

专题7 水溶液中的离子平衡

考点24 电离平衡

1. D 【解析】根据题图可知,当 $\lg \frac{V}{V_0} = 1$ 时, $V = 10V_0$,即将起始体积

均为 V_0 mL、pH 均为 3 的 HA 溶液和 HB 溶液稀释至原溶液体积的 10 倍,HA 溶液的 $\text{pH} < 4$,HB 溶液的 $\text{pH} = 4$,说明 HA 为弱酸,HB 为强酸,A 错误;根据图像,溶液的 pH:b 点 = c 点,酸溶液中 OH^- 全部来自水电离,则水的电离程度:b 点 = c 点,B 错误;未稀释时 HA 溶液和 HB 溶液的 pH 相等,而 HA 为弱酸,HB 为强酸,则 HA 溶液中溶质的浓度大于 HB 溶液中溶质的浓度,中和 HA 溶液所需 NaOH

的量较多,C 错误;
$$\frac{c(\text{HA}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{A}^-)} = \frac{c(\text{HA}) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{A}^-) \cdot c(\text{H}^+)} =$$

$\frac{K_w}{K_a(\text{HA})}$,温度不变, K_w 和 $K_a(\text{HA})$ 不变,则从 c 点到 d 点,溶液中

$\frac{c(\text{HA}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{A}^-)}$ 保持不变,D 正确。

2. (1) $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$

(2) B

(3) 变大

(4) AC

【解析】(1) 醋酸为弱酸,在水溶液中部分电离,电离方程式为 $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ 。

(2) 通入氨气,促进 CH_3COOH 的电离,则 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 增大,A 错误;通入氨气, NH_3 和 H^+ 反应生成 NH_4^+ , $c(\text{H}^+)$ 减小,B 正确;通入氨气, NH_3 和 H^+ 反应生成 NH_4^+ , $c(\text{H}^+)$ 减小,温度不变, K_w 不变,则 $c(\text{OH}^-)$ 增大,C 错误;由于温度不变, CH_3COOH 的电离平衡常数不变,D 错误。

(3) 向 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液中加水稀释, $c(\text{H}^+)$ 减小,温度不变,电离常数不变,则 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{K_a}{c(\text{H}^+)}$ 变大。

(4) 相同温度下,浓度均为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸和醋酸溶液的导电能力对比: 盐酸 > 醋酸溶液,说明盐酸中离子浓度大于醋酸溶液中,HCl 是强电解质,完全电离,则醋酸部分电离,为弱电解质,A 正确; $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液能使紫色石蕊溶液变红,说明醋酸电离出氢离子,醋酸为酸,不能说明醋酸部分电离,则不能证明醋酸为弱电解质,B 错误;25 °C 时, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液的 pH 约为 2, CH_3COOH 部分电离,为弱电解质,C 正确;10 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CH_3COOH 溶液恰好与 10 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液完全反应,证明醋酸是一元酸,不能说明醋酸部分电离,则不能证明醋酸是弱电解质,

D 错误。

3. D 【解析】开始一段时间内 $c(\text{H}^+)$: 盐酸 > 醋酸溶液, 则开始一段时间内生成气体的体积: 盐酸 > 醋酸溶液, 则曲线②代表的是盐酸与镁条反应时容器内压强随时间的变化曲线, A 正确; 开始一段时间内 $c(\text{H}^+)$: 盐酸 > 醋酸溶液, 则反应开始时, 盐酸与 Mg 反应的更快, B 正确; 反应中消耗 H^+ 而促进醋酸电离, 两种溶液最终生成氢气的量与 $n(\text{酸})$ 成正比, 两种酸的物质的量相等, 所以两种溶液最终产生的氢气总量基本相等, C 正确; 两种酸的物质的量相等, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液完全中和上述两种酸溶液, 消耗的 $V(\text{NaOH 溶液})$ 与 $n(\text{酸})$ 成正比, 两种酸消耗的 $V(\text{NaOH 溶液})$ 相等, D 错误。

易错警示

物质的量浓度、体积均相等的强酸、弱酸, 中和碱的能力相同、与足量活泼金属反应生成氢气的量一样。

4. B

思路分析

$$\lg \frac{c(\text{X}^-)}{c(\text{HX})} = \lg \frac{K_a(\text{HX})}{c(\text{H}^+)} = \lg K_a(\text{HX}) - \lg c(\text{H}^+) = \lg K_a(\text{HX}) + \text{pH},$$

$$\text{同理 } \lg \frac{c(\text{Y}^-)}{c(\text{HY})} = \lg K_a(\text{HY}) + \text{pH}, \text{ 当 pH 相等时, } \lg \frac{c(\text{Y}^-)}{c(\text{HY})} \text{ 或}$$

$$\lg \frac{c(\text{X}^-)}{c(\text{HX})} \text{ 越大, } K_a \text{ 越大, 则 } K_a(\text{HY}) > K_a(\text{HX}), \text{ 酸性: } \text{HY} > \text{HX}。$$

【解析】由分析可知, 酸性: $\text{HY} > \text{HX}$, 则等物质的量浓度的 NaX 、 NaY 的溶液中 X^- 的水解程度大于 Y^- , NaX 溶液碱性较强, A 错误; 酸性: $\text{HY} > \text{HX}$, pH 相等的 HX 、 HY 溶液, HX 的浓度大于 HY , 则 pH 与体积均相等的 HX 、 HY 溶液中和 NaOH 的能力: $\text{HX} > \text{HY}$, B 正确; $\lg \frac{c(\text{X}^-)}{c(\text{HX})} = \lg \frac{K_a(\text{HX})}{c(\text{H}^+)} = \lg K_a(\text{HX}) - \lg c(\text{H}^+) = \lg K_a(\text{HX}) + \text{pH}$, 将 a 点数据代入公式得, $\lg K_a(\text{HX}) = -4.8$, $K_a(\text{HX}) = 10^{-4.8}$, 数量级为 10^{-5} , C 错误; 由 b 点数据可知, $K_a(\text{HY}) = 10^{-3.3}$, HY 为弱酸, 将 pH = 3.3 的 HY 溶液稀释至原溶液体积的 10 倍, $\text{pH} < 4.3$, 将 b 点溶液加水稀释至原溶液体积的 10 倍不能得到 c 点对应的溶液, D 错误。

5. (1) $\text{A} < \text{D} < \text{C} < \text{B}$

$$(2) \text{① BD} \quad \text{② B} \quad \text{B} \quad \text{③ } \frac{b \times 10^{-7}}{a-b} \quad \text{④ } c(\text{Na}^+) > c(\text{Cl}^-) >$$

$$c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$$

$$(3) \text{① } \text{CO}_2 + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{HCO}_3^- \quad \text{② A}$$

【解析】(1) 据电离平衡常数可知, 酸性由强到弱的顺序为 $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HClO} > \text{HCO}_3^-$, 弱酸的酸性越弱其酸根离子的水解程度越大, 溶液的碱性越强, 则 pH 由小到大排列顺序是 $\text{A} < \text{D} < \text{C} < \text{B}$ 。

(2) ① CH_3COOH 溶液加水稀释过程中, $c(\text{H}^+)$ 减小, A 错误; 稀

释过程中, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 减小, 则 $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{K_a}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$ 增

大, B 正确; $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ 为水的离子积常数, 温度不变, 该常

数不变, C 错误; 稀释过程中, $c(\text{H}^+)$ 减小, 水的离子积常数不变,

则 $c(\text{OH}^-)$ 增大, $\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}^+)}$ 增大, D 正确; $\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ 为

醋酸的电离常数, 温度不变, 该常数不变, E 错误。② $\text{pH}=2$ 的盐

酸由 1 mL 稀释至 100 mL, 稀释后 $\text{pH}=4$, 但将 $\text{pH}=2$ 的醋酸溶液

由 1 mL 稀释至 100 mL, 由于醋酸是弱酸, 稀释会促进其电离, 使

得稀释后溶液的 $\text{pH}<4$; 稀释后醋酸溶液中 $c(\text{H}^+)$ 更大, 使得其

水的电离程度更小。③ 将 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COOH 溶液与

$b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液等体积混合, 反应后溶液恰好显中性,

即 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据电荷守恒 $c(\text{H}^+) +$

$c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, 可得 $c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) =$

$$\frac{b}{2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ 则 } K_a = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{10^{-7} \times \frac{b}{2}}{\frac{a-b}{2}} = \frac{b \times 10^{-7}}{a-b}。$$

④ 向 10 mL 浓度均为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 CH_3COOH 的混合

溶液中加入等体积 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液, 反应后溶液中的

溶质为 NaCl 、 CH_3COONa , 且比例为 1:1, 由于醋酸根离子可水

解, 混合溶液呈碱性, 因此混合溶液中离子浓度由大到小的顺序

为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ 。

(3) ① 由于酸性: $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HClO} > \text{HCO}_3^-$, 将少量 CO_2 通入 NaClO

溶液中生成 HClO 和 HCO_3^- , 反应的离子方程式为 $\text{CO}_2 + \text{ClO}^- +$

$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{HCO}_3^-$ 。② 25°C 时, 将 CO_2 通入某氨水中, 当溶

液中 $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶液中 $c(\text{H}^+) = 1 \times$

$10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液中 $\frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)} = \frac{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)} =$

$$\frac{K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3)}{c(\text{H}^+)} = \frac{4.7 \times 10^{-11}}{1 \times 10^{-7}} = 4.7 \times 10^{-4} < 1, \text{ 则溶液中 } c(\text{HCO}_3^-) > c$$

(CO_3^{2-}) , A 正确。

6. B 【解析】 HCl 是强酸, CH_3COOH 是弱酸, 强酸溶液稀释过程中

pH 变化程度大, 曲线 I 代表 HCl 溶液的稀释过程, A 错误; 酸对

水的电离起到抑制作用, 酸溶液的 pH 越小, 抑制程度越大, b 点

对应溶液的 pH 小, 酸性强, 对水电离的抑制程度大, 水电离程度

小, 溶液中水的电离程度: b 点 $< c$ 点, B 正确; 从 b 点到 d 点, pH

增大, 氢离子浓度减小, 氢氧根离子浓度增大, C 错误; K_w 只与

温度有关, 温度不变 K_w 不变, D 错误。

关键点拨

弱酸、弱碱的稀溶液在无限稀释时, 其分子及电离出的离子浓度均趋于 0, $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 趋于 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

7. C 【解析】根据图示,相同浓度的 NH_2OH 溶液和 CH_3NH_2 溶液, NH_2OH 溶液的 pOH 大于 CH_3NH_2 溶液的 pOH , pOH 越小,溶液碱性越强,则 NH_2OH 的碱性弱于 CH_3NH_2 。当两溶液均稀释至 $\lg(V/\text{mL}) = 5$ 时, NH_2OH 溶液的 pOH 大于 CH_3NH_2 溶液的 pOH , pOH 越小,溶液碱性越强,对水的电离的抑制作用越大,则溶液中水的电离程度: $\text{NH}_2\text{OH} > \text{CH}_3\text{NH}_2$, A 错误;常温下,用盐酸滴定 NH_2OH 溶液达到终点时生成的 NH_3OHCl 为酸性,应用甲基橙作指示剂, B 错误; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 溶液中存在电荷守恒: $c(\text{H}^+) + c(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$, 存在质子守恒: $c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{NH}_2) + c(\text{OH}^-)$, 两式相加可得: $2c(\text{H}^+) + c(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) = c(\text{CH}_3\text{NH}_2) + 2c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$, C 正确; $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{NH}_2$ 溶液比 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_2\text{OH}$ 溶液的 pOH 小,即 CH_3NH_2 碱性强,根据水解规律,越弱越水解,则 NH_3OH^+ 的水解程度大,浓度相同的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 和 NH_3OHCl 的混合溶液中离子浓度大小关系: $c(\text{NH}_3\text{OH}^+) < c(\text{CH}_3\text{NH}_3^+)$, D 错误。

8. B 【解析】HA 溶液从 $\text{pH}=4$ 到 $\text{pH}=5$ 稀释了 100 倍, HA 为弱酸, MOH 溶液的 pH 从 10 到 9 稀释了 10 倍, MOH 为强碱, A 错误;水的电离程度受溶液中酸电离出的 H^+ 浓度或碱电离出的 OH^- 浓度的影响, X 点时, $c_{\text{水}}(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 同理 Z 点: $c_{\text{水}}(\text{H}^+) = 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Y 点: $c_{\text{水}}(\text{H}^+) = 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以水的电离程度: $X = Z > Y$, B 正确;升高温度,水的离子积会变大,碱溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 基本不变, $c(\text{H}^+)$ 变大,溶液的 pH 会变小, C 错误;HA 为弱酸, MOH 为强碱, X 点和 Z 点相比, HA 的浓度大于 MOH 的浓度,所以等体积混合后溶液应该呈酸性, D 错误。

9. C 【解析】根据图甲知, ROH 溶液加水稀释至原溶液体积的 10 倍,溶液的 pH 减小 1,说明 ROH 完全电离,为强电解质,而 MOH 为弱电解质。常温下,浓度为 c_0 的 ROH 溶液的 $\text{pH}=13$,则 $c_0 = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, A 错误; $\lg \frac{V}{V_0} = 0$ 时, MOH 溶液的 $\text{pH}=12$, $c_0 = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 电离常数 $K_b(\text{MOH}) = \frac{c(\text{M}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{MOH})} = \frac{10^{-2} \times 10^{-2}}{0.1 - 10^{-2}} \approx 1.1 \times 10^{-3}$, B 错误; x 点处两种溶液的 pH 相等,则两溶液中水的电离程度相等, C 正确;升高温度促进 MOH 的电离,所以 $\lg \frac{V}{V_0}$ 相同时,升高温度 $c(\text{R}^+)$ 不变, $c(\text{M}^+)$ 增大,则 $\frac{c(\text{R}^+)}{c(\text{M}^+)}$ 减小, D 错误。

关键点拨 依据图像计算电离常数的方法

选择曲线上特殊点(能准确读出纵、横坐标的数值),确定各微粒的浓度,最后代入平衡常数表达式计算。

10. B 【解析】 a 点坐标为 $(-1, 3.75)$, 即 $\text{pH} = 3.75$ 时, $\text{p} \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} =$

$$-1, K_a(\text{HA}) = \frac{c(\text{A}^-) \times c(\text{H}^+)}{c(\text{HA})} = 10^{-4.75}, \text{数量级为 } 10^{-5}, \text{A 错误; 由}$$

A 项分析知, $K_a(\text{HA}) = 10^{-4.75}$, 则 $K_h(\text{A}^-) = 10^{-9.25}$, HA 的电离程度大于 A^- 的水解程度, 若加入 10 mL NaOH 溶液, 溶质为等物质的量浓度的 HA 和 NaA, 此时 $c(\text{A}^-) > c(\text{HA})$, 而 b 点 $c(\text{A}^-) = c(\text{HA})$, 则加入 NaOH 溶液的体积小于 10 mL, B 正确; c 点 $\text{pH} =$

$$7, \text{即 } c(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{又 } K_a(\text{HA}) = \frac{c(\text{A}^-) \times c(\text{H}^+)}{c(\text{HA})} =$$

$$10^{-4.75}, \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} = 10^{-2.25}, x = 2.25, \text{C 错误; 加入 NaOH 溶液的体}$$

积刚好为 10 mL 时, 此时溶液中溶质为等量的 HA 和 NaA, 溶液中存在元素守恒: $c(\text{A}^-) + c(\text{HA}) = 2c(\text{Na}^+)$, 电荷守恒: $c(\text{A}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$, 因此 $3c(\text{Na}^+) + c(\text{OH}^-) = c(\text{A}^-) +$

$$c(\text{H}^+) + 2c(\text{HA}), \text{此时溶液中 } c(\text{Na}^+) = \frac{0.01 \text{ L} \times 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.03 \text{ L}} =$$

$$\frac{1}{30} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{代入 } c(\text{H}^+) + 2c(\text{HA}) + c(\text{A}^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} +$$

$c(\text{OH}^-)$, D 错误。

11. (1) ①逆 增大 ② 5.71×10^{-10} ad

(2) ①2.55 ②311

【解析】(1) ①25 °C 时, 向 1 L 0.1 mol · L⁻¹ CH₃COOH 溶液中加入 0.1 mol CH₃COONa 固体, 导致溶液中 CH₃COO⁻ 浓度增大, 醋酸的电离平衡向逆反应方向移动, $c(\text{H}^+)$ 减小, 溶液酸性减弱, 水的电离程度将增大。

②25 °C 时, CH₃COOH 的电离平衡常数 $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$, 则

$$\text{CH}_3\text{COONa 的水解常数 } K_h = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)} =$$

$$\frac{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} \approx 5.71 \times 10^{-10}。$$

CH₃COO⁻ 水解是一个吸热过程, 降温导致 CH₃COO⁻ 水解平衡逆向

移动, 则 CH₃COO⁻ 浓度增大, OH⁻ 浓度减小, $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{OH}^-)}$ 增大, a 符

合题意; CH₃COONa 稀溶液中 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{OH}^-)} = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{K_h}$, 加入

NaOH 固体导致 CH₃COO⁻ 水解平衡逆向移动, 温度不变 K_h 不变,

CH₃COOH 的浓度减小, 则 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{OH}^-)}$ 减小, b 不符合题意;

CH₃COONa 稀溶液中 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{OH}^-)} = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{K_h}$, 虽然稀释导致

CH₃COO⁻ 水解平衡正向移动, 但 CH₃COOH 的浓度减小, 且 K_h 不

变, 故 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{OH}^-)}$ 减小, c 不符合题意; CH₃COONa 稀溶液中

$$\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{OH}^-)} = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{K_h}, \text{ 加入 } \text{CH}_3\text{COONa} \text{ 固体, 导致}$$

CH_3COO^- 浓度增大, 其水解平衡正向移动, 导致 CH_3COOH 浓度增

大, K_h 不变, 则 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{OH}^-)}$ 增大, d 符合题意。

(2) ①已知 $\text{HL} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{L}^-$, $c(\text{HL}) = 0.056 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_a(\text{HL}) =$

$$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{L}^-)}{c(\text{HL})} \approx \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{HL})} = 1.4 \times 10^{-4}, \text{ 解得: } c(\text{H}^+) \approx$$

$2.8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.056 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乳酸溶液的 $\text{pH} =$

$-\lg c(\text{H}^+) = -\lg(2.8 \times 10^{-3}) = 4 - 2\lg 2 - \lg 7 \approx 2.55$ 。②乳酸和碳

酸氢盐的反应为 $\text{HL} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{L}^- + \text{H}_2\text{CO}_3$, 则该反应平衡常数

$$K = \frac{c(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot c(\text{L}^-)}{c(\text{HL}) \cdot c(\text{HCO}_3^-)} = \frac{c(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot c(\text{L}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HL}) \cdot c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)} =$$

$$\frac{K_a(\text{HL})}{K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{1.4 \times 10^{-4}}{4.5 \times 10^{-7}} \approx 311。$$

考点 25 水的电离和溶液的 pH

1. D 【解析】当标准液体积为 20.00 mL 时, 得到 NaHC_2O_4 溶液,

根据物料守恒, 溶液中存在 $c(\text{Na}^+) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) +$

$c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, 故 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$, A 错误; 滴定终点时, 溶质

为 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 是强碱弱酸盐, 溶液呈碱性, 促进水的电离, 水电

离的氢离子浓度大于 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, B 错误; 室温下, $\text{pH} = 2$ 的

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中水电离的 $c(\text{H}^+)$ 和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中

水电离的 $c(\text{H}^+)$ 均为 $10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 错误; 滴定过程中始终

存在电荷守恒: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) +$

$c(\text{OH}^-)$, D 正确。

2. A 【解析】m 点是 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液, $c(\text{OH}^-) =$

$0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c_{\text{水}}(\text{OH}^-) = c_{\text{水}}(\text{H}^+) = c(\text{H}^+) = 5 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, A

错误; 由图可知, mp 段发生反应 $\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 \downarrow +$

H_2O , OH^- 有剩余, 故溶液显碱性, B 正确; pq 段发生反应 $\text{H}^+ + \text{OH}^-$

$\rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$, q 点处溶液中溶质为 K_2SO_4 , 则 $c(\text{Ba}^{2+}) < c(\text{SO}_4^{2-})$, C

正确; 溶液的导电能力与离子浓度及离子所带电荷数目有关, D

正确。

3. C 【解析】由题图可知, 当滴定分数为 1.00, 即 MOH 和 HCl 完

全反应时, 溶液显酸性, 则 MOH 为弱碱(弱电解质), 由于强酸与

弱碱中和后生成的盐 MCl 为强电解质, 滴定过程中溶质由弱电

解质转化为强电解质, 溶液中离子浓度增大, 所以导电能力增

大, A 错误; x 点处的溶液中溶质为等物质的量的 MOH 和 MCl,

因为 $\text{pH} > 7$, 所以 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, MOH 的电离程度大于 MCl 的

水解程度, 水的电离受到 MOH 的抑制, 水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 一定

小于 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, B 错误; $K_b(\text{MOH}) = \frac{c(\text{M}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{MOH})}$,

y 点存在电荷守恒 $c(\text{M}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$, 又因为 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 则 $c(\text{M}^+) = c(\text{Cl}^-)$, 则有 $\frac{c(\text{M}^+)}{c(\text{MOH})} = \frac{0.9}{0.1} = 9$, $c(\text{OH}^-) = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即 $K_b(\text{MOH}) = 9 \times 10^{-7}$, C 正确; z 点处的溶液中溶质为 MCl , 根据水解平衡常数可知 $\frac{c(\text{M}^+)}{c(\text{MOH}) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{1}{K_b}$, 由于温度升高水解平衡常数增大, 所以 $\frac{c(\text{M}^+)}{c(\text{MOH}) \cdot c(\text{H}^+)}$ 一定减小, D 错误。

- 4. D** 【解析】乙胺水合物 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是一元弱碱, $\text{pH} = 10$ 的乙胺溶液稀释至原溶液体积的 10^4 倍, 溶液仍然呈碱性, $\text{pH} > 7$, A 正确; 乙胺水合物 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是一元弱碱, 加水稀释乙胺溶液, 溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 减小, $\frac{c(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})} = K_b$ 是定值, 则 $\frac{c(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+)}{c(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})}$ 增大, B 正确; 乙胺水合物 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是一元弱碱, $\text{pH} = 11$ 的乙胺溶液的浓度大于 $\text{pH} = 3$ 的 H_2SO_4 溶液的浓度, $\text{pH} = 11$ 的乙胺溶液与 $\text{pH} = 3$ 的 H_2SO_4 溶液等体积混合, 溶液显碱性, C 正确; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ 溶液中 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ 发生水解, 促进水的电离, 乙胺溶液中 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 电离产生 OH^- , 抑制水的电离, 则 $\text{pH} = 4$ 的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ 溶液与 $\text{pH} = 11$ 的乙胺溶液, 前者溶液中水的电离程度大, D 错误。

快解

常温下, pH 之和等于 14 的酸、碱溶液等体积混合, 混合溶液的酸碱性遵循“谁弱显谁性、等强显中性”的规律。

- 5. C** 【解析】由 $K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ 可得, $-\lg K_w = -\lg[c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)] = -\lg c(\text{H}^+) + [-\lg c(\text{OH}^-)]$, 即 $\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH}$, a 点所在曲线 $\text{pH} + \text{pOH} = 12$, $K_w = 10^{-12}$, 则其为 100°C 的曲线, A 正确; c 点所在曲线为 25°C 时的曲线, $\text{pH} = 8 > 7$, 故溶液显碱性, B 正确; b 点所在曲线为 25°C 时的曲线, 将 b 点溶液稀释, K_w 不变, 沿曲线移动, b 点对应的溶液 $\text{pH} = 6$, 呈酸性, 稀释后 pH 趋近于 7, c 点对应的溶液呈碱性, b 点不能移动到 c 点, C 错误; d 点对应的溶液 $\text{pH} = 8$, pOH 约等于 5, $\text{pH} > \text{pOH}$, 溶液呈碱性, 可以是碱溶液或水解呈碱性的盐溶液, D 正确。

- 6. (1) ①D ②BD ③0.6 ④C**

(2) ①> ②>

(3) 9:1

【解析】(1) ①通入少量 HCl 气体, 溶液中 $c(\text{H}^+)$ 增大而抑制 CH_3COOH 的电离, 则 CH_3COOH 的电离程度减小, A 不符合题意; 加入少量冰醋酸, CH_3COOH 的浓度增大, 浓度越大,

CH_3COOH 的电离程度越小, B 不符合题意; 加入少量 CH_3COONa 导致溶液中 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 增大, 抑制 CH_3COOH 电离, 则 CH_3COOH 的电离程度减小, C 不符合题意; 加水稀释促进 CH_3COOH 电离, CH_3COOH 的电离程度增大, D 符合题意。

② $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液加水稀释, 促进 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离, $n(\text{OH}^-)$ 增大, 但是由于溶液体积增大, 导致 $c(\text{OH}^-)$ 减小, A 不符合题意; 加水稀释, 促进 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离, $n(\text{OH}^-)$ 增大, $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 减小, $\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{n(\text{OH}^-)}{n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$, 所以

$\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$ 增大, B 符合题意; $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K_w$, K_w 只与温度有关, 温度不变, 所以 $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ 不变, C 不符合题意; 因为 $c(\text{OH}^-)$ 减小, $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K_w$ 不变, 所以 $c(\text{H}^+)$ 增大, $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{OH}^-)}$ 增大, D 符合题意。

③ 将 SO_2 通入该氨水中, 当 $c(\text{OH}^-)$ 降至 $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2SO_3 的 $K_{a2} = 6.0 \times 10^{-8}$, 由 $K_{a2} = \frac{c(\text{SO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HSO}_3^-)}$ 可知,

$\frac{c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)} = \frac{K_{a2}}{c(\text{H}^+)} = \frac{6.0 \times 10^{-8}}{1.0 \times 10^{-7}} = 0.6$ 。④由题表中数据可知, 电离平衡常数大小为 $\text{H}_2\text{SO}_3 > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HSO}_3^- > \text{HClO} > \text{HCO}_3^-$, 则酸性强弱为 $\text{H}_2\text{SO}_3 > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HSO}_3^- > \text{HClO} > \text{HCO}_3^-$ 。 SO_3^{2-} 、 HCO_3^- 不反应, 可以大量共存, A 不符合题意; ClO^- 、 HCO_3^- 不反应, 可以大量共存, B 不符合题意; HSO_3^- 、 CO_3^{2-} 可反应生成 SO_3^{2-} 和 HCO_3^- , 不能大量共存, C 符合题意; HClO 、 HCO_3^- 不反应, 可以大量共存, D 不符合题意。

(2) ①由于 CH_3COOH 溶液中 CH_3COOH 部分电离, pH 相同时, CH_3COOH 溶液的物质的量浓度大于 HCl 溶液, 所以分别加入等浓度的 NaOH 溶液至恰好反应, 所需 NaOH 溶液的体积: CH_3COOH 溶液 $>$ HCl 溶液。②温度升高, CH_3COOH 的电离平衡正向移动, $c(\text{H}^+)$ 增大, HCl 全部电离, $c(\text{H}^+)$ 不变, 所以 CH_3COOH 溶液中 $c(\text{H}^+) >$ HCl 溶液中 $c(\text{H}^+)$ 。

(3) 某温度下, 测得 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液中水电离出的 $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则水的离子积为 10^{-12} , pH=6 时溶液呈中性, 将 $V_a \text{ L}$ pH=4 的 HCl 溶液和 $V_b \text{ L}$ pH=9 的 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液混合均匀, 测得溶液的 pH=7, 则此时溶液呈碱性, $c(\text{OH}^-) =$

$\frac{10^3 V_b - 10^{-4} V_a}{V_a + V_b} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $V_a : V_b = 9 : 1$ 。

7. C 【解析】盐酸、 NaOH 溶液分别属于酸溶液、碱溶液, 不能存放在一起, A 错误; 滴定过程中应用酸式滴定管量取稀盐酸, B 错误; 碱式滴定管排气泡时尖嘴应向上方倾斜, C 正确; 滴加酚酞溶

液时胶头滴管应在锥形瓶口正上方垂直悬空,D 错误。

8. D 【解析】滴定实验中,NaOH 溶液不能装在酸式滴定管中,A 错误;强酸和强碱的中和滴定曲线在滴定终点时有一个突变趋势,图乙中滴定曲线不符合,B 错误;图丙所示的读数为 11.80 mL,C 错误;冰醋酸中只有醋酸分子,不导电,加水稀释时,醋酸逐渐电离,溶液中离子浓度先增大后减小,故导电能力如图丁所示,D 正确。

9. (1) beadc

(2) 检查是否漏液

(3) 当加入半滴碘标准溶液后,溶液颜色从无色变成蓝色,且半分钟内不褪色

(4) ACDE

(5) 偏低

(6) 80.8

思路分析

由题中信息可知,检测香菇中添加剂亚硫酸盐的含量的原理:用过量的磷酸与其中的亚硫酸盐反应生成 SO_2 ,用氮气将 SO_2 排入锥形瓶中被水吸收,最后用碘标准溶液滴定,从而测出样品中亚硫酸盐的含量。

【解析】(1) 碘标准溶液盛放在酸式滴定管中,滴定前的准备包括水洗、润洗、调液面,具体的操作依次为蒸馏水洗涤→加入标准液 3~5 mL→倾斜转动滴定管,使液体润湿滴定管内壁→控制活塞,将洗涤液从滴定管下部放出→加液至“0”刻度以上 2~3 mL 处→右手握住滴定管,左手打开活塞快速放液→调整液面至“0”刻度,记录读数。

(2) 滴定管使用前首先要检查是否漏液。

(3) 锥形瓶中含有淀粉溶液和 SO_2 ,加入碘标准溶液滴定,将 SO_2 消耗完后,过量的碘单质与淀粉反应使溶液显蓝色,故滴定终点的判断依据为当加入半滴碘标准溶液后,溶液颜色从无色变成蓝色,且半分钟内不褪色。

(4) 量筒的精确度一般为 0.1 mL,0.30 mL 标准碘溶液应用酸式滴定管量取,A 错误;滴定时要适当控制滴定速率,先快后慢,以免错过滴定终点,B 正确;滴定时眼睛应一直注视锥形瓶内溶液颜色的变化,C 错误;滴定过程中滴定管尖嘴不可以触碰锥形瓶内壁,D 错误;终点读数时如果俯视,读取的标准液体积会偏小,测量结果将偏低,E 错误。

(5) 开始通入氮气的目的是将装置中的空气排出,防止空气中的氧气将 SO_2 部分氧化而影响实验,若先加磷酸,反应消耗的标准碘液变少,所测结果偏低。

(6) 反应中消耗 I_2 标准溶液的体积为 $0.3 \text{ mL} + 1.0 \text{ mL} - 0.1 \text{ mL} = 1.2 \text{ mL}$, $n(\text{I}_2) = 1.2 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ mol}$,根据

关系式 $\text{I}_2 \sim \text{SO}_2$ 可知, $n(\text{SO}_2) = 1.2 \times 10^{-5} \text{ mol}$, $m(\text{SO}_2) = 64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.2 \times 10^{-5} \text{ mol} = 7.68 \times 10^{-4} \text{ g} = 0.768 \text{ mg}$, 样品质量为 10.00 g , 且 SO_2 的平均回收率为 95% , 因此香菇中 SO_2 的含量为 $0.768 \times 100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \div 95\% \approx 80.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 故该样品中亚硫酸盐含量为 $80.8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

考点 26 盐类的水解

1. B 【解析】磷酸二氢钙由金属钙离子和磷酸二氢根离子组成, 属于离子化合物, A 正确; 已知磷酸二氢钙溶液呈酸性, 可知 H_2PO_4^- 的电离程度大于其水解程度, 其酸性来自于 H_2PO_4^- 的电离, B 错误; Ca 元素位于周期表 s 区, C 正确; 草木灰的主要成分是碳酸钾, 其溶液呈碱性, 能与呈酸性的磷酸二氢钙溶液反应, 二者混合施用, 会降低磷肥的有效性, D 正确。

2. C

思路分析

由图可知, a 点为第一个计量点, a 点之前发生的反应为碳酸钠与盐酸反应生成氯化钠和碳酸氢钠, b 点为第二个计量点, ab 段发生的反应为碳酸氢钠与盐酸反应生成氯化钠、二氧化碳和水。

【解析】由于可根据指示电极电位 (ERC) 是否产生了突跃来判断滴定终点, 因此该滴定过程中不需任何指示剂, A 正确; 由分析可知, b 点溶液为氯化钠和碳酸的混合溶液, 碳酸在溶液中部分电离使溶液呈酸性, B 正确; 从 a 点到 b 点, 溶液由氯化钠、碳酸氢钠的混合溶液变为氯化钠、碳酸的混合溶液, b 点处溶液中存在 $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-)$, 则 a 点到 b 点的溶液中 $c(\text{Na}^+) > c(\text{Cl}^-)$, C 错误; 由分析可知, a 点溶液为氯化钠和碳酸氢钠的混合溶液, D 正确。

3. C 【解析】升高温度, HCO_3^- 的水解被促进, A 错误; O 点溶液和 P 点溶液中 $c(\text{H}^+)$ 相等, 但温度不同, $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ 的值不相等, 故 $c(\text{OH}^-)$ 不相等, B 错误; 温度升高后, 碳酸氢钠可能部分分解, 将 N 点溶液恢复到 25°C , 得到的是碳酸氢钠与碳酸钠的混合溶液, 而碳酸根离子的水解程度大于碳酸氢根离子, pH 可能大于 8.62 , C 正确; Q 点、 M 点溶液中均存在电荷守恒: $2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$, D 错误。

4. AC 【解析】酸性: $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HClO}$, 根据越弱越水解可得, 等浓度三者的酸根离子的水解程度: $\text{ClO}^- > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$, pH 大小为 ③ $\text{NaClO} >$ ② $\text{NaHCO}_3 >$ ① CH_3COONa , 所以当 pH 相同时, 溶液浓度: ① $\text{CH}_3\text{COONa} >$ ② $\text{NaHCO}_3 >$ ③ NaClO , 即 $c(\text{Na}^+)$: ① $>$ ② $>$ ③, A 错误; NH_4HCO_3 溶液中存在 NH_4^+ 的水解和 HCO_3^- 的水解, HCO_3^- 的水解程度更大, 溶液显碱性, 所以离子浓度: $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, B 正确; 根据元素质量守

恒: $c(\text{Na}^+) = c(\text{H}_2\text{S}) + c(\text{HS}^-) + c(\text{S}^{2-})$, C 错误; 产生 CuS 黑色沉淀可证明 CuS 的溶解度小于 ZnS, 二者为同类型沉淀, 所以可得 $K_{\text{sp}}(\text{ZnS}) > K_{\text{sp}}(\text{CuS})$, D 正确。

5. B 【解析】由题意可知, NaN_3 溶液呈碱性, 则 N_3^- 会发生水解, 说明 HN_3 为弱酸, 在水溶液中不能完全电离, 故 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HN}_3$ 溶液的 $\text{pH} > 2$, A 错误; HN_3 为弱酸, 电离方程式为 $\text{HN}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{N}_3^-$, 电离过程是吸热过程, 升高温度促进 HN_3 的电离, $c(\text{H}^+)$ 增大, pH 减小, B 正确; NaN_3 是强电解质, 在水中完全电离出 Na^+ 和 N_3^- , 电离方程式为 $\text{NaN}_3 = \text{Na}^+ + \text{N}_3^-$, C 错误; $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaN}_3$ 溶液中存在 $c(\text{Na}^+) = c(\text{N}_3^-) + c(\text{HN}_3)$, D 错误。

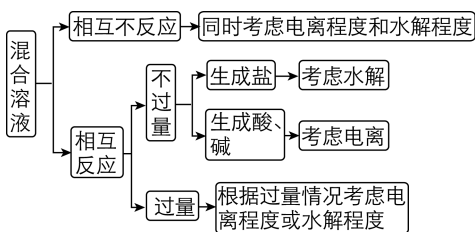
6. D 【解析】 $\text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ 混合溶液中, 根据元素质量守恒有 $2c(\text{Na}^+) = 3[c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-})]$, A 错误; 氨水 - NH_4Cl 混合溶液中存在电荷守恒: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$, 元素质量守恒: $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{NH}_4^+) = 2c(\text{Cl}^-)$, 两式联立消去 $c(\text{Cl}^-)$ 可得: $c(\text{NH}_4^+) + 2c(\text{H}^+) = 2c(\text{OH}^-) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, B 错误; $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$ 混合溶液呈酸性, 说明 CH_3COOH 的电离程度大于 CH_3COO^- 的水解程度, 则溶液中微粒浓度大小关系为 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{H}^+)$, C 错误; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{NaHC}_2\text{O}_4$ 混合溶液中存在电荷守恒: $2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$, 溶液呈酸性即 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 则 $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-) > 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 正确。

7. B 【解析】浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液和 H_3PO_4 溶液按照体积之比 2:1 混合, 二者恰好反应产生 Na_2HPO_4 , 在溶液中 HPO_4^{2-} 存在电离平衡: $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$, 也存在水解平衡: $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$, 电离平衡常数 $K_{\text{a}3} = 4.8 \times 10^{-13}$, 水解平衡常数 $K_{\text{h}2} = \frac{c(\text{OH}^-) \times c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{c(\text{HPO}_4^{2-})} = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{OH}^-) \times c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{c(\text{H}^+) \times c(\text{HPO}_4^{2-})} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a}2}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{6.2 \times 10^{-8}} \approx 1.61 \times 10^{-7} > K_{\text{a}3} = 4.8 \times 10^{-13}$, HPO_4^{2-} 的水解程度大于其电离程度, 因此溶液显碱性, $\text{pH} > 7$, A 错误; 在 Na_2HPO_4 溶液中, 根据质子守恒可得: $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}) + 2c(\text{H}_3\text{PO}_4) = c(\text{PO}_4^{3-}) + c(\text{OH}^-)$, B 正确; 向 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_3PO_4 溶液中通入 HCl 气体 (忽略溶液体积的变化), 溶液 $\text{pH} = 1$ 时, $c(\text{H}^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据电离平衡常数 $K_{\text{a}1} = \frac{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) \times c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) \times 0.1}{c(\text{H}_3\text{PO}_4)} = 6.9 \times 10^{-3}$, $\frac{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{c(\text{H}_3\text{PO}_4)} = 6.9 \times 10^{-2}$, 设 H_3PO_4 的电离度为 x , 则有 $\frac{x}{1-x} = 6.9 \times 10^{-2}$, 则 $x \approx 6.45\%$, 因此溶液中电离的 H_3PO_4 小于 7.4% , C 错

误;当溶液的 $\text{pH} = 11$ 时, $c(\text{H}^+) = 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{a}3} = \frac{c(\text{PO}_4^{3-}) \times c(\text{H}^+)}{c(\text{HPO}_4^{2-})} = \frac{c(\text{PO}_4^{3-}) \times 10^{-11}}{c(\text{HPO}_4^{2-})} = 4.8 \times 10^{-13}$, 则 $\frac{c(\text{PO}_4^{3-})}{c(\text{HPO}_4^{2-})} = 4.8 \times 10^{-2}$, 则 $c(\text{PO}_4^{3-}) < c(\text{HPO}_4^{2-})$, D 错误。

关键点拨

混合溶液中粒子浓度大小的比较方法



- 8. D** 【解析】NaOH 溶液的物质的量浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{\text{总}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中的溶质为 NaHSO_3 , 在 NaHSO_3 溶液中存在质子守恒: $c(\text{OH}^-) + c(\text{SO}_3^{2-}) = c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{SO}_3)$, A 错误; 在 NaHSO_3 溶液中, $\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot c(\text{OH}^-)} = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_{\text{a}1} \cdot K_{\text{a}2}}{K_{\text{w}}} = \frac{1.4 \times 10^{-2} \times 6.0 \times 10^{-8}}{1 \times 10^{-14}} > 1$, 则 $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot c(\text{OH}^-)$, B 错误; 在 Na_2SO_3 溶液中, 存在 SO_3^{2-} 的水解: $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$, 水的电离: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, 水解是微弱的, 水的电离是极弱的, 所以溶液中离子浓度大小顺序为 $c(\text{H}^+) < c(\text{HSO}_3^-) < c(\text{OH}^-) < c(\text{SO}_3^{2-})$, C 错误; 若改用少量稀的 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液吸收 SO_2 , SO_2 溶于水生成亚硫酸, 亚硫酸使溶液呈酸性, 硝酸根离子在酸性溶液中具有强氧化性, 能将 +4 价硫氧化为 +6 价, 生成 SO_4^{2-} , SO_4^{2-} 和 Ba^{2+} 生成 BaSO_4 沉淀, 硝酸被还原为 NO, 则发生反应的离子方程式为 $\text{Ba}^{2+} + 2\text{NO}_3^- + 3\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{NO} + 4\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-}$, D 正确。

快解

B 项实际上是比较 HSO_3^- 的水解程度和电离程度的相对大小, 根据电离平衡常数可知 HSO_3^- 的电离程度大于其水解程度, 则 $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot c(\text{OH}^-)$ 。

- 9. B** 【解析】根据 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HX、HY 溶液的 pH 可知, $K_{\text{a}}(\text{HX}) < K_{\text{a}}(\text{HY})$, A 错误; ①点溶液中溶质为 HX 和 NaX, 且物质的量相等, 此时溶液呈碱性说明 X^- 的水解程度大于 HX 的电离程度, 则此时溶液中存在 $c(\text{HX}) > c(\text{Na}^+) > c(\text{X}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, B 正确; ③点溶液 $\text{pH} = 7$, $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 存在电荷守恒 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Y}^-)$, 则有 $c(\text{Na}^+) = c(\text{Y}^-)$, C 错误; ①④点溶液均显碱性, ①点溶液比④点溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 小, 溶液中 $c(\text{H}^+) = \frac{K_{\text{w}}}{c(\text{OH}^-)}$, 则 $c(\text{H}^+) + c(\text{OH}^-) \approx c(\text{OH}^-)$, 则④点溶液中 $[c(\text{H}^+) + c(\text{OH}^-)]$ 更大, D 错误。

10. B 【解析】 E 点对应溶液为新制氯水, 溶液显酸性, 由水电离出的 $c_{\text{水}}(\text{H}^+) = 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液中 OH^- 完全是由水电离出来的, 所以 $c(\text{OH}^-) = c_{\text{水}}(\text{H}^+) = 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则溶液中 $c(\text{H}^+) = \frac{K_{\text{w}}}{c(\text{OH}^-)} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则溶液 $\text{pH} = 3$, 但新制氯水有漂白性, 不能用 pH 试纸测量其 pH , A 错误; G 点, 新制氯水与氢氧化钠溶液恰好完全反应生成等物质的量的 NaCl 、 NaClO , ClO^- 水解使溶液呈弱碱性, 所以有 $c(\text{Na}^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{ClO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, B 正确; H 点对应溶液中溶质为 NaCl 、 NaClO 和 NaOH , 根据电荷守恒可知: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{ClO}^-)$, 此时溶液为碱性, 则 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 所以 $c(\text{Na}^+) > c(\text{Cl}^-) + c(\text{ClO}^-)$, C 错误; H 点对应溶液为碱性溶液, 加水稀释时溶液的碱性减弱, pH 减小, D 错误。

易错警示

在有弱酸或弱碱参与的滴定过程中, 水的电离程度先增大后减小, 在电离程度增大的过程中, 当 $c_{\text{水}}(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶液呈中性; 酸、碱恰好完全反应时, 水的电离程度最大; 在电离程度减小的过程中, 当 $c_{\text{水}}(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶液呈酸性(酸滴碱)或碱性(碱滴酸)。

11. D

思路导引

酸和碱都会抑制水的电离, 向 $20.00 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{X}$ 溶液中滴入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液, b 点时滴加 20.00 mL NaOH 溶液时恰好生成 NaHX , d 点时滴加 40.00 mL NaOH 溶液时恰好生成 Na_2X , 此时 X^{2-} 的水解对水的电离的促进作用最大; 此后氢氧化钠过量, 水的电离又受到抑制。

【解析】由图可知, 常温下, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{X}$ 溶液的 $\text{pOH}_{\text{水}} = 12.6$, 则 pH 为 1.4 , A 正确; b 点溶液中溶质为 NaHX , $\text{pOH}_{\text{水}} = 11.2$, 溶液中 $c(\text{H}^+) = 10^{-2.8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则溶液呈酸性, 水的电离受到抑制, c 点溶液呈中性, 溶质为 NaHX 、 Na_2X , d 点溶液中溶质为 Na_2X , X^{2-} 水解促进水的电离, 电离程度最大, 故水的电离程度: $d > c > b$, B 正确; e 点溶液中溶质为 NaOH 、 Na_2X , 水电离出的 $c_{\text{水}}(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液中 $c(\text{OH}^-) > 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液显碱性, C 正确; d 点溶液中溶质为 Na_2X , 根据元素质量守恒可知, $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{HX}^-) + 2c(\text{X}^{2-}) + 2c(\text{H}_2\text{X})$, D 错误。

12. CD 【解析】当 NaOH 溶液体积为 5 mL 时, 甘氨酸盐酸盐与 NaOH 反应得到等浓度的 $\text{HOOCCH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ 和 $\text{NaOOCCH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ 混合溶液, 溶液中 $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$ 的浓度与 $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ 的浓度几乎相等, $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$ 的电离常数 $K_{\text{a}} =$

$$\frac{c(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-) \times c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH})} \approx c(\text{H}^+) = 10^{-2.34}, \text{ 则电离平衡常数}$$

的数量级为 10^{-3} , A 正确; 当 NaOH 溶液体积为 10 mL 时, 甘氨酸盐酸盐与 NaOH 反应得到 $\text{NaOOCCH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$, 溶液 pH 为 5.97, 呈酸性, B 正确; 当 NaOH 溶液体积为 15 mL 时, 甘氨酸盐酸盐与 NaOH 反应得到等浓度的 $\text{NaOOCCH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ 和 $\text{NaOOCCH}_2\text{NH}_2$ 混合溶液, 溶液 pH 为 9.60, 呈碱性, 则有 $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$, 又因为水解是微弱的, 所以 $c(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}) < c(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-)$, 则溶液中 $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}) < c(\text{OH}^-) + c(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-)$, C 错误; 由甘氨酸盐酸盐的化学式可知, 反应过程中溶液中始终存在元素守恒关系 $c(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-) + c(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}) + c(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-) + c(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}) = c(\text{Cl}^-)$, D 错误。

13. (1) $\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$

(2) 小于

(3) ① I $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 水解使溶液呈酸性, 升高温度使其水解程度增大, pH 减小 ② $10^{-3} - 10^{-11}$

(4) ① a ② $c(\text{Na}^+) > c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$

③ $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

【解析】(1) 硫酸铝铵是强酸弱碱盐, 在溶液中电离出的铝离子发生水解反应生成氢氧化铝胶体, 表面积很大的氢氧化铝胶体能吸附水中悬浮颗粒, 从而达到净化水的目的, Al^{3+} 水解的离子方程式为 $\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ 。

(2) 硫酸铝铵和硫酸氢铵中的铵根离子在溶液中均发生水解反应, 硫酸铝铵溶液中铝离子水解生成的氢离子会抑制铵根离子水解, 硫酸氢铵在溶液中电离出的氢离子也会抑制铵根离子的水解, 等浓度的硫酸氢铵在溶液中电离出的氢离子浓度大于铝离子在溶液中水解生成的氢离子浓度, 对铵根离子水解的抑制程度大于硫酸铝铵, 所以硫酸氢铵溶液中的铵根离子浓度大于硫酸铝铵溶液中的铵根离子浓度。

(3) ① 硫酸铝铵在溶液中电离出的铵根离子和铝离子水解使溶液显酸性, 水解反应是吸热反应, 升高温度, 水解平衡向正反应方向移动, 溶液中氢离子浓度增大, pH 减小, 则符合条件的曲线是 I。

② 由图甲可知, $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铝铵溶液的 pH 为 3, 溶液中存在电荷守恒: $2c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-) = c(\text{NH}_4^+) + 3c(\text{Al}^{3+}) + c(\text{H}^+)$, 整理可得 $2c(\text{SO}_4^{2-}) - c(\text{NH}_4^+) - 3c(\text{Al}^{3+}) = c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-) = (10^{-3} - 10^{-11})\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(4) 由图乙可知, a 点硫酸氢铵溶液恰好与氢氧化钠溶液反应得到硫酸钠和硫酸铵的混合溶液, 溶液中的铵根离子水解促进水的电离; b 点溶液是硫酸钠、硫酸铵和一水合氨的混合溶液,

溶液呈中性, b 点到 d 点发生的反应为 NH_4^+ 和 OH^- 反应生成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。①硫酸铵是强酸弱碱盐, 在溶液中 NH_4^+ 水解促进水的电离, 一水合氨是弱碱, 在溶液中电离出的氢氧根离子抑制水的电离, 由分析可知, 由 a 点到 d 点的过程中, 铵根离子的浓度逐渐减小, 一水合氨的浓度逐渐增大, 由促进水的电离逐渐变成抑制水的电离, 所以 a 点水的电离程度最大。②由分析可知, b 点溶液为硫酸铵、硫酸钠和一水合氨的混合溶液, 溶液呈中性, 由元素质量守恒和电荷守恒可知, 溶液中离子的浓度大小顺序为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$ 。③由分析可知, 由 a 点到 b 点过程中, 溶液中氢离子与氢氧根离子反应生成水, 离子方程式为 $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$, 由 b 点到 c 点过程中, 溶液中铵根离子与氢氧根离子反应生成一水合氨, 离子方程式为 $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

考点 27 电解质溶液图像分析

1. C 【解析】恰好中和时生成的盐为强酸弱碱盐, 水解使溶液显酸性, 应用甲基橙作指示剂, A 错误; 由图乙可知, M^+ 和 MOH 的分布分数相等时, $c(\text{M}^+) = c(\text{MOH})$, $\text{pOH} = 4.7$, $c(\text{OH}^-) = 10^{-4.7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K_b(\text{MOH}) = \frac{c(\text{M}^+) \times c(\text{OH}^-)}{c(\text{MOH})} = c(\text{OH}^-) = 10^{-4.7} \approx 2 \times 10^{-5}$, 其数量级为 10^{-5} , B 错误; 设 M 点溶液中 $c(\text{M}^+) = c(\text{OH}^-) = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_b(\text{MOH}) = \frac{c(\text{M}^+) \times c(\text{OH}^-)}{c(\text{MOH})} = \frac{x \times x}{0.2 - x} = 2 \times 10^{-5}$, $x \approx 2 \times 10^{-3}$, MOH 的电离度 $\frac{c(\text{M}^+)}{c(\text{MOH}) + c(\text{M}^+)} \approx \frac{2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = \frac{1}{100}$, C 正确; N 点时加入盐酸的体积是 10.00 mL , 溶液为等浓度 MCl 、 MOH 的混合溶液, 由元素质量守恒可得 $c(\text{M}^+) + c(\text{MOH}) = 2c(\text{Cl}^-)$, 由于混合溶液的 $\text{pH} > 7$, 溶液显碱性, 则 $c(\text{M}^+) + c(\text{MOH}) + c(\text{H}^+) < 2c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$, D 错误。

2. C 【解析】以 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为例, 当 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 时, $K_b = c(\text{OH}^-)$, 故曲线 I 对应的 $K_b(\text{I}) = 1 \times 10^{-4.74}$, 曲线 II 对应的 $K_b(\text{II}) = 1 \times 10^{-6}$, 据题意可知, 碱性: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} > \text{MOH}$, 则曲线 I 对应的是滴定 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液的曲线, A 正确; 由于曲线 I 对应的是滴定 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液的曲线, $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1 \times 10^{-4.74}$,

a 点时 $\lg \frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = -1.74$, 则 $\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = 1 \times 10^{-1.74}$, 此

时 $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 25°C 时, $c(\text{H}^+) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)} =$

$\frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-3}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 $\text{pH} = 11$, B 正确; b 、 e 点时

溶液均呈碱性, 说明 MOH 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 尚未完全反应, 对水的电离均为抑制作用, b 点溶液的碱性更强, 对水的电离的抑制程度更大, 所以溶液中水的电离程度: $b < e$, C 错误; b 、 e 点溶液中的

弱碱阳离子和弱碱分子浓度相同,两者溶液中均存在电荷守恒,即 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{M}^+) - c(\text{OH}^-)$ 或 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) - c(\text{OH}^-)$, 两者溶液中 $c(\text{M}^+) = c(\text{NH}_4^+)$, 但溶液碱性强弱不同,故 $c(\text{Cl}^-)$ 不同,D 正确。

3. B 【解析】同浓度的酸溶液,电离平衡常数越大,溶液的酸性越强,起始时 CH_3COOH 溶液的 pH 较小,则 CH_3COOH 的酸性较强,常温下 $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) > K_a(\text{HCN})$, A 错误;由题图可知,①点溶液显酸性,以 CH_3COOH 的电离为主,此时水的电离被抑制,②点溶液呈中性,此时溶液中 CH_3COOH 电离和 CH_3COO^- 水解程度相当,对水的电离几乎无影响,③点溶液中溶质为 CH_3COONa ,由于 CH_3COO^- 水解促进水的电离,故溶液中水的电离程度:③>②>①, B 正确;根据电荷守恒可知,溶液中存在 $c(\text{CN}^-) + c(\text{OH}^-) = c_1(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) = c_2(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$, pH = 7 时,则有 $c(\text{CN}^-) = c_1(\text{Na}^+)$, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c_2(\text{Na}^+)$, 由图可知, $c_2(\text{Na}^+) > c_1(\text{Na}^+)$, 即 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{CN}^-)$, C 错误;由题图可知,滴定终点溶液均显碱性,故滴定时均应选酚酞作指示剂,不能选用甲基橙作指示剂, D 错误。

4. B 【解析】若 $V_1 = 10$, 此时原 CH_3COOH 溶液中 CH_3COOH 被中和一半, a 点溶液中溶质为物质的量之比 2:1 的 CH_3COOH 和 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$, 根据元素质量守恒可知 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4c(\text{Ba}^{2+})$, A 错误; V_2 mL 时温度最高,此时 b 点溶液中的溶质为 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$, 溶液呈碱性, $\text{pOH} = x < 7$, B 正确;根据电荷守恒可知 $2c(\text{Ba}^{2+}) + c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$, c 点溶液呈碱性,即 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 则 $2c(\text{Ba}^{2+}) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, C 错误; a、b、c 三点中 b 点水的电离程度最大, D 错误。

5. C

思路分析 Na_2CO_3 的水解程度大于 NaHCO_3 , 则 $0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液的碱性强于 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 溶液, Na_2CO_3 与盐酸反应先生成 NaHCO_3 , NaHCO_3 再与盐酸反应生成 CO_2 气体, NaHCO_3 直接与盐酸反应生成 CO_2 气体, 并且 $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{NaHCO}_3) = 0.008 \text{ mol}$, 加入 $20.00 \text{ mL } 0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸时 Na_2CO_3 恰好转化为 NaHCO_3 , 容器中压强不变, 随着盐酸的加入, 容器中压强逐渐增大, 加入 40 mL 盐酸时容器的压强达到最大值; 加入 $20.00 \text{ mL } 0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸时, NaHCO_3 与盐酸反应生成 CO_2 气体的量最大, 容器的压强达到最大值、一直保持不变, 所以图中曲线甲、丁表示向 Na_2CO_3 溶液中滴加盐酸, 曲线乙、丙表示向 NaHCO_3 溶液中滴加盐酸。

【解析】由上述分析可知,图中曲线甲表示向 Na_2CO_3 溶液中滴加盐酸,A 正确。在加入 20.00 mL 盐酸时 Na_2CO_3 转化为 NaHCO_3 , NaHCO_3 与盐酸反应生成 CO_2 气体,则 b 点当 $V(\text{盐酸}) > 20 \text{ mL}$ 时,碳酸氢根离子和氢离子反应,由图中曲线丁可知,发生的主要反应为 $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$, B 正确。由题中图示信息可知, Na_2CO_3 溶液和 NaHCO_3 溶液均显碱性, $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 且两溶液中均存在电荷守恒: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-)$, 故 Na_2CO_3 溶液和 NaHCO_3 溶液中均有 $c(\text{Na}^+) > 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-)$, C 错误。由题图可知,滴定分析时, a 点的 pH 在 9 左右,在酚酞的变色范围内,可选择酚酞作指示剂; c 点的 pH 在 4 左右,在甲基橙的变色范围内,可选择甲基橙作指示剂, D 正确。

关键点拨 二元弱酸(H_2A)与碱(NaOH)的两个滴定终点

第一个滴定终点发生反应: $\text{H}_2\text{A} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaHA} + \text{H}_2\text{O}$, 此时, 酸、碱的物质的量之比为 1:1, 得到的是 NaHA 的溶液, 其中

$$K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})}, \text{若溶液中 } c(\text{HA}^-) = c(\text{H}_2\text{A}), \text{则 } K_{a1} =$$

$c(\text{H}^+)$; 第二个滴定终点发生反应: $\text{NaHA} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{A} + \text{H}_2\text{O}$, 此时, 参与反应的酸、碱的物质的量之比为 1:2, 得到的是

$$\text{Na}_2\text{A} \text{ 溶液, 其中 } K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)}, \text{若溶液中 } c(\text{A}^{2-}) =$$

$c(\text{HA}^-)$, 则 $K_{a2} = c(\text{H}^+)$ 。

6. C 【解析】 H_3RO_4 在水溶液中存在三步电离: ① $\text{H}_3\text{RO}_4 \rightleftharpoons$

$\text{H}_2\text{RO}_4^- + \text{H}^+$, 结合图像特点可知, pH = 2.20 时, $c(\text{H}_2\text{RO}_4^-) =$

$$c(\text{H}_3\text{RO}_4), \text{所以 } K_{a1} = \frac{c(\text{H}_2\text{RO}_4^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_3\text{RO}_4)} = c(\text{H}^+) = 10^{-2.20}; \text{②}$$

$$\text{H}_2\text{RO}_4^- \rightleftharpoons \text{HRO}_4^{2-} + \text{H}^+, \text{同理可得, } K_{a2} = \frac{c(\text{HRO}_4^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{RO}_4^-)} =$$

$$10^{-6.98}; \text{③ } \text{HRO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{RO}_4^{3-} + \text{H}^+, \text{同理可得, } K_{a3} = \frac{c(\text{RO}_4^{3-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HRO}_4^{2-})} =$$

$10^{-11.50}$ 。0.1 mol · L⁻¹ NaH_2RO_4 溶液中存在 H_2RO_4^- 的水解平衡和电离平衡, 由 $K_{a1} = 10^{-2.20}$ 可得, $\text{H}_2\text{RO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{RO}_4 + \text{OH}^-$

的 $K_h = \frac{K_w}{K_{a1}} = 10^{-11.8} < K_{a2}$, 即 H_2RO_4^- 的电离程度大于其水解程度,

所以溶液的 pH 小于 7, A 项错误; $\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-2.20}}{10^{-6.98}} = 10^{4.78}$, B 项错误;

$$\text{RO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HRO}_4^{2-} + \text{OH}^- \text{ 的水解常数 } K_h = \frac{c(\text{HRO}_4^{2-}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{RO}_4^{3-})} =$$

$$\frac{c(\text{HRO}_4^{2-}) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{RO}_4^{3-}) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_w}{K_{a3}} = \frac{10^{-14}}{10^{-11.50}} = 10^{-2.50}, \text{C 项正确;}$$

Na_2HRO_4 溶液中存在电离平衡 ($\text{HRO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{RO}_4^{3-} + \text{H}^+$) 和水解平衡 ($\text{HRO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{RO}_4^- + \text{OH}^-$), 计算可得 Na_2HRO_4 的水解常

数 $K_h = \frac{K_w}{K_{a2}} = 10^{-7.02} > K_{a3}$, 则 HRO_4^{2-} 的水解程度大于其电离程度,

故 $c(\text{H}_2\text{RO}_4^-) > c(\text{RO}_4^{3-})$, D 项错误。

7. BD 【解析】 b 点溶液中溶质为等浓度的 NaX 和 HX , 溶液中存在电离平衡 $\text{HX} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{X}^-$ 和水解平衡 $\text{X}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HX} + \text{OH}^-$, 此时溶液显酸性, 说明 HX 的电离程度大于 X^- 的水解程度, $c(\text{HX}) < c(\text{X}^-)$, A 错误; 图甲中 a 点时 $\text{pH} = 3$, 则有 $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{X}^-)}{c(\text{HX})} = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{HX})} = \frac{10^{-3} \times 10^{-3}}{0.1 - 10^{-3}} \approx 10^{-5}$, 图乙中交点 A 表示 HX 与 X^- 两者浓度相等, 此时 $c(\text{H}^+) = K_a = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 5$, B 正确; c 点对应溶液中 $\text{pH} = 7$, $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 根据电荷守恒 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{X}^-) + c(\text{OH}^-)$, 可知 $c(\text{Na}^+) = c(\text{X}^-)$, 因为水的电离是微弱的, 则 $c(\text{Na}^+) = c(\text{X}^-) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, C 错误; d 点时, 由元素质量守恒可知, $c(\text{Na}^+) = c(\text{X}^-) + c(\text{HX})$, 所以 $\frac{c(\text{Na}^+)}{c(\text{X}^-)} > 1$, D 正确。

8. (1) $\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$

(2) 溶液中含有 NaOH , NaOH 电离出 OH^- 使溶液的 pH 约为 13

(3) $A \rightarrow B$ 过程中发生反应 $\text{ClO}^- + 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$, 消耗 OH^-

(4) ① ClO^- 、 HClO 、 Cl^- ② $\text{HClO} + 2\text{Fe}^{2+} + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{Cl}^- + 5\text{H}^+$

(5) 用湿润的淀粉碘化钾试纸检验气体, 试纸变蓝

(6) Fe^{2+} 向 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 转化时消耗了 NaOH 和 H_2O 电离出的 OH^-

(7) 反应物的相对用量(或氧化剂的种类)

思路分析

向含有 NaOH 的 NaClO 溶液中逐滴滴入 FeSO_4 溶液, 结合变化曲线图和实验现象, 发现 $A \rightarrow B$ 过程中, 溶液的碱性较强, 此时发生反应: $\text{ClO}^- + 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$, 从 $B \rightarrow C$ 的过程中 ClO^- 的含量减少, HClO 含量增多, 到 C 点主要发生反应: $\text{HClO} + 2\text{Fe}^{2+} + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{Cl}^- + 5\text{H}^+$, $D \rightarrow E$ 过程中溶液中 NaOH 和 NaClO 已完全反应, 此时红褐色沉淀略有增多, 主要是 Fe^{2+} 被空气中的 O_2 氧化为 Fe^{3+} , Fe^{3+} 发生水解反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。

【解析】(1) Cl_2 和 NaOH 溶液反应生成 NaClO 、 NaCl 和 H_2O , 反应的离子方程式为 $\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}$ 。

(2) 饱和 NaClO 溶液的 pH 约为 11, 则 A 点溶液 pH 约为 13 主要是因为 NaOH 完全电离产生的 $c(\text{OH}^-) \approx 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(3) 根据实验现象: $A \rightarrow B$ 产生红褐色沉淀, 说明有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 生成, 所以 $A \rightarrow B$ 过程中溶液的 pH 显著下降的主要原因是 ClO^- 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , Fe^{3+} 和 OH^- 反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 消耗溶液中的

OH^- , 使 $c(\text{OH}^-)$ 减小, 发生反应的离子方程式为 $\text{ClO}^- + 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ 。(4) ① M 点 pH 略小于 8, 所以溶液含氯的微粒有 ClO^- 、 HClO 、 Cl^- 。② C 点 pH 约为 6.5, 溶液中 HClO 含量较多, 所以 C 点附近生成红褐色沉淀的主要反应的离子方程式是 $\text{HClO} + 2\text{Fe}^{2+} + 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow + \text{Cl}^- + 5\text{H}^+$ 。

(5) 根据现象Ⅳ: D 点附近产生有刺激性气味的气体, 该气体为氯气, 利用反应 $\text{Cl}_2 + 2\text{KI} \rightleftharpoons 2\text{KCl} + \text{I}_2$ 和淀粉溶液遇碘单质变蓝的性质可进行检验。

(6) $A \rightarrow D$ 的过程中, 产生的红褐色沉淀在不断增多, 即 Fe^{2+} 不断地转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 此过程需不断地消耗 NaOH 和 H_2O 电离出的 OH^- , 所以溶液的 pH 一直下降。

(7) 根据以上分析, 发现不同阶段有不同的氧化剂将 Fe^{2+} 氧化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 因此整个滴加过程中发生的反应与反应物的相对用量或氧化剂的种类、微粒的浓度等有关。

9. D 【解析】若 L_1 表示的是 pH 与 $\lg \frac{c(\text{Y}^-)}{c(\text{HY})}$ 的变化关系, 则 L_2 表

示的是 pH 与 $\lg \frac{c(\text{X}^-)}{c(\text{HX})}$ 的变化关系, 当 $\text{pH} = 5.0$ 时 $\lg \frac{c(\text{X}^-)}{c(\text{HX})} =$

0.5 , 则 $\frac{c(\text{X}^-)}{c(\text{HX})} = 10^{0.5}$, $K_a(\text{HX}) = \frac{c(\text{X}^-) \times c(\text{H}^+)}{c(\text{HX})} = 10^{-5.0} \times 10^{0.5} \approx 3 \times$

10^{-5} , 符合题意, A 正确; 常温下, 当 $\lg \frac{c(\text{Y}^-)}{c(\text{HY})} = 0$ 时, $\frac{c(\text{Y}^-)}{c(\text{HY})} = 1$,

$\text{pH} \approx 7.1$, $K_a(\text{HY}) = \frac{c(\text{Y}^-) \times c(\text{H}^+)}{c(\text{HY})} = 10^{-7.1} \times 1 = 10^{-7.1}$, 故

$K_a(\text{HX}) > K_a(\text{HY})$, B 正确; 根据电荷守恒可知, 混合溶液中存在 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{Y}^-) + c(\text{X}^-) + c(\text{OH}^-)$, 当混合溶液呈中性时 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 则 $c(\text{Na}^+) = c(\text{Y}^-) + c(\text{X}^-)$, C 正确; 将 NaOH 溶液滴加到含等物质的量浓度的 HX 、 HY 的混合溶液中, 根据上述分析可知, $K_a(\text{HX}) > K_a(\text{HY})$, $c(\text{X}^-) > c(\text{Y}^-)$, D 错误。

10. D

思路分析

$$-\lg \frac{c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)} = -\lg \frac{K_{a2}}{c(\text{H}^+)}, -\lg \frac{c(\text{HSO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)} = -\lg \frac{K_{a1}}{c(\text{H}^+)}, \text{H}_2\text{SO}_3$$

的第一步电离常数大于第二步电离, $K_{a1} > K_{a2}$, 则当 pH 相等

时, $-\lg \frac{c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)} > -\lg \frac{c(\text{HSO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)}$, 曲线 m 表示 pH 与

$-\lg \frac{c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)}$ 的变化关系, 曲线 n 代表 pH 与 $-\lg \frac{c(\text{HSO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)}$ 的变化关系。

【解析】由分析可知, 曲线 m 表示 pH 与 $-\lg \frac{c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)}$ 的变化关

系, A 正确; 溶液中存在电荷守恒: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HSO}_3^-) + 2c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$, 当溶液呈中性时, $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 则 $c(\text{Na}^+) = c(\text{HSO}_3^-) + 2c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{Cl}^-)$, B 正确; 当 $\text{pc} = -\lg \frac{c(\text{HSO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)} = -\lg \frac{K_{a1}}{c(\text{H}^+)} = -1$ 时, $\text{pH} = 2.8$, $c(\text{H}^+) = 10^{-2.8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 10^{-1.8}$, C 正确; 当 $\text{pc} = -\lg \frac{c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)} = -\lg \frac{K_{a2}}{c(\text{H}^+)} = 1$ 时, $\text{pH} = 5.9$, $c(\text{H}^+) = 10^{-5.9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 10^{-6.9}$, $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$ 的平衡常数 $K_h = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-6.9}} = 10^{-7.1}$, D 错误。

11. (1) $\frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})}$ (2) $10^{-6.4}$ (3) 碱

【解析】(1) H_2X 为二元弱酸, 以第一步电离为主, 则 $K_{a1}(\text{H}_2\text{X}) > K_{a2}(\text{H}_2\text{X})$, 则 pH 相同时 $\frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)} < \frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})}$, $\text{pY} = -\lg Y$, 则 $\text{p} \frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)} > \text{p} \frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})}$, 则曲线 m、n 分别表示 pH 与 $\text{p} \frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)}$ 、 $\text{p} \frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})}$ 的变化关系。

(2) N 点溶液的 $\text{pH} = 7.4$, $c(\text{H}^+) = 10^{-7.4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{p} \frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})} = -\lg \frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})} = -1$, 则 $\frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})} = 10$, $K_{a1}(\text{H}_2\text{X}) = \frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})} \times c(\text{H}^+) = 10^{-6.4}$ 。

(3) M 点溶液的 $\text{pH} = 9.3$, $c(\text{H}^+) = 10^{-9.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{p} \frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)} = -\lg \frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)} = 1$, 则 $\frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)} = 0.1$, $K_{a2}(\text{H}_2\text{X}) = \frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)} \times c(\text{H}^+) = 10^{-10.3}$, HX^- 的水解平衡常数 $K_h = \frac{c(\text{H}_2\text{X}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{HX}^-)} = \frac{10^{-14}}{10^{-6.4}} = 10^{-7.6} > K_{a2}(\text{H}_2\text{X})$, 则 HX^- 的水解程度大于其电离程度, NaHX 溶液呈碱性。

考点 28 沉淀溶解平衡

1. C 【解析】沉淀溶解平衡中的溶度积常数只与温度有关, 与浓度无关; 硫酸锶 (SrSO_4) 在水中的沉淀溶解平衡曲线, 纵轴是锶离子浓度的对数, 横轴是硫酸根离子浓度的对数。 K_{sp} 只与温度有关, 与浓度无关, A 错误; 由图像可知, 当 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 相同时, 在 313 K 时 $c(\text{Sr}^{2+})$ 最大, 所以三个不同温度中, 313 K 时, $K_{sp}(\text{SrSO}_4)$ 最大, B 错误; a 点在 283 K 时 SrSO_4 的沉淀溶解平衡曲线的下方, 属于不饱和溶液, C 正确; 283 K 时的 SrSO_4 饱和溶液升温到 363 K 后会有晶体析出, 但还是属于饱和溶液, D 错误。

关键点拨

分析曲线上指定点的离子浓度时, 需根据 K_{sp} 计算或抓住 K_{sp} 的特点, 再结合选项分析判断。

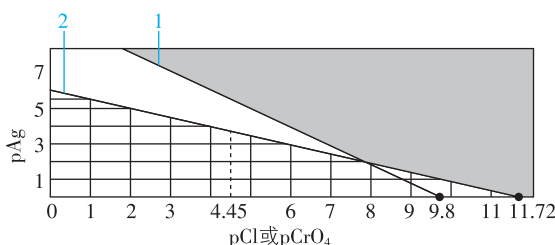
2. C 【解析】 M 点溶液呈碱性, $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 溶液中存在电荷守恒: $c(\text{OH}^-) + c(\text{X}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{Y}^+)$, 因此该点溶液中 $c(\text{X}^-) < c(\text{Y}^+)$, A 正确; 在难溶性盐 YX 的悬浊液中存在水的电离平衡: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, 向其中加入酸, $c(\text{H}^+)$ 增大, 对水电离平衡起抑制作用, 使水电离程度减小, $c(\text{H}^+)$ 越大, 水的电离程度就越小, 由于 $c(\text{H}^+): P > N$, 则水的电离程度: $N > P$, B 正确; 如果加入的酸为盐酸, 则 H^+ 与 X^- 反应产生弱酸 HX , $c(\text{X}^-)$ 减小, $c(\text{Y}^+)$ 增大, 与图像不符, 因此实验时加入的酸不是盐酸, 应为 HX , C 错误; 在一定温度下, 难溶物 YX 的溶度积 $K_{\text{sp}} = c(\text{Y}^+) \cdot c(\text{X}^-)$, 但由于在 N 点时 $c(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据电荷守恒, $c(\text{Y}^+) = c(\text{X}^-)$, 所以 K_{sp} 为 a_2^2 , D 正确。

3. C 【解析】 a 、 b 、 c 三点对应温度相同, 则对应的 K_{w} 相等, A 正确; d 点为 AgCl 不饱和溶液, 加入 AgNO_3 溶液, $c(\text{Ag}^+)$ 变大, $c(\text{Cl}^-)$ 因溶液体积变大而变小, 可能会变到 a 点, B 正确; 由题图可知, a 点 $c(\text{Ag}^+)$ 大于 c 点 $c(\text{Cl}^-)$, 则 AgCl 在 c 点的溶解度大于在 a 点的溶解度, C 错误; AgBr 的饱和溶液中存在沉淀溶解平衡 $\text{AgBr}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$, 与 AgCl 溶液相似, 但 AgBr 的 K_{sp} 更小, 所以应位于图示曲线的左下方, 可能与线段 bd 相交, D 正确。

4. D 【解析】 CdCO_3 的沉淀溶解平衡为 $\text{CdCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$, 即 $K_{\text{sp}}(\text{CdCO}_3) = c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})$, 则 $\text{p}K_{\text{sp}}(\text{CdCO}_3) = \text{pCd}^{2+} + \text{pCO}_3^{2-}$; $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的沉淀溶解平衡为 $\text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$, 即 $K_{\text{sp}}[\text{Cd}(\text{OH})_2] = c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-)$, 则 $\text{p}K_{\text{sp}}[\text{Cd}(\text{OH})_2] = \text{pCd}^{2+} + 2\text{pOH}^-$; 结合曲线 I、II 中的点可得成立的式子分别为 $\text{p}K_{\text{sp}}(\text{CdCO}_3) = \text{pCd}^{2+} + \text{pCO}_3^{2-} = 8 + 4 = 2 + 10 = 12$, 即 $K_{\text{sp}}(\text{CdCO}_3) = 10^{-12}$, $\text{p}K_{\text{sp}}[\text{Cd}(\text{OH})_2] = \text{pCd}^{2+} + 2\text{pOH}^- = 6 + 2 \times 4 = 2 + 2 \times 6 = 14$, 即 $K_{\text{sp}}[\text{Cd}(\text{OH})_2] = 10^{-14}$, 由此可判断曲线 I 为 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的沉淀溶解平衡曲线, A 错误; 曲线 I 为 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的沉淀溶解平衡曲线, 若加热, 溶液中 Cd^{2+} 和 OH^- 的浓度都会增大, 其负对数均发生改变, 故加热不能使溶液由 X 点变到 Z 点, B 错误; Y 点对应的 $\text{pCd}^{2+} = 4$, 即 $c(\text{Cd}^{2+}) = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pOH}^- = 6$, 即 $c(\text{OH}^-) = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 则 $Q = c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = 10^{-4} \times (10^{-6})^2 = 10^{-16} < K_{\text{sp}}[\text{Cd}(\text{OH})_2]$, 故 Y 点对应的 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 溶液是不饱和溶液, C 错误; 由平衡 $\text{CdCO}_3(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ 可知, $K = \frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c^2(\text{OH}^-)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CdCO}_3)}{K_{\text{sp}}[\text{Cd}(\text{OH})_2]} = \frac{10^{-12}}{10^{-14}} = 10^2$, D 正确。

思路导引

取纵坐标为 0, 计算得曲线 2 对应的 $K_{sp} = 10^{-11.72}$, 数量级为 10^{-12} , 故曲线 2 代表 Ag_2CrO_4 的沉淀平衡曲线, 曲线 1 代表 AgCl 的沉淀平衡曲线。



【解析】纵坐标越大, 银离子浓度越小, 横坐标越大, 阴离子浓度越小, 故阴影区域 AgCl 和 Ag_2CrO_4 都不沉淀, A 错误; 由分析可知, Ag_2CrO_4 沉淀溶解平衡时有 $p[K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)] = 2p\text{Ag} + p\text{CrO}_4 = 11.72$, B 正确; $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液中氯离子的浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $p\text{Cl} = 0$, 由图可知, 此时无法形成 Ag_2CrO_4 沉淀, C 错误; 由图可知, 当 K_2CrO_4 浓度在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($p\text{CrO}_4 = 2$) 左右时形成 Ag_2CrO_4 所需要的银离子浓度约为 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据氯化银的溶度积可知, 此时氯离子浓度约为 $1.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 氯离子接近完全沉淀, 滴定误差较小, D 错误。

6. D **【解析】**未滴加 Na_2SO_4 溶液时 $p\text{Ca} = 1$, 可知原溶液中 $c(\text{Ca}^{2+}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, a 点溶液为滴加 $10 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液, 恰好完全反应, 溶液中 $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-}) = \sqrt{K_{sp}(\text{CaSO}_4)} = \sqrt{9.0 \times 10^{-6}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $p\text{Ca} = -\lg c(\text{Ca}^{2+}) = -\lg(3.0 \times 10^{-3}) = 3 - \lg 3.0 \approx 2.52$, 即 y 值为 2.52, A、C 错误; a 点溶液中 $c(\text{Ca}^{2+}) = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, b 点溶液中加入 Na_2SO_4 溶液的体积为 20 mL , 则溶液中 $c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{0.1}{3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则此时溶液中 $c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{K_{sp}(\text{CaSO}_4)}{c(\text{SO}_4^{2-})} = \frac{9.0 \times 10^{-6}}{\frac{0.1}{3}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以 a 点和 b 点溶液中 $c(\text{Ca}^{2+})$ 之比为 $(3.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) : (2.7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) = 100 : 9$, B 错误; CaSO_4 的溶解度比 CaCO_3 的大, 前者 K_{sp} 数值更大, 因此在使用相同浓度的 Na_2CO_3 溶液代替 Na_2SO_4 溶液滴加时, 溶液中 Ca^{2+} 浓度下降得快, 则 $p\text{Ca}$ 相对较大, 图像应在原图像上方, D 正确。

7. C **【解析】**向 $10 \text{ mL } 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BaCl}_2$ 溶液中滴加 $10 \text{ mL } 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液时, 二者恰好反应完全得到氯化钠溶液和碳酸钡沉淀, 则体系中存在沉淀溶解平衡: $\text{BaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$, $c(\text{Ba}^{2+}) = c(\text{CO}_3^{2-})$, 该温度下 $K_{sp}(\text{BaCO}_3) =$

$10^{-4.3} \times 10^{-4.3} = 10^{-8.6}$, A 正确; a 点溶液中滴入碳酸钠溶液不足, 溶质为强酸强碱盐, 室温下水电离出的氢离子浓度为 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, c 点溶液中碳酸钠过量, 溶液因碳酸钠水解而呈碱性, 水的电离被促进, 则 a 、 c 两点溶液中水的电离程度: $c > a$, B 正确; b 点, 滴入的碳酸钠溶液提供的碳酸根离子主要存在于碳酸钡沉淀中, 溶液中碳元素很少, 故 $c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) < \frac{1}{2}c(\text{Na}^+)$, C 不正确; 若把 Na_2CO_3 溶液换成等浓度 Na_2SO_4 溶液, 向 $10 \text{ mL } 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ BaCl}_2$ 溶液中滴加 $10 \text{ mL } 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液时, 二者恰好反应完全得到氯化钠溶液和硫酸钡沉淀, 则体系中存在沉淀溶解平衡: $\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, $c(\text{Ba}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-})$, 该温度下 $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) = 1.1 \times 10^{-10}$, 则 $c(\text{Ba}^{2+}) = c(\text{SO}_4^{2-}) = \sqrt{1.1 \times 10^{-10}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $-\lg c(\text{Ba}^{2+}) = 5 > 4.3$, 则曲线变为 I, D 正确。

8. AB 【解析】由图可知, a_1 、 b 点为恰好沉淀的点, 根据反应 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl} \downarrow$ 、 $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$, 结合 $n(\text{NaCl}) = 0.01 \text{ L} \times 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.001 \text{ mol} = n(\text{K}_2\text{CrO}_4)$ 得 Cl^- 、 CrO_4^{2-} 恰好沉淀时消耗的 AgNO_3 溶液体积分别为 10 mL 、 20 mL , 因此表示 CrO_4^{2-} 的曲线为下方曲线, 表示 Cl^- 的曲线为上方曲线。 b 点时加入硝酸银溶液的体积为 20 mL , $\text{pM} = 4.0$, 即 $c(\text{CrO}_4^{2-}) = 10^{-4.0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液中 Ag_2CrO_4 达到沉淀溶解平衡, $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$, $c(\text{Ag}^+) = 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-}) = (2 \times 10^{-4})^2 \times 10^{-4} = 4 \times 10^{-12}$, A 错误; 由图可知, a_1 点为 Ag^+ 与 Cl^- 恰好沉淀的点, 此时 $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-) = 10^{-4.9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, b 点为 Ag^+ 与 CrO_4^{2-} 恰好沉淀的点, 此时 $c(\text{Ag}^+) = 2c(\text{CrO}_4^{2-}) = 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 因此 $c(\text{Ag}^+) : b > a_1$, B 错误; 若将题中 NaCl 溶液浓度改为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 需要加入 20 mL 的硝酸银溶液完全反应, 得到的溶液中 AgCl 仍达到沉淀溶解平衡, $c(\text{Cl}^-)$ 不变, 则 a_1 点会平移至 a_2 点, C 正确; $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 10^{-9.8}$, 则 Cl^- 完全沉淀时, $c(\text{Cl}^-) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时 $c(\text{Ag}^+) = 10^{-4.8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 4 \times 10^{-12}$ 可知, $c(\text{CrO}_4^{2-}) = 4 \times 10^{-2.4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Ag_2CrO_4 开始沉淀, Cl^- 沉淀完全时, CrO_4^{2-} 未完全沉淀, 且 Ag_2CrO_4 为红棕色沉淀, 故可用 K_2CrO_4 溶液作指示剂, D 正确。

9. B

思路分析

氢硫酸是二元弱酸, 在溶液中分步电离, 溶液 pH 增大, 电离平衡正向移动, 溶液中硫氢根离子、硫离子的浓度增大, 酸性条件下, 溶液 pH 相同时, 硫氢根离子的浓度大于硫离子, 则图中偏上实线代表硫氢根离子浓度的对数与体系 pH 的关系, 偏下实线代表硫离子浓度的对数与体系 pH 的关系。

【解析】 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢硫酸溶液中存在电荷守恒关系： $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{S}^{2-})$ ，A 错误；图中偏上实线代表硫氢根离子与体系 pH 的关系，由图可知，氢硫酸浓度恒定为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中，溶液 pH 为 1.6 时，溶液中硫氢根离子浓度为 $10^{-6.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则氢硫酸的一级电离常数为 $\frac{10^{-1.6} \times 10^{-6.5}}{0.1} = 10^{-7.1}$ ，B 正确；由图可知，溶液 pH 为 4.9 时，溶液中硫离子和镉离子浓度都为 $10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则硫化镉的溶度积为 10^{-26} ，同理可知硫化镍的溶度积为 $10^{-18.4}$ ，则调节溶液 pH 沉淀溶液中的镉离子和镍离子时，溶液中 $\frac{c(\text{Ni}^{2+})}{c(\text{Cd}^{2+})} = \frac{c(\text{Ni}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{NiS})}{K_{\text{sp}}(\text{CdS})} = \frac{10^{-18.4}}{10^{-26}} = 10^{7.6}$ ，C 错误；除杂后的上层清液可能是硫化镍的饱和溶液，溶液中 $c(\text{Ni}^{2+}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{NiS})}{c(\text{S}^{2-})}$ ，D 错误。

10. B 【解析】由 $\lg \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})} = \lg \frac{K_{\text{a}}(\text{HF})}{c(\text{F}^-)} = \lg K_{\text{a}}(\text{HF}) - \lg c(\text{F}^-)$

得， $-\lg c(\text{F}^-)$ 与 $\lg \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})}$ 正相关，则 M 代表 $-\lg c(\text{F}^-)$ 与

$\lg \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})}$ 的关系曲线，N 代表 $-\lg c(\text{Ca}^{2+})$ 与 $\lg \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})}$ 的关系曲

线，A 正确；Y 点溶液中存在电荷守恒： $2c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{F}^-) + c(\text{OH}^-)$ ，元素守恒： $2c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{HF}) + c(\text{F}^-)$ ，

Y 点处 M 与 N 相交，则 $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{F}^-)$ ，可得： $c(\text{F}^-) =$

$c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{HF})$ ，且 Y 点 $\lg \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})} > 0$ ，溶液显酸性，则 $c(\text{Cl}^-) >$

$c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{HF})$ ，B 错误；M 代表 $-\lg c(\text{F}^-)$ 与 $\lg \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})}$ 的关系

曲线，N 代表 $-\lg c(\text{Ca}^{2+})$ 与 $\lg \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})}$ 的关系曲线，由

$\lg \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})} = \lg K_{\text{a}}(\text{HF}) - \lg c(\text{F}^-)$ 可得， $K_{\text{a}}(\text{HF}) = 10^{-3.2}$ ，

$\lg \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})} = \lg \frac{K_{\text{a}}(\text{HF})}{c(\text{F}^-)} = \lg \frac{K_{\text{a}}(\text{HF})}{\sqrt{\frac{K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2)}{c(\text{Ca}^{2+})}}} = \lg K_{\text{a}}(\text{HF}) -$

$\frac{1}{2} \lg K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2) + \frac{1}{2} \lg c(\text{Ca}^{2+})$ ，结合 W 点坐标 (0, 4.2) 可得

$K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2) = 10^{-10.6}$ ，C 正确；由 C 项分析可得， $\lg \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})} =$

$-3.2 - \lg c(\text{F}^-)$ ， $\lg \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})} = 2.1 + \frac{1}{2} \lg c(\text{Ca}^{2+})$ ，Z 点溶液中

$\lg \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})} = 1$ ，代入 $\lg \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})} = 2.1 + \frac{1}{2} \lg c(\text{Ca}^{2+})$ 得，

$\lg c(\text{Ca}^{2+}) = -2.2$ ，则 $\lg c(\text{Ca}^{2+}) - 2 \lg \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})} = -2.2 - 2 \times 1 =$

-4.2, D 正确。

11. C 【解析】 ZnSO_4 溶液中加入次氯酸钠将二价锰离子氧化为二氧化锰并除去,在滤液中加入碳酸氢铵与氨水沉淀锌离子,生成碳酸锌沉淀与碳酸铵,过滤得到碳酸锌,据此回答。在次氯酸钠溶液中,根据电荷守恒可知 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{ClO}^-) + c(\text{OH}^-)$, A 错误;在 NH_4HCO_3 中存在质子守恒: $c(\text{OH}^-) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, B 错误; NH_4HCO_3 溶液中存在物料守恒: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$,但在沉锌过程中一部分 CO_3^{2-} 转化为 ZnCO_3 沉淀,所以溶液中存在 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{CO}_3^{2-})$, C 正确;若过滤之后的滤液中 $\frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c^2(\text{OH}^-)} > \frac{K_{\text{sp}}(\text{ZnCO}_3)}{K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2]}$,则体系中应有 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀, D 错误。

12. C 【解析】根据题目信息, Fe^{3+} 沉淀的 pH 范围为 1.9~3.2, Al^{3+} 沉淀的 pH 范围为 3.5~4.6,加入石灰乳调节溶液的 $\text{pH}=4$,溶液中 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 分别产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀, A 正确; Na_2S 是强碱弱酸盐,其溶液呈碱性,主要是因为 S^{2-} 水解,离子方程式为 $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$, B 正确; Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 完全沉淀时,该溶液为 CuS 和 ZnS 的饱和溶液, $\frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c(\text{Zn}^{2+})} = \frac{c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CuS})}{K_{\text{sp}}(\text{ZnS})} = \frac{6.4 \times 10^{-36}}{1.6 \times 10^{-24}} = 4.0 \times 10^{-12}$, C 正确;“出水”中含有较多的 Ca^{2+} ,需经阳离子交换树脂软化处理,否则容易产生水垢,堵塞管道, D 错误。