

酸碱混合(滴定)型图像问题突破与赏析

广东省深圳市新安中学 518101 兰建祥

通过图像综合考查溶液中的离子行为是近年高考的热点,主要涉及电离平衡、水解平衡、溶液中微粒浓度的比较以及溶液酸碱性、温度、导电性(电导率)、水的电离程度的变化等等,有时还涉及pH、水的离子积、平衡常数的计算等。此类问题既是考查的重点,也是学生的难点。现将有关酸碱混合(滴定)型图像问题进行建模解析并赏析常见的图像类型。

一、建立问题模型,探寻问题本质

问题模型:常温下,用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH溶液滴定 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HA酸溶液,滴定曲线如图1所示:

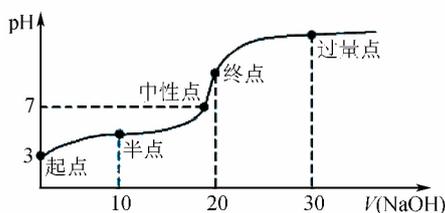


图1

一般是围绕上述图像中起点、半点、中性点、终点、过量点等五个点进行设问和考查,如果能准

确理解这五个特殊点所蕴含的信息,则能把握问题的本质,快速解答相关问题。现进行图2所示的解读。

1. 抓住“五点”运用“有序思维”明确酸碱混合问题的本质

(1) “起点”:根据溶液物质的量浓度与溶液的初始pH,可判断酸或碱的强弱,可计算 K_a 或 K_b 。

(2) “半点”:所得溶液实质为反应生成的盐与剩余的酸或碱的混合液,且物质的量浓度相等,并根据纵坐标对应的pH判断混合液的酸碱性。

(3) “中性点”:所得溶液实质为反应生成的盐与少量的酸或碱的混合液(若为强酸与强碱的混合,则恰好完全反应,与终点重合)。

(4) “终点”:所得溶液实质为反应生成的盐的单一溶液,根据盐的种类判断溶液酸碱性,并据此可选择合适的指示剂。

(5) “过量点”:所得溶液实质为反应生成的盐与过量的酸或碱的混合液,明确两者物质的量之比为多少。

2. 掌握电解质溶液中微粒浓度大小比较的方法

(1) 把握“三个基本守恒”,即电荷守恒、物料守恒及质子守恒。

- B. 对比①②, $K_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 可能将Fe氧化
- C. 验证Zn保护Fe时不能用①的方法
- D. 将Zn换成Cu,用①的方法可判断Fe比Cu活泼

解析 对于A项,对比②③,②中Fe附近的溶液中加入 $K_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 无明显变化,则②中Fe附近的溶液中不含 Fe^{2+} ,③中Fe附近的溶液中加入 $K_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 产生蓝色沉淀,则③中Fe附近的溶液中含 Fe^{2+} ,②中Fe被保护,即对比②③可以判定Zn保护了Fe,A项正确;对于B项,对比①②,①中滴入 $K_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 在Fe表面产生蓝色沉淀,Fe表面产生了 Fe^{2+} ,因此①中,可能是 $K_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 将Fe氧化成 Fe^{2+} ,B项正确;对于

C项,对比①②,①中滴入 $K_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 在Fe表面产生蓝色沉淀,①也能检验出 Fe^{2+} ,则验证Zn保护Fe时不能用①的方法,C项正确;对于D项,由实验可知 $K_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 可能将Fe氧化成 Fe^{2+} ,则将Zn换成Cu不能用①的方法证明Fe比Cu活泼,D项错误。

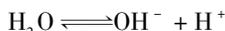
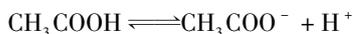
故答案为D。

点评 此题通过实验验证牺牲阳极的阴极保护法,考查了 Fe^{2+} 的检验和牺牲阳极的阴极保护法的判断。其解题关键有两点:一是要掌握牺牲阳极的阴极保护法的原理;二是要用对比分析法,并注意操作条件的变化,从而做出正确判断。

(收稿日期:2018-06-10)

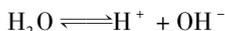
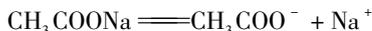
(2) 比较时紧扣两个微弱

①弱电解质(弱酸、弱碱、水)的电离是微弱的,且水的电离能力远远小于弱酸和弱碱的电离能力。如在稀醋酸溶液中:



溶液中微粒浓度由大到小的顺序为: $c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{H}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-)$ 。

②弱酸根离子或弱碱阳离子的水解是微弱的,但水的电离程度远远小于盐的水解程度。如稀的 CH_3COONa 溶液中:



所以 CH_3COONa 溶液中: $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{H}^+)$ 。

过程	溶质	pH	粒子浓度 (mol·L ⁻¹) 及其他
起点	HA	3	$c(\text{HA}) > c(\text{H}^+) > c(\text{A}^-) > c(\text{OH}^-)$ ①由pH=3判断HA为弱酸 ②可计算K _a ③水的电离受抑制 ④电导率小
半点	$n(\text{HA}) = n(\text{NaA})$	<7	$c(\text{A}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ ①滴定百分数: 50% ②温度: 升高 ③水的电离程度增大 ④电导率增大
中性点	$n(\text{HA}) < n(\text{NaA})$	7	$c(\text{Na}^+) = c(\text{A}^-) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ ①滴定百分数: >50% ②温度: 升高 ③水的电离程度增大 ④电导率增大
终点	NaA	>7	$c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{HA}) > c(\text{H}^+)$ ①滴定百分数: 100% ②温度: 升高 ③水的电离程度最大 ④电导率增大 ⑤指示剂: 酚酞
过量点	$n(\text{NaA}) = 2n(\text{NaOH})$	>7	$c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ ①滴定百分数: 150% ②温度: 降低 ③水的电离程度减小 ④电导率减小

图2

二、图像类型赏析

1. pH—V 图像

例1 (2010·江苏) 常温下,用 0.100 0 mol·L⁻¹ NaOH 溶液滴定 20.00 mL 0.100 0 mol·L⁻¹ CH₃COOH 溶液所得滴定曲线如图 3。下列说法正确的是 ()。

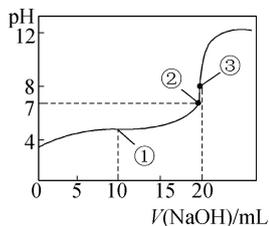
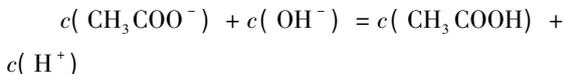


图3

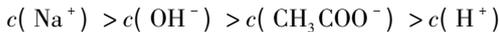
A. 点①所示溶液中:



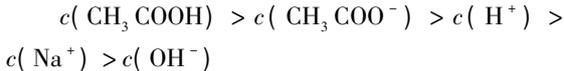
B. 点②所示溶液中:



C. 点③所示溶液中:



D. 滴定过程中可能出现:



解析 点①为等物质的量浓度的 CH₃COOH 与 CH₃COONa 的混合溶液,溶液显酸性,说明 CH₃COOH 的电离程度大于 CH₃COO⁻ 的水解程度,则 $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COOH})$, A 错;点②溶液的 pH=7, $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 据电荷守恒有 $c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, B 错误;点③为 CH₃COONa 溶液,

CH_3COO^- 水解, 则 $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, C 错误; 当加入少量 NaOH 溶液, 此时溶液为少量 CH_3COONa 与较多量 CH_3COOH 的混合液, 离子浓度可能出现: $c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-)$, D 正确。选 D。

变式练习 1
(2016 · 全国卷 I)
298 K 时, 在 20.0 mL $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水中滴入 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸, 溶液的 pH 与所加盐酸的体积关系如图 4 所示。

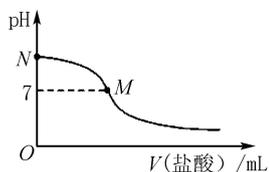


图 4

已知 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水的电离度为 1.32%, 下列有关叙述正确的是()。

- A. 该滴定过程应该选择酚酞作为指示剂
- B. M 点对应的盐酸体积为 20.0 mL
- C. M 点处的溶液中 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-) = c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$
- D. N 点处的溶液中 $\text{pH} < 12$

2. 温度—V 图像

例 2 (2011 · 安徽) 室温下将 $1.000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸滴入 20.00 mL $1.000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水中, 溶液 pH 和温度随加入盐酸体积变化曲线如图 5 所示。下列有关说法正确的是()。

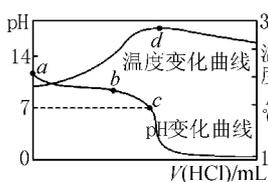


图 5

- A. a 点由水电离出的 $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- B. b 点: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = c(\text{Cl}^-)$
- C. c 点: $c(\text{Cl}^-) = c(\text{NH}_4^+)$
- D. d 点后, 溶液温度略下降的主要原因是 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 电离吸热

解析 a 点时氨水中的 H^+ 全部来自水的电离, 此时 $\text{pH} < 14$, 故 $c(\text{H}^+) > 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, A 项错误; b 点时溶液显碱性, 则氨水过量, $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{Cl}^-)$, B 项错误; c 点时 $\text{pH} = 7$, 则 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 根据电荷守恒: $c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+)$, 推出

$c(\text{Cl}^-) = c(\text{NH}_4^+)$, C 项正确; d 点时盐酸和氨水恰好完全反应, 放热最多, 再加盐酸温度降低主要是加入盐酸的温度低于中和液的温度, D 项错误。选 C。

变式练习 2 25 °C 时, 向盛有 50 mL $\text{pH} = 2$ 的 HA 溶液的绝热容器中加入 $\text{pH} = 13$ 的 NaOH 溶液, 加入 NaOH 溶液的体积 (V) 与所得混合溶液的温度 (T) 的关系如图 6 所示。

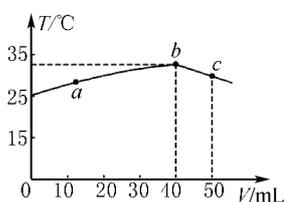


图 6

下列叙述正确的是()。

- A. HA 溶液的物质的量浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- B. b→c 的过程中, 温度降低的主要原因是溶液中发生了吸热反应
- C. a→b 的过程中, 混合溶液中可能存在: $c(\text{A}^-) = c(\text{Na}^+)$
- D. 25 °C 时, HA 的电离平衡常数 K 约为 1.43×10^{-2}

3. pH—滴定百分数图像

例 3 (2016 · 天津) 室温下, 用相同浓度的 NaOH 溶液, 分别滴定浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的三种酸 (HA、HB 和 HD) 溶液, 滴定曲线如图 7 所示, 下列判断错误的是()。

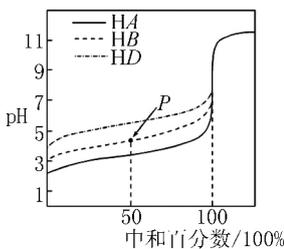


图 7

- A. 三种酸的电离常数关系: $K_{\text{HA}} > K_{\text{HB}} > K_{\text{HD}}$
- B. 滴定至 P 点时, 溶液中: $c(\text{B}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{HB}) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
- C. $\text{pH} = 7$ 时, 三种溶液中: $c(\text{A}^-) = c(\text{B}^-) = c(\text{D}^-)$
- D. 当中和百分数达 100% 时, 将三种溶液混合后:

$$c(\text{HA}) + c(\text{HB}) + c(\text{HD}) = c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+)$$

解析 由图像知, 未滴加 NaOH 溶液时, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的三种酸溶液的 pH 均大于 1, 说明三种酸均为弱酸, pH 最小, 电离常数越大, 则 $K_{\text{HA}} > K_{\text{HB}} > K_{\text{HD}}$, A 正确; 滴定至 P 点时, 溶液中未反应的 HB 与生成的 NaB 的浓度相等, 且溶液呈酸

性,说明 HB 的电离程度大于 B^- 水解程度,故 $c(B^-) > c(Na^+) > c(HB) > c(H^+) > c(OH^-)$, B 正确; pH=7 时,虽然阴离子的浓度均等于同一溶液中的 $c(Na^+)$,但三种阴离子水解程度不同,溶液 pH 不同,故三种阴离子的浓度也不同, C 错误; 三种溶液混合后溶液的质子守恒关系为: $c(HA) + c(HB) + c(HD) = c(OH^-) - c(H^+)$, D 正确。选 C。

变式练习 3 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准盐酸分别滴定 20.00 mL 的 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水和 20.00 mL 的 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液的滴定曲线如图 8 所示,横坐标 pH 为滴定百分数(滴定用量/总滴定用量),纵坐标为滴定过程中溶液 pH,甲基红是一种酸碱指示剂,变色范围为 $4.4 \sim 6.2$,下列有关滴定过程说法正确的是()。

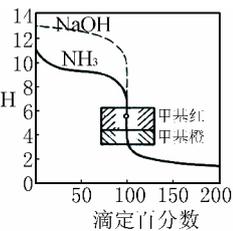


图 8

- A. 滴定氨水当滴定分数为 50% 时,各离子浓度间存在关系: $c(NH_4^+) + c(H^+) = c(OH^-)$
- B. 滴定分数为 100% 时,即为滴定过程中反应恰好完全的时刻
- C. 从滴定曲线可以判断,使用甲基橙作为滴定过程中的指示剂准确性更佳
- D. 滴定氨水当滴定分数为 150% 时,所得溶液中离子浓度有大小关系: $c(Cl^-) > c(H^+) > c(NH_4^+) > c(OH^-)$

4. 电导率—V 图像

例 4 (2016 · 北京) 在两份相同的 $Ba(OH)_2$ 溶液中,分别滴入物质的量浓度相等的 H_2SO_4 、 $NaHSO_4$ 溶液,其导电能力随滴入溶液体积变化的曲线如图 9 所示。

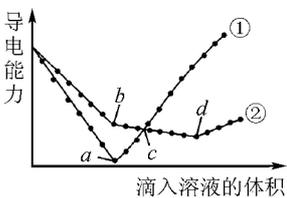
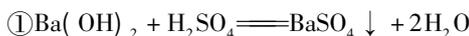


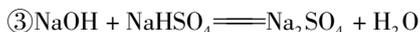
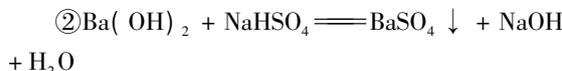
图 9

- 下列分析不正确的是()。
- A. ①代表滴加 H_2SO_4 溶液的变化曲线
- B. b 点,溶液中大量存在的离子是 Na^+ 、 OH^-
- C. c 点,两溶液中含有相同量的 OH^-
- D. a、d 两点对应的溶液均显中性

解析 向 $Ba(OH)_2$ 溶液中滴入 H_2SO_4 溶液反应为:



向 $Ba(OH)_2$ 溶液中滴入 $NaHSO_4$ 溶液反应依次为:



根据以上化学方程式可知,当两份溶液中的 Ba^{2+} 恰好沉淀时,反应①所得溶液导电性较弱,故曲线①代表滴加 H_2SO_4 溶液的变化曲线; b 点时,溶液中含有 $Ba(OH)_2$ 与 $NaHSO_4$ 反应生成的 $NaOH$,故 B 正确; c 点时,①曲线为过量的 H_2SO_4 ,②曲线为 $NaOH$ 和 Na_2SO_4 ,两者酸碱性不同, C 错; a 点为 $Ba(OH)_2$ 和 H_2SO_4 完全反应时生成 $BaSO_4$ 沉淀,溶液呈中性, d 点溶液中溶质只有 Na_2SO_4 ,溶液也呈中性, D 正确。选 C。

变式练习 4 电导率越大,导电能力越强。用浓度为 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $NaOH$ 溶液滴定 10.00 mL 浓度均为 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸和 CH_3COOH 溶液。利用传感器测得滴定过程中溶液的电导率如图 10 所示。下列说法不正确的是()。

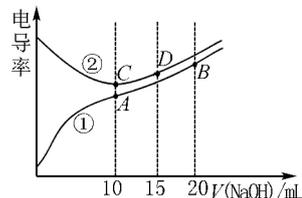


图 10

- A. 曲线①代表滴定 CH_3COOH 溶液的曲线
 - B. A 点溶液中: $c(CH_3COO^-) + c(OH^-) - c(H^+) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 - C. 在相同温度下, A、B、C 三点溶液中水电离的 $c(H^+): B < A = C$
 - D. D 点溶液中: $c(Cl^-) = 2c(OH^-) - 2c(H^+)$
5. pOH—pH 图像

例 5 (2013 · 山东) 某温度下,向一定体积 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸溶液中逐滴加入等浓度的 $NaOH$ 溶液,溶液中 pOH [$p(OH) = -\lg c(OH^-)$] 与 pH 的变化关系如图 11 所示,则下列分析正确的是()。

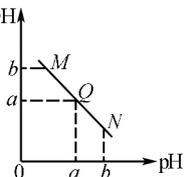


图 11

- A. M 点所示溶液的导电能力强于 Q 点
- B. N 点所示溶液中 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+)$
- C. M 点和 N 点所示溶液中水的电离程度相同
- D. Q 点消耗 NaOH 溶液的体积等于醋酸溶液的体积

解析 醋酸是弱酸,离子浓度也小,在滴加 NaOH 溶液的过程中,生成强电解质,溶液中离子浓度增大,则 M 点溶液的导电能力比 Q 点弱, A 错; N 点溶液呈碱性,即 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$,根据电荷守恒有 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) < c(\text{Na}^+)$, B 错; M 点的 $c(\text{H}^+)$ 与 N 点的 $c(\text{OH}^-)$ 相等,对水的电离抑制程度相同,则 M 点和 N 点水的电离程度相同, C 正确; CH_3COONa 溶液显碱性,而 Q 点溶液呈中性,则消耗 NaOH 溶液的体积略小于醋酸溶液的体积, D 错。选 C。

变式练习 5 某温度下, pOH 向一定体积的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中逐滴加入等浓度的氨水,溶液中 pOH [注: $\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-)$] 与 pH 的变化关系如图所示,则下列说法错误的是()。

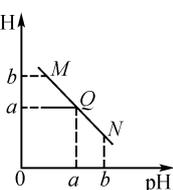


图 12

- A. Q 点消耗氨水的体积等于 HCl 溶液的体积
- B. M 点所示溶液导电能力强于 Q 点
- C. M 点和 N 点所示溶液中水的电离程度相同
- D. N 点所示溶液中 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+)$

6. 水电离出的 $c(\text{H}^+) - V$ 图像

例 6 常温下,向 20 mL 的某稀 H_2SO_4 溶液中滴入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水,溶液中水电离出的 H^+ 浓度随滴入氨水体积变化如图 13 所示。下列分析正确的是()。

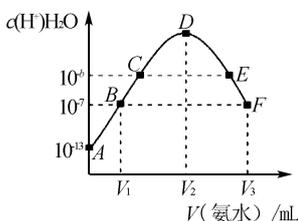


图 13

- A. E 点溶液中存在: $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$
- B. 稀硫酸的浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- C. C 点溶液 $\text{pH} = 14 - b$
- D. $V_2 = 20 \text{ mL}$

解析 E 点为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的混合

液,由图可知 $10^{-b} > 10^{-7}$,说明水的电离受到促进,则 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的水解大于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离,溶液显酸性,则 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, A 错;由 A 点可知原硫酸溶液中 $c(\text{H}^+) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, B 错;由图可知 $b < 7$,则 $\text{pH} = 14 - b > 7$,而 C 点为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 与 H_2SO_4 的混合液,溶液一定显酸性即 $\text{pH} < 7$,故 C 错;当 $V_2 = 20 \text{ mL}$ 时,硫酸与氨水恰好生成硫酸铵,水的电离程度最大, D 正确。选 D。

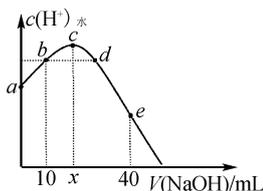


图 14

变式练习 6 25°C 时,将 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴入 20 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3

COOH 溶液的过程中,溶液中由水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 与加入 NaOH 溶液体积的关系如图 14 所示。下列说法正确的是()。

- A. a 点的纵坐标为 1.0×10^{-12} , $x = 20$
- B. b 点和 d 点所示溶液的 pH 相等
- C. 滴定过程中 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 与 $c(\text{OH}^-)$ 的比值逐渐增大
- D. e 点所示溶液中 $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + 2c(\text{CH}_3\text{COOH})$

7. 酸度 $AG - V$ 图像

例 7 常温下,用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液滴定 10.00 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ROH ,其滴定曲线如图 15 所示。

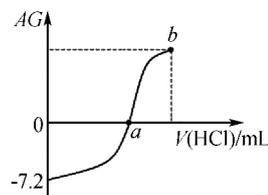


图 15

$AG = \lg \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{OH}^-)}$,下列分析不正确的是()。

- A. ROH 为弱碱
- B. a 点溶液 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{R}^+)$
- C. b 点溶液中存在 $c(\text{Cl}^-) + 3c(\text{ROH})_3 + c(\text{OH}^-) = 3c(\text{H}^+)$
- D. a 到 b 的过程中,水的电离程度逐渐减小

解析 由起始时 $AG = -7.2$ 可计算 $c(\text{OH}^-) = 10^{-34} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,所以为弱碱, A 正确; a 点时溶液为中性,根据电荷守恒有 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{R}^+)$, B

正确; b 点为反应生成的 RCl 与过量的 HCl 的混合液, 且两者物质的量之比为 $2:1$, 电荷守恒有 $c(OH^-) + c(Cl^-) = c(R^+) + c(H^+)$, 物料守恒有 $3[c(R^+) + c(ROH)] = 2c(Cl^-)$, 联合得 $c(Cl^-) + 3c(ROH) + 3c(OH^-) = 3c(H^+)$, C 正确; 滴定终点在 a 点之后, 从 a 点到滴定终点, 水的电离程度增大, 从滴定终点到 b 点, 水的电离程度减小。选 D 。

变式练习 7 化学上常用 AG 表示溶液中的 $\lg [c(H^+) / c(OH^-)]$ 。25℃ 时, 用 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液滴定 20.00 mL $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_2 溶液, AG 与所加 NaOH 溶液的体积 (V) 的关系如图 16 所示, 下列说法正确的是()。

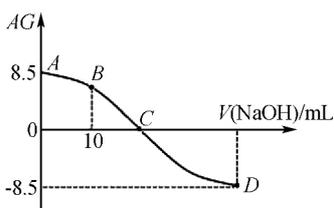


图 16

- A. D 点溶液的 $\text{pH} = 11.25$
- B. B 点溶液中存在 $c(H^+) - c(OH^-) = c(NO_2^-) - c(HNO_2)$
- C. C 点时, 加入 NaOH 溶液的体积为 20 mL
- D. 25℃ 时, HNO_2 的电离常数 $K_a = 1.0 \times 10^{-5.5}$

8. 微粒浓度—微粒组分图像

例 8 (2014 · 广东) 常温下 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的一元酸 HA 与等浓度的 NaOH 溶液等体积混合后, 所得溶液中部分微粒组分及浓度如图 17 所示, 下列说法正确的是()。

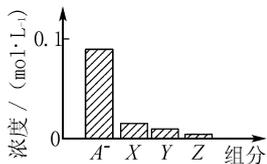


图 17

- A. HA 为强酸
- B. 该混合液 $\text{pH} = 7$
- C. 该混合溶液中: $c(A^-) + c(Y) = c(\text{Na}^+)$
- D. 图中 X 表示 HA , Y 表示 OH^- , Z 表示 H^+

解析 由题意知, 两者反应生成 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaA 溶液。由于 A^- 浓度小于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明 A^- 水解, 即 HA 是弱酸, A 错误; 由于 A^- 水解, 水解后溶液呈碱性, B 错误; 根据物料守恒可知 $c(A^-) + c(\text{HA}) = c(\text{Na}^+)$, 即 $c(A^-) + c(Y) = c(\text{Na}^+)$, C

正确。混合液中粒子浓度大小关系: $c(\text{Na}^+) > c(A^-) > c(OH^-) > c(\text{HA}) > c(H^+)$, 因此 X 表示 OH^- , Y 表示 HA , Z 表示 H^+ , D 错误。选 C 。

变式练习 8 常温下, 将 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{X}$ 溶液与 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液等体积混合, 所得溶液 $\text{pH} = 3.6$, 继续滴加 NaOH 溶液至 $\text{pH} = 4.0$ 时, 部分粒子浓度如图 18 所示。下列说法错误的是()。

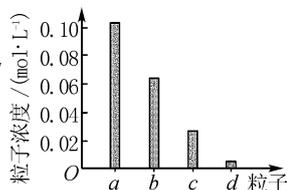


图 18

- A. H_2X 为二元弱酸, HX^- 的电离程度大于水解程度
- B. 混合溶液 $\text{pH} = 3.6$ 时: $c(H^+) + c(\text{H}_2\text{X}) = c(X^{2-}) + c(OH^-)$
- C. 图中 a 代表 Na^+ , d 代表 H_2X 分子
- D. 继续滴加 NaOH 溶液至 $\text{pH} = 7.0$ 时: $c(\text{Na}^+) > c(\text{HX}^-) + 2c(X^{2-})$

9. 微粒浓度— pH 图像

例 9 (2012 · 江苏高考) 25℃ 时, 有 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的一组醋酸、醋酸钠混合溶液, 溶液中 $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 、 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 与 pH 的关系如图 19 所示。下列有关溶液中离子浓度关系的叙述正确的是()。

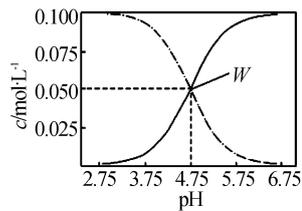


图 19

- A. $\text{pH} = 5.5$ 的溶液中: $c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(H^+) > c(OH^-)$
- B. W 点所表示的溶液中: $c(\text{Na}^+) + c(H^+) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(OH^-)$

- C. $\text{pH} = 3.5$ 的溶液中: $c(\text{Na}^+) + c(H^+) - c(OH^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- D. 向 W 点所表示的 1.0 L 溶液中通入 0.05 mol HCl 气体 (溶液体积变化可忽略): $c(H^+) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(OH^-)$

解析 溶液中存在物料守恒关系式 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和电荷守恒关系式 $c(\text{Na}^+) + c(H^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) +$

$c(\text{OH}^-)$ 。当 $\text{pH}=5.5$ 时,由图像知 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{CH}_3\text{COOH})$ A 错误;在 W 点时将 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 代入电荷守恒关系式可得 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{OH}^-)$, B 正确;联合物料守恒关系式和电荷守恒关系式可得 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, C 正确; W 点溶液中有 $0.050 \text{ mol CH}_3\text{COOH}$ 和 $0.050 \text{ mol CH}_3\text{COO}^-$, 通入 0.05 mol HCl 气体后发生反应 $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ = \text{CH}_3\text{COOH}$ 得到 CH_3COOH 和 NaCl 的混合溶液,此时的溶液中,由质子守恒得 $c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$ D 错。选 BC。

变式练习 9 (2016 · 江苏) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为二元弱酸。20 °C 时 配制一组 $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 NaOH 混合溶液,溶液中部分微粒的物质的量浓度随 pH 的变化曲线如图 20 所示。下列指定溶液中微粒的物质的量浓度关系一定正确的是(双选) ()。

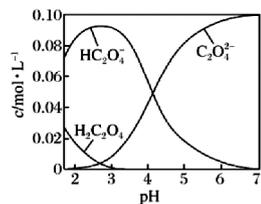


图 20

- A. $\text{pH} = 2.5$ 的溶液中: $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$
- B. $c(\text{Na}^+) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中: $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{OH}^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$
- C. $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 的溶液中: $c(\text{Na}^+) > 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$
- D. $\text{pH} = 7.0$ 的溶液中: $c(\text{Na}^+) > 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$

10. 微粒物质的量分数 δ — pH 图像

例 10 (2017 · 新课标 II) 改变 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 二元弱酸 H_2A 溶液的 pH , 溶液中的 H_2A 、 HA^- 、 A^{2-}

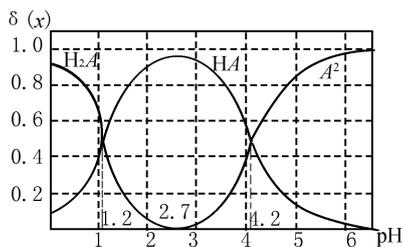


图 21

的物质的量分数 $\delta(X)$ 随 pH 的变化如图 21 所示

[已知 $\delta(X) = \frac{c(X)}{c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-})}$]。下列叙述错误的是()。

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

解析 由图像可知, $\text{pH} = 1.2$ 时 $c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{HA}^-)$ A 正确; $\text{pH} = 4.2$ 时 $c(\text{HA}^-) = c(\text{A}^{2-})$, 则 $K_2(\text{H}_2\text{A}) = [c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^{2-})] / c(\text{HA}^-) = c(\text{H}^+) = 10^{-4.2}$, $\lg [K_2(\text{H}_2\text{A})] = -4.2$, B 正确; $\text{pH} = 2.7$ 时, 由图像可知 $c(\text{HA}^-) > c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{A}^{2-})$ C 正确; $\text{pH} = 4.2$ 时 $c(\text{HA}^-) = c(\text{A}^{2-})$, 且 $c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-})$ 约为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而 $c(\text{H}^+) = 10^{-4.2}$ 故 $c(\text{A}^{2-}) = c(\text{H}^+) > c(\text{H}^+)$ D 错误。选 D。

变式练习 10 (2015 · 浙江) 40°C 在氨—水体系中不断通入 CO_2 , 各种离子的变化趋势如图 22 所示。下列说法不正确的是()。

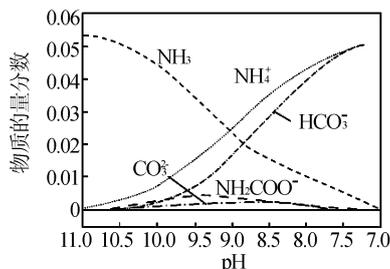


图 22

- A. 在 $\text{pH} = 9.0$ 时 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{NH}_2\text{COO}^-) > c(\text{CO}_3^{2-})$
- B. 不同 pH 的溶液中存在关系: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{NH}_2\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$
- C. 随着 CO_2 的通入 $c(\text{OH}^-) / c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 不断增大
- D. 在溶液 pH 不断降低的过程中, 有含 NH_2COO^- 的中间产物生成

变式练习答案:

- 1. D 2. C 3. B 4. C 5. A 6. D 7. A
- 8. D 9. BD 10. C (收稿日期: 2018-02-10)