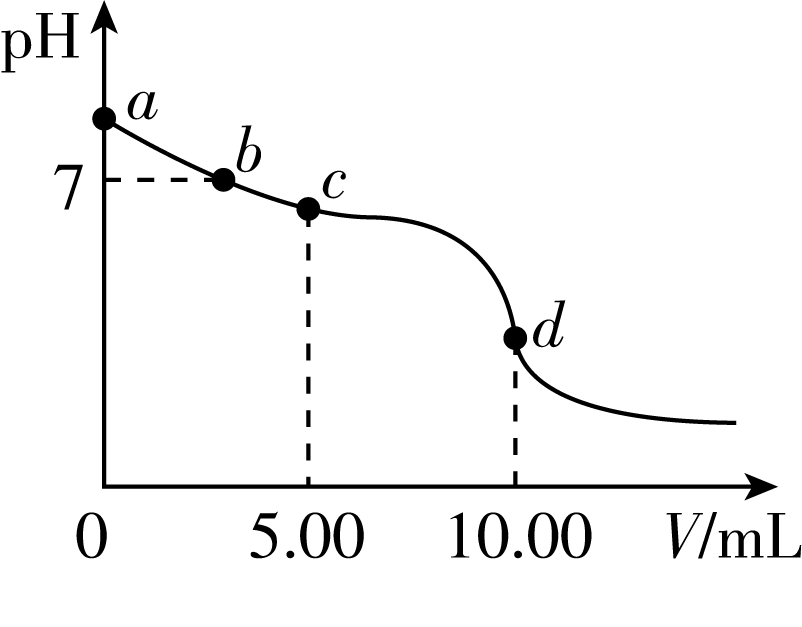
# 专题十四 水溶液中的离子反应平衡图像分析

角度1　pH­V滴定图像分析

**真题例析**

**例1** [海南 2021·13，4分](双选)25 ℃时，向10.00 mL 0.100 0 mol·L－1的NaHCO3溶液中滴加 0.100 0 mol·L－1的盐酸，溶液的pH随加入的盐酸的体积*V*变化如图所示。下列有关说法正确的是(　　)



A．*a*点，溶液pH>7是由于HCO3－水解程度大于电离程度

B．*b*点，*c*(Na＋)＝*c*(HCO3－)＋2*c*(CO32－)＋*c*(Cl－)

C．*c*点，溶液中的H＋主要来自HCO3－的电离

D．*d*点，*c*(Na＋)＝*c*(Cl－) ＝0.100 0 mol·L－1

**解析***a*点：溶质只有NaHCO3

存在电离平衡：HCO3－H＋＋CO32－，水解平衡：HCO3－＋H2OH2CO3＋OH－，溶液显碱性，证明

HCO3－水解程度大于电离程度，A项正确。*b*点是中性点，溶液pH＝7，存在电荷守恒：*c*(H＋)＋*c*(Na＋)＝

*c*(HCO3－)＋2*c*(CO32－)＋*c*(Cl－)＋*c*(OH－)，由于此时*c*(H＋)＝*c*(OH－)，故存在*c*(Na＋)＝*c*(HCO3－)＋2*c*(CO32－)＋ *c*(Cl－)，B项正确。

*c*点*n*＝*n*

可知溶质为等物质的量的NaHCO3、NaCl和CO2溶于H2O生成的H2CO3，则H＋主要来自H2CO3的电离，C项错误。*d*点溶质为NaCl，加入的盐酸的体积为10 mL，此时溶液的体积为20 mL，则*c*＝*c*(Cl－)＝＝0.05 mol·L－1，D项错误。

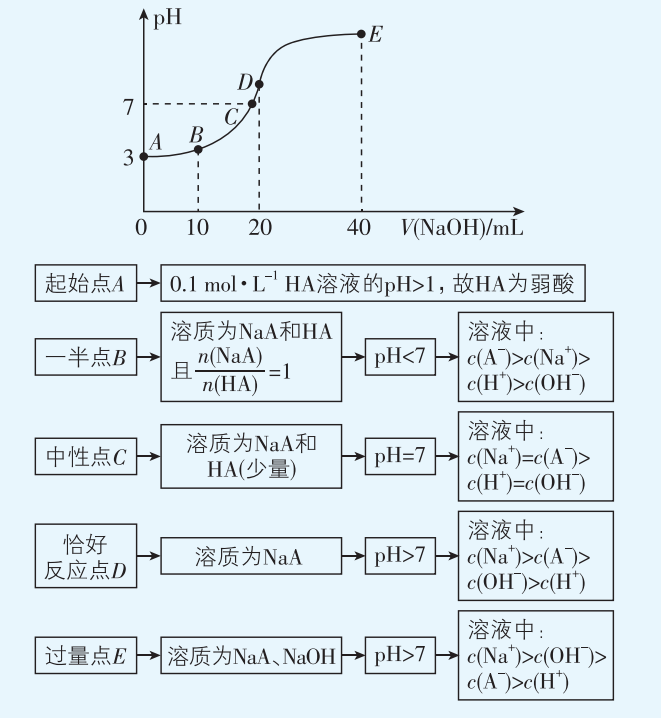
**答案** AB

▶知识风暴

(1)中和滴定曲线中的特殊点应用

|  |  |
| --- | --- |
| **抓反应的“起始”点** | 判断酸、碱的强弱 |
| **抓反应的“一半”点** | 判断是哪些溶质的等量混合 |
| **抓溶液的“中性”** | 判断溶液中溶质的成分及哪种物质过量或不足 |
| **抓“恰好”反应点** | 判断生成的溶质及溶液的酸碱性 |
| **抓反应的“过量”点** | 判断溶液中的溶质成分及哪种物质过量 |

示例：室温下，向20 mL 0.1 mol·L－1 HA溶液中逐滴加入0.1 mol·L－1 NaOH溶液，溶液pH的变化如图所示：



(2)pH－*V*图：常温下各特殊点对水电离程度的影响，以NaOH溶液滴定HAc溶液为例



|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **点** | **溶质** | **水的电离情况** |
| *A* | HAc | 抑制 |
| *B* | HAc、NaAc | 抑制 |
| *C* | HAc、NaAc | 正常电离 |
| *D* | NaAc | 促进 |
| *E* | NaAc、NaOH | 抑制 |
| *F* | NaAc、NaOH | 抑制 |

根据图中pH数据，图中*A*、*B*、*C*、*D*、*E*、*F*各点对应的溶液中水电离的H＋浓度大小如图：



角度2　分布分数图像分析

**真题例析**

**例2** [辽宁2022·15，3分]甘氨酸(NH2CH2COOH)是人体必需氨基酸之一。在25 ℃时，NH3＋CH2COOH、NH3＋CH2COO－和NH2CH2COO－的分布分数[如 *δ*(A2－)＝]与溶液pH关系如图。下列说法错误的是(　　)



A．甘氨酸具有两性

B．曲线c代表NH2CH2COO－

C．NH3＋CH2COO－＋H2ONH3＋CH2COOH＋OH－的平衡常数*K*＝10－11.65

D．*c*2(NH3＋CH2COO－)<*c*(NH3＋CH2COOH)·*c*(NH2CH2COO－)

**解析**



甘氨酸中既有—NH2又有—COOH，故具有两性，A项正确；由图像分析可知：c曲线为NH2CH2COO－的分布分数曲线，B项正确；NH3＋CH2COO－＋H2ONH3＋CH2COOH＋OH－　*K*＝，根据pH＝2.35的点判断，*K*＝*c*(OH－)＝＝10－11.65，C项正确；根据pH＝9.78的点判断，NH3+CH2COO－NH2CH2COO－＋H＋　*K*′＝*c*(H＋)＝10－9.78，×＝·＝<1，即*c*(NH3＋CH2COOH)·*c*(NH2CH2COO－)＜*c*2(NH3＋CH2COO－)，D项错误。

**答案** D

▶知识风暴

粒子分布分数曲线图中曲线与点的应用(以H2A中含A物质的分布分数与pH变化图像为例)

(1)比较曲线的变化趋势及任意pH时各粒子浓度的相对大小——判断曲线的归属。

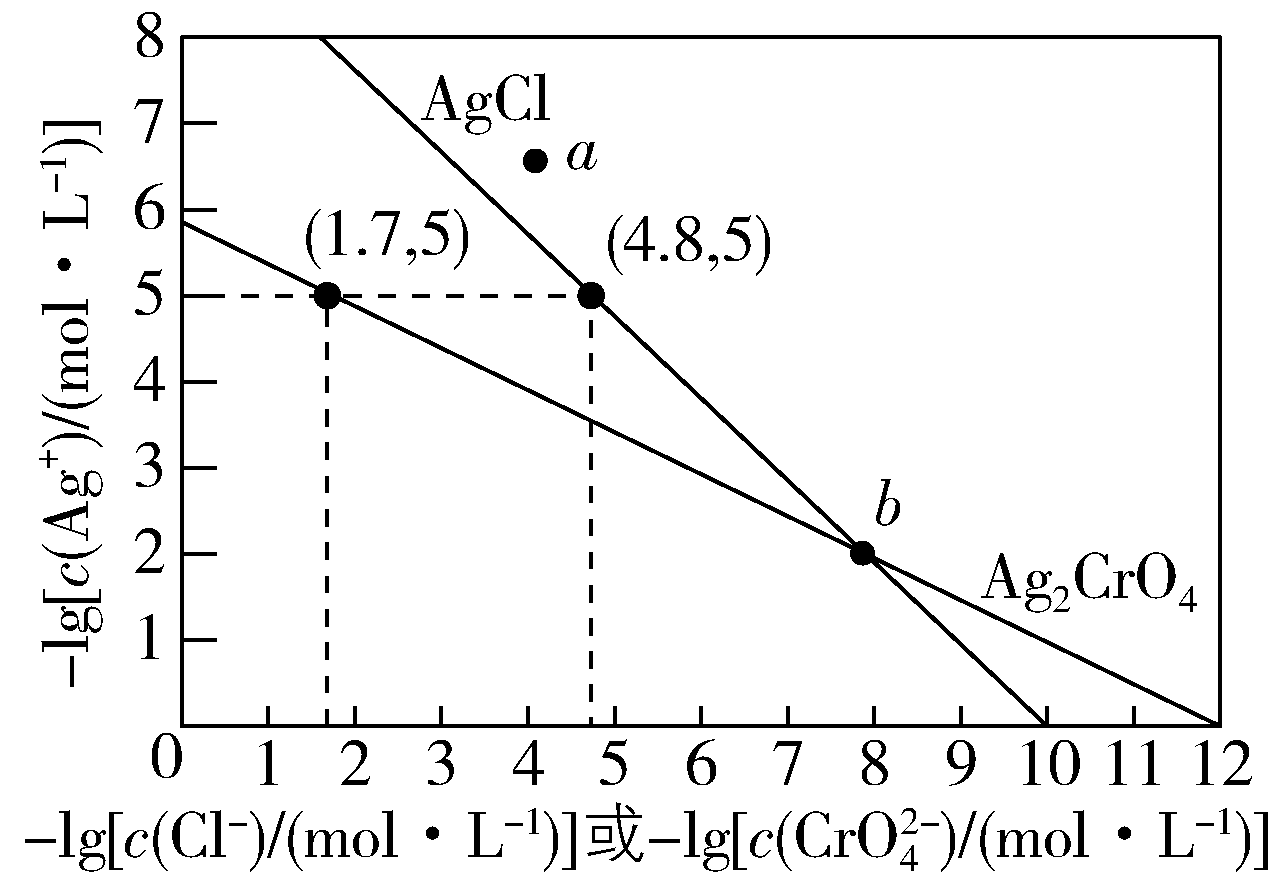
(2)由H2A与HA－、HA－与A2－曲线交点分别计算H2A的*K*a1和*K*a2(明确曲线交点的含义)。

(3)通过比较*K*a2(H2A)与*K*h(HA－)＝的相对大小判断HA－的电离程度与水解程度的相对大小——判断HA－溶液的酸碱性。。

角度3　Ksp相关图像分析及应用

**真题例析**

**例3** [全国乙2023·13，6分]一定温度下，AgCl和Ag2CrO4的沉淀溶解平衡曲线如图所示。



下列说法正确的是(　　)

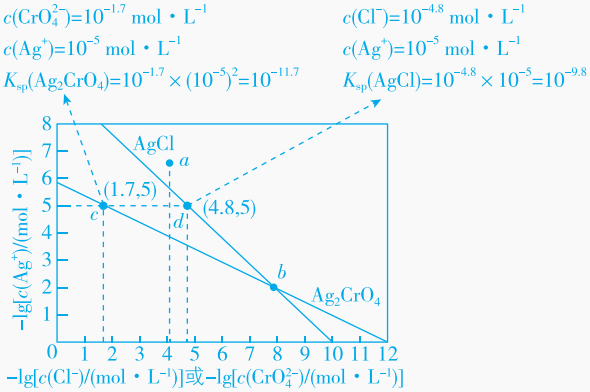
A．*a*点条件下能生成Ag2CrO4沉淀，也能生成AgCl沉淀

B．*b*点时，*c*(Cl－)＝*c*(CrO42－)，*K*sp(AgCl)＝*K*sp(Ag2CrO4)

C．Ag2CrO4＋2Cl－2AgCl＋CrO42－的平衡常数*K*＝107.9

D．向NaCl、Na2CrO4均为0.1 mol·L－1的混合溶液中滴加AgNO3溶液，先产生Ag2CrO4沉淀

【要点图解】



**解析***a*点在沉淀溶解平衡曲线的上方，*a*点对应的Ag＋浓度小于Cl－(或CrO42－)浓度相同时饱和溶液中Ag＋浓度，*a*点条件下两种沉淀均不能生成，A错误；*b*点为两曲线交点，对应的离子浓度相等，即*c*(Cl－)＝*c*(CrO42－)、*c*(Ag＋)＝*c*(Ag＋)，但AgCl和Ag2CrO4是不同类型的沉淀，*K*sp 表达式不同，所以*K*sp(AgCl)≠*K*sp(Ag2CrO4)，B错误；Ag2CrO4＋2Cl－2AgCl＋CrO42－的平衡常数*K*＝＝＝＝＝107.9，C正确；0.1 mol·L－1 Na2CrO4溶液中开始生成Ag2CrO4沉淀时，*c*(Ag＋)＝ mol·L－1＝10－5.35 mol·L－1，0.1 mol·L－1 NaCl溶液中开始生成AgCl沉淀时，*c*(Ag＋)＝ mol·L－1＝10－8.8 mol·L－1<10－5.35 mol·L－1，所以先产生AgCl沉淀，D错误。

**答案** C

▶知识风暴

沉淀溶解平衡图像分析

(1)曲线型

常温下，CaSO4在水中的沉淀溶解平衡曲线[*K*sp＝9×10－6]



①*a*、*c*点在曲线上，*a*→*c*的变化为增大*c*(SO42－)，如加入Na2SO4固体，但*K*sp不变；

②*b*点在曲线的上方，*Q*＞*K*sp，将会有沉淀生成；

③*d*点在曲线的下方，*Q*＜*K*sp，则为不饱和溶液，还能继续溶解CaSO4。

(2)直线型(pM－pR曲线)

pM为阳离子浓度的负对数，pR为阴离子浓度的负对数



①直线*AB*上的点：*c*(M2＋)＝*c*(R2－)；

②pM＋pR＝－lg *c*(M2＋)－lg *c*(R2－)＝－lg ＝－lg *K*sp，*K*sp＝10－(pM＋pR)，所以溶度积：CaSO4＞CaCO3＞MnCO3；

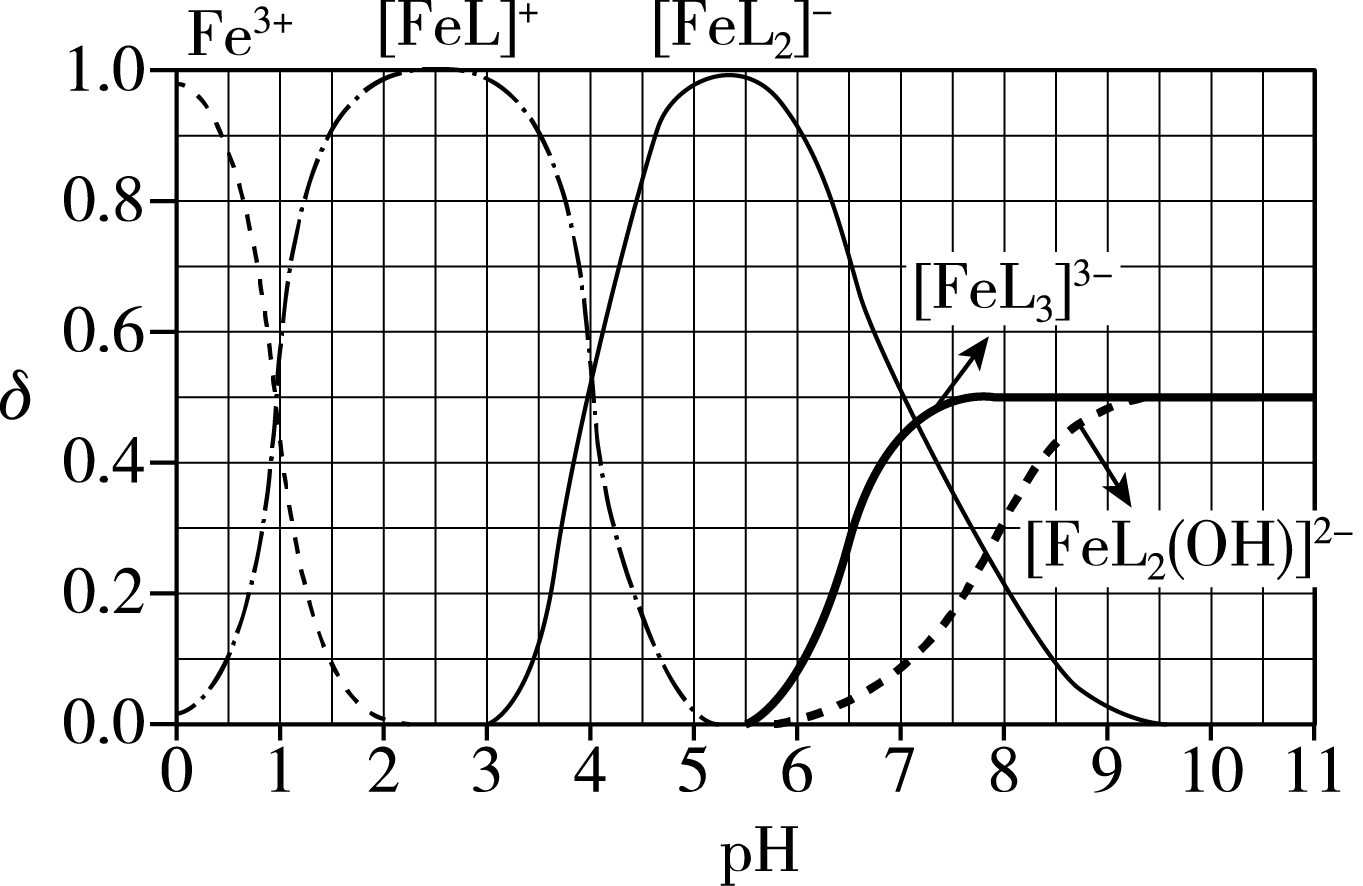
③*X*点对CaCO3要析出沉淀，对CaSO4是不饱和溶液，能继续溶解CaSO4；

④*Y*点：*c*(SO42－)＞*c*(Ca2＋)，二者的浓度积等于10－5；*Z*点：*c*(CO32－)＜*c*(Mn2＋)，二者的浓度积等于10－10.6。

角度4　多平衡体系图像的分析

**真题例析**

**例4** [湖北2023·14，3分]H2L为某邻苯二酚类配体，其p*K*a1＝7.46，p*K*a2＝12.4。 常温下构建Fe(Ⅲ)－H2L溶液体系，其中*c*0(Fe3＋)＝2.0×10－4 mol·L－1，*c*0(H2L)＝5.0×10－3 mol·L－1。体系中含Fe物种的组分分布系数*δ*与pH 的关系如图所示，分布系数*δ*(*x*)＝，已知lg 2≈0.30，lg 3≈0.48。 下列说法正确的是(　　)



Fe(Ⅲ)－H2L体系部分物种分布图

A．当pH＝1时，体系中*c*(H2L)>*c*([FeL]＋)>*c*(OH－)>*c*(HL－)

B．pH在9.5～10.5之间，含L的物种主要为L2－

C．L2－＋[FeL]＋[FeL2]－的平衡常数的lg *K*约为14

D．当pH＝10时，参与配位的*c*(L2－)≈1.0×10－3 mol·L－1

**解析** H2L存在电离平衡：H2LH＋＋HL－、HL－H＋＋L2－，由题干信息知p*K*a1＝7.46，则*K*a1＝10－7.46，远大于*K*w，则当pH＝1时，*c*(HL－)＞*c*(OH－)，A错误；由题干信息知p*K*a2＝12.4，则当pH＝12.4时，*c*(HL－)＝*c*(L2－)，随着pH减小，溶液碱性减弱，L2－浓度减小，一定范围内HL－浓度增大，则pH在9.5～10.5之间时，含L的物种主要为HL－，B错误；当*c*([FeL2]－)＝*c*([FeL]＋)时，反应的平衡常数*K*＝＝，观察题图，此时溶液的pH＝4，则＝＝10－3.46，＝＝10－8.4，因为*c*0(H2L)＝5×10－3 mol·L－1，则此时溶液中的*c*(HL－)、*c*(L2－)浓度均小于10－6 mol·L－1，可忽略，此时*c*配位(L2－)＝2×1.0×10－4 mol·L－1＋1×1.0×10－4 mol·L－1＝3.0×10－4 mol·L－1，则此时溶液中*c*(H2L)≈5.0×10－3 mol·L－1－3×10－4 mol·L－1＝4.7×10－3 mol·L－1，且由*K*a1·*K*a2＝得*c*(L2－)＝≈ mol·L－1＝4.7×10－14.86 mol·L－1，则*K*＝≈2.1×1013.86，lg *K*≈lg 2＋13.86＝14.16≈14，C正确；由题图可知，当pH＝10时含Fe物种为[FeL3]3－和[FeL2(OH)]2－，且它们的浓度均为1.0×10－4 mol·L－1，则*c*配位(L2－)＝3×1.0×10－4 mol·L－1＋2×1.0×10－4 mol·L－1＝5.0×10－4 mol·L－1，D错误。

**答案** C