B. 图中  $x$  点的坐标为(100,6)
- C. 图中  $x$  点表示溶液中  $\text{Ag}^+$  被恰好完全沉淀(浓度为 0)
- D. 若把  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaCl}$  溶液换成  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaI}$  溶液, 则图像在终点后变为虚线部分

答案 B

解析 加入  $\text{NaCl}$  之前,  $\text{pAg} = 0$ , 所以  $c(\text{AgNO}_3) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , A 错误; 由于  $x$  点  $c(\text{Ag}^+) = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 所以  $\text{Ag}^+$  视为沉淀完全(但浓度不为 0), 则加入的  $\text{NaCl}$  的物质的量  $n(\text{NaCl}) = n(\text{AgNO}_3) = 0.01 \text{ L} \times 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.01 \text{ mol}$ , 所以  $V(\text{NaCl}) = \frac{0.01 \text{ mol}}{0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 100 \text{ mL}$ , B 正确, C

错误；若把 NaCl 换成 NaI，由于  $K_{sp}(\text{AgI})$  更小，所以  $c(\text{Ag}^+)$  更小， $\text{pAg}$  更大，与图像不符，D 错误。

13. 某温度时， $\text{BaSO}_4$  在水中的沉淀溶解平衡曲线如图所示。下列说法正确的是( )



- A. 加入  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  可以使溶液由  $a$  点变到  $b$  点
- B. 通过蒸发可以使溶液由  $d$  点变到  $c$  点
- C.  $d$  点无  $\text{BaSO}_4$  沉淀生成
- D.  $a$  点对应的  $K_{sp}$  大于  $c$  点对应的  $K_{sp}$

答案 C

解析 A 项，温度不变，加入  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  会导致沉淀溶解平衡向左移动，但两离子浓度的乘积仍不变，仍在曲线上，不会由  $a$  点变到  $b$  点；B 项，通过蒸发，水量减小， $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度都增大，不可能由  $d$  点变到  $c$  点；C 项， $d$  点还没有形成饱和溶液，因此无  $\text{BaSO}_4$  沉淀生成；D 项， $a$  点与  $c$  点的  $K_{sp}$  相等。

综合强化

14. 室温下用废电池的锌皮制备  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  的过程中，需除去锌皮中的少量杂质铁，其方法是加稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶解，铁变为\_\_\_\_\_，加碱调节至 pH 为\_\_\_\_\_时，铁离子刚好沉淀完全(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)；继续加碱至 pH 为\_\_\_\_\_时，锌开始沉淀(假定  $\text{Zn}^{2+}$  浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )。若上述过程不加  $\text{H}_2\text{O}_2$  后果是\_\_\_\_\_，原因是\_\_\_\_\_。

已知：

化合物	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
$K_{sp}$ 的近似值	$10^{-17}$	$10^{-17}$	$10^{-39}$

答案  $\text{Fe}^{3+}$  2.7 6  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  不能分离

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

解析 铁溶于稀硫酸生成  $\text{Fe}^{2+}$ ， $\text{Fe}^{2+}$  被双氧水氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ 。 $K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-)$

$= 10^{-39}$ ，铁离子刚好完全沉淀时， $c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{10^{-39}}{10^{-5}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 4.64 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则  $c(\text{H}^+) = 10^{-14} / 4.64 \approx 2.15 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，pH ≈ 2.7

$$c(\text{H}^+) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)} = \frac{10^{-14}}{4.64 \times 10^{-12}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 2.16 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ pH} \approx 2.7; K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2] = c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-)$$

$$c(\text{OH}^-) = 10^{-17}, \text{ 锌离子开始沉淀时, } c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{10^{-17}}{0.1}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ 则 } c(\text{H}^+) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)}$$

$$= \frac{10^{-14}}{10^{-8}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ pH} = 6; \text{ Zn}(\text{OH})_2 \text{ 和 } \text{Fe}(\text{OH})_2 \text{ 的 } K_{\text{sp}} \text{ 相近, 若不加双氧水,}$$

沉淀  $\text{Zn}^{2+}$  的同时  $\text{Fe}^{2+}$  也会沉淀, 从而使  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  不能分离。

15. 根据题目提供的溶度积数据进行计算并回答下列问题:

(1) 在  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液中加入  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  溶液后过滤, 若测得滤液中  $c(\text{CO}_3^{2-}) = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则  $\text{Ca}^{2+}$  是否沉淀完全? \_\_\_\_\_ (填“是”或“否”)。[已知  $c(\text{Ca}^{2+}) \leq 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时可视为沉淀完全;  $K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3) = 4.96 \times 10^{-9}$ ]

(2) 25 °C 时,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  饱和溶液 \_\_\_\_\_ (填“能”或“不能”) 使石蕊溶液变蓝色。(已知  $K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 4.0 \times 10^{-12}$ ,  $\lg 5 = 0.7$ )

(3) 大量的碘富集在海藻中, 用水浸取后浓缩, 该浓缩液中主要含有  $\text{I}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  等离子。取一定量的浓缩液, 向其中滴加  $\text{AgNO}_3$  溶液, 当  $\text{AgCl}$  开始沉淀时, 溶液中  $\frac{c(\text{I}^-)}{c(\text{Cl}^-)}$  为 \_\_\_\_\_。[已

知  $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$ ,  $K_{\text{sp}}(\text{AgI}) = 8.5 \times 10^{-17}$ ]

(4) 在  $\text{Cl}^-$  和  $\text{CrO}_4^{2-}$  浓度都是  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的混合溶液中逐滴加入  $\text{AgNO}_3$  溶液(忽略体积改变) 时,  $\text{AgCl}$  和  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  中 \_\_\_\_\_ 先沉淀, 当  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  开始沉淀时, 溶液中  $c(\text{Cl}^-) = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。[ $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$ ,  $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 9.0 \times 10^{-12}$ ]

答案 (1)是 (2)能 (3) $4.7 \times 10^{-7}$  (4) $\text{AgCl}$   $1.9 \times 10^{-5}$

解析 (1) 根据  $K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3) = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) = 4.96 \times 10^{-9}$ , 得  $c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{4.96 \times 10^{-9}}{10^{-3}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} =$

$4.96 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 可视为沉淀完全。

(2) 设  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  饱和溶液中  $\text{Mg}^{2+}$  的物质的量浓度为  $x$ , 则  $4x^3 = 4.0 \times 10^{-12}$ ,  $x = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,

$c(\text{OH}^-) = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{H}^+) = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2.0 \times 10^{-4}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = -\lg$

$(5 \times 10^{-11}) = 11 - \lg 5 = 10.3$ 。所以能使石蕊溶液变蓝色。

(3) 当  $\text{AgCl}$  开始沉淀时, 溶液中  $\frac{c(\text{I}^-)}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{c(\text{I}^-) \cdot c(\text{Ag}^+)}{c(\text{Cl}^-) \cdot c(\text{Ag}^+)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgI})}{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})} = \frac{8.5 \times 10^{-17}}{1.8 \times 10^{-10}} \approx 4.7 \times 10^{-7}$ 。

(4)  $\text{AgCl}$  开始沉淀所需  $c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.100} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.8 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,

$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  开始沉淀所需  $c(\text{Ag}^+) = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{c(\text{CrO}_4^{2-})}} = \sqrt{\frac{9.0 \times 10^{-12}}{0.100}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 9.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,

因此,  $\text{AgCl}$  先沉淀。

当  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  开始沉淀时:

$$c(\text{Ag}^+) = 9.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$\text{此时, } c(\text{Cl}^-) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{c(\text{Ag}^+)} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{9.5 \times 10^{-6}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 1.9 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$