# 十年真题 2015-2024

## 专题 53 难溶电解质的溶解平衡

## 十年考情・探规律

考点	十年考情(2015-2024)	命题趋势
考点1 沉淀溶	(2023•浙江省 1 月选考、2019•浙江 4 月卷、	高考中常以具体的某种或几种难溶电
解平衡	2018·海南卷、2016·海南卷、2024·江苏卷	解质为载体,结合图像考查有关难溶 电解质的沉淀溶解平衡及应用、K <sub>sp</sub> 的
	2024·山东卷、2024·辽吉黑卷、2024·浙江 6 月 卷、2024·湖北卷、2024·全国甲卷、2023•全国	理解和计算等,考查考生对平衡思想
考点 2 沉淀溶	乙卷、2023•辽宁省选择性考试、2023•全国甲卷、2023•全国新课标卷、2023•北京卷、2022•	的理解和应用。本考点既有选择题也 有非选择题。选择题通过图像分析、
解平衡曲线	福建卷、2022•湖南选择性卷、2022•山东卷、	反应条件控制等考查难溶电解质的溶解平衡,非选择题主要考查 $K_{so}$ 的计
	2022•海南省选择性卷、2021•全国甲卷、2021• 全国乙卷、2019•新课标 II 卷、2019·海南卷、	算与应用。题目的难度较大,沉淀溶
	2018•新课标Ⅲ卷、2017•新课标Ⅲ卷	解平衡是化学平衡知识的延续与深化。

## 分考点・精准练

## 考点 1 沉淀溶解平衡

- 1.(2023•浙江省 1 月选考,15)碳酸钙是常见难溶物,将过量碳酸钙粉末置于水中达到溶解平衡:CaCO<sub>3</sub>(s) —— Ca<sup>2+</sup>(aq)+CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(aq)[已知 Ksp(CaCO<sub>3</sub>)= $3.4\times10^{-9}$ , Ksp(CaSO<sub>4</sub>)= $4.9\times10^{-5}$ ,  $H_2$ CO<sub>3</sub> 的电离常数  $K_{a1}$ = $4.5\times10^{-7}$ ,  $K_{a2}$ = $4.7\times10^{-11}$ ],下列有关说法正确的是(
  - A. 上层清液中存在  $c(Ca^{2+})=c(CO_3^{2-})$
  - B. 上层清液中含碳微粒最主要以 HCO<sub>3</sub>-形式存在
  - C. 向体系中通入  $CO_2$  气体,溶液中  $c(Ca^{2+})$  保持不变
  - D. 通过加 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液可实现 CaCO<sub>3</sub>向 CaSO<sub>4</sub>的有效转化

#### 【答案】B

【解析】A项,上层清液为碳酸钙的饱和溶液,碳酸根离子水解生成碳酸氢根离子,因此 $c(Ca^{2+}) > c(CO_3^{2-})$ ,

$$\frac{c(CO_3^{2-})g_2(H^+)}{c(HCO_3^-)} = 4.7 \times 10^{-11}$$

A 错误; B 项, 根据 K<sub>22</sub>=4.7×10-11 可得 ,则碳酸根的水解平衡常数为

$$K_{\rm h} = \frac{c({\rm HCO_3^-})g({\rm OH^-})}{c({\rm CO^{2-}})} = \frac{K_{\rm w}}{K} = 2 \times 10^2$$

 $K_{\rm h} = \frac{{
m c(HCO_3^-)g:(OH^-)}}{{
m c(CO_3^{2^-})}} = \frac{K_{\rm w}}{K_{a2}} = 2 \times 10^2$  ,说明碳酸根的水解程度较大,则上层清液中含碳微粒主要为碳酸氢 根离子,B正确;C项,向体系中通入CO,碳酸钙与CO,反应生成碳酸氢钙,碳酸氢钙易溶于水,则溶 液中钙离子浓度增大, C 错误; D 项, 由题干可知, Ksp(CaCO<sub>3</sub>)=3.4×10<sup>-9</sup>, Ksp(CaSO<sub>4</sub>)=4.9×10<sup>-5</sup>, 碳酸钙比 硫酸钙更难溶,加入硫酸钠后碳酸钙不会转化成硫酸钙,D错误;故选B。

- 2. (2019•浙江 4 月卷, 20)在温热气候条件下,浅海地区有厚层的石灰石沉积,而深海地区却很少。下 列解析不正确的是(
  - A. 与深海地区相比, 浅海地区水温较高, 有利于游离的 CO<sub>2</sub>增多、石灰石沉积
  - B. 与浅海地区相比,深海地区压强大,石灰石岩层易被 CO;溶解,沉积少
  - C. 深海地区石灰石岩层的溶解反应为:  $CaCO_3(s)+H_2O(1)+CO_2(aq)$  ==  $Ca(HCO_3)_2(aq)$
  - D. 海水呈弱酸性,大气中 CO<sub>2</sub>浓度增加,会导致海水中 CO<sup>3</sup>浓度增大

#### 【答案】D

【解析】A项,海水中  $CO_2$ 的溶解度随温度的升高而减小,随压力的增大而增大,在浅海地区,海水 层压力较小,同时水温比较高,因而 CO<sub>2</sub>的浓度较小,即游离的 CO<sub>2</sub>增多,根据平衡移动原理,上述平衡 向生成 CaCO3 方向移动,产生石灰石沉积, A 项正确; B 项,与 A 恰恰相反,石灰石岩层易被 CO2 溶解, 沉积少, B项正确 C项, 在深海地区中, 上述平衡向右移动, 且倾向很大, 故溶解反应为 CaCO<sub>3</sub>(s)+H<sub>2</sub>O(l) +CO<sub>2</sub>(aq)=Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(aq), C 项正确; D 项,海水温度一定时,大气中 CO<sub>2</sub>浓度增加,海水中溶解的 CO<sub>2</sub> 随之增大,导致CO32转化为HCO37,CO32浓度降低,D项错误。

- 3.(2018·海南卷,6)某温度下向含 AgCl 固体的 AgCl 饱和溶液中加入少量稀盐酸。下列说法正确的是( )
- A. AgCl 的溶解度、Ksn均减小
- B. AgCl 的溶解度、 $K_{sn}$ 均不变
- C. AgCl 的溶解度减小, $K_{sp}$ 不变 D. AgCl 的溶解度不变, $K_{sp}$ 减小

#### 【答案】C

【解析】在溶液中滴加盐酸,使溶液中的 Cl-的浓度增大,因同离子效应使 AgCl 的溶解平衡逆向移动, 故 AgCl 的溶解度减小,但因  $K_{sp}$  只与温度有关,故其保持不变,C 项正确。

- 4. (2016·海南卷, 5)向含有(MgCO<sub>3</sub> 固体的溶液中滴加少许浓盐酸(忽略体积变化),下列数值变小的是 ( )
  - A.  $c(CO_3^{2-})$

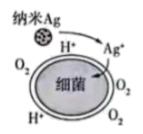
- B.  $c(Mg^{2+})$  C.  $c(H^{+})$  D.  $K_{sp}((MgCO_3))$

#### 【答案】A

【解析】 $MgCO_3$ 固体的溶液中存在溶解平衡:  $MgCO_3(s)$  —  $Mg^{2+}(aq)+CO_3^{2-}(aq)$ ,加入少量稀盐酸可 与 $CO_3^{2-}$ 促使溶解平衡正向移动,故溶液中 $c(CO_3^{2-})$ 减小, $c(Mg^{2+})$ 及 $c(H^+)$ 增大, $K_{so}(MgCO_3)$ 只与温度有关, 不变。故选 A。

5. (2024·江苏卷, 16, 15 分)贵金属银应用广泛。Ag 与稀 HNO;制得 AgNO;

- , 常用于循环处理高氯废水。
- (1)沉淀 Cl<sup>-</sup>。在高氯水样中加入  $K_2CrO_4$  使  $CrO_4^{2-}$ 浓度约为  $5\times10^3$ mol·L<sup>-1</sup>,当滴加  $AgNO_3$  溶液至开始产生  $Ag_2CrO_4$ 沉淀(忽略滴加过程的体积增加),此时溶液中 Cl<sup>-</sup>浓度约为\_\_\_\_\_ mol·L<sup>-1</sup>。[已知:  $K_{sp}(AgCl)$ =  $1.8\times10^{-10}$ , $K_{sp}(Ag_2CrO_4)$ =  $2.0\times10^{-12}$ ]
  - (2)还原 AgCl。在 AgCl 沉淀中埋入铁圈并压实,加入足量 0.5mol·L-1 盐酸后静置,充分反应得到 Ag。
  - ①铁将 AgCl 转化为单质 Ag 的化学方程式为\_\_\_\_。
  - ②不与铁圈直接接触的 AgCl 也能转化为 Ag 的原因是\_\_\_\_\_。
- ③为判断 AgCl 是否完全转化,补充完整实验方案,取出铁圈,搅拌均匀,取少量混合物过滤,\_\_\_\_\_[实验中必须使用的试剂和设备:稀 HNO<sub>3</sub>、AgNO<sub>3</sub>溶液,通风设备]
  - (3)Ag 的抗菌性能。纳米 Ag 表面能产生 Ag+杀死细菌(如图所示), 其抗菌性能受溶解氧浓度影响。



- ①纳米 Ag 溶解产生 Ag+的离子方程式为\_\_\_\_。
- ②实验表明溶解氧浓度过高,纳米 Ag 的抗菌性能下降,主要原因是。

#### 【答案】(1)9×10-6

(2)①Fe+AgCl+2HCl=FeCl₃+Ag+H₂↑ ②形成了以Fe 为负极,AgCl 为正极,盐酸为电解质溶液的原电池,正极 AgCl 得到电子,电极反应式为 AgCl+e=Ag+Cl·,生成 Ag ③洗涤,向最后一次洗涤液中滴加硝酸银溶液,确保氯离子洗净,开启通风设备,向滤渣中加入足量稀 HNO₃,搅拌,若固体完全溶解,则 AgCl 完全转化,若固体未完全溶解,则 AgCl 未完全转化

(3)①4Ag+O<sub>2</sub>+4H<sup>+</sup>=4Ag<sup>+</sup>+2H<sub>2</sub>O ②纳米 Ag 与氧气生成 Ag<sub>2</sub>O, 使得 Ag<sup>+</sup>浓度下降

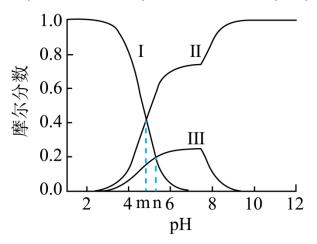
【解析】(1)  $CrO_4^2$  浓度约为  $5\times10^3 mol\cdot L^{-1}$ ,当滴加  $AgNO_3$  溶液至开始产生  $Ag_2CrO_4$  沉淀,此时  $c(Ag^+) = \sqrt{\frac{K_{sp}(Ag_2CrO_4)}{c(CrO_4^{2-})}} = \sqrt{\frac{2.0\times10^{-12}}{5\times10^{-3}}} mol/L = 2\times10^{-5} mol/L, \quad c(Cl^-) = \frac{K_{sp}(AgCl)}{c(Ag^+)} = \left(\frac{1.8\times10^{-10}}{2\times10^{-5}}\right) mol/L = 9\times10^{-6} mol/L;$ 

(2)①在足量  $0.5 \text{mol·L-}^1$  盐酸中静置,铁将 AgCl 转化为单质 Ag,反应的化学方程式为:Fe+AgCl+2HCl=FeCl<sub>3</sub>+Ag+H<sub>2</sub>↑;②不与铁圈直接接触的 AgCl 也能转化为 Ag,是因为形成了以 Fe 为负极,AgCl 为正极,盐酸为电解质溶液的原电池,正极 AgCl 得到电子,电极反应式为 AgCl+e=Ag+Cl-,生成 Ag;③判断 AgCl 是否完全转化,即检验混合物中是否含有 AgCl,若 AgCl 完全转化,则剩余固体全部为银,可完全溶于稀硝酸,若 AgCl 未完全转化,剩余 AgCl 不能溶于稀硝酸,则可用稀硝酸检验,稀硝酸参与反应可能会产生氮氧化物,反应需在通风设备中进行,反应后的溶液中存在氯离子,若未将滤渣洗净,氯离子会干扰实验,所以首先需要检验氯离子是否洗净,实验方案为:取出铁圈,搅拌均匀,取少量混合物过滤,洗涤,向最后一次洗涤液中滴加  $AgNO_3$ 溶液,确保氯离子洗净,打开通风设备,向洗涤干净的滤渣中加入足量稀

 $HNO_3$ ,搅拌,若固体完全溶解,则 AgCl 完全转化,若固体未完全溶解,则 AgCl 未完全转化;(3)① 纳米 Ag 溶解时被氧化为  $Ag^+$ ,离子方程式为: $4Ag+O_2+4H^+=4Ag^++2H_2O$ ;②溶解氧浓度过高,纳米 Ag 与氧气生成  $Ag_2O$ ,使得  $Ag^+$ 浓度下降,抗菌性能下降。

### 考点 2 沉淀溶解平衡曲线

1. (2024·山东卷,10,2 分)常温下 Ag(I)- $CH_3COOH$  水溶液体系中存在反应:  $Ag^++CH_3COO^ \longrightarrow$   $CH_3COOAg(aq)$ ,平衡常数为 K。已初始浓度  $\mathbf{c}_0\left(Ag^+\right)=\mathbf{c}_0\left(CH_3COOH\right)=0.08 \text{mol} \cdot \mathbf{L}^{-1}$ ,所有含碳物种的 摩尔分数与  $\mathbf{pH}$  变化关系如图所示(忽略溶液体积变化)。下列说法正确的是( )



- A. 线 I 表示 CH<sub>3</sub>COOH 的变化情况
- B. CH<sub>3</sub>COOH 的电离平衡常数 K<sub>a</sub>=10<sup>-n</sup>

C. pH=n 时, 
$$c(Ag^+) = \frac{10^{m-n}}{K} mol \cdot L^{-1}$$

D. pH=10 时,  $c(Ag^+)+c(CH_3COOAg)=0.08mol/L$ 

#### 【答案】C

【解析】在溶液中存在平衡:  $CH_3COOH$  —  $CH_3COO+H^+(\mathbb{I})$ 、 $Ag^++CH_3COO-$  —  $CH_3COOAg(aq)(\mathbb{Q})$ , $Ag^+$ 的水解平衡  $Ag^++H_2O$  —  $AgOH+H^+(\mathbb{J})$ ,随着 pH 的增大, $c(H^+)$ 减小,平衡①③ 正向移动, $c(CH_3COOH)$ 、 $c(Ag^+)$ 减小,pH 较小时(约小于 7.8) $CH_3COO$ 浓度增大的影响大于  $Ag^+$ 浓度减小的影响, $CH_3COOAg$  浓度增大,pH 较大时(约大于 7.8) $CH_3COO$ 浓度增大的影响小于  $Ag^+$ 浓度减小的影响, $CH_3COOAg$  浓度减小,故线 I 表示  $CH_3COOH$  的摩尔分数随 pH 变化的关系,线 II 表示  $CH_3COO-$ 的摩尔分数随 pH 变化的关系,线 II 表示  $CH_3COO-$ 的变化情况,A项错误;B 项,由图可知,当  $c(CH_3COOH)=c(CH_3COO-)$ 相等时(即线 I 和线 II 的交点),溶液的 pH=m,则  $CH_3COOH$  的电离平衡常数  $K_a=\frac{c(H^+)c(CH_3COO^-)}{c(CH_3COOH)}=10^{-m}$ ,B 项错误;C 项,pH=n 时  $\frac{c(H^+)c(CH_3COO^-)}{c(CH_3COOH)}$ 

=10-m, 
$$c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{10^{-m}c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{H}^+)} = 10^{\text{n-m}}c(\text{CH}_3\text{COOH})$$
,  $\text{Ag}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOAg}(\text{aq})$ 的  $K = c(\text{CH}_3\text{COOAg})$ 

$$\frac{c(\mathrm{CH_3COOAg})}{c(\mathrm{Ag}^+)c(\mathrm{CH_3COO}^-)}$$
,  $c(\mathrm{Ag}^+)=\frac{c(\mathrm{CH_3COOAg})}{Kc(\mathrm{CH_3COO}^-)}$ , 由图可知 pH=n 时, $c(\mathrm{CH_3COOH})=c(\mathrm{CH_3COOAg})$ ,

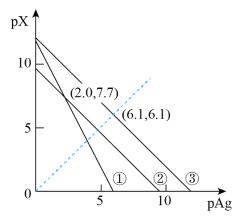
代入整理得  $c(Ag^+)=\frac{10^{m-n}}{K}$  mol/L,C 项正确;D 项,根据物料守恒,pH=10 时溶液中

c(Ag+)+c(CH3COOAg)+c(AgOH)=0.08mol/L, D 项错误; 故选 C。

2. (2024·辽吉黑卷, 15, 3 分) 25°C下, AgCl、AgBr 和 Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 的沉淀溶解平衡曲线如下图所示。某实验小组以 K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 为指示剂,用 AgNO<sub>3</sub> 标准溶液分别滴定含 Cl·水样、含 Br·水样。

已知: ①Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>为砖红色沉淀;

- ②相同条件下 AgCl 溶解度大于 AgBr;
- ③ 25℃时,  $pK_{a_1}(H_2CrO_4)=0.7$ ,  $pK_{a_2}(H_2CrO_4)=6.5$ 。



pAg=-lg[c(Ag<sup>+</sup>)/(mol·L<sup>-1</sup>)] X=-lg[c(X<sup>n-</sup>)/(mol·L<sup>-1</sup>)] (X<sup>n-</sup>代表CI、Br 或CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)

下列说法错误的是(

- A. 曲线②为 AgCl 沉淀溶解平衡曲线
- C. 滴定 Cl·时, 理论上混合液中指示剂浓度不宜超过 10-2.0 mol·L-1
- D. 滴定 Br达终点时,溶液中 $\frac{c(Br^{-})}{c(CrO_{4}^{2-})}$ = $10^{-0.5}$

#### 【答案】D

【解析】由于 AgCl 和 AgBr 中阴、阳离子个数比均为 1: 1,即两者图象平行,所以①代表 Ag2CrO4,由于相同条件下,AgCl 溶解度大于 AgBr,即  $K_{sp}$  (AgCl)>  $K_{sp}$  (AgBr),所以②代表 AgCl,则③代表 AgBr,根据①上的点(2.0,7.7),可求得  $K_{sp}$  (Ag2CrO4)=  $c^2$  (Ag $^+$ ) $\times$  c (CrO $_4^{2-}$ )=  $(10^{-2})^2 \times 10^{-7.7} = 10^{-11.7}$ ,根据②上的点(2.0,7.7),可求得  $K_{sp}$  (AgCl)= c (Ag $^+$ ) $\times$  c (Cl $^-$ )=  $10^{-2} \times 10^{-7.7} = 10^{-9.7}$ ,根据③上的点 (6.1,6.1),可求得  $K_{sp}$  (AgBr)= c (Ag $^+$ ) $\times$  c (Br $^-$ )=  $10^{-6.1} \times 10^{-6.1} = 10^{-12.2}$ 。A 项,曲线②为 AgCl 沉淀溶解平衡曲线,A 正确;B 项,反应 Ag2CrO4+2H $^+$   $\Longrightarrow$  2Ag $^+$ +HCrO4-的平衡常数

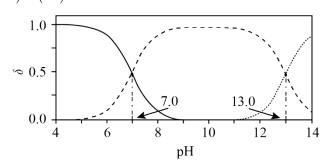
$$K = \frac{c^2 \left(Ag^+\right) c \left(HCrO_4^-\right)}{c \left(H^+\right)} = \frac{c^2 \left(Ag^+\right) c \left(CrO_4^{2-}\right) c \left(HCrO_4^-\right)}{c \left(H^+\right) c \left(CrO_4^{2-}\right)} = \frac{K_{sp} \left(Ag_2CrO_4\right)}{K_{a2} \left(H_2CrO_4\right)} = \frac{10^{-11.7}}{10^{-6.5}} = 10^{-5.2} \text{ , } \mathbf{B} \text{ IE}$$

确; C 项,当 Cl-恰好滴定完全时, $c(Ag^+) = \sqrt{K_{sp}(AgCl)} = 10^{-4.85} \text{ mol/L}$ ,即

D 项,当 Br到达滴定终点时, $c(Ag^+) = c(Br^-) = \sqrt{K_{sp}(AgBr)} = 10^{-6.1} \text{mol/L}$ ,即

3. (2024·浙江 6 月卷, 15, 3 分)室温下, $H_2S$  水溶液中各含硫微粒物质的量分数  $\delta$  随 pH 变化关系如下

图[例如 
$$\delta(H_2S) = \frac{c(H_2S)}{c(H_2S) + c(HS^-) + c(S^{2-})}$$
]。 己知:  $K_{sp}(FeS) = 6.3 \times 10^{-18}$ ,  $K_{sp}[Fe(OH)_2] = 4.9 \times 10^{-17}$  。

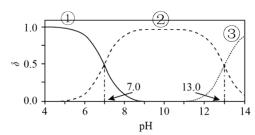


下列说法正确的是( )

- A. 溶解度: FeS 大于 Fe(OH)<sub>2</sub>
- B. 以酚酞为指示剂(变色的 pH 范围 8.2~10.0), 用 NaOH 标准溶液可滴定 H₂S 水溶液的浓度
- C. 忽略 S<sup>2</sup>-的第二步水解, 0.1mol/L 的 Na<sub>2</sub>S 溶液中 S<sup>2</sup>-水解率约为62%
- D. 0.010mol/L 的 FeCl<sub>2</sub> 溶液中加入等体积 0.20mol/L 的 Na<sub>2</sub>S 溶液,反应初始生成的沉淀是 FeS

#### 【答案】C

【解析】在  $H_2S$  溶液中存在电离平衡:  $H_2S$  ——  $H^++HS^-$ 、 $HS^-$  ——  $H^++S^2$  ,随着 pH 的增大, $H_2S$  的物质的量分数逐渐减小,HS 的物质的量分数先增大后减小, $S^2$  的物质的量分数逐渐增大,图



中线①、②、③依次代表  $H_2S$ 、HS-、 $S^2$ -的物质的量分数随 pH 的变

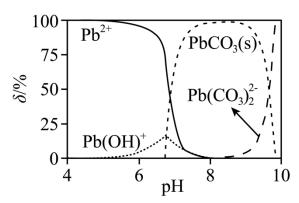
化,由①和②交点的 pH=7 可知  $K_{al}(H_2S)=1\times 10^{-7}$ ,由②和③交点的 pH=13.0 可知  $K_{a2}(H_2S)=1\times 10^{-13}$ 。A 项,FeS 的溶解平衡为 FeS(s) —— Fe<sup>2+</sup>(aq)+S<sup>2-</sup>(aq),饱和 FeS 溶液物质的量浓度为 $\sqrt{K_{sp}(\text{FeS})}=\sqrt{6.3\times 10^{-18}}$  mol/L=

 $\sqrt{6.3} \times 10^9 \text{mol/L}$ ,Fe(OH)<sub>2</sub> 的溶解平衡为 Fe(OH)<sub>2</sub> 一 Fe<sup>2+</sup>(aq)+2OH·(aq),饱和 Fe(OH)<sub>2</sub> 溶液物质的量浓度为 $\sqrt[3]{\frac{K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_2]}{4}} = \sqrt[3]{\frac{4.9 \times 10^{-17}}{4}} \text{ mol/L} = \sqrt[3]{12.25} \times 10^{-6} \text{mol/L} > \sqrt{6.3} \times 10^{-9} \text{mol/L}$ ,故溶解度,FeS 小于 Fe(OH)<sub>2</sub>,A 项错误;B 项,酚酞的变色范围为 8.2~10,若以酚酞为指示剂,用 NaOH 标准溶液滴定 H<sub>2</sub>S 水溶液,由图可知当酚酞发生明显颜色变化时,反应没有完全,即不能用酚酞作指示剂判断滴定终点,B 项错误 C 项,Na<sub>2</sub>S 溶液中存在水解平衡 S<sup>2+</sup>H<sub>2</sub>O — HS+OH·、HS+H<sub>2</sub>O — H<sub>2</sub>S+OH·(忽略第二步水解),第一步水解平衡常数  $K_h(S^2) = \frac{c(HS^*)c(OH^*)}{c(S^2)} = \frac{c(HS^*)c(OH^*)c(H^*)}{c(S^2)c(H^*)} = \frac{K_w}{K_{a2}(H_2S)} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-13}} = 0.1,设水解的 S<sup>2-</sup>的浓度为 x mol/L,则 <math>\frac{x^2}{0.1-x} = 0.1$ ,解得 x≈0.062,S<sup>2-</sup>的水解率约为  $\frac{0.062 \text{mol/L}}{0.1 \text{mol/L}} \times 100\% = 62\%$ ,C 项正确 D 项,0.01mol/L FeCl<sub>2</sub>溶液中加入等体积 0.2mol/L Na<sub>2</sub>S 溶液,瞬间得到 0.005mol/L FeCl<sub>2</sub>和 0.1mol/L Na<sub>2</sub>S 的混合液,结合 C 项,瞬时  $c(\text{Fe}^{2+})c(\text{S}^2) = 0.005 \text{mol/L} \times (0.1 \text{mol/L} - 0.062 \text{mol/L}) = 1.9 \times 10^4 > K_{sp}(\text{FeS})$ , $c(\text{Fe}^{2+})c^2(\text{OH}) = 0.005 \text{mol/L} \times (0.062 \text{mol/L})^2 = 1.922 \times 10^{-5} > K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_2]$ ,故反应初始生成的沉淀是 FeS 和

4. (2024·湖北卷,13,3 分)CO<sub>2</sub> 气氛下,Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 溶液中含铅物种的分布如图。纵坐标(δ)为组分中铅占总铅的质量分数。已知  $c_0(Pb^{2+})$ =2.0×10-5mol/L,  $pK_{al}\left(H_2CO_3\right)$ =6.4 、  $pK_{a2}\left(H_2CO_3\right)$ =10.3,

pK<sub>sp</sub>(PbCO<sub>3</sub>)=12.1。下列说法错误的是( )

Fe(OH)2, D项错误; 故选 C。



- A. pH=6.5 时,溶液中 c(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)<c(Pb<sup>2+</sup>)
- B.  $\delta(Pb^{2+}) = \delta(PbCO_3)$   $\exists f$ ,  $c(Pb^{2+}) < 1.0 \times 10^{-5}$  f
- C. pH=7 ft,  $c(Pb^{2+})+c[Pb(OH)^{+}] < 2c(CO_3^{2-})+c(HCO_3^{-})+c(CIO_4^{-})$
- D. pH=8 时,溶液中加入少量 NaHCO<sub>3</sub>(s),PbCO<sub>3</sub> 会溶解

#### 【答案】C

【解析】A 项,由图可知,pH=6.5 时  $\delta(Pb^{2+})>50\%$ ,即  $c(Pb^{2+})>1\times10^{-5}$ mol/L,则  $c(CO_3^{2-})\leq \frac{K_{sp}(PbCO_3)}{c(Pb^{2+})}$ 

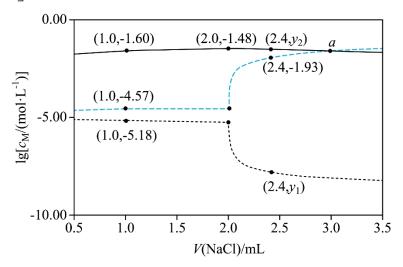
 $=\frac{10^{-12.1}}{1\times 10^{-5}} \text{mol/L} = 10^{-7.1} \text{mol/L} < c(Pb^{2+}), A 正确; B 项, 由图可知, <math>\delta(Pb^{2+}) = \delta(PbCO_3)$ 时, 溶液中还存在

Pb(OH)+, 根据 c<sub>0</sub>(Pb<sup>2+</sup>)=2.0×10<sup>-5</sup>mol/L 和 Pb 守恒, 溶液中 c(Pb<sup>2+</sup>)<1.0×10<sup>-5</sup>mol/L, B 正确; C

#### 项,溶液中的电荷守恒为

 $2c(Pb^{2+})+c[Pb(OH)^{+}]+c(H^{+})=2c(CO_{3}^{2-})+c(HCO_{3}^{-})+c(ClO_{4}^{-})+2c[Pb(CO_{3})_{2}^{2-}]+c(OH^{-}), pH=7$  时溶液中  $c(H^{+})=c(OH^{-}),$  则  $2c(Pb^{2+})+c[Pb(OH)^{+}]=2c(CO_{3}^{2-})+c(HCO_{3}^{-})+c(ClO_{4}^{-})+2c[[Pb(CO_{3})_{2}^{2-}], C 错误 D 项, NaHCO_{3}$  溶液中  $HCO_{3}^{-}$ 的水解平衡常数为  $\frac{K_{w}}{K_{a1}(H_{2}CO_{3})}=\frac{1\times10^{-14}}{10^{-6.4}}=10^{-7.6}>K_{a2}(H_{2}CO_{3}), NaHCO_{3}$  溶液呈碱性,加入少量  $NaHCO_{3}$  固体,溶液 pH 增大, $PbCO_{3}$  转化成 $Pb(CO_{3})_{2}^{2-}$ 而溶解,D 正确;故选 C。

 $5. (2024\cdot$ 全国甲卷,7,3 分)将 0.10 mmol  $Ag_2CrO_4$ 配制成 1.0mL 悬浊液,向其中滴加 0.10mol·L<sup>-1</sup> 的 NaCl 溶液。  $lg\left[c_M/\left(mol\cdot L^{-1}\right)\right]$  (M 代表  $Ag^+$ 、Cl-或  $CrO_4^2$ -)随加入 NaCl 溶液体积(V)的变化关系如图所示。



下列叙述正确的是( )

B. 
$$\frac{K_{sp}(AgCl)}{K_{sp}(Ag_2CrO_4)} = 10^{-2.21}$$

C. 
$$V \le 2.0 \text{mL}$$
 时,  $\frac{c\left(CrO_4^{2-}\right)}{c\left(Cl^{-}\right)}$  不变

D. 
$$y_1 = -7.82$$
,  $y_2 = -\lg 34$ 

#### 【答案】D

【解析】向 1.0mL 含 0.10 mmol  $Ag_2CrO_4$  的悬浊液中滴加 0.10mol·L·l 的 NaCl 溶液,发生反应:  $Ag_2CrO_4(s)+2Cl$ ·(aq)  $\Longrightarrow$   $2AgCl(s)+CrO_4$ <sup>2</sup>·(aq),两者恰好完全反应时, NaCl 溶液的体积为  $v(NaCl)=\frac{2\times0.10$ mmol}{0.10mol/L =2mL, 2mL 之后再加 NaCl 溶液, c(Cl-) 增大,据  $AgCl(s)\Longrightarrow Ag^+(aq)+Cl$  -(aq),

 $K_{sp}(AgCl)=c(Ag^+)c(Cl^-)$ 可知, $c(Ag^+)$ 会随着  $c(Cl^-)$ 增大而减小,所以 2mL 后降低的曲线,即最下方的虚线代表  $Ag^+$ ,升高的曲线,即中间虚线代表  $Cl^-$ ,则剩余最上方的实线为  $CrO_4^{2-}$ 曲线。A 项,2mL 时  $Ag_2CrO_4$  与 NaCl 溶液恰 好完全反应,则 a 点时溶质为 NaCl 和 Na2CrO4,电荷守恒: $c(Na^+)+c(Ag^+)+c(H^+)=2c(CrO_4^{2-})+c(Cl^-)+c(OH^-)$ ,此时  $c(H^+)$ 、 $c(OH^-)$ 、 $c(Ag^+)$ 可忽略不计,a 点为  $Cl^-$ 和  $CrO_4^{2-}$ 曲线的交点,即  $c(CrO_4^{2-})=c(Cl^-)$ ,则溶液中  $c(Na^+)\approx 3c(Cl^-)$ ,A 错误;B 项,当 V(NaCl)=1.0mL 时,有一半的  $Ag_2CrO_4$ 转化为 AgCl, $Ag_2CrO_4$ 与 AgCl 共存,均达到沉淀溶解平衡,取图中横坐标为 1.0mL 的点,得

#### 2013-2024 年十年高考真题汇编

 $K_{sp}(AgCl) = c(Ag^+)c(Cl^-) = 10^{-5.18} \times 10^{-4.57} = 10^{-9.75}, \quad K_{sp}(Ag_2CrO_4) = c^2(Ag^+)c(CrO_4^{2^+}) = (10^{-5.18})^2 \times 10^{-1.60} = 10^{-11.96}, \quad \text{for } 10^{-11.96} = 10^{-11.96} = 10^{-11.96}, \quad \text{for } 10^{-11.96} =$ 

$$\frac{K_{sp}\left(AgCl\right)}{K_{sp}\left(Ag_{2}CrO_{4}\right)} = \frac{10^{-9.75}}{10^{-11.96}} = 10^{2.21}$$
,B 错误 C 项,V<2.0mL 时,Ag+未沉淀完全,体系中 Ag\_2CrO<sub>4</sub>和 AgCl

共存,则 
$$\frac{K_{sp}\left(AgCl\right)}{K_{sp}\left(Ag_{2}CrO_{4}\right)} = \frac{c\left(Ag^{+}\right) \cdot c\left(Cl^{-}\right)}{c^{2}\left(Ag^{+}\right) \cdot c\left(CrO_{4}^{2-}\right)}$$
 为定值,即 
$$\frac{c\left(Ag^{+}\right) \cdot c\left(CrO_{4}^{2-}\right)}{c\left(Cl^{-}\right)}$$
 为定值,由图可知,在

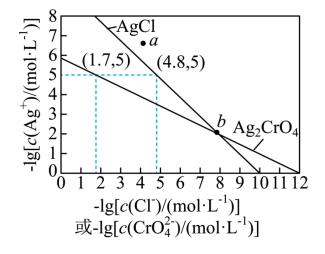
 $V \le 2.0 mL$  时  $c(Ag^+)$ 并不是定值,则  $\dfrac{c\left(CrO_4^{2^-}\right)}{c\left(Cl^-\right)}$  的值也不是定值,即在变化,C 错误 D 项,V > 2.0 mL 时 AgCl

处于饱和状态, V(NaCl)=2.4mL 时,图像显示 c(Cl<sup>-</sup>)=10<sup>-1.93</sup>mol/L,则 
$$c(Ag^+)=\frac{K_{sp}\left(AgCl\right)}{c\left(Cl^-\right)}=\frac{10^{-9.75}}{10^{-1.93}}$$

=10<sup>-7.82</sup>mol/L, 故 y<sub>1</sub>=-7.82, 此时 Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>全部转化为 AgCl, n(CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)守恒, 等于起始时 n(Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>), 则

$$c(\text{CrO}_4^{2^-}) = \frac{n\left(\text{CrO}_4^{2^-}\right)}{V} = \frac{0.1 \times 10^{-3} \,\text{mol}}{(1 + 2.4) \,\text{mL}} = \frac{1}{34} \,\text{mol/L}$$
,则  $y_2 = \lg c(\text{CrO}_4^{2^-}) = \lg \frac{1}{34} = -\lg 34$ ,D 正确; 故选 D。

6. (2023•全国乙卷, 13)一定温度下, AgCl 和 Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>的沉淀溶解平衡曲线如图所示。



下列说法正确的是( )

- A. a 点条件下能生成 Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 沉淀, 也能生成 AgCl 沉淀
- B. b点时,  $c(Cl^-)=c(CrO_4^{2-})$ ,  $K_{sp}(AgCl)=K_{sp}(Ag_2CrO_4)$
- C. Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>+2Cl<sup>-</sup> === 2AgCl+CrO<sub>4</sub><sup>2</sup>-的平衡常数 K=10<sup>7.9</sup>
- D. 向 NaCl、Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>均为 0.1mol·L<sup>-1</sup>的混合溶液中滴加 AgNO<sub>3</sub>溶液, 先产生 Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>沉淀

#### 【答案】C

【解析】根据图像,由(1.7,5)可得到 Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>的溶度积

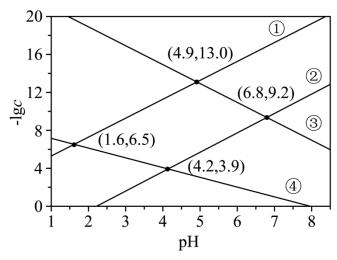
 $K_{sp}(Ag_2CrO_4)=c^2(Ag^+)\cdot c(CrO_4^{2-})=(1\times10^{-5})^2\times1\times10^{-1.7}=10^{-11.7}$ ,由(4.8,5)可得到 AgCl 的溶度积  $K_{sp}(AgCl)=c(Ag^+)\cdot c(Cl)=1\times10^{-5}\times1\times10^{-4.8}=10^{-9.8}$ ,据此数据计算各选项结果。A 项,假设 a 点坐标为(4,6.5),此时分别计算反应的浓度熵 Q 得, $Q(AgCl)=10^{-10.5}$ , $Q(Ag_2CrO_4)=10^{-17}$ ,二者的浓度熵均小于其对应的溶度积  $K_{sp}$ ,二者不会生成沉淀,A 错误;B 项, $K_{sp}$ 

为难溶物的溶度积,是一种平衡常数,平衡常数只与温度有关,与浓度无关,根据分析可知,二者的溶度积不相同,B 错误;C 项,该反应的平衡常数表达式为  $K=\frac{c(\mathrm{CrO}_4^{2^-})}{c^2(\mathrm{Cl}^-)}$ ,将表达式转化为与两种难溶物的

溶度积有关的式子得  $K = \frac{c(\operatorname{CrO}_4^{2^-})}{c^2(\operatorname{Cl}^-)} = \frac{c(\operatorname{CrO}_4^{2^-}) \cdot c^2(\operatorname{Ag}^+)}{c^2(\operatorname{Cl}^-) \cdot c^2(\operatorname{Ag}^+)} = \frac{K_{\operatorname{sp}}(\operatorname{AgCrO}_4)}{K_{\operatorname{sp}}^2(\operatorname{AgCl})} = \frac{1 \times 10^{-11.7}}{(1 \times 10^{-9.8})^2} = 1 \times 10^{7.9}, \ \ \text{C}$ 正确; D 项,

向 NaCl、Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>均为 0.1mol·L<sup>-1</sup>的混合溶液中滴加 AgNO<sub>3</sub>,开始沉淀时所需要的  $c(Ag^+)$ 分别为  $10^{-8.8}$  和  $10^{-5.35}$ ,说明此时沉淀 Cl<sup>-</sup>需要的银离子浓度更低,在这种情况下,先沉淀的是 AgCl,D 错误;故选 C。

7. (2023•辽宁省选择性考试,15)某废水处理过程中始终保持  $H_2S$  饱和,即  $c(H_2S)=0.1 \text{mol·L-}^1$ ,通过调节 pH 使  $Ni^2+$ 和  $Cd^2+$ 形成硫化物而分离,体系中 pH 与-lgc 关系如下图所示,c 为  $HS^-$ 、 $S^2-Ni^2+$ 和  $Cd^2+$ 的浓度,单位为  $mol\cdot L^{-1}$ 。已知  $K_{sp}(NiS)>K_{sp}(CdS)$ ,下列说法正确的是( )



- A.  $K_{sp}(CdS)=10^{-18.4}$
- C.  $K_{a1}(H_2S)=10^{-8.1}$

- B. ③为 pH 与-lgc(HS-)的关系曲线
- D.  $K_{a2}(H_2S)=10^{-14.7}$

#### 【答案】D

【解析】已知  $H_2S$  饱和溶液中随着 pH 的增大, $H_2S$  的浓度逐渐减小,HS-的浓度增大, $S^2$ -浓度逐渐增大,则有-lgc(HS-)和-lg( $S^2$ -)随着 pH 增大而减小,且相同 pH 相同时,HS-浓度大于  $S^2$ -,即-lgc(HS-)小于-lg( $S^2$ -),则  $Ni^2$ +和  $Cd^2$ +浓度逐渐减小,且  $K_{sp}(NiS) > K_{sp}(CdS)$ 即当  $c(S^2$ -)相同时, $c(Ni^2) > c(Cd^2)$ ,则-lgc( $Ni^2$ -)和-lg( $Cd^2$ -)随着 pH 增大而增大,且有-lgc( $Ni^2$ -)小于-lg( $Cd^2$ -),由此可知曲线①代表  $Cd^2$ -、②代表  $Ni^2$ -、③代表  $S^2$ -,④代表 HS-。A 项,由分析可知,曲线①代表  $Cd^2$ -、③代表  $S^2$ -,由图示曲线①③交点可知,此时  $c(Cd^2)$ -= $c(S^2$ -)= $10^{-13}$ mol/L,则有  $K_{sp}(CdS)$ = $c(Cd^2$ -)· $c(S^2$ -)= $10^{-13}$ × $10^{-13}$ = $10^{-26}$ ,A 错误 B 项,③为 pH 与-lg( $S^2$ -)的关系曲线,B 错误;C 项,曲线④代表 HS-,由图示曲线④两点坐标可知,此时  $c(H^+)$ = $10^{-1.6}$ mol/L 时,

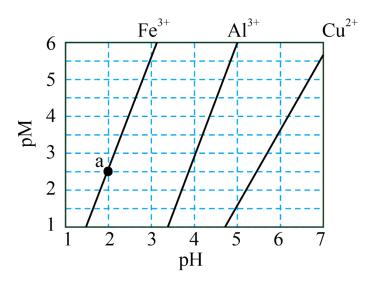
$$c(HS^-)=10^{-6.5} mol/L$$
,  $K_{a1}(H_2S) = \frac{c(H^+)c(HS^-)}{c(H_2S)} = \frac{10^{-1.6} \times 10^{-6.5}}{0.1} = 10^{-7.1}$ 或者当  $c(H^+)=10^{-4.2} mol/L$  时,

$$c(HS^{-})=10^{-3.9} \text{ mol/L}, \quad K_{a1}\left(H_{2}S\right)=\frac{c\left(H^{+}\right)c\left(HS^{-}\right)}{c\left(H_{2}S\right)}=\frac{10^{-4.2}\times10^{-3.9}}{0.1}=10^{-7.1}\text{ , C 错误 D 项, 已知 Ka$_{1}Ka$_{2}=0.1}$$

$$\frac{c(H^{^{+}})c(HS^{^{-}})}{c(H_{2}S)} \times \frac{c(H^{^{+}})c(S^{^{2-}})}{c(HS^{^{-}})} = \frac{c^{^{2}}(H^{^{+}})c(S^{^{2-}})}{c(H_{2}S)}, \quad \text{由 曲 线 ③ 两 点 坐 标 可 知 , 当 } c(H^{^{+}})=10^{-4.9} mol/L \ \, \text{时 } ,$$

$$c(S^{2\text{-}})=10^{\text{-}13} \text{mol/L}$$
 , 或者当  $c(H^{+})=10^{\text{-}6.8} \text{mol/L}$  时,  $c(S^{2\text{-}})=10^{\text{-}9.2} \text{mol/L}$  ,故有  $Ka_{1}Ka_{2}=\frac{c^{2}(H^{+})c(S^{2\text{-}})}{c(H_{2}S)}=10^{\text{-}9.2} \text{mol/L}$  ,故有  $C(S^{2\text{-}})=10^{\text{-}9.2} \text{mol/L}$  ,我有  $C(S^{2\text{-}})=10^{\text{-}9.2} \text{mol/L}$  ,我有

8. (2023•全国甲卷,13)下图为 Fe (OH)<sub>3</sub>、Al(OH)<sub>3</sub>和 Cu(OH)<sub>2</sub>在水中达沉淀溶解平衡时的 pM – pH 关系图(pM =  $-lg \left\lceil c(M) / \left( mol \cdot L^{-1} \right) \right\rceil$ ;  $c(M) \le 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$  可认为 M 离子沉淀完全)。下列叙述正确的是( )

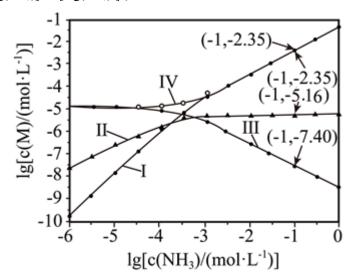


- A. 由 a 点可求得 K<sub>sp</sub>[Fe (OH)<sub>3</sub>]=10<sup>-8.5</sup>
- B. pH=4 时 Al(OH)<sub>3</sub>的溶解度为 $\frac{10^{-10}}{3}$  mol·L<sup>-1</sup>
- C. 浓度均为 0.01 mol·L<sup>-1</sup> 的  $Al^{3+}$ 和  $Fe^{3+}$  可通过分步沉淀进行分离
- D. Al<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>混合溶液中  $c(Cu^{2+})=0.2$ mol·L<sup>-1</sup>时二者不会同时沉淀

#### 【答案】C

【解析】A 项,由点 a(2,2.5)可知,此时 pH=2,pOH=12,则  $K_{\rm sp}$ [Fe (OH)<sub>3</sub>] =c(Fe<sup>3+</sup>)·c<sup>3</sup>(OH·)= $10^{-2.5}$ ×( $10^{-12}$ )<sup>3</sup>= $10^{-38.5}$ ,故 A 错误 B 项,由点(5,6)可知,此时 pH=5,pOH=9,则  $K_{\rm sp}$ [Al(OH)<sub>3</sub>] =c Al<sup>3+</sup>)·c<sup>3</sup>(OH·)= $10^{-6}$ ×( $10^{-9}$ )<sup>3</sup>= $10^{-33}$ ,pH=4 时 Al(OH)<sub>3</sub>的溶解度为 $\frac{10^{-33}}{(10^{-10})^3}$ = $10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup>,故 B 错误;C 项,由图可知,当铁离子完全沉淀时,铝离子尚未开始沉淀,可通过调节溶液 pH 的方法分步沉淀 Al<sup>3+</sup>和 Fe<sup>3+</sup>,故 C 正确;D 项,由图可知,Al<sup>3+</sup>沉淀完全时,pH 约为 4.7,Cu<sup>2+</sup>刚要开始沉淀,此时 c(Cu<sup>2+</sup>)=0.1mol·L<sup>-1</sup>,若 c(Cu<sup>2+</sup>)=0.2mol·L<sup>-1</sup>>0.1mol·L<sup>-1</sup>,则 Al<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>会同时沉淀,故 D 错误:故选 C。

9. (2023•全国新课标卷, 13)向 AgCl 饱和溶液(有足量 AgCl 固体)中滴加氨水,发生反应 Ag+NH<sub>3</sub> —— [Ag(NH<sub>3</sub>)]+和[Ag(NH<sub>3</sub>)]+NH<sub>3</sub> —— [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]+, lg [c(M)/(mol·L<sup>-1</sup>)]与 lg [c(NH<sub>4</sub>+)/(mol·L<sup>-1</sup>)]的关系如下图所示 (其中 M 代表 Ag+、Cl-、[Ag(NH<sub>3</sub>)]+或[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]+)。



下列说法错误的是( )

- A. 曲线 I 可视为 AgCl 溶解度随 NH3浓度变化曲线
- B. AgCl 的溶度积常数 K<sub>sp</sub>(AgCl)= c(Ag+)·c(Cl-)=1.0×10-9.75
- C. 反应 $[Ag(NH_3)]^++NH_3 \Longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+$ 的平衡常数 K 的值为  $10^{3.81}$
- D.  $c(NH_3)=0.01$ mol·L<sup>-1</sup>时,溶液中 $c\{[Ag(NH_3)_2]^+\}>c\{[Ag(NH_3)]^+\}>c(Ag^+)$

#### 【答案】A

【解析】首先确定曲线,曲线 I,开始时浓度最小,依据题意,最小的[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>,曲线 II,浓度先增大后减少,依据题意,是[Ag(NH<sub>3</sub>)]<sup>+</sup>,曲线 II,Ⅳ开始浓度一样,是 Ag<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>,曲线 II浓度后减少,说明是 Ag<sup>+</sup>,曲线 IV浓度后增大,说明是 Cl<sup>-</sup>。A 项,曲线 I 为二氨合银离子与氨气浓度对数变化的曲线,故 A 错误; B 项,曲线 I、II、III、III、IV分别表示二氨合银离子、一氨合银离子、银离子、氯离子与氨气浓度对数变化的曲线,由图可知,当氨分子浓度为 10<sup>-1</sup>mol/L 时,溶液中银离子和氯离子浓度分别为 10<sup>-7,40</sup>mol/L、10<sup>-2,35</sup>mol/L,则氯化银的溶度积为 10<sup>-2,35</sup>×10<sup>-7,40</sup>=10<sup>-9,75</sup>,故 B 正确; C 项,由图可知,氨分子浓度对数为-1 时,溶液中二氨合银离子和一氨合银离子的浓度分别为 10<sup>-2,35</sup>mol/L 和 10<sup>-5,16</sup>mol/L,

则[Ag(NH<sub>3</sub>)]++NH<sub>3</sub> = [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]+的平衡常数 
$$K = \frac{c[Ag(NH_3)^+]}{c[Ag(NH_3)^+]c(NH_3)} = \frac{c[Ag(NH_3)^+]}{c[Ag(NH_3)^+]} = \frac{$$

$$\frac{c\Big[Ag\big(NH_3\big)^+\Big]}{c\Big[Ag\big(NH_3\big)^+\Big]c\big(NH_3\big)}\frac{10^{-2,35}}{10^{-5.16}\times 10^{-1}} = 10^{3.81}, \ \ \text{故 C 正确;} \ \ D 项,曲线 I、 II 、 III 、 III 、 IV分别表示二氨合银离子、$$

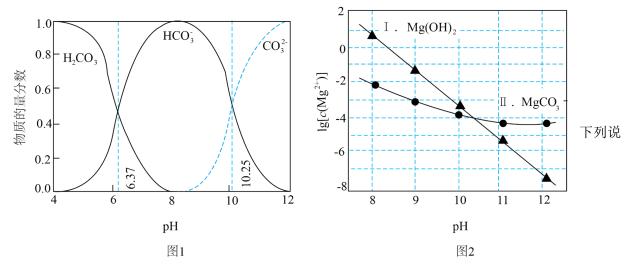
一氨合银离子、银离子、氯离子与氨气浓度对数变化的曲线,则  $c(NH_3)=0.01$  mol·L-1 时,溶液中  $c\{[Ag(NH_3)_2]^+\}$   $>c\{[Ag(NH_3)]^+\}>c(Ag^+)$ ,故 D 正确;故选 A。

10. (2023•北京卷, 14)利用平衡移动原理,分析一定温度下 Mg<sup>2+</sup>在不同 pH 的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

体系中的可能产物。

已知: i.图 1 中曲线表示 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>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  $c(Mg^{2+})\cdot c^2(OH^-)=K_s[Mg(OH)_2)]$ ; 曲线 II 的离子浓度关系符合  $c(Mg^{2+})\cdot c(CO_3^{2-})=K_s(MgCO_3)$  [注: 起始  $c(Na_2CO_3)=0.1$ mol·L<sup>-1</sup>,不同 pH 下  $c(CO_3^{2-})$ 由图 1 得到]。



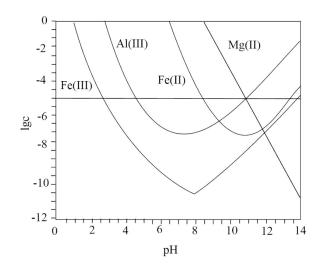
法不正确的是(

- A. 由图 1, pH=10.25,  $c(HCO_3^-)=c(CO_3^{2-})$
- B. 由图 2, 初始状态 pH=11、 $\lg[c(Mg^{2+})]=-6$ , 无沉淀生成
- C. 由图 2, 初始状态 pH=9、 $\lg[c(Mg^{2+})]=-2$ , 平衡后溶液中存在  $c(H_2CO_3)+c(HCO_3)+c(CO_3^{2-})=0.1$ mol·L<sup>-1</sup>
- D. 由图 1 和图 2, 初始状态 pH=8、lg[c(Mg<sup>2+</sup>)]=-1, 发生反应: Mg<sup>2+</sup>+2HCO<sub>3</sub>= MgCO<sub>3</sub>↓+CO<sub>2</sub>↑+H<sub>2</sub>O

#### 【答案】C

【解析】A 项,水溶液中的离子平衡 从图 1 可以看出 pH=10.25 时,碳酸氢根离子与碳酸根离子浓度相同,A 项正确;B 项,从图 2 可以看出 pH=11、 $\lg[c(Mg^{2+})]=-6$  时,该点位于曲线 I 和曲线 II 的下方,不会产生碳酸镁沉淀或氢氧化镁沉淀,B 项正确;C 项,从图 2 可以看出 pH=9、 $\lg[c(Mg^{2+})]=-2$  时,该点位于曲线 II 的上方,会生成碳酸镁沉淀,根据物料守恒,溶液中  $c(H_2CO_3)+c(HCO_3^-)+c(CO_3^{2-})<0.1$ mol·L<sup>-1</sup>,C 项错误;D 项,pH=8 时,溶液中主要含碳微粒是  $HCO_3^-$ ,pH=8, $\lg[c(Mg^{2+})]=-1$  时,该点位于曲线 II 的上方,会生成碳酸镁沉淀,因此反应的离子方程式为  $Mg^{2+}+2HCO_3=MgCO_3\downarrow+CO_2\uparrow+H_2O$ ,D 项正确;故选 C。

11. (2022•福建卷,7)锂辉石是锂的重要来源,其焙烧后的酸性浸出液中含有  $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$ 和  $Mg^{2+}$  杂质离子,可在  $0\sim14$  范围内调节 pH 对其净化(即相关离子浓度  $c<1.0\times10^{-5} mol\cdot L^{-1}$ )。25°C时,lgc 与 pH 关系见下图(碱性过强时  $Fe(OH)_3$  和  $Fe(OH)_2$  会部分溶解)。下列说法正确的是(\_\_\_\_\_)

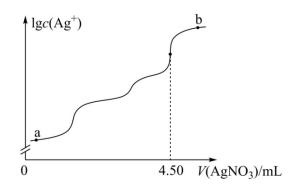


- A. Mg<sup>2+</sup>可被净化的 pH 区间最大
- B. 加入适量 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 可进一步提升净化程度
- C. 净化的先后顺序: Mg<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup>
- D.  $K_{sp}[Fe(OH)_3] < K_{sp}[Fe(OH)_2] < K_{sp}[Al(OH)_3]$

#### 【答案】B

【解析】A 项,对离子净化时,相关离子浓度  $c<10^{-5}$ mol/L,则  $\lg c<-5$ ,由图可知,可作净化的 pH 区间最大的是  $Fe^{3+}$ ,A 错误;B 项,加入适量  $H_2O_2$ ,可将  $Fe^{2+}$ 氧化为  $Fe^{3+}$ ,提高净化程度,B 正确;C 项,由图可知,净化的先后顺序为  $Fe^{3+}$ 、Al $^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、Mg $^{2+}$ ,C 错误;D 项,对离子净化时,相关离子浓度  $c<10^{-5}$ mol/L, $\lg c<-5$ ,,由图可知, $Fe^{3+}$ 完全沉淀的 pH 约为 2.5, $c(H^+)=10^{-2.5}$ mol/L, $c(OH^-)=10^{-11.5}$ mol/L,  $K_{sp}[Fe(OH)_3]=10^{-5}$ mol/L× $(10^{-11.5}$ mol/L) $^3=10^{-39.5}$ ,Al $^3+$ 完全沉淀的 pH 约为 4.5, $c(H^+)=10^{-4.5}$ mol/L, $c(OH^-)=10^{-9.5}$ mol/L, $K_{sp}[Al(OH)_3]=10^{-5}$ mol/L× $(10^{-9.5}$ mol/L) $^3=10^{-33.5}$ , $Fe^{2+}$ 完全沉淀的 pH 约为 8.5,  $c(H^+)=10^{-8.5}$ mol/L, $c(OH^-)=10^{-5.5}$ mol/L, $K_{sp}[Fe(OH)_2]=10^{-5}$ mol/L× $(10^{-5.5}$ mol/L× $(10^{-5.5}$ mol/L) $^2=10^{-16}$ ,则有  $K_{sp}[Fe(OH)_3]< K_{sp}[Al(OH)_3]< K_{sp}[Fe(OH)_2]$ ,D 错误;故选 B。

12. (2022•湖南选择性卷,10)室温时,用 0.100 mol·L-¹ 的标准 AgNO<sub>3</sub> 溶液滴定15.00mL 浓度相等的 Cl·、 Br·和 I-混合溶液,通过电位滴定法获得  $\lg c \left( \mathsf{Ag^+} \right) = V \left( \mathsf{AgNO_3} \right)$  的关系曲线如图所示(忽略沉淀对离子的吸附作用。若溶液中离子浓度小于  $1.0 \times 10^{-5} \mathrm{mol·L^{-1}}$  时,认为该离子沉淀完全。  $K_{\mathrm{sp}}(\mathsf{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$ ,  $K_{\mathrm{sp}}(\mathsf{AgBr}) = 5.4 \times 10^{-13}$ ,  $K_{\mathrm{sp}}(\mathsf{AgI}) = 8.5 \times 10^{-17}$ )。下列说法正确的是(

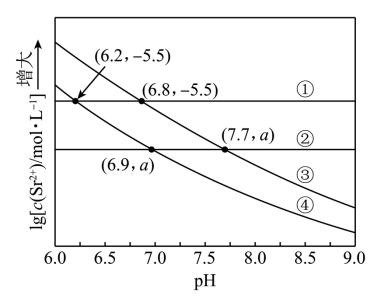


- A. a 点: 有白色沉淀生成
- B. 原溶液中 I 的浓度为 0.100 mol·L<sup>-1</sup>
- C. 当Br 沉淀完全时,已经有部分Cl 沉淀
- D. b 点:  $c(Cl^{-}) > c(Br^{-}) > c(I^{-}) > c(Ag^{+})$

#### 【答案】C

【解析】向含浓度相等的 Cl、 Br和 I·混合溶液中滴加硝酸银溶液,根据三种沉淀的溶度积常数,三种离子沉淀的先后顺序为 I·、Br、Cl·,根据滴定图示,当滴入 4.50mL 硝酸银溶液时,Cl·恰好沉淀完全,此时共消耗硝酸银的物质的量为 4.50mL×10<sup>-3</sup>L/mL×0.1000mol/L=4.5×10<sup>-4</sup>mol,所以 Cl·、 Br和 I·均为 1.5×10<sup>-4</sup>mol。A 项,I·先沉淀,AgI 是黄色的,所以 a 点有黄色沉淀 AgI 生成,故 A 错误 B 项,原溶液中 I·的物质的量为 1.5×10<sup>-4</sup>mol,则 I·的浓度为  $\frac{1.5\times10^{-4}\text{mol}}{0.01500\text{L}}$  =0.0100mol·L·¹,故 B 错误 C 项,当 Br沉淀完全时(Br浓度为 1.0×10<sup>-5</sup>mol/L),溶液中的  $c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{sp}(\text{AgBr})}{c(\text{Br}^-)} = \frac{5.4\times10^{-13}}{1.0\times10^{-5}} = 5.4\times10^{-8}\text{mol/L}$ ,若 Cl·已经开始沉淀,则此时溶液中的  $c(\text{Cl}^-) = \frac{K_{sp}(\text{AgCl})}{c(\text{Ag}^+)} = \frac{1.8\times10^{-13}}{5.4\times10^{-8}} = 3.3\times10^{-3}\text{mol/L}$ ,原溶液中的  $c(\text{Cl}^-) = c(\text{I}^-) = 0.0100\text{mol·L}^{-1}$ ,则已经有部分 Cl·沉淀,故 C 正确 D 项,b 点加入了过量的硝酸银溶液,Ag+浓度最大,则b 点各离子浓度为。 $c(\text{Ag}^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{Br}^-) > c(\text{I}^-) > c(\text{I}^-)$ 

13. (2022•山东卷, 14)工业上以 SrSO<sub>4</sub>(s)为原料生产 SrCO<sub>3</sub>(s), 对其工艺条件进行研究。现有含 SrCO<sub>3</sub>(s) 的 0.1mol·L<sup>-1</sup>、1.0mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液,含 SrSO<sub>4</sub>(s)的 0.1mol·L<sup>-1</sup>、1.0mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液。在一定 pH 范围内,四种溶液中 lg[c(Sr<sup>2+</sup>)/mol·L<sup>-1</sup>]随 pH 的变化关系如图所示。下列说法错误的是(\_\_\_\_\_)



A. 反应 
$$SrSO_4(s)+CO_3^{2-}$$
  $\Longrightarrow$   $SrCO_3(s)+SO_4^{2-}$ 的平衡常数  $K=\frac{K_{sp}\left(SrSO_4\right)}{K_{sp}\left(SrCO_3\right)}$ 

- B. a = -6.5
- C. 曲线④代表含 SrCO<sub>3</sub>(s)的 1.0mol·L-1 溶液的变化曲线
- D. 对含 SrCO<sub>4</sub>(s)且 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 初始浓度均为 1.0mol·L<sup>-1</sup> 的混合溶液, pH ≥ 7.7 时才发生沉淀转化

#### 【答案】D

【解析】分析题给图象,硫酸是强酸,溶液 pH 变化,溶液中硫酸根离子浓度几乎不变,则含硫酸锶固体的硫酸钠溶液中锶离子的浓度几乎不变,pH 相同时,溶液中硫酸根离子越大,锶离子浓度越小,所以曲线①代表含硫酸锶固体的 0.1 mol·L·1 硫酸钠溶液的变化曲线,曲线②代表含硫酸锶固体的 1 mol·L·1 硫酸钠溶液的变化曲线;碳酸是弱酸,溶液 pH 减小,溶液中碳酸根离子离子浓度越小,锶离子浓度越大,pH 相同时,1 mol·L·1 碳酸钠溶液中碳酸根离子浓度大于 0.1 mol·L·1 碳酸钠溶液,则曲线③表示含碳酸锶固体的 0.1 mol·L·1 碳酸钠溶液的变化曲线,曲线④表示含碳酸锶固体的 1 mol·L·1 碳酸钠溶液的变化曲线。A 项,反

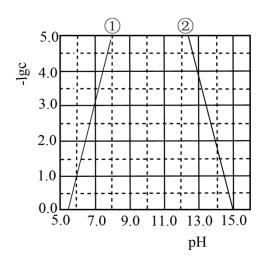
应 
$$SrSO_4(s)+CO_3^{2-}$$
  $\longrightarrow$   $SrCO_3(s)+SO_4^{2-}$ 的平衡常数  $K=\frac{c(SO_4^{2-})c(Sr^{2+})}{c(CO_3^{2-})c(Sr^{2+})}=\frac{K_{sp}(SrSO_4)}{K_{sp}(SrCO_3)}$ ,故A正确 B

项,曲线①代表含硫酸锶固体的 0.1mol/L 硫酸钠溶液的变化曲线,则硫酸锶的溶度积

 $K_{sp}(SrSO_4)=10^{-5.5}\times0.1=10^{-6.5}$ ,温度不变,溶度积不变,则溶液 pH 为 7.7 时,锶离子的浓度为  $\frac{10^{-6.5}}{1 mol/L}$ 

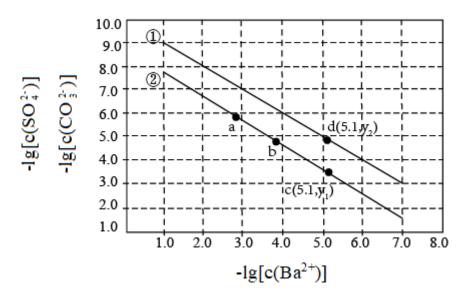
=10<sup>-6.5</sup>,则 a 为-6.5; C 项,曲线④表示含碳酸锶固体的 1 mol·L·1 碳酸钠溶液的变化曲线,故 C 正确 D 项,硫酸是强酸,溶液 pH 变化,溶液中硫酸根离子浓度几乎不变,则含硫酸锶固体的硫酸钠溶液中锶离子的浓度几乎不变,所以硫酸锶的生成与溶液 pH 无关,故 D 错误; 故选 D。

14. (2022•海南省选择性卷,14)某元素 M 的氢氧化物 M(OH)<sub>2</sub>(s)在水中的溶解反应为: M(OH)<sub>2</sub>(s) —— M<sup>2+</sup>(aq)+2OH<sup>-</sup>(aq), M(OH)<sub>2</sub>(s)+2OH<sup>-</sup>(aq) —— M(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>(aq), 25°C, -lgc 与 pH 的关系如图所示, c 为 M<sup>2+</sup> 或 M(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>浓度的值。下列说法错误的是( )



- A. 曲线①代表-lg c(M<sup>2+</sup>)与 pH 的关系
- B. M(OH)<sub>2</sub>的 K<sub>sp</sub>约为 1×10<sup>-10</sup>
- C. 向 c(M<sup>2+</sup>)=0.1mol/L 的溶液中加入 NaOH 溶液至 pH=9.0, 体系中元素 M 主要以 M(OH)<sub>2</sub>(s)存在
- D. 向 c[M(OH)<sub>4</sub><sup>2</sup>-]=0.1mol/L 的溶液中加入等体积 0.4mol/L 的 HCl 后,体系中元素 M 主要以 M<sup>2+</sup> 存在 【答案】BD

15. (2021•全国甲卷,12)已知相同温度下, $K_{sp}(BaSO_4) < K_{sp}(BaCO_3)$ 。某温度下,饱和溶液中一 $\lg[c(SO_4^{2-}), -\lg[c(CO_3^{2-}), 5-\lg[c(Ba^{2+})]]$ 的关系如图所示。



下列说法正确的是( )

- A. 曲线①代表 BaCO3 的沉淀溶解曲线
- B. 该温度下 BaSO<sub>4</sub>的 K<sub>sp</sub>(BaSO<sub>4</sub>)值为 1.0×10<sup>-10</sup>
- C. 加适量 BaCl<sub>2</sub> 固体可使溶液由 a 点变到 b 点

D. 
$$c(Ba^{2+})=10^{-5.1}$$
 时两溶液中 $\frac{c(SO_4^{2-})}{c(CO_3^{2-})}=10^{y_2-y_1}$ 

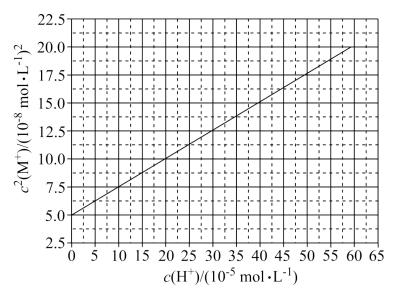
#### 【答案】B

【解析】因 BaCO<sub>3</sub>、BaSO<sub>4</sub>均为难溶物,饱和溶液中一lg[ $c(Ba^{2+})$ ]+{一lg[ $c(SO_4^{2-})$ ]}=一lg[ $c(Ba^{2+})$ × $c(SO_4^{2-})$ ]=一lg[ $K_{sp}(BaSO_4)$ ],同理可知溶液中一lg[ $c(Ba^{2+})$ ]+{一lg[ $c(CO_3^{2-})$ ]}=一lg[ $K_{sp}(BaCO_3)$ ],因  $K_{sp}(BaSO_4)$ </br/>  $K_{sp}(BaCO_3)$ ,则一lg[ $K_{sp}(BaCO_3)$ ]</br/> <—lg[ $(CO_3^{2-})$ ]+{一lg[ $(CO_3^{2-})$ ]+{一lg[ $(CO_3^{2-})$ ]+}=-lg[ $(CO_3^{2-})$ ]+ []与一lg[ $(CO_3^{2-})$ ]的关系,曲线②为一lg[ $(CO_3^{2-})$ ]+ []与一lg[ $(CO_3^{2-})$ ]的关系。A 项,由题可知,曲线上的点均为饱和溶液中微粒浓度关系,由上述分析可知,曲线①为 BaSO<sub>4</sub>的沉淀溶解曲线,故 A 错误 B 项,曲线①为 BaSO<sub>4</sub>溶液中一lg[ $(CO_3^{2-})$ ]+ []与一lg[ $(CO_4^{2-})$ ]的关系,由图可知,当溶液中一lg[ $(CO_4^{2-})$ ]=3 时,一lg[ $(CO_4^{2-})$ =7,则一lg[ $(CO_4^{2-})$ ]+3=10,因此  $(CO_4^{2-})$ +3=10,因此  $(CO_4^{2-})$ +3=10,因此  $(CO_4^{2-})$ +3=10,因此  $(CO_4^{2-})$ +3=10,因为 BaSO<sub>4</sub>中心 BaSO

上方移动,故 C 错误; D 项,由图可知,当溶液中 
$$c(\mathrm{Ba^{2+}})=10^{-5.1}$$
时,两溶液中  $\frac{c\left(\mathrm{SO_4^{2-}}\right)}{c\left(\mathrm{CO_3^{2-}}\right)}=\frac{10^{-y_2}}{10^{-y_1}}=$ 

10<sup>y1-y2</sup>, 故D错误; 故选B。

16.  $(2021 \cdot 2021 \cdot 2$ 



下列叙述错误的是( )

- A. 溶液 pH=4 时, $c(M^+) \le 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$
- B. MA 的溶度积度积 K<sub>sp</sub>(MA)=5.0×10<sup>-8</sup>
- C. 溶液 pH = 7 时, $c(M^+) + c(H^+) = c(A^-) + c(OH^-)$
- D. HA 的电离常数 K<sub>a1</sub>(HA)≈2.0×10<sup>-4</sup>

#### 【答案】C

【解析】A 项,由图可知 pH=4,即  $c(H^+)=10\times10^{-5}$ mol/L 时, $c^2(M^+)=7.5\times10^{-8}$ mol/L<sup>2</sup>, $c(M^+)=\sqrt{7.5\times10^{-8}}$ mol/L= $\sqrt{7.5}\times10^{-4}$ mol/L<3.0×10<sup>-4</sup>mol/L,A 正确;B 项,由图可知, $c(H^+)=0$  时,可看作溶液中有较大浓度的 OH<sup>-</sup>,此时 A<sup>-</sup>的水解极大地被抑制,溶液中  $c(M^+)=c(A^-)$ ,则  $K_{sp}(MA)=c(M^+)\times c(A^-)=c^2(M^+)=5.0\times10^{-8}$ ,B 正确;C. 设调 pH 所用的酸为  $H_nX$ ,则结合电荷守恒可知  $c(M^+)+c(H^+)=c(A^-)+c(OH^-)+c(H^+)=c(A^-)+c(OH^-)+c(H^+)=c(A^-)+c(OH^-)+c(H^+)=c(A^-)+c(OH^-)+c(H^+)=c(A^-)+c(OH^-)+c(H^+)=c(A^-)+c(OH^-)+c(H^+)=c(A^-)+c(OH^-)+c(H^+)=c(A^-)+c(OH^-)+c(H^+)=c(A^-)+c(OH^-)+c(H^+)=c(A^-)+c(OH^-)+c(H^+)=c(A^-)+c(OH^-)+c(H^+)+c(H^+)=c(A^-)+c(OH^-)+c(H^+)+c(H^+)=c(A^-)+c(OH^-)+c(H^+)$ 

 $\operatorname{nc}(X^{n-})$ ,题给等式右边缺阴离子部分  $\operatorname{nc}(X^{n-})$ ,C 错误;D 项, $\operatorname{K}_{a}(\operatorname{HA}) = \frac{\operatorname{c}(\operatorname{H}^{+}) \times \operatorname{c}(\operatorname{A}^{-})}{\operatorname{c}(\operatorname{HA})}$  当  $\operatorname{c}(\operatorname{HA}) = \operatorname{c}(\operatorname{A}^{-})$  时,

曲物料守恒知  $c(A^-)+c(HA)=c(M^+)$ ,则  $c(A^-)=\frac{c(M^+)}{2}$ ,  $K_{sp}(MA)=c(M^+)\times c(A^-)=\frac{c^2(M^+)}{2}=5.0\times 10^{-8}$ ,

则  $c^2(M^+)=5.0\times10^8$ , 对应图得此时溶液中  $c(H^+)=2.0\times10^{-4}$ mol/L,

$$K_a(HA) = \frac{c(H^+) \times c(A^-)}{c(HA)} = c(H^+) \approx 2.0 \times 10^{-4}$$
,D 正确; 故选 C。

17. (2019•新课标 II 卷, 12)绚丽多彩的无机颜料的应用曾创造了古代绘画和彩陶的辉煌。硫化镉(CdS) 是一种难溶于水的黄色颜料,其在水中的沉淀溶解平衡曲线如图所示。下列说法错误的是( )

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/105201113010012003