

第4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



基础过关练

1. C 必刷知识 ⊙ 弱电解质的电离平衡、弱电解质电离平衡的影响因素

【解析】一水合氨是弱碱,在溶液中部分电离出铵根离子和氢氧根离子,电离方程式为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, **A 错误**;向溶液中加入水稀释时,电离平衡正移,一水合氨的电离程度增大,但室温下电离常数不变, **B 错误**;向溶液中滴加几滴稀盐酸,氢离子中和溶液中的氢氧根离子,电离平衡正移,溶液中铵根离子浓度增大, **C 正确**;等体积等浓度的盐酸与氨水恰好反应生成氯化铵和水,氯化铵在溶液中水解使溶液呈酸性,由电荷守恒 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$ 可知,溶液中氯离子浓度大于铵根离子浓度, **D 错误**。

2. B 必刷知识 ⊙ 弱电解质溶液稀释时相关量的变化分析

【解析】加水稀释,溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 减小, pH 增大, **A 错误**;
 $\frac{c(\text{HIn})}{c(\text{H}^+)} = \frac{c(\text{In}^-)}{K_a(\text{HIn})}$, 稀释过程中, $K_a(\text{HIn})$ 不变, $c(\text{In}^-)$ 减小, 因此 $\frac{c(\text{HIn})}{c(\text{H}^+)}$ 减小, **B 正确**; 稀释促进电离, HIn 电离出的 $n(\text{H}^+)$ 、 $n(\text{In}^-)$ 不断增大, 且增大程度相等, 稀释过程中, 溶液酸性减弱, 对水电离的抑制程度减弱, 水电离出的 $n(\text{H}^+)$ 也不断增大, 因此 $\frac{n(\text{H}^+)}{n(\text{In}^-)}$ 逐渐增大, **C 错误**; 温度不变, $K_a(\text{HIn})$ 为定值, **D 错误**。

3. C 必刷知识 ⊙ 弱电解质的判断

【解析】溶液的导电能力与离子浓度有关, 未指明溶液的浓度, 无法依据 MOH 溶液的导电能力比 NaOH 溶液弱来说明 MOH 是弱碱, **A 错误**; $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MOH 溶液可以使酚酞溶液变红, 只能说明 MOH 溶液显碱性, 无法说明 MOH 是弱碱, **B 错误**; 常温下, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MOH 溶液中 $c(\text{OH}^-) < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即 MOH 不能完全电离, 说明 MOH 是弱碱, **C 正确**; 等体积的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MOH 溶液与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸恰好完全反应是因为一元酸与一元碱的物质的量相等, 不能说明 MOH 是弱碱, **D 错误**。

4. C 必刷知识 ⊙ 弱电解质在水溶液中的电离平衡、弱电解质电离平衡的影响因素

【解析】加 NaOH, $c(\text{OH}^-)$ 增大, 平衡向逆反应方向移动, $c(\text{NH}_4^+)$ 减小, **A 错误**; 加盐酸, H^+ 消耗 OH^- , 平衡向正反应方向移动, $c(\text{NH}_4^+)$ 增大, **B 错误**; 加 NH_4Cl , $c(\text{NH}_4^+)$ 增大, 平衡向逆反应方向移动, **C 正确**; 加同浓度氨水, $c(\text{NH}_4^+)$ 不变, 平衡不移动, **D 错误**。

5. C 必刷知识 ⊙ 弱电解质在不同溶剂中的电离平衡

【解析】 HNO_3 在冰醋酸中部分电离出硝酸根离子和



$\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$, 电离方程式为 $\text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{CH}_3\text{COOH}_2^+$, **A 正确**; 电离常数越大, 酸性越强, 已知在冰醋酸中的电离常数: $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$, 故在冰醋酸中酸性: $\text{HClO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$, **B 正确**; 溶剂分子结合 H^+ 的能力会影响酸给出 H^+ 的能力, 通过题表可知, 四种强酸在冰醋酸中均不能完全电离, 说明水分子结合氢离子的能力强于醋酸, **C 错误**; 结合 H^+ 的能力: $\text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$, 所以醋酸在液氨中的 $\text{p}K_a$ 小于其在水中的 $\text{p}K_a$, **D 正确**。

6. C 必刷知识

①溶液中水的电离、弱电解质电离平衡、混合溶液 pH 的计算

【解析】① HCl 为强酸, ② HF 为弱酸, ③ NaOH 为强碱, ④ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为弱碱, 因此等浓度时, 酸性越强, pH 越小, 碱性越强, pH 越大, 即 pH 由大到小: NaOH 溶液、氨水、HF 溶液、盐酸, **A 正确**; 四种溶液为酸或碱溶液, 水的电离都会受

关键点

到抑制, 在相同浓度情况下, 酸性或碱性越强, 水的电离受到抑制的程度越大, 由题中所给信息可知, 电离常数 $K_a(\text{HF}) = 6.8 \times 10^{-4} > K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.7 \times 10^{-5}$, NaOH 是强碱、HCl 是强酸, 因此抑制程度由大到小为 ① = ③ > ② > ④, 溶液中水电离出的氢离子浓度: ① = ③ < ② < ④, **B 正确**; ②和④等体积混合后溶液中溶质为 NH_4F , 已知 $K_a(\text{HF}) = 6.8 \times 10^{-4} > K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.7 \times 10^{-5}$, 则铵根离子水解程度大于氟离子, 溶液呈酸性, 溶液中: $c(\text{F}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, **C 错误**; V_a mL 盐酸和 V_b mL NaOH 溶液混合后溶液 $\text{pH} = 2$,

$$c(\text{H}^+) = \frac{0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times V_a \times 10^{-3} \text{ L} - 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times V_b \times 10^{-3} \text{ L}}{V_a \times 10^{-3} \text{ L} + V_b \times 10^{-3} \text{ L}} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{求得 } V_a : V_b = 11 : 9, \text{D 正确}。$$



进阶突破练

7. A 必刷知识

①溶液中水的电离程度及计算等

思路分析 向 1 L $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 二元弱酸 H_2A 的溶液中加入 KOH 固体调节溶液的 pH, 随着 KOH 的加入, H_2A 的浓度降低, 则 pH_2A 增大, 用曲线②表示; HA^- 的浓度先升高后降低, 用曲线①表示, 则曲线③表示 A^{2-} 。

【解析】由题图可知, 曲线③和曲线①交叉时, 即 $c(\text{A}^{2-}) = c(\text{HA}^-)$, 此时 $\text{pH} = 11$, $K_{a2} = \frac{c(\text{A}^{2-})c(\text{H}^+)}{c(\text{HA}^-)} = c(\text{H}^+) = 10^{-11}$, **A 正确**; 由题图可知, P 点处, 与 A 选项同理可得 $K_{a1} = 10^{-5}$, HA^- 的电离常数为 10^{-11} , 水解常数为 $\frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$, 水解常数大于电离常数, 故 KHA 溶液呈碱性, **B 错误**; P 点处, 由电荷守恒可得 $c(\text{K}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 此处 $\text{pH} = 5$, 即溶液显酸性, 则 $c(\text{K}^+) < c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-})$, 同时此处 $c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{HA}^-)$, 故有 $c(\text{K}^+) < c(\text{H}_2\text{A}) + 2c(\text{A}^{2-})$, **C 错误**; 从 P 点到 Q 点, $c(\text{H}_2\text{A})$ 不断减小, $c(\text{A}^{2-})$ 不断增大, 水的电离程度不断增大, 故 Q 点水的电离程度大于 P 点, **D 错误**。

8. C 必刷知识

①弱电解质在水溶液中的电离平衡、浓度对电



离平衡的影响、电离平衡常数的相关计算

【解析】 $K_b = \frac{c(B^+) \cdot c(OH^-)}{c(BOH)}$, 两侧溶液 $c(BOH)$ 相等, 故

$c(OH^-)$ 越大, $c(B^+)$ 越小, 电离程度越小, **A 正确**; 对于溶液

II, $K_b = \frac{c(B^+) \cdot c(OH^-)}{c(BOH)} = 2 \times 10^{-3}$, 代入 $c(OH^-) = 10^{-1} \text{ mol} \cdot$

L^{-1} , $\frac{c(B^+)}{c(BOH)} = 0.02$, 则 $\frac{c(B^+)}{c_{\text{总}}(BOH)} = \frac{0.02}{1+0.02} = \frac{1}{51}$, **B 正确**; BOH

为弱碱, pH 的改变会造成电离平衡的移动, 不能用强碱混合的方式计算, **C 错误**; 向溶液 I 中加入一定量 NaOH 固体, 导致溶液 I 中 BOH 的电离平衡逆移, BOH 浓度增大, BOH 跨膜进入溶液 II 中, 导致溶液 II 中 BOH 增大, BOH 的电离平衡正移, OH^- 浓度增大, pH 也增大, **D 正确**。

9. C 必刷题型 ⊙ 弱电解质溶液稀释图像分析

【解析】由题图可知, $0.10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的 XOH 溶液的 $pH=13$, 说明 XOH 溶液中 $c(OH^-) = 0.10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, XOH 是强碱, **A 错误**;

X_2CO_3 是强碱弱酸盐, 要使两种溶液的 pH 相等, 则 $c(XOH) < c(X_2CO_3)$, 故溶液中 $c(X^+): XOH < X_2CO_3$, **B 错误**;

$0.10 \text{ mol} \cdot L^{-1} X_2CO_3$ 溶液的 $pH=11.6$, 该溶液中

$c(HCO_3^-) \approx c(OH^-) = \frac{10^{-14}}{10^{-11.6}} \text{ mol} \cdot L^{-1} = 10^{-2.4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$,

$c(CO_3^{2-}) \approx 0.10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 则 $K_{a2} = \frac{c(CO_3^{2-}) \cdot c(H^+)}{c(HCO_3^-)} \approx$

$\frac{0.10 \times 10^{-11.6}}{10^{-2.4}} = 1.0 \times 10^{-10.2}$, **C 正确**; $\lg V=2$ 时, 溶液的体积变

为原来的 100 倍, 升高温度, 促进水解, 第一步水解程度远远大于第二步, 所以溶液中 $c(CO_3^{2-})$ 减小, $c(HCO_3^-)$ 增大,

$\frac{c(HCO_3^-)}{c(CO_3^{2-})}$ 增大, **D 错误**。

10. C 必刷知识 ⊙ 电离平衡常数

【解析】电离常数只与温度有关, 取图中 c 点 (1, 9.7), 可得

$\frac{c(HA)}{c(A^-)} = 10$, $c(OH^-) = 10^{-9.7} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 故 $c(H^+) =$

$10^{-4.3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 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**; 由题图可知 a 点 $pOH=1$, 此时溶液

中溶质为 NaOH, b 点 $pOH=7$, 此时溶液显中性, 溶液中主要溶质为 NaA, NaOH 会抑制水的电离, 而 A^- 水解会促进水的电离, 因此水的电离程度: $a < b$, **B 正确**; 加入 10 mL

$0.10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ HA 溶液时, 所得溶液溶质为 NaA, HA 为弱酸, NaA 为强碱弱酸盐, A^- 水解使溶液显碱性, 但 b 点溶液显中性, 说明加入的 HA 溶液的体积大于 10 mL, **C 错误**; 根

据电离常数表达式可得 $\frac{c(HA)}{c(A^-)} = \frac{c(H^+)}{K_a(HA)}$, c 点溶液显酸性,

加水稀释时 $c(H^+)$ 减小, 但温度未变, 则 $K_a(HA)$ 不变,

$\frac{c(H^+)(HA)}{K_a(HA)}$ 减小, 即 $\frac{c(HA)}{c(A^-)}$ 减小, **D 正确**。

11. A 必刷知识 ⊙ 电离度



思路分析 两种不同浓度 ($c_1 = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $c_2 = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的弱酸 HB 溶液, HB 的电离方程式为 $\text{HB} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{B}^-$, pH 增大, 平衡正向移动, $c(\text{HB})$ 减小, $c(\text{B}^-)$ 增大, 结合初始浓度可知: a 曲线表示 c_1 溶液中的 $\lg c(\text{HB})$, b 曲线表示 c_1 溶液中的 $\lg c(\text{B}^-)$, c 曲线表示 c_2 溶液中的 $\lg c(\text{HB})$, d 曲线表示 c_2 溶液中的 $\lg c(\text{B}^-)$ 。

【解析】 a 曲线表示 c_1 溶液中的 $\lg c(\text{HB})$, c_1 溶液中 HB

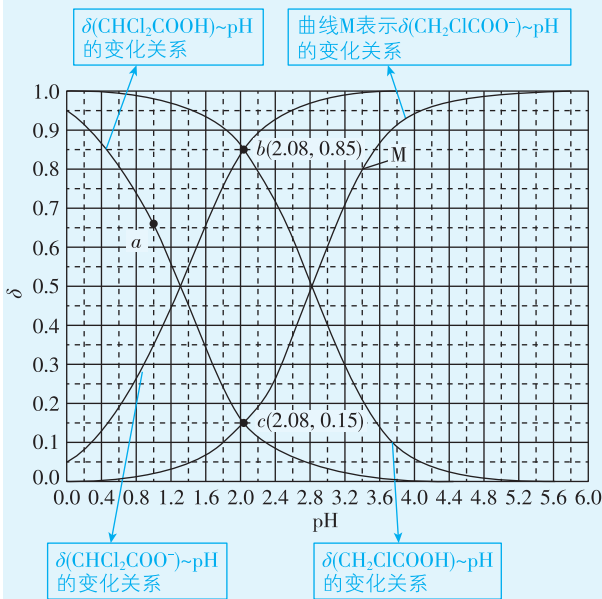
$$\text{的电离度 } \alpha = \frac{c(\text{B}^-)}{c_{\text{总}}(\text{HB})} \times 100\% = \frac{c(\text{B}^-)}{c(\text{HB}) + c(\text{B}^-)} \times 100\% = \frac{c(\text{B}^-)}{\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{B}^-)}{K_a} + c(\text{B}^-)} \times 100\% = \frac{K_a}{c(\text{H}^+) + K_a} \times 100\% \text{ (忽略}$$

水的电离), **A 正确**; 由思路分析可知 b 曲线表示 c_1 溶液中的 $\lg c(\text{B}^-)$, **B 错误**; P 点溶液中 $c(\text{H}^+) = c(\text{B}^-)$, 所以不满足 $c(\text{H}^+) = c(\text{B}^-) + c(\text{OH}^-)$, **C 错误**; 在 c_1 溶液中, a、b 曲线交点处, $c(\text{HB}) = c(\text{B}^-)$, $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{B}^-)}{c(\text{HB})} = c(\text{H}^+)$, 得 $\text{pH} = -\lg K_a$, 根据题图可知, 当溶液的 pH 大于 $-\lg K_a$ 时, c_1 溶液中满足 $c(\text{B}^-) > c(\text{HB})$, **D 错误**。

真题风向练

12. D 必刷知识 ①弱酸溶液中的分布系数图像分析及有关计算

要点图解



【解析】 随着 pH 的增大, CH_2ClCOOH 、 CHCl_2COOH 浓度减小, $\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$ 、 $\text{CHCl}_2\text{COO}^-$ 浓度增大, $-\text{Cl}$ 为吸电子基团, CHCl_2COOH 的酸性强于 CH_2ClCOOH , 即 $K_a(\text{CHCl}_2\text{COOH}) > K_a(\text{CH}_2\text{ClCOOH})$, $\delta(\text{酸分子}) = \delta(\text{酸根离子}) = 0.5$ 时的 pH 分别为 1.3、2.84, 则两种酸的电离常数分别为 $K_a(\text{CHCl}_2\text{COOH}) = 10^{-1.3}$, $K_a(\text{CH}_2\text{ClCOOH}) = 10^{-2.84}$, 曲线 M 表示 $\delta(\text{CH}_2\text{ClCOO}^-) \sim \text{pH}$ 的变化关系, **A、C 错误**; 根据



$K_a(\text{CHCl}_2\text{COOH}) = \frac{c(\text{CHCl}_2\text{COO}^-) \times c(\text{H}^+)}{c(\text{CHCl}_2\text{COOH})}$, 初始 $c_0(\text{CHCl}_2\text{COOH}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 若溶液中溶质只有 CHCl_2COOH , 则 $c(\text{H}^+) < 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 但 a 点对应的 $c(\text{H}^+) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明此时溶液中加入酸性更强的酸, 根据电荷守恒, $c(\text{H}^+) > c(\text{CHCl}_2\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$, **B 错误**; 电离度 $\alpha = \frac{n_{\text{电离}}}{n_{\text{始}}}$, $n_{\text{始}} = n_{\text{电离}} + n_{\text{未电离}}$, 则 $\alpha(\text{CH}_2\text{ClCOOH}) = \delta(\text{CH}_2\text{ClCOO}^-)$, $\alpha(\text{CHCl}_2\text{COOH}) = \delta(\text{CHCl}_2\text{COO}^-)$, $\text{pH} = 2.08$ 时, $\delta(\text{CH}_2\text{ClCOO}^-) = 0.15$, $\delta(\text{CHCl}_2\text{COO}^-) = 0.85$, **D 正确**。

第2节 水的电离和溶液的 pH

酸碱中和滴定及其应用



基础过关练

1. A 必刷题型 ⊙ 酸碱中和滴定步骤分析

【解析】滴定过程中使用的主要玻璃仪器有锥形瓶、碱式滴定管, **A 正确**; 实验③滴定终点时溶液中的溶质是氯化铵、氯化钠, 溶液显酸性, 应选择甲基橙作指示剂, **B 错误**; 若没有“润洗”, 则消耗氢氧化钠标准溶液体积偏大, 计算得到的过量的盐酸的量偏大, 测得的蛋白质中氮元素质量分数偏低, **C 错误**; 实验室没有 240 mL 容量瓶, 应选择 250 mL 容量瓶配制 250 mL NaOH 标准溶液, **D 错误**。

2. B 必刷知识 ⊙ 水的电离与限定条件下的离子共存

【解析】由水电离出的 $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液可能是酸性溶液, 也可能是碱性溶液, 若溶液呈酸性, 则 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 均不能大量共存, **A 错误**; $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{OH}^-)} = 1 \times 10^{-12}$, 根据常温下 $K_w = 1 \times 10^{-14}$ 计算可得 $c(\text{OH}^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液呈碱性, 碱性溶液中四种离子均能大量共存, **B 正确**; Fe^{3+} 和 Al^{3+} 发生水解反应使溶液显酸性, 故中性溶液中 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 不能大量共存, **C 错误**; 与 Fe 反应能生成 H_2 的溶液呈酸性, 溶液中若含有 NO_3^- , 相当于含有硝酸, 硝酸与 Fe 反应不能生成 H_2 , **D 错误**。

刷有所得

常温下, 水电离出的 $c_{\text{水}}(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明由水电离出的 $c_{\text{水}}(\text{OH}^-) = c_{\text{水}}(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。若溶液呈酸性, 根据 $K_w = 1 \times 10^{-14}$, 计算可得出溶液中的 $c(\text{H}^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 若溶液呈碱性, 根据 $K_w = 1 \times 10^{-14}$, 计算可得出溶液中 $c(\text{OH}^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3. C 必刷知识 ⊙ 中和反应反应热的测定与误差分析、配制实验的误差分析、酸碱中和滴定的误差分析

【解析】氯气与水发生反应生成的次氯酸具有强氧化性, 可以漂白 pH 试纸, 所以不能用广泛 pH 试纸测氯水的 pH, **A 错误**; 测定中和反应的反应热时, 碱溶液应该一次性迅速倒入酸溶液中, **B 错误**; 酸碱中和滴定实验中, 装待测液的滴定管水洗后需要再用待测液润洗 2~3 次, 否则残留的水会稀释待



测液,使其实际浓度低于理论值,**C 正确**;配制溶液时,定容摇匀后,发现液面低于刻度线是因为在上下反复颠倒摇匀的过程中,部分溶液粘附在刻度线以上的容量瓶的内壁上,此时再加水至刻度线会使所配溶液浓度偏低,**D 错误**。

4. D 必刷知识 ④ 水的电离平衡

【解析】在 c 点溶液中加入 NH_4Cl 固体, NH_4^+ 水解会促进水的电离,使溶液中 $c(\text{H}^+)$ 增大, $c(\text{OH}^-)$ 减小, **A 错误**; a 点和 c 点 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 只能确定此时溶液呈中性,但不一定为纯水, **B 错误**; b 点 $c(\text{H}^+) = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 若为酸溶液,水的电离被抑制,由水电离出的 $c_{\text{水}}(\text{H}^+) = \frac{10^{-14}}{10^{-6}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 若为因盐水解显酸性的溶液,则水电离出的 $c_{\text{水}}(\text{H}^+) = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, **C 错误**; 25°C 时,水的电离平衡常数 $K_w = 10^{-14}$, 若 a 点为将 $1 \text{ L pH} = m$ 的稀硝酸与 $10 \text{ L pH} = n$ 的 KOH 溶液混合后所得的溶液,溶液中 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, $1 \text{ L} \times 10^{-m} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10 \text{ L} \times \frac{10^{-14}}{10^{-n}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 计算可得 $m + n = 13$, **D 正确**。

5. D 必刷知识 ④ 酸碱中和滴定, 盐溶液中的电荷守恒

【解析】据题图乙,随着氢氧化钠溶液的加入,溶液的导电能力逐渐增强,说明原 HA 溶液中的酸未完全电离,即 HA 为一元弱酸, **A 错误**; 常温下 a 点 $\text{pH} = 7$, 说明 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 根据电荷守恒,溶液中 $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{A}^-)$, 则 $c(\text{Na}^+) = c(\text{A}^-)$, **B 错误**; 据图乙, b 点处 NaOH 与 HA 恰好中和,此时溶液中溶质为 NaA , 发生水解反应使溶液显碱性, a 点溶液显中性,说明 HA 未完全被中和,则 $V_2 < V_3$, **C 错误**; a 点溶液 $\text{pH} = 7$, 为 HA 和 NaA 的混合溶液, b 点 NaOH 与 HA 恰好中和,为 NaA 溶液, c 点 NaOH 过量,为 NaA 和 NaOH 的混合溶液,酸或碱会抑制水的电离,盐类水解会促进水的电离,故 a 、 b 、 c 三点对应的溶液中 b 点水的电离程度最大, **D 正确**。

易错警示

根据溶液的导电能力的变化判断 HA 的酸性强弱是解题的关键。本题的易错点为 D 选项,要注意水的电离受到酸、碱、盐的不同影响,即水的电离会受到酸或碱的抑制、盐类水解的促进。



进阶突破练

6. B 必刷知识 ④ 水的电离、溶液酸碱性

【解析】酸、碱都抑制水的电离, 25°C , $\text{pH} = 11$ 的氨水中: $c(\text{H}^+) = 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{OH}^-) = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由水电离的 $c(\text{H}^+) = 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 11$ 的氢氧化钠溶液中: $c(\text{H}^+) = 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{OH}^-) = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由水电离的 $c(\text{H}^+) = 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 3$ 的醋酸中: $c(\text{H}^+) = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{OH}^-) = 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由水电离的 $c(\text{H}^+) = 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH} = 3$ 的盐酸中: $c(\text{H}^+) = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{OH}^-) = 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由水电离的 $c(\text{H}^+) = 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 溶液中水的电离程度的大小关系为 ① = ③ = ② = ④, **A 错误**。向 ① 中加适量氯化铵晶体后,铵根离子浓度增



大,一水合氨的电离平衡逆向移动,氢氧根离子浓度减小,pH 减小;向②中加入适量氯化铵晶体后,铵根离子和氢氧根离子结合为一水合氨,氢氧根离子浓度减小,pH 减小,**B 正确**。向③中加

入少量醋酸钠固体,则溶液中 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{OH}^-)} =$

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

水的离子积常数、醋酸电离平衡常数都只与温度有关,温度不变,

$K_a(\text{CH}_3\text{COOH})$ 、 K_w 不变,所以 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{OH}^-)}$ 不变,

C 错误。将 $a \text{ L}$ ②溶液与 $b \text{ L}$ ④溶液混合,若所得溶液的 $\text{pH}=4$,

则 $\frac{b \times 10^{-3} - a \times 10^{-3}}{a+b} = 10^{-4}$, $a:b=9:11$, **D 错误**。

7. C 必刷知识 ⊙ 酸碱中和滴定的综合考查

思路分析 由题图可知,未加入 NaOH 溶液时, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HX 溶液的 pH 等于 1, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HY 溶液的 pH 等于 4, 则 HX 为强酸, HY 为弱酸。

【解析】 HY 为弱酸, 部分电离, 电离方程式为 $\text{HY} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Y}^-$, **A 错误**; 酸抑制水的电离, $c(\text{H}^+)$ 越大、pH 越小时抑制程度越大, 则溶液中水的电离程度: $a < b$, **B 错误**; 向 20 mL 浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的两种酸 (HX、HY) 溶液中滴加 20 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液, 两种酸溶液恰好完全反应生成 NaX 和 NaY, 且 $n(\text{NaX}) = n(\text{NaY})$, X^- 不水解, 而 Y^- 水解导致 Y^- 减少, 所以溶液中 $c(\text{X}^-) > c(\text{Y}^-)$, **C 正确**; b 点处, 加入 NaOH 溶液体积为 10 mL , 溶液中溶质为等物质的量的 HY 和 NaY, 根据元素守恒可得 $c(\text{Y}^-) + c(\text{HY}) = 2c(\text{Na}^+)$, 根据电荷守恒可得 $c(\text{Y}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+)$, 两式联立可得 $c(\text{HY}) + 2c(\text{H}^+) = c(\text{Y}^-) + 2c(\text{OH}^-)$, **D 错误**。

8. C 必刷知识 ⊙ 酸碱中和滴定, 盐溶液中的电荷守恒、元素守恒、质子守恒

思路分析 因为 Na_2CO_3 在溶液中的水解程度大于 NaHCO_3 , 所以 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 溶液的 pH 大于 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 溶液, 曲线甲表示 Na_2CO_3 溶液滴定曲线, 曲线乙表示 NaHCO_3 溶液滴定曲线。在滴定过程中, Na_2CO_3 会先与 HCl 反应生成 NaCl 和 NaHCO_3 , 继续滴加盐酸, 反应生成的 NaHCO_3 再与 HCl 反应生成 NaCl、 CO_2 和 H_2O , 则曲线丙表示 NaHCO_3 溶液滴定曲线、曲线丁表示 Na_2CO_3 溶液滴定曲线。

【解析】 Na_2CO_3 溶液和 NaHCO_3 溶液中均存在 Na^+ 、 H^+ 、 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- , 根据电荷守恒可知, $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-)$, CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 水解使溶液显碱性, $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$, 则 $c(\text{Na}^+) > 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-)$, **A 正确**; 据思路分析可知, 曲线乙表示 NaHCO_3 溶液滴定曲线, 曲线丙表示 NaHCO_3 溶液滴定曲线, **B 正确**; b 点 $V(\text{HCl}) > 20 \text{ mL}$, 据思路分析可知, 此时 Na_2CO_3 已转化为 NaHCO_3 , 且 b



点压强未发生变化,则 b 点发生反应的离子方程式: $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{CO}_3$, **C 错误**; 酚酞的变色范围是 $8.2 \sim 10.0$, 甲基橙的变色范围是 $3.1 \sim 4.4$, 滴定分析时, a 点可用酚酞、 c 点可用甲基橙作指示剂, **D 正确**。

9. D 必刷知识 ⊙ 氧化还原滴定原理的应用

【解析】 实验目的是测定某纯净水样中溶解 O_2 的含量, 所以用注射器加入试剂时应将细长针头插到液面下一定距离, 防止试剂与空气接触, **A 正确**; 步骤 1 中生成的棕色沉淀 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 与 KI 、稀硫酸反应得到黄色溶液, 可知生成 I_2 , 结合得失电子守恒、电荷守恒及原子守恒得反应的离子方程式: $\text{MnO}(\text{OH})_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{I}^- = \text{Mn}^{2+} + \text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, **B 正确**; 步骤 2 的目的是使步骤 1 中生成的 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 与 KI 反应得到 I_2 , 部分溶液溢出不会影响沉淀 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 的量, 因此对生成的 I_2 的量也无影响, 不影响测定纯净水样中溶解 O_2 的含量, **C 正确**; 根据得失电子守恒可知, 在反应过程中, O_2 得到电子总数等于 I^- 失去电子总数, 即 $\text{O}_2 \sim 2\text{MnO}(\text{OH})_2 \sim 2\text{I}_2$, 生成的 $n(\text{I}_2) = b \text{ mol}$ 时, $n(\text{O}_2) = \frac{b}{2} \text{ mol}$, 该纯净水样中含有 O_2 的浓

度为 $\frac{\frac{b}{2} \times 32 \text{ g}}{(250 - 1.0 - 2.0) \times 10^{-3} \text{ L}} = \frac{1.6 \times 10^4 b}{247} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, **D 错误**。

10. D 必刷知识 ⊙ 酸碱中和滴定的综合考查

思路分析 随着 NaOH 溶液的加入, 溶液的碱性增强, pH 增大, 因此 P 、 W 所在曲线为硼酸溶液 pH 随 $V(\text{NaOH})$ 变化曲线。

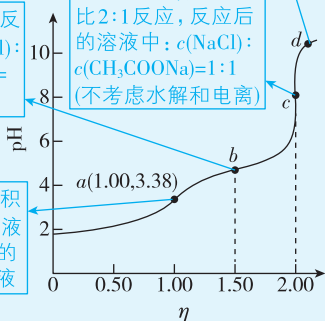
【解析】 加入甘露醇后, 甘露醇能够与 H_3BO_3 电离产生的 $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ 反应生成甘露醇-硼酸配离子, $c\{[\text{B}(\text{OH})_4]^- \}$ 减小, 硼酸电离平衡正向移动, 有利于硼酸的准确滴定, **A 正确**; 加入甘露醇, 硼酸的电离平衡正向移动, 有利于与 NaOH 溶液的反应, 所以从 $V_1 \text{ mL}$ 滴定到 $V_2 \text{ mL}$, 混合溶液的 ΔpH 比硼酸溶液的 ΔpH 大, **B 正确**; P 点的 $\text{pH} = 9.34$, $c(\text{H}^+) = 10^{-9.34} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 已知 H_3BO_3 的电离平衡常数 $K = \frac{c\{[\text{B}(\text{OH})_4]^- \} \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_3\text{BO}_3)} = 10^{-9.34}$, 此时溶液中 $c\{[\text{B}(\text{OH})_4]^- \} = c(\text{H}_3\text{BO}_3)$, 由电荷守恒 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c\{[\text{B}(\text{OH})_4]^- \} + c(\text{OH}^-)$ 且溶液呈碱性可知, $c(\text{Na}^+) > c\{[\text{B}(\text{OH})_4]^- \}$, 则 P 点: $c(\text{Na}^+) > c(\text{H}_3\text{BO}_3) = c\{[\text{B}(\text{OH})_4]^- \}$, **C 正确**; W 点对应的 $V(\text{NaOH})$ 对应的 $\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V}$ 最大, 则该点 $V(\text{NaOH}) = V(\text{H}_3\text{BO}_3) = 20 \text{ mL}$, 根据电荷守恒可得 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c\{[\text{B}(\text{OH})_4]^- \} + c(\text{OH}^-)$, 根据元素守恒可得 $c(\text{H}_3\text{BO}_3) + c\{[\text{B}(\text{OH})_4]^- \} = c(\text{Na}^+) = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 整理可得 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) + c(\text{H}_3\text{BO}_3) - c(\text{OH}^-) = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, **D 错误**。

真题风向练

11. D 必刷题型 ⊙ 酸碱中和滴定的图像分析



题图解读

NaOH 优先与盐酸反应, 盐酸反应完全后再与 CH_3COOH 反应HCl 和 CH_3COOH 均反应完全, NaOH 过量NaOH 与混酸按体积比 1.5:1 反应, 反应后的溶液中: $c(\text{NaCl}):c(\text{CH}_3\text{COONa}):c(\text{CH}_3\text{COOH})=2:1:1$ (不考虑水解和电离)NaOH 与混酸按体积比 2:1 反应, 反应后的溶液中: $c(\text{NaCl}):c(\text{CH}_3\text{COONa})=1:1$ (不考虑水解和电离)NaOH 溶液与混酸溶液按体积比 1:1 反应, 所以点 a 对应溶液是浓度均为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 和 CH_3COOH 的混合溶液

【解析】氯化钠为强酸强碱盐, 水溶液呈中性, 则点 a 溶液相当于 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CH_3COOH 溶液, 由点 a 坐标可知 $\text{pH}=3.38$, 则 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \approx c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-3.38} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以 $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) \approx \frac{10^{-3.38} \times 10^{-3.38}}{0.01} = 10^{-4.76}$, **A 正确**; 点 a 时, 盐酸恰好被完全中和, 溶液中存在元素守恒 $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH})$, **B 正确**; 点 b 时, $c(\text{CH}_3\text{COONa}):c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1:1$ (不考虑水解和电离), 溶液 $\text{pH} < 7$, 说明 CH_3COO^- 的水解程度小于 CH_3COOH 的电离程度, 即 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) < c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, **C 正确**; CH_3COOH 、NaOH、HCl 均抑制水的电离, CH_3COONa 促进水的电离, NaCl 对水的电离无影响, 点 c 为恰好中和点, 溶液中的溶质为 NaCl 和 CH_3COONa , 所以点 c 水的电离程度最大, $a \rightarrow c$ 过程中, 水的电离程度逐渐增大, $c \rightarrow d$ 过程中, 水的电离程度减小, 即水的电离程度: $a < b < c$ 、 $d < c$, **D 错误**。

关键点拨 由于酸性: $\text{HCl} > \text{CH}_3\text{COOH}$, 所以 NaOH 溶液滴入混酸中将先与 HCl 反应, 再与 CH_3COOH 反应; 比较微粒浓度大小关系时要找出溶液中溶质的量的关系。

第 3 节 盐类水解平衡



基础过关练

1. B 必刷知识 ①盐类水解在生活、生产中的应用, 沉淀转化

【解析】 TiCl_4 和沸水发生水解反应: $\text{TiCl}_4 + (2+x) \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \downarrow + 4\text{HCl}$, 可制备 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, **A 不符合题意**; 水垢用碳酸钠溶液浸泡将 CaSO_4 转化为 CaCO_3 , 为沉淀转化, 不属于水解反应, **B 符合题意**; 溶液中存在水解平衡 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$, 调 pH 使得 $c(\text{H}^+)$ 减小, 平衡正向移动, Fe^{3+} 生成氢氧化铁沉淀除去, 与水解反应有关, **C 不符合题意**; 核苷酸在酶的作用下发生水解反应得到核苷和磷酸, 与水解反应有关, **D 不符合题意**。

刷有所得 一般来讲, 溶解度较大的难溶电解质容易转化为溶解度较小的难溶电解质。两种难溶电解质的溶解度相差越大, 沉淀转化越完全。

**2. B 必刷题型** ⊙ 盐类水解、离子共存

【解析】 $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{OH}^-)} = 1$ 的溶液显中性, Fe^{3+} 只有在酸性较强的溶液中才能大量存在, **A 错误**; 加入酚酞显红色的溶液显碱性, Ba^{2+} 、 K^+ 、 Cl^- 、 NO_3^- 之间互不反应, 且都不与 OH^- 反应, 能够大量共存, **B 正确**; 使 pH 试纸变红的溶液显酸性, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 与 H^+ 、 NO_3^- 反应, 不能大量共存, **C 错误**; S^{2-} 与 Cu^{2+} 反应生成沉淀, 不能大量共存, **D 错误**。

易错点**3. B 必刷知识** ⊙ 盐类水解、浓度对盐类水解的影响

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

易错点

关键点拨 可以由 GHCl 联想到 NH_4Cl , 结合 D 项中的“ GH^+ ”, 确定 GHCl 在水中的电离方程式。

4. D 必刷知识 ⊙ 弱电解质在水溶液中的电离平衡、盐类水解规律理解及应用

【解析】 HR 是一元芳香酸, 为弱酸, 即弱电解质, 在水溶液中发生不完全电离, 常温下, $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HR 水溶液的 $\text{pH} > 3$, **A 错误**; NaR 水溶液中由于 R^- 发生水解反应, 使溶液显碱性, 加水稀释后 R^- 水解程度变大, 但是由于稀释, $c(\text{OH}^-)$ 减小, 即碱性变弱, 溶液的 pH 减小, **B 错误**; NaR 水溶液中的质子守恒应为 $c(\text{HR}) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, **C 错误**; 已知 $K_a(\text{HR}) > K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 即 HR 酸性比碳酸强, 弱酸越弱, 弱酸酸根离子的水解程度越大, 即同浓度的 NaHCO_3 溶液水解程度更大, 碱性更强, 故 NaR 溶液的碱性弱, **D 正确**。

5. B 必刷知识 ⊙ 盐的水解常数, 盐溶液中的电荷守恒、元素守恒、质子守恒

【解析】 由 c 点可知, 当滴入 20 mL NaOH 溶液时, 恰好反应生成 Na_2X , 此时 $c(\text{X}^{2-}) \approx \frac{0.2}{3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{h1}(\text{X}^{2-}) =$

$$\frac{c(\text{HX}^-)c(\text{OH}^-)}{c(\text{X}^{2-})} \approx \frac{10^{-3} \times 10^{-3}}{\frac{0.2}{3}} = 1.5 \times 10^{-5}, \text{A 正确}; b \text{ 点 } \text{pH} = 7,$$

溶液为中性, 根据 $K_{h1}(\text{X}^{2-}) = \frac{c(\text{HX}^-)c(\text{OH}^-)}{c(\text{X}^{2-})} \approx 1.5 \times 10^{-5}$, 则

$$\frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{X}^{2-})} \approx \frac{1.5 \times 10^{-5}}{10^{-7}} > 1, \text{ 所以 } c(\text{HX}^-) > c(\text{X}^{2-}), \text{B 错误}; c \text{ 点}$$

$\text{pH} = 11$, 溶液为碱性, $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$, 结合电荷守恒可知 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HX}^-) + 2c(\text{X}^{2-})$, **C 正确**; c 点溶液中溶质是 Na_2X , X^{2-} 水解使溶液显碱性, 加水稀释后碱性减弱, 即水电



离出的 $c(\text{OH}^-)$ 减小,而水电离出的 $c(\text{OH}^-)$ 与水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 相等,故水电离出的 $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ 减小,**D 正确**。

6. D 必刷知识 ⊙ 盐类水解规律理解及应用

【解析】 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KHA 溶液的 pH 约为 4.01,溶液显酸性,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 中 KHA 溶液与 KOH 溶液等体积等浓度,最终 KOH 与 KHA 恰好反应,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,故水的电离程度逐渐增大,**B 错误**;实验 2 所得的溶液为 K_2A 溶液,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 溶液中加入少量澄清石灰水,氢氧化钙量不足,氢氧根离子被 HA^- 完全反应,生成的 A^{2-} 与 Ca^{2+} 结合生成 CaA 沉淀,反应的离子方程式: $\text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- + 2\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{CaA} \downarrow + \text{A}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$,**D 正确**。



进阶突破练

7. C 必刷知识 ⊙ 盐类水解规律理解及应用、影响盐类水解程度的主要因素

思路分析 Fe^{3+} 发生水解反应: $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$,水解反应为吸热反应,因此升高温度会使 Fe^{3+} 的水解平衡向正反应方向移动。

【解析】 ①中溶液呈红褐色,可以推测是由于温度升高促进了 Fe^{3+} 的水解平衡正向移动,水解反应形成氢氧化铁胶体,氢氧化铁胶体呈红褐色,**A 正确**; Fe^{3+} 发生水解反应: $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$,水解产物 HCl 为强电解质,在水中完全电离成 H_3O^+ 、 Cl^- ,**B 正确**; HCl 为水解产物,实验只能证明 HCl 挥发后进入了 b 中,但并无法证明 HCl 挥发促进了 $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$ 正向移动,**C 错误**;升高温度会使 Fe^{3+} 的水解平衡向正反应方向移动,蒸干 FeCl_3 溶液会彻底水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,无法制备 FeCl_3 固体,**D 正确**。

刷有所得 蒸干溶液的过程中,水解反应和挥发作用是关键因素。对于水解生成易挥发性酸的盐溶液,蒸干时酸会挥发,导致水解反应趋于完全,最终生成对应的氢氧化物;对于不稳定化合物和易被氧化的物质,蒸干过程中会发生分解或氧化反应,生成不同的产物。

8. D 必刷知识 ⊙ 盐类水解平衡、水解常数计算

【解析】 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KX 溶液中, $\text{X}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HX} + \text{OH}^-$,未稀释时, $\text{pH} = 11$,故 $c(\text{OH}^-) = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx c(\text{HX})$,
 $c(\text{X}^-) \approx 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_h(\text{X}^-) = \frac{c(\text{HX}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{X}^-)} \approx 5 \times 10^{-6}$,

A 正确; $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KX 溶液稀释 10 倍后, $c(\text{K}^+) = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,由元素守恒可知 $c(\text{K}^+) = c(\text{X}^-) + c(\text{HX}) = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,**B 正确**; KX、KY 溶液因 X^- 、 Y^- 水解显碱性,酸



的酸性越弱,对应酸根离子水解程度越强,等浓度时盐溶液的碱性越强,由题图可知等浓度时, KX 溶液的 pH 大于 KY 溶液的 pH ,说明 X^- 水解能力强于 Y^- ,酸性: $HY > HX$,即 HY 溶液可以与 KX 溶液反应, **C 正确**;由电荷守恒可知 $c(K^+) + c(H^+) = c(OH^-) + c(X^-)$, $c(K^+) + c(H^+) = c(OH^-) + c(Y^-)$,两种溶液的初始浓度相同, $c(K^+)$ 相等,由题图可知,等浓度时 KX 溶液的 pH 大于 KY 溶液的 pH ,即 KX 溶液的 $c(H^+)$ 较小,故 KX 溶液中离子总浓度较小, **D 错误**。

9. C 必刷知识 ①盐溶液中粒子浓度大小的比较、电离平衡常数和水的电离程度

题图解读 M 点正好生成 $NaHA$, N 点溶液溶质为 Na_2A ;

$$H_2A \text{ 的 } K_{a1} > K_{a2}, K_{a1} = \frac{c(H^+)c(HA^-)}{c(H_2A)}, K_{a2} = \frac{c(H^+)c(A^{2-})}{c(HA^-)},$$

$$c(H^+) \text{ 浓度相同时, } \frac{c(HA^-)}{c(H_2A)} > \frac{c(A^{2-})}{c(HA^-)}, -\lg \frac{c(HA^-)}{c(H_2A)} <$$

$$-\lg \frac{c(A^{2-})}{c(HA^-)}, m \text{ 曲线代表 } -\lg \frac{c(HA^-)}{c(H_2A)} \text{ 与 } pH \text{ 关系, } n \text{ 曲线代}$$

$$\text{表 } -\lg \frac{c(A^{2-})}{c(HA^-)} \text{ 与 } pH \text{ 关系。}$$

【解析】 N 点溶液溶质为 Na_2A , A^{2-} 只水解,促进水的电离,故 N 点水的电离程度更大, **A 错误**;根据电荷守恒: $2c(A^{2-}) + c(HA^-) + c(OH^-) = c(Na^+) + c(H^+)$, M 点为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $NaHA$ 溶液,滴加 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $NaOH$ 溶液时, $c(Na^+)$ 不变, $c(H^+)$ 减小, $2c(A^{2-}) + c(HA^-) + c(OH^-)$ 的值减小, **B 错误**;由 $pH=0$ 时 m 、 n 曲线对应的 $-\lg X$ 可得 H_2A 的 $K_{a1} = 10^{-1.4}$ 、 $K_{a2} = 10^{-6.7}$,浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2A 、 $NaHA$ 的混合液中, HA^- 的水解常数 $K_h = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{10^{-1.4}} = 10^{-12.6}$, H_2A 的电离程度远大于 HA^- 的水解程度,故混合溶液中 $c(HA^-) > c(H_2A)$, **C 正确**; N 点溶液溶质为 Na_2A ,质子守恒为 $c(H^+) + c(HA^-) + 2c(H_2A) = c(OH^-)$, **D 错误**。

10. D 必刷知识 ②电离平衡常数的相关计算

思路分析 设两种酸均用 HA 表示,随着 pH 的增大,酸分子 HA 数目减小、酸分子的分布系数减小, A^- 数目增加、 A^- 的分布系数增大。

【解析】根据电离常数表达式和 M 、 N 两点数据可知两种酸的 K_a 分别为 $10^{-2.87}$ 和 $10^{-4.2}$,结合 $ClCH_2COOH$ 的电离常数大于 $PhCOOH$ 可知, $K_a(ClCH_2COOH) = 10^{-2.87}$, $K_a(PhCOOH) = 10^{-4.2}$,则图像中 L_1 代表 $\delta(ClCH_2COOH)$, L_2 代表 $\delta(ClCH_2COO^-)$, L_3 代表 $\delta(PhCOOH)$, L_4 代表 $\delta(PhCOO^-)$, **A 错误**; $K_a(ClCH_2COOH) = 10^{-2.87}$,其数量级为 10^{-3} , **B 错误**;设 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $PhCOOH$ 溶液中 $c(H^+) = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,根据电离常数表达式可知, $\frac{x^2}{0.1-x} \approx 10x^2 = 10^{-4.2}$, $x \approx 10^{-2.6}$, $pH \approx 2.6$, **C 错误**;根据图像,结合元素守恒, Q 点体



系中, $c(\text{PhCOOH}) + c(\text{PhCOO}^-) = c(\text{ClCH}_2\text{COOH}) + c(\text{ClCH}_2\text{COO}^-)$, 由于 Q 点溶液中 $c(\text{ClCH}_2\text{COO}^-) = c(\text{PhCOOH})$, 所以 $c(\text{ClCH}_2\text{COOH}) = c(\text{PhCOO}^-)$, **D 正确**。

11. C 必刷知识

盐溶液中离子浓度大小的比较、电离平衡常数

题图解读 从图中可知, a 到 c 溶液的电导率逐渐减小, 则溶液中离子浓度逐渐减小, 结合两种反应物可知, a 到 b 发生反应的化学方程式为 $\text{NaHC}_2\text{O}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{BaC}_2\text{O}_4 \downarrow + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$, b 点时, 钡离子沉淀完全, 加入 NaHC_2O_4 溶液体积为 10 mL , 物质的量为 0.001 mol , 则生成氢氧化钠 0.001 mol , b 到 c 随着 NaHC_2O_4 的继续加入, NaOH 与 NaHC_2O_4 反应生成草酸钠和水, 化学方程式为 $\text{NaHC}_2\text{O}_4 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, c 点时生成草酸钠的物质的量为 0.001 mol 。 c 到 d 加入 NaHC_2O_4 溶液后不发生反应, 加入的 NaHC_2O_4 的物质的量为 0.001 mol 。

【解析】 观察电导率曲线可知, 过了 c 点后继续加入草酸氢钠溶液时, 溶液中实际上是有更多的 Na^+ 、 HC_2O_4^- 等离子导电, 无法说明 HC_2O_4^- 的导电能力比 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 强, **A 错误**; $K_{a1} =$

$$\frac{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}, K_{a2} = \frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}, K_{a1}K_{a2} =$$

$$\frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \cdot c^2(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}, \text{则} \frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{c(\text{H}^+)}, b \text{ 到 } c \text{ 过程}$$

中氢氧化钠逐渐被消耗, 碱性逐渐减弱, 氢离子浓度逐渐增大, 则在该过程中该比值应减小而非增大, **B 错误**; 根据题图解读, b 点溶液中溶质为 NaOH 和少量 BaC_2O_4 , 此时的溶液为 BaC_2O_4 的饱和溶液, 根据 b 点钡离子浓度为 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可求得 $K_{sp}(\text{BaC}_2\text{O}_4) = 10^{-8}$, c 点溶液中草酸根离子的物质的量为 0.001 mol , 浓度为 $\frac{0.001 \text{ mol}}{0.12 \text{ L}}$, 则

$$c(\text{Ba}^{2+}) = \frac{K_{sp}(\text{BaC}_2\text{O}_4)}{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})} = \frac{10^{-8}}{\frac{0.001}{0.12}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

C 正确; 根据题图解读, d 点溶液中溶质为 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 NaHC_2O_4 , 且两者的物质的量均为 0.001 mol , 即两者的浓度相等, 根据草酸一、二两级电离常数可知, 草酸根离子的水

解平衡常数为 $\frac{K_w}{K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = 10^{-10}$, 草酸氢根离子的水解常

数为 10^{-12} , 即草酸氢根离子的电离程度远大于草酸根离子和草酸氢根离子的水解程度, 则溶液中 $c(\text{Na}^+) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, **D 错误**。

12. C 必刷题型

根据实验操作和现象分析溶液中粒子浓度

【解析】 实验 1 中, 标准状况下 112 mL 二氧化硫的物质的量

$$\text{为} \frac{0.112 \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.005 \text{ mol}, 10 \text{ mL } 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ 氢氧化钠}$$

溶液中氢氧化钠的物质的量为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.01 \text{ L} =$



0.01 mol, 0.005 mol 二氧化硫与含有 0.01 mol 氢氧化钠的溶液恰好反应得到亚硫酸钠溶液, 亚硫酸钠溶液中存在质子守恒: $c(\text{OH}^-) = 2c(\text{H}_2\text{SO}_3) + c(\text{H}^+) + c(\text{HSO}_3^-)$, **A 错误**;

溶液 $\text{pH} = 7$, 由 $K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3) = \frac{c(\text{SO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HSO}_3^-)}$ 可得

$$\frac{c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)} = \frac{K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3)}{c(\text{H}^+)} = \frac{1.02 \times 10^{-7}}{1.0 \times 10^{-7}} = 1.02, \text{ 溶液中}$$

$c(\text{HSO}_3^-) < c(\text{SO}_3^{2-})$, **B 错误**; 实验 3 中, 标准状况下 224 mL

二氧化硫的物质的量为 $\frac{0.224 \text{ L}}{22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.01 \text{ mol}$, 0.01 mol

二氧化硫与含有 0.01 mol 氢氧化钠的溶液恰好反应得到亚硫酸氢钠溶液, 溶液中存在的电荷守恒关系为 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{OH}^-)$, 存在的元素守恒关系为

$c(\text{Na}^+) = c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{SO}_3)$, 两式联立可得

$c(\text{Na}^+) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HSO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{SO}_3)$, 则溶液中

$c(\text{Na}^+) < c(\text{H}^+) + c(\text{HSO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{SO}_3)$, **C 正确**; 实验 4 中发生

的反应为亚硫酸氢钠溶液与少量氢氧化钡溶液反应生成亚硫酸钡沉淀、亚硫酸钠和水, 反应的离子方程式为 $2\text{HSO}_3^- + 2\text{OH}^- + \text{Ba}^{2+} = \text{BaSO}_3 \downarrow + \text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$, **D 错误**。

13. C 必刷知识

①盐的水解常数、盐溶液中粒子浓度大小的关系等

【解析】 HAsO_4^{2-} 的水解方程式为 $\text{HAsO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{OH}^-$, 其水解平衡常数表达式为

$$\frac{c(\text{H}_2\text{AsO}_4^-) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{HAsO}_4^{2-})}, \text{A 正确};$$

H_3AsO_4 为三元弱酸, 多元弱酸的电离以第一步电离为主, 根据表格可知, $K_{a1} = \frac{c(\text{H}_2\text{AsO}_4^-) c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_3\text{AsO}_4)} \approx \frac{c^2(\text{H}^+)}{0.1}$, 则

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{0.1 \times 6.3 \times 10^{-3}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \sqrt{6.3 \times 10^{-2}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

即 $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) \approx -\lg(\sqrt{6.3 \times 10^{-2}}) \approx 1.6$, **B 正确**;

H_3AsO_4 的 $K_{a2} > K_h(\text{H}_2\text{AsO}_4^-) = \frac{K_w}{K_{a1}}$, 即常温下, H_2AsO_4^- 的电离程度大于水解程度, NaH_2AsO_4 溶液显酸性, 故向

0.1 mol · L⁻¹ 的 NaH_2AsO_4 溶液中滴加酚酞, 溶液不变红, **C 错误**; 由元素守恒可知, 0.1 mol · L⁻¹ 的 Na_3AsO_4 溶液中:

$c(\text{Na}^+) = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}_3\text{AsO}_4) + c(\text{H}_2\text{AsO}_4^-) + c(\text{HAsO}_4^{2-}) + c(\text{AsO}_4^{3-}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由电荷守恒可知: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{H}_2\text{AsO}_4^-) + 2c(\text{HAsO}_4^{2-}) + 3c(\text{AsO}_4^{3-})$, 则有

$c(\text{HAsO}_4^{2-}) + 2c(\text{AsO}_4^{3-}) + c(\text{OH}^-) - c(\text{H}_3\text{AsO}_4) - c(\text{H}^+) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, **D 正确**。

14. A 必刷题型

①水解常数和电离常数计算

【解析】 H_2GeO_3 是二元弱酸, 溶液中存在电离平衡: $\text{H}_2\text{GeO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HGeO}_3^-$, $\text{HGeO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{GeO}_3^{2-}$, 则 $K_{a1}(\text{H}_2\text{GeO}_3) =$

$$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HGeO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{GeO}_3)}, K_{a2}(\text{H}_2\text{GeO}_3) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{GeO}_3^{2-})}{c(\text{HGeO}_3^-)}, \text{ 则}$$

$$-\lg \frac{c(\text{HGeO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{GeO}_3)} = -\lg \frac{K_{a1}(\text{H}_2\text{GeO}_3)}{c(\text{H}^+)} = -\text{pH} - \lg K_{a1}(\text{H}_2\text{GeO}_3),$$



$$-\lg \frac{c(\text{GeO}_3^{2-})}{c(\text{HGeO}_3^-)} = -\lg \frac{K_{a2}(\text{H}_2\text{GeO}_3)}{c(\text{H}^+)} = -\text{pH} - \lg K_{a2}(\text{H}_2\text{GeO}_3), \text{ 由}$$

于 $K_{a1}(\text{H}_2\text{GeO}_3) > K_{a2}(\text{H}_2\text{GeO}_3)$, 则 $-\lg K_{a2}(\text{H}_2\text{GeO}_3) > -\lg K_{a1}(\text{H}_2\text{GeO}_3)$, 常温下 $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, pOH 相同, 即 pH 相同时, $-\text{pH} - \lg K_{a2}(\text{H}_2\text{GeO}_3) > -\text{pH} - \lg K_{a1}(\text{H}_2\text{GeO}_3)$, 图中 pOH 相同时 L_2 对应的横坐标数值大, 故 L_2 表示 pOH 与

$$-\lg \frac{c(\text{GeO}_3^{2-})}{c(\text{HGeO}_3^-)} \text{ 的关系, } L_1 \text{ 表示 } \text{pOH} \text{ 与 } -\lg \frac{c(\text{HGeO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{GeO}_3)} \text{ 的关}$$

系, **A 正确**; 向 Na_2GeO_3 溶液中滴加盐酸, 根据电荷守恒, 可得 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{GeO}_3^{2-}) + c(\text{HGeO}_3^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$, 溶液呈中性时 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 则 $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{GeO}_3^{2-}) + c(\text{HGeO}_3^-) + c(\text{Cl}^-)$, **B 错误**; 由 a 点数据可知,

$$\text{pOH} = 12, \text{ 即 } c(\text{H}^+) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ 此时 } -\lg \frac{c(\text{HGeO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{GeO}_3)} =$$

$$6.7, \text{ 则 } \frac{c(\text{HGeO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{GeO}_3)} = 10^{-6.7} = 10^{0.3} \times 10^{-7} \approx 2 \times 10^{-7}, \text{ 故}$$

$$K_{a1}(\text{H}_2\text{GeO}_3) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HGeO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{GeO}_3)} \approx 0.01 \times 2 \times 10^{-7} = 2 \times$$

10^{-9} , 数量级为 10^{-9} , **C 错误**; 由 b 点数据可知, $c(\text{H}^+) =$

$$0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ 时 } -\lg \frac{c(\text{GeO}_3^{2-})}{c(\text{HGeO}_3^-)} = 10.7, \text{ 则 } \frac{c(\text{GeO}_3^{2-})}{c(\text{HGeO}_3^-)} =$$

$$10^{-10.7} = 10^{0.3} \times 10^{-11} \approx 2 \times 10^{-11}, K_{a2}(\text{H}_2\text{GeO}_3) =$$

$$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{GeO}_3^{2-})}{c(\text{HGeO}_3^-)} \approx 0.01 \times 2 \times 10^{-11} = 2 \times 10^{-13}, \text{HGeO}_3^- \text{ 的水解}$$

$$\text{常数 } K_h = \frac{K_w}{K_{a1}(\text{H}_2\text{GeO}_3)} \approx \frac{1.0 \times 10^{-14}}{2 \times 10^{-9}} = 5 \times 10^{-6} > K_{a2}(\text{H}_2\text{GeO}_3),$$

故 NaHGeO_3 溶液中: $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, **D 错误**。

真题风向练

15.D 必刷知识 ⊙ 盐类水解规律理解及应用

【解析】 实验 1 所得溶液为 H_2SO_3 溶液, 存在电荷守恒:

$$c(\text{H}^+) = c(\text{HSO}_3^-) + 2c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-), \text{ 故 } c(\text{H}^+) > c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{SO}_3^{2-}), \text{A 错误}; \text{pH} = 4 \text{ 时}, c(\text{H}^+) = 10^{-4} \text{ mol} \cdot$$

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

$$\frac{K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3)}{c(\text{H}^+)} = \frac{6.2 \times 10^{-8}}{10^{-4}} = 6.2 \times 10^{-4} < 1, \text{ 则 } c(\text{SO}_3^{2-}) <$$

$c(\text{HSO}_3^-)$, **B 错误**; 由 B 项分析知, 实验 2 所得溶液中溶质

主要为 NaHSO_3 , 蒸干、灼烧会使 NaHSO_3 分解并被氧化, 最

终得到 Na_2SO_4 固体, **C 错误**; 将 SO_2 通入酸性 KMnO_4 溶液

中发生反应 $5\text{SO}_2 + 2\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 5\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}^+$, 当

溶液恰好褪色时 MnO_4^- 恰好完全反应, 根据离子方程式可

得 $2\text{Mn}^{2+} \sim 5\text{SO}_4^{2-}$, 故溶液中 $c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{Mn}^{2+})$, **D 正确**。

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



专题5 电解质溶液中的三大守恒及其应用



进阶突破练

1. A 必刷知识 ①盐类水解规律理解及应用、盐溶液中微粒浓度关系的判断

【解析】 a 点处 $V(\text{NaOH}) = 0 \text{ mL}$, 即此时为 NH_4HSO_4 溶液, 溶液中存在反应: $\text{NH}_4\text{HSO}_4 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$, $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$, $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, 综上分析 $c(\text{H}^+) > c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{OH}^-)$, **A 正确**; b 点处 $V(\text{NaOH}) = 100 \text{ mL}$, NH_4HSO_4 和 NaOH 反应恰好生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 Na_2SO_4 和水, NH_4^+ 发生水解反应会促进水电离, c 点 $\text{pH} = 7$, 溶液呈中性, 此时溶液中存在 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 会抑制 NH_4^+ 水解, 故水的电离程度: $b > c$, **B 错误**; 据电荷守恒可得 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + 2c(\text{SO}_4^{2-})$, 且 c 点溶液显中性, 即 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 故 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{Na}^+) = 2c(\text{SO}_4^{2-})$, **C 错误**; e 点处 $V(\text{NaOH}) = 200 \text{ mL}$, 此时溶液中含有 Na^+ , 根据电荷守恒有 $c(\text{Na}^+) + c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + 2c(\text{SO}_4^{2-})$, **D 错误**。

2. D 必刷题型 ②电离平衡常数及应用、盐溶液中粒子浓度大小的比较

思路分析

乙二胺为二元弱碱, 溶液的 pH 越小, 溶液酸性越强, 越促进 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 电离, 则溶液中 $c\{\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3\}^{2+}$ 越大, 溶液的 pH 越大, 溶液中 $c[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]$ 越大, 根据图知, 曲线 I、II、III 代表的微粒分别为 $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^{2+}$ 、 $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^+$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$; n 点 $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^{2+}$ 和 $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^+$ 浓度相等, $\text{pH} = 8.5$, $c(\text{OH}^-) = 10^{-5.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{b2} = \frac{c(\text{OH}^-) \times c\{\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3\}^{2+}}{c\{\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3\}^+} =$

$$c(\text{OH}^-) = 10^{-5.5}, \text{曲线 I 和 III 的交点 } p \text{ 点代表 } [\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^{2+} \text{ 和 } \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 \text{ 浓度相等, } p \text{ 点的 } \text{pH} \text{ 为 } 10.5, c(\text{OH}^-) = 10^{-3.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, K_{b1}K_{b2} = \frac{c(\text{OH}^-) \times c\{\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3\}^+}{c[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]} \times \frac{c(\text{OH}^-) \times c\{\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3\}^{2+}}{c\{\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3\}^+} = \frac{c^2(\text{OH}^-) \times c\{\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3\}^{2+}}{c[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]} = c^2(\text{OH}^-) = (10^{-3.5})^2 = 10^{-7}, K_{b1} = \frac{10^{-7}}{K_{b2}} = \frac{10^{-7}}{10^{-5.5}} = 10^{-1.5}。$$

【解析】根据思路分析可知, 曲线 III 代表的微粒为 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, **A 正确**; 根据思路分析可知, $K_{b1} = 10^{-1.5}$, K_{b1} 的数量级为 10^{-2} , **B 正确**; m 、 n 、 p 三点对应的水溶液中, $c\{\text{NH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3\}^{2+}$ 逐渐减小, $c\{\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3\}^+$ 逐渐增大, 且前者的水解能力大于后者, p 点盐对水的电离促进



作用最弱,水的电离程度最小, **C 正确**; $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^+$ 的水解常数 $K_h = \frac{K_w}{K_{b1}} = \frac{10^{-14}}{10^{-1.5}} = 10^{-12.5} < K_{b2} = 10^{-5.5}$, 电离程度大于水解程度, 则 $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^{2+}$ 浓度大于 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 浓度, **D 错误**。

3. D 必刷知识 ①盐溶液中微粒间的三大守恒, 盐溶液中粒子浓度关系等

【解析】在持续通入 N_2 的氛围下, 将 0.1 mol CuCl 固体投入未知浓度的 1 L 氨水中, 先后发生 ① $\text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+(\text{aq})$, ② $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{aq})$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+$ 的平衡浓度呈先增大后减小的趋势, **A 正确**; 方程式 ① $\text{Cu}^+(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+(\text{aq}) \quad K_1 = 10^{5.9}$, ② $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+(\text{aq}) + \text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{aq}) \quad K_2 = 10^{4.3}$, 根据 ①+② 得到 $\text{Cu}^+(\text{aq}) + 2\text{NH}_3(\text{aq}) \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{aq}) \quad K = K_1 \times K_2 = \frac{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+\}}{c(\text{Cu}^+) \times c^2(\text{NH}_3)} = 10^{5.9} \times 10^{4.3} = 10^{10.2}$, 所得溶液中 Cu^+ 与 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的浓度相等, 则 $c(\text{NH}_3) = 10^{-5.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, **B 正确**; 若观察到溶液变为淡蓝色, 说明有一部分 Cu^+ 被氧化成 Cu^{2+} , 应重做实验并增加 N_2 通入量, **C 正确**; 溶液中存在电荷守恒: $c(\text{Cu}^+) + c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+\} + c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+\} + c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$, 元素守恒: $c(\text{Cu}^+) + c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^+\} + c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+\} = c(\text{Cl}^-)$, 两式相减得到 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, **D 错误**。

4. B 必刷知识 ①常数计算、电荷守恒

思路分析

对于平衡: $\text{FeO}_4^{2-} \xrightleftharpoons{K_1} \text{HFeO}_4^- \xrightleftharpoons{K_2} \text{H}_2\text{FeO}_4 \xrightleftharpoons{K_3} \text{H}_3\text{FeO}_4^+$, 增大氢离子浓度, 平衡右移, 横坐标表示 pOH , pOH 越大, 氢氧根离子浓度越小, 氢离子浓度越大, 因此 I 表示 FeO_4^{2-} 的变化曲线, II 表示 HFeO_4^- 的变化曲线, III 表示 H_2FeO_4 的变化曲线, IV 表示 H_3FeO_4^+ 的变化曲线。

【解析】III 代表 H_2FeO_4 的变化曲线, **A 正确**; a 点时, $\text{pOH} = 1.6$, 则 $\text{pH} = 12.4$, $c(\text{HFeO}_4^-) = c(\text{FeO}_4^{2-})$, $K_1 = \frac{c(\text{HFeO}_4^-)}{c(\text{FeO}_4^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{1}{c(\text{H}^+)} = 10^{12.4}$, 同理, 由 b 点和 c 点可求出 $K_2 = 10^{8.8}$, $K_3 = 10^{6.7}$, 则 $\frac{K_2}{K_1} < \frac{K_3}{K_2}$, **B 错误**; 由曲线 II、IV 的交点可得 $c(\text{H}_3\text{FeO}_4^+) = c(\text{HFeO}_4^-)$, $K_3 \cdot K_2 = \frac{c(\text{H}_3\text{FeO}_4^+)}{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{HFeO}_4^-)} = 10^{6.7} \times 10^{8.8}$, $c(\text{H}^+) = 10^{-7.75} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即该点 $\text{pH} = 7.75$, $\text{pOH} = 6.25$, 由题图可知, $\text{pH} = 7$ 的溶液中: $c(\text{H}_2\text{FeO}_4) > c(\text{H}_3\text{FeO}_4^+) > c(\text{HFeO}_4^-)$, **C 正确**; a 点溶液中存在电荷守恒: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}_3\text{FeO}_4^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{FeO}_4^{2-}) + c(\text{HFeO}_4^-) + 2c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 由于 $c(\text{FeO}_4^{2-}) = c(\text{HFeO}_4^-)$, 故 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}_3\text{FeO}_4^+) + c(\text{H}^+) = 3c(\text{FeO}_4^{2-}) + 2c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, **D 正确**。

5. D 必刷题型 ①盐溶液中微粒间的守恒原理、盐溶液中粒子



浓度大小的比较

思路分析

如题图所示,随着 $\frac{n(\text{NaOH})}{n(\text{H}_2\text{A})}$ 增大, H_2A 逐渐转化为 HA^- ,再转化为 A^{2-} ,所以曲线 I 表示 $\delta(\text{H}_2\text{A})$ 的变化曲线,曲线 II 表示 $\delta(\text{HA}^-)$ 的变化曲线,曲线 III 表示 $\delta(\text{A}^{2-})$ 的变化曲线。

【解析】当 $\frac{n(\text{NaOH})}{n(\text{H}_2\text{A})} = 0.5$ 时, $\text{pH} \neq 7$,即 n 不等于 7, A 错误;

由思路分析可知,曲线 I 表示的是 $\delta(\text{H}_2\text{A})$ 随 $\frac{n(\text{NaOH})}{n(\text{H}_2\text{A})}$ 的

变化曲线, B 错误;当 $\frac{n(\text{NaOH})}{n(\text{H}_2\text{A})} = 1.5$ 时,溶液中溶质为等物

质的量的 NaHA 和 Na_2A ,根据电荷守恒得 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{OH}^-)$,根据元素守恒得 $2c(\text{Na}^+) = 3[c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-})]$,联立可得 $c(\text{HA}^-) + 3c(\text{H}_2\text{A}) + 2c(\text{H}^+) = c(\text{A}^{2-}) + 2c(\text{OH}^-)$,整理可得 $c(\text{A}^{2-}) = c(\text{HA}^-) + 3c(\text{H}_2\text{A}) + 2c(\text{H}^+) - 2c(\text{OH}^-)$,此时溶液呈酸性, $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, $2c(\text{H}^+) - 2c(\text{OH}^-) > 0$,所以 $c(\text{A}^{2-}) >$

$3c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-)$, C 错误;当 $\frac{n(\text{NaOH})}{n(\text{H}_2\text{A})} = 2$ 时,溶液中溶质

为 Na_2A ,此时 $\delta(\text{A}^{2-})$ 大于 0.75, $\delta(\text{H}_2\text{A}) + \delta(\text{HA}^-)$ 小于 0.25,所以 $\frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-) + c(\text{H}_2\text{A})} > 3$, D 正确。

6. BC 必刷知识

①盐溶液中粒子浓度关系的判断、盐的水解常数

思路分析

用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 标准溶液滴定 20 mL 等浓度的三元酸 H_3A , H_3A 溶液中存在 $\text{H}_3\text{A} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{A}^-$,加入 NaOH 溶液,氢离子被消耗,平衡正向移动, H_3A 浓度减小, H_2A^- 浓度增大,因此 I 表示 $\lg \frac{c(\text{H}_2\text{A}^-)}{c(\text{H}_3\text{A})}$ 随 pH 的变化曲线,随着 NaOH 溶液继续加入,主反应为 $\text{H}_2\text{A}^- \rightleftharpoons \text{HA}^{2-} + \text{H}^+$, II 表示 $\lg \frac{c(\text{HA}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A}^-)}$ 随 pH 的变化曲线,最后主反应为 $\text{HA}^{2-} \rightleftharpoons \text{A}^{3-} + \text{H}^+$, III 表示 $\lg \frac{c(\text{A}^{3-})}{c(\text{HA}^{2-})}$ 随 pH 的变化曲线。

【解析】当加入 20 mL NaOH 溶液时,达到第一个滴定终点,此时溶液中溶质为 NaH_2A ,根据电荷守恒有 $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{H}_2\text{A}^-) + c(\text{OH}^-) + 2c(\text{HA}^{2-}) + 3c(\text{A}^{3-})$,根据元素守恒有 $c(\text{Na}^+) = c(\text{A}^{3-}) + c(\text{HA}^{2-}) + c(\text{H}_2\text{A}^-) + c(\text{H}_3\text{A})$,两式相减可得 $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_3\text{A}) = 2c(\text{A}^{3-}) + c(\text{HA}^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, A

正确;根据题图乙可知, $\text{pH} = 10$ 时, $\lg \frac{c(\text{HA}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A}^-)} = 2.8$,则 $K_{a2} =$

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

$10^{-9.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,溶液中溶质为 NaH_2A 、 Na_2HA ,溶液呈碱性,



水解大于电离,促进水的电离,即水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 大于 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, **B 错误**;当加入 40 mL NaOH 溶液时,溶液中溶质为 Na_2HA ,溶液呈碱性,说明 HA^{2-} 电离程度小于水解程度,则有 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HA}^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}_2\text{A}^-) > c(\text{H}^+)$, **C 错误**;根据题图乙可知, $\text{pH} = 14$ 时, $\lg \frac{c(\text{A}^{3-})}{c(\text{HA}^{2-})} = 1.64$, $K_{a3} = 10^{-12.36}$,同理,由 $\text{pH} = 4$,可得 $K_{a1} = 10^{-2.12}$,反应 $\text{H}_3\text{A} \rightleftharpoons 3\text{H}^+ + \text{A}^{3-}$ 的 $K = K_{a1} \times K_{a2} \times K_{a3} = 10^{-21.68}$,则当 $\text{pH} = 11$ 时, $\frac{c(\text{A}^{3-})}{c(\text{H}_3\text{A})} = \frac{K}{c^3(\text{H}^+)} = 10^{11.32}$, **D 正确**。

真题风向练

7. B 必刷知识 ①水溶液中的粒子平衡综合

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

关键点

完全,电离出大量的 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 $c(\text{H}^+) =$

$$c(\text{HSO}_4^-) + 2c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-), \text{A 错误}; \text{该反应的平衡常数}$$

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

$$\frac{K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3)}{K_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3)} = \frac{6.0 \times 10^{-8}}{1.2 \times 10^{-2}} = 5.0 \times 10^{-6}, \text{B 正确}; \text{NH}_4^+ \text{ 得到 1 个}$$

OH^- 生成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 得 1 个 H^+ 生成 HC_2O_4^- 、得 2 个 H^+ 生成 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$,水电离出的 H^+ 与 OH^- 浓度相等,即

$$c_{\text{水}}(\text{H}^+) = c_{\text{水}}(\text{OH}^-), \text{则溶液中存在质子守恒: } c_{\text{水}}(\text{OH}^-) =$$

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

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

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

8. C 必刷知识 ②盐溶液中微粒浓度的大小比较、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 $K_{\text{hl}}(\text{Mn}^{2+}) = 10^{-10.2}$, O 点对应溶液中含锰离子只有 Mn^{2+} 和 MnOH^+ , $\delta(\text{Mn}^{2+}) = 0.6$,则

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

$$\frac{\delta(\text{Mn}^{2+})}{\delta(\text{MnOH}^+)} \times K_{\text{hl}}(\text{Mn}^{2+}) = \frac{3}{2} \times 10^{-10.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{B 错误}; \text{结合 B}$$

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**。

第4节 沉淀溶解平衡



基础过关练

1. B 必刷知识 ①沉淀转化的反应方程式

【解析】向 CuSO_4 溶液中加入 NaCl 固体发生反应: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons [\text{CuCl}_4]^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$, **A 正确**; TiCl_4 与水混合加热制得

易错点

$\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: $\text{TiCl}_4 + (x+2)\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \downarrow + 4\text{HCl}$, **B 错误**; $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 检验 Fe^{2+} 时与 Fe^{2+} 反应生成蓝色沉淀, 离子方程式为 $\text{K}^+ + \text{Fe}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \rightleftharpoons \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$, **C 正确**; FeS 除去废水中的 Hg^{2+} 生成 HgS , 离子方程式为 $\text{FeS}(\text{s}) + \text{Hg}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{HgS}(\text{s})$, **D 正确**。

2. C 必刷知识 ②沉淀滴定原理的应用、沉淀转化等

【解析】滴定中 KSCN 溶液与过量的 AgNO_3 溶液反应生成 AgSCN 沉淀, 到达终点时 KSCN 与指示剂 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 反应生成红色 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, **A 正确**; 若先加指示剂, 指示剂中的 Fe^{3+} 会与 I^- 反应, 所以应该先加 AgNO_3 溶液, 再加入指示剂, **B 正确**; KSCN 溶液测定的是剩余 AgNO_3 的物质的量, 需根据 AgNO_3 的起始量与剩余量差计算碘离子的物质的量, **C 错误**; 由于 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 10^{-9.74} > K_{\text{sp}}(\text{AgSCN}) = 10^{-11.9}$, 用 KSCN 滴定过量的 Ag^+ 时, 会使 AgCl 沉淀发生转化, 因此该实验不适用于 Cl^- 含量测定, **D 正确**。

3. A 必刷题型 ③沉淀转化

【解析】根据常温下 $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) = 1.1 \times 10^{-10}$ 、 $K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3) = 2.6 \times 10^{-9}$, 向硫酸钡的悬浊液中加入饱和碳酸钠溶液, 当 $\frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{SO}_4^{2-})} > \frac{K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3)}{K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)}$ 时, 可发生沉淀转化, 充分搅拌后静置、分层, 由于 $K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3)$ 略大于 $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)$, 沉淀转化进行的程度较小, 可知下层难溶的固体中同时含有硫酸钡和碳酸钡, **A 正确**, **B、C 错误**; 当达到平衡时, 上层溶液中 $\frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} =$

$\frac{K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3)} = \frac{1.1 \times 10^{-10}}{2.6 \times 10^{-9}} < 1$, 则 $c(\text{SO}_4^{2-}) < c(\text{CO}_3^{2-})$, **D 错误**。

4. C 必刷知识 ④沉淀溶解平衡、溶度积常数计算

思路分析 强碱性溶液中 Zn 元素主要以 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 的形式存在, 则曲线①代表 $-\lg c\{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}\}$ 与 pH 的关系; 对曲线③, $\text{pH} = 7.0$ 时, $\text{pOH} = 7.0$, $-\lg c(\text{X}) = 3.0$, $c(\text{X}) = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K_{\text{sp}} = (10^{-7})^2 \times 10^{-3} = 10^{-17}$, 已知: 常温下, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的 $K_{\text{sp}} = 4.9 \times 10^{-17}$, 则曲线②、③分别代表 $-\lg c(\text{Fe}^{2+})$ 、 $-\lg c(\text{Zn}^{2+})$ 与 pH 的关系。



【解析】曲线①、②、③分别代表 $-\lg c\{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}\}$ 、 $-\lg c(\text{Fe}^{2+})$ 、 $-\lg c(\text{Zn}^{2+})$ 与 pH 的关系, **A 错误**; pH = 7.0 时, $-\lg c(\text{Zn}^{2+}) = 3.0$, 则 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的 $K_{\text{sp}} = (10^{-7})^2 \times 10^{-3} = 10^{-17}$, 数量级为 10^{-17} , **B 错误**; 常温下, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的 K_{sp} 比 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的小, 故 Zn^{2+} 先沉淀, **C 正确**; 由 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 可知, 向 $c\{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}\} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中加入等体积 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 过量, 仍有 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 剩余, **D 错误**。

5. C 必刷知识 ⑥沉淀转化等

【解析】 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{S}$ 溶液中, H_2S 、 H_2O 都能电离出氢离子, 所以氢离子浓度略大于 $c(\text{HS}^-)$, $K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) = 1.1 \times 10^{-7}$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{S}$ 溶液中 $c(\text{H}^+) \approx \sqrt{0.1 \times 1.1 \times 10^{-7}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 1.05 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由二级电离常数 $K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S}) = 1.3 \times 10^{-13}$ 可知, 溶液中硫离子浓度约为 $1.3 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由水的离子积常数可知, 溶液中氢氧根离子浓度约为 $9.5 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则溶液中离子浓度的大小关系为 $c(\text{H}^+) > c(\text{HS}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{S}^{2-})$, **A 错误**; 在 AgCl 悬浊液中存在平衡: $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, Ag^+ 会水解, 所以 $c(\text{Ag}^+) < c(\text{Cl}^-)$, **B 错误**; 在 AgCl 悬浊液中投入少量 ZnS (白色) 后, 固体逐渐变黑, 氯化银沉淀转化为硫化银沉淀, 反应的离子方程式为 $2\text{AgCl}(\text{s}) + \text{ZnS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$, **C 正确**; C 项的沉淀转化反应的平衡常数 $K = \frac{c(\text{Zn}^{2+}) \cdot c^2(\text{Cl}^-)}{c(\text{S}^{2-}) \cdot c^2(\text{Ag}^+)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{ZnS}) \cdot K_{\text{sp}}^2(\text{AgCl})}{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{S})} = \frac{2.5 \times 10^{-22} \times (1.8 \times 10^{-10})^2}{6.32 \times 10^{-50}} = \frac{2.5 \times 1.8^2}{6.32} \times 10^8 > 10^5$, 说明沉淀转化完全, 而反应物中 ZnS 少量, 则 ZnS 可以完全转化为 Ag_2S , **D 错误**。

6. C 必刷题型 ⑥溶解平衡与化工流程

思路分析 沉淀泥浆在空气中堆放后铜被氧化, 加入氢氧化钠溶液除去氯元素, 滤渣中加入稀硫酸浸取, 使得铜的氢氧化物转化为硫酸铜进入溶液, 蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、干燥得到胆矾; 剩余固体加入碳酸钠焙烧后水浸, 过滤分离出含钒元素的溶液, 加入氯化铵溶液沉钒得到 NH_4VO_3 。

【解析】空气中的氧气具有氧化性, 沉淀泥浆在空气中堆放, O_2 氧化 Fe^{2+} 生成 Fe^{3+} , Fe^{3+} 再与 Cu 反应生成 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} , 该过程周而复始, 使 Cu 全部溶解, 再加入 NaOH 溶液, 使 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 以氢氧化物的形式进入滤渣中, 再经 H_2SO_4 酸化, 此时调节 pH 使 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 溶解, 而 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 仍以沉淀的形式留在滤渣中, **A 正确**; 操作 A 从溶液中得到胆矾晶体, 操作依次为蒸发浓缩、冷却结晶、过滤、洗涤、干燥 (若蒸发结晶只能得到 CuSO_4), **B 正确**; 浸出液中 Cu^{2+} 的浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 若 pH = 5, pOH = 9, 则 $Q = c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) = 0.1 \times 10^{-18} = 10^{-19} > K_{\text{sp}}[\text{Cu}(\text{OH})_2] = 2.2 \times 10^{-20}$, 会继续生成氢氧化铜沉淀, **C 错误**; 沉钒时, 增大 NH_4Cl 溶液的浓度, 可促使平衡



$\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{VO}_3^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{VO}_3(\text{s})$ 向生成 NH_4VO_3 的方向移动,从而提高钒的回收率, **D 正确**。



进阶突破练

7. C 必刷知识 ①沉淀的溶解与生成、溶度积常数相关计算,物质分离、提纯综合应用

流程分析 向粗盐水中加 BaCl_2 溶液,除去 SO_4^{2-} ;滤渣 a 是硫酸钡,向滤液 a 中加氢氧化钠溶液、碳酸钠溶液,除去 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、过量的 Ba^{2+} ,滤渣 b 为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 和 BaCO_3 ;过滤后,向滤液 b 中加入稀盐酸,除去过量的氢氧化钠、碳酸钠,得到精制盐水。

【解析】根据流程分析,向滤液 a 中滴加 BaCl_2 溶液,无明显现象,说明 SO_4^{2-} 已沉淀完全, **A 正确**;根据流程分析,滤渣 b 为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 和 BaCO_3 , **B 正确**;当滤液 b 的 $\text{pH} = 12$ 时, OH^- 浓度为 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Mg}^{2+}) = \frac{K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2]}{c^2(\text{OH}^-)} = \frac{5.6 \times 10^{-12}}{10^{-4}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5.6 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, **C 错误**;向滤液 b 中滴加稀盐酸,用 pH 试纸检验,至溶液呈中性或微酸性,此时过量的 OH^- 、 CO_3^{2-} ,已被除尽, **D 正确**。

8. D 必刷知识 ①盐溶液中离子浓度大小的比较、沉淀溶解平衡的应用、溶度积常数相关计算等

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

【解析】由思路分析可知, $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{CrO}_4^{2-}) = (2 \times 10^{-4})^2 \times 10^{-4} = 4 \times 10^{-12}$, **A 错误**;题图中 L_2 代表的是 $-\lg c(\text{CrO}_4^{2-})$ 与 $V(\text{AgNO}_3)$ 的变化关系, **B 错误**; L_1 代表 $-\lg c(\text{Cl}^-)$ 与 $V(\text{AgNO}_3)$ 的变化关系,在 $V(\text{AgNO}_3) = 15.00 \text{ mL}$, AgNO_3 过量,故 P 点为 KNO_3 、 AgNO_3 的混合溶液, $n(\text{KNO}_3) : n(\text{AgNO}_3) = 2 : 1$ 则有 $c(\text{NO}_3^-) > c(\text{K}^+) > c(\text{Ag}^+)$, KNO_3 是强酸强碱盐,不水解, AgNO_3 是强酸弱碱盐,水解使溶液显酸性, $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$,但盐的水解是微弱的,主要以盐电离产生的离子存在,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**;根据题图可知,随着 AgNO_3 溶液不断滴入, L_1 曲线的 $-\lg c(\text{Cl}^-)$ 明显增大,即 $c(\text{Cl}^-)$ 明显减小,说明先生成 AgCl 沉淀,故先观察到有白色沉淀产生, **D 正确**。

9. B 必刷题型 ①用平衡常数解决实际问题

【解析】海洋与空气之间存在 CO_2 交换,则海洋中含碳无机物的量受酸碱性、水温、气压等影响,不是恒定不变的, **A 错误**;由

$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$ 可知, $\text{pH} = 9$ 时, $K_{\text{a}2} = \frac{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HCO}_3^-)} =$



4. 7×10^{-11} , 代入 $c(\text{H}^+)$ 可得 $\frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)} = 0.047$, **B 正确**; “钙

化”过程中 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 转化为 CaCO_3 、 CO_2 和 H_2O , 海水的 pH 降低, **C 错误**; 钙化后的海水为 CaCO_3 的饱和溶液,

则 $c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)}{c(\text{Ca}^{2+})} = \frac{3.4 \times 10^{-9}}{6.8 \times 10^{-3}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

D 错误。

10. D 必刷题型 ⊙ 沉淀溶解平衡图像分析

思路分析 已知 $K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3) > K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)$, 所以两者的饱和溶液中 $c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})$, 当 $c(\text{Ba}^{2+})$ 相同时, 则有 $c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{SO}_4^{2-})$, 即 $-\lg c(\text{CO}_3^{2-}) < -\lg c(\text{SO}_4^{2-})$, 故当 $-\lg c(\text{Ba}^{2+})$ 相同时, 表示 $-\lg c(\text{CO}_3^{2-})$ 的点在表示 $-\lg c(\text{SO}_4^{2-})$ 的点的下方, 因此曲线 I 为 BaCO_3 的沉淀溶解平衡曲线, 曲线 II 为 BaSO_4 的沉淀溶解平衡曲线。

【解析】 根据上述分析可知曲线 I 为 BaCO_3 的沉淀溶解平衡曲线, 根据图像可知当 $-\lg c(\text{Ba}^{2+}) = 5$ 时, $-\lg c(\text{CO}_3^{2-}) = 3.3$, 因此 $K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3) = c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) = 10^{-8.3} = 10^{0.7} \times 10^{-9} \approx 5 \times 10^{-9}$, **A 正确**; m 点在曲线 II 上, 表示 BaSO_4 的饱和溶液, 向 m 点饱和溶液中加入适量 BaCl_2 固体, 使 $c(\text{Ba}^{2+})$ 增大, $-\lg c(\text{Ba}^{2+})$ 减小, 此时仍为 BaSO_4 的饱和溶液, 对应的点仍在曲线 II 上, 因此 m 点溶液可能变为 n 点溶液, **B 正确**; 当溶液中 $-\lg c(\text{Ba}^{2+})$ 与 p 点溶液相同时, 饱和 BaCO_3 溶

关键点

液的 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 大于 p 点溶液的 $c(\text{CO}_3^{2-})$, 饱和 BaSO_4 溶液的 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 小于 p 点溶液的 $c(\text{SO}_4^{2-})$, 因此 p 点条件下能生成 BaSO_4 沉淀, 不能生成 BaCO_3 沉淀, **C 正确**; m 点为 BaSO_4 的饱和溶液, 则 $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) = 10^{-10}$, 用 Na_2CO_3 溶液处理 BaSO_4 时, 发生的反应为 $\text{BaSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{BaCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, 该反应的平衡常数 $K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} =$

$\frac{c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3)} = \frac{10^{-10}}{5 \times 10^{-9}} = 0.02$, 设每次处

理可进入溶液的 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可得三段式:



起始浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 1.8 0

转化浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ x x

平衡浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ $1.8 - x$ x

因此该反应的平衡常数 $K = \frac{x}{1.8 - x} = 0.02$, 解得 $x \approx 0.0353$,

46.6 g BaSO_4 的物质的量为 $\frac{46.6 \text{ g}}{233 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.2 \text{ mol}$, 即需要

让 0.2 mol SO_4^{2-} 进入溶液, 而 5 次处理后总共进入溶液的 $n(\text{SO}_4^{2-}) \approx 0.0353 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1 \text{ L} \times 5 = 0.1765 \text{ mol} < 0.2 \text{ mol}$, 则处理 5 次不能使 SO_4^{2-} 完全进入溶液, **D 错误**。

11. D 必刷题型 ⊙ 电离平衡与沉淀溶解平衡的图像分析



思路分析 随着 pH 的增大, $c(\text{H}_2\text{CO}_3)$ 逐渐减小, $c(\text{HCO}_3^-)$ 先增大后减小, $c(\text{CO}_3^{2-})$ 逐渐增大, 所以题图中左侧分布分数逐渐减小的曲线代表 $\delta(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 右侧分布分数逐渐增大的曲线代表 $\delta(\text{CO}_3^{2-})$, 分布分数先增大后减小的曲线代表 $\delta(\text{HCO}_3^-)$; 随着 pH 增大, $c(\text{CO}_3^{2-})$ 增大, $\text{MCO}_3(\text{s})$ 的沉淀溶解平衡逆向移动, 溶液中 $c(\text{M}^{2+})$ 减小, pM 增大; 随着 pH 增大, $c(\text{SO}_4^{2-})$ 不变, 对 $\text{MSO}_4(\text{s})$ 的沉淀溶解平衡无影响, 溶液中 $c(\text{M}^{2+})$ 不变, pM 不变, 所以曲线①表示 MSO_4 的变化曲线, 曲线②表示 MCO_3 的变化曲线。

【解析】由思路分析知, 曲线②表示 MCO_3 的变化曲线, **A 正确**; pH 为 6.37 时, $c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c(\text{HCO}_3^-)$, $c(\text{H}^+) = 10^{-6.37} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以 $K_{a1} = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 10^{-6.37}$, pH 为 x 时, $\delta(\text{H}_2\text{CO}_3) = 0.2$, $\delta(\text{HCO}_3^-) = 0.8$, $c(\text{H}^+) = 10^{-x} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K_{a1} = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{0.8 \times 10^{-x}}{0.2} = 10^{-6.37}$, $x = 6.97$, **B 正确**; a 点时, $c(\text{SO}_4^{2-}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{M}^{2+}) = 10^{-4.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以 $K_{sp} = c(\text{M}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-4.5} \times 0.01 = 10^{-6.5}$, 数量级为 10^{-7} , **C 正确**; 曲线①②的交点表示 $c(\text{M}^{2+})$ 相等, 若将 Na_2CO_3 溶液的浓度变为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 相同时, 溶液中的 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 比 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液的大, 则 pM 的值会变大, 所以曲线①②的交点将出现在 a 点左侧, **D 错误**。

12. C 必刷题型 ⊙ 沉淀转化与氧化还原反应的综合实验探究

【解析】向 CuSO_4 溶液中滴加 1 滴 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KSCN 溶液,

关键点

生成 $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-}$, 水溶液中, 黄色、蓝色混合使溶液呈绿色, 静置 2 h 后产生白色沉淀, 说明发生氧化还原反应: $\text{Cu}^{2+} + [\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{2-} \rightleftharpoons 2\text{CuSCN} \downarrow + (\text{SCN})_2$, **A 正确**; 根据①中现象可知, Cu^{2+} 先与 SCN^- 形成配合物, 溶液先变绿, 静置后产生白色沉淀, 说明生成白色沉淀 CuSCN 的氧化还原反应的反应速率较慢, **B 正确**; 由②可知, 结合 SCN^- 的能力: $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+}$, 由③中迅速生成白色沉淀, 振荡后红色消失可知, 结合 SCN^- 的能力: $\text{Cu}^+ > \text{Fe}^{3+}$, 故结合 SCN^- 的能力: $\text{Cu}^+ > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+}$, **C 错误**; ①中静置 2 h 有少量白色沉淀生成, ③中迅速生成白色沉淀, Fe^{2+} 促进了 Cu^{2+} 转化为 CuSCN , **D 正确**。

13. C 必刷题型 ⊙ 结合图像进行沉淀分析

【解析】当 pH = 10.25 时, $c(\text{H}^+) = 10^{-10.25} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据题图

甲可知, $c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{HCO}_3^-)$, $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{HCO}_3^-)} =$

$c(\text{H}^+) = 10^{-10.25}$, 则 CO_3^{2-} 的第一步水解平衡常数 $K_{h1} = \frac{K_w}{K_{a2}} =$

$10^{-3.75}$, 数量级为 10^{-4} , **A 错误**; 从题图乙可以看出 pH = 11、

$\lg c(\text{Mg}^{2+}) = -6$ 的点位于曲线 I 和曲线 II 的下方, 不会产生碳酸镁沉淀或氢氧化镁沉淀, **B 错误**; 从题图乙可以看出



$\text{pH}=9, \lg c(\text{Mg}^{2+})=-2$ 时, 该点位于曲线Ⅱ的上方, 会生成碳酸镁沉淀, 根据元素守恒, 溶液中 $c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, **C 正确**; 由题图甲可知, $\text{pH}=9$ 时溶

易错点

液中主要含碳的微粒是 HCO_3^- , 由题图乙可知, $\text{pH}=9, \lg c(\text{Mg}^{2+})=-1$ 时, 该点位于曲线Ⅰ和曲线Ⅱ的上方, 则碳酸镁和氢氧化镁两种沉淀均可生成, **D 错误**。

真题风向练

14. D 必刷知识 ① 电离平衡常数、溶度积常数相关计算

【解析】 该反应为 HCO_3^- 的水解反应, 则水解常数 $K =$

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

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

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

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

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

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

$$\text{推 的 方 法}, \frac{K_{a1} [K_{a2} c(\text{HCO}_3^-) + K_w]}{K_{a1} + c(\text{HCO}_3^-)} =$$

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

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

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

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

D 错误。

专题 6 沉淀相关平衡图像分析



进阶突破练

1. C 必刷知识 ① 溶度积规则及其应用、溶度积常数相关计算等

思路分析 已知 $K_{sp}[\text{Al}(\text{OH})_3] > K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3]$, 且 a, b

两点溶液的 pH 分别为 3.0、4.3, 说明曲线Ⅰ代表 Fe^{3+} , 曲线Ⅱ代表 Al^{3+} , 曲线Ⅲ代表 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 。故

$$K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 1 \times 10^{-5} \times (10^{-11})^3 = 10^{-38},$$

$$K_{sp}[\text{Al}(\text{OH})_3] = 1 \times 10^{-5} \times (10^{-9.7})^3 = 10^{-34.1}。$$

【解析】 由思路分析可知, 曲线Ⅲ代表 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 的变化情况, **A 正确**; 由思路分析可知, $K_{sp}[\text{Al}(\text{OH})_3] = 10^{-34.1}$, 即



$K_{sp}[\text{Al}(\text{OH})_3]$ 的数量级为 10^{-35} , **B 正确**; 计算可知

$$n(\text{NaOH}) = \frac{0.006 \text{ g}}{40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol}, \text{ 已知 } K_{sp}[\text{Al}(\text{OH})_3] >$$

$K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3]$, 故 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 先沉淀, Fe^{3+} 过量, 剩余

$$c(\text{Fe}^{3+}) = \frac{(0.001 - 1.5 \times 10^{-4}) \text{ mol}}{10 \times 10^{-3} \text{ L}} = 9.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = c(\text{Fe}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-) = 10^{-38}, c^3(\text{OH}^-) =$$

$$\frac{10^{-38}}{9.5 \times 10^{-2}} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^3, Q[\text{Al}(\text{OH})_3] = c(\text{Al}^{3+}) \cdot c^3(\text{OH}^-) =$$

$$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times \frac{10^{-38}}{9.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} < 10^{-34.1}, \text{ 故不会产生}$$

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀, **C 错误**; 反应的平衡常数 $K =$

$$\frac{c\{\text{Al}(\text{OH})_4\}^-}{c(\text{OH}^-)} = \frac{c\{\text{Al}(\text{OH})_4\}^- \cdot c^3(\text{OH}^-) \cdot c(\text{Al}^{3+})}{c^4(\text{OH}^-) \cdot c(\text{Al}^{3+})} =$$

$$K_{sp}[\text{Al}(\text{OH})_3] \times K_{\text{稳}} = 10^{-34.1} \times 1.1 \times 10^{33} = 1.1 \times 10^{-1.1}, \text{D 正确}。$$

2. C 必刷知识 ⊙ 盐溶液中离子浓度大小的比较、溶度积常数及电离平衡常数相关计算

思路分析 CaC_2O_4 饱和溶液中存在: $c(\text{Ca}^{2+}) \approx c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \approx$

$$\sqrt{K_{sp}(\text{CaC}_2\text{O}_4)} = \sqrt{10^{-8.63}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-4.315} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}。$$

通入 HCl , H^+ 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 反应先生成 HC_2O_4^- , 然后 H^+ 与 HC_2O_4^- 反应生成 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。对应到题图, 图像从右往左(不断通入 HCl , 溶液 pH 减小), $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 和 $\delta(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 逐渐减小, $c(\text{Ca}^{2+})$ 逐渐增大, $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ 和 $\delta(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ 先增大后减小, $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 和 $\delta(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 逐渐增大, 所以题图中曲线

I 表示 $\delta(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 变化, 曲线 II 表示 $\lg[c(\text{Ca}^{2+})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})]$ 变化, 曲线 III 表示 $\delta(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ 变化, 曲线 IV 表示 $\delta(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 变化。由题图可知, $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 时

$\text{pH} = 1.27$, 此时 $K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} \times c(\text{H}^+) =$

$$c(\text{H}^+) = 10^{-1.27}, \text{ 同理计算可得 } K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} \times$$

$$c(\text{H}^+) = 10^{-4.27}。$$

【解析】 由思路分析可知, **A 正确**; 由思路分析可知,

$$K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} \times c(\text{H}^+) = 10^{-4.27}, \text{ pH} = 5.5 \text{ 时计算}$$

$$\text{可得, } \frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} = 10^{1.23} > 10, \text{ 即 } \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \text{ 和 } \text{HC}_2\text{O}_4^- \text{ 的分布系数}$$

$$\text{关系 } \frac{\delta(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{\delta(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} > 10, \text{ B 正确; 由元素守恒可知 } c(\text{Ca}^{2+}) =$$

$$c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4), \text{ 由电荷守恒可知 } c(\text{H}^+) + 2c(\text{Ca}^{2+}) = 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-), \text{ 联立得}$$

$$c(\text{H}^+) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + 2c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-), \text{ 则 } c(\text{H}^+) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) +$$

$$2c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-), \text{ pH} = 1.27 \text{ 时 } c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) =$$



$c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 则 $c(\text{Cl}^-) > 3c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, **C 错误**; 总反应 $\text{CaC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{Ca}^{2+}$ 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{c^2(\text{H}^+)} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaC}_2\text{O}_4)}{K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \frac{10^{-8.63}}{10^{-1.27} \times 10^{-4.27}} = 10^{-3.09}$, **D 正确**。

3. C 必刷题型 ① 以对数图像考查 K_{sp}

思路分析 根据题意, SrF_2 浊液存在溶解平衡: $\text{SrF}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{F}^-(\text{aq})$, 用 HCl 调节浊液的 pH 存在平衡: $\text{H}^+ + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{HF}$, 由 $K_{\text{a}}(\text{HF}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{F}^-)}{c(\text{HF})}$ 可得 $\lg c(\text{F}^-) = \lg K_{\text{a}}(\text{HF}) + \lg \frac{c(\text{HF})}{c(\text{H}^+)}$, 随着 $\lg \frac{c(\text{HF})}{c(\text{H}^+)}$ 的增大, F^- 浓度增大 $[-\lg c(\text{F}^-)$ 减小], Sr^{2+} 浓度减小 $[-\lg c(\text{Sr}^{2+})$ 增大], 则 L_1 、 L_2 分别代表 $-\lg c(\text{F}^-)$ 、 $-\lg c(\text{Sr}^{2+})$ 与 $\lg \frac{c(\text{HF})}{c(\text{H}^+)}$ 的变化曲线。

【解析】 L_1 代表 $-\lg c(\text{F}^-)$ 与 $\lg \frac{c(\text{HF})}{c(\text{H}^+)}$ 的变化曲线, **A 正确**;

$K_{\text{sp}}(\text{SrF}_2) = c(\text{Sr}^{2+}) \cdot c^2(\text{F}^-)$, 取 $\lg \frac{c(\text{HF})}{c(\text{H}^+)} = 1.0$, 由 a 点坐标

可知 $-\lg c(\text{Sr}^{2+}) = 4.0$, 由 b 点坐标可知 $-\lg c(\text{F}^-) = 2.2$,

$K_{\text{sp}}(\text{SrF}_2) = 10^{-4} \times (10^{-2.2})^2 = 10^{-8.4}$, 数量级为 10^{-9} , **B 正确**; 由

题干中“用 HCl 调节 SrF_2 浊液的 pH ”可知, 体系中还有 Cl^- ,

则 a 点的溶液中存在电荷守恒 $2c(\text{Sr}^{2+}) + c(\text{H}^+) = c(\text{F}^-) +$

$c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$, **C 错误**; 由溶解平衡可知 $2c(\text{Sr}^{2+}) = c(\text{F}^-)$,

由平衡 $\text{H}^+ + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{HF}$ 可知, 溶解得到的 $c(\text{F}^-)$ 等于溶液中存

在的 $c(\text{F}^-)$ 与生成的 $c(\text{HF})$ 之和, 即溶液中存在 $2c(\text{Sr}^{2+}) =$

$c(\text{F}^-) + c(\text{HF})$, 由题图可知 c 点处 $c(\text{Sr}^{2+}) = c(\text{F}^-)$, 所以 c 点

的溶液中存在 $c(\text{HF}) = c(\text{F}^-)$, **D 正确**。

4. B 必刷知识 ② 酸碱中和滴定原理的应用

【解析】 温度不变, K_{sp} 不变, 故平衡时 $c_{\text{平}}(\text{Cl}^-)$ 不变, 滴定终

点不变, **A 错误**; 滴定等体积等浓度的 KBr 溶液, 与滴定 KCl

溶液所需要的硝酸银溶液体积相同, 且已知 $K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) <$

$K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$, 即滴定终点 $c(\text{Br}^-)$ 小, $-\lg c(\text{Br}^-)$ 大, ΔpX 变大,

W 点向 X 点方向移动, **B 正确**; 计算可知 $\frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cl}^-)} =$

$\frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) \cdot c(\text{Ag}^+)}$, $N \rightarrow L$ 过程中 $c(\text{Ag}^+)$ 改变, $\frac{c(\text{CrO}_4^{2-})}{c(\text{Cl}^-)}$ 改

变, **C 错误**; N 点滴定分数为 1.00, $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Cl}^-) = 10^{-4.87}$

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 为保证 Ag_2CrO_4 在 Cl^- 恰好完全反应后出现, 混合

液中指示剂浓度不宜超过 $\frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{c^2(\text{Ag}^+)} = \frac{10^{-11.7}}{(10^{-4.87})^2} \text{mol} \cdot$

$\text{L}^{-1} = 10^{-1.96} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, **D 错误**。

5. C 必刷题型 ③ K_{sp} 图像



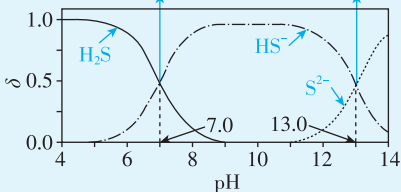
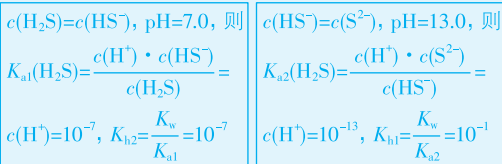
思路分析 向混合溶液中加入氢氧化钠溶液时, 溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 增大, pH 增大, 溶液中 $c(\text{Co}^{2+})$ 、 $c(\text{Pb}^{2+})$ 减小, $\frac{c(\text{R}^-)}{c(\text{HR})}$ 即 $\frac{K_a}{c(\text{H}^+)}$ 增大, 由 $K_{\text{sp}}[\text{Co}(\text{OH})_2] > K_{\text{sp}}[\text{Pb}(\text{OH})_2]$ 可知, 曲线 X、Y、Z 分别代表 $-\lg c(\text{Pb}^{2+})$ 、 $-\lg c(\text{Co}^{2+})$ 、 $-\lg \frac{c(\text{R}^-)}{c(\text{HR})}$ 与 pH 的关系; 由题图可知, 常温下, 溶液中 pH 为 10 时, 溶液中铅离子、亚钴离子的浓度分别为 $10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K_{\text{sp}}[\text{Pb}(\text{OH})_2] = 10^{-12} \times (10^{-4})^2 = 10^{-20}$, $K_{\text{sp}}[\text{Co}(\text{OH})_2] = 10^{-7} \times (10^{-4})^2 = 10^{-15}$; 溶液中 $-\lg \frac{c(\text{R}^-)}{c(\text{HR})}$ 为 0 时, 溶液 pH 为 5, 由 $K_a = \frac{c(\text{R}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HR})}$ 可知, $K_a = 10^{-5}$ 。

【解析】 曲线 X、Y、Z 分别代表 $-\lg c(\text{Pb}^{2+})$ 、 $-\lg c(\text{Co}^{2+})$ 、 $-\lg \frac{c(\text{R}^-)}{c(\text{HR})}$ 与 pH 的关系, **A 正确**; $K_{\text{sp}}[\text{Co}(\text{OH})_2] = 10^{-15}$, **B 正确**; a 点对应溶液的 pH 为 6.5, 溶液中 $\frac{c(\text{R}^-)}{c(\text{HR})} = \frac{K_a}{c(\text{H}^+)} = \frac{1.0 \times 10^{-5}}{1.0 \times 10^{-6.5}} > 1$, 则溶液中 $c(\text{R}^-) > c(\text{HR})$, **C 错误**; 题述反应的平衡常数 $K = \frac{c(\text{Co}^{2+})}{c(\text{Pb}^{2+})} = \frac{c(\text{Co}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-)}{c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-)} = \frac{K_{\text{sp}}[\text{Co}(\text{OH})_2]}{K_{\text{sp}}[\text{Pb}(\text{OH})_2]} = \frac{1.0 \times 10^{-15}}{1.0 \times 10^{-20}} = 1 \times 10^5$, **D 正确**。

真题风向练

6. C 必刷题型 ⊙ 酸碱中和滴定、溶解度比较、沉淀溶解平衡等

题图解读



【解析】 $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_2] = c(\text{Fe}^{2+}) \times c^2(\text{OH}^-) = 4.9 \times 10^{-17}$, 则 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 饱和溶液中 $c(\text{Fe}^{2+}) = \sqrt[3]{\frac{49}{4}} \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{sp}}(\text{FeS}) = c(\text{Fe}^{2+}) \times c(\text{S}^{2-}) = 6.3 \times 10^{-18}$, 则 FeS 饱和溶液中 $c(\text{Fe}^{2+}) = \sqrt{6.3} \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 且 $M(\text{FeS}) = 88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $M[\text{Fe}(\text{OH})_2] = 90 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则溶解度: $\text{FeS} < \text{Fe}(\text{OH})_2$, **A 错误**; 酚酞变色的 pH 范围为 8.2 ~ 10.0, 根据题图可知, 在此 pH 范围内时, 溶液含硫微粒中 HS^- 浓度最大, 此时 H_2S 未完全转化为 Na_2S , 而指示剂已变色, 则不可用酚酞作指示剂, **B**



错误;由题图解读可知, S^{2-} 的水解平衡常数 $K_{h1} = 10^{-1}$, 设 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}$ 溶液中 S^{2-} 水解率为 x , 则有 $\frac{(0.10x)^2}{0.10-0.10x} = 10^{-1}$, 解得 $x \approx 62\%$, **C 正确**; $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ FeCl}_2$ 溶液中加入等体积的 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}$ 溶液, 此时溶液中 $c(\text{FeCl}_2) = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Na}_2\text{S}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据 C 项分析可知, 此时溶液中 $c(S^{2-}) \approx 0.038 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{OH}^-) \approx 0.062 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀所需要的 $c(\text{Fe}^{2+}) = \frac{K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_2]}{c^2(\text{OH}^-)} \approx 1.3 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 生成 FeS 沉淀所需要的 $c(\text{Fe}^{2+}) = \frac{K_{sp}(\text{FeS})}{c(S^{2-})} \approx 1.7 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则反应初始生成的沉淀是 FeS 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$, **D 错误**。

专题 7 水溶液中的离子平衡图像分析



进阶突破练

1. C 必刷题型 ⊙ 水溶液中的双对数图像分析

思路分析 根据 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HC}_2\text{O}_4^-$ 、 $\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, pH 逐渐增大时, 先减小后增大的是 $\text{pc}(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$; pH 越大, $c(\text{H}^+)$ 越小, 则电离正向进行程度越大, 增大的曲线是 $\text{pc}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, 减小的曲线是 $\text{pc}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, 即曲线①、②、③分别表示 $\text{pc}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{pc}(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ 、 $\text{pc}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 。pH = 1.25 时, $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$, 可求得 $K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) \times c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = c(\text{H}^+) = 10^{-1.25}$, 同理, pH = 3.82 时, $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, 可求得 $K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 10^{-3.82}$, 据此分析解答。

【解析】由思路分析得, 曲线③表示 $\text{pc}(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 随 pH 的变化, **A 错误**; 由题图可知, b 点横坐标在 2 和 3 之间, 即 $2 < \text{pH} < 3$, **B 错误**; HC_2O_4^- 的电离常数为 $10^{-3.82}$, 水解常数 $K_h = \frac{K_w}{K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \frac{10^{-14}}{10^{-1.25}} = 10^{-12.75}$, HC_2O_4^- 的电离程度大于其水解程度, 因此 KHC_2O_4 溶液中 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, **C 正确**; 过程中溶液体积增大, $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) < a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, **D 错误**。

2. D 必刷题型 ⊙ 双对数曲线分析、电离平衡常数的应用

思路分析 pOH 越小, 碱性越强, $c(\text{A}^{2-})$ 越大, $c(\text{H}_2\text{A})$ 越小, 故 MX 所在曲线代表 A^{2-} , XY 所在曲线代表 HA^- , MY 所在曲线代表 H_2A , 剩余两条线分别是 H^+ 、 OH^- 。X 点时, $c(\text{HA}^-) = c(\text{A}^{2-})$, 则 H_2A 的 $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)} = c(\text{H}^+) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)} = 10^{-12.8}$; 同理, Y 点时, $c(\text{HA}^-) = c(\text{H}_2\text{A})$, 则 H_2A 的 $K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})} = c(\text{H}^+) = \frac{K_w}{c(\text{OH}^-)} = 10^{-9.8}$ 。



【解析】 M 点时, $c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{A}^{2-})$, $K_{a1} \times K_{a2} = \frac{c(\text{A}^{2-}) \cdot c^2(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{A})} = 10^{-22.6}$, 计算可得 $c(\text{H}^+) = 10^{-11.3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 11.3$, 则 $\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 2.7$, **A 正确**; $c(\text{A}^{2-})$ 水解促进水的电离, $X \rightarrow M \rightarrow Y \rightarrow N$ 过程, 由题图可知 $c(\text{A}^{2-})$ 逐渐减小, 水的电离程度逐渐减小, **B 正确**; 温度不变, K_{a2} 不变, 但 pH 减小时, 可知 $c(\text{HA}^-)$ 先增大后减小, $c(\text{A}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+) = K_{a2} \cdot c(\text{HA}^-)$ 先增大后减小, **C 正确**; N 点时, $c(\text{H}^+) = c(\text{HA}^-)$, 由电荷守恒可得 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$, 故 $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$, 则 $c(\text{Na}^+) > 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, **D 错误**。

3. C 必刷知识 ①酸碱中和滴定图像分析

【解析】 x 点处, $A_0 = 1.00$, 即 $\frac{V(\text{酸溶液})}{V(\text{碱溶液})} = 1.00$, NaOH 恰好被 HCl 反应完, 此时 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的浓度为 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{OH}^-) = 10^{-2.87} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} \approx \frac{10^{-2.87} \times 10^{-2.87}}{0.100} = 10^{-4.74}$, **A 错误**; x 点溶液溶质为 NaCl 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 随着反应进行, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 逐渐变为 NH_4Cl , NH_4Cl 发生水解反应促进水的电离, 即水的电离程度: $x < y < z$, **B 错误**; x 点溶液溶质为 NaCl 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 且两者浓度之比为 $1:1$, 此时溶液显碱性, 故离子浓度 $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+)$, **C 正确**; 类比 A 中分析可得, y 点溶液溶质为 NaCl 、 NH_4Cl 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 且三者浓度之比为 $2:1:1$, 此时溶液显碱性, 则 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 电离程度大于 NH_4Cl 水解程度, 且 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{Na}^+)$, 由元素守恒可知: $c(\text{Na}^+) = c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{NH}_4^+)$, 故 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{Na}^+) = c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{NH}_4^+)$, **D 错误**。

4. C 必刷知识 ②分布系数图像分析、电离平衡常数

思路分析

已知 HA 、 HB 、 HC 的酸性依次增强, 即滴加过程中, HC 优先反应, HA 最后反应。随着 NaOH 溶液的加入, 溶液的 pH 增大, $c(\text{HC})$ 、 $c(\text{HB})$ 、 $c(\text{HA})$ 会逐渐减小, $c(\text{C}^-)$ 、 $c(\text{B}^-)$ 、 $c(\text{A}^-)$ 逐渐增大, 所以曲线 L_1 、 L_3 、 L_4 分别表示 HC 、 HB 、 HA 与 pH 的关系, 曲线 L_2 、 L_5 、 L_6 分别表示 C^- 、 B^- 、 A^- 与 pH 的关系。由题图可知, a 点时 $c(\text{C}^-) = c(\text{HC})$ 时 $\text{pH} = 1.89$, 计算可得 $K_a(\text{HC}) = \frac{c(\text{C}^-)}{c(\text{HC})} \times c(\text{H}^+) = c(\text{H}^+) = 10^{-1.89}$, 同理根据 b 、 c 点计算可得 $K_a(\text{HB}) = 10^{-4.26}$, $K_a(\text{HA}) = 10^{-4.87}$, 据此分析解答。

【解析】 由思路分析可知, $K_a(\text{HA}) = 10^{-4.87}$, **A 正确**; 由思路分析可知, $K_a(\text{HC}) = 10^{-1.89}$, $K_h(\text{C}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{HC})} = \frac{10^{-14}}{10^{-1.89}} = 10^{-12.11} < K_a(\text{HC})$, 则浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HC 和 NaC 的混合溶液中 HC 的电离程度大于 C^- 的水解程度, 可得 $c(\text{C}^-) >$



$c(\text{HC}), c(\text{H}^+) < 10^{-1.89} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则混合溶液的 $\text{pH} > 1.89$, **B 正确**; 由思路分析可知, $K_a(\text{HA}) = 10^{-4.87}$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HA}$ 溶液中 $c(\text{H}^+) \approx c(\text{A}^-)$, 且 HA 的电离微弱, 则 $c(\text{H}^+) \approx \sqrt{c(\text{HA}) \cdot K_a(\text{HA})} = \sqrt{0.1 \times 10^{-4.87}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-2.935} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即 pH 约为 2.935, **C 错误**; 由题图可知, a, b, c 三点对应的溶液分别存在 $c(\text{C}^-) = c(\text{HC}), c(\text{B}^-) = c(\text{HB}), c(\text{A}^-) = c(\text{HA})$, 且 a, b, c 三点溶液的体积: $a < b < c$, 则 a, b, c 点对应的溶液中: $c(\text{C}^-) > c(\text{B}^-) > c(\text{A}^-)$, **D 正确**。

5. C 必刷知识

①盐溶液中粒子浓度大小的比较、盐的水解常数应用

【解析】 Na_2A 的第一步水解为 $\text{A}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA}^- + \text{OH}^-$, 水解

常数 $K_{h1} = \frac{c(\text{HA}^-) \times c(\text{OH}^-)}{c(\text{A}^{2-})}$, 由题图可知 Y 点时,

$\lg \frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)} = 0$, 即 $\frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)} = 1$, 则 $K_{h1} = \frac{c(\text{HA}^-) \times c(\text{OH}^-)}{c(\text{A}^{2-})} =$

$c(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)} = \frac{10^{-14}}{10^{-4.25}} = 10^{-9.75}$, 数量级为 10^{-10} , **A 错误**; 根

据 $\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{A}^{2-} + \text{H}^+$, $K_{a2} = \frac{c(\text{A}^{2-}) \times c(\text{H}^+)}{c(\text{HA}^-)}$, K_{a2} 只与温度有关,

X 点和 Y 点溶液 pH 不相同, $\frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{A}^{2-})}$ 不相等, Y 点和 Z 点溶

液中 pH 相等, $\frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{A}^{2-})}$ 相等, **B 错误**; 当 $V(\text{NaOH 溶液}) =$

15.00 mL 时, 溶液溶质为 Na_2A 和 NaHA , 且浓度比为 1:1,

根据元素守恒得 $2c(\text{Na}^+) = 3c(\text{H}_2\text{A}) + 3c(\text{HA}^-) + 3c(\text{A}^{2-})$, 根

据电荷守恒得 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{OH}^-)$,

联立两式得 $2c(\text{H}^+) + c(\text{HA}^-) + 3c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{A}^{2-}) + 2c(\text{OH}^-)$,

C 正确; 第一滴定终点为 M 点, 由题图可知溶液 $\text{pH} < 2.5$, 不

可选择甲基橙为指示剂, 第二滴定终点时为 Na_2A 溶液, 根据

元素守恒, 可得 $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{H}_2\text{A}) + 2c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-})$, 故

$c(\text{Na}^+) > c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-})$, **D 错误**。

6. D 必刷知识

①滴定指示剂选择、电离平衡常数及影响因素等

思路分析 由题图可知, M 点处, $c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c(\text{HCO}_3^-)$,

$\text{pH} = 6.37$, 计算可得 $K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{HCO}_3^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} =$

$c(\text{H}^+) = 10^{-6.37}$, 同理根据 N 点计算可得 $K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 10^{-10.25}$ 。

【解析】由思路分析可知, $K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 10^{-10.25}$, **A 正确**; 碳

酸氢钠溶液的 pH 为 8 左右, 由酚酞的 pH 变色范围可知,

选用酚酞作指示剂, 用盐酸标准溶液可准确滴定碳酸钠

溶液的浓度, **B 正确**; H_2CO_3 是二元弱酸, 在溶液中分步

电离, 以一级电离为主, 则 $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碳酸溶液中 $c(\text{H}^+) \approx$

$\sqrt{10^{-6.37} c} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)}$, 故 $c(\text{CO}_3^{2-}) =$



$$\frac{K_{a1} \cdot K_{a2} \cdot c(\text{H}_2\text{CO}_3)}{c^2(\text{H}^+)} \approx \frac{(10^{-6.37} \times 10^{-10.25}) \times c}{(\sqrt{10^{-6.37} c})^2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-10.25} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ 所以 } 0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ 的碳酸溶液稀释为 } 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ 溶液中碳酸根离子的浓度几乎不变, C 正确; 等浓度、等体积混合, 则 } 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ 碳酸氢钠溶液中, } c(\text{H}^+) \text{ 和 } c(\text{CO}_3^{2-}) \text{ 都约为 } \sqrt{10^{-10.25} \times 0.005} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 5.3 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ 则溶液中碳酸亚铁的离子积 } Q \approx \frac{10^{-2}}{2} \times 5.3 \times 10^{-7} > 2.0 \times 10^{-11}, \text{ 氢氧化亚铁的离子积 } Q \approx \frac{10^{-2}}{2} \times (\frac{10^{-14}}{5.3 \times 10^{-7}})^2 < 4.9 \times 10^{-17}, \text{ 故碳酸亚铁先沉淀, D 错误。}$$

7. D 必刷知识 ⊙影响水电离的因素、盐溶液中离子浓度大小的比较、盐的水解常数的应用

思路分析 $\text{M}(\text{OH})\text{Cl}$ 溶液中存在: $\text{M}(\text{OH})\text{Cl} \rightleftharpoons \text{MOH}^+ + \text{Cl}^-$ 、 $\text{MOH}^+ \rightleftharpoons \text{M}^{2+} + \text{OH}^-$, 同时存在水解平衡: $\text{MOH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{M}(\text{OH})_2 + \text{H}^+$, 计算可得 MOH^+ 的水解平衡常数 $K_h = \frac{K_w}{K_{b1}} = \frac{10^{-14}}{10^{-8.5}} = 10^{-5.5} > K_{b2}$, 即 MOH^+ 水解程度大于其电离程度, 即以水解反应为主。起始时, $\text{M}(\text{OH})\text{Cl}$ 溶液中含 M 元素的粒子主要为 MOH^+ , 故曲线 n 为 $\delta(\text{MOH}^+)$ 的变化曲线。 $\text{M}(\text{OH})\text{Cl}$ 溶液稀释过程中, $\delta(\text{MOH}^+)$ 减小, $\text{M}(\text{OH})_2$ 含量增大, 且大于 M^{2+} , 故曲线 m 为 $\delta[\text{M}(\text{OH})_2]$ 的变化曲线, 曲线 p 为 $\delta(\text{M}^{2+})$ 的变化曲线。

【解析】据思路分析可知, 曲线 m 为 $\delta[\text{M}(\text{OH})_2]$ 的变化曲线, **A 正确**; c 点处 $c(\text{MOH}^+) = c[\text{M}(\text{OH})_2]$, $K_h(\text{MOH}^+) = \frac{c[\text{M}(\text{OH})_2] \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{MOH}^+)} = 10^{-5.5}$, 则 $c(\text{H}^+) = 10^{-5.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 $\text{pH} = 5.5$, **B 正确**; b 点处 $c[\text{M}(\text{OH})_2] = c(\text{M}^{2+})$, 由元素守恒可得 $c[\text{M}(\text{OH})_2] + c(\text{M}^{2+}) + c(\text{MOH}^+) = c(\text{Cl}^-)$, 可得 $2c(\text{M}^{2+}) + c(\text{MOH}^+) = c(\text{Cl}^-)$, **C 正确**; a 点和 b 点处, MOH^+ 水解和电离程度相同, c 点处 MOH^+ 水解程度大于电离程度, 故水的电离程度: $a = b < c$, **D 错误**。

8. D 必刷知识 ⊙分布分数图像分析

思路分析 H_2A 为二元弱酸, 溶液中存在电离平衡: $\text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{HA}^- + \text{H}^+$ 、 $\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{A}^{2-} + \text{H}^+$, pH 增大, H_2A 减少, HA^- 先增多后减少, A^{2-} 增多, 所以 a、b、c 为水溶液中含 A 微粒随 pH 变化的分布分数曲线, 曲线 a 代表 H_2A , 曲线 b 代表 HA^- , 曲线 c 代表 A^{2-} ; HB 为一元弱酸, 溶液中存在电离平衡: $\text{HB} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{B}^-$, pH 增大, HB 减少, B^- 增多, 所以 d、e 为水溶液中含 B 微粒随 pH 变化的分布分数曲线, 曲线 d 代表 HB , 曲线 e 代表 B^- 。由题图乙中点 (5.2, 5.2), 可计算 $K_{\text{sp}}(\text{CaA}) = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{A}^{2-}) = 10^{-5.2} \times 10^{-5.2} = 10^{-10.4}$ 。



【解析】由思路分析可知,曲线 a 代表 $\delta(\text{H}_2\text{A})$, **A 正确**;根据题图甲中 b 与 c 的交点有 $c(\text{A}^{2-}) = c(\text{HA}^-)$, $\text{pH} = 6.7$, 可计算 $K_{a2}(\text{H}_2\text{A}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)} = 10^{-6.7}$, 同理, 根据 d 与 e 的交点可计算 $K_a(\text{HB}) = 10^{-8.3}$, 酸性: $\text{HA}^- > \text{HB}$, **B 正确**;由思路分析可知, $K_{sp}(\text{CaA}) = 10^{-10.4}$, 酸性: $\text{H}_2\text{A} > \text{HA}^- > \text{HB}$, 用 $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{A}$ 溶液滴定 $20.00 \text{ mL } 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaB}_2$ 溶液, 发生反应: $\text{H}_2\text{A} + \text{CaB}_2 \rightleftharpoons 2\text{HB} + \text{CaA} \downarrow$, 滴定过程中浓度商会大于 $K_{sp}(\text{CaA})$, 故有 CaA 沉淀产生, **C 正确**;若滴定过程中不产生沉淀, 则根据电荷守恒: $c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{OH}^-) + c(\text{B}^-) = c(\text{H}^+) + 2c(\text{Ca}^{2+})$, 根据元素守恒: $c(\text{HB}) + c(\text{B}^-) = 2c(\text{Ca}^{2+})$, 则 $c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HB})$, 但随着 H_2A 溶液的滴入, Ca^{2+} 转化成 CaA 沉淀析出, 溶液中 $c(\text{HB}) + c(\text{B}^-) \neq 2c(\text{Ca}^{2+})$, 则 $c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{OH}^-) \neq c(\text{H}^+) + c(\text{HB})$, **D 错误**。

9. D 必刷知识 ⑥ 对数图像分析、电离平衡常数应用

思路分析

随着 pH 增大, $c(\text{OH}^-)$ 增大, $c(\text{Mg}^{2+})$ 逐渐减小, 则 $-\lg c(\text{Mg}^{2+})$ 逐渐增大; $\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} =$

$\frac{K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{c(\text{OH}^-)}$, 而 $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 不变, 随 pH 增大,

$c(\text{OH}^-)$ 增大, $\frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$ 减小, $-\lg \frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$ 逐渐

增大, $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, $\text{pH} = 7$ 时,

$-\lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = -\lg \frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$, 则 L_2 代表

$-\lg \frac{c(\text{NH}_4^+)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$; $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{H}^+)}$, 随着

pH 增大, $c(\text{H}^+)$ 减小, $K_a(\text{CH}_3\text{COOH})$ 不变, $\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$

增大, $-\lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ 减小, 故 L_1 代表

$-\lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$, L_3 代表 $-\lg c(\text{Mg}^{2+})$ 。

【解析】由思路分析可知, L_3 代表 $-\lg c(\text{Mg}^{2+})$, N 点处 $\text{pH} = 9$, $c(\text{H}^+) = 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{OH}^-) = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 且此时 $c(\text{Mg}^{2+}) = 10^{-1.25} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{sp}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = c(\text{Mg}^{2+}) \times c^2(\text{OH}^-) = 10^{-1.25} \times (10^{-5})^2 = 10^{-11.25}$, **A 错误**;由思路分析可知, 直线 L_1 代表 $-\lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ 与 pH 的关系, **B 错误**;由

于 NH_4^+ 和 CH_3COO^- 相互促进水解, 故 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 、 $c(\text{NH}_4^+)$ 浓度均减小, 且已知 $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, 则 NH_4^+ 和 CH_3COO^- 水解程度相同, 因此 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, **C 错误**; $K =$



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

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

$$\frac{K_a^2(\text{CH}_3\text{COOH}) \times K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2]}{K_w^2}, \text{由 } M \text{ 点可知, pH} = 7 \text{ 时,}$$

$$\frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = 10^{2.25}, K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{2.25} \times 10^{-7} = 10^{-4.75},$$

$$\text{计算可得 } K = \frac{(10^{-4.75})^2 \times 10^{-11.25}}{(10^{-14})^2} = 10^{7.25}, \text{D 正确。}$$

10. A 必刷题型 ① 配位平衡图像分析

思路分析

第一步:明确题图中纵、横坐标的含义。纵、横坐标分别代表含 Cu 微粒的分布分数和溶液中 $p(\text{NH}_3)$ [$p(\text{NH}_3) = -\lg c(\text{NH}_3)$]。第二步:理解题图中的曲线变化,推断每条曲线代表的含义。由题图可知,曲线 I 代表的微粒的分布分数在通入氨气过程中逐渐减小,说明曲线 I 表示 Cu^{2+} 的分布分数曲线,继续通入氨气, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$ 的浓度逐渐增大,曲线 II 表示 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$ 的分布分数,继续通入氨气, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$ 浓度逐渐减小, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ 的浓度逐渐增大,曲线 III 表示 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ 的分布分数,以此类推,曲线 IV 表示 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ 的分布分数,曲线 V 表示 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的分布分数。第三步:分析曲线交点。当 $c(\text{Cu}^{2+}) = c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}\}$ 时, $K_1 = \frac{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}\}}{c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{NH}_3)} = \frac{1}{10^{-4.1}} = 10^{4.1}$; 当 $c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}\} = c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}\}$ 时, $K_2 = \frac{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}\}}{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}\} \cdot c(\text{NH}_3)} = \frac{1}{10^{-3.5}} = 10^{3.5}$; 当 $c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}\} = c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}\}$ 时, $K_3 = \frac{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}\}}{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}\} \cdot c(\text{NH}_3)} = \frac{1}{10^{-2.9}} = 10^{2.9}$; 当 $c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}\} = c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}$ 时, $K_4 = \frac{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}}{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}\} \cdot c(\text{NH}_3)} = \frac{1}{10^{-2.1}} = 10^{2.1}$, 据此分析解答。

【解析】由思路分析可知,曲线 II 表示 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$ 分布分数的变化情况, A 正确; 由题图可知, 当 $p(\text{NH}_3) = 4$ 时, $c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}\} > c(\text{Cu}^{2+}) > c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}\}$, B 错误; 反应 $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的平衡常数 $K = \frac{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}}{c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c^4(\text{NH}_3)} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 10^{4.1} \times 10^{3.5} \times 10^{2.9} \times 10^{2.1} = 10^{12.6}$, C 错误; 由平衡常数定义可知, $K_2 = \frac{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}\}}{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}\} \cdot c(\text{NH}_3)}$, $K_3 =$



$$\frac{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}\}}{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}\} \cdot c(\text{NH}_3)}, K_4 = \frac{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}}{c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3]^{2+}\} \cdot c(\text{NH}_3)},$$

$$\lg K_2 + \lg K_3 + \lg K_4 = \lg (K_2 \cdot K_3 \cdot K_4), M \text{ 点时,}$$

$$c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}\} = c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\}, \text{把 } K_2, K_3, K_4 \text{ 代入上}$$

$$\text{式, 经化简可得到 } \lg K_2 + \lg K_3 + \lg K_4 = \lg \frac{1}{c^3(\text{NH}_3)} =$$

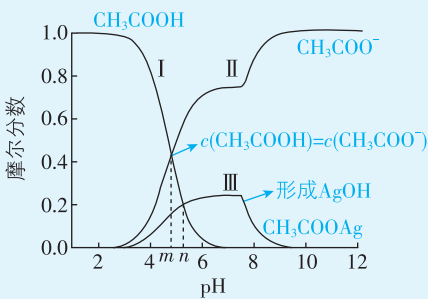
$$-3\lg c(\text{NH}_3), \text{即 } M \text{ 点时 } p(\text{NH}_3) = \frac{\lg K_2 + \lg K_3 + \lg K_4}{3}, \text{D}$$

错误。

真题风向练

11. C 必刷知识 ⊙ 摩尔分数图像分析

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



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

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

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

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

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

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

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

时, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COOAg})$, 故 $c(\text{Ag}^+) =$

$\frac{10^{m-n}}{K} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 正确; pH > 8 时已开始形成 AgOH 沉淀, 结

关键点

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

第 4 章 ▶ 真题综合测试

1. C 必刷知识 ⊙ 水溶液中的平衡, 涉及微粒浓度比较、溶度积应用等

【解析】因为 $K_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3) > K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3) > K_w$, 所以 H_2SO_3 的两



步电离程度均大于水的电离程度,溶液中的 H^+ 来自 H_2SO_3 的两步电离和水的电离, HSO_3^- 来自 H_2SO_3 的第一步电离, SO_3^{2-} 来自 H_2SO_3 的第二步电离, OH^- 来自水的电离, 因此 $c(\text{H}^+) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-)$, **A 正确**; H_2SO_3 的第一步电离程度远大于第二步电离程度, 当 H_2SO_3 溶液加水稀释时, 若忽略第二步电离和水的电离, 则第一步电离平衡 $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$ 正移, 且 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{HSO}_3^-)$ 等比例改变, 可认为 $c(\text{H}^+) = c(\text{HSO}_3^-)$, $K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)}$, 稀释时 $K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3)$ 不变, 且溶液中的 H^+ 几乎全部来自第一步电离, 则 $c(\text{SO}_3^{2-})$ 几乎不变, **B 正确**; BaCl_2 溶液与 H_2SO_3 溶液等体积混合后, $c(\text{Ba}^{2+}) = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由 B 项分析可知, $c(\text{SO}_3^{2-}) \approx K_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 6.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时 $c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_3^{2-}) = 0.20 \times 6.0 \times 10^{-8} = 1.2 \times 10^{-8} > K_{sp}(\text{BaSO}_3)$, 因此生成的白色浑浊中含有 BaSO_3 , **C 错误**; 因为 H_2SO_3 在溶液中主要仍以 H_2SO_3 分子形式存在, 因此加入过量 H_2O_2 溶液时, 溶液中的 H_2SO_3 会被氧化为 SO_4^{2-} , 从而生成 BaSO_4 沉淀, 反应 $\text{Ba}^{2+} + \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ 是出现白色沉淀的主要原因, **D 正确**。

2. B 必刷知识 ⊙ 电荷守恒、离子浓度大小比较、沉淀溶解平衡等

【解析】 根据溶液中的电荷守恒可知, Na_2S 溶液中存在: $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{S}^{2-})$, **A 正确**; Na_2S 为强碱弱酸盐, 溶液中存在 S^{2-} 的水解, 由 $K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-12.90}$ 可知, S^{2-} 的水解常数 $K_h(\text{S}^{2-}) = \frac{c(\text{HS}^-) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{S}^{2-})} = \frac{K_w}{K_{a2}(\text{H}_2\text{S})} = 10^{-1.1}$, 根据元素守恒可知, $c(\text{HS}^-) < 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < 10^{-1.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $\frac{c(\text{OH}^-)}{c(\text{S}^{2-})} = \frac{10^{-1.1}}{c(\text{HS}^-)} > 1$, 故 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2S 溶液中离子浓度: $c(\text{OH}^-) > c(\text{S}^{2-})$, **B 错误**; $K_{sp}(\text{FeS}) = c(\text{Fe}^{2+}) \times c(\text{S}^{2-}) = 10^{-17.20}$, $K_{sp}(\text{CdS}) = c(\text{Cd}^{2+}) \times c(\text{S}^{2-}) = 10^{-26.10}$, $K_{sp}(\text{FeS}) > K_{sp}(\text{CdS})$, 则可发生反应 $\text{Cd}^{2+} + \text{FeS} \rightleftharpoons \text{CdS} + \text{Fe}^{2+}$, 该反应的平衡常数 $K_1 = \frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Cd}^{2+})} = \frac{K_{sp}(\text{FeS})}{K_{sp}(\text{CdS})} = 10^{8.90}$, 反应进行较为完全, 初始时 $c(\text{Cd}^{2+}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 Cd^{2+} 完全转化为 CdS 时 $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Cd}^{2+}) = \frac{c(\text{Fe}^{2+})}{K_1} = \frac{10^{-2}}{10^{8.90}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-10.90} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, **C 正确**; Cd^{2+} 与 H_2S 发生反应 $\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CdS} + 2\text{H}^+$, 反应的平衡常数 $K_2 = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c(\text{H}_2\text{S})} = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-}) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c(\text{H}_2\text{S}) \cdot c(\text{S}^{2-}) \cdot c(\text{HS}^-)} = \frac{K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) \cdot K_{a2}(\text{H}_2\text{S})}{K_{sp}(\text{CdS})} = \frac{10^{-6.97} \times 10^{-12.90}}{10^{-26.10}} = 10^{6.23}$, 由题意知, H_2S 饱和溶液中 $c(\text{H}_2\text{S}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $\frac{c^2(\text{H}^+)}{c(\text{Cd}^{2+})} = K_2 \cdot c(\text{H}_2\text{S}) = 10^{5.23}$, $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-6.97}$, H_2S 电离程度小, 则溶液中 $c(\text{H}^+) < 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) > c^2(\text{H}^+) > c(\text{Cd}^{2+})$, **D 正确**。



易错警示 注意此题中 H_2S 二级电离常数很小, 则 S^{2-} 水解常数较大, 不能套用“水解是微弱的”直接判断 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}$ 溶液中 $c(\text{S}^{2-}) > c(\text{OH}^-)$ 。

3. C 必刷考点 ① 给定条件下的离子浓度大小比较

【解析】 整个过程先后发生反应 ① $\text{Cu}^{2+} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{NH}_4^+$ 、② $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ 。产生少量沉淀时, 发生反应 ①, 溶液中的溶质为 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 NH_4NO_3 , NH_4NO_3 完全电离, 酸性溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 极小, 溶液中 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{OH}^-)$, **A 错误**; 产生大量沉淀时, 发生反应 ①, 溶液中溶质为 NH_4NO_3 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, NH_4^+ 发生水解, 则 $c(\text{NH}_4^+) < c(\text{NO}_3^-)$, **B 错误**; 沉淀部分溶解时, 发生反应 ②, 溶液中的溶质为 NH_4NO_3 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, Cu^{2+} 极少, **C 正确**; 沉淀完全溶解时, 溶液中的溶质为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 发生水解, 则 $2c\{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\} < c(\text{NO}_3^-)$, **D 错误**。

4. D 必刷知识 ① 沉淀溶解平衡、电解质溶液等

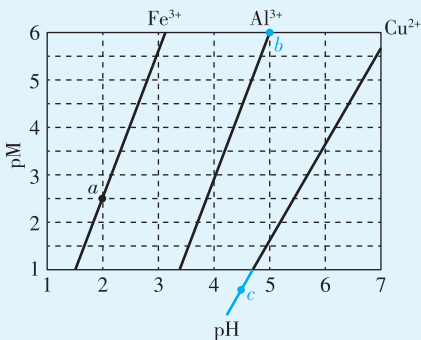
思路分析 随着 pH 增大, Pb^{2+} 的浓度减小, $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 的浓度先增大后减小, PbCO_3 的物质的量先增大后减小, $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ 的浓度增大。

【解析】 已知 $\text{p}K_{\text{sp}}(\text{PbCO}_3) = 12.1$, 当 $\delta(\text{Pb}^{2+}) = 25\%$, 即 $c(\text{Pb}^{2+}) = 5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{PbCO}_3)}{c(\text{Pb}^{2+})} = 2 \times 10^{-7.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < c(\text{Pb}^{2+})$, 此时 $\text{pH} > 6.5$, 则 $\text{pH} = 6.5$ 时, $c(\text{Pb}^{2+}) > 5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{CO}_3^{2-}) < 2 \times 10^{-7.1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 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 $c(\text{Pb}^{2+}) + \frac{n(\text{PbCO}_3)}{V} + c[\text{Pb}(\text{OH})^+] + c[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}] = 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Pb}^{2+}) = \frac{n(\text{PbCO}_3)}{V}$, 则 $c(\text{Pb}^{2+}) < 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, **B 正确**; 由元素守恒可知, $n(\text{ClO}_4^-) = 2n(\text{Pb}^{2+}) + 2n[\text{Pb}(\text{OH})^+] + 2n(\text{PbCO}_3) + 2n[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}]$, 则 $n(\text{ClO}_4^-) > 2n(\text{Pb}^{2+}) + 2n[\text{Pb}(\text{OH})^+] + 2n[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}]$, 故 $c(\text{ClO}_4^-) > 2c(\text{Pb}^{2+}) + 2c[\text{Pb}(\text{OH})^+] + 2c[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}]$, 即 $2c(\text{Pb}^{2+}) + c[\text{Pb}(\text{OH})^+] < 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{ClO}_4^-)$, **C 正确**; NaHCO_3 溶液中 HCO_3^- 的水解平衡常数为 $\frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{CO}_3)} = \frac{1 \times 10^{-14}}{10^{-6.4}} = 10^{-7.6} > K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 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 NaHCO_3 溶液的 pH 约为 $\frac{\text{p}K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{CO}_3) + \text{p}K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{CO}_3)}{2} = 8.35$, 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 的质量分数也略有增加, 即 PbCO_3 不会溶解, **D 错误**。

5. C 必刷知识 ① 沉淀溶解平衡等



题图解读



常温下, a 点表示 $p(\text{Fe}^{3+}) = 2.5$ 、 $\text{pH} = 2$, 即 $c(\text{Fe}^{3+}) = 10^{-2.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $c(\text{OH}^{-}) = 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; b 点表示 $p(\text{Al}^{3+}) = 6$ 、 $\text{pH} = 5$, 即 $c(\text{Al}^{3+}) = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $c(\text{OH}^{-}) = 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; c 点表示 $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (> 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 。

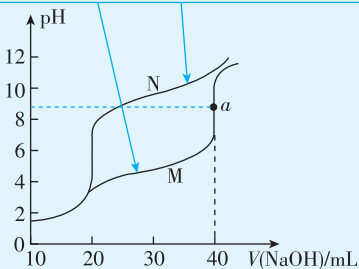
【解析】由 a 点可知, $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 10^{-2.5} \times (10^{-12})^3 = 10^{-38.5}$, **A 错误**; 由 b 点可知 $K_{\text{sp}}[\text{Al}(\text{OH})_3] = 10^{-6} \times (10^{-9})^3 = 10^{-33}$, 则 $\text{pH} = 4$ 的饱和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶液中 $c(\text{Al}^{3+}) = \frac{10^{-33}}{(10^{-10})^3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的溶解度为 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, **B 错误**; 由图像可知 Fe^{3+} 比 Al^{3+} 优先沉淀, 当 Fe^{3+} 沉淀完全时即 $p(\text{Fe}^{3+}) = 5$ 时, 溶液的 $\text{pH} < 3$, 当 $c(\text{Al}^{3+}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 即 $p(\text{Al}^{3+}) = 2$ 时, Al^{3+} 开始沉淀时溶液的 $\text{pH} > 3$, 所以二者可通过分步沉淀进行分离, **C 正确**; 当 $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 由题图解读中 c 点位置知, 当溶液中 Al^{3+} 完全沉淀即 $p(\text{Al}^{3+}) = 5$ 时, 对应 pH 条件下, $c(\text{Cu}^{2+}) < 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明此时 Cu^{2+} 已经开始沉淀, 故 Al^{3+} 和 Cu^{2+} 会同时沉淀, **D 错误**。

快解 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶液中, Al^{3+} 完全来自 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的电离, OH^{-} 则是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 H_2O 电离的综合结果, 故 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的溶解度应等于其饱和溶液中 Al^{3+} 的浓度, 即 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 可快速判断 B 项错误。

6. D 必刷考点 ⊙ 电解质溶液中的粒子浓度关系

题图解读

两种混合溶液中分别加入 40 mL NaOH 溶液时, I 中的溶质为 NaCl 和 CH_3COONa , II 中的溶质为 NaCl 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 则 I 中滴定后溶液因为 $\text{CH}_3\text{COO}^{-}$ 水解而显碱性, II 中滴定后溶液因 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 电离而显碱性, $K_{\text{b}}(\text{CH}_3\text{COO}^{-}) = K_{\text{b}}(\text{NH}_4^{+}) = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a}}(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{b}}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = \frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} \approx 5.56 \times 10^{-10}$, $\text{CH}_3\text{COO}^{-}$ 的水解程度小于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离程度, II 中滴定后溶液的碱性更强, 故 I 对应的滴定曲线为 M, II 对应的滴定曲线为 N (**A 错误**)





【解析】根据题图解读可知 a 点的溶质为 NaCl 和 CH_3COONa , CH_3COO^- 发生水解, 溶液的 $\text{pH} > 8$, 由水电离出的 $c_{\text{水}}(\text{OH}^-) = c(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)} > 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 数量级 $> 10^{-8}$,

B 错误; NaOH 溶液滴定混合溶液 II 时, 先与 HCl 反应, 再与 NH_4Cl 反应, 当 $V(\text{NaOH}) = 30.00 \text{ mL}$ 时, II 中的溶质为 NaCl 、 NH_4Cl 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 且 $c(\text{NH}_4\text{Cl}) = c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, 根据题图解读可知, $K_h(\text{NH}_4^+) < K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, 则 NH_4^+ 的水解程度小于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离程度, 故 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, **C 错误**; 根据元素守恒, $n(\text{CH}_3\text{COOH}) +$

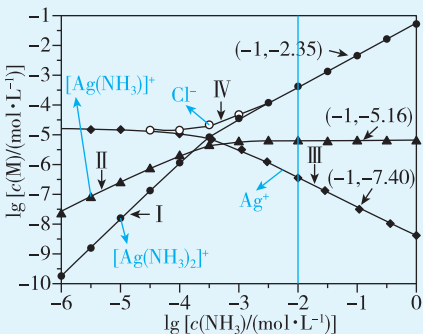
关键点

$n(\text{CH}_3\text{COO}^-) = n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + n(\text{NH}_4^+)$, 根据图像, $\text{pH} = 7$ 时, 滴定混合溶液 II 所加的氢氧化钠溶液体积较少, 溶液总体积较小, 故 I 中 $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 、 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 之和小于 II 中 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 、 $c(\text{NH}_4^+)$ 之和, **D 正确**。

7. A 必刷知识 ③ 沉淀溶解平衡等

题图解读

观察题图可知, 当 $c(\text{NH}_3)$ 极小时, 图中曲线 III 和曲线 IV 表示的物质的浓度最大且相等, 结合滴加氨水过程中的反应可知, 曲线 III 和曲线 IV 分别对应 Ag^+ 、 Cl^- ; 随着 NH_3 浓度增大, Ag^+ 与 NH_3 配合生成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ 再与 NH_3 配合生成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, 故 $c(\text{NH}_3)$ 比较小时 $c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+\} > c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\}$; 氨水的滴加消耗 Ag^+ , 促进 AgCl 溶解, $c(\text{Cl}^-)$ 增大, $c(\text{Ag}^+)$ 减小, 故曲线 I、II、III、IV 分别对应 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ 、 Ag^+ 、 Cl^- 。



【解析】反应过程中一直在消耗 Ag^+ , 促进 AgCl 溶解, Cl^- 不被消耗且全部来自溶解的 AgCl , 故溶解的 $c(\text{AgCl}) = c(\text{Cl}^-) = c(\text{Ag}^+) + c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+\} + c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\}$, 故曲线 IV 可视为 AgCl 溶解度随 NH_3 浓度变化曲线, **A 错误**; 由题图可知, 当 $c(\text{NH}_3) = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $c(\text{Cl}^-) = 10^{-2.35} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Ag}^+) = 10^{-7.40} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 因 AgCl 固体足量, 则 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = c(\text{Cl}^-) \cdot c(\text{Ag}^+) = 10^{-2.35} \times 10^{-7.40} = 10^{-9.75}$, **B 正确**; 由题图可知, 当 $c(\text{NH}_3) = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+\} = 10^{-5.16} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\} = 10^{-2.35} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的平衡常数 $K = \frac{c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\}}{c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+\} \cdot c(\text{NH}_3)} = \frac{10^{-2.35}}{10^{-5.16} \times 10^{-1}} = 10^{3.81}$, **C 正确**; 由题图可知, $c(\text{NH}_3) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\lg [c(\text{NH}_3)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})] = -2$, $c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\} >$



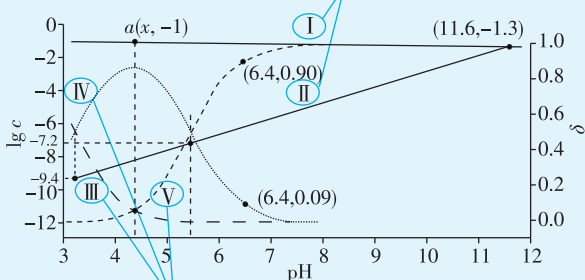
$c\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+\} > c(\text{Ag}^+)$, **D** 正确。

8. C 必刷题型

⊙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。

9. BD 必刷知识

⊙平衡常数的相关计算等



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

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

关键点拨 对于双对数坐标类化学平衡图像, 应熟练掌握对数的运算规律, 找到各物质的浓度或平衡常数的积或商的关系进而破解图像。

10. (1) 由图像可知, 当 $\frac{n(\text{HA})}{n_0(\text{KIn})} = 1.0$ 时, $\frac{c_{\text{平}}(\text{In}^-)}{c_{\text{平}}(\text{HIn})} = 3.0$, 在同

一系统中, 初始时 $c_0(\text{HA}) = c_0(\text{In}^-)$, 设 $c_0(\text{In}^-) = x$, $c_{\text{平}}(\text{HIn}) = y$, 可得三段式:



起始浓度 $x \quad x \quad 0 \quad 0$

转化浓度 $y \quad y \quad y \quad y$

平衡浓度 $x-y \quad x-y \quad y \quad y$

$$K_a(\text{HIn}) = \frac{c_{\text{平}}(\text{H}^+) \cdot c_{\text{平}}(\text{In}^-)}{c_{\text{平}}(\text{HIn})} = 3.0 c_{\text{平}}(\text{H}^+), \text{ 因此有 } c_{\text{平}}(\text{H}^+) =$$

$$\frac{K_a(\text{HIn})}{3.0} = \frac{3.6 \times 10^{-20}}{3.0} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.2 \times 10^{-20} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ 而}$$

$$K_a(\text{HA}) = \frac{c_{\text{平}}(\text{H}^+) \cdot c_{\text{平}}(\text{A}^-)}{c_{\text{平}}(\text{HA})}, \frac{c_{\text{平}}(\text{A}^-)}{c_{\text{平}}(\text{HA})} = \frac{y}{x-y} = \frac{c_{\text{平}}(\text{HIn})}{c_{\text{平}}(\text{In}^-)} =$$



$$\frac{1}{3.0}, \text{因此 } K_a(\text{HA}) = \frac{1.2 \times 10^{-20}}{3.0} = 4.0 \times 10^{-21}$$

(2) > >

必刷知识 ⊙ 化学平衡常数的计算等

【解析】(2) 当 $\frac{n(\text{HX})}{n_0(\text{KIn})}$ 相同时, HB 对应的 $\frac{c_{\text{平}}(\text{In}^-)}{c_{\text{平}}(\text{KIn})}$ 更小, 因为 $K_a(\text{HIn})$ 只与温度有关, 同一温度下 $K_a(\text{HIn})$ 是定值, 则加入 HB 的体系的 $c_{\text{平}}(\text{H}^+)$ 大于加入 HA 的体系的 $c_{\text{平}}(\text{H}^+)$, 因此加入等物质的量的 HA 和 HB, HB 电离出的 $c(\text{H}^+)$ 更多, 则 $K_a(\text{HB}) > K_a(\text{HA})$ 。由①的计算过程可知, 当 $\frac{n(\text{HB})}{n_0(\text{KIn})} =$

$$1.0 \text{ 时, } K_a(\text{HB}) = \frac{K_a(\text{HIn})}{\left[\frac{c_{\text{平}}(\text{In}^-)}{c_{\text{平}}(\text{HIn})} \right]^2}, \text{ 由 HB 曲线知, 此时}$$

$$\frac{c_{\text{平}}(\text{In}^-)}{c_{\text{平}}(\text{HIn})} < 1.0, \text{ 则 } K_a(\text{HB}) > K_a(\text{HIn})。$$

11. (1) 9×10^{-6}

(2) ① $\text{Fe} + 2\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{FeCl}_2 + 2\text{Ag}$ ② Fe 还原 AgCl 形成 Fe-Ag 原电池, AgCl 在 Ag 表面得到电子 ③ 用蒸馏水洗涤滤渣, 最后一次洗涤液中滴加 AgNO_3 溶液无明显现象, 转移滤渣至烧杯中, 打开通风设备, 向烧杯中边加稀 HNO_3 边搅拌直至无气泡产生, 若无固体剩余, 则 AgCl 完全转化

(3) ① $4\text{Ag} + 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{Ag}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$ ② 纳米 Ag 表面形成氧化物, 减少 Ag^+ 产生

必刷知识 ⊙ 沉淀溶解平衡的相关计算、原电池原理及应用、物质检验的实验设计等

【解析】(1) 已知 $c(\text{CrO}_4^{2-}) = 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 当 CrO_4^{2-} 开始沉淀时, 由 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = c^2(\text{Ag}^+) \times c(\text{CrO}_4^{2-})$ 可得,

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

$10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 再由 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \times c(\text{Cl}^-)$ 可得,

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

(2) ① 在该反应中 Fe 被氧化生成 FeCl_2 , AgCl 被还原为单质 Ag。② 与铁圈直接接触的 AgCl 被还原成单质 Ag, 形成以盐酸为电解质溶液的 Fe-Ag 原电池, 在不直接接触的情况下, AgCl 与铁之间也可完成电子转移, 发生还原反应生成 Ag。③ 若铁圈未将 AgCl 完全转化, 则滤渣中有 Ag、AgCl, 沉淀表面可能残留 H^+ 、 Cl^- (来自盐酸), Ag 可通过加入稀 HNO_3 溶解, 若有 AgCl 存在则滤渣不能完全溶解; Cl^- 会与加入 HNO_3 产生的 Ag^+ 反应生成 AgCl, 影响结论可靠性。则本实验的基本思路为洗涤除去 $\text{Cl}^- \rightarrow$ 加入稀 HNO_3 溶解 Ag \rightarrow 根据现象得出结论, 具体实验方案见答案。

(3) ① 根据题图可知, Ag 在 O_2 和 H^+ 的共同作用下, 被氧化为 Ag^+ ; ② 溶解氧浓度过高时, O_2 会将纳米 Ag 氧化为 Ag_2O , 覆盖在纳米 Ag 表面, 减少 Ag^+ 产生, 抗菌性能下降。