

水溶液中平衡图像的拓展与探析

目录

01 考情分析

02 真题精研

03 规律·方法·技巧

04 经典变式练

05 核心知识精炼

06 基础测评

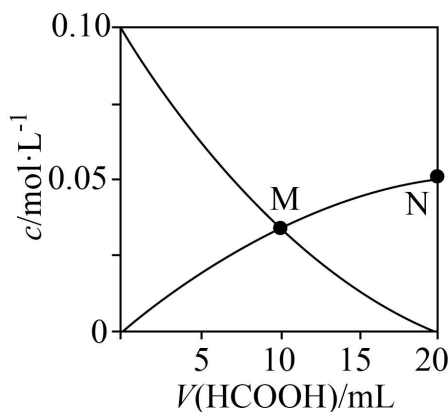
07 能力提升

考情分析

水溶液中存在着弱电解质的电离平衡,盐的水解平衡,难溶电解质的溶解平衡,而有关这些平衡的图象分析是近几年高考的热点和必考点,且不断探索创新点,这样不仅创新了考查形式,而且大大增加了试题的综合性和难度。要想攻克此点,就需要学生在利用好数形结合思想的基础上,提高自己的迁移运用能力和科学思维,达到考题万变不离其宗。

真题精研

1. (2024·湖南·高考真题) 常温下 $K_a(\text{HCOOH}) = 1.8 \times 10^{-4}$, 向 $20\text{mL } 0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中缓慢滴入相同浓度的 HCOOH 溶液, 混合溶液中某两种离子的浓度随加入 HCOOH 溶液体积的变化关系如图所示, 下列说法错误的是



- A. 水的电离程度: $M < N$
B. M点: $2c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$
C. 当 $V(\text{HCOOH}) = 10\text{mL}$ 时, $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + 2c(\text{HCOOH}) + c(\text{HCOO}^-)$
D. N点: $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCOO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{HCOOH})$

【答案】D

【分析】结合起点和终点, 向 $20\text{mL } 0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中滴入相同浓度的 HCOOH 溶液, 发生浓度改变的微粒是 Na^+ 、 OH^- 、 H^+ 和 HCOO^- ; 当 $V(\text{HCOOH}) = 0\text{mL}$, 溶液中存在 Na^+ 、 H^+ 和 OH^- , $c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) = 0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 随着加入 HCOOH 溶液, $c(\text{Na}^+)$ 减少但不会降到 0, 当 $V(\text{HCOOH}) = 20\text{mL}$, $c(\text{Na}^+) = 0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 随着加入 HCOOH 溶液, $c(\text{OH}^-)$ 会与 HCOOH 反应而减少, 当 $V(\text{HCOOH}) = 20\text{mL}$, 溶质为 HCOONa , $n(\text{HCOONa}) = 0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-4}} = \frac{c(\text{OH}^-)c(\text{HCOOH})}{c(\text{HCOO}^-)} =$

$\frac{c(OH^-)^2}{c(HCOO^-)} \Rightarrow c(OH^-) = \sqrt{\frac{10^{-10}}{1.8} \times 0.05} = \frac{1}{6} \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} c(OH^-)$ 很少, 接近于 0, 则斜率为负的曲线代表 $c(OH^-)$; 当 $V(HCOOH) = 0 \text{mL}$ 时, $0.10 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 中 $c(H^+) = 10 \times 10^{-13} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 很小, 随着加入 $HCOOH$ 溶液, 溶质由 NaOH 变为 NaOH 和 HCOONa 混物, 最终为 HCOONa , $c(H^+)$ 增加的很少, 而 $c(HCOO^-)$ 增加的多, 当 $V(HCOOH) = 20 \text{mL}$, 溶质为 HCOONa , HCOO^- 少部分水解, $n(HCOO^-) < 0.05 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 斜率为正的曲线代表 $c(HCOO^-)$, 即经过 M 点在下降的曲线表示的是 OH^- 浓度的改变, 经过 M 点、 N 点的在上升的曲线表示的是 HCOO^- 浓度的改变。

【解析】A. N 点 HCOOH 溶液与 NaOH 溶液恰好反应生成 HCOONa , 此时仅存在 HCOONa 的水解, M 点时仍剩余有未反应的 NaOH , 对水的电离是抑制的, 故水的电离程度 $M < N$, 故 A 正确;

B. M 点溶液中电荷守恒有 $c(\text{Na}^+) + c(H^+) = c(\text{HCOO}^-) + c(OH^-)$, M 点为交点可知 $c(\text{HCOO}^-) = c(OH^-)$, 联合可得 $2c(OH^-) = c(\text{Na}^+) + c(H^+)$, 故 B 正确;

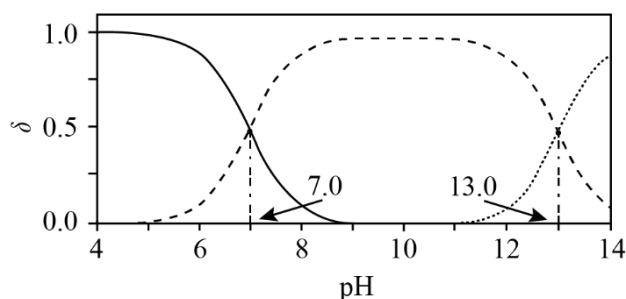
C. 当 $V(HCOOH) = 10 \text{mL}$ 时, 溶液中的溶质为 $c(\text{NaOH}):c(\text{HCOONa}) = 1:1$, 根据电荷守恒有 $c(\text{Na}^+) + c(H^+) = c(\text{HCOO}^-) + c(OH^-)$, 根据物料守恒 $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{HCOO}^-) + 2c(\text{HCOOH})$, 两式整理可得 $c(OH^-) = c(H^+) + 2c(\text{HCOOH}) + c(\text{HCOO}^-)$, 故 C 正确;

D. N 点 HCOOH 溶液与 NaOH 溶液恰好反应生成 HCOONa , 甲酸根发生水解, 因此 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCOO}^-)$ 及 $c(OH^-) > c(H^+)$ 观察图中 N 点可知, $c(\text{HCOO}^-) \approx 0.05 \text{mol/L}$, 根据 $K_a(\text{HCOOH}) = \frac{c(H^+)c(\text{HCOO}^-)}{c(\text{HCOOH})} = 1.8 \times 10^{-4}$, 可知 $c(\text{HCOOH}) > c(H^+)$, 故 D 错误;

故答案选 D。

2. (2024·浙江·高考真题) 室温下, H_2S 水溶液中各含硫微粒物质的量分数 δ 随 pH 变化关系如下图 [例如

$$\delta(\text{H}_2\text{S}) = \frac{c(\text{H}_2\text{S})}{c(\text{H}_2\text{S}) + c(\text{HS}^-) + c(\text{S}^{2-})}]。 \text{已知: } K_{sp}(\text{FeS}) = 6.3 \times 10^{-18}, K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_2] = 4.9 \times 10^{-17}。$$



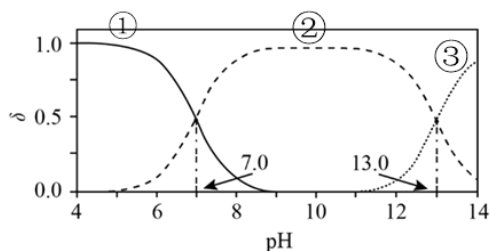
下列说法正确的是

- A. 溶解度: FeS 大于 $\text{Fe}(\text{OH})_2$
 B. 以酚酞为指示剂 (变色的 pH 范围 8.2~10.0), 用 NaOH 标准溶液可滴定 H_2S 水溶液的浓度
 C. 忽略 S^{2-} 的第二步水解, 0.10mol/L 的 Na_2S 溶液中 S^{2-} 水解率约为 62%
 D. 0.010mol/L 的 FeCl_2 溶液中加入等体积 0.20mol/L 的 Na_2S 溶液, 反应初始生成的沉淀是 FeS

【答案】C

【分析】

在 H_2S 溶液中存在电离平衡: $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$, $\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$, 随着 pH 的增大, H_2S 的物质的量分数逐渐减小, HS^- 的物质的量分数先增大后减小, S^{2-} 的物质的量分数逐渐增大, 图



中线①、②、③依次代表 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} 的物质的量分数随 pH 的变化,由①和②交点的 $pH=7$ 可知 $K_{a1}(H_2S)=1\times 10^{-7}$,由②和③交点的 $pH=13.0$ 可知 $K_{a2}(H_2S)=1\times 10^{-13}$ 。

【解析】A. FeS 的溶解平衡为 $FeS(s) \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) + S^{2-}(aq)$, 饱和 FeS 溶液物质的量浓度为 $\sqrt{K_{sp}(FeS)} = \sqrt{6.3 \times 10^{-18}} \text{ mol/L} = \sqrt{6.3} \times 10^{-9} \text{ mol/L}$, $Fe(OH)_2$ 的溶解平衡为 $Fe(OH)_2 \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$, 饱和 $Fe(OH)_2$ 溶液物质的量浓度为 $\sqrt[3]{\frac{K_{sp}[Fe(OH)_2]}{4}} = \sqrt[3]{\frac{4.9 \times 10^{-17}}{4}} \text{ mol/L} = \sqrt[3]{12.25} \times 10^{-6} \text{ mol/L} > \sqrt{6.3} \times 10^{-9} \text{ mol/L}$, 故溶解度: FeS 小于 $Fe(OH)_2$, A 项错误;

B. 酚酞的变色范围为 8.2~10, 若以酚酞为指示剂, 用 $NaOH$ 标准溶液滴定 H_2S 水溶液, 由图可知当酚酞发生明显颜色变化时, 反应没有完全, 即不能用酚酞作指示剂判断滴定终点, B 项错误;

C. Na_2S 溶液中存在水解平衡 $S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$ 、 $HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$ (忽略第二步水解), 第一步水解平衡常数 $K_h(S^{2-}) = \frac{c(HS^-)c(OH^-)}{c(S^{2-})} = \frac{c(HS^-)c(OH^-)c(H^+)}{c(S^{2-})c(H^+)} = \frac{K_w}{K_{a2}(H_2S)} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-13}} = 0.1$, 设水解的 S^{2-} 的浓度为 $x \text{ mol/L}$, 则 $\frac{x^2}{0.1-x} = 0.1$, 解得 $x \approx 0.062$, S^{2-} 的水解率约为 $\frac{0.062 \text{ mol/L}}{0.1 \text{ mol/L}} \times 100\% = 62\%$, C 项正确;

D. $0.01 \text{ mol/L } FeCl_2$ 溶液中加入等体积 $0.2 \text{ mol/L } Na_2S$ 溶液, 瞬间得到 $0.005 \text{ mol/L } FeCl_2$ 和 $0.1 \text{ mol/L } Na_2S$ 的混合液, 结合 C 项, 瞬时 $c(Fe^{2+})c(S^{2-}) = 0.005 \text{ mol/L} \times (0.1 \text{ mol/L} - 0.062 \text{ mol/L}) = 1.9 \times 10^{-4} > K_{sp}(FeS)$, $c(Fe^{2+})c^2(OH^-) = 0.005 \text{ mol/L} \times (0.062 \text{ mol/L})^2 = 1.922 \times 10^{-5} > K_{sp}[Fe(OH)_2]$, 故反应初始生成的沉淀是 FeS 和 $Fe(OH)_2$, D 项错误;

答案选 C。

规律·方法·技巧

一、分布系数图像题应注意的三点

1. 明标: 要想理清溶液中粒子浓度关系, 首先看各纵、横坐标表示的含义, 尤其多维坐标图像更应注意。
2. 理线: 根据坐标内曲线的变化趋势, 理清每曲线、每部分表示的含义, 判断曲线所代表的粒子。
3. 求点: 要注意图像内的各种交点, 通过交点建立不同粒子间的等量关系, 由已知量代替未知量, 简化求解过程。

二、解沉淀溶解平衡图像题三步骤

第一步: 明确图像中纵、横坐标的含义。

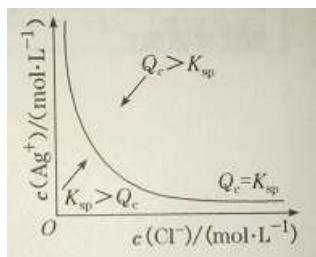
纵、横坐标通常是难溶物溶解后电离出的离子浓度。

第二步: 理解图像中线上点、线外点的含义。

(1) 曲线上任意一点都达到了沉淀溶解平衡状态, 此时 $Q_c = K_{sp}$ 。在温度不变时, 无论改变哪种离子的浓度, 另一种离子的浓度只能在曲线上变化, 不会出现在曲线以外。

(2) 曲线上方区域的点均为过饱和溶液, 此时 $Q_c > K_{sp}$ 。

(3) 曲线下方区域的点均为不饱和溶液,此时 $Q_c < K_{sp}$ 。



第三步:抓住 K_{sp} 的特点,结合选项分析判断。

(1) 溶液在蒸发时,离子浓度的变化分两种情况:

①原溶液不饱和时,离子浓度都增大;

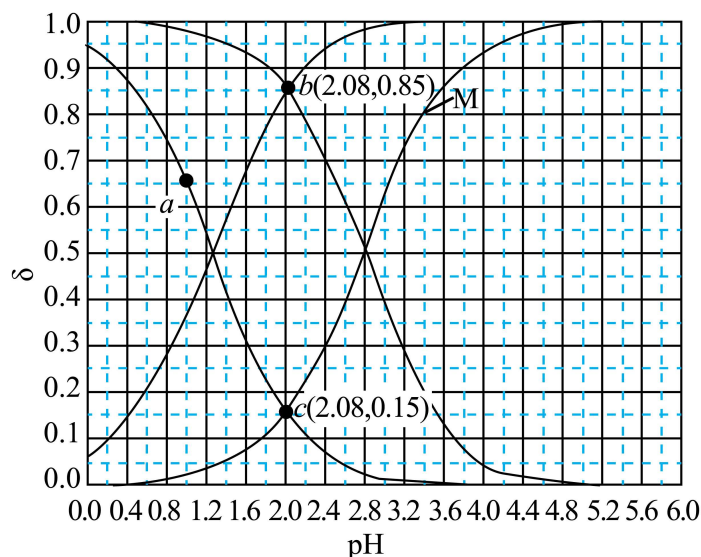
②原溶液饱和时,离子浓度都不变。

(2) 溶度积常数只是温度的函数,与溶液中溶质的离子浓度无关,在同一曲线上的点,溶度积常数相同。

经典变式练

3. (2024·全国·高考真题) 常温下 $CH_2ClCOOH$ 和 $CHCl_2COOH$ 的两种溶液中,分布系数 δ 与 pH 的变化

关系如图所示。[比如: $\delta(CH_2ClCOO^-) = \frac{c(CH_2ClCOO^-)}{c(CH_2ClCOOH) + c(CH_2ClCOO^-)}$]



下列叙述正确的是

A. 曲线 M 表示 $\delta(CHCl_2COO^-) \sim pH$ 的变化关系

B. 若酸的初始浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 a 点对应的溶液中有 $c(H^+) = c(CHCl_2COO^-) + c(OH^-)$

C. $CH_2ClCOOH$ 的电离常数 $K_a = 10^{-1.3}$

D. $pH = 2.08$ 时, $\frac{\text{电离度} \alpha(CH_2ClCOOH)}{\text{电离度} \alpha(CHCl_2COOH)} = \frac{0.15}{0.85}$

【答案】D

【分析】随着 pH 的增大, $CH_2ClCOOH$ 、 $CHCl_2COOH$ 浓度减小, CH_2ClCOO^- 、 $CHCl_2COO^-$ 浓度增大, $-Cl$ 为吸电子基团, $CHCl_2COOH$ 的酸性强于 $CH_2ClCOOH$, 即 $K_a(CHCl_2COOH) > K_a(CH_2ClCOOH)$,

$\delta(\text{酸分子}) = \delta(\text{酸根离子}) = 0.5$ 时的 pH 分别约为 1.3、2.8, 则两种酸的电离常数分别为 $K_a(\text{CHCl}_2\text{COOH}) \approx 10^{-1.3}$, $K_a(\text{CH}_2\text{ClCOOH}) \approx 10^{-2.8}$, 由此分析解题。

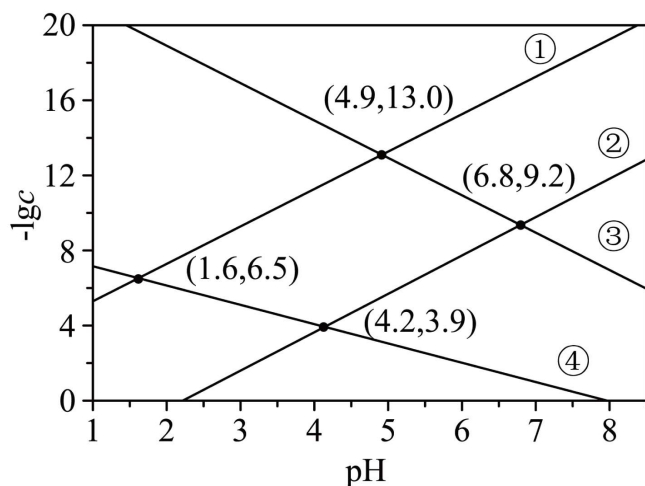
【解析】A. 根据分析, 曲线 M 表示 $\delta(\text{CH}_2\text{ClCOO}^-) \sim pH$ 的变化关系, A 错误;

B. 根据 $K_a(\text{CHCl}_2\text{COOH}) = \frac{c(\text{CHCl}_2\text{COO}^-) \times c(\text{H}^+)}{c(\text{CHCl}_2\text{COOH})}$, 初始 $c_0(\text{CHCl}_2\text{COOH}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 若溶液中溶质只有 CHCl_2COOH , 则 $c(\text{CHCl}_2\text{COO}^-) = c(\text{H}^+) \approx \sqrt{K_a(\text{CHCl}_2\text{COOH})c_0(\text{CHCl}_2\text{COOH})} = 10^{-1.15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 但 a 点对应的 $c(\text{H}^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明此时溶液中加入酸性更强的酸, 根据电荷守恒, $c(\text{H}^+) > c(\text{CHCl}_2\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$, B 错误;

C. 根据分析, CH_2ClCOOH 的电离常数 $K_a = 10^{-2.8}$, C 错误;

D. 电离度 $\alpha = \frac{n_{\text{电离}}}{n_{\text{始}}}$, $n_{\text{始}} = n_{\text{电离}} + n_{\text{未电离}}$, 则 $\alpha(\text{CH}_2\text{ClCOOH}) = \delta(\text{CH}_2\text{ClCOO}^-)$, $\alpha(\text{CHCl}_2\text{COOH}) = \delta(\text{CHCl}_2\text{COO}^-)$, $pH = 2.08$ 时, $\delta(\text{CH}_2\text{ClCOO}^-) = 0.15$, $\delta(\text{CHCl}_2\text{COO}^-) = 0.85$, D 正确;
故答案选 D。

4. (2023·辽宁·高考真题) 某废水处理过程中始终保持 H_2S 饱和, 即 $c(\text{H}_2\text{S}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 通过调节 pH 使 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 形成硫化物而分离, 体系中 pH 与 $-\lg c$ 关系如下图所示, c 为 HS^- 、 S^{2-} 、 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 的浓度, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。已知 $K_{sp}(\text{NiS}) > K_{sp}(\text{CdS})$, 下列说法正确的是



- A. $K_{sp}(\text{CdS}) = 10^{-18.4}$ B. ③为 pH 与 $-\lg c(\text{HS}^-)$ 的关系曲线
C. $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-8.1}$ D. $K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-14.7}$

【答案】D

【分析】已知 H_2S 饱和溶液中随着 pH 的增大, H_2S 的浓度逐渐减小, HS^- 的浓度增大, S^{2-} 浓度逐渐增大, 则有 $-\lg c(\text{HS}^-)$ 和 $-\lg c(\text{S}^{2-})$ 随着 pH 增大而减小, 且相同 pH 相同时, HS^- 浓度大于 S^{2-} , 即 $-\lg c(\text{HS}^-)$ 小于 $-\lg c(\text{S}^{2-})$, 则 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 浓度逐渐减小, 且 $K_{sp}(\text{NiS}) > K_{sp}(\text{CdS})$, 即当 $c(\text{S}^{2-})$ 相同时, $c(\text{Ni}^{2+}) > c(\text{Cd}^{2+})$, 则 $-\lg c(\text{Ni}^{2+})$ 和 $-\lg c(\text{Cd}^{2+})$ 随着 pH 增大而增大, 且有 $-\lg c(\text{Ni}^{2+})$ 小于 $-\lg c(\text{Cd}^{2+})$, 由此可知曲线 ①代表 Cd^{2+} 、②代表 Ni^{2+} 、③代表 S^{2-} 、④代表 HS^- , 据此分析结合图像各点数据进行解题。

【解析】A. 由分析可知, 曲线 ①代表 Cd^{2+} 、③代表 S^{2-} , 由图示曲线 ①③交点可知, 此时 $c(\text{Cd}^{2+}) = c(\text{S}^{2-}) = 10^{-13} \text{ mol/L}$, 则有 $K_{sp}(\text{CdS}) = c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) = 10^{-13} \text{ mol/L} \times 10^{-13} \text{ mol/L} = 10^{-26}$, A 错误;

B. 由分析可知, ③为 pH 与 $-\lg c(\text{S}^{2-})$ 的关系曲线, B 错误;

C. 由分析可知, 曲线 ④代表 HS^- , 由图示曲线 ④两点坐标可知, 此时 $c(\text{H}^+) = 10^{-1.6} \text{ mol/L}$ 时, $c(\text{HS}^-) =$

$$10^{-6.5} \text{ mol/L}, K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} = \frac{10^{-1.6} \text{ mol/L} \times 10^{-6.5} \text{ mol/L}}{0.1 \text{ mol/L}} = 10^{-7.1} \text{ 或者当 } c(\text{H}^+) = 10^{-4.2} \text{ mol/L}$$

$$\text{时}, c(\text{HS}^-) = 10^{-3.9} \text{ mol/L}, K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} = \frac{10^{-4.2} \text{ mol/L} \times 10^{-3.9} \text{ mol/L}}{0.1 \text{ mol/L}} = 10^{-7.1}, C \text{ 错误};$$

$$D. \text{ 已知 } K_{a1}K_{a2} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} \cdot \frac{c(\text{H}^+)c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)} = \frac{c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S})}, \text{ 由曲线③两点坐标可知, 当 } c(\text{H}^+) = 10^{-4.9} \text{ mol/L 时, } c(\text{S}^{2-}) = 10^{-13} \text{ mol/L, 或者当 } c(\text{H}^+) = 10^{-6.8} \text{ mol/L 时, } c(\text{S}^{2-}) = 10^{-9.2} \text{ mol/L, 故有 } K_{a1}K_{a2} = \frac{c^2(\text{H}^+)c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S})} = \frac{(10^{-4.9} \text{ mol/L})^2 \times 10^{-13} \text{ mol/L}}{0.1 \text{ mol/L}} = \frac{(10^{-6.8} \text{ mol/L})^2 \times 10^{-9.2} \text{ mol/L}}{0.1 \text{ mol/L}} = 10^{-21.8}, \text{ 结合 } C \text{ 项分析可知}$$

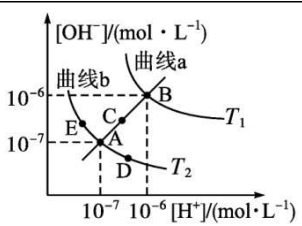
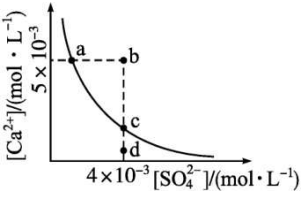
$$K_{a1} = 10^{-7.1}, \text{ 故有 } K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 10^{-14.7}, D \text{ 正确};$$

故答案为 D。

核心知识精炼

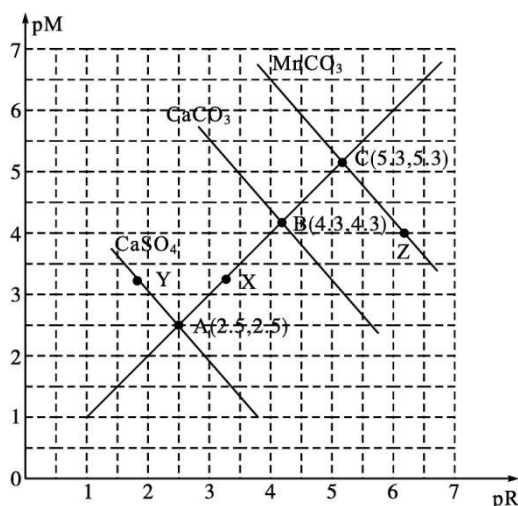
一、平衡常数 (K_W 、 K_{sp}) 曲线

1. 双曲线型

不同温度下水溶液中 $c(\text{H}^+)$ 与 $c(\text{OH}^-)$ 的变化曲线	常温下, CaSO_4 在水中的沉淀溶解平衡曲线 [$K_{sp} = 9 \times 10^{-6}$]
	
(1) A、C、B 三点均为中性, 温度依次升高, K_W 依次增大 (2) D 点为酸性溶液, E 点为碱性溶液, T_2 温度时 $K_W = 1 \times 10^{-14}$ (3) AB 直线的左上方均为碱性溶液, 任意一点均有 $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$	(1) a、c 点在曲线上, $a \rightarrow c$ 的变化为增大 $c(\text{SO}_4^{2-})$, 如加入 Na_2SO_4 固体, 但 K_{sp} 不变 (2) b 点在曲线的上方, $Q > K_{sp}$, 将会有沉淀生成 (3) d 点在曲线的下方, $Q < K_{sp}$, 则为不饱和溶液, 还能继续溶解 CaSO_4

2. 直线型 ($pM-pR$ 曲线)

pM 为阳离子浓度的负对数, pR 为阴离子浓度的负对数



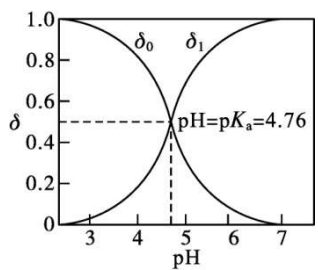
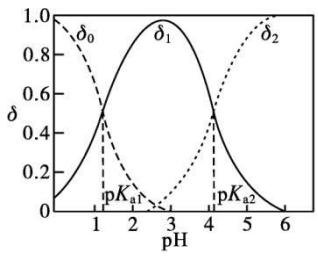
①直线 AB 上的点对应的溶液中: $c(M^{2+}) = c(R^{2-})$

②溶度积: $CaSO_4 > CaCO_3 > MnCO_3$;

③ X 点对于 $CaSO_4$ 来说要析出沉淀, 对于 $CaCO_3$ 来说是不饱和溶液, 能继续溶解 $CaCO_3$;

④ Y 点: $c(SO_4^{2-}) > c(Ca^{2+})$, 二者浓度的乘积等于 10^{-5} ; Z 点: $c(CO_3^{2-}) < c(Mn^{2+})$, 二者浓度的乘积等于 $10^{-10.6}$ 。

二、正态分布系数图及分析 [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) 为纵坐标的关系曲线]

一元弱酸 (以 CH_3COOH 为例)	二元酸 (以草酸 $H_2C_2O_4$ 为例)
 注: pK_a 为电离常数的负对数	
δ_0 为 CH_3COOH 分布分数, δ_1 为 CH_3COO^- 分布分数	δ_0 为 $H_2C_2O_4$ 分布分数、 δ_1 为 $HC_2O_4^-$ 分布分数、 δ_2 为 $C_2O_4^{2-}$ 分布分数
随着 pH 增大, 溶质分子浓度不断减小, 离子浓度逐渐增大, 酸根离子增多。根据分布分数可以书写一定 pH 时所发生反应的离子方程式	
同一 pH 条件下可以存在多种溶质微粒。根据在一定 pH 的溶液中微粒分布分数和酸的初始浓度, 就可以计算各成分在该 pH 时的平衡浓度	

基础测评

5. (2024·山东菏泽·模拟预测) 常温下, 向 $0.1\text{mol/L Na}_2C_2O_4$ 溶液中滴加稀盐酸, 所得混合溶液的 pOH 与

分布系数 $\delta \left[\frac{c(X)}{c(H_2C_2O_4) + c(HC_2O_4^-) + c(C_2O_4^{2-})}, X = H_2C_2O_4, HC_2O_4^- \text{ 或 } C_2O_4^{2-} \right]$ 的变化关系如图 1,

pOH 与 $P \left[P = \lg \frac{c(HC_2O_4^-)}{c(H_2C_2O_4)} \text{ 或 } \lg \frac{c(HC_2O_4^-)}{c(C_2O_4^{2-})} \right]$ 的变化关系如图 2。

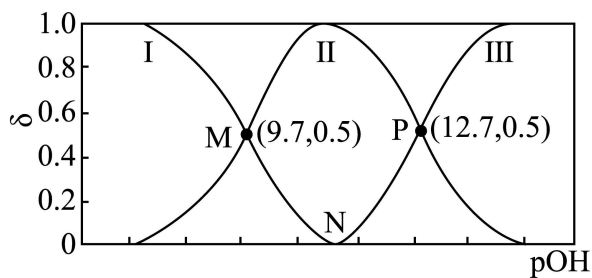


图1

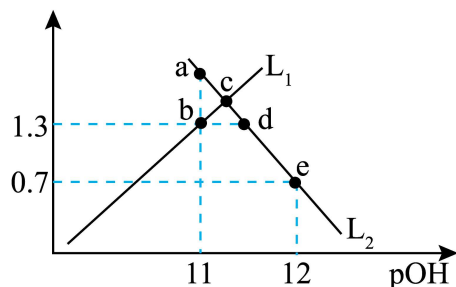


图2

下列说法正确的是

- A. N 点和 c 点溶液中 $c(H^+)$ 相同, 为 $10^{-2.8} \text{ mol/L}$
- B. a 点时, $3c(HC_2O_4^-) < c(Cl^-) + c(OH^-) - c(H^+)$
- C. 水的电离程度: $c > d > b > a$
- D. d 点时, $c(H_2C_2O_4) \langle c(HC_2O_4^-) \rangle c(H^+) > c(C_2O_4^{2-})$

【答案】A

【解析】A. 根据图中点 M 、 P 得到 $K_{a1} = \frac{c(HC_2O_4^-) \cdot c(H^+)}{c(H_2C_2O_4)} = 10^{-1.3}$, $K_{a2} = \frac{c(C_2O_4^{2-}) \cdot c(H^+)}{c(HC_2O_4^-)} = 10^{-4.3}$, 根

据 c 点得到 $\lg \frac{c(HC_2O_4^-)}{c(H_2C_2O_4)} = \lg \frac{c(HC_2O_4^-)}{c(C_2O_4^{2-})}$, 则有 $c(H_2C_2O_4) = c(C_2O_4^{2-})$, $K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{c(HC_2O_4^-) \cdot c(H^+)}{c(H_2C_2O_4)}$,

$\frac{c(H_2C_2O_4) \cdot c(H^+)}{c(HC_2O_4^-)} = 10^{-1.3} \times 10^{-1.3}$, 解得 $c(H^+) = 10^{-2.8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即 N 点, c 点对应的 $pH = 2.8$, 故 A 项正

确;

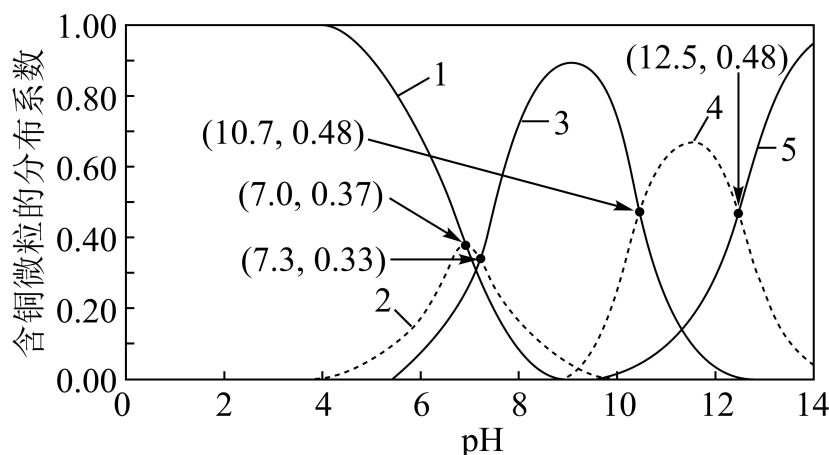
B. a 点时, 根据电荷守恒, 有 $c(H^+) + c(Na^+) = c(Cl^-) + c(OH^-) + c(HC_2O_4^-) + 2c(C_2O_4^{2-})$ 。根据元素质量守恒, 有 $c(Na^+) = 2c(HC_2O_4^-) + 2c(C_2O_4^{2-}) + 2c(H_2C_2O_4)$, 两式联立, 得 $c(HC_2O_4^-) + 2c(H_2C_2O_4) = c(Cl^-) + c(OH^-) - c(H^+)$, 再根据 a 点对应 $pOH = 11$ 和分布系数图, 得 $c(HC_2O_4^-) > c(H_2C_2O_4)$, 则有 $3c(HC_2O_4^-) > c(Cl^-) + c(OH^-) - c(H^+)$, 故 B 项错误;

C. a 、 b 两点 pH 相等, 水的电离程度相等, 因此水的电离程度: $a = b > c > d > e$, 故 C 项错误;

D. d 点时, $\lg \frac{c(HC_2O_4^-)}{c(H_2C_2O_4)} = 1.3$, 则有 $c(HC_2O_4^-) > c(H_2C_2O_4)$, 故 D 项错误;

故本题选 A。

6. (2024·甘肃张掖·模拟预测) 工业生产中采用水解中和法处理含铜离子废水。常温下, 水溶液中含铜微粒 Cu^{2+} 、 $[Cu(OH)]^+$ 、 $Cu(OH)_2$ 、 $[Cu(OH)_3]^-$ 、 $[Cu(OH)_4]^{2-}$ 的分布系数随 pH 的变化关系如图所示。下列说法错误的是



- A. 曲线3代表的含铜微粒是 $\text{Cu}(\text{OH})_2$
- B. 曲线4的最高点对应溶液的 $\text{pH} = 11.6$
- C. $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$ 的平衡常数 $K = 10^{-4.8}$
- D. 向 2mol/L CuSO_4 溶液中滴加 2mol/L NaOH 溶液至过量, 反应的离子方程式是 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$

【答案】D

【分析】随着 pH 增加, Cu^{2+} 分布系数逐渐减小, $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $[\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$ 的分布系数逐渐增加, 然后再逐渐减小, $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ 分布系数逐渐增加, 故曲线1为 Cu^{2+} , 曲线2为 $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$, 曲线3为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 曲线4为 $[\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$, 曲线5为 $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$, 以此解答。

【解析】A. 由分析可知, 曲线3代表的含铜微粒是 $\text{Cu}(\text{OH})_2$, A 正确;

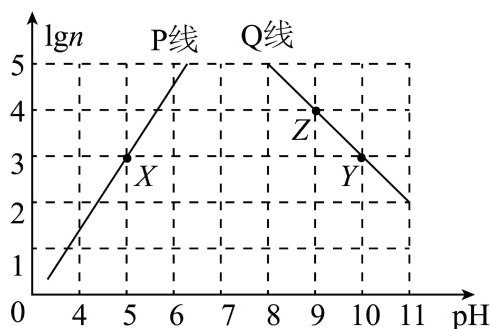
B. 由图可知, 当 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $[\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$ 浓度相等时 $\text{pH} = 10.7$, 当 $[\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$ 、 $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ 浓度相等时 $\text{pH} = 12.5$, 曲线4最高点对应溶液中 $[\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$ 的浓度最高, 此时 $\text{pH} = \frac{12.5 + 10.7}{2} = 11.6$, B 正确;

C. $\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$, 当 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $[\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$ 浓度相等时, $\text{pH} = 10.7$, $c(\text{H}^+) = 10^{-10.7} \text{mol/L}$, $c(\text{OH}^-) = 10^{-3.3} \text{mol/L}$, $K_3 = \frac{c[\text{Cu}(\text{OH})_3^-]}{c[\text{Cu}(\text{OH})_2]c(\text{OH}^-)} = \frac{1}{c(\text{OH}^-)} = 10^{3.3}$, $[\text{Cu}(\text{OH})_3]^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$, 当 $[\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$ 和 $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ 浓度相等时, $\text{pH} = 12.5$, $c(\text{H}^+) = 10^{-12.5} \text{mol/L}$, $c(\text{OH}^-) = 10^{-1.5} \text{mol/L}$, $K_4 = \frac{c[\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}]}{c[\text{Cu}(\text{OH})_3^-]c(\text{OH}^-)} = \frac{1}{c(\text{OH}^-)} = 10^{1.5}$, 则 $K_4 = \frac{c[\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}]}{c(\text{OH}^-)c[\text{Cu}(\text{OH})_2]} = \frac{1}{c(\text{OH}^-)} = 10^{1.5}$, $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$, $K = \frac{1}{K_3K_4} = 10^{-4.8}$, C 正确;

D. 向 2mol/L CuSO_4 溶液中滴加 2mol/L NaOH 溶液至过量, 生成的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 还会继续和 OH^- 反应生成 $[\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$ 和 $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$, D 错误;

故选 D。

7. (2024·陕西商洛·模拟预测) 常温下, 分别取未知浓度的 MOH 和 HA 溶液, 加水稀释至原体积的 n 倍。稀释过程中, 两溶液 pH 的变化如图所示。下列叙述正确的是



A. P 线代表 HA 的稀释图像且 HA 为强酸

B. 水的电离程度: $Z > Y = X$

C. 将 X 点溶液与 Y 点溶液混合至中性时, $c(A^-) < c(M^+) + c(HA)$

D. 将 X 点溶液与 Z 点溶液等体积混合, 所得溶液中一定有: $c(M^+) > c(A^-) > c(HA) > c(OH^-) > c(H^+)$

【答案】C

【分析】根据图中曲线 MOH 溶液不断稀释, 碱性减弱, pH 不断减小, 因此 Q 线是 MOH 的稀释曲线, HA 溶液不断稀释, 酸性不断减弱, pH 不断增大, 因此 P 线是 HA 溶液的稀释曲线。根据 $\lg n$ 与 pH 变化关系得到 MOH 是强碱, HA 为弱酸。

【解析】A. 根据图中分析 P 线代表 HA 的稀释图像, 再根据 $\lg n$ 与 pH 变化分析稀释 10 倍 pH 变化不到 1 个单位, 说明 HA 为弱酸, 故 A 错误;

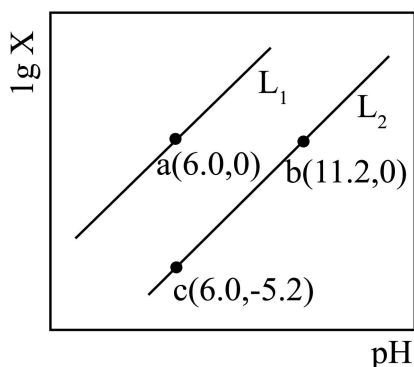
B. Y 点 $pH=10$, Z 点 $pH=9$, 则 Y 点碱性更强, 抑制水的电离能力更强, 因此水电离程度更小, Z 点 $pH=9$, X 点 $pH=5$, 两者抑制水的电离能力相同, 水电离程度相等, 因此 X 、 Y 、 Z 三点溶液中水的电离程度: $Z = X > Y$, 故 B 错误;

C. X 点溶液与 Y 点溶液混合至 $pH=7$ 时, 根据电荷守恒 $c(A^-) + c(OH^-) = c(M^+) + c(H^+)$ 和 $pH=7$ 得到 $c(A^-) = c(M^+)$, 故 C 正确;

D. X 点与 Z 点等体积混合溶质是 MA 和 HA 的混合溶液, 且 HA 物质的量浓度大于 MA 物质的量浓度, 一般来说溶液显酸性, 故 D 错误;

答案为 C。

8. (2024·黑龙江双鸭山·模拟预测) 常温下, 二元弱酸 H_2A 体系中 $\lg X$ [其中 X 表示 $\frac{c(A^{2-})}{c(HA^-)}$ 或 $\frac{c(HA^-)}{c(H_2A)}$] 随溶液 pH 变化如图所示 (通过加入 $NaOH$ 固体调节溶液 pH 且忽略溶液体积变化)。下列说法中错误的是



A. L_1 表示 $\lg \frac{c(HA^-)}{c(H_2A)}$ 随溶液 pH 的变化

B. $pH=11.2$ 的溶液中存在 $c(Na^+) + c(H^+) = 2c(HA^-) + c(A^{2-}) + c(OH^-)$

C. $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} NaHA$ 溶液中存在 $c(Na^+) > c(HA^-) > c(H_2A) > c(A^{2-})$

D. 水的电离程度: $a > b$

【答案】D

【解析】A. 根据 $K_{a1} = \frac{c(HA^-)c(H^+)}{c(H_2A)}$ 、 $K_{a2} = \frac{c(A^{2-})c(H^+)}{c(HA^-)}$ 可知, 当 $\lg X = 0$ 时, a 点对应 $K = c(H^+) =$

$10^{-6.0}$, b 点对应 $K = c(H^+) = 10^{-11.2}$, 结合 K_{a1} 大于 K_{a2} , 则 $K_{a1} = 10^{-6.0}$, $K_{a2} = 10^{-11.2}$, L_1 表示 $\lg \frac{c(HA^-)}{c(H_2A)}$ 随溶液 pH 的变化, A 正确;

B. 由选项 A 分析可知, L_2 表示 $\lg \frac{c(A^{2-})}{c(HA^-)}$ 随溶液 pH 的变化, $pH=11.2$ 的溶液中, $\lg X = 0$, $c(HA^-) = c(A^{2-})$, 根据电荷守恒 $c(H^+) + c(Na^+) = c(HA^-) + 2c(A^{2-}) + c(OH^-)$ 可得: $c(Na^+) + c(H^+) = 2c(HA^-) + c(A^{2-}) + c(OH^-)$, B 正确;

C. $K_h(HA^-) = \frac{K_w}{K_{a1}} = 10^{-8} > K_{a2}$, HA^- 水解程度大于其电离程度, 因此 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} NaHA$ 溶液中 $c(Na^+) > c(HA^-) > c(H_2A) > c(A^{2-})$, C 正确;

D. 盐的水解促进水的电离, 弱酸电离抑制水的电离。 $NaHA$ 水解大于电离, Na_2A 只水解。 a 点为等浓度 $NaHA$ 和 H_2A 混合溶液, b 点为等浓度的 $NaHA$ 和 Na_2A 混合溶液, 则 b 点对水的电离促进作用大, 即水的电离程度: $a < b$, D 错误;

故选 D。

9. (2024·山东日照·三模) 室温下, 向一定浓度 Na_2A 溶液中加入盐酸, 溶液中粒子 (H_2A 、 HA^- 、 A^{2-} 、 H^+ 、 OH^-) 浓度的负对数 (用 pc 表示) 与溶液 pOH 变化的关系如图所示。下列说法错误的是

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/787140126001006162>