

押新高考卷第 13-14 题

电化学原理与应用、电解质溶液曲线

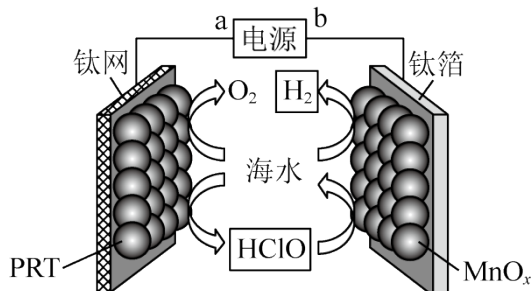


核心考点	考情统计	考向预测
电 化 学 原 理 与 应 用	2023·辽宁卷，7 2023·辽宁卷，11 2023·湖北卷，10 2023·山东卷，11 2023·广东卷，16 2023·重庆卷，12 2023·福建卷，8 2023·河北卷，13	以新型电源或者电解法制备物质、消除污染为载体，考查电极的判断和电极反应式的书写、电解质溶液 pH 的判断及电化学中的计算、含膜电池中隔膜的作用、电解液中离子或电路中电子的移动方向、电极的质量变化等
电 解 质 溶 液 曲 线	2023·辽宁卷，15 2023·湖北卷，14 2023·湖南卷，12 2023·山东卷，15 2023·北京卷，14 2023·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 2mole^- 生成 4gH_2
C. 电解后海水 pH 下降
D. 阳极发生: $\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- = \text{HClO} + \text{H}^+$

【答案】D

【分析】由图可知, 左侧电极产生氧气, 则左侧电极为阳极, 电极 a 为正极, 右侧电极为阴极, b 电极 of 负极, 该装置的总反应产生氧气和氢气, 相当于电解水, 以此解题。

【解析】A. 由分析可知, a 为正极, b 电极 of 负极, 则 a 端电势高于 b 端电势, A 错误;

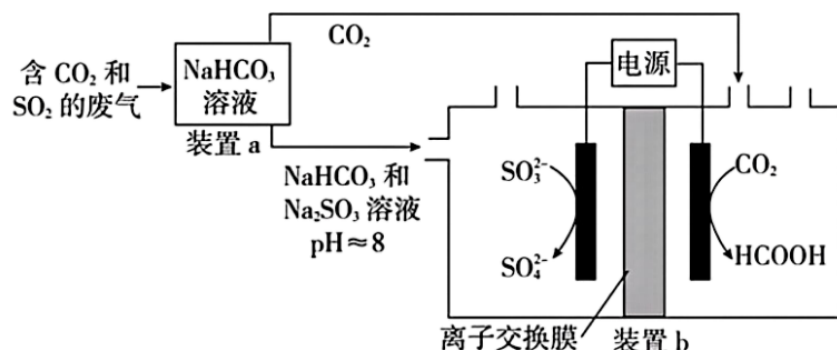
B. 右侧电极上产生氢气的电极方程式为: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow$, 则理论上转移 2mole^- 生成 2gH_2 , B 错误;

C. 由图可知, 该装置的总反应为电解海水的装置, 随着电解的进行, 海水的浓度增大, 但是其 pH 基本不变, C 错误;

D. 由图可知, 阳极上的电极反应为: $\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- = \text{HClO} + \text{H}^+$, D 正确;

故选 D。

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 $\text{SO}_3^{2-} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{HCOOH} + \text{SO}_4^{2-}$

【答案】C

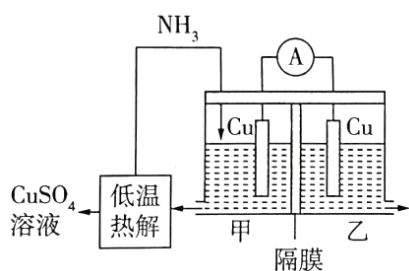
【解析】A. SO_2 是酸性氧化物，废气中 SO_2 排放到空气中会形成硫酸型酸雨，故 A 正确；

B. 装置 a 中溶液的溶质为 NaHCO_3 ，溶液显碱性，说明 HCO_3^- 的水解程度大于电离程度，故 B 正确；

C. 装置 a 中 NaHCO_3 溶液的作用是吸收 SO_2 气体， CO_2 与 NaHCO_3 溶液不反应，不能吸收 CO_2 ，故 C 错误；

D. 由电解池阴极和阳极反应式可知，装置 b 中总反应为 $\text{SO}_3^{2-} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{HCOOH} + \text{SO}_4^{2-}$ ，故 D 正确。
选 C。

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

【答案】CD

【解析】A. 向甲室加入足量氨水后电池开始工作，则甲室 Cu 电极溶解，变为铜离子与氨气形成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ，因此甲室 Cu 电极为负极，故 A 错误；

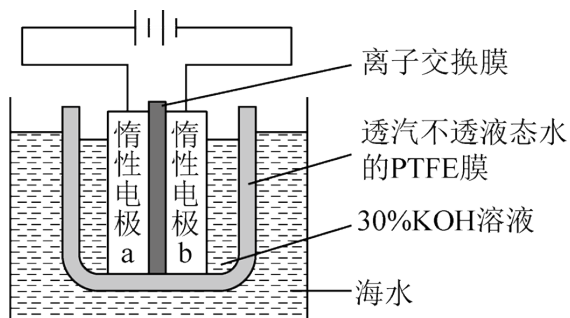
B. 在原电池内电路中阳离子向正极移动，若隔膜为阳离子膜，电极溶解生成的铜离子要向右侧移动，通入氨气要消耗铜离子，显然左侧阳离子不断减小，明显不利于电池反应正常进行，故 B 错误；

C. 左侧负极是 $\text{Cu} - 2\text{e}^- + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ，正极是 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$ ，则电池总反应为：
 $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ，故 C 正确；

D. NH_3 扩散到乙室会与铜离子反应生成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ，铜离子浓度降低，铜离子得电子能力减弱，因此将对电池电动势产生影响，故 D 正确。

综上所述，答案为 CD。

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 $2x\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$

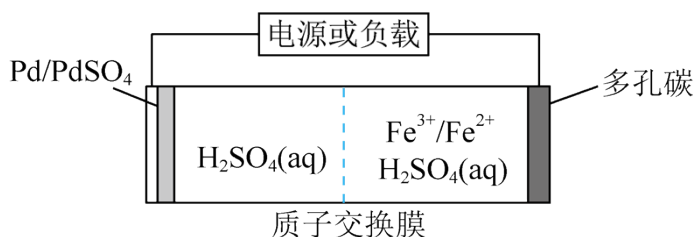
【答案】D

【分析】由图可知, 该装置为电解水制取氢气的装置, a 电极与电源正极相连, 为电解池的阳极, b 电极与电源负极相连, 为电解池的阴极, 阴极反应为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$, 阳极反应为 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, 通电池总反应为 $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$, 据此解答。

【解析】A. b 电极反应式为 b 电极为阴极, 发生还原反应, 电极反应为 $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$, 故 A 正确;
 B. 该装置工作时阳极无 Cl_2 生成且 KOH 浓度不变, 阳极发生的电极反应为 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$, 为保持 OH^- 离子浓度不变, 则阴极产生的 OH^- 离子要通过离子交换膜进入阳极室, 即离子交换膜应为阴离子交换膜, 故 B 正确;
 C. 电解时电解槽中不断有水被消耗, 海水中的动能高的水可穿过 PTFE 膜, 为电解池补水, 故 C 正确;
 D. 由电解总反应可知, 每生成 1molH_2 要消耗 $1\text{molH}_2\text{O}$, 生成 H_2 的速率为 $x\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, 则补水的速率也应是 $x\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$, 故 D 错误;

答案选 D。

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: $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Fe}^{3+} = \text{PbSO}_4 + 2\text{Fe}^{2+}$

【答案】B

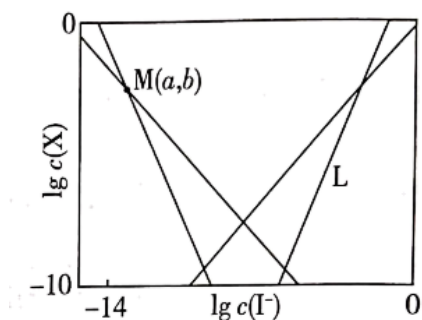
【分析】该储能电池放电时， Pb 为负极，失电子结合硫酸根离子生成 PbSO_4 ，则多孔碳电极为正极，正极上 Fe^{3+} 得电子转化为 Fe^{2+} ，充电时，多孔碳电极为阳极， Fe^{2+} 失电子生成 Fe^{3+} ， PbSO_4 电极为阴极， PbSO_4 得电子生成 Pb 和硫酸。

【解析】A. 放电时负极上 Pb 失电子结合硫酸根离子生成 PbSO_4 附着在负极上，负极质量增大，A 错误；
B. 储能过程中，该装置为电解池，将电能转化为化学能，B 正确；
C. 放电时，右侧为正极，电解质溶液中的阳离子向正极移动，左侧的 H^+ 通过质子交换膜移向右侧，C 错误；
D. 充电时，总反应为 $\text{PbSO}_4 + 2\text{Fe}^{2+} = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Fe}^{3+}$ ，D 错误；
故答案选 B。

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. $a = \lg \frac{K_1}{K_2}$

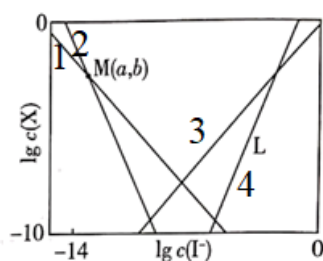
D. 溶液中 I 元素与 Hg 元素的物质的量之比始终为 2:1

【答案】B

【分析】由题干反应方程式 $\text{HgI}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2\text{I}^-$ 可知， $K_1 = \frac{c(\text{Hg}^{2+})c^2(\text{I}^-)}{c(\text{HgI}_2)}$ ，则有 $c(\text{Hg}^{2+}) = \frac{K_1 c(\text{HgI}_2)}{c^2(\text{I}^-)}$

，则有 $\lg c(\text{HgI}^{2+}) = \lg K_1 + \lg c(\text{HgI}_2) - 2\lg c(\text{I}^-)$ ，同理可得： $\lg c(\text{HgI}^+) = \lg K_2 + \lg c(\text{HgI}_2) - \lg c(\text{I}^-)$ ， $\lg c(\text{HgI}_3^-) = \lg K_3 + \lg c(\text{HgI}_2) + \lg c(\text{I}^-)$ ， $\lg c(\text{HgI}_4^{2-}) = \lg K_4 + \lg c(\text{HgI}_2) + 2\lg c(\text{I}^-)$ ，且由 $\text{HgI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{HgI}_2(\text{aq})$ 可知 $K_0 =$

$c[\text{HgI}_2(\text{aq})]$ 为一定值，故可知图示中



曲线 1、2、3、4 即 L 分别代表

$\lg c(\text{HgI}^+)$ 、 $\lg c(\text{Hg}^{2+})$ 、 $\lg c(\text{HgI}_3^-)$ 、 $\lg c(\text{HgI}_4^{2-})$ ，据此分析解题。

【解析】A. 由分析可知，线 L 表示 $\lg c(\text{HgI}_4^{2-})$ 的变化情况，A 正确；

B. 已知 $\text{HgI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{HgI}_2(\text{aq})$ 的化学平衡常数 $K_0 = c[\text{HgI}_2(\text{aq})]$ ，温度不变平衡常数不变，故随 $c(\text{I}^-)$ 增大， $c[\text{HgI}_2(\text{aq})]$ 始终保持不变，B 错误；

C. 由分析可知，曲线 1 方程为： $\lg c(\text{Hg}^{2+}) = \lg K_1 + \lg c(\text{HgI}_2) - 2\lg c(\text{I}^-)$ ，曲线 2 方程为：

$\lg c(\text{HgI}^+) = \lg K_2 + \lg c(\text{HgI}_2) - \lg c(\text{I}^-)$ 即有 ① $b = \lg K_1 + \lg c(\text{HgI}_2) - 2a$ ，② $b = \lg K_2 + \lg c(\text{HgI}_2) - a$ ，联合 ①② 可知得：

$$a = \lg K_1 - \lg K_2 = \lg \frac{K_1}{K_2}, \text{ C 正确；}$$

D. 溶液中的初始溶质为 HgI_2 ，根据原子守恒可知，该溶液中 I 元素与 Hg 元素的物质的量之比始终为 2:1，D 正确；

故答案为：B。

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]。

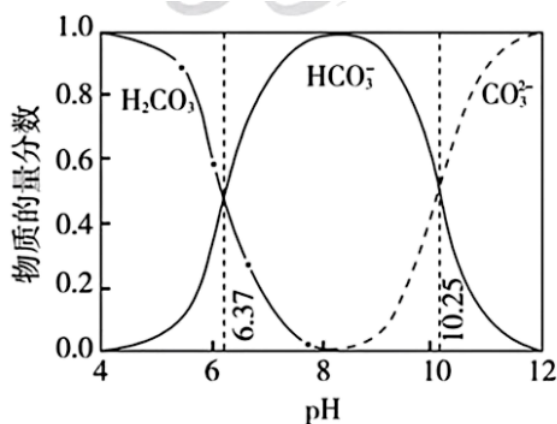


图 1

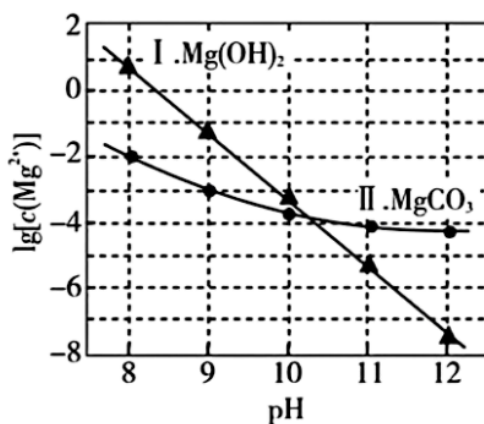


图 2

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: $\text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- = \text{MgCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

【答案】C

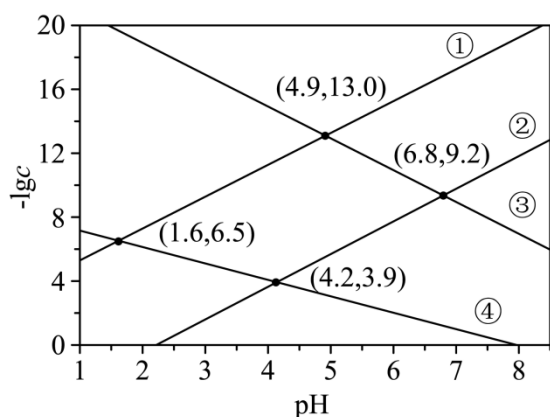
【解析】A. 水溶液中的离子平衡 从图 1 可以看出 $\text{pH} = 10.25$ 时, 碳酸氢根离子与碳酸根离子浓度相同, A 项正确;

B. 从图 2 可以看出 $\text{pH} = 11, \lg[c(\text{Mg}^{2+})] = -6$ 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. 从图 2 可以看出 $\text{pH} = 9, \lg[c(\text{Mg}^{2+})] = -2$ 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 $c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 项错误; D. $\text{pH} = 8$ 时, 溶液中主要含碳微粒是 HCO_3^- , $\text{pH} = 8, \lg[c(\text{Mg}^{2+})] = -1$ 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 $\text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- = \text{MgCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$, D 项正确;

故选 C。

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

【答案】D

【分析】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 $-\lg c(\text{HS}^-)$ 和 $-\lg c(\text{S}^{2-})$ 随着 pH 增大而减小，且相同 pH 相同时， HS^- 浓度大于 S^{2-} ，即 $-\lg c(\text{HS}^-)$ 小于 $-\lg c(\text{S}^{2-})$ ，则 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度逐渐减小，且 $K_{\text{sp}}(\text{NiS}) > K_{\text{sp}}(\text{CdS})$ 即当 $c(\text{S}^{2-})$ 相同时， $c(\text{Ni}^{2+}) > c(\text{Cd}^{2+})$ ，则 $-\lg c(\text{Ni}^{2+})$ 和 $-\lg c(\text{Cd}^{2+})$ 随着 pH 增大而增大，且有 $-\lg c(\text{Ni}^{2+})$ 小于 $-\lg c(\text{Cd}^{2+})$ ，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^- ，据此分析结合图像各点数据进行解题。

【解析】A. 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 $c(\text{Cd}^{2+}) = c(\text{S}^{2-}) = 10^{-13} \text{ mol/L}$ ，则有 $K_{\text{sp}}(\text{CdS}) = c(\text{Cd}^{2+})c(\text{S}^{2-}) = 10^{-13} \times 10^{-13} = 10^{-26}$ ，A 错误；

B. 由分析可知，③为 pH 与 $-\lg c(\text{S}^{2-})$ 的关系曲线，B 错误；

C. 由分析可知，曲线④代表 HS^- ，由图示曲线④两点坐标可知，此时 $c(\text{H}^+) = 10^{-1.6} \text{ mol/L}$ 时，

$$c(\text{HS}^-) = 10^{-6.5} \text{ mol/L}, K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} = \frac{10^{-1.6} \times 10^{-6.5}}{0.1} = 10^{-7.1} \text{ 或者当 } c(\text{H}^+) = 10^{-4.2} \text{ mol/L 时,}$$

$$c(\text{HS}^-) = 10^{-3.9} \text{ mol/L}, K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} = \frac{10^{-4.2} \times 10^{-3.9}}{0.1} = 10^{-7.1}, \text{ C 错误;}$$

D. 已知 $K_{\text{a1}}K_{\text{a2}} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} \times \frac{c(\text{H}^+)c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)} = \frac{c^2(\text{H}^+)c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S})}$ ，由曲线③两点坐标可知，当 $c(\text{H}^+) = 10^{-4.9} \text{ mol/L}$ 时，

$$c(\text{S}^{2-}) = 10^{-13} \text{ mol/L}, \text{ 或者当 } c(\text{H}^+) = 10^{-6.8} \text{ mol/L 时, } c(\text{S}^{2-}) = 10^{-9.2} \text{ mol/L, 故有 } K_{\text{a1}}K_{\text{a2}} = \frac{c^2(\text{H}^+)c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S})} =$$

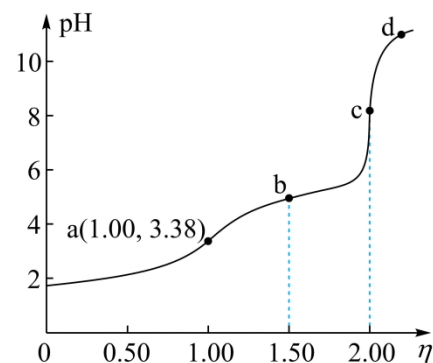
$$\frac{(10^{-4.9})^2 \times 10^{-13}}{0.1} = \frac{(10^{-6.8})^2 \times 10^{-9.2}}{0.1} = 10^{-21.8}, \text{ 结合 C 项分析可知, } K_{\text{a1}} = 10^{-7.1} \text{ 故有 } K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-14.7}, \text{ D 正确;}$$

故答案为：D。

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 $\eta (\eta = \frac{V(\text{标准溶液})}{V(\text{待测溶液})})$ 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: $a < b < c < d$

【答案】D

【分析】NaOH 溶液和 HCl、CH₃COOH 混酸反应时，先与强酸反应，然后再与弱酸反应，由滴定曲线可知，a 点时 NaOH 溶液和 HCl 恰好完全反应生成 NaCl 和水，CH₃COOH 未发生反应，溶质成分为 NaCl 和 CH₃COOH；b 点时 NaOH 溶液反应掉一半的 CH₃COOH，溶质成分为 NaCl、CH₃COOH 和 CH₃COONa；c 点时 NaOH 溶液与 CH₃COOH 恰好完全反应，溶质成分为 NaCl、CH₃COONa；d 点时 NaOH 过量，溶质成分为 NaCl、CH₃COONa 和 NaOH，据此解答。

【解析】A. 由分析可知，a 点时溶质成分为 NaCl 和 CH₃COOH， $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.0100 \text{ mol/L}$ ，

$$c(\text{H}^+) = 10^{-3.38} \text{ mol/L}, K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} \approx \frac{10^{-3.38} \times 10^{-3.38}}{0.01} = 10^{-4.76}, \text{ 故 A 正确;}$$

B. a 点溶液为等浓度的 NaCl 和 CH₃COOH 混合溶液，存在物料守恒关系

$c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ，故 B 正确；

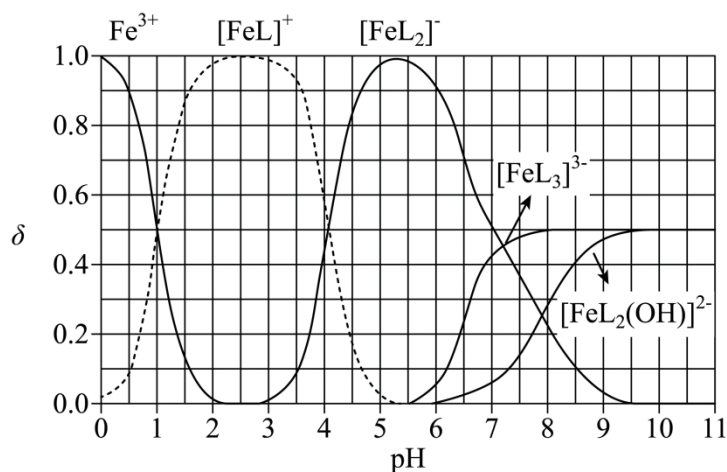
C. 点 b 溶液中含有 NaCl 及等浓度的 CH₃COOH 和 CH₃COONa，由于 $\text{pH} < 7$ ，溶液显酸性，说明 CH₃COOH 的电离程度大于 CH₃COO⁻的水解程度，则 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) < c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ，故 C 正确；

D. c 点溶液中 CH₃COO⁻水解促进水的电离，d 点碱过量，会抑制水的电离，则水的电离程度 $c > d$ ，故 D 错误；

答案选 D。

10. (2023·湖北卷) H₂L 为某邻苯二酚类配体，其 $\text{p}K_{a1} = 7.46$ ， $\text{p}K_{a2} = 12.4$ 。常温下构建 Fe(III)-H₂L 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)-H₂L 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. $L^{2-} + [FeL]^+ \rightleftharpoons [FeL_2]^-$ 的平衡常数的 $\lg K$ 约为 14

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

【答案】C

【分析】从图给的分布分数图可以看出, 在两曲线的交点横坐标值加和取平均值即为某型体含量最大时的 pH , 利用此规律解决本题。

【解析】A. 从图中可以看出 $Fe(III)$ 主要与 L^{2-} 进行络合, 但在 $pH=1$ 时, 富含 L 的型体主要为 H_2L , 此时电离出的 HL^- 较少, 根据 H_2L 的一级电离常数可以简单计算 $pH=1$ 时溶液中 $c(HL^-) \approx 10^{-9.46}$, 但 $pH=1$ 时 $c(OH^-) = 10^{-13}$, 因此这四种离子的浓度大小为 $c(H_2L) > c([FeL]^+) > c(HL^-) > c(OH^-)$, A 错误;

B. 根据图示的分布分数图可以推导出, H_2L 在 $pH \approx 9.9$ 时 HL^- 的含量最大, 而 H_2L 和 L^{2-} 的含量最少, 因此当 pH 在 $9.5 \sim 10.5$ 之间时, 含 L 的物种主要为 HL^- , B 错误;

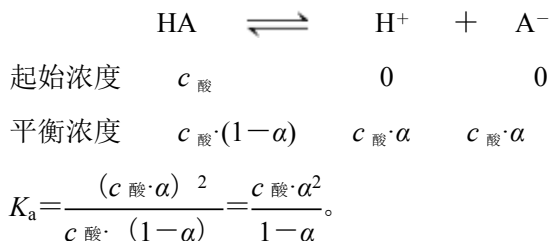
C. 该反应的平衡常数 $K = \frac{c([FeL_2]^-)}{c([FeL]^+)c(L^{2-})}$, 当 $[FeL_2]^-$ 与 $[FeL]^+$ 分布分数相等时, 可以将 K 简化为 $K = \frac{1}{c(L^{2-})}$, 此时体系的 $pH=4$, 在 $pH=4$ 时可以计算溶液中 $c(L^{2-}) = 5.0 \times 10^{-14.86}$, 则该络合反应的平衡常数 $K \approx 10^{-14.16}$, 即 $\lg K \approx 14$, C 正确;

D. 根据图像, $pH=10$ 时溶液中主要的型体为 $[FeL_3]^{3-}$ 和 $[FeL_2(OH)]^{2-}$, 其分布分数均为 0.5, 因此可以得到 $c([FeL_3]^{3-}) = c([FeL_2(OH)]^{2-}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 此时形成 $[FeL_3]^{3-}$ 消耗了 $3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的 L^{2-} , 形成 $[FeL_2(OH)]^{2-}$ 消耗了 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的 L^{2-} , 共消耗了 $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的 L^{2-} , 即参与配位的 $c(L^{2-}) \approx 5 \times 10^{-4}$, D 错误;
故答案选 C。

解题秘籍

一、溶液中各类平衡常数的计算方法及关系

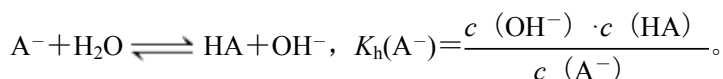
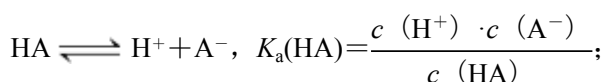
(1) 电离平衡常数(K_a)与电离度(α)的关系(以一元弱酸 HA 为例)



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

(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



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

②对于二元弱酸 H_2B , $K_{a1}(\text{H}_2\text{B})$ 、 $K_{a2}(\text{H}_2\text{B})$ 与 $K_h(\text{HB}^-)$ 、 $K_h(\text{B}^{2-})$ 的关系



$$K_h(\text{HB}^-) = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}_2\text{B})}{c(\text{HB}^-)} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}_2\text{B})}{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HB}^-)} = \frac{K_w}{K_{a1}}。$$



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

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



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

② K_{sp} 与溶解度(S)之间的计算关系

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

二、浓度大小比较解题思维模型

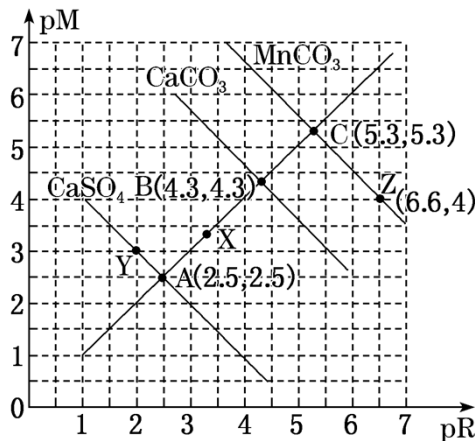
单一溶液	酸或碱溶液——考虑电离		
	盐溶液——考虑水解		
混合溶液	不反应	同时考虑电离和水解	
	反应	不过量	生成酸或碱——考虑电离
			生成盐——考虑水解
		过量	根据过量程度考虑电离或水解

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 $10^{-10.6}$ 。

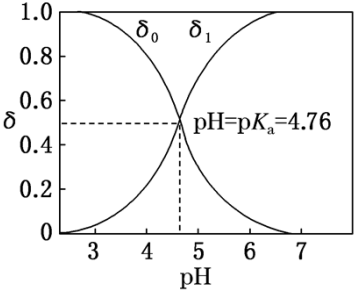
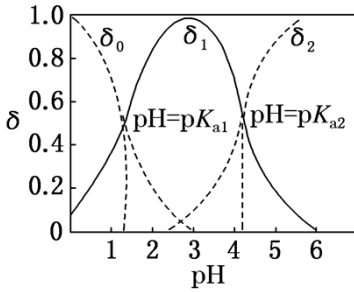
(2) 双曲线型图像分析

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, $K_w = 1 \times 10^{-14}$ ③ 直线 AB 的左上方均为碱性溶液, 任意一	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, $Q < K_{sp}$, 则为不饱和溶

点: $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$	液, 还能继续溶解 CaSO_4
-------------------------------------	---------------------------

(3)分布系数图像分析

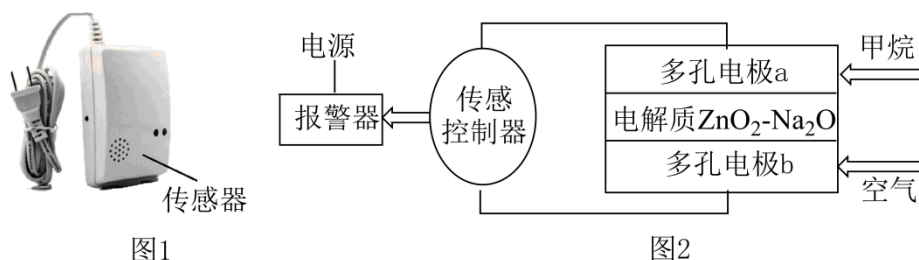
[说明：pH 为横坐标、分布系数(即组分的平衡浓度占总浓度的分数)为纵坐标]

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
- C. 当电路中有 0.008mol 电子转移时，则电极 a 有 22.4mL 甲烷参与反应

D. 多孔电极 a 极上发生的反应的电极反应式为: $\text{CH}_4 - 8\text{e}^- + 4\text{O}^{2-} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

【答案】D

【解析】该装置工作原理为原电池原理, 总反应 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, 为多孔电极 a 为负极, 甲烷发生失电子, 氧化反应, 多孔电极 b 为正极, 空气中氧气发生得电子, 还原反应, 电子流动方向由多孔电极 a 沿导线通过传感控制器向多孔电极 b, O^{2-} 在电解质中向 a 电极移动。

A. 多孔电极 b 为正极, 发生还原反应, A 错误;

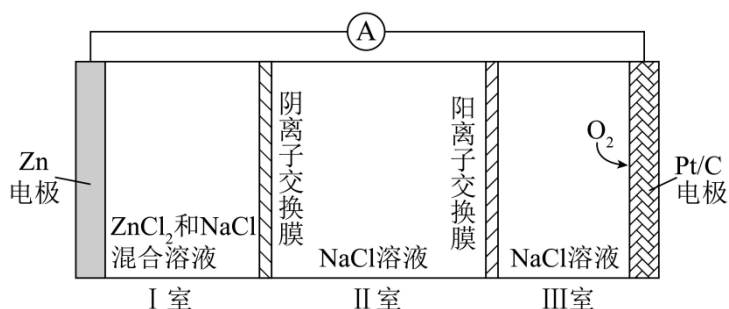
B. O^{2-} 在电解质中向 a 电极移动, 电子流动方向由多孔电极 a 沿导线通过传感控制器向多孔电极 b, B 错误;

C. 未注明标准状况, 不能确定甲烷气体的物质的量, C 错误;

D. 多孔电极 a 为负极, 甲烷发生失电子, 氧化反应, 电极反应式为: $\text{CH}_4 - 8\text{e}^- + 4\text{O}^{2-} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, D 正确;

答案选 D。

2. (2024·广西北海·统考一模) 一种可充电锌—空气电池放电时的工作原理如下图所示。已知: I 室溶液中, 锌主要以 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的形式存在, 并存在电离平衡 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + \text{H}^+$ 。下列说法错误的是



A. 放电时, I 室溶液中 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$ 浓度增大

B. 放电时, II 室中的 Cl^- 通过阴离子交换膜进入 I 室

C. 充电时, Zn 电极的电极反应为 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn} + 6\text{H}_2\text{O}$

D. 充电时, 每生成 0.2mol O_2 , III 室溶液质量理论上减少 6.4g

【答案】D

【解析】A. 放电时, 该装置为原电池, 通入 O_2 的 Pt/C 电极是正极, 电极反应式为

$\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$, Zn 电极为负极, 电极反应式为 $\text{Zn} + 6\text{H}_2\text{O} - 2\text{e}^- = [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 浓度增大, 电离平衡 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+ + \text{H}^+$ 正向移动, 导致 I 室溶液中 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$ 浓度增大, 故 A 正确;

B. 放电时, 根据原电池“同性相吸”, II 室中的 Na^+ 通过阳离子交换膜进入 III 室, II 室中的 Cl^-

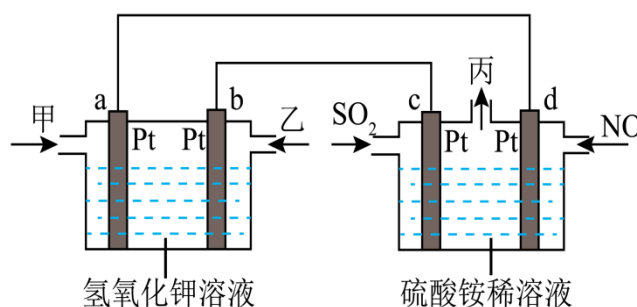
通过阴离子交换膜进入 I 室，故 B 正确；

C. 充电时，Zn 电极为阴极，其电极反应为 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn} + 6\text{H}_2\text{O}$ ，故 C 正确；

D. 充电时，Pt/C 电极为阳极，电极反应式为 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- = \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ，每生成 1mol O_2 转移 4mol 电子，同时有 4mol Na^+ 通过阳离子交换膜进入 II 室，III 室溶液质量理论上减少 $32\text{g} + 4\text{mol} \times 23\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} = 124\text{g}$ ，故充电时，每生成 0.2mol O_2 ，III 室溶液质量理论上减少 24.8g ，故 D 错误。

综上所述，答案为 D。

3. (2023·河北·校联考一模) 利用甲烷燃料电池作电源，可以通过电化学方法将有害气体 NO、SO₂ 分别转化为 NH₄⁺ 和 SO₄²⁻，装置如图所示。下列说法不正确的是



A. 通过甲进入的气体是甲烷

B. b 极的电极反应为： $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$

C. d 电极反应式是 $\text{NO} + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$

D. 通过丙出口出去的物质只有硫酸铵的浓溶液

【答案】D

【解析】根据已知条件和装置图可以得出：左边是甲烷燃料电池，右边是电解池，有害气体 NO、SO₂ 分别转化为 NH₄⁺ 和 SO₄²⁻，则通入 NO 的一极为阴极，通入 SO₂ 的为阳极，a 为负极，b 为正极；

A. 根据 c 电极通入的 SO₂ 气体转化为 SO₄²⁻，所以该电极是失去电子，发生氧化反应，是电解池的阳极，则 b 是燃料电池的正极，通入的是氧气，甲通入的是甲烷，选项 A 正确；

B. 由于电解液是氢氧化钾溶液，通入氧气的 b 极的电极反应为： $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$ ，选项 B 正确；

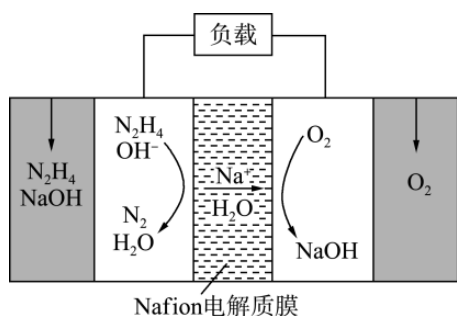
C. d 电极 NO 转化为 NH₄⁺，是电解池阴极得电子，可知电极反应式为： $\text{NO} + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ ，选项 C 正确；

D. c 电极是 SO₂ 转化为 SO₄²⁻，电解池阳极失电子，电极反应式为： $2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 - 2\text{e}^- = \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+$ ，所以在电解池中总反应方程式为 $2\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{SO}_2 \xrightarrow{\text{电解}} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{SO}_4$ ，电解过程中消耗水，生成硫酸铵和硫酸，则通过丙出口出去的物质有硫酸铵的浓溶液和 H₂SO₄，选项 D 错误；

答案选 D。

4. (2024·甘肃酒泉·统考一模) 常温下，N₂H₄·H₂O 在碱性条件下能将 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

还原成银(第五周期 IB 族)。肼还可以用作燃料电池的燃料。一种肼燃料电池的工作原理如图所示, 电池工作过程中会有少量 N_2H_4 在电极表面发生自分解反应生成 NH_3 、 N_2 、 H_2 逸出。下列关于 N_2H_4 的说法正确的是



- A. N_2H_4 中六个原子共平面
- B. 电池工作时, 负极区消耗的 NaOH 与正极区生成的 NaOH 物质的量相等
- C. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 还原成 Ag 得到的电子基态时填充在 $4s$ 轨道上
- D. 肼使 Fe_2O_3 转变为 Fe_3O_4 的反应中, 肼作氧化剂

【答案】B

【分析】左边 N_2H_4 失电子产生 N_2 , 在原电池的负极, 则右边为原电池正极, 氧气得到电子产生 OH^- ;

【解析】A. N_2H_4 中, 氮原子轨道杂化类型为 sp^3 , 六个原子不可能共平面, 选项 A 错误;

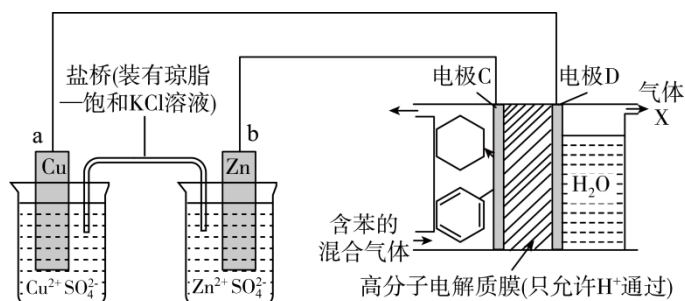
B. 负极的电极反应: $\text{N}_2\text{H}_4 - 4\text{e}^- + 4\text{OH}^- = \text{N}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$, 正极的电极反应: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{OH}^-$, 则负极区消耗的氢氧化钠与正极区生成的氢氧化钠物质的量相等, 选项 B 正确;

C. Ag 位于第五周期 IB 族, 则 Ag^+ 价电子排布式为 4d^{10} , Ag 价电子排布式为 $4\text{d}^{10}5\text{s}^1$, $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}$ 得到的电子填充在 $5s$ 轨道上, 选项 C 错误;

D. Fe_2O_3 转变为 Fe_3O_4 的过程中, 铁元素化合价降低, 所以肼作还原剂, 选项 D 错误;

答案选 B。

5. (2024·吉林·统考模拟预测) 新能源是当今的热门话题, 储氢材料是新能源领域研究的中心之一、利用如图所示装置可实现有机物的储氢, 下列有关说法正确的是



- A. 左侧装置工作时, 盐桥内的 K^+ 向锌电极一端移动
- B. 电极 C 和电极 D 上发生的反应类型相同
- C. 气体 X 的主要成分是 H_2

D. H^+ 透过高分子膜从右室进入左室，在电极 C 上发生还原反应

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/986145200122010223>