

第八章 水溶液中的离子反应与平衡

第1节 弱电解质的电离平衡

刷基础

1. C 考查点 ▶ 弱电解质及其判断

【解析】常温下亚硝酸钠溶液的 $\text{pH} > 7$, 溶液呈碱性, 说明亚硝酸钠是强碱弱酸盐, 则亚硝酸是弱酸, A 正确; 常温下 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚硝酸溶液的 pH 约为 2, 说明该亚硝酸溶液中氢离子浓度接近 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 小于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明亚硝酸部分电离, 为弱电解质, B 正确; 亚硝酸溶液中滴加紫色石蕊试液变红色, 只能说明亚硝酸溶液显酸性, 不能证明亚硝酸为弱电解质, C 错误; 常温下 $\text{pH} = 3$ 的亚硝酸溶液稀释 100 倍, 稀释后溶液的 pH 约为 4.5, 说明亚硝酸溶液中存在电离平衡, 亚硝酸为弱电解质, D 正确。

方法技巧 判断弱电解质的两种常用方法

(1) 弱电解质溶液中存在电离平衡, 条件改变, 平衡移动, 如 $\text{pH} = 1$ 的 CH_3COOH 溶液加水稀释 10 倍后, $1 < \text{pH} < 2$ 。

(2) 弱电解质形成的盐能水解, 如用玻璃棒蘸取一定浓度的 CH_3COONa 溶液滴在 pH 试纸上, $\text{pH} > 7$ (常温), 说明 CH_3COONa 为弱酸盐, 即 CH_3COOH 为弱电解质。

2. D 考查点 ▶ 弱电解质的电离平衡、电离平衡常数及计算等

【解析】二元弱酸 H_2X 的电离是吸热过程, 温度升高, 电离平衡正向移动, K_{a1} 、 K_{a2} 均增大, A 正确; $\text{H}_2\text{X} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HX}^-$, 加入 KHX 固体, $c(\text{HX}^-)$ 增大, 使平衡逆向移动, $c(\text{H}^+)$ 减小, B 正确; $K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})} = 2.5 \times 10^{-4}$, 因 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{X}$ 溶液中 $c(\text{H}^+) \approx c(\text{HX}^-)$ 、 $c(\text{H}_2\text{X}) \approx 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 求得 $c(\text{H}^+) \approx 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 正确; 由于 $\frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})} = \frac{K_{a1}}{c(\text{H}^+)}$, 加水稀释过程

关键点

中, $c(\text{H}^+)$ 减小, 故溶液中 $\frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})}$ 增大, D 错误。

3. A 考查点 ▶ 醋酸的电离平衡及稀释

【解析】醋酸溶液稀释过程中, 电离程度增大, $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 减小, 酸性减弱, $c(\text{H}^+)$ 减小, 其 pH 增大, $c(\text{OH}^-)$ 增大, 则 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{OH}^-)}$ 逐渐减小, A 正确, C 错误; 加水稀释促进弱电解质的电离, 氢离子和醋酸根离子的物质的量均增加, B 错误; 向 a 点对应的体系中加入 CH_3COONa 固体, 醋酸钠溶于水电离产生 CH_3COO^- 和 Na^+ , 离子浓度增大, 溶液的导电性增强, D 错误。

4. D 考查点 ▶ 弱电解质的电离及影响因素、溶液的酸碱性

【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

易错点

乙胺溶液稀释 10^4 倍, 溶液仍然呈碱性, $\text{pH} > 7$, A 正确; 加水稀释乙胺溶液, 溶液的碱性减弱, $c(\text{OH}^-)$ 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 , 温度不变, K_b 不变, 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; $\text{pH} =$

11 的乙胺溶液的浓度大于 $\text{pH} = 3$ 的硫酸, 二者等体积混合反应后, 乙胺有大量剩余, 溶液仍呈碱性, C 正确; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ 溶液中 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ 的水解促进水的电离, 乙胺溶液中 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离抑制水的电离, 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。

关键点拨 乙胺水合物的电离方程式为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$ 。

5.D 考点 pH 随 $\lg \frac{V}{V_0}$ 的变化曲线、 K_b 的计算、电离程度的比较、离子浓度变化等

要点图解

基于电离平衡及离子浓度变化的图像分析如下：

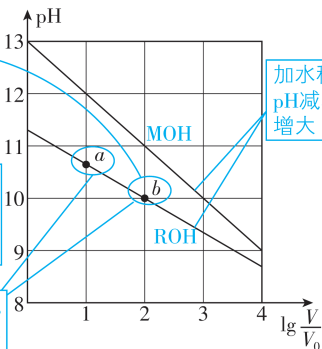
根据b点坐标
确定 $K_b(\text{ROH})$

$$\lg \frac{V}{V_0} = 2, V = 100V_0$$

$$\text{pH} = 10, c(\text{OH}^-) = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{常温下}, K_b(\text{ROH}) = \frac{10^{-4} \times 10^{-4}}{0.10 \times \frac{1}{100}} = 10^{-5}$$

碱抑制水的电离,
碱性越强,水的电
离程度越小



【解析】由要点图解知,A 错误;碱抑制水的电离,且碱性越强,对水的电离抑制程度越大,碱性: a 点 $>$ b 点,故水的电离程度: a 点 $<$ b 点,B 错误;由图可知,两溶液在稀释过程中,pH 逐渐减小,则溶液中 $c(\text{H}^+)$ 均逐渐增大,C 错误;当 $\lg \frac{V}{V_0} = 2$ 时,两溶液浓度均为 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,若两溶液同时升高温度,ROH 的电离程度增大, $c(\text{R}^+)$ 增大,而 MOH 完全电离, $c(\text{M}^+)$ 不变,故 $\frac{c(\text{R}^+)}{c(\text{M}^+)}$ 增大,D 正确。

快解 pH 减小,由 $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$ 知,溶液中 $c(\text{H}^+)$ 逐渐增大。

刷提分

1.B 考点 分布系数图像及分析、电离常数和电离度的计算、水溶液中的离子浓度关系等

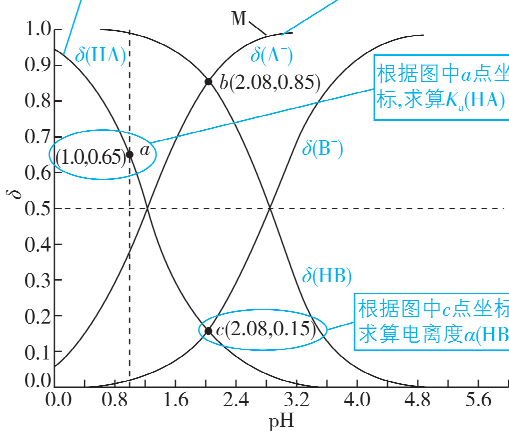
要点图解

基于溶液 pH 变化的分布系数图像分析如下：

随着pH的增大,HA、HB浓度减小, A^- 、 B^- 浓度增大,HA的酸性强于HB,则有

$$K_a(\text{HA}) = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} > K_a(\text{HB}) = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{B}^-)}{c(\text{HB})}$$

当 $\delta(\text{酸分子}) = \delta(\text{酸根离子}) = 0.5$ 时,pH 小的酸性更强



根据图中a点坐标,求算 $K_a(\text{HA})$

根据图中c点坐标,求算电离度 $\alpha(\text{HB})$

【解析】根据要点图解可知,M 线表示 $\delta(\text{A}^-) \sim \text{pH}$ 的变化关系,A 错误; a 点 $\text{pH} = 1.0$, $\delta(\text{HA}) = 0.65$, $\delta(\text{A}^-) = 0.35$, $K_a(\text{HA}) =$

$$\frac{c(\text{H}^+)c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = \frac{10^{-1} \times 0.35 \times c_{\text{总}}(\text{A})}{0.65 \times c_{\text{总}}(\text{A})} \approx 5.38 \times 10^{-2}, \text{则 } K_{\text{a}}(\text{HA}) \text{ 的数}$$

量级为 10^{-2} , B 正确; 电离度 $\alpha = \frac{n_{\text{电离}}}{n_{\text{始}}}$, $n_{\text{始}} = n_{\text{电离}} + n_{\text{未电离}}$, $\text{pH} = 2.08$

时, $\delta(\text{B}^-) = 0.15$, $\delta(\text{HB}) = 0.85$, 则电离度 $\alpha(\text{HB}) = 0.15$, C 错误; 酸的初始浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 因 HA 为弱酸, 不能完全电离, 则溶液的 $\text{pH} > 1$, a 点对应的 $\text{pH} = 1.0$, 说明溶液中加入其他酸, 引入了另一种酸根离子, 根据电荷守恒可知 $c(\text{H}^+) > c(\text{A}^-) + c(\text{OH}^-)$, D 错误。

方法技巧 电离度(α)与电离常数(K_{a})的定量关系

已知弱电解质溶液的初始浓度为 c , 一定温度下, 当电离常数很小

小时, 电离度与电离常数有如下关系: $K_{\text{a}} \approx c \cdot \alpha^2$ 或 $\alpha \approx \sqrt{\frac{K_{\text{a}}}{c}}$ 。

2. D 考查点 碱性强弱比较、pH 变化曲线分析、电离常数应用

【解析】 CH_3NH_2 中甲基为推电子基团, NH_2OH 中羟基为吸电子基团, CH_3NH_2 中氮原子上的电子云密度更大, 碱性: $\text{CH}_3\text{NH}_2 > \text{NH}_2\text{OH}$; N 为 NH_2OH 加水稀释 pH 变化曲线, M 为 CH_3NH_2 加水稀释 pH 变化曲线。由于碱性: $\text{CH}_3\text{NH}_2 > \text{NH}_2\text{OH}$, 水解程度: $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ < \text{NH}_3\text{OH}^+$, 故前者溶液 pH 大于后者, A 错误; b、c 两点溶液 pH 相同, 等体积混合后 pH 不变, B 错误; a、b 两点, 碱的物质的量相同, 用同浓度盐酸分别滴定, 消耗盐酸的体积相同, C 错误; $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3\text{OHCl}$ 溶液与 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液等体积混合后呈中性, 则 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 等体积混合时, $c(\text{Na}^+) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Cl}^-) = 0.5c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据电荷守恒可知, $c(\text{NH}_3\text{OH}^+) = c(\text{Cl}^-) - c(\text{Na}^+) = (0.5c - 0.5) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据元素守恒可知, $c(\text{NH}_3\text{OH}^+) + c(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.5c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}) = (0.5c - 0.5c + 0.5) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则由题图 b 点数据可知 $K_2 = \frac{c(\text{NH}_3\text{OH}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O})} \approx \frac{10^{-5} \times 10^{-5}}{10^{-1}} = 10^{-9}$, $K_2 = \frac{(0.5c - 0.5) \times 10^{-7}}{0.5} \approx 10^{-9}$, 则 $c = 1.01$, D 正确。

3. C 考查点 信息提取、加工与应用能力

思路分析

向 NaHA 溶液中加入 NaOH 溶液, 发生反应 $\text{NaHA} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{A} + \text{H}_2\text{O}$, 随 $V(\text{NaOH})$ 增大, 溶液 pH 增大, $\delta(\text{HA}^-)$ 减小, $\delta(\text{A}^{2-})$ 增大, 故曲线 a 代表 $\delta(\text{HA}^-)$, 曲线 b 代表 $\delta(\text{A}^{2-})$ 。

【解析】 由思路分析可知, 曲线 b 表示的是 A^{2-} 的分布系数变化曲线, A 错误; H_2A 为二元弱酸, 用 NaOH 溶液滴定 NaHA 溶液, 滴定终点溶液显碱性, 而甲基橙的变色范围为 $3.1 \sim 4.4$, 故不能

易错点

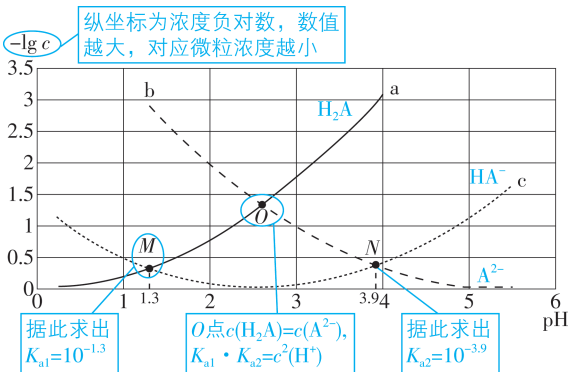
用甲基橙作指示剂, B 错误; m 点时 HA^- 和 A^{2-} 的分布系数相同, $\text{pH} = 4.2$, 则 H_2A 的第二步电离平衡常数 $K_{\text{a}2} = \frac{c(\text{A}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HA}^-)} = c(\text{H}^+) = 10^{-4.2}$, 其数量级为 10^{-5} , C 正确; n 点

时滴入 10 mL NaOH 溶液, 溶液中 NaHA 和 Na_2A 的浓度比为 $1:1$, 根据电荷守恒和元素守恒可得 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-})$, $2c(\text{Na}^+) = 3[c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-})]$, 消去 $c(\text{Na}^+)$ 可得 $2c(\text{H}^+) = 2c(\text{OH}^-) - c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-}) - 3c(\text{H}_2\text{A})$, D 错误。

4. B 创新点 $-\lg c$ -pH 图像

要点图解

向 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2A 溶液中滴加等浓度的 NaOH 溶液,依次发生反应: $\text{H}_2\text{A} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaHA} + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaHA} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{A} + \text{H}_2\text{O}$, $c(\text{H}_2\text{A})$ 逐渐减小, $c(\text{A}^{2-})$ 逐渐增大, $c(\text{HA}^-)$ 先增大后减小,三种含 A 微粒的曲线分析如下:



【解析】由要点图解可知,曲线 b 表示 $-\lg c(\text{A}^{2-})$ 随 pH 的变化, A 正确;据元素守恒可知,滴加 NaOH 溶液过程中 $n(\text{H}_2\text{A}) + n(\text{HA}^-) + n(\text{A}^{2-})$ 保持不变,由于溶液体积增大,故 $c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-})$ 逐渐减小, B 错误;由图中 M、N 点 pH 分别求得 $K_{a1} = 10^{-1.3}$ 、 $K_{a2} = 10^{-3.9}$,图中 O 点 $c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{A}^{2-})$,此时 $K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A})} = c^2(\text{H}^+)$, 则有 $10^{-1.3} \times 10^{-3.9} = c^2(\text{H}^+)$, $c(\text{H}^+) = 10^{-2.6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,故 O 点对应溶液的 pH 为 2.6, C 正确;

NaHA 溶液中 $K_h(\text{HA}^-) = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{10^{-1.3}} = 10^{-12.7} < K_{a2} = 10^{-3.9}$,说明 HA^- 的电离程度大于其水解程度,溶液呈酸性,则有 $c(\text{A}^{2-}) > c(\text{H}_2\text{A})$,由于 HA^- 的水解和电离程度均较小,则有 $c(\text{HA}^-) > c(\text{A}^{2-}) > c(\text{H}_2\text{A})$, Na^+ 不水解,其浓度最大, D 正确。

第 2 节 水的电离和溶液的 pH 中和滴定

刷基础

1. A 考查点 溶液的稀释与 pH、溶液混合与 pH

思路分析

醋酸和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是弱电解质,部分电离, NaOH 和 HCl 是强电解质,完全电离; pH 相等的醋酸溶液和盐酸相比, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{HCl})$; pH 相等的 NaOH 溶液和氨水相比, $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{NaOH})$;加水稀释促进弱电解质的电离,但弱酸、弱碱溶液的酸碱性减弱。

【解析】分别加水稀释 10 倍, NaOH 溶液和盐酸的 pH 分别变为 10 和 4,氨水的 pH 大于 10、小于 11,醋酸溶液的 pH 大于 3、小于 4,故溶液的 pH: ① > ② > ④ > ③, A 错误;醋酸溶液中 $c(\text{H}^+)$ 与 NaOH 溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 相同,二者等体积混合,氢氧化钠完全反应,醋酸过量较多,溶液显酸性, B 正确;醋酸溶液中存在电离平衡,加入醋酸钠晶体,醋酸根离子浓度增大,醋酸的电离平衡逆向移动,醋酸溶液酸性减弱,盐酸中加入醋酸钠晶体, CH_3COO^- 与 H^+ 反应生成醋酸,氢离子浓度减小,故两溶液的 pH 均增大, C 正确;盐酸中 $c(\text{H}^+)$ 与氨水中 $c(\text{OH}^-)$ 相同,二者等体积混合, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 过量,溶液显碱性, $V_1 \text{ L}$ ④(盐酸)和 $V_2 \text{ L}$ ①(氨水)混合后,若 $\text{pH} = 7$,则 $V_1 > V_2$, D 正确。

2. B 考查点 酸碱中和滴定及应用、误差分析

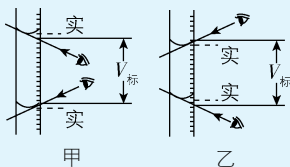
思路分析

葡萄酒中二氧化硫溶于水生成亚硫酸,存在平衡: $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$,向葡萄酒中加入稀硫酸, $c(\text{H}^+)$ 增大,平衡逆向移动, SO_2 的溶解度减小,通入氮气并加热,将 SO_2 吹入盛有 H_2O_2 的溶液中吸收,发生反应: $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4$;用 NaOH 标准溶液滴定产生的 H_2SO_4 ,进而可确定葡萄酒中 SO_2 的含量。根据最后的品红溶液不褪色可确定 SO_2 被 H_2O_2 溶液完全吸收,根据 H_2O_2 溶液中 H_2SO_4 的量的多少计算葡萄酒中 SO_2 的含量。

【解析】缓慢通入 N_2 的目的是尽可能使从双颈烧瓶中吹出的 SO_2 ,被 H_2O_2 溶液完全吸收并氧化为 H_2SO_4 ,A正确;冷凝管的作用是避免温度过高,导致葡萄酒中的部分酒精被吹入 H_2O_2 溶液而影响测定结果,B错误;根据反应 $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ 可得关系式: $\text{SO}_2 \sim \text{H}_2\text{SO}_4 \sim 2\text{NaOH}$,根据滴定时消耗的 NaOH 标准溶液的体积及浓度计算出 $n(\text{NaOH})$,就可以得到一定体积的葡萄酒中 SO_2 的含量,酚酞或甲基橙均可作指示剂,C正确;用 NaOH 标准溶液滴定反应后的 H_2O_2 溶液,滴定结束时,仰视读数,消耗的标准 NaOH 溶液的体积读数偏大,故测定结果会偏高,D正确。

考点拓展

酸碱中和滴定中读数误差分析



- 如图甲,开始时仰视读数(V_1 偏大),滴定完毕时俯视读数(V_2 偏小),滴定结果(即读取的 $V_{\text{标}} = V_2 - V_1$)会偏小。
- 如图乙,开始时俯视读数(V_1 偏小),滴定完毕时仰视读数(V_2 偏大),滴定结果(即读取的 $V_{\text{标}} = V_2 - V_1$)会偏大。

3. AB 考查点 酸碱中和滴定曲线及分析,涉及水的电离程度、 $K_a(\text{CH}_3\text{COOH})$ 的计算及离子浓度关系判断

思路分析

用 $0.020\ 0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\ \text{NaOH}$ 标准溶液滴定等浓度的 HCl 和 CH_3COOH 的混合溶液, NaOH 先与 HCl 反应,后与 CH_3COOH 反应,由题图可知, a 点时 HCl 与 NaOH 溶液恰好反应得到 NaCl 和 CH_3COOH 的混合溶液; b 点时 NaOH 溶液与 CH_3COOH 溶液部分反应,则 b 点为 NaCl 、 CH_3COOH 和 CH_3COONa 的混合溶液,且 $n(\text{NaCl}) : n(\text{CH}_3\text{COONa}) : n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2 : 1 : 1$; c 点时 NaOH 与 CH_3COOH 溶液恰好反应得到 NaCl 和 CH_3COONa 的混合溶液; d 点时 NaOH 溶液过量,则 d 点为 NaCl 、 CH_3COONa 和 NaOH 的混合溶液。

【解析】酸、碱均抑制水的电离,能水解的盐能促进水的电离,则 CH_3COONa 水解,促进水的电离,由思路分析可知, c 点时酸与碱

易错点

恰好完全反应生成盐,水的电离程度最大, d 点 NaOH 过量,抑制水的电离,故 c 点水的电离程度大于 d 点,A错误。由思路分析可知, b 点为 NaCl 、 CH_3COOH 和 CH_3COONa 的混合溶液,且 $n(\text{NaCl}) : n(\text{CH}_3\text{COONa}) : n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2 : 1 : 1$,根据电荷守恒可得 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$,据物料守恒可得 $\frac{4}{3}c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{Cl}^-)$ 和 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH})$,综合上述三式可得 $2c(\text{H}^+) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + 2c(\text{OH}^-)$,B错误。滴定时溶液中始终存在物料守恒关系 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH})$,C正确。假设混酸溶液的体积为 $V\ \text{L}$, a 点为 NaCl

和 CH_3COOH 的混合溶液, $\text{pH}=3.38$, 则溶液中 CH_3COOH 的浓度为 $\frac{0.0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times V \text{ L}}{2V \text{ L}} = 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则醋酸的电离常数

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} \approx \frac{10^{-3.38} \times 10^{-3.38}}{0.0100} \approx 10^{-4.76}, \text{D 正确。}$$

快解 b 点溶质 $n(\text{CH}_3\text{COONa}) = n(\text{CH}_3\text{COOH})$, 因为 b 点

关键点

$\text{pH} < 7$, 则 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 同时说明 CH_3COOH 的电离大于 CH_3COO^- 的水解, 所以 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 则 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + 2c(\text{OH}^-) < c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + 2c(\text{H}^+)$ 。

4. C 考查点 ▶ 滴定分析及应用、指示剂的选择、数据计算等

思路分析

用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸进行滴定, 滴定第一阶段发生的反应为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$, 此时溶液呈碱性, 滴入的指示剂 M 为酚酞; 滴定第二阶段发生的反应为 $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, 此时溶液呈酸性, 则滴入的指示剂 N 为甲基橙。

【解析】由思路分析可知, 指示剂 M 、 N 可依次选用酚酞、甲基橙, A 错误; 计量点①处的溶液中所含溶质为 NaHCO_3 和 NaCl , 根据电荷守恒可得: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$, B 错误; 向 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 混合溶液中加入盐酸, 首先碳酸钠转化为碳酸氢钠: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^-$, 此时消耗盐酸的体积为 11.9 mL , 随后碳酸氢钠转化为 CO_2 : $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$, 碳酸钠消耗的盐酸的体积为 $2 \times 11.9 \text{ mL}$, 则碳酸氢钠消耗的 $n(\text{HCl}) = (28.1 - 2 \times 11.9) \times 10^{-3} \text{ L} \times 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4.3 \times 10^{-4} \text{ mol}$, 根据“配”“取”关系得样品中 $n(\text{NaHCO}_3) = 4.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 10 = 4.3 \times 10^{-3} \text{ mol}$, C 正确; 向 Na_3PO_4 和 NaOH 混合溶液中加入盐酸, 盐酸先和氢氧化钠反应, 随后和 Na_3PO_4 发生反应生成 Na_2HPO_4 , 接着盐酸与 Na_2HPO_4 反应生成 NaH_2PO_4 , 最后盐酸与 NaH_2PO_4 反应生成 H_3PO_4 , 得到 4 个计量点, D 错误。

易错警示

数据处理时, 注意溶液体积的关系: “配成 250.00 mL 溶液, 取出 25.00 mL 进行滴定”。

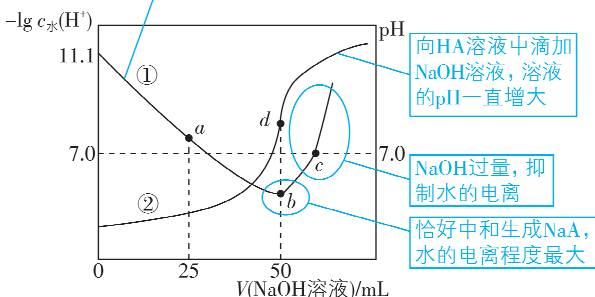
刷提分

1. D 考查点 ▶ 滴定曲线分析、水的电离程度、离子浓度比较等

要点图解

随着 NaOH 溶液的加入, 溶液的 pH 增大, $c_{\text{水}}(\text{H}^+)$ 先增大后减小, 故曲线②表示溶液 pH 随 NaOH 溶液体积的变化, 曲线①表示 $-\lg c_{\text{水}}(\text{H}^+)$ 随 NaOH 溶液体积的变化。

向 HA 溶液中滴加 NaOH 溶液, 发生反应: $\text{HA} + \text{NaOH} = \text{NaA} + \text{H}_2\text{O}$, 溶液酸性减弱, 水的电离程度增大, 恰好完全反应生成 NaA 时, 水的电离程度达到最大, NaOH 过量后抑制水的电离, 水的电离程度逐渐减小



【解析】由要点图解可知,曲线②表示溶液 pH 随 NaOH 溶液体积的变化,曲线①表示 $-\lg c_{\text{水}}(\text{H}^+)$ 随 NaOH 溶液体积的变化,A 错误;曲线①表示 $-\lg c_{\text{水}}(\text{H}^+)$ 随 NaOH 溶液体积的变化,b 点恰好完全反应生成 NaA,NaA 水解促进水的电离,此时水的电离程度最大,a 点溶液中剩余 HA,c 点溶液中 NaOH 过量,均会抑制水的电离,c 点的 $-\lg c_{\text{水}}(\text{H}^+)$ 小于 a 点,则 c 点水的电离程度大于 a 点,故水的电离程度: $b > c > a$,B 错误;d 点对应溶液即恰好完全反应所得的 NaA 溶液,由题图曲线②可知,溶液的 $\text{pH} > 7$,则溶液中 $c(\text{H}^+) < 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,C 错误;当 HA 与 NaOH 恰好完全反应时,水电离的氢离子浓度最大,即 b 点为 HA 与 NaOH 恰好完全反应的点,则 c 点为 NaA 和氢氧化钠的混合溶液,溶液呈碱性,溶液 pH 大于 7,即 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$,根据电荷守恒可得: $c(\text{A}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$,从而可得: $c(\text{A}^-) < c(\text{Na}^+)$,D 正确。

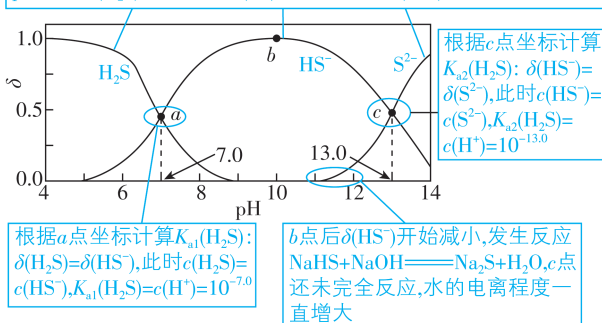
快解 $-\lg c_{\text{水}}(\text{H}^+)$ 越大, $c_{\text{水}}(\text{H}^+)$ 越小,a、b、c 三点由水电离出的 $c_{\text{水}}(\text{H}^+)$: $b > c > a$,则对应的水的电离程度: $b > c > a$ 。

2. B 考查点 物质的量分数图像分析、水的电离程度、离子浓度关系、滴定操作等

要点图解

H_2S 水溶液中加入 NaOH 溶液,各含硫微粒物质的量分数(δ)变化分析如下:

基于滴定反应的曲线判断: H_2S 溶液中加入 NaOH 溶液,先后发生反应 $\text{H}_2\text{S} + \text{NaOH} = \text{NaHS} + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaHS} + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$,故随 pH 增大, $\delta(\text{H}_2\text{S})$ 逐渐减小, $\delta(\text{S}^{2-})$ 逐渐增大,而 $\delta(\text{HS}^-)$ 先增大后减小



【解析】由要点图解可知,b 点后 $\delta(\text{HS}^-)$ 逐渐减小,即发生反应: $\text{NaHS} + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$,到 c 点时该反应还未进行完全,整个过程中水的电离程度一直增大,故水的电离程度: a 点 < b 点 < c 点,A 错误;常温下, $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-7.0}$, $K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-13.0}$,则有 $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 10^6 \times K_{a2}(\text{H}_2\text{S})$,B 正确;pH=10 时对应图中 b 点,此时对应 NaHS 溶液,则有 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HS}^-) > c(\text{S}^{2-})$,C 错误;酚酞变色的 pH 范围为 8.2~10.0,若以酚酞为指示剂,用 NaOH 标准溶液滴定 H_2S 水溶液,当酚酞发生明显颜色变化时,反应生成的大量 HS^- 并未反应完全,故不能用酚酞作指示剂判断滴定终点,D 错误。

3. BC 突破点 对数图像分析、离子浓度的关系、电离常数的相关计算等

思路分析

二元弱酸 H_2A 的 $K_{a1} = \frac{c(\text{HA}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{A})}$, $K_{a2} =$

$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)}$, 当 $c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{HA}^-)$ 时, $K_{a1} = c(\text{H}^+)$, 当

$c(\text{A}^{2-}) = c(\text{HA}^-)$ 时 $K_{a2} = c(\text{H}^+)$ 。由图像可知, 当

$\lg \frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})} = 0$ 或 $\lg \frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{A}^{2-})} = 0$ 时, 曲线 m 对应 $\text{pH} = 2.3$, 曲

线 n 对应 $\text{pH} = 5.7$, 由于 $K_{a1}(\text{H}_2\text{A}) > K_{a2}(\text{H}_2\text{A})$, 则曲线 m 表

示 pH 与 $\lg \frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})}$ 之间的关系, 曲线 n 表示 pH 与

$\lg \frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{A}^{2-})}$ 之间的关系。

【解析】根据思路分析可知,曲线 m 表示 pH 与 $\lg \frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})}$ 之间的关系,A 正确;根据曲线起点坐标计算 $K_{a1}(\text{H}_2\text{A})$ 、 $K_{a2}(\text{H}_2\text{A})$:
 $K_{a1}(\text{H}_2\text{A}) = c_m(\text{H}^+) = 10^{-2.3}$, $K_{a2}(\text{H}_2\text{A}) = c_n(\text{H}^+) = 10^{-5.7}$, 则有
 $\frac{K_{a1}(\text{H}_2\text{A})}{K_{a2}(\text{H}_2\text{A})} = \frac{10^{-2.3}}{10^{-5.7}} = 10^{3.4}$, 也可以根据 $K_{a1} > K_{a2}$ 可得二者的比值大于 1 快速判断,C 错误; pH = 3.5 时, $K_{a1}(\text{H}_2\text{A}) \cdot K_{a2}(\text{H}_2\text{A}) = \frac{c(\text{HA}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{A})} \times \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)} = \frac{10^{-7} \times c(\text{A}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A})} = 10^{-2.3} \times 10^{-5.7} = 10^{-8}$, 则有 $\frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A})} = 0.1$, 从而推知 $c(\text{A}^{2-}) < c(\text{H}_2\text{A})$, B 错误;根据电荷守恒可得: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 同时交点 a 的溶液中 $\frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})} = \frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{A}^{2-})}$, 此时 $c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{A}^{2-})$, 进行等量代换, 则有 $c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-) = 2c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) - c(\text{Na}^+)$, D 正确。

关键点

方法技巧 破解对数图像的四步骤

- (1) 识图像: 观察横坐标、纵坐标的含义, 看清每条曲线代表的粒子种类以及曲线的变化趋势, 计算电离常数时应利用两种粒子浓度相等的点, 如 $\lg \frac{c(\text{A})}{c(\text{B})} = 0$ 。
- (2) 找联系: 根据图像中的坐标含义和曲线的交点, 分析所给电解质的电离平衡常数或 pH 与纵、横坐标之间的联系。如图中 pH = 3.5 时, 对应的 $\lg \frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})} < \lg \frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{A}^{2-})}$, 则 $\frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})} < \frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{A}^{2-})}$, 可得 $c(\text{H}_2\text{A}) > c(\text{A}^{2-})$ 。
- (3) 想原理: 涉及电离平衡常数, 写出平衡常数表达式, 在识图像、找关系的基础上, 将图像与原理结合起来思考。
- (4) 用公式: 运用对数计算公式分析。

4. (1) d

(2) 当滴入最后半滴 NH_4SCN 溶液时, 溶液恰好变为红色, 且半分钟内不褪去

$$(3) \frac{35.5 \times (2.0 - cV) \times 10^{-3}}{a} \times 100\%$$

创新点 ▶ 佛尔哈德法的应用

【解析】(1) 用 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{SCN}$ 溶液滴定过量的 Ag^+ 至终点, 加入 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 作指示剂, 当滴定达到终点时, NH_4SCN 稍过量一点, Fe^{3+} 与 SCN^- 反应使溶液变红, 故选 d。

(2) 滴定终点的现象是滴加最后半滴 NH_4SCN 溶液时, 溶液变为红色, 且半分钟内不褪去。

(3) $n(\text{Cl}) = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20.00 \times 10^{-3} \text{ L} - cV \times 10^{-3} \text{ mol} = (2.0 - cV) \times 10^{-3} \text{ mol}$, 则 $m(\text{Cl}) = 35.5 \times (2.0 - cV) \times 10^{-3} \text{ g}$, 故所测 Cl 的含量为 $\frac{35.5 \times (2.0 - cV) \times 10^{-3}}{a} \times 100\%$ 。

第 3 节 盐类的水解

刷基础

1. B 考查点 ▶ 盐类水解、弱酸电离等

【解析】 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{A}$ 溶液中 $c(\text{H}^+) \approx c(\text{HA}^-) = 0.01\alpha$, 且 $K_{a1} \approx \frac{0.01\alpha \times 0.01\alpha}{0.01} = 10^{-6}$, H_2A 溶液的电离度 α 约为 1%, A 错

误; HA^- 的水解常数 $K_h = \frac{K_w}{K_{a1}} = 10^{-8} > K_{a2}$, 说明 NaHA 溶液中 HA^- 的水解程度大于其电离程度, 故 NaHA 溶液中 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HA}^-) > c(\text{H}_2\text{A}) > c(\text{A}^{2-})$, B 正确; Na_2A 溶液中根据质子守恒可得, $c(\text{OH}^-) = c(\text{HA}^-) + 2c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{H}^+)$, C 错误; 根据电荷守恒

可得 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 且 $\text{pH} > 7$ 时 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 故 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-})$, D 错误。

2. D 考点 ▶ 盐类的水解、离子浓度的比较、水的电离程度等

【解析】0.05 mol · L⁻¹ KHA 溶液的 pH 约为 4.01, 溶液呈酸性, 说明 HA⁻ 的电离程度大于其水解程度, 则有 $c(\text{H}_2\text{A}) < c(\text{A}^{2-})$, A 错误; 实验 2 滴加 KOH 溶液发生反应 $\text{KHA} + \text{KOH} = \text{K}_2\text{A} + \text{H}_2\text{O}$, A²⁻ 的水解程度大于 HA⁻, 故水的电离程度逐渐增大, B 错误; 实验 2 所得的溶液为 K₂A 溶液, 根据质子守恒可得: $c(\text{H}^+) + 2c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) = c(\text{OH}^-)$, C 错误; 向 0.05 mol · L⁻¹ KHA 溶液中滴加少量澄清石灰水, OH⁻ 与 HA⁻ 反应生成 A²⁻, A²⁻ 与 Ca²⁺ 反应生成 CaA 白色沉淀, 离子方程式为 $\text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- + 2\text{HA}^- = \text{CaA} \downarrow + \text{A}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$, D 正确。

方法技巧 判断酸式盐溶液的酸碱性及粒子浓度大小

对于 NaHRO₃ (H₂RO₃ 为二元弱酸) 溶液, 若 $K_{a2}(\text{H}_2\text{RO}_3) > K_b(\text{HRO}_3^-)$, 则 HRO₃⁻ 电离程度大于水解程度, 溶液呈酸性, $c(\text{RO}_3^{2-}) > c(\text{H}_2\text{RO}_3)$; 反之, 溶液呈碱性, $c(\text{H}_2\text{RO}_3) > c(\text{RO}_3^{2-})$ 。

3. CD 考点 ▶ 盐类的水解、电离常数、溶液的酸碱性

【解析】由题图可知, 起始时溶液中只有 NaHX, 此时溶液显酸性, 说明 HX⁻ 的电离程度大于水解程度, A 正确; H₂X 的二级电离常数 $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)}$, 据题图所示 a 点数据可知, 此时

$c(\text{H}^+) \approx c(\text{X}^{2-}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{HX}^-) \approx 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则有 $K_{a2} \approx \frac{1 \times 10^{-5} \times 1 \times 10^{-5}}{0.1} = 1 \times 10^{-9}$, B 正确; b 点溶液为等浓度 NaHX 和 Na₂X 的混合液, $K_{a2} = 1 \times 10^{-9}$, 则 X²⁻ 的水解常数 $K_b = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-9}} = 10^{-5} > K_{a2}$, 则 X²⁻ 的水解程度大于 HX⁻ 的电离程度, 混合液显碱性, 即 b 点溶液显碱性, C 错误; c 点 NaHX 和 NaOH 恰好完全反应, 则 c 点为 Na₂X 溶液, 根据元素守恒可知 $c(\text{Na}^+) = 2[c(\text{HX}^-) + c(\text{H}_2\text{X}) + c(\text{X}^{2-})]$, D 错误。

快解 b 点溶液中, $c(\text{NaHX}) = c(\text{Na}_2\text{X})$, HX⁻ 的电离、水解和

X²⁻ 的水解都比较微弱, 溶液中, $\frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)} \approx 1$, 则 $K_{a1} = c(\text{H}^+) = 10^{-9}$, pH ≈ 9。

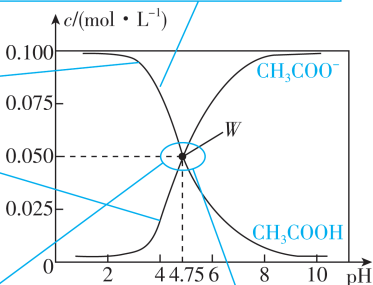
4. BC 考点 ▶ 盐类水解常数、离子浓度的关系

要点图解

向 CH₃COONa 溶液中通入 HCl 气体, 图像分析如下:

pH=3.5 的溶液中, 存在电荷守恒: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$ 、元素守恒: $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

基于反应原理的曲线判断: 向 CH₃COONa 溶液中通入 HCl, 溶液的酸性增强, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 减小, $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 增大



W点 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时 pH=4.75, $c(\text{H}^+) = 10^{-4.75} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则有 $K_a = \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{H}^+)} = 10^{-4.75}$

W点溶液呈酸性, $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 存在电荷守恒: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$

【解析】W 点溶液中 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH})$, pH = 4.75, 醋酸的电离常数 $K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = 10^{-4.75}$, 则 CH_3COO^-

水解常数 $K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-4.75}} = 10^{-9.25}$, A 正确; W 点溶液中 $c(H^+) = 10^{-4.75} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(H^+) < c(OH^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, 根据电荷守恒可得: $c(\text{Na}^+) + c(H^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(OH^-) + c(\text{Cl}^-)$, 则有 $c(\text{Na}^+) > c(\text{Cl}^-)$, B 错误; 向原溶液中不断通入 0.1 mol HCl 气体, 恰好反应生成 CH_3COOH 和 NaCl , 据电荷守恒可得: $c(\text{Na}^+) + c(H^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(OH^-) + c(\text{Cl}^-)$, C 错误; 由电荷守恒 $c(\text{Na}^+) + c(H^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(OH^-) + c(\text{Cl}^-)$ 及元素守恒 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 可知, $c(\text{Na}^+) + c(H^+) - c(OH^-) - c(\text{Cl}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 正确。

5. AC 考查点 水解常数、水的电离程度、对数图像等

【解析】F 点 $\lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COCO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COCO}^-)} = 0$, 则 $c(\text{CH}_3\text{COCO}^-) = c(\text{CH}_3\text{COCO}^-)$, 此时溶液 $\text{pH} = 2.5$, 即 $c(H^+) = 10^{-2.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COCO}^-) \cdot c(H^+)}{c(\text{CH}_3\text{COCO}^-)} = 10^{-2.5}$, CH_3COCO^- 的水解常数 $K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{10^{-2.5}} = 10^{-11.5}$, 故其数量级为 10^{-12} , A 错误; E 点溶液中, $\lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COCO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COCO}^-)} = -0.5$, 则 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COCO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COCO}^-)} = 10^{-0.5}$, $K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COCO}^-) \cdot c(H^+)}{c(\text{CH}_3\text{COCO}^-)} = 10^{-2.5}$, $c(H^+) = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$, B 正确; G 点对应的 NaOH 溶液的体积如果为 20 mL , 则刚好完全反应, 溶质为 $\text{CH}_3\text{COCOONa}$, 溶液应呈碱性, 但 G 点 $\text{pH} = 4.5$, 呈酸性, 故 G 点对应的 NaOH 溶液的体积不为 20 mL , C 错误; E、F、G 三点随 NaOH 溶液的加入, $\text{CH}_3\text{COCOONa}$ 的浓度越来越大, $\text{CH}_3\text{COCOONa}$ 水解促进水的电离, 对应的溶液中水的电离程度: $E < F < G$, D 正确。

考点拓展 K_h 与 K_a 或 K_b 的换算关系

(1) 一元弱酸的 K_a 或一元弱碱的 K_b 与弱酸根离子或弱碱阳离子的 K_h 的关系: $K_a = \frac{K_w}{K_h}$ 或 $K_b = \frac{K_w}{K_h}$ 。

(2) 二元弱酸的 K_{a1} 、 K_{a2} 与相应酸根离子的水解常数 K_{h2} 、 K_{h1} 的关系: $K_{a1} = \frac{K_w}{K_{h2}}$, $K_{a2} = \frac{K_w}{K_{h1}}$, $\text{H}_2\text{A} \xrightleftharpoons[\frac{K_w}{K_{h2}}]{\frac{K_{a1}}{K_{h2}}} \text{HA}^- + \text{H}^+ \quad \text{HA}^- \xrightleftharpoons[\frac{K_w}{K_{h1}}]{\frac{K_{a2}}{K_{h1}}} \text{A}^{2-} + \text{H}^+$ 。

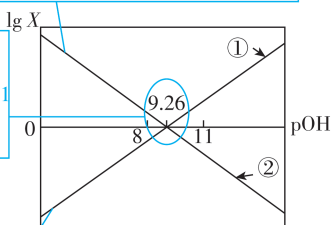
刷提分

1. C 考查点 酸碱滴定图像、离子浓度、溶液的 pOH 等

要点图解 基于滴定反应实质的曲线分析如下:

结合 K_a 计算水解常数 K_h , 再结合水解常数计算 CH_3COONa 溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 及 pH

两条曲线的交点, 此时
 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = 1$
 $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{H}^+) = 10^{-4.74}$



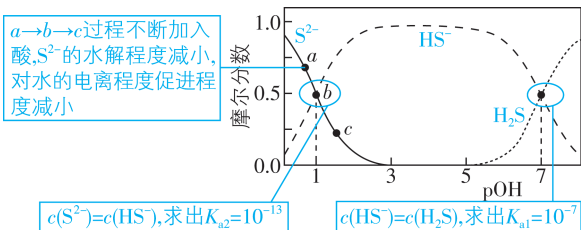
基于反应原理的曲线判断: $c(\text{OH}^-)$ 增大, pOH 减小, $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ 逐渐增大, 对应曲线②;
 $c(\text{OH}^-)$ 减小, pH 增大, $\frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$ 逐渐增大, 对应曲线①

【解析】溶液的酸性增强, pOH 增大, 生成的 CH_3COOH 增多, $\frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$ 增大, 曲线①中 $X = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$, A 正确; 当 $\text{pOH} = 9.26$ 时, 两线相交, 则存在关系: $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = 1$, 则有 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH})$, B 正确; 当 $V = 10 \text{ mL}$ 时, 两混合溶液中均含等物质的量的 CH_3COONa 和 CH_3COOH , 根据题图中两线交点可求 $K_a = 10^{-4.74} > K_h = \frac{10^{-14}}{10^{-9.26}} = 10^{-9.26}$, CH_3COOH 的电离程度大于 CH_3COO^- 的水解程度, 则两混合溶液中有 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) < c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} > 1$, 根据电离常数推测, $\text{pH} > 4.74$, C 错误; 25°C 时, 设 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CH_3COONa 溶液中 $c(\text{OH}^-) = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) \approx c(\text{OH}^-) = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_h = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{x^2}{1-x} = 10^{-9.26}$, 近似处理 $1-x \approx 1$, 求得 $x = 10^{-4.63}$, 故 25°C 时, $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CH_3COONa 溶液的 pH 约为 9.37 , D 正确。

2. C 考点 盐类的水解、水的电离、电离度计算、离子浓度关系等

要点图解

Na_2S 水溶液中随 pOH 增大, 溶液的碱性减弱, $c(\text{S}^{2-})$ 逐渐减小, $c(\text{H}_2\text{S})$ 逐渐增大, $c(\text{HS}^-)$ 先增大后减小, 曲线分析如下:



【解析】 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 过程不断加入酸, S^{2-} 的水解程度减小, 水的电离程度减小, 故水的电离程度: $a > b > c$, A 错误。 $\text{pOH} = 13$ 时, $\text{pH} = 1$, 溶液呈强酸性, 由分析可知 $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-7}$, 推测 Na_2S 溶液中应加入了其他强酸, 电荷守恒式中要体现加入强酸的酸根离子, 则有 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{S}^{2-})$, B 错误。

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{S}$ 溶液中 $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} \approx$

$\frac{c^2(\text{HS}^-)}{0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 10^{-7}$, 则有 $c(\text{HS}^-) = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 H_2S 的电离

度为 $\frac{10^{-4}}{0.1} \times 100\% = 0.1\%$, C 正确。 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuCl}_2$ 溶液与

$0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}$ 溶液等体积混合, $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{S}^{2-}) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 离子积 $Q = c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) = 0.05 \times$

$0.2 = 0.01 > K_{sp}(\text{CuS})$, S^{2-} 的水解常数 $K_h = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{S}^{2-})} =$

$\frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-13}} = 0.1$, 则有 $0.1 \approx \frac{c^2(\text{OH}^-)}{0.2 - c(\text{OH}^-)}$, $c(\text{OH}^-) \approx 0.1 \text{ mol} \cdot$

L^{-1} , 离子积 $Q = c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = 0.05 \times 0.1^2 = 5 \times 10^{-4} >$

$K_{sp}[\text{Cu}(\text{OH})_2]$, 故反应开始生成 CuS 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀, D 错误。

3. B 考点 分布系数图像、酸式盐溶液的酸碱性、水解常数的计算等

思路分析

H_2CrO_4 中存在电离平衡 $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCrO}_4^-$, $\text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$, 加入 NaOH , 两步电离平衡均正向移动, 因此随着 pH 的增大, H_2CrO_4 浓度不断减小, HCrO_4^- 浓度先增大后减小, CrO_4^{2-} 浓度逐渐增大, 故 L_1 表示 H_2CrO_4 , L_2 表示 HCrO_4^- , L_3 表示 CrO_4^{2-} 。

【解析】根据思路分析可知, L_2 表示 $\delta(\text{HCrO}_4^-)$ 与 pH 的关系, A 错误; a 点 H_2CrO_4 浓度和 HCrO_4^- 浓度相同, 此时 $K_{a1} = \frac{c(\text{HCrO}_4^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{CrO}_4)} = c(\text{H}^+) = 10^{-0.74}$, 同理 b 点 HCrO_4^- 和 CrO_4^{2-}

浓度相同, 此时 $K_{a2} = \frac{c(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HCrO}_4^-)} = c(\text{H}^+) = 10^{-6.49}$, HCrO_4^-

的水解常数 $K_{h2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = 10^{-13.26}$, HCrO_4^- 的电离程度大于其水解程度, 因此 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaHCrO_4 溶液 $\text{pH} < 7$, B 正确; Na_2CrO_4

的水解常数 $K_{h1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = 10^{-7.51}$, C 错误; 反应 $\text{H}_2\text{CrO}_4 + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons$

2HCrO_4^- 的平衡常数 $K = \frac{c^2(\text{HCrO}_4^-)}{c(\text{H}_2\text{CrO}_4) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})} =$

$\frac{c^2(\text{HCrO}_4^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{CrO}_4) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{5.75} > 10^5$, D 错误。

4. D 考查点 ▶ 盐类的水解、粒子浓度的比较、电离常数

思路分析

由题图可知, 图中纵坐标为 pH, 横坐标为 $V[\text{NaOH}(\text{aq})]$, M 点时 $c(\text{A}^-) = c(\text{HA})$, 结合 M 点溶液 pH 计算 $K_a(\text{HA})$; $V[\text{NaOH}(\text{aq})] = 0 \text{ mL}$ 时, HB 溶液的 $\text{pH} \approx 3$, 进行近似处理, $c(\text{H}^+) \approx c(\text{B}^-)$, 可计算 $K_a(\text{HB})$ 。根据 $K_a(\text{HB})$ 和 $K_h(\text{NaA})$ 的相对大小, 判断 HB 溶液和 NaA 溶液混合液的酸碱性。

【解析】由 $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ 可知, $K_a(\text{HA}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$, M 点

时 $c(\text{A}^-) = c(\text{HA})$, $\text{pH} = 10.8$, 则有 $K_a(\text{HA}) = c(\text{H}^+) = 10^{-10.8}$; 由

$\text{HB} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{B}^-$ 可知, $K_a(\text{HB}) = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{B}^-)}{c(\text{HB})}$, 滴定前 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

HB 溶液的 $\text{pH} \approx 3$, $c(\text{H}^+) \approx c(\text{B}^-) = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K_a(\text{HB}) \approx$

$\frac{10^{-3} \times 10^{-3}}{0.10} = 10^{-5}$, 从而可得 $\frac{K_a(\text{HB})}{K_a(\text{HA})} = \frac{10^{-5}}{10^{-10.8}} = 10^{5.8}$, A 正确。 P 点

未完全中和, 溶液中溶质为 NaB 和 HB , OH^- 由水电离产生, 当溶

关键点

液的 $\text{pH} = 7$ 时, 溶液中 $c_{\text{水}}(\text{OH}^-) = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故由水电

离出的 $c(\text{H}^+) = c_{\text{水}}(\text{OH}^-) = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, B 正确。根据电

荷守恒可得 $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{A}^-) + c(\text{OH}^-)$, M 点时 $\text{pH} =$

10.8 , 溶液呈碱性, 则 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-)$, 可得

$2c(\text{Na}^+) > 2c(\text{A}^-)$, 又因为 M 点时 $c(\text{A}^-) = c(\text{HA})$, 可推出

$2c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-) + c(\text{HA})$, C 正确。等体积、等浓度的 HB 溶液和

NaA 溶液混合后, HB 的电离常数 $K_a(\text{HB}) = 10^{-5}$, NaA 的水解常

数 $K_h(\text{NaA}) = \frac{10^{-14}}{10^{-10.8}} = 10^{-3.2}$, 则有 $K_h(\text{NaA}) > K_a(\text{HB})$, 即 NaA 的

水解程度大于 HB 的电离程度, 则混合液呈碱性, $c(\text{OH}^-) >$

$c(\text{H}^+)$, D 错误。

5. AB 考查点 ▶ 盐类水解平衡和弱电解质的电离平衡、分布图像分析

思路分析

$1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHA}$ 溶液稀释过程中, 随着水的加入, 因存在电离平衡 $\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^{2-}$ 和水解平衡 $\text{HA}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_2\text{A}$, HA^- 的分布系数先保持不变后减小, 曲线 n 为 $\delta(\text{HA}^-)$ 的变化曲线, $\text{pc}(\text{Na}^+)$ 增大, $c(\text{Na}^+)$ 减小, $\delta(\text{A}^{2-})$ 增大明显, 故曲线 m 为 $\delta(\text{A}^{2-})$ 的变化曲线, 则曲线 p 为 $\delta(\text{H}_2\text{A})$ 的变化曲线。

【解析】由思路分析可知, 曲线 n 为 $\delta(\text{HA}^-)$ 的变化曲线, A 错误;

a 点, $\text{pc}(\text{Na}^+) = 1.0$, 则 $c(\text{Na}^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\delta(\text{HA}^-) = 0.70$,

$\delta(\text{H}_2\text{A}) = \delta(\text{A}^{2-}) = 0.15, K_{a2} = \frac{c(\text{A}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HA}^-)} = 10^{-4.37}, c(\text{H}^+) = \frac{0.7}{0.15} \times 10^{-4.37} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 4.7 \times 10^{-4.37} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 不等于 4.37, B 错误; b 点, 由元素守恒得 $c(\text{A}^{2-}) + c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) = c(\text{Na}^+)$, 且 $\delta(\text{H}_2\text{A}) = \delta(\text{A}^{2-})$, 故 $2c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) = c(\text{Na}^+)$, C 正确; 溶液中存在电荷守恒: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HA}^-) + c(\text{OH}^-) + 2c(\text{A}^{2-})$, c 点时 $c(\text{HA}^-) = c(\text{A}^{2-})$, 故 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 3c(\text{HA}^-) + c(\text{OH}^-)$, D 正确。

6. BD 考查点 ▶ 盐类的水解、电离平衡

思路分析

三元弱酸 H_3A 的电离常数 $K_{a1} = \frac{c(\text{H}_2\text{A}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_3\text{A})}$, $K_{a2} = \frac{c(\text{HA}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{A}^-)}$, $K_{a3} = \frac{c(\text{A}^{3-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HA}^{2-})}$,

则有 $-\lg \frac{c(\text{H}_2\text{A}^-)}{c(\text{H}_3\text{A})} = -\lg \frac{K_{a1}}{c(\text{H}^+)}$, $-\lg \frac{c(\text{HA}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A}^-)} = -\lg \frac{K_{a2}}{c(\text{H}^+)}$, $-\lg \frac{c(\text{A}^{3-})}{c(\text{HA}^{2-})} = -\lg \frac{K_{a3}}{c(\text{H}^+)}$ 。

由于 $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$, 当溶液的 pH 相等时, $-\lg \frac{c(\text{H}_2\text{A}^-)}{c(\text{H}_3\text{A})} < -\lg \frac{c(\text{HA}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A}^-)} < -\lg \frac{c(\text{A}^{3-})}{c(\text{HA}^{2-})}$, 则曲线 a 表示 $-\lg \frac{c(\text{A}^{3-})}{c(\text{HA}^{2-})}$ 与 pH 的关系, 曲线 b 表示 $-\lg \frac{c(\text{HA}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A}^-)}$ 与 pH 的关系, 曲线 c 表示 $-\lg \frac{c(\text{H}_2\text{A}^-)}{c(\text{H}_3\text{A})}$ 与 pH 的关系。

【解析】由思路分析知, 曲线 c 表示 $-\lg \frac{c(\text{H}_2\text{A}^-)}{c(\text{H}_3\text{A})}$ 与 pH 的关系, A 正确; 由图选取点 $(-2, 4.15)$ 、 $(0, 7.21)$ 、 $(2, 10.35)$ 可计算 $K_{a1} = \frac{c(\text{H}_2\text{A}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_3\text{A})} = 10^{-2.15}$, $K_{a2} = \frac{c(\text{HA}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{A}^-)} = 10^{-7.21}$, $K_{a3} = \frac{c(\text{A}^{3-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HA}^{2-})} = 10^{-12.35}$, 25 °C 时, Na_2HA 的水解常数 $K_h = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-7.21}} > K_{a3} = 10^{-12.35}$, 说明 HA^{2-} 的水解(产生的 H_2A^-)程度大于其电离(产生 A^{3-})程度, 则溶液显碱性, $c(\text{H}_2\text{A}^-) > c(\text{A}^{3-})$, B 错误; 25 °C、pH=7 时, $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{a2} = \frac{c(\text{HA}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{A}^-)} = \frac{c(\text{HA}^{2-}) \times 10^{-7}}{c(\text{H}_2\text{A}^-)} = 10^{-7.21}$, 则有 $\frac{c(\text{HA}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A}^-)} = \frac{10^{-7.21}}{10^{-7}} = 10^{-0.21} < 1$, 从而可得 $c(\text{H}_2\text{A}^-) > c(\text{HA}^{2-})$, C 正确; 等物质的量的 H_3A 与 NaOH 反应生成 NaH_2A , 根据电荷守恒可得 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{H}_2\text{A}^-) + 2c(\text{HA}^{2-}) + 3c(\text{A}^{3-}) + c(\text{OH}^-)$, 根据元素守恒可得 $c(\text{Na}^+) = c(\text{H}_2\text{A}^-) + c(\text{HA}^{2-}) + c(\text{A}^{3-}) + c(\text{H}_3\text{A})$, 综合可得 $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_3\text{A}) = c(\text{HA}^{2-}) + 2c(\text{A}^{3-}) + c(\text{OH}^-)$, D 错误。

7. CD 考查点 ▶ 水溶液中的电离平衡分析与计算

思路分析

由氨基酸在水溶液中可通过得到或失去 H^+ 发生反应可知, $c(\text{H}^+)$ 增大, $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$ 含量增大, $c(\text{H}^+)$ 减小, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ 含量增大, 故 $c(\text{H}^+)$ 最小时 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ 含量最大。则曲线①为 $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$ 浓度对数值与 pH 的关系, 曲线②为 $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ 浓度对数值与 pH 的关系, 曲线③为 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ 浓度对数值与 pH 的关系。

【解析】由思路分析可知,曲线②为 $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ 浓度对数值与 pH 的关系, A 正确; 在 $[\text{H}_3\text{NCH}_2\text{COOH}]\text{Cl}$ 溶液中存在质子守恒关系 $c(\text{H}^+) = c(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-) + 2c(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$, B 正确; 由思路分析和题图可知, Y 点时 $c(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}) = c(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-)$, 则有 $-\frac{\lg K_1 + \lg K_2}{2} = -\frac{\lg(K_1 K_2)}{2} = \lg c(\text{H}^+) = -\text{pH}$, C 错误; 由于 $\frac{K_2}{K_1} = \frac{c(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH})}{c^2(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-)} < 1$, 故溶液中存在 $c(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}) < c^2(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-)$, D 错误。

8. A 创新点 ▶ 盐类水解规律理解及应用、盐溶液中微粒浓度大小的比较

【解析】 c_0 越小, $-\lg c_0$ 越大, 由题图甲可知 NH_4^+ 随初始浓度减小到一定程度, 分布系数增大, NH_4^+ 水解程度减小, A 正确; $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液, 即 $-\lg c_0 = 1$, $\delta(\text{NH}_4^+) = \delta(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, 即 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{NH}_4^+)$, 结合电荷守恒: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+)$, 可得 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 但水解是微弱的, 所以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液中存在 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, B 错误; 由题图乙可知, 初始浓度越小, NH_4^+ 、 CH_3COO^- 的分布系数不变且相同, 水解程度不变, C 错误; NH_4HCO_3 溶液中存在电荷守恒: $c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) = c(\text{OH}^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-)$, 元素守恒: $c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, 联立以上两式可得: $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c(\text{OH}^-) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{CO}_3^{2-})$, D 错误。

第 4 节 难溶电解质的溶解平衡

刷基础

1. B 考点 ▶ 沉淀溶解平衡曲线、沉淀溶解平衡的影响因素、平衡常数的计算

【解析】图中横、纵坐标均为离子浓度的负对数, $-\lg c(\text{X}^{2+})$ 越大,

关键点

则 $c(\text{X}^{2+})$ 越小, W 点在 ZnS 曲线下方 $Q > K_{\text{sp}}(\text{ZnS})$, 在 MnS 曲线上方, $Q < K_{\text{sp}}(\text{MnS})$ 故 W 点表示 ZnS 的过饱和溶液、MnS 的不饱和溶液, A 错误。在 $-\lg c(\text{S}^{2-}) = 15$ 处, 作一条平行于 y 轴的辅助线, 可得 $-\lg c(\text{Mn}^{2+}) < -\lg c(\text{Zn}^{2+}) < -\lg c(\text{Cu}^{2+})$, 即 $c(\text{Mn}^{2+}) > c(\text{Zn}^{2+}) > c(\text{Cu}^{2+})$, 则溶度积大小关系为 $K_{\text{sp}}(\text{MnS}) > K_{\text{sp}}(\text{ZnS}) > K_{\text{sp}}(\text{CuS})$, B 正确。根据图中点 (0, 25) 求得 $K_{\text{sp}}(\text{ZnS}) = c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) = 10^{-25} \times 1.0 = 10^{-25}$, 根据图中点 (0, 15) 求得 $K_{\text{sp}}(\text{MnS}) = c(\text{Mn}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) = 10^{-15} \times 1.0 = 10^{-15}$; 沉淀转化反应的

平衡常数 $K = \frac{c(\text{Mn}^{2+})}{c(\text{Zn}^{2+})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{MnS})}{K_{\text{sp}}(\text{ZnS})} = \frac{10^{-15}}{10^{-25}} = 10^{10}$, C 错误。MnS

悬浊液中存在沉淀溶解平衡 $\text{MnS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$, 加入 Na_2S 固体, $c(\text{S}^{2-})$ 增大, 平衡逆向移动, 由于温度不变, 则

关键点

$K_{\text{sp}}(\text{MnS})$ 不变, D 错误。

易错警示

分析沉淀溶解平衡曲线, 要看清横、纵坐标代表的物理量, 确定代表的是 $c(\text{X})$ 、 $\lg c(\text{X})$ 还是 $-\lg c(\text{X})$: ①若为 $\lg c(\text{X})$, 则横、纵坐标数值越大, $c(\text{X})$ 越大, 曲线上方的点对应

关键点

过饱和溶液, 曲线下方的点对应不饱和溶液; ②若为 $-\lg c(\text{X})$, 则横、纵坐标数值越大, $c(\text{X})$ 越小, 曲线下方的点对应过饱和溶液, 曲线上方的点对应不饱和溶液。

2. C 命题点 ▶ 水溶液中的平衡, 涉及微粒浓度比较、溶度积应用等

【解析】因为 $K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{SO}_3) > K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{SO}_3) > K_{\text{w}}$, 所以 H_2SO_3 的两步电离程度均大于水的电离程度, 溶液中的 H^+ 来自 H_2SO_3 的两步电离和水的电离, HSO_3^- 来自 H_2SO_3 的第一步电离, SO_3^{2-} 来自 H_2SO_3 的第二步电离, OH^- 来自水的电离, 因此有 $c(\text{H}^+) > c(\text{HSO}_3^-) >$

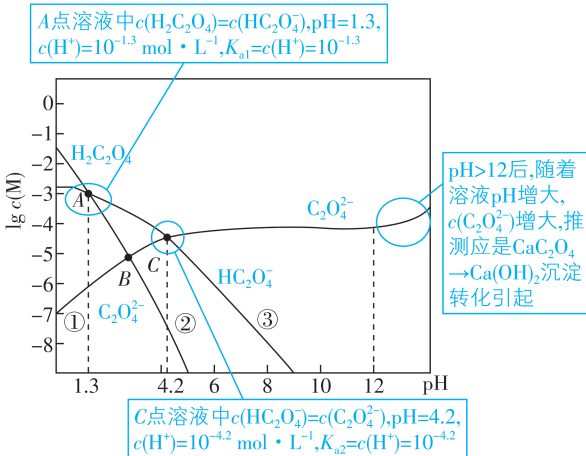
$c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-)$, A 正确; H_2SO_3 的第一步电离程度远大于第二步电离程度, 当 H_2SO_3 溶液加水稀释时, 若忽略第二步电离和水的电离, 则第一步电离平衡 $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$ 正移, 且 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{HSO}_3^-)$ 等比例改变, 可认为 $c(\text{H}^+) = c(\text{HSO}_3^-)$, $K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)}$, 稀释时 $K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3)$ 不变, 且溶液中的 H^+ 几乎全部

来自第一步电离, 则 $c(\text{SO}_3^{2-})$ 几乎不变, B 正确; BaCl_2 溶液与 H_2SO_3 溶液等体积混合后, $c(\text{Ba}^{2+}) = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由 B 项分析可知, $c(\text{SO}_3^{2-}) \approx K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 6.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时 $c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_3^{2-}) = 0.20 \times 6.0 \times 10^{-8} = 1.2 \times 10^{-8} > K_{sp}(\text{BaSO}_3)$, 因此生成的白色浑浊中含有 BaSO_3 , C 错误; 因为 H_2SO_3 在溶液中仍主要以 H_2SO_3 分子形式存在, 因此加入过量 H_2O_2 溶液时, 溶液中的 H_2SO_3 会被氧化为 SO_4^{2-} , 从而生成 BaSO_4 沉淀, 反应 $\text{Ba}^{2+} + \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ 是出现白色沉淀的主要原因, D 正确。

3. AC 考查点 ▶ 沉淀溶解平衡对数图像及分析

要点图解

随着溶液 pH 增大, $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 减小、 $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ 逐渐减小, $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 减小更快, $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 逐渐增大, 曲线分析如下:



【解析】由要点图解可知, 曲线①②③分别表示 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 HC_2O_4^- 的浓度的对数与 pH 的变化情况, A 错误; 图中 C 点 $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, 溶液 $\text{pH} = 4.2$, $c(\text{H}^+) = 10^{-4.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{H}^+) = 10^{-4.2}$, B 正确; 草酸钙饱和溶液呈碱性,

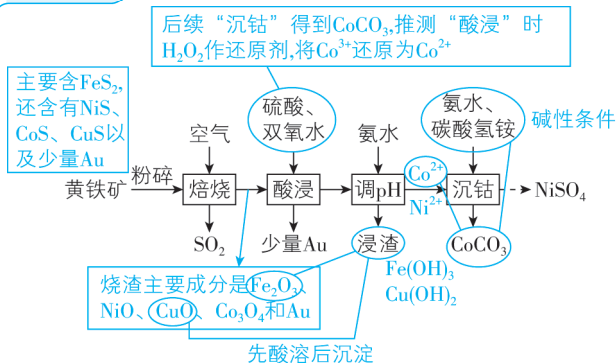
易错点

应加入盐酸使溶液的 $\text{pH} = 7$, 溶液中有 Cl^- , 根据电荷守恒可得: $c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{H}^+) + 2c(\text{Ca}^{2+})$, 结合 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 可得 $c(\text{Cl}^-) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 2c(\text{Ca}^{2+})$, C 错误; $\text{pH} > 12$ 后, 随溶液 pH 增大, $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 逐渐增大, 应加入 NaOH 溶液, 满足 $Q = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) > K_{sp}[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, 部分 CaC_2O_4 转化为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 使溶液中 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 增大, D 正确。

4. AC 考查点 ▶ 沉淀溶解平衡的应用、工艺流程

要点图解

基于物质转化的工艺流程分析如下:



【解析】由于氧化性： $\text{Co}^{3+} > \text{Cl}_2$ ，“酸浸”时 H_2O_2 作还原剂，若用盐酸代替硫酸和 H_2O_2 ， Co_3O_4 溶解产生的 Co^{3+} 可将 Cl^- 氧化成 Cl_2 ，产生污染性气体，A 错误。“调 pH”的目的是使 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 完全沉淀， Co^{2+} 、 Ni^{2+} 不沉淀，由于 $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] \ll K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ ， Fe^{3+} 先产生沉淀， Cu^{2+} 沉淀完全时， $c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2]}{c(\text{Cu}^{2+})}} = \sqrt{\frac{10^{-19.8}}{10^{-5}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-7.4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，此时溶液 $\text{pH} = 6.6$ ；与 $K_{\text{sp}}[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ 相比 $K_{\text{sp}}[\text{Co}(\text{OH})_2]$ 更小，保证 Co^{2+} 不产生沉淀即可， $\lg 5 \approx 0.7$ ， $c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}[\text{Co}(\text{OH})_2]}{c(\text{Co}^{2+})}} = \sqrt{\frac{10^{-14.7}}{0.05}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 10^{-6.7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，此时 $\text{pH} \approx 7.3$ ，故“调 pH”范围是 $6.6 \leq \text{pH} < 7.3$ ，B 正确。“沉钴”时加入氨水、碳酸氢铵，混合体系呈碱性，离子方程式为 $\text{Co}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{CoCO}_3 \downarrow + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ ，C 错误。“沉钴”后滤液中含有 SO_4^{2-} ，检验 CoCO_3 是否洗涤干净，可通过检验洗涤液中是否含有 SO_4^{2-} 实现，故可选用稀盐酸和 BaCl_2 溶液，D 正确。

刷提分

1.D 突破点 沉淀溶解平衡曲线、溶解度计算

要点图解

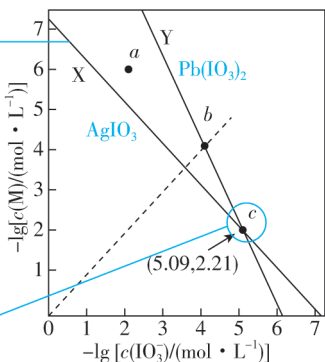
基于离子配比及曲线斜率的物质判断，分析如下：

由 $K_{\text{sp}}(\text{AgIO}_3) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{IO}_3^-)$ 、 $K_{\text{sp}}[\text{Pb}(\text{IO}_3)_2] = c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c^2(\text{IO}_3^-)$ 可知，题图中斜率绝对值大的曲线为 $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ 的沉淀溶解平衡曲线，而另外一条曲线为 AgIO_3 的沉淀溶解平衡曲线

根据 c 点坐标计算 K_{sp} ：

$$K_{\text{sp}}(\text{AgIO}_3) = 10^{-5.09} \times 10^{-2.21} = 10^{-7.30}；$$

$$K_{\text{sp}}[\text{Pb}(\text{IO}_3)_2] = 10^{-5.09} \times 10^{-5.09} \times 10^{-2.21} = 10^{-12.39}$$



【解析】由要点图解可知，曲线 X、Y 分别代表 AgIO_3 、 $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ ，图中横、纵坐标均为离子浓度的负对数， $-\lg c(\text{M})$ 越大，则 $c(\text{M})$ 越小，a 点位于曲线 X (AgIO_3) 上方， $Q < K_{\text{sp}}(\text{AgIO}_3)$ ，则该点为

关键点

AgIO_3 的不饱和溶液，a 点位于曲线 Y [$\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$] 下方， $Q > K_{\text{sp}}[\text{Pb}(\text{IO}_3)_2]$ ，则该点为 $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ 的过饱和溶液，故 a 点无

关键点

AgIO_3 沉淀生成，有 $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ 沉淀生成，A 错误； $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ 在纯水中： $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{IO}_3^-(\text{aq})$ ，饱和溶液中： $c(\text{IO}_3^-) = 2c(\text{Pb}^{2+})$ ，则有 $-\lg c(\text{Pb}^{2+}) > -\lg c(\text{IO}_3^-)$ ，b 点的 $-\lg c(\text{Pb}^{2+}) = -\lg c(\text{IO}_3^-)$ ，c 点 $-\lg c(\text{Pb}^{2+}) = 2.21 < -\lg c(\text{IO}_3^-) = 5.09$ ，故线段 bc 之间的点无法表示 $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ 在纯水中的溶解度，B 错误；向 AgIO_3 悬浊液中滴加 AgNO_3 溶液、向 $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ 悬浊液中滴加 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，分别至 c 点时， $c(\text{M}) > c(\text{IO}_3^-)$ ，物质

关键点

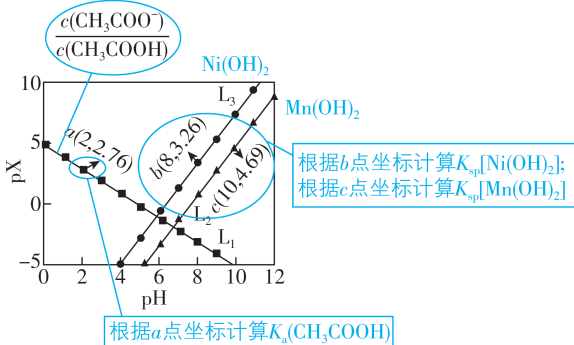
的溶解度以 $c(\text{IO}_3^-)$ 的浓度为基准，则 $c(\text{AgIO}_3) = c(\text{IO}_3^-)$ ， $c[\text{Pb}(\text{IO}_3)_2] = 0.5c(\text{IO}_3^-)$ ， AgIO_3 的溶解度为 $10^{-5.09} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ 的溶解度为 $5 \times 10^{-6.09} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，C 错误； $c(\text{IO}_3^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时， AgIO_3 、 $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ 饱和溶液中

$$\frac{K_{\text{sp}}[\text{Pb}(\text{IO}_3)_2]}{K_{\text{sp}}(\text{AgIO}_3)} = \frac{c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c^2(\text{IO}_3^-)}{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{IO}_3^-)} = \frac{c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c(\text{IO}_3^-)}{c(\text{Ag}^+)} = \frac{10^{-12.39}}{10^{-7.30}} = 10^{-5.09}，则有 \frac{c(\text{Pb}^{2+})}{c(\text{Ag}^+)} = 10^{-4.09}，D 正确。$$

2. D 考点 ▶ 沉淀溶解平衡对数图像、离子浓度、平衡常数的计算

要点图解

基于沉淀溶解平衡的对数图像,分析如下:



滴加 CH_3COOH 溶液发生反应: $\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} + 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} + 2\text{H}_2\text{O}$, 酸性增强, $c(\text{Mn}^{2+})$ 、 $c(\text{Ni}^{2+})$ 增大, pX 减小, 由于 $K_{\text{sp}}[\text{Mn}(\text{OH})_2] > K_{\text{sp}}[\text{Ni}(\text{OH})_2]$, pH 相同时, $c(\text{Mn}^{2+}) > c(\text{Ni}^{2+})$, $\text{pc}(\text{Mn}^{2+}) < \text{pc}(\text{Ni}^{2+})$

推测

L_2 代表 $\text{Mn}(\text{OH})_2$, L_3 代表 $\text{Ni}(\text{OH})_2$

【解析】由要点图解可知, L_2 代表 $-\lg c(\text{Mn}^{2+})$ 与 pH 的关系, L_3 代表 $-\lg c(\text{Ni}^{2+})$ 与 pH 的关系, A 正确。据图中 $b(8, 3.26)$ 计算 $K_{\text{sp}}[\text{Ni}(\text{OH})_2] = 10^{-3.26} \times (10^{-6})^2 = 10^{-15.26}$, 据图中 $c(10, 4.69)$ 计算 $K_{\text{sp}}[\text{Mn}(\text{OH})_2] = 10^{-4.69} \times (10^{-4})^2 = 10^{-12.69}$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$

共存的浊液中, $c(\text{OH}^-)$ 相同, $c(\text{Mn}^{2+}) = \frac{K_{\text{sp}}[\text{Mn}(\text{OH})_2]}{c^2(\text{OH}^-)} = \frac{10^{-12.69}}{c^2(\text{OH}^-)}$,

$c(\text{Ni}^{2+}) = \frac{K_{\text{sp}}[\text{Ni}(\text{OH})_2]}{c^2(\text{OH}^-)} = \frac{10^{-15.26}}{c^2(\text{OH}^-)}$, 则有 $\frac{c(\text{Mn}^{2+})}{c(\text{Ni}^{2+})} = \frac{10^{-12.69}}{10^{-15.26}} = 10^{2.57} >$

100, $c(\text{Mn}^{2+}) > 100c(\text{Ni}^{2+})$, B 正确。据图中 $a(2, 2.76)$ 计算 $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-2} \times 10^{-2.76} = 10^{-4.76}$, $\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons$

$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn} + 2\text{H}_2\text{O}$ 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{Mn}^{2+}) \cdot c^2(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c^2(\text{CH}_3\text{COOH})} =$

$\frac{c(\text{Mn}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) \cdot c^2(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c^2(\text{H}^+)}{c^2(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c^2(\text{OH}^-) \cdot c^2(\text{H}^+)} =$

$\frac{K_{\text{sp}}[\text{Mn}(\text{OH})_2] \cdot K_a^2(\text{CH}_3\text{COOH})}{K_w^2} = \frac{10^{-12.69} \times (10^{-4.76})^2}{(1.0 \times 10^{-14})^2} = 10^{5.79}$, C 正确。

$\text{pH} = 4$ 时, 溶液呈酸性, 则有 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$; 由于

$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-4.76} = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} \times 10^{-4}$, 则有

$\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{10^{-4.76}}{10^{-4}} = 10^{-0.76} < 1$, 则 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) >$

$c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, D 错误。

3. AD 考点 ▶ 对数图像及分析、溶度积常数

思路分析

由电离常数可知, 溶液中 $c(\text{F}^-) = \frac{c(\text{HF}) \cdot K_a}{c(\text{H}^+)}$,

温度不变, 电离常数不变, 则 $\lg \frac{c(\text{HF})}{c(\text{H}^+)}$ 越大, $-\lg c(\text{F}^-)$ 越小,

由溶度积可知, 溶液中 $c(\text{F}^-)$ 越大 $[\lg \frac{c(\text{HF})}{c(\text{H}^+)} \text{ 越大}]$,

$-\lg c(\text{Ca}^{2+})$ 越大, 则图中 L_1 代表 $-\lg c(\text{F}^-)$ 与 $\lg \frac{c(\text{HF})}{c(\text{H}^+)}$ 的变

化曲线、 L_2 代表 $-\lg c(\text{Ca}^{2+})$ 与 $\lg \frac{c(\text{HF})}{c(\text{H}^+)}$ 的变化曲线; 由题图

可知, $\lg \frac{c(\text{HF})}{c(\text{H}^+)} = 1$ 时, 溶液中 $c(\text{F}^-) = 10^{-2.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、

$c(\text{Ca}^{2+}) = 10^{-5.8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则氟化钙的溶度积为 $10^{-5.8} \times (10^{-2.2})^2 = 10^{-10.2}$ 。

【解析】由思路分析可知,图中 L_1 代表 $-\lg c(\text{F}^-)$ 与 $\lg \frac{c(\text{HF})}{c(\text{H}^+)}$ 的变化曲线, L_2 代表 $-\lg c(\text{Ca}^{2+})$ 与 $\lg \frac{c(\text{HF})}{c(\text{H}^+)}$ 的变化曲线, A 错误; 氟化钙的溶度积为 $10^{-10.2}$, 数量级为 10^{-11} , B 正确; a 、 b 、 c 三点溶液中均存在电荷守恒关系: $2c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{H}^+) = c(\text{F}^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$ 和元素守恒关系: $2c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{F}^-) + c(\text{HF})$, 整合两式可得: $c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-) = c(\text{Cl}^-) - c(\text{HF})$, C 正确; b 点的横坐标 $\lg \frac{c(\text{HF})}{c(\text{H}^+)}$ 小于 0, 则溶液中 $c(\text{HF}) < c(\text{H}^+)$, D 错误。

4. D 考点 ▶ 沉淀溶解平衡曲线、电离常数、微粒浓度关系

思路分析

由 $K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-)$, 可得 $\text{p}K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = \text{p}M + 2\text{pOH} = \text{p}M + 28 - 2\text{pH}$, 可知其曲线符合线性关系, 即曲线 I 为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的沉淀溶解平衡曲线; 图乙中 $\text{pH} = 12$ 至 $\text{pH} = 8$ 的虚线表示碳酸根离子浓度变化, 实线表示碳酸氢根离子浓度变化, $\text{pH} < 8$ 时的虚线表示碳酸浓度的变化。

【解析】由思路分析知, A 正确; 当 $\text{pH} = 6.5$ 时, $c(\text{HCO}_3^-) = c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, H_2CO_3 的 $K_{\text{a1}} = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} = c(\text{H}^+) = 10^{-6.5}$, 其数量级为 10^{-7} , B 正确; $\text{pH} = 8$ 时, 对应图甲中曲线 II (MgCO_3) 可知 $\text{p}M = 2$, $c(\text{Mg}^{2+}) = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而 $\text{p}M = 1$ 时, $c(\text{Mg}^{2+}) = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明“ $\text{pH} = 8$ 、 $\text{p}M = 1$ ”为 MgCO_3 的过饱和溶液, 会生成 MgCO_3 沉淀, 而 $\text{pH} = 8$ 时, 含碳微粒主要是 HCO_3^- , 故发生反应: $\text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{MgCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, C 正确; 根据 C 项的分析可知, “ $\text{pH} = 9$ 、 $\text{p}M = 2$ ”为 MgCO_3 的过饱和溶液, 会生成碳酸镁沉淀, 根据 C 元素守恒, 溶液中 $c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 错误。

5. C 突破点 ▶ 沉淀溶解平衡曲线、沉淀的生成、电离常数等

思路分析

随着 pH 增大, H_2S 的电离平衡向电离方向移动, 一定 pH 范围内 $c(\text{HS}^-)$ 、 $c(\text{S}^{2-})$ 均增大, 则 $-\lg c(\text{HS}^-)$ 和 $-\lg c(\text{S}^{2-})$ 随着 pH 增大而减小, 且 pH 相同时, $c(\text{HS}^-) > c(\text{S}^{2-})$, 即 $-\lg c(\text{HS}^-) < -\lg c(\text{S}^{2-})$ 。随着 pH 增大, $c(\text{S}^{2-})$ 增大, $c(\text{Ni}^{2+})$ 、 $c(\text{Cd}^{2+})$ 均减小, 即 $-\lg c(\text{Ni}^{2+})$ 和 $-\lg c(\text{Cd}^{2+})$ 随 pH 增大而增大, 且 $K_{\text{sp}}(\text{NiS}) > K_{\text{sp}}(\text{CdS})$, 当 $c(\text{S}^{2-})$ 相同时, $c(\text{Ni}^{2+}) > c(\text{Cd}^{2+})$, 则 $-\lg c(\text{Ni}^{2+}) < -\lg c(\text{Cd}^{2+})$, 由此可知曲线 a 代表 Cd^{2+} , b 代表 Ni^{2+} , c 代表 S^{2-} , d 代表 HS^- 。

【解析】由思路分析可知, 曲线 b 代表 Ni^{2+} , 曲线 c 代表 S^{2-} , A 正确。 H_2S 的电离常数乘积为 $K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}} = \frac{c(\text{HS}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{S})} \cdot \frac{c(\text{S}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HS}^-)} = \frac{c(\text{S}^{2-}) \cdot c^2(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{S})}$, 由曲线 c 上点的坐标可知, 当 $c(\text{H}^+) = 10^{-4.8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $c(\text{S}^{2-}) = 10^{-12.9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}_2\text{S}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故有 $K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}} = 10^{-21.5}$; 由曲线 d 上点的坐标可知, $c(\text{H}^+) = 10^{-1.6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $c(\text{HS}^-) = 10^{-6.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}_2\text{S}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{a1}} = \frac{c(\text{HS}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{S})} = 10^{-7.1}$, $K_{\text{a2}} = 10^{-14.4}$, B 正确。在 pH 相同的情况下, M 点在曲线 b 的上方, M 点 $-\lg c(\text{Ni}^{2+})$ 大于平衡时 $-\lg c(\text{Ni}^{2+})$, 则 M 点 $c(\text{Ni}^{2+})$ 小于平衡时 $c(\text{Ni}^{2+})$, 故 M 点不会有 NiS 沉淀析出, C 错误。 $c(\text{H}^+) = 10^{-6.7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $c(\text{S}^{2-}) = c(\text{Ni}^{2+}) = 10^{-9.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{sp}}(\text{NiS}) = c(\text{S}^{2-}) \cdot c(\text{Ni}^{2+}) = 10^{-18.2}$, 当 $c(\text{H}^+) = 10^{-4.8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $c(\text{S}^{2-}) = c(\text{Cd}^{2+}) = 10^{-12.9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{sp}}(\text{CdS}) = c(\text{S}^{2-}) \cdot c(\text{Cd}^{2+}) = 10^{-25.8}$, 题给反应的平衡常数 $K = \frac{K_{\text{sp}}(\text{NiS})}{K_{\text{sp}}(\text{CdS})} = \frac{10^{-18.2}}{10^{-25.8}} = 10^{7.6}$, D 正确。

6. C 突破点 ▶ 电离常数、沉淀溶解平衡曲线、 K_{sp} 的计算

思路分析

硫化氢两步电离方程式: $H_2S \rightleftharpoons HS^- + H^+$ 、 $HS^- \rightleftharpoons S^{2-} + H^+$; 随着 pH 增大, H_2S 逐渐转化为 HS^- 再转化为 S^{2-} , 图甲中①②③分别表示 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} 的分布分数与 pH 的关系; 由图像交点可得 pH=6.97 时, $c(H_2S) = c(HS^-)$, pH=12.90 时, $c(S^{2-}) = c(HS^-)$, 则电离平衡常数 $K_{a1} = \frac{c(HS^-) \cdot c(H^+)}{c(H_2S)} = 10^{-6.97}$, $K_{a2} = \frac{c(S^{2-}) \cdot c(H^+)}{c(HS^-)} = 10^{-12.9}$; 由图乙中 P 点可知, pH=8.94 时, $K_{a1} = \frac{c(HS^-) \times 10^{-8.94}}{c(H_2S)} = 10^{-6.97}$, $K_{a2} = \frac{c(S^{2-}) \times 10^{-8.94}}{c(HS^-)} = 10^{-12.9}$, 将两式相乘整理可得 $\frac{c(S^{2-})}{c(H_2S)} = 10^{-1.99}$, H_2S 饱和溶液浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由于电离程度非常小, 故 $c(H_2S) \approx 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(S^{2-}) = 10^{-2.99} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 且 $-\lg c = 23.11$, $c = 10^{-23.11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可求得 $K_{sp}(M_2S) = c^2(M^+) \cdot c(S^{2-}) = (10^{-23.11})^2 \times 10^{-2.99} = 10^{-49.21}$, $K_{sp}(NS) = c(N^{2+}) \cdot c(S^{2-}) = 10^{-23.11} \times 10^{-2.99} = 10^{-26.1}$ 。随着 pH 增大, $c(S^{2-})$ 浓度会增大, 则金属阳离子浓度会减小, 且 $c(N^{2+})$ 减小更快, 故直线④为 $-\lg c(M^+)$ 与 pH 的关系, 直线⑤为 $-\lg c(N^{2+})$ 与 pH 的关系。

【解析】由思路分析可知, $K_{a1} = 10^{-6.97}$, $K_{a2} = 10^{-12.9}$, 则溶液中 H_2S 的 $\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{5.93}$, A 错误; 直线⑤表示 H_2S 饱和溶液中 $-\lg c(N^{2+})$ 与 pH 的关系, B 错误; 由分析可知, $K_{sp}(M_2S) = 10^{-49.21}$, 则 $pK_{sp} = 49.21$, C 正确; 向浓度均为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 M^+ 和 N^{2+} 的混合溶液中逐滴加入硫化氢饱和溶液, 当 $c(S^{2-}) = \frac{10^{-49.21}}{(10^{-2})^2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-45.21} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, M^+ 开始沉淀, 当 $c(S^{2-}) = \frac{10^{-26.1}}{10^{-2}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-24.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, N^{2+} 开始沉淀, 故 M^+ 会先沉淀, 当 M^+ 沉淀完全时, 溶液中 $c(S^{2-}) = \frac{10^{-49.21}}{(10^{-5})^2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-39.21} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < 10^{-24.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时 N^{2+} 还未开始沉淀, 故能通过滴加 H_2S 饱和溶液实现分离, D 错误。

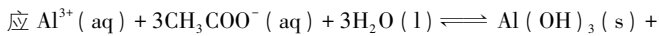
7. B 创新点 ▶ 温度对沉淀溶解过程的影响

【解析】向盛有 500 mL 蒸馏水的烧杯中加入 4.10 g CH_3COONa 和

$$3.62 \text{ g } AlCl_3 \cdot 6H_2O \text{ 固体, 溶液中 } c(Al^{3+}) = \frac{3.62 \text{ g}}{241.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \approx 0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{pH}=5.8 \text{ 时, } c(OH^-) = \frac{10^{-14}}{10^{-5.8}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-8.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

此时溶液中 $Q = c(Al^{3+})c^3(OH^-) = 3 \times 10^{-26.6} > K_{sp} = 1.3 \times 10^{-33}$, 然而此时没有沉淀生成, 说明不是由于 pH 太小, A 错误; 常温下, 反应



$$\text{的平衡常数: } K = \frac{c^3(CH_3COOH)}{c(Al^{3+})c^3(CH_3COO^-)} =$$

$$\frac{K_w^3 c^3(CH_3COOH)}{c(Al^{3+})c^3(OH^-)c^3(H^+)c^3(CH_3COO^-)} = \frac{K_w^3}{K_{sp}K_a^3} = \frac{(10^{-14})^3}{1.3 \times 10^{-33} \times (1.75 \times 10^{-5})^3} \approx 1.4 \times 10^5, \text{ B 正确; 常温下, } 4.10 \text{ g}$$

CH_3COONa 和 $3.62 \text{ g } AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 全部溶解于 0.5 L 水中, 没有沉淀, 说明不能共存的原因不是双水解, 而是生成了 $Al(CH_3COO)_3$, 即 Al^{3+} 与 CH_3COO^- 不能大量共存的原因是生成

了弱电解质, C 错误; 向盛有 500 mL 蒸馏水的烧杯中加入 4.10 g CH_3COONa , $n(\text{Na}^+) = n(\text{CH}_3\text{COONa}) = \frac{4.10 \text{ g}}{82 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.05 \text{ mol}$, $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 为能溶于水的弱电解质, 存在三步电离, 根据元素守恒: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + 3c[\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3] + 2c[\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_2^+] + c[\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})^{2+}] + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{Na}^+) = \frac{0.05 \text{ mol}}{0.5 \text{ L}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 错误。

热点 6 水溶液中的粒子浓度关系

刷热点

1. C 考查点 微粒浓度的关系判断

【解析】设 CO_3^{2-} 第一步水解的平衡常数为 K_{h1} 、 NH_4^+ 的水解常数为 K_{h2} , 则 $K_{h1} = \frac{K_w}{4.7 \times 10^{-11}}$, $K_{h2} = \frac{K_w}{1.77 \times 10^{-5}}$, $\frac{K_{h1}}{K_{h2}} > 10^5$, CO_3^{2-} 的水解程度远大于 NH_4^+ 的水解程度, 故溶液呈碱性, A 错误; 由 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 的离子组成可知, $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{CO}_3^{2-})$, 由 A 项分析可知, CO_3^{2-} 的水解程度远大于 NH_4^+ 的水解程度, 则

关键点

溶液中 $c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, 由于水解是微弱的, 则 $c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{HCO}_3^-)$, 故溶液中粒子浓度大小关系为 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, B 错误; 依据溶液中元素守恒可得: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + 2c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3) = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 正确; 溶液中存在电荷守恒: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$, D 错误。

2. CD 考查点 水溶液中的离子平衡、电离常数应用、酸碱中和滴定过程分析

思路分析

由题图可知, a 点为 NaHA 和 H_2A 的混合溶液, 由 $K_{a1}(\text{H}_2\text{A}) = \frac{c(\text{HA}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{A})} = 10^{-1.23}$ 、溶液 pH 为 1.23 可知, 溶液中 $c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{HA}^-)$; b 点时, H_2A 溶液与氢氧化钠溶液恰好反应得到 NaHA 溶液; c 点为 NaHA 和 Na_2A 的混合溶液, 溶液 pH 为 4.19, 由 $K_{a2}(\text{H}_2\text{A}) = \frac{c(\text{A}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HA}^-)} = 10^{-4.19}$ 可知, 溶液中 $c(\text{A}^{2-}) = c(\text{HA}^-)$; d 点时, H_2A 溶液与氢氧化钠溶液恰好反应得到 Na_2A 溶液。

【解析】由思路分析可知, a 点溶液中 $c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{HA}^-)$, 由元素守恒关系可得 $c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-}) = 2c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-}) = \frac{0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.02 \text{ L}}{20 \text{ mL} + V(\text{NaOH 溶液})}$, $0 < V(\text{NaOH 溶液}) < 20 \text{ mL}$, 故 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < 2c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-}) < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, A 错误; b 点时, H_2A 溶液与氢氧化钠溶液恰好反应得到 NaHA 溶液, 溶液中存在电荷守恒: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{OH}^-)$ 和元素守恒: $c(\text{Na}^+) = c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-})$, 联立二式可得 $c(\text{A}^{2-}) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{H}^+)$, B 错误; c 点为 NaHA 和 Na_2A 的混合溶液, 溶液 pH 为 4.19, 溶液中 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 、 $c(\text{A}^{2-}) = c(\text{HA}^-)$, 由电荷守恒 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{OH}^-)$ 可知, 溶液中 $c(\text{Na}^+) < 3c(\text{HA}^-)$, C 正确; d 点时, H_2A 溶液与氢氧化钠溶液恰好反应得到 Na_2A 溶液, 存在 $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^{2-})$, 溶液的 pH 为 8.36, 溶液中 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 水解是微弱的, 故 $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, D 正确。

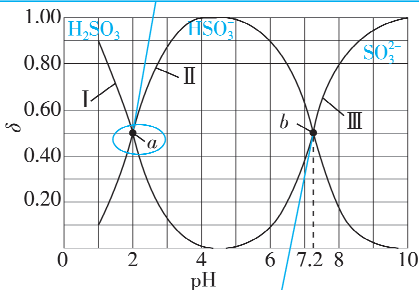
3. C 考查点 分布系数图像分析、微粒浓度的关系、电离平衡常数的计算

要点图解

向 Na_2SO_3 溶液中通入 SO_2 , 溶液的 pH 逐渐减小, 对应图像应从右往左变化, 随着 SO_2 的通入, $c(\text{SO}_3^{2-})$ 减小, $c(\text{HSO}_3^-)$ 增大, 当 SO_3^{2-} 完全转化为 HSO_3^- 后, $c(\text{HSO}_3^-)$ 达到最大, 继续通入 SO_2 , 则生成 H_2SO_3 , $c(\text{HSO}_3^-)$ 开始减小, $c(\text{H}_2\text{SO}_3)$ 逐渐增大。则曲线 I、II、III 分别代表 H_2SO_3 、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 的分布系数 δ 与 pH 的变化关系。

关键点

a 点溶液中 $c(\text{H}_2\text{SO}_3) = c(\text{HSO}_3^-)$, 则有 $K_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3) = c(\text{H}^+) = 10^{-2}$



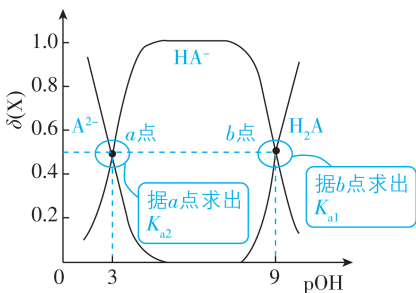
b 点溶液中 $c(\text{HSO}_3^-) = c(\text{SO}_3^{2-})$, 此时 $K_{a2}(\text{HSO}_3^-) = c(\text{H}^+) = 10^{-7.2}$

【解析】由要点图解可知, 曲线 I 表示 $\delta(\text{H}_2\text{SO}_3) \sim \text{pH}$ 的变化情况, A 正确; a 点时 $c(\text{H}_2\text{SO}_3) = c(\text{HSO}_3^-)$, 此时溶液中存在 NaHSO_3 、 H_2SO_3 , 根据元素守恒可得 $c(\text{Na}^+) < c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{SO}_3)$, B 正确; 由要点图解可知, C 错误; pH=8 时溶液呈碱性, 则有 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 结合图像中曲线的对应关系可知 $c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{HSO}_3^-)$, 且 SO_3^{2-} 、 HSO_3^- 浓度大于 OH^- , D 正确。

4. BD 考查点 分布系数图像分析及粒子浓度大小比较

要点图解

向二元弱酸 H_2A 溶液中加入一元强碱 MOH 固体, 先后发生反应: $\text{H}_2\text{A} + \text{MOH} \rightleftharpoons \text{MHA} + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MHA} + \text{MOH} \rightleftharpoons \text{M}_2\text{A} + \text{H}_2\text{O}$ 。pOH 越大, 溶液酸性越强, 根据题给信息分析如下:



【解析】根据 b 点可知, 当 $\text{pOH} = 9$ 时, $\delta(\text{H}_2\text{A}) = \delta(\text{HA}^-)$, 可得

$$K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})} = 10^{-5}, \text{ 在 } 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ 的 } \text{H}_2\text{A} \text{ 溶液中}$$

$$c(\text{H}^+) \approx c(\text{HA}^-), c(\text{H}^+) \approx \sqrt{10^{-5} \times 1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-2.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

则 $\text{pH} \approx 2.5$, A 正确。根据交点 a 可知, 当 $\text{pOH} = 3$ 时, $\delta(\text{A}^{2-}) = \delta(\text{HA}^-)$, 可得

$$K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)} = 10^{-11}, \text{ 在 MHA 溶液中, 根据}$$

质子守恒可得 $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{OH}^-) + c(\text{A}^{2-})$, 而 HA^- 的水解

$$\text{常数 } K_h = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9} > K_{a2}, \text{ HA}^- \text{ 的水解程度大于其电离程度,}$$

溶液显碱性; 当 $\text{pOH} > 7$ 时, 溶液显酸性, 故此时不是 MHA 溶液, 即 $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{OH}^-) + c(\text{A}^{2-})$ 不成立, B 错误。由题意可知, $n(\text{H}_2\text{A}) = 0.01 \text{ mol}$, 根据 HA^- 的水解程度大于其电离程度可知, MHA 溶液中 $\delta(\text{H}_2\text{A}) > \delta(\text{A}^{2-})$, 则当 $\delta(\text{H}_2\text{A}) = \delta(\text{A}^{2-})$ 时, 溶液中溶质主要为 MHA 和 M_2A , 即此时加入 MOH 的物质的量应该大于 H_2A 的物质的量, 即加入 $n(\text{MOH}) > 0.01 \text{ mol}$, C 正确。

据 $K_{sp}(\text{MHA}) = 10^{-2}$ 可知, 当溶液为 MHA 的饱和溶液时, $c(\text{HA}^-) \approx c(\text{M}^+)$, 则 $c(\text{HA}^-) \approx 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由 B 项分析可知, HA^- 的水解程度大于其电离程度, 则 HA^- 的水解常数 $K_h = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}_2\text{A})}{c(\text{HA}^-)} \approx \frac{c^2(\text{OH}^-)}{0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$, $K_h = \frac{K_w}{K_{a1}} = 10^{-9}$, 解得 $c(\text{OH}^-) \approx 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 当 $\text{pOH} = 6$ 时, 一部分 HA^- 转化成 H_2A , 则其浓度小于 M^+ 的浓度, 促使 MHA 沉淀溶解平衡正向移动, 故 $c(\text{M}^+) > 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 错误。

5. C 突破点 根据分布分数图像判断电离平衡常数、微粒浓度大小关系

思路分析

H_2A 为二元弱酸, 存在分步电离: $\text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HA}^-$, $\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^{2-}$, HB 为一元弱酸, $\text{HB} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{B}^-$ 。水溶液中的五种粒子, 随 pH 增大, 只有 HA^- 先增多后减少,

关键点

对应曲线 b, 则可知曲线 a 表示 H_2A , 曲线 c 表示 A^{2-} , 曲线 d 表示 HB, 曲线 e 表示 B^- 。

【解析】由思路分析可知, 曲线 a 表示 H_2A , 曲线 e 表示 B^- , A 正确; 由题图中曲线 a、b 交点数据 $[c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{HA}^-), \text{pH} = 3.0, c(\text{H}^+) = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]$ 可得 $K_{a1}(\text{H}_2\text{A}) = 10^{-3}$, 曲线 d 和 e 交点数据 $[c(\text{HB}) = c(\text{B}^-), \text{pH} = 8.3, c(\text{H}^+) = 10^{-8.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}]$ 可得 $K_a(\text{HB}) = 10^{-8.3}$, 则有 $\frac{K_{a1}(\text{H}_2\text{A})}{K_a(\text{HB})} = \frac{10^{-3}}{10^{-8.3}} = 10^{5.3}$, B 正确;

溶液 pH 逐渐增大, 且出现粒子浓度大小关系的变化, 说明混合

关键点

体系中应是加入其他碱溶液, 即含有 H^+ 外的其他阳离子, 则有 $c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{OH}^-) + c(\text{B}^-) > c(\text{H}^+)$, C 错误; 反应 $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{B}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{A}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaA}(\text{s}) + 2\text{HB}(\text{aq})$ 的平衡常数 $K = \frac{c^2(\text{HB})}{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2(\text{B}^-) \cdot c(\text{H}_2\text{A})} = \frac{c^2(\text{HB})}{c^2(\text{B}^{2-}) \cdot c^2(\text{H}^+)} \cdot \frac{1}{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{A}^{2-})} \cdot \frac{c(\text{A}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HA}^-)} \cdot \frac{c(\text{HA}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{A})} = \frac{K_{a1}(\text{H}_2\text{A}) \cdot K_{a2}(\text{H}_2\text{A})}{K_a^2(\text{HB}) \cdot K_{sp}(\text{CaA})}$, 将 $K_{a1}(\text{H}_2\text{A}) = 10^{-3}$, $K_{a2}(\text{H}_2\text{A}) = 10^{-6.7}$ (由曲线 b 和曲线 c 的交点数据得出), $K_a(\text{HB}) = 10^{-8.3}$, $K_{sp}(\text{CaA}) = 10^{-10.4}$ 代入上式, 可得 $K = 10^{17.3}$, D 正确。

关键点拨

C 项也可以逆向分析, 若溶液中符合 C 项所给的电荷守恒式, 则为 H_2A 和 HB 两种酸的混合溶液, 常温下酸的稀释过程中 pH 不可能大于 7。

6. D 突破点 微粒浓度的关系、pH 的计算

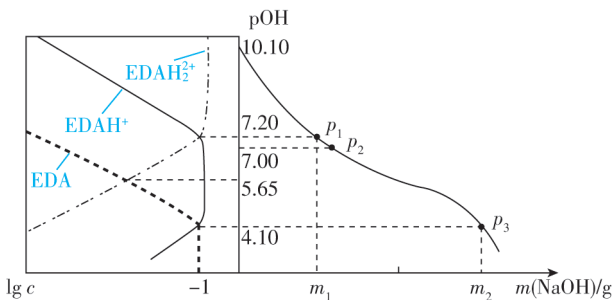
【解析】0.5 L 浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水中 $n(\text{NH}_4^+) + n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.05 \text{ mol}$, 通入 0.05 mol SO_2 时, 溶质为 NH_4HSO_3 , 根据元素守恒有 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{NH}_4^+) = c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{SO}_3) + c(\text{SO}_3^{2-})$, 根据电荷守恒有 $c(\text{OH}^-) + c(\text{HSO}_3^-) + 2c(\text{SO}_3^{2-}) = c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+)$, 联立两式可得: $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}_2\text{SO}_3) + c(\text{H}^+) - c(\text{SO}_3^{2-})$, A 错误; 当 $\text{pH} = 2.2$ 时, $c(\text{HSO}_3^-) = c(\text{H}_2\text{SO}_3)$, $K_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3) = \frac{c(\text{HSO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)} = c(\text{H}^+) = 10^{-2.2}$, 当 $\text{pH} = 7.8$ 时, $c(\text{HSO}_3^-) = c(\text{SO}_3^{2-})$, $K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3) = \frac{c(\text{SO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HSO}_3^-)} = c(\text{H}^+) = 10^{-7.8}$, $K_{a1} \times K_{a2} = \frac{c(\text{SO}_3^{2-}) \cdot c^2(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)} = 10^{-2.2} \times 10^{-7.8} = 10^{-10}$, 当 $\frac{c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)} = 1$ 时, 可得 $c(\text{H}^+) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{OH}^-) = 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 结合电离常数 $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = 2 \times 10^{-5}$, 可得 $\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = 2 \times 10^4$, B 错

误;根据电荷守恒可得 $c(\text{OH}^-) + c(\text{HSO}_3^-) + 2c(\text{SO}_3^{2-}) = c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+)$, 当 $\text{pH} = 7.0$ 时, $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$, 则有 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{HSO}_3^-) + 2c(\text{SO}_3^{2-})$, 推知 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{HSO}_3^-)$, C 错误; P 点 $\delta(\text{SO}_3^{2-}) = \frac{c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{H}_2\text{SO}_3) + c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{SO}_3^{2-})} = 0.8 \approx \frac{c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{SO}_3^{2-})}$, 则 $\frac{c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)} \approx 4, K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3) = \frac{c(\text{SO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HSO}_3^-)} = 10^{-7.8} \approx 4c(\text{H}^+)$, $c(\text{H}^+) \approx \frac{10^{-7.8}}{4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 $\text{pH} \approx 8.4$, D 正确。

7. BD 突破点 溶液中粒子综合图像分析、粒子浓度的关系

要点图解

EDAH_2^{2+} 、 EDAH^+ 是 EDA 对应的两种离子, 随着 $c(\text{OH}^-)$ 增大, $c(\text{EDAH}_2^{2+})$ 逐渐减小, $c(\text{EDAH}^+)$ 先增大后减小, $c(\text{EDA})$ 逐渐增大后稳定。图像的纵坐标为 pOH , pOH 越小, $c(\text{OH}^-)$ 越大, 溶液的碱性越强, 初始盐溶液中 $c(\text{EDAH}_2^{2+}) \approx 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $\lg c(\text{EDAH}_2^{2+}) \approx -1$, 图像左半部分对应横坐标从左至右表示的微粒浓度逐渐增大, 具体如下:



【解析】乙二胺第一步电离常数 $K_{b1} = \frac{c(\text{EDAH}^+) \times c(\text{OH}^-)}{c(\text{EDA})}$,

$c(\text{EDAH}^+) = c(\text{EDA})$ 时, 溶液 $\text{pOH} = 4.10$, 则 $K_{b1} = c(\text{OH}^-) = 10^{-4.10}$, 故其数量级为 10^{-5} , A 正确; $\text{pH} = 5$ 时, $\text{pOH} = 9$, 结合图像可得粒子浓度大小关系为 $c(\text{EDAH}_2^{2+}) > c(\text{EDAH}^+) > c(\text{EDA})$, B 错误; 点 p_2 时, 溶液呈中性, 则 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 溶液中存在电荷守恒: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) + c(\text{EDAH}^+) + 2c(\text{EDAH}_2^{2+}) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$, 初始溶液中溶质为 EDAH_2Cl_2 , 据元素守恒可得 $c(\text{Cl}^-) = 2c(\text{EDAH}_2^{2+}) + 2c(\text{EDAH}^+) + 2c(\text{EDA})$, 两式相加并结合溶液呈中性时 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 可得 $c(\text{Na}^+) = c(\text{EDAH}^+) + 2c(\text{EDA})$, C 正确; 点 p_3 时, 溶液中 $n(\text{EDAH}^+) = n(\text{EDA}) = 0.001 \text{ mol}$, 根据反应 $\text{EDAH}_2\text{Cl}_2 + \text{NaOH} = \text{EDAHCl} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{EDAH}_2\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{EDA} + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ 可知, $n(\text{NaCl}) = 0.003 \text{ mol}$, 故加入 NaOH 固体的质量为 $0.003 \text{ mol} \times 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.12 \text{ g}$, 并非实验过程中加入 NaOH 溶液的质量, D 错误。

易错点

8. BC 突破点 多元弱酸滴定过程中的 pH 变化图像分析、水溶液中的粒子浓度关系、电离平衡常数应用等

思路分析

将 NaOH 标准溶液滴入 20 mL 等浓度的三元酸 H_3A 溶液中, 图乙中曲线与横轴的交点处 $\lg X = 0$, 此时有 $X = 1$, 则 $-\lg K_a$ 等于此时的 pH , 又由于电离常数: $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$, 因此图乙中 I 表示 $\lg \frac{c(\text{H}_2\text{A}^-)}{c(\text{H}_3\text{A})}$, II 表示 $\lg \frac{c(\text{HA}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A}^-)}$, III 表示 $\lg \frac{c(\text{A}^{3-})}{c(\text{HA}^{2-})}$ 。

【解析】加入 20 mL NaOH 标准溶液, 此时溶液中溶质为 NaH_2A , 根据质子守恒可得: $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_3\text{A}) = 2c(\text{A}^{3-}) + c(\text{HA}^{2-}) +$

$c(\text{OH}^-)$, A 正确; 根据题图乙可知, $\text{pH}=10$ 时, $\lg \frac{c(\text{HA}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A}^-)} = 2.8$, 则 $K_{a2} = \frac{c(\text{HA}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{A}^-)} = 10^{-7.2}$, 当 $\lg \frac{c(\text{HA}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A}^-)} = 2$ 时, $c(\text{H}^+) = 10^{-9.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 但是这些氢离子不全是水电离出来的, B 错误; 加入 40 mL NaOH 标准溶液, 此时溶液中溶质为 Na_2HA , 溶液呈碱性, 说明 HA^{2-} 电离程度小于其水解程度, 水也会电离, 且水的电离程度小于 HA^{2-} 的水解程度, 则 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HA}^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}_2\text{A}^-) > c(\text{H}^+)$, C 错误; 根据题图乙可知, $\text{pH}=14$ 时, $\lg \frac{c(\text{A}^{3-})}{c(\text{HA}^{2-})} = 1.64$, $K_{a3} = 10^{-12.36}$, 同理可得 $K_{a1} = 10^{-2.12}$, 则 $\frac{c^3(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{3-})}{c(\text{H}_3\text{A})} = K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot K_{a3} = 10^{-21.68}$, 当 $\text{pH}=11$ 时, $\frac{c(\text{A}^{3-})}{c(\text{H}_3\text{A})} = \frac{10^{-21.68}}{(10^{-11})^3} = 10^{11.32}$, D 正确。

热点 7 水溶液中的离子平衡图像分析

刷热点

1.D 考查点 ▶ 沉淀溶解平衡曲线、溶度积常数、平衡常数

思路分析

根据图像中数据可知, X、Y 直线斜率相等, 说明变化趋势相同。由 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的组成类型相同,

关键点

pM 和 pH 变化关系相同, 说明 Z 代表 $\frac{c(\text{R}^-)}{c(\text{HR})}$ 。任选一组数据计算溶度积: $K_{\text{sp}}(\text{X}) = 1.0 \times 10^{-20}$, $K_{\text{sp}}(\text{Y}) = 1.0 \times 10^{-15}$, 由于 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的溶度积大于 $\text{Pb}(\text{OH})_2$, 故 X 代表 Pb^{2+} , Y 代表 Co^{2+} 。

【解析】由思路分析可知, X 代表 Pb^{2+} , Y 代表 Co^{2+} , A 错误; Y 代表 Co^{2+} , 则 $K_{\text{sp}}[\text{Co}(\text{OH})_2] = 1.0 \times 10^{-15}$, B 错误; 题目未指明起始

易错点

离子浓度, 滴加氢氧化钠溶液, 不一定先析出 $\text{Pb}(\text{OH})_2$, C 错误;

取 Z 上的 (5, 0) 数据, 可得 $K_a = \frac{c(\text{R}^-)}{c(\text{HR})} \cdot c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-5}$,

$\text{Co}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{HR}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{R}^-(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的平衡常数 $K = K_{\text{sp}}[\text{Co}(\text{OH})_2] \cdot \frac{K_a^2}{K_w} = 1.0 \times 10^{-15} \times \frac{(1.0 \times 10^{-5})^2}{(1.0 \times 10^{-14})^2} =$

1 000, D 正确。

2.C 考查点 ▶ 分布系数图像及分析、沉淀的生成与转化

【解析】硫酸中, 存在 $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ 的电离平衡, 则随 pH

易错点

增大, $\delta(\text{SO}_4^{2-})$ 增大, 曲线②代表 $\delta(\text{SO}_4^{2-})$, A 错误; 由 A 中分析可知, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液中 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 大于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸中 $c(\text{SO}_4^{2-})$, SrSO_4 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液中的溶解度小于在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸中的溶解度, B 错误; 1 mol SrSO_4 与 1 L $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液反应, 反应后 $c(\text{SO}_4^{2-}) \approx$

$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据沉淀转化的平衡关系有 $\frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{SO}_4^{2-})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{SrCO}_3)}{K_{\text{sp}}(\text{SrSO}_4)} =$

关键点

$\frac{1.6 \times 10^{-9}}{2.5 \times 10^{-7}} = 6.4 \times 10^{-3}$, $c(\text{CO}_3^{2-}) \approx 0.006 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 仅需一次就能

使 99.4% 的 SrSO_4 转化为 SrCO_3 , C 正确; 若空气中 CO_2 的分压增大 10 倍, 此时 CO_2 饱和溶液中碳酸根离子浓度极小, 加入等体积 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 不会产生 SrCO_3 沉淀, D 错误。

3. B 考点 ▶ 滴定分数曲线及分析、溶度积及计算

【解析】若加水稀释原 KCl 溶液,达到滴定终点,AgCl 沉淀溶解平衡时产生的 $c(\text{Cl}^-)$ 不变,则 pX 不变,滴定终点不变,A 错误;由题图可知,N 点时达到滴定终点,此时消耗 AgNO_3 溶液的体积为 10 mL,则原 KCl 溶液浓度 $c(\text{KCl}) = \frac{0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10 \text{ mL}}{20 \text{ mL}} = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,由 N 点滴定分数 = 1.0 可得, $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-) = 10^{-4.87} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,故 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 10^{-9.74}$,滴定等体积、等浓度的 KBr 溶液,消耗 AgNO_3 溶液体积相同,且 $K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) < K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$,滴定终点 $c(\text{Br}^-)$ 小, $-\lg c(\text{Br}^-)$ 大, ΔpX 变大,W 点向 X 点方向移动,B 正确; $\frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) \cdot c(\text{Ag}^+)}$, N → L 过程中, $c(\text{Ag}^+)$ 改变,故 $\frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cl}^-)}$ 随之改变,C 错误;由 N 点坐标 (1.00, 4.87) 可求出滴定终点的 $c(\text{Ag}^+) = 10^{-4.87} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,为保证 Ag_2CrO_4 在 Cl^- 恰好完全反应后出现,混合液中指示剂浓度不宜超过 $\frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{c^2(\text{Ag}^+)} = \frac{10^{-11.7}}{(10^{-4.87})^2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-1.96} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 错误。

4. AC 突破点 ▶ 溶液中离子平衡图像及分析

思路分析

图中纵坐标代表 $\lg \frac{c(\text{HF})}{c(\text{H}^+)}$,横坐标代表 $-\lg c(\text{Ca}^{2+})$ 或 $-\lg c(\text{F}^-)$, HF 的电离常数 $K_{\text{a}}(\text{HF}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{F}^-)}{c(\text{HF})}$,则有 $\frac{c(\text{HF})}{c(\text{H}^+)} = \frac{c(\text{F}^-)}{K_{\text{a}}(\text{HF})}$,由于温度不变, $K_{\text{a}}(\text{HF})$ 不变, $\lg \frac{c(\text{HF})}{c(\text{H}^+)}$ 越大, $\frac{c(\text{F}^-)}{K_{\text{a}}(\text{HF})}$ 越大, $-\lg c(\text{F}^-)$ 越小,故 L_2 代表 $-\lg c(\text{F}^-)$ 与 $\lg \frac{c(\text{HF})}{c(\text{H}^+)}$ 的变化曲线, L_1 代表 $-\lg c(\text{Ca}^{2+})$ 与 $\lg \frac{c(\text{HF})}{c(\text{H}^+)}$ 的变化曲线。根据图中 a 点坐标计算 $K_{\text{a}}(\text{HF})$,根据 b 点求出 $c(\text{F}^-)$,继而求出 $K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2)$ 。

【解析】由思路分析可知, L_1 代表 $-\lg c(\text{Ca}^{2+})$ 与 $\lg \frac{c(\text{HF})}{c(\text{H}^+)}$ 的变化曲线,A 错误。图中曲线 L_2 上 a 点坐标为 (2.0, 1.2),即 $-\lg c(\text{F}^-) = 2.0$, $\lg \frac{c(\text{HF})}{c(\text{H}^+)} = 1.2$,则有 $c(\text{F}^-) = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\frac{c(\text{HF})}{c(\text{H}^+)} = 10^{1.2}$,故 $K_{\text{a}}(\text{HF}) = 10^{-2} \times \frac{1}{10^{1.2}} = 10^{-3.2}$;曲线 L_1 上 b 点坐标为 (2.0, -0.7),即 $-\lg c(\text{Ca}^{2+}) = 2.0$, $\lg \frac{c(\text{HF})}{c(\text{H}^+)} = -0.7$,则有 $c(\text{Ca}^{2+}) = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\frac{c(\text{HF})}{c(\text{H}^+)} = 10^{-0.7}$, b 点 $c(\text{F}^-) = \frac{K_{\text{a}}(\text{HF}) \cdot c(\text{HF})}{c(\text{H}^+)} = 10^{-3.2} \times 10^{-0.7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-3.9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,故 $K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2) = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2(\text{F}^-) = 10^{-2} \times (10^{-3.9})^2 = 10^{-9.8}$,其数量级为 10^{-10} ,B 正确。图中 c 点 $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{F}^-)$,据电荷守恒可得 $2c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{H}^+) = c(\text{F}^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$,综合可得 $c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$,而 c 点 $\lg \frac{c(\text{HF})}{c(\text{H}^+)} < 0$,即 $c(\text{HF}) < c(\text{H}^+)$,溶液显酸性,则 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$,从而可得 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{Ca}^{2+})$,C 错误。用盐酸调节 CaF_2 浊液的 pH,据元素守恒可得 $2c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{F}^-) + c(\text{HF})$,D 正确。

5. D 突破点 ▶ 溶液中粒子平衡图像分析、粒子浓度的关系、pH 的计算

【解析】标准状况下， CO_2 在水中的溶解度约为 1:1，则 1 L 水中约溶解 1 L CO_2 ，其浓度约为 $\frac{1}{22.4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；反应 $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ 的 $K = \frac{1}{600}$ ，则有 $K = \frac{c(\text{H}_2\text{CO}_3)}{c(\text{CO}_2)} = \frac{1}{600} \approx \frac{c(\text{H}_2\text{CO}_3)}{\frac{1}{22.4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$ ，故饱和碳酸的浓度 $c(\text{H}_2\text{CO}_3) \approx 7.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，A 错误。a 点

时 $\lg \frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})} = 0$ ，则有 $c(\text{HCO}_3^-) = c(\text{CO}_3^{2-})$ ，据图甲可知，此时

溶液 $\text{pH} = 10.25$ ，溶液中 $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$ ，据电荷守恒可得 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) + 2c(\text{Ba}^{2+}) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$ ，从而可得 $c(\text{Na}^+) + 2c(\text{Ba}^{2+}) > c(\text{Cl}^-) + 3c(\text{HCO}_3^-)$ ，

B 错误。溶液中 $\frac{c(\text{CO}_3^{2-})c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{c(\text{CO}_3^{2-})c(\text{HCO}_3^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{HCO}_3^-)c(\text{H}_2\text{CO}_3)} =$

$\frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)} K_{a1}$ ，a→b 的过程中， $\lg \frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})}$ 逐渐增大， $\frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)}$ 逐

渐减小，且 K_{a1} 不变，则 $\frac{c(\text{CO}_3^{2-})c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)}$ 逐渐减小，C 错误。当

HCO_3^- 与 CO_3^{2-} 物质的量分数相等时 $\text{pH} = 10.25$ ，则 $K_{a2} =$

$\frac{c(\text{H}^+)c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)} = 10^{-10.25}$ ，b 点对应溶液 $\lg \frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})} = 2$ ，则有

$c(\text{HCO}_3^-) = 100c(\text{CO}_3^{2-})$ ，可得 $c(\text{H}^+) = 10^{-10.25} \times 100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-8.25} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则 $\text{pH} = 8.25$ ，D 正确。

6. BC 突破点 ▶ 沉淀溶解平衡曲线、平衡常数、微粒浓度的关系

思路分析

在未滴加氨水前， $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-)$ ；随氨水的

关键点

加入， $\text{Ag}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ + [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 正向移动， $c(\text{Ag}^+)$ 减小、 $c(\text{Cl}^-)$ 增大，故曲线 II 表示 $c(\text{Ag}^+)$ 变化情况、曲线“—”表示 $c(\text{Cl}^-)$ 变化情况；开始加入氨水时主要生成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ ，则曲线 I 表示 $c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+\}$ 变化情况，曲线“—◆—”表示 $c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\}$ 变化情况。

【解析】由思路分析可知，曲线 II 表示 Ag^+ 浓度随 NH_3 浓度变化，A 错误；由点 (2, 3.35)、(2, 5.16) 可知， $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{NH}_3 \rightleftharpoons$

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ + \text{Cl}^-$ 的平衡常数 $K = \frac{c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+\} \cdot c(\text{Cl}^-)}{c(\text{NH}_3)} =$

$\frac{10^{-5.16} \times 10^{-3.35}}{10^{-2}} = 10^{-6.51}$ ，B 正确； $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ，由

点 (2, 3.35)、(2, 6.40) 可知，其平衡常数 $K = \frac{c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\}}{c(\text{Ag}^+) \cdot c^2(\text{NH}_3)} = \frac{10^{-3.35}}{10^{-6.4} \times 10^{-2 \times 2}}$ ，图中 M 点

$c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\} = c(\text{Ag}^+)$ ，则 $\frac{1}{c^2(\text{NH}_3)} = \frac{10^{-3.35}}{10^{-6.4} \times 10^{-2 \times 2}}$ ，

$c(\text{NH}_3) = 10^{-3.525} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $a = 3.525$ ，C 正确；滴加氨水后溶液中

易错点

会存在 NH_4^+ ，由电荷守恒可得： $c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) + c(\text{Ag}^+) + c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+\} + c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\} = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$ ，D 错误。

7. C 突破点 ▶ 粒子平衡图像及分析、电离常数计算、水的电离、粒子浓度的关系

思路分析

向邻苯二甲酸钠溶液中通入 HCl 时, 溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 减小, $c(\text{A}^{2-})$ 减小, $c(\text{HA}^-)$ 先增大后减小, $c(\text{H}_2\text{A})$ 增大, $\frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)} = \frac{K_{a2}(\text{H}_2\text{A})}{c(\text{H}^+)}$, 故随着溶液的 pOH 增大, $-\lg c(\text{A}^{2-})$ 增大、 $-\lg c(\text{H}_2\text{A})$ 减小、 $-\lg \frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)}$ 增大, 且 $-\lg \frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)} = -\lg K_{a2}(\text{H}_2\text{A}) - \text{pH} = \text{pOH} - \lg K_{a2}(\text{H}_2\text{A}) - 14$, $-\lg \frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)}$ 与 pOH 呈线性关系, 故曲线 L_1 、 L_2 、 L_3 分别表示 $-\lg c(\text{A}^{2-})$ 、 $-\lg c(\text{H}_2\text{A})$ 、 $-\lg \frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)}$ 随 pOH 的变化。

【解析】由思路分析可知, 曲线 L_1 表示 $-\lg c(\text{A}^{2-})$ 随 pOH 的变化, A 正确。邻苯二甲酸钠溶液中, 据元素守恒可得 $c(\text{Na}^+) = 2[c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-})]$, 向邻苯二甲酸钠溶液中通入 HCl 时, 溶液的成分发生变化, 但溶液中的元素守恒关系始终不变, B 正确。当 $-\lg \frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)} = 0$ 时, $\text{pOH} = 8.6$, 电离常数 $K_{a2}(\text{H}_2\text{A}) = \frac{c(\text{A}^{2-})c(\text{H}^+)}{c(\text{HA}^-)} = c(\text{H}^+) = 10^{-5.4}$; b 点溶液中, $c(\text{A}^{2-}) = c(\text{H}_2\text{A})$, $\text{pOH} = 9.8$, 则电离常数 $K_{a1}(\text{H}_2\text{A}) \cdot K_{a2}(\text{H}_2\text{A}) = \frac{c(\text{A}^{2-})c^2(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{A})} = c^2(\text{H}^+) = 10^{-8.4}$, 从而可得电离常数 $K_{a1}(\text{H}_2\text{A}) = 10^{-3}$, C 错误。 A^{2-} 在溶液中水解促进水的电离, H_2A 电离出 H^+ 抑制水的电离,

关键点

则向邻苯二甲酸钠溶液中通入 HCl 时, $c(\text{A}^{2-})$ 减小、 $c(\text{H}_2\text{A})$ 增大, 水的电离程度逐渐减小, 故水的电离程度: $a > b > c$, D 正确。

突破 7 水溶液相关平衡常数的计算

刷 难关

1. D 命题点 水溶液中的离子平衡, 涉及水解常数、电离常数及溶度积常数等的转化与应用

【解析】该反应为 HCO_3^- 的水解反应, 则水解常数 $K = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}_2\text{CO}_3)}{c(\text{HCO}_3^-)} = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_w}{K_{a1}} =$

$\frac{10^{-14}}{4.5 \times 10^{-7}} \approx 2.2 \times 10^{-8}$, A 正确; 该反应的平衡常数 $K =$

$\frac{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}_2\text{CO}_3)}{c^2(\text{HCO}_3^-)} = \frac{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot c(\text{H}^+)}{c^2(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = \frac{4.7 \times 10^{-11}}{4.5 \times 10^{-7}} \approx$

1.0×10^{-4} , B 正确; 该反应的平衡常数 $K = \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{HCO}_3^-)} =$

$\frac{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{HCO}_3^-)} = \frac{K_{a2}}{K_{sp}(\text{CaCO}_3)} = \frac{4.7 \times 10^{-11}}{3.4 \times 10^{-9}} \approx 1.4 \times 10^{-2}$,

C 正确; 可采用逆推的方法, $\frac{K_{a1}[K_{a2}c(\text{HCO}_3^-) + K_w]}{K_{a1} + c(\text{HCO}_3^-)} =$

$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} \times \left[\frac{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HCO}_3^-)} \times c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) \right] =$

$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} + c(\text{HCO}_3^-) = c^2(\text{H}^+) \times \frac{c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)}$, 由于 $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) =$

$c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 则 $\frac{K_{a1}[K_{a2}c(\text{HCO}_3^-) + K_w]}{K_{a1} + c(\text{HCO}_3^-)} = c^2(\text{H}^+)$, D 错误。

2. B 考点 ▶ 酸碱中和滴定曲线分析、电离平衡常数的计算

思路分析

卤素原子为吸电子基团,且电负性: $F > Cl$, 含有电负性大的原子越多,吸电子效应越大,使得羧基中 $O-H$ 键的极性越强,更容易电离出 H^+ ,酸性增强,因此 CH_3COOH 、 CF_3COOH 和 $CH_2ClCOOH$ 的酸性强弱: $CF_3COOH > CH_2ClCOOH > CH_3COOH$ (D 正确)。在相同的浓度时,HA 的酸性越强,电离出的 $c(H^+)$ 越大,pH 越小。根据图像,滴定还未开始时,溶液的 pH: 曲线 I > 曲线 II > 曲线 III, 则酸性: 曲线 I < 曲线 II < 曲线 III。

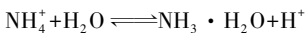
【解析】曲线 II 为 NaOH 溶液滴定 $CH_2ClCOOH$ 溶液的曲线,已知 $CH_2ClCOOH$ 的 $pK_a = 2.86$, M 点溶液的 $pH = 3.86$, $c(H^+) = 10^{-3.86} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 代入平衡常数表达式,可得 $K_a = \frac{c(CH_2ClCOO^-) \times 10^{-3.86}}{c(CH_2ClCOOH)} = 10^{-2.86}$, 则 $c(CH_2ClCOO^-) = 10c(CH_2ClCOOH)$, A 正确。曲线 III 表示的是 CF_3COOH 溶液的滴定曲线,根据图像, N 点溶液为等物质的量的 CF_3COOH 与 CF_3COONa 的混合溶液,因溶液呈酸性,则 $c(CF_3COO^-) > c(CF_3COOH)$, $c(H^+) = 10^{-1.52} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 则 CF_3COOH 的 $K_a = \frac{c(CF_3COO^-) \cdot c(H^+)}{c(CF_3COOH)} > 10^{-1.52}$, B 错误。 CH_3COOH 的酸性最弱,相同浓度时,酸越弱,电离出的 $c(H^+)$ 越小,pH 越大,结合图像,可知曲线 I 为 CH_3COOH 溶液的滴定曲线, C 正确。

3. B 考点 ▶ 酸碱中和曲线分析、水解常数的应用

思路分析

根据图像知,氨水中通入 HCl 气体,曲线由 C 点向 A 点变化, B 点 $\lg \frac{n(Cl)}{n(N)} = 0$, $n(Cl) = n(N)$, 恰好中和,溶质只有 NH_4Cl , B 点左侧 HCl 过量, B 点右侧 $NH_3 \cdot H_2O$ 过量。

【解析】A 点 $pH = 0.3$, $c(H^+) \approx 0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 此时溶质 NH_4Cl 和 HCl, $c(OH^-)$ 和 $c(NH_3 \cdot H_2O)$ 忽略不计, $c(NH_4^+) \approx 0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $c(H^+) > c(NH_4^+)$, 即 $c(Cl^-) > c(H^+) > c(NH_4^+) > c(OH^-)$, A 正确; B 点溶质为 NH_4Cl , 设水解的 $c(NH_4^+) = x \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 列出“三段式”:



$$c_{\text{初}} / (\text{mol} \cdot L^{-1}) \quad 0.1 \quad 0 \quad 0$$

$$c_{\text{转}} / (\text{mol} \cdot L^{-1}) \quad x \quad x \quad x$$

$$c_{\text{平}} / (\text{mol} \cdot L^{-1}) \quad 0.1 - x \approx 0.1 \quad x \quad x$$

$$\text{则由 } K_b(NH_4^+) = \frac{K_w}{K_b(NH_3 \cdot H_2O)} \text{ 可得 } \frac{x^2}{0.1} \approx \frac{10^{-14}}{2.0 \times 10^{-5}}, \text{ 解得 } x^2 \approx$$

$5 \times 10^{-11} \approx 10^{-10.3}$, $pH = 5.15$, 即 $b = 5.15$, B 错误; 由 C 点 $pH = 7$ 结合电荷守恒可得 $c(NH_4^+) = c(Cl^-)$, 又知 $c(NH_3 \cdot H_2O) + c(NH_4^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 则有 $c(NH_3 \cdot H_2O) = 0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1} - c(NH_4^+)$, 由 $K_b(NH_3 \cdot H_2O) = \frac{c(NH_4^+) \cdot c(OH^-)}{c(NH_3 \cdot H_2O)}$ 可得

$$\frac{c(NH_4^+) \times 10^{-7}}{0.1 - c(NH_4^+)} = 2.0 \times 10^{-5}, \text{ 解得 } c(NH_4^+) = \frac{20}{201} \text{ mol} \cdot L^{-1}, \text{ 即}$$

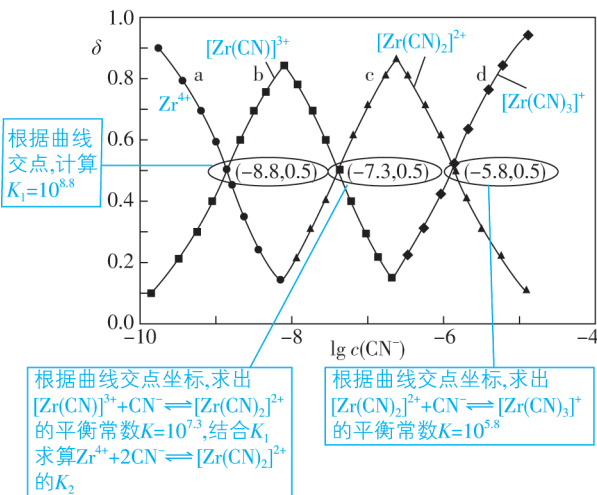
$$c(Cl^-) = \frac{20}{201} \text{ mol} \cdot L^{-1}, \text{ C 正确; B 点溶质只有 } NH_4Cl, NH_4^+ \text{ 的水解}$$

促进水的电离,水的电离程度最大, C 点显中性, $NH_3 \cdot H_2O$ 稍过量,溶质为 NH_4Cl 和少量 $NH_3 \cdot H_2O$, A 点显强酸性,溶质为 NH_4Cl 和大量 HCl, A 点水的电离程度小于 C 点, D 正确。

4. B 突破点 多重平衡体系分析、分布系数图像

要点图解

基于微粒变化: $\text{Zr}^{4+} \xrightarrow{\text{CN}^-} [\text{Zr}(\text{CN})]^{3+} \xrightarrow{\text{CN}^-} [\text{Zr}(\text{CN})_2]^{2+} \xrightarrow{\text{CN}^-} [\text{Zr}(\text{CN})_3]^+$ 的曲线分析如下:



【解析】由要点图解可知, c 曲线代表 $\delta\{[\text{Zr}(\text{CN})_2]^{2+}\}$ 与 $\lg c(\text{CN}^-)$ 关系, A 正确; 由图中 $(-8.8, 0.5)$ 求出 $\text{Zr}^{4+} + \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Zr}(\text{CN})]^{3+}$ 的 $K_1 = \frac{1}{c(\text{CN}^-)} = \frac{1}{10^{-8.8}} = 10^{8.8}$, 同理, 根据 $(-7.3, 0.5)$ 求出 $[\text{Zr}(\text{CN})]^{3+} + \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Zr}(\text{CN})_2]^{2+}$ 的平衡常数 $K = \frac{1}{c(\text{CN}^-)} = \frac{1}{10^{-7.3}} = 10^{7.3}$, $\text{Zr}^{4+} + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Zr}(\text{CN})_2]^{2+}$ 的 $K_2 = K_1 \cdot K = 10^{8.8} \times 10^{7.3} = 10^{16.1}$, B 错误; 根据坐标 $(-5.8, 0.5)$ 求出 $[\text{Zr}(\text{CN})_2]^{2+} + \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Zr}(\text{CN})_3]^+$ 的平衡常数 $K = \frac{1}{c(\text{CN}^-)} = \frac{1}{10^{-5.8}} = 10^{5.8}$, $[\text{Zr}(\text{CN})]^{3+} + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Zr}(\text{CN})_3]^+$ 可由 $[\text{Zr}(\text{CN})]^{3+} + \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Zr}(\text{CN})_2]^{2+}$ 和 $[\text{Zr}(\text{CN})_2]^{2+} + \text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Zr}(\text{CN})_3]^+$ 相加得到, 则 $[\text{Zr}(\text{CN})]^{3+} + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Zr}(\text{CN})_3]^+$ 的 $K = 10^{7.3} \times 10^{5.8} = 10^{13.1}$, C 正确; $K_1 = 10^{8.8}$, $K_1 < K_2 < K_3$, 则反应的平衡常数 K_1 、 K_2 、 K_3 均很大, 反应正向进行程度均很大, 推测配离子中 $[\text{Zr}(\text{CN})_3]^+$ 最稳定, D 正确。

5. B 突破点 沉淀溶解平衡对数图像、溶解度和平衡常数的计算

思路分析

向 CaC_2O_4 悬浊液中通入 HCl , 溶液的 pH 逐

关键点

渐减小, 离子浓度对应图像从右往左的变化情况。 CaC_2O_4 的悬浊液中 $c(\text{Ca}^{2+}) \approx c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{CaC}_2\text{O}_4)} = \sqrt{10^{-8.6}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-4.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 不断通入 HCl 气体调节体系 pH 时, CaC_2O_4 逐渐溶解, $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 逐渐减小, $c(\text{Ca}^{2+})$ 逐渐增大、 HC_2O_4^- 先于 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 出现, 故图中曲线 I 代表 $\lg c(\text{Ca}^{2+})$ 、曲线 II 代表 $\lg c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 、曲线 III 代表 $\lg c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 、曲线 IV 代表 $\lg c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ 。由图可知, $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 时 $\text{pH} = 1.27$, 此时 $K_{\text{a}1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} \times c(\text{H}^+) = c(\text{H}^+) = 10^{-1.27}$, 同理 $K_{\text{a}2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} \times c(\text{H}^+) = 10^{-4.27}$ 。

【解析】根据思路分析可知, 表示 $\lg c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ 随 pH 变化的为曲线 IV, A 正确; $\text{Ca}^{2+} + 2\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的平衡常数

$$K = \frac{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} = \frac{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} \times \frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{K_{sp}(\text{CaC}_2\text{O}_4) \cdot K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \frac{10^{-4.27}}{10^{-1.27} \times 10^{-8.6}} = 10^{5.6}, \text{B 错误};$$

pH=4.27 时, $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) \gg c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, 由元素守恒 $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, 则 $c(\text{Ca}^{2+}) \approx 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, $c(\text{Ca}^{2+}) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, 则用 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 表示 CaC_2O_4 的溶解度, 由 $K_{sp}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = c(\text{Ca}^{2+}) \times c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 2c^2(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 10^{-8.6}$, 可得 $c^2(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{1}{2} \times 10^{-8.6} = 10^{-0.3} \times 10^{-8.6}$, 即 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 10^{-4.45} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 正确; 溶液中存在电荷守恒: $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + 2c(\text{Ca}^{2+})$, 根据元素守恒可得 $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{Ca}^{2+})$, 联立两式可得 $c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, Q 点溶液呈酸性, 即 $c(\text{OH}^-) < c(\text{H}^+)$, $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, 则 $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) < c(\text{Cl}^-)$, D 正确。

6. A 突破点 ▶ 平衡常数、电离常数的计算

思路分析

环己烷中 H_2A 的浓度 $[c_{\text{环己烷}}(\text{H}_2\text{A})]$ 与水相萃取率 α 的关系为 $0.1\alpha \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + c_{\text{环己烷}}(\text{H}_2\text{A}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 随着 pH 增大, 水相中的 $c(\text{H}_2\text{A})$ 减小, 更多以 HA^- 或 A^{2-} 的形式存在, 但 K_d 不变, 则有机相中的 $c_{\text{环己烷}}(\text{H}_2\text{A})$ 减小, 可知曲线①应为 $c_{\text{环己烷}}(\text{H}_2\text{A})$, ②为水相萃取率, ③为水溶液中 H_2A 的浓度; 水溶液中的 HA^- 的浓度会随着 pH 的增大先增大后减小, 对应曲线④, 曲线⑤为水溶液中的 A^{2-} 的浓度。③④交点的 pH 为 4, 即 H_2A 的 $K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})} = 10^{-4}$, ④⑤交点的 pH 为 7, 即 $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)} = 10^{-7}$ 。

【解析】由思路分析可知, ①为环己烷中 H_2A 的浓度, A 错误;

$$K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})} = 10^{-4}, \text{pH} = 5 \text{ 时}, c(\text{HA}^-) = 10c(\text{H}_2\text{A}),$$

$$K_{a2} = \frac{c(\text{A}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HA}^-)} = 10^{-7}, c(\text{A}^{2-}) = 10^{-2}c(\text{HA}^-) = 10^{-1}c(\text{H}_2\text{A}),$$

则水相中含 A 微粒的浓度总和为 $(10 + 0.1 + 1) \times c(\text{H}_2\text{A}) =$

$$11.1c(\text{H}_2\text{A}), \text{pH} = 2 \text{ 时}, K_d = \frac{c(\text{H}_2\text{A})}{c_{\text{环己烷}}(\text{H}_2\text{A})} = \frac{0.02}{0.08} = 4, K_d \text{ 只与温度有}$$

关, $c_{\text{环己烷}}(\text{H}_2\text{A}) = 4c(\text{H}_2\text{A})$, 则萃取率 $\alpha = \frac{11.1c(\text{H}_2\text{A})}{4c(\text{H}_2\text{A}) + 11.1c(\text{H}_2\text{A})} \times$

$100\% \approx 73.5\%$, B、C 正确; K_d 、 K_{a1} 只与温度有关, 由

$$K_d c_{\text{环己烷}}(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{H}_2\text{A}), K_{a1} = \frac{c(\text{HA}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{A})} \text{ 推出 } c(\text{H}^+) =$$

$$\frac{K_{a1} K_d c_{\text{环己烷}}(\text{H}_2\text{A})}{c(\text{HA}^-)}, \text{交点 N 有 } c_{\text{环己烷}}(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{HA}^-), \text{则 } c(\text{H}^+) =$$

$K_d \times K_{a1}$, 恒为定值, D 正确。

7. D 突破点 ▶ 滴定曲线、分布分数图像、电离平衡常数

思路分析

由图甲可知, 加入氢氧化钠溶液 20 mL 时, 溶液 pH 为 7.61, 显碱性; 图乙起点时曲线①③分布分数 $\delta = 1$, 说明曲线①③代表 NH_3^+OH 和 NH_4^+ , NH_2OH 的碱性弱于 NH_3 (羟基的吸电子效应使得 N 原子上的电子云密度减小, 对 H^+ 的吸引作用变弱), 加入的氢氧化钠会先和 NH_3^+OH 反应, 其分布系数会先减小, 则①代表 $\delta(\text{NH}_3^+\text{OH})$ 、③代表 $\delta(\text{NH}_4^+)$; 随着 NH_3^+OH 和氢氧化钠的反应, $\delta(\text{NH}_2\text{OH})$ 会逐渐增大, 故②代表 $\delta(\text{NH}_2\text{OH})$ 、④代表 $\delta(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 。

【解析】根据思路分析可知,曲线③表示 $\delta(\text{NH}_4^+) - \text{pH}$ 的变化关系,A 错误;图甲中 a 点 pH 为 7.61,对应图乙中 e 和 f 点, $\delta(\text{NH}_4^+) = 0.978$, a 点有 97.8% 的 NH_4Cl 还未参加反应,B 错误;根据溶液中的阴、阳离子列出电荷守恒关系: $c(\text{NH}_3^+\text{OH}) + c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$, C 错误;加入氢氧化钠溶液 20 mL 时, $\text{pH} = 7.61$,由图乙知消耗了占比 0.978 的 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 和占比 0.022 的 NH_4Cl ,则 $0.978n(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}) + 0.022n(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0.002 \text{ mol}$,且 $69.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times n(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}) + 53.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times n(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0.2460 \text{ g}$,联立可得, $n(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}) = n(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0.002 \text{ mol}$,则溶质中 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 的含量为 $\frac{0.002 \text{ mol} \times 69.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.2460 \text{ g}} \times 100\% \approx 56.5\%$,D 正确。

突破 8 水溶液中的多重平衡体系分析

刷 难关

1. B 考查点 摩尔分数图像、电离平衡常数的计算

思路分析

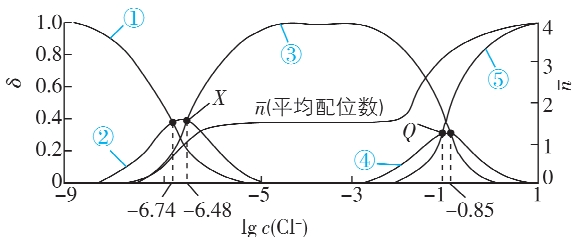
随着 pH 的增大, $c(\text{HCO}_3^-)$ 逐渐减小, $c(\text{CO}_3^{2-})$ 逐渐增大,先增大、后减小的是 MgCO_3 的摩尔分数,则图中曲线 I、II 分别表示 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 的摩尔分数与 pH 变化关系, $\text{pH} = a$ 时 $c(\text{HCO}_3^-) = c(\text{CO}_3^{2-})$,此时 $K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HCO}_3^-)} = 10^{-a}$ (C 错误)。

【解析】由思路分析可知,图中曲线 I、II 分别表示 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 的摩尔分数与 pH 变化关系,曲线 III 表示 MgCO_3 的摩尔分数与 pH 变化关系,A 错误;曲线 III 表示 MgCO_3 , MgCO_3 的摩尔分数先增大后减小,即 pH 增大到一定值时 $c(\text{OH}^-)$ 较大, MgCO_3 转化 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀,B 正确;温度不变,电离平衡常数 K_{a2} 不变, $K_{a2} = \frac{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HCO}_3^-)}$, $c(\text{HCO}_3^-) = c(\text{CO}_3^{2-})$ 时 $\text{pH} = a$ 始终不变,与溶液中 NaHCO_3 、 MgCl_2 的初始浓度无关,D 错误。

2. CD 考查点 分布系数图像分析、平衡常数

要点图解

由图可知, $c(\text{Cl}^-)$ 最小时, Hg^{2+} 的分布系数最大,随着 $c(\text{Cl}^-)$ 增大, $c(\text{Hg}^{2+})$ 逐渐减小, $c\{[\text{HgCl}]^+\}$ 先逐渐增大, $c(\text{HgCl}_2)$ 先逐渐增大, $\lg c(\text{Cl}^-)$ 在 $-5 \sim -3$ 之间时 $c(\text{HgCl}_2)$ 接近最大,然后 $c(\text{HgCl}_2)$ 逐渐减小, $c\{[\text{HgCl}_3]^- \}$ 也先逐渐增大后又逐渐减小, $c\{[\text{HgCl}_4]^{2-} \}$ 逐渐增大。



曲线①②③④⑤分别表示 Hg^{2+} 、 $[\text{HgCl}]^+$ 、 HgCl_2 、 $[\text{HgCl}_3]^-$ 、 $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ 的分布系数随 $\lg c(\text{Cl}^-)$ 的变化,曲线①②交点处 $\lg c(\text{Cl}^-) = -6.74$, $c(\text{Hg}^{2+}) = c\{[\text{HgCl}]^+\}$,此时 $K_4 = \frac{c(\text{Hg}^{2+})}{c\{[\text{HgCl}]^+\}} \times c(\text{Cl}^-) = c(\text{Cl}^-) = 10^{-6.74}$,同理求出 K_3 、 K_2 、 K_1 分别为 $10^{-6.48}$ 、 $10^{-0.85}$ 、 0.1 。

【解析】曲线⑤代表 $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ 的分布系数随 $\lg c(\text{Cl}^-)$ 变化, 当 $\lg c(\text{Cl}^-) = 1$ 时, 含 Hg 微粒主要以 $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ 的形式存在, A 错误。曲线①②③分别表示 Hg^{2+} 、 $[\text{HgCl}]^+$ 、 HgCl_2 的分布系数随 $\lg c(\text{Cl}^-)$ 的变化, 由图可知, 当 $\lg c(\text{Cl}^-) < -3$ 时 Hg^{2+} 与 Cl^- 发生配合反应生成 $[\text{HgCl}]^+$ 、 HgCl_2 , B 错误。Q 点是曲线④⑤的交点, 即 $c\{[\text{HgCl}_3]^{-}\} = c\{[\text{HgCl}_4]^{2-}\}$, $\lg c(\text{Cl}^-) = -1$, 故在 Q 点反应 $[\text{HgCl}_3]^{-} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{HgCl}_4]^{2-}$ 的平衡常数 $K = \frac{c\{[\text{HgCl}_4]^{2-}\}}{c\{[\text{HgCl}_3]^{-}\}c(\text{Cl}^-)} = \frac{1}{c(\text{Cl}^-)} = 10$, C 正确。由图中 X 点可知, $c\{[\text{HgCl}]^+\} = c(\text{HgCl}_2)$, $\lg c(\text{Cl}^-) = -6.48$, 则反应 $[\text{HgCl}]^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}_2$ 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{HgCl}_2)}{c\{[\text{HgCl}]^+\}c(\text{Cl}^-)} = \frac{1}{c(\text{Cl}^-)} = 10^{6.48}$, 由图中曲线③④交点可知, $c\{[\text{HgCl}_3]^{-}\} = c(\text{HgCl}_2)$, $\lg c(\text{Cl}^-) = -0.85$, 故反应 $\text{HgCl}_2 + \text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{HgCl}_3]^{-}$ 的平衡常数 $K = \frac{c\{[\text{HgCl}_3]^{-}\}}{c(\text{HgCl}_2)c(\text{Cl}^-)} = \frac{1}{c(\text{Cl}^-)} = 10^{0.85}$, 则前者大于后者, D 正确。

3. C 考查点 溶液 pH 的计算、溶度积常数相关计算、电离平衡常数

【解析】根据溶度积表达式、电离常数表达式可知 $K_{\text{sp}}[\text{Mn}(\text{OH})_2] = c(\text{Mn}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = c(\text{Mn}^{2+}) \cdot \frac{K_w^2}{c^2(\text{H}^+)}$, 两边同取负对数得 $-\lg c(\text{Mn}^{2+}) = -\lg K_{\text{sp}}[\text{Mn}(\text{OH})_2] - 28 + 2\text{pH}$, 同理 $-\lg c(\text{Fe}^{2+}) = -\lg K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_2] - 28 + 2\text{pH}$, $-\lg \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = -\lg K_a - \text{pH}$, 根据图示与上述表达式变化关系, 及 $K_{\text{sp}}[\text{Mn}(\text{OH})_2]$ 大于 $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_2]$ 可知: L_1 代表 $-\lg \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$ 与 pH 的关系, L_2 代表 $-\lg c(\text{Fe}^{2+})$ 与 pH 的关系, L_3 代表 $-\lg c(\text{Mn}^{2+})$ 与 pH 的关系, A 错误; 根据图像中 a、b、c 点坐标和 A 项解析中表达式可计算: $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_2] = 10^{-16.3}$, $K_{\text{sp}}[\text{Mn}(\text{OH})_2] = 10^{-12.7}$, $K_a(\text{HA}) = 10^{-4.8}$, B 错误; 根据 Q 点 L_1 、 L_3 的纵坐标值相等, 有 $2\text{pH} - 15.3 = 4.8 - \text{pH}$, $\text{pH} = 6.7$, $-\lg X = 4.8 - 6.7 = -1.9$, C 正确; HA 的电离程度大于 A^- 的水解程度, 平衡时溶液中 $-\lg \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} < 0$, $-\lg \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = -\lg K_a - \text{pH}$, $\text{pH} > 4.8$, D 错误。

4. D 考查点 沉淀溶解平衡、盐类的水解、溶度积常数

思路分析

随着 pH 的增大, $c(\text{H}_2\text{CO}_3)$ 逐渐减小, $c(\text{HCO}_3^-)$ 先逐渐增大, 然后逐渐减小, $c(\text{CO}_3^{2-})$ 逐渐增大, 所以图像中左侧下降的曲线代表 H_2CO_3 分布分数, 右侧上升的曲线代表 CO_3^{2-} 分布分数, 先增大后减小的曲线③代表 HCO_3^- 分布分数。随着 pH 增大, $c(\text{CO}_3^{2-})$ 增大, $\text{MCO}_3(\text{s})$ 的沉淀溶解平衡逆向移动, 溶液中 $c(\text{M}^{2+})$ 减小, pM 增大; 随着 pH 增大, $c(\text{SO}_4^{2-})$ 不变, 对 $\text{MSO}_4(\text{s})$ 的沉淀溶解平衡无影响, 溶液中 $c(\text{M}^{2+})$ 不变, pM 不变, 故曲线①表示 Na_2SO_4 溶液中 pM 的变化曲线, 曲线②表示 Na_2CO_3 溶液中 pM 的变化曲线。

【解析】由思路分析可知, 曲线②表示 Na_2CO_3 溶液中 pM 的变化曲线, A 正确; pH 为 6.37 时, $c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c(\text{HCO}_3^-)$, $c(\text{H}^+) = 10^{-6.37} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{a}1} = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 10^{-6.37}$, pH 为 x 时, $\delta(\text{H}_2\text{CO}_3) = 0.2$, $\delta(\text{HCO}_3^-) = 0.8$, $c(\text{H}^+) = 10^{-x} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K_{\text{a}1} = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{0.8 \times 10^{-x}}{0.2} = 10^{-6.37}$, $x \approx 6.97$, B 正确; a 点时, $c(\text{SO}_4^{2-}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{M}^{2+}) = 10^{-4.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则有 $K_{\text{sp}} =$

$c(\text{M}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-4.5} \times 0.01 \approx 10^{-6.5}$, 数量级为 10^{-7} , C 正确;
曲线①②的交点对应 $c(\text{M}^{2+})$ 不变, 若将 Na_2CO_3 溶液的浓度变为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 相同时, 溶液中的 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 比 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液的大, 故曲线①②的交点将出现在 a 点左侧, D 错误。

5. CD 突破点 ▶ 复合曲线分析、电离常数、平衡常数

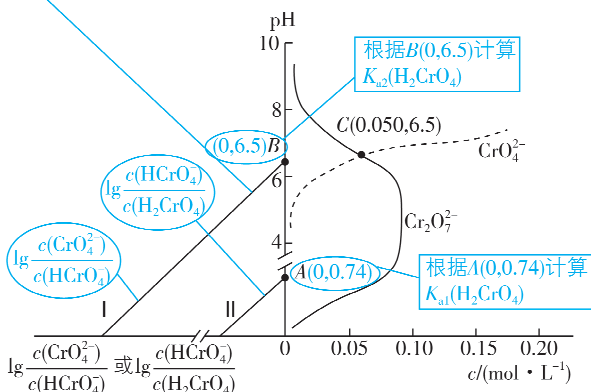
要点图解

基于 H_2CrO_4 分步电离、平衡 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

$\rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ 的曲线分析如下:

$$\frac{c(\text{HCrO}_4^-)}{c(\text{H}_2\text{CrO}_4)} = \frac{K_{a1}(\text{H}_2\text{CrO}_4)}{c(\text{H}^+)}, \quad \frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{HCrO}_4^-)} = \frac{K_{a2}(\text{H}_2\text{CrO}_4)}{c(\text{H}^+)}, \text{ 当 } c(\text{H}^+) \text{ 相等时,}$$

$$\text{则有 } \frac{c(\text{HCrO}_4^-)}{c(\text{H}_2\text{CrO}_4)} > \frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{HCrO}_4^-)}, \text{ 故 pH 相同时, } \lg \frac{c(\text{HCrO}_4^-)}{c(\text{H}_2\text{CrO}_4)} > \lg \frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{HCrO}_4^-)}$$



【解析】由要点图解可知曲线 I 表示 $\lg \frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{HCrO}_4^-)}$, 曲线 II 表示

$\lg \frac{c(\text{HCrO}_4^-)}{c(\text{H}_2\text{CrO}_4)}$, A 错误。据 A (0, 0.74) 求出 $K_{a1}(\text{H}_2\text{CrO}_4) = 10^{-0.74}$, 据 B (0, 6.5) 求出 $K_{a2}(\text{H}_2\text{CrO}_4) = 10^{-6.5}$, 溶液中

$$\frac{c^2(\text{HCrO}_4^-)}{c(\text{H}_2\text{CrO}_4) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})} = \frac{K_{a1}(\text{H}_2\text{CrO}_4)}{K_{a2}(\text{H}_2\text{CrO}_4)} = \frac{10^{-0.74}}{10^{-6.5}} = 10^{5.76}, \text{ B 错误。}$$

根据 B、C 点可知, B 点的溶液中 $c(\text{CrO}_4^{2-}) = c(\text{HCrO}_4^-) = c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即 B 点的溶液为 K_2CrO_4 、 KHCrO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 浓度比为 1 : 1 : 1 的混合溶液, 根据物料守恒可得:

$c(\text{K}^+) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即 $c(\text{K}^+) < 5c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$, C 正确。 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ 的平衡常数 $K = \frac{c^2(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot c^2(\text{H}^+)}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}$, 由 C

点可知 $c(\text{CrO}_4^{2-}) = c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $c(\text{H}^+) = 10^{-6.5}$, 则

$$K = \frac{c^2(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot c^2(\text{H}^+)}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})} = c(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot c^2(\text{H}^+) = 0.05 \times (10^{-6.5})^2 =$$

$5.0 \times 10^{-2-6.5 \times 2} = 5.0 \times 10^{-15}$, D 正确。

6. D 突破点 ▶ 沉淀溶解平衡曲线、溶度积的计算

思路分析

根据 $\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$ 可知, pH 增大, H^+ 的浓度

减小, F^- 的浓度增大, $-\lg c(\text{F}^-)$ 减小, 则曲线①为 pH 与 $\text{pc}(\text{F}^-)$ 的关系, 根据 $\text{pc}(\text{F}^-) = 1$ 时, pH = 3.2, 则 $K_a =$

$$\frac{c(\text{F}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HF})} = \frac{10^{-3.2} \times 10^{-1}}{0.1} = 10^{-3.2}; \text{ 根据曲线③的坐标数据}$$

可知, $K_{sp} = 10^{-5.4} \times (10^{-1})^2 = 10^{-7.4}$, 根据曲线②的坐标数据可得, 此时 $c(\text{F}^-) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K_{sp} = 10^{-5.7} \times 1^2 = 10^{-5.7}$ 。根据

$K_{sp}(\text{BaF}_2) > K_{sp}(\text{PbF}_2)$, 则 $K_{sp}(\text{BaF}_2) = 10^{-5.7}$, $K_{sp}(\text{PbF}_2) = 10^{-7.4}$, ③为 pH 与 $\text{pc}(\text{Pb}^{2+})$ 的关系, ②为 pH 与 $\text{pc}(\text{Ba}^{2+})$ 的关系。

【解析】根据思路分析可知,①为 pH 与 $p_c(F^-)$ 的关系, $K_{sp}(BaF_2) = 10^{-5.7}$, A、B 正确; ①与②线的交点为 $c(F^-) = c(Ba^{2+}) = \sqrt[3]{K_{sp}(BaF_2)} = 10^{-1.9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_a = 10^{-3.2}$, $c(HF) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 代入 K_a 表达式得 $c(H^+) = 10^{-2.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 pH 为 2.3, C 正确; 当 pH=2 时, $K_a = \frac{c(F^-) \cdot c(H^+)}{c(HF)} = \frac{10^{-2} \times c(F^-)}{0.1} = 10^{-3.2}$, 则 $c(F^-) = 10^{-2.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < c(H^+)$, 溶液中 $c(Ba^{2+}) = \frac{10^{-5.7}}{(10^{-2.2})^2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-1.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > c(H^+)$, 则 $c(Ba^{2+}) > c(H^+) > c(F^-) > c(OH^-)$, D 错误。

7. C 突破点 电离平衡常数、盐溶液中离子浓度大小的比较

思路分析

从图中可知, a 到 c 的过程中, 溶液的电导率逐渐减小, 则溶液中离子浓度逐渐减小, 结合两种反应物可知, a 到 b 段发生反应的方程式为 $NaHC_2O_4 + Ba(OH)_2 = BaC_2O_4 \downarrow + NaOH + H_2O$, 此时, 钡离子沉淀完全, 加入 $NaHC_2O_4$ 溶液的体积为 10 mL, $NaHC_2O_4$ 的物质的量为 0.001 mol, 则生成 0.001 mol 氢氧化钠, b 到 c 段随着 $NaHC_2O_4$ 溶液的继续加入, $NaOH$ 与 $NaHC_2O_4$ 反应生成草酸钠和水, 化学方程式为 $NaHC_2O_4 + NaOH = Na_2C_2O_4 + H_2O$, 此时生成草酸钠物质的量为 0.001 mol; c 到 d 段加入 $NaHC_2O_4$ 后不发生反应, 加入的 $NaHC_2O_4$ 的物质的量为 0.001 mol。

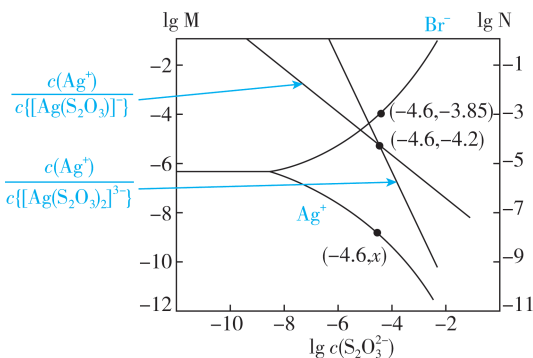
【解析】观察相对电导率曲线可知, c 点后继续加入草酸氢钠溶液, 溶液中实际上是有更多的 Na^+ 、 H^+ 等离子参加导电, 并不单纯是因为 $HC_2O_4^-$ 的导电能力比 $C_2O_4^{2-}$ 强, A 错误; $K_{a1} = \frac{c(HC_2O_4^-) \cdot c(H^+)}{c(H_2C_2O_4)}$, $K_{a2} = \frac{c(C_2O_4^{2-}) \cdot c(H^+)}{c(HC_2O_4^-)}$, 相乘可得 $K_{a1} \times K_{a2} = \frac{c(C_2O_4^{2-}) \cdot c^2(H^+)}{c(H_2C_2O_4)}$, $\frac{c(C_2O_4^{2-}) \cdot c(H^+)}{c(H_2C_2O_4)} = \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{c(H^+)}$, b 到 c 点过程中氢氧化钠逐渐被消耗, 碱性逐渐减弱, $c(H^+)$ 逐渐增大, 则在该过程中该比值应减小而非增大, B 错误; b 点溶液中溶质为 $NaOH$ 和少量 BaC_2O_4 , 此时的溶液为 BaC_2O_4 的饱和溶液, 根据 b 点钡离子浓度为 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可求得 $K_{sp}(BaC_2O_4) = 10^{-8}$, c 点溶液中 $n(Na_2C_2O_4) = 0.001 \text{ mol}$, $c(C_2O_4^{2-}) = \frac{0.001 \text{ mol}}{0.12 \text{ L}}$, 则 $c(Ba^{2+}) = \frac{K_{sp}(BaC_2O_4)}{c(C_2O_4^{2-})} = \frac{10^{-8}}{\frac{0.001}{0.12}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 正确; d 点溶液中溶质为 $Na_2C_2O_4$ 和 $NaHC_2O_4$, 且两者的物质的量均为 0.001 mol, 即两者的浓度相等(暂不考虑水解和电离), 根据草酸一、二两级电离常数可知, $K_h(C_2O_4^{2-}) = \frac{K_w}{K_{a2}} = 10^{-10}$, $K_h(HC_2O_4^-) = \frac{K_w}{K_{a1}} = 10^{-12}$, 即草酸氢根离子的电离程度远大于草酸根离子和草酸氢根离子的水解程度, 则溶液中 $c(C_2O_4^{2-}) > c(HC_2O_4^-)$, D 错误。

8. D 突破点 溶度积常数相关计算、盐溶液中离子浓度大小的比较、化学平衡常数的计算

要点图解

溴化银的饱和溶液中溴离子浓度和银离子浓度相等, 向饱和溶液中滴加硫代硫酸钠溶液时, 溶液中银离子浓度减小、溴离子浓度增大, 溴化银与硫代硫酸钠溶液开始反应时, 溴化银主要转化为 $[Ag(S_2O_3)]^-$, 故开始溶液中

$$\frac{c(Ag^+)}{c\{[Ag(S_2O_3)]^-\}} \text{ 小于 } \frac{c(Ag^+)}{c\{[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}\}}^{\circ}$$



【解析】 $\lg c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = -4.6$ 时, $c(\text{Ag}^+) = 10^x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Br}^-) = 10^{-3.85} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = 10^{-3.85} \times 10^x = 10^{-12.2}$, $x = -8.35$, A 正确; 由图可知, 溶液中 $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 10^{-4.6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶液中溴离子和银离子浓度分别为 $10^{-3.85} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $10^{-8.35} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\frac{c(\text{Ag}^+)}{c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\}} = 10^{-4.2}$, $c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\} = \frac{10^{-8.35}}{10^{-4.2}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-4.15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{AgBr}(\text{s}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq})$ 的平衡常数 $K = \frac{10^{-4.15} \times 10^{-3.85}}{(10^{-4.6})^2} = 10^{1.2}$, B 正确; 根据物料守恒, 坐标 $(-4.6, -4.2)$ 处存在 $c(\text{Br}^-) = c(\text{Ag}^+) + c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\} + c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-\}$, $\frac{c(\text{Br}^-) \times c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\}}{c^2(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})} = 10^{1.2}$, $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\}$ 时, $c(\text{Br}^-) = 10^{1.2} \times c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$, 代入上面的物料守恒式得 $10^{1.2}c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = c(\text{Ag}^+) + c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-\} + c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\}$, 又 $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\}$, 则 $(10^{1.2} - 1) \times c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = c(\text{Ag}^+) + c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-\}$, C 正确; 由坐标 $(-4.6, -4.2)$ 可得 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$ 的平衡常数 $K = 10^{-4.6} \times 10^{-4.2} = 10^{-8.8}$, $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-\}$ 时, $c(\text{Ag}^+) = 10^{-8.8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 对应的横坐标在 $\lg c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = -4.6$ 的右侧, $c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\} > c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-\} = c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$, 由此可得几种离子的浓度大小关系为 $c(\text{Br}^-) > c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\} > c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) > c(\text{Ag}^+)$, D 错误。

全章真题训练

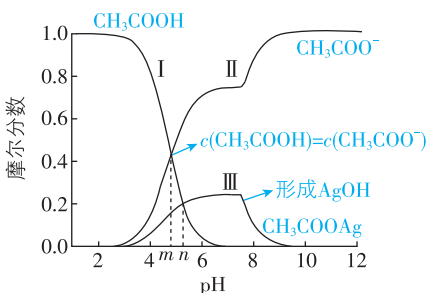
刷真题

刷本源

1. C 命题点 水溶液中的平衡, 涉及平衡图像分析、平衡常数、物料守恒等

要点图解

pH 增大时, CH_3COOH 摩尔分数呈减少趋势, CH_3COO^- 摩尔分数呈增大趋势, 故线 I 代表 CH_3COOH , 线 II 代表 CH_3COO^- , 线 III 代表 CH_3COOAg , pH 接近 8 时, OH^- 浓度较高, 与 Ag^+ 形成 AgOH 沉淀, 导致 CH_3COOAg 减少。



【解析】由要点图解可知,线Ⅱ表示 CH_3COO^- 的变化情况,A 错误;
 $\text{pH}=m$ 时, $c(\text{CH}_3\text{COOH})=c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, CH_3COOH 的电离平衡常

$$\text{数 } K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = c(\text{H}^+) = 10^{-m}, \text{B 错误; 平衡常数 } K =$$

$$\frac{c(\text{CH}_3\text{COOAg})}{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}, \text{ 则 } c(\text{Ag}^+) = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOAg})}{K \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}, \text{ 由 } K_a \text{ 可}$$

$$\text{知, } c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{K_a \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{H}^+)}, \text{ 由于 } K_a = 10^{-m}, \text{pH} = n,$$

$$\text{则 } c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{10^{-m} \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH})}{10^{-n}} = 10^{n-m} \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH}),$$

$$\text{将 } c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \text{ 代入可得 } c(\text{Ag}^+) = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOAg})}{K \cdot 10^{n-m} \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH})}, \text{ 因}$$

$$\text{pH} = n \text{ 时, } c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COOAg}), \text{ 故 } c(\text{Ag}^+) = \frac{10^{m-n}}{K} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{C 正确; pH} > 8 \text{ 时已开始形成 AgOH 沉淀, 结合物}$$

关键点

料守恒可知 $\text{pH}=10$ 时 $c(\text{Ag}^+) + c(\text{CH}_3\text{COOAg}) < 0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 D 错误。

2. BD 命题点 ▶ 水溶液中的离子浓度平衡的图像分析

思路分析

由已知信息知, $K_0 = c(\text{HgI}_2)$, 温度一定时, K_0 为常数, 因此溶液中 $c(\text{HgI}_2)$ 始终不变。 $K_1 = \frac{c(\text{Hg}^{2+}) \cdot c^2(\text{I}^-)}{c(\text{HgI}_2)} = \frac{c(\text{Hg}^{2+}) \cdot c^2(\text{I}^-)}{K_0}$, 即 $c(\text{Hg}^{2+}) \cdot c^2(\text{I}^-) = K_0 \cdot K_1$, $\lg c(\text{Hg}^{2+}) = \lg K_0 + \lg K_1 - 2\lg c(\text{I}^-)$; $K_2 = \frac{c\{[\text{HgI}^+]\} \cdot c(\text{I}^-)}{c(\text{HgI}_2)} = \frac{c\{[\text{HgI}^+]\} \cdot c(\text{I}^-)}{K_0}$, 即 $c\{[\text{HgI}^+]\} \cdot c(\text{I}^-) = K_0 \cdot K_2$, $\lg c\{[\text{HgI}^+]\} = \lg K_0 + \lg K_2 - \lg c(\text{I}^-)$; $K_3 = \frac{c\{[\text{HgI}_3]^{-}\}}{c(\text{HgI}_2) \cdot c(\text{I}^-)} = \frac{c\{[\text{HgI}_3]^{-}\}}{K_0 \cdot c(\text{I}^-)}$, 即 $\frac{c\{[\text{HgI}_3]^{-}\}}{c(\text{I}^-)} = K_0 \cdot K_3$, $\lg c\{[\text{HgI}_3]^{-}\} = \lg K_0 + \lg K_3 + \lg c(\text{I}^-)$; $K_4 = \frac{c\{[\text{HgI}_4]^{2-}\}}{c \cdot c^2(\text{I}^-)} = \frac{c\{[\text{HgI}_4]^{2-}\}}{K_0 \cdot c^2(\text{I}^-)}$, 即 $\frac{c\{[\text{HgI}_4]^{2-}\}}{c^2(\text{I}^-)} = K_0 \cdot K_4$, $\lg c\{[\text{HgI}_4]^{2-}\} = \lg K_0 + \lg K_4 + 2\lg c(\text{I}^-)$ 。因此, $\lg c(\text{Hg}^{2+})$ 、 $\lg c\{[\text{HgI}_3]^{-}\}$ 、 $\lg c\{[\text{HgI}_4]^{2-}\}$ 与 $\lg c(\text{I}^-)$ 的变化关系直线的斜率分别为 -2、-1、1、2。图像中 M 点表示当 $\lg c(\text{I}^-) = a$ 时, $\lg c(\text{Hg}^{2+}) = \lg c(\text{HgI}^+)$ 。

【解析】直线 L 的斜率为 2, 根据思路分析可知 L 表示 $\lg c\{[\text{HgI}_4]^{2-}\}$ 的变化情况, A 正确; $c[\text{HgI}_2(\text{aq})] = K_0$, 在一定温度下是常数, 不随 $c(\text{I}^-)$ 的变化而变化, B 错误; 根据图像分析, M 点存在 $\lg c(\text{Hg}^{2+}) = \lg c\{[\text{HgI}^+]\}$, 即 $\lg K_0 + \lg K_1 - 2\lg c(\text{I}^-) = \lg K_0 + \lg K_2 - \lg c(\text{I}^-)$, 整理得 $\lg c(\text{I}^-) = \lg K_1 - \lg K_2 = \lg \frac{K_1}{K_2}$, 即 $a = \lg \frac{K_1}{K_2}$, C 正确; 若溶液中只含 HgI_2 , 则溶液中 I 元素与 Hg 元素的物质的量之比为 2:1, 由于溶液中 $c(\text{HgI}_2)$ 不变而 $c(\text{I}^-)$ 在变化, 故可能是加入了其他物质, 影响溶液中 I 元素或 Hg 元素的含量, 则溶液中二者物质的量之比可能发生变化, D 错误。

3. D 命题点 ▶ 沉淀溶解平衡曲线及分析

思路分析

随溶液 pH 变化, 曲线①②对应 $c(\text{Sr}^{2+})$ 几乎不变, 则应是 pH 变化过程中含 $\text{SrSO}_4(\text{s})$ 的 Na_2SO_4 溶液中 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 几乎不变。pH 相同时, 溶液中 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 越大, $c(\text{Sr}^{2+})$

越小,故曲线①代表含 $\text{SrSO}_4(\text{s})$ 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液的变化曲线,曲线②代表含 $\text{SrSO}_4(\text{s})$ 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液的变化曲线;同理,曲线③表示含 $\text{SrCO}_3(\text{s})$ 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液的变化曲线,曲线④表示含 $\text{SrCO}_3(\text{s})$ 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液的变化曲线。

【解析】反应 $\text{SrSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{SrCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}$ 的平衡常数

$$K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot c(\text{Sr}^{2+})}{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{Sr}^{2+})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{SrSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{SrCO}_3)}, \text{A 正确; 曲线①代}$$

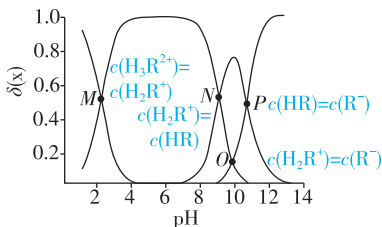
表含 $\text{SrSO}_4(\text{s})$ 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液的变化曲线,则 SrSO_4 的溶度积 $K_{\text{sp}}(\text{SrSO}_4) = 10^{-5.5} \times 0.1 = 10^{-6.5}$, 温度不变,溶度积不变,则溶液 pH 为 7.7 时,含 $\text{SrSO}_4(\text{s})$ 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液

中 $c(\text{Sr}^{2+}) = \frac{10^{-6.5}}{1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-6.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $a = \lg [c(\text{Sr}^{2+}) /$

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}] = \lg 10^{-6.5} = -6.5$, B 正确; 曲线④表示含 $\text{SrCO}_3(\text{s})$ 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液的变化曲线, C 正确; 由题图可知, 浓度均为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 和 Na_2CO_3 的混合溶液中, $\text{SrSO}_4(\text{s})$ 在 $\text{pH} \geq 6.9$ 时转化为 $\text{SrCO}_3(\text{s})$, D 错误。

4. CD 命题点 电解质溶液的离子浓度与图像分析

要点图解



【解析】 H_3RCl_2 在水溶液中存在平衡 $\text{H}_3\text{R}^{2+} \rightleftharpoons$

$\text{H}_2\text{R}^+ \rightleftharpoons \text{HR} \rightleftharpoons \text{R}^-$, 分析图像知, M 点, $c(\text{H}_3\text{R}^{2+}) = c(\text{H}_2\text{R}^+)$,

N 点, $c(\text{H}_2\text{R}^+) = c(\text{HR})$, O 点, $c(\text{H}_2\text{R}^+) = c(\text{R}^-)$, P 点,

$c(\text{HR}) = c(\text{R}^-)$, 若以 m, n, o, p 分别表示 M、N、O、P 点对应的

pH, 则可知 $K_1 = c_{\text{M}}(\text{H}^+) = 10^{-m}$, $K_2 = c_{\text{N}}(\text{H}^+) = 10^{-n}$, $K_3 K_2 =$

$c_{\text{O}}^2(\text{H}^+) = 10^{-2o}$, $K_3 = c_{\text{P}}(\text{H}^+) = 10^{-p}$ 。观察四点对应 pH 知, $m+p <$

$2n$, 则 $K_2^2 < K_1 \cdot K_3$, A 错误; 根据电荷守恒, $c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-) +$

$c(\text{R}^-) = 2c(\text{H}_3\text{R}^{2+}) + c(\text{H}_2\text{R}^+) + c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$, 因为 M 点,

$c(\text{H}_3\text{R}^{2+}) = c(\text{H}_2\text{R}^+)$, 则 $c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{R}^-) = 3c(\text{H}_2\text{R}^+) +$

$c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$, B 错误; 由 A 项分析知, O 点时, $c_{\text{O}}^2(\text{H}^+) = K_2 K_3$,

$\text{pH} = -\lg c_{\text{O}}(\text{H}^+) = -\lg \sqrt{K_2 K_3} = \frac{-\lg K_2 - \lg K_3}{2}$, C 正确; 若溶液中

R 的存在形式全部为 HR, 则 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{Na}^+)$, 向恰好反应生成

HR 的溶液中继续滴加 NaOH 溶液可获得 P 点溶液, 此时 $c(\text{Cl}^-) <$

$c(\text{Na}^+)$, P 点溶液显碱性, 则 $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$, D 正确。

刷借鉴

5. A 命题点 溶液中难溶电解质溶解平衡, 涉及 K_{sp} 计算、电荷守恒、物料守恒、粒子浓度大小关系比较等

要点图解

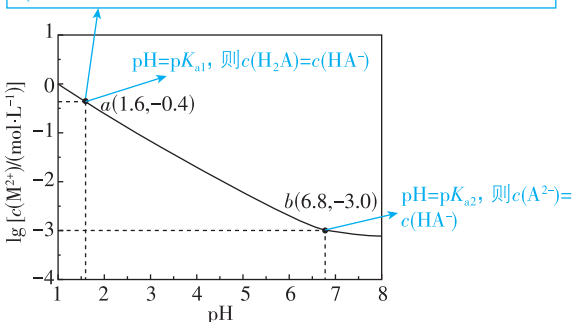
向 MA 粉末中加入稀盐酸后, 由物料守恒可得: $c(\text{M}^{2+}) = c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{H}_2\text{A})$; $K_{\text{a2}} =$

$$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)}, \text{则 } c(\text{HA}^-) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{K_{\text{a2}}}, \text{同理, } c(\text{H}_2\text{A}) =$$

$$\frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}}}, \text{代入物料守恒式可得: } c(\text{M}^{2+}) = c(\text{A}^{2-}) +$$

$$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{K_{\text{a2}}} + \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}}}。$$

将a点数据代入上式可得 $10^{-0.4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = c(\text{A}^{2-}) + \frac{10^{-1.6}c(\text{A}^{2-})}{10^{-6.8}} + \frac{(10^{-1.6})^2c(\text{A}^{2-})}{10^{-1.6} \times 10^{-6.8}}$, $10^{-0.4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10^{-5.2} = 10^{-5.2}c(\text{A}^{2-}) + 2c(\text{A}^{2-})$, 则 $2c(\text{A}^{2-}) \approx 10^{-5.6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{A}^{2-}) \approx \frac{10^{-5.6}}{10^{0.3}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-5.9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{sp}}(\text{MA}) = c(\text{M}^{2+}) \cdot c(\text{A}^{2-}) \approx 10^{-0.4} \times 10^{-5.9} = 10^{-6.3}$ (A正确)



【解析】由题意知, $\text{pH} = 1.6$ 时, 溶液中存在 M^{2+} 、 HA^- 、 H_2A 、 H^+ 、 Cl^- 、 A^{2-} 、 OH^- , 且 $c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{HA}^-)$, $c(\text{A}^{2-}) \approx 10^{-5.9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) \approx c(\text{M}^{2+})$ 、 $c(\text{Cl}^-) - c(\text{H}^+) \approx 2c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) \approx c(\text{M}^{2+}) + c(\text{H}_2\text{A})$, 则 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{M}^{2+})$, B 错误; $\text{pH} = 4.5$ 时, $c(\text{HA}^-) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{K_{\text{a}2}} = \frac{10^{-4.5}c(\text{A}^{2-})}{10^{-6.8}} = 10^{2.3}c(\text{A}^{2-})$, $c(\text{H}_2\text{A}) = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{K_{\text{a}1}K_{\text{a}2}} = \frac{(10^{-4.5})^2 \cdot c(\text{A}^{2-})}{10^{-1.6} \times 10^{-6.8}} = 10^{-0.6}c(\text{A}^{2-})$, 可得 $c(\text{HA}^-) > c(\text{A}^{2-}) > c(\text{H}_2\text{A})$, C 错误; $\text{pH} = 6.8$ 时, 结合物料守恒 $c(\text{M}^{2+}) = c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{H}_2\text{A})$ 及电荷守恒 $c(\text{H}^+) + 2c(\text{M}^{2+}) = 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$ 可得: $c(\text{H}^+) + 2c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$, D 错误。

6. B 命题点 水溶液中的离子平衡图像

要点图解

①第一步: 看大体趋势。首先看四条曲线的趋势, 随着 pH 增大, 曲线 I 呈上升趋势, 曲线 II 先下降再基本不变, 曲线 III 和 IV 则呈下降趋势。

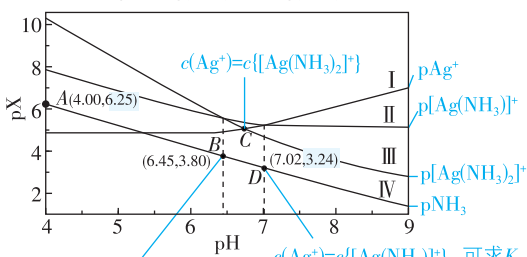
②第二步: 初步定性分析, 根据溶液中各粒子浓度的变化趋势, 找到能够直接确定的曲线。由 NH_4^+ 的水解方程式 $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 可知, 随着 pH 增大, 平衡正向移动, 溶液中 $c(\text{NH}_3)$ 增大, 使反应 $\text{Ag}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ 和 $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 平衡正移, 因此溶液中 $c(\text{NH}_3)$ 、 $c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+\}$ 和 $c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\}$ 都增大, $c(\text{Ag}^+)$ 减小, 即 pAg^+ 增大, 由此可知曲线 I 为 pAg^+ 的变化曲线。

③第三步: 定量分析, 根据题给数据与特殊点判断其他曲线归属。当 $\text{pH} = 4$ 时, 曲线 II、III、IV 对应微粒的浓度数量级都很小, 可认为此时 $c(\text{NH}_4^+)$ 仍为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液中 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = c(\text{NH}_3)$, 则 $K_{\text{h}}(\text{NH}_4^+) = \frac{c(\text{NH}_3) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{NH}_4^+)} = 10^{-9.25}$, 代入 $c(\text{NH}_4^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $c(\text{H}^+) = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 得 $c(\text{NH}_3) = 10^{-6.25} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 与 A 点相符, 则曲线 IV 为 pNH_3 的变化曲线。

④第四步: 比较曲线细节, 综合考虑变化趋势。当 $c(\text{NH}_3)$ 较大时, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ 也会转化为 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, 因此随着 pH 增大, $c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\}$ 增大的程度比 $c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+\}$ 增大的程度大, 所以曲线 II、III 分别为 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ 和 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的变化曲线 (A 正确)。

$$pX = -\lg [c(X)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})]$$

X代表 Ag^+ 、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ 、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 或 NH_3



$c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+\} = c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\}$,
可求 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的 K , 设为 K_3

【解析】 因为溶液体积和 N 元素总物质的量不变, 所以溶液中始

关键点

终存在物料守恒: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3) + c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+\} + 2c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $\text{pH} > 4$ 后始终存在 $c(\text{NH}_4^+) < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 点溶液 $\text{pH} = 7.02$, 因为 $\text{pH} > 7$, 所以 $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$, 则 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + c(\text{OH}^-)$, 即 $c(\text{NH}_4^+) - c(\text{OH}^-) < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - c(\text{H}^+)$, B 错误; 根据要点图解

分析, 由 D 点可得 $K_1 = \frac{c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+\}}{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{NH}_3)} = \frac{1}{c(\text{NH}_3)} = 10^{3.24}$, C 正

确; 同理, 由 B 点可得 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的

平衡常数 $K_3 = \frac{c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\}}{c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+\} \cdot c(\text{NH}_3)} = \frac{1}{c(\text{NH}_3)} = 10^{3.80}$, 而反

应 $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 可由反应 $\text{Ag}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ 与 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 相加而

来, 则 $K_2 = \frac{c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\}}{c(\text{Ag}^+) \cdot c^2(\text{NH}_3)} = K_1 \cdot K_3 = 10^{3.24} \times 10^{3.80} = 10^{7.04}$, C

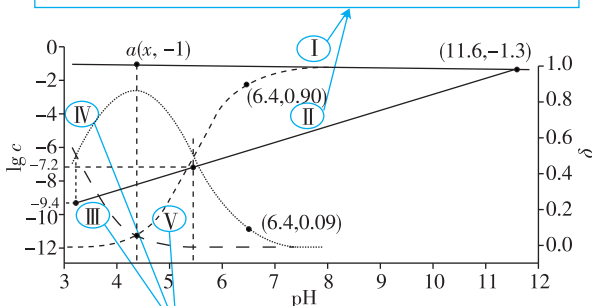
点时 $c(\text{Ag}^+) = c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\}$, 可得 $\frac{1}{c^2(\text{NH}_3)} = 10^{7.04}$, 所以 C

点 $c(\text{NH}_3) = \sqrt{10^{-7.04}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-3.52} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 正确。

7.C 命题点 水溶液中的离子平衡图像, 涉及平衡常数计算、离子浓度大小比较等

要点图解

HL^{2-} 与 L^{3-} 之间存在转化关系: $\text{HL}^{2-} \rightleftharpoons \text{L}^{3-} + \text{H}^+$, 则 pH 较小时, 平衡逆向移动, 以 HL^{2-} 为主, $c(\text{HL}^{2-}) > c(\text{L}^{3-})$, $\lg c(\text{HL}^{2-}) > \lg c(\text{L}^{3-})$, 则曲线 I 代表 $\lg c(\text{HL}^{2-})$, 曲线 II 代表 $\lg c(\text{L}^{3-})$



随 pH 增大, $c(\text{L}^{3-})$ 增大, Cu^{2+} 与 L^{3-} 结合成配离子的反应依次为 $\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{3-} \rightleftharpoons [\text{CuL}]^-$ K 、 $[\text{CuL}]^- + \text{L}^{3-} \rightleftharpoons [\text{CuL}_2]^{4-}$ K' , 因此随 pH 增大, $\delta_{\text{Cu}^{2+}}$ 持续减小(曲线 III), $\delta_{[\text{CuL}]^-}$ 先增大后减小(曲线 IV), $\delta_{[\text{CuL}_2]^{4-}}$ 一直增大(曲线 V)

【解析】 曲线 III 和曲线 IV 的交点代表 $\delta_{\text{Cu}^{2+}} = \delta_{[\text{CuL}]^-}$ 即 $c(\text{Cu}^{2+}) = c([\text{CuL}]^-)$, 由图可知, 此时 $\lg c(\text{L}^{3-}) = -9.4$, 代入平衡常数表达

式得 $K = \frac{c([\text{CuL}]^-)}{c(\text{Cu}^{2+}) \times c(\text{L}^{3-})} = \frac{1}{10^{-9.4}} = 10^{9.4}$, A 正确; 曲线 I 和曲线 II

的交点代表 $\lg c(\text{L}^{3-}) = \lg c(\text{HL}^{2-})$ 即 $c(\text{L}^{3-}) = c(\text{HL}^{2-})$, 此时 $\text{pH} = 11.6$, 代入平衡常数表达式得 $K = \frac{c(\text{L}^{3-}) \times c(\text{H}^+)}{c(\text{HL}^{2-})} = 10^{-11.6}$, B 正确;

曲线 IV 和曲线 V 的交点代表 $\delta_{[\text{CuL}_2]^{4-}} = \delta_{[\text{CuL}]^-}$ 即 $c([\text{CuL}_2]^{4-}) = c([\text{CuL}]^-)$, 此时 $\lg c(\text{L}^{3-}) = -7.2$, 可得 $[\text{CuL}]^- + \text{L}^{3-} \rightleftharpoons [\text{CuL}_2]^{4-}$ 的平衡常数 $K' = \frac{c([\text{CuL}_2]^{4-})}{c([\text{CuL}]^-) \times c(\text{L}^{3-})} = \frac{1}{10^{-7.2}} = 10^{7.2}$, a 点时,

$\delta_{\text{Cu}^{2+}} = \delta_{[\text{CuL}_2]^{4-}}$, 代入 $K \times K' = \frac{c([\text{CuL}]^-)}{c(\text{Cu}^{2+}) \times c(\text{L}^{3-})} \times \frac{c([\text{CuL}_2]^{4-})}{c([\text{CuL}]^-) \times c(\text{L}^{3-})} = \frac{1}{c^2(\text{L}^{3-})} = 10^{9.4} \times 10^{7.2} = 10^{16.6}$, 解得 $c(\text{L}^{3-}) = 10^{-8.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 且 a 点对应 $c(\text{HL}^{2-}) = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 代入 $\text{HL}^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{L}^{3-}$ 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{L}^{3-}) \times c(\text{H}^+)}{c(\text{HL}^{2-})} = 10^{-11.6}$, 计算得 $c(\text{H}^+) = 10^{-4.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 $\text{pH} = 4.3$, C 错误; 当 $\text{pH} = 6.4$ 时, $c(\text{HL}^{2-})$ 最大, 接近 $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 结合 B 项中平衡常数可计算得 $c(\text{L}^{3-}) \approx 10^{-6.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\delta_{[\text{CuL}_2]^{4-}} = 0.90$, $\delta_{[\text{CuL}]^-} = 0.09$, 结合 Cu 元素守恒知, $c([\text{CuL}_2]^{4-}) = 0.90 \times 0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c([\text{CuL}]^-) = 0.09 \times 0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 因此体系中 $c(\text{HL}^{2-}) > c([\text{CuL}_2]^{4-}) > c([\text{CuL}]^-) > c(\text{L}^{3-})$, D 正确。

关键点拨 在解决水溶液中离子平衡问题时, 要随时关注题中所给点的多层含义, 如该题的 a 点不仅能表示该 pH 下的 $\lg c(\text{HL}^{2-})$, 还可以表示溶液中 $c([\text{CuL}]^-)$ 最大时的 pH 及 $c(\text{Cu}^{2+}) = c([\text{CuL}_2]^{4-})$ 时的 pH。

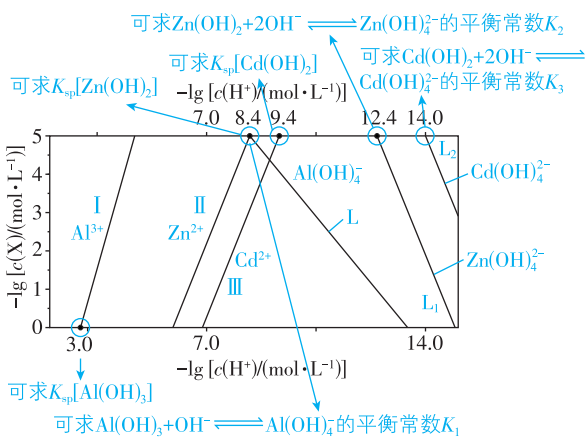
8. B 命题点 水溶液中的离子平衡图像分析, 涉及平衡常数计算、曲线判断等

要点图解

Al^{3+} 水解的方程式为 $\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$, 则 Al^{3+} 的水解常数 $K_h(\text{Al}^{3+}) = \frac{c^3(\text{H}^+)}{c(\text{Al}^{3+})}$, 由此得 $\lg K_h(\text{Al}^{3+}) = 3\lg [c(\text{H}^+)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})] - \lg [c(\text{Al}^{3+})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})]$, 即 $-\lg [c(\text{Al}^{3+})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})] = -3\lg [c(\text{H}^+)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})] +$

易错点

$\lg K_h(\text{Al}^{3+})$, 同理可得 $-\lg [c(\text{Zn}^{2+})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})] = -2\lg [c(\text{H}^+)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})] + \lg K_h(\text{Zn}^{2+})$, $-\lg [c(\text{Cd}^{2+})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})] = -2\lg [c(\text{H}^+)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})] + \lg K_h(\text{Cd}^{2+})$, 观察图像可知曲线 I 对应的 X 代表 Al^{3+} , 又因为 $K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2] < K_{\text{sp}}[\text{Cd}(\text{OH})_2]$, 所以当 $c(\text{OH}^-)$ 相同时, 溶液中 $c(\text{Zn}^{2+}) < c(\text{Cd}^{2+})$, 即 $-\lg [c(\text{H}^+)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})]$ 相同时, $-\lg [c(\text{Zn}^{2+})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})] > -\lg [c(\text{Cd}^{2+})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})]$, 则 II、III 对应的 X 分别为 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 。因为曲线 II 对应的为 Zn^{2+} , 若曲线 L 对应的为 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, 则交点处应同时满足 $K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2] = c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = c[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] \cdot c^2(\text{H}^+)$, 但交点处 $c(\text{OH}^-) \neq c(\text{H}^+)$, 则 $c(\text{Zn}^{2+}) \neq c[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]$, 故曲线 L 对应的不是 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, 已知 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 比 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 更易与碱反应, 即 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 与 OH^- 结合生成 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 对应的 $c(\text{OH}^-)$ 更小, 故曲线 L、 L_1 、 L_2 对应的 X 分别为 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 、 $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ (A 正确)。



【解析】由图像中的点(8.4, 5)得 $K_{sp}[\text{Zn}(\text{OH})_2] = c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = 10^{-5} \times (10^{-5.6})^2 = 10^{-16.2}$, 再由图像中的点(12.4, 5)得 $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 的平衡常数 $K_2 = \frac{c[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{c^2(\text{OH}^-)} = \frac{10^{-5}}{(10^{-1.6})^2} = 10^{-1.8}$, 因为反应 $\text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 可拆分为 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, 所以反应 $\text{Zn}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 的平衡常数 $K = \frac{K_2}{K_{sp}[\text{Zn}(\text{OH})_2]} = \frac{10^{-1.8}}{10^{-16.2}} = 10^{14.4}$, B 错误; 由图像中的点(14.0, 5)得 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 恰好开始溶解时 $\text{pH} = 14.0$, 而由曲线 L 可知, 当 $\text{pH} = 14.0$ 时, $c[\text{Al}(\text{OH})_4^-] > 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可认为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 已全部溶解为 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, 则可以通过碱浸完全分离 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$, C 正确; 由图像中的点(3.0, 0)得 $K_{sp}[\text{Al}(\text{OH})_3] = c(\text{Al}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-) = 1 \times (10^{-11})^3 = 10^{-33}$, Al^{3+} 完全沉淀时 $c(\text{Al}^{3+}) \leq 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{OH}^-) \geq \sqrt[3]{\frac{10^{-33}}{10^{-5}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 10^{-9.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即 $\text{pOH} \leq 9.3$, 则 $\text{pH} \geq 4.7$, 由 $K_{sp}[\text{Zn}(\text{OH})_2] = 10^{-16.2}$ 知, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ 开始沉淀时, $c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{10^{-16.2}}{0.1}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-7.6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即 $\text{pOH} \geq 7.6$, 则 $\text{pH} \leq 6.4$, 因此调节 pH 的范围为 4.7~6.4, 可使浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Zn^{2+} 与 Al^{3+} 完全分离, D 正确。

快解

判断是否能完全分离时, 可读图进行判断, 判断前一产物反应完全的 pH 和后一产物开始反应的 pH 是否存在交集, 若无交集, 即可完全分离。

9. B 命题点 电荷守恒、离子浓度大小比较、沉淀溶解平衡等

【解析】根据溶液中的电荷守恒可知, Na_2S 溶液中存在: $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{S}^{2-})$, A 正确; Na_2S 为强碱弱酸盐, 溶液中存在 S^{2-} 的水解, 由 $K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-12.90}$ 可知, S^{2-} 的水解常数 $K_h(\text{S}^{2-}) = \frac{c(\text{HS}^-) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{S}^{2-})} = \frac{K_w}{K_{a2}(\text{H}_2\text{S})} = 10^{-1.1}$, 根据元素守恒可知, $c(\text{HS}^-) < 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < 10^{-1.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{S}^{2-})} = \frac{10^{-1.1}}{c(\text{HS}^-)} > 1$, 故 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}$ 溶液中离子浓度: $c(\text{OH}^-) > c(\text{S}^{2-})$, B 错误; $K_{sp}(\text{FeS}) = c(\text{Fe}^{2+}) \times c(\text{S}^{2-}) = 10^{-17.20}$, $K_{sp}(\text{CdS}) = c(\text{Cd}^{2+}) \times c(\text{S}^{2-}) = 10^{-26.10}$, $K_{sp}(\text{FeS}) > K_{sp}(\text{CdS})$, 则可发生反应 $\text{Cd}^{2+} + \text{FeS} \rightleftharpoons \text{CdS} + \text{Fe}^{2+}$, 该反应的平衡常数 $K_1 = \frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Cd}^{2+})} = \frac{K_{sp}(\text{FeS})}{K_{sp}(\text{CdS})} = 10^{8.90}$, 反应进行较为完全, 初始时 $c(\text{Cd}^{2+}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 Cd^{2+} 完全转化为 CdS 时 $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} =$

$10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Cd}^{2+}) = \frac{c(\text{Fe}^{2+})}{K_1} = \frac{10^{-2}}{10^{8.90}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-10.90} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 正确; Cd^{2+} 与 H_2S 发生反应 $\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CdS} + 2\text{H}^+$, 反应的平衡常数 $K_2 = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c(\text{H}_2\text{S})} = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-}) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c(\text{H}_2\text{S}) \cdot c(\text{S}^{2-}) \cdot c(\text{HS}^-)} = \frac{K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) \cdot K_{a2}(\text{H}_2\text{S})}{K_{sp}(\text{CdS})} = \frac{10^{-6.97} \times 10^{-12.90}}{10^{-26.10}} = 10^{6.23}$, 由题意知, H_2S 饱和溶液中 $c(\text{H}_2\text{S}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $\frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{Cd}^{2+})} = K_2 \cdot c(\text{H}_2\text{S}) = 10^{5.23}$, $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-6.97}$, H_2S 电离程度小, 则溶液中 $c(\text{H}^+) < 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) > c^2(\text{H}^+) > c(\text{Cd}^{2+})$, D 正确。

10. B 命题点 水溶液中的平衡

【解析】99% 的 X、Y 转化为配离子时, 溶液中 $\frac{c(\text{X})}{c(\text{X 配离子})} = \frac{c(\text{Y})}{c(\text{Y 配离子})} = \frac{1\%}{99\%}$, 则 $\lg \frac{c(\text{X})}{c(\text{X 配离子})} = \lg \frac{c(\text{Y})}{c(\text{Y 配离子})} \approx -2$, 根据图像可知, 纵坐标约为 -2 时, 溶液中 $-\lg c_{\text{X}}(\text{CN}^-) > -\lg c_{\text{Y}}(\text{CN}^-)$, 则溶液中 CN^- 的平衡浓度: $\text{X} < \text{Y}$, A 错误。Q 点时, $\lg \frac{c(\text{X})}{c(\text{X 配离子})} = \lg \frac{c(\text{Z})}{c(\text{Z 配离子})}$, 即 $\frac{c(\text{X})}{c(\text{X 配离子})} = \frac{c(\text{Z})}{c(\text{Z 配离子})}$, 加入少量可溶性 Y 盐后, 会消耗 CN^- 形成 Y 配离子, 使得溶液

中 $c(\text{CN}^-)$ 减小 (沿横坐标轴向右移动), $\lg \frac{c(\text{X})}{c(\text{X 配离子})}$ 与 $\lg \frac{c(\text{Z})}{c(\text{Z 配离子})}$ 曲线在 Q 点相交后, 随着 $-\lg c(\text{CN}^-)$ 继续增大, X 对应曲线位于 Z 对应曲线上方, 即 $\lg \frac{c(\text{X})}{c(\text{X 配离子})} > \lg \frac{c(\text{Z})}{c(\text{Z 配离子})}$, 则 $\frac{c(\text{X})}{c(\text{X 配离子})} > \frac{c(\text{Z})}{c(\text{Z 配离子})}$, B 正确。设金属离子形成配离子的离子方程式为 $\text{金属离子} + m\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{配离子}$, 则平衡常数 $K = \frac{c(\text{配离子})}{c(\text{金属离子}) \cdot c^m(\text{CN}^-)}$, $\lg K = \lg \frac{c(\text{配离子})}{c(\text{金属离子})} - m \lg c(\text{CN}^-) = -\lg \frac{c(\text{金属离子})}{c(\text{配离子})} - m \lg c(\text{CN}^-)$, 即 $\lg \frac{c(\text{金属离子})}{c(\text{配离子})} = -m \lg c(\text{CN}^-) - \lg K$, 故 X、Y、Z 三种金属离子形成配离子时结合的 CN^- 越多, 对应 $\lg \frac{c(\text{金属离子})}{c(\text{配离子})} \sim -\lg c(\text{CN}^-)$ 曲线斜率越大, 由题图知, 曲线斜率: $\text{Y} > \text{Z}$, 则由 Y、Z 制备等物质的量的配离子时, 消耗 CN^- 的物质的量: $\text{Z} < \text{Y}$, C 错误。由 P 点状态移动到形成 Y 配离子的反应的平衡状态时, $-\lg c(\text{CN}^-)$

不变, $\lg \frac{c(\text{Y})}{c(\text{Y 配离子})}$ 增大, 即 $c(\text{Y})$ 增大、 $c(\text{Y 配离子})$ 减小, 则 P 点状态 Y 配离子的解离速率 $>$ 生成速率, D 错误。

关键点

11. D 命题点 沉淀溶解平衡、电解质溶液等

要点图解

随着 pH 增大, Pb^{2+} 的浓度减小, $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 的浓度先增大后减小, PbCO_3 的物质的量先增大后减小, $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 的浓度增大。

【解析】pH=6.5 时, $\delta(\text{Pb}^{2+}) > 50\%$, 即 $c(\text{Pb}^{2+}) > \frac{c_0(\text{Pb}^{2+})}{2} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_{sp}(\text{PbCO}_3)}{c(\text{Pb}^{2+})} < \frac{10^{-12.1}}{1.0 \times 10^{-5}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.0 \times$

$10^{-7.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 $c(\text{CO}_3^{2-}) < c(\text{Pb}^{2+})$, A 正确; 当 $\delta(\text{Pb}^{2+}) = \delta(\text{PbCO}_3)$ 时, 设溶液体积为 V , 根据 Pb 原子守恒, 可得 $c(\text{Pb}^{2+}) + \frac{n(\text{PbCO}_3)}{V} + c[\text{Pb}(\text{OH})^+] + c[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2] = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot$

L^{-1} , $c(\text{Pb}^{2+}) = \frac{n(\text{PbCO}_3)}{V}$, 则 $c(\text{Pb}^{2+}) < 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, B 正确; 由

物料守恒可知, $n(\text{ClO}_4^-) = 2n(\text{Pb}^{2+}) + 2n[\text{Pb}(\text{OH})^+] + 2n(\text{PbCO}_3) + 2n[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2]$, 则 $n(\text{ClO}_4^-) > 2n(\text{Pb}^{2+}) + 2n[\text{Pb}(\text{OH})^+] + 2n[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2]$, 故 $c(\text{ClO}_4^-) > 2c(\text{Pb}^{2+}) + 2c[\text{Pb}(\text{OH})^+] + 2c[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2]$, 即 $2c(\text{Pb}^{2+}) + c[\text{Pb}(\text{OH})^+] < 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{ClO}_4^-)$, C 正确; NaHCO_3 溶液中 HCO_3^- 的水解平衡常数为

$\frac{K_w}{K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{1 \times 10^{-14}}{10^{-6.4}} = 10^{-7.6} > K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3)$, NaHCO_3 溶液呈碱

性, $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)}$, 由于 HCO_3^-

的水解和电离都是微弱的, 则饱和 NaHCO_3 溶液的 pH 约为 $\frac{\text{p}K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) + \text{p}K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3)}{2} = 8.35$, 说明加入少量 NaHCO_3 固

体, 溶液 pH 稍有增大, 由题图可知, 当 pH 由 8 稍微增大时, PbCO_3 的物质的量也略有增加, 即 PbCO_3 不会溶解, D 错误。

12. C 命题点 溶液中微粒浓度大小比较、物料守恒等

要点图解

随着 pH 增大, $c(\text{OH}^-)$ 增大, Mn^{2+} 逐渐转化为 MnOH^+ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 具有两性, 随着 pH 继续增大, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 会转化为 HMnO_2^- 、 MnO_2^{2-} 、 $\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}$, 故曲线 x、y、z 分别为 $\delta(\text{Mn}^{2+})$ 、 $\delta(\text{MnOH}^+)$ 和 $\delta(\text{HMnO}_2^-)$ (A 错误)。

【解析】 $\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MnOH}^+ + \text{H}^+$, P 点时 $\delta(\text{Mn}^{2+}) = \delta(\text{MnOH}^+)$, 则 $c(\text{Mn}^{2+}) = c(\text{MnOH}^+)$, 又因为 P 点对应溶液中 $c(\text{H}^+) = 10^{-10.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可得 $K_{h1}(\text{Mn}^{2+}) = 10^{-10.2}$, O 点对应溶液中含锰离子只有 Mn^{2+} 和 MnOH^+ , $\delta(\text{Mn}^{2+}) = 0.6$, 则 $\delta(\text{MnOH}^+) = 0.4$, $c(\text{H}^+) = K_{h1}(\text{Mn}^{2+}) \times \frac{c(\text{Mn}^{2+})}{c(\text{MnOH}^+)} = \frac{\delta(\text{Mn}^{2+})}{\delta(\text{MnOH}^+)} \times$

$K_{h1}(\text{Mn}^{2+}) = \frac{3}{2} \times 10^{-10.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, B 错误; 结合 B 项分析及物料

守恒可得, P 点对应溶液中 $c(\text{SO}_4^{2-}) = c(\text{Mn}^{2+}) + c(\text{MnOH}^+) = 2c(\text{Mn}^{2+})$, 根据电荷守恒可得, $c(\text{H}^+) + 2c(\text{Mn}^{2+}) + c(\text{MnOH}^+) + c(\text{K}^+) = c(\text{OH}^-) + 2c(\text{SO}_4^{2-})$, 将 $c(\text{Mn}^{2+}) = c(\text{MnOH}^+)$ 与 $c(\text{SO}_4^{2-}) = 2c(\text{Mn}^{2+})$ 代入可得 $c(\text{H}^+) + c(\text{K}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Mn}^{2+})$, 此时溶液呈碱性, 即 $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$, 则 $c(\text{Mn}^{2+}) < c(\text{K}^+)$, C 正确; Q 点 Mn 元素的存在形式为 Mn^{2+} 、 MnOH^+ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 HMnO_2^- 、 $\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}$ 、 MnO_2^{2-} , 由物料守恒可得 $c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{MnOH}^+) + c(\text{HMnO}_2^-) + c[\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}] + c(\text{MnO}_2^{2-})$, 又因为 $c(\text{MnOH}^+) = c(\text{HMnO}_2^-)$, $c[\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}] \approx c(\text{MnO}_2^{2-})$, 则 $c(\text{SO}_4^{2-}) > 2c(\text{MnOH}^+) + 2c(\text{MnO}_2^{2-})$, D 错误。