

## 第三部分

## 压轴突破

### 突破① 化学反应速率与化学平衡

#### A 组

#### 1. D

##### 思路导引

$T_2$  °C 时, 通入 0.3 mol  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ , 3 min 时达到平衡状态, 根据曲线 b 可知  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$  的平均反应速率为

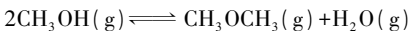
$$\frac{(0.3-0.04) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{3 \text{ min}} \approx 0.087 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1},$$

$\text{CH}_3\text{OCH}_3$  的物质的量为  $\frac{1}{2} \times (0.3-0.04) \text{ mol} = 0.13 \text{ mol}$  (纵坐标单位为 mol), 则曲线 d 代表  $T_2$  °C 时  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  或  $\text{H}_2\text{O}$  的物质的量随时间的变化; 在  $T_1$  °C 时, 通入 0.4 mol  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$ , 2 min 时达到平衡状态, 根据曲线 c 可知  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$  的平均反应速率为  $\frac{0.16 \times 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2 \text{ min}} = 0.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  (B 正确)。

【解析】由思路导引可知,  $T_1$  °C 时的平均反应速率比  $T_2$  °C 时的大, 温度越高反应速率越大, 所以  $T_1 > T_2$ , A 正确;  $T_2$  °C 时,

##### 关键点

$\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$  的平衡转化率约为  $\frac{0.3 \text{ mol} - 0.04 \text{ mol}}{0.3 \text{ mol}} \times 100\% \approx 86.7\%$ , C 正确;  $T_1$  °C 时, 该反应的平衡常数可列三段式计算:



起始量/mol	0.4	0	0
转化量/mol	0.32	0.16	0.16
平衡量/mol	0.08	0.16	0.16

则平衡常数  $K = \frac{c(\text{CH}_3\text{OCH}_3) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c^2(\text{CH}_3\text{OH})} = \frac{0.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{(0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2} = 4$ , D 错误。

2. C 【解析】压强越大, Ra 降低越快, 说明催化剂活性降低越快, 积碳越多, 并且反应②为气体体积减小的反应, 加压平衡正向移动, 使得积碳增多, A 错误; 保持其他条件不变, 适当降低投料比  $n(\text{CO}_2) : n(\text{CH}_4)$  时, 即减小  $\text{CO}_2$  浓度, 使反应②平衡正向移动, 积碳增多, 可加快 Ra 的衰减, B 错误; 通入适量  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$  能与 C 反应并放出大量的热, 可减少积碳, 减缓 Ra 的衰减, 同时反应放热使得反应①正向移动, 有利于重整反应, C 正确; 根据碳原子守恒, 体系中参加反应的含碳物质有  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ , 生成的含碳物质有  $\text{CO}$ 、C, 同时流出物质中还有未反应的  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$ , D 错误。

3. D 【解析】正反应是吸热、熵增反应, 在较高温度下能自发进行, A 错误; 增大压强, 平衡逆向移动, 曲线 II 代表  $\text{CH}_4$  的物质的量与压强的关系, B 错误;  $\text{CH}_4$  消耗速率与  $\text{CO}$  消耗速率之比为 1 : 2 时达到平衡状态, C 错误; M 点当  $p = 2 \text{ MPa}$  时, 平衡时  $n(\text{CH}_4) = a \text{ mol}$ ,  $n(\text{H}_2) = n(\text{CO}) = a \text{ mol}$ , 其他条件相同的情况下, 压强之比等于物质的量之比, 故 M 点气体产物总分压与气体反应物分压之比等于  $\frac{2a}{a} = 2$ , D 正确。



## 4. D

## 思路导引

甲醇的选择性和 CO 的选择性相加等于 100%, 现已知曲线①为甲醇的选择性, 则曲线②为 CO 的选择性, 曲线③为  $\text{CO}_2$  的转化率。

【解析】根据思路导引可知, 曲线③表示  $\text{CO}_2$  的转化率, **A 错误**; 根据题图可知, 随着温度增大,  $\text{CO}_2$  转化率和 CO 选择性均增大,  $n_{\text{生成}}(\text{CO}) = n_{\text{总转化}}(\text{CO}_2) \times \text{CO 的选择性}$ , 则  $n_{\text{生成}}(\text{CO})$  随温度的升高而增大, 故  $280^\circ\text{C}$  时相同时间内通过出口处 CO 的物质的量大于  $220^\circ\text{C}$  时, **B 错误**; 一定温度下, 增大  $\frac{n(\text{CO}_2)}{n(\text{H}_2)}$ , 相当于额外加入了  $\text{CO}_2$ , 虽然促进反应正向进行, 但是  $\text{CO}_2$  的平衡转化率减小, **C 错误**;  $n_{\text{生成}}(\text{CH}_3\text{OH}) = n_{\text{总转化}}(\text{CO}_2) \times \text{CH}_3\text{OH 的选择性}$ , 研发  $\text{CO}_2$  转化率高和  $\text{CH}_3\text{OH}$  选择性高的催化剂, 提高了  $\text{CH}_3\text{OH}$  的选择性和  $n_{\text{总转化}}(\text{CO}_2)$ , 从而使得  $n_{\text{生成}}(\text{CH}_3\text{OH})$  增大, **D 正确**。

## 5. D

## 思路导引

相同温度下, 假设  $n(\text{NO}_2)$  不变,  $n(\text{NH}_3)$  增大,  $\text{NH}_3$  与  $\text{NO}_2$  的投料比越大,  $\text{NO}_2$  的平衡转化率越大, 因此投料比  $X_2$  更大 (**B 错误**); 投料比一定的条件下, 随着温度升高,  $\text{NO}_2$  的平衡转化率逐渐减小 (纵坐标为从上往下增大), 说明反应为放热反应。

【解析】由思路导引知反应为放热反应,  $\Delta H < 0$ , 该反应气体分子数增多, 熵值增大, 即  $\Delta S > 0$ ,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ , 故在任何温度下都可自发进行, **A 错误**; 平衡常数只与温度有关,  $a$  点对应温度较低,  $K$  较大,  $b$ 、 $c$  点对应温度相等,  $K$  也相等, **C 错误**;  $a$ 、 $b$ 、 $c$  都是平衡点, 正、逆反应速率相等, 净反应速率等于 0, 即  $a$ 、 $b$ 、 $c$  的净反应速率相等, **D 正确**。

## 关键点拨

分析化学平衡图像时, 若投料比改变, 将投料比换算成  $1 : x$  (一种原料不变, 一种原料变化), 分析  $x$  变化对化学平衡的影响。

## 6. D

## 思路导引

反应 I:  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_8(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_1 > 0$ , 升高温度平衡正向移动, 则  $K_p$  增大, 即  $\lg K_p$  也增大, 而反应 II:  $2\text{C}_4\text{H}_8(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_8\text{H}_{16}(\text{g}) \quad \Delta H_2 < 0$ , 升高温度平衡逆向移动, 则  $K_p$  减小, 即  $\lg K_p$  也减小, 故曲线 M 代表反应 II 达到平衡时  $\lg K_p$  与温度的关系, 曲线 N 代表反应 I 达到平衡时  $\lg K_p$  与温度的关系 (**A 错误**)。

【解析】 $2n(\text{C}_4\text{H}_8) = n(\text{C}_8\text{H}_{16})$  并不代表  $n(\text{C}_4\text{H}_8)$ 、 $n(\text{C}_8\text{H}_{16})$  保持不变, 故当  $2n(\text{C}_4\text{H}_8) = n(\text{C}_8\text{H}_{16})$  时, 不能说明反应 I、II 一定达到平衡状态, **B 错误**; 由题干图示信息结合思路导引可知,

$350^\circ\text{C}$  时, 反应 II 的  $\lg K_p = 0$  即  $K_p = 1$ , 即  $\frac{p(\text{C}_8\text{H}_{16})}{p^2(\text{C}_4\text{H}_8)} = 1$ , 即达到

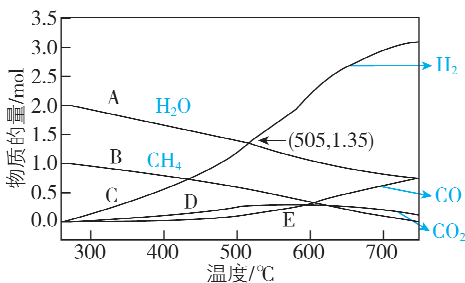


平衡时  $p^2(\text{C}_4\text{H}_8) = p(\text{C}_8\text{H}_{16})$ , **C 错误**; 350 °C 时, 向平衡体系中充入少量水蒸气, 此时水蒸气浓度突然增大, 导致  $\lg Q_p$  增大, 结合曲线 N 代表反应 I 达到平衡时  $\lg K_p$  与温度的关系, 故此时  $\lg Q_p > \lg K_p$ , 即反应 I 状态可能对应题图中的甲点, **D 正确**。

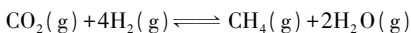
## 7. C

### 题图解读

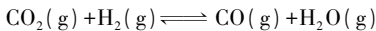
突破点: 温度低于 300 °C 时, 平衡后的反应体系中 A、B 物质的量约为 2 mol、1 mol, D、E 物质的量约为 0, 反应 I 为放热反应, 反应 II 为吸热反应, 随温度升高反应 I 平衡逆向移动、反应 II 平衡正向移动, 导致  $\text{CH}_4$  的物质的量减小、CO 的物质的量增加, 结合碳原子守恒知含碳物质总量为 1 mol,  $\text{CH}_4$  的物质的量最大不超过 1 mol, 则曲线 B、A 分别表示  $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  的物质的量随温度的变化。同理可知, C、D、E 分别代表  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、CO。



【解析】根据题图解读可知, 表示  $\text{CH}_4$  的物质的量变化的曲线为 B, **A 正确**; 随温度升高反应 II 平衡正向移动, CO 的物质的量增加, 同时, 反应 I 逆向移动,  $\text{CH}_4$  的物质的量减少, CO 的平衡选择性随着温度的升高而增加, **B 正确**; 在 505 °C,  $n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2) = 1.35 \text{ mol}$ , 设平衡时生成  $\text{CH}_4$  的物质的量为  $x \text{ mol}$ 、CO 的物质的量为  $y \text{ mol}$ , 容器的容积为  $V \text{ L}$ , 根据三段式分析,



初始量/mol	1	4	0	0
转化量/mol	$x$	$4x$	$x$	$2x$
平衡量/mol			$x$	



初始量/mol			0	$2x$
转化量/mol	$y$	$y$	$y$	$y$
平衡量/mol			$y$	$2x+y$

$$\text{平衡时} \begin{cases} (2x+y) \text{ mol} = 1.35 \text{ mol} \\ (4-4x-y) \text{ mol} = 1.35 \text{ mol} \end{cases}, \text{解得} \begin{cases} x = 0.65 \\ y = 0.05 \end{cases}, \text{则平衡时}$$

$n(\text{CO}_2) = (1 - 0.65 - 0.05) \text{ mol} = 0.3 \text{ mol}$ , 反应 II 的平衡常数

$$K = \frac{c(\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{H}_2)} = \frac{\frac{0.05 \text{ mol}}{V \text{ L}} \times \frac{1.35 \text{ mol}}{V \text{ L}}}{\frac{0.30 \text{ mol}}{V \text{ L}} \times \frac{1.35 \text{ mol}}{V \text{ L}}} \approx 0.167, \text{C 错误};$$

从题图中可看出, 代表  $n(\text{CO}_2)$  的 D 曲线在温度低于 300 °C 时几乎为 0, 即  $\text{CO}_2$  平衡转化率几乎等于 100%, 随温度的升高  $n(\text{CO}_2)$  增加, 则  $\text{CO}_2$  平衡转化率降低, 600 °C 之后,  $n(\text{CO}_2)$  减小, 则  $\text{CO}_2$  平衡转化率升高, 故  $\text{CO}_2$  平衡转化率随温度的上升先下降后上升, **D 正确**。

## B 组

1. **D** 【解析】根据先拐先平数值大可知,  $T_1 > T_2$ ,  $T_1$  条件下平衡时



$x(\text{NO})$  大,说明升高温度平衡逆向移动,逆反应为吸热反应,正反应为放热反应,则正逆反应活化能的大小关系为  $E_a(\text{正}) < E_a(\text{逆})$ , **A 错误**;反应中气体的体积不发生变化,则达到平衡时,气体总物质的量不变,体积分数 = 物质的量分数,则剩余 NO 的物质的量为  $(0.4+0.6) \text{ mol} \times 0.1 = 0.1 \text{ mol}$ ,则反应的 NO 的物质的量为  $0.4 \text{ mol} - 0.1 \text{ mol} = 0.3 \text{ mol}$ ,则 NO 的转化率为 75%, **B 错误**;  $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} c(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_3)$ ,  $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} c(\text{NO}_2) \cdot c(\text{O}_2)$ ,平衡时,  $v_{\text{正}} =$

$$v_{\text{逆}}, \text{则} \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \frac{\frac{v_{\text{正}}}{c(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_3)}}{\frac{v_{\text{逆}}}{c(\text{NO}_2) \cdot c(\text{O}_2)}} = \frac{c(\text{NO}_2) \cdot c(\text{O}_2)}{c(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_3)} = K, T_1 > T_2, \Delta H < 0,$$

温度高时  $K$  反而小,则  $T_1$  下的  $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} < T_2$  下的  $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}$ , **C 错误**;  $T_1 > T_2$ ,  $c$  点未达到平衡,  $b$  点达到平衡,正、逆反应速率相等且小于  $c$  点的正反应速率,  $b$  点温度和反应物浓度均大于  $a$  点,反应速率大于  $a$  点,化学反应速率:  $c$  点的  $v_{\text{正}} > b$  点的  $v_{\text{逆}} > a$  点的  $v_{\text{逆}}$ , **D 正确**。

## 2. D

### 思路导引

乙酸的产率随时间延长而增大,所以中间产物的产率降低,则曲线 A 表示中间产物的产率、曲线 B 表示甲醇的转化率。

**【解析】**  $\text{CH}_3\text{OH}$  与  $\text{CO}$  发生羰基化反应生成乙酸,反应的化学方程式为  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CO} \xrightarrow[150\text{ }^\circ\text{C}]{\text{铑的化合物}} \text{CH}_3\text{COOH}$ , **A 正确**;铑的化合物作催化剂,120 min 以后中间产物的产率接近 0,选择性较好, **B 正确**;60 min 以后,甲醇的转化率降低,乙酸的转化率提高,所以乙酸主要由中间产物转变而来, **C 正确**;曲线 B 表示甲醇的转化率, **D 错误**。

## 3. B

### 思路导引

在 1 373 K、100 kPa 反应条件下,  $\text{H}_2\text{S}$  可以发生热分解反应:  $2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}_2(\text{g})$   $\Delta H > 0$ ,该反应正向为气体分子数增大的反应。对于  $n(\text{H}_2\text{S}) : n(\text{Ar})$  分别为 4 : 1、1 : 1、1 : 4、1 : 9、1 : 19 的  $\text{H}_2\text{S}$ -Ar 混合气,Ar 的物质的量分数越大,混合气中  $\text{H}_2\text{S}$  的分压越小,平衡正向移动的程度越大,则曲线由下往上  $n(\text{H}_2\text{S}) : n(\text{Ar})$  分别为 4 : 1、1 : 1、1 : 4、1 : 9、1 : 19。

**【解析】**该反应为吸热反应,  $E_{\text{正}} - E_{\text{逆}} = \Delta H > 0$ ,因此活化能  $E_{\text{正}} > E_{\text{逆}}$ , **A 正确**;  $n(\text{H}_2\text{S}) : n(\text{Ar}) = 1 : 4$  时,反应进行到 0.9 s,  $\text{H}_2\text{S}$  转化率为 32%,假设在该条件下,硫化氢和氩的起始投料的物质的量分别为 1 mol 和 4 mol,列出三段式:

	$2\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{S}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$		
起始量/mol	1	0	0
变化量/mol	0.32	0.16	0.32
平衡量/mol	0.68	0.16	0.32

此时  $\text{H}_2\text{S}$  的分压为  $\frac{0.68 \text{ mol}}{(0.68+0.16+0.32+4) \text{ mol}} \times 100 \text{ kPa} \approx$

13.18 kPa,  $\text{H}_2\text{S}$  的起始分压为  $\frac{1}{5} \times 100 \text{ kPa} = 20 \text{ kPa}$ ,则  $\text{H}_2\text{S}$

分压的平均变化率为  $\frac{20 \text{ kPa} - 13.18 \text{ kPa}}{0.9 \text{ s}} \approx 7.58 \text{ kPa} \cdot \text{s}^{-1}$ , **B**



错误;生成  $a \text{ mol S}_2$ ,同时形成  $4a \text{ mol H—S}$  键即生成  $2a \text{ mol H}_2\text{S}$ ,正、逆反应速率相等,说明反应已达到平衡,**C 正确**;  $\text{H}_2\text{S}$  热分解反应为气体分子数增加的反应,故等温等压下加入惰性气体,平衡会向正反应方向移动,以达到新的平衡,  $\text{H}_2\text{S}$  平衡转化率会提高,**D 正确**。

## 4. A

## 思路导引

反应 1:  $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +125 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

和反应 2:  $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g}) \quad \Delta H = +81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  均为吸热反应,升温平衡右移,  $\text{C}_3\text{H}_6$  的收率增大,且

$$\text{C}_3\text{H}_6 \text{ 的收率} = \frac{n_{\text{生成}}(\text{C}_3\text{H}_6)}{n_{\text{起始}}(\text{C}_3\text{H}_8)} \times 100\% < \frac{n_{\text{反应}}(\text{C}_3\text{H}_8)}{n_{\text{起始}}(\text{C}_3\text{H}_8)} \times 100\% =$$

$\text{C}_3\text{H}_8$  的转化率,即  $\text{C}_3\text{H}_8$  的转化率更大,即曲线②、③分别为  $\text{C}_3\text{H}_8$  的转化率和  $\text{C}_3\text{H}_6$  的收率随温度变化的关系曲线(**A 错误**),曲线①为  $\text{C}_3\text{H}_6$  的选择性随温度变化的关系曲线。

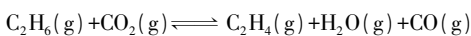
**【解析】**由题图可知,其他条件相同,  $630^\circ\text{C}$  时生成的  $\text{C}_3\text{H}_6$  物质的量比  $580^\circ\text{C}$  时的多,**B 正确**;  $\text{C}_3\text{H}_8$  中混入  $\text{H}_2$  可以抑制反应 3,防止其生成的 C 附着在催化剂上,即其主要目的是为了延长催化剂的使用寿命,**C 正确**;据以上分析可知,曲线②为  $\text{C}_3\text{H}_8$  的转化率随温度变化的关系曲线,曲线①为  $\text{C}_3\text{H}_6$  的选择性随温度变化的关系曲线,图像显示  $\text{C}_3\text{H}_6$  的选择性随温度的升高而降低,而  $\text{C}_3\text{H}_8$  的转化率随温度的升高而升高,所以升高温度对反应 2 和反应 3 的影响比对反应 1 的影响更显著,**D 正确**。

## 5. C

## 思路导引

根据题图可知,  $L_1$  和  $L_2$  是不同压强下乙烷转化率随温度变化的曲线,结合两个热化学方程式的气体分子数变化可推断  $L_1$  和  $L_2$  的压强大小;根据题图中温度为  $T \text{ K}$  时,  $L_1$  曲线表示的乙烷转化率为 50%,其中乙烯的选择性为 80%,列出两个反应的三段式可进行相关计算。

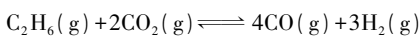
**【解析】**反应 I 和反应 II 在反应后气体分子数都增大,相同温度下,压强增大均有利于二者平衡逆移,乙烷的转化率减小,由题图可知,在任意温度下均为  $L_2$  对应的乙烷转化率低,因此  $L_2$  对应的压强更大,**A 正确**;一定温度下,增大投料中  $\frac{n(\text{C}_2\text{H}_6)}{n(\text{CO}_2)}$  可理解为保持  $n(\text{CO}_2)$  不变,  $\text{C}_2\text{H}_6$  的量增多,则  $\text{C}_2\text{H}_6$  的平衡转化率降低,**B 正确**;同一容器内的多平衡体系,相同组分的平衡浓度相同, M 点对应的体系中,  $\text{C}_2\text{H}_6$  的总消耗量为  $2 \text{ mol} \times 50\% = 1 \text{ mol}$ ,列三段式计算:



初始量/mol    2            3            0            0            0

转化量/mol     $1 \times 0.8$     0.8            0.8            0.8            0.8

平衡量/mol                            0.8            0.8





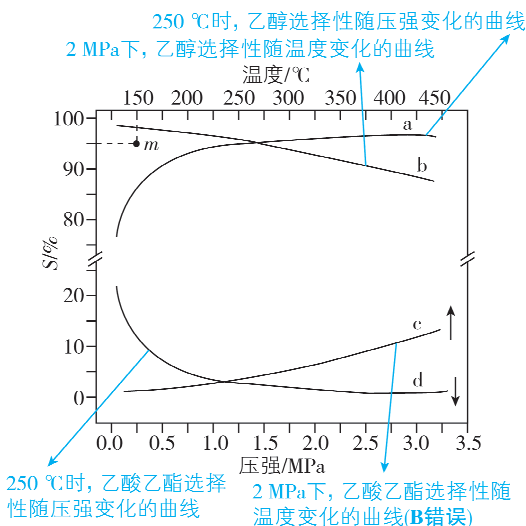
初始量/mol	2	3	0	0
转化量/mol	$1 \times 0.2$	0.4	0.8	0.6
平衡量/mol	1	1.8	1.6	0.6

平衡时混合气体中  $\frac{n(\text{CO})}{n(\text{C}_2\text{H}_4)} = 2$ , **C 错误**; 反应 I 和反应 II 在反应后气体分子数都增大,  $\Delta S > 0$ ,  $\Delta H > 0$ , 根据  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$  时反应自发进行可知, 反应随着温度的升高而自发性增大, **D 正确**。

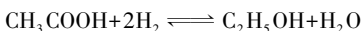
## 6. B

## 题图解读

主反应为气体体积减小的放热反应, 副反应是气体体积不变的放热反应。增大压强, 主反应平衡正向移动, 副反应平衡不发生移动, 乙醇的选择性上升, 乙酸乙酯的选择性下降。升高温度, 主反应和副反应平衡都逆向移动, 由于副反应热效应小, 主反应逆向移动的程度大于副反应, 所以乙醇的选择性随着温度升高而减小, 乙酸乙酯的选择性上升。



**【解析】**根据盖斯定律, 反应  $2\text{CH}_3\text{COOH}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  可由主反应+副反应得到, 主反应和副反应都为放热反应, 则反应  $2\text{CH}_3\text{COOH}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的  $\Delta H < 0$ , **A 正确**; 根据已知条件设生成  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  的物质的量为  $x$  mol, 生成  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  的物质的量为  $y$  mol, 列出三段式:



起始量/mol	1	2	0	0
转化量/mol	$x$	$2x$	$x$	$x$
平衡量/mol	$1-x$	$2-2x$	$x$	$x$



起始量/mol	$1-x$	$x$	0	$x$
转化量/mol	$y$	$y$	$y$	$y$
平衡量/mol	$1-x-y$	$x-y$	$y$	$x+y$

平衡时  $n[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] = (x+y)$  mol = 0.8 mol, 体积减小 20%, 平衡时体积为 0.8 L, 则  $3 \times (1-20\%) = 3-x$ , 解得  $x = 0.6$ ,  $y =$

$$0.2, \text{主反应的平衡常数 } K = \frac{\frac{0.8 \text{ mol}}{0.8 \text{ L}} \times \frac{0.4 \text{ mol}}{0.8 \text{ L}}}{\left(\frac{0.8 \text{ mol}}{0.8 \text{ L}}\right)^2 \times \frac{0.2 \text{ mol}}{0.8 \text{ L}}} = 2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1},$$



**C 正确**;主反应正向为气体体积减小的反应,增大压强,反应正向移动,可以提高乙醇选择性,**D 正确**。

## 7. B

### 思路导引

根据题目信息,Ⅱ容器在恒压条件下充入了与反应无关的水蒸气作为稀释气,相对Ⅰ容器而言是在更低的压强下发生反应,根据  $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +125 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  可知,该反应正向为气体体积增大的吸热反应,升高温度,平衡正向移动,丙烷减少,丙烯增多;减小压强,平衡正向移动,所以图中 a、c 线分别对应Ⅰ容器中的  $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$  和  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})$ ,d、b 线分别对应Ⅱ容器中的  $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$  和  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})$  (**A 错误**)。

**【解析】**假设丙烷初始量为 1 mol,其转化量为  $x$  mol,列出三段式:

	$\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_6(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$		
起始量/mol	1	0	0
转化量/mol	$x$	$x$	$x$
平衡量/mol	$1-x$	$x$	$x$

A 点丙烷的物质的量分数为 50%,则  $\frac{1-x}{1+x} \times 100\% = 50\%$ ,  $x =$

$\frac{1}{3}$ ,反应后总的物质的量为  $\frac{4}{3}$  mol,则 A 点对应的该反应平衡

常数  $K_p = \frac{\left(\frac{1}{4} \times 0.1 \text{ MPa}\right) \times \left(\frac{1}{4} \times 0.1 \text{ MPa}\right)}{\left(\frac{2}{4} \times 0.1 \text{ MPa}\right)} = 0.0125 \text{ MPa}$ , **B 正**

**确**;B 点代表 530 °C 时Ⅱ容器中  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{g})$  的物质的量分数,因为不能获知Ⅱ容器中水蒸气加入的量,所以不能计算出丙烷的平衡转化率,**C 错误**;Ⅱ容器相当于在更小的压强下发生该反应,根据反应正向为气体体积增大的反应,所以减压条件下平衡正移,相同温度下丙烷转化率比Ⅰ容器中的更大,**D 错误**。

## 突破② 水溶液中的离子平衡

### A 组

**1. D** **【解析】**柠檬酸的  $\text{p}K_{a3} = 6.39$ ,柠檬酸三钠的  $K_{h1} = \frac{K_w}{K_{a3}} =$

$\frac{10^{-14}}{10^{-6.39}} = 10^{-7.61}$ , a 点为柠檬酸三钠溶液,  $c(\text{OH}^-) \approx$

$\sqrt{K_{h1} \times c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3)} = \sqrt{10^{-7.61} \times 0.01} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 10^{-4.8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,

$c(\text{H}^+) \approx 10^{-9.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,则溶液中  $c(\text{H}^+)$  数量级为  $10^{-10}$ , **A**

**正确**;b 点为  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7\text{Na}_2$  和 NaCl 的混合溶液,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}$  的电

离平衡常数  $K_{a3} = 10^{-6.39}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}$  的水解平衡常数  $K_{h2} = \frac{K_w}{K_{a2}} =$

$\frac{10^{-14}}{10^{-4.77}} = 10^{-9.23}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}$  的电离程度大于  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}$  的水解程

度,溶液显酸性, **B 正确**;c 点为  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7\text{Na}$  和 NaCl 的混合溶



液,二者的物质的量之比为  $1:2$ , 溶液满足:  $c(\text{Cl}^-) = 2[c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}) + c(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}) + c(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-) + c(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7)]$ , 则  $c(\text{Cl}^-) > 2[c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}) + c(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}) + c(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-)]$ , **C 正确**;

由题意可得,  $K_{a2} \cdot K_{a3} = \frac{c(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-)}$

$\frac{c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-})} = 10^{-4.77} \times 10^{-6.39}$ , 则  $\frac{c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}) \cdot c^2(\text{H}^+)}{c(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-)} =$

$10^{-11.16}$ ,  $\text{pH} = 5.58$  时, 溶液中  $c(\text{H}^+) = 10^{-5.58} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 故  $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}) = c(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-)$ , 同理可由  $K_{a2}$  得出  $c(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-) < c(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-})$ , 则溶液满足:  $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}) = c(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^-) < c(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{2-})$ , **D 错误**。

## 2. C

### 思路导引

对于  $\text{H}_3\text{PO}_4$ : 一级电离 > 二级电离 > 三级电离, 当  $\lg X = 0$  时, 其一级电离对应的溶液氢离子浓度更大, 二级次之,

三级最小, 故曲线从左到右分别对应  $\lg \frac{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{c(\text{H}_3\text{PO}_4)}$ 、

$\lg \frac{c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}$ 、 $\lg \frac{c(\text{PO}_4^{3-})}{c(\text{HPO}_4^{2-})}$  随溶液  $\text{pH}$  的变化, 且  $K_{a1} =$

$10^{-2.15}$ 、 $K_{a2} = 10^{-7.20}$ 、 $K_{a3} = 10^{-12.38}$ 。

**【解析】** 室温下  $K_h(\text{HPO}_4^{2-}) = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-7.20}} = 10^{-6.80} > K_{a3}$ , 故  $\text{HPO}_4^{2-}$

水解程度大于其电离程度, 溶液显碱性, **A 正确**; 由以上分析可知,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  二级电离常数  $K_{a2} = 10^{-7.20}$ , 故  $K_{a2}$  的数量级为  $10^{-8}$ , **B**

**正确**;  $\frac{c^2(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) \cdot c(\text{PO}_4^{3-})} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HPO}_4^{2-}) \cdot c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) \cdot c(\text{PO}_4^{3-}) \cdot c(\text{H}^+)} =$

$\frac{K_{a2}}{K_{a3}}$ , 温度不变,  $K_{a2}$ 、 $K_{a3}$  不变, 故随着  $\text{pH}$  增大,

$\frac{c^2(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) \cdot c(\text{PO}_4^{3-})}$  不变, **C 错误**;  $\text{pH} = 2.15$  时, 根据电荷守

恒可知,  $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + 2c(\text{HPO}_4^{2-}) + 3c(\text{PO}_4^{3-}) + c(\text{OH}^-)$ , **D 正确**。

**3. D 【解析】** 结合题图结构及  $\text{H}_2\text{A}$  的电离平衡可知, 百里酚蓝为二元弱酸, 其中酚羟基更难电离出  $\text{H}^+$ , 溶液由黄色变为蓝色是发生了二级电离, 原因是酚羟基发生了变化, **A 正确**; 根据  $\text{H}_2\text{A}(\text{红色}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HA}^-(\text{黄色})$ 、 $\text{HA}^-(\text{黄色}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^{2-}(\text{蓝色})$  可知,  $K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})}$ ,  $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)}$ ,

将其代入  $\frac{c(\text{H}^+) K_{a1}}{c^2(\text{H}^+) + c(\text{H}^+) K_{a1} + K_{a1} K_{a2}}$  得  $\frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-}) + c(\text{H}_2\text{A})} =$

$\delta(\text{HA}^-)$ , **B 正确**; 随着溶液  $\text{pH}$  的增大,  $c(\text{HA}^-)$  先增大后减小,  $c(\text{H}_2\text{A})$  逐渐减小,  $c(\text{A}^{2-})$  逐渐增大, 结合题图,  $\text{pH} = 7.0$

时,  $c(\text{HA}^-)$  最大,  $c(\text{A}^{2-})$ 、 $c(\text{H}_2\text{A})$  的大小关系可借助  $K_{a1} K_{a2} = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A})} = \frac{10^{-14} \times c(\text{A}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A})}$  进行比较, 由题图知, 当  $\text{pH} =$

$2.0$  时,  $c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{HA}^-)$ , 即  $K_{a1} = 10^{-2}$ , 同理可知  $K_{a2} =$



$$10^{-8.8}, \text{故} \frac{10^{-14} \times c(\text{A}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A})} = 10^{-2} \times 10^{-8.8} = 10^{-10.8}, \frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A})} = 10^{3.2},$$

所以  $c(\text{A}^{2-}) > c(\text{H}_2\text{A})$ , 同理, 可求出  $c(\text{HA}) \approx 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > c(\text{H}^+)$ , 故  $c(\text{HA}^-) > c(\text{A}^{2-}) > c(\text{H}_2\text{A}) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ , **C 正确**;  $\text{pH} = 5.0$  时,  $\frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{A}^{2-})} = \frac{c(\text{H}^+)}{K_{a2}} = 10^{3.8}$ , **D 错误**。

**4. C** 【解析】 $\text{H}_3\text{PO}_3$  是二元弱酸, 则  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$  是正盐, 只发生水解反应, 故开始滴定时溶液呈碱性, **A 错误**; 在化学计量点附近, 被测离子浓度发生突跃, 指示电极电位也发生了突跃, 进而确定滴定终点, 故实验中, 不需加入指示剂, **B 错误**;  $a$  点为第一个滴定终点, 盐酸与  $\text{Na}_2\text{HPO}_3$  恰好反应生成  $\text{NaH}_2\text{PO}_3$ 、 $\text{NaCl}$ ,  $b$  点为第二个滴定终点, 盐酸与  $\text{NaH}_2\text{PO}_3$  恰好反应生成  $\text{H}_3\text{PO}_3$ 、 $\text{NaCl}$ , 此时  $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-)$ ,  $c$  点溶液中存在电荷守恒:  $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{H}_2\text{PO}_3^-) + 2c(\text{HPO}_3^{2-}) + c(\text{Cl}^-)$ ,  $c$  点溶液中  $c(\text{Na}^+) > c(\text{Cl}^-)$ , 故  $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-) + c(\text{H}_2\text{PO}_3^-) + 2c(\text{HPO}_3^{2-})$ , **C 正确**; 整个滴定过程中, 根据元素守恒可知,  $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{HPO}_3^{2-}) + 2c(\text{H}_2\text{PO}_3^-) + 2c(\text{H}_3\text{PO}_3)$ , 故  $a$  点溶液中:  $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{HPO}_3^{2-}) + 2c(\text{H}_2\text{PO}_3^-) + 2c(\text{H}_3\text{PO}_3)$ , **D 错误**。

**5. C** 【解析】根据  $K_{sp}[\text{Zn}(\text{OH})_2] < K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_2]$  可判断, 当加入氨水时,  $\text{Zn}^{2+}$  优先以  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  沉淀形式析出, 则溶液中  $c(\text{Zn}^{2+}) < c(\text{Fe}^{2+})$ , 曲线 X 表示  $\text{Zn}^{2+}$  浓度与氨水体积间的关系, 曲线 Y 表示  $\text{Fe}^{2+}$  浓度与氨水体积间的关系, **A 正确**;  $N$  点溶液  $\text{pH}$  为 8.95, 溶液中  $c(\text{OH}^-) = 10^{-5.05} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则  $K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_2] = c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = 10^{-5} \times (10^{-5.05})^2 = 10^{-15.1}$ , **B 正确**; 由题可知存在平衡  $\text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , 判断曲线 Z 表示  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  浓度与氨水体积间的关系,  $N$  点后溶液中含  $\text{Zn}$  微粒浓度增大, 说明有  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  转化为  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , 而  $N$  点锌元素的主要存在形式是  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , **C 错误**;  $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$  的平衡常数  $K = \frac{c\{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\} \cdot c^2(\text{OH}^-)}{c^4(\text{NH}_3)} \cdot \frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c(\text{Zn}^{2+})} = K_{sp}[\text{Zn}(\text{OH})_2] \times K_{\text{稳}}$ ,  $M$  点时,  $c(\text{Zn}^{2+}) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 8.04$ ,  $c(\text{OH}^-) = 10^{-5.96} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $K_{sp}[\text{Zn}(\text{OH})_2] = c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = 10^{-5} \times (10^{-5.96})^2 = 10^{-16.92}$ , 故  $K = 10^{-16.92} \times 10^{9.06} = 10^{-7.86}$ , **D 正确**。

**6. D**

### 思路导引

第一步: 明确图中纵、横坐标轴的含义。纵、横坐标轴分别代表含  $\text{Cu}$  微粒的物质的量分布分数 ( $\delta$ ) 和溶液中游离氨的  $\lg c(\text{NH}_3)$ 。第二步: 理解图中的曲线变化, 推断每条曲线代表的含义。由题图可知, 在  $c(\text{NH}_3)$  最小时, 曲线 a 表示的含  $\text{Cu}$  微粒的物质的量分布分数最大, 说明曲线 a 表示  $\text{Cu}^{2+}$ , 随着  $c(\text{NH}_3)$  增大,  $c(\text{Cu}^{2+})$  逐渐减小,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$  的浓度逐渐增大, 故曲线 b 表示  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$ ,  $c(\text{NH}_3)$  继续增大,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$  的浓度逐渐减小,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  的浓度逐渐增大, 则曲线 c 表示  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ , 以此类推, 曲线 d 表示  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ , 曲线 e 表示  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。



**【解析】**取 d、e 曲线的交点,此时  $c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}\} = c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}$ , 则  $K_1 = \frac{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}\} \cdot c(\text{NH}_3)}{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}} = c(\text{NH}_3) = 10^{-2}$ , **A 错误**;  $K_1 = 10^{-2}$ ,  $K_2 = \frac{c(\text{NH}_3) \cdot c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}\}}{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}\}}$ , 当  $c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}\} = c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}\}$  时,  $c(\text{NH}_3) = 10^{-2.6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 即  $K_2 = 10^{-2.6}$ , 同理得出  $K_4 = 10^{-4}$ ,  $\frac{K_2}{K_1} = 10^{-0.6}$ ,  $\frac{K_4}{K_2} = 10^{-1.4}$ , 所以  $\frac{K_2}{K_1} > \frac{K_4}{K_2}$ , **B 错误**;  $\lg c(\text{NH}_3) = -3$  时, 依据电荷守恒,  $2c(\text{Cu}^{2+}) + 2c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}\} + 2c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}\} + 2c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}\} + 2c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\} + c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) = c(\text{OH}^-) + 2c(\text{SO}_4^{2-})$ , 所以  $c(\text{Cu}^{2+}) + c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}\} + c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}\} + c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}\} + c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\} > 0.5 [c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) - c(\text{NH}_4^+)]$ , **C 错误**;  $K_1 = \frac{c(\text{NH}_3) \cdot c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}\}}{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}}$ ,  $K_2 = \frac{c(\text{NH}_3) \cdot c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}\}}{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}\}}$ ,  $K_3 = \frac{c(\text{NH}_3) \cdot c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}\}}{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}\}}$ ,  $\lg K_1 + \lg K_2 + \lg K_3 = \lg (K_1 \times K_2 \times K_3) = \lg \frac{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}\} \cdot c^3(\text{NH}_3)}{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}}$ ,  $M$  点时,  $c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}\} = c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}$ ,  $\lg K_1 + \lg K_2 + \lg K_3 = \lg c^3(\text{NH}_3) = 3\lg c(\text{NH}_3)$ , 即  $M$  点时,  $\lg c(\text{NH}_3) = \frac{\lg K_1 + \lg K_2 + \lg K_3}{3}$ , **D 正确**.

## B 组

### 1. C

#### 思路导引

向粗  $\text{NiSO}_4$  溶液中加入硫酸钠溶液, 生成黄钠铁矾, 除去铁元素; 再向溶液中加入  $\text{NaF}$  溶液, 生成沉淀  $\text{MgF}_2$ , 除去镁元素, 经过后续系列操作得到  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

**【解析】**选项粗  $\text{NiSO}_4$  溶液的电荷守恒关系式中缺少氢离子和氢氧根离子浓度, **A 错误**; “沉铁”时加入的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液为中性, 该反应的离子方程式为  $3\text{Fe}^{3+} + \text{Na}^+ + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} = \text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \downarrow + 6\text{H}^+$ , **B 错误**;  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaF}$  溶液中存在质子守恒:  $c(\text{OH}^-) = c(\text{HF}) + c(\text{H}^+)$ , **C 正确**; “沉镁”过程形成  $\text{MgF}_2$  沉淀, “沉镁”后的滤液中  $c(\text{F}^-) = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}(\text{MgF}_2)}{c(\text{Mg}^{2+})}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \sqrt{\frac{5.2 \times 10^{-11}}{10^{-5}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \sqrt{5.2} \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 若同时有  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀, 则  $c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2]}{c(\text{Mg}^{2+})}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \sqrt{\frac{1.3 \times 10^{-11}}{10^{-5}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \sqrt{1.3} \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 此时  $c(\text{F}^-) = 2c(\text{OH}^-)$ , 实际上没有形成  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀, 则溶液中  $c(\text{OH}^-) < \sqrt{1.3} \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 故 “沉镁”后的滤液中  $c(\text{F}^-) > 2c(\text{OH}^-)$ , **D 错误**.

### 2. A



## 思路导引

随着 pH 的增大,溶液的碱性增强,  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  浓度都增大,在 pH 较小时  $\text{HCO}_3^-$  浓度大于  $\text{CO}_3^{2-}$ ,而随着  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度增大,逐渐生成  $\text{CaCO}_3$  沉淀,溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  的浓度逐渐减小,因此曲线③代表  $\text{HCO}_3^-$ ,曲线④代表  $\text{CO}_3^{2-}$ ,曲线①代表  $\text{Ca}^{2+}$ ,曲线②代表  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,据此分析判断。

**【解析】**曲线②代表  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,曲线③代表  $\text{HCO}_3^-$ ,当曲线③和曲线②相交时  $c(\text{HCO}_3^-) = c(\text{H}_2\text{CO}_3)$ ,此时 pH 处于 6~7 之间,

$$K_{a1} = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} = c(\text{H}^+), K_{a1} \text{ 的数量级为 } 10^{-7}, \text{A 错误;}$$

溶液中存在电荷守恒:  $2c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-)$ ,由思路导引可知曲线④代表  $\text{CO}_3^{2-}$ ,曲线①代表  $\text{Ca}^{2+}$ ,且二者存在交点,此时  $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{CO}_3^{2-})$ ,故溶液中可能存在  $c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-)$ ,**B 正确;**

由思路导引可知,曲线②代表  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,当水体中的  $\text{H}_2\text{CO}_3$  和空气中的  $\text{CO}_2$  保持平衡时,溶液中碳酸分子的浓度不再发生变化,**C 正确;**

$$K_{sp}(\text{CaCO}_3) = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}), \text{碳酸的 } K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} \times \frac{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HCO}_3^-)} = \frac{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c^2(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)}, \text{可}$$

$$\text{得 } c^2(\text{H}^+) = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{K_{sp}(\text{CaCO}_3)} c(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot c(\text{Ca}^{2+}), \text{且 } K_{sp}、K_{a1}、K_{a2}$$

均为温度的函数,温度不变,三者均为定值,由题图可知曲线②代表  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , $c(\text{H}_2\text{CO}_3)$  不变,则该温度下  $c(\text{Ca}^{2+})$  与  $c^2(\text{H}^+)$  为线性关系,**D 正确。**

## 3. D

## 思路导引

pH 增大,溶液中  $\text{H}_2\text{A}$ 、 $\text{HB}$  减少,  $\text{A}^{2-}$ 、 $\text{B}^-$  增多,  $\text{HA}^-$  先增多后减少,结合粒子分布分数计算公式可确定各曲线含义。

**【解析】**由题中信息可知,  $\text{H}_2\text{A}$  为二元弱酸,  $\text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{HA}^- + \text{H}^+$ 、 $\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{A}^{2-} + \text{H}^+$ ,用  $0.010\ 0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{A}$  溶液滴定  $20.00\ \text{mL}\ 0.010\ 0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{CaB}_2$  溶液,发生反应  $\text{H}_2\text{A} + \text{CaB}_2 \rightleftharpoons 2\text{HB} + \text{CaA}$ ,则酸性:  $\text{H}_2\text{A} > \text{HB}$ ,所以曲线 a 代表  $\text{H}_2\text{A}$ ,曲线 b 代表  $\text{HA}^-$ ,曲线 c 代表  $\text{A}^{2-}$ ,曲线 d 代表  $\text{HB}$ ,曲线 e 代表  $\text{B}^-$ ,**A 正确;**

$\text{B}^-$  的水解平衡常数  $K_h(\text{B}^-) = \frac{c(\text{HB}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{B}^-)}$ ,曲线 d 和 e 相交时  $c(\text{HB}) = c(\text{B}^-)$ ,此时

**关键点**

$\text{pH} = 8.3, c(\text{OH}^-) = 10^{-5.7}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,则  $K_h(\text{B}^-) = c(\text{OH}^-) = 10^{-5.7}$ ,**B 正确;**根据图乙可知,  $K_{sp}(\text{CaA}) = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{A}^{2-}) = 10^{-5.2} \times 10^{-5.2} = 10^{-10.4}$ ,当  $c(\text{Ca}^{2+}) = 0.01\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,若刚好

生成沉淀,则  $c(\text{A}^{2-}) = \frac{K_{sp}(\text{CaA})}{c(\text{Ca}^{2+})} = \frac{10^{-10.4}}{0.01}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-8.4}\ \text{mol} \cdot$

$\text{L}^{-1}$ ,设此时加入  $\text{H}_2\text{A}$  溶液  $V\ \text{mL}$ ,则有  $V \times 10^{-3}\ \text{L} \times 0.01\ \text{mol} \cdot$



$L^{-1} = 10^{-8.4} \text{ mol} \cdot L^{-1} \times (20+V) \times 10^{-3} L$ , 可知  $V \approx 2 \times 10^{-5.4}$ , 故滴定过程中会生成  $\text{CaA}$  沉淀, 溶液变浑浊, **C 正确**; 若滴定过

**关键点**

程中不产生沉淀, 则根据电荷守恒  $c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{OH}^-) + c(\text{B}^-) = 2c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{H}^+)$ , 根据物料守恒  $2c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{HB}) + c(\text{B}^-)$ , 则  $c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HB})$ , 但随着  $\text{H}_2\text{A}$  溶液的滴入,  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{A}^{2-}$  结合形成  $\text{CaA}$  沉淀而析出, 溶液中  $2c(\text{Ca}^{2+}) \neq c(\text{HB}) + c(\text{B}^-)$ , 则  $c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{OH}^-) \neq c(\text{H}^+) + c(\text{HB})$ , **D 错误**。

**4. C****思路导引**

$\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$  均不反应, 溶液的 pH 变化时,  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度几乎不变, 所以曲线①代表的是含  $\text{SrSO}_4(\text{s})$  的  $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液, 曲线②代表的是含  $\text{SrCO}_3(\text{s})$  的  $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液。

**【解析】**含有  $\text{SrCO}_3(\text{s})$  的  $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$  溶液中存在  $\text{Sr}^{2+}$ , 根据电荷守恒:  $2c(\text{Sr}^{2+}) + c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-)$ , **A 错误**; 根据思路导引可知, **B 错误**; 由思路导引可知曲线①代表的是含  $\text{SrSO}_4(\text{s})$  的  $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液, 则  $K_{\text{sp}}(\text{SrSO}_4) = 0.1 \times 10^{-5.5} = 10^{-6.5}$ , 若  $a = -6.5$ , 则  $c(\text{Sr}^{2+}) = 10^{-6.5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ,  $c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{SrSO}_4)}{c(\text{Sr}^{2+})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{SrSO}_4)}{10^{-6.5}} \text{ mol} \cdot L^{-1} = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ , 即虚线可表示含  $\text{SrSO}_4(\text{s})$  的  $1.0 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  溶液, **C 正确**; 由题图可知, 浓度均为  $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的混合溶液中,  $\text{SrSO}_4(\text{s})$  在  $\text{pH} \geq 6.8$  时转化为  $\text{SrCO}_3(\text{s})$ , **D 错误**。

**5. C****思路导引**

由题图可知,  $a$  点为等浓度的  $\text{HA}$  和  $\text{NaA}$  的混合溶液, 溶液呈酸性;  $b$  点为  $\text{NaA}$  溶液, 溶液呈碱性;  $c$  点为  $\text{NaA}$  和  $\text{NaOH}$  的混合溶液, 溶液呈碱性。

**【解析】** $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ HA}$  溶液中水电离出的氢离子浓度为  $1 \times 10^{-11.1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ , 则溶液中的氢离子浓度为  $1 \times 10^{-2.9} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ,  $\text{HA}$  的电离常数约为  $\frac{1 \times 10^{-2.9} \times 1 \times 10^{-2.9}}{0.1} = 1 \times 10^{-4.8}$ 。  $\text{NaA}$  为强碱弱

酸盐, 在溶液中  $\text{A}^-$  水解使溶液呈碱性, 则用氢氧化钠溶液滴定等浓度的一元酸  $\text{HA}$  溶液时, 应使用酚酞作指示剂, **A 错误**;  $a$  点为等浓度的  $\text{HA}$  和  $\text{NaA}$  的混合溶液, 溶液呈酸性, 说明  $\text{HA}$  的电离程度大于  $\text{A}^-$  的水解程度, 则溶液中粒子浓度的大小为  $c(\text{A}^-) >$

$c(\text{Na}^+) > c(\text{HA})$ , **B 错误**;  $\text{NaA}$  的水解常数  $K_{\text{h}} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a}}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-4.8}} =$

$1.0 \times 10^{-9.2}$ ,  $b$  点为  $0.05 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ NaA}$  溶液,  $K_{\text{h}} = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)} \approx$



$\frac{c^2(\text{OH}^-)}{0.05}$ , 则溶液中的氢氧根离子浓度约为  $\sqrt{10^{-9.2} \times 0.05} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\text{L}^{-1} = \sqrt{5} \times 10^{-5.6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , **C 正确**;  $c$  点为  $\text{NaA}$  和  $\text{NaOH}$  的混合溶液, 溶液呈碱性, 溶液  $\text{pH}$  大于 7, **D 错误**。

## 6. B

### 思路导引

$\text{CaC}_2\text{O}_4$  为强碱弱酸盐, 且难溶于水, 其饱和溶液呈碱性, 体系中存在一系列平衡:  $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq})$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{OH}^-$ 、 $\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{OH}^-$ , 所以在  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  溶液中,  $c(\text{Ca}^{2+}) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) > c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ , 即曲线①表示  $\lg c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$  与  $\text{pH}$  的关系、曲线②表示  $\lg c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$  与  $\text{pH}$  的关系、曲线③表示  $\lg c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$  与  $\text{pH}$  的关系、曲线④表示  $\lg c(\text{Ca}^{2+})$  与  $\text{pH}$  的关系。

**【解析】**由题意可知,  $\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}$ , 曲线①、③相交时  $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ , 从题图中可知此时  $4 < \text{pH} < 5$ , 所以  $K_{a2}$  数量级为  $10^{-5}$ , **A 错误**; 溶液  $\text{pH} = 7$  时,  $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ , 溶液中存在电荷守恒:  $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-) = 2c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{H}^+)$ , 所以  $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 2c(\text{Ca}^{2+})$ , **B 正确**; 由图像可知,  $\text{pH} > 12$  时, 如  $\text{pH} = 13$ ,  $c(\text{OH}^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $c(\text{Ca}^{2+}) \approx 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 此时  $Q[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 10^{-5} \times (10^{-1})^2 = 10^{-7} < K_{sp}[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 10^{-5.6}$ , 即没有氢氧化钙沉淀析出, **C 错误**; 据思路导引可知, 曲线①表示  $\lg c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$  与  $\text{pH}$  的关系、曲线②表示  $\lg c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$  与  $\text{pH}$  的关系、曲线③表示  $\lg c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$  与  $\text{pH}$  的关系、曲线④表示  $\lg c(\text{Ca}^{2+})$  与  $\text{pH}$  的关系, 所以  $A$  点时  $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$  小于此时溶液中的  $c(\text{H}^+)$ , **D 错误**。