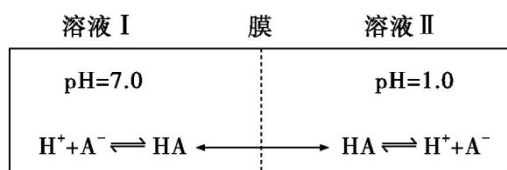


区间六 电解质溶液

NO. 1 “品” 高考考情——考什么?怎么考?精准备考!

命题点1 水溶液中的三大平衡的应用

1. (2022 · 全国乙卷, 13) 常温下, 一元酸 HA 的 $K_a(\text{HA}) = 1.0 \times 10^{-3}$ 。在某体系中, H^+ 与 A^- 离子不能穿过隔膜, 未电离的 HA 可自由穿过该膜(如图所示)。



设溶液中 $c_{\text{总}}(\text{HA}) = c(\text{HA}) + c(\text{A}^-)$, 当达到平衡时, 下列叙述正确的是

(B)

A. 溶液 I 中 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{A}^-)$

B. 溶液 II 中 HA 的电离度 $[\frac{c(\text{A}^-)}{c_{\text{总}}(\text{HA})}]$ 为 $\frac{1}{101}$

C. 溶液 I 和 II 的 $c(\text{HA})$ 不相等

D. 溶液 I 和 II 中的 $c_{\text{总}}(\text{HA})$ 之比为 10^{-4}

解析: 常温下, 溶液 I 的 pH=7.0, 则溶液 I 中

$c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-) + c(\text{A}^-)$, A 错误; 常温下溶液 II

的 pH=1.0, 溶液中 $c(\text{H}^+) = 0.1 \text{ mol/L}$, $K_a(\text{HA}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = 1.0 \times 10^{-3}$, $c_{\text{总}}(\text{HA}) = c(\text{HA}) + c(\text{A}^-)$, 则

$\frac{0.1c(\text{A}^-)}{c_{\text{总}}(\text{HA}) - c(\text{A}^-)} = 1.0 \times 10^{-3}$, 解得 $\frac{c(\text{A}^-)}{c_{\text{总}}(\text{HA})} = \frac{1}{101}$, B 正确;

未电离的 HA 可自由穿过隔膜, 故溶液 I 和 II 中的 $c(\text{HA})$ 相等, C 错误;

由 C 项分析可知, 溶液 I 和 II 中的 $c(\text{HA})$ 相等, 故溶液 I 和 II 中的 $c_{\text{总}}(\text{HA})$

可用 $c(\text{HA})$ 表示后再比较, 根据 $K_a(\text{HA}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = 1.0 \times 10^{-3}$, $c_{\text{总}}(\text{HA}) = c(\text{HA}) + c(\text{A}^-)$ 可得,

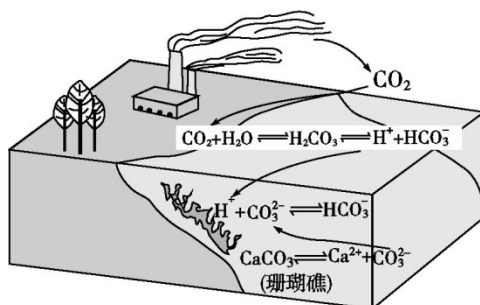
$\frac{c(\text{H}^+) \cdot [c_{\text{总}}(\text{HA}) - c(\text{HA})]}{c(\text{HA})} = 1.0 \times 10^{-3}$, 溶液 I 的 $\text{pH}=7.0$, $c(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ mol/L}$,

则 $c_{\text{总}}(\text{HA}) = (10^4 + 1) c(\text{HA})$, 溶液 II 的 $\text{pH}=1.0$, $c(\text{H}^+) = 0.1 \text{ mol/L}$, 则 $c_{\text{总}}$

$(\text{HA}) = 1.01 c(\text{HA})$, 溶液 I 和 II 中的 $c_{\text{总}}(\text{HA})$ 之比为 $[(10^4 + 1) c(\text{HA})] :$

$[1.01 c(\text{HA})] = (10^4 + 1) : 1.01 \approx 10^4$, D 错误。

2. (2020 • 全国 II 卷, 9) 二氧化碳的过量排放可对海洋生物的生存环境造成很大影响, 其原理如图所示。下列叙述错误的是 (C)



A. 海水酸化能引起 HCO_3^- 浓度增大、 CO_3^{2-} 浓度减小

B. 海水酸化能促进 CaCO_3 的溶解, 导致珊瑚礁减少

C. CO_2 能引起海水酸化, 其原理为 $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

D. 使用太阳能、氢能等新能源可改善珊瑚的生存环境

解析: 根据图示可知 CO_2 的过量排放, 能导致海水中 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ 平衡右移; H^+ 又能与珊瑚礁溶解生成的 CO_3^{2-} 结合生成 HCO_3^- , 促使 $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ 平衡右移, 从而使珊瑚礁减少。结合上述分析可知, 海水酸化使海水中 H^+ 和 HCO_3^- 的浓度均增大, 使海水中 CO_3^{2-} 的浓度减小, A 项正确; H^+ 可结合珊瑚礁溶解产生的 CO_3^{2-} , 故能促进 CaCO_3 的溶解, 使珊瑚礁减少, B 项正确; CO_2 引起海水酸化的原理为 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$, C 项错误; 使用太阳能、氢能等新能源, 能有效减少 CO_2 的排放, 利于改善珊瑚的生存环境, D 项正确。

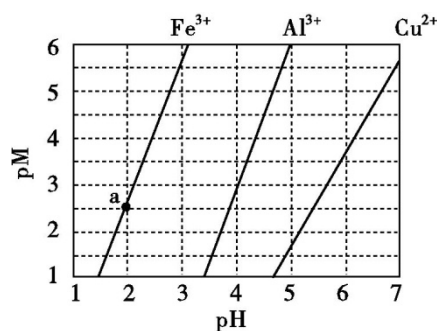
3. (2019 · 全国III卷, 11) 设 N_A 为阿伏加德罗常数值。关于常温下 $\text{pH}=2$ 的 H_3PO_4 溶液, 下列说法正确的是(B)

- A. 每升溶液中的 H^+ 数目为 $0.02N_A$
- B. $c(\text{H}^+) = c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + 2c(\text{HPO}_4^{2-}) + 3c(\text{PO}_4^{3-}) + c(\text{OH}^-)$
- C. 加水稀释使电离度增大, 溶液 pH 减小
- D. 加入 NaH_2PO_4 固体, 溶液酸性增强

解析: 常温下 $\text{pH}=2$, 则溶液中氢离子浓度是 0.01 mol/L , 因此每升溶液中 H^+ 数目为 $0.01N_A$, A 错误; 根据电荷守恒可知, B 正确; 加水稀释促进电离, 电离度增大, 但氢离子浓度减小, pH 增大, C 错误; 加入 NaH_2PO_4 固体, H_2PO_4^- 浓度增大, 抑制磷酸的电离, 溶液的酸性减弱, D 错误。

命题点2 数形结合突破形形色色的电解质图像

1. (2023 · 全国甲卷, 13) 如图为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 在水中达沉淀溶解平衡时的 $\text{pM}-\text{pH}$ 关系图 ($\text{pM} = -\lg[c(\text{M})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})]$; $c(\text{M}) \leq 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 可认为 M 离子沉淀完全)。下列叙述正确的是(C)



- A. 由 a 点可求得 $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 10^{-8.5}$
- B. $\text{pH}=4$ 时 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的溶解度为 $\frac{10^{-10}}{3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- C. 浓度均为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 可通过分步沉淀进行分离
- D. Al^{3+} 、 Cu^{2+} 混合溶液中 $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时二者不会同时沉淀

解析:由点 a (2, 2.5) 可知, 此时 $\text{pH}=2$, $\text{pOH}=12$, 则

$K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]=c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-)=10^{-2.5} \times (10^{-12})^3=10^{-38.5}$, 故 A 错误; 由点

(5, 6) 可知, 此时 $\text{pH}=5$, $\text{pOH}=9$, 则

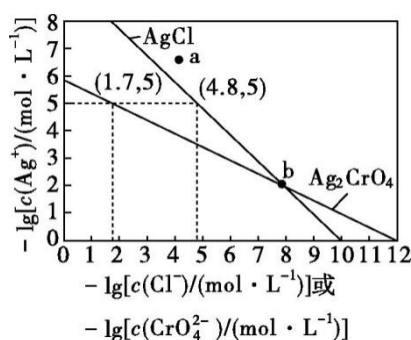
$K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3]=c(\text{Al}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-)=10^{-6} \times (10^{-9})^3=10^{-33}$, $\text{pH}=4$ 时 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的

溶解度为 $\frac{10^{-33}}{(10^{-10})^3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}=10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 B 错误; 由题图可知, 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^{3+} 和 Fe^{3+} , 故 C 正确; 由题图可知, Al^{3+} 沉淀完全时, pH 约为 4.7, 在此 pH 下 Cu^{2+} 刚开始沉淀的浓度为 $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而题中 $c(\text{Cu}^{2+})=0.2$

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} > 0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 会同时沉淀, 故 D 错误。

2. (2023 · 全国乙卷, 13) 一定温度下, AgCl 和 Ag_2CrO_4 的沉淀溶解平衡曲线如图所示。



下列说法正确的是(C)

A. a 点条件下能生成 Ag_2CrO_4 沉淀, 也能生成 AgCl 沉淀

B. b 点时, $c(\text{Cl}^-)=c(\text{CrO}_4^{2-})$, $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})=K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$

C. $\text{Ag}_2\text{CrO}_4+2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{AgCl}+\text{CrO}_4^{2-}$ 的平衡常数 $K=10^{7.9}$

D. 向 NaCl 、 Na_2CrO_4 均为 $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合溶液中滴加 AgNO_3 溶液, 先产生 Ag_2CrO_4 沉淀

解析:根据图像,由(1.7, 5)可得到 Ag_2CrO_4 的溶度积

$$K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-}) = (1 \times 10^{-5})^2 \times 1 \times 10^{-1.7} = 10^{-11.7}, \text{由}$$

(4.8, 5)可得到 AgCl 的溶度积

$$K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = 1 \times 10^{-5} \times 1 \times 10^{-4.8} = 10^{-9.8}。假设 a 点坐标为$$

(4, 6.5), 此时分别计算反应的浓度商 Q

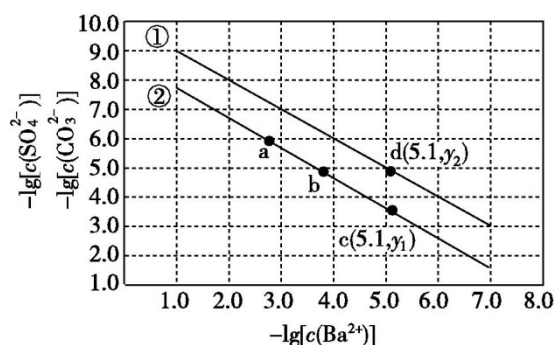
得, $Q(\text{AgCl}) = 10^{-10.5}$, $Q(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 10^{-17}$, 两者的浓度商均小于其对应的溶度积 K_{sp} , 不会生成两者沉淀, A 错误; 根据分析可知, 两者的溶度积不相同, B 错误; 该反应的平衡常数表达式为 $K = \frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c^2(\text{Cl}^-)}$, 将表达式转化为与

$$\text{两种难溶物的溶度积有关的式子得 } K = \frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c^2(\text{Cl}^-)} = \frac{c(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot c^2(\text{Ag}^+)}{c^2(\text{Cl}^-) \cdot c^2(\text{Ag}^+)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{K_{\text{sp}}^2(\text{AgCl})} = \frac{10^{-11.7}}{(10^{-9.8})^2} = 10^{7.9}, \text{C 正确; 向 NaCl、Na}_2\text{CrO}_4 \text{ 均为 } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

的混合溶液中滴加 AgNO_3 溶液, 开始沉淀时所需要的 $c(\text{Ag}^+)$ 分别为

$10^{-8.8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $10^{-5.35} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明此时沉淀 Cl^- 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。

3. (2021 · 全国甲卷, 12) 已知相同温度下, $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) < K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3)$ 。某温度下, 饱和溶液中 $-\lg[c(\text{SO}_4^{2-})]$ 、 $-\lg[c(\text{CO}_3^{2-})]$ 与 $-\lg[c(\text{Ba}^{2+})]$ 的关系如图所示。



下列说法正确的是(B)

A. 曲线①代表 BaCO_3 的沉淀溶解曲线

B. 该温度下 BaSO_4 的 $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)$ 值为 1.0×10^{-10}

C. 加适量 BaCl_2 固体可使溶液由 a 点变到 b 点

D. $c(\text{Ba}^{2+}) = 10^{-5.1}$ 时两溶液中 $\frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = 10^{y_2 - y_1}$

解析: $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) < K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3)$, 当 $-\lg[c(\text{Ba}^{2+})] = 5.1$ 时, 即 $c(\text{Ba}^{2+}) = 10^{-5.1}$

时, $y_1 < y_2$, 所以阴离子浓度 c 点 $>$ d 点, 即 c 点对应的 K_{sp} 要大些, 根据 K_{sp}

的大小可知, 曲线②代表 BaCO_3 的沉淀溶解曲线, 曲线①代表 BaSO_4 的

沉淀溶解曲线, A 错误; 曲线①, 当 $-\lg[c(\text{Ba}^{2+})] = 4.0$

时, $-\lg[c(\text{SO}_4^{2-})] = 6.0$, 则 $c(\text{Ba}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-4}$ 、 $c(\text{SO}_4^{2-}) = 1.0 \times 10^{-6}$, 所

以 $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) = c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) = 1.0 \times 10^{-10}$, B 正确; 加入适量 BaCl_2 固

体后, 由于 $c(\text{Ba}^{2+})$ 增大, 所以 $\text{BaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ 平衡逆向

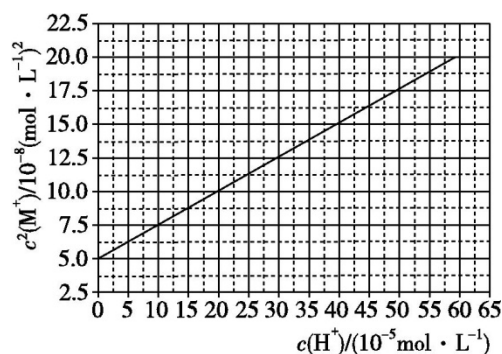
移动, $c(\text{CO}_3^{2-})$ 减小, 所以溶液应该由 b 点变到 a 点, C 错误; 由题图中

数据可知, $c(\text{Ba}^{2+}) = 10^{-5.1}$ 时, $\frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{10^{-y_2}}{10^{-y_1}} = 10^{y_1 - y_2}$, D 错误。

4. (2021 · 全国乙卷, 13) HA 是一元弱酸, 难溶盐 MA 的饱和溶液中 $c(\text{M}^+)$

随 $c(\text{H}^+)$ 而变化, M^+ 不发生水解。实验发现, 298 K 时 $c^2(\text{M}^+) \sim c(\text{H}^+)$ 为线

性关系, 如图中实线所示。下列叙述错误的是 (C)



A. 溶液 $\text{pH}=4$ 时, $c(\text{M}^+) < 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

B. MA 的溶度积 $K_{\text{sp}}(\text{MA}) = 5.0 \times 10^{-8}$

C. 溶液 $\text{pH}=7$ 时, $c(\text{M}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-) + c(\text{OH}^-)$

D. HA 的电离常数 $K_a(\text{HA}) \approx 2.0 \times 10^{-4}$

解析: HA 为弱酸, 电离方程式为 $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$, 电离常数 $K_a(\text{HA}) =$

$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$; MA 是难溶电解质, 存在 $\text{MA}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{M}^+(\text{aq}) + \text{A}^-(\text{aq})$, 溶度积

$K_{\text{sp}}(\text{MA}) = c(\text{M}^+) \cdot c(\text{A}^-)$; A⁻ 在溶液中发生水解, 水解反应的离子方程式

为 $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$; 在溶液中, 根据物料守恒, $c(\text{M}^+) = c(\text{A}^-) + c(\text{HA})$ 。

$$K_a(\text{HA}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{M}^+) - c(\text{A}^-)} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot \frac{K_{\text{sp}}(\text{MA})}{c(\text{M}^+)}}{c(\text{M}^+) - \frac{K_{\text{sp}}(\text{MA})}{c(\text{M}^+)}} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot K_{\text{sp}}(\text{MA})}{c^2(\text{M}^+) - K_{\text{sp}}(\text{MA})},$$

则 $c^2(\text{M}^+) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{MA})}{K_a(\text{HA})} \cdot c(\text{H}^+) + K_{\text{sp}}(\text{MA})$, $c^2(\text{M}^+)$ 与 $c(\text{H}^+)$ 呈线性关系, 其中

$\frac{K_{\text{sp}}(\text{MA})}{K_a(\text{HA})}$ 表示斜率, $K_{\text{sp}}(\text{MA})$ 表示截距。由题图可以看

出, $K_{\text{sp}}(\text{MA}) = 5.0 \times 10^{-8}$, $c(\text{H}^+) = 10 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

时, $c^2(\text{M}^+) = 7.5 \times 10^{-8} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2$, 则 $\frac{K_{\text{sp}}(\text{MA})}{K_a(\text{HA})} = \frac{c^2(\text{M}^+) - K_{\text{sp}}(\text{MA})}{c(\text{H}^+)} =$

$$\frac{(7.5 - 5.0) \times 10^{-8}}{10 \times 10^{-5}} = 2.5 \times 10^{-4}, \text{ 故 } K_a(\text{HA}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{MA})}{2.5 \times 10^{-4}} = \frac{5.0 \times 10^{-8}}{2.5 \times 10^{-4}} = 2.0 \times 10^{-4}。$$

当溶液 pH=4 时, $c(\text{H}^+) = 10 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由题图可以看

出, $c^2(\text{M}^+) = 7.5 \times 10^{-8} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2$, 因此 $c(\text{M}^+) = \sqrt{7.5 \times 10^{-8}}$

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} < 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, A 正确; 由上述分析可知

$K_{\text{sp}}(\text{MA}) = 5.0 \times 10^{-8}$, $K_a(\text{HA}) = 2.0 \times 10^{-4}$, B、D 正确; 题干中 $c^2(\text{M}^+) \sim c(\text{H}^+)$

为线性关系, 即加入的酸不是 HA, 应为另外一种强酸, 则溶液 pH=7 时

的电荷守恒式 $c(\text{M}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-) + c(\text{OH}^-)$ 中还缺少一种阴离子(强酸的

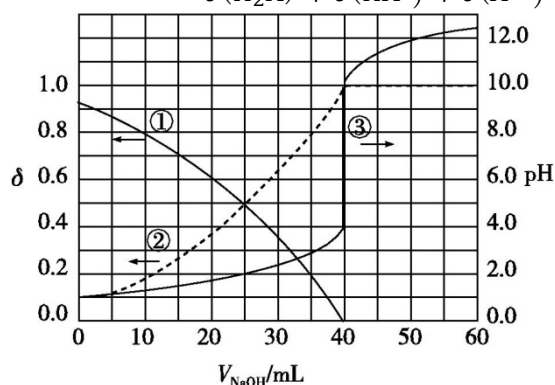
阴离子), C 错误。

5. (2020 • 全国 I 卷, 13) 以酚酞为指示剂, 用 $0.100 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的

NaOH 溶液滴定 20.00 mL 未知浓度的二元酸 H_2A 溶液。溶液中, pH、分

布系数 δ 随滴加 NaOH 溶液体积 V_{NaOH} 的变化关系如图所示。

[比如 A^{2-} 的分布系数: $\delta(A^{2-}) = \frac{c(A^{2-})}{c(H_2A) + c(HA^-) + c(A^{2-})}$]



下列叙述正确的是(C)

A. 曲线①代表 $\delta(H_2A)$, 曲线②代表 $\delta(HA^-)$

B. H_2A 溶液的浓度为 $0.2000 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

C. HA^- 的电离常数 $K_a = 1.0 \times 10^{-2}$

D. 滴定终点时, 溶液中 $c(Na^+) < 2c(A^{2-}) + c(HA^-)$

解析: 由题图可知, 加入 40 mL NaOH 溶液时达到滴定终点, 又因为 H_2A 为二元酸, 则 H_2A 溶液的浓度为 $0.1000 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 由题图可知, 没有加入 NaOH 溶液时, H_2A 溶液的 pH 约为 1.0, 分析可知 H_2A 第一步完全电离, 曲线①代表 $\delta(HA^-)$, 曲线②代表 $\delta(A^{2-})$, A、B 项错误; 由题图可知 $\delta(HA^-) = \delta(A^{2-})$ 时溶液 pH=2.0, 即 $c(HA^-) = c(A^{2-})$ 时溶液 pH=2.0, 则

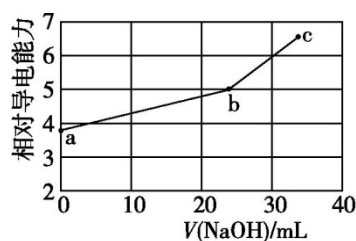
$$K_a(HA^-) = \frac{c(H^+) \cdot c(A^{2-})}{c(HA^-)} = 1.0 \times 10^{-2}, \text{ C 项正确; 滴定终点时溶液中存在的}$$

离子有 Na^+ 、 H^+ 、 A^{2-} 、 HA^- 、 OH^- , 根据电荷守恒有

$$c(Na^+) + c(H^+) = 2c(A^{2-}) + c(HA^-) + c(OH^-), \text{ 此时 } c(H^+) < c(OH^-), \text{ 则}$$

$$c(Na^+) > 2c(A^{2-}) + c(HA^-), \text{ D 项错误。}$$

6. (2019 · 全国 I 卷, 11) NaOH 溶液滴定邻苯二甲酸氢钾 (邻苯二甲酸 H_2A 的 $K_{a1} = 1.1 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 3.9 \times 10^{-6}$) 溶液, 混合溶液的相对导电能力变化曲线如图所示, 其中 b 点为反应终点。下列叙述错误的是(C)



A. 混合溶液的导电能力与离子浓度和种类有关

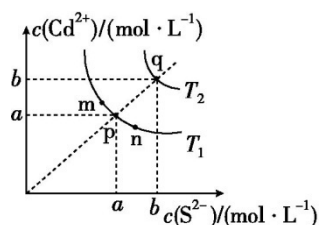
B. Na^+ 与 A^{2-} 的导电能力之和大于 HA^- 的

C. b 点的混合溶液 $\text{pH}=7$

D. c 点的混合溶液中, $c(\text{Na}^+) > c(\text{K}^+) > c(\text{OH}^-)$

解析: 邻苯二甲酸氢钾为二元弱酸酸式盐, 电离 (K_{a2}) $>$ 水解 ($\frac{K_w}{K_{a1}}$), 溶液呈酸性, 向邻苯二甲酸氢钾溶液中加入氢氧化钠溶液, 两者反应生成邻苯二甲酸钾和邻苯二甲酸钠, 溶液中 Na^+ 和 A^{2-} 的浓度增大。由图像可知, 混合溶液导电性增强, 说明其导电能力与离子浓度和种类有关, 故 A 正确; a 点和 b 点 K^+ 的物质的量相同, HA^- 转化为 A^{2-} , b 点导电性强于 a 点, 说明 Na^+ 和 A^{2-} 的导电能力之和大于 HA^- 的, 故 B 正确; b 点邻苯二甲酸氢钾溶液与氢氧化钠溶液恰好完全反应生成的邻苯二甲酸钾和邻苯二甲酸钠属于强碱弱酸盐, A^{2-} 在溶液中水解使溶液呈碱性, 溶液 $\text{pH} > 7$, 故 C 错误; b 点生成等物质的量的邻苯二甲酸钾和邻苯二甲酸钠, 溶液中 $c(\text{Na}^+)$ 和 $c(\text{K}^+)$ 相等, c 点是继续加入氢氧化钠溶液后的混合溶液, 则溶液中 $c(\text{Na}^+) > c(\text{K}^+)$, 由图可知, a 点到 b 点加入氢氧化钠溶液的体积大于 b 点到 c 点加入氢氧化钠溶液的体积, 则溶液中 $c(\text{K}^+) > c(\text{OH}^-)$, 溶液中三者大小顺序为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{K}^+) > c(\text{OH}^-)$, 故 D 正确。

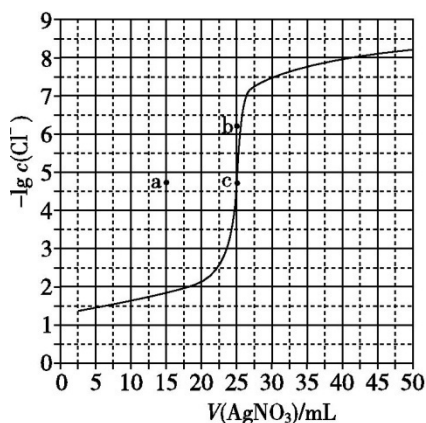
7. (2019 • 全国 II 卷, 12) 绚丽多彩的无机颜料的应用曾创造了古代绘画和彩陶的辉煌。硫化镉 (CdS) 是一种难溶于水的黄色颜料, 其在水中的沉淀溶解平衡曲线如图所示。下列说法错误的是 (B)



- A. 图中 a 和 b 分别为 T_1 、 T_2 温度下 CdS 在水中的溶解度
- B. 图中各点对应的 K_{sp} 的关系为: $K_{sp}(m) = K_{sp}(n) < K_{sp}(p) < K_{sp}(q)$
- C. 向 m 点的溶液中加入少量 Na_2S 固体, 溶液组成由 m 沿 mpn 线向 p 方向移动
- D. 温度降低时, q 点的饱和溶液的组成由 q 沿 qp 线向 p 方向移动

解析: CdS 在水中存在沉淀溶解平衡 $\text{CdS}(s) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}(aq) + \text{S}^{2-}(aq)$, 其溶度积 $K_{sp} = c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})$, 在饱和溶液中, 数值上 $c(\text{Cd}^{2+}) = c(\text{S}^{2-}) = S$ (溶解度), 结合图像可以看出, 图中 a 和 b 分别表示 T_1 和 T_2 温度下 CdS 的溶解度, A 项正确; m、n 和 p 点均为温度 T_1 条件下所测的对应离子浓度, 则其溶度积相同, B 项错误; m 点达到沉淀溶解平衡, 向其中加入硫化钠固体后, 平衡向逆反应方向移动, $c(\text{Cd}^{2+})$ 减小, $c(\text{S}^{2-})$ 增大, 溶液组成由 m 沿 mpn 线向 p 方向移动, C 项正确; 从图像中可以看出, $T_2 > T_1$, 温度降低时, q 点对应饱和溶液的溶解度下降, 溶液中的 $c(\text{Cd}^{2+})$ 与 $c(\text{S}^{2-})$ 同时减小, 会沿 qp 线向 p 方向移动, D 项正确。

8. (2018 • 全国 III 卷, 12) 用 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 滴定 $50.0 \text{ mL } 0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cl}^-$ 溶液的滴定曲线如图所示。下列有关描述错误的是 (C)



- A. 根据曲线数据计算可知 $K_{sp}(\text{AgCl})$ 的数量级为 10^{-10}
- B. 曲线上各点的溶液满足关系式 $c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = K_{sp}(\text{AgCl})$
- C. 相同实验条件下, 若改为 $0.0400 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cl}^-$, 反应终点 c 移到 a
- D. 相同实验条件下, 若改为 $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Br}^-$, 反应终点 c 向 b 方向移动

解析: 由题图可知, 当 AgNO_3 溶液的体积为 50.0 mL 时, 溶液中的 $c(\text{Cl}^-)$ 略小于 $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时混合溶液中 $c(\text{Ag}^+) =$

$$\frac{0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 50.0 \text{ mL} - 0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 50.0 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} = 2.5 \times 10^{-2}$$

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 $K_{sp}(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) \approx 2.5 \times 10^{-2} \times 10^{-8} = 2.5 \times 10^{-10}$, A

正确; 因反应过程中有沉淀生成, 溶液中必然存在平衡 $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons$

$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, 故曲线上的各点均满足

$c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = K_{sp}(\text{AgCl})$, B 正确; 根据 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow$ 可知, 达到滴

定终点时, 消耗 AgNO_3 溶液的体积为 $\frac{0.0400 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 50.0 \text{ mL}}{0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 20.0$

mL , C 错误; 相同实验条件下, 沉淀相同量的 Cl^- 和 Br^- 消耗的 AgNO_3 的量

相同, 由于 $K_{sp}(\text{AgBr}) < K_{sp}(\text{AgCl})$, 当滴加相等量的 Ag^+ 时, 溶液中

$c(\text{Br}^-) < c(\text{Cl}^-)$, 故反应终点 c 向 b 方向移动, D 正确。

此类题型考查概率极高,基本属于选择题中的压轴题,具有难度高、综合性强等特点。考查热点有三个守恒关系(电荷守恒、物料守恒、质子守恒)、平衡常数相关计算与判断、数量级以及粒子浓度大小排序等。此类题型经常结合滴定进行综合考查,常见的题型难点有对数坐标的理解、多个平衡之间的关系判断及图像的理解等。预测2024年将有很大概率进行考查,且考法可能较为新颖。

NO.2 “讲”必备知识——考什么,讲什么,实现精讲!

知能点1 —— 溶液中三大平衡及影响因素

1. 影响弱电解质电离平衡、盐类水解平衡、沉淀溶解平衡的因素

(1) 内因:弱电解质、盐类、难溶电解质的本性。

(2) 外因。

①温度:温度越高,电离程度一般越大、水解程度越大、溶解程度越大(极个别例外,比如温度越高,氢氧化钙溶解度反而越小,其他特殊物质题目一般会给出信息)。

②浓度:单一微粒浓度改变,平衡会向着减弱该微粒浓度改变的方向移动;加水会造成所有微粒浓度减小(除水外,温度不变时 H^+ 、 OH^- 浓度变化相反)。

注意:外加酸、碱、盐以及能反应的物质均从“单一微粒浓度改变”加以认识。例如 CH_3COOH 溶液中加 CH_3COONa 固体,实际上是单独增大了 CH_3COO^- 的浓度,所以 CH_3COOH 电离平衡逆向移动,减弱这种改变。

2. 水的电离影响因素

水是一种极弱的电解质,可以根据普通弱电解质电离平衡影响因素分析。

- (1) 外加酸碱:抑制水的电离。
- (2) 外加含弱离子的盐:促进水的电离。
- (3) 加热促进水的电离。

知能点2 溶液中四大常数的关系及综合应用

1. 四大常数

- (1) 水的离子积常数 K_w 。
- (2) 弱电解质电离常数:弱酸电离常数 K_a (二元弱酸有 K_{a1} 、 K_{a2})、弱碱电离常数 K_b 。
- (3) 盐的水解常数: K_h (多元弱酸根离子有多级水解常数 K_{h1} 、 K_{h2} ……)。
- (4) 沉淀的溶度积常数: K_{sp} 。

注意: K_w 并非水的电离常数, 水的电离常数

$K = \frac{c(H^+) \cdot c(OH^-)}{c(H_2O)}$, $K_w = K \cdot c(H_2O) = c(H^+) \cdot c(OH^-)$ 。所以 K_w 实际上是水的电离常数与溶液中水的浓度的乘积。

2. 所有常数均只与温度有关系 (即温度不变, K 不变)。

3. 常数的运算法则

(1) $K_h = \frac{K_w}{K_a \text{ (或 } K_b \text{)}}$ 。

(2) 多元弱酸可用图示法判断关系, 如二元弱酸 $H_2A: H_2A \xrightleftharpoons{K_{a1}} HA^- \xrightleftharpoons{K_{a2}} A^{2-}$, 则有 $K_{a1} \times K_{h2} = K_w$, $K_{a2} \times K_{h1} = K_w$ 。

4. 熟练掌握各种常数表达式的书写和基本计算, 能运用 Q_c 与各种 K 的关系定量判断各种平衡的移动方向: $Q_c > K$, 平衡逆向移动; $Q_c < K$, 平衡正向移动; $Q_c = K$, 恰好平衡, 可以简单记为“开口向哪。向哪移”。

5. 注意电离度与电离常数、溶解度与溶度积常数的关系(水解度与水解常数关系一般不考查)。

(1) 电离度用 α 表示, 类似于转化率, 不仅与温度有关, 还与浓度有关, 浓度越小电离度越大, 但 $K_{a(或b)}$ 不变, 温度越高一般电离度越大, 此时 $K_{a(或b)}$ 也增大。

(2) 溶解度用 S 表示, 不仅与温度有关, 还与浓度及溶剂有关, 比如在一定温度下, 在 $CaCl_2$ 溶液中 $S(CaCO_3)$ 比较小(溶解受 Ca^{2+} 抑制), 但 $K_{sp}(CaCO_3)$ 不变。

知能点3 溶液中粒子浓度关系比较

1. 弱酸、弱碱的电离

(1) 电解质越弱, 电离程度越小, 电离出的离子浓度通常越低。

(2) $K_{a1} \gg K_{a2}$, 所以一级电离出的离子浓度大于二级电离出的离子浓度。

2. 盐类的水解

(1) 盐的弱离子对应的弱电解质越弱, 弱离子水解程度就越大。

(2) $K_{h1} \gg K_{h2}$ 。

3. 弱电解质电离以及盐类水解的程度都很小

通常弱电解质电离度多数在 10% 以内, 多数盐类单水解时水解度在 1% 以内, 但注意题目所给条件, 有例外的情况。

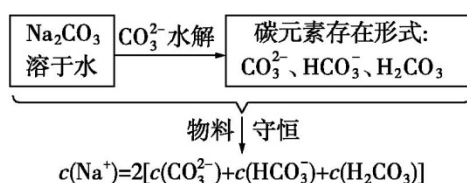
4. 依据“三大守恒”突破离子浓度的关系

(1) 电荷守恒: 阳离子所带正电荷总数=阴离子所带负电荷总数。

如在 Na_2CO_3 溶液中: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-)$ (离子浓度应该乘以离子所带电荷数)。

(2) 物料守恒: 电解质溶液中, 由于某些离子能水解或电离, 会使离子种类增多, 但某些关键性的原子总是守恒的。

如在 Na_2CO_3 溶液中:

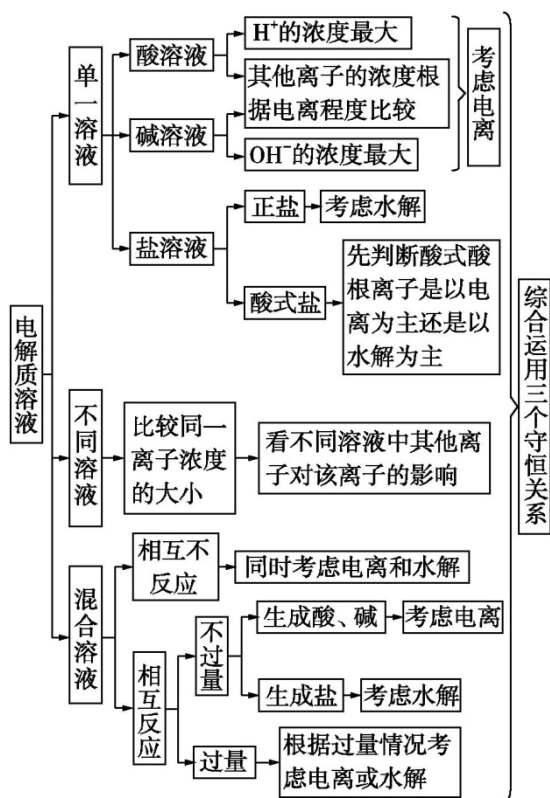


(3) 质子守恒: 基本原理是根据 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, 知道 $c_{\text{水}}(\text{H}^+) = c_{\text{水}}(\text{OH}^-)$, 此关系称为质子守恒。

如在碳酸钠溶液中质子守恒关系式为

$c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)$ (该守恒可由电荷守恒和物料守恒进行加减运算得到)。

5. 分析粒子浓度关系的思维流程

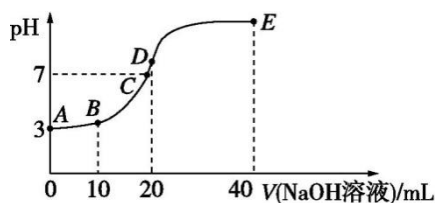


知能点4 电解质溶液类题目处理技巧

1. 电解质溶液类题目的标志: 出现类似 $c(X^-) > c(Y^+) > c(R^+) > c(Z^-)$ 或 $c(Y^+) + c(R^+) = c(Z^-) + c(X^-)$ 的选项, 前者一般属于离子浓度大小比较类题型, 可以根据水解程度、电离程度相对大小解决, 有些也可以根据电荷守恒结合酸碱性分析, 后者一般考查的是“三个守恒”。

2. 对于酸碱混合型的离子浓度大小排序问题可用“五点分析法”进行分析, 即起点、半中和点、中和点、中性点、过量点。

例: 室温下, 向 20 mL 0.1 mol/L HA 溶液中逐滴加入 0.1 mol/L NaOH 溶液, 溶液 pH 的变化如图所示。



起始点 A $\rightarrow$ 0.1 mol/L HA 溶液的 $pH > 1$, 故 HA 为弱酸;

半中和点 B→溶质为 NaA 和 HA 且 $\frac{n(\text{NaA})}{n(\text{HA})} = \frac{1}{1} \rightarrow \text{pH} < 7 \rightarrow \text{溶液中}$

$c(\text{A}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$;

中性点 C→溶质为 NaA 和 HA (稍过量) → $\text{pH} = 7 \rightarrow \text{溶液中}$

$c(\text{Na}^+) = c(\text{A}^-) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$;

中和点 D→溶质为 NaA → $\text{pH} > 7 \rightarrow \text{溶液中 } c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$;

过量点 E→溶质为 NaA、NaOH → $\text{pH} > 7 \rightarrow \text{溶液中}$

$c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{A}^-) > c(\text{H}^+)$ 。

注意:二元弱酸与一元强碱反应可以根据“一级中和点”“二级中和点”进行类似分析,比如 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 与 NaOH 反应,一级中和点溶质为 NaHC_2O_4 ,二级中和点溶质为 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$;二元弱酸正盐与一元强酸反应可以根据“一级反应点”“二级反应点”类似分析,比如 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 与 HCl 反应,一级反应点溶质为 NaHC_2O_4 和 NaCl (1 : 1),二级反应点溶质为 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 NaCl (1 : 2) 等等。

3. 电解质溶液类题目涉及图像坐标为对数时,要“化对为指”,即把对数(或负对数)坐标化为指数坐标来考虑,要注意负对数化为指数坐标后,沿坐标轴方向数值是减小的。

例:(2018·全国III卷,12)如图1是原题图像,图2是“化对为指”后图像。

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/877043015045006141>