

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** ▶ 弱电解质电离平衡的影响因素、弱电解质在水溶液中的电离平衡

【解析】加 NaOH, $c(\text{OH}^-)$ 增大, 平衡逆向移动, $c(\text{NH}_4^+)$ 减小, A 错误; 加盐酸, H^+ 消耗 OH^- , 平衡正向移动, $c(\text{NH}_4^+)$ 增大, B 错误; 加 NH_4Cl , $c(\text{NH}_4^+)$ 增大, 平衡逆向移动, C 正确; 加同浓度氨水, $c(\text{NH}_4^+)$ 不变, 平衡不移动, D 错误。

2. A **考查点** ▶ 物质水溶液的导电性、浓度对化学反应速率的影响、一元强酸与一元弱酸的比较

【解析】盐酸的浓度和体积与醋酸相同, 则酸的物质的量相同, 与镁反应生成氢气的量相同, 换成镁粉后, 反应速率加快, 但产生氢气的物质的量不变, A 正确; 冰醋酸中没有能自由移动的离子, 不导电, B 错误; HCl 为强电解质, 完全电离, 醋酸为弱电解质, 不完全电离, 则同浓度下, 盐酸中 $c(\text{H}^+)$ 大于醋酸中 $c(\text{H}^+)$, 盐酸的反应速率快, C 错误; 金属与酸反应放热, 温度升高, D 错误。

3. D **考查点** ▶ 强、弱电解质溶液的稀释和电离程度的比较

【解析】③④中分别加入适量的醋酸钠晶体后, ③中醋酸根离子浓度增大, 醋酸电离平衡逆向移动, 氢离子浓度减小, 溶液的 pH 增大, ④中醋酸根离子和氢离子反应, 生成醋酸分子, 氢离子浓度减小, 溶液的 pH 增大, A 正确。②③两溶液等体积混合, 由于醋酸的物质的量远大于氢氧化钠的物质的量, 混合后溶液显酸性, 因此溶液中 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, B 正确。四种溶液分别加水稀释 10 倍, 一水合氨电离程度增大, 因此氨水中氢氧根离子浓度大于氢氧化钠溶液中氢氧根离子浓度; 醋酸电离程度增大, 因此醋酸溶液中氢离子浓度大于盐酸中氢离子浓度, 稀释后的四种溶液的 pH 大小: ① > ② > ④ > ③, C 正确。氨水中的溶质一水合氨是弱碱, 部分电离, 盐酸中的溶质氯化氢全部电离, ①④两溶液中溶质的电离程度不相同, D 错误。

4. C **突破点** ▶ 利用电离常数判断溶液中离子能否大量共存

题眼透视

酸的电离常数越大, 酸性越强。酸性越强
关键点

弱: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 > \text{HC}_2\text{O}_4^- > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HCO}_3^-$, 酸性强的酸可以制备酸性弱的酸。

【解析】 CO_3^{2-} 和 HC_2O_4^- 可以反应, 生成 HCO_3^- 或 H_2CO_3 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, A 错误; HCO_3^- 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 可以反应, 生成 HC_2O_4^- 或 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和 H_2CO_3 , B 错误; HCO_3^- 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 不反应, C 正确; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 可以反应, 生成 HC_2O_4^- , D 错误。

刷有所得

电离常数的应用

(1) 判断弱酸(或弱碱)的酸性(或碱性)的相对强弱,电离常数越大,酸性(或碱性)越强。

(2) 判断复分解反应能否发生,一般符合“强酸制弱酸”的规律。如: $K_a(\text{HF}) > K_a(\text{HClO})$, 则 NaF 与 HClO 不反应。

(3) 判断微粒浓度比值的变化,如 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液

加水稀释: $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_a}{c(\text{H}^+)}$, 稀释

时, $c(\text{H}^+)$ 减小, K_a 不变, 则 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ 变大。

5. A 考查点 ▶ 电离平衡常数及其影响因素

【解析】中和反应与酸、碱的物质的量及反应的化学计量数有关, 等浓度、等体积的 CH_3COOH 和 HF 溶液中酸的物质的量相等, 所需等浓度的 NaOH 溶液的体积也相等, A 正确; 酸性越弱, 相应等物质的量浓度的酸根离子的水解程度越大, 由于 $K_a: \text{CH}_3\text{COOH} < \text{HF}$, 则酸性: $\text{CH}_3\text{COOH} < \text{HF}$, 水解程度: $\text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^-$, 所以溶液的 $\text{pH}: \text{CH}_3\text{COONa} > \text{NaF}$, B 错误; 电离平衡常数只与温度有关, 温度不变, 则电离平衡常数不变, C 错误; 电离平衡常数越大, 酸性越强, 酸性: $\text{CH}_3\text{COOH} < \text{HF}$, 根据“强酸制弱酸”规律可知题述反应不能发生, D 错误。

6. C 考查点 ▶ 弱电解质的电离平衡及其影响因素

【解析】 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 是盐, 在水中完全电离, 电离方程式为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{Cl}^-$, A 错误; 甲胺 (CH_3NH_2) 的水合物是一种弱碱, 在水溶液中部分电离, 则 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{NH}_2$ 水溶液的 $\text{pH} < 12$, B 错误; 甲胺 (CH_3NH_2) 的水合物是一种弱碱, 甲胺水溶液加水稀释, 碱性变弱, pH 降低, C 正确; $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 水溶液中主要存在 Cl^- 和 CH_3NH_3^+ , CH_3NH_3^+ 会发生水解使得溶液显酸性, 故溶液中 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, D 错误。

刷提分

1. D 考查点 ▶ 一元强酸与一元弱酸的比较、弱电解质在水溶液中的电离平衡

【解析】醋酸属于弱电解质, 稀释时会使电离平衡正向移动, 电离出 H^+ , 故稀释相同倍数时醋酸中 $c(\text{H}^+)$ 的变化要比盐酸中 $c(\text{H}^+)$ 的变化小一些, 即曲线 I 表示盐酸的变化曲线, 曲线 II 表示醋酸的变化曲线, A 错误; a 点、b 点表示溶液稀释相同倍数, 溶质的物质的量没有发生变化, 都等于稀释前的物质的量, 稀释前两溶液中 $c(\text{H}^+)$ 相同, 但 CH_3COOH 为弱酸, 故稀释前 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{HCl})$, 即完全中和时, a 点对应溶液消耗 NaOH 的物质的量多, B、C 错误; 溶液的导电能力主要与溶液中离子的浓度有关, 离子浓度越大, 导电能力越强, 离子浓度: $b > c$, 故导电能力: $b > c$, D 正确。

关键点

刷有所得

1. 物质的量浓度相同的盐酸和醋酸的性质比较

(1) $c(\text{H}^+)$ 的大小: 因为 HCl 是全部电离, 而醋酸是部分电离, 故盐酸的 $c(\text{H}^+)$ 大于醋酸。

(2) 与活泼金属反应的速率: 在其他条件相同的情况下, 活泼金属与酸反应的速率主要取决于溶液中 $c(\text{H}^+)$ 的大小。开始时, 盐酸的 $c(\text{H}^+)$ 大于醋酸, 盐酸与金属的反应速率较大, 随着反应的进行两者的反应速率都逐渐减小, 但醋酸减小得较慢, 因为醋酸还有一个电离的过程, 故随着反应进行, 醋酸的反应速率逐渐大于盐酸。

(3) 中和碱的能力: 酸碱是否完全中和, 取决于其物质的量与反应的化学计量数, 即中和等物质的量的 NaOH 时, 需盐酸的体积和醋酸的体积相同, 也就是说物质的量相同的盐酸和醋酸中和碱的能力是相同的, 至于反应后溶液的酸碱性则是由生成的盐的性质来决定。

(4) 与足量活泼金属反应产生氢气的量: 氢气的量取决于酸的初始物质的量及其元数, 所以当溶液的体积相等时, 两者产生氢气的量相同。

2. pH 相同的盐酸和醋酸的性质比较

(1) 物质的量浓度: pH 相同即 $c(\text{H}^+)$ 相同, 由于 HCl 是全部电离, 而醋酸是部分电离, 所以盐酸的浓度小于醋酸。

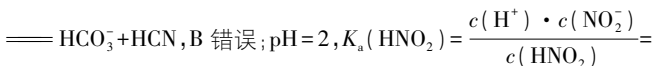
(2) 与活泼金属反应的速率: 开始时由于盐酸和醋酸的 $c(\text{H}^+)$ 相同, 则与活泼金属反应时开始的反应速率是相同的。但在整个反应过程中醋酸的反应速率减小得较慢, 故醋酸的反应速率大于盐酸, 即制取相同体积的气体, 醋酸用的时间少。

(3) 中和碱的能力: 中和等物质的量的 NaOH 时, 所需盐酸和醋酸的物质的量相同。因为当 pH 相同时, 盐酸的浓度小于醋酸, 故中和等物质的量的 NaOH 时所需盐酸的体积大于醋酸的体积。

(4) 与足量活泼金属反应产生氢气的量: 当溶液的体积相等时, 醋酸的物质的量大, 且 HCl 与 CH_3COOH 均为一元酸, 所以醋酸产生氢气的量大。

2. C 突破点 ▶ 电离平衡常数的应用、电离度的计算

【解析】电离平衡常数: $\text{HCN} < \text{HNO}_2$, 二者均为一元弱酸, 则等浓度溶液中 HNO_2 的 pH 更小, A 错误; 由 $K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) < K_a(\text{HCN}) < K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3)$ 可知, 酸性: $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HCN} > \text{HCO}_3^-$, 因此 NaCN 溶液与少量 CO_2 (可看作 H_2CO_3) 反应的离子方程式为 $\text{CN}^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$



$$7.2 \times 10^{-4} \approx \frac{10^{-2} \times c(\text{NO}_2^-)}{0.1}, \text{则 } c(\text{NO}_2^-) \approx 7.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{HNO}_2$$

$$\text{电离度} = \frac{c(\text{NO}_2^-)}{0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% \approx \frac{7.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% =$$

7.2%, C 正确; $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) > K_a(\text{HCN})$, 故结合 H^+ 的能力: $\text{HCO}_3^- < \text{CN}^-$, D 错误。

刷有所得

电离常数 (K_a) 与电离度 (α) 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

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

3. C 突破点 ▶ 强碱、弱碱溶液的稀释图像分析

【解析】由图知，稀释相同倍数时，曲线Ⅱ pH 的变化量大于曲线Ⅰ，故曲线Ⅰ表示 MOH 溶液，曲线Ⅱ表示 NaOH 溶液，A 错误；未稀释前，pH 相同、体积均为 V_0 ，故 $c(\text{Na}^+) = c(\text{M}^+)$ ，但由于 MOH 为一元弱碱，部分电离，故 $c(\text{Na}^+) = c(\text{M}^+) < c(\text{MOH})$ ，B 错误；a、c 两点溶液的 pH 相同， $c(\text{OH}^-)$ 相同，在 NaOH 溶液中，由电荷守恒得 $c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$ ，在 MOH 溶液中，由电荷守恒得 $c(\text{OH}^-) = c(\text{M}^+) + c(\text{H}^+)$ ，故离子总浓度相同，C 正确；加水稀释过程中， $c(\text{OH}^-)$ 逐渐减小， $\frac{1}{c(\text{OH}^-)}$ 逐渐增大，而由于温度不变， $\frac{c(\text{MOH})}{c(\text{M}^+)} \times \frac{1}{c(\text{OH}^-)} = \frac{1}{K_b}$ 不变，故 $\frac{c(\text{MOH})}{c(\text{M}^+)}$ 逐渐减小，D 错误。

4. C 突破点 ▶ 分布分数曲线分析

题眼透视

甘氨酸中含有氨基和羧基，氨基显碱性，羧基显酸性，在酸性条件下，存在的形式为 $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$ ，随着 pH 增大，逐步转化成 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ，最终转化成 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ ，从而确定曲线 a 代表 $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$ ，曲线 b 代表 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ，曲线 c 代表 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ 。

【解析】甘氨酸含有氨基和羧基，故具有两性，A 正确；由题眼透视可知，曲线 c 代表 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ ，B 正确；分析曲线 a、b 的交点可知 pH = 2.35 时， $c(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}) = c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH})$ ， $K = c(\text{OH}^-) = \frac{10^{-14}}{10^{-2.35}} = 10^{-11.65}$ ，C 错误； $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOK}$ 溶液中 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ 会发生水解，故 $c(\text{K}^+) > c(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-)$ ，水解后溶液显碱性，故 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ ，水解是微弱的，则 $c(\text{K}^+) > c(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ ，D 正确。

5. D 创新点 ▶ 命题方式创新：体系中存在隔膜

【解析】平衡时，溶液Ⅱ中 pH = 6， $c(\text{H}^+) = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $K_a(\text{HB}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{B}^-)}{c(\text{HB})} = 5 \times 10^{-6}$ ，代入可得 $c_{\text{II}}(\text{B}^-) = 5c_{\text{II}}(\text{HB})$ ，A 正确；由溶液Ⅰ中平衡时 pH = 5 及 $K_a(\text{HA}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = 10^{-5}$ 可知， $c_{\text{I}}(\text{HA}) = c_{\text{I}}(\text{A}^-)$ ，因此溶液Ⅰ中 HA 的电离度为 $\frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA}) + c(\text{A}^-)} = 0.5$ ，B 正确；未电离的 HA、HB 可自由穿过隔膜，故平衡时 $c_{\text{I}}(\text{HA}) = c_{\text{II}}(\text{HA})$ ， $c_{\text{I}}(\text{HB}) = c_{\text{II}}(\text{HB})$ ，由溶液Ⅱ中的 $c(\text{H}^+) = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $K_a(\text{HA}) = 10^{-5}$ 知， $c_{\text{II}}(\text{A}^-) = 10c_{\text{II}}(\text{HA})$ ，则 $c_{\text{II}}(\text{A}^-) = 10c_{\text{I}}(\text{A}^-)$ ，故 $c_{\text{I}}(\text{A}^-) : c_{\text{II}}(\text{A}^-) = 1 : 10$ ，C 正确；平衡时，溶液Ⅰ中 pH = 5， $c(\text{H}^+) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $K_a(\text{HB}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{B}^-)}{c(\text{HB})} = 5 \times 10^{-6}$ ，代入可得 $c_{\text{I}}(\text{B}^-) = 0.5c_{\text{I}}(\text{HB})$ ，结合溶液Ⅰ中 $c_{\text{I}}(\text{HA}) = c_{\text{I}}(\text{A}^-)$ ，溶液Ⅱ中 $c_{\text{II}}(\text{B}^-) = 5c_{\text{II}}(\text{HB})$ 、 $c_{\text{II}}(\text{A}^-) = 10c_{\text{II}}(\text{HA})$ ，且 $c_{\text{总}}(\text{HA}) = c_{\text{总}}(\text{HB})$ 可得 $c_{\text{总}}(\text{HA}) = c_{\text{I}}(\text{HA}) + c_{\text{II}}(\text{HA}) + c_{\text{I}}(\text{A}^-) + c_{\text{II}}(\text{A}^-) = 13c_{\text{I}}(\text{HA})$ ， $c_{\text{总}}(\text{HB}) = c_{\text{I}}(\text{HB}) + c_{\text{II}}(\text{HB}) + c_{\text{I}}(\text{B}^-) + c_{\text{II}}(\text{B}^-) = 7.5c_{\text{II}}(\text{HB})$ ，即 $13c_{\text{I}}(\text{HA}) = 7.5c_{\text{II}}(\text{HB})$ ，因此 $c_{\text{I}}(\text{HA}) : c_{\text{II}}(\text{HB}) = 15 : 26$ ，D 错误。

第2节 水的电离和溶液的 pH 中和滴定

刷基础

1. C 考点 ▶ 水的离子积、溶液酸碱性的判断

【解析】由 $K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ 可得：313 K 时 $c(\text{OH}^-) =$

$\frac{K_w}{c(\text{H}^+)} = \frac{2.9 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-7}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.9 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$, 溶液呈碱性。

2. D 考查点 ▶ 滴定指示剂选择

【解析】溶液中的铁离子能与硫氰酸根离子反应生成红色的硫氰化铁, 所以用硫酸铁铵溶液滴定 Ti^{2+} 时, 可以选用硫氰化钾溶液作指示剂, A 正确; 强酸溶液与弱碱溶液反应得到的强酸弱碱盐水解使溶液呈酸性, 所以滴定时应选用甲基橙作指示剂, B 正确; 淀粉遇碘水变蓝色, 所以用硫代硫酸钠溶液滴定碘水时, 应选用淀粉溶液作指示剂, C 正确; 盐酸与氨水反应生成的氯化铵水解使溶液呈酸性, 所以滴定时应选用甲基橙作指示剂, 若选择酚酞作指示剂会使测定结果偏小, D 错误。

3. C 考查点 ▶ 酸碱中和滴定

【解析】25 °C 时, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸 $\text{pH} = 1$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸 $\text{pH} > 1$, 由题图 $V(\text{NaOH 溶液}) = 0 \text{ mL}$ 时对应 pH 可知 I 为醋酸的滴定曲线, II 为盐酸的滴定曲线, A 正确; II 为盐酸的滴定曲线, 强碱滴定强酸时指示剂可选酚酞或甲基橙, B 正确; 盐酸和醋酸达到滴定终点时消耗等量 NaOH , 此时醋酸转化为醋酸钠溶液, 溶液呈碱性, 若使 $\text{pH} = 7$, 则醋酸溶液中需要少加 NaOH , C 错误; 滴定过程中, 眼睛需注视锥形瓶内溶液颜色变化, 以便及时判断滴定终点, D 正确。

4. D 考查点 ▶ 水的电离程度判断

【解析】随着 NaOH 溶液的加入, 滴定终点附近溶液的导电能力逐渐增强, 说明原 HA 溶液中的酸未完全电离, 即 HA 为一元弱酸, A 错误; a 点对应溶液中的溶质为 NaA 和 HA , 由电荷守恒可知, 此时 $c(\text{A}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+)$, 此时溶液 $\text{pH} = 7$, 则 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{A}^-) = c(\text{Na}^+)$, 但无法判断两者相等, B 错误; 根据 b 点溶液导电能力突变可知, b 点 NaOH 与 HA 完全中和, a 点溶液显中性, 说明 HA 未完全中和, 则 $V_2 < V_3$, C 错误; a 点溶液中溶质为 HA 和 NaA , b 点溶液中溶质为 NaA , c 点溶液中溶质为 NaA 和 NaOH , 酸和碱抑制水的电离, 能够水解的盐能促进水的电离, 因此 a 、 b 、 c 三点中 b 点对应的溶液水的电离程度最大, D 正确。

5. A 考查点 ▶ 水的电离、溶液 pH 的影响因素、酸碱中和滴定

【解析】苯甲酸是一种弱酸, 苯甲酸钠属于强碱弱酸盐, 苯甲酸钠溶液由于 PhCOO^- 的水解而呈碱性, 稀释苯甲酸钠溶液, 促进 PhCOO^- 的水解, 溶液中 $n(\text{OH}^-)$ 增大, 由于 $n(\text{OH}^-)$ 的增大幅度小于溶液体积的增大幅度, 故 $c(\text{OH}^-)$ 减小, 则 $c(\text{H}^+)$ 增大, 溶液的 pH 减小, A 正确; 苯甲酸钠溶液中存在电荷守恒: $c(\text{PhCOO}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+)$, 由于 PhCOO^- 的水解是微弱的, $c(\text{PhCOO}^-) > c(\text{PhCOOH})$, 则 $c(\text{PhCOOH}) + c(\text{OH}^-) < c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+)$, B 错误; 苯甲酸溶液中苯甲酸电离出的 H^+ 抑制水的电离, 常温下, $1 \text{ L pH} = 4.0$ 的苯甲酸溶液中水电离出的 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 错误; NaOH 与苯甲酸恰好完全反应生成苯甲酸钠和水, 溶液呈碱性, 用 NaOH 溶液滴定苯甲酸溶液时应选择碱性范围内发生颜色变化的指示剂, 可选用酚酞作指示剂, 不能选用甲基橙作指示剂, D 错误。

6. C 考查点 ▶ 水的电离、溶液 pH 的判断、离子浓度间关系

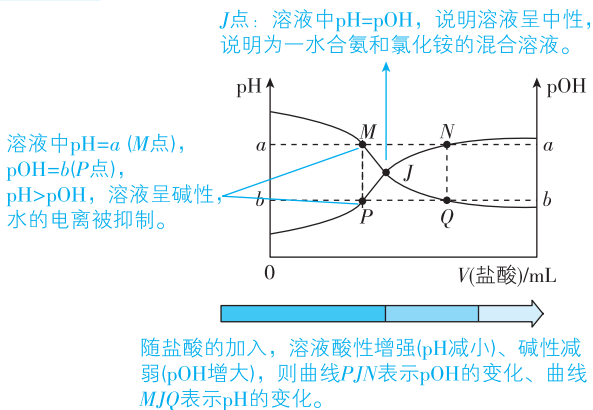
【解析】由曲线变化趋势可知 C 点为 NaOH 与 CH_3COOH 恰好完全反应的点, 溶质为 CH_3COONa , $V_1 = 20$, C 点前, 加入的 $V(\text{CH}_3\text{COOH 溶液}) < 20 \text{ mL}$, B 点溶质为 NaOH 、 CH_3COONa , 溶液呈碱性, $\text{pH} > 7$, A、B 错误; D 点溶质为 CH_3COONa 、 CH_3COOH , 溶

液呈中性,则对应的溶液中: $c(\text{OH}^-)=c(\text{H}^+)$,C 正确;溶液中存在电荷守恒: $c(\text{H}^+)+c(\text{Na}^+)=c(\text{OH}^-)+c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$,C 点恰好反应生成醋酸钠,醋酸根离子水解,溶液显碱性, $c(\text{H}^+)<c(\text{OH}^-)$,则对应的溶液中: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)<c(\text{Na}^+)$,D 错误。

刷提分

1. D 突破点 ▶ pH 及 pOH 的计算、溶液中水的电离程度的判断

题图解读



【解析】曲线 PJN 表示的是 pOH 的变化, A 正确; 由题图可知, M 点 $\text{pH}=a$, P 点 $\text{pOH}=b$, 则溶液中氢离子浓度为 $10^{-a} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-14+b} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $a+b=14$, B 正确; 由题图解读可知, J 点溶液中 $\text{pH}=\text{pOH}$, 说明溶液呈中性, 为一水合氨和氯化铵的混合溶液, M 点为一水合氨和氯化铵的混合溶液, $\text{pH}>\text{pOH}$, 溶液呈碱性, 水的电离被抑制, 所以 M 点水的电离程度小于 J 点, C 正确; 曲线 MJQ 表示溶液中 pH 的变化, 由题图解读可知, J 点为一水合氨和氯化铵的混合溶液, 且溶液呈中性, 则交点 J 对应的加入盐酸体积小于 20 mL , D 错误。

2. D 突破点 ▶ 电离平衡常数及其影响因素、影响水电离的因素、盐类水解规律理解及应用、溶液中水的电离程度及计算

【解析】 $K_b = \frac{c(\text{RNH}_3^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{RNH}_2)}$, 当 $c(\text{RNH}_3^+) : c(\text{RNH}_2) =$

$1 : 1$ 时, $K_b = c(\text{OH}^-)$, 由图可知, 曲线 I 中 $c(\text{RNH}_3^+\text{Cl}^-) : c(\text{RNH}_2) = 1 : 1$, 在此体系中, 存在电荷守恒: $c(\text{H}^+) + c(\text{RNH}_3^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$, 元素守恒: $c(\text{RNH}_2) + c(\text{RNH}_3^+) = 2c(\text{Cl}^-)$, 可得到质子守恒: $c(\text{RNH}_2) + 2c(\text{OH}^-) = c(\text{RNH}_3^+) + 2c(\text{H}^+)$, 氢离子及氢氧根离子的浓度相对 RNH_2 及 RNH_3^+ 来说比较小, 可忽略, 故 RNH_2 和 RNH_3^+ 的浓度近似相等, 此时可得 $K_b = c(\text{OH}^-) = 10^{-5.86}$, $K_b(\text{RNH}_2)$ 的数量级为 10^{-6} , A 错误; 在混合溶液中, RNH_2 会发生电离使溶液呈碱性, RNH_3^+ 会发生水解使溶液呈酸性, $c、b、a$ 三点混合溶液均为碱性, 说明 RNH_2 的电离程度大于 RNH_3^+ 的水解程度, 而电离程度越大对水的电离抑制程度越大, 故溶液中水的电离程度: $c > b > a$, B 错误; 当 $V[\text{NaOH}(\text{aq})] = 10 \text{ mL}$ 时, 对于曲线 I, 恰好完全反应生成 RNH_2 和 NaCl , RNH_2 电离产生的 RNH_3^+ 和 OH^- 相等, 水电离出的 H^+ 和 OH^- 相等, 故对于曲线 I, $c(\text{RNH}_3^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, C 错误; 三羟甲基甲胺是弱碱, $\text{RNH}_3^+\text{Cl}^-$ 为强酸弱碱盐, 可组成缓冲体系, D 正确。

3. C 突破点 ▶ 水电离的影响因素、弱电解质的电离平衡图像分析

题图解读

根据题图,任何 pH 下,亚磷酸溶液中含磷微粒均有 3 种,分别为 H_3PO_3 、 H_2PO_3^- 和 HPO_3^{2-} ,随着 pH 增大(即 pOH 减小), $c(\text{OH}^-)$ 逐渐增大,根据 $\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_3^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HPO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$,可知 $c(\text{H}_3\text{PO}_3)$ 逐渐减小, $c(\text{H}_2\text{PO}_3^-)$ 先增大后减小, $c(\text{HPO}_3^{2-})$ 逐渐增大,故 $\text{pc}(\text{H}_3\text{PO}_3)$ 逐渐增大, $\text{pc}(\text{H}_2\text{PO}_3^-)$ 先减小后增大, $\text{pc}(\text{HPO}_3^{2-})$ 逐渐减小,故曲线①表示 $\text{pc}(\text{HPO}_3^{2-})$ 与 pOH 的关系,曲线②表示 $\text{pc}(\text{H}_2\text{PO}_3^-)$ 与 pOH 的关系,曲线③表示 $\text{pc}(\text{H}_3\text{PO}_3)$ 与 pOH 的关系。

【解析】亚磷酸为二元弱酸,溶液中不存在 PO_3^{3-} ,溶液显电中性,

关键点

则 $c(\text{H}^+) = c(\text{H}_2\text{PO}_3^-) + 2c(\text{HPO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, A 错误; pOH 越大,

易错点

氢离子浓度越大,对水的电离的抑制程度就越大,水的电离程度: $x > y > z$, B 错误; pH = 4 时, pOH = 10, 由题图可知,此时

$\text{pc}(\text{H}_3\text{PO}_3) = \text{pc}(\text{HPO}_3^{2-})$, 即 $c(\text{H}_3\text{PO}_3) = c(\text{HPO}_3^{2-})$,

$c(\text{H}_3\text{PO}_3) + c(\text{H}_2\text{PO}_3^-) + c(\text{HPO}_3^{2-}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 $(\text{H}_2\text{PO}_3^-) +$

$2c(\text{HPO}_3^{2-}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 正确; 根据 x 点知, $c(\text{HPO}_3^{2-}) =$

$c(\text{H}_2\text{PO}_3^-)$ 时, pOH = 7.3, $c(\text{OH}^-) = 10^{-7.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) =$

$10^{-6.7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 H_3PO_3 的 $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HPO}_3^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_3^-)} = c(\text{H}^+) =$

$10^{-6.7}$, 根据 z 点知, $c(\text{H}_2\text{PO}_3^-) = c(\text{H}_3\text{PO}_3)$ 时, pOH = 12.6,

$c(\text{OH}^-) = 10^{-12.6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) = 10^{-1.4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 H_3PO_3 的

$K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{H}_2\text{PO}_3^-)}{c(\text{H}_3\text{PO}_3)} = c(\text{H}^+) = 10^{-1.4}$, 由反应 $\text{H}_3\text{PO}_3 \rightleftharpoons$

$\text{H}_2\text{PO}_3^- + \text{H}^+$ 减去反应 $\text{H}_2\text{PO}_3^- \rightleftharpoons \text{HPO}_3^{2-} + \text{H}^+$, 可得反应 $\text{H}_3\text{PO}_3 +$

$\text{HPO}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{PO}_3^-$, 则平衡常数 $K = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-1.4}}{10^{-6.7}} = 10^{5.3}$, D 错误。

4. D 创新点 以次磷酸为载体,将图像解读与守恒原理深度融合

【解析】根据加入 NaOH 溶液后曲线变化可知曲线③表示 pH 变化,曲线①②代表含磷微粒的分布系数变化,当 $V(\text{NaOH 溶液}) = 0$ 时,溶液的 pH ≈ 2 , 则 $\delta(\text{H}_3\text{PO}_2)$ 最大, $\delta(\text{H}_2\text{PO}_2^-)$ 最小, 又

因曲线①随 $V(\text{NaOH 溶液})$ 的增大而减小, 所以曲线①代表

$\delta(\text{H}_3\text{PO}_2)$, A 错误; 曲线①和②的交点处 $\delta(\text{H}_3\text{PO}_2) = \delta(\text{H}_2\text{PO}_2^-)$, 从曲线③上读出对应溶液的 pH = 3, 则得 $K_a(\text{H}_3\text{PO}_2) = 10^{-3}$, B 错

误; 曲线①代表 $\delta(\text{H}_3\text{PO}_2)$, 曲线②代表 $\delta(\text{H}_2\text{PO}_2^-)$, 根据图像,

$V(\text{NaOH 溶液}) = 10 \text{ mL}$ 时, $c(\text{H}_2\text{PO}_2^-) > c(\text{H}_3\text{PO}_2)$, C 错误; 当

$V(\text{NaOH 溶液}) = 20 \text{ mL}$ 时达到滴定终点, NaOH 与次磷酸恰好完全反应, 溶质为 NaH_2PO_2 , 其水溶液显碱性, 存在元素守恒:

$c(\text{H}_3\text{PO}_2) + c(\text{H}_2\text{PO}_2^-) = c(\text{Na}^+)$, 即当溶液呈中性时, NaOH 不

足, 溶液为 NaH_2PO_2 和 H_3PO_2 的混合溶液, 溶液中存在:

$c(\text{H}_2\text{PO}_2^-) + c(\text{H}_3\text{PO}_2) > c(\text{Na}^+)$, D 正确。

关键点

错误; 曲线①代表 $\delta(\text{H}_3\text{PO}_2)$, 曲线②代表 $\delta(\text{H}_2\text{PO}_2^-)$, 根据图像,

$V(\text{NaOH 溶液}) = 10 \text{ mL}$ 时, $c(\text{H}_2\text{PO}_2^-) > c(\text{H}_3\text{PO}_2)$, C 错误; 当

$V(\text{NaOH 溶液}) = 20 \text{ mL}$ 时达到滴定终点, NaOH 与次磷酸恰好完全反应, 溶质为 NaH_2PO_2 , 其水溶液显碱性, 存在元素守恒:

$c(\text{H}_3\text{PO}_2) + c(\text{H}_2\text{PO}_2^-) = c(\text{Na}^+)$, 即当溶液呈中性时, NaOH 不

足, 溶液为 NaH_2PO_2 和 H_3PO_2 的混合溶液, 溶液中存在:

$c(\text{H}_2\text{PO}_2^-) + c(\text{H}_3\text{PO}_2) > c(\text{Na}^+)$, D 正确。

第 3 节 盐类的水解

刷基础

1. D 考查点 盐类水解在生活、生产中的应用

【解析】纯碱即碳酸钠为强碱弱酸盐,能发生水解使溶液显碱性,有利于油脂的水解,与盐类水解有关, A 不符合题意; TiCl_4 溶于

大量水并加热发生反应 $\text{TiCl}_4 + (2+x) \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \downarrow +$

4HCl , 加热条件下促使水解趋于完全, 得到 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 后经焙

烧得到 TiO_2 , B 不符合题意; 用 FeCl_3 饱和溶液制 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体利用的是溶液中 Fe^{3+} 的水解, C 不符合题意; 氯化钠为强酸强碱盐, 不发生水解, 其可用作防腐剂和调味剂与盐类水解无关, D 符合题意。

2. D 考点 ▶ 影响水电离的因素、水溶液中的“三大守恒”、盐溶液中粒子浓度大小的比较

【解析】等浓度的盐溶液的 pH 越大, 对应的酸根离子的水解程度越大, 相应的酸越弱, 则等浓度的 CH_3COOH 和 HClO 溶液, CH_3COOH 的酸性强, pH 小的是 CH_3COOH , A 错误; Na_2CO_3 和 NaHCO_3 都是强碱弱酸盐, 在溶液中会发生水解反应, 溶液中含有的微粒均为 Na^+ 、 H^+ 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 OH^- 、 H_2O 、 H_2CO_3 , 故两种溶液中含有的粒子种类相同, B 错误; 易水解的盐能促进水的电离, 水解程度越大, 对水的电离的促进程度越大, 水的电离程度就越大, 则四种溶液中, 水的电离程度由大到小的顺序为 ③ > ④ > ② > ①, C 错误; 根据元素守恒可知在 NaHCO_3 溶液中: $c(\text{Na}^+) = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, D 正确。

3. D 考点 ▶ 酸式酸根离子的电离及水解平衡分析

【解析】 $K_h(\text{HA}^-) = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1}{1.4} \times 10^{-11} < K_{a2}$, HA^- 的电离程度大于其水解程度, KHA 溶液呈酸性, A 错误; KHA 溶液中存在电荷守恒: $c(\text{H}^+) + c(\text{K}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-})$, 则 $c(\text{H}^+) + c(\text{K}^+) > c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-})$, B 错误; $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)}$, 温度不变, 电离常数不变, 加水稀释 KHA 溶液, $\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)}$ 不变, C 错误; 适当加热 KHA 溶液, 促进 HA^- 的电离和水解, 溶液中 $c(\text{HA}^-)$ 减小, D 正确。

4. D 考点 ▶ 盐类的水解

【解析】碳酸氢钠浊液 $\text{pH} \approx 8$, 显碱性, 说明溶液中 HCO_3^- 的水解程度大于其电离程度, 所以溶液中离子浓度大小关系为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{CO}_3^{2-})$, A、B 错误; 氯化铵溶液中, NH_4^+ 水解使溶液呈酸性, 实验 II 中 NH_4Cl 溶液促进 HCO_3^- 的

关键点

水解, C 错误; 实验 III 中发生了反应: $2\text{NaHCO}_3 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, D 正确。

5. B 考点 ▶ 盐类水解规律理解及应用、水解常数和电离平衡常数的应用

【解析】 $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶液的 $\text{pH} > 12.0$, 所以溶液中 $c(\text{OH}^-) > 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, A 错误; 由题图可知 $c(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 越大, 其水解程度越小, B 正确; 由图可知 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液 $\text{pH} = 12.0$, 该溶液中 $c(\text{OH}^-) = \frac{10^{-14}}{10^{-12}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, HCO_3^- 水解程度较小, 则溶液中 $c(\text{HCO}_3^-) \approx c(\text{OH}^-) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{h1} = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})} \approx \frac{0.01 \times 0.01}{0.5} = 2 \times 10^{-4}$, $K_{a2} = \frac{K_w}{K_{h1}} \approx \frac{10^{-14}}{2 \times 10^{-4}} = 5 \times 10^{-11} > 4 \times 10^{-12}$, C 错误; $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液和 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaHCO_3 溶液等体积混合, $c(\text{CO}_3^{2-}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{HCO}_3^-) = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据 $K_{h1} = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})} \approx 2 \times 10^{-4}$ 得到 $c(\text{OH}^-) = \frac{K_{h1} \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)} = \frac{2.0 \times 10^{-4} \times 0.1}{0.15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 错误。

6. D 考查点 ▶ 酸碱中和反应过程中溶液中的物质成分变化、盐类水解的规律

【解析】由于 H_3R 是二元弱酸，故溶液中含 R 的粒子只有 H_3R 、 H_2R^- 、 HR^{2-} ，随着氢氧化钠的加入， H^+ 逐渐被消耗，则①代表 H_3R ，

关键点

②代表 H_2R^- ，③代表 HR^{2-} 。结合电荷守恒知 H_3R 溶液中， $c(H^+) = c(OH^-) + c(H_2R^-) + 2c(HR^{2-})$ ，A 正确；由 $H_2R^- \rightleftharpoons$

$H^+ + HR^{2-}$ 知， $K_{a2}(H_3R) = \frac{c(H^+) \cdot c(HR^{2-})}{c(H_2R^-)}$ ，结合 $pH = 6.5$ 时

$c(HR^{2-}) = c(H_2R^-)$ 知， $K_{a2}(H_3R) = c(H^+) = 1 \times 10^{-6.5}$ ，即

$K_{a2}(H_3R)$ 的数量级为 10^{-7} ，B 正确；b 点时 $c(HR^{2-}) = c(H_2R^-)$ ，

由电荷守恒知 $c(Na^+) + c(H^+) = c(OH^-) + c(H_2R^-) + 2c(HR^{2-}) = c(OH^-) + 3c(HR^{2-})$ ，因 b 点溶液呈酸性 ($pH = 6.5$)， $c(H^+) >$

$c(OH^-)$ ，故 $c(Na^+) < 3c(HR^{2-})$ ，C 正确； H_3R 是二元弱酸，
易错点

Na_2HR 属于强碱弱酸盐，且是正盐， HR^{2-} 只水解不电离，溶液显碱性，则 $c(H^+) < c(OH^-)$ ，D 错误。

刷 提分

1. D 突破点 ▶ 弱电解质电离、盐类水解、粒子浓度守恒

【解析】1,6-己二胺 (R) 是一种弱碱，与盐酸反应生成的盐酸盐 (H_2RCl_2) 是强酸弱碱盐， H_2RCl_2 在水溶液中存在水解平衡，能促进水的电离，溶液显酸性，常温下， H_2RCl_2 溶液中水电离产生的 $c(H^+) > 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，A 错误； $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2RCl_2 溶液加水稀释，平衡 $H_2R^{2+} \rightleftharpoons HR^+ \rightleftharpoons R$ 向右移动， $n(R)$ 增大， $n(H_2R^{2+})$ 减小，因此 $\frac{c(R)}{c(H_2R^{2+})} = \frac{n(R)}{n(H_2R^{2+})}$ 逐渐增大，B 错误；

$HRCl$ 的水解反应为 $HR^+ + H_2O \rightleftharpoons R \cdot H_2O + H^+$ ，C 错误； $HRCl$ 溶液中根据质子守恒可知： $c(H^+) + c(H_2R^{2+}) = c(OH^-) + c(R)$ ，

D 正确。

2. D 考查点 ▶ 盐类水解的影响因素、盐溶液中离子浓度的大小关系

【解析】相同浓度的 Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$ 溶液， Na_2CO_3 溶液的碱性更强，因此图甲表示 Na_2CO_3 溶液的 pH 随温度的变化曲线，A 正确； HCO_3^- 既能电离又能水解，但以水解为主， $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons$

$H_2CO_3 + OH^-$ ，温度升高，平衡正向移动， $c(OH^-)$ 增大，若不考虑温度因素， $pH: P > N$ ，但图中 $pH: N > P$ ，说明升高温度， $c(H^+)$ 增大，故 pH 减小主要是因为升高温度，水的电离程度增大，即水的离子积 K_w 增大，B 正确； HCO_3^- 电离生成 H^+ 和 CO_3^{2-} ， CO_3^{2-} 水解生成 OH^- 和 HCO_3^- ， Na_2CO_3 溶液和 $NaHCO_3$ 溶液中离子种类均为 Na^+ 、 H^+ 、 OH^- 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} ，图中 M 点溶液的离子种类和 P 点溶液的离子种类相同，C 正确；Q 点溶液中电荷守恒关系为 $c(Na^+) + c(H^+) = c(OH^-) + c(HCO_3^-) + 2c(CO_3^{2-}) > c(OH^-) + c(HCO_3^-) + c(CO_3^{2-})$ ，D 错误。

3. C 突破点 ▶ 滴定曲线分析

【解析】碳酸为二元弱酸，随着盐酸的加入，溶液中 CO_3^{2-} 的物质的量逐渐减小， HCO_3^- 的物质的量先增大后减小，则 L_1 为 CO_3^{2-} 的物质的量浓度变化曲线， L_2 为 HCO_3^- 的物质的量浓度变化曲线，A 正确； $K_{a2} = \frac{c(CO_3^{2-}) \cdot c(H^+)}{c(HCO_3^-)} = 10^{-10.32}$ ，A 点时 $c(CO_3^{2-}) = c(HCO_3^-)$ ， $c(H^+) = 10^{-10.32} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则溶液 $pH = 10.32$ ，B 正确；C 点加入的盐酸的体积为 10 mL，则 C 点溶液的溶质为等物质的量

的 NaHCO_3 和 NaCl , 由元素守恒可得 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 因为 HCO_3^- 的电离程度小于其水解程度, 所以溶液中 $c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{CO}_3^{2-})$, 则 C 点溶液中 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{CO}_3^{2-})$, C 错误; 滴加至 D 点时, 溶质为 NaCl 和 H_2CO_3 , 根据溶液呈电中性可知, 溶液中存在 $c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+)$, 且 D 点时 $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-)$, 故 $c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$, D 正确。

4. B 突破点 ▶ 图像分析能力、盐类水解、粒子浓度大小比较

题图解读

横轴表示 pH , 纵轴表示 $-\lg \frac{c(\text{HR}^-)}{c(\text{H}_2\text{R})}$ 或

$$-\lg \frac{c(\text{R}^{2-})}{c(\text{HR}^-)}, \lg K_{a1} = \lg \frac{c(\text{HR}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{R})} = \lg \frac{c(\text{HR}^-)}{c(\text{H}_2\text{R})} - \text{pH},$$

$$\lg K_{a2} = \lg \frac{c(\text{R}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HR}^-)} = \lg \frac{c(\text{R}^{2-})}{c(\text{HR}^-)} - \text{pH}, \text{H}_2\text{R} \text{ 的一级电离}$$

平衡常数 K_{a1} 远大于二级电离平衡常数 K_{a2} , 由纵坐标为 0

时, 两直线位置可知直线 L_1 、 L_2 分别表示 $\text{p} \left[\frac{c(\text{HR}^-)}{c(\text{H}_2\text{R})} \right]$ 、

$\text{p} \left[\frac{c(\text{R}^{2-})}{c(\text{HR}^-)} \right]$ 与 pH 的关系, 根据 a 点数据可知, $\text{pH} = 3.85$

时, $-\lg \frac{c(\text{HR}^-)}{c(\text{H}_2\text{R})} = -\text{pH} - \lg K_{a1} = -1$, 则 $K_{a1} = 1 \times 10^{-2.85}$; 根据 b

点数据可知, $\text{pH} = 4.66$ 时, $-\lg \frac{c(\text{R}^{2-})}{c(\text{HR}^-)} = -\text{pH} - \lg K_{a2} = 1$, 则

$$K_{a2} = 1 \times 10^{-5.66}.$$

【解析】根据题图解读可知, 直线 L_1 表示 $\text{p} \left[\frac{c(\text{HR}^-)}{c(\text{H}_2\text{R})} \right]$ 与 pH 的

关系, A 正确; $K_{a1} = 1 \times 10^{-2.85}$, 其数量级为 10^{-3} , B 错误; c 点溶液,

$-\lg \frac{c(\text{R}^{2-})}{c(\text{HR}^-)} < 0$, 则 $\frac{c(\text{R}^{2-})}{c(\text{HR}^-)} > 1$, $c(\text{R}^{2-}) > c(\text{HR}^-)$, C 正确; HR^- 的

水解常数 $K_h = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{10^{-2.85}} = 10^{-11.15} < K_{a2}$, 说明 HR^- 的电离程度大

于其水解程度, 则 KHR 溶液显酸性, 由于 R^{2-} 水解, K_2R 溶液显碱性, 故 KHR 和 K_2R 的混合溶液可能呈中性, D 正确。

5. C 突破点 ▶ 盐溶液中粒子浓度大小的比较、电离平衡常数的计算

【解析】肼为二元弱碱, 在溶液中分步电离, 溶液中 $\frac{c(\text{N}_2\text{H}_6^{2+})}{c(\text{N}_2\text{H}_5^+)} =$

$$\frac{K_{b2}}{c(\text{OH}^-)}, \text{则 } -\lg \frac{c(\text{N}_2\text{H}_6^{2+})}{c(\text{N}_2\text{H}_5^+)} = -\lg K_{b2} - \text{pOH}, \text{故 } -\lg \frac{c(\text{N}_2\text{H}_6^{2+})}{c(\text{N}_2\text{H}_5^+)} \text{ 与 } \text{pOH}$$

为线性关系 (曲线 L), pOH 增大, 酸性增强, $c(\text{N}_2\text{H}_4)$ 减小,

$-\lg c(\text{N}_2\text{H}_4)$ 增大 (曲线 M)、 $-\lg c(\text{N}_2\text{H}_6^{2+})$ 减小 (曲线 N), A 错

误; 溶液中 $-\lg \frac{c(\text{N}_2\text{H}_6^{2+})}{c(\text{N}_2\text{H}_5^+)} = -\lg K_{b2} - \text{pOH}$, 由题图可知,

$-\lg \frac{c(\text{N}_2\text{H}_6^{2+})}{c(\text{N}_2\text{H}_5^+)} = 0$ 时, 溶液 pOH 为 15, 则 $K_{b2}(\text{N}_2\text{H}_4) = 1 \times 10^{-15}$, B

错误; 由题图可知, a 点溶液中 $-\lg c(\text{N}_2\text{H}_4) = -\lg c(\text{N}_2\text{H}_6^{2+})$,

即 $c(\text{N}_2\text{H}_4) = c(\text{N}_2\text{H}_6^{2+})$, pOH 为 10.5, 则溶液中 $c(\text{H}^+) >$

$c(\text{OH}^-)$, 由电荷守恒关系 $c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) +$

$2c(\text{N}_2\text{H}_6^{2+}) + c(\text{N}_2\text{H}_5^+)$ 可知, 溶液中 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{N}_2\text{H}_4) +$

$2c(\text{N}_2\text{H}_6^{2+}) + c(\text{N}_2\text{H}_5^+)$, C 正确; $\text{pOH} = 15$ 时, $-\lg \frac{c(\text{N}_2\text{H}_6^{2+})}{c(\text{N}_2\text{H}_5^+)} = 0$,

即 $c(\text{N}_2\text{H}_6^{2+}) = c(\text{N}_2\text{H}_5^+)$, 且溶液中 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 可得 $c(\text{H}^+) + c(\text{N}_2\text{H}_6^{2+}) > c(\text{OH}^-) + c(\text{N}_2\text{H}_5^+)$, D 错误。

6. C 突破点 ▶ 盐溶液中三大守恒、盐溶液中粒子浓度大小的比较、盐的水解常数、电离平衡常数

题图解读

对于平衡: $\text{FeO}_4^{2-} \xrightleftharpoons{K_1} \text{HFeO}_4^- \xrightleftharpoons{K_2} \text{H}_2\text{FeO}_4 \xrightleftharpoons{K_3} \text{H}_3\text{FeO}_4^+$, 增大 H^+ 浓度, 平衡右移。横坐标代表 pOH , 从左到右 pOH 越大, 说明 OH^- 浓度越小, H^+ 浓度越大, 因此 I 曲线代表 FeO_4^{2-} , II 曲线代表 HFeO_4^- , III 曲线代表 H_2FeO_4 , IV 曲线代表 H_3FeO_4^+ 。

【解析】微粒的物质的量分数 $\delta(\text{X})$ 越大, 其浓度越大。根据图像可知 25°C 时, $\text{pOH} = 4.5$ 的溶液中存在: $c(\text{HFeO}_4^-) > c(\text{H}_2\text{FeO}_4) > c(\text{FeO}_4^{2-})$, A 错误; II 曲线代表 HFeO_4^- , III 曲线代表 H_2FeO_4 , 当 $c(\text{HFeO}_4^-) = c(\text{H}_2\text{FeO}_4)$ 时, $\text{pOH} = 5.2$, 则 $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 8.8$, B 错误; a 点, $c(\text{FeO}_4^{2-}) = c(\text{HFeO}_4^-)$, $K_1 = \frac{c(\text{HFeO}_4^-)}{c(\text{FeO}_4^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{1}{c(\text{H}^+)}$, $\text{pOH} = 1.6$, 则 $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-1.6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-1.6}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \times 10^{-12.4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K_1 = 10^{12.4}$, 同理, 根据 b 点和 c 点分别计算出 $K_2 = 10^{8.8}$, $K_3 = 10^{6.7}$, 可得 $\frac{K_2}{K_1} = \frac{10^{8.8}}{10^{12.4}} = 10^{-3.6}$, $\frac{K_3}{K_2} = \frac{10^{6.7}}{10^{8.8}} = 10^{-2.1}$, 则 $\frac{K_2}{K_1} < \frac{K_3}{K_2}$, C 正确; 溶液中的阴离子除了 FeO_4^{2-} 、 HFeO_4^- 、 OH^- 还有 SO_4^{2-} , 存在电荷守恒: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}_3\text{FeO}_4^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{FeO}_4^{2-}) + c(\text{HFeO}_4^-) + 2c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, $\text{pH} = 7$ 时, 溶液中的 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$, 则 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}_3\text{FeO}_4^+) = 2c(\text{FeO}_4^{2-}) + c(\text{HFeO}_4^-) + 2c(\text{SO}_4^{2-})$, D 错误。

7. (1) BD

(2) $< 5.7 \times 10^{-10}$

(3) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} =$

(4) A

(5) 酚酞 NaH_2PO_4 Na_2HPO_4

(6) 碱 HPO_4^{2-} 的水解程度大于其电离程度 $c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + c(\text{HPO}_4^{2-}) + c(\text{PO}_4^{3-})$

(7) 溶液酸性增强时, 平衡逆向移动, 使 $c(\text{H}^+)$ 略微减小; 溶液碱性增强时, 平衡正向移动, 使 $c(\text{H}^+)$ 略微增大, 最终使溶液 pH 变化不明显

创新点 ▶ 情境背景创新: 细胞培养的缓冲液 PBS

【解析】(1) 从题目所给信息可知缓冲溶液是弱酸和对应弱酸盐

关键点

组成的混合物或者弱碱和对应弱碱盐组成的混合物。 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 溶液是单一溶质组成的溶液, 不能组成缓冲溶液, A 不符合题意; $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 混合溶液是弱碱和对应弱碱盐组成的混合物, 可组成缓冲溶液, B 符合题意; $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4$ 溶液是单一溶质组成的溶液, 不能组成缓冲溶液, C 不符合题意; $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH}$ 和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COONa}$ 混合溶液是弱酸和对应弱酸盐组成的混合物, 可组成缓冲溶液, D 符合题意。

(2) 将 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液等体积混合后生成氯化铵和水, 氯化铵为强酸弱碱盐, NH_4^+ 能水解, 水溶液显酸性, $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 结合电荷守恒: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$, 故溶液中 $c(\text{NH}_4^+) < c(\text{Cl}^-)$; 氯化铵溶液水解的离子方程式为 $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$, 水解平衡常数 $K = \frac{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{NH}_4^+)} = \frac{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{NH}_4^+)} \times$

$$\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{OH}^-)} = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} \approx 5.7 \times 10^{-10}。$$

(3) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液等体积混合后得到 NH_4Cl 溶液, 想要配制合适的缓冲溶液, 需往溶液中继续加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 若 pH 刚好调节为 7, $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 则根据电荷守恒: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$, 溶液中 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-)$ 。

(4) 人体正常血液的 pH 能总是维持在 7.35~7.45 这一狭小范围内, 说明溶液的 pH 相对稳定, 应是血液中有许多对酸碱度起缓冲作用的物质使血液的 pH 相对稳定, 故选 A。

(5) H_3PO_4 是一种三元酸, 用 NaOH 溶液滴定达到终点时溶液显碱性, 应选酚酞为指示剂; 酚酞变色范围为 8.2~10.0, 当溶液呈浅粉色时停止滴定, 由图可知 P 元素存在形式为 2 和 3, 故溶质为 NaH_2PO_4 和 Na_2HPO_4 。

(6) 由图可知, 当溶质为磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4) 时, 溶液的 pH 约为 10, 溶液呈碱性, 原因是 HPO_4^{2-} 的水解程度大于其电离程度; 由图可知, 当 pH=4.3 时, 溶液中只有一种溶质 NaH_2PO_4 , 根据元素守恒, 此时 $c(\text{Na}^+) = c(\text{H}_3\text{PO}_4) + c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + c(\text{HPO}_4^{2-}) + c(\text{PO}_4^{3-})$ 。

(7) PBS 可用于维持疫苗贮存的酸碱度, 从化学平衡的角度解释其主要作用为溶液酸性增强时, 平衡逆向移动, 使 $c(\text{H}^+)$ 略微减小; 溶液碱性增强时, 平衡正向移动, 使 $c(\text{H}^+)$ 略微增大, 最终使溶液 pH 变化不明显。

第 4 节 难溶电解质的溶解平衡

刷基础

1. D 考查点 ▶ 难溶电解质的沉淀溶解平衡

【解析】 BaCO_3 难溶于水, 在水中存在沉淀溶解平衡: $\text{BaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$, A 正确; Na_2SO_4 溶液中 SO_4^{2-} 的检验方法为取样, 先加入稀盐酸酸化, 若无现象, 再加入 BaCl_2 溶液, 若有白色沉淀生成, 则说明含有 SO_4^{2-} , 反之则没有, B 正确; ③中含有 Na_2CO_3 , CO_3^{2-} 水解使体系呈碱性, 加热促进其水解, 碱性增强, 红色变深, C 正确; 实验过程中 BaCO_3 可转化为 BaSO_4 , 根据沉淀的转化规律和实验现象可知, $K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3) > K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)$, D 错误。

2. D 考查点 ▶ 溶度积常数相关计算

【解析】 K_2CrO_4 为指示剂, 则硝酸银应该先和氯离子反应, 再和铬酸根离子反应, 故实验中先产生白色沉淀, 滴定终点时产生砖红色沉淀, A 正确; 白色沉淀是氯化银, 在水溶液中存在沉淀溶解平衡 $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, B 正确; 当 $c(\text{CrO}_4^{2-}) =$

$$5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ 时, } c(\text{Ag}^+) = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{c(\text{CrO}_4^{2-})}} =$$

$$\sqrt{\frac{2.0 \times 10^{-12}}{5.0 \times 10^{-3}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ 则 } c(\text{Cl}^-) =$$

$$\frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{c(\text{Ag}^+)} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{2.0 \times 10^{-5}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 9 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

氯离子已沉淀完全, C 正确; $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, 滴定时若 pH 过低, 则铬酸根离子浓度低, 消耗更多的硝酸银, 会导致测定结果偏高, D 错误。

3. A 突破点 ▶ 滴定图像分析、沉淀溶解平衡分析

题眼透视

向 10 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuCl}_2$ 溶液中滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$ 溶液, 发生反应 $\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuS} \downarrow$, Cu^{2+} 和 S^{2-} 均会水解, 水解促进水的电离, 结合图像中横坐标、纵坐标的含义和溶液中的守恒思想, 计算溶度积常数。

【解析】 b 点时滴加 Na_2S 溶液的体积是 10 mL, 此时恰好生成 CuS 沉淀, 在溶液中存在沉淀溶解平衡: $\text{CuS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$, 已知此时 $-\lg c(\text{Cu}^{2+}) = 17.7$, 平衡时 $c(\text{Cu}^{2+}) = c(\text{S}^{2-}) = 10^{-17.7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = c(\text{S}^{2-}) \cdot c(\text{Cu}^{2+}) = 10^{-35.4}$, 已知 $\lg 2 \approx 0.3$, 则 $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = 10^{-35.4} = (10^{0.3})^2 \times 10^{-36} \approx 4 \times 10^{-36}$, A 错误; 向含有 Cu^{2+} 的溶液中加入 Na_2S 溶液, 发生反应 $\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuS} \downarrow$, 加入 Na_2S 溶液的体积越大, $c(\text{S}^{2-})$ 越大, $c(\text{Cu}^{2+})$ 越小, 则 $-\lg c(\text{Cu}^{2+})$ 就越大, 由于温度不变, 所以曲线上各点对应溶液均满足关系式 $c(\text{S}^{2-}) \cdot c(\text{Cu}^{2+}) = K_{\text{sp}}(\text{CuS})$, B 正确; a 点 Cu^{2+} 过量、 c 点 S^{2-} 过量, b 点恰好完全反应生成 CuS 和 NaCl , a 点溶液中 Cu^{2+} 浓度远大于 b 点, c 点溶液中 S^{2-} 浓度远大于 b 点, Cu^{2+} 、 S^{2-} 水解均促进水的电离, 则 b 点水电离的 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 的积最小, C 正确; c 点溶液中的溶质为 Na_2S 、 NaCl , 物质的量之比为 1:2, 其中 CuS 基本以沉淀形式存在, 根据元素守恒及物质的溶解性, 可知 $c(\text{Na}^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{S}^{2-})$, S^{2-} 水解消耗水电离产生的 H^+ , 使溶液中 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 但水解是微弱的, 故 $c(\text{S}^{2-}) > c(\text{OH}^-)$, 因此 c 点对应溶液中微粒浓度大小关系为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{S}^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, D 正确。

4. D 突破点 ▶ 沉淀溶解平衡的应用、盐类水解的影响因素、溶液中粒子浓度关系

【解析】 CaCO_3 溶解产生的碳酸根离子在水溶液中发生水解, 使溶液的 pH 上升, 水解的离子方程式为 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$, A 正确; 加入 CaCl_2 粉末后 $c(\text{Ca}^{2+})$ 增大, 使沉淀溶解平衡 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ 逆向移动, 造成碳酸根离子浓度减小, 水解程度增大, B 正确; 200 s 时, 溶液中存在电荷守恒有 $2c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-)$, 此时溶液呈碱性, $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 故 $2c(\text{Ca}^{2+}) > c(\text{Cl}^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-)$, C 正确; 200 s 时, 溶液中同时存在 CaCO_3 和 CaCl_2 , 故根据元素守恒有 $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) + \frac{1}{2}c(\text{Cl}^-)$, D 错误。

刷提分

1. C 考点 ▶ 沉淀溶解平衡及沉淀转化分析

【解析】 牙釉质的主要成分为羟基磷酸钙 $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$, 口腔中残留大量的酸性物质, 将消耗 OH^- , 导致 OH^- 浓度减小, 使羟基磷酸钙沉淀溶解平衡右移, 破坏牙釉质, A 正确; 在牙膏中添加适量的磷酸盐, 增大了磷酸根离子的浓度, 使得 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}(\text{s}) \rightleftharpoons 5\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 3\text{PO}_4^{3-}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ 平衡逆向移动, 有利于生成羟基磷酸钙, 能起到保护牙齿的作用, B 正确; K_{sp} 只受温度影响, 温度不变, K_{sp} 不变, C 错误; 二者之间发生转化的反应为 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}(\text{s}) + \text{F}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}(\text{s}) +$

$\text{OH}^-(\text{aq})$, 由反应方程式可知, 反应的平衡常数 $K = \frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{F}^-)} = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c^5(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^3(\text{PO}_4^{3-})}{c(\text{F}^-) \cdot c^5(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^3(\text{PO}_4^{3-})} = \frac{K_{\text{sp}}[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]}{K_{\text{sp}}[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]} = \frac{6.8 \times 10^{-37}}{2.8 \times 10^{-61}} \approx 2.4 \times 10^{24}$, 因此使用添加 NaF 的含氟牙膏, 可实现 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}(\text{s})$ 与 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}(\text{s})$ 的转化, D 正确。

2. A 考点 ▶ 分布分数图像分析、溶度积常数相关计算

【解析】根据题图可知: $\delta(\text{Ga}^{3+}) = \delta[\text{Ga}(\text{OH})^{2+}]$ 时, $c(\text{Ga}^{3+}) = c[\text{Ga}(\text{OH})^{2+}]$, $\text{pH} \approx 2.5$, $c(\text{H}^+) \approx 10^{-2.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 室温下 $c(\text{OH}^-) \approx 10^{-11.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则题给反应的平衡常数 $K = \frac{c[\text{Ga}(\text{OH})^{2+}]}{c(\text{Ga}^{3+}) \cdot c(\text{OH}^-)} \approx 10^{11.5}$, 数量级为 10^{11} , A 错误; 根据题图可判断, $\text{pH} = 3$ 时, $\delta[\text{Ga}(\text{OH})^{2+}] > \delta[\text{Ga}(\text{OH})_2^+]$, 即 $c[\text{Ga}(\text{OH})^{2+}] > c[\text{Ga}(\text{OH})_2^+]$, B 正确; 向 GaCl_3 溶液中滴加 NaOH 溶液, 会生成 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 沉淀, 沉淀达到最大, 后继续加入 NaOH, $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 转化为 $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$, 沉淀溶解, C 正确; 一般离子浓度 $\leq 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可认为

关键点

沉淀完全, 根据 $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 10^{-39}$ 计算, Fe^{3+} 完全沉淀时, $c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{c(\text{Fe}^{3+})}} \approx 10^{-11.33} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} \approx 2.67$, 则将溶液 pH 调节到 10, 过滤, 由题图可知, GaCl_3 转化为 $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ 进入滤液, 滤渣为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 分别向滤渣、滤液中加入足量稀盐酸, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ga}(\text{OH})_4^-$ 分别转化为 FeCl_3 、 GaCl_3 , D 正确。

3. C 突破点 ▶ 盐溶液中微粒间的电荷守恒、元素守恒、质子守恒原理、沉淀溶解平衡的应用、溶度积规则及其应用、溶度积常数相关计算

【解析】由于 $K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2] < K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_2]$, 调节 pH 过程中, 溶度积常数小的先沉淀, 分析题中图像, 曲线 X 表示 $\text{pc}(\text{Zn}^{2+})$ 随溶液 pH 变化的关系, 曲线 Y 表示 $\text{pc}(\text{Fe}^{2+})$ 随溶液 pH 变化的关系, 曲线 Z 表示 $\text{pc}\{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}$ 随溶液 pH 变化的关系, A 正确; 根据题目中 A 点 $\text{pH} = 8.04$, $c(\text{H}^+) = 10^{-8.04} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{OH}^-) = 10^{-5.96} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可计算出 $K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2] = c(\text{Zn}^{2+}) \times c^2(\text{OH}^-) = 10^{-5} \times (10^{-5.96})^2 = 10^{-16.92}$, 同理结合 B 点数据, 可求出

$$K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_2] = 10^{-15.1}, \frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Zn}^{2+})} = \frac{K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_2]}{K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2]} = 10^{1.82}, \text{B 正确}$$

正确; C 点对应溶液存在 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的沉淀溶解平衡及已知信息 i 中的平衡, 溶液中溶质为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, 根据电荷守恒: $2c\{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\} + 2c(\text{Zn}^{2+}) + 2c(\text{Fe}^{2+}) + c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 此时溶液呈碱性: $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$, 则 $2c\{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\} + 2c(\text{Zn}^{2+}) + 2c(\text{Fe}^{2+}) + c(\text{NH}_4^+) > 2c(\text{SO}_4^{2-})$, 则存在关系:

$c\{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\} + c(\text{Zn}^{2+}) + c(\text{Fe}^{2+}) + c(\text{NH}_4^+) > c(\text{SO}_4^{2-})$, C 错误;

$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{aq})$, 平衡常数 $K' = \frac{c\{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}}{c^4(\text{NH}_3) \cdot c(\text{Zn}^{2+})} = \frac{c\{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\} \cdot c^2(\text{OH}^-)}{c^4(\text{NH}_3) \cdot c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-)} =$

$$\frac{K}{K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2]} = \frac{10^{-7.86}}{10^{-16.92}} = 10^{9.06}, \text{D 正确}。$$

4. (1) NH_3

(2) 2.1×10^{-4}

(3) $2\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{焙烧}} 2\text{MgO} + 4\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

(4) 将 PbSO_4 和 Ag_2SO_4 转化为能与酸反应的 PbCO_3 和 Ag_2CO_3 , 便于后续 Pb 和 Ag 的分离、回收处理



突破点 ▶ 氧化还原反应方程式的书写与配平, 溶度积常数相关计算, 物质分离、提纯综合应用

思路分析

将复合硫酸盐[成分为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 MnSO_4 、 MgSO_4 、 PbSO_4 和 Ag_2SO_4] 进行低温焙烧, 铵盐受热分解, 产生的气态化合物 a 为 NH_3 , 将固体加水浸出, MnSO_4 和 MgSO_4 能溶于水, 故进入浸液 1 中, 通入氨气调节 pH, MnSO_4 转化为 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀, 再加入 $\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4$, 得到 $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在空气中焙烧得到 MgO ; 难溶的 PbSO_4 和 Ag_2SO_4 进入浸渣 1, 向浸渣 1 中加入 Na_2CO_3 溶液进行浸出, PbSO_4 和 Ag_2SO_4 转化为能与酸反应的 PbCO_3 和 Ag_2CO_3 进入浸渣 2, 向浸渣 2 中加入 HCl 和 NaCl 进行浸出, 得到含 $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ 的浸液 3 和含 AgCl 的浸渣 3, 据此回答。

【解析】 (1) 复合硫酸盐中含有 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 低温焙烧时, 铵盐受热分解, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 分解产生的气态化合物 a 为 NH_3 ;

(2) 室温下将“浸液 1”的 pH 调至 9.5, 则 $c(\text{OH}^-) = 10^{-(14-9.5)} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-4.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据 $K_{\text{sp}}[\text{Mn}(\text{OH})_2] = c(\text{Mn}^{2+}) \times c^2(\text{OH}^-) = 2.1 \times 10^{-13}$, 可得 $c(\text{Mn}^{2+}) = \frac{K_{\text{sp}}[\text{Mn}(\text{OH})_2]}{c^2(\text{OH}^-)} = \frac{2.1 \times 10^{-13}}{(10^{-4.5})^2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

(3) 草酸镁晶体 ($\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 在足量空气中充分“焙烧”, C 元素被氧气氧化为 CO_2 , 根据原子守恒和得失电子守恒配平, 化学方程式为 $2\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{焙烧}} 2\text{MgO} + 4\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$;

(4) 由 $K_{\text{sp}}(\text{PbSO}_4) = 1.5 \times 10^{-8}$, $K_{\text{sp}}(\text{PbCO}_3) = 7.5 \times 10^{-14}$, $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1.5 \times 10^{-5}$, $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 8.5 \times 10^{-12}$ 可知, PbCO_3 的溶解度小于 PbSO_4 , Ag_2CO_3 的溶解度小于 Ag_2SO_4 , 加入 Na_2CO_3 溶液可发生沉淀转化, 将 PbSO_4 和 Ag_2SO_4 转化为能与酸反应的 PbCO_3 和 Ag_2CO_3 , 便于后续 Pb 和 Ag 的分离、回收处理;

(5) “浸出 3”后, 铅元素以 $[\text{PbCl}_4]^{2-}$ 的形式存在, “浸渣 2”中含 PbCO_3 和 Ag_2CO_3 , 加入 HCl 、 NaCl , PbCO_3 发生反应的离子方程式为 $\text{PbCO}_3 + 4\text{Cl}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{PbCl}_4]^{2-} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, Ag_2CO_3 转化为 AgCl 沉淀, 所以“浸渣 3”的主要成分为 AgCl 。

5. (1) > (2) 10^{16}

(3) pH = 1 时, $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) = c(\text{Cu}^{2+}) \cdot \frac{K_{\text{a1}}K_{\text{a2}}c(\text{H}_2\text{S})}{c^2(\text{H}^+)} = 10^{-17} \times \frac{1.1 \times 10^{-7} \times 1.3 \times 10^{-13} \times 0.1}{0.1^2} = 1.43 \times 10^{-36}$

突破点 ▶ 溶度积常数相关计算

【解析】 (1) 溶液 pH = 1 时, $K_{\text{a1}}K_{\text{a2}} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} \cdot$

$\frac{c(\text{H}^+)c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)} = \frac{c^2(\text{H}^+)c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S})} = 1.1 \times 10^{-7} \times 1.3 \times 10^{-13} = 1.43 \times$

10^{-20} , 维持 $c(\text{H}_2\text{S})$ 为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $\frac{0.1^2 \times c(\text{S}^{2-})}{0.1} = 1.43 \times$

10^{-20} , $c(\text{S}^{2-}) = 1.43 \times 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 根据图中坐标 (1, 33), 知 $K_{\text{sp}}(\text{HgS}) = c(\text{Hg}^{2+})c(\text{S}^{2-}) = 10^{-33} \times 1.43 \times 10^{-19} = 1.43 \times 10^{-52}$, 根据

图中坐标 (1, 17), 知 $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = c(\text{Cu}^{2+})c(\text{S}^{2-}) = 10^{-17} \times 1.43 \times 10^{-19} = 1.43 \times 10^{-36}$, 则 $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) > K_{\text{sp}}(\text{HgS})$ 。

(2) $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = 1.43 \times 10^{-36}$, 当 M^{2+} 为 Cu^{2+} 时, $\text{H}_2\text{S}(\text{aq}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$

$\rightleftharpoons \text{CuS}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq})$ 的平衡常数 $K = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{Cu}^{2+})c(\text{H}_2\text{S})} =$

$$\frac{c^2(\text{H}^+)c(\text{S}^{2-})}{c(\text{Cu}^{2+})c(\text{S}^{2-})c(\text{H}_2\text{S})} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{K_{sp}(\text{CuS})} = \frac{1.43 \times 10^{-20}}{1.43 \times 10^{-36}} = 10^{16}。$$

6. (1) <

(2) $\frac{c_{\text{平}}(\text{CO}_3^{2-})}{c_{\text{平}}(\text{Y}^-)} \approx 4.5$ 时碳酸钙完全转化为 CaY_2 , 由方程式可知,

若要用 1 L NaY 溶液将 1.25 mol 碳酸钙完全转化为 CaY_2 沉淀, 溶液中 $c(\text{CO}_3^{2-}) = 1.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 消耗 NaY 的物质的量为

$1.25 \text{ mol} \times 2 = 2.50 \text{ mol}$, 且溶液中 Y^- 浓度至少为 $\frac{1.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{4.5} \approx$

$0.28 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所需 NaY 溶液浓度至少为 $\frac{2.50 \text{ mol} + 0.28 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1 \text{ L}}{1 \text{ L}} = 2.78 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

突破点 ▶ 沉淀的转化

【解析】(1) 由题图可知, Na_2X 的物质的量增大时, 溶液中 $\frac{c_{\text{平}}(\text{CO}_3^{2-})}{c_{\text{平}}(\text{X}^{2-})}$ 的值先不变后减小, 说明开始阶段增大 Na_2X 的物质的量, 溶液中 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 增大, 所以碳酸钙能转化为 CaX , CaX 的溶度积小于碳酸钙。

7. B **创新点** ▶ 情境创新: 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 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体, 溶液中 $c(\text{Al}^{3+}) =$

$\frac{3.62 \text{ g}}{241.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \approx 0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 常温下, $\text{pH} = 5.8$ 时,

$c(\text{OH}^-) = \frac{10^{-14}}{10^{-5.8}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-8.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液中 $Q = c(\text{Al}^{3+})$

$c^3(\text{OH}^-) = 3 \times 10^{-26.6} > K_{sp} = 1.3 \times 10^{-33}$, 此时没有沉淀生成, 不是由于 pH 太小, A 错误; 常温下, 反应 $\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ 的平衡常数 $K =$

$\frac{c^3(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{Al}^{3+})c^3(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{c^3(\text{OH}^-)c^3(\text{CH}_3\text{COOH})c^3(\text{H}^+)}{c(\text{Al}^{3+})c^3(\text{OH}^-)c^3(\text{CH}_3\text{COO}^-)c^3(\text{H}^+)} =$

$\frac{K_w^3}{K_{sp}K_a} \approx 1.4 \times 10^5$, B 正确; 常温下, 4.10 g CH_3COONa 和 3.62 g

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体混合后, 固体全部溶解, 没有沉淀, 说明生成了弱电解质 $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, 故 Al^{3+} 与 CH_3COO^- 不能大量共存, C 错误; 向盛有 500 mL 蒸馏水的烧杯中加入 4.10 g CH_3COONa ,

$n(\text{CH}_3\text{COONa}) = \frac{4.10 \text{ g}}{82 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.05 \text{ mol}$, $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 为易溶于

水的弱电解质, 存在三步电离, 根据元素守恒: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + 3c[\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3] + 2c[\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_2^+] + c[\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_2^+] +$

$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0.05 \text{ mol}}{0.5 \text{ L}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 错误。

热点 6 水溶液中的粒子浓度关系

刷 热点

1. D **考点** ▶ 盐溶液中粒子浓度大小的比较、盐溶液中的守恒关系

【解析】 $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl}$ 是强酸弱碱盐, $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ 水解导致溶液呈酸性, 但水解程度微弱, 所以溶液中 $c(\text{H}^+)$ 远小于 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液的 $\text{pH} > 2$, A 错误; 加水稀释促进水解, 但根据勒夏特列原理可知, 其水解增大程度小于溶液体积增大程度, 稀释后的溶液中 $c(\text{H}^+)$ 减小, 溶液的 pH 增大, B 错误; 该水溶液中存在元素守恒 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+) + c(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O})$, C 错误; $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+$ 水

解导致溶液呈酸性, $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 但水解程度较小, 所以溶液中存在 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+) > c(\text{H}^+)$, D 正确。

2. B 考查点 ▶ 溶液中的粒子浓度大小比较及守恒关系应用

【解析】0.01 mol · L⁻¹ H₂A 溶液的 K_{a1} 可用电离度计算: $K_{a1} = \frac{0.01\alpha \times 0.01\alpha}{0.01 - 0.01\alpha} \approx \frac{(0.01\alpha)^2}{0.01} \approx 10^{-6}$, $\alpha \approx 1\%$, 即 0.01 mol · L⁻¹ H₂A 溶液中 H₂A 的电离度约为 1%, A 错误; HA⁻ 的水解常数 $K_h = \frac{K_w}{K_{a1}} = 10^{-8} > K_{a2}$, 说明 HA⁻ 的水解程度大于电离程度, 则 $c(\text{H}_2\text{A}) > c(\text{A}^{2-})$, NaHA 溶液中 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HA}^-) > c(\text{H}_2\text{A}) > c(\text{A}^{2-})$, B 正确; Na₂A 溶液中存在质子守恒: $c(\text{OH}^-) = c(\text{HA}^-) + 2c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{H}^+)$, C 错误; 加入 NaOH 固体过程中存在电荷守恒: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 溶液 pH > 7 时, $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 故 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-})$, D 错误。

3. C 考查点 ▶ 盐溶液中粒子浓度关系、水溶液中的三大守恒

【解析】常温下, 0.1 mol · L⁻¹ Na₂A 溶液的 pH 约为 13, Na₂A 水解溶液呈碱性, 多元弱酸的酸根离子分步水解, 以第一步水解: $\text{A}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA}^- + \text{OH}^-$ 为主, A 错误; 0.1 mol · L⁻¹ Na₂A 溶液的 pH ≈ 13, 则 $c(\text{OH}^-) \approx 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{a2}(\text{H}_2\text{A}) = \frac{c(\text{A}^{2-})c(\text{H}^+)}{c(\text{HA}^-)}$, 则 $\frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)} = \frac{K_{a2}(\text{H}_2\text{A})}{c(\text{H}^+)} \approx \frac{1.1 \times 10^{-14}}{10^{-13}} = 0.11$, 即 $c(\text{A}^{2-}) < c(\text{HA}^-) < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 $c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{HA}^-) > c(\text{A}^{2-}) > c(\text{H}^+)$, B 错误; 滴加等体积 0.1 mol · L⁻¹ 的 HCl 溶液, 恰好反应生成等量的 NaHA 和 NaCl, 根据元素守恒, $c(\text{Na}^+) = 2[c(\text{HA}^-) + c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{A}^{2-})]$, C 正确; 反应 $\text{H}_2\text{A} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{CuA} \downarrow + 2\text{H}^+$ 的 $K = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{A})c(\text{Cu}^{2+})} = \frac{c^2(\text{H}^+)c(\text{A}^{2-}) \cdot c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})c(\text{Cu}^{2+})c(\text{A}^{2-}) \cdot c(\text{HA}^-)} = \frac{K_{a1}(\text{H}_2\text{A})K_{a2}(\text{H}_2\text{A})}{K_{sp}(\text{CuA})} = \frac{1.1 \times 10^{-7} \times 1.1 \times 10^{-14}}{6.3 \times 10^{-36}} \approx 1.9 \times 10^{14} > 10^5$, 反应能发生, D 错误。

4. D 突破点 ▶ 水溶液中的三大守恒、水溶液中粒子浓度大小的比较

【解析】中和百分数为 0, 即未滴入 NaOH 溶液, 此时三种酸溶液的 pH 关系: $\text{HX} > \text{HY} > \text{HZ}$, 物质的量浓度相同的酸溶液, pH 越小, 电离常数越大, 则常温下, 三种酸的电离常数: $K_a(\text{HZ}) > K_a(\text{HY}) > K_a(\text{HX})$, A 错误; T 点时中和百分数为 50%, 对应溶质为等量的 HY 和 NaY, 存在元素守恒: $c(\text{HY}) + c(\text{Y}^-) = 2c(\text{Na}^+)$, 电荷守恒: $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Y}^-)$, 整理得 $2c(\text{H}^+) + c(\text{HY}) = 2c(\text{OH}^-) + c(\text{Y}^-)$, 由图可知 T 点时 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 则 $c(\text{H}^+) + c(\text{HY}) < c(\text{OH}^-) + c(\text{Y}^-)$, B 错误; 由图像可知, pH = 7 时, 三种酸的中和百分数: $\text{HX} < \text{HY} < \text{HZ}$, 则 HZ 溶液中 $c(\text{Na}^+)$ 最大, C 错误; 当中和百分数达到 100% 时, 将三种溶液混合后, 由质子守恒得 $c(\text{H}^+) + c(\text{HX}) + c(\text{HY}) + c(\text{HZ}) = c(\text{OH}^-)$, 即 $c(\text{HX}) + c(\text{HY}) + c(\text{HZ}) = c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+)$, D 正确。

5. D 突破点 ▶ 酸碱混合时的定性判断及计算、电离平衡常数及影响因素、水溶液中的三大守恒

【解析】随着 V 增大, 曲线 II 的 pH 逐渐减小, 故代表 V_a 变化的是曲线 II, A 正确; 由图可知, 曲线的交点处酸溶液和碱溶液的体积相等, 二者恰好反应生成 MR, 此时溶液显碱性, 故电离平衡常数: $K_b(\text{MOH}) > K_a(\text{HR})$, B 正确; pH = 7 的混合溶液显中性, 则 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 存在电荷守恒: $c(\text{M}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{R}^-) +$

$c(\text{OH}^-)$, 故 $c(\text{M}^+) = c(\text{R}^-)$, 则 $3c(\text{M}^+) + c(\text{H}^+) = 3c(\text{R}^-) + c(\text{OH}^-)$, C 正确; 曲线 I 代表 V_b 变化, 由图可知, 当 $V_b = 100$ 时, 溶液的 pH 小于 13, 故 MOH 为弱碱, N 点为两曲线的交点, 此时为 MR 溶液, 溶液中存在质子守恒: $c(\text{HR}) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{MOH})$, D 错误。

6. B 突破点 ▶ 溶液中粒子分布分数曲线分析、溶液中的粒子浓度大小比较

【解析】0.1 mol · L⁻¹ 碳酸氢铵溶液 pH 为 7.8, 说明碳酸氢根离

关键点

子在溶液中的水解程度大于铵根离子的水解程度, 使溶液呈碱性, 则由盐类水解规律可知, 一水合氨的电离程度大于碳酸的电离程度, 故 $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3)$, A 正确; 由图可知, 向 pH 为 7.8 的碳酸氢铵溶液中加入氢氧化钠溶液时, 溶液中的铵根离子浓度减小, 碳酸氢根离子浓度先增大再减小, B 错误; 碳酸氢铵溶液中存在元素守恒: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, C 正确; 由图可知, 溶液 pH 为 9 时, 溶液中粒子浓度的大小关系为 $c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{CO}_3^{2-})$, D 正确。

7. C 突破点 ▶ 溶液中的粒子浓度关系

【解析】 $x = \frac{c_0(\text{Fe}^{2+})}{c_0(\text{Fe}^{2+}) + c_0(\text{L})} = 0.25$, 即 $c_0(\text{Fe}^{2+}) + c_0(\text{L}) =$

$4c_0(\text{Fe}^{2+})$, $\frac{c_0(\text{Fe}^{2+})}{c_0(\text{L})} = \frac{1}{3}$, 此时, $[\text{FeL}_a]^{2+}$ 的浓度最大, 则此时二

者的起始浓度之比应与配离子中的计量数之比相同, 则 1 个 Fe^{2+} 可以与 3 个 L 配位, $a = 3$, A 正确; $\text{L} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HL}^+ + \text{OH}^-$ 的 $K =$

$\frac{c(\text{HL}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{L})} \approx \frac{c^2(\text{OH}^-)}{c(\text{L})} = 1 \times 10^{-9}$, 当 $c(\text{L}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

时, $c(\text{OH}^-) \approx 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) \approx -\lg \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 9$, B 正确;

降低 pH, $\text{L} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HL}^+ + \text{OH}^-$ 平衡正向移动, $c(\text{L})$ 减小, 使得 $\text{Fe}^{2+} +$

$a\text{L} \rightleftharpoons [\text{FeL}_a]^{2+}$ 平衡逆向移动, 不利于 $[\text{FeL}_a]^{2+}$ 的生成, C 错误; $x =$

0.25 的溶液中, 由元素守恒可得 $c(\text{L}) + c(\text{HL}^+) + ac\{[\text{FeL}_a]^{2+}\} =$

$3c(\text{Fe}^{2+}) + 3c\{[\text{FeL}_a]^{2+}\}$, 即 $c(\text{L}) + c(\text{HL}^+) + ac\{[\text{FeL}_a]^{2+}\} > 3c(\text{Fe}^{2+})$,

D 正确。

8. C 突破点 ▶ 水溶液中的电荷守恒、元素守恒、质子守恒

思路分析

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为二元弱酸, 存在一级电离: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^-$, $K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}$; 二级电离: HC_2O_4^-

$\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}$, 同时 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液

中存在一级水解: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{OH}^-$, $K_{h1} = \frac{K_w}{K_{a2}}$; 二

级水解: $\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{OH}^-$, $K_{h2} = \frac{K_w}{K_{a1}}$ 。此外还存

在水的电离: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, 据此解答。

【解析】在 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中, 存在质子守恒 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + 2c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$, A 正确; 在实验 2 中, 向 $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中滴加等浓度、等体积的稀盐酸, 反应生成等量的 NaHC_2O_4 和 NaCl , 此时溶液 $\text{pH} \approx 3.5$, 说明 HC_2O_4^- 的电离程度大于水解程度, 则有 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, $K_{a1} \cdot K_{a2} =$

$$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} \times \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} = \frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \cdot c^2(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} =$$

$$\frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \times (10^{-3.5})^2}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} \times 10^{-7} > 10^{-14}, \text{ 所以 } K_{a1} \cdot K_{a2} >$$

$$K_w, \text{ B 正确; 在实验 3 中, 溶液 pH} = 7, \text{ 有 } c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-), \text{ 根据电}$$

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

$$c(\text{Cl}^-), \text{ 得到 } c(\text{Na}^+) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-), \text{ C 错误;}$$

$$\text{向 Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ 溶液中加入足量稀硫酸后, } \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \text{ 会转化为 } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

$$\text{且具有还原性, 能使酸性 KMnO}_4 \text{ 溶液紫红色褪去, 则反应的离}$$

$$\text{子方程式为 } 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 10\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O},$$

$$\text{D 正确。}$$

9. $10^{-4.75} > c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

突破点 ▶ 水溶液中的三大守恒

【解析】 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离平衡常数 $K_b = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$, 据图可知当 $\lg c(\text{NH}_4^+) = \lg c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, 即 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 时, 溶液 $\text{pH} = 9.25$, $\text{pOH} = 4.75$, 则此时 $c(\text{OH}^-) = 10^{-4.75} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以 $K_b = 10^{-4.75}$; P_2 对应溶液 $\text{pH} = 7$, 则 $c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{K_b}{10^{-7}} = 10^{2.25} > 100, c(\text{NH}_4^+) > 100c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$; 由图可知, P_3 点时, $\frac{n(\text{HCl})}{n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = 1$, 则 $n(\text{HCl}) = n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, 此时得到 NH_4Cl 溶液, NH_4^+ 水解生成 H^+ 使溶液呈酸性, P_3 点对应溶液中存在: $c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 。

突破 5 水溶液相关平衡常数的计算

刷 难关

1. C **突破点** ▶ 盐的水解常数的应用、盐溶液中离子浓度大小的比较、盐溶液的酸碱性判断

【解析】 NaHC_2O_4 的水解平衡常数: $K_h(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{1 \times 10^{-14}}{5.2 \times 10^{-2}} \approx 1.92 \times 10^{-13} < K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, HC_2O_4^- 电离程度大于水解程度, 则溶液 pH 小于 7, A 正确; NaHC_2O_4 溶液呈酸性, pH 小于 7, NaF 、 Na_2CO_3 水解使溶液呈碱性, $K_a(\text{HF}) > K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 碳酸钠水解程度比 NaF 大, 物质的量浓度相同时, 碳酸钠溶液碱性更强, 则溶液的 pH 由小到大的顺序为 NaHC_2O_4 、 NaF 、 Na_2CO_3 , B 正确; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $K_{a2} = 5.4 \times 10^{-5}$, 当溶液呈中性时, $c(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} = 5.4 \times 10^2, c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) < c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, C 错误; 当 $\text{pH} = 9$ 时, $c(\text{H}^+) = 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HCO}_3^-)} = 5.6 \times 10^{-11}$, 则 $\frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)} = 5.6 \times 10^{-2}$, 故 $c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-})$, D 正确。

2. D **创新点** ▶ 水溶液中多重平衡分析及相关计算

【解析】 有微量 FeS 生成, 说明达到沉淀溶解平衡, 且 $c(\text{Fe}^{2+}) \approx 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{S}^{2-}) = \frac{K_{sp}(\text{FeS})}{c(\text{Fe}^{2+})} \approx \frac{6.3 \times 10^{-18}}{0.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 6.3 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 A 正确; $\text{FeS}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{H}_2\text{S})}{c^2(\text{H}^+)} = \frac{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) \cdot c(\text{HS}^-) \cdot c(\text{H}_2\text{S})}{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HS}^-)} =$

$$\frac{K_{sp}(\text{FeS})}{K_{a1} \cdot K_{a2}} = \frac{6.3 \times 10^{-18}}{1.1 \times 10^{-7} \times 1.3 \times 10^{-13}} \approx 4.4 \times 10^2, \text{ 故 B 正确; 溶液中}$$

$$c(\text{H}_2\text{S}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{HS}^- \text{ 的水解常数 } K_h = \frac{c(\text{H}_2\text{S}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{HS}^-)} =$$

$$\frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{1.1 \times 10^{-7}} = \frac{1}{1.1} \times 10^{-7}, \text{ 则 } \frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{HS}^-)} = \frac{1}{1.1} \times 10^{-6} < 1, \text{ 溶液中}$$

$c(\text{HS}^-) > c(\text{OH}^-)$, 故 C 正确; 根据反应 $\text{FeS}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons$

$$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{S}(\text{aq}) \text{ 的 } K = \frac{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{H}_2\text{S})}{c^2(\text{H}^+)} = \frac{0.1 \times 0.1}{c^2(\text{H}^+)} \approx 4.4 \times$$

$$10^2, \text{ 则 } c(\text{H}^+) \approx \sqrt{\frac{0.1 \times 0.1}{4.4 \times 10^2}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \sqrt{\frac{1}{4.4}} \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$\text{pH} \approx 2.32$, 故 D 错误。

3. B 突破点 ▶ 分布系数图像分析及相关平衡常数计算

题图解读

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 溶液, 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, L_1 表示 H_2CrO_4 与 pH 的关系, L_2 表示 HCrO_4^- 与 pH 的关系, L_3 表示 CrO_4^{2-} 与 pH 的关系。

【解析】 L_2 表示 $\delta(\text{HCrO}_4^-)$ 与 pH 的关系, A 错误; a 点 H_2CrO_4 和

$$\text{HCrO}_4^- \text{ 浓度相同, 可知 } K_{a1} = \frac{c(\text{HCrO}_4^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{CrO}_4)} = c(\text{H}^+) = 10^{-0.74},$$

$$b \text{ 点 } \text{HCrO}_4^- \text{ 和 } \text{CrO}_4^{2-} \text{ 浓度相同, } K_{a2} = \frac{c(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HCrO}_4^-)} = c(\text{H}^+) =$$

$$10^{-6.49}, \text{HCrO}_4^- \text{ 的水解常数 } K_{h2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = 10^{-13.26} < K_{a2}, \text{HCrO}_4^- \text{ 的电离}$$

程度大于水解程度, 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

$$\text{H}_2\text{CrO}_4 + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons 2\text{HCrO}_4^- \text{ 的平衡常数 } K = \frac{c^2(\text{HCrO}_4^-)}{c(\text{H}_2\text{CrO}_4) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})} = \frac{c^2(\text{HCrO}_4^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{CrO}_4) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-0.74}}{10^{-6.49}} = 10^{5.75} > 10^5, \text{ D 错误。}$$

4. B 突破点 ▶ 水溶液中的三大守恒、盐的水解常数、盐溶液中粒子浓度关系

题图解读

向 20 mL 浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HA 溶液中逐滴加入浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液, $c(\text{HA})$ 减小, $c(\text{A}^-)$ 增大, pH 增大, $\lg Y = \lg \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$ 增大, 则对应曲线①; 向 20 mL 浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaA 溶液中逐滴加入浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液, $c(\text{HA})$ 增大, $c(\text{A}^-)$ 减小, pH 减小, $\lg Y = \lg \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$ 增大, 则对应曲线②。

【解析】25 °C 时, 在曲线①、②的交点处 $\frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$,

$$c(\text{HA}) = c(\text{A}^-), K_a(\text{HA}) = \frac{c(\text{A}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HA})} = c(\text{H}^+) = 10^{-4.74}, \text{ 则}$$

$K_a(\text{HA})$ 的数量级为 10^{-5} , A 正确; 当 $\text{pH} = 4.74$ 时, $c(\text{HA}) = c(\text{A}^-)$, 对于曲线①: $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{A}^-) =$

$c(\text{OH}^-) + c(\text{HA})$, 对于曲线②: $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{A}^-) + c(\text{Cl}^-) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HA}) + c(\text{Cl}^-)$, B 错误; 曲线②表示向 20 mL 浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaA 溶液中逐滴加入浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液, $Y = \frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$, C 正确; 当 $V = 10$ 时, $c(\text{HA}) = c(\text{NaA})$, $K_h = \frac{K_w}{K_a(\text{HA})} = 10^{-9.26} < K_a$, 所以 HA 电离程度大于 NaA 水解程度, 此时 $\lg \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} > 0$, 溶液 $\text{pH} > 4.74$, D 正确。

5. A 突破点 ▶ 溶度积的计算、沉淀溶解平衡图像的分析

【解析】 $\text{pH} = 8$ 时, Zn^{2+} 溶解度为 $a \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2] = c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = \frac{a \times 10^{-3}}{65} \times (10^{-6})^2 = \frac{a}{65} \times 10^{-15}$, A 正确; 曲线上所有的点均为沉淀溶解平衡状态, B 错误; pH 为 8 时, Zn^{2+} 的溶解度比 Ag^+ 小得多且 $c(\text{OH}^-)$ 小于 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K_{\text{sp}}(\text{AgOH}) > K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2]$, C 错误; $2\text{AgOH}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ 平衡常数 $K = \frac{c^2(\text{Ag}^+)}{c(\text{Zn}^{2+})} = \frac{c^2(\text{Ag}^+) \cdot c^2(\text{OH}^-)}{c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-)} = \frac{K_{\text{sp}}^2(\text{AgOH})}{K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2]}$, D 错误。

6. A 突破点 ▶ 平衡常数的应用、水溶液中的多种平衡分析

【解析】 $K_1 = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c^2(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}$, 则 $\frac{c(\text{H}^+) \cdot c^2(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})} = \frac{K_1}{c(\text{H}^+)}$, pH 增大, $c(\text{H}^+)$ 减小, 平衡常数不变, $\frac{c(\text{H}^+) \cdot c^2(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}$ 的值增大, A 错误; 反应③ = $\frac{1}{2}$ (反应① - 反应②), 则反应③的化学平衡常数 $K_3 = (\frac{K_1}{K_2})^{\frac{1}{2}}$, B 正确; $\text{pH} = 9.5$ 时, $c(\text{H}^+) = 10^{-9.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})} = 10^{5.3}$, $K_1 = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c^2(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})} = 3.27 \times 10^{-15}$, 求得 $c(\text{CrO}_4^{2-}) = 3.27 \times 10^{-1.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_3 = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{HCrO}_4^-)} = \frac{10^{-9.5} \times 3.27 \times 10^{-1.3}}{c(\text{HCrO}_4^-)} = 3.3 \times 10^{-7}$, HCrO_4^- 的浓度约为 $1.0 \times 10^{-3.8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 正确; $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中, $c(\text{K}^+)$ 最大, a 点溶液中 $\frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})} = 10^{5.3}$, $c(\text{CrO}_4^{2-}) > c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$, 根据 C 项分析可知, $c(\text{CrO}_4^{2-}) = 3.27 \times 10^{-1.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 3.27 \times 10^{-6.6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) = 10^{-9.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可知 a 点溶液中离子浓度关系: $c(\text{K}^+) > c(\text{CrO}_4^{2-}) > c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) > c(\text{H}^+)$, D 正确。

7. D 突破点 ▶ 盐溶液中离子浓度大小的比较、盐类水解规律及应用、电离平衡常数的应用

【解析】若 $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ 缓冲溶液的 $\text{pH} = 3$, 则由 $K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 10^{-6.4}$ 知, $\frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 10^{-3.4}$, $c(\text{H}_2\text{CO}_3) \approx 10^{3.4}c(\text{HCO}_3^-)$, HCO_3^- 浓度太小, 抵抗不了外加酸的影响, A 错误; $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaHC_2O_4 溶液等体积混合, 得到 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 与 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHC}_2\text{O}_4$ 的混合溶液, 若忽略电离和水解的影响, 则 $K = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \frac{c(\text{H}^+) \times 0.05}{0.05} = 1 \times 10^{-1.3}$, $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-1.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$\text{pH} = 1.3$, 若考虑电离和水解的影响, 根据表中数据计算可知, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的电离程度大于 HC_2O_4^- 水解程度, 则 $\frac{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} > 1$, 即 $c(\text{H}^+) < 1 \times 10^{-1.3}$, $\text{pH} > 1.3$, B 错误; $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中, $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) \approx c(\text{OH}^-)$, 当加入同浓度的 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液, NH_4^+ 消耗 OH^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 水解抑制 CH_3COO^- 水解, 使得 $c(\text{OH}^-) < c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$, C 错误; 设生成氢氧化镁、碳酸镁分别为 $a \text{ mol}$ 、 $(0.2 - a) \text{ mol}$, 则 $58a + 84 \times (0.2 - a) = 14.2$, $a = 0.1$, 即生成了 $0.1 \text{ mol Mg}(\text{OH})_2$ 、 0.1 mol MgCO_3 , 需要 0.2 mol OH^- 、 $0.1 \text{ mol CO}_3^{2-}$, OH^- 主要由 CO_3^{2-} 水解生成, 清液中约剩余 0.2 mol 碳酸氢根离子、 0.1 mol 碳酸根离子, $K_h(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_w}{K_a(\text{HCO}_3^-)} = \frac{10^{-14}}{10^{-10.3}} = \frac{c(\text{OH}^-)c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})} = 2c(\text{OH}^-) = 10^{-3.7}$, $c(\text{H}^+) = 2 \times 10^{-10.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 10.3 - \lg 2 \approx 10$, D 正确。

8. (1) 4.0×10^{-21} (过程见解析)

(2) $>$

突破点 ▶ 电离平衡常数的应用

【解析】(1) 由图可知, $\frac{n(\text{HA})}{n_0(\text{KIn})} = 1.0$ 时, $\frac{c_{\text{平}}(\text{In}^-)}{c_{\text{平}}(\text{HIn})} = 3.0$, 设初始 KIn 、 HA 的浓度都为 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应消耗 HA 的浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由题意可建立如下三段式:

	In^-	+	HA	\rightleftharpoons	A^-	+	HIn
起始浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	c		c		0		0
转化浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	x		x		x		x
平衡浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c-x$		$c-x$		x		x

由方程式可得反应平衡常数 $K = \frac{c_{\text{平}}(\text{HIn})c_{\text{平}}(\text{A}^-)}{c_{\text{平}}(\text{In}^-)c_{\text{平}}(\text{HA})} =$

$\frac{c_{\text{平}}(\text{HIn})c_{\text{平}}(\text{A}^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{H}^+)c_{\text{平}}(\text{In}^-)c_{\text{平}}(\text{HA})} = \frac{K_a(\text{HA})}{K_a(\text{HIn})}$, 由 $\frac{c_{\text{平}}(\text{In}^-)}{c_{\text{平}}(\text{HIn})} = 3.0$ 可得 $\frac{c-x}{x} =$

3.0 , 解得 $x = 0.25c$, 则 $\frac{0.25c \times 0.25c}{0.75c \times 0.75c} = \frac{K_a(\text{HA})}{3.6 \times 10^{-20}}$, 解得 $K_a(\text{HA}) = 4.0 \times 10^{-21}$ 。

(2) 由图可知, $\frac{n(\text{HB})}{n_0(\text{KIn})} = 1.0$ 时, $\frac{c_{\text{平}}(\text{In}^-)}{c_{\text{平}}(\text{HIn})} < 1.0$, 设初始 KIn 、 HB 的浓度都为 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应消耗 HB 的浓度为 $y \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 同

(1) 可知, $y > 0.5c$, 则 $\frac{K_a(\text{HB})}{K_a(\text{HIn})} > \frac{K_a(\text{HA})}{K_a(\text{HIn})} \cdot \frac{K_a(\text{HB})}{K_a(\text{HIn})} > 1$, 所以在该溶剂中, $K_a(\text{HB}) > K_a(\text{HA})$ 、 $K_a(\text{HB}) > K_a(\text{HIn})$ 。

突破 6 水溶液中的离子平衡图像分析

刷 难关

1. C **突破点** ▶ 水解常数的计算、盐溶液中离子浓度大小的比较、溶液中水的电离程度的大小比较、水的离子积常数

题眼透视

图中 b 点对应的反应温度最高, 说明 HCl 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 刚好完全反应, 溶质为 NH_4Cl , 溶液呈酸性; c 点处 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 过量, 溶液呈中性。

【解析】从题图中可以看出 c 点温度等于 25°C , 25°C 时水的离子积 $K_w = 1 \times 10^{-14}$, A 正确; b 点时溶质为 NH_4Cl , 溶液呈酸性, $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 根据电荷守恒 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$, 得 $c(\text{NH}_4^+) < c(\text{Cl}^-)$, 溶质中离子浓度远大于 $c(\text{H}^+)$ 、

$c(\text{OH}^-)$, 其离子浓度为 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, B 正确; b 点溶质为 NH_4Cl , c 点溶质为 NH_4Cl 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (少), d 点溶质为 NH_4Cl 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (多), NH_4Cl 促进水电离, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 抑制 H_2O 的电离, 所以水的电离程度大小为 $b > c > d$, C 错误; 从题图中可以看出 25°C 时滴入 10 mL 氨水、溶液的 $\text{pH} = 7$, 则 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Cl}^-) = c(\text{NH}_4^+) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据元素守恒可知: $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = (0.5n - 0.5) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 25°C 时 NH_4Cl 的水解常数 $K_h = \frac{0.5(n-1) \times 10^{-7}}{0.5} = (n-1) \times 10^{-7}$, D 正确。

刷有所得

酸碱中和滴定类试题解题的难点在于整个过程是一个动态过程, 我们要将一个动态过程转化为一个静态的点进行分析。这类图像题在解题过程中还可以以两个关键点进行分段分析, 一是酸碱恰好中和, 为单一盐溶液, 只需考虑水解; 另一为 $\text{pH} = 7 (25^\circ\text{C})$ 的点, 此时溶液呈中性, 从电荷守恒角度进行考虑。

2. D 突破点 水的电离、盐溶液中离子浓度大小的比较、水解常数及电离平衡常数的应用

【解析】由题图可知, b 点溶液 $\text{pH} = 7$ 、 $c(\text{HA}^-) = c(\text{A}^{2-})$, H_2A 的

$$K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)} = c(\text{H}^+) = 10^{-7}, \text{A 正确}; \text{H}_2\text{A 的 } K_{a1} =$$

$$\frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})}, K_{a1} \times K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})} \times \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)} =$$

关键点

$$\frac{c^2(\text{H}^+) \times c(\text{A}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A})}, K_{a1} \times K_{a2} \text{ 是定值, 将 } \text{pH} \text{ 由 } 1.8 \text{ 调至 } 3 \text{ 的过程}$$

中, $c(\text{H}^+)$ 始终减小, 则 $\frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A})}$ 的值始终增大, 即 $\frac{c(\text{H}_2\text{A})}{c(\text{A}^{2-})}$ 的值始

终减小, B 正确; Na_2A 的溶液中, A^{2-} 的水解会促进水的电离, 故水电离出的 $c(\text{OH}^-) > 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 正确; 由题图可知, a 点溶液

$$\text{pH} = 1.8, c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{HA}^-), \text{H}_2\text{A 的 } K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})} = c(\text{H}^+) = 10^{-1.8}, c(\text{Na}^+) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ 时, 溶}$$

$$\text{液中溶质为 } \text{NaHA}, K_h(\text{HA}^-) = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{10^{-1.8}} = 10^{-12.2} < K_{a2} = 10^{-7},$$

HA^- 电离程度大于水解程度, 故 $c(\text{A}^{2-}) > c(\text{H}_2\text{A})$, 溶液中含 A 元素物质主要以盐电离产生的 HA^- 的形式存在, 所以溶液中 $c(\text{HA}^-) > c(\text{A}^{2-}) > c(\text{H}_2\text{A})$, D 错误。

3. C 考查点 盐溶液中微粒间的“三大守恒”、盐的水解常数、电离平衡常数的相关计算

$$\text{【解析】} \lg \frac{c(\text{HB})}{c(\text{HA})} = 0 \text{ 时, 推出 } c(\text{HB}) = c(\text{HA}), \text{ 此时 } \lg \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{B}^-)} = 3,$$

推出 $c(\text{A}^-) = 10^3 c(\text{B}^-)$, HA 的电离平衡常数 $K_a(\text{HA}) =$

$$\frac{c(\text{A}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HA})} = \frac{10^3 c(\text{B}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HB})} = 1 \times 10^{-6}, \text{ 推出 HB 的电离平}$$

衡常数 $K_a(\text{HB}) = 1 \times 10^{-9}$, A 正确; 该反应的平衡常数 $K =$

$$\frac{c(\text{HA}) \cdot c(\text{B}^-)}{c(\text{HB}) \cdot c(\text{A}^-)} = \frac{c(\text{HA}) \cdot c(\text{B}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HB}) \cdot c(\text{A}^-) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_a(\text{HB})}{K_a(\text{HA})} = \frac{10^{-9}}{10^{-6}} =$$

$$10^{-3}, \text{B 正确; 根据电荷守恒可知, } c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) +$$

关键点

$c(\text{A}^-) + c(\text{B}^-)$, 将 $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{A}^-) + c(\text{B}^-)$ 代入, 得出 $c(\text{A}^-) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 故 $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$, 溶液显碱性, C 错误; 由上

述分析可知, B^- 的水解平衡常数 $K_h = \frac{K_w}{K_a(\text{HB})} = \frac{10^{-14}}{10^{-9}} = 10^{-5}$,

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaB}$ 溶液中 $c(\text{OH}^-) \approx \sqrt{cK_b} = \sqrt{0.1 \times 10^{-5}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) = 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$, D 正确。

4. B 考点 ▶ 双纵坐标图像分析

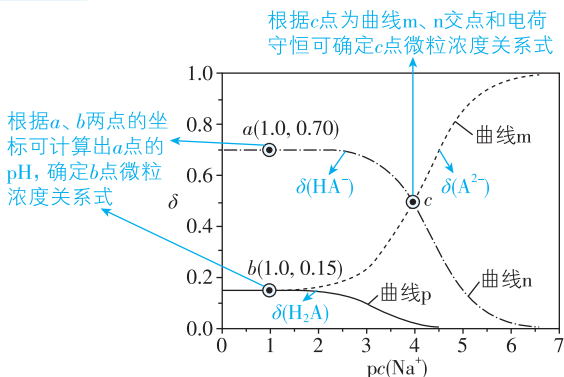
题图解读

常温下, 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸滴定 20.00 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 弱碱 MOH 溶液时, 溶液中 MOH 的浓度减小, M^+ 浓度增大, 溶液 pH 减小, 则曲线①代表 $\delta(\text{M}^+)$ 、曲线②代表 pH 、曲线③代表 $\delta(\text{MOH})$ 。

【解析】由题图解读可知, 曲线①代表 $\delta(\text{M}^+)$, A 错误; 由图可知, a 点时溶液中 MOH 与 M^+ 浓度相等, 此时溶液 pH 为 9.55 , 则 MOH 的电离平衡常数 $K_b(\text{MOH}) = \frac{c(\text{M}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{MOH})} = c(\text{OH}^-) = 10^{-4.45}$, B 正确; MCl 溶液中存在电荷守恒: $c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{M}^+)$, C 错误; MCl 是强酸弱碱盐, 在溶液中水解使溶液呈酸性, 加水稀释时, 溶液中的氢离子浓度减小, 溶液 pH 增大, D 错误。

5. B 命题点 ▶ 水溶液中的离子平衡, 涉及 pH 计算、微粒浓度关系等

题图解读



初始 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHA}$ 溶液中 $\delta(\text{HA}^-)$ 最大, 则曲线 n 为 $\delta(\text{HA}^-)$ 的变化曲线, 溶液中存在电离平衡 $\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^{2-}$ 和水解平衡 $\text{HA}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_2\text{A}$, 25°C 时, $K_b(\text{HA}^-) = \frac{K_w}{K_{a1}} = 10^{-10.96} < K_{a2}$, 则以 HA^- 的电离为主, 稀释过程中, 随着水的加入, $c(\text{Na}^+)$ 减小, $\text{pc}(\text{Na}^+)$ 增大, $\delta(\text{A}^{2-})$ 增大, 故曲线 m 为 $\delta(\text{A}^{2-})$ 的变化曲线, 曲线 p 为 $\delta(\text{H}_2\text{A})$ 的变化曲线。

【解析】曲线 n 为 $\delta(\text{HA}^-)$ 的变化曲线, A 正确; a 点, $\text{pc}(\text{Na}^+) = 1.0$, 则 $c(\text{Na}^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\delta(\text{HA}^-) = 0.70$, $\delta(\text{H}_2\text{A}) = \delta(\text{A}^{2-}) = 0.15$, 则 $\frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)} = \frac{\delta(\text{A}^{2-})}{\delta(\text{HA}^-)} = \frac{0.15}{0.70}$, $K_{a2} = \frac{c(\text{A}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HA}^-)} = 10^{-4.37}$, 则 $c(\text{H}^+) = \frac{0.70}{0.15} \times 10^{-4.37} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} \neq 4.37$, B 错误; b 点, $\delta(\text{H}_2\text{A}) = \delta(\text{A}^{2-}) = 0.15$, 即 $c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{A}^{2-})$, 根据元素守恒有 $c(\text{A}^{2-}) + c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) = c(\text{Na}^+)$, 故 $2c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) = c(\text{Na}^+)$, C 正确; c 点, $\delta(\text{HA}^-) = \delta(\text{A}^{2-})$, 即 $c(\text{HA}^-) = c(\text{A}^{2-})$, 根据电荷守恒有 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{OH}^-)$, 故 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 3c(\text{HA}^-) + c(\text{OH}^-)$, D 正确。

6. C 突破点 ▶ 弱电解质在水溶液中的电离平衡分析

题图解读

根据 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^-$, $\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, pH 逐渐变大时, $c(\text{H}^+)$ 逐渐减小, $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 逐渐减小, $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ 先增大后减小, $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 逐渐增大, $\text{pc}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 逐渐增大, $\text{pc}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 逐渐减小, 即曲线①、②、③分别表示 $\text{pc}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{pc}(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ 、 $\text{pc}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$; pH = 1.25 时, $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$, 可求得 $K_{a1} = \frac{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) \times c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = c(\text{H}^+) = 10^{-1.25}$, 同理, pH = 3.82 时, $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, 可求得 $K_{a2} = 10^{-3.82}$, 据此分析解答。

【解析】由分析得, 曲线③表示 $\text{pc}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 随 pH 的变化, A 错误; 由图可知, b 点横坐标在 2 和 3 之间, B 错误; HC_2O_4^- 的电离常数 $K_a = 10^{-3.82}$, 水解常数 $K_h = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{10^{-1.25}} = 10^{-12.75}$, 电离程度大于水解程度, 因此 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, C 正确; 过程中溶液混合体积增大, $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) < a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 错误。

7. B 突破点 ▶ 盐溶液中微粒间的“三大守恒”、电离平衡常数的应用、图像分析

题图解读

原溶液是 1 L $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{HSO}_3$ 溶液, 开始完全电离出的是 HSO_3^- 和 NH_4^+ , 因此开始时较多的离子是 HSO_3^- 和 NH_4^+ , 加入 NaOH 先和 HSO_3^- 反应, NH_4^+ 变化不大, 得出 a 曲线代表 HSO_3^- 浓度变化, b 曲线代表 SO_3^{2-} 浓度变化, c 曲线代表 NH_4^+ 浓度变化, d 曲线代表 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度变化。

【解析】由分析知, a、d 曲线分别代表 $c(\text{HSO}_3^-)$ 、 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 的变化, A 正确; 随 NaOH 的加入, 酸性逐渐减弱, 氢离子浓度逐渐减小, 温度不变, K_{a2} 不变, $\frac{c(\text{HSO}_3^-)}{c(\text{SO}_3^{2-}) \cdot c^2(\text{H}^+)} = \frac{1}{K_{a2} \cdot c(\text{H}^+)}$ 的值不断增大, B 错误; M 点的溶液中 $c(\text{HSO}_3^-) = c(\text{SO}_3^{2-})$, 由 $K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)} = c(\text{H}^+) = 10^{-7.22}$, 此时 pH = 7.22, 溶液呈碱性, 即 $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$, 由电荷守恒 $c(\text{Na}^+) + c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{OH}^-)$ 得 $c(\text{Na}^+) + c(\text{NH}_4^+) > 3c(\text{SO}_3^{2-})$, C 正确; N 点时 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, 由 $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$ 知 $c(\text{OH}^-) = 10^{-4.74} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则溶液的 pH 为 9.26, D 正确。

8. (1) $1.4 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2) $10^{-2.1}$

(3) 体系中 $c(\text{H}^+)$ 由 H_3PO_4 第一步电离决定, 则溶液中 $c(\text{H}^+) \approx$

$c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$, 故 $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} \approx c(\text{HPO}_4^{2-})$; 由图可知, $K_{a2} =$

$10^{-7.2}$, $K_{a3} = 10^{-12.3}$, 故溶液中 H^+ 的最大浓度 $c(\text{H}^+) = \frac{K_{a3} \cdot c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{PO}_4^{3-})} \approx$

$\frac{K_{a3} \cdot K_{a2}}{c(\text{PO}_4^{3-})} = \frac{10^{-12.3} \times 10^{-7.2}}{1.4 \times 10^{-13}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 7.1 \times 10^{-7.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

突破点 ▶ 水溶液中的离子反应及平衡分析

【解析】(1) H_3PO_4 溶液与 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 溶液等体积混合后, $c(\text{Ag}^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由于 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_3\text{PO}_4) = 1.4 \times 10^{-16}$, 则刚开始生成 Ag_3PO_4 沉淀时, 溶液中的 $c(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_3\text{PO}_4)}{c^3(\text{Ag}^+)} = \frac{1.4 \times 10^{-16}}{10^{-3}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.4 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(2) 由于 H_3PO_4 的一级电离常数大于二级电离常数, 则当氢离子

关键点

浓度相同时 $\frac{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{c(\text{H}_3\text{PO}_4)}$ 较大, 而 $\frac{c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}$ 较小, 则 $-\lg \frac{c(\text{H}_3\text{PO}_4)}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}$ 较

大, B 代表 $-\lg \frac{c(\text{H}_3\text{PO}_4)}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}$ 与 pH 的关系, 根据图示可知, 当 $\text{pH} = 4.1$

时, $-\lg \frac{c(\text{H}_3\text{PO}_4)}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = 2$, 则 $K_{\text{a1}} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{c(\text{H}_3\text{PO}_4)} = \frac{10^{-4.1}}{10^{-2}} = 10^{-2.1}$ 。

(3) 体系中 $c(\text{H}^+)$ 由 H_3PO_4 第一步电离决定, 则溶液中 $c(\text{H}^+) \approx$

$c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$, 故 $K_{\text{a2}} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} \approx c(\text{HPO}_4^{2-})$; 结合②的方法可

知, $K_{\text{a2}} = 10^{-7.2}$, $K_{\text{a3}} = 10^{-12.3}$, 故溶液中 H^+ 的最大浓度 $c(\text{H}^+) =$

$\frac{K_{\text{a3}} \cdot c(\text{HPO}_4^{2-})}{c(\text{PO}_4^{3-})} \approx \frac{K_{\text{a3}} \cdot K_{\text{a2}}}{c(\text{PO}_4^{3-})} = \frac{10^{-12.3} \times 10^{-7.2}}{1.4 \times 10^{-13}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 7.1 \times 10^{-7.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

全章真题训练

刷真题

刷小题

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 $K =$

$\frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}_2\text{CO}_3)}{c(\text{HCO}_3^-)} = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a1}}} =$

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

$K = \frac{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}_2\text{CO}_3)}{c^2(\text{HCO}_3^-)} = \frac{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot c(\text{H}^+)}{c^2(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_{\text{a2}}}{K_{\text{a1}}} =$

$\frac{4.7 \times 10^{-11}}{4.5 \times 10^{-7}} \approx 1.0 \times 10^{-4}$, B 正确; 该反应的平衡常数 $K =$

$\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{HCO}_3^-)} = \frac{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{HCO}_3^-)} =$

$\frac{K_{\text{a2}}}{K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)} = \frac{4.7 \times 10^{-11}}{3.4 \times 10^{-9}} \approx 1.4 \times 10^{-2}$, C 正确; 可

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

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

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

$c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 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 命题点 盐类的水解、电解质的电离和溶液中离子的守恒关系

【解析】根据信息可知,鸟嘌呤(G)是一种有机弱碱,则其与盐酸反应生成的盐酸盐(GHCl)是强酸弱碱盐,水解使溶液显酸性,但水解是微弱的,故 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ GHCl 水溶液的 pH 大于 3, A 项错误; $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ GHCl 水溶液加水稀释, GHCl 的水解程度增大,但由于加水稀释, $c(\text{H}^+)$ 变小, pH 升高, B 项正确; GHCl 为强酸弱碱盐,属于强电解质,在水溶液中完全电离,电离

易错点

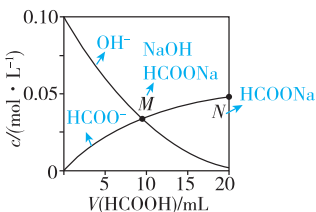
方程式为 $\text{GHCl} \rightleftharpoons \text{GH}^+ + \text{Cl}^-$, C 项错误;根据电荷守恒可知, $c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{GH}^+) + c(\text{H}^+)$, D 项错误。

3. D 命题点 水的电离程度、电荷守恒、物料守恒、微粒浓度大小比较

题图解读

加入等浓度等体积的 HCOOH 溶液时,恰好和

NaOH 反应完全,即 N 点溶液为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCOONa 溶液;反应过程中 OH^- 不断被消耗,所以图中下降的曲线对应 OH^- ,在此过程中离子浓度上升的有



H^+ 和 HCOO^- ,但在完全中和时, HCOONa 溶液显碱性, $c(\text{H}^+)$ 不可能接近 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,所以上升的曲线对应 HCOO^- 。

【解析】由分析得, M 点溶液为 NaOH 与 HCOONa 混合溶液, N 点溶液为 HCOONa 溶液, NaOH 溶液抑制水的电离,所以水的电离程度: $M < N$, A 正确;结合分析可知, M 点处 $c(\text{OH}^-) = c(\text{HCOO}^-)$,由电荷守恒可得 $c(\text{OH}^-) + c(\text{HCOO}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+)$,即 $2c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+)$, B 正确;当 $V(\text{HCOOH}) = 10 \text{ mL}$ 时,溶液为等浓度的 NaOH 和 HCOONa 混合溶液,结合元素守恒 $2[c(\text{HCOOH}) + c(\text{HCOO}^-)] = c(\text{Na}^+)$ 和电荷守恒 $c(\text{HCOO}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+)$,可得 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + 2c(\text{HCOOH}) + c(\text{HCOO}^-)$, C 正确; N 点处溶液为 HCOONa 溶液, HCOO^- 水解使溶液显碱性,则 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCOO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$,根据 HCOOH 的电离平衡常数表达式 $K_a = \frac{c(\text{HCOO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HCOOH})}$ 可知,

$$\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HCOOH})} = \frac{K_a}{c(\text{HCOO}^-)} \approx \frac{1.8 \times 10^{-4}}{0.050} < 1, \text{即 } c(\text{H}^+) < c(\text{HCOOH}), \text{ D 错误。}$$

4. B 命题点 水溶液中的平衡,涉及 K_w 、pH、平衡移动、水溶液中微粒浓度关系

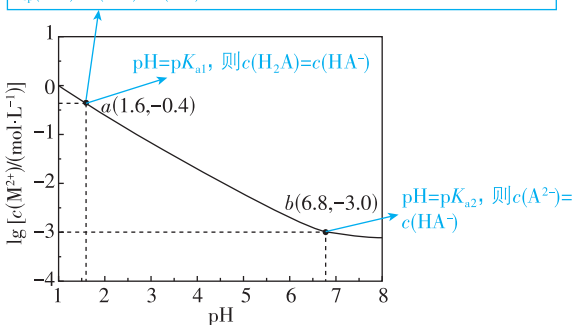
【解析】温度升高,水的电离程度增大,则 M 点 K_w 小于 N 点 K_w , A 错误; $T(N \text{ 点}) > T(M \text{ 点})$,升高温度, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的溶解度增大, $c(\text{NH}_4^+)$ 增大,同时升高温度促进 NH_4^+ 的水解和水的电离, N 点 $c(\text{H}^+)$ 更大,则 M 点 pH 大于 N 点 pH, B 正确; N 点降温过程中有水的电离平衡、 NH_4^+ 的水解平衡、硫酸铵的溶解平衡 3 个平衡发生移动, C 错误; P 点为硫酸铵的不饱和溶液,由电荷守恒可知, $c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) = c(\text{OH}^-) + 2c(\text{SO}_4^{2-})$, D 错误。

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

题图解读

向 MA 粉末中加入稀盐酸后,由物料守恒可得: $c(\text{M}^{2+}) = c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{H}_2\text{A})$; $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)}$, 则 $c(\text{HA}^-) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{K_{a2}}$, 同理, $c(\text{H}_2\text{A}) = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{K_{a1} \cdot K_{a2}}$, 代入物料守恒式可得: $c(\text{M}^{2+}) = c(\text{A}^{2-}) + \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{K_{a2}} + \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{K_{a1} \cdot K_{a2}}$ 。

将a点数据代入上式可得 $10^{-0.4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = c(\text{A}^{2-}) + \frac{10^{-1.6} c(\text{A}^{2-})}{10^{-6.8}} + \frac{(10^{-1.6})^2 c(\text{A}^{2-})}{10^{-1.6} \times 10^{-6.8}}$, $10^{-0.4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10^{-5.2} = 10^{-5.2} c(\text{A}^{2-}) + 2c(\text{A}^{2-})$, 则 $2c(\text{A}^{2-}) \approx 10^{-5.6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{A}^{2-}) \approx \frac{10^{-5.6}}{10^{0.3}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-5.9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{sp}(\text{MA}) = c(\text{M}^{2+}) \cdot c(\text{A}^{2-}) \approx 10^{-0.4} \times 10^{-5.9} = 10^{-6.3}$ (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, $c(\text{HA}^-) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{K_{a2}} = \frac{10^{-4.5} c(\text{A}^{2-})}{10^{-6.8}} = 10^{2.3} c(\text{A}^{2-})$, $c(\text{H}_2\text{A}) = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{K_{a1} K_{a2}} = \frac{(10^{-4.5})^2 \cdot c(\text{A}^{2-})}{10^{-1.6} \times 10^{-6.8}} = 10^{-0.6} c(\text{A}^{2-})$, 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 水溶液中的粒子平衡综合

【解析】若 H_2SO_4 两步均完全电离, 则溶液中存在电荷守恒: $c(\text{H}^+) = 2c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 但根据题给信息 $K_a(\text{HSO}_4^-) = 1.2 \times 10^{-2}$ 知, 在较浓的 H_2SO_4 溶液中 H_2SO_4 仅第一步电离完全, 电离

关键点

出大量的 H^+ 会抑制第二步电离, 第二步电离不完全, 溶液中存在 HSO_4^- , 因此电荷守恒应表示为 $c(\text{H}^+) = c(\text{HSO}_4^-) + 2c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, A 错误; 该反应的平衡常数 $K = \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot c(\text{SO}_3^{2-})}{c^2(\text{HSO}_3^-)} =$

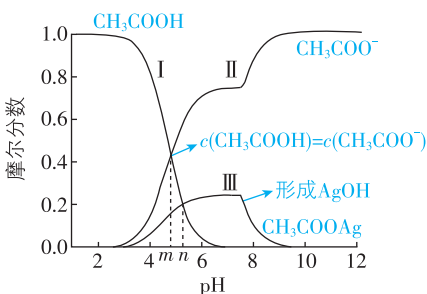
$$\frac{c(\text{H}_2\text{SO}_3)}{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HSO}_3^-)} \cdot \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)} = \frac{K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3)}{K_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3)} = \frac{6.0 \times 10^{-8}}{1.2 \times 10^{-2}} = 5.0 \times 10^{-6}, \text{B 正确};$$

NH_4^+ 得到 1 个 OH^- 生成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 得 1 个 H^+ 生成 HC_2O_4^- 、得 2 个 H^+ 生成 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 水电离出的 H^+ 与 OH^- 浓度相等, 即 $c_{\text{水}}(\text{H}^+) = c_{\text{水}}(\text{OH}^-)$, 则溶液中存在质子守恒: $c_{\text{水}}(\text{OH}^-) = c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{OH}^-) = 2c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{H}^+) = c_{\text{水}}(\text{H}^+)$, C 错误; 考虑过程中溶液的少量损耗(吸附在沉淀表面被过滤除去), $n_{\text{提铜}}(\text{Na}^+) > n_{\text{沉镍}}(\text{Na}^+)$, 同时“沉镍”过程中加入了 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液, 溶液体积增加, 因此 $c_{\text{提铜}}(\text{Na}^+) > c_{\text{沉镍}}(\text{Na}^+)$, D 错误。

7. 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

题图解读

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】由题图解读可知, 线 II 表示 CH_3COO^- 的变化情况, A 错误; pH = m 时, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, CH_3COOH 的电离

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

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

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

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

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

$c(\text{CH}_3\text{COOAg})$, 故 $c(\text{Ag}^+) = \frac{10^{m-n}}{K} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 正确;

pH > 8 时已开始形成 AgOH 沉淀, 结合物料守恒可知 pH = 10

关键点

时 $c(\text{Ag}^+) + c(\text{CH}_3\text{COOAg}) < 0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 错误。

8. D 命题点 沉淀溶解平衡、电解质溶液等

题图解读

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, $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2$ 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。

9. B 命题点 水溶液中的离子平衡图像

题图解读

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 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

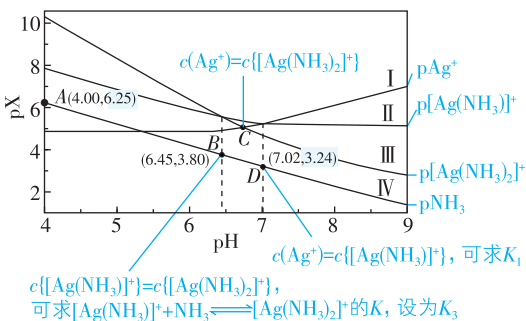
溶液中 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = c(\text{NH}_3)$, 则 $K_h(\text{NH}_4^+) = \frac{c(\text{NH}_3) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{NH}_4^+)} = 10^{-9.25}$, 代入 $c(\text{NH}_4^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、

$c(\text{H}^+) = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 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)。

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

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



【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; 根据题图解

读分析, 由 D 点可得 $K_1 = \frac{c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\}}{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{NH}_3)} = \frac{1}{c(\text{NH}_3)} = 10^{3.24}$, C

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

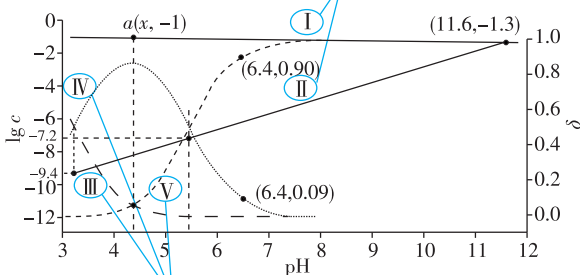
的平衡常数 $K_2 = \frac{c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\}}{c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+\} \cdot c(\text{NH}_3)} = \frac{1}{c(\text{NH}_3)} = 10^{3.80}$, 而

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。

10. 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

题图解读

HL^{2-} 与 L^{3-} 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。

11. 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

题图解读

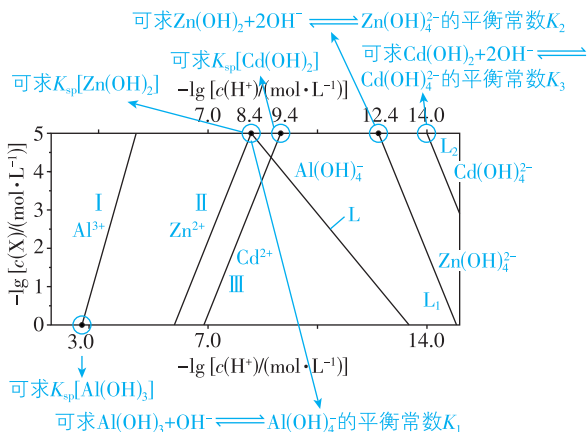
Al^{3+} 水解的方程式为 $\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$

$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$, 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 $-\lg [c(\text{Al}^{3+})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})] = -3\lg [c(\text{H}^+)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})] + \lg K_h(\text{Al}^{3+})$, 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 $K_{sp}[\text{Zn}(\text{OH})_2] < K_{sp}[\text{Cd}(\text{OH})_2]$, 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 $K_{sp}[\text{Zn}(\text{OH})_2] = c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = c[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] \cdot c^2(\text{H}^+)$, 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)。

关键点

可求 $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 的平衡常数 K_2
可求 $K_{sp}[\text{Cd}(\text{OH})_2]$
可求 $\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ 的平衡常数 K_3
可求 $K_{sp}[\text{Zn}(\text{OH})_2]$
可求 $K_{sp}[\text{Al}(\text{OH})_3]$
可求 $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的平衡常数 K_1



【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, $c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{10^{-16.2}}{0.1}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$L^{-1} = 10^{-7.6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即 $\text{pOH} \geq 7.6$, 则 $\text{pH} \leq 6.4$, 因此调节 pH 的范围为 $4.7 \sim 6.4$, 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。

刷大题

12. (1) ① $\text{N}_2 \uparrow \quad 4\text{H}_2\text{O}$ ② $E_1 - E_2 + \Delta H + E_3 - E_4$ ③ $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$ $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ (或 $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$)

(2) ① BD ② $x + \frac{1}{2}y + \frac{1}{2}z$ 由题图乙可知, 当溶液 $\text{pH} = 9.0$ 时,

$\lg \frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})} > 4.0$, 则 $\frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})} > 10^4$, 因此溶液中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的浓度可忽略不计, 即 $c(\text{HCrO}_4^-) + c(\text{CrO}_4^{2-}) = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应

(ii) 的平衡常数 $K_2 = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{HCrO}_4^-)} = \frac{10^{-9} \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{HCrO}_4^-)} = 3.3 \times$

10^{-7} , 联立上述两个方程可得 $c(\text{HCrO}_4^-) \approx 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

③ λ_3 增大

命题点 化学方程式的书写与配平、含氮化合物的转化、焓变、化学平衡及平衡浓度的计算、溶液中的离子浓度分析等

【解析】 (1) ① 由题给信息“生成无污染气体”可推知 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 加热分解除生成 Cr_2O_3 还生成 N_2 和 H_2O , 根据原子守恒配平得化学方程式 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \xrightarrow{\Delta} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ 。② 分析题图甲, 注意 $\text{X}(\text{g}) \rightarrow \text{Y}(\text{g})$ 的焓变为正值(吸热反应), 总反应的焓变为 $E_1 - E_2 + \Delta H + E_3 - E_4$ 。③ 由 NH_3 制备 HNO_3 的第 1 步反应为 NH_3 催化氧化生成 NO , 第 2 步为 NO 被氧化为 NO_2 , 第 3 步为 NO_2 与 H_2O 反应生成 HNO_3 。 NO_2 为红棕色气体, NO 为无色气体, 其中有颜色变化的反应为 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ 、 $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$ 。

(2) ① 加入少量硫酸溶液 pH 变小, A 错误; 加入少量水会促进平衡(i)正向移动, 从而导致 HCrO_4^- 浓度增大, 进而促进平衡(ii)正向移动, 平衡(i)、(ii)均为离子数增大的反应, B 正确; 加入少量 NaOH 溶液, 平衡(ii)正向移动, 使 HCrO_4^- 浓度变小, 促使平衡(i)正向移动, C 错误; $K_1 = \frac{c^2(\text{HCrO}_4^-)}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}$, 平衡常数只与温度有关, 加入少量 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 固体, 平衡时 $c^2(\text{HCrO}_4^-)$ 与 $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ 的比值保持不变, D 正确。② 题述溶液中 $c(\text{Cr}) = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据 Cr 原子守恒可得 $2x + y + z = 0.20$, 故 $x + \frac{1}{2}y + \frac{1}{2}z = 0.10$ 。③ 由平衡(i)(ii)可知, pH 增大, 两个平衡都会正向移动, 则 CrO_4^{2-} 的物质的量分数增大, 对比图丙中 $\text{pH} = 7$ 和 $\text{pH} = 9$ 的曲线可知, 波长为 λ_3 时, 对应 A 值接近最大值, 且随 pH 增大, 对应的 A 的最大值增大, 说明与 CrO_4^{2-} 的 λ_{max} 最接近的为 λ_3 ; 由波长为 λ_3 时的各 pH 对应曲线上的吸收程度数值可知, pH 从 $9 \rightarrow 7 \rightarrow b \rightarrow a$, CrO_4^{2-} 的浓度逐渐减小, 说明溶液的

关键点

pH 逐渐减小, 则 $\text{pH}: a < b$, 由平衡(i) + 2(ii), 得到 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq})$, 则平衡常数

$K = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c^2(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}$, 可得 $\frac{c(\text{H}^+) \cdot c^2(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})} = \frac{K}{c(\text{H}^+)}$, 温度

不变, K 不变, pH 从 a 变到 b, $c(\text{H}^+)$ 减小, 则对应的比值增大。