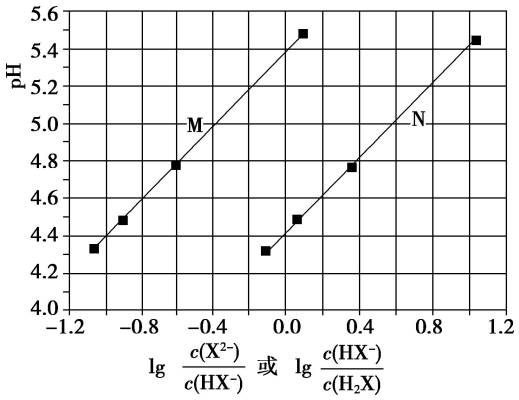
“多曲线图象”综合考查电解质溶液中的离子平衡

考情调研

水溶液中的离子平衡试题常常借助“多曲线图象”来考查。命题设计新颖灵活，综合性强，难度较大。涉及内容主要有：电解质相对强弱的判断，离子浓度的变化或定量计算，pH的计算，水解平衡的强弱判断或粒子浓度大小比较，难溶电解质的溶解平衡的判断及计算等。题目注重考查考生的读图识表能力、逻辑推理能力以及分析问题和解决问题的能力。

题型示例

1．(2017·全国卷Ⅰ)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

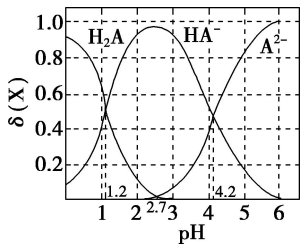
C．NaHX溶液中$c(H^+)>c(OH^-)$

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

解析：由题意和图象知，HX^-的电离程度大于其水解程度，故当溶液呈中性时，$c(Na_2X)>c(NaHX)$，溶液中各离子浓度大小关系为$c(Na^+)>c(X^{2-})>c(HX^-)>c(OH^-)=c(H^+)$，D项错误。

答案：D

2．(2017·全国卷Ⅱ)改变0.1 mol·L^{-1}二元弱酸H_2A溶液的pH，溶液中H_2A、HA^-、A^{2-}的物质的量分数δ(X)随pH的变化如图所示[已知$\delta(X)=\frac{c(X)}{c(H_2A)+c(HA^-)+c(A^{2-})}$]。



下列叙述错误的是(　　)

A．pH＝1.2 时，$c(H_2A)=c(HA^-)$

B．$\lg[K_2(H_2A)]=-4.2$

C．pH＝2.7 时，$c(HA^-)>c(H_2A)=c(A^{2-})$

D．pH＝4.2 时，$c(HA^-)=c(A^{2-})=c(H^+)$

解析：根据题给图象，pH＝1.2 时，$\delta(H_2A)=\delta(HA^-)$，则 $c(H_2A)=c(HA^-)$，A 项正确；根据 $HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-}$，可确定 $K_2(H_2A)=\frac{c(H^+)\cdot c(A^{2-})}{c(HA^-)}$，根据题给图象，pH＝4.2 时，$\delta(HA^-)=\delta(A^{2-})$，则 $c(HA^-)=c(A^{2-})$，即 $\lg[K_2(H_2A)]=\lg c(H^+)=-4.2$，B 项正确；根据题给图象，pH＝2.7 时，$\delta(HA^-)>\delta(H_2A)=\delta(A^{2-})$，则 $c(HA^-)>c(H_2A)=c(A^{2-})$，C 项正确；根据题给图象，pH＝4.2 时，$\delta(HA^-)=\delta(A^{2-})$，则 $c(HA^-)=c(A^{2-})\approx 0.05\ mol\cdot L^{-1}$，而 $c(H^+)=10^{-4.2}mol\cdot L^{-1}$，则 $c(HA^-)=c(A^{2-})>c(H^+)$，D 项错误。

答案：D

反思归纳

“四步骤”突破多曲线图象题

(1)明确横、纵坐标的含义。一般情况下，横坐标为 pH，纵坐标各组分浓度随 pH 的变化趋势。

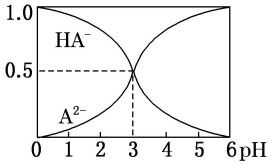
(2)抓主关键点。重视起点、终点和交点对应的 pH，特别要关注交点，交点处微粒浓度相同，可用此特殊关系计算电离常数或水解平衡常数。

(3)理解最高点和最低点对应的 pH 和各组分存在的 pH 范围。

(4)联系电离平衡、水解平衡的规律及电荷守恒、物料守恒的关系分析判断。

通关演练

1．(2019·青岛模拟)室温下，0.1 $mol\cdot L^{-1}$的某二元酸 H_2A 溶液中，可能存在的含 A 粒子(H_2A、HA^-、A^{2-})的物质的量分数随 pH 变化的关系如图所示，下列说法正确的是(　　)



A．H_2A 的电离方程式：$H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^-$

B．pH＝5 时，在 NaHA 和 Na_2A 的混合溶液中：

$c(HA^-)$∶$c(A^{2-})=1∶100$

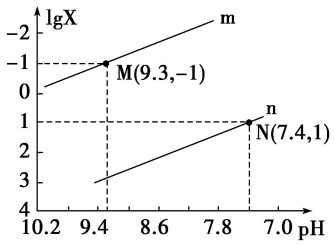
C．等物质的量浓度的 NaHA 和 Na_2A 溶液等体积混合，离子浓度大小关系为：$c(Na^+)>c(HA^-)>c(A^{2-})$

D．Na_2A 溶液必存在：$c(OH^-)=c(H^+)+c(HA^-)+2c(H_2A)$，各粒子浓度均大于 0

解析：由图知，在 pH＝0～6 范围内，不存在 H_2A 分子，说明 H_2A 的第一步电离是完全的，H_2A 的电离方程式为 $H_2A===H^+ + HA^-$，$HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-}$，A 项错误；由 pH＝3 时的数据可求得 HA^- 的电离平衡常数 $K_a=\frac{c(H^+)\cdot c(A^{2-})}{c(HA^-)}=1\times10^{-3}$，温度不变，电离平衡常数不变，故 pH＝5 时电离平衡常数 $K_a=\frac{c(H^+)\cdot c(A^{2-})}{c(HA^-)}=\frac{1\times10^{-5}\times c(A^{2-})}{c(HA^-)}=1\times10^{-3}$ 解得 $\frac{c(A^{2-})}{c(HA^-)}=100$，故 B 项正确；在等物质的量浓度的 NaHA 和 Na_2A 混合溶液中，HA^- 的电离程度大于 A^{2-} 的水解程度，故离子浓度大小关系应为 $c(Na^+)>c(A^{2-})>c(HA^-)$，C 项错误；根据 H_2A 的电离方程式知，Na_2A 溶液中 $c(H_2A)=0$，D 项错误。

答案：B

2．(2019·深圳调研)25 ℃时，向 Na_2CO_3 溶液中滴入盐酸，混合溶液的 pH 与离子浓度变化的关系如图所示。



已知：$lgX=lg\frac{c(CO_3^{2-})}{c(HCO_3^-)}$ 或 $lg\frac{c(HCO_3^-)}{c(H_2CO_3)}$，下列叙述正确的是(　　)

A．曲线 m 表示 pH 与 $\frac{c(HCO_3^-)}{c(H_2CO_3)}$ 的变化关系

B．当溶液呈中性时，$c(Na^+)=c(HCO_3^-)+2c(CO_3^{2-})$

C．$Ka_1(H_2CO_3)=1.0\times10^{-6.4}$

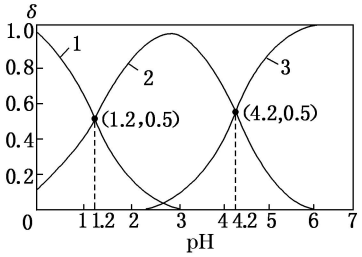
D．25 ℃时，$CO_3^{2-}+H_2O \rightleftharpoons HCO_3^-+OH^-$ 的平衡常数为 $1.0\times10^{-7.6}$

解析：A 项，碳酸钠溶液中滴加盐酸，发生 $CO_3^{2-}+H^+ \rightleftharpoons HCO_3^-$，$HCO_3^-+H^+===H_2O+CO_2\uparrow$，根据图象，推出曲线 m 表示的是 $\frac{c(CO_3^{2-})}{c(HCO_3^-)}$，错误；B 项，根据电中性，$c(Na^+)+c(H^+)=c(OH^-)+c(HCO_3^-)+2c(CO_3^{2-})+c(Cl^-)$，因为溶液显中性，因此 $c(H^+)=c(OH^-)$，即得出 $c(Na^+)=c(HCO_3^-)+2c(CO_3^{2-})+c(Cl^-)$，故 B 错误；C 项，n 曲线代表的是 $\frac{c(HCO_3^-)}{c(H_2CO_3)}$，根据 N 点，$\frac{c(HCO_3^-)}{c(H_2CO_3)}=10$，此时 $c(H^+)=10^{-7.4}mol\cdot L^{-1}$，根据电离平衡常数的定义，$H_2CO_3$ 的一级电离平衡常数为 $\frac{c(HCO_3^-)\cdot c(H^+)}{c(H_2CO_3)}=10\times10^{-7.4}=10^{-6.4}$，正确；D 项，该反应的平衡常数为 $\frac{c(HCO_3^-)\cdot c(OH^-)}{c(CO_3^{2-})}$，根据 M 点，$\frac{c(HCO_3^-)}{c(CO_3^{2-})}=10$，$c(H^+)=10^{-9.3}mol\cdot L^{-1}$，$c(OH^-)=10$

$^{-4.7}$mol·L^{-1}，代入数值，得出此反应的化学平衡常数为$10^{-3.7}$，错误。

答案：C

3．(2019·西安模拟)已知：$H_2SO_3 \rightleftharpoons HSO_3^- + H^+$　K_{a1}、$HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H^+$　K_{a2}常温下，向某浓度的H_2SO_3溶液中逐滴加入一定量浓度的NaOH溶液，所得溶液中H_2SO_3、HSO_3^-、SO_3^{2-}三种微粒的物质的量分数(δ)与溶液pH的关系如图所示，则下列说法不正确的是(　　)



A．曲线3表示的微粒是SO_3^{2-}

B．溶液pH=4.2时：$c(Na^+)+c(H^+)=c(OH^-)+2c(SO_3^{2-})$

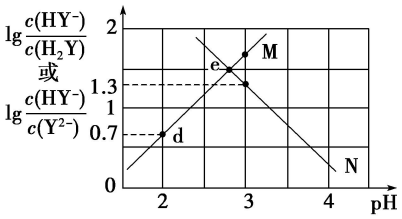
C．常温下，$\frac{K_{a1}}{K_{a2}}=1\ 000$

D．溶液pH=1.2时：$c(Na^+)+c(H^+)=c(OH^-)+c(H_2SO_3)$

解析：曲线1、2、3分别表示的微粒是H_2SO_3、HSO_3^-、SO_3^{2-}，A项正确；溶液pH=4.2时，依据电荷守恒得$c(Na^+)+c(H^+)=c(OH^-)+c(HSO_3^-)+2c(SO_3^{2-})$，B项错误；由图象可知溶液pH=1.2时，$c(H_2SO_3)=c(HSO_3^-)$，则$K_{a1}=c(H^+)=10^{-1.2}$，pH=4.2时，$c(HSO_3^-)=c(SO_3^{2-})$，则$K_{a2}=c(H^+)=10^{-4.2}$，由电离平衡常数可知$\frac{K_{a1}}{K_{a2}}=1\ 000$，C项正确；溶液pH=1.2时，$H_2SO_3$、$HSO_3^-$的物质的量分数相等，且$c(Na^+)+c(H^+)=c(OH^-)+c(HSO_3^-)$，则$c(Na^+)+c(H^+)=c(OH^-)+c(H_2SO_3)$，D项正确。

答案：B

4．(2019·南充诊断)常温下，二元弱酸H_2Y溶液中滴加KOH溶液，所得混合溶液的pH与微粒浓度变化的关系如图所示，下列有关说法错误的是(　　)



A．曲线M表示$\lg\frac{c(HY^-)}{c(H_2Y)}$与pH的变化关系

B．$Ka_2(H_2Y)=10^{-4.3}$

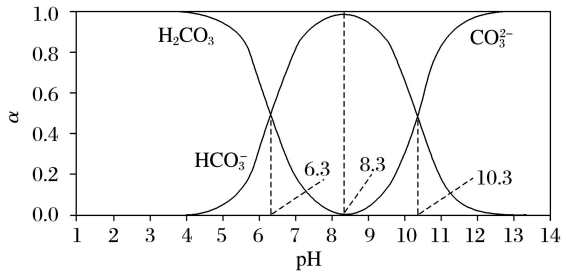
C．d点溶液中：$c(H^+)-c(OH^-)=2c(Y^{2-})+c(HY^-)-c(K^+)$

D．交点 e 的溶液中：$c(H_2Y)=c(Y^{2-})>c(HY^-)>c(H^+)>c(OH^-)$

解析：A 项，H_2Y 与 KOH 发生反应：$H_2Y+KOH=\!=\!=KHY+H_2O$、$KHY+KOH=\!=\!=K_2Y+H_2O$，随着氢氧化钠溶液，$\frac{c(HY^-)}{c(H_2Y)}$逐渐增大，因此曲线 M 表示 $\lg\frac{c(HY^-)}{c(H_2Y)}$与 pH 的变化关系，正确；B 项，当 pH＝3 时，$\lg\frac{c(HY)}{c(Y^{2-})}=1.3$，推出$\frac{c(Y^{2-})}{c(HY^-)}=10^{-1.3}$，第二步电离平衡常数 $K_{a2}=\frac{c(Y^{2-})\cdot c(H^+)}{c(HY)}=10^{-1.3}\times10^{-3}=10^{-4.3}$，正确；C 项，根据电荷守恒，$c(K^+)+c(H^+)=c(OH^-)+c(HY^-)+2c(Y^{2-})$，因此有 $c(H^+)-c(OH^-)=2c(Y^{2-})+c(HY^-)-c(K^+)$，正确；D 项，e 点时，$\frac{c(HY^-)}{c(H_2Y)}=10^{1.5}$，即 $c(HY^-)>c(H_2Y)$，$\frac{c(HY^-)}{c(Y^{2-})}=10^{1.3}$，$c(HY^-)>c(Y^{2-})$，故 D 说法错误。

答案：D

5．常温下，将体积为 V_1 的 0.100 0 mol·L^{-1} HCl 溶液逐滴加入到体积为 V_2 的 0.100 0 mol·L^{-1} Na_2CO_3 溶液中，溶液中 H_2CO_3、HCO_3^-、CO_3^{2-} 所占的物质的量分数（α）随 pH 的变化曲线如图。下列说法不正确的是（　　）



A．在 pH＝10.3 时，溶液中：$c(Na^+)+c(H^+)=c(HCO_3^-)+2c(CO_3^{2-})+c(OH^-)+c(Cl^-)$

B．在 pH＝8.3 时，溶液中：0.100 0$>c(HCO_3^-)+c(CO_3^{2-})+c(H_2CO_3)$

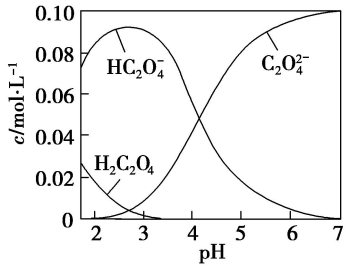
C．在 pH＝6.3 时，溶液中，　$c(Na^+)>$ $c(Cl^-)>c(HCO_3^-)>c(H^+)$ $>c(OH^-)$

D．V_1∶V_2＝1∶2 时，$c(OH^-)>c(HCO_3^-)>c(CO_3^{2-})>c(H^+)$

解析：A 项，任何溶液中均存在电荷守恒，则在 pH＝10.3 时，溶液中存在 $c(Na^+)+c(H^+)=c(HCO_3^-)+2c(CO_3^{2-})+c(OH^-)+c(Cl^-)$，正确；B 项，由图可知，在 pH＝8.3 时，该溶液为 $NaHCO_3$ 和 NaCl 的混合溶液，根据物料守恒可得 $c(HCO_3^-)+c(CO_3^{2-})+c(H_2CO_3)=0.100\,0\div V<0.100\,0$，正确；C 项，在 pH＝6.3 时，溶液中存在 $NaHCO_3$、NaCl 和碳酸，该溶液显酸性，则 $c(H^+)>c(OH^-)$，根据化学反应：$Na_2CO_3+HCl=\!=\!=NaCl+NaHCO_3$、$NaHCO_3+HCl=\!=\!=NaCl+H_2CO_3$，所以离子浓度大小关系为 $c(Na^+)>c(Cl^-)>c(HCO_3^-)>c(H^+)$ $>c(OH^-)$，正确；D 项，V_1∶V_2＝1∶2 时，混合后的溶液是等物质的量浓度的 Na_2CO_3 、$NaHCO_3$、NaCl 的混合溶液，Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$ 是强碱弱酸盐，水解导致溶液显碱性，CO_3^{2-} 的水解程度大于 HCO_3^- 的水解程度，则溶液中 $c(HCO_3^-)>c(CO_3^{2-})$，由于水解程度是微弱的，所以 $c(HCO_3^-)>c(CO_3^{2-})>c(OH^-)>c(H^+)$，错误。

答案：D

6．$H_2C_2O_4$为二元弱酸。20 ℃时，配制一组 $c(H_2C_2O_4)+c(HC_2O_4^-)+c(C_2O_4^{2-})=0.100\ mol\cdot L^{-1}$的$H_2C_2O_4$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(　　)



A．pH=2.5的溶液中：$c(H_2C_2O_4)+c(C_2O_4^{2-})>c(HC_2O_4^-)$

B．$c(Na^+)=0.100\ mol\cdot L^{-1}$的溶液中：$c(H^+)+c(H_2C_2O_4)=c(OH^-)+2c(C_2O_4^{2-})$

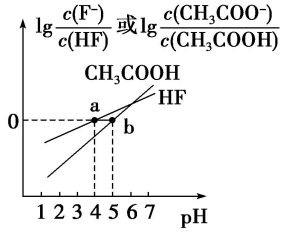
C．$c(HC_2O_4^-)=c(C_2O_4^{2-})$的溶液中：$c(Na^+)>0.100\ mol\cdot L^{-1}+c(HC_2O_4^-)$

D．pH=7.0的溶液中：$c(Na^+)>2c(C_2O_4^{2-})$

解析：A项中，由图中数据可知pH=2.5时，$c(H_2C_2O_4)+c(C_2O_4^{2-})<c(HC_2O_4^-)$，错误；B项中，由溶液中的电荷守恒可得$c(Na^+)+c(H^+)=c(HC_2O_4^-)+2c(C_2O_4^{2-})+c(OH^-)$，由已知条件可得$c(Na^+)=c(H_2C_2O_4)+c(HC_2O_4^-)+c(C_2O_4^{2-})=0.100\ mol\cdot L^{-1}$，代入上式得到$c(H_2C_2O_4)+c(H^+)=c(C_2O_4^{2-})+c(OH^-)$，错误；C项中，由电荷守恒得：$c(Na^+)+c(H^+)=c(HC_2O_4^-)+2c(C_2O_4^{2-})+c(OH^-)$，当$c(HC_2O_4^-)=c(C_2O_4^{2-})$时，$c(H_2C_2O_4)=0$，此时pH=4.2，$c(H^+)>c(OH^-)$，推出：$c(Na^+)+c(H^+)=0.100\ 0\ mol\cdot L^{-1}+c(HC_2O_4^-)+c(OH^-)$，$c(Na^+)<0.100\ 0\ mol\cdot L^{-1}+c(HC_2O_4^-)$，错误；D项中，pH=7.0时$c(H^+)=c(OH^-)$，由电荷守恒得：$c(Na^+)+c(H^+)=c(HC_2O_4^-)+2c(C_2O_4^{2-})+c(OH^-)$，即$c(Na^+)=c(HC_2O_4^-)+2c(C_2O_4^{2-})$，进一步得出$c(Na^+)>2c(C_2O_4^{2-})$，正确。

答案：D

7．(2019·广州模拟)常温下，将NaOH溶液分别加到HF溶液、CH_3COOH溶液中，两混合溶液中离子浓度与pH的变化关系如图所示，已知$pK_a=-\lg K_a$，下列有关叙述错误的是(　　)



A．常温下，$K_a(CH_3COOH)=10^{-5}$

B．a点时，$c(F^-)=c(HF)>c(Na^+)>c(H^+)>c(OH^-)$

C．常温下，0.1 $mol\cdot L^{-1}$NaF溶液的pH小于0.1 $mol\cdot L^{-1}$ CH_3COONa溶液的pH

D．向 CH_3COOH 溶液中加入 NaOH 溶液后所得的混合溶液中，$\frac{c(CH_3COO^-)}{c(CH_3COOH)}=10^{(pK_a-pH)}$

解析：根据 b 点信息，可知 pH＝5 时，$\lg\frac{c(CH_3COO^-)}{c(CH_3COOH)}=0$，

即$\frac{c(CH_3COO^-)}{c(CH_3COOH)}=1$。所以 $K_a(CH_3COOH)=\frac{c(H^+)\cdot c(CH_3COO^-)}{c(CH_3COOH)}=c(H^+)=10^{-5}$，故 A 正确。根据 a 点信息可知，pH＝4，$c(H^+)>c(OH^-)$，$\lg\frac{c(F^-)}{c(HF)}=0$，则 $c(F^-)=c(HF)$；根据电荷守恒 $c(F^-)+c(OH^-)=c(H^+)+c(Na^+)$，则 $c(F^-)>c(Na^+)$，所以 $c(F^-)=c(HF)>c(Na^+)>c(H^+)>c(OH^-)$，故 B 正确。根据 a 点信息可知，$K_a(HF)=c(H^+)=10^{-4}>K_a(CH_3COOH)$；越弱越水解，所以同浓度的 NaF 溶液和 CH_3COONa 溶液，后者水解程度较大，pH 较大，故 C 正确。根据 $K_a(CH_3COOH)=\frac{c(H^+)\cdot c(CH_3COO^-)}{c(CH_3COOH)}$可知，$\frac{c(CH_3COO^-)}{c(CH_3COOH)}=\frac{K_a(CH_3COOH)}{c(H^+)}=\frac{10^{-pK_a}}{10^{-pH}}=10^{(pH-pK_a)}$，故 D 错误。

答案：D