

水溶液中离子平衡的两类特殊图像

题型研析

利用数学方法来处理电解质溶液中粒子浓度的关系，常用分布图像或对数图像来表示，特别是当电解质溶液中某些微粒或微粒浓度的比值很小时，在二维坐标系中很难表示出来，而用对数图像可将双曲线转化成直线，这样更直观、形象地反映出微粒间的关系。因此成为近几年高考的热考题型如 2020 年全国卷 I T13 为分布图像、2020 年山东卷 T15 为对数图像试题，试题充分考查了考生数学基本学科的知识与化学知识的融会贯通，体现了考生归纳与论证的关键能力，突出了高考命题的选拔功能。

题型一 对数图像

【素养归纳】

1. 对数图像的含义

将溶液中某一微粒的浓度[如 $c(A)$]或某些微粒浓度的比值 $\left[\frac{c(A)}{c(B)}$ 取常用对数，即 $\lg c(A)$ 或 $\lg \frac{c(A)}{c(B)}$]，与溶液中的 pH 或溶液的体积等关系作出的图像称为对数图像。图像中数据的含义为

(1) 若 $c(A)=1\left[\frac{c(A)}{c(B)}=1\right]$ 时， $\lg c(A)=0\left\{\text{或 } \lg \left[\frac{c(A)}{c(B)}\right]=0\right\}$ 。

(2) 若 $c(A)>1\left[\frac{c(A)}{c(B)}>1\right]$ 时，

$\lg c(A)\left\{\text{或 } \lg \left[\frac{c(A)}{c(B)}\right]\right\}$ 取正值，且 $c(A)\left[\frac{c(A)}{c(B)}\right]$ 越大， $\lg c(A)\left\{\text{或 } \lg \left[\frac{c(A)}{c(B)}\right]\right\}$ 越大。

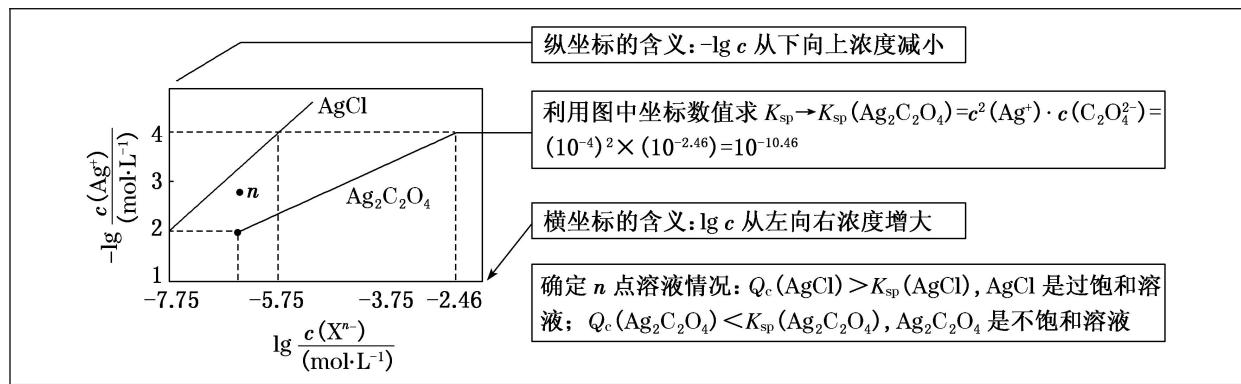
(3) 若 $c(A)<1\left[\frac{c(A)}{c(B)}<1\right]$ 时， $\lg c(A)\left\{\text{或 } \lg \left[\frac{c(A)}{c(B)}\right]\right\}$ 取负值，且 $c(A)\left[\frac{c(A)}{c(B)}\right]$ 越大， $\lg c(A)\left\{\text{或 } \lg \left[\frac{c(A)}{c(B)}\right]\right\}$ 越大，但数值越小。

2. 常考对数图像的类型

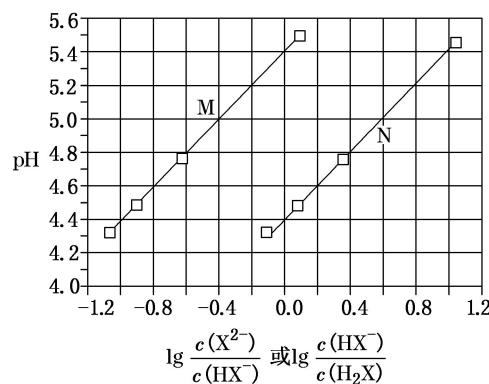
图像种类	具体类型	含义	变化规律
对数图像	$\lg \frac{c(HX^-)}{c(H_2X)}$	生成物与反应物离子浓度比的常用对数	$\lg \frac{c(HX^-)}{c(H_2X)}$ 越大，反应向正反应方向进行的程度越大
	$\lg \frac{V}{V_0}$	稀释后与稀释前体积比的常用对数	$\lg \frac{V}{V_0}$ 越大，稀释程度越大
	$AG = \lg \frac{c(H^+)}{c(OH^-)}$	氢离子与氢氧根离子浓度比的常用对数	AG 越大，酸性越强，中性时， $\frac{c(H^+)}{c(OH^-)} = 1$, AG = 0
负对数图像	$pH = -\lg c(H^+)$	氢离子浓度的常用对数负值	pH 越大， $c(H^+)$ 越小，溶液的碱性越强
	$pC = -\lg c(C)$	C 离子浓度的常用对数负值	pC 越大， $c(C)$ 越小

3. 对数图像的分析示例——沉淀溶解平衡对数图像

图像	说明				
<p><u>数轴数值的含义</u></p> <p>纵坐标 M: Mg^{2+}、Ca^{2+}、Mn^{2+} $pM = -\lg c(M)$</p> <p>举例:</p> <table border="1"> <tr> <td>$p Ca^{2+} = -\lg c(Ca^{2+}) = 4$</td> <td>$c(Ca^{2+}) = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$</td> </tr> <tr> <td>$p Ca^{2+} = -\lg c(Ca^{2+}) = 2$</td> <td>$c(Ca^{2+}) = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$</td> </tr> </table> <p>函数关系: 随着 CO_3^{2-} 浓度增大, Ca^{2+} 浓度减小</p>	$p Ca^{2+} = -\lg c(Ca^{2+}) = 4$	$c(Ca^{2+}) = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$p Ca^{2+} = -\lg c(Ca^{2+}) = 2$	$c(Ca^{2+}) = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	<p>横坐标数值越大, $c(CO_3^{2-})$越小;</p> <p>纵坐标数值越小, $c(M)$越大</p> <p>①直线上的任何一点为<u>饱和溶液</u>;</p> <p>②直线上方的点为<u>不饱和溶液</u>;</p> <p>③直线下方的点为过饱和溶液,有<u>沉淀生成</u></p>
$p Ca^{2+} = -\lg c(Ca^{2+}) = 4$	$c(Ca^{2+}) = 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$				
$p Ca^{2+} = -\lg c(Ca^{2+}) = 2$	$c(Ca^{2+}) = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$				



[典题示例 1] 常温下, 将 NaOH 溶液滴加到己二酸(H_2X)混合溶液的 pH 与离子浓度变化的关系如图所示。下列叙述错误的是()



- A. $K_{a2}(\text{H}_2\text{X})$ 的数量级为 10^{-6}
- B. 曲线 N 表示 pH 与 $\lg \frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})}$ 的变化关系
- C. NaHX 溶液中 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
- D. 当混合溶液呈中性时, $c(\text{Na}^+) > c(\text{HX}^-) > c(\text{X}^{2-}) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$

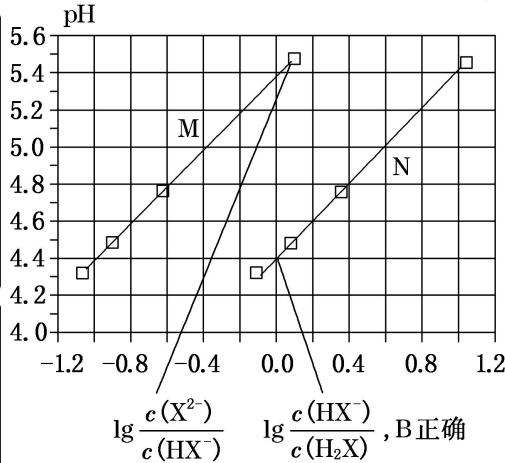
[图解过程]

从图中看出 pH=7 时, $\lg \frac{c(X^{2-})}{c(HX^-)} > 0$, 则 $c(X^{2-}) > c(HX^-)$,
则 $c(Na^+) > c(X^{2-}) > c(HX^-) > c(OH^-) = c(H^+)$, D 错误

$$K_{a2}(H_2X) = \frac{c(X^{2-}) \cdot c(H^+)}{c(HX^-)}$$

特殊点: 当 $c(X^{2-}) = c(HX^-)$ 时, $K_{a2}(H_2X) = c(H^+) = 10^{-5.4}$,
 $K_{a2}(H_2X)$ 的数量级为 10^{-6} , A 正确

由图像可知, $\lg \frac{c(X^{2-})}{c(HX^-)} = 0$ 时, 即 $c(HX^-) = c(X^{2-})$, 此时 $pH \approx 5.4$, 可知 HX^- 电离程度大于 X^{2-} 水解程度, 溶液显酸性, 溶液中 $c(H^+) > c(OH^-)$, 故 C 正确



酸性, 更弱, pH 更大	\Leftrightarrow	$\lg \frac{c(X^{2-})}{c(HX^-)} = 0$ $c(X^{2-}) = c(HX^-)$	$\lg \frac{c(HX^-)}{c(H_2X)} = 0$ $c(HX^-) = c(H_2X)$	\Rightarrow	酸性, 更强, pH 更小
---------------------	-------------------	--	--	---------------	---------------------

[答案] D

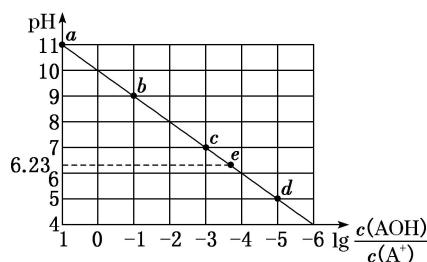
[规律方法] 对数图像的解题策略

- (1) 先确定图像的类型是对数图像还是负对数图像。
- (2) 再弄清楚图像中横坐标和纵坐标的含义, 是浓度对数还是比值对数。
- (3) 抓住图像中特殊点: 如 $pH=7$ 、 $\lg x=0$, 交叉点。
- (4) 理清图像中曲线的变化趋势及含义, 根据含义判断线上、线下的点所表示的意义。
- (5) 将图像中数据或曲线的变化与所学知识对接, 作出选项的正误判断。

【能力突破】

1. 常温下, 将稀盐酸滴加到等浓度的弱碱 AOH 溶液中, 测得混合液的 pH 和 $\lg \frac{c(AOH)}{c(A^+)}$

的关系如图所示, 其中 a 点表示未加盐酸时的数据, e 点表示 HCl 和 AOH 恰好完全反应时的数据。下列说法错误的是()



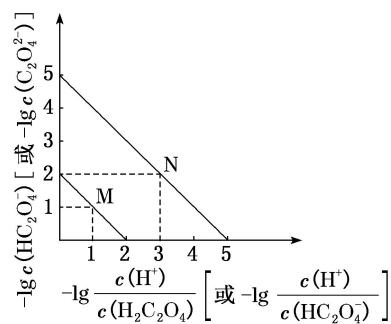
- A. 常温下, A^+ 的水解平衡常数为 1.0×10^{-10}
- B. e 点溶液中水电离出的 H^+ 浓度为 $10^{-6.23} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- C. c 点溶液中的 $n(\text{A}^+) + n(\text{AOH})$ 等于 e 点溶液中的 $n(\text{Cl}^-)$
- D. d 点溶液中: $c(\text{Cl}^-) > c(\text{AOH}) > c(\text{A}^+)$

解析: 选 D 由图可知, a 点时 $\lg \frac{c(\text{AOH})}{c(\text{A}^+)} = 1$, $\frac{c(\text{AOH})}{c(\text{A}^+)} = 10$, $\text{pH} = 11$, $K_b =$

$$\frac{c(\text{A}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{AOH})} = \frac{10^{-3}}{10} = 10^{-4}, \text{ 则 } \text{A}^+ \text{的水解平衡常数 } K_h = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 1.0 \times 10^{-10}, \text{ 故}$$

A 正确; 由题中信息可知, e 点表示 HCl 和 AOH 恰好完全反应, 溶液中溶质为 ACl , ACl 为强酸弱碱盐, 水解使溶液显酸性, 溶液中的 H^+ 来自水的电离, 所以 e 点溶液中水电离出的 H^+ 浓度为 $10^{-6.23} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 B 正确; e 点表示 HCl 和 AOH 恰好完全反应, 根据物料守恒: $n(\text{A}^+) + n(\text{AOH}) = n(\text{Cl}^-)$, 从 c 点到 e 点继续滴加盐酸, $n(\text{Cl}^-)$ 增大, 但 $n(\text{A}^+) + n(\text{AOH})$ 不变, 所以 c 点溶液中的 $n(\text{A}^+) + n(\text{AOH})$ 等于 e 点溶液中的 $n(\text{Cl}^-)$, 故 C 正确; d 点溶液盐酸过量, A^+ 水解受到抑制, 水解程度微弱, 所以 d 点溶液中: $c(\text{Cl}^-) > c(\text{A}^+) > c(\text{AOH})$, 故 D 错误。

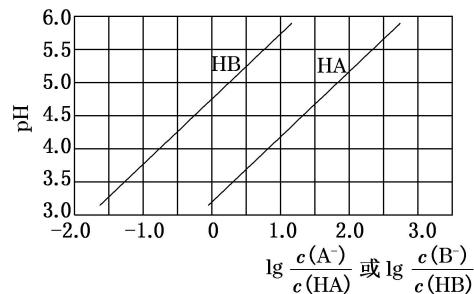
2. 常温下, NaOH 溶液滴定 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液, 溶液中 $-\lg \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}$ 和 $-\lg c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ [或 $-\lg \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}$ 和 $-\lg c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$] 的关系如图所示。下列说法正确的是()



- A. 曲线 N 表示 $-\lg \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}$ 和 $-\lg c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ 的关系
- B. $K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 的数量级为 10^{-3}
- C. 向 NaHC_2O_4 溶液中加少量 NaOH 至 $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ 和 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 相等, 此时溶液的 pH 约为 5
- D. 在 NaHC_2O_4 溶液中: $c(\text{Na}^+) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) > c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$

解析：选 C $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 是二元弱酸，分步电离，且以第一步电离为主，则有 $K_{\text{a}1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) > K_{\text{a}2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ ，即 $\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} > \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}$ ，推知 $-\lg \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} < -\lg \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}$ ，故曲线 N 表示 $-\lg \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}$ 和 $-\lg c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ ，曲线 M 表示 $-\lg \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}$ 和 $-\lg c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ ，A 错误；曲线 N 表示 $-\lg \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}$ 和 $-\lg c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ ， $-\lg \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} = 3$ 时， $-\lg c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 2$ ，则有 $\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} = 10^{-3}$ 时， $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，故 $K_{\text{a}2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} = 10^{-3} \times 10^{-2} = 10^{-5}$ ，B 错误；当 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ 时， $K_{\text{a}2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，则此时溶液的 $\text{pH} = 5$ ，C 正确； NaHC_2O_4 溶液中存在电离平衡和水解平衡，由图可得 $K_{\text{a}1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 1 \times 10^{-2}$ ； HC_2O_4^- 的水解平衡常数为 $K_h = \frac{K_w}{K_{\text{a}1}} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12} < K_{\text{a}2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ ，说明 HC_2O_4^- 的电离程度大于其水解程度，溶液呈酸性，则有 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ ， $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ ，故溶液中微粒浓度： $c(\text{Na}^+) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ ，D 错误。

3. 常温下，将 NaOH 溶液分别滴加到两种一元弱酸 HA 和 HB 中，两种混合溶液的 pH 与离子浓度变化的关系如图所示。下列叙述正确的是()



- A. $K_a(\text{HA})$ 的数量级为 10^{-5}
- B. 当 NaOH 溶液与 HB 溶液混合至中性时： $c(\text{B}^-) < c(\text{HB})$
- C. 等浓度的 NaA 和 NaB 溶液中，水的电离程度： $\text{NaA} < \text{NaB}$
- D. 等浓度的 HB 和 NaA 的溶液中： $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-) > c(\text{B}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

解析：选 C HA 的电离常数 $K_a(HA) = \frac{c(H^+) \cdot c(A^-)}{c(HA)}$ ，由题图可知， $\lg \frac{c(A^-)}{c(HA)} = 0$ 即 $c(A^-) = c(HA)$ 时， $pH \approx 3.2$ ，即 $c(H^+) \approx 10^{-3.2} \text{ mol L}^{-1}$ ，则有 $K_a(HA) = c(H^+) \approx 10^{-3.2}$ ，故 $K_a(HA)$ 的数量级为 10^{-4} ，A 错误；NaOH 溶液与 HB 溶液混合至中性时，所得溶液为 NaB 和 HB 的混合液，由图可知，此时， $\lg \frac{c(B^-)}{c(HB)} > 0$ ，则有 $c(B^-) > c(HB)$ ，B 错误； $\lg \frac{c(B^-)}{c(HB)} = 0$ 时， $pH \approx 4.7$ ，则有 $K_a(HB) = c(H^+) \approx 10^{-4.7}$ ， $K_a(HA) > K_a(HB)$ ，则酸性：HA > HB；根据盐类“越弱越水解”的规律，等浓度的 NaA 和 NaB 溶液相比，NaB 的水解程度大于 NaA，盐类的水解促进了水的电离，故水的电离程度：NaA < NaB，C 正确；NaA 溶液中 A^- 的水解常数 $K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-3.2}} = 10^{-10.8} < K_a(HB)$ ，则等浓度的 HB 和 NaA 的溶液中 HB 的电离程度大于 NaA 的水解程度，溶液呈酸性，由于 HB 的电离程度较小，故溶液中离子浓度： $c(Na^+) > c(A^-) > c(H^+) > c(B^-) > c(OH^-)$ ，D 错误。

题型二 弱电解质分数分布系数图像

【素养归纳】

弱电解质“分布系数图像”分析

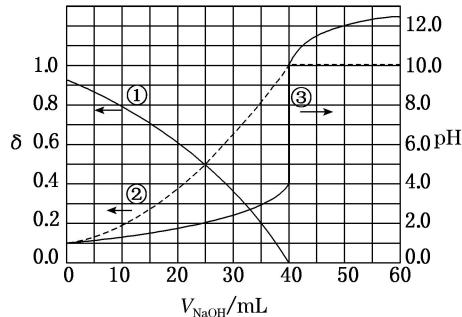
(分布曲线是指以 pH 为横坐标, 分布系数即组分的平衡浓度占总浓度的分数为纵坐标, 分布系数与溶液 pH 之间的关系曲线)

举例	一元弱酸(以 CH ₃ COOH 为例)	二元弱酸(以草酸为例)	三元弱酸(以 H ₃ PO ₄ 为例)
弱电解质分布系数图			
δ_n	δ_0 、 δ_1 分别为 CH ₃ COOH、CH ₃ COO ⁻ 分布系数	δ_0 为 H ₂ C ₂ O ₄ 分布系数、 δ_1 为 HC ₂ O ₄ ⁻ 分布系数、 δ_2 为 C ₂ O ₄ ²⁻ 分布系数	δ_0 为 H ₃ PO ₄ 分布系数、 δ_1 为 H ₂ PO ₄ ⁻ 分布系数、 δ_2 为 HPO ₄ ²⁻ 分布系数、 δ_3 为 PO ₄ ³⁻ 分布系数

			布系数
涉及的离子方程式	pH 由 0 到 6 反应的离子方程式: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$	pH 由 0 到 3 反应的离子方程式: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	pH 由 0 到 4 反应的离子方程式: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$
电离方程式	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+$ $\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+$	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$ $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$ $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$
求 $\lg K$ 与 pK (利用交点)	$K(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$, 由图可知, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 时 $\text{pH} = 4.76$, $K(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{H}^+) = 10^{-4.76}$ $\lg K(\text{CH}_3\text{COOH}) = -$	$K_1 = \frac{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}$ 由图可知, $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ 时 $\text{pH} = 1.2$, $K_1 = c(\text{H}^+) = 10^{-1.2}$ $\lg K_1 = -1.2$, $\text{p}K_1 = \underline{1.2}$ $K_2 = \frac{c(\text{HPO}_4^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}$	$K_1 = \frac{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_3\text{PO}_4)}$ 由图可知, $c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = c(\text{H}_3\text{PO}_4)$ 时 $\text{pH} = 2$, $K_1 = c(\text{H}^+) = 10^{-2}$ $\lg K_1 = -2$, $\text{p}K_1 = 2$ $K_2 = \frac{c(\text{PO}_4^{3-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}$

$4.76, \quad pK=4.76$ $\frac{c(C_2O_4^{2-}) \cdot c(H^+)}{c(HC_2O_4^-)}$ $c(C_2O_4^{2-}) = c(HC_2O_4^-)$ $pH = 4.2, \quad K_2 = c(H^+) = 10^{-4.2}$ $\lg K_2 = -4.2, \quad pK_2 = 4.2$	$c(HPO_4^{2-}) = c(H_2PO_4^-)$ $pH = 7.1, \quad K_2 = c(H^+) = 10^{-7.1}$ $\lg K_2 = -7.1, \quad pK_2 = 7.1$ $\text{同理, } \lg K_3 = -12.2$ $pK_3 = 12.2$
--	--

[典题示例 2] (2020·全国卷 I) 以酚酞为指示剂, 用 $0.100\ 0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液滴定 20.00 mL 未知浓度的二元酸 H_2A 溶液。溶液中, pH 、分布系数 δ 随滴加 NaOH 溶液体积 V_{NaOH} 的变化关系如图所示。[比如 A^{2-} 的分布系数: $\delta(\text{A}^{2-}) = \frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-})}$]



下列叙述正确的是()

- A. 曲线①代表 $\delta(\text{H}_2\text{A})$, 曲线②代表 $\delta(\text{HA}^-)$
- B. H_2A 溶液的浓度为 $0.200\ 0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- C. HA^- 的电离常数 $K_a = 1.0 \times 10^{-2}$
- D. 滴定终点时, 溶液中 $c(\text{Na}^+) < 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-)$

[解析] 由题图可知加入 40 mL NaOH 溶液时达到滴定终点, 又因 H_2A 为二元酸, 则 H_2A 溶液的浓度为 $0.100\ 0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 由题图可知, 没有加入 NaOH 溶液时, H_2A 溶液的 pH 约为 1.0, 分析可知 H_2A 第一步完全电离, 曲线①代表 $\delta(\text{HA}^-)$, 曲线②代表 $\delta(\text{A}^{2-})$, A、B 项错误; 由题图可知 $\delta(\text{HA}^-) = \delta(\text{A}^{2-})$ 时, 溶液 $\text{pH}=2.0$, 即 $c(\text{HA}^-) = c(\text{A}^{2-})$ 时溶液 $\text{pH}=2.0$,

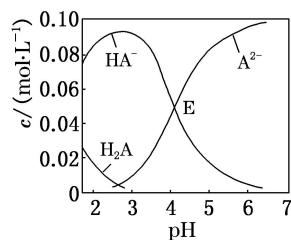
则 $K_a(\text{HA}^-) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)} = 1.0 \times 10^{-2}$, C 项正确; 滴定终点时溶液中存在的离子有 Na^+

H^+ 、 A^{2-} 、 HA^- 、 OH^- ，根据电荷守恒有 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{OH}^-)$ ，此时 $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$ ，则 $c(\text{Na}^+) > 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-)$ ，D项错误。

[答案] C

【能力突破】

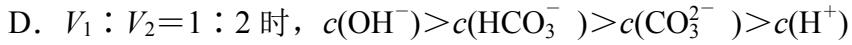
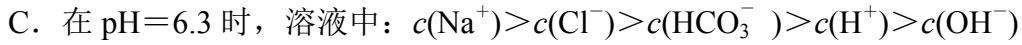
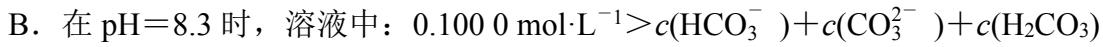
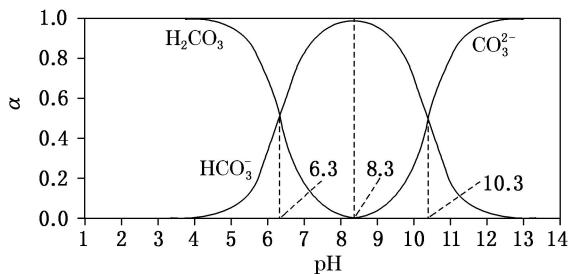
1. 已知 H_2A 为二元弱酸。室温时，配制一组 $c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2A 和 NaOH 混合溶液，溶液中部分微粒的物质的量浓度随 pH 的变化曲线如图所示。下列指定溶液中微粒的物质的量浓度关系不正确的是()



- A. $\text{pH}=7$ 的溶液中: $c(\text{Na}^+) > 2c(\text{A}^{2-})$
- B. E 点溶液中: $c(\text{Na}^+) - c(\text{HA}^-) < 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- C. $c(\text{Na}^+) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中: $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{OH}^-) + c(\text{A}^{2-})$
- D. $\text{pH}=2$ 的溶液中 $c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{A}^{2-}) > c(\text{HA}^-)$

解析: 选 D 根据电荷守恒, $\text{pH}=7$ 的溶液中, $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-)$, 即 $c(\text{Na}^+) > 2c(\text{A}^{2-})$, A 正确; 根据电荷守恒: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{OH}^-)$, $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+)$, E 点溶液中 $c(\text{A}^{2-}) = c(\text{HA}^-)$, $c(\text{OH}^-) < c(\text{H}^+)$, 所以 $c(\text{Na}^+) - c(\text{HA}^-) = c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-}) + c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) < 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, B 正确; 根据电荷守恒, $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{OH}^-)$, $c(\text{Na}^+) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即 $c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-}) = c(\text{Na}^+)$, 所以 $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{OH}^-) + c(\text{A}^{2-})$, C 正确; 根据图像可知 $\text{pH}=2$ 的溶液中, $c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{A}^{2-}) < c(\text{HA}^-)$, D 错误。

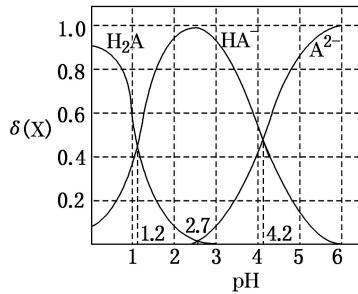
2. 常温下, 将体积为 V_1 的 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液逐滴加入体积为 V_2 的 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 溶液中, 溶液中 H_2CO_3 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 所占的物质的量分数(α)随 pH 的变化曲线如图。下列说法不正确的是()



解析: 选 D A 项, 任何溶液中均存在电荷守恒, 则在 $\text{pH}=10.3$ 时, 溶液中存在 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$, 正确; B 项, 由题图可知, 在 $\text{pH}=8.3$ 时, 该溶液为 NaHCO_3 和 NaCl 的混合溶液, 根据物料守恒可得 $c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) < 0.100\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 正确; C 项, 在 $\text{pH}=6.3$ 时, 溶液中存在 NaHCO_3 、 NaCl 和碳酸, 该溶液显酸性, 则 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 根据化学反应: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{NaHCO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{CO}_3$, 所以离子浓度大小关系为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 正确; D 项, $V_1 : V_2 = 1 : 2$ 时, 混合后的溶液是等物质的量浓度的 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 NaCl 的混合溶液, Na_2CO_3 和 NaHCO_3 是强碱弱酸盐, 水解导致溶液显碱性, CO_3^{2-} 的水解程度大于 HCO_3^- 的水解程度, 则溶液中 $c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-})$, 由于水解程度是微弱的, 所以 $c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 错误。

3. 改变 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 二元弱酸 H_2A 溶液的 pH, 溶液中 H_2A 、 HA^- 、 A^{2-} 的物质的量分数 δ

$$(\text{X}) \text{ 随 pH 的变化如图所示 [已知 } \delta(\text{X}) = \frac{c(\text{X})}{c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-})} \text{]。}$$



下列叙述错误的是()

- A. pH=1.2 时, $c(\text{H}_2\text{A})=c(\text{HA}^-)$
- B. $\lg[K_2(\text{H}_2\text{A})]=-4.2$
- C. pH=2.7 时, $c(\text{HA}^-)>c(\text{H}_2\text{A})=c(\text{A}^{2-})$
- D. pH=4.2 时, $c(\text{HA}^-)=c(\text{A}^{2-})=c(\text{H}^+)$

解析: 选 D 根据题给图像, pH=1.2 时, $\delta(\text{H}_2\text{A})=\delta(\text{HA}^-)$, 则 $c(\text{H}_2\text{A})=c(\text{HA}^-)$, A 项

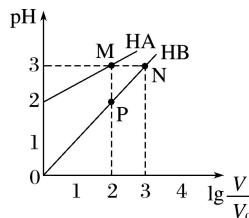
正确; 根据 $\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^{2-}$, 可确定 $K_2(\text{H}_2\text{A}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)}$, 根据题给图像, pH=4.2

时, $\delta(\text{HA}^-)=\delta(\text{A}^{2-})$, 则 $c(\text{HA}^-)=c(\text{A}^{2-})$, 即 $\lg[K_2(\text{H}_2\text{A})]=\lg c(\text{H}^+)=-4.2$, B 项正确; 根据题给图像, pH=2.7 时, $\delta(\text{HA}^-)>\delta(\text{H}_2\text{A})=\delta(\text{A}^{2-})$, 则 $c(\text{HA}^-)>c(\text{H}_2\text{A})=c(\text{A}^{2-})$, C 项正确; 根据题给图像, pH=4.2 时, $\delta(\text{HA}^-)=\delta(\text{A}^{2-})$, 则 $c(\text{HA}^-)=c(\text{A}^{2-}) \approx 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而 $c(\text{H}^+) = 10^{-4.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{HA}^-)=c(\text{A}^{2-})>c(\text{H}^+)$, D 项错误。

突破提升

题型一

1、室温时, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HA 溶液和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HB 溶液, 起始时的体积均为 V_0 , 分别向两溶液中加水进行稀释, 所得曲线如图所示。下列说法中错误的是()

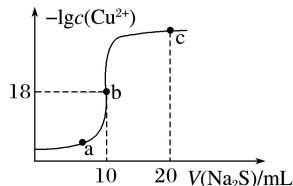


- A. M 点溶液中 $c(\text{A}^-)$ 等于 N 点溶液中 $c(\text{B}^-)$
- B. HA 的电离常数约为 10^{-4}
- C. 浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaA 和 HA 混合溶液的 $\text{pH}<7$
- D. M、P 两点的溶液分别用等浓度的 NaOH 溶液中和, 消耗的 NaOH 溶液体积: $P>M$

答案 D

解析 由图中信息可知, 室温时, $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HA 溶液和 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HB 溶液 pH 分别为 2 和 0, 所以 HA 是弱酸、HB 是强酸, HB 已完全电离。因为浓度和体积均相等, 故两溶液中所含一元酸的物质的量相等。M 点溶液和 N 点溶液的 pH 都等于 3, 由电荷守恒可知, M 点溶液中 $c(\text{A}^-)$ 等于 N 点溶液中 $c(\text{B}^-)$, A 项正确; $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HA 溶液的 pH 为 2, $c(\text{A}^-)=c(\text{H}^+)=0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{HA})\approx 1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 则 HA 的电离常数约为 10^{-4} , B 项正确; 浓度均为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaA 和 HA 混合溶液中, $c(\text{HA})\approx c(\text{A}^-)$, 根据电离常数的表达式可知, $c(\text{H}^+)=K_{\text{a}}(\text{HA})=10^{-4}$, 所以该溶液的 $\text{pH}<7$, C 项正确; M、P 两点的溶液所含一元酸的物质的量相等, 故分别用等浓度的 NaOH 溶液中和时, 消耗的 NaOH 溶液体积相等, D 项错误。

2、常温下, 向 $10\text{ mL } 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CuCl}_2$ 溶液中滴入 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2S 溶液, 滴加过程中溶液中 $-\lg c(\text{Cu}^{2+})$ 随滴入的 Na_2S 溶液体积的变化如图所示。下列叙述正确的是()

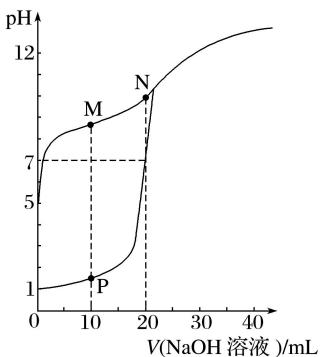


- A. Na_2S 溶液中: $c(\text{S}^{2-})+c(\text{HS}^-)+c(\text{H}_2\text{S})=2c(\text{Na}^+)$
- B. $K_{\text{sp}}(\text{CuS})$ 的数量级为 10^{-36}
- C. a、b、c 三点溶液中, b 点水的电离程度最大
- D. c 点溶液中: $c(\text{Cl}^-)=2c(\text{Na}^+)$

答案 B

解析 根据物料守恒, Na_2S 溶液中: $2c(\text{S}^{2-})+2c(\text{HS}^-)+2c(\text{H}_2\text{S})=c(\text{Na}^+)$, 故 A 错误; b 点是 CuCl_2 与 Na_2S 溶液恰好完全反应的点, $c(\text{Cu}^{2+})=c(\text{S}^{2-})$, 根据 b 点数据, $c(\text{Cu}^{2+})=1\times 10^{-18}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 该温度下 $K_{\text{sp}}(\text{CuS})=1\times 10^{-36}$, $K_{\text{sp}}(\text{CuS})$ 的数量级为 10^{-36} , 故 B 正确; CuCl_2 、 Na_2S 均能水解、促进水电离, b 点是 CuCl_2 与 Na_2S 溶液恰好完全反应的点, 溶质是氯化钠, 对水的电离平衡没有影响, 水的电离程度最小的为 b 点, 故 C 错误; c 点溶液为 NaCl 和 Na_2S , 根据原子守恒可知, $n(\text{Cl}^-)=10\times 0.1\times 2\times 10^{-3}\text{ mol}=2\times 10^{-3}\text{ mol}$, $n(\text{Na}^+)=0.1\times 20\times 10^{-3}\times 2\text{ mol}=4\times 10^{-3}\text{ mol}$, 则 c 点溶液中: $2c(\text{Cl}^-)=c(\text{Na}^+)$, 故 D 错误。

3、室温下, 用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液分别滴定体积均为 20 mL 、浓度均为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液和 HX 溶液, 溶液的 pH 随加入 NaOH 溶液体积变化如图, 下列说法不正确的是()

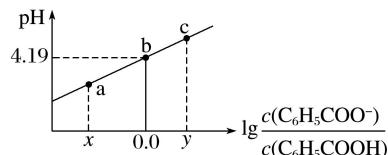


- A. HX 为弱酸
 B. M 点 $c(\text{HX}) - c(\text{X}^-) > c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+)$
 C. 将 P 点和 N 点的溶液混合，呈酸性
 D. 向 N 点的溶液中通入 HCl 至 pH=7: $c(\text{Na}^+) > c(\text{HX}) = c(\text{Cl}^-) > c(\text{X}^-)$

答案 C

解析 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液是强酸溶液，HCl 完全电离，所以溶液的 pH=1；而 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HX 溶液的 pH>5 说明 HX 是弱酸，A 项正确；M 点是等浓度的 HX 和 NaX 的混合溶液，溶液呈碱性，说明水解大于电离，所以 M 点 $c(\text{HX}) > c(\text{X}^-)$ ，根据电荷守恒 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{X}^-)$ ，结合物料守恒 $2c(\text{Na}^+) = c(\text{HX}) + c(\text{X}^-)$ 可知 $c(\text{HX}) - c(\text{X}^-) = 2c(\text{OH}^-) - 2c(\text{H}^+)$ ，所以 $c(\text{HX}) - c(\text{X}^-) > c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+)$ ，B 项正确；向 N 点的溶液中通入 HCl 至 pH=7，此时溶液中有 HX、NaCl 和 NaX，其中 HX 的浓度大于 NaX，根据电荷守恒 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{X}^-) + c(\text{Cl}^-)$ ，结合物料守恒 $c(\text{Na}^+) = c(\text{HX}) + c(\text{X}^-)$ 及溶液 pH=7 可知溶液中 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HX}) = c(\text{Cl}^-) > c(\text{X}^-)$ ，D 项正确。

4、298 K 时，在 20.00 mL $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (苯甲酸)溶液中滴加 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液，溶液中离子浓度与 pH 关系如图所示。下列说法正确的是()



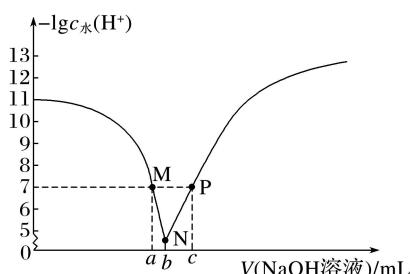
- A. a 点：溶液中 $c(\text{Na}^+) > c(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
 B. b 点：对应的 NaOH 溶液体积为 10 mL
 C. 对 b 点溶液加热(不考虑挥发)，实现曲线由 b 点向 c 点的变化
 D. 298 K 时， $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 的电离常数为 $1 \times 10^{-4.19}$

答案 D

解析 由题图知，a 点溶液呈酸性，根据电荷守恒可知 $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$), A 错误; 加 10 mL NaOH 溶液时, 苯甲酸反应一半, 此时溶液呈酸性, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 的电离程度大于 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ 的水解程度, $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) > c(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})$, 而 b 点溶液中 $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) = c(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})$, B 错误; 对 b 点溶液加热, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 的电离程度增大, 溶液的 pH 降低, C 错误; 计算电离常数, 选 b 点特殊点计算, $K_a = c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-4.19}$, D 正确。

5、常温下, 向 20.00 mL 0.1 mol·L⁻¹ HA 溶液中滴入 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液, 溶液中由水电离出的氢离子浓度的负对数 $-\lg c_{\text{w}}(\text{H}^+)$ 与所加 NaOH 溶液体积的关系如图所示, 下列说法中不正确的是()

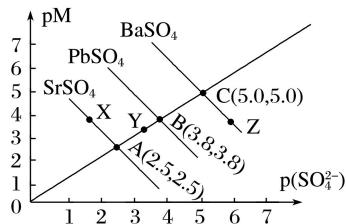


- A. 常温下, $K_a(\text{HA})$ 约为 10^{-5}
- B. M、P 两点溶液对应的 pH=7
- C. $b=20.00$
- D. M 点后溶液中均存在 $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-)$

答案 B

解析 0.1 mol·L⁻¹ HA 溶液中, $-\lg c_{\text{w}}(\text{H}^+) = 11$, $c_{\text{w}}(\text{H}^+) = c_{\text{w}}(\text{OH}^-) = 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 根据常温下水的离子积求出溶液中 $c(\text{H}^+) = \frac{K_{\text{w}}}{c_{\text{w}}(\text{OH}^-)} = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$, $c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-) = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $K_a(\text{HA}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = \frac{10^{-6}}{0.1} = 10^{-5}$, A 项正确; N 点水电离出的 H^+ 浓度最大, 说明 HA 与 NaOH 恰好完全反应生成 NaA, P 点溶质为 NaOH 和 NaA, 溶液显碱性, 即 P 点 pH 不等于 7, B 项错误; 0~b 段水的电离程度逐渐增大, 当达到 b 点时水的电离程度达到最大, 即溶质为 NaA, 说明 HA 和 NaOH 恰好完全反应, $b=20.00$, C 项正确; M 点溶液 pH=7, 根据溶液呈电中性, 存在 $c(\text{Na}^+) = c(\text{A}^-)$, M 点后, $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-)$, D 项正确。

6、某温度时硫酸盐 MSO₄(M: Pb²⁺、Ba²⁺、Sr²⁺) 的沉淀溶解平衡曲线如图所示。已知 p(M) = -lg c(M), p(SO₄²⁻) = -lg c(SO₄²⁻)。下列说法正确的是()



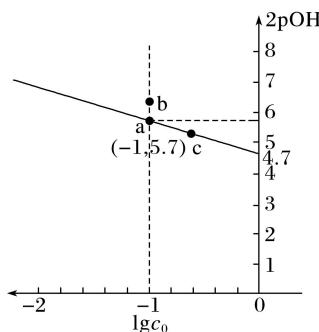
- A. 向 BaSO_4 悬浊液中加入浓度较大的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液可能转化成 PbSO_4
B. X、Y 两点对应的 SrSO_4 均是饱和溶液，不能继续溶解 SrSO_4
C. 蒸发 Z 点的 BaSO_4 溶液可得到 C 点状态的 BaSO_4 溶液
D. 溶度积： $K_{\text{sp}}(\text{SrSO}_4) < K_{\text{sp}}(\text{PbSO}_4) < K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)$

答案 A

解析 由图像可知， $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)=10^{-5}\times 10^{-5}$ ， $K_{\text{sp}}(\text{PbSO}_4)=10^{-3.8}\times 10^{-3.8}$ ，向 BaSO_4 悬浊液中加入浓度较大的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，溶液中 $c(\text{Pb}^{2+})$ 足够大，则 $c(\text{Pb}^{2+})$ 与 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 的乘积可能会大于 $10^{-3.8}\times 10^{-3.8}$ ，则溶液中可能生成 PbSO_4 ，故 A 正确； $p(M)=-\lg c(M)$ ， $p(\text{SO}_4^{2-})=-\lg c(\text{SO}_4^{2-})$ ，A 点对应沉淀溶解平衡状态下 $K_{\text{sp}}(\text{SrSO}_4)=10^{-2.5}\times 10^{-2.5}$ ，X 点位于 SrSO_4 的沉淀溶解平衡的曲线上，属于其在硫酸盐溶液中的饱和溶液，不能继续溶解 SrSO_4 ；Y 点位于该曲线上，硫酸根离子浓度和 Sr^{2+} 离子浓度小于沉淀溶解平衡状态下的离子浓度，故 Y 点对应的溶液为不饱和溶液，可以继续溶解 SrSO_4 ，故 B 错误；C 点属于饱和溶液，两种离子浓度相等， BaSO_4 溶度积常数为 $10^{-5}\times 10^{-5}$ ，Z 点属于其在钡盐溶液中的饱和溶液， $c(\text{SO}_4^{2-})<10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $c(\text{Ba}^{2+})>10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，两种离子的浓度不等，蒸发 Z 点的 BaSO_4 溶液将析出沉淀，两种离子的浓度仍不相等，不可能得到 C 点状态的 BaSO_4 溶液，故 C 错误；由图像分析可知，A、B、C 三点对应溶度积常数分别为 $K_{\text{sp}}(\text{SrSO}_4)=10^{-2.5}\times 10^{-2.5}$ 、 $K_{\text{sp}}(\text{PbSO}_4)=10^{-3.8}\times 10^{-3.8}$ 、 $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)=10^{-5}\times 10^{-5}$ ，溶度积常数： $K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4) < K_{\text{sp}}(\text{PbSO}_4) < K_{\text{sp}}(\text{SrSO}_4)$ ，故 D 错误。

7、在 NaCN 溶液中存在水解平衡： $\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{OH}^-$ ，水解常数 $K_h(\text{NaCN}) = \frac{c(\text{HCN}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CN}^-)} \approx \frac{c^2(\text{OH}^-)}{c_0(\text{NaCN})}$ [$c_0(\text{NaCN})$ 是 NaCN 溶液的起始浓度]。25 °C 时，向 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCN

溶液中不断加水稀释， NaCN 溶液浓度的对数值 $\lg c_0$ 与 2pOH [$\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-)$] 的关系如下图所示，下列说法中错误的是（ ）



- A. 25 ℃时, $K_h(\text{NaCN})$ 的值为 $10^{-4.7}$
 B. 升高温度, 可使曲线上 a 点变到 b 点
 C. 25 ℃, 向 a 点对应的溶液中加入固体 NaCN, CN^- 的水解程度减小
 D. c 点对应溶液中的 $c(\text{OH}^-)$ 大于 a 点

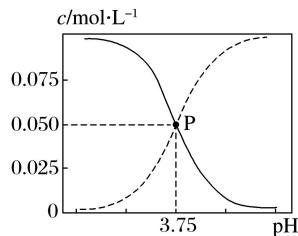
答案 B

解析 $2\text{pOH} = -2\lg c(\text{OH}^-)$, 则 $c^2(\text{OH}^-) = 10^{-2\text{pOH}}$ 。
 $K_h(\text{NaCN}) = \frac{c^2(\text{OH}^-)}{c_0(\text{NaCN})}$, 由 a 点坐标可

知, $c_0(\text{NaCN}) = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c^2(\text{OH}^-) = 10^{-5.7}$, 代入表达式可得 $K_h(\text{NaCN}) = 10^{-4.7}$, A 项正确;
 升高温度, 促进 CN^- 的水解, OH^- 浓度增大, 则 2pOH 的值减小, B 项错误; 加入 NaCN 固体,
 CN^- 浓度增大, 水解平衡正向移动, 但 CN^- 水解的程度减小, C 项正确; pOH 是 OH^- 浓度的
 负对数, 因 c 点的 pOH 小于 a 点, 所以 c 点 OH^- 的浓度大于 a 点, D 项正确。

考点二

1、298 K 时, 甲酸(HCOOH)和甲酸钠的混合溶液中 HCOOH、 HCOO^- 的浓度存在关系式:
 $c(\text{HCOO}^-) + c(\text{HCOOH}) = 0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 含碳元素的粒子浓度与 pH 的关系如图所示。下列说
 法中正确的是()



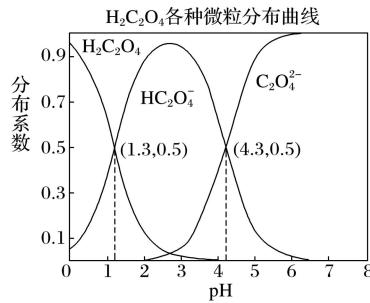
- A. 298 K 时, HCOOH 的电离常数 $K_a = 1.0 \times 10^{-10.25}$
 B. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCOONa 溶液中有 $c(\text{HCOO}^-) + c(\text{HCOOH}) + c(\text{OH}^-) < c(\text{H}^+) + 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
 C. 298 K 时, 加蒸馏水稀释 P 点溶液, 溶液中 $n(\text{H}^+) \cdot n(\text{OH}^-)$ 增大
 D. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCOONa 溶液和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCOOH 溶液等体积混合后, 溶液的 pH=3.75(混合后溶液体积变化忽略不计)

答案 C

解析 298 K 时, HCOOH 的电离常数 $K_a = \frac{c(H^+) \cdot c(HCOO^-)}{c(HCOOH)} = \frac{1.0 \times 10^{-3.75} \times 0.050}{0.050} = 1.0 \times 10^{-3.75}$

3.75 , A 项错误; HCOONa 溶液呈碱性, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCOONa 溶液中有 $c(H^+) + c(OH^-) > c(HCOO^-) + c(HCOOH)$, 即 $c(HCOO^-) + c(HCOOH) + c(OH^-) > c(H^+) + c(HCOOH)$, B 项错误; 298 K 时, 加蒸馏水稀释 P 点溶液, 溶液中 $c(H^+) \cdot c(OH^-) = K_w$, 保持不变, 但加水稀释, 可同时促进 HCOOH 的电离和 HCOONa 的水解, $n(H^+)$ 和 $n(OH^-)$ 都增大, 故 $n(H^+) \cdot n(OH^-)$ 增大, C 项正确; $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCOONa 溶液和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCOOH 溶液等体积混合后, 虽然混合溶液中 $c(HCOO^-) + c(HCOOH) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 但由于 HCOOH 的电离程度大于 HCOONa 的水解程度, 混合溶液中 $c(HCOO^-) > c(HCOOH)$, 故溶液的 $\text{pH} > 3.75$, D 项错误。

2、常温下, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 HC_2O_4^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 三者所占物质的量分数(分布系数)随 pH 变化的关系如图所示。下列表述不正确的是()



- A. $\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \quad K = 1 \times 10^{-4.3}$
- B. 将 $10 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液与 $15 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液混合后, 所得溶液 pH 等于 4.3
- C. 常温下 HF 的 $K_a = 1 \times 10^{-3.45}$, 将少量 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液加入到足量 NaF 溶液中, 发生的反应为 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{HF} + \text{HC}_2\text{O}_4^-$
- D. 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHC_2O_4 溶液中, 各离子浓度大小关系为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{OH}^-)$

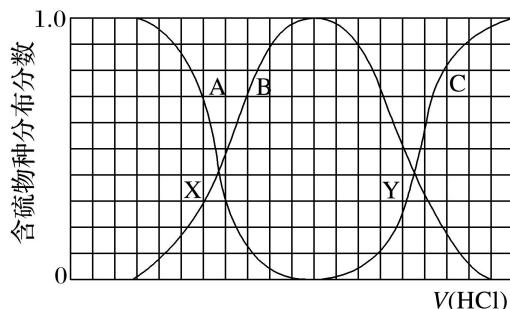
答案 B

解析 由 $\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 可知 $K = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}$, $\text{pH} = 4.3$ 时, $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$,

所以 $K = c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-4.3}$, A 正确; 将 $10 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液与 $15 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液混合后, 两者恰好反应生成等物质的量的 NaHC_2O_4 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。由图像可知, 当这两种物质的浓度相同时, 溶液的 $\text{pH} = 4.3$, 呈酸性, 所以此混合液中 HC_2O_4^- 电离程度大于 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的

水解程度，则溶液中 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ ，则溶液 pH 大于 4.3，B 错误；常温下 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $K_1 = 10^{-1.3}$, $K_2 = 10^{-4.3}$, HF 的 $K_a = 1 \times 10^{-3.45}$ ，则酸性： $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 > \text{HF} > \text{HC}_2\text{O}_4^-$ ，所以将少量 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液加入到足量 NaF 溶液中，发生的反应为 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{HF} + \text{HC}_2\text{O}_4^-$ ，C 正确；由图中信息可知， NaHC_2O_4 溶液显酸性，以 HC_2O_4^- 的电离为主，在溶液中 HC_2O_4^- 部分电离，则各离子浓度大小关系为： $c(\text{Na}^+) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{OH}^-)$ ，D 正确。

3、向等物质的量浓度的 Na_2S 、 NaOH 混合溶液中滴加稀盐酸至过量。其中主要含硫各物种(H_2S 、 HS^- 、 S^{2-})的分布分数(平衡时某物种的浓度占各物种浓度之和的分数)与滴加盐酸体积的关系如图所示(忽略滴加过程 H_2S 气体的逸出)。下列说法不正确的是()



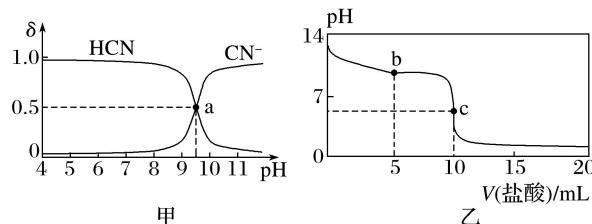
- A. X、Y 为曲线两交叉点。由 X 点处的 pH，可计 $K_{a1}(\text{H}_2\text{S})$
 B. Y 点对应溶液中 $c(\text{Na}^+)$ 与含硫各微粒浓度的大小关系为： $c(\text{Na}^+) = 3[c(\text{H}_2\text{S}) + c(\text{HS}^-) + c(\text{S}^{2-})]$
 C. X、Y 点对应溶液中水的电离程度大小关系为：X>Y
 D. 已知 NaHS 呈碱性，若向溶液中加入 CuSO_4 溶液至恰好完全反应，所得溶液呈强酸性。其原因是 $\text{Cu}^{2+} + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{CuS} \downarrow + \text{H}^+$

答案 A

解析 当滴加盐酸至 X 点时， $c(\text{HS}^-) = c(\text{S}^{2-})$ ，所以 $K_{a2} = \frac{c(\text{S}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HS}^-)} = c(\text{H}^+)$ ，由 X 点处

的 pH，可以计算 $K_{a2}(\text{H}_2\text{S})$ ，不能计算 $K_{a1}(\text{H}_2\text{S})$ ，故 A 错误；向等物质的量浓度的 Na_2S 、 NaOH 混合溶液中滴加稀盐酸，设 Na_2S 、 NaOH 各为 1 mol，则 $n(\text{Na}) = 3n(\text{S})$ ，溶液中含硫的微粒为 HS^- 、 S^{2-} 、 H_2S ，则 $c(\text{Na}^+) = 3[c(\text{H}_2\text{S}) + c(\text{HS}^-) + c(\text{S}^{2-})]$ ，故 B 正确；X 点对应溶液中含有等物质的量浓度的 Na_2S 、 NaHS 、 NaCl ；Y 点对应溶液中含有等物质的量浓度的 NaHS 、 H_2S 、 NaCl 。 Na_2S 和 NaHS 都能水解，水解促进水的电离； H_2S 的电离抑制了水的电离。因此溶液中水的电离程度大小关系为：X>Y，故 C 正确； NaHS 溶液中加入 CuSO_4 溶液后溶液的酸性变强，说明发生了反应 $\text{Cu}^{2+} + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{CuS} \downarrow + \text{H}^+$ ，故 D 正确。

4、 25°C 时，向 $10\text{ mL }0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaCN}$ 溶液中逐滴加入 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸，溶液中 CN^- 、 HCN 浓度所占分数(δ)随pH变化的关系如图甲所示，pH变化曲线如图乙所示。下列说法不正确的是()

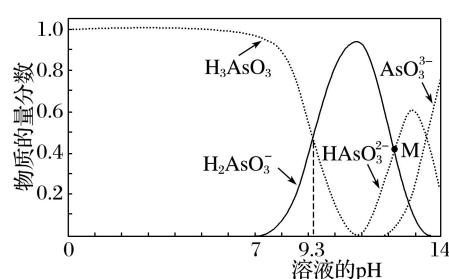


- A. 图甲中 $\text{pH}=6$ 的溶液: $c(\text{Cl}^-)>c(\text{HCN})$
- B. $K_a(\text{HCN})=10^{-9.5}$
- C. 图乙中 b 点的溶液: $c(\text{CN}^-)>c(\text{Cl}^-)>c(\text{HCN})>c(\text{OH}^-)>c(\text{H}^+)$
- D. 图乙中 c 点的溶液: $c(\text{Na}^+)+c(\text{H}^+)=c(\text{HCN})+c(\text{OH}^-)+2c(\text{CN}^-)$

答案 C

解析 图甲中 $\text{pH}=6$ 时，则 $c(\text{OH}^-)<c(\text{H}^+)$ ，溶液中存在电荷守恒 $c(\text{CN}^-)+c(\text{Cl}^-)+c(\text{OH}^-)=c(\text{H}^+)+c(\text{Na}^+)$ 、存在元素质量守恒 $c(\text{Na}^+)=c(\text{HCN})+c(\text{CN}^-)$ ，则 $c(\text{Cl}^-)>c(\text{HCN})$ ，故 A 正确；由图甲可知，常温下，当 $\text{pH}=9.5$ 时， $c(\text{HCN})=c(\text{CN}^-)$ ， HCN 的电离平衡常数 $K_a(\text{HCN})=\frac{c(\text{H}^+)\cdot c(\text{CN}^-)}{c(\text{HCN})}=c(\text{H}^+)=10^{-9.5}$ ，故 B 正确；图乙中 b 点溶液中溶质为等物质的量浓度的 NaCN 、 NaCl 、 HCN ，溶液 $\text{pH}>7$ ，溶液呈碱性，则 HCN 电离程度小于 NaCN 水解程度，所以存在 $c(\text{HCN})>c(\text{Cl}^-)>c(\text{CN}^-)>c(\text{OH}^-)>c(\text{H}^+)$ ，故 C 错误；c 点溶液中溶质为等物质的量浓度的 NaCl 、 HCN ，溶液中存在电荷守恒 $c(\text{CN}^-)+c(\text{Cl}^-)+c(\text{OH}^-)=c(\text{H}^+)+c(\text{Na}^+)$ 、存在元素质量守恒 $c(\text{Na}^+)=c(\text{HCN})+c(\text{CN}^-)=c(\text{Cl}^-)$ ，则 $2c(\text{CN}^-)+c(\text{HCN})+c(\text{OH}^-)=c(\text{H}^+)+c(\text{Na}^+)$ ，故 D 正确。

5、亚砷酸(H_3AsO_3)可以用于治疗白血病，在溶液中存在多种微粒形态。向 $1\text{ L }0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_3\text{AsO}_3$ 溶液中逐滴加入 KOH 溶液，各种微粒物质的量分数与溶液的 pH 关系如图所示。下列说法正确的是()



- A. H_3AsO_3 的电离常数 $K_{\text{a}1}$ 的数量级为 10^{-9}
- B. pH 在 8.0~10.0 时, 反应的离子方程式: $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
- C. M 点对应的溶液中: $c(\text{H}_2\text{AsO}_3^-) + c(\text{HAsO}_3^{2-}) + c(\text{AsO}_3^{3-}) + c(\text{H}_3\text{AsO}_3) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- D. pH=12 时, 溶液中: $c(\text{H}_2\text{AsO}_3^-) + 2c(\text{HAsO}_3^{2-}) + 3c(\text{AsO}_3^{3-}) + c(\text{H}_3\text{AsO}_3) > c(\text{H}^+) + c(\text{K}^+)$

答案 B

解析 由图中数据可知, pH=9.3 时, $c(\text{H}_2\text{AsO}_3^-) = c(\text{H}_3\text{AsO}_3)$, 故 H_3AsO_3 的电离常数 $K_{\text{a}1}$ $= \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{H}_2\text{AsO}_3^-)}{c(\text{H}_3\text{AsO}_3)} = c(\text{H}^+) = 10^{-9.3}$, 故 $K_{\text{a}1}$ 的数量级为 10^{-10} , A 项错误; 由图可知, pH 在 8.0~10.0 时, H_3AsO_3 的物质的量分数逐渐减小、 H_2AsO_3^- 的物质的量分数逐渐增大, 故反应的离子方程式为 $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$, B 项正确; 根据元素质量守恒可知, M 点对应的溶液中, $n(\text{H}_2\text{AsO}_3^-) + n(\text{HAsO}_3^{2-}) + n(\text{AsO}_3^{3-}) + n(\text{H}_3\text{AsO}_3) = 0.1 \text{ mol}$, 由于不知道此时溶液的体积是多少(或不知道加入 KOH 溶液的体积), 故其总浓度小于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 项错误; 由电荷守恒可知, $c(\text{H}_2\text{AsO}_3^-) + 2c(\text{HAsO}_3^{2-}) + 3c(\text{AsO}_3^{3-}) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{K}^+)$, pH=12 时, 溶液显碱性, 由图可知, 此时 H_3AsO_3 主要转化为 H_2AsO_3^- 和 HAsO_3^{2-} , 说明 H_2AsO_3^- 和 HAsO_3^{2-} 的电离作用小于 H_2AsO_3^- 和 HAsO_3^{2-} 的水解作用, H_2AsO_3^- 和 HAsO_3^{2-} 水解都产生 OH^- , 故 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}_3\text{AsO}_3)$, 因此, 溶液中 $c(\text{H}_2\text{AsO}_3^-) + 2c(\text{HAsO}_3^{2-}) + 3c(\text{AsO}_3^{3-}) + c(\text{H}_3\text{AsO}_3) < c(\text{H}^+) + c(\text{K}^+)$, D 项错误。