

第56讲

溶液中的粒子平衡曲线分类突破

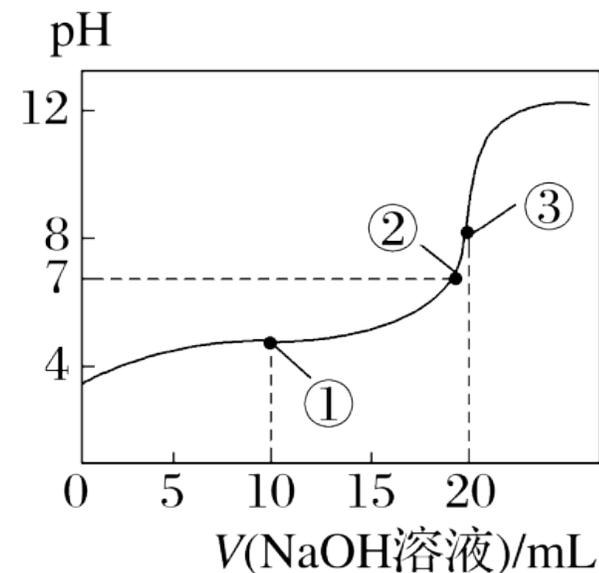


复习目标

- 1.能正确识别图像，能从图像中找到曲线指代、趋势、关键点。
- 2.利用溶液中的平衡关系，学会分析不同类型图像中各粒子浓度之间的关系。

类型一 中和反应进程中pH变化曲线

解决酸碱中和滴定曲线类问题的关键是巧抓“5点”，即曲线的起点、反应一半点、中性点、恰好反应点和过量点，先判断出各点中的溶质及溶液的酸碱性。以室温时用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液滴定 $20 \text{ mL } 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH_3COOH 溶液为例(如图)，总结如何抓住滴定曲线的5个关键点。



(1) 起点

$V(\text{NaOH}) = 0$ (0点)：溶质是 CH_3COOH ，粒子浓度大小关系： $c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{H}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-)$ 。

(2) 一半点

$V(\text{NaOH}) = \frac{1}{2} V(\text{点})$

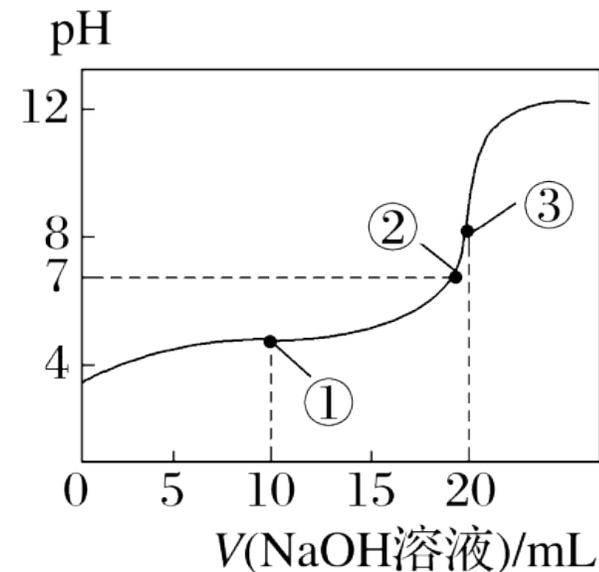
和 CH_3COONa ，粒子浓度大小关系：
 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

$2c(\text{Na}^+)$ ；元素守恒：

$c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

pH = 7 (点②)：溶质是 CH_3COONa 和少量的 CH_3COOH ，粒子浓度大小关系：

$c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 。



(4)恰好反应点

$V(\text{NaOH}) = 20 \text{ mL}$ (点③)：溶质是 CH_3COONa ，粒子浓度

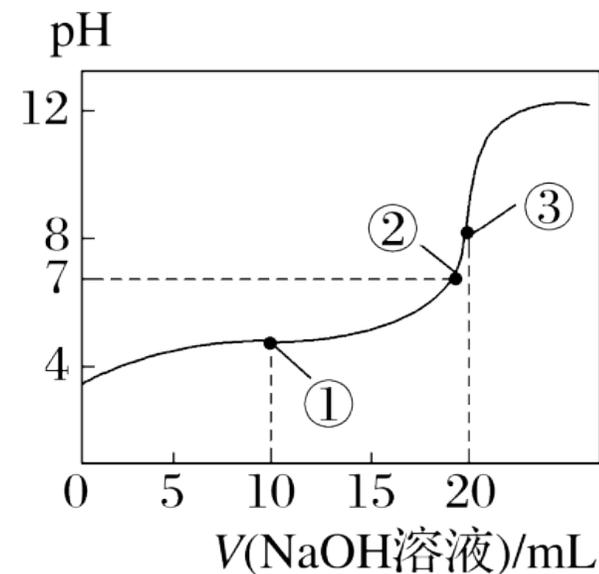
大小关系： $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ 。

(5)过量1倍点

$V(\text{NaOH}) = 40 \text{ mL}$ ：溶质是等物质的量的 CH_3COONa 和

NaOH ，粒子浓度大小关系： $c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) >$

$c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+)$ 。



对点训练

1.(2021·湖南, 9)常温下, 用 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸分别滴定 20.00 mL 浓度均为 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的三种一元弱酸的钠盐(NaX 、 NaY 、 NaZ)溶液, 滴定曲线如图所示。

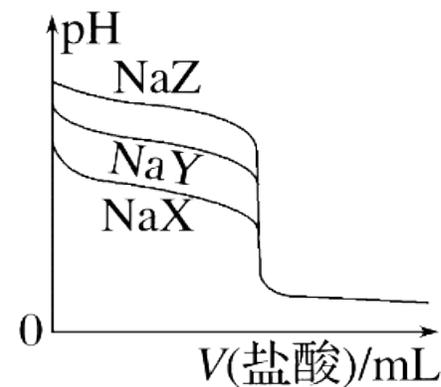
下列判断错误的是

A. 该 NaX 溶液中: $c(\text{Na}^+) > c(\text{X}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

B. 三种一元弱酸的电离常数: $K_a(\text{HX}) > K_a(\text{HY}) > K_a(\text{HZ})$

C. 当 $\text{pH} = 7$ 时, 三种溶液中: $c(\text{X}^-) = c(\text{Y}^-) = c(\text{Z}^-)$

D. 分别滴加 20.00 mL 盐酸后, 再将三种溶液混合: $c(\text{X}^-) + c(\text{Y}^-) + c(\text{Z}^-) = c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-)$

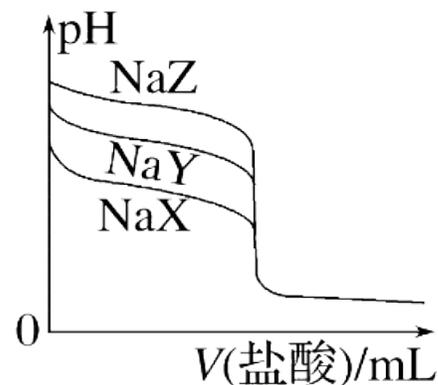


解析

NaX为强碱弱酸盐，在溶液中水解使溶液呈碱性，则溶液中离子浓度的大小顺序为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{X}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ ，故A正确；

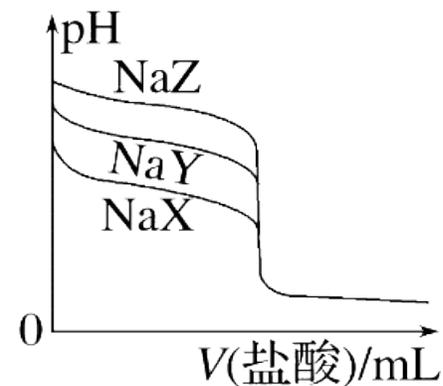
弱酸的酸性越弱，电离常数越小，相应钠盐的水解程度越大，由题图分析可知，HX、HY、HZ三种一元弱酸的酸性依次减弱，则三种一元弱酸的电离常数的大小顺序为 $K_a(\text{HX}) > K_a(\text{HY}) > K_a(\text{HZ})$ ，故B正确；

当溶液pH为7时，酸越弱，向盐溶液中加入盐酸的体积越大，酸根离子的浓度越小，则三种溶液中酸根离子的浓度大小顺序为 $c(\text{X}^-) > c(\text{Y}^-) > c(\text{Z}^-)$ ，故C错误；



解析

向三种盐溶液中分别滴加20.00 mL盐酸，三种盐都完全反应，溶液中钠离子浓度等于氯离子浓度，将三种溶液混合后溶液中存在电荷守恒： $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{X}^-) + c(\text{Y}^-) + c(\text{Z}^-) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$ ，由 $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-)$ 可得： $c(\text{X}^-) + c(\text{Y}^-) + c(\text{Z}^-) = c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-)$ ，故D正确。



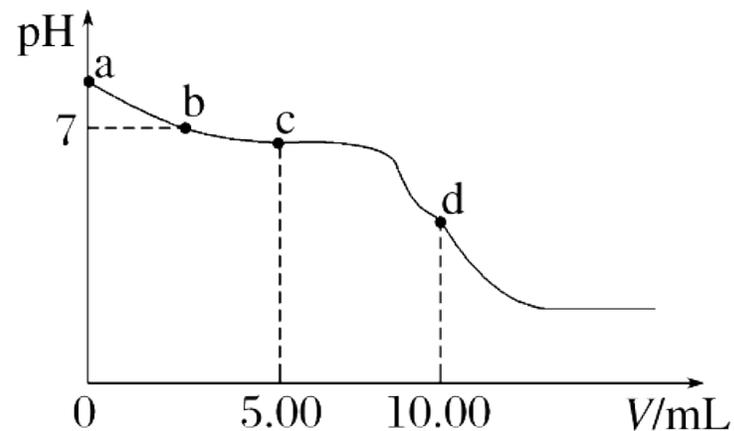
2.(2021·海南, 13改编)25 °C时, 向10.00 mL 0.100 0 mol·L⁻¹的NaHCO₃溶液中滴加0.100 0 mol·L⁻¹的盐酸, 溶液的pH随加入的盐酸的体积V变化如图所示。下列有关说法正确的是

A. a点, 溶液 pH>7 是由于 HCO₃⁻水解程度大于电离程度

B. b点, $c(\text{Na}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{Cl}^-)$

C. c点, 溶液中的 H⁺ 主要来自 HCO₃⁻的电离

D. d点, $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) = 0.100 0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$



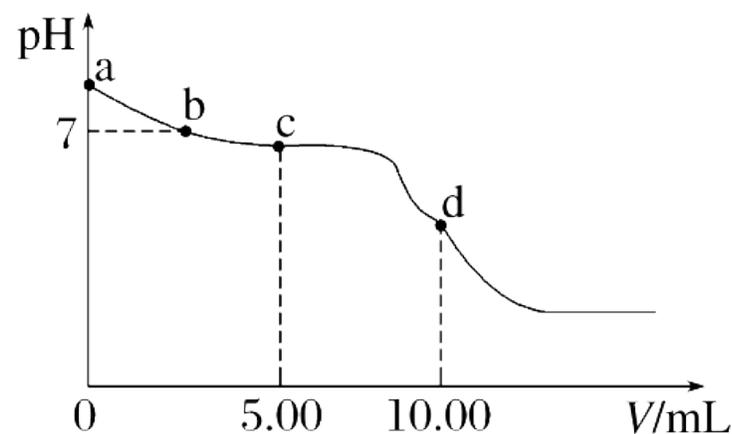
解析

HCO_3^- 存在水解平衡和电离平衡, a 点溶液 $\text{pH} > 7$ 是由于 HCO_3^- 水解程度大于电离程度, 故 A 正确;

根据电荷守恒, $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$, b 点 $\text{pH} = 7$ 即 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 所以 $c(\text{Na}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{Cl}^-)$, 故 B 错误;

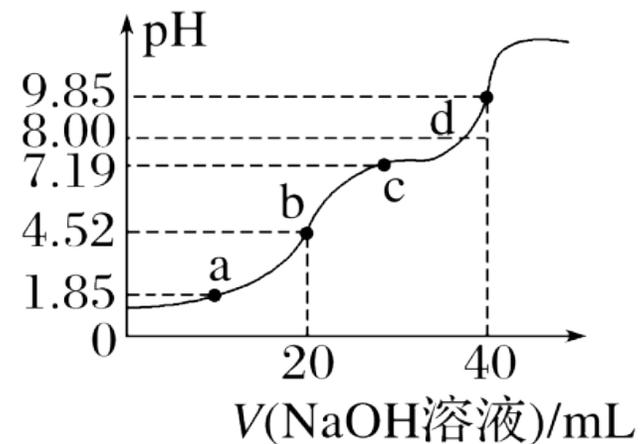
c 点溶质为碳酸氢钠、氯化钠、碳酸, 溶液中的 H^+ 主要来自 H_2CO_3 的电离, 故 C 错误;

d 点, 碳酸氢钠和盐酸恰好反应, $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) = 0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故 D 错误。



3. 已知 $\text{p}K_a = -\lg K_a$, $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时, H_2SO_3 的 $\text{p}K_{a1} = 1.85$, $\text{p}K_{a2} = 7.19$ 。常温下, 用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 $20\text{ mL } 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_3 溶液的滴定曲线如图所示。下列说法不正确的是

- A. a 点所得溶液中: $2c(\text{H}_2\text{SO}_3) + c(\text{SO}_3^{2-}) < 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- B. b 点所得溶液中: $c(\text{H}_2\text{SO}_3) + c(\text{H}^+) = c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$
- C. c 点所得溶液中: $c(\text{Na}^+) > 3c(\text{HSO}_3^-)$
- D. d 点所得溶液中: $c(\text{Na}^+) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{SO}_3^{2-})$



解析

滴定过程中发生反应： $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{NaHSO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

、 $\text{NaHSO}_3 + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。a点溶液中的溶质

为 NaHSO_3 和 H_2SO_3 ，根据元素守恒得出， $c(\text{H}_2\text{SO}_3) +$

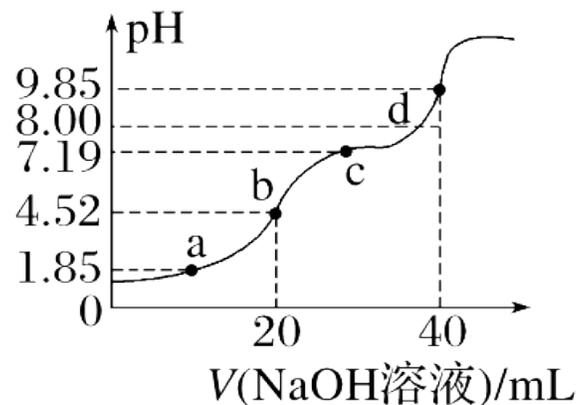
$c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{SO}_3^{2-}) < 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，根据电离常数 $K_{a1} =$

$\frac{c(\text{HSO}_3^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{SO}_3)}$ ，此时溶液的 $\text{pH} = 1.85$ ，可推出 $c(\text{HSO}_3^-) = c(\text{H}_2\text{SO}_3)$ ，代入上式得

出， $2c(\text{H}_2\text{SO}_3) + c(\text{SO}_3^{2-}) < 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，故 A 正确；

b 点加入 20 mL NaOH 溶液，NaOH 和 H_2SO_3 恰好完全反应生成 NaHSO_3 ，即溶质

为 NaHSO_3 ，根据质子守恒得 $c(\text{H}_2\text{SO}_3) + c(\text{H}^+) = c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$ ，故 B 正确；

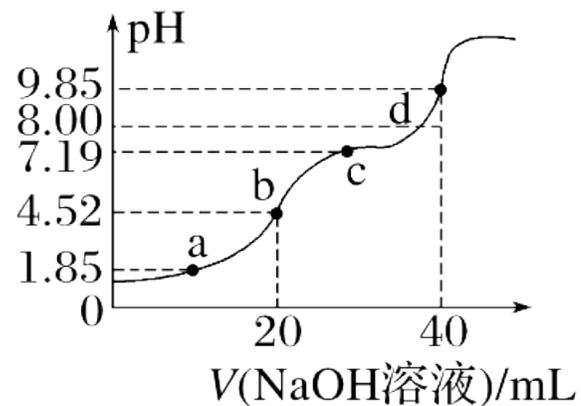


解析

c 点溶质为 Na_2SO_3 和 NaHSO_3 ，溶液显碱性， $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$ ，根据水解平衡常数 $K_h(\text{SO}_3^{2-}) = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HSO}_3^-)}{c(\text{SO}_3^{2-})} = \frac{K_w}{K_{a2}}$ ，推出 $c(\text{HSO}_3^-)$

$= c(\text{SO}_3^{2-})$ ①，根据电荷守恒： $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{OH}^-)$ ②，将①代入②得 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 3c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{OH}^-)$ ，c 点溶液显碱性， $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ ，显然： $c(\text{Na}^+) > 3c(\text{HSO}_3^-)$ ，故 C 正确；

d 点溶质为 Na_2SO_3 ，溶液中离子浓度 $c(\text{Na}^+) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{HSO}_3^-)$ ，故 D 错误。

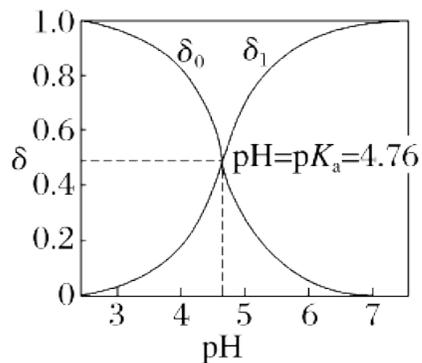


类型二 分布系数曲线

1.认识分布系数 $\delta(X)$ 与pH曲线

分布系数曲线是指以pH为横坐标、分布系数(即组分的平衡浓度占总浓度的分数)为纵坐标的关系曲线。

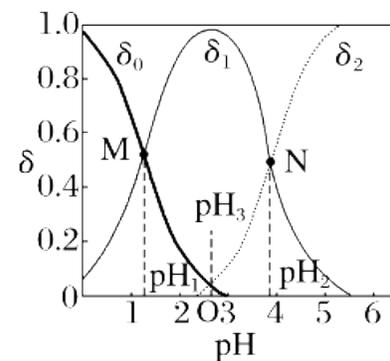
一元弱酸(以 CH_3COOH 为例)



注： $\text{p}K_a$ 为电离常数的负对数

δ_0 为 CH_3COOH 的分布系数， δ_1 为 CH_3COO^- 的分布系数

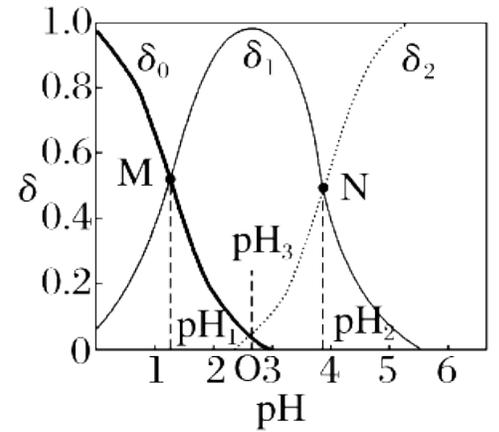
二元弱酸(以 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为例)



δ_0 为 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的分布系数， δ_1 为 HC_2O_4^- 的分布系数， δ_2 为 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的分布系数

2.读图解题要领

(1)读“曲线”——每条曲线所代表的粒子及变化趋势(以上图中 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为例)随 pH 增大, δ 只减不增的为 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 曲线, δ 先增后减的为 HC_2O_4^- 曲线, δ 只增不减的为 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 曲线。



(2)“用交点”——交点是某两种粒子浓度相等的点,可计算电离常数 K :

①图中 M 点: $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, 其 pH 为 pH_1 , $K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = 10^{-\text{pH}_1}$ 。

②同理图中 N 点: $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, 对应 pH 为 pH_2 , $K_{a2} = 10^{-\text{pH}_2}$ 。

③图中 O 点, $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, 此时 $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ 最大, 其溶液 pH 为 pH_3 , 则 $\text{pH}_3 = \frac{\text{pH}_1 + \text{pH}_2}{2}$ 。

思考 请根据 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的两级电离常数，推理论证上述③中结论。

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

由于交点 O 时, $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, $c^2(\text{H}^+) = K_{a1} \cdot K_{a2} = 10^{-\text{pH}_1} \cdot 10^{-\text{pH}_2}$, 两边取负对数,

即可得, $\text{pH}_3 = \frac{\text{pH}_1 + \text{pH}_2}{2}$ 。

对点训练

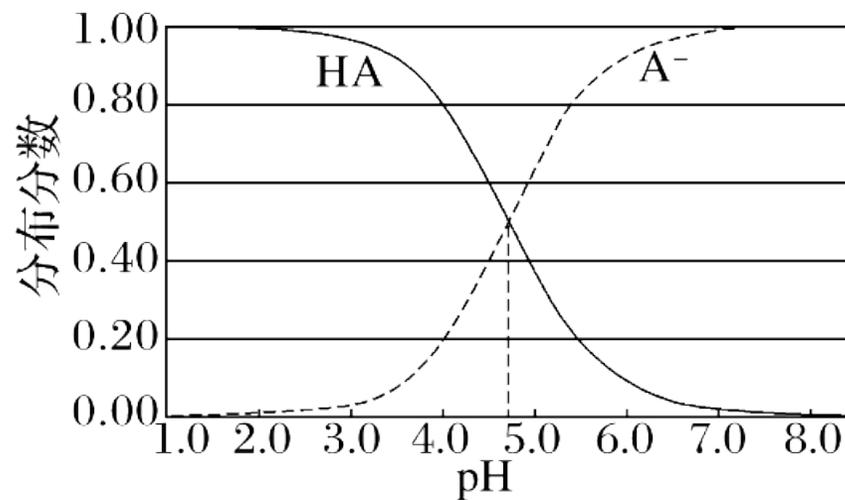
1.(2020·海南, 12)某弱酸HA溶液中主要成分的分布分数随pH的变化如图所示。下列说法错误的是

A.该酸 $-\lg K_a \approx 4.7$

B. NaA的水解平衡常数 $K_h = \frac{1}{K_a}$

C.当该溶液的 $\text{pH} = 7.0$ 时, $c(\text{HA}) < c(\text{A}^-)$

D.某 $c(\text{HA}) : c(\text{A}^-) = 4 : 1$ 的缓冲溶液, $\text{pH} \approx 4$



解析

观察曲线的交点： $c(\text{HA})=c(\text{A}^-)$ ，此时溶液

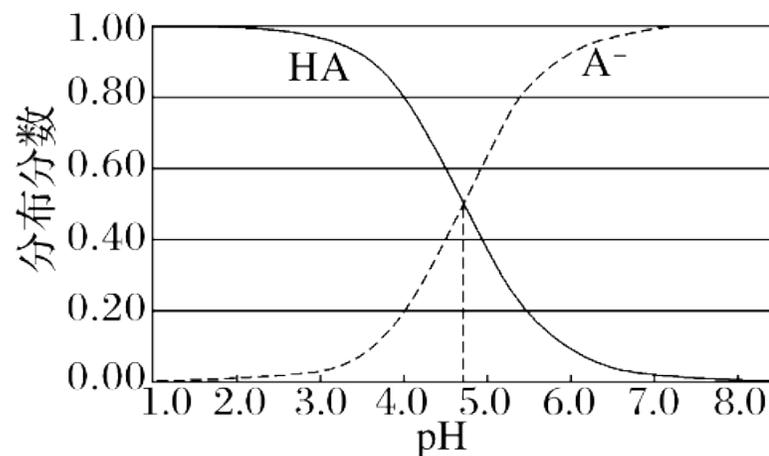
的 $\text{pH} \approx 4.7$ ，该酸 $K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} \approx 10^{-4.7}$ ，

故 $-\lg K_a \approx 4.7$ ，A 说法正确；

NaA 的水解平衡常数 $K_h = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HA}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{A}^-) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_w}{K_a}$ ，B 说法错误；

根据图像可知，当该溶液的 $\text{pH} = 7.0$ 时， $c(\text{HA}) < c(\text{A}^-)$ ，C 说法正确；

根据图像可知， $\delta(\text{HA})$ 为 0.8， $\delta(\text{A}^-)$ 为 0.2 时， pH 约为 4，故某 $c(\text{HA}) : c(\text{A}^-) = 4 : 1$ 的缓冲溶液， $\text{pH} \approx 4$ ，D 说法正确。



2.(2022·辽宁, 15)甘氨酸($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)是人体必需氨基酸之一。在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时, $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ 和 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ 的分布分数 [如 $\delta(\text{A}^{2-}) = \frac{c(\text{A}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-})}$] 与溶液 pH 关系如图。下列说法错误的是

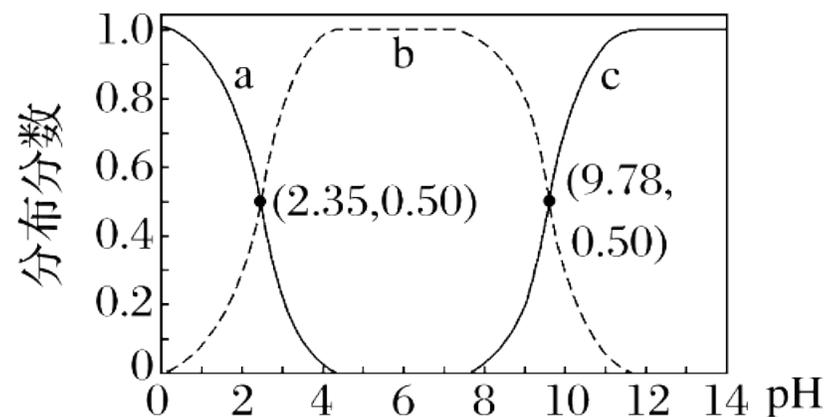
A. 甘氨酸具有两性

B. 曲线 c 代表 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$

C. $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH} + \text{OH}^-$ 的

平衡常数 $K = 10^{-11.65}$

D. $c^2(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-) < c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}) \cdot c(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-)$



解析

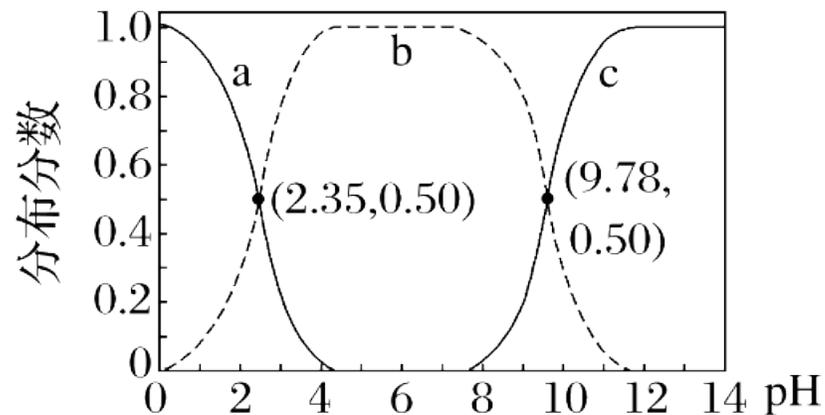
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 中存在 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{NH}_2$ ，所以甘氨酸既有酸性又有碱性，故 A 正确；

氨基具有碱性，在酸性较强时会结合氢离子，羧基具有酸性，在碱性较强时与氢氧根离子反应，

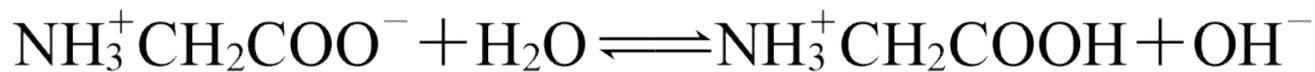
故曲线 a 表示 $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}$ 的分布分数随溶液

pH 的变化，曲线 b 表示 $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ 的分布分数随溶液 pH 的变化，曲线 c 表

示 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ 的分布分数随溶液 pH 的变化，故 B 正确；



解析



的平衡常数 $K = \frac{c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-)}$, 25 °C

时, 根据 a、b 曲线交点坐标(2.35,0.50)可知, pH

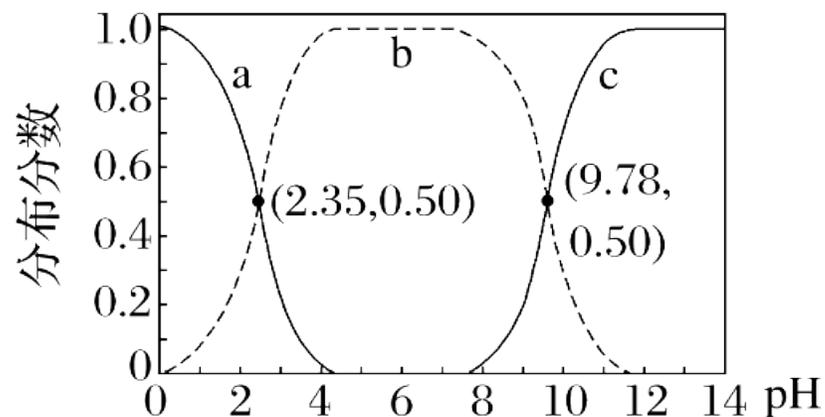
=2.35 时, $c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-) = c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH})$, 则 $K = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)} = 10^{-11.65}$, 故 C 正确;

由 C 项分析可知, $\frac{c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH})}{c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-)} = \frac{10^{-11.65}}{c(\text{OH}^-)}$, 根据 b、c 曲线交点坐标(9.78,0.50)

分析可得电离平衡 $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{H}^+$ 的电离常数 $K = 10^{-9.78}$,

$\frac{c(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-)}{c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-)} = \frac{10^{-9.78}}{c(\text{H}^+)}$, 则 $\frac{c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH})}{c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-)} \times \frac{c(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-)}{c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-)} = \frac{10^{-11.65}}{c(\text{OH}^-)}$

$\times \frac{10^{-9.78}}{c(\text{H}^+)} < 1$, 即 $c^2(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-) > c(\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COOH}) \cdot c(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-)$, 故 D 错误。



3.(2021·山东, 15 改编)赖氨酸 $[H_3N^+(CH_2)_4CH(NH_2)COO^-]$, 用 HR 表示]是人体必需氨基酸, 其盐酸盐(H_3RCl_2)在水溶液中存在如下平衡: $H_3R^{2+} \xrightleftharpoons{K_1} H_2R^+ \xrightleftharpoons{K_2} HR \xrightleftharpoons{K_3} R^-$ 。

向一定浓度的 H_3RCl_2 溶液中滴加 NaOH 溶液, 溶液中 H_3R^{2+} 、 H_2R^+ 、HR 和 R^- 的分

布系数 $\delta(X)$ 随 pH 变化如图所示。已知 $\delta(X) = \frac{c(X)}{c(H_3R^{2+}) + c(H_2R^+) + c(HR) + c(R^-)}$, 下

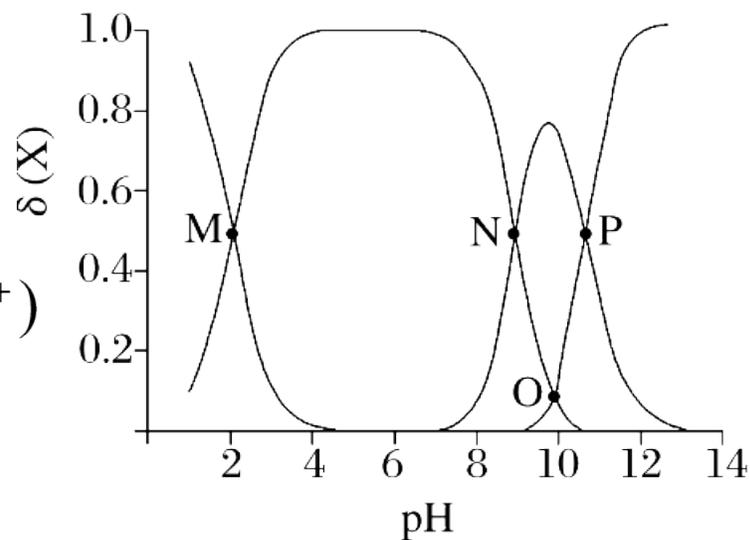
列表述正确的是

A. $\frac{K_2}{K_1} > \frac{K_3}{K_2}$

B.M 点, $c(Cl^-) + c(OH^-) + c(R^-) = 2c(H_2R^+) + c(Na^+) + c(H^+)$

C.O 点, $pH = \frac{\lg K_2 + \lg K_3}{2}$

D.P 点, $c(Na^+) > c(Cl^-) > c(OH^-) > c(H^+)$



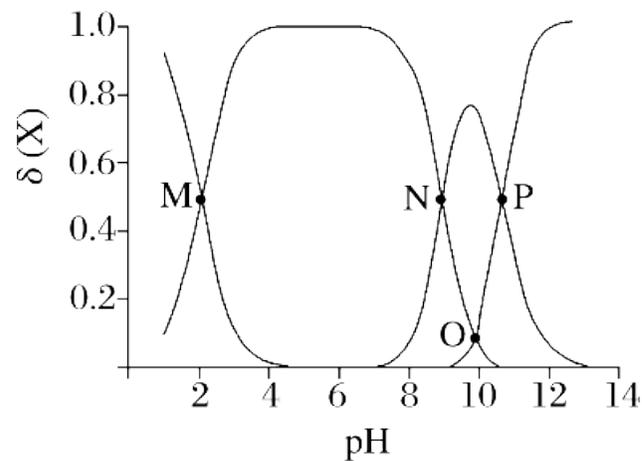
解析

M 点 $c(\text{H}_3\text{R}^{2+}) = c(\text{H}_2\text{R}^+)$, 由此可知 $K_1 \approx 10^{-2.2}$, 同理 $K_2 \approx 10^{-9.1}$, $K_3 \approx 10^{-10.8}$, $\frac{K_2}{K_1}$
 $= \frac{10^{-9.1}}{10^{-2.2}} = 10^{-6.9}$, $\frac{K_3}{K_2} = \frac{10^{-10.8}}{10^{-9.1}} = 10^{-1.7}$, 因此 $\frac{K_2}{K_1} < \frac{K_3}{K_2}$, 故 A 错误;

M 点存在电荷守恒: $c(\text{R}^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-) = 2c(\text{H}_3\text{R}^{2+}) + c(\text{H}_2\text{R}^+) + c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+)$, 此时 $c(\text{H}_3\text{R}^{2+}) = c(\text{H}_2\text{R}^+)$, 因此 $c(\text{R}^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-) = 3c(\text{H}_2\text{R}^+) + c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+)$, 故 B 错误;

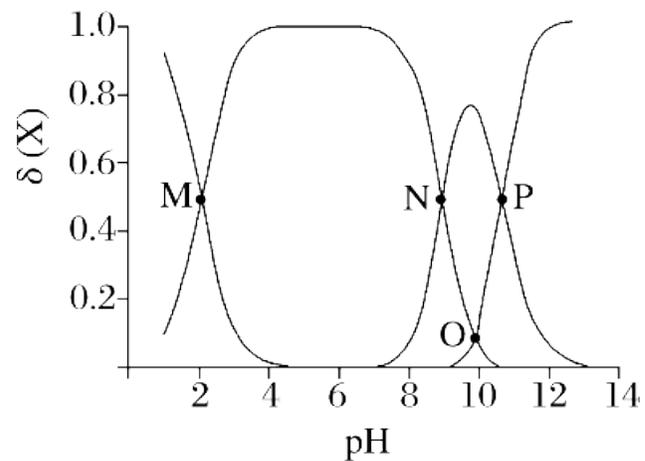
O 点 $c(\text{H}_2\text{R}^+) = c(\text{R}^-)$, 因此 $\frac{c(\text{H}_2\text{R}^+)}{c(\text{R}^-)} = 1$, 即 $\frac{c(\text{H}_2\text{R}^+) \cdot c(\text{HR}) \cdot c(\text{H}^+) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{R}^-) \cdot c(\text{HR}) \cdot c(\text{H}^+) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{c^2(\text{H}^+)}{K_2 \cdot K_3} =$

1, 因此溶液 $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = \frac{-\lg K_2 - \lg K_3}{2}$, 故 C 错误;



解析

P点溶质为NaCl、HR、NaR，此时溶液呈碱性，因此 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ ，溶质浓度大于水解和电离所产生的微粒浓度，因此 $c(\text{Na}^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ ，故D正确。



类型三 对数图像中的粒子浓度关系

将溶液中某一微粒的浓度[如 $c(A)$]或某些微粒浓度的比值 $\frac{c(A)}{c(B)}$ 取常用对数，即 $\lg c(A)$

或 $\lg \frac{c(A)}{c(B)}$ 得到的粒子浓度对数图像。

1. 破解对数图像的数据

(1) 运算法则： $\lg ab = \lg a + \lg b$ 、 $\lg \frac{a}{b} = \lg a - \lg b$ 、 $\lg 1 = 0$ 。

(2) 运算突破点：如 $\lg \frac{c(A)}{c(B)} = 0$ 的点有 $c(A) = c(B)$ ； $\lg c(D) = 0$ 的点有 $c(D) = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2. 破解对数图像的步骤

(1) 识图像：观察横坐标、纵坐标的含义，看清每条曲线代表的粒子种类以及曲线的变化趋势，计算电离常数时应利用两种粒子浓度相等的点，如 $\lg \frac{c(A)}{c(B)} = 0$ 。

(2) 找联系：根据图像中的坐标含义和曲线的交点，分析所给电解质的电离平衡常数或pH与纵、横坐标之间的联系。

(3) 想原理：涉及电离平衡常数，写出平衡常数表达式，在识图像、想原理的基础上，将图像与原理结合起来思考。

(4) 用公式：运用对数计算公式分析。

对点训练

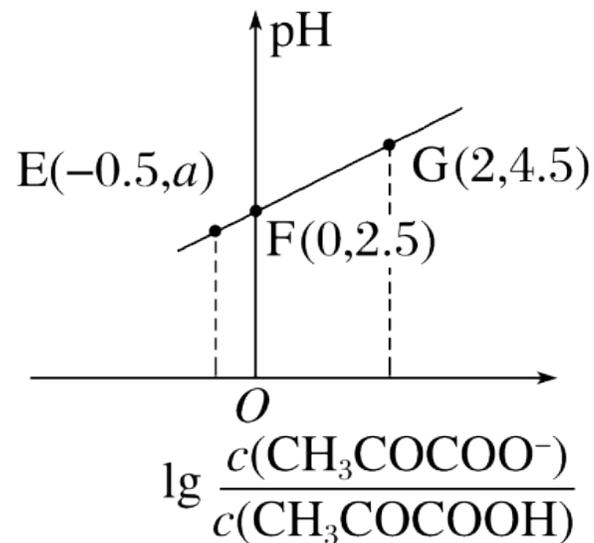
1. 丙酮酸(CH_3COCOOH)是一元弱酸。298 K时, 向20 mL $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 丙酮酸溶液中滴加 $\text{pH} = 13$ 的 NaOH 溶液, 溶液中 $\lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COCOO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COCOOH})}$ 与 pH 的关系曲线如图所示。下列说法错误的是

A. 298 K时, CH_3COCOOH 的电离常数的数量级为 10^{-3}

B. E点溶液中, $a = 2$

C. G点对应的 NaOH 溶液的体积为 20 mL

D. E、F、G三点对应的溶液中水的电离程度: $\text{E} < \text{F} < \text{G}$



解析

F 点 $\lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COCOO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COCOOH})} = 0$, 则 $c(\text{CH}_3\text{COCOO}^-) =$

$c(\text{CH}_3\text{COCOOH})$, 此时溶液 $\text{pH} = 2.5$, 即 $c(\text{H}^+) =$

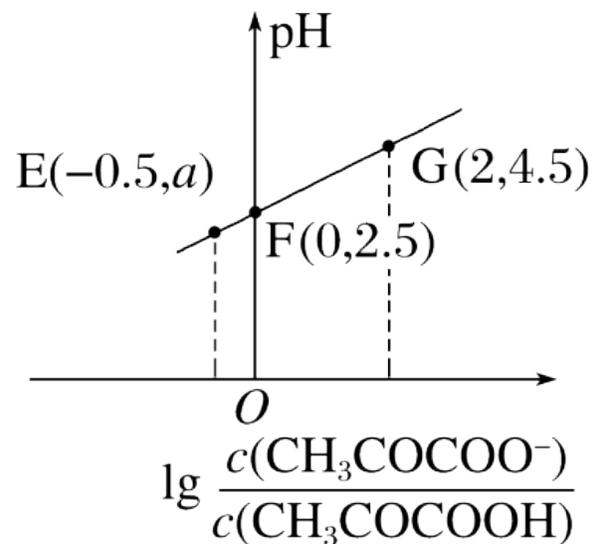
$10^{-2.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以 $K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COCOO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COCOOH})}$

$= 10^{-2.5}$, 298 K 时, CH_3COCOOH 的电离常数的

数量级为 10^{-3} , A 正确;

E 点溶液中, $\lg \frac{c(\text{CH}_3\text{COCOO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COCOOH})} = -0.5$, $\frac{c(\text{CH}_3\text{COCOO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COCOOH})} = 10^{-0.5}$, $K_a =$

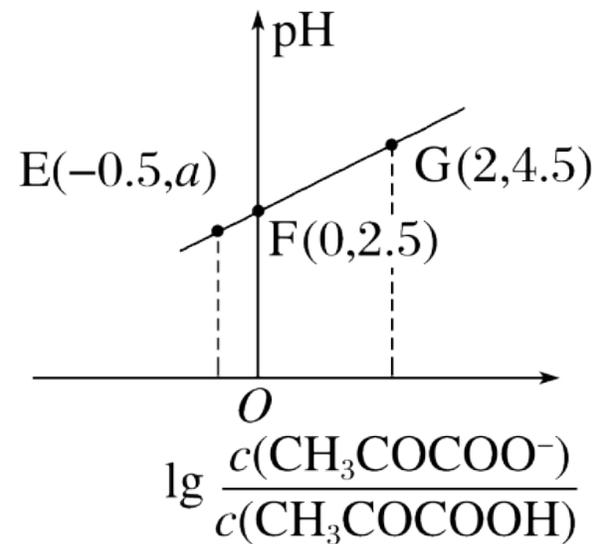
$\frac{c(\text{CH}_3\text{COCOO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COCOOH})} = 10^{-2.5}$, $c(\text{H}^+) = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = a = 2$, B 正确;



解析

G点对应的NaOH溶液的体积如果为20 mL，则刚好完全反应，溶质为 $\text{CH}_3\text{COCOONa}$ ，溶液应呈碱性，但G点 $\text{pH}=4.5$ ，呈酸性，C错误；

E、F、G三点随NaOH的加入， $\text{CH}_3\text{COCOONa}$ 的浓度越来越大， $\text{CH}_3\text{COCOONa}$ 水解促进水的电离，对应的溶液中水的电离程度： $\text{E}<\text{F}<\text{G}$ ，D正确。



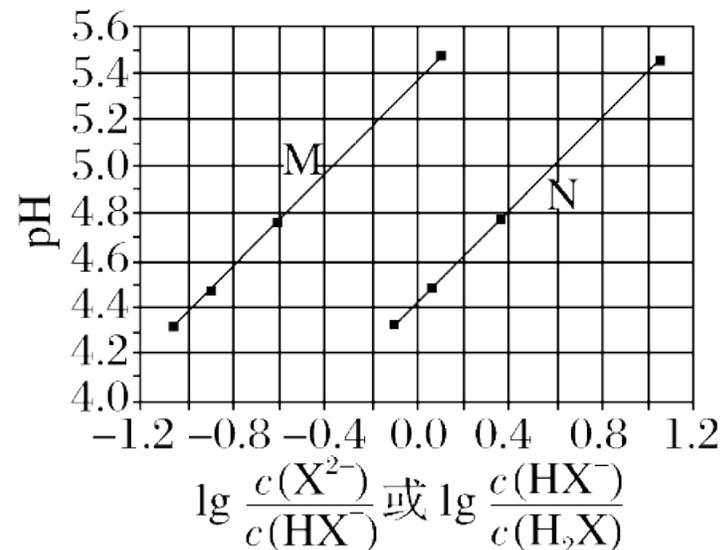
2.(2017·全国卷 I , 13)常温下将NaOH溶液滴加到己二酸(H_2X)溶液中，混合溶液的pH与离子浓度变化的关系如图所示。下列叙述错误的是

A. $K_{a2}(H_2X)$ 的数量级为 10^{-6}

B. 曲线N表示pH与 $\lg \frac{c(HX^-)}{c(H_2X)}$ 的变化关系

C. NaHX溶液中 $c(H^+) > c(OH^-)$

D. 当混合溶液呈中性时， $c(Na^+) > c(HX^-) > c(X^{2-}) > c(OH^-) = c(H^+)$

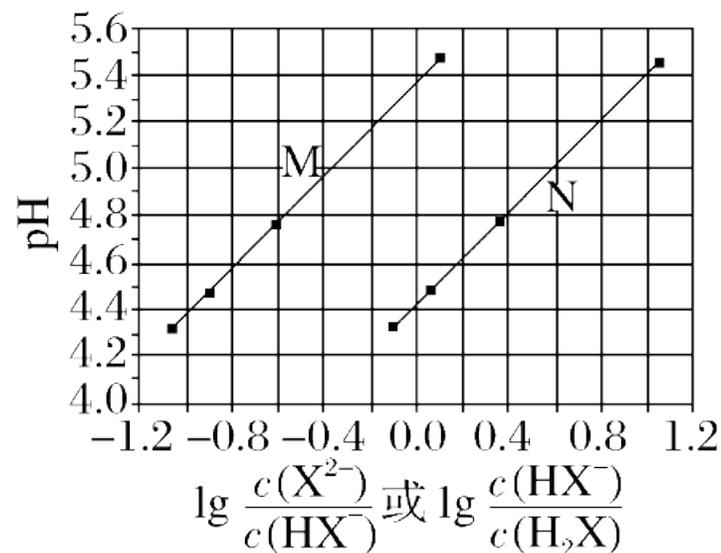


解析

横坐标取0时，曲线M对应pH约为5.4，曲线N对应pH约为4.4，因为是NaOH滴定 H_2X 溶液，所以在酸性较强的溶液中会存在 $c(HX^-) = c(H_2X)$ ，所以曲线N表示pH与 $\lg \frac{c(HX^-)}{c(H_2X)}$ 的变化关系，B正确；

$\frac{c(X^{2-})}{c(HX^-)} = 1$ 时，即 $\lg \frac{c(X^{2-})}{c(HX^-)} = 0$ ， $pH \approx 5.4$ ， $c(H^+) =$

$1 \times 10^{-5.4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $K_{a2} = \frac{c(H^+) \cdot c(X^{2-})}{c(HX^-)} = 1 \times 10^{-5.4}$ ，A 正确；



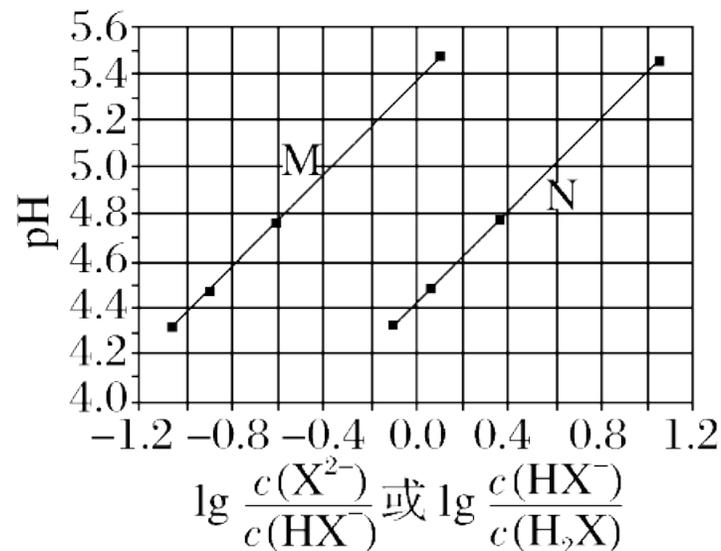
解析

NaHX 溶液中, $c(\text{HX}^-) > c(\text{X}^{2-})$, 即 $\frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)} < 1$,

$\lg \frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)} < 0$, 此时溶液呈酸性, C 正确;

当溶液呈中性时, 由曲线 M 可知 $\lg \frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)} > 0$,

$\frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)} > 1$, 即 $c(\text{X}^{2-}) > c(\text{HX}^-)$, D 错误。





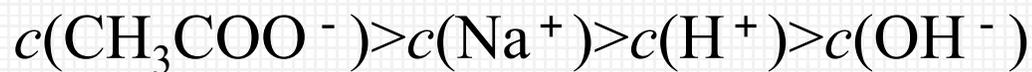
课时精练

1.常温下，用 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液分别滴定 20.00 mL $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸和 20.00 mL $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH_3COOH 溶液，得到两条滴定曲线，如图所示，则下列说法正确的是

A.图2是滴定盐酸的曲线

B.a与b的关系是 $a < b$

C.E点对应离子浓度由大到小的顺序可能为



D.这两次滴定都可以用甲基橙作为指示剂

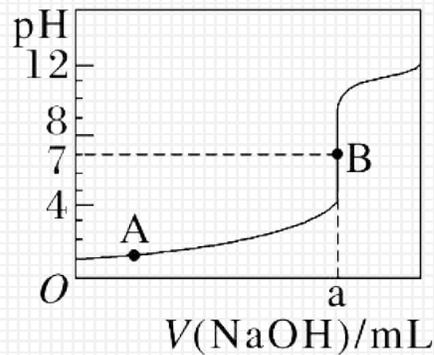


图 1

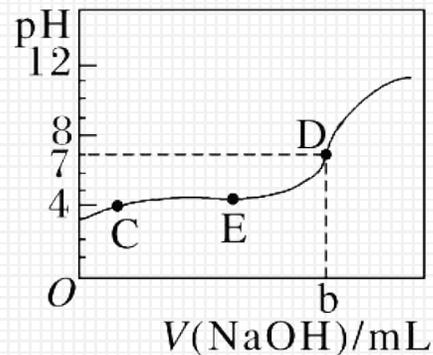


图 2

解析

根据酸的初始pH知，图1为滴定盐酸的曲线，

故A错误；

根据图1知，a点氢氧化钠溶液的体积是20.00 mL

，酸和碱的物质的量相等，二者恰好反应生

成强酸强碱盐，其溶液呈中性；醋酸中滴入氢氧化钠溶液，醋酸钠溶液呈碱性，

所以b点氢氧化钠溶液的体积小于20.00 mL， $a > b$ ，故B错误；

E点溶液的成分为醋酸钠和醋酸，溶液呈酸性，说明醋酸的电离程度大于醋酸钠

的水解程度，盐类水解程度较小，则溶液中离子浓度可能为 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+)$

)

$> c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ ，故C正确；

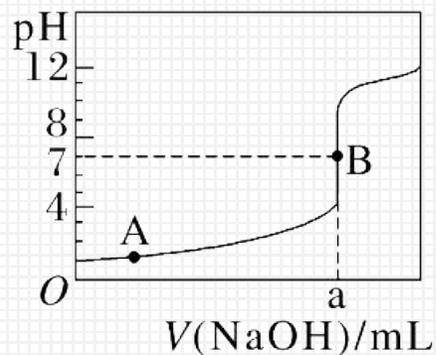


图 1

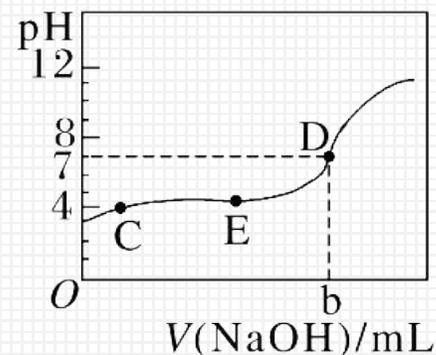


图 2

解析

氢氧化钠和盐酸恰好反应，溶液呈中性，可以选择甲基橙或酚酞；氢氧化钠和醋酸恰好反应生成醋酸钠，溶液呈碱性，只能选择酚酞，故D错误。

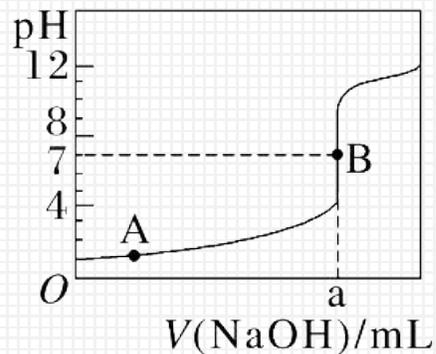


图 1

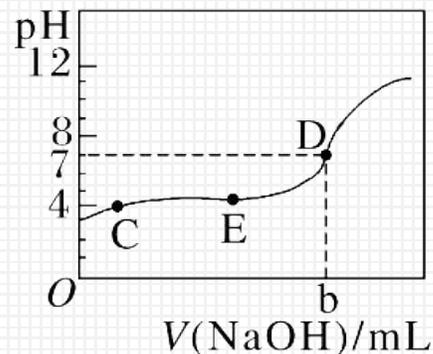


图 2

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：
<https://d.book118.com/026123133024010210>