

专题 08 水溶液中的离子平衡

【2022 年】

1. (2022·海南卷) NaClO 溶液具有漂白能力, 已知 25°C 时, $K_a(\text{HClO})=4.0\times 10^{-8}$ 。下列关于 NaClO 溶液说法正确的是

- A. 0.01mol/L 溶液中, $c(\text{ClO}^-)<0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- B. 长期露置在空气中, 释放 Cl_2 , 漂白能力减弱
- C. 通入过量 SO_2 , 反应的离子方程式为 $\text{SO}_2+\text{ClO}^-+\text{H}_2\text{O}=\text{HSO}_3^-+\text{HClO}$
- D. 25°C , $\text{pH}=7.0$ 的 NaClO 和 HClO 的混合溶液中, $c(\text{HClO})>c(\text{ClO}^-)=c(\text{Na}^+)$

【答案】AD

【解析】A. NaClO 溶液中 ClO^- 会水解, 故 0.01mol/LNaClO 溶液中 $c(\text{ClO}^-)<0.01\text{mol/L}$, A 正确;

B. 漂白粉主要成分为 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 和 CaCl_2 , 长期露置在空气中容易和 CO_2 发生反应而失效, 其反应的化学方程式为: $\text{Ca}(\text{ClO})_2+\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}=\text{CaCO}_3\downarrow+2\text{HClO}$, HClO 再分解: $2\text{HClO}=2\text{HCl}+\text{O}_2\uparrow$, 不会释放 Cl_2 , B 错误;

C. 将过量的 SO_2 通入 NaClO 溶液中, SO_2 被氧化: $\text{SO}_2+\text{ClO}^-+\text{H}_2\text{O}=\text{Cl}^-+\text{SO}_4^{2-}+2\text{H}^+$, C 错误;

D. 25°C , $\text{pH}=7.0$ 的 NaClO 和 HClO 的混合溶液中, 存在电荷守恒: $c(\text{ClO}^-)+c(\text{OH}^-)=c(\text{H}^+)+c(\text{Na}^+)$, 则 $c(\text{ClO}^-)=c(\text{Na}^+)$, 又 $c(\text{HClO})>c(\text{ClO}^-)$, 所以 $c(\text{HClO})>c(\text{ClO}^-)=c(\text{Na}^+)$, D 正确;

答案选 AD。

2. (2022·浙江卷) 25°C 时, 苯酚($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)的 $K_a=1.0\times 10^{-10}$, 下列说法正确的是

- A. 相同温度下, 等 pH 的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ 和 CH_3COONa 溶液中, $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-)>c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$
- B. 将浓度均为 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ 和 NaOH 溶液加热, 两种溶液的 pH 均变大
- C. 25°C 时, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 溶液与 NaOH 溶液混合, 测得 $\text{pH}=10.00$, 则此时溶液中 $c(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-)=c(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$
- D. 25°C 时, $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 溶液中加少量 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ 固体, 水的电离程度变小

【答案】C

【解析】A. 醋酸的酸性大于苯酚，则醋酸根离子水解程度较小，则相同温度下，等 pH 的 C_6H_5ONa 和 CH_3COONa 溶液中 $c(C_6H_5O^-) < c(CH_3COO^-)$ ，A 错误；

B. C_6H_5ONa 溶液中， $C_6H_5O^-$ 离子水解出氢氧根离子，升温促进 $C_6H_5O^-$ 离子水解，氢氧根离子浓度增大，pH 变大，而氢氧化钠溶液中不存在平衡，升温 pH 不变，B 错误；

C. 当 pH=10.00 时， $c(OH^-)=1.0 \times 10^{-10}$ ， $K_a = \frac{c(H^+) \cdot c(C_6H_5O^-)}{c(C_6H_5OH)} = \frac{1.0 \times 10^{-10} \times c(C_6H_5O^-)}{c(C_6H_5OH)} = 1.0 \times 10^{-10}$ ，故 $c(C_6H_5O^-) = c(C_6H_5OH)$ ，C 正确；

D. C_6H_5ONa 中的 $C_6H_5O^-$ 可以水解，会促进水的电离，D 错误；

故选 C。

3. (2022·浙江卷) 25℃时，向 20mL 浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸和醋酸的混合溶液中逐滴加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液(醋酸的 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ；用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液滴定 20mL 等浓度的盐酸，滴定终点的 pH 突跃范围 4.3~9.7)。下列说法不正确的是

A. 恰好中和时，溶液呈碱性

B. 滴加 NaOH 溶液至 pH=4.3 的过程中，发生反应的离子方程式为： $H^+ + OH^- = H_2O$

C. 滴定过程中， $c(Cl^-) = c(CH_3COO^-) + c(CH_3COOH)$

D. pH=7 时， $c(Na^+) > c(Cl^-) > c(CH_3COO^-) > c(CH_3COOH)$

【答案】B

【解析】A. 恰好中和时，生成氯化钠溶液和醋酸钠溶液，其中醋酸根离子会水解，溶液显碱性，A 正确；

B. 滴加 NaOH 溶液至 pH=4.3 的过程中，若只发生反应的离子方程式： $H^+ + OH^- = H_2O$ ，则滴加 NaOH 溶液的体积为 20mL，则根据电离常数， $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸中，

$c(H^+) \approx c(CH_3COO^-) = \sqrt{K_a c(CH_3COOH)} = \sqrt{0.05 \times 1.8 \times 10^{-5}} = 3 \times 10^{-3.5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > 1.0 \times 10^{-4.3}$ ，故用氢氧化钠滴

定的过程中，醋酸也参加了反应，则离子方程式为： $H^+ + OH^- = H_2O$ 和

$CH_3COOH + OH^- = CH_3COO^- + H_2O$ ，B 错误；

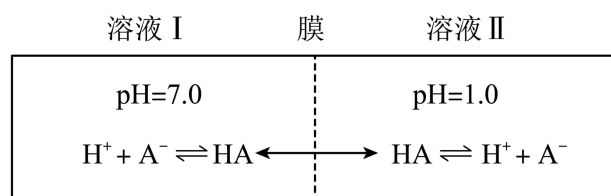
C. 滴定前盐酸和醋酸的浓度相同，故滴定过程中，根据物料守恒可知：

$c(Cl^-) = c(CH_3COO^-) + c(CH_3COOH)$ ，C 正确；

D. 向 20mL 浓度均为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸和醋酸的混合溶液中逐滴加入 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液, 当盐酸的体积为 20ml 时, 溶液为氯化钠和醋酸的混合溶液, 显酸性, 需要再滴加适量的氢氧化钠, 当加入的 NaOH 溶液的体积为 30mL 时, 溶液为 NaCl 和等浓度的 CH_3COONa 、 CH_3COOH , 根据 $K_a=1.8\times 10^{-5}>K_h=\frac{K_w}{K_a}=\frac{10^{-14}}{1.8\times 10^{-5}}$ 可知, 此时溶液仍然呈酸性, 需继续滴加 NaOH 溶液, 故有 $c(\text{Na}^+)>c(\text{Cl}^-)>c(\text{CH}_3\text{COO}^-)>c(\text{CH}_3\text{COOH})$, D 正确;

故答案为: B。

4. (2022·全国乙卷) 常温下, 一元酸 HA 的 $K_a(\text{HA})=1.0\times 10^{-3}$ 。在某体系中, H^+ 与 A^- 离子不能穿过隔膜, 未电离的 HA 可自由穿过该膜(如图所示)。



设溶液中 $c_{\text{总}}(\text{HA})=c(\text{HA})+c(\text{A}^-)$, 当达到平衡时, 下列叙述正确的是

A. 溶液 I 中 $c(\text{H}^+)=c(\text{OH}^-)+c(\text{A}^-)$

B. 溶液 II 中的 HA 的电离度 $\left(\frac{c(\text{A}^-)}{c_{\text{总}}(\text{HA})}\right)$ 为 $\frac{1}{101}$

C. 溶液 I 和 II 中的 $c(\text{HA})$ 不相等

D. 溶液 I 和 II 中的 $c_{\text{总}}(\text{HA})$ 之比为 10^{-4}

【答案】B

【解析】A. 常温下溶液 I 的 pH=7.0, 则溶液 I 中 $c(\text{H}^+)=c(\text{OH}^-)=1\times 10^{-7}\text{mol/L}$, $c(\text{H}^+)<c(\text{OH}^-)+c(\text{A}^-)$, A 错误;

B. 常温下溶液 II 的 pH=1.0, 溶液中 $c(\text{H}^+)=0.1\text{mol/L}$, $K_a=\frac{c(\text{H}^+)\cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}=1.0\times 10^{-3}$, $c_{\text{总}}(\text{HA})=c(\text{HA})+c(\text{A}^-)$, 则 $\frac{0.1c(\text{A}^-)}{c_{\text{总}}(\text{HA})-c(\text{A}^-)}=1.0\times 10^{-3}$, 解得 $\frac{c(\text{A}^-)}{c_{\text{总}}(\text{HA})}=\frac{1}{101}$, B 正确;

C. 根据题意, 未电离的 HA 可自由穿过隔膜, 故溶液 I 和 II 中的 $c(\text{HA})$ 相等, C 错误;

D. 常温下溶液 I 的 pH=7.0, 溶液 I 中 $c(\text{H}^+)=1\times 10^{-7}\text{mol/L}$, $K_a=\frac{c(\text{H}^+)\cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}=1.0\times 10^{-3}$, $c_{\text{总}}(\text{HA})=c(\text{HA})+c(\text{A}^-)$, $\frac{10^{-7}[c_{\text{总}}(\text{HA})-c(\text{HA})]}{c(\text{HA})}=1.0\times 10^{-3}$, 溶液 I 中 $c_{\text{总}}(\text{HA})=(10^4+1)c(\text{HA})$, 溶液 II 的

$\text{pH}=1.0$, 溶液 II 中 $c(\text{H}^+)=0.1\text{mol/L}$, $K_a=\frac{c(\text{H}^+)\cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}=1.0\times 10^{-3}$, $c_{\text{总}}(\text{HA})=c(\text{HA})+c(\text{A}^-)$,

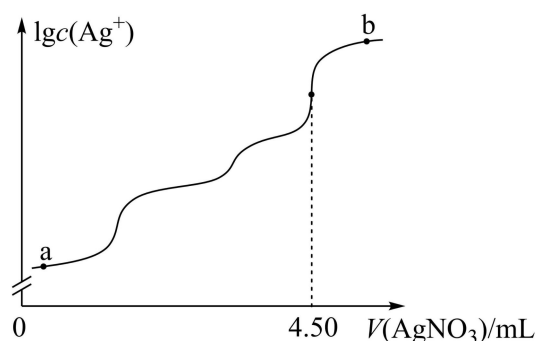
$\frac{0.1[c_{\text{总}}(\text{HA})-c(\text{HA})]}{c(\text{HA})}=1.0\times 10^{-3}$, 溶液 II 中 $c_{\text{总}}(\text{HA})=1.01c(\text{HA})$, 未电离的 HA 可自由穿过隔膜,

故溶液 I 和 II 中的 $c(\text{HA})$ 相等, 溶液 I 和 II 中 $c_{\text{总}}(\text{HA})$ 之比为 $[(10^4+1)c(\text{HA})] : [1.01c(\text{HA})]=(10^4+1) :$

$1.01\approx 10^4$, D 错误;

答案选 B。

5. (2022·湖南卷) 室温时, 用 $0.100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准 AgNO_3 溶液滴定 15.00mL 浓度相等的 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 混合溶液, 通过电位滴定法获得 $\lg c(\text{Ag}^+)$ 与 $V(\text{AgNO}_3)$ 的关系曲线如图所示(忽略沉淀对离子的吸附作用。若溶液中离子浓度小于 $1.0\times 10^{-5}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 认为该离子沉淀完全。 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})=1.8\times 10^{-10}$, $K_{\text{sp}}(\text{AgBr})=5.4\times 10^{-13}$, $K_{\text{sp}}(\text{AgI})=8.5\times 10^{-17}$)。下列说法正确的是



- A. a 点: 有白色沉淀生成
- B. 原溶液中 I^- 的浓度为 $0.100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- C. 当 Br^- 沉淀完全时, 已经有部分 Cl^- 沉淀
- D. b 点: $c(\text{Cl}^-)>c(\text{Br}^-)>c(\text{I}^-)>c(\text{Ag}^+)$

【答案】C

【解析】向含浓度相等的 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 混合溶液中滴加硝酸银溶液, 根据三种沉淀的溶度积常数, 三种离子沉淀的先后顺序为 I^- 、 Br^- 、 Cl^- , 根据滴定图示, 当滴入 4.50mL 硝酸银溶液时, Cl^- 恰好沉淀完全, 此时共消耗硝酸银的物质的量为

$4.50\text{mL}\times 10^{-3}\text{L/mL}\times 0.1000\text{mol/L}=4.5\times 10^{-4}\text{mol}$, 所以 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 均为 $1.5\times 10^{-4}\text{mol}$ 。

A. I^- 先沉淀, AgI 是黄色的, 所以 a 点有黄色沉淀 AgI 生成, 故 A 错误;

B. 原溶液中 I^- 的物质的量为 $1.5\times 10^{-4}\text{mol}$, 则 I^- 的浓度为 $\frac{1.5\times 10^{-4}\text{mol}}{0.01500\text{L}}=0.0100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 故 B 错误;

C. 当 Br⁻沉淀完全时(Br⁻浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$), 溶液中的

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgBr})}{c(\text{Br}^-)} = \frac{5.4 \times 10^{-13}}{1.0 \times 10^{-5}} = 5.4 \times 10^{-8} \text{ mol/L}, \text{ 若 } \text{Cl}^- \text{ 已经开始沉淀, 则此时溶液中的}$$

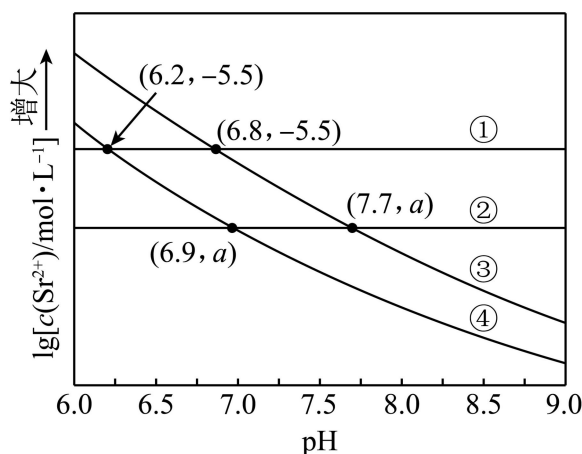
$$c(\text{Cl}^-) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{c(\text{Ag}^+)} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{5.4 \times 10^{-8}} = 3.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}, \text{ 原溶液中的 } c(\text{Cl}^-) = c(\text{I}^-) = 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ 则已经有部分 } \text{Cl}^- \text{ 沉淀, 故 C 正确;}$$

D. b 点加入了过量的硝酸银溶液, Ag⁺浓度最大, 则 b 点各离子浓度为:

$$c(\text{Ag}^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{Br}^-) > c(\text{I}^-), \text{ 故 D 错误;}$$

故选 C。

6. (2022·山东卷) 工业上以 $\text{SrSO}_4(\text{s})$ 为原料生产 $\text{SrCO}_3(\text{s})$, 对其工艺条件进行研究。现有含 $\text{SrCO}_3(\text{s})$ 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液, 含 $\text{SrSO}_4(\text{s})$ 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液。在一定 pH 范围内, 四种溶液中 $\lg[c(\text{Sr}^{2+})/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$ 随 pH 的变化关系如图所示。下列说法错误的是



A. 反应 $\text{SrSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{SrCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}$ 的平衡常数 $K = \frac{K_{\text{sp}}(\text{SrSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{SrCO}_3)}$

B. $a = -6.5$

C. 曲线④代表含 $\text{SrCO}_3(\text{s})$ 的 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液的变化曲线

D. 对含 $\text{SrSO}_4(\text{s})$ 且 Na_2SO_4 和 Na_2CO_3 初始浓度均为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合溶液, $\text{pH} \geq 7.7$ 时才发生沉淀转化

【答案】D

【解析】硫酸是强酸，溶液 pH 变化，溶液中硫酸根离子浓度几乎不变，则含硫酸锶固体的硫酸钠溶液中锶离子的浓度几乎不变，pH 相同时，溶液中硫酸根离子越大，锶离子浓度越小，所以曲线①代表含硫酸锶固体的 0.1mol/L 硫酸钠溶液的变化曲线，曲线②代表含硫酸锶固体的 1mol/L 硫酸钠溶液的变化曲线；碳酸是弱酸，溶液 pH 减小，溶液中碳酸根离子浓度减小，锶离子浓度越大，pH 相同时，1mol/L 碳酸钠溶液中碳酸根离子浓度大于 0.1mol/L 碳酸钠溶液，则曲线③表示含碳酸锶固体的 0.1mol/L 碳酸钠溶液的变化曲线，曲线④表示含碳酸锶固体的 1mol/L 碳酸钠溶液的变化曲线。

A. 反应 $\text{SrSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{SrCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}$ 的平衡常数 $K = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})c(\text{Sr}^{2+})}{c(\text{CO}_3^{2-})c(\text{Sr}^{2+})} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{SrSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{SrCO}_3)}$,

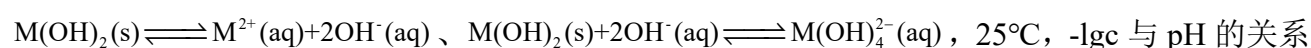
故 A 正确；

B. 由分析可知，曲线①代表含硫酸锶固体的 0.1mol/L 硫酸钠溶液的变化曲线，则硫酸锶的溶度积 $K_{\text{sp}}(\text{SrSO}_4) = 10^{-5.5} \times 0.1 = 10^{-6.5}$ ，温度不变，溶度积不变，则溶液 pH 为 7.7 时，锶离子的浓度为 $\frac{10^{-6.5}}{1\text{mol/L}} = 10^{-6.5}$ ，则 a 为 6.5；

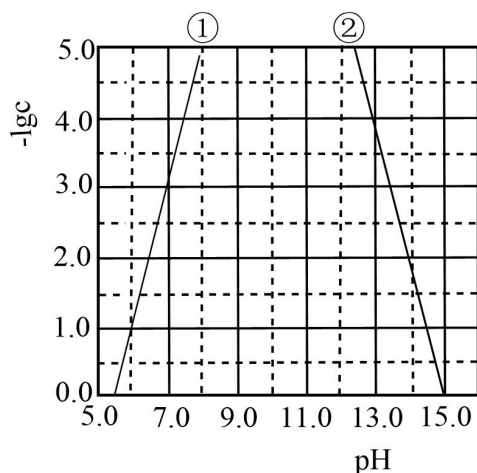
C. 由分析可知，曲线④表示含碳酸锶固体的 1mol/L 碳酸钠溶液的变化曲线，故 C 正确；

D. 由分析可知，硫酸是强酸，溶液 pH 变化，溶液中硫酸根离子浓度几乎不变，则含硫酸锶固体的硫酸钠溶液中锶离子的浓度几乎不变，所以硫酸锶的生成与溶液 pH 无关，故 D 错误；
故选 D。

7. (2022·海南卷) 某元素 M 的氢氧化物 $\text{M}(\text{OH})_2(\text{s})$ 在水中的溶解反应为：



如图所示，c 为 M^{2+} 或 $\text{M}(\text{OH})_4^{2-}$ 浓度的值，下列说法错误的是



A. 曲线①代表 $-\lg c(M^{2+})$ 与 pH 的关系

B. $M(OH)_2$ 的 K_{sp} 约为 1×10^{-10}

C. 向 $c(M^{2+})=0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中加入 NaOH 溶液至 $\text{pH}=9.0$, 体系中元素 M 主要以 $M(OH)_2(s)$ 存在
在 $\text{pH}=9.0$, 体系中元素 M 主要以 $M(OH)_2(s)$ 存在

D. 向 $c[M(OH)_4^{2-}]=0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中加入等体积 0.4mol/L 的 HCl 后, 体系中元素 M 主要以 M^{2+} 存在

【答案】BD

【解析】由题干信息, $M(OH)_2(s) \rightleftharpoons M^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$, $M(OH)_2(s) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons M(OH)_4^{2-}(aq)$, 随着 pH 增大, $c(OH^-)$ 增大, 则 $c(M^{2+})$ 减小, $c[M(OH)_4^{2-}]$ 增大, 即 $-\lg c(M^{2+})$ 增大, $-\lg c[M(OH)_4^{2-}]$ 减小, 因此曲线①代表 $-\lg c(M^{2+})$ 与 pH 的关系, 曲线②代表 $-\lg c[M(OH)_4^{2-}]$ 与 pH 的关系, 据此分析解答。

A. 由分析可知, 曲线①代表 $-\lg c(M^{2+})$ 与 pH 的关系, A 正确;

B. 由图象, $\text{pH}=7.0$ 时, $-\lg c(M^{2+})=3.0$, 则 $M(OH)_2$ 的 $K_{sp}=c(M^{2+})\cdot c^2(OH^-)=1\times 10^{-17}$, B 错误;

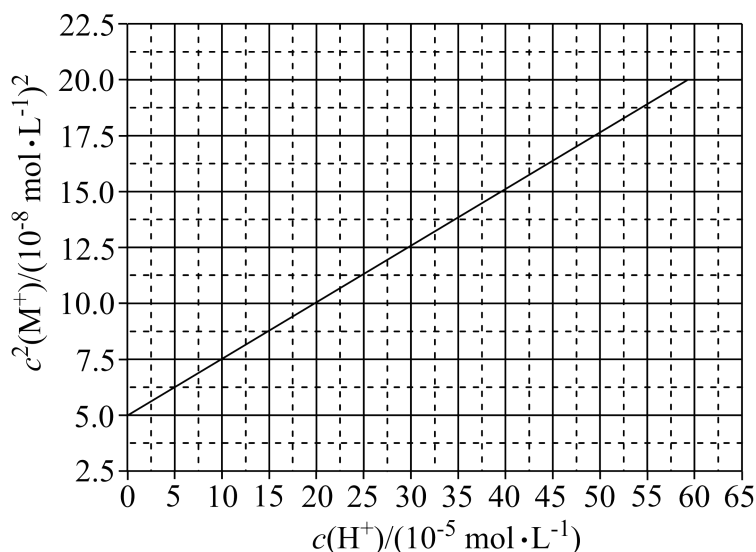
C. 向 $c(M^{2+})=0.1\text{mol/L}$ 的溶液中加入 NaOH 溶液至 $\text{pH}=9.0$, 根据图像, $\text{pH}=9.0$ 时, $c(M^{2+})$ 、 $c[M(OH)_4^{2-}]$ 均极小, 则体系中元素 M 主要以 $M(OH)_2(s)$ 存在, C 正确;

D. $c[M(OH)_4^{2-}]=0.1\text{mol/L}$ 的溶液中, 由于溶解平衡是少量的, 因此加入等体积的 0.4mol/L 的 HCl 后, 体系中元素 M 仍主要以 $M(OH)_4^{2-}$ 存在, D 错误;

答案选 BD。

【2021 年】

1. (2021·全国乙) HA 是一元弱酸, 难溶盐 MA 的饱和溶液中 $c^2(M^+)$ 随 $c(H^+)$ 而变化, M^+ 不发生水解。实验发现, 298K 时 $c^2(M^+)-c(H^+)$ 为线性关系, 如下图中实线所示。



下列叙述错误的是

- A. 溶液 $\text{pH} = 4$ 时, $c(\text{M}^+) < 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- B. MA 的溶度积 $K_{\text{sp}}(\text{MA}) = 5.0 \times 10^{-8}$
- C. 溶液 $\text{pH} = 7$ 时, $c(\text{M}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-) + c(\text{OH}^-)$
- D. HA 的电离常数 $K_{\text{a}}(\text{HA}) \approx 2.0 \times 10^{-4}$

【答案】C

【分析】

本题考查水溶液中离子浓度的关系, 在解题过程中要注意电荷守恒和物料守恒的应用, 具体见详解。

【详解】

A. 由图可知 $\text{pH} = 4$, 即 $c(\text{H}^+) = 10 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时, $c^2(\text{M}^+) = 7.5 \times 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{L}^2$,

$c(\text{M}^+) = \sqrt{7.5 \times 10^{-8}} \text{ mol/L} = \sqrt{7.5} \times 10^{-4} \text{ mol/L} < 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, A 正确;

B. 由图可知, $c(\text{H}^+) = 0$ 时, 可看作溶液中有较大浓度的 OH^- , 此时 A^- 的水解极大地被抑制,

溶液中 $c(\text{M}^+) = c(\text{A}^-)$, 则 $K_{\text{sp}}(\text{MA}) = c(\text{M}^+) \times c(\text{A}^-) = c^2(\text{M}^+) = 5.0 \times 10^{-8}$, B 正确;

C. 设调 pH 所用的酸为 H_nX , 则结合电荷守恒可知

$c(\text{M}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-) + c(\text{OH}^-) + nc(\text{X}^{n-})$, 题给等式右边缺阴离子部分 $nc(\text{X}^{n-})$, C 错误;

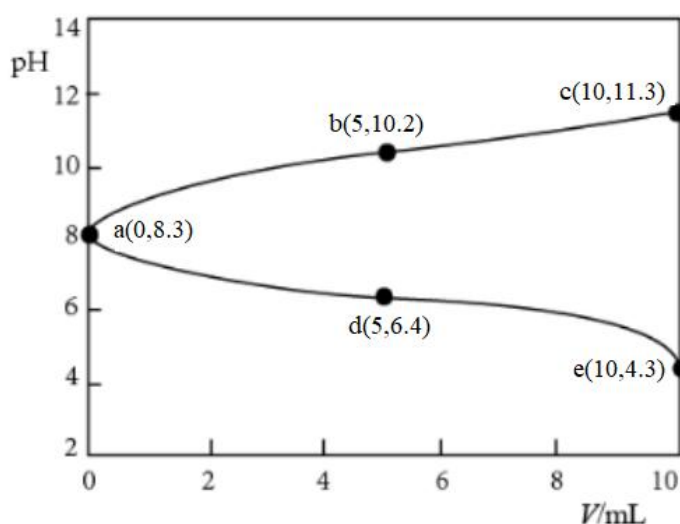
D. $K_a(\text{HA}) = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})}$ 当 $c(\text{A}^-) = c(\text{HA})$ 时, 由物料守恒知 $c(\text{A}^-) + c(\text{HA}) = c(\text{M}^+)$, 则

$c(\text{A}^-) = \frac{c(\text{M}^+)}{2}$, $K_{sp}(\text{MA}) = c(\text{M}^+) \times c(\text{A}^-) = \frac{c^2(\text{M}^+)}{2} = 5.0 \times 10^{-8}$, 则 $c^2(\text{M}^+) = 10 \times 10^{-8}$, 对应图得此时

溶液中 $c(\text{H}^+) = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_a(\text{HA}) = \frac{c(\text{H}^+) \times c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = c(\text{H}^+) \approx 2.0 \times 10^{-4}$, D 正确;

故选 C。

2. (2021·浙江) 取两份 $10 \text{ mL } 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaHCO_3 溶液, 一份滴加 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸, 另一份滴加 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液, 溶液的 pH 随加入酸(或碱)体积的变化如图。



下列说法不正确的是

A. 由 a 点可知: NaHCO_3 溶液中 HCO_3^- 的水解程度大于电离程度

B. $a \rightarrow b \rightarrow c$ 过程中: $c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$ 逐渐减小

C. $a \rightarrow d \rightarrow e$ 过程中: $c(\text{Na}^+) < c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$

D. 令 c 点的 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = x$, e 点的 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = y$, 则 $x > y$

【答案】C

【分析】

向 NaHCO_3 溶液中滴加盐酸, 溶液酸性增强, 溶液 pH 将逐渐减小, 向 NaHCO_3 溶液中滴加 NaOH 溶液, 溶液碱性增强, 溶液 pH 将逐渐增大, 因此 abc 曲线为向 NaHCO_3 溶液中滴加 NaOH 溶液, ade 曲线为向 NaHCO_3 溶液中滴加盐酸。

【详解】

A. a 点溶质为 NaHCO_3 , 此时溶液呈碱性, HCO_3^- 在溶液中电离使溶液呈酸性, HCO_3^- 在溶液中水解使溶液呈碱性, 由此可知, NaHCO_3 溶液中 HCO_3^- 的水解程度大于电离程度, 故 A 正确;

B. 由电荷守恒可知, $a \rightarrow b \rightarrow c$ 过程溶液中 $c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+)$, 滴加 NaOH 溶液的过程中 $c(\text{Na}^+)$ 保持不变, $c(\text{H}^+)$ 逐渐减小, 因此

$c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$ 逐渐减小, 故 B 正确;

C. 由物料守恒可知, a 点溶液中 $c(\text{Na}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 向 NaHCO_3 溶液中滴加盐酸过程中有 CO_2 逸出, 因此 $a \rightarrow d \rightarrow e$ 过程中 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 故 C 错误;

D. c 点溶液中 $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = (0.05 + 10^{-11.3}) \text{mol/L}$, e 点溶液体积增大 1 倍, 此时溶液中 $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = (0.025 + 10^{-4}) \text{mol/L}$, 因此 $x > y$, 故 D 正确;

综上所述, 说法不正确的是 C 项, 故答案为 C。

3. (2021·浙江) 某同学拟用 pH 计测定溶液 pH 以探究某酸 HR 是否为弱电解质。下列说法正确的是

A. 25°C 时, 若测得 $0.01 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaR}$ 溶液 $\text{pH}=7$, 则 HR 是弱酸

B. 25°C 时, 若测得 $0.01 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HR}$ 溶液 $\text{pH}>2$ 且 $\text{pH}<7$, 则 HR 是弱酸

C. 25°C 时, 若测得 HR 溶液 $\text{pH}=a$, 取该溶液 10.0mL , 加蒸馏水稀释至 100.0mL , 测得 $\text{pH}=b, b-a<1$, 则 HR 是弱酸

D. 25°C 时, 若测得 NaR 溶液 $\text{pH}=a$, 取该溶液 10.0mL , 升温至 50°C , 测得 $\text{pH}=b, a>b$, 则 HR 是弱酸

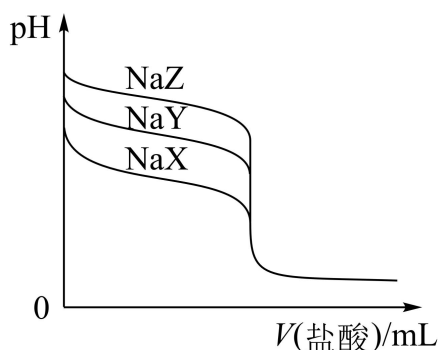
【答案】B

【详解】

- A. 25°C时, 若测得 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaR}$ 溶液 $\text{pH}=7$, 可知 NaR 为强酸强碱盐, 则 HR 为强酸, A 错误;
- B. 25°C时, 若测得 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HR}$ 溶液 $\text{pH}>2$ 且 $\text{pH}<7$, 可知溶液中 $c(\text{H}^+) < 0.01\text{mol/L}$, 所以 HR 未完全电离, HR 为弱酸, B 正确;
- C. 假设 HR 为强酸, 取 $\text{pH}=6$ 的该溶液 10.0mL , 加蒸馏水稀释至 100.0mL 测得此时溶液 $\text{pH}<7$, C 错误;
- D. 假设 HR 为强酸, 则 NaR 为强酸强碱盐, 溶液呈中性, 升温至 50°C , 促进水的电离, 水的离子积常数增大, pH 减小, D 错误;

答案为: B。

4. (2021·湖南) 常温下, 用 $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸分别滴定 20.00mL 浓度均为 $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 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 20.00mL 盐酸后, 再将三种溶液混合: $c(\text{X}^-) + c(\text{Y}^-) + c(\text{Z}^-) = c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-)$

【答案】C

【分析】

由图可知, 没有加入盐酸时, NaX、NaY、NaZ 溶液的 pH 依次增大, 则 HX、HY、HZ 三种一元弱酸的酸性依次减弱。

【详解】

A. 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；

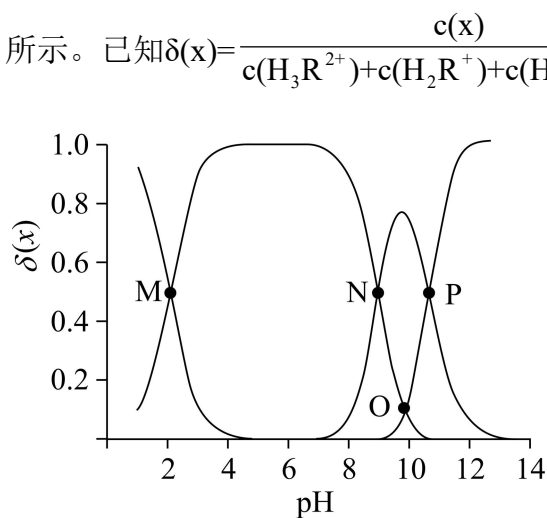
B. 弱酸的酸性越弱，电离常数越小，由分析可知，HX、HY、HZ 三种一元弱酸的酸性依次减弱，则三种一元弱酸的电离常数的大小顺序为 $K_a(\text{HX}) > K_a(\text{HY}) > K_a(\text{HZ})$ ，故 B 正确；

C. 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，则三种盐溶液中酸根的浓度大小顺序为 $c(\text{X}^-) > c(\text{Y}^-) > c(\text{Z}^-)$ ，故 C 错误；

D. 向三种盐溶液中分别滴加 20.00mL 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关系 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{X}^-) + c(\text{Y}^-) + c(\text{Z}^-) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$ ，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；

故选 C。

5. (2021·山东) 赖氨酸 $[\text{H}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COO}^-]$ ，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： $\text{H}_3\text{R}^{2+} \xrightleftharpoons{K_1} \text{H}_2\text{R}^+ \xrightleftharpoons{K_2} \text{HR} \xrightleftharpoons{K_3} \text{R}^-$ 。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 $\delta(x) = \frac{c(x)}{c(\text{H}_3\text{R}^{2+}) + c(\text{H}_2\text{R}^+) + c(\text{HR}) + c(\text{R}^-)}$ ，下列表述正确的是



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

B. M 点， $c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{R}^-) = 2c(\text{H}_2\text{R}^+) + c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$

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

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

【答案】CD

【分析】

向 H_3RCl_2 溶液中滴加 NaOH 溶液，依次发生离子反应： $\text{H}_3\text{R}^{2+} + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{R}^+ + \text{H}_2\text{O}$ 、

$\text{H}_2\text{R}^+ + \text{OH}^- = \text{HR} + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HR} + \text{OH}^- = \text{R}^- + \text{H}_2\text{O}$ ，溶液中 H_3R^{2+} 逐渐减小， H_2R^+ 和 HR 先增大

后减小， R^- 逐渐增大。 $K_1 = \frac{c(\text{H}_2\text{R}^+) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_3\text{R}^{2+})}$ ， $K_2 = \frac{c(\text{HR}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{R}^+)}$ ， $K_3 = \frac{c(\text{R}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HR})}$ ，M

点 $c(\text{H}_3\text{R}^{2+}) = c(\text{H}_2\text{R}^+)$ ，由此可知 $K_1 = 10^{-2.2}$ ，N 点 $c(\text{HR}) = c(\text{H}_2\text{R}^+)$ ，则 $K_2 = 10^{-9.1}$ ，P 点

$c(\text{HR}) = c(\text{R}^-)$ ，则 $K_3 = 10^{-10.8}$ 。

【详解】

A. $\frac{K_2}{K_1} = \frac{10^{-9.1}}{10^{-2.2}} = 10^{-6.9}$ ， $\frac{K_3}{K_2} = \frac{10^{-10.8}}{10^{-9.1}} = 10^{-1.7}$ ，因此 $\frac{K_2}{K_1} < \frac{K_3}{K_2}$ ，故 A 错误；

B. 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；

C. 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 $c(\text{H}^+) = \sqrt{K_2 \cdot K_3}$ ，溶液 $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = \frac{-\lg K_2 - \lg K_3}{2}$ ，故 C 正确；

D. 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

解和电离所产生微粒浓度，因此 $c(\text{Na}^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ ，故 D 正确；

综上所述，正确的是 CD，故答案为 CD。

【2020 年】

1. (2020·浙江卷) 下列物质在熔融状态下不导电的是()

A. NaOH

B. CaCl_2

C. HCl

D. K_2SO_4

【答案】C

【解析】 NaOH 属于离子化合物，其在熔融状态下能电离成自由移动的 Na^+ 和 OH^- ，故其在熔融状态下能导电，A 不符合题意； CaCl_2 属于离子化合物，其在熔融状态下能电离成自由移动的 Ca^{2+} 和 Cl^- ，故其在熔融状态下能导电，B 不符合题意； HCl 是共价化合物，其在熔融状态下不能电离成离子，故其在熔融状态下不导电，C 符合题意； K_2SO_4 属于离子化合物，其在熔

融状态下能电离成自由移动的 K^+ 和 SO_4^{2-} ，故其在熔融状态下能导电，D 不符合题意。综上所述，本题答案为 C。

2. (2020·浙江卷) 下列说法不正确的是()

- A. $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸中 $c(H^+) = 2.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- B. 将 KCl 溶液从常温加热至 80°C ，溶液的 pH 变小但仍保持中性
- C. 常温下，NaCN 溶液呈碱性，说明 HCN 是弱电解质
- D. 常温下，pH 为 3 的醋酸溶液中加入醋酸钠固体，溶液 pH 增大

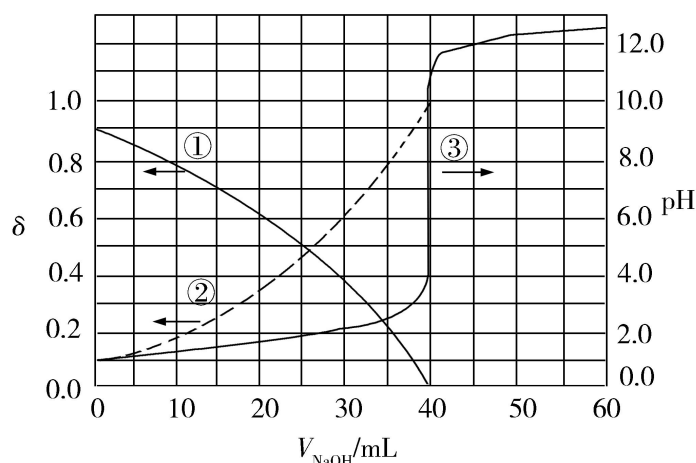
【答案】A

【解析】盐酸的浓度为 $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ ，完全电离，接近中性，溶剂水电离出的氢离子浓度的数量级与溶质 HCl 电离的氢离子浓度相差不大，则计算中氢离子浓度时，不能忽略水中的氢离子浓度，其数值应大于 $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ ，故 A 错误；KCl 溶液为中性溶液，常温下 $\text{pH}=7$ ，加热到 80°C 时，水的离子积 K_w 增大，对应溶液的氢离子浓度随温度升高会增大，pH 会减小，但溶液溶质仍为 KCl，则仍呈中性，故 B 正确；

NaCN 溶液显碱性，说明该溶质为弱酸强碱盐，即 CN^- 对应的酸 HCN 为弱电解质，故 C 正确；醋酸在溶液中会发生电离平衡： $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ ，向溶液中加入醋酸钠固体，根据同离子效应可知，该平衡会向生成弱电解质的方向（逆向）移动，使溶液中的氢离子浓度减小，pH 增大，故 D 正确。

3. (2020·新课标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 $0.2000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- C. HA^- 的电离常数 $K_a=1.0\times 10^{-2}$
- D. 滴定终点时，溶液中 $c(\text{Na}^+) < 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-)$

【答案】C

【解析】根据图像，曲线①代表的粒子的分布系数随着 NaOH 的滴入逐渐减小，曲线②代表的粒子的分布系数随着 NaOH 的滴入逐渐增大；当加入 40mLNaOH 溶液时，溶液的 pH 在中性发生突变，且曲线②代表的粒子达到最大值接近 1；没有加入 NaOH 时， pH 为 1，说明 H_2A 第一步完全电离，第二步部分电离，曲线①代表 $\delta(\text{HA}^-)$ ，曲线②代表 $\delta(\text{A}^{2-})$ ，根据反应

$2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{A} = \text{Na}_2\text{A} + 2\text{H}_2\text{O}$ ， $c(\text{H}_2\text{A}) = \frac{0.1000\text{mol/L} \times 40\text{mL}}{2 \times 20.00\text{mL}} = 0.1000\text{mol/L}$ ，据此分析作答。根据分

析，曲线①代表 $\delta(\text{HA}^-)$ ，曲线②代表 $\delta(\text{A}^{2-})$ ，A 错误；当加入 40.00mLNaOH 溶液时，溶液的 pH 发生突变，说明恰好完全反应，结合分析，根据反应 $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{A} = \text{Na}_2\text{A} + 2\text{H}_2\text{O}$ ， $c(\text{H}_2\text{A}) = \frac{0.1000\text{mol/L} \times 40\text{mL}}{2 \times 20.00\text{mL}} = 0.1000\text{mol/L}$ ，B 错误；由于 H_2A 第一步完全电离，则 HA^- 的起始浓度为

0.1000mol/L ，根据图像，当 $V_{\text{NaOH}}=0$ 时， HA^- 的分布系数为 0.9，溶液的 $\text{pH}=1$ ， A^{2-} 的分布系数为 0.1，则 HA^- 的电离平衡常数 $K_a = \frac{c(\text{A}^{2-}) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HA}^-)} = \frac{0.1000\text{mol/L} \times 0.1 \times 0.1000\text{mol/L}}{0.1000\text{mol/L} \times 0.9} \approx 1 \times 10^{-2}$ ，C 正

确；用酚酞作指示剂，酚酞变色的 pH 范围为 $8.2 \sim 10$ ，终点时溶液呈碱性， $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ ，溶液中的电荷守恒为 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{OH}^-)$ ，则 $c(\text{Na}^+) > 2c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-)$ ，D 错误；答案选 C。

4. (2020·江苏卷) 室温下，将两种浓度均为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液等体积混合，若溶液混合引起的体积变化可忽略，下列各混合溶液中微粒物质的量浓度关系正确的是

- A. $\text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ 混合溶液($\text{pH}=10.30$): $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-)$
- B. 氨水- NH_4Cl 混合溶液($\text{pH}=9.25$): $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{OH}^-)$
- C. $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$ 混合溶液($\text{pH}=4.76$):
- $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+)$

D. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{NaHC}_2\text{O}_4$ 混合溶液($\text{pH}=1.68$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为二元弱酸):

$$c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{Na}^+) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$$

【答案】AD

【解析】 NaHCO_3 水溶液呈碱性, 说明 HCO_3^- 的水解程度大于其电离程度, 等浓度的 NaHCO_3 和 Na_2CO_3 水解关系为: $\text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^-$, 溶液中剩余微粒浓度关系为: $c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-})$, CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 水解程度微弱, 生成的 OH^- 浓度较低, 由 NaHCO_3 和 Na_2CO_3 化学式可知, 该混合溶液中 Na^+ 浓度最大, 则混合溶液中微粒浓度大小关系为:

$c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-)$, 故 A 正确; 该混合溶液中电荷守恒为:

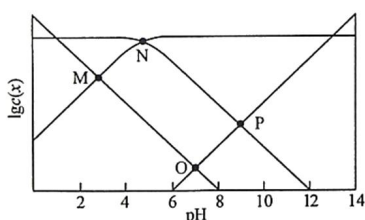
$c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$, 物料守恒为: $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{NH}_4^+) = 2c(\text{Cl}^-)$, 两式联立消去 $c(\text{Cl}^-)$ 可得: $c(\text{NH}_4^+) + 2c(\text{H}^+) = 2c(\text{OH}^-) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, 故 B 错误; 若不考虑溶液中相关微粒行为, 则 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{Na}^+)$, 该溶液呈酸性, 说明 CH_3COOH 电离程度大于 CH_3COONa 水解程度, 则溶液中微粒浓度关系为: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{H}^+)$, 故 C 错误; 该混合溶液中物料守恒为: $2c(\text{Na}^+) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, 电荷守恒为: $2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$, 两式相加可得:

$c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{Na}^+) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 故 D 正确; 综上所述, 浓度关系正确的是:

AD。

5. (2020·山东卷) 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 变化的关系如下图所示。 K_a 为 CH_3COOH 的电离常数, 下列说法正确的是



A. O 点时, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$

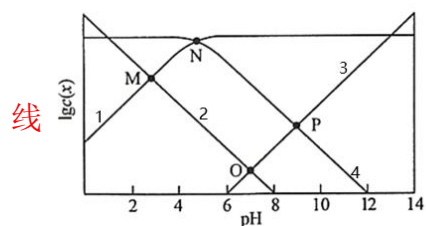
B. N 点时, $\text{pH} = -\lg K_a$

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

【答案】BC

【解析】根据图像分析可知, 随着 pH 的升高, 氢氧根离子和醋酸根离子浓度增大, 氢离子和醋酸离子浓度减小, 又 pH=7 的时候, 氢氧根离子浓度等于氢离子浓度, 故可推知, 图中各曲



代表的浓度分别是: 曲线 1 为 $\lg c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 随 pH 的变化曲线,

曲线 2 为 $\lg c(\text{H}^+)$ 随 pH 的变化曲线, 曲线 3 为 $\lg c(\text{OH}^-)$ 随 pH 的变化曲线, 曲线 4 为 $\lg c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 随 pH 的变化曲线, 据此结合水溶液的平衡分析作答。根据上述分析可知, O 点为曲线 2 和曲线 3 的交点, 对应的 pH=7, 应该得出的结论为: $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 故 A 错误; N 点为曲线 1 和曲线 4 的交点, $\lg c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \lg c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 即 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 因

$$K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}, \text{ 代入等量关系并变形可知 } \text{pH} = -\lg K_a, \text{ 故 B 正确;}$$

$c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0.1 \text{mol/L}$, 则 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0.1 \text{mol/L} - c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 又

$$K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}, \text{ 联立两式消去 } c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \text{ 并化简整理可得出,}$$

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0.1c(\text{H}^+)}{K_a + c(\text{H}^+)} \text{mol/L}, \text{ 故 C 正确; 醋酸根离子的水解平衡为: } \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$$

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$, pH 由 7 到 14 的变化过程中, 碱性不断增强, $c(\text{OH}^-)$ 不断增大, 则使不利于醋酸根离子的水解平衡, 会使其水解程度减小, 故 D 错误; 答案选 BC。

6. (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 $K_{sp}(\text{FeS}) > K_{sp}(\text{CuS})$

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

【答案】A

【解析】 HCOONa 和 NaF 的浓度相同, HCOONa 溶液的 pH 较大, 说明 HCOO^- 的水解程度较大, 根据越弱越水解, 因此甲酸的电离平衡常数较小, 即 $K_a(\text{HCOOH}) < K_a(\text{HF})$, 故 A 错误; 相同浓度的 CH_3COOH 和 CH_3COONa 两溶液等体积混合后 pH 约为 4.7, 此时溶液呈酸性, 氢离子浓度大于氢氧根浓度, 说明溶液中醋酸电离程度大于水解程度, 则醋酸根浓度大于钠离子浓度, 则溶液中 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 故 B 正确; CuS 的溶解度较小, 将 CuS 投入到稀硫酸溶液中, CuS 溶解平衡电离出的 S^{2-} 不足以与 H^+ 发生反应, 而将 FeS 投入到稀硫酸后可以得到 H_2S 气体, 说明 $K_{sp}(\text{FeS}) > K_{sp}(\text{CuS})$, 故 C 正确; 根据溶液中的物料守恒定律, $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}$ 溶液中所有含 S 元素的粒子的总物质的量的浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 即 $c(\text{S}^{2-})+c(\text{HS}^-)+c(\text{H}_2\text{S})=1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 故 D 正确; 综上所述, 答案为 A。

7. (2020·浙江卷) 常温下, 用 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水滴定 10mL 浓度均为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 CH_3COOH 的混合液, 下列说法不正确的是()

A. 在氨水滴定前, HCl 和 CH_3COOH 的混合液中 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$

B. 当滴入氨水 10mL 时, $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH})$

C. 当滴入氨水 20mL 时, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{H}^+) = c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}) + c(\text{OH}^-)$

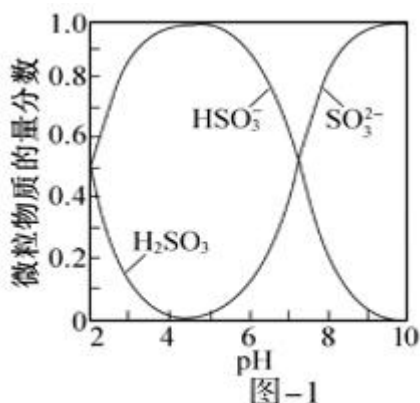
D. 当溶液呈中性时, 氨水滴入量大于 20mL , $c(\text{NH}_4^+) < c(\text{Cl}^-)$

【答案】D

【解析】未滴定时, 溶液溶质为 HCl 和 CH_3COOH , 且浓度均为 0.1mol/L , HCl 为强电解质, 完全电离, CH_3COOH 为弱电解质, 不完全电离, 故, $c(\text{Cl}^-) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, A 正确; 当滴入氨水 10mL 时, $n(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}) = n(\text{CH}_3\text{COOH})$, 则在同一溶液中 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, B 正确; 当滴入氨水 20mL 时, 溶液溶质为 NH_4Cl 和 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 质子守恒为 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{H}^+) = c(\text{NH}_4^+) + c(\text{OH}^-)$, C 正确; 当溶液为中性时, 电荷守恒为: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$, 因为溶液为中性, 则 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 故 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-)$, D 不正确。

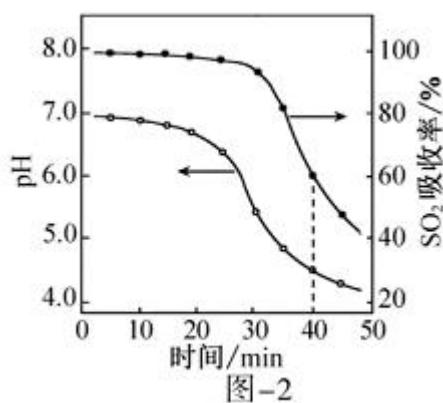
8. (2020·江苏卷) 吸收工厂烟气中的 SO_2 , 能有效减少 SO_2 对空气的污染。氨水、 ZnO 水悬浊液吸收烟气中 SO_2 后经 O_2 催化氧化, 可得到硫酸盐。

已知：室温下， ZnSO_3 微溶于水， $\text{Zn}(\text{HSO}_3)_2$ 易溶于水；溶液中 H_2SO_3 、 HSO_3^- 、 SO_3^{2-} 的物质的量分数随 pH 的分布如图-1 所示。



(1) 氨水吸收 SO_2 。向氨水中通入少量 SO_2 ，主要反应的离子方程式为_____；当通入 SO_2 至溶液 $\text{pH}=6$ 时，溶液中浓度最大的阴离子是_____ (填化学式)。

(2) ZnO 水悬浊液吸收 SO_2 。向 ZnO 水悬浊液中匀速缓慢通入 SO_2 ，在开始吸收的 40min 内， SO_2 吸收率、溶液 pH 均经历了从几乎不变到迅速降低的变化(见图-2)。溶液 pH 几乎不变阶段，主要产物是_____ (填化学式)； SO_2 吸收率迅速降低阶段，主要反应的离子方程式为_____。



(3) O_2 催化氧化。其他条件相同时，调节吸收 SO_2 得到溶液的 pH 在 4.5~6.5 范围内，pH 越低 SO_4^{2-} 生成速率越大，其主要原因是_____；随着氧化的进行，溶液的 pH 将_____ (填“增大”、“减小”或“不变”)。

【答案】 (1) $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 = 2\text{NH}_4^+ + \text{SO}_3^{2-}$ 或

$2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 = 2\text{NH}_4^+ + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ HSO_3^- (2) ZnSO_3

$\text{ZnSO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{HSO}_3^-$ 或 $\text{ZnO} + 2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{HSO}_3^-$ (3) 随着 pH 降低, HSO_3^- 浓度增大 减小

【解析】向氨水中通入少量的 SO_2 , 反应生成亚硫酸铵, 结合图像分析 pH=6 时溶液中浓度最大的阴离子; 通过分析 ZnO 吸收 SO_2 后产物的溶解性判断吸收率变化的原因; 通过分析 HSO_3^- 与氧气反应的生成物, 分析溶液 pH 的变化情况。

(1) 向氨水中通入少量 SO_2 时, SO_2 与氨水反应生成亚硫酸铵, 反应的离子方程式为 $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 = 2\text{NH}_4^+ + \text{SO}_3^{2-}$ (或 $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 = 2\text{NH}_4^+ + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$) ; 根据图-1 所示, pH=6 时, 溶液中不含有亚硫酸, 仅含有 HSO_3^- 和 SO_3^{2-} , 根据微粒物质的量分数曲线可以看出溶液中阴离子浓度最大的是 HSO_3^- ;

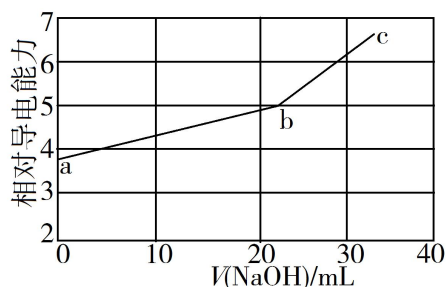
(2) 反应开始时, 悬浊液中的 ZnO 大量吸收 SO_2 , 生成微溶于水的 ZnSO_3 , 此时溶液 pH 几乎不变; 一旦 ZnO 完全反应生成 ZnSO_3 后, ZnSO_3 继续吸收 SO_2 生成易溶于水的 $\text{Zn}(\text{HSO}_3)_2$, 此时溶液 pH 逐渐变小, SO_2 的吸收率逐渐降低, 这一过程的离子方程式为



(3) HSO_3^- 可以经氧气氧化生成 SO_4^{2-} , 这一过程中需要调节溶液 pH 在 4.5~6.5 的范围内, pH 越低, 溶液中的 HSO_3^- 的浓度越大, 使得催化氧化过程中反应速率越快; 随着反应的不进行, 大量的 HSO_3^- 反应生成 SO_4^{2-} , 反应的离子方程式为 $2\text{HSO}_3^- + \text{O}_2 = 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$, 随着反应的不进行, 有大量的氢离子生成, 导致氢离子浓度增大, 溶液 pH 减小。

【2019 年】

1. [2019 新课标 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



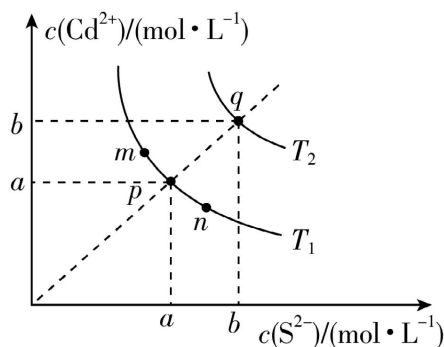
- A. 混合溶液的导电能力与离子浓度和种类有关
- B. Na^+ 与 A^{2-} 的导电能力之和大于 HA^- 的
- C. b 点的混合溶液 pH=7

D. c 点的混合溶液中, $c(\text{Na}^+) > c(\text{K}^+) > c(\text{OH}^-)$

【答案】C

【解析】向邻苯二甲酸氢钾溶液中加入氢氧化钠溶液, 两者反应生成邻苯二甲酸钾和邻苯二甲酸钠, 溶液中 Na^+ 和 A^{2-} 的浓度增大。由图像可知, 溶液导电性增强, 说明导电能力与离子浓度和种类有关, A 正确; a 点和 b 点 K^+ 的物质的量相同, K^+ 的物质的量浓度变化不明显, HA^- 转化为 A^{2-} , b 点导电性强于 a 点, 说明 Na^+ 和 A^{2-} 的导电能力强于 HA^- , B 正确; b 点邻苯二甲酸氢钾溶液与氢氧化钠溶液恰好完全反应生成邻苯二甲酸钾和邻苯二甲酸钠, 邻苯二甲酸钾为强碱弱酸盐, A^{2-} 在溶液中水解使溶液呈碱性, 溶液 $\text{pH} > 7$, C 错误; b 点邻苯二甲酸氢钾溶液与氢氧化钠溶液恰好完全反应生成等物质的量的邻苯二甲酸钾和邻苯二甲酸钠, 溶液中 $c(\text{Na}^+)$ 和 $c(\text{K}^+)$ 相等, c 点是继续加入氢氧化钠溶液后, 得到邻苯二甲酸钾、邻苯二甲酸钠、氢氧化钠的混合溶液, 则溶液中 $c(\text{Na}^+) > c(\text{K}^+)$, 由图可知, a 点到 b 点加入氢氧化钠溶液的体积大于 b 点到 c 点加入氢氧化钠溶液的体积, 则溶液中 $c(\text{K}^+) > c(\text{OH}^-)$, 溶液中三者大小顺序为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{K}^+) > c(\text{OH}^-)$, D 正确。

2. [2019 新课标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: $K_{\text{sp}}(\text{m}) = K_{\text{sp}}(\text{n}) < K_{\text{sp}}(\text{p}) < K_{\text{sp}}(\text{q})$
- 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

【答案】B

【解析】 CdS 在水中存在沉淀溶解平衡: $\text{CdS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$, 其溶度积 $K_{\text{sp}} = c(\text{Cd}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-})$, 在饱和溶液中, $c(\text{Cd}^{2+}) = c(\text{S}^{2-})$, 结合图象可以看出, 图中 a 和 b 分别表示 T_1 和 T_2 温度下 CdS 的溶解度, A 正确; CdS 的沉淀溶解平衡中的溶度积受温度影响, m、n 和 p

点均在温度为 T_1 条件下所测的对应离子浓度，则其溶度积相同，B 错误；m 点达到沉淀溶解平衡，向其中加入硫化钠后，平衡向逆反应方向移动， $c(\text{Cd}^{2+})$ 减小， $c(\text{S}^{2-})$ 增大，溶液组成由 m 沿 mnp 向 p 方向移动，C 正确；从图象中可以看出，随着温度的升高，离子浓度增大，说明 $\text{CdS}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq})$ 为吸热反应，则温度降低时，q 点对应饱和溶液的溶解度下降，溶液中的 $c(\text{Cd}^{2+})$ 与 $c(\text{S}^{2-})$ 同时减小，会沿 qp 线向 p 点方向移动，D 正确。

3. [2019新课标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

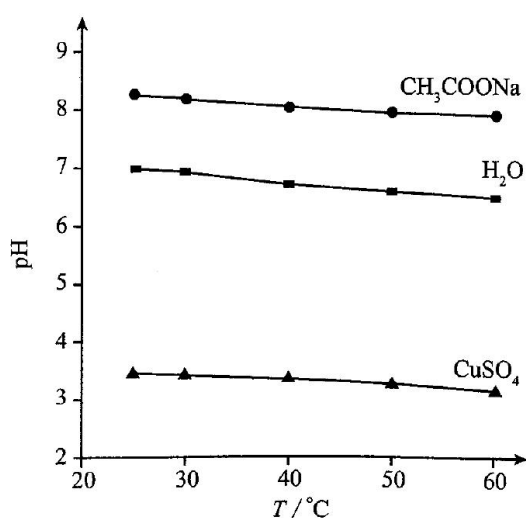
- A. 每升溶液中的 H^+ 数目为 $0.02N_A$
- B. $c(\text{H}^+) = c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) + 2c(\text{HPO}_4^{2-}) + 3c(\text{PO}_4^{3-}) + c(\text{OH}^-)$
- C. 加水稀释使电离度增大，溶液 pH 减小
- D. 加入 NaH_2PO_4 固体，溶液酸性增强

【答案】B

【解析】常温下 $\text{pH}=2$ ，则溶液中氢离子浓度是 0.01mol/L ，因此每升溶液中 H^+ 数目为 $0.01N_A$ ，A 错误；

根据电荷守恒可知，B 正确；加水稀释促进电离，电离度增大，但氢离子浓度减小， pH 增大，C 错误；加入 NaH_2PO_4 固体， H_2PO_4^- 浓度增大，抑制磷酸的电离，溶液的酸性减弱，D 错误。

4. [2019北京] 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



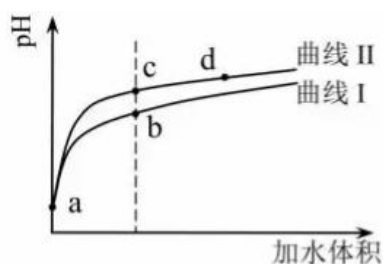
- A. 随温度升高，纯水中 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
- B. 随温度升高， CH_3COONa 溶液的 $c(\text{OH}^-)$ 减小

- 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

【答案】C

【解析】水的电离为吸热过程, 升高温度, 平衡向着电离方向移动, 水中 $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K_w$ 减小, 故 pH 减小, 但 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 故 A 不符合题意; 水的电离为吸热过程, 升高温度, 促进水的电离, 所以 $c(\text{OH}^-)$ 增大, 醋酸根水解为吸热过程, $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$, 升高温度促进盐类水解, 所以 $c(\text{OH}^-)$ 增大, 故 B 不符合题意; 升高温度, 促进水的电离, 故 $c(\text{H}^+)$ 增大; 升高温度, 促进铜离子水解 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$, 故 $c(\text{H}^+)$ 增大, 两者共同作用使 pH 发生变化, 故 C 符合题意; 盐类水解为吸热过程, 升高温度促进盐类水解, 故 D 不符合题意。

5. [2019 天津]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

【答案】C

【解析】由图可知, 稀释相同的倍数, II 的变化大, 则 II 的酸性比 I 的酸性强, II 代表 HNO_2 , I 代表 CH_3COOH , A 错误; 酸抑制水电离, b 点 pH 小, 酸性强, 对水电离抑制程度大, B 错误; II 代表 HNO_2 , $\frac{c(\text{HNO}_2)c(\text{OH}^-)}{c(\text{NO}_2^-)} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HNO}_2)c(\text{OH}^-)}{[c(\text{H}^+) \cdot c(\text{NO}_2^-)]} = \frac{K_w}{K(\text{HNO}_2)}$,

k_w 为水的离子积常数, $k(\text{HNO}_2)$ 为 HNO_2 的电离常数, 这些常数只与温度有关, 温度不变, 则不变, C 正确; 体积和 pH 均相同的 HNO_2 和 CH_3COOH 溶液, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{HNO}_2)$, 分别滴加同浓度的 NaOH 溶液至恰好中和, CH_3COOH 消耗的氢氧化钠溶液体积多, HNO_2 消耗的 NaOH 少, 故 D 错误。

6. [2019江苏]室温下, 反应 $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ 的平衡常数 $K = 2.2 \times 10^{-8}$ 。将 NH_4HCO_3 溶液和氨水按一定比例混合, 可用于浸取废渣中的 ZnO 。若溶液混合引起的体积变化可忽略, 室温时下列指定溶液中微粒物质的量浓度关系正确的是

- A. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水: $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$
- B. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{HCO}_3$ 溶液($\text{pH} > 7$): $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$
- C. $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{HCO}_3$ 溶液等体积混合: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-})$
- D. $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{HCO}_3$ 溶液等体积混合: $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-) = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{H}^+)$

【答案】BD

【解析】 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 属于弱碱, 部分电离, 氨水中存在的电离平衡有: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, 所以 $c(\text{OH}^-) > c(\text{NH}_4^+)$, A 错误; NH_4HCO_3 溶液显碱性, 说明 HCO_3^- 的水解程度大于 NH_4^+ 的水解, 所以 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{HCO}_3^-)$, HCO_3^- 水解: $\text{H}_2\text{O} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$, NH_4^+ 水解: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$, 前者水解程度大且水解都是微弱的, 则 $c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, B 正确; 由物料守恒, $n(\text{N}):n(\text{C}) = 2:1$, 则有 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 2[c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-})]$, C 错误; 由物料守恒, $n(\text{N}):n(\text{C}) = 4:1$, 则有 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 4[c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-})]$ ①; 电荷守恒有: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$ ②; 结合①②消去 $c(\text{NH}_4^+)$ 得: $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + 4c(\text{H}_2\text{CO}_3) + 3c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-})$ ③, $0.2 \text{ mol/L} \text{NH}_4\text{HCO}_3$ 与 0.6 mol/L 氨水等体积混合后瞬间 $c(\text{NH}_4\text{HCO}_3) = 0.1 \text{ mol/L}$, 由碳守恒有, $c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) = 0.1 \text{ mol/L}$ ④, 将③等式两边各加一个 $c(\text{CO}_3^{2-})$, 则有

$c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})+c(\text{OH}^-)+c(\text{CO}_3^{2-})=c(\text{H}^+)+c(\text{H}_2\text{CO}_3)+3c(\text{H}_2\text{CO}_3)+3c(\text{HCO}_3^-)+3c(\text{CO}_3^{2-})$ ，将④带入③中得， $c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})+c(\text{OH}^-)+c(\text{CO}_3^{2-})=c(\text{H}^+)+c(\text{H}_2\text{CO}_3)+0.3\text{mol/L}$ ，故 D 正确；故选 BD。

7. [2019 浙江选考]室温下，取 20 mL $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 某二元酸 H_2A ，滴加 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 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

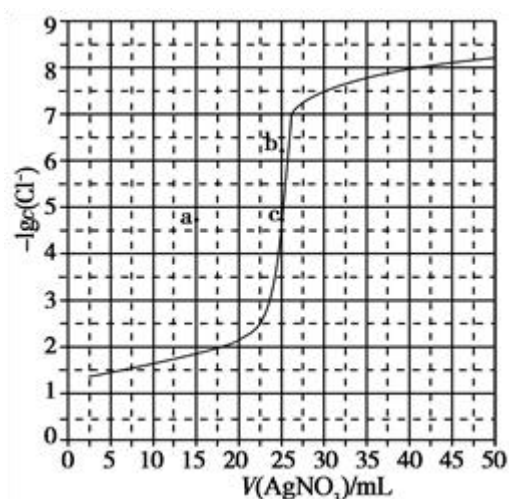
- A. $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2A 溶液中有 $c(\text{H}^+)-c(\text{OH}^-)-c(\text{A}^{2-})=0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- B. 当滴加至中性时，溶液中 $c(\text{Na}^+)=c(\text{HA}^-)+2c(\text{A}^{2-})$ ，用去 NaOH 溶液的体积小于 10 mL
- C. 当用去 NaOH 溶液体积 10 mL 时，溶液的 $\text{pH}<7$ ，此时溶液中有 $c(\text{A}^{2-})=c(\text{H}^+)-c(\text{OH}^-)$
- D. 当用去 NaOH 溶液体积 20 mL 时，此时溶液中有 $c(\text{Na}^+)=2c(\text{HA}^-)+2c(\text{A}^{2-})$

【答案】B

【解析】 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{A}$ 溶液存在电荷守恒，其关系为 $c(\text{H}^+)=c(\text{OH}^-)+2c(\text{A}^{2-})+c(\text{HA}^-)$ ，因而 $c(\text{H}^+)-c(\text{OH}^-)-c(\text{A}^{2-})=c(\text{A}^{2-})+c(\text{HA}^-)=0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，A 正确；若 NaOH 用去 10ml，反应得到 NaHA 溶液，由于 $\text{HA}^-\rightleftharpoons\text{H}^++\text{A}^{2-}$ ，溶液显酸性，因而滴加至中性时，需要加入超过 10ml 的 NaOH 溶液，B 错误；当用去 NaOH 溶液体积 10 mL 时，得到 NaHA 溶液，溶液的 $\text{pH}<7$ ，存在质子守恒，其关系为 $c(\text{A}^{2-})=c(\text{H}^+)-c(\text{OH}^-)$ ，C 正确；当用去 NaOH 溶液体积 20 mL 时，得到 Na_2A 溶液，根据物料守恒有： $c(\text{Na}^+)=2c(\text{HA}^-)+2c(\text{A}^{2-})$ ，D 正确。

【2018 年】

1. (2018 年全国卷Ⅲ) 用 $0.100\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 滴定 $50.0\text{ mL } 0.0500\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 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 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$ 的数量级为 10^{-10}
- B. 曲线上各点的溶液满足关系式 $c(\text{Ag}^+)\cdot c(\text{Cl}^-)=K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$
- C. 相同实验条件下，若改为 $0.0400\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 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

【答案】C

【解析】本题应该从题目所给的图入手, 寻找特定数据判断题目中的沉淀滴定的具体过程。注意: 横坐标是加入的硝酸银溶液的体积, 纵坐标是氯离子浓度的负对数。选取横坐标为 50mL 的点, 此时向 50mL 0.05 mol/L 的 Cl^- 溶液中, 加入了 50mL 0.1 mol/L 的 AgNO_3 溶液, 所以计算出此时溶液中过量的 Ag^+ 浓度为 0.025 mol/L (按照银离子和氯离子 1:1 沉淀, 同时不要忘记溶液体积变为原来 2 倍), 由图示得到此时 Cl^- 约为 $1 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ (实际稍小), 所以 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$ 约为 $0.025 \times 10^{-8} = 2.5 \times 10^{-10}$, 所以其数量级为 10^{-10} , A 正确。由于 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$ 极小, 所以向溶液滴加硝酸银就会有沉淀析出, 溶液一直是氯化银的饱和溶液, 所以 $c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$, B 正确。滴定的过程是用硝酸银滴定氯离子, 所以滴定的终点应该由原溶液中氯离子的物质的量决定, 将 50mL 0.05 mol/L 的 Cl^- 溶液改为 50mL 0.04 mol/L 的 Cl^- 溶液, 此时溶液中的氯离子的物质的量是原来的 0.8 倍, 所以滴定终点需要加入的硝酸银的量也是原来的 0.8 倍, 因此应该由 c 点的 25mL 变为 $25 \times 0.8 = 20 \text{ mL}$, 而 a 点对应的是 15mL, C 错误。卤化银从氟化银到碘化银的溶解度应该逐渐减小, 所以 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$ 应该大于 $K_{\text{sp}}(\text{AgBr})$, 将 50mL 0.05 mol/L 的 Cl^- 溶液改为 50mL 0.05 mol/L 的 Br^- 溶液, 这是将溶液中的氯离子换为等物质的量的溴离子, 因为银离子和氯离子或溴离子都是 1:1 沉淀的, 所以滴定终点的横坐标不变, 但是因为溴化银更难溶, 所以终点时, 溴离子的浓度应该比终点时氯离子的浓度更小, 所以有可能由 a 点变为 b 点, D 正确。

2. (2018 年北京卷) 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/ $^{\circ}\text{C}$	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

【答案】C

【解析】 Na_2SO_3 属于强碱弱酸盐， SO_3^{2-} 存在水解平衡： $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$ 、 $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{OH}^-$ ，A 正确；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，说明实验过程中部分 Na_2SO_3 被氧化成 Na_2SO_4 ，①与④温度相同，④与①对比， SO_3^{2-} 浓度减小，溶液中 $c(\text{OH}^-)$ ，④的 pH 小于①，即④的 pH 与①不同，是由于 SO_3^{2-} 浓度减小造成的，B 正确；盐类水解为吸热过程，①→③的过程，升高温度 SO_3^{2-} 水解平衡正向移动， $c(\text{SO}_3^{2-})$ 减小，水解平衡逆向移动，温度和浓度对水解平衡移动方向的影响相反，C 错误； K_w 只与温度有关，①与④温度相同， K_w 值相等 D 正确。

3. (2018 年天津卷) 由下列实验及现象推出的相应结论正确的是

实验	现象	结论
A. 某溶液中滴加 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液	产生蓝色沉淀	原溶液中有 Fe^{2+} ，无 Fe^{3+}
B. 向 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ 溶液中通入 CO_2	溶液变浑浊	酸性： $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
C. 向含有 ZnS 和 Na_2S 的悬浊液中滴加 CuSO_4 溶液	生成黑色沉淀	$K_{\text{sp}}(\text{CuS}) < K_{\text{sp}}(\text{ZnS})$
D. ①某溶液中加入 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 ②再加足量盐酸	①产生白色沉淀 ②仍有白色沉淀	原溶液中有 SO_4^{2-}

A. A B. B C. C D. D

【答案】B

【解析】某溶液中滴加 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液，产生蓝色沉淀，说明溶液中有 Fe^{2+} ，但是无法证明是否有 Fe^{3+} ，A 错误。向 $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ 溶液中通入 CO_2 ，溶液变浑浊，说明生成了苯酚，根据强酸制弱酸的原则，得到碳酸的酸性强于苯酚，B 正确。向含有 ZnS 和 Na_2S 的悬浊液中滴加 CuSO_4 溶液，虽然有 ZnS 不溶物，但是溶液中还有 Na_2S ，加入硫酸铜溶液以后， Cu^{2+} 一定与溶液中的 S^{2-} 反应得到黑色的 CuS 沉淀，不能证明发生了沉淀转化，C 错误。向溶液中加入硝酸钡溶液，得到白色沉淀（有很多可能），再加入盐酸时，溶液中就会同时存在硝酸钡电离的硝酸根和盐酸电离的氢离子，溶液具有硝酸的强氧化性。如果上一步得到的是亚硫酸钡沉淀，此步就会被氧化为硫酸钡沉淀，依然不溶，则无法证明原溶液有硫酸根离子，D 错误。

4. (2018 年天津卷) 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,

$[\delta = \frac{c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{c_{\text{总}}(\text{含P元素的粒子})}]$ 下列有关 LiH_2PO_4 溶液的叙述正确的是

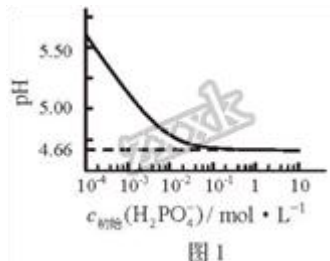


图 1

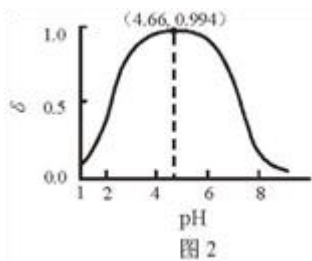


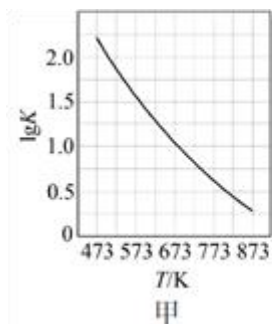
图 2

- 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-} 、 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

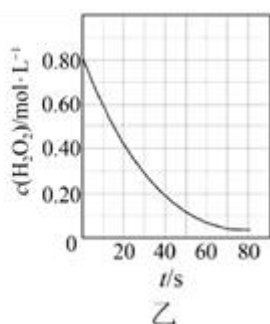
【答案】D

【解析】 溶液中存在 H_2PO_4^- 的电离平衡和水解平衡, 存在 HPO_4^{2-} 的电离平衡, 存在水的电离平衡, 所以至少存在 4 个平衡, A 错误。含 P 元素的粒子有 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 和 H_3PO_4 , B 错误。从图 1 中得到随着 $c_{\text{初始}}(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ 增大, 溶液的 pH 不过从 5.5 减小到 4.66, 谈不上明显变小, 同时达到 4.66 的 pH 值以后就不变了, C 错误。由图 2 得到, pH=4.66 的时候, $\delta=0.994$, 即溶液中所有含 P 的成分中 H_2PO_4^- 占 99.4%, 所以此时 H_3PO_4 几乎全部转化为 LiH_2PO_4 , D 正确。

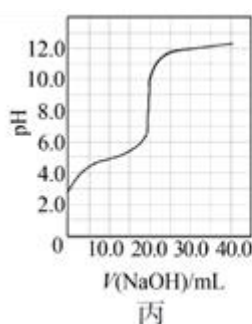
5. (2018 年江苏卷) 根据下列图示所得出的结论不正确的是



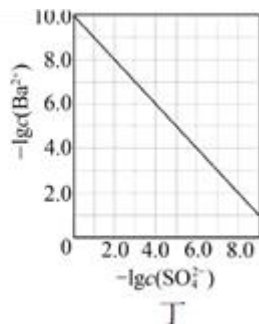
甲



乙



丙



丁

- A. 图甲是 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 的平衡常数与反应温度的关系曲线, 说明该反应的 $\Delta H < 0$
- B. 图乙是室温下 H_2O_2 催化分解放出氧气的反应中 $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 随反应时间变化的曲线, 说明随着反应的进行 H_2O_2 分解速率逐渐减小

C. 图丙是室温下用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液滴定 $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 某一元酸 HX 的滴定曲线, 说明 HX 是一元强酸

D. 图丁是室温下用 Na_2SO_4 除去溶液中 Ba^{2+} 达到沉淀溶解平衡时, 溶液中 $c(\text{Ba}^{2+})$ 与 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 的关系曲线, 说明溶液中 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 越大 $c(\text{Ba}^{2+})$ 越小

【答案】C

【解析】升高温度, $\lg K$ 减小, 平衡向逆反应方向移动, 逆反应为吸热反应, 正反应为放热反应, 该反应的 $\Delta H < 0$, A 正确; 根据图像, 随着时间的推移, $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 变化趋于平缓, 随着反应的进行 H_2O_2 分解速率逐渐减小, B 正确; 根据图像, 没有滴入 NaOH 溶液时, 0.1000 mol/L HX 溶液的 $\text{pH} > 1$, HX 为一元弱酸, C 错误; 根据图像可见横坐标越小, 纵坐标越大, $-\lg c(\text{SO}_4^{2-})$ 越小, $-\lg c(\text{Ba}^{2+})$ 越大, 说明 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 越大 $c(\text{Ba}^{2+})$ 越小, D 正确。

6. (2018 年江苏卷) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为二元弱酸, $K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 5.4 \times 10^{-2}$, $K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 5.4 \times 10^{-5}$, 设 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中 $c(\text{总}) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 。室温下用 NaOH 溶液滴定 $25.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液至终点。滴定过程得到的下列溶液中微粒的物质的量浓度关系一定正确的是

A. $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液: $c(\text{H}^+) = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-) - c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$

B. $c(\text{Na}^+) = c(\text{总})$ 的溶液: $c(\text{Na}^+) > c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{H}^+)$

C. $\text{pH} = 7$ 的溶液: $c(\text{Na}^+) = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) - c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$

D. $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{总})$ 的溶液: $c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) = 2c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$

【答案】AD

【解析】 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中的电荷守恒为 $c(\text{H}^+) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中 $0.1000 \text{ mol/L} = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, 两式整理得 $c(\text{H}^+) = 0.1000 \text{ mol/L} - c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, A 正确; $c(\text{Na}^+) = c(\text{总})$ 时溶液中溶质为 NaHC_2O_4 , HC_2O_4^- 既存在电离平衡又存在水解平衡, HC_2O_4^- 水解的离子方程式为 $\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{OH}^-$, HC_2O_4^- 水解常数

$$K_h = \frac{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)} = \frac{c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_w}{K_{a1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = \frac{1 \times 10^{-14}}{5.4 \times 10^{-2}} = 1.85 \times 10^{-13} \ll K_{a2}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4),$$

HC_2O_4^- 的电离程度大于水解程度, 则 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, B 错误; 滴入 NaOH 溶液后, 溶液中的电荷守恒为 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 室温 $\text{pH} = 7$ 即 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 则 $c(\text{Na}^+) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{总}) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) - c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, 由于溶液体积变大, $c(\text{总}) < 0.1000 \text{ mol/L}$, $c(\text{Na}^+) < 0.1000 \text{ mol/L} + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) - c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, C 错误; $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{总})$ 时溶液中溶质为 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 溶液中的电荷守恒为 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 物料守恒为 $c(\text{Na}^+) = 2[c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})]$, 两式整理得 $c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+) = 2c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$, D

正确；答案选 AD。

