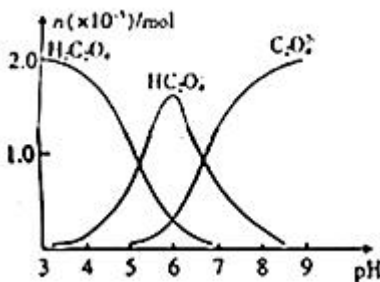


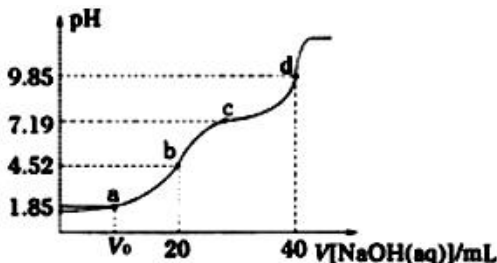
## 电解质溶液中离(粒)子浓度大小比较(四)

### ——强碱滴定二元弱酸曲线

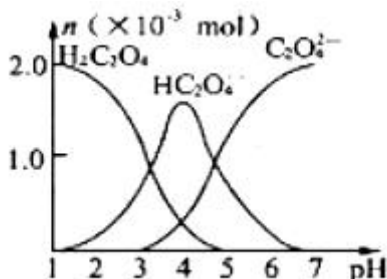
1、常温下,向 10mL 0.2mol/L 草酸溶液中逐滴加入等浓度的 NaOH 溶液,溶液中各微粒的物质的量与混合溶液 pH 的关系如图所示,下列说法正确的是( )



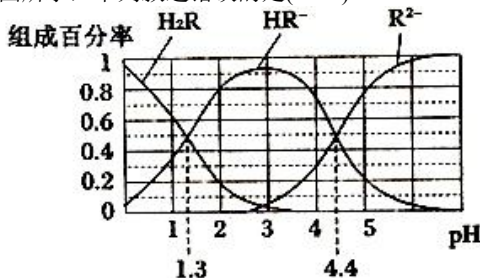
- A.当 V(NaOH 溶液)< 10mL 时, 溶液中可能存在:  $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$
  - B.当 V(NaOH 溶液)=10mL 时, 溶液中水的电离程度比纯水大
  - C.当 V(NaOH 溶液)=15 mL 时, 溶液中存在:  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$
  - D.当 V(NaOH 溶液)=20mL 时, 溶液中存在:  $c(\text{OH}^-) = 2c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{H}^+) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$
- 2、已知:  $\text{pK}_a = -\lg K_a$ , 25°C 时,  $\text{H}_2\text{A}$  的  $\text{pK}_{a1} = 1.85$ ,  $\text{pK}_{a2} = 7.19$ , 用  $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$  溶液滴定  $20\text{mL} 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{A}$  溶液的滴定曲线如图所示。下列说法正确的是( )



- A.c 点所得溶液中:  $c(\text{A}^{2-}) = c(\text{HA}^-)$
  - B.b 点所得溶液中:  $c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{H}^+) = c(\text{HA}^-) + c(\text{OH}^-)$
  - C. $\text{A}^{2-}$  水解平衡常数  $K_h(\text{A}^{2-}) = 10^{-7.19}$
  - D.a 点所得溶液中,  $V_0 = 10\text{mL}$
- 3、常温下,向 10mL  $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )溶液中逐滴加入等浓度的 NaOH 溶液。有关微粒的物质的量与混合溶液的 pH 有如图关系,下列说法正确的是( )

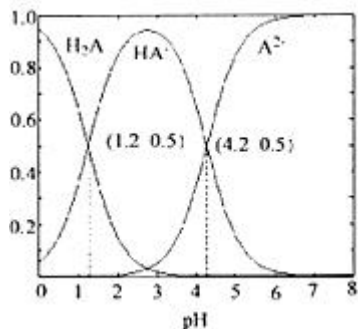


- A. $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  在溶液中水解程度大于电离程度
  - B.当 V(NaOH) = 10 mL 时溶液中存在:  $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
  - C.当 V(NaOH) = 15mL 时, 溶液中存在:  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$
  - D.当 V(NaOH) = 20 mL 时, 溶液中存在:  $c(\text{OH}^-) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{H}^+)$
- 4、已知:常温下,  $\text{H}_2\text{CO}_3$   $K_{a1} = 4.2 \times 10^{-7}$ ,  $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$ ; 某二元酸  $\text{H}_2\text{R}$  及其钠盐的溶液中,  $\text{H}_2\text{R}$ 、 $\text{HR}^-$ 、 $\text{R}^{2-}$  分别在三者中所占的物质的量分数(a)随溶液 pH 变化关系如下图所示,下列叙述错误的是( )

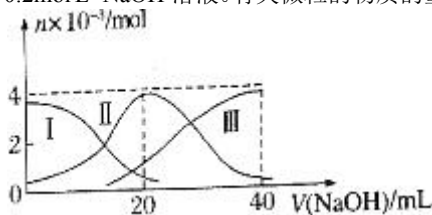


- A.在  $\text{pH} = 4.4$  的溶液中:  $3c(\text{HR}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-)$
- B.向  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中加入少量  $\text{H}_2\text{R}$  溶液, 发生反应:  $2\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{R} = 2\text{HCO}_3^- + \text{R}^{2-}$
- C.等体积等浓度的 NaOH 溶液与  $\text{H}_2\text{R}$  溶液混合, 所得溶液中水的电离程度比纯水大
- D.在  $\text{pH} = 3$  的溶液中, 三种微粒的浓度满足关系式:  $c(\text{R}^{2-})c(\text{H}_2\text{R})/c(\text{HR}^-)^2 = 10^{-3.1}$

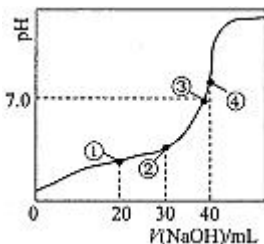
5、常温下 0.1mol/L 的 H<sub>2</sub>A 溶液中 H<sub>2</sub>A、HA<sup>-</sup>、A<sup>2-</sup> 三者中所占物质的量分数随 pH 变化的关系如图所示.下列表述正确的是( )



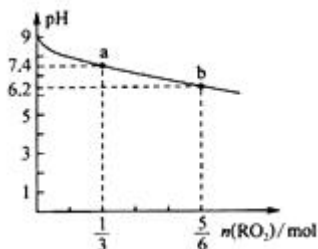
- A.在含 H<sub>2</sub>A、HA<sup>-</sup>、A<sup>2-</sup>的溶液中, 通入少量 HCl, HA<sup>-</sup> 的物质的量分数一定变大
  - B.将等物质的量的 NaHA、Na<sub>2</sub>A 溶于水, 所得溶液中存在:  $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-}) + c(\text{OH}^-)$
  - C.在 0.1mol/L NaHA 溶液中, 各离子浓度大小关系为:  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HA}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{A}^{2-}) > c(\text{OH}^-)$
  - D.将等物质的量的 NaHA、Na<sub>2</sub>A 溶于水, 所得溶液 pH 恰好为 4.2
- 6、常温下, 向 20mL 0.2L<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>A 溶液中滴另加 0.2mol L<sup>-1</sup>NaOH 溶液. 有关微粒的物质的量变化如图所示. 根据图示判断正确的是( )



- A. I 线表示 A<sup>2-</sup>, II 线表示 HA<sup>-</sup>
  - B. NaHA 溶液中  $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
  - C. 当  $V(\text{NaOH}) = 21\text{mL}$  时:  $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^{2-}) > c(\text{HA}^-)$
  - D. 当  $V(\text{NaOH}) = 40\text{mL}$  时:  $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{A}^{2-})$
- 7、常温时, 向 20 mL 0.1000 mol/L H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 溶液中滴加 0.1000 mol·L<sup>-1</sup>NaOH 溶液, 混合溶液 pH 随加入 NaOH 溶液体积的变化如图所示. 下列有关叙述正确的是( )

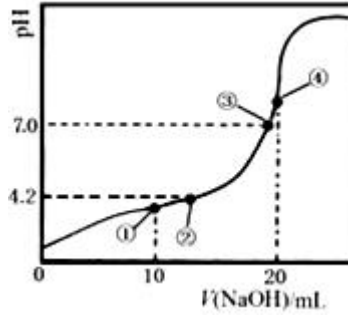


- A. 点①、③、④所示溶液中, 点③所示溶液 H<sub>2</sub>O 的电离程度最小
  - B. 点②所示溶液中:  $2c(\text{H}^+) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 3c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 2c(\text{OH}^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$
  - C. 点③所示溶液中:  $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{Na}^+)$
  - D. 滴定过程中可能出现:  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$
- 8、H<sub>2</sub>RO<sub>3</sub> 是一种二元酸, 常温下, 用 1L 1 mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>RO<sub>3</sub> 溶液吸收 RO<sub>2</sub> 气体, 溶液的 pH 随 RO<sub>2</sub> 气体的物质的量变化如图所示. 下列说法中正确的是( )

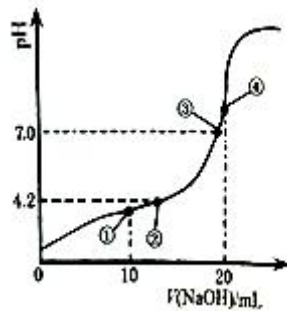


- A. a 点溶液中  $2c(\text{Na}^+) < 3c(\text{RO}_3^{2-})$
- B. 常温下, NaHRO<sub>3</sub> 溶液中  $c(\text{HRO}_3^-) > c(\text{RO}_3^{2-}) > c(\text{H}_2\text{RO}_3)$
- C. 向 b 点溶液中加水可使溶液的 pH 由 6.2 升高到 8.0
- D. 当吸收 RO<sub>2</sub> 的溶液呈中性时  $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{RO}_3^{2-}) + 2c(\text{HRO}_3^-)$

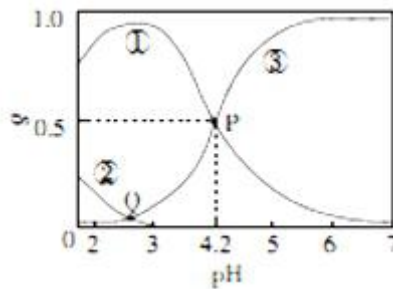
9、常温下,  $K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=10^{-1.3}$ ,  $K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=10^{-4.2}$ 。用  $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 溶液滴定  $10.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液所得滴定曲线如图。下列说法正确的是( )



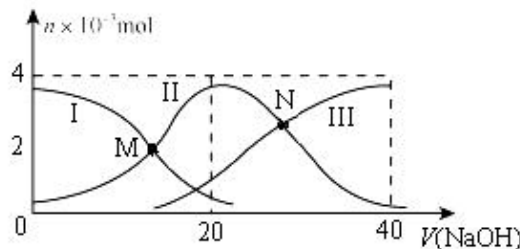
- A. 点①所示溶液中:  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) > c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$
  - B. 点②所示溶液中:  $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$
  - C. 点③所示溶液中:  $c(\text{Na}^+) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$
  - D. 点④所示溶液中:  $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + 2c(\text{H}^+) = 2c(\text{OH}^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$
- 10、常温下,  $K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=10^{-1.3}$ ,  $K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)=10^{-4.2}$ 。用  $0.1000 \text{ mol/L}$  NaOH 溶液滴定  $10.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol/L}$   $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液所得滴定曲线如图。下列说法正确的是( )



- A. 点①所示溶液中:  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) > c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$
  - B. 点②所示溶液中:  $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$
  - C. 点③所示溶液中:  $c(\text{Na}^+) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$
  - D. 点④所示溶液中:  $c(\text{Na}^+) + 2c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + 2c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$
- 11、 $20^\circ\text{C}$ 时,在  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、NaOH 混合溶液中,  $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.100 \text{ mol/L}$ 。含碳元素微粒的分布分数  $\delta$  随溶液 pH 变化的关系如图所示。下列说法正确是( )

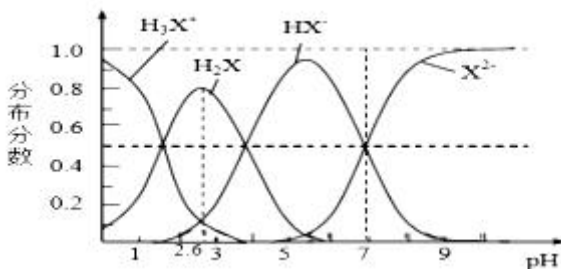


- A. ①表示  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的分布曲线, ③表示  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  的分布曲线
  - B.  $20^\circ\text{C}$ 时,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的二级电离平衡常数  $K_a=1 \times 10^{-4.2}$
  - C. Q 点对应溶液中  $\lg c(\text{H}^+) < \lg c(\text{OH}^-)$
  - D.  $0.100 \text{ mol/L}$  的  $\text{NaHC}_2\text{O}_4$  溶液中:  $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) - 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$
- 12、常温下, 向  $20 \text{ mL } 0.2 \text{ mol/L}$   $\text{H}_2\text{A}$  溶液中滴加  $0.2 \text{ mol/L}$  NaOH 溶液, 有关粒子的物质的量变化如图所示 (其中 I 代表  $\text{H}_2\text{A}$ , II 代表  $\text{HA}^-$ , III 代表  $\text{A}^{2-}$ )。下列说法正确的是( )

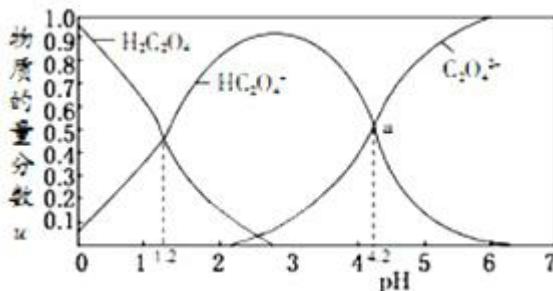


- A. M 点溶液中:  $2c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-}) = 0.2 \text{ mol/L}$
- B. N 点溶液呈酸性, 则  $c(\text{Na}^+) < 3c(\text{HA}^-)$
- C. 若 N 点溶液  $\text{pH} = 4.2$ , 则  $K_{a2}(\text{H}_2\text{A})$  的数量级为  $10^{-4}$
- D.  $V(\text{NaOH}) = 20 \text{ mL}$  时, 溶液中:  $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$

13、298K 时, 二元弱酸  $H_2X$  溶液中含 X 微粒的分布分数如图所示。下列叙述正确的是( )

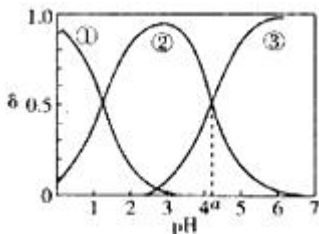


- A. 溶液呈中性时:  $c(Na^+) = 2c(X^{2-})$
  - B.  $K_{a2}(H_2X)$  为  $10^{-7}$
  - C. NaHX 溶液  $c(H^+) < c(OH^-)$
  - D. 溶液 pH 由 1 开至 2.6 时主要存在的反应是:  $H_2X + OH^- = HX^- + H_2O$
- 14、常温下, 含碳微粒( $H_2C_2O_4$ 、 $HC_2O_4^-$ 、 $C_2O_4^{2-}$ )存在于 0.1mol/L 草酸溶液与等浓度 NaOH 溶液反应后的溶液中, 它们的物质的量分数  $\omega$  (某微粒物质的量浓度与三种微粒物质的量浓度和比值) 与溶液 pH 的关系如图所示, 下列有关说法错误的是( )



- A. 向 pH=1.2 的溶液中加入 NaOH 溶液将 pH 增大至 4.2 的过程中水的电离度一直增大
- B. pH=4.2 时, 溶液中  $c(Na^+) > c(HC_2O_4^-) + c(C_2O_4^{2-})$
- C. 若草酸的第二级电离平衡常数为  $K_2$ , 则  $lgK_2 = -4.2$
- D. 将 0.1mol/L 相同物质的量浓度 NaHC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的两份溶液等体积混合, 可配得上图 a 点所示混合液

15、弱酸  $H_2A$  溶液中存在  $H_2A$ 、 $HA^-$  和  $A^{2-}$  三种形态的粒子, 其物质的量分数  $\delta(X) = \frac{c(X)}{c(H_2A) + c(HA^-) + c(A^{2-})}$  随溶液 pH 变化的关系如图所示, 下列说法正确的是( )

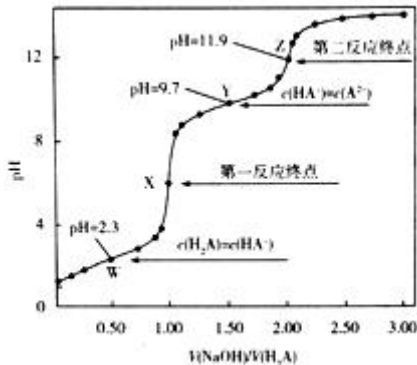


- A. 曲线①代表的粒子是  $HA^-$
- B. 0.1mol·L<sup>-1</sup> 的 NaHA 溶液中存在:  $c(Na^+) + c(A^{2-}) + c(H_2A) + c(HA^-) > 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- C. 若图中的 a 值为 4.2, 则  $H_2A$  的第二步电离平衡常数  $K_{a1}$  为  $10^{-4.2}$

$$\frac{c(HA^-)}{c(H_2A)}$$

D. 随着 pH 的升高, 上述比值的比值先增大后减小

16、常温时, 0.10 mol/L  $H_2A$  溶液用 0.10 mol/L NaOH 溶液滴定, 滴定曲线如下图所示。下列说法正确的是( )

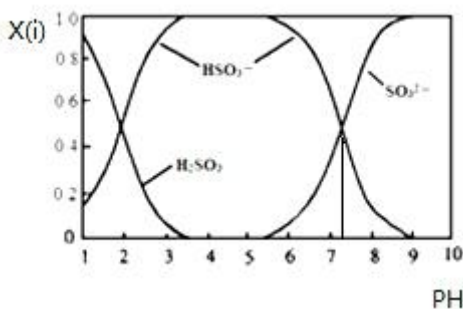


已知: ①  $pK_a = -lgK_a$ ; ② 二元弱酸  $H_2A$  的酸式盐 NaHA 溶液中的  $c(H^+) = \sqrt{K_{a1} \cdot K_{a2}}$ 。

- A. 可用甲基橙作滴定指示剂
- B. X 点溶液 pH=6.4

C.反应  $H_2A + A^{2-} = 2HA^-$  的  $PK=9.7$  D.Y 点溶液中  $c(Na^+) = c(OH^-) + 3c(HA^-) - c(H^+)$

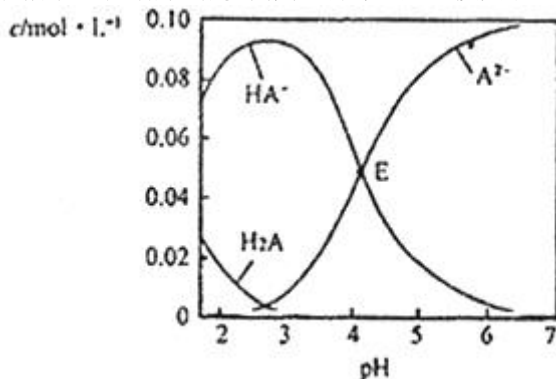
17、含硫各微粒 ( $H_2SO_3$ 、 $HSO_3^-$  和  $SO_3^{2-}$ ) 存在于  $SO_2$  与  $NaOH$  溶液反应后的溶液中，它们的物质的量分数  $X(i)$  与溶液  $pH$  的关系如下图所示。下列说法正确的是( )



A.pH=8 时，溶液中  $c(HSO_3^-) > c(SO_3^{2-})$  B.pH=7 时，溶液中  $c(Na^+) = c(HSO_3^-) + c(SO_3^{2-})$

C.为获得尽可能纯的  $NaHSO_3$ ，可将溶液的  $pH$  控制在 4~5 左右 D.由图中数据可估算出  $c(H^+) \times c(SO_3^{2-}) / c(H_2SO_3)$  为  $10^{-7.3}$

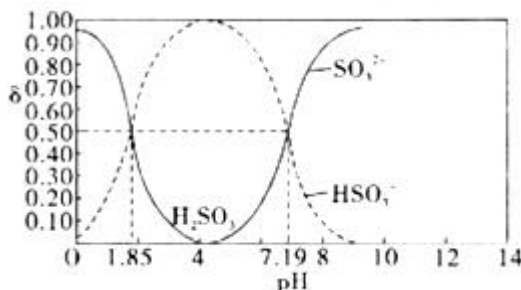
18、已知  $H_2A$  为二元弱酸。室温时，配制一组  $c(H_2A) + c(HA^-) + c(A^{2-}) = 0.10 mol \cdot L^{-1}$  的  $H_2A$  和  $NaOH$  混合溶液，溶液中部分微粒的物质的量浓度随  $pH$  的变化曲线如下图所示。下列指定溶液中微粒的物质的量浓度关系不正确的是( )



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

C. $c(Na^+) = 0.10 mol \cdot L^{-1}$  的溶液中:  $c(H^+) + c(H_2A) = c(OH^-) + c(A^{2-})$  D.pH=2 的溶液中  $c(H_2A) + c(A^{2-}) > c(HA^-)$

19、25℃时，向 100mL 1mol·L<sup>-1</sup>  $H_2SO_3$  溶液中逐滴加入 1mol/L 的  $NaOH$  溶液，溶液中含硫物质的分布分数  $\delta$  (平衡时某物质的浓度与各物质浓度之和的比) 与  $pH$  的关系如下图所示。下列说法不正确的是( )



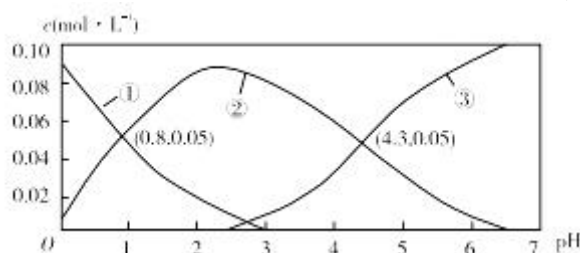
A.由图可知:  $H_2SO_3$  的  $pK_{a1} = 1.85$  (已知:  $pK_a = -\lg K_a$ )

B.加入 150mL  $NaOH$  溶液时,  $2c(Na^+) = 3c(H_2SO_3) + 3c(HSO_3^-) + 3c(SO_3^{2-})$

C.pH=7.19 时,  $c(Na^+) + c(H^+) = 3c(SO_3^{2-}) + c(OH^-)$

D.pH=7 时,  $c(Na^+) < c(HSO_3^-) + c(SO_3^{2-})$

20、已知:  $H_2A$  为二元弱酸, 25℃时, 在 0.1mol/L 50 mL 的  $H_2A$  溶液中,  $H_2A$ 、 $HA^-$ 、 $A^{2-}$  的物质的量浓度随溶液  $pH$  变化的关系如图示 (注: 溶液的  $pH$  用  $NaOH$  固体调节, 体积变化忽略不计)。下列说法不正确的是( )



A.在  $pH = 3$  时,  $c(HA^-) > c(A^{2-}) > c(H_2A)$

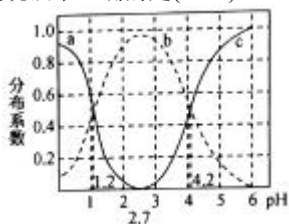
B.在  $pH$  在 0~7 中,  $c(HA^-) + c(A^{2-}) + c(H_2A) = 0.1 mol/L$

C.在  $pH 3 \rightarrow 6$  的过程中, 主要发生反应  $HA^- + OH^- = A^{2-} + H_2O$

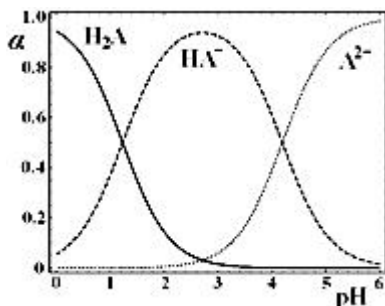
D.在  $pH = 4.3$  时,  $c(Na^+) + c(H^+) = c(OH^-) + 2c(HA^-)$

21、常温下,改变 0.1mol/L 的 H<sub>2</sub>R 溶液的 pH, 溶液中“R”相关的微粒的分布系数δ(X)随 pH 的变化如图所示[已知

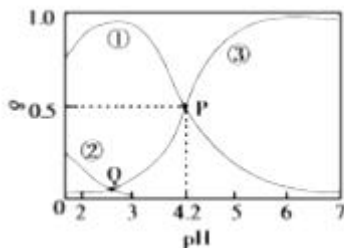
$$\delta(X) = \frac{c(X)}{c(H_2R) + c(HR^-) + c(R^{2-})}$$



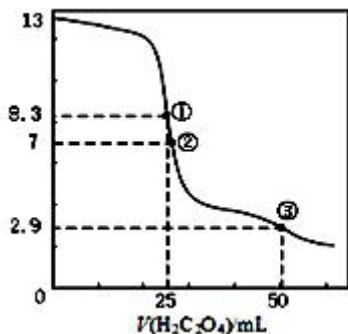
- A. pH>2.7 时,溶液中  $c(HR^-) < c(R^{2-})$     B. 曲线 b 表示 H<sub>2</sub>R 的分布系数  
 C.  $K_1(H_2R) : K_2(H_2R) = 1000 : 1$     D. pH=1.2 时,  $2c(R^{2-}) + c(HR^-) + c(OH^-) = c(H^+)$
- 22、25℃时, 在“H<sub>2</sub>A—HA<sup>-</sup>—A<sup>2-</sup>”的水溶液体系中, H<sub>2</sub>A、HA<sup>-</sup>和 A<sup>2-</sup>三者中各自所占的物质的量分数(α)随溶液 pH 变化的关系如图所示。下列说法正确的是( )



- A. 在含 H<sub>2</sub>A、HA<sup>-</sup>和 A<sup>2-</sup>的溶液中, 加入少量 NaOH 固体, α(HA<sup>-</sup>)一定增大  
 B. 将等物质的量的 NaHA 和 Na<sub>2</sub>A 混合物溶于水, 所得的溶液中 α(HA<sup>-</sup>)=α(A<sup>2-</sup>)  
 C. NaHA 溶液中, HA<sup>-</sup>的水解能力小于 HA<sup>-</sup>的电离能力  
 D. 在含 H<sub>2</sub>A、HA<sup>-</sup>和 A<sup>2-</sup>的溶液中, 若  $c(H_2A) + 2c(A^{2-}) + c(OH^-) = c(H^+)$ , 则 α(H<sub>2</sub>A)和 α(HA<sup>-</sup>)一定相等
- 23、20℃时, 在 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、NaOH 混合溶液中,  $c(H_2C_2O_4) + c(HC_2O_4^-) + c(C_2O_4^{2-}) = 0.100 \text{ mol/L}$ 。含碳元素微粒的分布分数δ随溶液 pH 变化的关系如图所示。下列说法正确的是( )



- A. ①表示 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的分布曲线, ③表示 C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的分布曲线  
 B. Q 点对应的溶液中  $\lg c(H^+) < \lg c(OH^-)$   
 C. 20℃时, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的一级电离平衡常数  $K_{a1} = 1 \times 10^{-4.2}$   
 D. 0.100mol/L 的 NaHC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 溶液中:  $c(OH^-) = c(H^+) - c(C_2O_4^{2-}) + c(H_2C_2O_4)$
- 24、25℃时, 用 0.0500 mol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(二元弱酸)溶液滴定 25.00 mL NaOH 溶液所得滴定曲线如图。下列说法正确的是( )



- A. 点①所示溶液中:  $c(H^+) + c(H_2C_2O_4) + c(HC_2O_4^-) = c(OH^-)$   
 B. 点②所示溶液中:  $c(HC_2O_4^-) + 2c(C_2O_4^{2-}) = 0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 C. 点③所示溶液中:  $c(Na^+) > c(HC_2O_4^-) > c(H_2C_2O_4) > c(C_2O_4^{2-})$   
 D. 滴定过程中可能出现:  $c(Na^+) > c(C_2O_4^{2-}) = c(HC_2O_4^-) > c(H^+) > c(OH^-)$

**【电解质溶液中离(粒)子浓度大小比较(四)——强碱滴定二元弱酸曲线】答案**

1、D 【解析】当 V(NaOH 溶液)<10mL 时，溶液中溶质为 NaHC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>，溶液显酸性，根据电荷守恒  $c(H^+) = 2c(C_2O_4^{2-}) + c(HC_2O_4^-) + c(OH^-)$ ，由于  $c(H^+) > c(OH^-)$ ，所以  $c(Na^+) < 2c(C_2O_4^{2-}) + c(HC_2O_4^-)$ ，A 错误；当 V(NaOH 溶液)=10mL 时，反应后溶质为 NaHC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>，HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> 在溶液中水解程度小于电离程度，溶液呈酸性，抑制了水的电离，则溶液中水的电离程度比纯水小，B 错误；当 V(NaOH 溶液)=15mL 时，溶质为等浓度的 Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 NaHC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>，溶液呈酸性，则  $c(H^+) > c(OH^-)$ ，



$c(C_2O_4^{2-}) > c(HC_2O_4^-)$ ，溶液中离子浓度大小关系为： $c(Na^+) > c(C_2O_4^{2-}) > c(HC_2O_4^-) > c(H^+) > c(OH^-)$ ，C 错误；当 V(NaOH 溶液)=20mL 时，与氢氧化钠溶液恰好反应，溶液中溶质为 Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>，图象分析可以知道溶液呈碱性，根据质子守恒可以知道： $c(OH^-) = 2c(H_2C_2O_4) + c(H^+) + c(HC_2O_4^-)$ ，D 正确；正确选项 D。

2、A

【解析】 $pK_{a2} = 7.19$ ，则  $\frac{c(A^{2-})c(H^+)}{c(HA^-)} = 10^{-7.19}$ ，c 点 PH=7.19， $c(H^+) = 10^{-7.19}$ ，所以  $c(A^{2-}) = c(HA^-)$ ，

故 A 正确；b 点是 20mL 0.1mol·L<sup>-1</sup>NaOH 溶液与 20mL 0.1mol·L<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>A 溶液混合，溶质为 NaHA，根据质子守恒  $c(H_2A) + c(H^+) = c(A^{2-}) + c(OH^-)$ ，故 B 错误；A<sup>2-</sup> 水解平衡常数  $K_h(A^{2-}) = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-7.19}} = 10^{-6.81}$ ，故 C 错误；若 V<sub>0</sub>=10mL，则溶质为等浓度的 H<sub>2</sub>A、NaHA，H<sub>2</sub>A 电离大于 HA<sup>-</sup> 水解，所以  $c(HA^-) > c(H_2A)$ ，而 a 点溶液 PH=1.85， $c(HA^-) = c(H_2A)$ ，故 D 错误。

3、B 【解析】A. 根据图示信息得到 HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> 在溶液中存在时的 pH<7，所以 HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup> 在溶液中水解程度小于电离程度，故 A 错误；

B. V(NaOH)=10mL 时，反应后溶质为 NaHC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>，溶液中存在物料守恒， $c(HC_2O_4^-) + c(C_2O_4^{2-}) + c(H_2C_2O_4) = \frac{1}{2} \times 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，故 B 正确；C. 当 V(NaOH)=15mL 时，溶质为等浓度的 Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 NaHC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>，根据图像，溶液呈酸性，则  $c(H^+) > c(OH^-)$ 、 $c(C_2O_4^{2-}) > c(HC_2O_4^-)$ ，溶液中离子浓度大小为： $c(Na^+) > c(C_2O_4^{2-}) > c(HC_2O_4^-) > c(H^+) > c(OH^-)$ ，故 C 错误；D. V(NaOH)=20mL 时，与氢氧化钠溶液恰好反应，溶液中溶质为 Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>，图象分析可知溶液呈碱性，依据质子守恒可知： $c(OH^-) = c(HC_2O_4^-) + 2c(H_2C_2O_4) + c(H^+)$ ，故 D 错误；故选 B。

4、C 【解析】A. 在 pH=4.4 的溶液中， $c(R^{2-}) = c(HR^-)$ ，溶液中电荷守恒为： $2c(R^{2-}) + c(HR^-) + c(OH^-) = c(Na^+) + c(H^+)$ ，所以  $3c(HR^-) = c(Na^+) + c(H^+) - c(OH^-)$ ，故 A 正确；B. 由 C 选项分析可知，H<sub>2</sub>R 的电离常数 K<sub>a2</sub> 大于 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的 K<sub>a2</sub>，即酸性：HR<sup>-</sup> > HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>，所以向 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液中加入少量 H<sub>2</sub>R 溶液，发生反应： $2CO_3^{2-} + H_2R = 2HCO_3^- + R^{2-}$ ，故 B 正确；C. 等体积等浓度的 NaOH 溶液与 H<sub>2</sub>R 溶液混合后，恰好生成 NaHR，根据图像，溶液显酸性，以电离为主，对水的电离起到抑制作用，所以溶液中水的电离程度比纯水小，故 C 错误；D. 当溶液 pH=1.3 时， $c(H_2R) = c(HR^-)$ ，则  $K_{a1} = \frac{c(HR^-) \times c(H^+)}{c(H_2R)} = 10^{-1.3}$ ，溶液的 pH=4.4 时， $c(R^{2-}) = c(HR^-)$ ，则

$K_{a2} = \frac{c(R^{2-}) \times c(H^+)}{c(HR^-)} = 10^{-4.4}$ ， $\frac{c(R^{2-}) \times c(H_2R)}{c(HR^-)^2} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = 10^{-3.1}$ ，故 D 正确；故选 C。

5、C

【解析】A. 据图可知, 随溶液 pH 增大,  $\text{HA}^-$  的物质的量分数先增大后减小, 在含  $\text{H}_2\text{A}$ 、 $\text{HA}^-$ 、 $\text{A}^{2-}$  的溶液中, 通入少量  $\text{HCl}$ , 溶液 pH 减小, 则  $\text{HA}^-$  的物质的量分数可能增大也可能减小, 故 A 错误; B. 将等物质的量的  $\text{NaHA}$ 、 $\text{Na}_2\text{A}$  溶于水, 根据电荷守恒可知:  $c(\text{Na}^+) - c(\text{H}^+) = c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{OH}^-)$ , 故 B 错误; C. 据图可知, 当  $\text{HA}^-$  的物质的量分数最大时, 溶液呈酸性, 说明  $\text{HA}^-$  的电离程度大于水解程度, 在  $0.1\text{mol/L}$   $\text{NaHA}$  溶液中, 因  $\text{HA}^-$  发生电离, 则  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HA}^-)$ , 因水也能电离出  $\text{H}^+$ , 则  $c(\text{H}^+) > c(\text{A}^{2-})$ , 溶液呈酸性,  $\text{OH}^-$  的浓度最小, 所以各离子浓度的大小关系为:  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HA}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{A}^{2-}) > c(\text{OH}^-)$ , 故 C 正确; D. 将等物质的量的  $\text{NaHA}$ 、 $\text{Na}_2\text{A}$  溶于水, 若  $\text{HA}^-$  和  $\text{A}^{2-}$  浓度相等, 则  $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{A}^{2-})}{c(\text{HA}^-)} = 10^{-4.2}$ ,  $c(\text{H}^+) = 10^{-4.2}$ ,  $\text{pH} = 4.2$ , 因  $\text{HA}^-$  的电离程度大于水解程度, 则溶液中  $c(\text{A}^{2-}) > c(\text{HA}^-)$ , 所得溶液 pH 不等于 4.2, 故 D 错误; 答案选 C。

6、B

【解析】A 由图知发生反应为:  $\text{H}_2\text{A} + \text{NaOH} = \text{NaHA} + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaHA} + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{A} + \text{H}_2\text{O}$ , I 线表示表示  $n(\text{H}_2\text{A})$  的物质的量变化关系, 故 A 错; B. 当  $V(\text{NaOH}) = 20\text{mL}$  时, 反应式为  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{A} = \text{NaHA} + \text{H}_2\text{O}$ , 反应后混合溶液的溶质主要为  $\text{NaHA}$ , 但由于  $\text{HA}^-$  的水解与电离, 所以  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HA}^-)$ , 由曲线 III 高于线 I 可以看出, 此时电离强于水解因此  $\text{H}^+ > \text{A}^{2-} > \text{OH}^-$ , 所以有  $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ , 故 B 项正确; 由图像知  $\text{NaHA}$  溶液中的电离程度大于水解程度, 所以  $\text{NaHA}$  溶液中无法确知  $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ , 故正确; C. 当  $V(\text{NaOH}) = 20\text{mL}$  时发生反应为:  $\text{H}_2\text{A} + \text{NaOH} = \text{NaHA} + \text{H}_2\text{O}$ , 当  $V(\text{NaOH}) = 21\text{mL}$  时有部分发生  $\text{NaHA} + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{A} + \text{H}_2\text{O}$ , 所以  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HA}^-) > c(\text{A}^{2-})$ , 故 C 错; D. 当  $V(\text{NaOH}) = 40\text{mL}$  时发生反应:  $\text{H}_2\text{A} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{A} + 2\text{H}_2\text{O}$  因为  $\text{A}^{2-}$  的水解, 根据物料守恒, 使得  $c(\text{Na}^+) > 2c(\text{A}^{2-})$ , 故 D 错误。

7、BC【解析】室温时, 向  $20\text{mL} 0.1000\text{mol/L}$   $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液中滴加  $0.1000\text{mol/L}$   $\text{NaOH}$  溶液, 发生反应为:  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{OH}^- = \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{OH}^- = \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ , 消耗  $20\text{mL}$   $\text{NaOH}$  溶液时为第一化学计量点, 恰好生成  $\text{NaHC}_2\text{O}_4$ , 消耗  $40\text{mL}$   $\text{NaOH}$  溶液时为第二化学计量点, 恰好生成  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 则 A. 酸或碱存在抑制水的电离, 盐类水解促进水的电离, 随着滴定反应的进行, 溶液中  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的量越来越少. 盐类含量越来越高, 则水的电离程度逐渐增大, 点①、③、④所示溶液中, 点①所示溶液  $\text{H}_2\text{O}$  的电离程度最小, A 错误; B. 点②时氢氧化钠与草酸的物质的量之比是 3:2, 根据电荷守恒和物料守恒可知溶液中  $2c(\text{H}^+) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 3c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 2c(\text{OH}^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ , B 正确; C. 点③溶液显中性, 根据电荷守恒可知  $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{Na}^+)$ , C 正确; D. 根据图像可知当溶液显碱性时,  $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$  与  $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$  不可能相等, D 错误, 答案选 BC。

8、B【解析】A. 溶液中含  $\text{H}_2\text{RO}_3$   $1\text{mol}$ ,  $\text{Na}_2\text{RO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{RO}_2 = 2\text{NaHRO}_3$ , 所以 a 点通入  $1/3\text{mol}$   $\text{RO}_2$  后, 溶液中生成  $2/3\text{mol}$   $\text{NaHRO}_3$ , 剩余  $\text{Na}_2\text{RO}_3$   $2/3\text{mol}$ , 二者电离生成  $\text{Na}^+$   $2\text{mol}$ ,  $\text{RO}_3^{2-}$   $2/3\text{mol}$ , 此时 a 点溶液呈碱性, 说明  $\text{RO}_3^{2-}$  离子发生水解, 则  $c(\text{Na}^+) > 3c(\text{RO}_3^{2-})$ ,  $2c(\text{Na}^+) > 3c(\text{RO}_3^{2-})$ , A 错误。B. 当通入  $5/6\text{mol}$   $\text{RO}_2$  时, 溶液中生成  $5/3\text{mol}$   $\text{NaHRO}_3$ , 剩余  $\text{Na}_2\text{RO}_3$   $1/6\text{mol}$ , 此时溶液  $\text{pH} = 6.2$  呈酸性, 说明溶液中以  $\text{HRO}_3^-$  以电离为主,  $\text{HRO}_3^-$  水解生成的  $\text{H}_2\text{RO}_3$  分子浓度小于电离生成的  $\text{RO}_3^{2-}$  离子浓度, 同时从溶液 pH 值接近 7 可以判断电离的  $\text{HRO}_3^-$  离子仍然只是一小部分, 所以  $\text{NaHRO}_3$  溶液中  $c(\text{HRO}_3^-) > c(\text{RO}_3^{2-}) > c(\text{H}_2\text{RO}_3)$ , B 正确。C. b 点由于导致溶液酸碱性的主要因素为  $\text{HRO}_3^-$  的电离, 因此溶液加水后生成的  $\text{H}^+$  浓度逐步减小, pH 会逐渐增大, 但是 pH 只会无限接近 7, 不会变为 8.0, C 错误。D. 当吸收  $\text{RO}_2$  至溶液呈中性时, 根据电荷守恒,  $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = 2c(\text{RO}_3^{2-}) + c(\text{HRO}_3^-) + c(\text{OH}^-)$ , 中性溶液中  $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ , 所以  $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{RO}_3^{2-}) + c(\text{HRO}_3^-)$ , D 错误。正确答案 B。

9、B



**【解析】**点①反应后溶液是  $\text{NaHC}_2\text{O}_4$  溶液, 溶液显酸性, 说明  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  的电离大于水解, 因此  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ , A 错误; 根据  $K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 10^{-4.2}$  可知,  $K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} = 10^{-4.2}$ . 由图像可知,  $\text{pH} = 4.2$ ,  $c(\text{H}^+) = 10^{-4.2} \text{ mol/L}$ , 所以  $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ , B 正确; 点③  $\text{pH} = 7$ , 即  $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ . 由电荷守恒可知:  $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$ , 所以  $c(\text{Na}^+) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ , C 错误; 点④所示溶液溶质为  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液, 电荷守恒为  $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$ , 物料守恒为:  $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + 2c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ , 所以质子守恒:  $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ , D 选项不符合任何一个守恒关系, D 错误; 正确选项 B.

**10、B** **【解析】** 点①所示溶液中溶质是  $\text{NaHC}_2\text{O}_4$ , 溶液呈酸性, 说明  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  电离大于水解, 所以  $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ , 故 A 错误; 点②所示溶液  $\text{pH} = 4.2$ ,  $c(\text{H}^+) = 10^{-4.2}$ ,  $K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 10^{-4.2}$ ,  $\frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} = 10^{-4.2}$ , 所以  $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ , 故 B 正确; 点③所示溶液呈中性, 根据电荷守恒  $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ , 故 C 错误; 点④所示溶液中溶液是  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 根据电荷守恒、物料守恒可得:  $c(\text{Na}^+) + 2c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + 2c(\text{H}^+) = 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + 2c(\text{OH}^-)$ , 故 D 错误.

**11、B** **【解析】** A. 根据图像, 随着  $\text{pH}$  的增大, 溶液的酸性减弱, ③的分布分数  $\delta$  增大, 说明③表示  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  的分布曲线, ①的分布分数  $\delta$  减小, ②在  $\text{pH} > 3$  的溶液中几乎不存在, 说明②是  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的分布曲线, 则①表示  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  的分布曲线, 故 A 错误; B. P 点  $\frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})c(\text{H}^+)}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} = c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-4.2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 故 B 正确; C. Q 点对应溶液的  $\text{pH}$  在 2~3 之间, 说明  $c(\text{H}^+)$  在  $10^{-3} \text{ mol/L} \sim 10^{-2} \text{ mol/L}$  之间, 则  $c(\text{OH}^-)$  在  $10^{-12} \text{ mol/L} \sim 10^{-11} \text{ mol/L}$  之间, 则  $\lg c(\text{H}^+) > \lg c(\text{OH}^-)$ , 故 C 错误; D.  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaHC}_2\text{O}_4$  溶液中存在物料守恒,  $c(\text{Na}^+) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ , 电荷守恒  $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ , 计算得到  $c(\text{OH}^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ , 即  $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) - c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ , 故 D 错误; 故选 B.

**12、B**

**【解析】** A. M 点溶液体积大于 20mL,  $2c(\text{HA}^-) - c(\text{A}^{2-}) < 0.2 \text{ mol/L}$ , 故 A 错误; B. 溶液中电荷守恒:  $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-})$ , N 点溶液呈酸性,  $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ ,  $c(\text{HA}^-) = c(\text{A}^{2-})$ , 则  $c(\text{Na}^+) < 3c(\text{HA}^-)$ , 故 B 正确; C. 若 N 点溶液  $\text{pH} = 4.2$ ,  $c(\text{H}^+) = 10^{-4.2} \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{HA}^-) = 2c(\text{A}^{2-})$ , 则  $K_{a2}(\text{H}_2\text{A}) = \frac{c(\text{A}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HA}^-)} = c(\text{H}^+) = 10^{-4.2} = 10^{-(5-0.8)}$ , 数量级为  $10^{-5}$ , 故 C 错误; D. N 点溶液  $\text{pH} = 4.2$ , 所以  $V(\text{NaOH}) = 20 \text{ mL}$

时的溶液中:  $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ , 故 D 错误. 故选 B.

**13、B** **【解析】** 溶液显中性,  $\text{pH} = 7$  的时候, 溶液中的  $\text{HX}^-$  和  $\text{X}^{2-}$  相等, 存在的电荷守恒为:  $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{X}^{2-}) + c(\text{HX}^-) + c(\text{OH}^-)$ , 因为溶液显中性有  $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ , 所以得到  $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{X}^{2-}) + c(\text{HX}^-)$ , 选项 A 错误. 溶液显中性,  $\text{pH} = 7$  的时候, 溶液中的  $\text{HX}^-$  和

$$K_{a2} = \frac{c(\text{A}^{2-}) \times c(\text{H}^+)}{c(\text{HA}^-)} = c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-7}$$

$\text{X}^{2-}$  相等, 所以  $c(\text{HX}^-) = c(\text{X}^{2-})$ , 选项 B 正确. 从图中得到当  $\text{HA}^-$  占主导的时候, 溶液显酸性, 所以  $\text{NaHX}$  溶液显酸性, 即  $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ , 选项 C 错误. 溶液  $\text{pH}$  由 1 至 2.6 时, 图中看出主要是将  $\text{H}_3\text{X}^+$  转化为  $\text{H}_2\text{X}$ , 所以选项 D 错误.

**14、D** **【解析】**  $\text{pH} = 1.2$  的溶液中加入  $\text{NaOH}$  溶液将  $\text{pH}$  增大至 4.2, 草酸逐渐减少, 草酸钠增多, 溶液中由酸电离的氢离子浓度减小, 则对水的电离抑制的程度减小, 水的电离度一直增大, 故 A 正确;  $\text{pH} = 4.2$  时,  $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ , 根据电荷守恒  $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$ ,  $c(\text{H}^+)$  和  $c(\text{OH}^-)$  忽略, 所以  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ , 故 B 正确;  $\text{pH} = 4.2$  时,  $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ ,  $K_{a2} = \frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) c(\text{H}^+)}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} = c(\text{H}^+) = 10^{-4.2}$ , 则  $\lg K_{a2} = \lg 10^{-4.2} = -4.2$ , 故 C 正确;  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  的电离常数是  $10^{-4.2}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$

的水解常数是  $\frac{10^{-14}}{10^{-4.2}} = 10^{-9.8}$ ， $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  的电离大于  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  的水解，所以  $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) \neq c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ ，故 D 错误。

15、C

【解析】A. 曲线①代表的粒子是  $\text{H}_2\text{A}$ ，②代表的粒子是  $\text{HA}^-$ ，③代表的粒子是  $\text{A}^{2-}$ ，故 A 错误；B. 根据物料守恒： $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{NaHA}$  溶液中存在： $c(\text{Na}^+) - c(\text{A}^{2-}) - c(\text{H}_2\text{A}) - c(\text{HA}^-) = 0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，故 B 错误；C、a

点有  $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})} = C(\text{H}^+) = 10^{-4.2}$ ，即图中的 a 值为 4.2，则  $\text{H}_2\text{A}$  的第二步电离平衡常数  $K_{a1}$  为  $10^{-4.2}$ ，

故 C 正确；D. 随着 PH 的升高，氢离子浓度减小， $\frac{c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}_2\text{A})} = K/c(\text{H}^+)$  的比值增大，故 D 错误；故选 C。

16、D 【解析】强碱滴定弱酸用碱性条件下变色的酚酞作指示剂，故 A 错误；根据 W 点可知  $\text{H}_2\text{A}$  的

$K_{a1} = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]} = [\text{H}^+] = 10^{-2.3}$ ，根据 Y 点可知  $\text{H}_2\text{A}$  的  $K_{a2} = \frac{[\text{A}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HA}^-]} = [\text{H}^+] = 10^{-9.7}$ ，NaHA 溶液中的

$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_{a1} \times K_{a2}} = \sqrt{10^{-2.3} \times 10^{-9.7}} = \sqrt{10^{-12}} = 10^{-6}$ ，则 X 点溶液  $\text{pH}=6$ ，故 B 错误；反应  $\text{H}_2\text{A} + \text{A}^{2-} = 2\text{HA}^-$  的

$K = \frac{[\text{HA}^-]^2}{[\text{H}_2\text{A}][\text{A}^{2-}]} = \frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} \times \frac{[\text{H}^+]}{K_{a2}} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{10^{-2.3}}{10^{-9.7}} = 10^{7.4}$

$\text{PK}=-7.4$ ，故 C 错误；根据电荷守恒， $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-})$ ，Y 点  $c(\text{HA}^-) = c(\text{A}^{2-})$ ，所以  $c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + 3c(\text{HA}^-) - c(\text{H}^+)$ ，故 D 正确。

17、C 【解析】A. 当溶液的  $\text{pH}=8$  时，根据图示得到溶液是亚硫酸钠和亚硫酸氢钠的混合物，离子浓度大小顺序是： $c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{HSO}_3^-)$ ，故 A 错误；B.  $\text{pH}=7$  时，溶液呈中性， $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ ，溶液中存在电荷守恒： $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{HSO}_3^-) + 2c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$ ，故溶液中  $c(\text{Na}^+) = c(\text{HSO}_3^-) + 2c(\text{SO}_3^{2-})$ ，故 B 错误；C. 根据图象可知，为获得尽可能纯的  $\text{NaHSO}_3$ ，可将溶液的  $\text{pH}$  控制在 4~5 左右，故 C 正

确；D. 由图中数据， $\text{pH}=2$  时， $c(\text{H}_2\text{SO}_3) = c(\text{HSO}_3^-)$ ， $\text{H}_2\text{SO}_3$  的第一级电离平衡常数  $K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HSO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)} = c(\text{H}^+) = 10^{-2}$ ， $\text{pH}=7.3$

时， $c(\text{HSO}_3^-) = c(\text{SO}_3^{2-})$ ， $\text{H}_2\text{SO}_3$  的第二级电离平衡常数  $K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{SO}_3^{2-})}{c(\text{HSO}_3^-)} = c(\text{H}^+) = 10^{-7.3}$ ，因此  $c(\text{H}^+) \times c(\text{SO}_3^{2-}) / c(\text{H}_2\text{SO}_3) =$

$\frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{c(\text{H}^+)}$ ，与溶液的  $\text{pH}$  有关，因此比值不是固定值，故 D 错误；故选 C。

18、D

【解析】根据电荷守恒， $\text{pH}=7$  的溶液中： $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-)$ ，故 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  $c(\text{Na}^+) - c(\text{HA}^-) = c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-}) + c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) < 0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，故 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  $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{OH}^-) + c(\text{A}^{2-})$ ，故 C 正确；根据图像  $\text{pH}=2$  的溶液中  $c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{A}^{2-}) < c(\text{HA}^-)$ ，故 D 错误。

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

19、D 【解析】A. 由图可知： $\text{H}_2\text{SO}_3$  的  $K_{a1} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HSO}_3^-)}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)} = c(\text{H}^+)$ ， $\text{p}K_{a1} = \text{pH} = 1.85$ ，故 A 正确；B.  $100\text{mL} 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_3$  溶液含有  $0.1\text{mol}\text{H}_2\text{SO}_3$ ， $150\text{mL} \text{NaOH}$  溶液含有  $0.15\text{mol}\text{NaOH}$ ， $2\text{SO}_2 + 3\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaHSO}_3$ ， $c(\text{Na}^+) : [c(\text{H}_2\text{SO}_3) + c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{SO}_3^{2-})] = 3:2$ ，即  $2c(\text{Na}^+) = 3c(\text{H}_2\text{SO}_3) + 3c(\text{HSO}_3^-) + 3c(\text{SO}_3^{2-})$ ，故 B 正确；C. 电荷守恒： $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{OH}^-)$ ， $\text{pH}=7.19$  时， $c(\text{SO}_3^{2-}) = c(\text{HSO}_3^-)$ ，所以  $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 3c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$ ，故 C 正确；D. 电荷守恒： $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{OH}^-)$ ， $\text{pH}=7$  时， $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ ， $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{HSO}_3^-)$ ，所以  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{SO}_3^{2-})$ ，故 D 错误。故选 D。

20、D 【解析】 $\text{H}_2\text{A}$  属于二元弱酸，滴加  $\text{NaOH}$  溶液反应的先后顺序是  $\text{H}_2\text{A} + \text{NaOH} = \text{NaHA} + \text{H}_2\text{O}$ ， $\text{NaHA} + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{A} + \text{H}_2\text{O}$ ，①

代表的  $\text{H}_2\text{A}$ , ②代表的是  $\text{HA}^-$ , ③代表的是  $\text{A}^{2-}$ , A、根据图像,  $\text{pH}=3$  时, 浓度大小顺序是  $c(\text{HA}^-) > c(\text{A}^{2-}) > c(\text{H}_2\text{A})$ , 故 A 说法正确; B、根据物料守恒, 因此有  $c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-}) + c(\text{H}_2\text{A}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 故 B 说法正确; C、 $\text{pH}$  在 3—6 之间,  $\text{HA}^-$  浓度降低,  $\text{A}^{2-}$  浓度升高, 即发生  $\text{HA}^- + \text{OH}^- = \text{A}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ , 故 C 说法正确; D、根据电荷守恒,  $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{HA}^-) + c(\text{OH}^-) + 2c(\text{A}^{2-})$ , 故 D 说法错误。

**21、C【解析】**A. 由图像可知 a、b、c 分别代表  $\text{H}_2\text{R}$ 、 $\text{HR}^-$ 、 $\text{R}^{2-}$  三种微粒,  $4.2 > \text{pH} > 2.7$  时, 溶液中 b 大于 c, 即  $c(\text{HR}^-) > c(\text{R}^{2-})$ , 故 A 错误; B. 曲线 b 表示  $\text{HR}^-$  的分布系数, 故 B 错误; C. 由图中 a 与 b 的交点可得  $K_1(\text{H}_2\text{R}) = 10^{-1.2}$ , 由 b 与 c 的交点可得  $K_2(\text{H}_2\text{R}) = 10^{-4.2}$ , 则有  $K_1(\text{H}_2\text{R}) : K_2(\text{H}_2\text{R}) = 1000 : 1$ , 故 C 正确; D. 在调节溶液的起点溶液中有  $2c(\text{R}^{2-}) + c(\text{HR}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$ , 当调节溶液的  $\text{pH} = 1.2$  时, 因加入了一定的碱, 即溶液中存在除氢离子之外的阳离子, 此时则有  $2c(\text{R}^{2-}) + c(\text{HR}^-) + c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ , 故 D 错误。

**22、C【解析】**A. 根据图像, 在含  $\text{H}_2\text{A}$ 、 $\text{HA}^-$  和  $\text{A}^{2-}$  的溶液中, 加入少量  $\text{NaOH}$  固体, 溶液的酸性减弱,  $\alpha(\text{HA}^-)$  可能增大, 可能减小, 与原溶液的成分有关, 故 A 错误; B. 根据图像, 将等物质的量的  $\text{NaHA}$  和  $\text{Na}_2\text{A}$  混合物溶于水时, 溶液的  $\text{pH}$  在 4—5 之间, 溶液显酸性, 以  $\text{HA}^-$  电离为主, 所得的溶液中  $\alpha(\text{HA}^-) < \alpha(\text{A}^{2-})$ , 故 B 错误; C.  $\text{NaHA}$  溶液显酸性, 以电离为主, 可知其电离程度大于其水解程度, 故 C 正确; D. 在含  $\text{H}_2\text{A}$ 、 $\text{HA}^-$  和  $\text{A}^{2-}$  的溶液中, 根据电荷守恒, 有  $2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{OH}^-) + c(\text{HA}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+)$ , 因为  $c(\text{H}_2\text{A}) + 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$ , 则  $2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{OH}^-) + c(\text{HA}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{H}_2\text{A}) + 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{OH}^-) + c(\text{Na}^+)$ , 因此  $c(\text{HA}^-) = c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{Na}^+)$ , 故 D 错误; 故选 C。

**23、D【解析】**A. 随着溶液  $\text{pH}$  增大, 溶液  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  先后被反应, 越来越少, 而  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  则越来越多, 因此曲线①代表的是  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$ , ②代表的是  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , ③代表  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , 故 A 错误; B、Q 点时溶液显酸性, 因此  $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ , 即  $\lg c(\text{H}^+) > \lg c(\text{OH}^-)$ , 故

$$\frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} = 10^{-4.2}$$

B 错误; C、电离平衡常数只受温度的影响, 根据 P 点,  $K_a = 10^{-4.2}$ , 此平衡常数是草酸的二级电离, 故 C 错误; D、根据质子守恒, 因此有  $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) - c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ , 故 D 正确。

**24、D【解析】**没有滴入  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液时溶液的  $\text{pH} = 13$ ,  $\text{NaOH}$  溶液的浓度为  $0.1 \text{ mol/L}$ 。A, 点①加入  $25 \text{ mL}$   $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液两者完全反应得到  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  水解使溶液呈碱性, 溶液中的电荷守恒为:  $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{OH}^-)$ , 物料守恒为:  $c(\text{Na}^+) = 2[c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)]$ , 两式整理得  $c(\text{H}^+) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{OH}^-)$ , A 项错误; B, 点②加入  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液的体积大于  $25 \text{ mL}$ , 溶液的  $\text{pH} = 7$ , 溶液中  $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ ,  $c(\text{Na}^+) < 0.05 \text{ mol/L}$ , 溶液中的电荷守恒为:  $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{OH}^-)$ , 则  $2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{Na}^+) < 0.05 \text{ mol/L}$ , B 项错误; C, 点③加入  $50 \text{ mL}$   $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液两者完全反应得到  $\text{NaHC}_2\text{O}_4$  溶液,  $\text{NaHC}_2\text{O}_4$  溶液中既存在  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  的电离平衡 ( $\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) 又存在  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  的水解平衡 ( $\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{OH}^-$ ), 由于溶液呈酸性,  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  的电离程度大于水解程度, 溶液中粒子浓度由大到小的顺序为  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ , C 项错误; D, 点①为  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液, 点①溶液呈碱性, 点②为  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  和  $\text{NaHC}_2\text{O}_4$  的混合液, 点②溶液呈中性, 点③为  $\text{NaHC}_2\text{O}_4$  溶液, 点③溶液呈酸性, 点②到点③之间, 随着  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的滴入,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  减少,  $\text{NaHC}_2\text{O}_4$  增加, 可能出现:  $c(\text{Na}^+) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ , D 项正确; 答案选 D。

