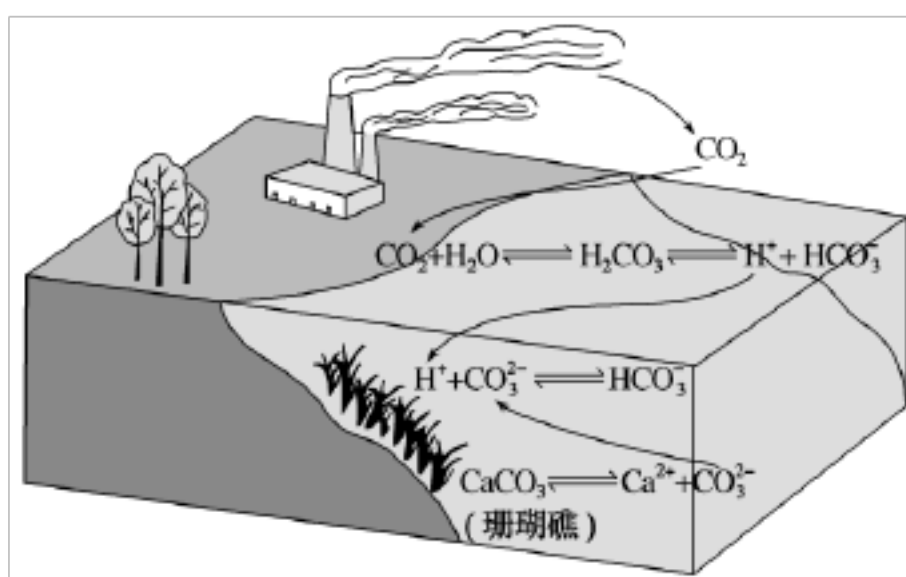


题型 8 平衡原理在电解质溶液中的应用

真题·考情

『全国卷』

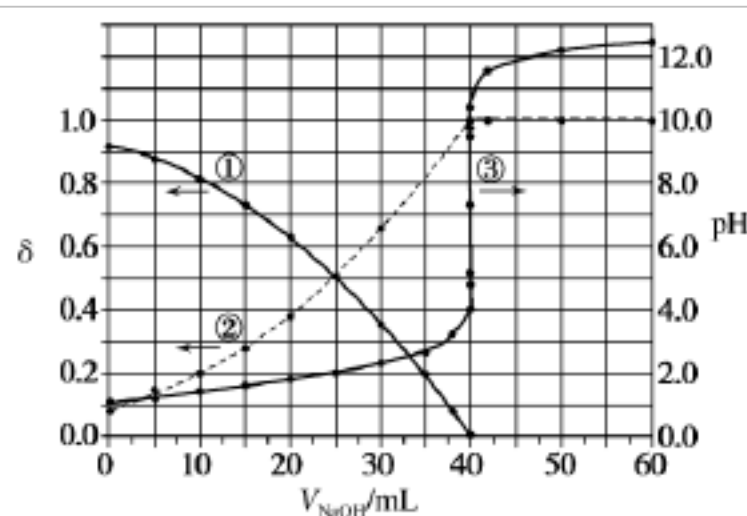
1. [2020·全国卷 II] 二氧化碳的过量排放可对海洋生物的生存环境造成很大影响，其原理如下图所示。下列叙述错误的是()



- A. 海水酸化能引起 HCO_3^- 浓度增大、 CO_3^{2-} 浓度减小
- B. 海水酸化能促进 CaCO_3 的溶解，导致珊瑚礁减少
- C. CO_2 能引起海水酸化，其原理为 $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$
- D. 使用太阳能、氢能等新能源可改善珊瑚的生存环境

2. [2020·全国卷 I] 以酚酞为指示剂，用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 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} 的变化关系如下图所示。

比如 A^{2-} 的分布系数：
$$\delta_{\text{A}^{2-}} = \frac{c_{\text{A}^{2-}}}{c_{\text{H}_2\text{A}} + c_{\text{HA}^-} + c_{\text{A}^{2-}}}$$

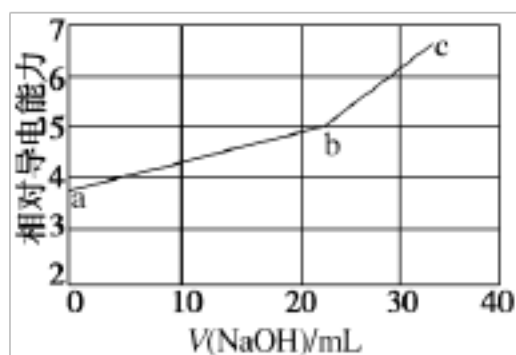


下列叙述正确的是()

- A. 曲线①代表 $\delta(\text{H}_2\text{A})$ ，曲线②代表 $\delta(\text{HA}^-)$

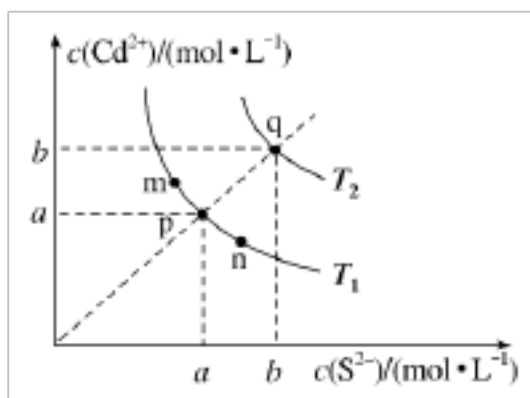
- B. H_2A 溶液的浓度为 $0.200\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- C. HA^- 的电离常数 $K_a = 1.0 \times 10^{-2}$
- D. 滴定终点时, 溶液中 $c(\text{Na}^+) < 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-)$

3. [2019 • 全国卷 I] NaOH 溶液滴定邻苯二甲酸氢钾 (邻苯二甲酸 H_2A 的 $K_{a1} = 1.1 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 3.9 \times 10^{-6}$) 溶液, 混合溶液的相对导电能力变化曲线如图所示, 其中 b 点为反应终点。下列叙述错误的是 ()



- A. 混合溶液的导电能力与离子浓度和种类有关
- B. Na^+ 与 A^{2-} 的导电能力之和大于 HA^- 的
- C. b 点的混合溶液 $\text{pH} = 7$
- D. c 点的混合溶液中, $c(\text{Na}^+) > c(\text{K}^+) > c(\text{OH}^-)$

4. [2019 • 全国卷 II]



绚丽多彩的无机颜料的应用曾创造了古代绘画和彩陶的辉煌。硫化镉 (CdS) 是一种难溶于水的黄色颜料, 其在水中的沉淀溶解平衡曲线如图所示。下列说法错误的是 ()

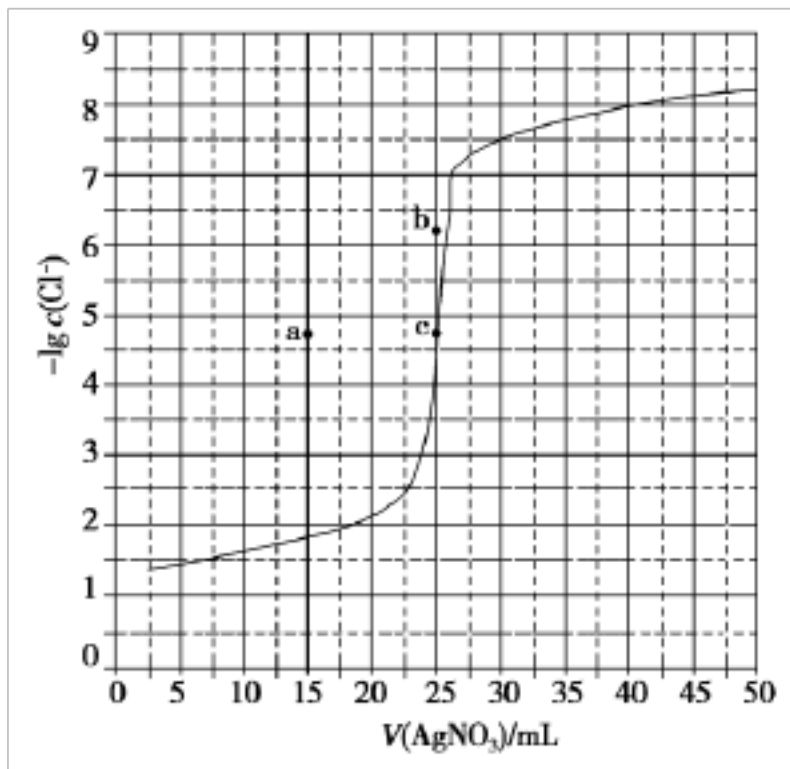
- A. 图中 a 和 b 分别为 T_1 、 T_2 温度下 CdS 在水中的溶解度
- B. 图中各点对应的 K_{sp} 的关系为: $K_{sp}(\text{m}) = K_{sp}(\text{n}) < K_{sp}(\text{p}) < K_{sp}(\text{q})$
- C. 向 m 点的溶液中加入少量 Na_2S 固体, 溶液组成由 m 沿 mpn 线向 p 方向移动
- D. 温度降低时, q 点的饱和溶液的组成由 q 沿 qp 线向 p 方向移动

5. [2019 • 全国卷 III] 设 N_A 为阿伏加德罗常数值。关于常温下 $\text{pH} = 2$ 的 H_3PO_4 溶液, 下列说法正确的是 ()

- A. 每升溶液中的 H^+ 数目为 $0.02N_A$
- B. $c(\text{H}^+) = c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + 2c(\text{HPO}_4^{2-}) + 3c(\text{PO}_4^{3-}) + c(\text{OH}^-)$
- C. 加水稀释使电离度增大, 溶液 pH 减小
- D. 加入 NaH_2PO_4 固体, 溶液酸性增强

6. [2018 • 全国卷 III] 用 $0.100\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{AgNO}_3$ 滴定 $50.0\ \text{mL}\ 0.050\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{Cl}^-$ 溶

液的滴定曲线如图所示。下列有关描述错误的是()

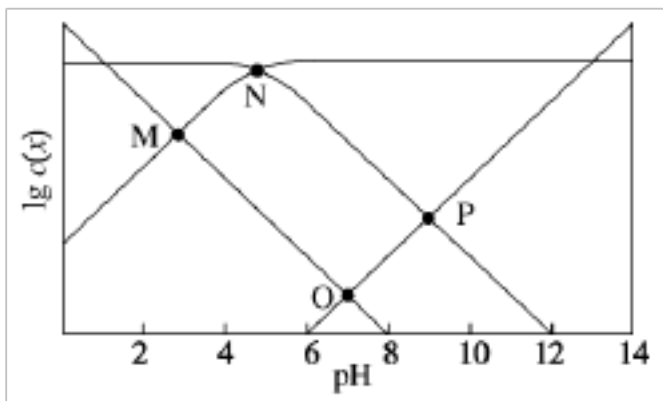


- A. 根据曲线数据计算可知 $K_{sp}(\text{AgCl})$ 的数量级为 10^{-10}
- B. 曲线上各点的溶液满足关系式 $c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = K_{sp}(\text{AgCl})$
- C. 相同实验条件下, 若改为 $0.0400 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cl}^-$, 反应终点 c 移到 a
- D. 相同实验条件下, 若改为 $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Br}^-$, 反应终点 c 向 b 方向移动



『省市卷』

1. [2020 • 山东卷] (双选) 25°C 时, 某混合溶液中 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\lg c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 、 $\lg c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 、 $\lg c(\text{H}^+)$ 和 $\lg c(\text{OH}^-)$ 随 pH 变化的关系如图所示。 K_a 为 CH_3COOH 的电离常数, 下列说法正确的是()



- A. 0 点时, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$
- B. N 点时, $\text{pH} = -\lg K_a$
- C. 该体系中, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0.1c_{\text{H}^+}}{K_a + c_{\text{H}^+}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

D. pH 由 7 到 14 的变化过程中, CH_3COO^- 的水解程度始终增大

2. [2020 • 天津卷] 常温下, 下列有关电解质溶液的说法错误的是()

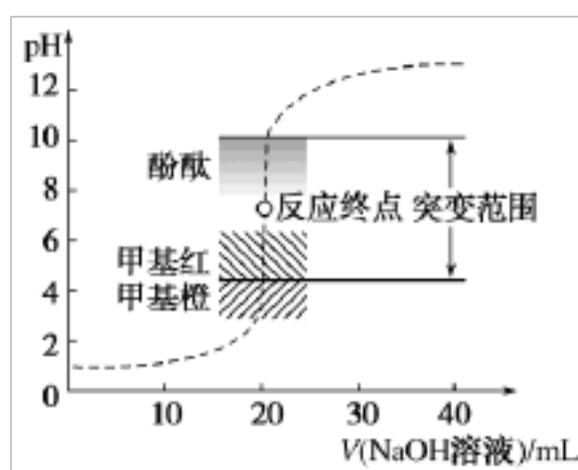
A. 相同浓度的 HCOONa 和 NaF 两溶液, 前者的 pH 较大, 则 $K_a(\text{HCOOH}) > K_a(\text{HF})$

B. 相同浓度的 CH_3COOH 和 CH_3COONa 两溶液等体积混合后 pH 约为 4.7, 则溶液中 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

C. FeS 溶于稀硫酸，而 CuS 不溶于稀硫酸，则 $K_{\text{sp}}(\text{FeS}) > K_{\text{sp}}(\text{CuS})$

D. 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$ 溶液中， $c(\text{S}^{2-}) + c(\text{HS}^-) + c(\text{H}_2\text{S}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

3. [2020·浙江1月]室温下，向 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸中滴加 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液，溶液的 pH 随 NaOH 溶液体积的变化如图。已知 $\lg 5 = 0.7$ 。下列说法不正确的是()



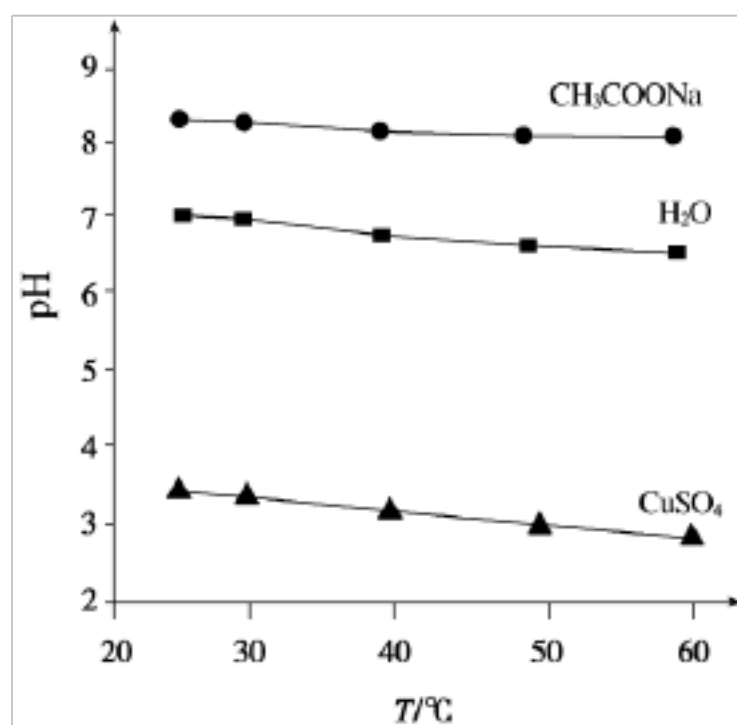
A. NaOH 与盐酸恰好完全反应时， $\text{pH}=7$

B. 选择变色范围在 pH 突变范围内的指示剂，可减小试验误差

C. 选择甲基红指示反应终点，误差比甲基橙的大

D. $V(\text{NaOH 溶液}) = 30 \text{ mL}$ 时， $\text{pH}=12.3$

4. [2019·北京卷]实验测得 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COONa}$ 溶液、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$ 溶液以及 H_2O 的 pH 随温度变化的曲线如图所示。下列说法正确的是()



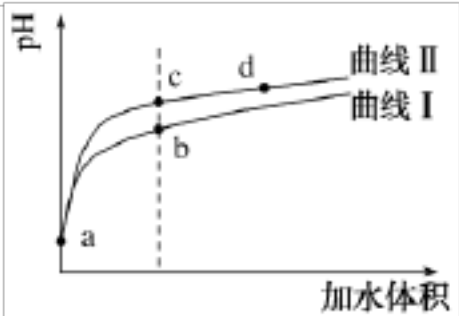
A. 随温度升高，纯水中 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

B. 随温度升高， CH_3COONa 溶液的 $c(\text{OH}^-)$ 减小

C. 随温度升高， CuSO_4 溶液的 pH 变化是 K_w 改变与水解平衡移动共同作用的结果

D. 随温度升高， CH_3COONa 溶液和 CuSO_4 溶液的 pH 均降低，是因为 CH_3COO^- 、 Cu^{2+} 水解平衡移动方向不同

5. [2019·天津卷]某温度下， HNO_2 和 CH_3COOH 的电离常数分别为 5.0×10^{-4} 和 1.7×10^{-5} 。将 pH 和体积均相同的两种酸溶液分别稀释，其 pH 随加水体积的变化如图所示。下列叙述正确的是()

	
A. 曲线 I 代表 HNO_2 溶液 B. 溶液中水的电离程度: b 点 > c 点 C. 从 c 点到 d 点, 溶液中 $\frac{c(\text{HA}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{A}^-)}$ 保持不变 (其中 HA、A⁻ 分别代表相应的酸和酸根离子) D. 相同体积 a 点的两溶液分别与 NaOH 恰好中和后, 溶液中 $n(\text{Na}^+)$ 相同	
6. [2019·浙江卷] 室温下, 取 20 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 某二元酸 H_2A, 滴加 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液。 已知: $\text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HA}^-$, $\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^{2-}$。下列说法不正确的是()	
A. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{A}$ 溶液中有 $c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-) - c(\text{A}^{2-}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ B. 当滴加至中性时, 溶液中 $c(\text{Na}^+) = c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-})$, 用去 NaOH 溶液的体积小于 10 mL C. 当用去 NaOH 溶液体积 10 mL 时, 溶液的 $\text{pH} < 7$, 此时溶液中有 $c(\text{A}^{2-}) = c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-)$ D. 当用去 NaOH 溶液体积 20 mL 时, 此时溶液中有 $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{HA}^-) + 2c(\text{A}^{2-})$	
7. [2019·浙江卷] 在温热气候条件下, 浅海地区有厚层的石灰石沉积, 而深海地区却很少。下列解析不正确的是() A. 与深海地区相比, 浅海地区水温较高, 有利于游离的 CO_2 增多、石灰石沉积 B. 与浅海地区相比, 深海地区压强大, 石灰石岩层易被 CO_2 溶解, 沉积少 C. 深海地区石灰石岩层的溶解反应为: $\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2(\text{aq})$ D. 海水呈弱碱性, 大气中 CO_2 浓度增加, 会导致海水中 CO_3^{2-} 浓度增大	
8. [2018·北京卷] 测定 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液先升温再降温过程中的 pH, 数据如下。	

时刻	①	②	③	④
温度/℃	25	30	40	25
pH	9.66	9.52	9.37	9.25

实验过程中, 取①④时刻的溶液, 加入盐酸酸化的 BaCl_2 溶液做对比实验, ④产生白色沉淀多。下列说法不正确的是() A. Na_2SO_3 溶液中存在水解平衡: $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$ B. ④的 pH 与①不同, 是由于 SO_3^{2-} 浓度减小造成的	
---	--

C. ①→③的过程中，温度和浓度对水解平衡移动方向的影响一致

D. ①与④的 K_w 值相等

9. [2018·天津卷] LiH_2PO_4 是制备电池的重要原料。室温下， LiH_2PO_4 溶液的 pH 随 $c_{\text{初始}}(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ 的变化如图 1 所示， H_3PO_4 溶液中 H_2PO_4^- 的分布分数 δ 随 pH 的变化如图 2 所示

$$\delta = \frac{c_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{c_{\text{总含P元素的粒子}}}。$$

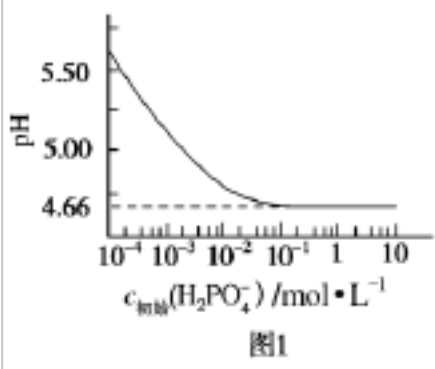


图1

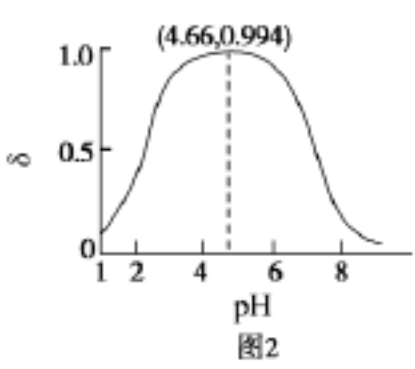


图2

下列有关 LiH_2PO_4 溶液的叙述正确的是()

A. 溶液中存在 3 个平衡

B. 含 P 元素的粒子有 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 和 PO_4^{3-}

C. 随 $c_{\text{初始}}(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ 增大，溶液的 pH 明显变小

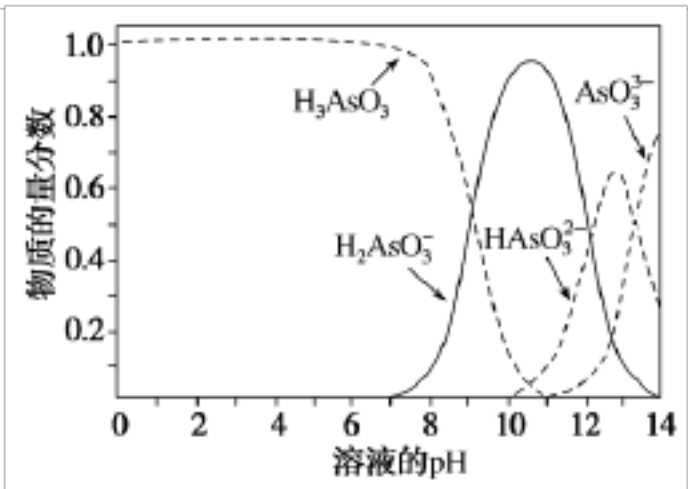
D. 用浓度大于 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_3PO_4 溶液溶解 Li_2CO_3 ，当 pH 达到 4.66 时， H_3PO_4 几乎全部转化为 LiH_2PO_4

考情分析	考向	考点
考情 1	电离平衡	电离平衡影响因素
		借助滴定图像计算 K_a 或 K_b
考情 2	溶液酸碱性与中和滴定	酸、碱稀释过程中 pH 的变化特点
		中和滴定曲线
考情 3	盐类的水解平衡	盐类水解的影响因素
		粒子大小关系
考情 4	沉淀溶解平衡	根据图像计算 K_{sp}
		外界条件对溶解平衡的影响

题型·详解	题型角度 1	pH 变化曲线中的平衡分析
-------	--------	---------------

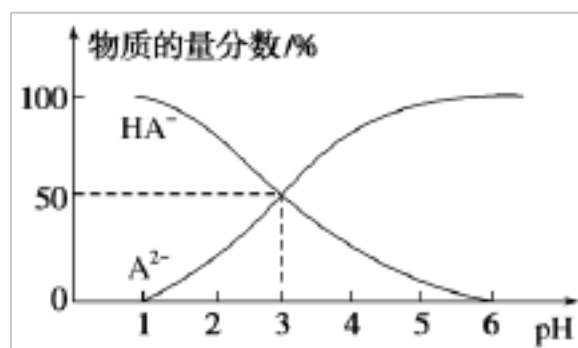
1. 亚砷酸(H_3AsO_3)可以用于治疗白血病，其在溶液中存在多种微粒形态，将 KOH 溶液滴入亚砷酸溶液，各种微粒物质的量分数与溶液的 pH 关系如图所示。下列说法正确的是()

- 6 -



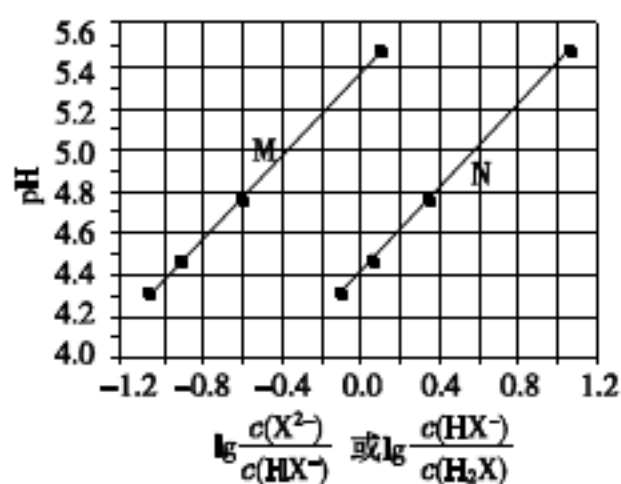
- A. 人体血液的 pH 在 7.35~7.45 之间，用药后人体中含砷元素的主要粒子是 AsO_3^{3-}
- B. $n(\text{H}_3\text{AsO}_3) : n(\text{H}_2\text{AsO}_3^-) = 1:1$ 时，溶液显酸性
- C. 当 pH 调至 11 时发生反应的离子方程式是 $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
- D. pH=12 时，溶液中 $c(\text{H}_2\text{AsO}_3^-) + 2c(\text{HAsO}_3^{2-}) + 3c(\text{AsO}_3^{3-}) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$

2. 常温下，向 1 L $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{A}$ 溶液中加入 NaOH 固体，所得溶液中含 A 元素的微粒的物质的量分数随溶液 pH 的变化如图所示(忽略溶液体积变化)。下列叙述正确的是()



- A. H_2A 的电离方程式为 $\text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HA}^-$ 、 $\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^{2-}$
- B. $\lg[K_{a2}(\text{H}_2\text{A})] = -3.0$
- C. NaHA 溶液中: $c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{Na}^+)$
- D. pH=3 时, $c(\text{HA}^-) = c(\text{A}^{2-}) = c(\text{H}^+)$

3. 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()

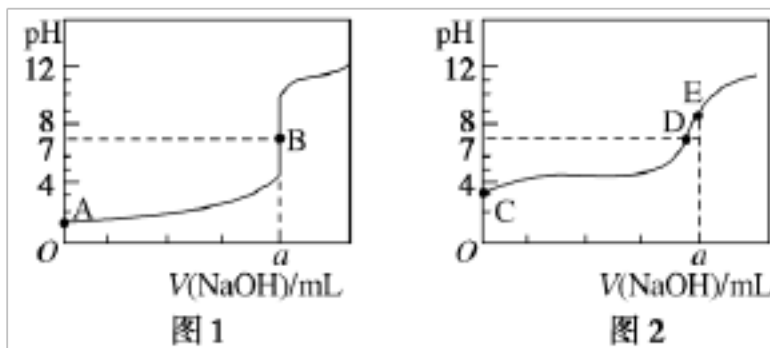


- A. $K_{a2}(\text{H}_2\text{X})$ 的数量级为 10^{-6}
- B. 曲线 N 表示 pH 与 $\lg \frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})}$ 的变化关系

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

题型角度 2 中和滴定曲线中的平衡分析

1. 常温下，用 $0.100\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液分别滴定 20.00 mL $0.100\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸和 $0.100\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸，得到两条滴定曲线，如图所示：

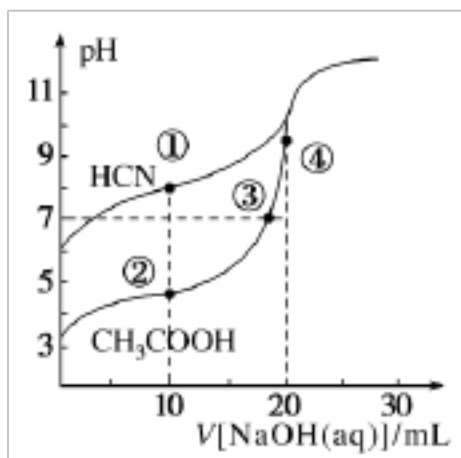


下列说法正确的是()

- A. 滴定盐酸的曲线是图 2
- B. 两次滴定均可选择甲基橙或酚酞作指示剂
- C. 达到 B、E 点时，反应消耗的 $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{HCl})$

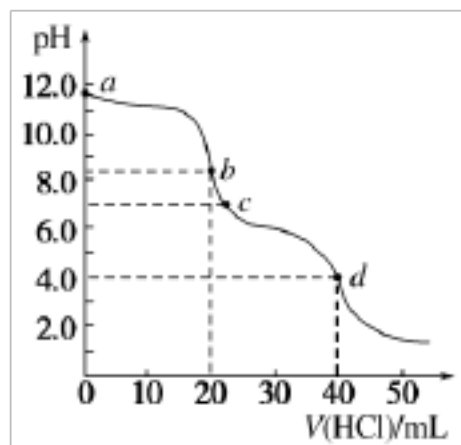
D. 以 HA 表示酸，当 $0\text{ mL} < V(\text{NaOH}) < 20.00\text{ mL}$ 时，图 2 对应混合液中各离子浓度由大到小的顺序一定是 $c(\text{A}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

2. 常温下，用 $0.10\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液分别滴定 20.00 mL 浓度均为 $0.10\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COOH 溶液和 HCN 溶液，所得滴定曲线如图所示。下列说法正确的是()



- A. 点①和点②所示溶液中： $c(\text{CH}_3\text{COOH}) - c(\text{CN}^-) = c(\text{HCN}) - c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$
- B. 醋酸的滴定终点是点③
- C. 滴定 CH_3COOH 过程中不可能出现： $c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-)$
- D. 滴定 HCN 过程中可以用石蕊溶液指示终点

3. 常温下，用 0.100 mol/L 的盐酸滴定 20.00 mL 未知浓度的 Na_2CO_3 溶液，溶液的 pH 与所加盐酸体积关系如图所示。下列有关叙述错误的是()



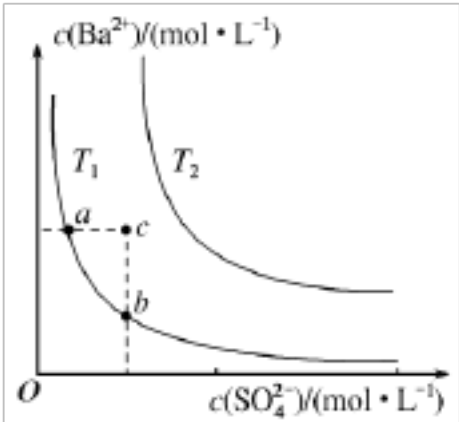
- A. a 点溶液呈碱性的原因用离子方程式表示为： $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$

- B. b 点处的溶液中 $c(\text{Na}^+) - 2c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{Cl}^-)$
- C. 滴定过程中使用酚酞作为指示剂比石蕊更准确
- D. d 点处溶液中水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 小于 c 点处

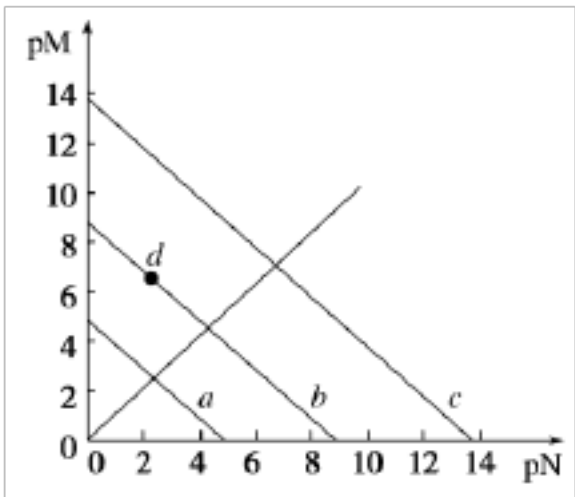
题型角度 3

沉淀溶解平衡曲线的分析

1. 两种不同温度(T_1 和 T_2)时, 硫酸钡在水中的沉淀溶解平衡曲线如图所示, 已知硫酸钡在水中溶解需要吸收热量。下列说法正确的是()



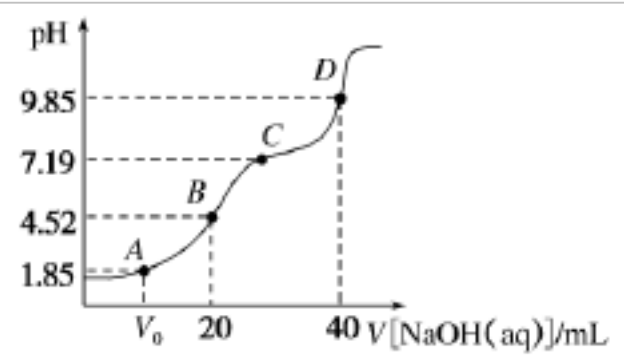
- A. 温度大小: $T_1 > T_2$
- B. 加入 BaCl_2 固体, 可使溶液由 a 点变到 c 点
- C. c 点对应溶液在 T_1 、 T_2 温度下均有固体析出
- D. a 点和 b 点对应溶液的 K_{sp} 相等
2. 已知: $T\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, $K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4) = 4.90 \times 10^{-5}$ 、 $K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3) = 2.8 \times 10^{-9}$ 、 $K_{\text{sp}}(\text{PbCO}_3) = 8.4 \times 10^{-14}$, 三种盐的沉淀溶解平衡曲线如图所示, $\text{pM} = -\lg c(\text{阴离子})$ 、 $\text{pN} = -\lg c(\text{阳离子})$ 。下列说法错误的是()



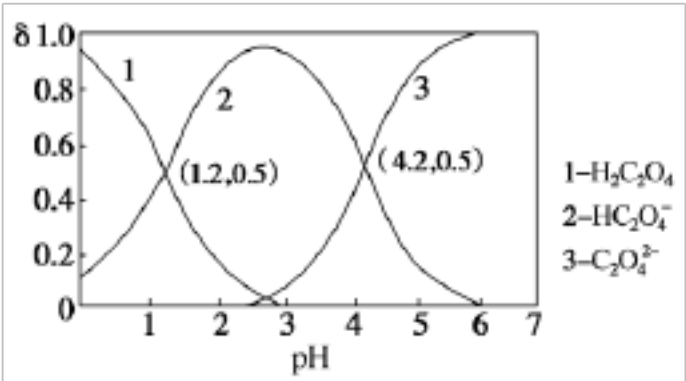
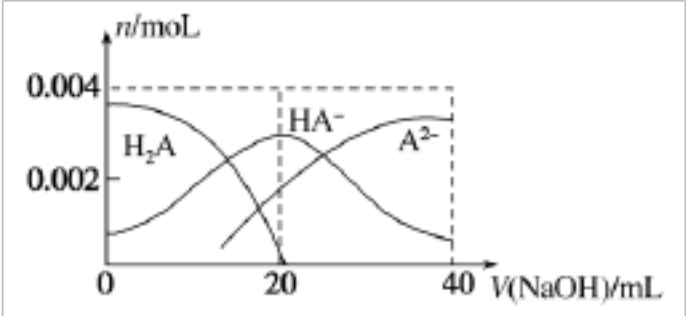
- A. a 线是 CaSO_4 沉淀溶解平衡曲线
- B. $T\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 向 10 mL 水中加入 CaCO_3 和 PbCO_3 至二者均饱和, 溶液中 $\frac{c(\text{Ca}^{2+})}{c(\text{Pb}^{2+})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)}{K_{\text{sp}}(\text{PbCO}_3)}$

- C. d 点表示 CaCO_3 的饱和溶液, 且 $c(\text{Ca}^{2+}) < c(\text{CO}_3^{2-})$
- D. $T\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 向 CaSO_4 沉淀中加入 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液, CaSO_4 沉淀会转化为 CaCO_3 沉淀

3. 已知: $\text{pK}_{\text{a}} = -\lg K_{\text{a}}$ $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, H_2A 的 $\text{pK}_{\text{a}1} = 1.85$, $\text{pK}_{\text{a}2} = 7.19$ 。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_2A 溶液的滴定曲线如图所示。下列说法正确的是()

	
A. A 点所得溶液中: $V_0 = 10\text{ mL}$ B. B 点所得溶液中: $c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{H}^+) = c(\text{HA}^-) + c(\text{OH}^-)$ C. C 点所得溶液中: $c(\text{A}^{2-}) = c(\text{HA}^-)$ D. D 点所得溶液中 A^{2-} 水解平衡常数 $K_{\text{h1}} = 10^{-7.19}$	

题型角度 4	不规则图像中的平衡分析
--------	-------------

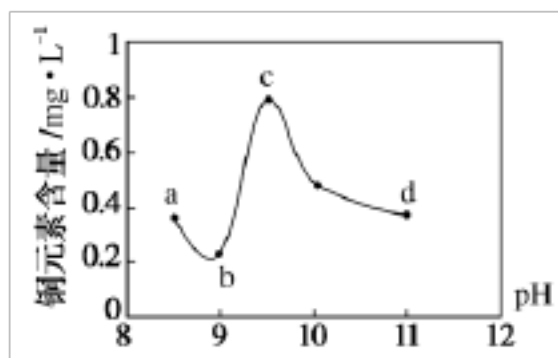
1. 已知草酸为二元弱酸: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+ \quad K_{\text{a1}}$	常温下, 向某浓度的草酸溶液中逐滴加入一定物质的量浓度的 KOH 溶液, 所得溶液中 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$、$\text{HC}_2\text{O}_4^-$、$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 三种微粒的物质的量分数 (δ) 与溶液 pH 的关系如图所示, 则下列说法中不正确的是() 
A. pH=1.2 的溶液中: $c(\text{K}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ B. pH=2.7 的溶液中: $\frac{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} \cdot \frac{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)}{c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})} = 1000$	C. 将相同物质的量的 KHC_2O_4 和 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 固体完全溶于水所得混合液的 pH 为 4.2 D. 向 pH=1.2 的溶液中加入 KOH 溶液, 将 pH 增大至 4.2 的过程中水的电离度一定增大
2. 常温下, 向 20 mL 0.2 mol · L⁻¹ 二元酸 H_2A 溶液中滴加 0.2 mol · L⁻¹ NaOH 溶液, 有关微粒物质的量变化如图。下列叙述正确的是() 	A. 当 $V(\text{NaOH}) = 20\text{ mL}$ 时, 溶液中各离子浓度的大小顺序为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HA}^-) > c(\text{A}^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

B. 等体积等浓度的 NaOH 溶液与 H_2A 溶液混合后, 其溶液中水的电离程度比纯水的大

C. 等浓度 H_2A 和 NaHA 的混合溶液中无论加入少量的强酸或强碱, 溶液的 pH 变化都不大

D. 当 $V(\text{NaOH}) = 40 \text{ mL}$ 时, 升高温度, $\frac{c(\text{Na}^+)}{c(\text{A}^{2-})}$ 减小

3. 某电路板生产企业的水质情况及国家允许排放的污水标准如下表所示。为研究废水中 Cu^{2+} 处理的最佳 pH，取 5 份等量的废水，分别用 30% 的 NaOH 溶液调节 pH 至 8.5、9、9.5、10、11，静置后，分析上层清液中铜元素的含量，实验结果如下图所示。



查阅资料，平衡 I： $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^-$ ；

$$\text{平衡 II: Cu(OH)}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Cu(OH)}_4]^{2-}$$

项目	废水水质	排放标准
pH	1.0	6~9
Cu ²⁺ /mg · L ⁻¹	72	≤0.5
NH ₄ ⁺ /mg · L ⁻¹	2 632	≤15

下列说法不正确的是()

A. 废水中 Cu^{2+} 处理的最佳 pH 约为 9

B. b~c 段: 随 pH 升高, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的量增加, 平衡 I 正向移动, 铜元素含量上升

C. c~d 段: 随 pH 升高, $c(\text{OH}^-)$ 增加, 平衡 I 逆向移动, 铜元素含量下降

D. d 点以后, 随 $c(\text{OH}^-)$ 增加, 铜元素含量可能上升

高考必备基础

一、水电离的 $c(\text{H}^+)$ 或 $c(\text{OH}^-)$ 的判断

1. 溶质为酸的溶液

H^+ 来源于酸和水的电离,而 OH^- 只来源于水。如计算 $\text{pH}=2$ 的盐酸中水电离出的 $c(\text{H}^+)$: 方法是先求出溶液中的 $c(\text{OH}^-)=10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即水电离出的 $c(\text{H}^+)=c(\text{OH}^-)=10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2. 溶质为碱的溶液

OH⁻来源于碱和水的电离，而 H⁺只来源于水。如 pH=12 的 NaOH 溶液中， $c(\text{H}^+) = 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，即水电离产生的 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) = 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3. 水解呈酸性或碱性的正盐溶液

H⁺和 OH⁻均由水电离产生。如 pH=2 的 NH₄Cl 溶液中由水电离出的 $c(\text{H}^+) = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；如 pH=12 的 Na₂CO₃ 溶液中由水电离出的 $c(\text{OH}^-) = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

二、电解质溶液中的“三大平衡”

电离平衡、水解平衡、沉淀溶解平衡是溶液中的三大平衡。这三种平衡都遵循勒夏特列原理——当只改变体系的一个条件时，平衡向能够减弱这种改变的方向移动。

1. 电离平衡、水解平衡与沉淀溶解平衡的比较

		电离平衡	水解平衡(如 CH ₃ COONa 溶液)	沉淀溶解平衡
		$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$	$\text{AgCl(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$
研究对象		弱电解质(包括弱酸、弱碱、水、多元弱酸的酸式酸根)	盐溶液(包括强酸弱碱盐、弱酸强碱盐、弱酸弱碱盐)	难溶电解质(如难溶的酸、碱、盐等)
影响因素	升高温度	促进电离，离子浓度增大，K _a 增大	促进水解，K _h 增大	K _{sp} 可能增大，也可能减小
	加水稀释	促进电离，离子浓度(除 OH ⁻ 外)减小，K _a 不变	促进水解，离子浓度(除 H ⁺ 外)减小，K _h 不变	促进溶解，K _{sp} 不变
	加入相应离子	加入 CH ₃ COONa 固体或盐酸，抑制电离，K _a 不变	加入 CH ₃ COOH 或 NaOH，抑制水解，K _h 不变	加入 AgNO ₃ 溶液或 NaCl 溶液抑制溶解，K _{sp} 不变
	加入反应离子	加入 NaOH，促进电离，K _a 不变	加入盐酸，促进水解，K _h 不变	加入氨水，促进溶解，K _{sp} 不变

2. “电离平衡”分析判断中的常见误区

(1) 误认为电离平衡正向移动，弱电解质的电离程度一定增大。如向醋酸溶液中加入少量冰醋酸，平衡向电离方向移动，但醋酸的电离程度减小。

(2) 误认为弱电解质在加水稀释的过程中，溶液中离子浓度都减小。如氨水加水稀释时， $c(\text{H}^+)$ 增大。

(3) 误认为由水电离出的 $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液一定呈碱性。如 25 ℃，0.1

mol · L⁻¹ 盐酸或氢氧化钠溶液中由水电离的 c(H⁺) 都为 1.0 × 10⁻¹³ mol · L⁻¹。

(4) 弱电解质溶液在加水稀释的过程中，判断某些微粒浓度的关系式是否发生变化时，首先要考虑该关系式是否是电离常数、离子积常数或者是它们的变形。

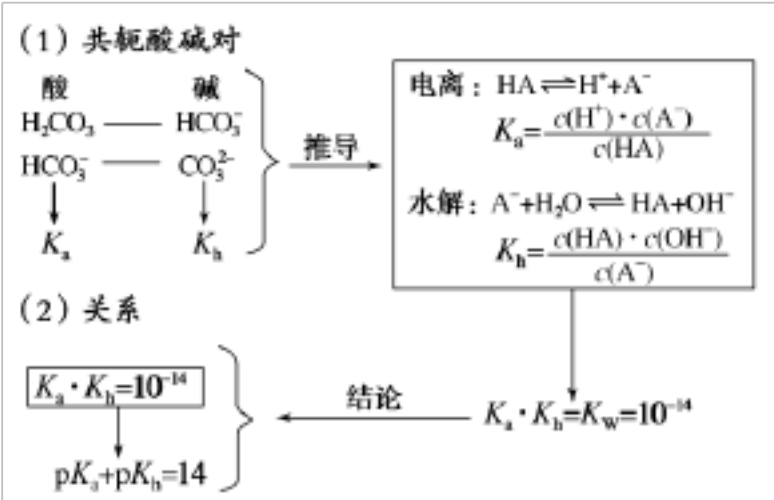
3. “水解平衡”常见的认识误区

(1) 误认为水解平衡向正向移动，离子的水解程度一定增大。如向 FeCl₃ 溶液中加入少量 FeCl₃ 固体，平衡向水解方向移动，但 Fe³⁺ 的水解程度减小。

(2) 由于加热可促进盐类水解，错误地认为可水解的盐溶液在蒸干后都得不到原溶质。其实不一定，对于那些水解程度不是很大，水解产物离不开平衡体系的情况 [如 Al₂(SO₄)₃、NaAlO₂、Na₂CO₃] 来说，溶液蒸干后仍得原溶质。

(3) 极端化认为水解相互促进即能水解彻底。如 CH₃COONH₄ 溶液中尽管 CH₃COO⁻、NH₄⁺ 水解相互促进，但仍然能大量共存，常见水解促进比较彻底而不能大量共存的离子有 Al³⁺ 与 AlO₂⁻、CO₃²⁻ (或 HCO₃⁻)、S²⁻ (或 HS⁻)、SO₃²⁻ (或 HSO₃⁻) 等。

4. 根据多元弱酸“共轭酸碱对”判断电离常数(K_a)与水解常数(K_h)大小

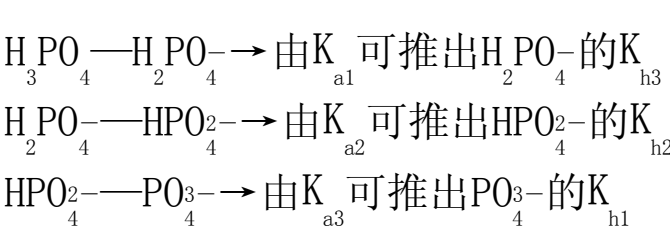


(3) 应用

以 H₃PO₄ 为例:

共轭酸碱对

酸 碱



由此可推断各形式盐电离与水解何者为主

三、有关溶液中粒子浓度的变化图像题分类

类型一、一强一弱溶液的稀释图像

1. 相同体积、相同浓度的盐酸、醋酸

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/708127006105007006>