

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 ▶ 弱电解质的电离平衡及影响因素

【解析】加水稀释，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作用，故 $c(\text{OH}^-)$ 减小，由于 K_w 不变，

关键点

故 $c(\text{H}^+)$ 增大，A 错误；加水稀释，溶液中 $c(\text{NH}_4^+)$ 减小，则

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

关键点

溶液越稀电离度越大，当加入浓氨水的时候，溶液浓度变大，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。

2. B 考查点 ▶ 弱电解质的电离平衡

【解析】 CH_3COOH 为弱酸，纯冰醋酸中无 H^+ ，在水中存在电离平衡： $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ ，在稀释过程中，其电离度逐渐增大， $c(\text{H}^+)$ 先增大后减小，A 错误； CH_3COOH 为弱酸，加水稀释过程中，其电离度逐渐增大，即溶液越稀电离度越大，则 $\text{pH} = 5$ 的 CH_3COOH 溶液中 CH_3COOH 的电离度小于 $\text{pH} = 6$ 的 CH_3COOH 溶液中的，B 正确； CH_3COONa 为强碱弱酸盐，其溶液因水解呈碱性，同时水解为吸热反应，故加热 CH_3COONa 溶液，水解程度增大，碱性增强，同时加热也能促进水的电离，所以加热醋

关键点

酸钠溶液，其 pH 减小是因为对水的电离促进程度大于对醋酸根离子水解的，C 错误；该 CH_3COOH 溶液的浓度未知，无对照，无法

易错点

证明 CH_3COOH 是弱电解质，D 错误。

3. B 考查点 ▶ 弱电解质在水溶液中的电离平衡、电离平衡常数及影响因素

【解析】由表格数据知 H_2S 是二元弱酸，电离方程式为 $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ 、 $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$ ，一级电离程度远大于二级电离程度，因此 $c(\text{H}^+) > c(\text{HS}^-) > c(\text{S}^{2-})$ ，A 正确；温度越高， H_2S 气体越容易逸出，脱硫效率不一定越高，由表格知，酸性强弱关系为 $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{H}_2\text{S} > \text{HCO}_3^- > \text{HS}^-$ ，无论 H_2S 的进气量如何， Na_2CO_3 和 H_2S 反应只能生成 NaHCO_3 和 NaHS ，脱硫效率也不一定高，B 错误； $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) > K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3)$ ，则碳酸钠和硫化氢可发生反应： $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{HS}^-$ ，C 正确；加水稀释至体积为原来的 2

关键点

倍时，主要影响的是第一步电离， $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{HS}^-)$ 几乎同等程度变化，温度不变， K_{a2} 不变，则溶液中 $c(\text{S}^{2-})$ 几乎不变，D 正确。

4. A 考查点 ▶ 强弱电解质溶液 pH 变化分析及相关计算

【解析】分别加水稀释 10 倍， $\text{pH}(\text{NaOH 溶液}) = 10$ ， $\text{pH}(\text{盐酸}) = 4$ ， $10 < \text{pH}(\text{氨水}) < 11$ ， $3 < \text{pH}(\text{醋酸溶液}) < 4$ ，所以溶液 pH ：① > ② > ④ > ③，A 错误； $\text{pH} = 3$ 的醋酸溶液中 $c(\text{醋酸}) > 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\text{pH} = 11$ 的 NaOH 溶液中 $c(\text{NaOH}) = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，二者等体积混合，醋酸溶液过量，溶液显酸性，B 正确；醋酸溶液中存在电离平衡，加入醋酸钠晶体， $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 增大，醋酸的电离平衡逆向移动， $c(\text{H}^+)$ 减小，盐酸中加入醋酸钠晶体，发生强酸制弱酸的反

关键点

应， $c(\text{H}^+)$ 减小，C 正确； $\text{pH} = 3$ 的盐酸中 $c(\text{H}^+) = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\text{pH} = 11$ 的氨水中 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，二者等体积混合，氨水过量，溶液显碱性， $V_1 \text{ L}$ 盐酸和 $V_2 \text{ L}$ 氨水混合后溶液 $\text{pH} = 7$ ，则 $V_1 > V_2$ ，D 正确。

5. 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,在稀释时电离平衡正向移动,电离出 H^+ ,故稀释相同倍数时醋酸溶液中 $c(H^+)$ 的变化要比盐酸中 $c(H^+)$ 的变化小一些,即曲线 I 表示盐酸的变化曲线,曲线 II 表示醋酸溶液的变化曲线,A 错误; a 点、 b 点表示两溶液稀释相同倍数,溶质的物质的量没有发生变化,都等于稀释前物质的量,稀释前两溶液中 $c(H^+)$ 相同, CH_3COOH 为弱酸,则 $c(CH_3COOH) > c(HCl)$,稀释前 $n(CH_3COOH) > n(HCl)$,稀释后, a 点对应的酸(CH_3COOH)的总浓度大于 b 点对应的酸(HCl)的总浓度,等体积的 a 、 b 点溶液完全中和时, a 点对应溶液消耗 $NaOH$ 的物质的量多,B、C 错误;溶液的导电能力与溶液中离子的浓度有关,离子浓度: $b > c$,故导电能力: $b > c$,D 正确。

刷提分

1. A 考点 ▶ 电离平衡常数及影响因素

【解析】中和反应与酸碱的物质的量有关,等浓度等体积的

关键点

CH_3COOH 溶液和 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;弱酸的酸性越弱,相应的酸根

关键点

离子水解程度越大,电离平衡常数越大,酸性越强,酸性: $CH_3COOH < HF$,则水解程度: $CH_3COO^- > F^-$,所以盐溶液物质的量浓度相同时,溶液的 pH : $CH_3COONa > NaF$,B 错误;电离平衡常数

关键点

只与温度有关,温度不变,电离平衡常数不变,C 错误;根据反应 $CH_3COOH + F^- \rightleftharpoons HF + CH_3COO^-$ 得到的是 CH_3COOH 的酸性强于 HF ,结合 B 项分析可知不合理,D 错误。

2. B 考点 ▶ 盐类水解原理、电荷守恒

【解析】 $pH=5$ 的 H_2S 溶液中存在电荷守恒 $c(H^+) = c(HS^-) + c(OH^-) + 2c(S^{2-})$,则 $c(H^+) > c(HS^-)$,A 错误;弱酸的酸性越强,其酸根离子的水解程度越小,所以 pH 相同时,溶液的浓度:①>②>③,钠离子不水解,所以溶液的 $c(Na^+)$:①>②>③,B 正确; $pH=2$ 的 H_2CO_3 溶液与 $pH=12$ 的 $NaOH$ 溶液以任意比例混合,都存在电荷守恒 $c(Na^+) + c(H^+) = c(OH^-) + c(HCO_3^-) + 2c(CO_3^{2-})$,C 错误;由于一水合氨是弱电解质,稀释氨水时一水合氨会电离出更多的氢氧根离子,所以稀释 10 倍后,其 $pH=b$, $a < b+1$,D 错误。

3. B 考点 ▶ 弱电解质在水溶液中的电离平衡、物质的量浓度与溶液稀释图像分析

【解析】根据题图知, $\lg \frac{V}{V_0} + 1 = 1$ 时,即溶液未稀释时 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $HMnO_4$ 溶液的 $pH=0$,说明该溶液中 $c(H^+) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则 $HMnO_4$ 为强酸,当 $\lg \frac{V}{V_0} + 1 = 1$ 时, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $HClO_2$ 溶液的 pH 大于 0,说明 $HClO_2$ 溶液的 $c(H^+) < 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则 $HClO_2$ 为弱酸,A 错误; $HMnO_4$ 为强酸,完全电离,在 $0 \leq pH \leq 5$ 时(提示: $pH > 5$ 时,水的电离的影响不能忽略),稀释多少倍,溶液中 $c(H^+)$ 就是原来的多少分之一,则稀释后溶液的 $c(H^+) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times \frac{V_0}{V} = \frac{V_0}{V} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,得到 $pH = -\lg c(H^+) = -\lg \frac{V_0}{V} = \lg \frac{V}{V_0}$,所以在 $0 \leq pH \leq 5$ 时, $HMnO_4$ 溶液满足: $pH = \lg \frac{V}{V_0}$,B 正确; M 点和 N 点的 pH 相等, $c(H^+)$ 相等且都是酸电离的结果,对水的电离抑制作用相同,水的电离程度相同,C 错误;将 $\lg \frac{V}{V_0} + 1 = 2$ 的溶液加水稀释至 $\lg \frac{V}{V_0} + 1 = 4$ 时, $HMnO_4$ 为强酸, $n(MnO_4^-)$ 不变,

关键点

$HClO_2$ 为弱酸,还会继续电离出 ClO_2^- , $n(ClO_2^-)$ 增大,溶液体积相

同,故 $\frac{c(\text{MnO}_4^-)}{c(\text{ClO}_2^-)}$ 减小, D 错误。

- 4. B 考查点** 溶液中微粒间的电荷守恒、元素守恒、质子守恒原理, 电离平衡常数及影响因素, 弱电解质在水溶液中的电离平衡, 酸与酸混合后 pH 的计算

思路分析

—Cl 是吸电子基团, 烃基上氯原子个数越多,

关键点

羧基越易电离出氢离子, 相同浓度酸的酸性越强, 根据氯原子个数知, 酸性: $\text{CH}_2\text{ClCOOH} < \text{CHCl}_2\text{COOH}$, 酸的酸性越强, 其电离平衡常数越大, 即 $K_a(\text{CHCl}_2\text{COOH}) > K_a(\text{CH}_2\text{ClCOOH})$;

由 $\alpha = \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{A}^-) + c(\text{HA})}$, $\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$, 相同 pH 时, $\frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$ 越

关键点

大, 说明酸的电离程度越大, 则酸性越强, 根据 a、b 曲线对应的坐标 (0, -2)、(0, -3) 可知, a 曲线对应的酸较强。

【解析】a 表示 CHCl_2COOH 电离度与 pH 的关系, 对应的电离平衡常数 $K_a = \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \times c(\text{H}^+)$, 代入坐标数据 (0, -2), 得 $K_a = 10^{-2}$,

A 错误, B 正确; a_1 点时 $\text{pH} = 1$, 溶液的 pH 增大, 若是通过加入水实现 pH 增大, 则有 $c(\text{H}^+) = c(\text{CHCl}_2\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$, 若是通过加入其他电解质实现 pH 增大, 根据电荷守恒可知, 还存在其他的阳离子, 关系不成立, C 错误; 根据 $K_a(\text{CHCl}_2\text{COOH}) = 10^{-2}$ 、

$K_a(\text{CH}_2\text{ClCOOH}) = 10^{-3}$, 初始 $c_0(\text{CHCl}_2\text{COOH}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 若溶液中溶质只有 CHCl_2COOH , 则 $c(\text{CHCl}_2\text{COO}^-) = c(\text{H}^+) \approx$

$\sqrt{K_a(\text{CHCl}_2\text{COOH}) \cdot c_0(\text{CHCl}_2\text{COOH})} = 10^{-1.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 同理,

$c(\text{CH}_2\text{ClCOO}^-) = c(\text{H}^+) \approx \sqrt{K_a(\text{CH}_2\text{ClCOOH}) \cdot c_0(\text{CH}_2\text{ClCOOH})} =$

$10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 等体积、浓度均为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的上述两种酸溶液混合后 $c(\text{H}^+) = \frac{10^{-1.5} + 10^{-2}}{2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} =$

$-\lg(2 \times 10^{-2}) \approx 1.7$, D 错误。

- 5. A 创新点** 多相间微粒迁移及反应机理探究

【解析】由题图可知, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{S}$ 溶液中, $c(\text{H}^+) = c(\text{HS}^-) =$

$10^{-4.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{c(\text{HS}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{S})} = \frac{10^{-4.5} \times 10^{-4.5}}{0.1} =$

10^{-8} , $K_b(\text{HS}^-) = \frac{c(\text{H}_2\text{S}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{HS}^-)} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{10^{-8}} = 10^{-6}$, A 正确; 提

高水膜的酸性, 溶液中 $c(\text{H}^+)$ 增大, 抑制 H_2S 的电离, 溶液中 $c(\text{HS}^-)$ 减小, 反应速率减慢, 脱硫效果降低, B 错误; 温度过高,

硫化氢和氧气的溶解度下降, 不利于反应充分进行, 脱硫效果降低, C 错误; 由题给信息可知, 多孔炭搭载活性组分具有催化氧化效果, 有利于氧气分子转化为 O^* , 加快反应速率, D 错误。

第 2 节 水的电离和溶液的 pH 中和滴定

刷基础

- 1. C 考查点** 酸碱中和滴定实验基本操作及步骤

【解析】NaOH 易潮解且有腐蚀性, 需用玻璃器皿称量, A 正确; 滴定初期可快速滴加, 但要避免溶液呈线状流下以防过量, B 正确; 接近终点时, 半滴溶液应通过轻触锥形瓶内壁自然流入, 而非“抖入”, 否则可能引入误差, C 错误; 冲洗内壁是为了确保溶液充分反应, 准确判断终点, D 正确。

关键点

- 2. B 考查点** 水的离子积常数、酸碱混合时的定性判断及计算

【解析】A 点、D 点、E 点都处于 25°C 时, K_w 相等, B 点 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 都大于 C 点的, 并且 C 点的 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 大于 A 点的, $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 的乘积越大, K_w 越大, 故 $K_w: B > C > A = D = E$, A 正确; D 点呈酸性, A 点呈中性, 温度不变, 加水稀释不能实现

$D \rightarrow A, B$ 错误; A, D 点温度相同, 且 D 点的 $c(H^+)$ 大, 由比较可知可采用向溶液中加入酸的方法, C 正确; B 点时 $K_w = 1.0 \times 10^{-12}$, 该温度下 $pH=2$ 的硫酸溶液中 $c(H^+) = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 该温度下 $pH=10$ 的 KOH 溶液中, $c(OH^-) = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 二者等体积混合, 恰好完全反应, 溶液呈中性, D 正确。

3. B 考点 水电离的影响因素, 盐溶液中微粒间的电荷守恒、元素守恒、质子守恒关系

【解析】由题图知, 曲线 1 导电性较弱, 说明曲线 1 对应的溶液为弱电解质溶液, 即曲线 1 代表氨水, 曲线 2 代表四甲基氢氧化铵溶液, c 点表示氨水与盐酸恰好完全反应生成氯化铵, 水解程度最大, 故此点对应的溶液中水的电离程度最大, 故 A 正确; 在氨水中滴加盐酸, 溶液由碱性变中性, 再变成酸性, c 点对应的溶液呈酸性, 说明中性点在 c 点与 b 点间的某点, c 点到 e 点溶液的酸性越来越强, 故 B 错误; c 点溶液中溶质是氯化铵, 质子守恒为 $c(H^+) = c(OH^-) + c(NH_3 \cdot H_2O)$, 故 C 正确; 依题意, 四甲基氢氧化铵是一元强碱, $c(OH^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(H^+) = 1 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $pH=13$, 故 D 正确。

4. B 考点 酸碱中和滴定指示剂选择、粒子浓度大小的比较、水的电离程度比较

【解析】甲基橙的变色范围是 $3.1 \sim 4.4$, 而根据滴定曲线可知, H_2X 被完全中和生成 Na_2X 时溶液 pH 约为 9, 因此不能使用甲基橙作指示剂, A 错误; 由题图可知, a 点时, $c(H_2X) = c(HX^-)$,

关键点

溶液 $pH=4.35$, $c(H^+) = 10^{-4.35} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2X 的第一步电离平衡

常数 $K_{a1} = \frac{c(H^+) \cdot c(HX^-)}{c(H_2X)} = 10^{-4.35}$, 数量级为 10^{-5} , B 正确; c 点

$c(X^{2-}) = c(HX^-)$, 据 c 点坐标可计算出 HX^- 的电离平衡常数

$K_{a2} = \frac{c(H^+) \cdot c(X^{2-})}{c(HX^-)} = 10^{-7.35}$, 而 HX^- 的水解平衡常数 $K_h = \frac{K_w}{K_{a1}} =$

$\frac{10^{-14}}{10^{-4.35}} = 10^{-9.65} < K_{a2}$, 说明 HX^- 的电离程度大于水解程度, 且 HX^-

电离程度也很小, 故 $NaHX$ 溶液中 $c(HX^-) > c(X^{2-}) > c(H_2X)$,

C 错误; 随着 $NaOH$ 溶液的加入, 溶液中酸电离出的 H^+ 逐渐减少, 水的电离程度逐渐增大, 故水的电离程度: $a < b < c$, D 错误。

方法技巧 物质的量分数图像分析要点

- (1) 曲线的确定: 酸性越强, $c(H_2X)$ 越大, 碱性越强, $c(X^{2-})$ 越大;
- (2) 对曲线交点的数据应用: $c(H^+) = K_{a1}$ (或 K_{a2}), 则 $pH = -\lg K_{a1}$ (或 $-\lg K_{a2}$);
- (3) HX^- 曲线最高点的应用: 常温下, 最高点对应 $pH < 7$, 说明 $NaHX$ 溶液显酸性。

5. C 考点 酸碱中和滴定图像分析, 涉及电离常数、粒子浓度比的变化

【解析】 $\lg \frac{c(HA)}{c(A^-)} = 1$ 时, $pOH = 9.7$, 可得 $\frac{c(HA)}{c(A^-)} = 10$, $c(OH^-) =$

$10^{-9.7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(H^+) = 10^{-4.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 电离常数 $K_a(HA) =$

$\frac{c(A^-) \cdot c(H^+)}{c(HA)} = \frac{10^{-4.3}}{10} = 10^{-5.3}$, A 正确; 向 $10 \text{ mL } 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$NaOH$ 溶液中滴加 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的一元弱酸 HA 溶液, 由题图可知 a 点溶液显碱性, 主要溶质为 $NaOH$, b 点溶液显中性, 主要溶质为盐, 碱抑制水的电离, 盐水解促进水的电离, 因此水的电

关键点

离程度: $a < b$, B 正确; 若 b 点加入 HA 溶液体积为 10 mL , 则溶液恰好应为 NaA 溶液, HA 为弱酸, 则 NaA 溶液因水解显碱性, 与 b

点显中性不符, C 错误; $\frac{c(HA)}{c(A^-)} = \frac{c(H^+)}{K_a(HA)}$, c 点溶液显酸性, 加水

稀释时 $c(\text{H}^+)$ 减小, 则 $\frac{c(\text{H}^+)}{K_a(\text{HA})}$ 减小, $\frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}$ 减小, D 正确。

关键点拨

注意区分完全中和点与中性点, 强强滴定时, 二者重合, 强弱滴定时, 二者不重合。

刷提分

1. D 考查点 酸碱滴定图像分析

【解析】298 K 时, 向 20.00 mL $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水中滴入 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸时, 溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 减小, pH 减小, pOH 增大, 则曲线 PJN 表示的是 pOH 的变化、曲线 MJQ 表示 pH 的变化, A 正确; M 点 $\text{pH} = a$, P 点 $\text{pOH} = b$, 则溶液中氢离子浓度为 $10^{-a} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-14+b} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $a+b=14$, B 正确; J 点溶液 $\text{pH} = \text{pOH}$, 说明溶液显中性, 为一水合氨和氯化铵的混合溶液, M 点 $\text{pH} > \text{pOH}$, 溶液呈碱性, 为一水合氨和氯化铵的混合溶液, 且一水合氨的浓度大于 J 点, 一水合氨抑制水的电离, 所以 M 点水的电离程度小于 J 点, C 正确; 由分析可知, 曲线 MJQ 表示溶液中 pH 的变化, J 点为一水合氨和氯化铵的混合溶液, 则交点 J 对应的盐酸体积小于 20 mL, D 错误。

关键点

2. B 考查点 酸碱混合时的定性判断及计算, 盐溶液中微粒间的电荷守恒、元素守恒、质子守恒关系, 盐溶液中粒子浓度大小的比较

思路分析

曲线 a 的起始浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 终点时接近 0, 则应表示 $c(\text{OH}^-)$, 滴定终点时 $c(\text{Na}^+)$ 减半, 曲线 b 表示 $c(\text{A}^-)$, M 点为反应一半的点。

【解析】由思路分析可知, 曲线 a 对应 $c(\text{OH}^-)$ 随加入 HA 溶液体积的变化, A 错误; M 点时, $c(\text{OH}^-) = c(\text{A}^-)$, 根据电荷守恒:

关键点

$c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-) + c(\text{OH}^-)$, 得 $2c(\text{A}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$, B 正确; 当 $V(\text{HA 溶液}) = 10 \text{ mL}$ 时, 溶液中溶质为等物质的量的 NaOH 和 NaA, 根据电荷守恒: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-) + c(\text{OH}^-)$ 和元素守恒: $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{A}^-) + 2c(\text{HA})$, 两式合并, 消去钠离子, 得 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + 2c(\text{HA}) + c(\text{A}^-)$, C 错误; 当 HA 溶液加到 20 mL 时, 恰好与氢氧化钠溶液完全反应, 溶液中的溶质为 NaA (N 点), A^- 发生水解: $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$, 溶液显碱性, 再加上水电离出的 OH^- , 所以 $c(\text{OH}^-) > c(\text{HA})$, A^- 的水解常数 $K_h = \frac{K_w}{K_a(\text{HA})}$, $K_h > K_w$, 则 $c(\text{HA}) > c(\text{H}^+)$, N 点存在: $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{HA}) > c(\text{H}^+)$, D 错误。

3. B 考查点 水电离的影响因素, 盐溶液中微粒间的电荷守恒、元素守恒、质子守恒关系, 盐溶液中粒子浓度大小的比较, 盐的水解常数

【解析】已知 A 点溶液中 $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = n(\text{NH}_4^+)$, 即 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液中存在电荷守恒: $c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$, A 点溶液 $\text{pH} = 9.25$, 则 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 因此 $c(\text{Cl}^-) < 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $a = \lg \frac{n(\text{Cl})}{n(\text{N})} < \lg \frac{1}{2} \approx -0.3$,

A 错误; $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 $K_b = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$, 根据 A 点存在 $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = n(\text{NH}_4^+)$, 即 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 时, 溶液 $\text{pH} = 9.25$, 此时 $c(\text{OH}^-) = 10^{-4.75} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离平衡常数为 $10^{-4.75}$, NH_4^+ 的水解常数 $K_h = \frac{K_w}{K_b} = 10^{-9.25}$, C 点 $\lg \frac{n(\text{Cl})}{n(\text{N})} = 0$, 二者恰好完全中和, 溶液中存在 NH_4^+ 的水解, $K_h =$

$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{c(\text{NH}_4^+)}$, 且 $c(\text{NH}_4^+) \approx 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) \approx$

$\sqrt{10^{-9.25} \times 0.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-5.125} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c \approx 5.125$, B 正确; 从 B 点到 C 点, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的浓度减小, 其对水的电离的抑制作用减小, C 点为完全中和点, 则水的电离程度: B 点 < C 点, C 错误;

关键点

溶液中 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液中不一定一直存在 $c(\text{H}^+) = c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{OH}^-)$, D 错误。

4. C 考查点 水电离的影响因素、弱电解质的电离平衡

思路分析

图中含磷物质均有 3 种, 分别为 H_3PO_3 、 H_2PO_3^- 和 HPO_3^{2-} , 随着 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, 则曲线①表示 $c(\text{HPO}_3^{2-})$, 曲线②表示 $c(\text{H}_2\text{PO}_3^-)$, 曲线③表示 $c(\text{H}_3\text{PO}_3)$ 。

【解析】亚磷酸为二元弱酸, 溶液中不存在 PO_3^{2-} , 溶液显电中性, 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, 氢离子浓度越大, 对水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 $c(\text{H}_2\text{PO}_3^-) + 2c(\text{HPO}_3^{2-}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 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

$$K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HPO}_3^{2-})}{c(\text{H}_2\text{PO}_3^-)} = c(\text{H}^+) = 10^{-6.7}, \text{ 根据 } z \text{ 点知, } c(\text{H}_2\text{PO}_3^-) =$$

$$c(\text{H}_3\text{PO}_3), \text{ pOH} = 12.6, c(\text{OH}^-) = 10^{-12.6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c(\text{H}^+) =$$

$$10^{-1.4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ 则 } \text{H}_3\text{PO}_3 \text{ 的 } K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{H}_2\text{PO}_3^-)}{c(\text{H}_3\text{PO}_3)} = c(\text{H}^+) =$$

$$10^{-1.4}, \text{ 由 } \text{H}_3\text{PO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_3^- + \text{H}^+ \text{ 减去 } \text{H}_2\text{PO}_3^- \rightleftharpoons \text{HPO}_3^{2-} + \text{H}^+, \text{ 可}$$

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

5. 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代表含磷微粒变化, 当 $V(\text{NaOH 溶液}) = 0$ 时, 溶液的

关键点

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 $V(\text{NaOH 溶液})$ 的增大呈下降趋势, 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

关键点

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。

第 3 节 盐类的水解

刷基础

1. C 考查点 盐类水解的应用、物质的性质与用途的对应关系判断

【解析】明矾溶于水能电离出 Al^{3+} , Al^{3+} 易水解产生 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 胶

体,胶体具有吸附性,所以可作净水剂,A不符合题意;过氧化钠与水等接触会有 H_2O_2 生成, H_2O_2 有漂白性,可以将有机色素氧化漂白,可以作漂白剂,B不符合题意;抗酸药中淀粉的主要作用

关键点

是作填充剂或稳定剂,中和胃酸中的 H^+ 主要靠氢氧化铝或碳酸氢钠等物质,C符合题意;碳酸钠中碳酸根离子水解使溶液显碱性,油脂在碱性条件下水解,故碳酸钠可以用于去除餐具表面的油污,D不符合题意。

2. D 考查点 ▶ 盐类水解规律理解及应用、粒子浓度大小关系的判断

【解析】 $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl}$ 是强酸弱碱盐,弱碱阳离子水解导致溶液呈酸性,但其水解程度较小,所以溶液中 $c(\text{H}^+)$ 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,根据勒夏特列原理可

关键点

知,其水解程度小于溶液体积增大程度,导致稀释后的溶液中 $c(\text{H}^+)$ 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,但其水解程度较小,且 Cl^- 不水解,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。

3. C 考查点 ▶ 盐类水解规律理解及应用

【解析】 Na_2CO_3 溶液、 NaHCO_3 溶液均存在 Na^+ 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 H_2CO_3 、 H^+ 、 OH^- 、 H_2O ,故含有的微粒种类相同,A 正确; Al^{3+} 与 HCO_3^- 能发生互相促进的水解反应,B 正确; $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{HCO}_3^-$,加入 Ca^{2+} 后, Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 反应生成沉淀, CO_3^{2-} 浓度降低,水解受到抑制,平衡逆向移动,C 错误;由题干信息可知形

关键点

成沉淀时会消耗 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- ,它们的浓度减小,水解产生的 OH^- 的浓度也会减小, pH 降低,D 正确。

4. C 考查点 ▶ 盐类水解规律理解及应用

【解析】根据题中图示信息可以看出 NaHCO_3 溶液呈碱性,所以 HCO_3^- 的水解程度大于电离程度,A 正确;O 点溶液和 Q 点溶液的 pH 相等,所以 $c(\text{H}^+)$ 相等,B 正确;因为溶液呈碱性, OH^- 是大量存在的离子,加水稀释时 OH^- 浓度降低, H^+ 浓度增

关键点

大, HCO_3^- 的电离($\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$)受到抑制,C 错误;温度高于 45°C 后,图中溶液 pH 突变,碱性增强,因为 NaHCO_3 开始明显分解生成碳酸钠,同浓度的 CO_3^{2-} 水解程度大于 HCO_3^- 的水解程度,D 正确。

易错警示

pH 与 $c(\text{H}^+)$ 的对应关系与溶液的温度无关,与溶液温度相关的是 $c(\text{OH}^-)$,可能会干扰 B 项的判断;应用稀释促进电离的定式思维,C 项也会得出错误结论,与稀释溶液后离子浓度均降低属于同类易错点。

5. 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

关键点

H_3R ,②代表 H_2R^- ,③代表 HR^{2-} 。结合电荷守恒知 H_3R 溶液中,

$c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{H}_2\text{R}^-) + 2c(\text{HR}^{2-})$,A 正确;由 $\text{H}_2\text{R}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HR}^{2-}$ 知, $K_{a2}(\text{H}_3\text{R}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HR}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{R}^-)}$,结合 $\text{pH} = 6.5$ 时

$c(\text{HR}^{2-}) = c(\text{H}_2\text{R}^-)$ 知, $K_{a2}(\text{H}_3\text{R}) = c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-6.5}$,即 $K_{a2}(\text{H}_3\text{R})$ 的数量级为 10^{-7} ,B 正确;b 点时 $c(\text{HR}^{2-}) = c(\text{H}_2\text{R}^-)$,

由电荷守恒知 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{H}_2\text{R}^-) + 2c(\text{HR}^{2-}) = c(\text{OH}^-) + 3c(\text{HR}^{2-})$,因 b 点溶液呈酸性($\text{pH} = 6.5$), $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$,故 $c(\text{Na}^+) < 3c(\text{HR}^{2-})$,C 正确; H_3R 是二元弱酸, Na_2HR

易错点

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

$c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$, D 错误。

6. C 考点 盐类水解规律及其应用、溶液中粒子浓度关系判断

【解析】由 $K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 6.0 \times 10^{-8} > K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 1.3 \times 10^{-13}$, 则 HS^- 的酸性比 HSO_3^- 弱, 弱酸酸根离子的酸性越弱, 其对应酸根离子的水解程度越大, 对应的盐溶液 pH 越大, A 正确; 由题中所给的电离常数可得酸性: $\text{H}_2\text{SO}_3 > \text{H}_2\text{S} > \text{HSO}_3^- > \text{HS}^-$, a 点通入 0.05 mol SO_2 , $n(\text{Na}_2\text{S}) = cV = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1 \text{ L} = 0.1 \text{ mol}$, Na_2S 过量, 则反应生成 HS^- , B 正确; a 点溶质为 NaHS 、 Na_2SO_3 , 且 $c(\text{HS}^-) : c(\text{SO}_3^{2-}) = 2 : 1$, 则存在元素守恒: $c(\text{S}^{2-}) + c(\text{HS}^-) + c(\text{H}_2\text{S}) = 2c(\text{SO}_3^{2-}) + 2c(\text{HSO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{SO}_3)$, C 错误; b 点 $\text{pH} = 7$, $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由 $\frac{c(\text{S}^{2-}) \cdot c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HS}^-) \cdot c(\text{HSO}_3^-)} = \frac{c(\text{S}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HS}^-)} \times$

关键点

$$\frac{c(\text{SO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HSO}_3^-)} \times \frac{1}{c^2(\text{H}^+)} = K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) \times K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3) \times \frac{1}{(10^{-7})^2} = 1.3 \times 10^{-13} \times 6.0 \times 10^{-8} \times \frac{1}{(10^{-7})^2} = 7.8 \times 10^{-7}, \text{则 } c(\text{S}^{2-}) \cdot c(\text{SO}_3^{2-}) = 7.8 \times 10^{-7} \cdot c(\text{HS}^-) \cdot c(\text{HSO}_3^-), \text{D 正确。}$$

刷提分

1. C 考点 盐溶液中微粒间的电荷守恒、元素守恒、质子守恒关系

【解析】在实验 1 中: 用 pH 计测得 $0.010 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液 pH 为 8.60, 是由 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 水解导致的, 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 $0.010 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中滴加等浓度、等体积稀盐酸, 反应生成等物质的量的 NaHC_2O_4 和 NaCl , 此时溶液 $\text{pH} \approx 3.5$, 说明 HC_2O_4^- 的电离大于水解, 即 $K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) >$

关键点

$$K_h(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = \frac{K_w}{K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}, \text{则有 } K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) > K_w, \text{B}$$

正确; 当溶液 $\text{pH} = 7$ 时, 有 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 根据电荷守恒: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-)$, 得到 $c(\text{Na}^+) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-)$, C 错误; 向 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中加入足量稀硫酸后, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 会转化为 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 且 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 具有还原性, 能将 KMnO_4 还原, 溶液紫红色褪去, 则反应的离子方程式为 $5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{MnO}_4^- + 6\text{H}^+ \longrightarrow 10\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$, D 正确。

2. D 考点 盐类水解规律理解及应用、侯德榜联合制碱的原理应用

【解析】0 min 时, 溶液为饱和氨盐水(溶质为 NH_3 、 NaCl), 溶液中存在 $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-)$, 则 $c(\text{Na}^+) + c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-)$, 也可以从溶液的酸、碱性角度, 再结合电荷守恒判断, 碱性溶液中 $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$, A 错误; 题给方程式未配平, B 错误; 0 min 时为饱和氨盐水(溶质为 NH_3 、 NaCl), 一水合氨抑制水电离, 60 min 时为 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和 NH_4HCO_3 以物质的量之比为 1 : 1 形成的溶液, 二者都易发生水解, 从而促进水电离, 所以水的电离程度: $0 \text{ min} < 60 \text{ min}$, C 错误; $0 \sim 100 \text{ min}$, 随着反应的进行, 产生碳酸氢钠沉淀, 则溶液中 $n(\text{Na}^+)$ 减少、 $n(\text{Cl}^-)$ 不变, D 正确。

关键点拨

60 min 时 $\text{pH} = 10.3$, 生成的少量白色沉淀为 NaHCO_3 , 由题图乙可知, $\text{pH} = 10.3$ 的溶液中 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 的浓度相等, 依据电荷守恒和元素守恒, 可得出发生的反应为 $3\text{CO}_2 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+ \longrightarrow \text{NaHCO}_3 \downarrow + \text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^- + 4\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ 。

3. D 考点 盐溶液中离子浓度大小的比较、电离平衡常数的应用

【解析】原溶液是 $1 \text{ L } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{HSO}_3$ 溶液, NH_4HSO_3 开

始电离出的是 HSO_3^- 和 NH_4^+ , 因此开始浓度较大的离子是 HSO_3^-

关键点

和 NH_4^+ , 加入的 NaOH 先和 HSO_3^- 反应, $c(\text{NH}_4^+)$ 变化不大, 得出 a 曲线代表 HSO_3^- , b 曲线代表 SO_3^{2-} , c 曲线代表 NH_4^+ , d 曲线代表 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, A 正确; N 点时 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, 由 $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = c(\text{OH}^-) = 10^{-4.74}$, 则溶液的 pH 为 9.26, B 正确; M 点的溶液中 $c(\text{HSO}_3^-) = c(\text{SO}_3^{2-})$, 结合 $K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3) = c(\text{H}^+) = 10^{-7.22}$ 可知此时溶液的 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; 随 NaOH 的加入, 酸性逐渐减弱, $c(\text{H}^+)$ 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, D 错误。

4. C 考点 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, 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), 溶液中 $\frac{c(\text{N}_2\text{H}_6^{2+})}{c(\text{N}_2\text{H}_5^+)} = \frac{K_{b2}}{c(\text{OH}^-)}$, 则 $-\lg \frac{c(\text{N}_2\text{H}_6^{2+})}{c(\text{N}_2\text{H}_5^+)} = -\lg K_{b2} - \text{pOH}$, 则 $-\lg \frac{c(\text{N}_2\text{H}_6^{2+})}{c(\text{N}_2\text{H}_5^+)}$ 与 pOH 为线性关系 (曲线 L), 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; 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。

5. A 突破点 盐类水解规律理解及应用、盐溶液中微粒浓度大小的比较

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

6. D 突破点 以多维图像为载体, 考查电离平衡常数深度推导、微粒浓度关系隐性分析、守恒思想变形应用

思路分析

根据题图中 a 点, $V(\text{NaOH 溶液}) = 10 \text{ mL}$ 时, 溶液中溶质的物质的量之比为 $n(\text{H}_3\text{PO}_4) : n(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 1 : 1$, 故③④为磷酸和磷酸二氢钠随 pH 的变化曲线, 又因为随着 pH 变大, H_3PO_4 浓度变小, 故③为 H_3PO_4 , ④为 H_2PO_4^- , 又因为 $\text{pH} = 2.12$ 时, $c(\text{PO}_4^{3-})$ 最小, 故②为 PO_4^{3-} , ①为 HPO_4^{2-} 。

【解析】由分析可知,②为 PO_4^{3-} 的 $\lg [c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})]$ 与 pH 的关系, A 正确; b 点溶质为 NaH_2PO_4 , 此时溶液显酸性, 则磷酸二氢根离子的电离程度大于其水解程度, 则 $c(\text{H}_3\text{PO}_4) < c(\text{HPO}_4^{2-})$, B 正确; 当 $V(\text{NaOH 溶液}) = 10 \text{ mL}$ 时, 溶液中 $c(\text{H}_3\text{PO}_4) : c(\text{NaH}_2\text{PO}_4) = 1 : 1$, $c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = c(\text{H}_3\text{PO}_4)$, $K_{a1} = \frac{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_3\text{PO}_4)} = c(\text{H}^+) = 10^{-2.12}$, $V(\text{NaOH 溶液}) = 30 \text{ mL}$ 时, $c(\text{HPO}_4^{2-}) = c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$, 则 $K_{a2} = \frac{c(\text{HPO}_4^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = c(\text{H}^+) = 10^{-7.20}$, $\frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{c^2(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{c(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot c(\text{HPO}_4^{2-})} = \frac{10^{-2.12}}{10^{-7.20}} = 10^{5.08}$, C 正确; 当 $V(\text{NaOH 溶液}) = 40 \text{ mL}$ 时, 此时溶质为 Na_2HPO_4 , 根据电荷守恒, 有 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + 2c(\text{HPO}_4^{2-}) + 3c(\text{PO}_4^{3-}) + c(\text{OH}^-)$, 根据元素守恒, 有 $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + 2c(\text{HPO}_4^{2-}) + 2c(\text{PO}_4^{3-}) + 2c(\text{H}_3\text{PO}_4)$, 二式联立可得 $c(\text{PO}_4^{3-}) + c(\text{OH}^-) = 2c(\text{H}_3\text{PO}_4) + c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + c(\text{H}^+)$, D 错误。

7. C 创新点 ▶ 多平衡体系中粒子浓度关系的判断, 多维度信息综合考查

思路分析

由题图可知, 随着 pH 的增大, 物种 X 和 Y 均呈现先增大后减小的趋势, 在 $\text{pH} = 12$ 及以上时, 溶液中几乎只含有 CrO_4^{2-} , 其浓度约为 $0.195 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在 $\text{pH} = 4$ 左右时, 溶液中几乎只有物种 X 和物种 Y, 物种 X 浓度约为 $0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 物种 Y 浓度约为 $0.045 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据铬元素守恒, 物种 X 与物种 Y 中铬元素浓度之和为

关键点

$0.195 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 因此物种 X 为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 物种 Y 为 HCrO_4^- ;

$K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCrO}_4^-)}{c(\text{H}_2\text{CrO}_4)}$, A 点处, $c(\text{H}_2\text{CrO}_4) = c(\text{HCrO}_4^-)$,

$K_{a1} = c(\text{H}^+) = 10^{-0.74}$, $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{HCrO}_4^-)}$, B 点处,

$c(\text{CrO}_4^{2-}) = c(\text{HCrO}_4^-)$, $K_{a2} = c(\text{H}^+) = 10^{-6.5}$ 。

【解析】物种 Y 为 HCrO_4^- , A 正确; $K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCrO}_4^-)}{c(\text{H}_2\text{CrO}_4)} \times$

$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{HCrO}_4^-)} = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{CrO}_4)} = 10^{-7.24}$, $\text{pH} = 4.00$ 时,

$c(\text{H}^+) = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{CrO}_4)} = \frac{10^{-7.24}}{c^2(\text{H}^+)} = 10^{0.76} > 1$, 因此

$c(\text{CrO}_4^{2-}) > c(\text{H}_2\text{CrO}_4)$, B 正确; 由元素守恒得 $c(\text{H}_2\text{CrO}_4) + c(\text{HCrO}_4^-) + c(\text{CrO}_4^{2-}) + 2c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = c_0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 错误; $2\text{CrO}_4^{2-} +$

$2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})}$, 根据

$K_3 = \frac{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{c^2(\text{HCrO}_4^-)}$, $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{HCrO}_4^-)}$ 可知, $K = \frac{K_3}{K_{a2}^2} = \frac{31}{(10^{-6.5})^2} =$

3.1×10^{14} , D 正确。

第 4 节 难溶电解质的溶解平衡

刷基础

1. B 考点 ▶ 难溶电解质的沉淀溶解平衡、沉淀转化

【解析】羟基磷酸钙 $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$ 难溶, 在牙齿表面存在着如下平衡: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}(\text{s}) \rightleftharpoons 5\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 3\text{PO}_4^{3-}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$, A 正确; 丙三醇的官能团为羟基, 不能在水中电离出 H^+ , B 错误; 有机酸产生的 H^+ 与 OH^- 作用, 使 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}(\text{s}) \rightleftharpoons 5\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 3\text{PO}_4^{3-}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ 平衡正向移动, 促进羟基磷酸钙溶解, C 正确; 由题干信息, $K_{sp}[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}] >$

$K_{sp}[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$ 可知,含氟牙膏使 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 转化为更难溶的 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$,促进牙齿表面矿物质的沉积,修复牙釉质, D 正确。

2. D 考点 ▶ 沉淀溶解平衡图像分析及溶度积常数相关计算

【解析】常温下, Ag_2CO_3 的 $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) = (2.0 \times 10^{-4})^2 \times 2.0 \times 10^{-4} = 8.0 \times 10^{-12}$, A 正确; Ag_2CO_3 饱和溶液中, $c(\text{Ag}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-})$, a 点 $c(\text{Ag}^+) = c(\text{CO}_3^{2-})$, 则需要增加 $c(\text{CO}_3^{2-})$, 当加入 Na_2CO_3 时, $c(\text{CO}_3^{2-})$ 增大, $c(\text{Ag}^+)$ 减小, 可能达到 a 点, B 正确; b 点为不饱和溶液, 加入适量 Na_2CO_3 固体, $c(\text{CO}_3^{2-})$ 增大, 先生成 Ag_2CO_3 沉淀, 即 Ag_2CO_3 饱和溶液, $c(\text{CO}_3^{2-})$ 增大之后, $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CO}_3)$ 不变, 则 $c(\text{Ag}^+)$ 减小, 仍为 Ag_2CO_3 的饱和溶液, 溶液由 b 点可以移到 d 点, C 正确; 若 a 点溶液降低温度, 则 Ag_2CO_3 开始沉淀, 离子浓度改变量的关

关键点

系为 $\Delta c(\text{Ag}^+) = 2\Delta c(\text{CO}_3^{2-})$, a 点不可能移动到 c 点, D 错误。

3. D 考点 ▶ 溶度积常数相关计算, 沉淀溶解平衡的应用, 盐溶液中离子浓度大小的比较

思路分析

KCl 和 AgNO_3 恰好完全反应时消耗 $V(\text{AgNO}_3$

关键点

溶液) = 10.00 mL, K_2CrO_4 和 AgNO_3 恰好完全反应时消耗 $V(\text{AgNO}_3 \text{ 溶液}) = 20.00 \text{ mL}$, 则题图中 L_1 代表的是 $-\lg c(\text{Cl}^-)$ 与 $V(\text{AgNO}_3 \text{ 溶液})$ 的变化关系, L_2 代表的是 $-\lg c(\text{CrO}_4^{2-})$ 与 $V(\text{AgNO}_3 \text{ 溶液})$ 的变化关系, N 点时 $\frac{1}{2}c(\text{Ag}^+) = c(\text{CrO}_4^{2-}) = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-}) = (2 \times 10^{-4})^2 \times 10^{-4} = 4 \times 10^{-12}$ 。

【解析】由分析可知 $K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 4 \times 10^{-12}$, A 错误; 题图中 L_1 代表的是 $-\lg c(\text{Cl}^-)$ 与 $V(\text{AgNO}_3 \text{ 溶液})$ 的变化关系, L_2 代表的是 $-\lg c(\text{CrO}_4^{2-})$ 与 $V(\text{AgNO}_3 \text{ 溶液})$ 的变化关系, B 错误; 当 $V(\text{AgNO}_3 \text{ 溶液}) = 10.00 \text{ mL}$ 时, 混合后的溶液为 KNO_3 溶液, 再加入 AgNO_3 溶液到达 P 点, 故 P 点为 KNO_3 、 AgNO_3 的混合溶液, AgNO_3 是强酸弱碱盐, 水解使溶液显酸性, 所以 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 但盐的水解是微弱的, 主要以盐电离产生的离子为主, 故溶液中微粒浓度大小关系为 $c(\text{NO}_3^-) > c(\text{K}^+) > c(\text{Ag}^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, C 错误; L_1 在 L_2 上方, 即向相同浓度的 KCl 和 K_2CrO_4 混合溶液中加入 AgNO_3 溶液时形成 AgCl 沉淀所需 $c(\text{Ag}^+)$ 小, 先生成 AgCl 沉淀, 故先观察到有白色沉淀产生, D 正确。

关键点拨

注意纵坐标物理量的数值的含义, $\text{pM} = -\lg c(\text{M})$, pM 的变化情况与离子浓度相反, $\lg c(\text{M})$ 的变化情况与离子浓度相同, 将数值转化为 $c(\text{M})$ 的变化情况, 更容易用化学学科的思维方式进行分析。

4. C 考点 ▶ 沉淀溶解平衡图像的分析、盐溶液中粒子浓度关系判断

【解析】 Na_2CO_3 溶液中的元素守恒为 $c(\text{Na}^+) = 2[c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)]$, A 错误。在 M 点时, 2 种溶液中的 $c(\text{Ni}^{2+})$ 是相同的, $c(\text{OH}^-) = 10^{-5.75} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据 $K_{sp}(\text{NiCO}_3)$ 和

$K_{sp}[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ 可得 $\frac{c(\text{Ni}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{Ni}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-)} = \frac{1.42 \times 10^{-7}}{5.48 \times 10^{-16}} \Rightarrow \frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c^2(\text{OH}^-)} \approx 2.6 \times 10^8$, 则有 $c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-)$, B 错误。反应

$\text{NiCO}_3(\text{s}) + 2\text{OH}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ 的平衡常数为

$$K = \frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c^2(\text{OH}^-)} = \frac{c(\text{Ni}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{Ni}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-)} = \frac{K_{sp}(\text{NiCO}_3)}{K_{sp}[\text{Ni}(\text{OH})_2]} =$$

$\frac{1.42 \times 10^{-7}}{5.48 \times 10^{-16}} \approx 2.6 \times 10^8$, C 正确。P 点位于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的溶解平衡曲线之上, pH 相同时, $\lg c(\text{Ni}^{2+})$: P 点 > 曲线上对应的点, 溶液处于过饱和状态, 则能生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀; 同理 P 点位于 NiCO_3 的溶解平衡曲线之下, 溶液处于不饱和状态, 则不能生成 NiCO_3 沉淀, D 错误。

5. A 考点 ▶ 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; 根据题图可知, 当

pH 相同时, 达到沉淀溶解平衡时的 $c(\text{Cu}^{2+})$ 最大, 则滴加盐酸最

先溶解的是 $\text{Cu}(\text{OH})_2$, B 正确; 由图中 Al^{3+} 的曲线可知, pH =

关键点

5 时, $\text{pAl} \approx 6$, $K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3] = c(\text{Al}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-) \approx 10^{-6} \times$

$(10^{-9})^3 = 10^{-33}$, C 正确; Al^{3+} 沉淀完全时, $c(\text{Al}^{3+}) \leq 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

(即 $\text{pM} \geq 5$), 当 $\text{pM} = 5$ 时, pH 约为 4.7, 由题图可知, 在此 pH 时

Cu^{2+} 刚开始沉淀, 刚开始沉淀的浓度为 $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

混合溶液中 $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Al^{3+} 、 Cu^{2+} 不会同时沉

淀, D 正确。

刷提分

1. B 考点 ▶ 盐类水解规律理解及应用、溶度积常数相关计算

思路分析

用氢氧化钾溶液吸收烟气中的 CO_2 得到碳酸钾、碳酸氢钾的混合溶液, 向吸收液中加入石灰乳, 石灰乳与吸收液中的碳酸钾、碳酸氢钾反应生成氢氧化钾和碳酸钙, 过滤得到可循环使用的氢氧化钾溶液; 碳酸钙受热分解生成氧化钙和 CO_2 , 氧化钙与水反应生成可循环使用的石灰乳。

【解析】饱和澄清石灰水中存在 $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) +$

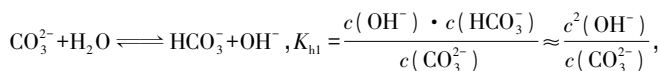
$2\text{OH}^-(\text{aq})$, $K_{\text{sp}}[\text{Ca}(\text{OH})_2] = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = 4c^3(\text{Ca}^{2+}) =$

4.0×10^{-6} , $c(\text{Ca}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, A 正确; $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) +$

$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ 的平衡常数 $K =$

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

$\frac{K_{\text{a1}}}{K_{\text{a2}}} = 10^4$, B 错误; 若吸收液中溶质为 K_2CO_3 , CO_3^{2-} 发生水解:



$$\text{则 } K_{\text{a1}} \cdot K_{\text{a2}} = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{K_{\text{w}}^2 \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot c^2(\text{OH}^-)} = \frac{K_{\text{w}}^2}{c(\text{H}_2\text{CO}_3) K_{\text{h1}}},$$

关键点

温度不变, 平衡常数均为定值, 则将该溶液稀释 10 倍, $c(\text{H}_2\text{CO}_3)$

几乎不变, C 正确; “转化”后过滤, 所得滤液为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3

的饱和溶液, 存在: $\frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c^2(\text{OH}^-)} = \frac{c(\text{Ca}^{2+})c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{Ca}^{2+})c^2(\text{OH}^-)} =$

$$\frac{K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)}{K_{\text{sp}}[\text{Ca}(\text{OH})_2]} = 7.5 \times 10^{-4}, \text{D 正确。}$$

2. D 考点 ▶ 沉淀溶解平衡曲线分析、溶度积常数相关计算

思路分析

根据题图中数据可知, X、Y 直线斜率相等, 说

关键点

明变化趋势相同。由 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的组成类型相同可知二者的 pM 和 pH 变化趋势相同, 说明 Z 代表 $\frac{c(\text{R}^-)}{c(\text{HR})}$ 。对于 X、Y 而言, 相同 pH 时, pM 越大, 则 $c(\text{M})$ 越小, 对应的

关键点

K_{sp} 越小, 即得线 X 对应的 K_{sp} 较小, 所以 X 代表 Pb^{2+} , Y 代表 Co^{2+} 。

【解析】 X 代表 Pb^{2+} , Y 代表 Co^{2+} , A 错误; Y 代表 Co^{2+} , 任选一组数据计算溶度积, 如 $\text{pH}=10$, $\text{pM}=7$ 时, $c(\text{OH}^-)=10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Co}^{2+})=1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K_{\text{sp}}[\text{Co}(\text{OH})_2]=1.0 \times 10^{-15}$, B 错误; 没有限制 Co^{2+} 、 Pb^{2+} 的起始离子浓度相等, 滴加氢氧化钠溶液时, 不一定先生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀, C 错误; 由 Z 可知, 当 $\text{pM}=0$ 时, $c(\text{R}^-)=c(\text{HR})$, 则 $K_{\text{a}}(\text{HR})=c(\text{H}^+)=10^{-5}$, $\text{Co}(\text{OH})_2+2\text{HR} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}+2\text{R}^-+2\text{H}_2\text{O}$ 的平衡常数 $K=\frac{c(\text{Co}^{2+}) \cdot c^2(\text{R}^-)}{c^2(\text{HR})}=\frac{c(\text{Co}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) \cdot c^2(\text{R}^-) \cdot c^2(\text{H}^+)}{c^2(\text{HR}) \cdot K_{\text{w}}^2} = K_{\text{sp}}[\text{Co}(\text{OH})_2] \times \frac{K_{\text{a}}^2(\text{HR})}{K_{\text{w}}^2} = 1.0 \times 10^{-15} \times \frac{(1.0 \times 10^{-5})^2}{(1.0 \times 10^{-14})^2} = 1000$, D 正确。

3. B 考点 沉淀的溶解与生成、溶度积常数相关计算

思路分析

$K_{\text{sp}}(\text{AgCl})=c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)$, 则 $-\lg K_{\text{sp}}(\text{AgCl})=-\lg c(\text{Ag}^+)-\lg c(\text{Cl}^-)$, $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)=c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})$, 则 $-\lg K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)=-2\lg c(\text{Ag}^+)-\lg c(\text{CrO}_4^{2-})$, 由此可知图像斜率绝对值大的线段为 AgCl 沉淀溶解平衡曲线; 由 $(1.7, 5)$ 可得 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)=10^{-11.7}$, 由 $(4.8, 5)$ 可得 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})=10^{-9.8}$ 。

【解析】 a 点条件下, $Q(\text{AgCl}) < K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$ 、 $Q(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) < K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$, 既不能生成 AgCl 沉淀, 也不能生成 Ag_2CrO_4 沉淀, A 正确; b 点混合溶液加入硝酸银固体, $\frac{c(\text{Cl}^-)}{c(\text{CrO}_4^{2-})} =$

关键点

$\frac{c(\text{Cl}^-) \cdot c^2(\text{Ag}^+)}{c(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot c^2(\text{Ag}^+)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) \cdot c(\text{Ag}^+)}{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}$, 温度不变, K_{sp} 不变,

$c(\text{Ag}^+)$ 增大, 故 $\frac{c(\text{Cl}^-)}{c(\text{CrO}_4^{2-})}$ 增大, B 错误; 反应的平衡常数表达式

$K=\frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c^2(\text{Cl}^-)}=\frac{c(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot c^2(\text{Ag}^+)}{c^2(\text{Cl}^-) \cdot c^2(\text{Ag}^+)}=\frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{K_{\text{sp}}^2(\text{AgCl})}=10^{7.9}$, C 正

确; 当滴定 Cl^- 达到终点时, $c(\text{Ag}^+)=\sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}=10^{-4.9} \text{ mol} \cdot$

L^{-1} , $c(\text{CrO}_4^{2-})=\frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{c^2(\text{Ag}^+)}=\frac{10^{-11.7}}{(10^{-4.9})^2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}=10^{-1.9} \text{ mol} \cdot$

L^{-1} , 因此指示剂的浓度不宜超过 $10^{-1.9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 若指示剂的量过大, 会在滴定终点之前指示“终点”, 使滴定结果不准确, D 正确。

4. 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 $K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2] = c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = 10^{-5} \times (10^{-5.96})^2 = 10^{-16.92}$, 同理结合 B 点数据, 可求出 $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_2] = 10^{-15.1}$, $\frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Zn}^{2+})} = \frac{K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_2]}{K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2]} = 10^{1.82}$, B 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 $K' = \frac{c\{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}}{c^4(\text{NH}_3) \cdot c(\text{Zn}^{2+})} = \frac{c\{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\} \cdot c^2(\text{OH}^-)}{c^4(\text{NH}_3) \cdot c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-)} = \frac{K}{K_{\text{sp}}[\text{Zn}(\text{OH})_2]} = \frac{10^{-7.86}}{10^{-16.92}} = 10^{9.06}$, D 正确。

5.C 突破点 ▶ 沉淀溶解平衡和配位平衡的应用、溶度积常数相关计算

【解析】由 $m\text{CN}^- + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_m]^{(m-1)-}$ 可知 $K_{\text{Ag}} = \frac{c\{[\text{Ag}(\text{CN})_m]^{(m-1)-}\}}{c(\text{Ag}^+) \cdot c^m(\text{CN}^-)}$, 两边取对数得 $\lg K_{\text{Ag}} = \lg \frac{c\{[\text{Ag}(\text{CN})_m]^{(m-1)-}\}}{c(\text{Ag}^+) \cdot c^m(\text{CN}^-)}$, $\lg \frac{c\{[\text{Ag}(\text{CN})_m]^{(m-1)-}\}}{c(\text{Ag}^+) \cdot c^m(\text{CN}^-)} = \lg K_{\text{Ag}} - m[-\lg c(\text{CN}^-)]$, 则截距 $\lg K_{\text{Ag}} = 21, 0 = \lg K_{\text{Ag}} - 10.5m$, 解得 $m=2$, 同理, $n=4, m:n=1:2$, A 正确; T 点时 $\frac{c(\text{Ag 配离子})}{c(\text{Ag}^+)} = \frac{c(\text{Ni 配离子})}{c(\text{Ni}^{2+})}$, $\frac{c(\text{Ag 配离子})}{c(\text{Ag}^+)} = K_{\text{Ag}}c^2(\text{CN}^-)$, $\frac{c(\text{Ni 配离子})}{c(\text{Ni}^{2+})} = K_{\text{Ni}}c^4(\text{CN}^-)$, 所以 $K_{\text{Ag}}c^2(\text{CN}^-) = K_{\text{Ni}}c^4(\text{CN}^-)$, 向两种配合物的混合液中加少量 NaCN 后, $c(\text{CN}^-)$ 增大, 则 $K_{\text{Ag}}c^2(\text{CN}^-) < K_{\text{Ni}}c^4(\text{CN}^-)$, 则 $\frac{c(\text{Ag 配离子})}{c(\text{Ag}^+)} < \frac{c(\text{Ni 配离子})}{c(\text{Ni}^{2+})}$, B 正确; S 点在表示 Ni^{2+} 对应数据关系的曲线的上方, 则此时反应 $4\text{CN}^- + \text{Ni}^{2+} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 的 $Q > K$, 反应逆向进行, 即向着生成金属离子的方向进行, C 错误; 将少量氯化银固体加入足量 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCN 溶液中, 存在反应 $\text{AgCl} + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{Cl}^-$, 该反应的平衡常数

关键点

$K' = \frac{c\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}\} \cdot c(\text{Cl}^-)}{c^2(\text{CN}^-)} = \frac{c\{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}\} \cdot c(\text{Cl}^-) \cdot c(\text{Ag}^+)}{c^2(\text{CN}^-) \cdot c(\text{Ag}^+)} = K_{\text{Ag}} \cdot K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 10^{21} \times 1.8 \times 10^{-10} = 1.8 \times 10^{11}$, 平衡常数很大, 可以完全反应, D 正确。

快解

读懂线性图像的含义是此类试题的解题关键, 曲线上的数据关系与化学反应原理的对应掌握以后, 便可快速判断: A

项, 由 $\lg \frac{c\{[\text{Ag}(\text{CN})_m]^{(m-1)-}\}}{c(\text{Ag}^+)} = \lg K_{\text{Ag}} - m[-\lg c(\text{CN}^-)]$ 可知, $-m$

代表的是线的斜率, 由图示关系即得 $m:n=2:4=1:2$ 。B 项, T 点的混合溶液中加少量 NaCN, 则 $c(\text{CN}^-)$ 增大, $-\lg c(\text{CN}^-)$ 减小, 说明曲线上的点由 T 点向左移动, 混合溶液中, $c(\text{CN}^-)$ 相等, 对应的

$\frac{c(\text{Ni 配离子})}{c(\text{Ni}^{2+})} > \frac{c(\text{Ag 配离子})}{c(\text{Ag}^+)}$ 。

6. C 创新点 水溶液中的多平衡体系图像分析

思路分析

含有足量 CaC_2O_4 的悬浊液中存在一系列平衡： $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq})$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{OH}^-$ 、 $\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{OH}^-$ ，向悬浊液中通入 HCl ，则 pH 减小， $c(\text{H}^+)$ 增大， $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 水解平衡正向移动， $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度减小，其对数减小，则 II 表示 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ，I 表示 Ca^{2+} ，当 $\text{pH} = 0$ （强酸性条件）时， $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ （IV） $< c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ （III），当 $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 时（曲线 III、IV 交点） $\text{pH} = 1.27$ ，此时 $K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = c(\text{H}^+) = 10^{-1.27}$ ，同理 $K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} = 10^{-4.27}$ 。

【解析】表示 $\lg [c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})]$ 随 pH 变化的曲线为 IV，A 正确； $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{HC}_2\text{O}_4^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CaC}_2\text{O}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})$ 的 $K = \frac{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} = \frac{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c^2(\text{HC}_2\text{O}_4^-) \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot K_{sp}(\text{CaC}_2\text{O}_4)} = \frac{10^{-4.27}}{10^{-1.27} \times 10^{-8.6}} = 10^{5.6}$ ，B 正确； $\text{pH} = 4.27$ 时， $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ ， $K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = 10^{-1.27}$ ，代入数据得到 $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 10^{-3}c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ ，设 CaC_2O_4 的溶解度为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则 $c(\text{Ca}^{2+}) = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，根据元素守恒得 $c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \approx 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ ，则 $K_{sp}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \approx \frac{1}{2}x^2 = 10^{-8.6}$ ，解得 $x \approx 10^{-4.15}$ ，即 CaC_2O_4 的溶解度为 $10^{-4.15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，C 错误；Q 点时， $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ ，溶液中存在电荷守恒： $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + 2c(\text{Ca}^{2+})$ ，元素守恒： $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{Ca}^{2+})$ ，联立两式可得 $c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ ，溶液呈酸性， $c(\text{OH}^-) < c(\text{H}^+)$ ，则 $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) < c(\text{Cl}^-)$ ，D 正确。

7. (1) ①乙 ② $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$ ③ac

(2) ① $2\text{HCO}_3^- + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{FeCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ②生成的沉淀为 FeCO_3 ；生成 FeCO_3 沉淀所需 $c_1(\text{Fe}^{2+}) = \frac{K_{sp}(\text{FeCO}_3)}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{3.2 \times 10^{-11}}{1 \times 10^{-2}}$

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 3.2 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀所需

$c_2(\text{Fe}^{2+}) = \frac{K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_2]}{c^2(\text{OH}^-)} = \frac{5.0 \times 10^{-17}}{(2 \times 10^{-6})^2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.25 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则 $c_1(\text{Fe}^{2+}) \ll c_2(\text{Fe}^{2+})$

考查点 盐溶液中微粒浓度大小关系、沉淀溶解平衡的应用

【解析】(1) ①碳酸的电离平衡常数： $K_{a1} > K_{a2}$ ，则相同浓度的碳酸钠溶液的 pH 大于碳酸氢钠溶液的，题图乙是碳酸钠溶液的滴定曲线。

②由题图乙可知， $A' \sim B'$ 发生的反应为碳酸钠溶液与盐酸反应生成氯化钠和碳酸氢钠，反应的离子方程式为 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$ 。③a. 碳酸钠和碳酸氢钠溶液中所含微粒均有钠离子、碳酸根离子、碳酸氢根离子、氢离子、 OH^- 、碳酸分子和水分子，故正确。b. 由图乙可知， B' 时碳酸钠与 HCl 恰好以物质的量比为 1:1 完全反应生成等物质的量的氯化钠和碳酸氢钠，溶液中存在电荷守恒关系： $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-) +$

$c(\text{Cl}^-)$, 故错误。c. 题图甲中, A 点的溶质是碳酸氢钠, 碳酸氢根离子的水解能促进水的电离; B 点溶质是 NaCl, 对水的电离无影响; C 点的溶质是 NaCl 和 HCl, HCl 电离出的氢离子能抑制水的电离, 故水的电离程度: $A > B > C$, 故正确。

(2) ①由题意可知, 碳酸氢钠与氯化亚铁反应生成氯化钠、碳酸亚铁沉淀、 CO_2 和水, 反应的离子方程式为 $2\text{HCO}_3^- + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{FeCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 。②生成 FeCO_3 沉淀所需 $c_1(\text{Fe}^{2+}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{FeCO}_3)}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{3.2 \times 10^{-11}}{1 \times 10^{-2}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 3.2 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀所需 $c_2(\text{Fe}^{2+}) = \frac{K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_2]}{c^2(\text{OH}^-)} = \frac{5.0 \times 10^{-17}}{(2 \times 10^{-6})^2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.25 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_1(\text{Fe}^{2+}) \ll c_2(\text{Fe}^{2+})$ 说明反应生成的沉淀为 FeCO_3 。

考点拓展

碳酸钠和碳酸氢钠均可以作为沉淀剂, 而形成碳酸盐沉淀的同时, 一般会生成氢氧化物沉淀, 所以通常选用碱性较弱的碳酸氢钠作沉淀剂。

8. B 创新点 温度对沉淀溶解过程的影响

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

$$3.62 \text{ g } \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ 固体, 溶液中 } c(\text{Al}^{3+}) = \frac{\frac{3.62 \text{ g}}{241.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{0.5 \text{ L}} \approx$$

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

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时溶液中 $Q = c(\text{Al}^{3+})c^3(\text{OH}^-) = 3 \times 10^{-26.6} > K_{\text{sp}} = 1.3 \times 10^{-33}$, 然而此时没有沉淀生成, 说明不是由于 pH 太小, A 错误; 常温下, 反应 $\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$ 的平衡常数: $K = \frac{c^3(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{Al}^{3+})c^3(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$

$$= \frac{K_{\text{w}}^3 c^3(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{Al}^{3+})c^3(\text{OH}^-)c^3(\text{H}^+)c^3(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{K_{\text{w}}^3}{K_{\text{sp}}K_{\text{a}}^3} = \frac{(10^{-14})^3}{1.3 \times 10^{-33} \times (1.75 \times 10^{-5})^3} \approx 1.4 \times 10^5, \text{ B 正确; 常温下, 4.10 g}$$

CH_3COONa 和 3.62 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 全部溶解于 0.5 L 水中, 没有沉淀, 说明不能共存的原因不是双水解, 而是生成了 $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, 即 Al^{3+} 与 CH_3COO^- 不能大量共存的原因是生成了弱电解质, C 错误; 向盛有 500 mL 蒸馏水的烧杯中加入 4.10 g

$$\text{CH}_3\text{COONa}, n(\text{Na}^+) = n(\text{CH}_3\text{COONa}) = \frac{4.10 \text{ g}}{82 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.05 \text{ mol},$$

$\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 为易溶于水的弱电解质, 存在三步电离, 根据元素守恒: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + 3c[\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3] + 2c[\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_2^+] + c[\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_2^{2+}] + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{Na}^+) = \frac{0.05 \text{ mol}}{0.5 \text{ L}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 错误。

热点 6 水溶液中的粒子浓度关系

刷 热点

1. C 突破点 盐溶液中粒子浓度关系的判断及粒子浓度比值的变化趋势分析

【解析】0.1 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, $c(\text{OH}^-) \approx \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$= \sqrt{1.8} \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c(\text{H}^+) \approx \frac{10^{-14}}{\sqrt{1.8} \times 10^{-3}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} =$$

$$\frac{1}{\sqrt{1.8}} \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ 溶液的 } \text{pH} = -\lg\left(\frac{1}{\sqrt{1.8}} \times 10^{-11}\right) > 11, \text{ A 错}$$

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 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{HSO}_3^-) + 2c(\text{SO}_3^{2-})$, B 错误; NH_4HSO_3 溶液中存在电荷守恒: $c(\text{H}^+) + c(\text{NH}_4^+) = c(\text{HSO}_3^-) + 2c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 元素守恒: $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{NH}_4^+) = c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{SO}_3)$, 联立二式可得: $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{SO}_3) = c(\text{OH}^-) + c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, C 正确; $\frac{c(\text{HSO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)} = \frac{K_{a1}}{c(\text{H}^+)}$,

向吸收了足量 SO_2 的溶液中通 O_2 , H_2SO_3 被氧化为 H_2SO_4 , 溶液

关键点

酸性增强, 溶液中 $c(\text{H}^+)$ 增大, 温度不变, 电离平衡常数不变, 则

反应过程中 $\frac{c(\text{HSO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)}$ 减小, D 错误。

2. D 突破点 ▶ 盐溶液中粒子浓度关系的判断

【解析】 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KHA 溶液的 pH 约为 4.01, 溶液显酸性,

关键点

说明 HA^- 的电离程度大于其水解程度, 所以 $c(\text{A}^{2-}) > c(\text{H}_2\text{A})$, A 错误; 实验 2 滴加等浓度等体积 KOH 溶液过程中, KOH 与 KHA 反应的离子方程式为 $\text{OH}^- + \text{HA}^- \rightleftharpoons \text{A}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, 溶液酸性减弱, 且生成的 A^{2-} 水解促进水的电离, 故水的电离程度增大, B 错误; 实验 2 所得的溶液为 K_2A 溶液, 溶液中存在电荷守恒: $c(\text{K}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 以及元素守恒: $c(\text{K}^+) = 2[c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-}) + c(\text{H}_2\text{A})]$, 联立二式得到: $c(\text{H}^+) + 2c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) = c(\text{OH}^-)$, C 错误; 向 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KHA 溶液中滴加少量澄清石灰水, 氢氧化钙量不足, Ca^{2+} 与 OH^- 和 HA^-

关键点

完全反应, OH^- 与 HA^- 反应生成的 A^{2-} 与 Ca^{2+} 结合生成 CaA 沉淀, 反应的离子方程式为 $\text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- + 2\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{CaA} \downarrow + \text{A}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$, D 正确。

3. C 突破点 ▶ 盐溶液中粒子浓度关系的判断及粒子数目的变化趋势分析

思路分析

碳酸钙饱和溶液中, 存在沉淀溶解平衡和水解

平衡, 由 $K_{sp}(\text{CaCO}_3) = 2.8 \times 10^{-9}$ 和 $c(\text{Ca}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot$

易错点

L^{-1} 可得 $c(\text{CO}_3^{2-}) = 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 A 为 CO_3^{2-} , 因 HCO_3^- 水解程度小于 CO_3^{2-} 水解程度, 则浓度: $\text{HCO}_3^- (\text{B}) > \text{H}_2\text{CO}_3 (\text{C})$, 由于弱酸根离子的水解, 溶液显碱性, 则浓度: $\text{OH}^- (\text{E}) > \text{H}^+ (\text{D})$ 。

【解析】 向 CaCO_3 饱和溶液中通入少量 CO_2 , 发生反应: $\text{CO}_3^{2-} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HCO}_3^-$, $n(\text{CO}_3^{2-})$ 减少, A 正确; 根据思路分析可知, B 正确; 加水至溶液体积翻倍 (固体仍有剩余), 碳酸钙会继续溶解,

关键点

重新达到平衡时, 仍为 CaCO_3 饱和溶液, 与原溶液中平衡体系相同, 各离子的浓度保持不变, 则 $c(\text{Ca}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 错误; 根据碳原子守恒, 溶液中含碳微粒总浓度约为 $9.9 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据思路分析可知, $c(\text{HCO}_3^-)$ 为 $7.1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, CO_3^{2-} 的水解度约为 $\frac{7.1 \times 10^{-5}}{9.9 \times 10^{-5}} \times 100\% = 72\%$, D 正确。

易错警示

本题容易从水解程度微弱, 得出 $c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{HCO}_3^-)$ 的错误结论, 酸性较弱时, 水解程度可能会很大, 水解产生的离子的浓度可能会大于水解离子的浓度。

4. C 考查点 ▶ 溶液中粒子浓度关系的判断

【解析】 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaF 溶液中, $K_b = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HF})}{c(\text{F}^-)} = \frac{K_w}{K_a}$

$$\frac{10^{-14}}{6.3 \times 10^{-4}} \approx \frac{c^2(\text{OH}^-)}{c(\text{F}^-)} = \frac{c^2(\text{OH}^-)}{0.1}, c(\text{OH}^-) \approx 1.26 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$c(\text{OH}^-)$ 的数量级为 10^{-6} , A 错误; “除镁”得到的上层清液为

关键点

MgF_2 的饱和溶液, 有 $K_{\text{sp}}(\text{MgF}_2) = c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c^2(\text{F}^-)$, B 错误; 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 溶液中存在电荷守恒: $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-)$, 元素守恒: $c(\text{Na}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{CO}_3^{2-})$, 两式相减得: $c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, C 正确; “沉锰”后的滤液中还可能存在 F^- 、 SO_4^{2-} 、

易错点

Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 等, 故电荷守恒中应增加其他离子浓度使等式成立, D 错误。

易错警示

除杂后的溶液中电荷守恒关系仍需要考虑杂质离子, 才能保证守恒关系成立, 不要因为沉淀后的杂质离子浓度很小而忽略, 因为杂质离子浓度相对于 OH^- 和 H^+ 还是不可忽略的。

5. B 突破点 ▶ 络合平衡中, 溶液中粒子浓度关系的判断

思路分析

根据含 Cu 微粒转化关系可知, 在 $c(\text{NH}_3)$ 最小时, Cu^{2+} 物质的量分数最大, 说明曲线 I 表示 Cu^{2+} , 随着 $c(\text{NH}_3)$ 升高, $c(\text{Cu}^{2+})$ 逐渐减小, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$ 的浓度逐渐增大, 故曲线 II 是 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$, 以此类推, 曲线 III 表示 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, 曲线 IV 表示 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$, 曲线 V 表示 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。

【解析】 CuSO_4 溶液中 Cu^{2+} 会水解, 故 $c(\text{Cu}^{2+}) < c(\text{SO}_4^{2-})$, A 错误; 由题图可知, $\lg c(\text{NH}_3) = -4.1$ 时, 即 $c(\text{NH}_3) = 10^{-4.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $c(\text{Cu}^{2+}) = c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}\} > c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}\}$, B 正确; 第③步反应为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$, $\lg c(\text{NH}_3) = -2.9$ 时, 即 $c(\text{NH}_3) = 10^{-2.9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}\} = c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}\}$, $K = \frac{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}\}}{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}\} \cdot c(\text{NH}_3)} = 1 \times 10^{2.9}$, C 错误; 根据电荷守恒, 体系中没有 Na^+ , 有 NH_4^+ 、铜的络合离子, D 错误。

6. B 突破点 ▶ 滴定曲线分析及盐溶液中粒子浓度关系的判断

【解析】 三元酸 H_3A 的电离常数 $K_{\text{a}1} > K_{\text{a}2} > K_{\text{a}3}$, 当 $\lg X = 0$, 即

$$\frac{c(\text{A}^{3-})}{c(\text{HA}^{2-})} = \frac{c(\text{HA}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A}^-)} = \frac{c(\text{H}_2\text{A}^-)}{c(\text{H}_3\text{A})} \text{ 时, 对应的 pH: I} < \text{II} < \text{III},$$

pH 越高, 对应的电离常数越小, 则曲线 I 代表 $\lg \frac{c(\text{H}_2\text{A}^-)}{c(\text{H}_3\text{A})}$ 随 pH

关键点

变化曲线, 曲线 II 代表 $\lg \frac{c(\text{HA}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A}^-)}$ 随 pH 变化曲线, 曲线 III 代表

$\lg \frac{c(\text{A}^{3-})}{c(\text{HA}^{2-})}$ 随 pH 变化曲线, A 错误; 根据曲线 II 可知,

$$\lg \frac{c(\text{HA}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A}^-)} = 2.8, \text{ pH} = 10 \text{ 时, } c(\text{H}^+) = 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, K_{\text{a}2} =$$

$$\frac{c(\text{HA}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{A}^-)} = 10^{2.8} \times 10^{-10} = 10^{-7.2}, \text{ 当 pH} = 6 \text{ 时, } c(\text{H}^+) =$$

$$10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \frac{c(\text{HA}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A}^-)} = \frac{K_{\text{a}2}}{c(\text{H}^+)} = \frac{10^{-7.2}}{10^{-6}} = 10^{-1.2}, \lg \frac{c(\text{HA}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A}^-)} =$$

-1.2, B 正确; 当 $V(\text{NaOH 标准溶液}) = 20.00 \text{ mL}$ 时, H_3A 与 NaOH 恰好以物质的量之比为 1:1 反应生成 NaH_2A , 依据图像判断此时溶液显酸性, H_2A^- 的电离程度大于其水解程度, 电离、水解都是微弱的, 故 $c(\text{H}_2\text{A}^-) > c(\text{HA}^{2-}) > c(\text{H}_3\text{A})$, C 错误; 当 $V(\text{NaOH 标准溶液}) = 40.00 \text{ mL}$ 时, H_3A 与 NaOH 恰好以物质的量之比为 1:2 反应生成 Na_2HA , 此时溶液显碱性, 即 $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$, 依据电荷守恒:

$c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{H}_2\text{A}^-) + 2c(\text{HA}^{2-}) + 3c(\text{A}^{3-}) + c(\text{OH}^-)$, 元素守恒: $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{H}_3\text{A}) + 2c(\text{H}_2\text{A}^-) + 2c(\text{HA}^{2-}) + 2c(\text{A}^{3-})$, 两式联立得到 $2c(\text{H}_3\text{A}) + c(\text{H}_2\text{A}^-) > c(\text{A}^{3-})$, D 错误。

7. D 突破点 ▶ 溶液中粒子浓度关系的判断及滴定曲线分析

【解析】由题图可知, b 点为第一滴定终点, 此时溶液显酸性, d 点为第二滴定终点, 此时溶液显碱性, 酚酞的变色范围是 $8.2 \sim 10$, 所以可用酚酞作第二滴定终点的指示剂, A 正确; $c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{HA}^-)$ 时, 溶液 pH 为 4, 25°C 时, H_2A 第一步电离平衡常数

$$K_{a1} = \frac{c(\text{HA}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{A})} = 10^{-4}, \text{B 正确}; \text{由题图可知, } c \text{ 点溶液中}$$

$c(\text{HA}^-) = c(\text{A}^{2-})$, 此时溶液 $\text{pH} = 7$, 则 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 根据电荷守恒: $c(\text{H}^+) + c(\text{K}^+) = c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 则 $c(\text{K}^+) = 3c(\text{HA}^-)$, C 正确; 由 a 点可知 $K_{a1} = 10^{-4}$, 同理由 c 点可得 $K_{a2} =$

$$10^{-7}, \text{根据 } K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A})} = 10^{-4} \times 10^{-7} = 10^{-11}, \text{溶液}$$

$\text{pH} = 5$ 时, $c(\text{H}^+) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $\frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)} = 0.1$, 可知

$10c(\text{A}^{2-}) = c(\text{H}_2\text{A})$, D 错误。

快解

分布分数图像中, 交点 pH 有一定的数值关系 (二级结论), 本题中 $c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{HA}^-)$ 时, $\text{pH} = 4$, $c(\text{HA}^-) = c(\text{A}^{2-})$ 时, $\text{pH} = 7$, 则 $c(\text{A}^{2-}) = c(\text{H}_2\text{A})$ 时, $\text{pH} = \frac{4+7}{2} = 5.5$, 可快速判断 D 选项。

8. A 突破点 ▶ 盐溶液中粒子浓度关系的判断及滴定曲线分析

思路分析

随着盐酸的加入, 溶液中发生的离子反应为 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$, $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$, 如题图所示, $n(\text{K}^+)$ 不变, $n(\text{Cl}^-)$ 逐渐增大, $n(\text{CO}_3^{2-})$ 逐渐减小, $n(\text{HCO}_3^-)$ 先增大后减小。

【解析】滴加过程中, 根据电荷守恒可得, $c(\text{K}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$, a 点时, $c(\text{Cl}^-) = c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{HCO}_3^-)$, 此时溶液呈弱碱性, $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$, 则 $c(\text{K}^+) > 4c(\text{HCO}_3^-)$, A 错误; 滴加到 b 点, $c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{HCO}_3^-)$, 根据

$$K_{a2} = \frac{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HCO}_3^-)} = 5.6 \times 10^{-11} \text{ 可得, 此时 } c(\text{H}^+) = 5.6 \times$$

$10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 已知 $\lg 5.6 \approx 0.75$, 则 b 点溶液的 pH 约为 10.25, B 正确; 由 c 点知, 此时加入 $n(\text{HCl}) = 0.01 \text{ mol}$, 溶液溶质为 KCl

关键点

和 KHCO_3 , 且二者浓度相等, 由元素守恒得 $c(\text{K}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + 2c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 根据电荷守恒可得 $c(\text{K}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$, 二式联立可得 $c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{H}^+)$, C 正确; 盐类水解促进水的电离, 酸则抑制水的电离, CO_3^{2-} 的水解能力强

关键点

于 HCO_3^- , 随着盐酸的加入, CO_3^{2-} 浓度减小, HCO_3^- 浓度增大, 对水的电离的促进作用减弱, 水的电离程度变小, 盐酸不断滴入, 水的电离程度进一步减小, 而碳酸不断生成, 故水的电离程度: $a > b > c > d$, D 正确。

突破 6 水溶液中的离子平衡图像分析

刷 难关

1. B 突破点 ▶ 强碱滴定多种酸的曲线分析

【解析】由图可知, 曲线③的起点 $\text{pH} = 1$ (溶液浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 对应强酸 HCl, 曲线①对应 HX, A 错误; M 点为等物质的量的 HX 和 NaX 的混合溶液, 存在电荷守恒 $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{X}^-)$, M 点溶液显碱性, $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$, 则 $c(\text{Na}^+) >$

$c(\text{X}^-)$, B 正确; P 点为等物质的量的 HCl 和 NaCl 的混合溶液,

$$c(\text{Cl}^-) = \frac{20 \times 10^{-3} \text{ L} \times 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{30 \times 10^{-3} \text{ L}} \approx 0.067 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{C 错误}; Q$$

点的溶质为 NaX, X^- 水解, 同时水发生电离, 且 X^- 的水解程度大于水的电离程度, 则 $c(\text{OH}^-) > c(\text{HX}) > c(\text{H}^+)$, 故粒子浓度大小为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{X}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{HX}) > c(\text{H}^+)$, D 错误。

2. C 考查点 影响水电离的因素、电离平衡常数的计算、盐溶液中离子浓度大小的比较

思路分析

H_2R 为二元弱酸, $K_{a1} > K_{a2}$, $K_{a1} = \frac{c(\text{HR}^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{R})}$, $K_{a2} = \frac{c(\text{R}^{2-})c(\text{H}^+)}{c(\text{HR}^-)}$, 当 pOH 相等时, $c(\text{H}^+)$ 相等, $\frac{c(\text{HR}^-)}{c(\text{H}_2\text{R})} > \frac{c(\text{R}^{2-})}{c(\text{HR}^-)}$, $\lg \frac{c(\text{HR}^-)}{c(\text{H}_2\text{R})} > \lg \frac{c(\text{R}^{2-})}{c(\text{HR}^-)}$, 曲线 N 代表 $\lg \frac{c(\text{HR}^-)}{c(\text{H}_2\text{R})}$ 与 pOH 关系, 曲线 M 代表 $\lg \frac{c(\text{R}^{2-})}{c(\text{HR}^-)}$ 与 pOH 的关系。pOH=0 时, $c(\text{OH}^-) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) = 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{a1} = \frac{c(\text{HR}^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{R})} = 10^{11.1} \times 10^{-14} = 10^{-2.9}$, $K_{a2} = \frac{c(\text{R}^{2-})c(\text{H}^+)}{c(\text{HR}^-)} = 10^{8.6} \times 10^{-14} = 10^{-5.4}$ 。

【解析】曲线 N 代表 $\lg \frac{c(\text{HR}^-)}{c(\text{H}_2\text{R})}$ 的变化, A 错误; HR^- 水解常数

$$K_h = \frac{c(\text{OH}^-)c(\text{H}_2\text{R})}{c(\text{HR}^-)} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{10^{-2.9}} = 10^{-11.1}, \text{数量级是 } 10^{-12}, \text{B 错误};$$

HR^- 水解常数 $K_h = 10^{-11.1}$, 电离常数为 $K_{a2} = 10^{-5.4}$, 电离程度大于水解程度, 当溶液呈中性时, 溶质为 K_2R 和 KHR , $c(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据 $K_{a2} = \frac{c(\text{R}^{2-})c(\text{H}^+)}{c(\text{HR}^-)} = 10^{-5.4}$, 得出 $\frac{c(\text{R}^{2-})}{c(\text{HR}^-)} =$

关键点

$10^{1.6}$, $c(\text{R}^{2-}) > c(\text{HR}^-)$, 则溶液中 $c(\text{K}^+) > c(\text{R}^{2-}) > c(\text{HR}^-) >$

$c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, C 正确; m 点 $\lg \frac{c(\text{R}^{2-})}{c(\text{HR}^-)} = 0$, $c(\text{R}^{2-}) = c(\text{HR}^-)$,

根据 $K_{a2} = \frac{c(\text{R}^{2-})c(\text{H}^+)}{c(\text{HR}^-)} = 10^{-5.4}$, $c(\text{H}^+) = 10^{-5.4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, n 点

$\lg \frac{c(\text{HR}^-)}{c(\text{H}_2\text{R})} = 0$, $c(\text{H}_2\text{R}) = c(\text{HR}^-)$, 由 $K_{a1} = \frac{c(\text{HR}^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{R})} = 10^{-2.9}$

知, $c(\text{H}^+) = 10^{-2.9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 结合 m、n 点含 R 粒子的组成及 n 点溶液酸性更强, 可知 n 点时, 水电离受到抑制程度更大, 水电离程度更小, D 错误。

3. D 突破点 水溶液中离子平衡图像分析、电离平衡常数的相关计算

思路分析

根据题图分析, 微粒浓度的对数越大, 离子浓度越大, 随着 pH 的增大, 溶液碱性增强, 酸性减弱, 则 $c(\text{H}^+)$ 逐渐减小, $c(\text{OH}^-)$ 逐渐增大, c 表示的浓度对数随 pH 增大逐渐减小, d 表示的浓度对数随 pH 增大逐渐增大, 且在 pH=7 有交点, c 为 $\lg c(\text{H}^+)$ 变化曲线, d 为 $\lg c(\text{OH}^-)$ 变化曲线; pH 小于 4.75 时, a 表示的浓度对数值不变, pH>4.75 时, 随 pH 增大, a 表示的浓度对数值减小, a 是 $\lg c(\text{HA})$ 的变化曲线; pH<4.75 时, b 表示的浓度对数值随 pH 的增大而增大, b 为 $\lg c(\text{A}^-)$ 的变化曲线。

【解析】a 表示 $\lg c(\text{HA})$ 与 pH 的关系曲线, A 错误; $K_a(\text{HA})$ 的表

$$\text{达式为 } K_a(\text{HA}) = \frac{c(\text{A}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HA})}, \text{pH}=4.75 \text{ 时}, c(\text{HA}) = c(\text{A}^-),$$

$$K_a(\text{HA}) = \frac{c(\text{A}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HA})} = 10^{-4.75} \approx 1.78 \times 10^{-5}, \text{B 错误; 通 HCl 气}$$

$$\text{体的过程中, } K_a(\text{HA}) = \frac{c(\text{A}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HA})}, c(\text{H}^+) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)},$$

$$K_a(\text{HA}) = \frac{c(\text{A}^-) \cdot K_w}{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HA})}, K_a(\text{HA})、K_w \text{ 只受温度影响, 温度不}$$

变, 平衡常数不变, 通入 HCl, $c(\text{A}^-)$ 减小, $c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HA})$ 减小, C 错误; P 点时, $c(\text{OH}^-) = c(\text{HA})$, 电荷守恒式为 $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{A}^-) + c(\text{OH}^-)$, 则 $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{A}^-) + c(\text{HA}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 正确。

4. B 突破点 ▶ 水溶液中离子平衡图像分析、平衡常数的相关计算

【解析】pH 相同时, 酸分子的分布分数越大, 说明酸的电离程度

关键点

越小, 则酸性越弱, 由于酸性: 乙酸 < 甲酸, L_1 代表甲酸的变化曲线, L_2 代表乙酸的变化曲线, A 错误; CH_3COOH 溶液中 $c(\text{H}^+) \approx$

$$\sqrt{\frac{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}} \approx \sqrt{\frac{10^{-3.75}}{0.1}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-2.375} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{pH} = 3$$

时, 溶液中存在电荷守恒 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+)$, 由图可知, pH = 3 时, $\delta(\text{CH}_3\text{COOH}) > 50\%$, 即

关键点

$c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, 则有 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{OH}^-) >$

$c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+)$, B 正确; pH = 3.75 时, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) =$

$c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-3.75}$, 同理可得 $K_a(\text{HCOOH}) =$

$$10^{-2.8}, \text{则 } \lg \frac{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})}{K_a(\text{HCOOH})} = \lg K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) - \lg K_a(\text{HCOOH}) =$$

$$\lg 10^{-3.75} - \lg 10^{-2.8} = -3.75 - (-2.8) = -0.95, \text{C 错误; NaOH 与两}$$

种酸恰好完全反应生成 1 mol CH_3COONa 和 1 mol HCOONa , 因为

$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) < K_a(\text{HCOOH})$, 根据“越弱越水解”, 水解程度:

$\text{CH}_3\text{COO}^- > \text{HCOO}^-$, 水解后溶液显碱性, 所得混合溶液中粒子浓

度大小应为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCOO}^-) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) >$

$c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{HCOOH}) > c(\text{H}^+)$, D 错误。

快解

根据酸性: 甲酸 > 乙酸, 则电离常数: 甲酸 > 乙酸,

$$\lg \frac{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})}{K_a(\text{HCOOH})} < 0, \text{即可判断 C 项错误。}$$

5. C 突破点 ▶ 水溶液中离子平衡图像分析、平衡常数的相关计算

【解析】在含 H_2A 和 NH_4Cl 的混合液中滴加 NaOH 溶液, pH 增

大, $c(\text{H}^+)$ 减小, $\frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})}$ 、 $\frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)}$ 增大, $\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$ 减小, 且

$\frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})} = \frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)}$ 时, 对应的 pH: 前者 < 后者, 则 L_1 代表

$\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$ 与 pH 的关系, L_2 代表 $\frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)}$ 与 pH 的关系,

L_3 代表 $\frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})}$ 与 pH 的关系, A 错误; 当 $c(\text{HA}^-) = c(\text{A}^{2-})$ 时,

即 $-\lg \frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)} = 0$, 由 L_2 可知, $\text{pH} < 7$, $c(\text{OH}^-) < c(\text{H}^+)$, 结合电荷

守恒可得 $c(\text{Na}^+) + c(\text{NH}_4^+) < 2c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-}) + c(\text{Cl}^-)$, B 错误;

L_3 上的点满足 $\text{p}X + \text{pH} = \text{p}K_{a1}$, L_1 上的点满足 $\text{p}X + 14 - \text{pH} = \text{p}K_b$, 由

关键点

a 点 (4, 0.2) 可得 $\text{p}K_{a1} = 4.2$, 由 c 点 (8, -1.24) 可得 $\text{p}K_b = 4.76$,

交点处 $\text{p}X = -2.52$, $\text{pH} = 6.72$, 即交点坐标为 (6.72, -2.52), C

正确; 反应 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{HA} + \text{H}_2\text{O}$ 的平衡常数 $K =$

$$\frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{HA}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{H}_2\text{A})} = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} \times \frac{c(\text{HA}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{A})} \times$$

$$\frac{1}{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)} = \frac{K_b K_{a1}}{K_w}, K_{a1} = 10^{-4.2}, K_b = 10^{-4.76}, K_w = 10^{-14}, \text{可得}$$

$K = 10^{5.04}$, D 错误。

快解

电离常数表达式 $K_{a1} = \frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})} \cdot c(\text{H}^+)$, 等式两端同时

取负对数, 则有 $\text{p}K_{a1} = \text{p}X + \text{pH}$ [其中 $X = \frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})}$], 可以简化计算过程。

6. D 突破点 ▶ 水溶液中离子平衡图像分析、平衡常数的相关计算

思路分析

$\text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HA}^-$, $K_{a1}(\text{H}_2\text{A}) = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})}$, 则 $-\lg K_{a1}(\text{H}_2\text{A}) = -\lg c(\text{H}^+) - \lg \frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})}$,
 $-\lg \frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})} = -\text{pH} - \lg K_{a1}(\text{H}_2\text{A})$; 同理, $-\lg \frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A})} = -2\text{pH} - \lg [K_{a1}(\text{H}_2\text{A})K_{a2}(\text{H}_2\text{A})]$,
 $-\lg \frac{c(\text{B}^-)}{c(\text{HB})} = -\text{pH} - \lg K_a(\text{HB})$ 。已知 $K_{a1}(\text{H}_2\text{A}) > K_a(\text{HB}) > K_{a2}(\text{H}_2\text{A})$, 结合斜率, 则曲线 I 表示 $-\lg \frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})}$ 随 pH 的变化关系、曲线 II 表示 $-\lg \frac{c(\text{B}^-)}{c(\text{HB})}$ 随 pH 的变化关系、曲线 III 表示 $-\lg \frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A})}$ 随 pH 的变化关系。

【解析】曲线 II 表示 $-\lg \frac{c(\text{B}^-)}{c(\text{HB})}$ 随 pH 的变化关系, A 正确; 由点 (0, 1.85) 可知, $K_{a1}(\text{H}_2\text{A}) = 10^{-1.85}$, B 正确; pH = 4.54 时, $c(\text{A}^{2-}) = c(\text{H}_2\text{A})$, 浓度均为 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2A 和 HB 混合溶液中存在元素守恒: $c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-) = c(\text{HB}) + c(\text{B}^-)$, 则 $2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-) = c(\text{HB}) + c(\text{B}^-)$, C 正确; 当 pH = 0 时, $-\lg \frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A})} = -2\text{pH} - \lg [K_{a1}(\text{H}_2\text{A})K_{a2}(\text{H}_2\text{A})]$, 则 $9.08 = 0 - \lg [K_{a1}(\text{H}_2\text{A})K_{a2}(\text{H}_2\text{A})]$, 即 $-\lg [K_{a1}(\text{H}_2\text{A})K_{a2}(\text{H}_2\text{A})] = 9.08$, 当 pH = 7 时, $-\lg \frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A})} = -2\text{pH} - \lg [K_{a1}(\text{H}_2\text{A})K_{a2}(\text{H}_2\text{A})] = -2 \times 7 + 9.08 = -4.92$, 即 $\frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A})} = 10^{4.92}$, $-\lg \frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})} = -\text{pH} - \lg K_{a1} = -7 + 1.85 = -5.15$, 即 $\frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})} = 10^{5.15}$, 则 $c(\text{H}_2\text{A}) < c(\text{A}^{2-}) < c(\text{HA}^-)$, D 错误。

7. C 突破点 ▶ 溶解平衡分析、盐溶液中的三大守恒、溶度积常数相关计算

【解析】随着 pH 增大, $c(\text{H}^+)$ 减小, $c(\text{HAc})$ 减小, $c(\text{Ac}^-)$ 增大, 所以曲线 II 对应 HAc 的分布系数 (随 pH 增大而减小), 曲线 III 对应 Ac^- 的分布系数 (随 pH 增大而增大)。随着 pH 减小, $c(\text{H}^+)$ 增大, $\text{AgAc}(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{HAc}(\text{aq})$, 平衡正向移动, $c(\text{Ag}^+)$ 增大, 则 $\lg c(\text{Ag}^+)$ 增大, 曲线 I 代表 $\lg c(\text{Ag}^+)$ 与 pH 的关系, A 正确; 当 pH = 4.5 时, 溶液中存在元素守恒: $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Ac}^-) + c(\text{HAc})$, 电荷守恒: $c(\text{Ag}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{Ac}^-) + c(\text{NO}_3^-) + c(\text{OH}^-)$, 联立可得 $c(\text{HAc}) + c(\text{H}^+) = c(\text{NO}_3^-) + c(\text{OH}^-)$, pH = 4.5 时, $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 所以 $c(\text{HAc}) < c(\text{NO}_3^-)$, B 正确; 由图像可知 $\frac{\delta(\text{HAc}^-)}{\delta(\text{Ac}^-)} < 1 < 10$, C 错误; X 点时 pH = 4.75, $\delta(\text{HAc}) = \delta(\text{Ac}^-) = 0.5$, 即 $c(\text{Ac}^-) = c(\text{HAc})$, $K_a(\text{HAc}) = c(\text{H}^+) = 10^{-4.75}$, $\text{AgAc}(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{HAc}(\text{aq})$, 平衡常数 $K = \frac{c(\text{HAc}) \cdot c(\text{Ag}^+)}{c(\text{H}^+)} = \frac{c(\text{HAc}) \cdot c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Ac}^-)}{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Ac}^-)} = \frac{K_{sp}(\text{AgAc})}{K_a(\text{HAc})}$, $K_{sp}(\text{AgAc}) = 10^{-2.71}$, $K_a(\text{HAc}) = 10^{-4.75}$, 平衡常数 $K = 10^{2.04}$, D 正确。

8. B 突破点 ▶ 平衡常数的计算、盐溶液中的三大守恒、盐溶液中粒子浓度大小的比较

思路分析

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

【解析】根据思路分析可知,曲线 c 代表 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$,A 正确;等电点是甘氨酸所带正负电荷正好相等,因此 $\text{R}^+ = \text{R}^-$,甘氨酸等电点为 5.97,根据图像可知, $\text{R}^{++} > \text{R}^+ = \text{R}^-$,B 错误;M 点坐标为 (2.35, 0.50),此时 $c(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-) = c(\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH})$,因此 $K_{a1}(\text{R}^+) = 10^{-2.35}$,则 $K = \frac{K_w}{K_{a1}(\text{R}^+)} = \frac{10^{-14}}{10^{-2.35}} = 10^{-11.65}$,C 正确; $\text{pH} > 9.78$ 对应溶液还含有 NaOH,溶液中存在电荷守恒: $c(\text{R}^+) + c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{R}^-) + c(\text{OH}^-)$,所以 $c(\text{R}^+) + c(\text{H}^+) < c(\text{R}^-) + c(\text{OH}^-)$,D 正确。

突破 7 水溶液中的多重平衡体系分析

刷 难关

1. D 突破点 ▶ 水溶液中的多重(沉淀、水解)平衡体系分析

思路分析

由曲线 I 中 pM 与 pH 为线性关系,可知曲线 I 为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$;题图乙中, pH 不断增大时, H_2CO_3 的物质的量分数逐渐减小, HCO_3^- 的物质的量分数先增大后减小, CO_3^{2-} 的物质的量分数逐渐增大,即得曲线的归属。

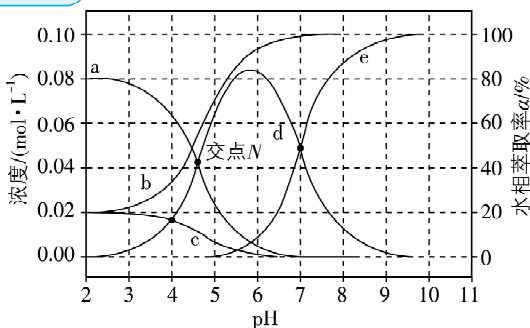
【解析】曲线 I 中 pM 与 pH 为线性关系,曲线 II 中 pM 与 pH 为非线性关系,可知曲线 I 代表 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,A 正确;当 $\text{pH} = 6.5$ 时, $c(\text{HCO}_3^-) = c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, H_2CO_3 的 $K_{a1} = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} = c(\text{H}^+) = 10^{-6.5}$,其数量级为 10^{-7} ,B 正确; $\text{pH} = 8$ 、 $\text{pM} = 1$ 对应的点在曲线 II (MgCO_3) 的上方、在曲线 I [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] 的下方,此时为 MgCO_3 的过饱和溶液, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的不饱和溶液,则发生反应: $\text{Mg}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{MgCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$,C 正确; $\text{pH} = 9$ 、 $\text{pM} = 2$ 对应的点位于曲线 II 上方,会生成碳酸镁沉淀,故溶液中 $c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,D 错误。

2. C 考查点 ▶ 溶液 pH 的计算、溶度积常数相关计算、电离平衡常数

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

3. C 考查点 ▶ 盐溶液中粒子浓度大小的比较、电离平衡常数和电离度

要点图解



由有机相中 H_2A 的浓度 $[c_{\text{有机相}}(\text{H}_2\text{A})]$ 与水相萃取率

$\alpha \left[\alpha = 1 - \frac{c_{\text{有机相}}(\text{H}_2\text{A})}{0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \right]$, 可知 $0.1\alpha + \frac{c_{\text{有机相}}(\text{H}_2\text{A})}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0.1$, 可知

曲线 a 应为 $c_{\text{有机相}}(\text{H}_2\text{A})$, b 为水相萃取率, 水溶液中的 HA^- 浓度会随着 pH 的增大先增大后减小, 曲线 d 为水溶液中的 HA^- 浓度, 而 A^{2-} 来源于 HA^- 的电离, 由图可知, pH = 2 时, HA^- 浓度为 0, 即此时 A^{2-} 浓度为 0, 因此曲线 e 为水溶液中的 A^{2-} 浓度, 则 c 为水溶液中 H_2A 的浓度, 综上: a 为 $c_{\text{有机相}}(\text{H}_2\text{A})$ 、b 为水相萃取率、c 为水溶液中 H_2A 的浓度、d 为水溶液中的 HA^- 浓度、e 为水溶液中的 A^{2-} 浓度。c、d 交点的 pH 为 4, 即 H_2A 的 $K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})} = 10^{-4}$, d、f 交点的 pH 为 7, 即 $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)} = 10^{-7}$ 。

【解析】当 pH = 2 时, 代入数据得 $K_d = \frac{c(\text{H}_2\text{A})}{c_{\text{有机相}}(\text{H}_2\text{A})} = \frac{0.02}{0.08} = 0.25$,

故 A 错误; 曲线 a 代表 $c_{\text{有机相}}(\text{H}_2\text{A})$, 故 B 错误; 由 A 选项 $K_d =$

$\frac{c(\text{H}_2\text{A})}{c_{\text{有机相}}(\text{H}_2\text{A})} = \frac{0.02}{0.08} = 0.25$, 可知 $c(\text{H}_2\text{A}) = 0.25c_{\text{有机相}}(\text{H}_2\text{A})$, 又因

为 $K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})} = 10^{-4}$, 可得 $K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HA}^-)}{0.25c_{\text{有机相}}(\text{H}_2\text{A})} =$

10^{-4} , 当 $c(\text{HA}^-) = c_{\text{有机相}}(\text{H}_2\text{A})$ 时, $c(\text{H}^+) = 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故

C 正确; 由 $K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})} = 10^{-4}$ 、 $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)} =$

10^{-7} , 可得 $K_{a1}K_{a2} = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A})} = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{0.25c_{\text{有机相}}(\text{H}_2\text{A})} = 10^{-11}$, 曲

线 a 和曲线 e 的交点处有 $c(\text{A}^{2-}) = c_{\text{有机相}}(\text{H}_2\text{A})$, 则 $c(\text{H}^+) \approx 1.6 \times$

$10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH ≈ 5.8 , 曲线 c 和曲线 e 的交点处有 $c(\text{A}^{2-}) =$

$c(\text{H}_2\text{A})$, 则 $c(\text{H}^+) = 10^{-5.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 5.5, 根据图像以及上

述分析可知, 当 pH = 5.6 时, 体系中 $c(\text{HA}^-) > c_{\text{有机相}}(\text{H}_2\text{A}) >$

$c(\text{A}^{2-}) > c(\text{H}_2\text{A})$, 故 D 错误。

4. D 突破点 水溶液中的多重(电离、异构转化)平衡体系分析

【解析】随着 pH 的增大, H_2B 的量减小、 HB^- 的量先增大后减小、 B^{2-} 的量增大, 则图像中①、②、③分别代表 H_2B 、 HB^- 、 B^{2-} 的平衡

分布系数变化。由图中 pH = 3.6 时数据可知, $\frac{K_{a1}}{K_{a2}} =$

$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HB}^-)}{c(\text{H}_2\text{B})} \times \frac{c(\text{HB}^-)}{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{B}^{2-})} = \frac{c(\text{HB}^-)}{c(\text{H}_2\text{B})} \times \frac{c(\text{HB}^-)}{c(\text{B}^{2-})} =$

$\frac{0.36 \times 0.36}{0.09 \times 0.09} = 16$, 则 $K_{a1}(\text{H}_2\text{B}) = 16K_{a2}(\text{H}_2\text{B})$, A 正确;

②代表 HB^- 的平衡分布系数变化, 当 HB^- 的分布系数最大时,

关键点

$\text{pH} < 7$, 说明无催化剂存在时, NaHB 溶液显酸性, B 正确; 常温下,

有催化剂存在时, $\text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{B} \quad K = 10$, 任意 pH 下 $\frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{HB}^-)} =$

关键点

$\frac{c(\text{H}_2\text{A})}{c(\text{H}_2\text{B})} \times \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HA}^-) \cdot c(\text{H}_2\text{B})}{c(\text{H}_2\text{A}) \cdot c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HB}^-)} = \frac{1}{K} \times \frac{K_{a1}(\text{H}_2\text{A})}{K_{a1}(\text{H}_2\text{B})}$, 为定值, 同

理, $\frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{B}^{2-})} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-}) \cdot c(\text{HB}^-)}{c(\text{HA}^-) \cdot c(\text{H}^+) \cdot c(\text{B}^{2-})} \times \frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{HB}^-)} = \frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{HB}^-)} \times$

$\frac{K_{a2}(\text{H}_2\text{A})}{K_{a2}(\text{H}_2\text{B})}$, 也为定值, C 正确; 有催化剂存在时, $\text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{B}$

$K = 10$, $\frac{c(\text{H}_2\text{A})}{c(\text{H}_2\text{B})} = \frac{1}{10}$, $\frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{HB}^-)}$ 、 $\frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{B}^{2-})}$ 都为定值, 由图 $\text{pH} = 8$ 时,

$\delta(\text{B}^{2-}) > \delta(\text{A}^{2-})$, 则 $\text{pH} = 3.6$ 时, $\delta(\text{B}^{2-}) > \delta(\text{A}^{2-})$, $\text{pH} = 3.6$ 时,

$\delta(\text{H}_2\text{B}) = \delta(\text{B}^{2-}) = 0.09$, $\delta(\text{H}_2\text{A}) = \frac{1}{10} \delta(\text{H}_2\text{B}) = 0.009$, $\delta(\text{HA}^-) =$

$1 - \delta(\text{HB}^-) - \delta(\text{B}^{2-}) - \delta(\text{H}_2\text{B}) - \delta(\text{A}^{2-}) - \delta(\text{H}_2\text{A}) = 1 - 0.36 - 0.09 -$

$0.09 - 0.009 - \delta(\text{A}^{2-}) = 0.451 - \delta(\text{A}^{2-}) > 0.451 - 0.09 = 0.361 >$

$\delta(\text{HB}^-)$, 即 $c(\text{HA}^-) > c(\text{HB}^-) > c(\text{H}_2\text{B}) = c(\text{B}^{2-}) > c(\text{A}^{2-})$, D

错误。

5. D 突破点 ▶ 水溶液中的多重(电离、配位)平衡体系分析

【解析】由题图可知, 在一定 pH 范围内, $\text{Fe}(\text{ox})_3^{3-}$ 的物质的量分数随酸性增强而增大, pH 在 $3 \sim 7$ 时, $\text{Fe}(\text{ox})_3^{3-}$ 的物质的量分数基本不变, pH 低于 3 时, $\text{Fe}(\text{ox})_3^{3-}$ 的物质的量分数随酸性增强

而减小, A 错误; $\frac{[\text{ox}^{2-}]_{\text{TOT}}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{TOT}}} = 3$, 若只发生 Fe^{3+} 、 ox^{2-} 结合成

关键点

$\text{Fe}(\text{ox})_3^{3-}$ 的反应时, 体系中 $\text{Fe}(\text{III})$ 才能全部以 $\text{Fe}(\text{ox})_3^{3-}$ 形态存在, 但实际上该反应具有可逆性, 反应不能进行完全, 溶液中 $\text{Fe}(\text{III})$ 的存在形式不止一种, B 错误; $\text{Fe}(\text{ox})_2^- + \text{ox}^{2-} \rightleftharpoons$

$\text{Fe}(\text{ox})_3^{3-} \quad K = \frac{c[\text{Fe}(\text{ox})_3^{3-}]}{c[\text{Fe}(\text{ox})_2^-] \cdot c(\text{ox}^{2-})}$, 当 $c[\text{Fe}(\text{ox})_3^{3-}] =$

$c[\text{Fe}(\text{ox})_2^-]$ 时(对应 $\text{pH} = b$), $K = \frac{1}{c(\text{ox}^{2-})}$, 结合题图甲, 此时溶液

中 $c(\text{ox}^{2-}) < c(\text{H}^+)$, $K \neq c(\text{H}^+) = 10^{-b}$, C 错误; $\text{pH} = 4$ 时,

$c(\text{Hox}^-) + c(\text{ox}^{2-}) = [\text{ox}^{2-}]_{\text{TOT}} - c_{\text{含铁离子中}}(\text{ox}^{2-})$, 此时 Fe 的存在形式

几乎只有 $\text{Fe}(\text{ox})_3^{3-}$, $c[\text{Fe}(\text{ox})_3^{3-}] \approx [\text{Fe}^{3+}]_{\text{TOT}} = 1.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$c_{\text{含铁离子中}}(\text{ox}^{2-}) \approx 3 \times 1.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 3.24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Hox}^-) +$

$c(\text{ox}^{2-}) \approx 4.54 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 3.24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 正确。

6. D 突破点 ▶ 水溶液中的多重(沉淀、配位)平衡体系分析

思路分析

溴化银的饱和溶液中 $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Br}^-)$, 向饱和溶液中加入硫代硫酸钠固体时, 溶液中 $c(\text{Ag}^+)$ 减小、 $c(\text{Br}^-)$ 增大, 溴化银与硫代硫酸钠开始反应时, 溴化银主要转化为

$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-$, 故开始时溶液中 $\frac{c(\text{Ag}^+)}{c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^-\}} <$

$\frac{c(\text{Ag}^+)}{c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\}}^\circ$

【解析】 $K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = 10^{-12.2}$, $\lg c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = -4.6$ 时, $c(\text{Ag}^+) = 10^x$

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Br}^-) = 10^{-3.85} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可得 $10^{-3.85} \times 10^x = 10^{-12.2}$, $x =$

-8.35 , A 正确; 溶液中 $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 10^{-4.6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $c(\text{Br}^-) =$

$10^{-3.85} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Ag}^+) = 10^{-8.35} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\frac{c(\text{Ag}^+)}{c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\}} =$

$$10^{-4.2}, c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\} = \frac{10^{-8.35}}{10^{-4.2}} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-4.15} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$\text{AgBr}(\text{s}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}(\text{aq}) + \text{Br}^{-}(\text{aq})$ 的平衡

常数为 $\frac{10^{-4.15} \times 10^{-3.85}}{(10^{-4.6})^2} = 10^{1.2}$, B 正确; 根据元素守恒, $(-4.6,$

$-4.2)$ 点存在 $c(\text{Br}^{-}) = c(\text{Ag}^{+}) + c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^{-}\} +$

$c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\}$, 由 B 中分析可知 $\frac{c(\text{Br}^{-}) \times c[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}}{c^2(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})} =$

$10^{1.2}$, 则 $c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\}$ 时, $(10^{1.2} - 1)c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) =$

$c(\text{Br}^{-}) - c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = c(\text{Ag}^{+}) + c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^{-}\}$, C 正确; 溴化银与

硫代硫酸钠开始反应时, 溴化银主要转化为 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^{-}$, 故开

始时溶液中 $\frac{c(\text{Ag}^{+})}{c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^{-}\}} < \frac{c(\text{Ag}^{+})}{c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\}}$, $(-4.6,$

$-4.2)$ 点存在 $\frac{c(\text{Ag}^{+})}{c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\}} = \frac{c(\text{Ag}^{+})}{c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^{-}\}}$, 该点左侧

$c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^{-}\} > c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\}$, 而该点右侧

$c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\} > c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^{-}\}$, 由 $(-4.6, -4.2)$ 点可求

出反应 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^{-} \rightleftharpoons \text{Ag}^{+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的平衡常数 $K =$

$$\frac{c(\text{Ag}^{+})}{c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^{-}\}} \cdot c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 10^{-4.6} \times 10^{-4.2} = 10^{-8.8}, c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) =$$

$c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)]^{-}\}$ 时, $c(\text{Ag}^{+}) = K = 10^{-8.8} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 又因为 $x =$

-8.35 , 故此时该体系位于该点右侧, 结合分析, 存在 $c(\text{Br}^{-}) >$

$c\{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}\} > c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) > c(\text{Ag}^{+})$, D 错误。

7. B 突破点 水溶液中的多重(电离、配位)平衡体系分析

【解析】由图可知, $\text{pH}=6$ 时, 溶液中含铁元素微粒浓度最大的是

$[\text{FeL}_2]^{-}$, A 错误; $\text{pH}=4.1$ 时溶液中 $[\text{FeL}_2]^{-}$ 和 $[\text{FeL}]^{+}$ 的分布系

数均为 0.5, 结合铁元素守恒, 因此可以得到 $c\{[\text{FeL}_2]^{-}\} =$

$c\{[\text{FeL}]^{+}\} = 0.5 \times 2.0 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.0 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据

元素守恒: $c(\text{L}^{2-}) + c(\text{HL}^{-}) + c(\text{H}_2\text{L}) + 2c\{[\text{FeL}_2]^{-}\} +$

$c\{[\text{FeL}]^{+}\} = 5.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可得 $c(\text{L}^{2-}) + c(\text{HL}^{-}) +$

$c(\text{H}_2\text{L}) = 4.7 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, B 正确; 当 $\text{pH}=9.93$ 时, $[\text{FeL}_3]^{3-}$ 、

关键点

$[\text{FeL}_2(\text{OH})]^{2-}$ 的分布系数均约为 0.5, 结合铁元素守恒, 因此可

以得到 $c\{[\text{FeL}_3]^{3-}\} = c\{[\text{FeL}_2(\text{OH})]^{2-}\} \approx 1.0 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

$$\text{据 } K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{c^2(\text{H}^{+}) \cdot c(\text{L}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{L})} = \frac{(10^{-9.93})^2 \times c(\text{L}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{L})} = 10^{-7.46} \times 10^{-12.4},$$

$$\text{可得 } c(\text{L}^{2-}) = c(\text{H}_2\text{L}), \text{ 根据 } K_{a2} = \frac{c(\text{H}^{+}) \cdot c(\text{L}^{2-})}{c(\text{HL}^{-})} =$$

$$\frac{10^{-9.93} \times c(\text{L}^{2-})}{c(\text{HL}^{-})} = 10^{-12.4}, \text{ 可得 } \frac{c(\text{L}^{2-})}{c(\text{HL}^{-})} = 10^{-2.47}, \text{ 则 } \text{L}^{2-}、\text{HL}^{-}、\text{H}_2\text{L} \text{ 中}$$

主要以 HL^{-} 存在, 形成 $[\text{FeL}_3]^{3-}$ 、 $[\text{FeL}_2(\text{OH})]^{2-}$ 时共消耗

$c(\text{L}^{2-}) \approx (3 \times 1.0 \times 10^{-4} + 2 \times 1.0 \times 10^{-4}) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5.0 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot$

L^{-1} , 则结合元素守恒可知, $c(\text{HL}^{-})$ 略小于 $(5.0 \times 10^{-3} - 5.0 \times 10^{-4})$

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4.5 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{H}^{+}) < c\{[\text{FeL}_3]^{3-}\} < c(\text{HL}^{-})$,

C 错误; $\text{Fe}^{3+} + \text{L}^{2-} \rightleftharpoons [\text{FeL}]^{+} \quad K_1, [\text{FeL}]^{+} + \text{L}^{2-} \rightleftharpoons [\text{FeL}_2]^{-}$

$K_2, [\text{FeL}_2]^{-} + \text{L}^{2-} \rightleftharpoons [\text{FeL}_3]^{3-} \quad K_3$, 根据平衡常数的定义, 体系

中 $\frac{c\{[\text{FeL}_3]^{3-}\}}{c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^3(\text{L}^{2-})} = K_1 K_2 K_3$, 平衡常数只受温度影响, 则 pH 由

0 到 11, 体系中 $\frac{c\{[\text{FeL}_3]^{3-}\}}{c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^3(\text{L}^{2-})}$ 的值不变, D 错误。

全章真题训练

刷真题

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 $K =$

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

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

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

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

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

$$10^{-2}, \text{C 正确}; \text{可采用逆推的方法}, \frac{K_{a1}[K_{a2}c(\text{HCO}_3^-) + K_w]}{K_{a1} + c(\text{HCO}_3^-)} =$$

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

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

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

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

2. 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:

$$c(\text{H}^+) = 2c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-), \text{但根据题给信息 } K_a(\text{HSO}_4^-) = 1.2 \times 10^{-2} \text{ 知, 在较浓的 } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 溶液中 } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 仅第一步电离完全, 电离}$$

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 $c(\text{H}^+) = c(\text{HSO}_4^-) + 2c(\text{SO}_4^{2-}) +$

$$c(\text{OH}^-), \text{A 错误}; \text{该反应的平衡常数 } K = \frac{c(\text{H}_2\text{SO}_3) \cdot c(\text{SO}_3^{2-})}{c^2(\text{HSO}_3^-)} =$$

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

$$5.0 \times 10^{-6}, \text{B 正确}; \text{NH}_4^+ \text{ 得到 } 1 \text{ 个 } \text{OH}^- \text{ 生成 } \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \text{ 得}$$

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:

$$c_{\text{水}}(\text{OH}^-) = c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{OH}^-) = 2c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) +$$

$$c(\text{H}^+) = c_{\text{水}}(\text{H}^+), \text{C 错误}; \text{考虑过程中溶液的少量损耗 (吸附在}$$

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 $c_{\text{提铜}}(\text{Na}^+) >$

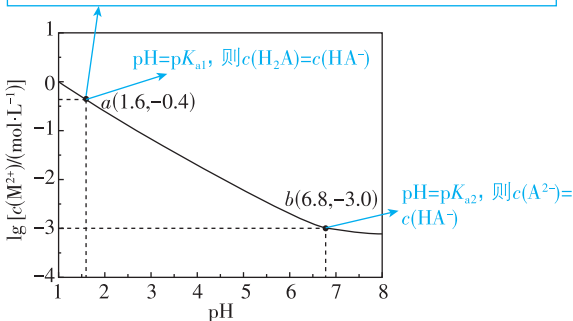
$$c_{\text{沉镍}}(\text{Na}^+), \text{D 错误}。$$

3. 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: $c(\text{M}^{2+}) = c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{H}_2\text{A})$; $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)}$, 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。

4. B 命题点 水溶液中的离子平衡图像

要点图解

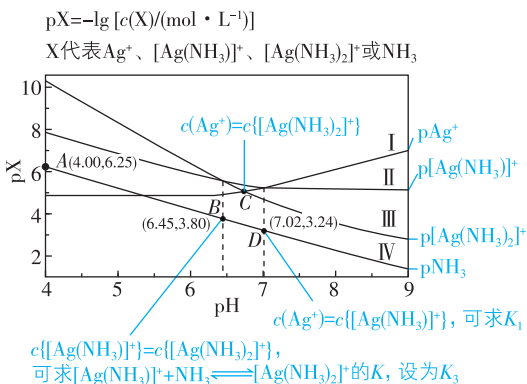
①第一步: 看大体趋势。首先看四条曲线的趋势, 随着 pH 增大, 曲线 I 呈上升趋势, 曲线 II 先下降再基本不变, 曲线 III 和 IV 则呈下降趋势。

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

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

$c(\text{NH}_3)$, 则 $K_h(\text{NH}_4^+) = \frac{c(\text{NH}_3) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{NH}_4^+)} = 10^{-9.25}$, 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)。



【解析】 因为溶液体积和 N 元素总物质的量不变, 所以溶液中始

关键点

终存在物料守恒: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3) + c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+\} + 2c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $\text{pH} > 4$ 后始终存在 $c(\text{NH}_4^+) < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 点溶液 $\text{pH} = 7.02$, 因为 $\text{pH} > 7$, 所以 $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$, 则 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + c(\text{OH}^-)$, 即 $c(\text{NH}_4^+) - c(\text{OH}^-) < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - c(\text{H}^+)$, B 错误; 根据要点图解分析, 由 D 点可得 $K_1 = \frac{c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+\}}{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{NH}_3)} = \frac{1}{c(\text{NH}_3)} = 10^{3.24}$, C 正确;

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

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

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

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ 与 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 相加而

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

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

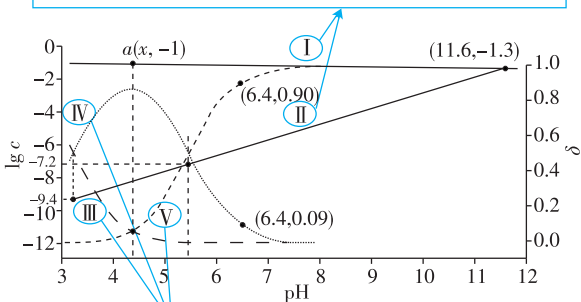
$c(\text{NH}_3) = \sqrt{10^{-7.04}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-3.52} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 正确。

易错警示 在改变溶液 pH 的过程中, 一定会加入其他物质, 因为不知道用于调节溶液 pH 的物质的成分, 所以无法写出溶液中的电荷守恒式。如果 B 项分析中尝试从电荷守恒的角度考虑, 则会陷入困境。

5. 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。

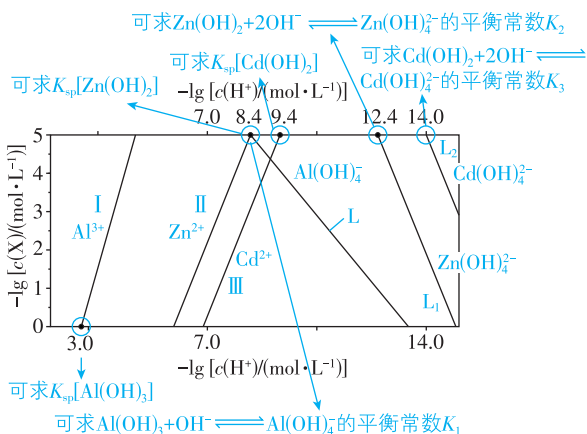
关键点拨

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

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

要点图解

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



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

范围为 $4.7 \sim 6.4$, 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。

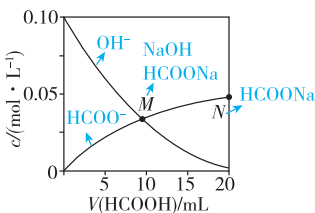
快解

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

7. 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

思路分析

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】由思路分析得, 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; 结合思路分析可知, 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, $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HCOOH})} = \frac{K_a}{c(\text{HCOO}^-)} \approx \frac{1.8 \times 10^{-4}}{0.050} < 1$, 即 $c(\text{H}^+) < c(\text{HCOOH})$, D 错误。

8. D 命题点 沉淀溶解平衡、电解质溶液等

要点图解

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

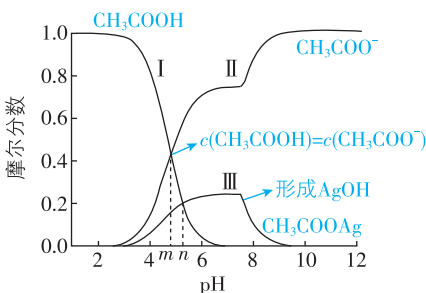
【解析】 $\text{pH} = 6.5$ 时, $\delta(\text{Pb}^{2+}) > 50\%$, 即 $c(\text{Pb}^{2+}) > \frac{c_0(\text{Pb}^{2+})}{2} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{PbCO}_3)}{c(\text{Pb}^{2+})} < \frac{10^{-12.1}}{1.0 \times 10^{-5}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.0 \times 10^{-7.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 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 $c(\text{Pb}^{2+}) + \frac{n(\text{PbCO}_3)}{V} + c[\text{Pb}(\text{OH})^+] + c[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2] = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Pb}^{2+}) = \frac{n(\text{PbCO}_3)}{V}$, 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 $\frac{K_w}{K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{1 \times 10^{-14}}{10^{-6.4}} = 10^{-7.6} > K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{CO}_3)$, NaHCO_3 溶液呈碱性, $K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{CO}_3) \cdot K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)}$, 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. C 命题点 水溶液中的平衡,涉及平衡图像分析、平衡常数、物料守恒等

要点图解

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



【解析】由要点图解可知,线 II 表示 CH_3COO^- 的变化情况,A 错误;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 时

关键点

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

10. C 命题点 溶液中微粒浓度大小比较、物料守恒等

要点图解

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

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

$\delta(\text{MnOH}^+) = 0.4$, $c(\text{H}^+) = K_{h1}(\text{Mn}^{2+}) \times \frac{c(\text{Mn}^{2+})}{c(\text{MnOH}^+)} = \frac{\delta(\text{Mn}^{2+})}{\delta(\text{MnOH}^+)} \times$

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

守恒可得,P 点对应溶液中 $c(\text{SO}_4^{2-}) = c(\text{Mn}^{2+}) + c(\text{MnOH}^+) = 2c(\text{Mn}^{2+})$,根据电荷守恒可得, $c(\text{H}^+) + 2c(\text{Mn}^{2+}) + c(\text{MnOH}^+) + c(\text{K}^+) = c(\text{OH}^-) + 2c(\text{SO}_4^{2-})$,将 $c(\text{Mn}^{2+}) = c(\text{MnOH}^+)$ 与

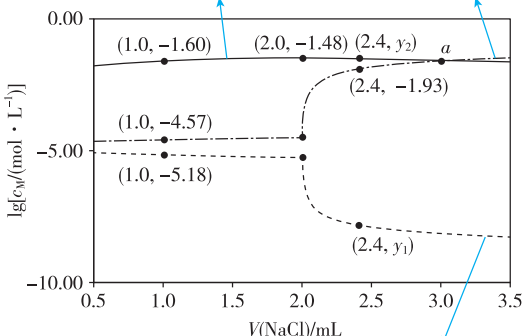
$c(\text{SO}_4^{2-}) = 2c(\text{Mn}^{2+})$ 代入可得 $c(\text{H}^+) + c(\text{K}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Mn}^{2+})$, 此时溶液呈碱性, 即 $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$, 则 $c(\text{Mn}^{2+}) < c(\text{K}^+)$, C 正确; Q 点 Mn 元素的存在形式为 Mn^{2+} 、 MnOH^+ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 HMnO_2^- 、 $\text{Mn}(\text{OH})_4^{2-}$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

11. D 命题点 难溶电解质的转化过程及相关计算

要点图解

根据 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) + 2\text{NaCl}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{AgCl}(\text{s}) + \text{Na}_2\text{CrO}_4(\text{aq})$, 当 $V(\text{NaCl}) = 2.0 \text{ mL}$ 时恰好反应完全, $c(\text{CrO}_4^{2-})$ 最大, 此曲线代表 CrO_4^{2-}

$V(\text{NaCl}) > 2.0 \text{ mL}$ 时, 随着 $V(\text{NaCl})$ 增大, $c(\text{Cl}^-)$ 增大, 此曲线代表 Cl^-

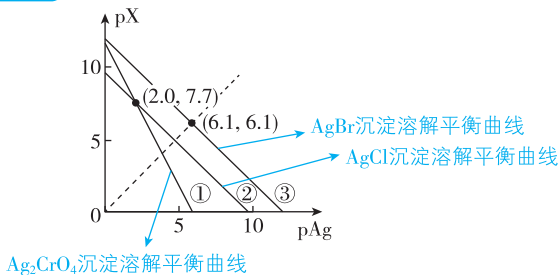


$V(\text{NaCl}) > 2.0 \text{ mL}$ 时, 随着 $V(\text{NaCl})$ 增大, $c(\text{Ag}^+)$ 减小, 此曲线代表 Ag^+

【解析】 体系中存在沉淀转化, 化学方程式为 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) + 2\text{NaCl}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{AgCl}(\text{s}) + \text{Na}_2\text{CrO}_4(\text{aq})$, 由要点图解可知, a 点时 NaCl 溶液过量, 所以 a 点对应溶液中溶质为 NaCl、 Na_2CrO_4 , 且此时 $c(\text{CrO}_4^{2-}) = c(\text{Cl}^-)$, 则 $n(\text{Cl}^-) = n(\text{CrO}_4^{2-}) = n(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 0.10 \text{ mmol}$, 由于 a 点时 $V(\text{NaCl}) > 2.0 \text{ mL}$, 故此时 $n(\text{Na}^+) > 2.0 \text{ mL} \times 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.20 \text{ mmol} = 2n(\text{Cl}^-)$, 则 $c(\text{Na}^+) > 2c(\text{Cl}^-)$, A 错误; 当 $V(\text{NaCl}) = 1.0 \text{ mL}$ 时, 溶液为 Ag_2CrO_4 、AgCl 饱和溶液, 由题图知, 此时 $c(\text{Cl}^-) = 10^{-4.57} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $c(\text{Ag}^+) = 10^{-5.18} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $c(\text{CrO}_4^{2-}) = 10^{-1.60} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $\frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} = \frac{c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)}{c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-})} = \frac{10^{-5.18} \times 10^{-4.57}}{(10^{-5.18})^2 \times 10^{-1.60}} = \frac{10^{-9.75}}{10^{-11.96}} = 10^{2.21}$, B 错误; 当 $V \leq 2.0 \text{ mL}$ 时, 反应 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{AgCl}(\text{s}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$ 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c^2(\text{Cl}^-)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{K_{\text{sp}}^2(\text{AgCl})}$, 温度不变时 K 为定值, $\frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cl}^-)} = K \cdot c(\text{Cl}^-)$, $c(\text{Cl}^-)$ 随着 $V(\text{NaCl})$ 的增大会发生变化, 则 $\frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cl}^-)}$ 会变化, C 错误; $V(\text{NaCl}) = 2.4 \text{ mL}$ 时, $c(\text{Cl}^-) = 10^{-1.93} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $y_1 = \lg [c(\text{Ag}^+)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})] = \lg \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)} = \lg \frac{10^{-9.75}}{10^{-1.93}} = -7.82$, $c(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{n(\text{CrO}_4^{2-})}{V_{\text{溶液}}} = \frac{n(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{V_{\text{溶液}}} = \frac{0.10 \text{ mmol}}{1.0 \text{ mL} + 2.4 \text{ mL}} = \frac{1}{34} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $y_2 = [\lg c(\text{CrO}_4^{2-})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})] = \lg \frac{1}{34} = -\lg 34$, D 正确。

12. D 命题点 沉淀溶解平衡, 涉及化学平衡常数、溶度积常数相关计算等

要点图解



难溶物质 AgCl 存在沉淀溶解平衡 $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)$, 则 $\text{p}K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = -\lg c(\text{Ag}^+) - \lg c(\text{Cl}^-)$, $-\lg c(\text{Cl}^-) = -[-\lg c(\text{Ag}^+)] + \text{p}K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$, 故 AgCl 对应沉淀溶解平衡曲线的表达式为 $\text{pX} = -\text{pAg} + \text{p}K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$, 曲线斜率为 -1, 同理, AgBr、Ag₂CrO₄ 对应沉淀溶解平衡曲线的表达式分别为 $\text{pX} = -\text{pAg} + \text{p}K_{\text{sp}}(\text{AgBr})$ 、 $\text{pX} = -2\text{pAg} + \text{p}K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$, 斜率分别为 -1、-2, 曲线①斜率最

关键点

小, 为 Ag₂CrO₄ 沉淀溶解平衡曲线, 根据点 (2.0, 7.7) 可知 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-}) = (10^{-2})^2 \times 10^{-7.7} = 10^{-11.7}$ 。曲线②和③斜率相等, 为 AgCl 或 AgBr 的沉淀溶解平衡曲线, 结合已知信息②可知, $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) > K_{\text{sp}}(\text{AgBr})$, 则 $\text{p}K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) < \text{p}K_{\text{sp}}(\text{AgBr})$, 所以曲线②为 AgCl 的沉淀溶解平衡曲线 (A 正确), 曲线③为 AgBr 的沉淀溶解平衡曲线, 根据点 (2.0, 7.7) 和 (6.1, 6.1) 可知, $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 10^{-2} \times 10^{-7.7} = 10^{-9.7}$, $K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = 10^{-6.1} \times 10^{-6.1} = 10^{-12.2}$ 。

【解析】 该可逆反应的平衡常数 $K = \frac{c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{HCrO}_4^-)}{c(\text{H}^+)} = \frac{c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-}) \times \frac{c(\text{HCrO}_4^-)}{c(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}}{K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{CrO}_4)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{CrO}_4)} = \frac{10^{-11.7}}{10^{-6.5}} = 10^{-5.2}$, B 正确; 指示剂的浓度控制在滴定终点附近恰好生成 Ag₂CrO₄ 沉淀为宜, 滴定终点时, 溶液为 AgCl 饱和溶液, $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-) = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})} = 10^{-4.85} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{c^2(\text{Ag}^+)} = 10^{-2.0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 在实际的滴定中, 由于指示剂 K₂CrO₄ 本身显黄色, 为了减小实验误差, 指示剂的实际用量比理论用量应略低一些, C 正确; 用 AgNO₃ 标准溶液滴定 Br⁻ 达终点时, $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Br}^-) = \sqrt{K_{\text{sp}}(\text{AgBr})} = 10^{-6.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{c^2(\text{Ag}^+)} = 10^{0.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\frac{c(\text{Br}^-)}{c(\text{CrO}_4^{2-})} = \frac{10^{-6.1}}{10^{0.5}} = 10^{-6.6}$, D 错误。

13. C 命题点 水溶液中的离子平衡图像分析

【解析】 当 pH=1 时, 溶液中 $c(\text{H}^+) = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{OH}^-) = \frac{K_{\text{w}}}{c(\text{H}^+)} = 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由题图可知溶液中 Fe³⁺ 和 [FeL]⁺ 的分布系数均为 0.5, 则 $c(\text{Fe}^{3+}) = c([\text{FeL}]^+) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由 $K_{\text{a1}} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HL}^-)}{c(\text{H}_2\text{L})} = 10^{-7.46}$ 得, $\frac{c(\text{HL}^-)}{c(\text{H}_2\text{L})} = \frac{K_{\text{a1}}}{c(\text{H}^+)} = \frac{10^{-7.46}}{10^{-1}} = 10^{-6.46}$, 由 $K_{\text{a2}} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{L}^{2-})}{c(\text{HL}^-)} = 10^{-12.4}$ 得, $\frac{c(\text{L}^{2-})}{c(\text{HL}^-)} = \frac{K_{\text{a2}}}{c(\text{H}^+)} = \frac{10^{-12.4}}{10^{-1}} = 10^{-11.4}$, 即此时 $c(\text{HL}^-)$ 、 $c(\text{L}^{2-})$ 与 $c(\text{H}_2\text{L})$ 相比均可忽略, 且此时参与配位的 L²⁻ 浓度 $c_{\text{配位}}(\text{L}^{2-}) = c([\text{FeL}]^+) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 因此 $c(\text{H}_2\text{L}) \approx 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{HL}^-) \approx 10^{-6.46} \times 4.9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4.9 \times 10^{-9.46} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以有 $c(\text{H}_2\text{L}) > c([\text{FeL}]^+) > c(\text{HL}^-) >$

$c(\text{OH}^-)$, A 错误; 当溶液 pH 在 9.5 ~ 10.5 之间时,
 $10^{-10.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < c(\text{H}^+) < 10^{-9.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由 $\frac{c(\text{L}^{2-})}{c(\text{HL}^-)} = \frac{K_{a2}}{c(\text{H}^+)}$ 得,
 $10^{-2.9} < \frac{c(\text{L}^{2-})}{c(\text{HL}^-)} < 10^{-1.9}$, 则 pH 在 9.5 ~ 10.5 之间时, $c(\text{L}^{2-}) <$
 $c(\text{HL}^-)$, 所以 L^{2-} 不是含 L 的主要物种, B 错误; 当
 $c([\text{FeL}_2]^-) = c([\text{FeL}]^+)$ 时, 反应的平衡常数 $K =$
 $\frac{c([\text{FeL}_2]^-)}{c(\text{L}^{2-}) \cdot c([\text{FeL}]^+)} = \frac{1}{c(\text{L}^{2-})}$, 观察题图, 此时溶液的 pH = 4, 则
 $\frac{c(\text{HL}^-)}{c(\text{H}_2\text{L})} = \frac{K_{a1}}{c(\text{H}^+)} = 10^{-3.46}$, $\frac{c(\text{L}^{2-})}{c(\text{HL}^-)} = \frac{K_{a2}}{c(\text{H}^+)} = 10^{-8.4}$, 因为 $c_0(\text{H}_2\text{L}) =$
 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则此时溶液中的 $c(\text{HL}^-)$ 、 $c(\text{L}^{2-})$ 浓度均小于
 $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可忽略, 此时 $c_{\text{配位}}(\text{L}^{2-}) = 2 \times 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} +$
 $1 \times 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则此时溶液中 c
 $(\text{H}_2\text{L}) \approx 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4.7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot$
 L^{-1} , 且由 $K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{L}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{L})}$ 得 $c(\text{L}^{2-}) =$
 $\frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot c(\text{H}_2\text{L})}{c^2(\text{H}^+)} \approx \frac{10^{-7.46} \times 10^{-12.4} \times 4.7 \times 10^{-3}}{(10^{-4})^2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4.7 \times$
 $10^{-14.86} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K = \frac{1}{c(\text{L}^{2-})} \approx 2.1 \times 10^{13.86}$, $\lg K \approx \lg 2 + 13.86 = 14.$
 $16 \approx 14$, C 正确; 由题图可知, 当 pH = 10 时含 Fe 物种为 $[\text{FeL}_3]^{3-}$ 和
 $[\text{FeL}_2(\text{OH})]^{2-}$, 且它们的浓度均为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c_{\text{配位}}(\text{L}^{2-}) =$
 $3 \times 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + 2 \times 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 D 错误。