

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. D 考查点 ▶ 同浓度或同 pH 的强电解质和弱电解质的异同点

【解析】醋酸是弱酸，发生部分电离，相同浓度的醋酸溶液和盐酸中，盐酸中氢离子浓度大于醋酸溶液，两溶液 pH 不相等，A 错误；相同浓度的醋酸溶液和盐酸，盐酸中氢离子浓度大，开始时，与镁反应的速率更快，B 错误；醋酸为弱酸，存在电离平衡，pH 相等时醋酸溶液浓度大，所以分别中和 pH 相等、体积相等的两溶液，醋酸溶液消耗氢氧化钠的物质的量更多，C 错误；浓度相等、体积相等的醋酸溶液和盐酸，二者溶质的物质的量相等，且二者均为一元酸，消耗氢氧化钠的物质的量相同，D 正确。

2. D 考查点 ▶ 弱电解质的电离平衡及其影响因素

【解析】加水稀释， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离平衡正向移动， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离程度增大，由于溶液体积增大占主导，故 $c(\text{OH}^-)$ 减小，由

关键点

于 K_w 不变，故 $c(\text{H}^+)$ 增大，A 错误；溶液中 $c(\text{NH}_4^+)$ 减小，则

$\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{c(\text{NH}_4^+)}$ 增大，B 错误； $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是弱电

关键点

解质，溶液越稀电离度越大，当加入浓氨水时，溶液浓度变大， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 电离度变小，C 错误；温度不变时，加浓氨水，抑制水的电离，水的电离平衡逆向移动，但 K_w 只与温度有关，温度不变时 $K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ 不变，D 正确。

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，因此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是强酸，全部电离，①④两溶液中溶质的电离程度不相同，D 错误。

4. D 考查点 ▶ 弱电解质电离平衡移动、电离常数的应用

【解析】苯胺中的氨基会结合水电离出的 H^+ ，故苯胺中存在电离方程式： $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$ ，A 正确； $c(\text{OH}^-) \approx$

$$\sqrt{K_b \cdot c(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)} = 2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c(\text{H}^+) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)} \approx 5 \times$$

$10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) \approx 8.3$ ，B 正确；弱电解质的电离过程吸热，升高温度促进苯胺的电离，其电离程度增大，C 正确；加水稀释过程中 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ 和 OH^- 浓度不断减小，温度不变， K_w 不变，根据 $K_w = c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)$ 可知， $c(\text{H}^+)$ 增大，D 错误。

5. C 考查点 ▶ 电离常数、离子共存

信息梳理

酸的电离常数越大,酸性越强。酸性强弱:

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 > \text{HC}_2\text{O}_4^- > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HCO}_3^-$, 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。

知识归纳 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。

6. C 考查点 弱电解质的电离平衡、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: $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HCN} > \text{HCO}_3^-$, 碱性: $\text{CO}_3^{2-} > \text{CN}^- > \text{HCO}_3^-$, 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 $\text{CN}^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{HCN}$, B 错误; pH = 2,

$K_a(\text{HNO}_2) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{NO}_2^-)}{c(\text{HNO}_2)} = 7.2 \times 10^{-4} \approx \frac{10^{-2} \times c(\text{NO}_2^-)}{0.1}$, 则

$c(\text{NO}_2^-) \approx 7.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, HNO_2 电离度 = $\frac{c(\text{NO}_2^-)}{0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \approx$

$\frac{7.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% = 7.2\%$, 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。

考点拓展 电离常数与电离度的定量关系

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: $K \approx c \cdot \alpha^2$ 或 $\alpha \approx \sqrt{\frac{K}{c}}$ 。

刷提分

1. B 突破点 弱碱及其盐的性质理解及应用

【解析】 CH_3NH_2 分子中氮原子形成 3 个 σ 键, 且含有 1 个孤电子对, 价层电子对数为 4, 采取 sp^3 杂化, A 正确; CH_3NH_2 是一种弱碱, 其在水溶液中只有部分分子发生电离, 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; CH_3NH_2 是一种弱碱, 其水溶液加水稀释, 碱性变弱, pH 降低, C 正确; $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ 水溶液中主要存在 Cl^- 和 CH_3NH_3^+ , CH_3NH_3^+ 会发生水解使溶液显酸性, 故 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, D 正确。

2. B 考查点 弱电解质电离的相关应用分析

【解析】HCl 是强酸，CH₃COOH 是弱酸，同 pH 的强酸与弱酸溶液

关键点

稀释相同倍数，强酸溶液 pH 变化更大，故曲线 I 代表 HCl 溶液的稀释过程，A 错误；酸对水的电离起抑制作用，酸性越强，对水电离的抑制程度越大，b 点 pH 较小，酸性较强，对水电离的抑制程度大，溶液中水的电离程度：b 点 < c 点，B 正确；从 b 点到 d 点，pH 增大，氢离子浓度减小，氢氧根离子浓度增大，C 错误；K_w 只与温度有关，温度不变，K_w 不变，b 点与 e 点 K_w 的数值相

易错点

同，D 错误。

3. A 考查点 ▶ 电离平衡常数的应用

【解析】HCl 是强酸，加入过量盐酸时，牙形石发生的反应为 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{Ca}^{2+}$ ，A 错误；根据电离平衡常数的大小判断，酸性的强弱关系为 $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{H}_2\text{CO}_3$ ，可发生反应 $\text{CaCO}_3 + 2\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ ，B 正确；根据电离平衡常数的强弱判断，酸性强弱关系为 $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{H}_2\text{PO}_4^-$ ，则过量醋酸与牙形石反应的离子方程式为 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 4\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ，C 正确；由题给酸的电离平衡常数可知，酸性： $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HCO}_3^-$ ，通过控制醋酸的量，可使灰岩溶解而牙形石不溶解，从而除去灰岩以显示出牙形石，D 正确。

4. D 创新点 ▶ 情境创新：三元有机酸柠檬酸的电离平衡及电离常数的相关应用、粒子浓度关系的判断

【解析】由 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 溶液 $\text{pH} < 7$ 可知 $\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^-$ 的水解程度小于其电离程度，则 $c(\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) < c(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-})$ ，A 错误；可借助 $K_{a3}(\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ 判断两粒子浓度大小关系，

$$K_{a3}(\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) = \frac{c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-})} = 4.1 \times 10^{-7}, \text{ 溶液的 } \text{pH} = 7,$$

即 $c(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，所以 $\frac{c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-})}{c(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-})} = 4.1$ ，则

$c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}) > c(\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-})$ ，B 错误；根据 $K_{a3}(\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) = 4.1 \times 10^{-7} > K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 5.0 \times 10^{-11}$ ，5 mL $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液中滴加 5 滴 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 溶液， Na_2CO_3 溶液过量，

关键点

应生成 HCO_3^- ，柠檬酸应转化为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ ，C 错误；等浓度、等体积混合时，HCl 与 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 恰好反应生成 $\text{Na}_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ， $\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$ 存在电离平衡和水解平衡，电离平衡常数

$$K_{a3}(\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) = 4.1 \times 10^{-7}, \text{ 水解平衡常数 } K_h = \frac{K_w}{K_{a2}(\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)} <$$

关键点

$K_{a3}(\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ ， $\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7^{2-}$ 的电离程度大于其水解程度，溶液显酸性， $\text{pH} < 7$ ，D 正确。

第 2 节 水的电离和溶液的 pH 中和滴定

刷基础

1. C 突破点 ▶ 水的离子积相关计算、溶液酸碱性的判断

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

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

呈碱性,选 C。

2. C 考查点 ▶ 酸碱中和滴定操作及误差分析

【解析】浓盐酸具有挥发性,稀释过程中氯化氢会挥发,则由浓盐

关键点

酸稀释获得的稀盐酸,其准确浓度不能直接计算得到,需要进行标定,A 错误;酚酞(变色 pH 范围为 8.2~10.0)遇到氢氧化钠溶液呈红色,恰好中和时溶液为氯化钠溶液($\text{pH}=7$),则达到滴定终点时,溶液由粉红色变为无色,且半分钟内不恢复原色,B 错误;接近滴定终点,pH 会发生“突跃”,溶液 pH 的变化幅度大,C 正确;酸式滴定管水洗后未用待装液润洗,则标准溶液被稀释,导致滴定时所用的标准溶液体积偏大,会使所测 NaOH 溶液的浓度偏大,D 错误。

3. 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 L $\text{pH}=4.0$ 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的苯甲酸钠,溶液呈碱性,用 NaOH 溶液滴定苯甲酸溶液时应选择在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。

4. C 考查点 ▶ 滴定曲线分析、溶液中粒子浓度关系判断、电离常数大小判断

【解析】NaX 为强碱弱酸盐, X^- 水解使溶液呈碱性,则溶液中离子浓度的大小顺序为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{X}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$,A 正确;没有加入盐酸时,同浓度的 NaX、NaY、NaZ 溶液的 pH 依次增大,则 HX、HY、HZ 的酸性依次减弱,弱酸的酸性越弱,电离常数越小,则电离常数: $K_a(\text{HX}) > K_a(\text{HY}) > K_a(\text{HZ})$,B 正确;当溶液 pH 为 7 时,酸越弱,其酸根离子的浓度越小,则三种盐溶液中酸根离子

关键点

的浓度大小顺序为 $c(\text{X}^-) > c(\text{Y}^-) > c(\text{Z}^-)$,C 错误;分别滴加 20.00 mL 盐酸,三种溶液中均存在 $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-)$,将三种溶液混合后溶液中存在电荷守恒: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{X}^-) + c(\text{Y}^-) + c(\text{Z}^-) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$,可得 $c(\text{X}^-) + c(\text{Y}^-) + c(\text{Z}^-) = c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-)$,D 正确。

方法技巧

用强酸滴定弱酸盐溶液时:

(1) 定量分析:酸越弱, K_a 越小,pH=7 时, $\frac{c(\text{酸根离子})}{c(\text{弱酸})}$ 越小,生成的弱酸越多,则消耗的盐酸体积越大;

(2) 定性分析:pH=7,说明酸根离子的水解与弱酸的电离相互抵消,酸越弱时, $\frac{c(\text{酸根离子})}{c(\text{弱酸})}$ 的值越小。

5. D 考查点 ▶ 电离常数计算、微粒浓度比较、水的电离程度

思路分析

NaOH 溶液和 HCl、CH₃COOH 混酸溶液反应时,先与强酸反应,然后再与弱酸反应。由滴定曲线可知, *a* 点时 NaOH 和 HCl 恰好完全反应生成 NaCl 和水, CH₃COOH 未发生反应,溶质为 NaCl 和 CH₃COOH; *b* 点时一半的 CH₃COOH 参与反应,溶质为 NaCl、CH₃COOH 和 CH₃COONa; *c* 点时 NaOH 与 CH₃COOH 恰好完全反应,溶质为 NaCl 和 CH₃COONa; *d* 点时 NaOH 过量,溶质为 NaCl、CH₃COONa 和 NaOH。

【解析】由思路分析可知, *a* 点时溶质为 NaCl 和 CH₃COOH, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) = 10^{-3.38} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} \approx \frac{10^{-3.38} \times 10^{-3.38}}{0.01} = 10^{-4.76}$, A 正确; *a* 点溶液为等浓度的 NaCl 和 CH₃COOH 的混合溶液,存在元素守恒: $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, B 正确; *b* 点溶液中含有 NaCl 及等浓度的 CH₃COOH 和 CH₃COONa,由于 $\text{pH} < 7$,溶液显酸性,说明 CH₃COOH 的电离程度大于 CH₃COO⁻的水解程度,则 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) < c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, C 正确; *c* 点溶液中 CH₃COO⁻水解促进水的电离, *d* 点溶液中 NaOH 过量,会抑制水的电离,则水的电离程度: $c > d$, 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最高点 *C* 点为 NaOH 与 CH₃COOH 恰好完全反应的点,溶质为 CH₃COONa, $V_1 = 20$, *C* 点前,加入的 $V(\text{CH}_3\text{COOH 溶液}) < 20 \text{ mL}$, *B* 点溶质为 NaOH、CH₃COONa,溶液呈碱性, $\text{pH} > 7$, A、B 错误; *D* 点溶质为 CH₃COONa、CH₃COOH,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. C 考查点 ▶ 滴定曲线分析、溶液中的粒子浓度关系、水的电离程度判断

【解析】*a* 点为第一次电极电位突跃,恰好完成第一步反应,对应溶质为 NaH₂PO₃、NaCl, H₂PO₃⁻ 的电离平衡常数为 $10^{-6.7}$,水解平

衡常数 $K_h = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{10^{-1.4}} = 10^{-12.6} < 10^{-6.7}$, H₂PO₃⁻ 的电离程度大于

关键点

其水解程度,即 $\text{pH} < 7$, A 错误;发生第二次电极电位突跃时 NaH₂PO₃ 和盐酸恰好完全反应, *b* 点对应溶液的溶质是 NaCl 和 H₃PO₃, B 错误; *c* 点对应溶质为 NaH₂PO₃、NaCl、H₃PO₃,根据电荷守恒有: $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{H}_2\text{PO}_3^-) + 2c(\text{HPO}_3^{2-}) + c(\text{Cl}^-)$,结合 *c* 点溶质成分可知, $c(\text{Na}^+) > c(\text{Cl}^-)$,所以 $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-) + c(\text{H}_2\text{PO}_3^-) + 2c(\text{HPO}_3^{2-})$, C 正确; Na₂HPO₃ 水解促进水电离,盐酸抑制水电离,加盐酸过程中水的电离程度逐渐减小,所以水的电离程度: $a > c > b$, D 错误。

2. C 考查点 ▶ 溶液中粒子浓度关系的判断、滴定原理的应用

【解析】由于 $K_{a1} = \frac{c(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH})} = 1 \times 10^{-2.4}$, X 点 $\text{pH} =$

2.4, 则 $c(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}) = c(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-)$, A 正确; 由 $K_{a2} = 1 \times 10^{-9.6}$ 得, 当 $\text{pH} = 9.6$ 时, $c(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-) = c(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-)$, $\text{pH} = 2.4 \sim 9.6$ 时, 随着 NaOH 溶液的加入, $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$ 逐渐减少, $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ 先增多后减少, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ 增多, 所以当 pH 为 $2.4 \sim 9.6$ 时, 溶液中甘氨酸主要以 $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ 形式存在, B 正确; 等式为正电荷浓度与负电荷浓度的关系判断, 可用电荷守

关键点

恒: $c(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}) + c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$, Z 点时, $c(\text{Na}^+) > c(\text{Cl}^-)$, C 错误; 等式为元素守恒, 在 $\text{ClH}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$ 中, Cl 原子和 N 原子的个数比为 1:1, 在

关键点

滴定过程中 N 以 $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ 、 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ 三种形式存在溶液中, Cl 以 Cl^- 形式存在, 即 $c(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}) + c(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-) + c(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-) = c(\text{Cl}^-)$, D 正确。

3. C **创新点** ▶ 有机物的氧化还原反应、吸光度的应用、氧化还原滴定计算

【解析】氯离子滴定法原理是样品中的银离子与氯化物反应生成氯化银沉淀, 这种通过滴定的方式测定溶液中的氯离子的含量, 可能的一个误差来源是银离子难以完全沉淀, A 正确; 若卤化银可与相应的卤素离子形成配合物, 则使用氯离子滴定法时氯化物不宜过量, 否则 AgCl 与 Cl^- 形成配合物, 会导致最终消耗标准溶液的体积偏大, 测得 Ag^+ 浓度偏大, B 正确; 在纯水中配得乙酸银的饱和水溶液, 按化学计量数关系加入两种苯二胺, 至显色稳定后, 将 1 mL 溶液稀释定容至 1 L, 用 1 cm 的比色皿测得溶液在 550 nm 处的吸光度为 0.225, 由朗伯-比尔定律 $A = \epsilon lc$, 计算出吸光度为

0.225 的溶液中偶联产物的浓度为 $\frac{0.225}{1 \text{ cm} \times 1.8 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}} =$

$1.25 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由方程式可知, 乙酸银饱和水溶液中 $c(\text{Ag}^+) =$

$1.25 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 4 \times \frac{1 \text{ 000 mL}}{1 \text{ mL}} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 错误;

由 C 项可知, 乙酸银饱和水溶液中 $c(\text{Ag}^+) = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则乙酸银的 $K_{sp} = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \approx c^2(\text{Ag}^+) = (5.0 \times 10^{-2})^2 = 2.5 \times 10^{-3}$, D 正确。

第 3 节 盐类的水解

刷基础

1. D **考查点** ▶ 盐类水解、粒子浓度比值的变化、电离常数的应用

【解析】加入少量水稀释, K_a 不变, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 减小, 则

$\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{K_a}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$ 增大, A 错误; 向盐酸中加入氨水至

中性, $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 结合电荷守恒 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) =$

$c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$, 则溶液中 $\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{Cl}^-)} = 1$, B 错误; CH_3COO^- 的水解

为吸热过程, 升高温度, K_h 增大, 则 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{OH}^-)} = \frac{1}{K_h}$

减小, C 错误; 室温下 $\text{pH}=3$ 的 CH_3COOH 溶液浓度远远大于

关键点

$\text{pH}=11$ 的 NaOH 溶液浓度, 二者等体积混合后溶质为 CH_3COONa 和大量的醋酸, CH_3COOH 电离产生 H^+ 的浓度远大于 CH_3COO^- 水解产生 OH^- 的浓度, 则溶液 $\text{pH}<7$, D 正确。

2. D 考点 ▶ 盐类水解、水溶液中的粒子浓度关系

【解析】酸性高锰酸钾溶液具有强氧化性, 溶液紫红色褪去, 说明 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 具有还原性, A 错误; 室温下 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHC}_2\text{O}_4$ 溶液的 pH 约为 5.50, 则 HC_2O_4^- 的电离程度大于其水解程度, 故 $c(\text{Na}^+) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, B 错误; 混合瞬间 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{Ca}^{2+}) = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时 $Q = 2.5 \times 10^{-5}$, 生成沉淀仅说明 $Q > K_{\text{sp}}(\text{CaC}_2\text{O}_4)$, 但无法计算 $K_{\text{sp}}(\text{CaC}_2\text{O}_4)$ 的准确值, C 错误; 等浓度的 NaHC_2O_4 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 混合溶液中, 根据元素守恒可得 $2c(\text{Na}^+) = 3[c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)]$, D 正确。

3. A 考点 ▶ 分布系数图像分析、盐类水解、电离平衡常数的应用

【解析】用 NaOH 溶液滴定 H_3PO_4 溶液, 分别在完全生成 NaH_2PO_4 和 Na_2HPO_4 时, 有两个滴定突跃, 第一个用甲基橙作指示剂, 第二个用酚酞作指示剂, A 错误; H_3PO_4 的第二步电离方程式为 $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$, 从图中可知, B 点 $c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = c(\text{HPO}_4^{2-})$, 此时 $K_{\text{a}2} = c(\text{H}^+) = 10^{-7.2}$, 故其数量级为 10^{-8} , B 正确;

$$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+, K_{\text{a}2} = 10^{-7.2}, K_{\text{h}}(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a}1}(\text{H}_3\text{PO}_4)} =$$

$$\frac{10^{-14}}{10^{-2.1}} = 10^{-11.9}, \text{H}_2\text{PO}_4^- \text{ 的电离程度大于水解程度, } \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons$$

$$\text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+, K_{\text{a}}(\text{HPO}_4^{2-}) = 10^{-12.2}, K_{\text{h}}(\text{HPO}_4^{2-}) = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a}2}(\text{H}_3\text{PO}_4)} =$$

$$\frac{10^{-14}}{10^{-7.2}} = 10^{-6.8}, \text{HPO}_4^{2-} \text{ 的水解程度大于电离程度, 等物质的量的}$$

NaH_2PO_4 和 Na_2HPO_4 溶于水, 因为 HPO_4^{2-} 的水解程度大于 H_2PO_4^- 的电离程度, 因此 H_2PO_4^- 的浓度大于 HPO_4^{2-} , 由题图知, $c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = c(\text{HPO}_4^{2-})$ 时 $\text{pH}=7.2$, 现 H_2PO_4^- 的浓度大于 HPO_4^{2-} , 则 $\text{pH}<7.2$, C 正确; 向 Na_2HPO_4 溶液中加入足量的 CaCl_2 溶液, Ca^{2+} 与 PO_4^{3-} 生成 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀, 消耗 PO_4^{3-} 使 HPO_4^{2-} 的电离平衡正向移动, $c(\text{H}^+)$ 增大, 溶液碱性减弱, D 正确。

4. B 考点 ▶ 电离常数相关计算、元素守恒

【解析】 K_2CO_3 溶液中, 依据元素守恒, 存在 $c(\text{K}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + 2c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, A 不正确; 吸收塔中, $K_{\text{a}2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)} = 5.0 \times 10^{-11}$, $c(\text{CO}_3^{2-}) : c(\text{HCO}_3^-) = 1 : 2$ 时,

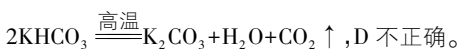
$$c(\text{H}^+) = 5.0 \times 10^{-11} \times 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{溶液 } \text{pH}=10,$$

B 正确; 进入再生塔的 KHCO_3 溶液呈碱性, $c(\text{H}^+) < 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot$

$$\text{L}^{-1}, K_{\text{a}1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 4.6 \times 10^{-7}, \text{则 } \frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{K_{\text{a}1}}{c(\text{H}^+)} >$$

$$\frac{4.6 \times 10^{-7}}{1.0 \times 10^{-7}} = 4.6, \text{则所得到的溶液中不可能存在: } c(\text{H}_2\text{CO}_3) >$$

$c(\text{HCO}_3^-)$, C 不正确; 再生塔中发生反应的化学方程式:



刷提分

1. D 考查点 ▶ 弱电解质电离、盐类水解、粒子浓度关系

【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 $c(H^+) > 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}$,A 错误; $0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 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. B 考查点 ▶ 微粒浓度、电荷守恒、离子方程式

【解析】用 pH 试纸测量 $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的 $NaHSO_3$ 溶液的 pH,测得 pH 约为 5,说明 HSO_3^- 的电离程度大于水解程度,则 $c(SO_3^{2-}) > c(H_2SO_3)$,A 错误; Na_2SO_3 溶液中存在电荷守恒: $c(Na^+) + c(H^+) = c(HSO_3^-) + 2c(SO_3^{2-}) + c(OH^-)$,溶液显碱性,说明 $c(H^+) < c(OH^-)$,则 $c(Na^+) > c(HSO_3^-) + 2c(SO_3^{2-})$,B 正确; Na_2SO_3 溶液中存在水解平衡: $SO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSO_3^- + OH^-$,加水促进水解,平衡正向移动, $\frac{c(HSO_3^-)}{c(SO_3^{2-})}$ 的值增大,C 错误;向 $NaHSO_3$ 溶液中滴加少量 $Ba(OH)_2$ 溶液,发生反应的离子方程式为 $Ba^{2+} + 2HSO_3^- + 2OH^- \rightleftharpoons BaSO_3 \downarrow + 2H_2O + SO_3^{2-}$,D 错误。

3. B 考查点 ▶ 实验方案的评价、盐类水解

【解析】向 $5 \text{ mL } 1 \text{ mol} \cdot L^{-1} FeI_2$ 溶液中滴加几滴新制氯水, FeI_2 溶液过量,由于 I^- 的还原能力大于 Fe^{2+} ,所以 Cl_2 与 I^- 反应,滴加几滴 KSCN 溶液后,溶液不变红色,无法验证氧化性: $Cl_2 > Fe^{3+}$,A 不能达到实验目的; CH_3COONH_4 为弱酸弱碱盐,在水溶液中发生双水解反应,若溶液的 $pH = 7$,则 $K_b(NH_3 \cdot H_2O) = K_a(CH_3COOH)$,若溶液的 $pH > 7$,则 $K_b(NH_3 \cdot H_2O) > K_a(CH_3COOH)$,若溶液的 $pH < 7$,则 $K_b(NH_3 \cdot H_2O) < K_a(CH_3COOH)$,B 能达到实验目的;向 Na_2CO_3 稀溶液中通入足量 CO_2 气体,发生反应 $Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2NaHCO_3$,由于 Na_2CO_3 溶液为稀溶液,生成的 $NaHCO_3$ 不一定会达到饱和而析出晶体,可能没有现象产生,无法验证溶解度: $Na_2CO_3 > NaHCO_3$,且反应中, $Na_2CO_3 \sim 2NaHCO_3$,溶质质量增加,溶剂质量减小,即

关键点

便有 $NaHCO_3$ 析出,也无法比较二者溶解度大小关系,C 不能达到实验目的;向 $pH = 10$ 的 CH_3COONa 溶液中加入少量 $NaCl$ 固体,由于 $NaCl$ 为强酸强碱盐,不与 CH_3COONa 反应,也不影响 CH_3COO^- 的水解平衡,溶液的 pH 不变,所以不能验证 CH_3COONa 溶液中存在水解平衡,D 不能达到实验目的。

4. B 考查点 ▶ 温度-pH 图像分析

【解析】由题图可知,M 点之前温度升高,溶液 pH 升高,氢氧根离子浓度增大,说明一定程度的升温促进碳酸钠在溶液中的水解,故 A 正确;碳酸钠在溶液中的水解是吸热反应,反应吸放热与温度无关,故 B 错误;点 M 处,水的离子积常数大于 10^{-14} ,所以溶

液中氢氧根离子浓度大于 $\frac{10^{-14}}{10^{-11.48}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-2.52} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故

C 正确; 由分析可知, 点 M 之前, pH 升高, 溶液中氢氧根离子浓度增大, 温度高于 62°C 时, 氢氧根离子浓度增大趋势小于水的离子积常数增大趋势, 溶液中氢离子浓度增大, 溶液 pH 下降, 故 D 正确。

5. C 考查点 ▶ 盐类水解、弱酸的电离平衡及转化、水溶液中的粒子浓度关系

【解析】饱和 Na_2CO_3 溶液中存在元素守恒: $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{H}_2\text{CO}_3) + 2c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$, A 错误; 由题干中 K_a 可知, 酸性强弱顺序为 $\text{H}_2\text{SO}_3 > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HSO}_3^- > \text{HCO}_3^-$, 根据强酸制弱酸可知, “反应 I” 中通入 SO_2 至饱和, 对应产物为 HSO_3^- 和 CO_2 , 离子方程式为 $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HSO}_3^- + \text{CO}_2$, B 错误; “反应 I” 得到 NaHSO_3 溶液, “反应 II” 向 NaHSO_3 溶液中加入 Na_2CO_3 固体, 由酸性: $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{HSO}_3^- > \text{HCO}_3^-$, 根据强酸制取弱酸, “反应 II” 中生成 Na_2SO_3 和 NaHCO_3 , 此时溶液 $\text{pH} \approx 10$, $c(\text{H}^+) \approx$

关键点

$10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)} \approx 6.3 \times 10^{-8}$, 则

$\frac{c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)} \approx \frac{6.3 \times 10^{-8}}{10^{-10}} > 1$, $c(\text{HSO}_3^-) < c(\text{SO}_3^{2-})$, C 正确; “反应 II”

得到 Na_2SO_3 和 NaHCO_3 溶液, 蒸干、灼烧, Na_2SO_3 会被氧化为 Na_2SO_4 , NaHCO_3 最终变为 Na_2CO_3 , 不能得到 Na_2SO_3 固体, D 错误。

6. B 考查点 ▶ 浓度对盐类水解的影响

【解析】根据图像可知 $c(\text{NaHCO}_3) > 0.0025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 其溶液的 pH 基本不变, 接近 8.31, A 正确; 浓度越大, CH_3COONa 溶液的碱性越强, 是因为 CH_3COONa 水解产生的 $c(\text{OH}^-)$ 越来越大, 但 CH_3COONa 的水解程度随浓度的增大而减小, B 错误; 醋酸的酸性强于碳酸, a 点二者的浓度相等, 依据越弱越水解可知, a 点 CH_3COONa 溶液中的 $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 小于 NaHCO_3 溶液中的 $c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, C 正确; NaHCO_3 溶液显碱性, 说明 HCO_3^- 的水解程度大于其电离程度, 则 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaHCO_3 溶液中, 满足 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{CO}_3^{2-})$, D 正确。

7. B 考查点 ▶ 盐类水解、水溶液中的粒子浓度关系

【解析】用 pH 计测量 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$ 溶液的 pH, 测得 pH 为

12.65, $\frac{c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)} = \frac{K_{a2}(\text{H}_2\text{S})}{c(\text{H}^+)} = \frac{1.0 \times 10^{-12}}{10^{-12.65}} = 10^{0.65} > 1$, 则 $c(\text{S}^{2-}) >$

$c(\text{HS}^-)$, A 错误; 向 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2S 溶液中通入 HCl 气体至 $\text{pH}=7$, 溶液呈中性, 则 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 溶液中存在元素守

恒: $c(\text{S}^{2-}) + c(\text{H}_2\text{S}) + c(\text{HS}^-) = \frac{1}{2}c(\text{Na}^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 电荷守

恒: $2c(\text{S}^{2-}) + c(\text{HS}^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$,

故 $c(\text{Cl}^-) + c(\text{S}^{2-}) - c(\text{H}_2\text{S}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, B 正确; 反应 $\text{S}^{2-} +$

$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{HS}^-$ 的平衡常数 $K = \frac{c^2(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S}) \cdot c(\text{S}^{2-})} =$

$\frac{c(\text{HS}^-) \cdot c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S}) \cdot c(\text{S}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_{a1}(\text{H}_2\text{S})}{K_{a2}(\text{H}_2\text{S})} = \frac{9.1 \times 10^{-8}}{1.0 \times 10^{-12}} = 9.1 \times 10^4$, C

错误; 电离常数越大, 酸性越强, 则酸性: $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{H}_2\text{S} > \text{HCO}_3^- > \text{HS}^-$, 根据强酸制取弱酸, 向 Na_2S 溶液中通入少量 CO_2 生成 NaHS 和 Na_2CO_3 , 离子方程式为 $\text{CO}_2 + 2\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HS}^- + \text{CO}_3^{2-}$, D 错误。

易错警示

当酸弱到一定程度, 其酸根离子的水解程度会比较大, 达到水解平衡时, 水解产生的粒子浓度会大于剩余的酸根离子浓度, 此时不能由“水解微弱”得出水解产生的粒子浓度 < 剩余的酸根离子浓度, 应通过题给数据进行定量计算判断。

8. C 创新点 ▶ 情境创新: 缓冲溶液缓冲能力的分析

【解析】 向 $\text{pH} = 4.76$ 的该缓冲溶液中加入少量 NaOH 溶液, 醋酸与 NaOH 反应生成醋酸钠, 醋酸钠物质的量增加, 其水解促进水的电离, 所以水的电离程度会增大, 故 A 正确; 根据电荷守恒, A 曲线上任意一点的溶液中均存在 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$, $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$, $c_{\text{总}} = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以 $c(\text{Na}^+) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{H}^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + c(\text{OH}^-)$, 故 B 正确; B 曲线上溶液缓冲能力最大时, $\text{pH} = 4.76$, $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = 10^{-4.76}$, 所以溶液中 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, 根据电荷守恒 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$, 溶液呈酸性, 所以 $c(\text{Na}^+) < c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 故 C 错误; $K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$, pH 相同时两溶液氢离子浓度相等, 则 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ 相等, 所以, $\text{pH} = 4$ 时 A、B 曲线所代表的溶液中 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$ 相等, 故 D 正确。

第 4 节 难溶电解质的溶解平衡

刷基础

1. A 考查点 ▶ 沉淀溶解平衡曲线、溶度积常数的应用

【解析】 AlPO_4 的溶解为吸热过程, 故温度越高, AlPO_4 的溶解度越大, AlPO_4 在 b 点对应的溶解度大于 c 点, 所以 $T_1 < T_2$, A 错误, B 正确; $K_{\text{sp}} = c(\text{Al}^{3+}) \cdot c(\text{PO}_4^{3-})$, 曲线上的点都处于沉淀溶解平衡状态, T_1 温度下, Q 点的 $Q_c < K_{\text{sp}}$, 则溶液无 AlPO_4 固体析出, C 正确; 温度相同, K_{sp} 相同, 温度越高, K_{sp} 越大, 则图像中四个点的

关键点

的 K_{sp} : $a = c = d < b$, D 正确。

2. C 考查点 ▶ 沉淀溶解平衡图像、溶度积常数计算、平衡常数计算

【解析】 CaF_2 的溶解度小于 BaF_2 , 所以 $K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2) < K_{\text{sp}}(\text{BaF}_2)$, 曲线 I 代表 $-\lg c(\text{Ca}^{2+})$ 与 $-\lg c(\text{F}^-)$ 的关系, 根据 a 点数据可知, $K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2) = c(\text{Ca}^{2+}) \times c^2(\text{F}^-) = 10^{-7.84} \times (10^{-1})^2 = 10^{-9.84}$, A 正确; 曲线 II 代表 $-\lg c(\text{Ba}^{2+})$ 与 $-\lg c(\text{F}^-)$ 的关系, 根据 b 点数据可知, $K_{\text{sp}}(\text{BaF}_2) = c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c^2(\text{F}^-) = 10^{-2.74} \times (10^{-2})^2 = 10^{-6.74}$, B 正确; M 点在曲线 II 的右上方, $c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c^2(\text{F}^-)$ 变小, 故 M 点对应的

易错点

溶液是 BaF_2 的不饱和溶液, C 错误; $\text{BaF}_2(\text{s}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons$

$$\text{CaF}_2(\text{s}) + \text{Ba}^{2+}(\text{aq}), K = \frac{c(\text{Ba}^{2+})}{c(\text{Ca}^{2+})} = \frac{c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c^2(\text{F}^-)}{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2(\text{F}^-)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{BaF}_2)}{K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2)} = \frac{10^{-6.74}}{10^{-9.84}} = 10^{3.1}, \text{D 正确。}$$

3. C 考查点 ▶ 沉淀溶解平衡及沉淀转化、水溶液中的粒子浓度关系

【解析】 Na_2CO_3 溶液显碱性, 则 $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$, 根据电荷守恒有: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-)$, 故 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液中: $c(\text{Na}^+) > 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-)$, 也可以用元素守恒关系判断, A 错误; $\text{PbSO}_4 + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{PbCO}_3 + \text{SO}_4^{2-}$ 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{c(\text{SO}_4^{2-}) \cdot c(\text{Pb}^{2+})}{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{Pb}^{2+})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{PbSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{PbCO}_3)} = \frac{1.6 \times 10^{-8}}{7.4 \times 10^{-14}} = \frac{8}{37} \times 10^6$, 故若要反应 $\text{PbSO}_4 + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{PbCO}_3 + \text{SO}_4^{2-}$ 正向进行, 需满

关键点

足 $Q < K$, 即 $\frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} < \frac{8}{37} \times 10^6$, B 错误; “脱硫”后的上层清液中有 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Pb^{2+} 、 H^+ 、 OH^- 、 HCO_3^- 和 H_2CO_3 , 根据电荷守恒可知: $2c(\text{CO}_3^{2-}) + 2c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) + 2c(\text{Pb}^{2+})$, C 正确; PbCO_3 悬浊液中存在溶解平衡 $\text{PbCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$, 加入 HNO_3 后, 溶液中 CO_3^{2-} 被 H^+ 消耗, 上述溶解平衡正向移动而使 PbCO_3 “溶解”, 导致 Pb^{2+} 浓度增大, 根据温度不变, $K_{\text{sp}}(\text{PbCO}_3)$ 不变, 则 CO_3^{2-} 浓度减小, D 错误。

关键点

4. D 考查点 ▶ 沉淀溶解平衡图像分析、溶度积的计算、沉淀溶解平衡移动

思路分析

室温下, 加入 10 mL 硝酸银溶液时, NaA 溶液完全反应得到 AgA 饱和溶液, 溶液中 A^- 和 Ag^+ 浓度都为 $10^{-b} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, AgA 的溶度积为 10^{-2b} , 加入 20 mL 硝酸银溶液时, Na_2B 溶液完全反应得到 Ag_2B 饱和溶液, 溶液中 $c(\text{B}^{2-}) = 10^{-a} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $c(\text{Ag}^+) = 2 \times 10^{-a} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Ag_2B 的溶度积为 4×10^{-3a} 。

【解析】由分析可知, 室温下, Ag_2B 的溶度积 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{B}) = 4 \times 10^{-3a}$, A 正确; 由题图可知, f 点时 Na_2B 溶液过量, e 点时 Na_2B 溶液恰好反应, 由温度不变, 溶度积不变可知, f 点银离子浓度小于

关键点

e 点, B 正确; 由分析可知, AgA 饱和溶液中 A^- 浓度小于 Ag_2B 饱和溶液中的 B^{2-} 浓度, 所以 AgA 的溶解度小于 Ag_2B , C 正确; 若硝酸银溶液浓度变为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则加入 20 mL 硝酸银溶液时, NaA 溶液完全反应得到 AgA 饱和溶液, 由温度不变, 溶度积不变可知, 溶液中 Ag^+ 浓度还是 $10^{-b} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 c 点会向 d 点移动, D 错误。

5. C 考查点 ▶ 沉淀溶解平衡、溶解度的计算、溶度积的应用

【解析】 25°C 、 $\text{pH} = 3.0$ 时, $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $Q = c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-) = 0.1 \times (10^{-11})^3 > K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 4.0 \times 10^{-38}$, 体系中有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 固体析出, A 错误; 根据题干信息, 氢氧化铁的电离是

不完全电离,所以溶解的氢氧化铁会以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 、 Fe^{3+} 四种形式存在,则 $S = c[\text{Fe}(\text{OH})_2^+] + c[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] + c(\text{Fe}^{3+}) + c[\text{Fe}(\text{OH})_3]$, B 错误; $K_{b1} \times K_{b2} \times K_{b3} = \frac{c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-)}{c[\text{Fe}(\text{OH})_3]} = \frac{K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{c[\text{Fe}(\text{OH})_3]} = \frac{4.0 \times 10^{-38}}{c[\text{Fe}(\text{OH})_3]} = 2.4 \times 10^{-30}$, $c[\text{Fe}(\text{OH})_3] \approx 1.7 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 正确; 溶液中 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 与 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 的浓度相等时, $c(\text{OH}^-) = K_{b2} = \frac{c[\text{Fe}(\text{OH})_2^+] \cdot c(\text{OH}^-)}{c[\text{Fe}(\text{OH})_2^+]} = 5.0 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)} = \frac{10^{-14}}{5.0 \times 10^{-10}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = -\lg(2 \times 10^{-5}) = 5 - \lg 2 = 5 - (\lg 10 - \lg 5) \approx 4.69$, D 错误。

刷提分

1. D 考查点 ▶ 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 $2c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-)$, 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。

2. B 考查点 ▶ 盐溶液中质子守恒、溶度积常数相关计算、水的电离程度的比较、离子方程式的正误判断

【解析】在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液中,根据质子守恒: $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, A 错误; 氯化铵溶液中铵根离子的水解促进水的电离,电石渣与氯化铵溶液反应后,滤液中主要溶质为氯化钙、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离抑制水的电离,所以“滤液”中水的电离程度比 NH_4Cl 溶液的小, B 正确; 若“滤液” $\text{pH} = 12$, 则 $c(\text{OH}^-) = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 那么 $c(\text{Ca}^{2+}) < \frac{K_{sp}[\text{Ca}(\text{OH})_2]}{c^2(\text{OH}^-)} =$

$\frac{4.7 \times 10^{-6}}{(10^{-2})^2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4.7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 错误; 滤液中溶质主

要为 CaCl_2 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, “矿化”过程是滤液中的钙离子在碱性条件下与二氧化碳反应生成碳酸钙沉淀, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为弱碱,在书写离子方程式时不能拆,反应的离子方程式为 $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_4^+$, D 错误。

3. B 考查点 ▶ 盐溶液中微粒间的三大守恒、盐溶液中离子浓度大小的比较、溶度积常数相关应用

【解析】向含少量 Cu^{2+} 的 MnSO_4 溶液中加入硫化铵沉淀 Cu^{2+} , 过滤后,加入碳酸氢铵生成碳酸锰。 NH_4HCO_3 溶液中,根据元素守恒可得 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) +$

$c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 故 A 错误; “过滤 1” 所得滤液中硫化铜达到饱和, 而硫化锰不饱和, 则 $c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) = K_{\text{sp}}(\text{CuS})$ 、 $c(\text{Mn}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) < K_{\text{sp}}(\text{MnS})$, $\frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c(\text{Mn}^{2+})} = \frac{c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{Mn}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})} > \frac{K_{\text{sp}}(\text{CuS})}{K_{\text{sp}}(\text{MnS})}$, 故 B 正确; 结合“沉锰”时 $n(\text{NH}_4\text{HCO}_3) : n(\text{Mn}^{2+}) = 2.5 : 1$, 控制溶液 $\text{pH} = 7$, 可知“沉锰”时发生反应: $\text{Mn}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{MnCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$, 故 C 错误; “过滤 2” 所得滤液中含 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 、 NH_4HCO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 MnCO_3 等, 题给电荷守恒不成立, 故 D 错误。

4. D 考查点 ▶ 沉淀转化与离子浓度大小比较

【解析】反应 $\text{CaSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 的 $K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)} = \frac{4.9 \times 10^{-5}}{3.4 \times 10^{-9}} \approx 1.4 \times 10^4$, A 正确; 随着反应进行, CO_3^{2-} 浓度减小, 水解平衡 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ 逆向移动, $c(\text{OH}^-)$ 减小, 溶液 pH 下降, B 正确; 根据电荷守恒, $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) + 2c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + 2c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, $0 \sim 600 \text{ s}$ 内上层清液呈碱性, $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$, 故 $c(\text{Na}^+) + 2c(\text{Ca}^{2+}) > c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + 2c(\text{SO}_4^{2-})$, C 正确; 在 Na_2CO_3 溶液中, 由元素守恒得 $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + 2c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 由于存在 $\text{CaSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, C 元素多数会以 CaCO_3 形式析出, 故溶液中含 C 微粒浓度之和会减小, 所以 $c(\text{Na}^+) > 2c(\text{CO}_3^{2-}) + 2c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, D 错误。

5. A 考查点 ▶ 沉淀溶解平衡的应用、沉淀的溶解与生成、溶度积常数相关计算

【解析】 a 、 b 、 c 三点的 pM 相同, a 点在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶解平衡曲线上, **关键点** $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的溶解速率等于沉淀速率, b 点酸性强, $c(\text{OH}^-)$ 小, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的溶解速率大于沉淀速率, A 错误; 根据图像, 滴加盐酸, 相同 pH 下达到沉淀溶解平衡时 $c(\text{Cu}^{2+})$ 最大, 则最先溶解的是 $\text{Cu}(\text{OH})_2$, B 正确; 结合 Al^{3+} 曲线分析, $\text{pH} = 5$ 时, $\text{pAl} \approx 6$, **关键点** $K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3] = c(\text{Al}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-) \approx 10^{-6} \times (10^{-9})^3 = 10^{-33}$, C 正确; Al^{3+} 沉淀完全时, $c(\text{Al}^{3+}) \leq 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (即 $\text{pAl} \geq 5$), 当 $\text{pAl} = 5$ 时, pH 约为 4.7, $c(\text{OH}^-) \approx 10^{-9.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} \approx 4.7$, 若在此 pH 时 Cu^{2+} 开始沉淀, 则 $c(\text{Cu}^{2+}) \geq 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 不会同时沉淀, D 正确。

6. A 突破点 ▶ 混合溶液中沉淀溶解平衡的分析

【解析】由题意可知, 氢氧化铝的溶度积大于氢氧化铁, a 、 b 两点溶液的 pH 分别为 3.0、4.3, 说明曲线 I 代表铁离子、曲线 II 代表铝离子, 则由题图可知, 氢氧化铁的溶度积 $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 10^{-5} \times (10^{-11})^3 = 10^{-38}$ 、氢氧化铝的溶度积 $K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3] = 10^{-5} \times (10^{-9.7})^3 = 10^{-34.1}$; $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与强碱反应生成 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, 则曲线 III 代表 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 。由题图可知, c 点溶液中 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 的物质的量浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据 $\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 4\text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Al}(\text{OH})_4]^- (\text{aq})$ 的反应平衡常数 $K(298 \text{ K}) = \frac{c\{[\text{Al}(\text{OH})_4]^- \}}{c(\text{Al}^{3+}) \cdot c^4(\text{OH}^-)} = 1.1 \times 10^{33}$, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons$

$$[\text{Al}(\text{OH})_4](\text{aq}) \text{ 的 反 应 平 衡 常 数 } K_1 = \frac{c\{\text{Al}(\text{OH})_4\}^-}{c(\text{OH}^-)} =$$

$$\frac{c\{\text{Al}(\text{OH})_4\}^- \cdot c(\text{Al}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-)}{c^4(\text{OH}^-) \cdot c(\text{Al}^{3+})} = K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3] \times K =$$

$$10^{-34.1} \times 1.1 \times 10^{33} = 1.1 \times 10^{-1.1}, \text{ 则 } c(\text{OH}^-) = \frac{0.1}{1.1 \times 10^{-1.1}} \text{ mol} \cdot$$

$\text{L}^{-1} \approx 1.14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} > 14$, A 错误; 曲线 II 代表 Al^{3+} , B 正确; 在

氢氧化铝和氢氧化铁共沉淀的体系中 $\frac{c(\text{Al}^{3+})}{c(\text{Fe}^{3+})} =$

$$\frac{c(\text{Al}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-)}{c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-)} = \frac{K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3]}{K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]} = 10^{3.9}, \text{ C 正确; 平衡常数}$$

$K_1 = 1.1 \times 10^{-1.1}$, D 正确。

7. (1) ① 1×10^{-7} ② $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
(2) ① CaSO_4 ② $9.7 \sim 10.5$

突破点 ▶ 工艺流程与沉淀溶解平衡相结合

思路分析

向金属冶炼厂的酸性废水(主要含 H_3AsO_3 、 H_3AsO_4 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 SO_4^{2-}) 中首先通入二氧化硫, 将五价砷还原为三价砷, 再加石灰乳使硫酸根离子沉淀, 过滤后调节 pH 使锌离子和镉离子沉淀, 最后加硫酸铜“沉砷”。

【解析】(1) ① $K_{\text{a}2} = \frac{c(\text{HAsO}_4^{2-}) \times c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{AsO}_4^-)}$, 由于电离常数只与温度

有关, 当 $c(\text{HAsO}_4^{2-}) = c(\text{H}_2\text{AsO}_4^-)$ 时, $\text{pH} = 7.0$, 即 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K_{\text{a}2} = 1 \times 10^{-7}$; ② $\text{pH} = 1$ 时, 溶液中五价砷主要以 H_3AsO_4 形式存在, 向酸性废水中通入 SO_2 , 把五价砷转化为三价砷, 所以 pH 为 1 时“砷还原”的主要反应的离子方程式为 $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ 。

(2) ① 一级中和加入的是石灰乳, 主要是为了除去硫酸根离子, 所以滤渣 X 的主要成分为 CaSO_4 。② 由题可知氢氧化镉的溶度积较大, 更易溶, 所以只要氢氧化镉完全沉淀, 氢氧化锌肯定也已经完全沉淀, 令 $c(\text{Cd}^{2+}) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据氢氧化镉的溶度积常数, 可得此时 $c(\text{OH}^-) = 5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{H}^+) = 2 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以 $\text{pH} \approx 9.7$; 又因为 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 在 $\text{pH} = 10.5$ 时开始转化为 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, 所以二级中和沉淀重金属离子应控制 pH 范围为 $9.7 \sim 10.5$ 。

8. C 创新点 ▶ 考查形式创新: 双负对数曲线分析

【解析】由于 AgCl 和 AgBr 中阴、阳离子个数比均为 $1:1$, 则两者曲线斜率相同, 所以曲线①代表 Ag_2CrO_4 , A 正确。根据曲线①

关键点

上的点 $(2.0, 7.7)$, 可得 $\text{p}K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2\text{pAg} + \text{pCrO}_4 = 11.7$, 反应 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + \text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{HCrO}_4^-$ 的平衡常数为 $K =$

$$\frac{c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{HCrO}_4^-)}{c(\text{H}^+)} = \frac{c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{HCrO}_4^-) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})} =$$

$$\frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{K_{\text{a}2}(\text{H}_2\text{CrO}_4)} = \frac{10^{-11.7}}{10^{-6.5}} = 10^{-5.2}, \text{ B 正确。相同条件下, AgCl 溶解}$$

度大于 AgBr , 即 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) > K_{\text{sp}}(\text{AgBr})$, 所以曲线②代表 AgCl ,

则曲线③代表 AgBr , 根据曲线②上的点 $(2.0, 7.7)$, 可得

$\text{p}K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = \text{pAg} + \text{pCl} = 2.0 + 7.7 = 9.7$, 当 Cl^- 恰好滴定完全

时, $c(\text{Ag}^+) = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})} = 10^{-4.85} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 若不影响 Cl^- 滴

定, $c(\text{CrO}_4^{2-}) < \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{c^2(\text{Ag}^+)} = \frac{10^{-11.7}}{(10^{-4.85})^2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 因此, 指示剂的浓度不宜超过 $10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 错误。滴定 Br^- , 接近滴定终点时, 需要用洗瓶冲洗锥形瓶内壁, 将滴入的 AgNO_3 标准溶液全部冲入反应液中, 使滴定结果更准确, D 正确。

关键点拨 由 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)$, 对等式两边同时取负对数, 可得 $\text{p}K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = \text{pAg} + \text{pCl}$, 确定 $\text{p}K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$, 可以快速确定 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$ 的数量级。

热点 5 水溶液中的粒子浓度关系

刷 热点

1. C 考查点 ▶ 盐溶液中粒子浓度关系的判断及变化趋势分析

【解析】 $0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水中, $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \approx 0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{OH}^-) \approx c(\text{NH}_4^+)$, 则该溶液中, $c(\text{OH}^-) \approx \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = \sqrt{1.8} \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) \approx \frac{10^{-14}}{\sqrt{1.8} \times 10^{-3}} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = \frac{1}{\sqrt{1.8}} \times 10^{-11} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液的 $\text{pH} = -\lg\left(\frac{1}{\sqrt{1.8}} \times 10^{-11}\right) > 11$, A 错误; 室温下溶液的 $\text{pH} = 7$, 溶液呈中性, 则 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 溶液中存在电荷守恒 $c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) = c(\text{HSO}_3^-) + 2c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 则 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{HSO}_3^-) + 2c(\text{SO}_3^{2-})$, $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{SO}_3^{2-})$, B 错误; NH_4HSO_3 溶液中存在质子守恒 $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{SO}_3) = c(\text{OH}^-) + c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, C 正确; 向吸收了足量 SO_2 的溶液中通 O_2 , +4 价 S 元素被氧化为 H_2SO_4 , 溶液酸性增强, 溶液

关键点

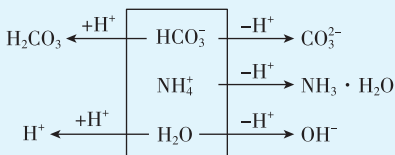
中 $c(\text{H}^+)$ 增大, 温度不变, H_2SO_3 电离平衡常数不变, 则反应过程中 $\frac{c(\text{HSO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)} = \frac{K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{SO}_3)}{c(\text{H}^+)}$ 减小, D 错误。

2. B 考查点 ▶ 水溶液中粒子浓度关系的判断、 K_{sp} 应用

【解析】在次氯酸钠溶液中, 根据电荷守恒可知 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{ClO}^-) + c(\text{OH}^-)$, A 错误; 在 NH_4HCO_3 溶液中存在质子守恒: $c(\text{OH}^-) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, B 正确; “过滤”所得滤液为 ZnCO_3 的饱和溶液, 但不是 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的饱和溶液, 所以 $c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) = K_{\text{sp}}(\text{ZnCO}_3)$, $c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) < K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2]$, 则 $\frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c^2(\text{OH}^-)} >$

$\frac{K_{\text{sp}}(\text{ZnCO}_3)}{K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2]}$, C 错误; 除 D 项等式中的阴、阳离子, “过滤”后的滤液中还有 Zn^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等, 选项中电荷守恒不成立, D 错误。

方法技巧 框图法分析 NH_4HCO_3 溶液中的质子守恒关系式



3. D 考查点 ▶ 水溶液中的粒子浓度关系、沉淀转化

【解析】 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$ 溶液中存在质子守恒: $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{H}_2\text{S})$, A 错误; $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$ 溶液中, S^{2-} 水解使溶液呈碱性, 其水解常数 $K_h = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{S}^{2-})} =$

$$\frac{K_w}{K_{a2}(\text{H}_2\text{S})} = \frac{10^{-14}}{10^{-12.90}} = 10^{-1.1}, \text{ 根据硫元素守恒可知 } c(\text{HS}^-) <$$

关键点

$10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以 $\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{S}^{2-})} > 1$, 即 $c(\text{OH}^-) > c(\text{S}^{2-})$, B 错误; 根据

题意, 25°C 时, 反应 $\text{FeS} + \text{Cd}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{CdS}$ 的平衡常数 $K =$

$$\frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Cd}^{2+})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{FeS})}{K_{\text{sp}}(\text{CdS})} = \frac{10^{-17.20}}{10^{-26.10}} = 10^{8.90}, \text{ 反应若正向进行, 浓度商 } Q <$$

K , 即 $\frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Cd}^{2+})} < 10^{8.9}$, C 错误; 向含 Cd^{2+} 水样中加入足量 FeS 浸泡

一段时间后, 根据沉淀转化规律可得, 上层清液中 CdS 已饱和,

$K_{\text{sp}}(\text{CdS}) = c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})$, 可得上层清液中存在 $c(\text{Cd}^{2+}) =$

$$\frac{K_{\text{sp}}(\text{CdS})}{c(\text{S}^{2-})}, \text{ D 正确。}$$

4. C 考查点 ▶ 盐溶液中粒子浓度大小的比较和水解常数计算

【解析】a 点溶液为 NaH_2R 溶液, $\text{pH} < 7$, $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 存在电荷守恒 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{H}_2\text{R}^-) + 2c(\text{HR}^{2-}) + 3c(\text{R}^{3-})$, 故 $c(\text{Na}^+) < c(\text{H}_2\text{R}^-) + 2c(\text{HR}^{2-}) + 3c(\text{R}^{3-})$, A 错误; b 点

溶液为 Na_2HR 溶液, $K_{a3} > K_h(\text{HR}^{2-}) = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-4.8}} = 10^{-9.2}$, 故 HR^{2-}

的电离程度大于其水解程度, 离子浓度大小关系为 $c(\text{Na}^+) >$

$c(\text{HR}^{2-}) > c(\text{R}^{3-}) > c(\text{H}_2\text{R}^-)$, B 错误; Na_2HR 溶液呈酸性, 加水稀

释过程中, 溶液中 $c(\text{H}^+)$ 减小, 则溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 增大, 而 HR^{2-} 的

水解常数保持不变, 故 $\frac{c(\text{H}_2\text{R}^-)}{c(\text{HR}^{2-})} = \frac{c(\text{H}_2\text{R}^-) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{HR}^{2-}) \cdot c(\text{OH}^-)} = \frac{K_h(\text{HR}^{2-})}{c(\text{OH}^-)}$

减小, C 正确; 常温下, R^{3-} 的水解常数 $= \frac{K_w}{K_{a3}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-6.4}} = 1.0 \times$

$10^{-7.6}$, D 错误。

5. B 考查点 ▶ 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】由 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碳酸氢铵溶液 pH 为 7.8, 说明碳酸氢根

关键点

离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; 由题图可

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

中的铵根离子分布分数减小, 碳酸氢根离子分布分数先增大再

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; 由题图可知, 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。

6. B 考查点 ▶ 盐溶液中粒子浓度大小的比较、浓度比值变化趋势分析、溶度积相关应用

【解析】 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 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 错误; 向 NaHC_2O_4 溶液中加

入 NaOH 溶液可制备 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液呈碱性, 当 $\text{pH}=7$ 时, 溶液中 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 NaHC_2O_4 共存, 在 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中存在元素守恒 $c(\text{Na}^+) = 2[c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)]$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 NaHC_2O_4 的混合溶液中, 存在 $c(\text{Na}^+) < 2[c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)]$, B 正确; $K_h(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = \frac{K_w}{K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \frac{10^{-14}}{10^{-1.23}} < K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, 即 HC_2O_4^- 的电离程度大于其水解程度, NaHC_2O_4 溶液显酸性, 加水稀释酸性减弱, $c(\text{H}^+)$ 减小, $K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}$ 不变, $\frac{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}$ 的值逐渐变小, C 错误; 向 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中加入等体积 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$ 溶液, 产生浅蓝绿色沉淀, 说明 $Q > K_{sp}(\text{CuC}_2\text{O}_4)$, $Q = c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.05 \times 0.05 = 2.5 \times 10^{-3}$, 可推测 $K_{sp}(\text{CuC}_2\text{O}_4) < 2.5 \times 10^{-3}$, D 错误。

7. A 考点 ▶ 溶液中的粒子浓度关系、电荷及元素守恒

【解析】根据图中 x 、 y 两点坐标可知 $4.27 = \text{p}K_a - \lg \frac{16c - 8 \times 0.1}{8 \times 0.1}$, $4.75 = \text{p}K_a - \lg \frac{16c - 16 \times 0.1}{16 \times 0.1}$, 解得 $c \approx 0.2$, A 错误; 用 pH 为 13 的 NaOH 溶液滴定 $16.00 \text{ mL } 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HR}$ 溶液, 加入 8 mL 时, x 点溶液中 $\frac{n(\text{HR})}{n(\text{NaR})} = \frac{3}{1}$, 存在电荷守恒: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{R}^-)$, 元素守恒: $4c(\text{Na}^+) = c(\text{R}^-) + c(\text{HR})$, 联立二式得 $3c(\text{Na}^+) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HR})$, B 正确; 加入 16 mL NaOH 溶液后, y 点溶液中 $\frac{n(\text{HR})}{n(\text{NaR})} = \frac{1}{1}$, 溶液显酸性, 说明 HR 的电离程度大于 R^- 的水解程度, 则有 $c(\text{R}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{HR}) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, C 正确; 缓冲溶液中含有能结合 H^+ 或者 OH^- 的微粒, 在 NaR 和 HR 缓冲溶液中加入少量酸或碱, 体系 pH 不会出现较大幅度的变化, D 正确。

8. C 突破点 ▶ 溶液中的离子浓度大小关系、平衡常数计算

【解析】分析 CO_2 的分压变化曲线, 体系中只有水时, CO_2 分压为 0, 当加入 NaHCO_3 固体后, CO_2 分压逐渐增大, 但增大的较为缓慢, 说明 NaHCO_3 溶液会缓慢地分解产生 CO_2 , 再加入 CaCl_2 固体后, CO_2 分压快速增大, 说明反应产生大量的 CO_2 , 即 NaHCO_3 与 CaCl_2 反应产生了 CO_2 , 反应的离子方程式为 $2\text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+} = \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$, A 正确; NaHCO_3 溶液中, NaHCO_3 完全电离出 Na^+ 和 HCO_3^- , HCO_3^- 既能微弱电离又能微弱水解, 由 $\frac{K_w}{K_{a1}} > K_{a2}$ 可知 HCO_3^- 的水解程度大于其电离程度, 所以离子浓度大小关系为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, B 正确; CaCl_2 与 Na_2CO_3 反应可生成 CaCO_3 沉淀, 而 CaCl_2 与 NaHCO_3 反应生成 CaCO_3 沉淀的同时产生了气体, 所以 CaCl_2 溶液可以用于 NaHCO_3 溶液与 Na_2CO_3 溶液的鉴别, C 错误; 类比水的自耦电离, NaHCO_3 溶液中 HCO_3^- 自耦电离方程式为 $\text{HCO}_3^- + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{CO}_3$, 其平衡常数 $K = \frac{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}_2\text{CO}_3)}{c^2(\text{HCO}_3^-)} = \frac{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+) \cdot c(\text{H}_2\text{CO}_3)}{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} =$

$$\frac{5.6 \times 10^{-11}}{4.3 \times 10^{-7}} \approx 1.3 \times 10^{-4}, \text{数量级为 } 10^{-4}, \text{D 正确。}$$

突破 7 水溶液中的离子平衡图像分析

刷

难关

1. C 考查点 ▶ 根据 pH 变化趋势判断滴加溶液种类、水的离子积常数的应用、溶液中粒子浓度关系判断

【解析】加等体积的去离子水稀释, $c(\text{H}^+)$ 减小为原来的 $\frac{1}{2}$, 即 $c(\text{H}^+) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 变化小, 加入醋酸铵发生反应: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}$, 生成弱电解质 CH_3COOH 使 $c(\text{H}^+)$ 急剧减小, pH 变化大, 故曲线 X 表示盐酸中加去离子水的 pH 变化, 曲线 Y 表示盐酸中加入醋酸铵溶液的 pH 变化, A、B 正确; 溶液中的离子有 Cl^- 、 CH_3COO^- 、 OH^- 、 H^+ 、 NH_4^+ , 由电荷守恒得 $c(\text{Cl}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+)$, a 点 pH = 2, $c(\text{H}^+) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 代入等式得 $c(\text{Cl}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{NH}_4^+) + 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 变形得 $c(\text{Cl}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) - c(\text{NH}_4^+) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{OH}^-)$, 故 $c(\text{Cl}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) - c(\text{NH}_4^+) > 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 错误; b 点对应的溶液为 HCl 溶液, pH = 1.14, 溶液中 $c(\text{H}^+) = 10^{-1.14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)} = \frac{10^{-14}}{10^{-1.14}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-12.86} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由水电离产生的 H^+ 等于由水电离产生的 OH^- , 酸溶液中的 OH^- 全部来自 H_2O 的电离, 故 $c_{\text{水}}(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-12.86} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 正确。

2. D 突破点 ▶ 酸碱中和滴定过程中离子浓度变化图像分析

思路分析

0.1 mol · L⁻¹ 的 NaOH 溶液中, $c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 当滴入 20 mL 0.1 mol · L⁻¹ HCOOH 溶液时, 二者恰好完全反应生成 HCOONa, 溶液体积增大 1 倍, 则 $c(\text{Na}^+) = c(\text{HCOONa}) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 下降的曲线表示 $c(\text{OH}^-)$ 的变化; 当 $V(\text{HCOOH 溶液}) = 20 \text{ mL}$, 反应后的溶质为 HCOONa, $c(\text{HCOONa}) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, HCOO^- 少部分水解, $c(\text{HCOO}^-)$ 略小于 0.05 mol · L⁻¹, 故上升的曲线代表 $c(\text{HCOO}^-)$ 。

【解析】N 点 HCOOH 与 NaOH 恰好完全反应生成 HCOONa, HCOO^- 的水解对水的电离起促进作用, M 点时溶质为 HCOONa、

关键点

NaOH, NaOH 抑制水的电离, 故水的电离程度: $M < N$, A 正确; 由电荷守恒得 M 点溶液中 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCOO}^-) + c(\text{OH}^-)$, M 点为两曲线的交点, 可知 $c(\text{HCOO}^-) = c(\text{OH}^-)$, 则 $2c(\text{HCOO}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$, B 正确; N 点溶质为 HCOONa, OH^- 由 HCOO^- 的水解和水的电离产生, 则满足粒子浓度关系: $c(\text{HCOO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{HCOOH})$, HCOO^- 的水解常数 $K_h = \frac{K_w}{K_a} \approx 5.6 \times 10^{-11}$, 水的电离弱于 HCOO^- 的水解, 则有 $c(\text{HCOOH}) > c(\text{H}^+)$, C 正确; 当 $V(\text{HCOOH 溶液}) = 10 \text{ mL}$ 时, 溶液中存在 $c(\text{NaOH}) = c(\text{HCOONa})$, 根据电荷守恒: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCOO}^-) + c(\text{OH}^-)$, 元素守恒: $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{HCOO}^-) +$

$2c(\text{HCOOH})$, 联立得到 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + 2c(\text{HCOOH}) + c(\text{HCOO}^-)$, D 错误。

3. B 创新点 ▶ 微粒浓度的比较

【解析】由题图可知, $\text{pH}=2.5$ 的溶液中: $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) < c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$, A 错误; $c(\text{Na}^+) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液为 NaHC_2O_4 溶液, 溶液中存在电荷守恒: $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{OH}^-)$, 物料守恒: $c(\text{Na}^+) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, 联立两式得到 $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{OH}^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, B 正确; 由题图可知, pH 约为 4 时 $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0$, 因 $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时氢离子浓度大于氢氧根离子浓度, 根据电荷守恒 $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{OH}^-)$, 得到溶液中 $c(\text{Na}^+) < 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$, C 错误; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 会水解, 则 $c(\text{Na}^+) > 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, D 错误。

4. A 突破点 ▶ 水溶液中的离子平衡体系的综合分析

思路分析

溶液 pH 为 0 (强酸性) 时, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的浓度最大, 草酸一级电离得到的 HC_2O_4^- 的浓度次之, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的浓度最小。E 点时 $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$, $\text{pH} = 1.2$, 得 $K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = 10^{-1.2}$, F 点时 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$, $\text{pH} = 4.2$, 得 $K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} = 10^{-4.2}$ 。

【解析】P 点时, $\frac{c^2(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-1.2}}{10^{-4.2}} = 10^3$, A 错误; 加入 NaOH 至 $\text{pH}=4.2$ 时, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 转化为 HC_2O_4^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 且浓度相同, 离子方程式为 $2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$, B 正确; F 点, 根据电荷守恒有: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 其中 HC_2O_4^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 两种离子浓度相等, 所以有 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 3c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{OH}^-)$, C 正确; 由题图乙可知, 30°C 时, $K_{sp}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 10^{-8.6}$, 草酸钙饱和溶液中 $c(\text{Ca}^{2+}) \approx \sqrt{2.5 \times 10^{-9}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 向 0.5 L 饱和草酸钙溶液中加入 0.5 L $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液, 离子浓度变为原来的一半, $Q = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) = 2.5 \times 10^{-5} \times 1 = 2.5 \times 10^{-5} < K_{sp}(\text{CaSO}_4) = 2.5 \times 10^{-4}$, 不会生成 CaSO_4 沉淀, D 正确。

方法技巧 分布分数图像分析要点

- (1) 曲线归属, 根据 pH 进行判断, 酸在强酸性条件下最多, 酸根离子在强碱性条件下最多。
- (2) 交点表示对应的两种粒子浓度相等, 由此可以根据 pH 得到酸的逐级电离常数。
- (3) 粒子浓度关系判断时, 不要忽略调节 pH 加入的物质 (即便题中未提及, 也加了酸或碱进行 pH 的调节)。

5. D 突破点 ▶ 水溶液中的离子平衡体系的综合分析

思路分析

由题图甲可知, H_2CO_3 与 HCO_3^- 物质的量分数相等时, $\text{pH} = 6.37$, 则 H_2CO_3 的 $K_{a1} = 10^{-6.37}$; HCO_3^- 与 CO_3^{2-} 物质的量分数相等时, $\text{pH} = 10.25$, 则 H_2CO_3 的 $K_{a2} = 10^{-10.25}$ 。

【解析】 b 点对应溶液中 $\lg \frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})} = 2$ [即 $\frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})} = 10^2$],

$K_{a2} = \frac{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HCO}_3^-)} = 10^{-10.25}$, 则 $c(\text{H}^+) = 10^{-8.25} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 b

点对应溶液的 pH 为 8.25 , A 正确; Na_2CO_3 溶液中存在元素守恒: $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + 2c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, NaHCO_3 溶液中存在元素守恒 $c(\text{Na}^+) = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 则 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的混合溶液中一定存在 $c(\text{Na}^+) > c(\text{CO}_3^{2-}) +$

$c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, B 正确; a 点时 $\lg \frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})} = 0$ [即

$\frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})} = 1$], 由电荷守恒得 $c(\text{Na}^+) + 2c(\text{Ba}^{2+}) + c(\text{H}^+) =$

$c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$, 则 $c(\text{Na}^+) + 2c(\text{Ba}^{2+}) + c(\text{H}^+) = 3c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$, 由题图甲知

$c(\text{HCO}_3^-) = c(\text{CO}_3^{2-})$ 时溶液 $\text{pH} = 10.25$, 可得 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 则 $c(\text{Na}^+) + 2c(\text{Ba}^{2+}) > 3c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{Cl}^-)$, C 正确;

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

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

减小, K_{a1} 不变, 可知 $a \rightarrow b$ 的过程中 $\frac{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)}$ 。

K_{a1} 一直减小, D 错误。

关键点拨

离子浓度比值大小的判断思路: 通过同乘、同除以某粒子浓度运算, 将等式转换成只有一个变化量与平衡常数的关系式, 利用平衡常数只随温度变化的特点, 确定离子浓度比值的变化。

6. C 创新点 ▶ 水溶液中多重平衡分析及相关计算、键角比较

【解析】 AgCl 与 Na_2SO_3 溶液的反应存在平衡: $\text{AgCl}(\text{s}) + 2\text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, 反应的平衡常数

$K = \frac{c\{[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}\} \cdot c(\text{Cl}^-)}{c^2(\text{SO}_3^{2-})} = \frac{c\{[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}\} \cdot c(\text{Cl}^-) \cdot c(\text{Ag}^+)}{c^2(\text{SO}_3^{2-}) \cdot c(\text{Ag}^+)} =$

$K_{sp}(\text{AgCl}) \cdot K_1 = 1.8 \times 10^{-10} \times 1.0 \times 10^{8.68} = 1.8 \times 10^{-1.32}$, 故 A 正确;

由图甲可知, 溶液 pH 在 $8 \sim 9$ 范围内时, $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ 浓度较高, 所以“分银”时, pH 需控制的范围大约是 $8 \sim 9$, 故 B 正确;

Na_2SO_3 溶液中存在元素守恒关系 $c(\text{Na}^+) = 2[c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{SO}_3)]$, “分银”溶液中还存在 $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$, 则“分银”溶液中存在元素守恒 $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{HSO}_3^-) + 2c(\text{SO}_3^{2-}) + 2c(\text{H}_2\text{SO}_3) + 4c\{[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}\}$, 故 C 错误; SO_3^{2-} 中硫原子的价层

电子对数为 $3 + \frac{1}{2} \times (6 + 2 - 2 \times 3) = 4$ 、孤电子对数为 1 ,

$[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ 中硫原子的价层电子对数也为 4、孤电子对数为 0 (Ag^+ 提供空轨道, S 提供孤电子对, 形成配位键), 价层电子对数相同时, 孤电子对对成键电子对的斥力大于成键电子对之间的斥力, O—S—O 的键角越小, 则在 $[\text{Ag}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ 中 O—S—O 的键角大于 SO_3^{2-} 中 O—S—O 的键角, 故 D 正确。

7. D 创新点 ▶ 双图像综合分析

思路分析

由题图甲分析可得, 随着 pH 的逐渐减小, 溶液中 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 逐渐减小, $c(\text{HCO}_3^-)$ 先增大后减小, $c(\text{H}_2\text{CO}_3)$ 逐渐增大, 且当 $\text{pH} = 6.37$ 时, 溶液中 $c(\text{HCO}_3^-) = c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 由此可算出对应的电离平衡常数。题图乙中的纵坐标是 $-\lg[c(\text{Mg}^{2+})]$, 数值从下往上逐渐增大, 即从下往上 $c(\text{Mg}^{2+})$ 在减小, 因此位于曲线上方的点表示的离子积小, 溶液未生成该点下方曲线对应的沉淀, 位于曲线下方的点表示的离子积大, 溶液会生成曲线对应的沉淀。

【解析】由题图甲可知, 当 $\text{pH} = 10.25$ 时, 溶液中 $c(\text{HCO}_3^-) = c(\text{CO}_3^{2-})$, 则 $K_{a2} = \frac{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HCO}_3^-)} = c(\text{H}^+) = 10^{-10.25}$, A 错误;

$\text{pH} = 11$ 的体系中, 由题图甲可知: $c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{HCO}_3^-)$, B 错误; Q 点的体系中, 由题图乙可知此时溶液的 $\text{pH} = 8$, 由题图甲可知, $\text{pH} = 8$ 时, 溶液中主要含碳微粒是碳酸氢根离子, 该点位于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 曲线(II)的上方, MgCO_3 曲线(I)的下方, 因此会生成碳酸镁沉淀, 反应的离子方程式为 $\text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{MgCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, C 错误; P 点的体系中, 由题图乙可知此时溶液的 $\text{pH} = 11$ 、 $-\lg[c(\text{Mg}^{2+})] = 6$, 该点位于曲线 I、II 的上方, 不会生成碳酸镁沉淀或氢氧化镁沉淀, $c_{\text{起始}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据元素守恒: $c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 正确。

全章真题训练

刷真题

刷本源

1. 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 $K = \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot c(\text{SO}_3^{2-})}{c^2(\text{HSO}_3^-)} =$

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

5.0×10^{-6} , 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。

2. D 命题点 ▶ SO_2 的性质及离子浓度大小比较

【解析】实验 1 所得溶液为 H_2SO_3 溶液, 存在电荷守恒: $c(\text{H}^+) = c(\text{HSO}_3^-) + 2c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 故 $c(\text{H}^+) > c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{SO}_3^{2-})$, A 错误; $\text{pH}=4$ 时, $c(\text{H}^+) = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)}$, 则 $\frac{c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)} = \frac{K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3)}{c(\text{H}^+)} = \frac{6.2 \times 10^{-8}}{10^{-4}} = 6.2 \times 10^{-4} < 1$, 则 $c(\text{SO}_3^{2-}) < c(\text{HSO}_3^-)$, B 错误; 由 B 项分析知, 实验 2 所得溶液中溶质主要为 NaHSO_3 , 蒸干、灼烧会使 NaHSO_3 分解并被氧化, 最终得到 Na_2SO_4 固体, C 错误; 将 SO_2 通入酸性 KMnO_4 溶液中发生反应 $5\text{SO}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} = 5\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}^+$, 当溶液恰好褪色时 MnO_4^- 恰好完全反应, 根据离子方程式可得 $2\text{Mn}^{2+} \sim 5\text{SO}_4^{2-}$, 故溶液中 $c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{Mn}^{2+})$, D 正确。

关键点拨

溶液蒸干、灼烧过程中要考虑盐类水解平衡的移动、还原性物质被氧化、物质的分解与挥发等。

3. C 命题点 ▶ 物质制备流程分析、沉淀溶解平衡、水溶液中的离子浓度分析

【解析】 NaF 溶液中存在电荷守恒: $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{F}^-)$, 则 $c(\text{F}^-) < c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+)$, A 错误; “除镁”过程生成 MgF_2 沉淀, 在水溶液中存在沉淀溶解平衡, 根据 $K_{\text{sp}}(\text{MgF}_2) = c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c^2(\text{F}^-)$, 可知上层清液中的 $c(\text{Mg}^{2+}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{MgF}_2)}{c^2(\text{F}^-)}$, B 错误; NaHCO_3 溶液中存在质子守恒: $c(\text{OH}^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 所以 $c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) - c(\text{OH}^-)$, C 正确; “沉锰”后的滤液中还存在 SO_4^{2-} , 也可能有过量的 F^- , 所以 D 项不符合电荷守恒, D 错误。

考点拓展

对于单一溶液的质子守恒, 通常可以直接由水电离出的 H^+ 和 OH^- 书写出表达式, 但对于混合溶液, 通常需结合电荷守恒和物料守恒综合得到, 如等浓度的 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的混合溶液中存在电荷守恒: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$ 、物料守恒: $2c(\text{Na}^+) = 3c(\text{HCO}_3^-) + 3c(\text{CO}_3^{2-}) + 3c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 所以质子守恒表达式为 $c(\text{HCO}_3^-) + 3c(\text{H}_2\text{CO}_3) + 2c(\text{H}^+) = 2c(\text{OH}^-) + c(\text{CO}_3^{2-})$ 。

4. C 命题点 ▶ 弱电解质的电离、盐类的水解等

【解析】 H_2CO_3 的 $K_{a1} = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)}$, 则 $\frac{c(\text{H}_2\text{CO}_3)}{c(\text{HCO}_3^-)} = \frac{c(\text{H}^+)}{K_{a1}}$, 因为没有告知溶液的 pH , 所以无法比较 $c(\text{H}_2\text{CO}_3)$ 和 $c(\text{HCO}_3^-)$ 的大小, A 错误; K_2CO_3 溶液中存在质子守恒: $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, B 错误; $c_{\text{总}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = c(\text{KOH})$, 所以此时是 KHCO_3 溶液, 由题中信息可知, HCO_3^- 的水解常数 $K_h = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{4.4 \times 10^{-7}} = \frac{1}{4.4} \times 10^{-7} > 4.4 \times 10^{-11}$, 即 HCO_3^- 的水解程度大于电离程度, 则 $c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{CO}_3^{2-})$, C 正确; 如图所示的

“吸收”“转化”过程中,发生的反应为 $\text{CO}_2 + 2\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{KOH}$ (若生成 KHCO_3 或 K_2CO_3 与 KHCO_3 的混合物,原理相同),二式相加得 $\text{CO}_2 + \text{CaO} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$,该反应放热,即溶液的温度升高,D 错误。

方法技巧 质子守恒可由电荷守恒和元素守恒叠加得到,

K_2CO_3 溶液中存在电荷守恒: $c(\text{OH}^-) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{H}^+) + c(\text{K}^+)$, 元素守恒: $c(\text{K}^+) = 2[c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)]$, 叠加消去 $c(\text{K}^+)$ 可得 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)$ 。

5. C 命题点 ▶ 电解质溶液相关知识

【解析】 HCO_3^- 水解反应的离子方程式为 $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$, 水解平衡常数 $K_h = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}_2\text{CO}_3)}{c(\text{HCO}_3^-)} =$

$$\frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_w}{K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3)}, \text{由实验 1 知, 溶液}$$

显碱性, HCO_3^- 水解程度大于电离程度, 则 $K_h > K_{a2}$, 即

$$\frac{K_w}{K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3)} > K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3), \text{A 项错误; 实验 2 中两种溶液混合时}$$

生成碳酸钙沉淀, 说明 $c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) > K_{sp}(\text{CaCO}_3)$, B 项错

误; 实验 3 中通入二氧化碳时, 碳酸钠溶液和二氧化碳反应, 反

应的离子方程式为 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCO}_3^-$, C 项正确; 实验

4 向碳酸钠溶液中滴加氯水, 氯水中存在反应 $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons$

$\text{HCl} + \text{HClO}$, 碳酸根离子和氢离子反应, 碳酸根离子浓度减小, 因

此 $c_{\text{反应前}}(\text{CO}_3^{2-}) > c_{\text{反应后}}(\text{CO}_3^{2-})$, D 项错误。

6. C 命题点 ▶ 电解质溶液、溶度积常数及计算

【解析】 由质子守恒可得: $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HCO}_3^-) +$

$2c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, A 项错误; 反应 $\text{CaSO}_4 + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{SO}_4^{2-}$ 的平衡

$$\text{常数 } K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{K_{sp}(\text{CaSO}_4)}{K_{sp}(\text{CaCO}_3)} = \frac{5}{3} \times 10^4, \text{反应正向进行需满足}$$

$$\frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} < \frac{5}{3} \times 10^4, \text{B 项错误; 过滤后的清液是碳酸钙的饱和溶}$$

液, 因此必然存在: $c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{K_{sp}(\text{CaCO}_3)}{c(\text{CO}_3^{2-})}$, 若滤渣中有硫酸钙存

在, 则滤液中存在 $c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{K_{sp}(\text{CaSO}_4)}{c(\text{SO}_4^{2-})}$, 若滤渣中无硫酸钙存

在, 则滤液中 $c(\text{Ca}^{2+}) < \frac{K_{sp}(\text{CaSO}_4)}{c(\text{SO}_4^{2-})}$, C 项正确; 醋酸是弱电解质, **易错点**

不能拆写, 滤渣中加入醋酸发生反应的离子方程式为 $\text{CaCO}_3 +$

$2\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$, D 项错误。

7. 9×10^{-6}

命题点 ▶ 沉淀溶解平衡的相关计算

【解析】 已知 $c(\text{CrO}_4^{2-}) = 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 当 CrO_4^{2-} 开始沉淀时,

由 $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})$ 可得, $c(\text{Ag}^+) =$

$$\sqrt{\frac{K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{c(\text{CrO}_4^{2-})}} = \sqrt{\frac{2.0 \times 10^{-12}}{5 \times 10^{-3}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

再由 $K_{sp}(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)$ 可得, $c(\text{Cl}^-) = \frac{K_{sp}(\text{AgCl})}{c(\text{Ag}^+)} =$

$$\frac{1.8 \times 10^{-10}}{2.0 \times 10^{-5}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 9.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}。$$

8. 加过量 NH_4Cl 溶液可以提高 NH_4^+ 浓度, 从而促进 VO_3^- 充分转化为 NH_4VO_3 沉淀

命题点 ▶ 沉淀溶解平衡移动的分析

【解析】 根据 $K_{\text{sp}}(\text{NH}_4\text{VO}_3) = 1.7 \times 10^{-3}$, 要使 VO_3^- 完全沉淀

$$[c(\text{VO}_3^-) \leq 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}], \text{ 则溶液中 } c(\text{NH}_4^+) \geq \frac{K_{\text{sp}}(\text{NH}_4\text{VO}_3)}{c(\text{VO}_3^-)} =$$

$1.7 \times 10^2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以加入过量 NH_4Cl 溶液可以提高 NH_4^+ 浓度, 从而促进 VO_3^- 充分转化为 NH_4VO_3 沉淀。

$$9. (1) \frac{K_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2]}{K_{\text{sp}}(\text{MgSO}_3) \cdot K_w^2}$$

(2) 随着 pH 的增大, SO_3^{2-} 水解受到抑制, $c(\text{SO}_3^{2-})$ 增大, 浆料中 MgSO_3 的氧化速率增大

命题点 ▶ 以模拟“镁法工业烟气脱硫”和 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的制备为情景, 涉及化学平衡常数、盐类的水解等

【解析】 (1) 该反应的化学平衡常数 $K = \frac{1}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)} =$

$$\frac{c(\text{HSO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)} \cdot \frac{c(\text{SO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HSO}_3^-)} \cdot \frac{1}{c(\text{SO}_3^{2-}) \cdot c(\text{Mg}^{2+})} \cdot$$

$$c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) \cdot \frac{1}{c^2(\text{H}^+) \cdot c^2(\text{OH}^-)} =$$

$$\frac{K_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2]}{K_{\text{sp}}(\text{MgSO}_3) \cdot K_w^2}。$$

(2) 由于 SO_3^{2-} 发生水解: $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$, 在 $\text{pH} = 6 \sim 8$ 范围内, 随着 pH 的增大, 水解平衡逆向移动, $c(\text{SO}_3^{2-})$ 增大, 浆料中 MgSO_3 的氧化速率增大。

方法技巧 对于计算复杂方程式的化学平衡常数, 除可添加某些

微粒的浓度得到某些已知平衡常数(电离常数、溶度积常数等), 还可以由化学方程式叠加得到: 化学方程式相加减则平衡常数相乘除, 化学方程式乘常数 n 则平衡常数变为原来的 n 次方, 所以对于反应 $\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{MgSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, 可由下列关系式叠加得到: ① $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$ 、② $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$ 、③ $\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$ 、④ $\text{MgSO}_3 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_3^{2-}$ 、⑤ $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, 即①+②+③-④-2×⑤, 所以目标反应的平衡常数可直接写出 $K = \frac{K_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2]}{K_{\text{sp}}(\text{MgSO}_3) \cdot K_w^2}。$

10. (1) 5×10^{-5} (2) FeS 表面带正电荷, 易吸引阴离子, $c(\text{OH}^-)$ 增大, 降低了 FeS 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 三种阴离子的吸引, 致使有效接触面减小, 反应速率下降

命题点 ▶ 平衡常数的计算

【解析】 (1) 该反应的化学平衡常数 $K = \frac{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}^+)} =$

$$\frac{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{FeS})}{K_{a2}} = \frac{6.5 \times 10^{-18}}{1.3 \times 10^{-13}} = 5 \times 10^{-5}。$$

(2) 在 $\text{pH} = 4 \sim 7$ 溶液中, pH 越大, $c(\text{OH}^-)$ 越大, 从而降低了 FeS 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 三种阴离子的吸引, 使有效接触面减小, 反应速

率下降。

11.100

命题点 ▶ 溶度积常数的应用

【解析】上层清液是氟化镁和氟化钙的饱和溶液,因此 $\frac{c(\text{Ca}^{2+})}{c(\text{Mg}^{2+})} =$

$$\frac{K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2)}{K_{\text{sp}}(\text{MgF}_2)}, \text{ 可得 } \frac{c(\text{Ca}^{2+})}{c(\text{Mg}^{2+})} = 100。$$

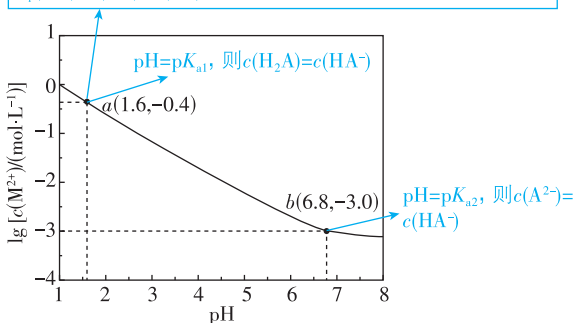
刷借鉴

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

要点图解

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

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

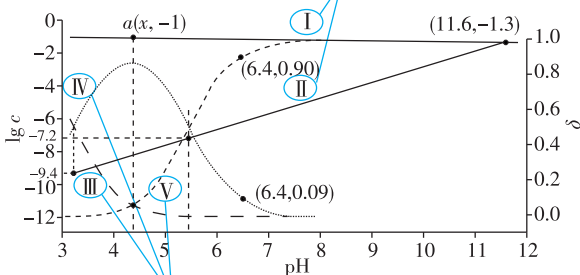


【解析】由题意知, $\text{pH} = 1.6$ 时, 溶液中存在 M^{2+} 、 HA^- 、 H_2A 、 H^+ 、 Cl^- 、 A^{2-} 、 OH^- , 且 $c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{HA}^-)$, $c(\text{A}^{2-}) \approx 10^{-5.9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) \approx c(\text{M}^{2+})$ 、 $c(\text{Cl}^-) - c(\text{H}^+) \approx 2c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) \approx c(\text{M}^{2+}) + c(\text{H}_2\text{A})$, 则 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{M}^{2+})$, B 错误; $\text{pH} = 4.5$ 时, $c(\text{HA}^-) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{K_{\text{a2}}} = \frac{10^{-4.5} c(\text{A}^{2-})}{10^{-6.8}} = 10^{2.3} c(\text{A}^{2-})$, $c(\text{H}_2\text{A}) = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{K_{\text{a1}} K_{\text{a2}}} = \frac{(10^{-4.5})^2 \cdot c(\text{A}^{2-})}{10^{-1.6} \times 10^{-6.8}} = 10^{-0.6} c(\text{A}^{2-})$, 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。

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

要点图解

HL^{2-} 与 L^{3-} 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。

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

14. B 命题点 ▶ 电荷守恒、离子浓度大小比较、沉淀溶解平衡等

【解析】根据溶液中的电荷守恒可知, Na_2S 溶液中存在:

$c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{S}^{2-})$, A 正确; Na_2S 为强

碱弱酸盐, 溶液中存在 S^{2-} 的水解, 由 $K_{a2}(H_2S) = 10^{-12.90}$ 可知,

$$S^{2-} \text{ 的水解常数 } K_h(S^{2-}) = \frac{c(HS^-) \cdot c(OH^-)}{c(S^{2-})} = \frac{K_w}{K_{a2}(H_2S)} = 10^{-1.1},$$

根据元素守恒可知, $c(HS^-) < 0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1} < 10^{-1.1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 则

$$\frac{c(OH^-)}{c(S^{2-})} = \frac{10^{-1.1}}{c(HS^-)} > 1, \text{ 故 } 0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ Na}_2S \text{ 溶液中离子浓度:}$$

$c(OH^-) > c(S^{2-})$, B 错误; $K_{sp}(FeS) = c(Fe^{2+}) \times c(S^{2-}) = 10^{-17.20}$,

$K_{sp}(CdS) = c(Cd^{2+}) \times c(S^{2-}) = 10^{-26.10}$, $K_{sp}(FeS) > K_{sp}(CdS)$, 则可

发生反应 $Cd^{2+} + FeS \rightleftharpoons CdS + Fe^{2+}$, 该反应的平衡常数 $K_1 =$

$$\frac{c(Fe^{2+})}{c(Cd^{2+})} = \frac{K_{sp}(FeS)}{K_{sp}(CdS)} = 10^{8.90}, \text{ 反应进行较为完全, 初始时}$$

$c(Cd^{2+}) = 0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 则 Cd^{2+} 完全转化为 CdS 时 $c(Fe^{2+}) =$

$$0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}, c(Cd^{2+}) = \frac{c(Fe^{2+})}{K_1} = \frac{10^{-2}}{10^{8.90}} \text{ mol} \cdot$$

$L^{-1} = 10^{-10.90} \text{ mol} \cdot L^{-1} < 10^{-8} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, C 正确; Cd^{2+} 与 H_2S 发生

反应 $Cd^{2+} + H_2S \rightleftharpoons CdS + 2H^+$, 反应的平衡常数 $K_2 =$

$$\frac{c^2(H^+)}{c(Cd^{2+}) \cdot c(H_2S)} = \frac{c^2(H^+) \cdot c(S^{2-}) \cdot c(HS^-)}{c(Cd^{2+}) \cdot c(H_2S) \cdot c(S^{2-}) \cdot c(HS^-)} =$$

$$\frac{K_{a1}(H_2S) \cdot K_{a2}(H_2S)}{K_{sp}(CdS)} = \frac{10^{-6.97} \times 10^{-12.90}}{10^{-26.10}} = 10^{6.23}, \text{ 由题意知, } H_2S \text{ 饱}$$

和溶液中 $c(H_2S) = 0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 则 $\frac{c^2(H^+)}{c(Cd^{2+})} = K_2 \cdot c(H_2S) =$

$10^{5.23}$, $K_{a1}(H_2S) = 10^{-6.97}$, H_2S 电离程度小, 则溶液中 $c(H^+) <$

$1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $c(H^+) > c^2(H^+) > c(Cd^{2+})$, D 正确。

易错警示

注意此题中 H_2S 二级电离常数很小, 则 S^{2-} 水解常数较大, 不能套用“水解是微弱的”直接判断 $0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ Na}_2S$ 溶液中 $c(S^{2-}) > c(OH^-)$ 。

15. D 命题点 沉淀溶解平衡、电解质溶液等

要点图解

随着 pH 增大, Pb^{2+} 的浓度减小, $Pb(OH)^+$ 的浓度先增大后减小, $PbCO_3$ 的物质的量先增大后减小, $Pb(CO_3)_2^{2-}$ 的浓度增大。

【解析】pH = 6.5 时, $\delta(Pb^{2+}) > 50\%$, 即 $c(Pb^{2+}) > \frac{c_0(Pb^{2+})}{2} = 1.$

$$0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}, c(CO_3^{2-}) = \frac{K_{sp}(PbCO_3)}{c(Pb^{2+})} < \frac{10^{-12.1}}{1.0 \times 10^{-5}} \text{ mol} \cdot L^{-1} =$$

$1.0 \times 10^{-7.1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 故 $c(CO_3^{2-}) < c(Pb^{2+})$, A 正确; 当 $\delta(Pb^{2+}) =$

$\delta(PbCO_3)$ 时, 设溶液体积为 V , 根据 Pb 原子守恒, 可得

$$c(Pb^{2+}) + \frac{n(PbCO_3)}{V} + c[Pb(OH)^+] + c[Pb(CO_3)_2^{2-}] = 2.0 \times$$

$$10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}, c(Pb^{2+}) = \frac{n(PbCO_3)}{V}, \text{ 则 } c(Pb^{2+}) < 1.0 \times$$

$10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, B 正确; 由物料守恒可知, $n(ClO_4^-) = 2n(Pb^{2+}) +$

$2n[Pb(OH)^+] + 2n(PbCO_3) + 2n[Pb(CO_3)_2^{2-}]$, 则 $n(ClO_4^-) >$

$2n(\text{Pb}^{2+}) + 2n[\text{Pb}(\text{OH})^+] + 2n[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}]$, 故 $c(\text{ClO}_4^-) > 2c(\text{Pb}^{2+}) + 2c[\text{Pb}(\text{OH})^+] + 2c[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}]$, 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。