

押新高考卷第 13-14 题

电化学原理与应用、电解质溶液曲线

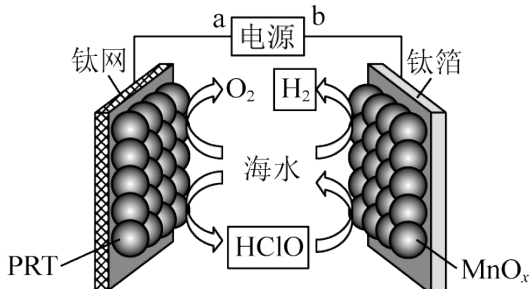


核心考点	考情统计	考向预测
电 化 学 原 理 与 应 用	2023·辽宁卷，7 2023·辽宁卷，11 2023·湖北卷，10 2023·山东卷，11 2023·广东卷，16 2023·重庆卷，12 2023·福建卷，8 2023·河北卷，13	以新型电源或者电解法制备物质、消除污染为载体，考查电极的判断和电极反应式的书写、电解质溶液 pH 的判断及电化学中的计算、含膜电池中隔膜的作用、电解液中离子或电路中电子的移动方向、电极的质量变化等
电 解 质 溶 液 曲 线	2023·辽宁卷，15 2023·湖北卷，14 2023·湖南卷，12 2023·山东卷，15 2023·北京卷，14 2023·福建卷，9 2023·河北卷，14	以电解质溶液平衡曲线为信息载体，考查曲线含义的判断、平衡常数的计算、离子浓度关系、水的电离程度、溶液酸碱性判断及变化等知识

真题回顾

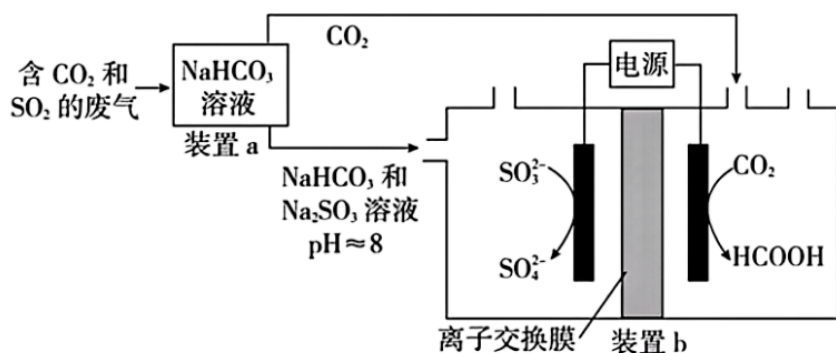
考点一 电化学原理与应用

1. (2023·辽宁卷) 某无隔膜流动海水电解法制 H_2 的装置如下图所示, 其中高选择性催化剂 PRT 可抑制 O_2 产生。下列说法正确的是



- A. b 端电势高于 a 端电势
B. 理论上转移 2mol e^- 生成 4g H_2
C. 电解后海水 pH 下降
D. 阳极发生: $\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- = \text{HClO} + \text{H}^+$

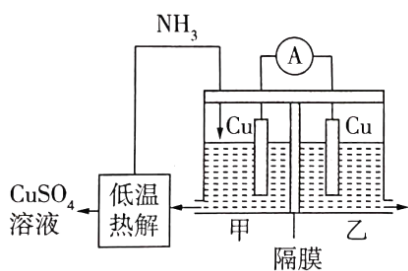
2. (2023·北京卷) 回收利用工业废气中的 CO_2 和 SO_2 , 实验原理示意图如下。



下列说法不正确的是

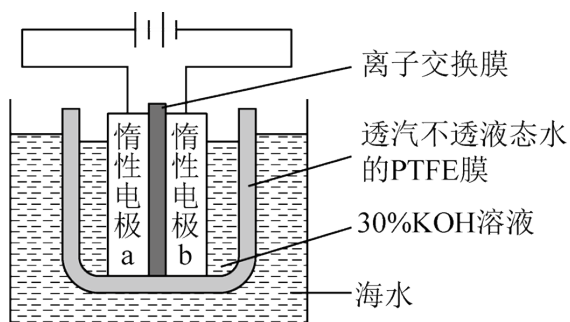
- A. 废气中 SO_2 排放到大气中会形成酸雨
B. 装置 a 中溶液显碱性的原因是 HCO_3^- 的水解程度大于 HCO_3^- 的电离程度
C. 装置 a 中溶液的作用是吸收废气中的 CO_2 和 SO_2
D. 装置 b 中的总反应为 $\text{SO}_3^{2-} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{HCOOH} + \text{SO}_4^{2-}$

3. (2023·山东卷) 利用热再生氨电池可实现 CuSO_4 电镀废液的浓缩再生。电池装置如图所示, 甲、乙两室均预加相同的 CuSO_4 电镀废液, 向甲室加入足量氨水后电池开始工作。下列说法正确的是



- A. 甲室 Cu 电极为正极
- B. 隔膜为阳离子膜
- C. 电池总反应为: $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
- D. NH_3 扩散到乙室将对电池电动势产生影响

4. (2023·湖北卷) 我国科学家设计如图所示的电解池, 实现了海水直接制备氢气技术的绿色化。该装置工作时阳极无 Cl_2 生成且 KOH 溶液的浓度不变, 电解生成氢气的速率为 $x\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$ 。下列说法错误的是



- A. b 电极反应式为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow + 2\text{OH}^-$
- B. 离子交换膜为阴离子交换膜
- C. 电解时海水中动能高的水分子可穿过 PTFE 膜
- D. 海水为电解池补水的速率为 $2x\text{mol} \cdot \text{h}^{-1}$

5. (2023·辽宁卷) 某低成本储能电池原理如下图所示。下列说法正确的是

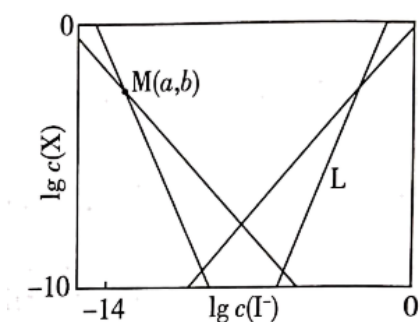


- A. 放电时负极质量减小
- B. 储能过程中电能转变为化学能
- C. 放电时右侧 H^+ 通过质子交换膜移向左侧
- D. 充电总反应: $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Fe}^{3+} = \text{PbSO}_4 + 2\text{Fe}^{2+}$

考点二 电解质溶液曲线

6. (2023·山东卷) 在含 $\text{HgI}_2(\text{g})$ 的溶液中, 一定 $c(\text{I}^-)$ 范围内, 存在平衡关系: $\text{HgI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{HgI}_2(\text{aq})$;

$\text{HgI}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2\text{I}^-$; $\text{HgI}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HgI}^+ + \text{I}^-$; $\text{HgI}_2(\text{aq}) + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{HgI}_3^-$; $\text{HgI}_2(\text{aq}) + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{HgI}_4^{2-}$, 平衡常数依次为 K_0 、 K_1 、 K_2 、 K_3 、 K_4 。已知 $\lg c(\text{Hg}^{2+})$ 、 $\lg c(\text{HgI}^+)$ 、 $\lg c(\text{HgI}_3^-)$ 、 $\lg c(\text{HgI}_4^{2-})$ 随 $\lg c(\text{I}^-)$ 的变化关系如图所示, 下列说法错误的是



- A. 线 L 表示 $\lg c(\text{HgI}_4^{2-})$ 的变化情况
- B. 随 $c(\text{I}^-)$ 增大, $c[\text{HgI}_2(\text{aq})]$ 先增大后减小
- C. $a = \lg \frac{K_1}{K_2}$
- D. 溶液中 I 元素与 Hg 元素的物质的量之比始终为 2:1

7. (2023·北京卷) 利用平衡移动原理, 分析一定温度下 Mg^{2+} 在不同 pH 的 Na_2CO_3 体系中的可能产物。

已知: i. 图 1 中曲线表示 Na_2CO_3 体系中各含碳粒子的物质的量分数与 pH 的关系。

ii. 2 中曲线 I 的离子浓度关系符合 $c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2]$; 曲线 II 的离子浓度关系符合

$c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) = K_{\text{sp}}(\text{MgCO}_3)$ [注: 起始 $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 不同 pH 下 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 由图 1 得到]。

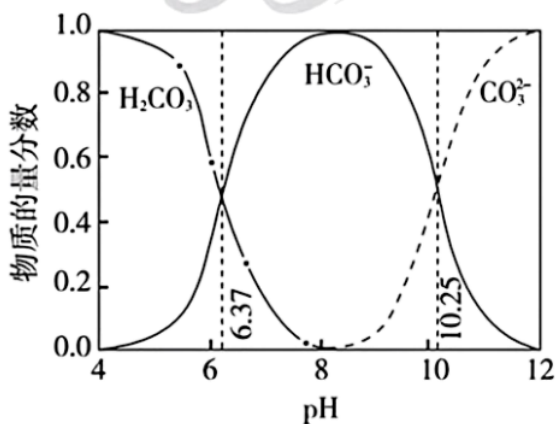


图 1

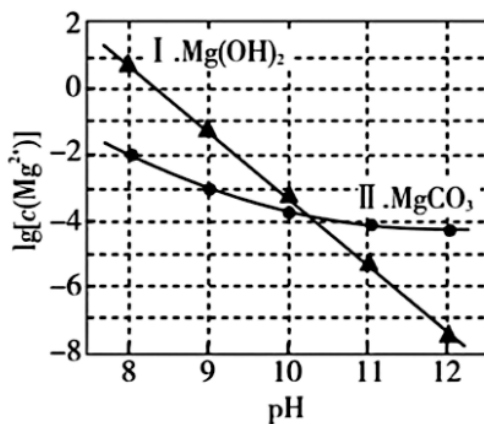


图 2

下列说法不正确的是

A. 由图 1, $\text{pH} = 10.25, c(\text{HCO}_3^-) = c(\text{CO}_3^{2-})$

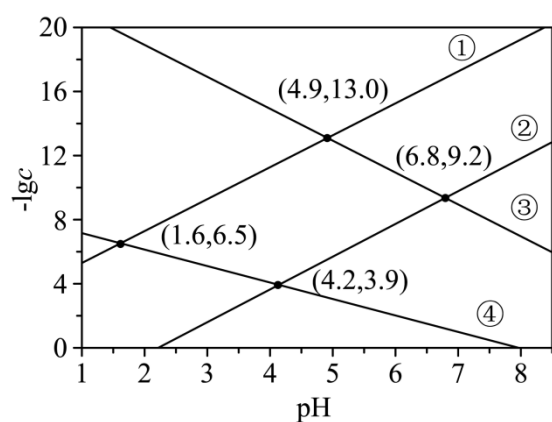
B. 由图 2, 初始状态 $\text{pH} = 11, \lg[c(\text{Mg}^{2+})] = -6$, 无沉淀生成

C. 由图 2, 初始状态 $\text{pH} = 9, \lg[c(\text{Mg}^{2+})] = -2$, 平衡后溶液中存在

$$c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

D. 由图 1 和图 2, 初始状态 $\text{pH} = 8, \lg[c(\text{Mg}^{2+})] = -1$, 发生反应 $\text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- = \text{MgCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

8. (2023·辽宁卷)某废水处理过程中始终保持 H_2S 饱和, 即 $c(\text{H}_2\text{S}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 通过调节 pH 使 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 形成硫化物而分离, 体系中 pH 与 $-\lg c$ 关系如下图所示, c 为 HS^- 、 S^{2-} 、 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 的浓度, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。已知 $K_{\text{sp}}(\text{NiS}) > K_{\text{sp}}(\text{CdS})$, 下列说法正确的是



A. $K_{\text{sp}}(\text{CdS}) = 10^{-18.4}$

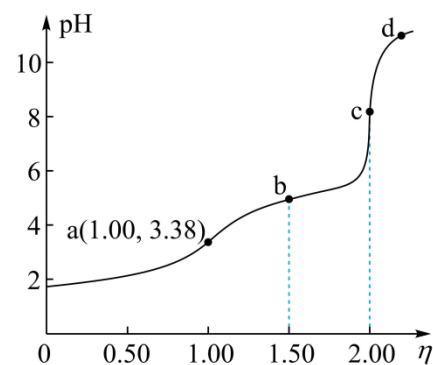
B. ③为 pH 与 $-\lg c(\text{HS}^-)$ 的关系曲线

C. $K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-8.1}$

D. $K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-14.7}$

9. (2023·湖南卷)常温下, 用浓度为 $0.0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 标准溶液滴定浓度均为 $0.0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 CH_3COOH 的混合溶液, 滴定过程中溶液的 pH 随 η ($\eta = \frac{V(\text{标准溶液})}{V(\text{待测溶液})}$) 的变化曲线如图所示。下列说法错误的

的是



A. $K_{\text{a}}(\text{CH}_3\text{COOH})$ 约为 $10^{-4.76}$

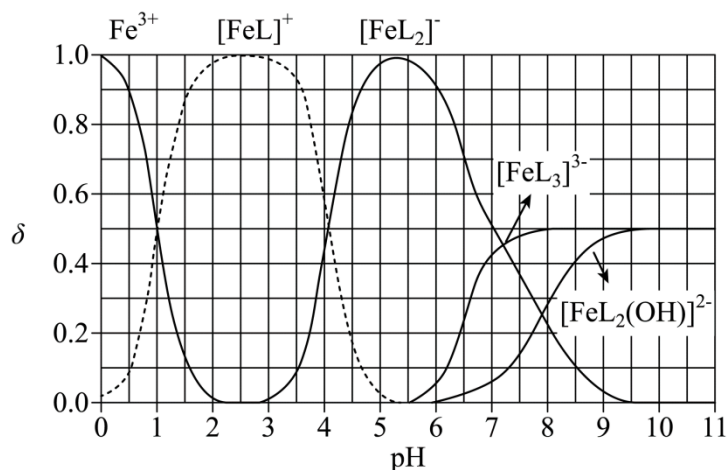
B. 点 a: $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH})$

C. 点 b: $c(\text{CH}_3\text{COOH}) < c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$

D. 水的电离程度: $a < b < c < d$

10. (2023·湖北卷) H_2L 为某邻苯二酚类配体, 其 $\text{p}K_{\text{a}1} = 7.46$, $\text{p}K_{\text{a}2} = 12.4$ 。常温下构建 $\text{Fe(III)}-\text{H}_2\text{L}$ 溶液体系, 其中 $c_0(\text{Fe}^{3+}) = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_0(\text{H}_2\text{L}) = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。体系中含 Fe 物种的组分分布系数 δ

与 pH 的关系如图所示, 分布系数 $\delta(x) = \frac{c(x)}{2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$, 已知 $\lg 2 \approx 0.30$, $\lg 3 \approx 0.48$ 。下列说法正确的是



Fe(III)- H_2L 体系部分物种分布图

A. 当 $\text{pH} = 1$ 时, 体系中 $c(\text{H}_2\text{L}) > c([\text{FeL}]^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{HL}^-)$

B. pH 在 9.5~10.5 之间, 含 L 的物种主要为 L^{2-}

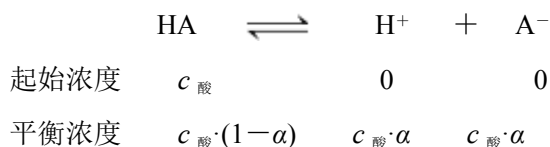
C. $\text{L}^{2-} + [\text{FeL}]^+ \rightleftharpoons [\text{FeL}_2]^-$ 的平衡常数的 $\lg K$ 约为 14

D. 当 $\text{pH} = 10$ 时, 参与配位的 $c(\text{L}^{2-}) \approx 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

解题秘籍

一、溶液中各类平衡常数的计算方法及关系

(1) 电离平衡常数(K_{a})与电离度(α)的关系(以一元弱酸 HA 为例)



$$K_{\text{a}} = \frac{(c_{\text{酸}} \cdot \alpha)^2}{c_{\text{酸}} \cdot (1 - \alpha)} = \frac{c_{\text{酸}} \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

若 α 很小, 可认为 $1 - \alpha \approx 1$, 则 $K_{\text{a}} = c_{\text{酸}} \cdot \alpha^2$ (或 $\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{a}}}{c_{\text{酸}}}}$)。

(2) 电离平衡常数与水解平衡常数的关系

①对于一元弱酸 HA, K_a 与 K_h 的关系

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-, K_a(HA) = \frac{c(H^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)};$$

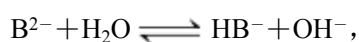
$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-, K_h(A^-) = \frac{c(OH^-) \cdot c(HA)}{c(A^-)}。$$

则 $K_a \cdot K_h = c(H^+) \cdot c(OH^-) = K_w$, 故 $K_h = \frac{K_w}{K_a}$ 。

②对于二元弱酸 H_2B , $K_{a1}(H_2B)$ 、 $K_{a2}(H_2B)$ 与 $K_h(HB^-)$ 、 $K_h(B^{2-})$ 的关系



$$K_h(HB^-) = \frac{c(OH^-) \cdot c(H_2B)}{c(HB^-)} = \frac{c(H^+) \cdot c(OH^-) \cdot c(H_2B)}{c(H^+) \cdot c(HB^-)} = \frac{K_w}{K_{a1}}。$$



$$K_h(B^{2-}) = \frac{c(OH^-) \cdot c(HB^-)}{c(B^{2-})} = \frac{c(H^+) \cdot c(OH^-) \cdot c(HB^-)}{c(H^+) \cdot c(B^{2-})} = \frac{K_w}{K_{a2}}。$$

【特别提示】

常温时, 对于一元弱酸 HA, 当 $K_a > 1.0 \times 10^{-7}$ 时, $K_h < 1.0 \times 10^{-7}$, 此时将等物质的量浓度的 HA 溶液与 NaA 溶液等体积混合, HA 的电离程度大于 A^- 的水解程度, 溶液呈酸性; 同理, 当 $K_a < 1.0 \times 10^{-7}$ 时, $K_h > 1.0 \times 10^{-7}$,

A^- 的水解程度大于 HA 的电离程度, 溶液呈碱性。对于多元弱酸, $K_h = \frac{K_w}{K_a}$, K_a 是其阴离子结合一个 H^+ 所形成的粒子的电离平衡常数。

(3) 溶度积常数(K_{sp})的相关计算

① $M(OH)_n$ 悬浊液中 K_{sp} 、 K_w 、pH 间的关系



$$K_{sp} = c(M^{n+}) \cdot c^n(OH^-) = \frac{c(OH^-)}{n} \cdot c^n(OH^-) = \frac{c^{n+1}(OH^-)}{n} = \frac{1}{n} \left(\frac{K_w}{10^{-pH}} \right)^{n+1}。$$

② K_{sp} 与溶解度(S)之间的计算关系

对于 AB 型物质, 其 $K_{sp} = \left(\frac{S}{M} \times 10 \right)^2$ 。

二、浓度大小比较解题思维模型

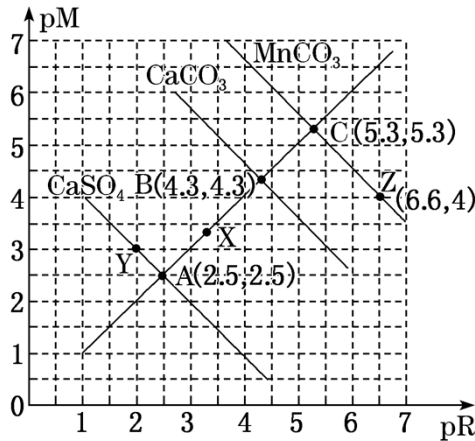
单一溶液	酸或碱溶液——考虑电离		
	盐溶液——考虑水解		
混合溶液	不反应	同时考虑电离和水解	
	反应	不过量	生成酸或碱——考虑电离
			生成盐——考虑水解
		过量	根据过量程度考虑电离或水解

不同溶液中某离子浓度的变化	若其他离子能促进该离子的水解，则该离子浓度减小，若抑制其水解，则该离子浓度增大
---------------	---

三、掌握与 K_w 、 K_{sp} 有关的图像分析

(1) 直线型(pM-pR 曲线)

pM 为阳离子浓度的负对数，pR 为阴离子浓度的负对数



- ① 直线 AB 上的点: $c(M^{2+}) = c(R^{2-})$;
 - ② 溶度积: $CaSO_4 > CaCO_3 > MnCO_3$;
 - ③ X 点相对于 $CaCO_3$ 来说要析出沉淀, 相对于 $CaSO_4$ 来说是不饱和溶液, 能继续溶解 $CaSO_4$;
 - ④ Y 点: $c(SO_4^{2-}) > c(Ca^{2+})$, 二者的浓度积等于 10^{-5} ;
- Z 点: $c(CO_3^{2-}) < c(Mn^{2+})$, 二者的浓度积等于 $10^{-10.6}$ 。

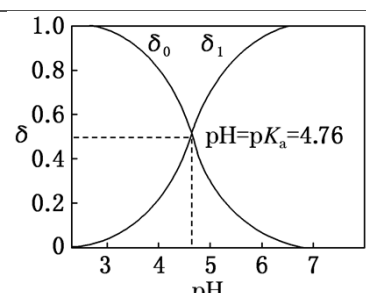
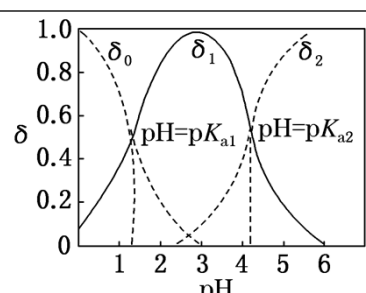
(2) 双曲线型图像分析

不同温度下水溶液中 $c(H^+)$ 与 $c(OH^-)$ 的变化曲线	常温下, $CaSO_4$ 在水中的沉淀溶解平衡曲线 ($K_{sp} = 9 \times 10^{-6}$)
① A、C、B 三点均为中性, 温度依次升高, K_w 依次增大 ② D 点为酸性溶液, E 点为碱性溶液, $K_w = 1 \times 10^{-14}$	① a、c 点在曲线上, a→c 的变化为增大 $c(SO_4^{2-})$, 如加入 Na_2SO_4 固体, 但 K_{sp} 不变 ② b 点在曲线的上方, $Q > K_{sp}$, 将会有沉淀生成 ③ d 点在曲线的下方, $Q < K_{sp}$

③直线 AB 的左上方均为碱性溶液，任意一点： $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$	，则为不饱和溶液，还能继续溶解 CaSO_4
--	---------------------------------

(3)分布系数图像分析

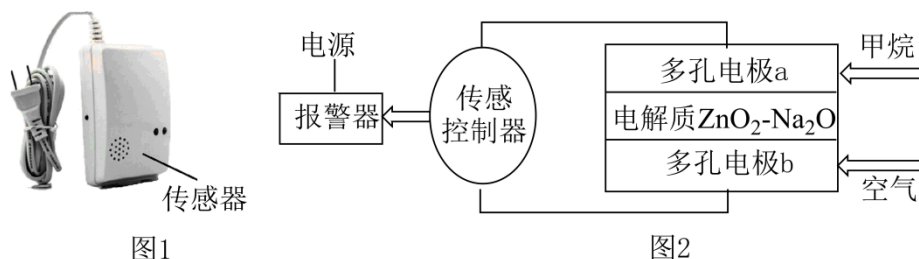
[说明：pH 为横坐标、分布系数(即组分的平衡浓度占总浓度的分数)为纵坐标]

一元弱酸 (以 CH_3COOH 为例)	二元弱酸 (以 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为例)
 注：$\text{p}K_a$ 为电离常数的负对数	 注：$\text{p}K_{a1}$、$\text{p}K_{a2}$ 为电离常数的负对数
δ_0 为 CH_3COOH 的分布系数， δ_1 为 CH_3COO^- 的分布系数	δ_0 为 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的分布系数， δ_1 为 $\text{HC}_2\text{O}_4^{2-}$ 的分布系数， δ_2 为 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的分布系数
随着 pH 增大，溶质分子浓度不断减小，离子浓度逐渐增大，酸根离子增多。根据分布系数可以书写一定 pH 时所发生反应的离子方程式	
同一 pH 条件下可以存在多种溶质微粒。根据在一定 pH 条件下的微粒分布系数和酸的浓度分析，就可以计算各组分在该 pH 时的平衡浓度	

押题预测

考点一 电化学原理与应用

1. (2023·黑龙江·校联考模拟预测) 为防止因天然气泄漏，居家安装天然气报警器很重要。当空间内甲烷达到一定浓度时，传感器随之产生电信号并联动报警，图 1 是成品装置，其工作原理如图 2 所示，其中 O^{2-} 可以在固体电解质 $\text{ZrO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ 中移动。当报警器触发工作时，下列说法正确的是



A. 图 2 中的多孔电极 b 上发生氧化反应

B. O^{2-} 在电解质中向 b 电极移动，电子流动方向由 a 电极经电解质向 b 电极

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/036145211122010223>