

板块一

高考题型突破

专题 电解质溶液中的平衡与微粒变化

微专题 难溶性电解质溶液微粒变化图像分析





栏目导航

高考真题赏析 明考向

规律方法整合 建模型

强基培优精练 提能力

考前名校押题 练预测

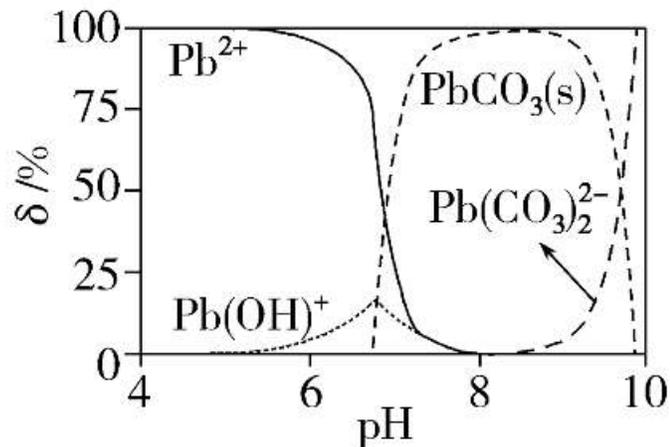


高考 *2* 2025^版
轮总复习

高考真题赏析 明考向

角度 1 沉淀溶解平衡微粒浓度变化图像

1. (2024·湖北选考) CO_2 气氛下, $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 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 $c_0(\text{Pb}^{2+}) = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{p}K_{\text{a}1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6.4$ 、 $\text{p}K_{\text{a}2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 10.3$, $\text{p}K_{\text{sp}}(\text{PbCO}_3) = 12.1$ 。下列说法错误的是()



- A. $\text{pH} = 6.5$ 时, 溶液中 $c(\text{CO}_3^{2-}) < c(\text{Pb}^{2+})$
- B. $\delta(\text{Pb}^{2+}) = \delta(\text{PbCO}_3)$ 时, $c(\text{Pb}^{2+}) < 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- C. $\text{pH} = 7$ 时, $2c(\text{Pb}^{2+}) + c[\text{Pb}(\text{OH})^+] < 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{ClO}_4^-)$
- D. $\text{pH} = 8$ 时, 溶液中加入少量 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$, PbCO_3 会溶解

【答案】 C

【解析】 由图可知, pH=6.5 时 $\delta(\text{Pb}^{2+}) > 50\%$, 即 $c(\text{Pb}^{2+}) > 1 \times 10^{-5}$

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{CO}_3^{2-}) \leq \frac{K_{\text{sp}}(\text{PbCO}_3)}{c(\text{Pb}^{2+})} = \frac{10^{-12.1}}{1 \times 10^{-5}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-7.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$< c(\text{Pb}^{2+})$, A 项正确; 由图可知, $\delta(\text{Pb}^{2+}) = \delta(\text{PbCO}_3)$ 时, 溶液中还存在

$\text{Pb}(\text{OH})^+$, 根据 $c_0(\text{Pb}^{2+}) = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 Pb 守恒, 溶液中 $c(\text{Pb}^{2+}) < 1.0$

$\times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, B 项正确; 溶液中的电荷守恒为 $2c(\text{Pb}^{2+}) + c[\text{Pb}(\text{OH})^+] + c(\text{H}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{ClO}_4^-) + 2c[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}] +$

$c(\text{OH}^-)$, pH=7 时溶液中 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 则 $2c(\text{Pb}^{2+}) + c[\text{Pb}(\text{OH})^+] = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{ClO}_4^-) + 2c[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}]$, C 项错误; NaHCO_3 溶

液中 HCO_3^- 的水解平衡常数 $\frac{K_w}{K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{1 \times 10^{-14}}{10^{-6.4}} = 10^{-7.6} > K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3)$,

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 $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 而溶解, D 项正确。

2. (2024·安徽选考)环境保护工程师研究利用 Na_2S 、 FeS 和 H_2S 处理水样中的 Cd^{2+} 。已知25 °C时， H_2S 饱和溶液浓度约为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $K_{a1}(\text{H}_2\text{S})=10^{-6.97}$ ， $K_{a2}(\text{H}_2\text{S})=10^{-12.90}$ ， $K_{sp}(\text{FeS})=10^{-17.20}$ ， $K_{sp}(\text{CdS})=10^{-26.10}$ 。下列说法错误的是()

- A. Na_2S 溶液中： $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{S}^{2-})$
- B. $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}$ 溶液中： $c(\text{Na}^+) > c(\text{S}^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{HS}^-)$
- C. 向 $c(\text{Cd}^{2+})=0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中加入 FeS ，可使 $c(\text{Cd}^{2+}) < 10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
常做重金属离子除杂试剂
- D. 向 $c(\text{Cd}^{2+})=0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中通入 H_2S 气体至饱和，所得溶液中： $c(\text{H}^+) > c(\text{Cd}^{2+})$

【答案】 B

【解析】 Na_2S 溶液中只有 5 种离子, 分别是 H^+ 、 Na^+ 、 OH^- 、 HS^- 、 S^{2-} , 溶液是电中性的, 存在电荷守恒, 可表示为 $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{S}^{2-})$, A 正确; $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2S 溶液中, S^{2-} 水解使溶液呈碱性, 其水解常数为 $K_h = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{S}^{2-})} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-12.9}} = 10^{-1.1}$, 根据硫元素守恒可知 $c(\text{HS}^-) < 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 所以 $\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{S}^{2-})} = \frac{10^{-1.1}}{10^{-2}} > 1$ 则 $c(\text{OH}^-) > c(\text{S}^{2-})$, B 不正确; $K_{sp}(\text{FeS})$ 远远大于 $K_{sp}(\text{CdS})$, 向

$c(\text{Cd}^{2+})=0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中加入 FeS 时, 可以发生沉淀的转化, 该

反应的平衡常数为 $K=\frac{K_{\text{sp}}(\text{FeS})}{K_{\text{sp}}(\text{CdS})}=\frac{10^{-17.20}}{10^{-26.10}}=10^{8.9}\gg 10^5$, 因此该反应可以完

全进行, CdS 的饱和溶液中 $c(\text{Cd}^{2+})=\sqrt{10^{-26.1}} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}=10^{-13.05} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,

若加入足量 FeS 时可使 $c(\text{Cd}^{2+})<10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, C 正确; $\text{Cd}^{2+}+\text{H}_2\text{S}\rightleftharpoons\text{CdS}$

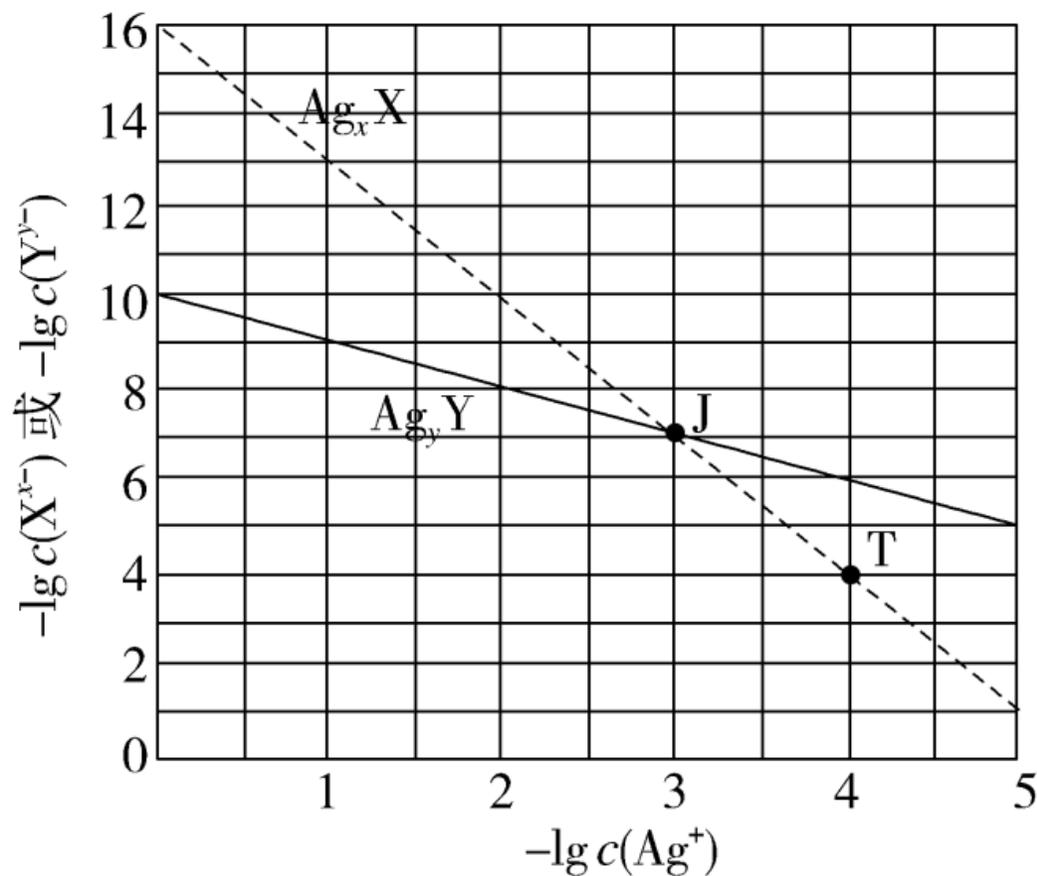
$+2\text{H}^+$ 的平衡常数 $K=\frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{Cd}^{2+})\cdot c(\text{H}_2\text{S})}=\frac{K_{\text{a1}}\cdot K_{\text{a2}}}{K_{\text{sp}}}=\frac{10^{-6.97}\times 10^{-12.90}}{10^{-26.10}}=10^{6.23}$

$\gg 10^5$, 该反应可以完全进行, 因此, 当向 $c(\text{Cd}^{2+})=0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液

中通入 H_2S 气体至饱和, Cd^{2+} 可以完全沉淀, 所得溶液中 $c(\text{H}^+)>c(\text{Cd}^{2+})$,

D 正确。

3. (2023·河北选考)某温度下,两种难溶盐 Ag_xX 、 Ag_yY 的饱和溶液中 $-\lg c(\text{X}^{x-})$ 或 $-\lg c(\text{Y}^{y-})$ 与 $-\lg c(\text{Ag}^+)$ 的关系如图所示。下列说法错误的是()



A. $x : y = 3 : 1$

B. 若混合溶液中各离子浓度如 J 点所示, 加入 $\text{AgNO}_3(\text{s})$, 则平衡时 $\frac{c(\text{X}^{x-})}{c(\text{Y}^{y-})}$ 变小

C. 向 Ag_3X 固体中加入 Na_yY 溶液, 可发生 $\text{Ag}_x\text{X} \rightarrow \text{Ag}_y\text{Y}$ 的转化

D. 若混合溶液中各离子起始浓度如 T 点所示, 待平衡时 $c(\text{X}^{x-}) + c(\text{Y}^{y-}) < 2c(\text{Ag}^+)$

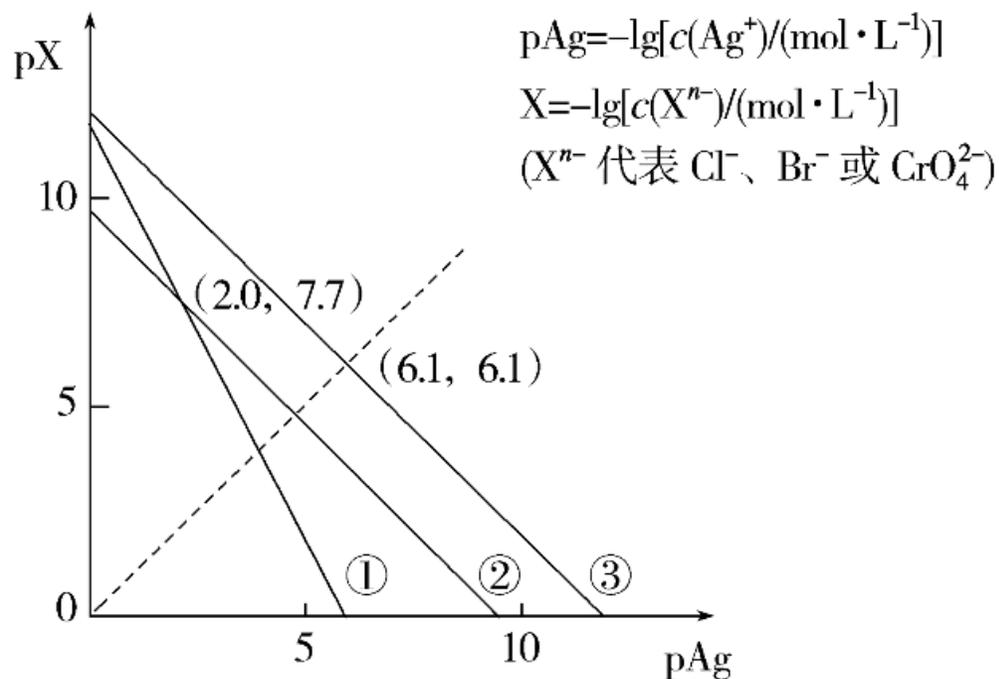
【答案】 D

【解析】 对于沉淀 Ag_xX ，存在沉淀溶解平衡 $\text{Ag}_x\text{X}(\text{s}) \rightleftharpoons x\text{Ag}^+ + \text{X}^{x-}$ ，则 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_x\text{X}) = c^x(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{X}^{x-})$ ，在图像上任找两点(0,16)，(3,7)，转化成相应的离子浓度代入，由于温度不变，所以计算出的 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_x\text{X})$ 不变，可求得 $x=3$ ， $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_3\text{X}) = 1 \times 10^{-16}$ ；对于沉淀 Ag_yY ，存在沉淀溶解平衡 $\text{Ag}_y\text{Y}(\text{s}) \rightleftharpoons y\text{Ag}^+ + \text{Y}^{y-}$ ， $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_y\text{Y}) = c^y(\text{Ag}^+) \times c(\text{Y}^{y-})$ ，按照同样的方法，在图像上任找两点(0,10)，(3,7)，可求得 $y=1$ ， $K_{\text{sp}}(\text{AgY}) = 1 \times 10^{-10}$ 。根据分析可知， $x=3$ ， $y=1$ ， $x:y=3:1$ ，A 项正确；由图像可知，若混合溶液中各离子浓度如 J 点所示，此时 $\frac{c(\text{X}^{x-})}{c(\text{Y}^{y-})} = 1$ ，加入 $\text{AgNO}_3(\text{s})$ ， $c(\text{Ag}^+)$

增大, $-\lg c(\text{Ag}^+)$ 减小, 则 $-\lg c(\text{X}^{x-}) > -\lg c(\text{Y}^{y-})$, $c(\text{X}^{x-}) < c(\text{Y}^{y-})$, $\frac{c(\text{X}^{x-})}{c(\text{Y}^{y-})}$ 变小, B 项正确; 向 Ag_xX 固体中加入 Na_yY 溶液, 当达到了 Ag_yY 的溶度积常数, 可发生 $\text{Ag}_x\text{X} \rightarrow \text{Ag}_y\text{Y}$ 的转化, C 项正确; 若混合溶液中各离子起始浓度如 T 点所示, 则 $c(\text{X}^{x-}) = c(\text{Y}^{y-}) = c(\text{Ag}^+)$, 由于沉淀 Ag_xX 达到沉淀溶解平衡, 所以 $c(\text{X}^{x-})$ 不发生变化, 而 Ag_yY 要生成沉淀, Y^{y-} 和 Ag^+ 的物质的量按 1:y (即 1:1) 减少, 所以达到平衡时 $c(\text{X}^{x-}) + c(\text{Y}^{y-}) > 2c(\text{Ag}^+)$, D 项错误。

角度 2 沉淀滴定微粒浓度变化图像

4. (2024·辽宁选考)25 °C下, AgCl 、 AgBr 和 Ag_2CrO_4 的沉淀溶解平衡曲线如图所示。某实验小组以 K_2CrO_4 为指示剂,用 AgNO_3 标准溶液分别滴定含 Cl^- 水样、含 Br^- 水样。已知: ① Ag_2CrO_4 为砖红色沉淀; ②相同条件下 AgCl 溶解度大于 AgBr ; ③25 °C时, $\text{p}K_{\text{a}1}(\text{H}_2\text{CrO}_4)=0.7$, $\text{p}K_{\text{a}2}(\text{H}_2\text{CrO}_4)=6.5$ 。



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/237100053133010014>