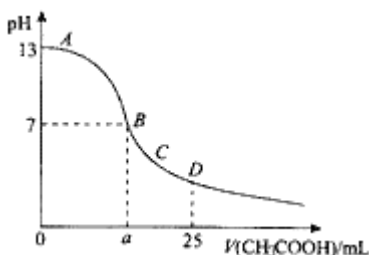


培优点十八 电解质溶液中离子浓度的关系

一. 电解质溶液中离子浓度的关系

1. 物料守恒

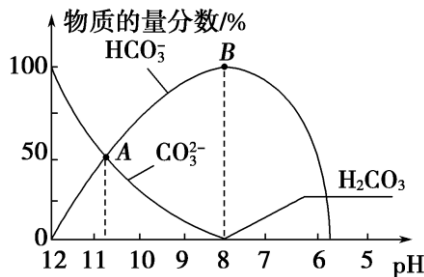
典例 1. 在 25mL 0.1mol/L NaOH 溶液中逐滴加入 0.2mol/L CH_3COOH 溶液, 曲线如图所示, 下列有关离子浓度关系的比较, 正确的是 ()



- A. A、B 之间任意一点, 溶液中一定都有 $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$
- B. B 点, $a > 12.5$, 且有 $c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$
- C. C 点: $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
- D. D 点: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2c(\text{Na}^+)$

2. 电荷守恒

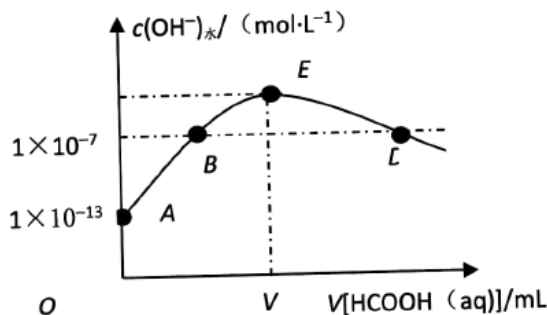
典例 2. 常温下, 在 10mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液中逐滴加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液, 溶液的 pH 逐渐降低, 此时溶液中含碳微粒的物质的量分数变化如图所示(CO_2 因逸出未画出, 忽略因气体逸出引起的溶液体积变化), 下列说法正确的是 ()



- A. 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液中: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-)$
- B. 当溶液的 pH 为 7 时, 溶液的总体积为 20 mL
- C. 在 B 点所示的溶液中, 浓度最大的阳离子是 Na^+
- D. 在 A 点所示的溶液中: $c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

3. 质子守恒

典例 3. 298K 时, 向 20mL $c \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCOOH 溶液, 混合溶液中水电离的氢氧根离子浓度与滴加甲酸(弱酸)溶液体积(V)的关系如图所示。下列说法正确的是 ()



- A. 上述 KOH 溶液的浓度 $c = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- B. B 点对应的溶液中: $c(\text{K}^+) = c(\text{HCOO}^-)$
- C. E 点对应的溶液中: $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+) = c(\text{HCOOH})$
- D. 若 D 点对应的甲酸溶液体积为 $V_1 \text{ mL}$, 则 HCOOH 电离平衡常数 $K_a = \frac{20}{(V_1 - 20) \times 10^7}$

4. 离子浓度大小比较

典例 4. 下列叙述中不正确的是 ()

- A. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4HS 溶液中有: $c(\text{NH}_4^+) < c(\text{HS}^-) + c(\text{S}^{2-}) + c(\text{H}_2\text{S})$
- B. 25℃时, 将 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水与 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸等体积混合后, $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-)$, 则 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离常数为 $\frac{10^{-9}}{a - 0.01}$
- C. 等浓度的 HCN 和 NaCN 混合溶液中有: $2c(\text{Na}^+) = c(\text{CN}^-) + c(\text{HCN})$
- D. 等 pH 的① $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液 ② NH_4HSO_4 溶液 ③ NH_4Cl 溶液中, $c(\text{NH}_4^+)$ 的大小关系: ①>③>②

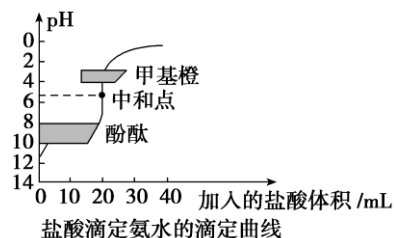
二. 对点增分集训

1. 某二元酸(H_2A)在水中的电离方程式为: $\text{H}_2\text{A} = \text{H}^+ + \text{HA}^-$, $\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^{2-}$ ($K_a = 1.0 \times 10^{-2}$), 下列说法正确的是 ()

- A. 在 0.1 mol/L 的 H_2A 溶液中, $c(\text{H}^+) = 0.2 \text{ mol/L}$
- B. 在 0.1 mol/L 的 Na_2A 溶液中, $c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{H}_2\text{A}) = 0.1 \text{ mol/L}$
- C. 0.1 mol/L 的 NaHA 溶液中离子浓度为: $c(\text{Na}^+) > c(\text{HA}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{A}^{2-}) > c(\text{OH}^-)$

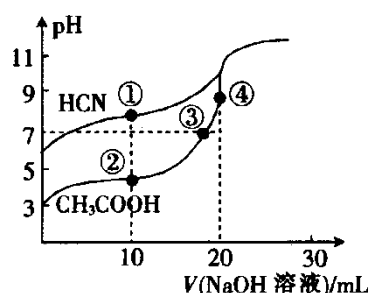
D. 分别将浓度均为 0.1mol/L 的 NaHA 和 Na_2A 溶液等体积混合, 其 pH 一定大于 7

2. $20\text{mL } 0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水用 $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸滴定, 滴定曲线如图, 下列说法正确的是 ()



- A. 该中和滴定适宜用酚酞作指示剂
- B. 两者恰好中和时, 溶液的 $\text{pH} = 7$
- C. 达到滴定终点时, 溶液中: $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})$
- D. 当滴入盐酸达 30mL 时, 溶液中 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$

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

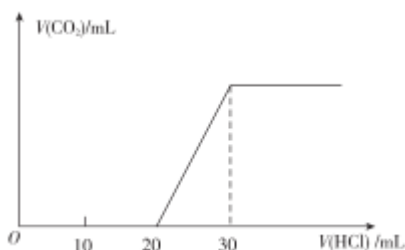


- A. 点①和点②所示溶液中: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) < c(\text{CN}^-)$
- B. 点④所示溶液中: $c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+)$
- C. 点①和点②所示溶液中: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) - c(\text{CN}^-) = c(\text{HCN}) - c(\text{CH}_3\text{COOH})$
- D. 点③所示溶液中: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{H}^+)$

4. 常温下甲酸(HCOOH)、苯甲酸($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$)、碳酸的电离常数如表所示, 下列各选项正确的是 ()

物质	甲酸	苯甲酸	碳酸
电离常数	1.8×10^{-4}	6.28×10^{-5}	$\text{K}_{\text{a}1} = 4.45 \times 10^{-7}$ $\text{K}_{\text{a}2} = 4.7 \times 10^{-11}$

- A. 25℃时 1mol/L 的 HCOONa 溶液中阴离子总浓度大于 1mol/L 的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ 溶液
- B. 25℃时等体积、相同 pH 的甲酸和苯甲酸溶液中投入足量锌粉，前者产生氢气的量大
- C. 1mol/L 的甲酸溶液中粒子浓度关系是： $c(\text{H}^+) > c(\text{HCOO}^-) > c(\text{HCOOH}) > c(\text{OH}^-)$
- D. 向 Na_2CO_3 溶液中加入过量苯甲酸溶液发生反应的离子方程式是： $\text{CO}_3^{2-} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} = \text{HCO}_3^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$
5. 向 20mL NaOH 溶液中逐渐通入一定量的 CO_2 。随后取此溶液 10mL，逐滴加入 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液，产生的 CO_2 气体体积与所加入的盐酸的体积之间的关系如图所示（不考虑 CO_2 溶解），下列说法正确的是（ ）



- A. $V(\text{HCl}) = 5\text{mL}$ 时，溶液中 $c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-)$
- B. $V(\text{HCl}) = 20\text{mL}$ 时， $c(\text{CO}_3^{2-}) + 2c(\text{HCO}_3^-) + 3c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$
- C. $V(\text{HCl}) = 25\text{mL}$ 时， $6c(\text{Na}^+) = 5c(\text{Cl}^-)$
- D. $V(\text{HCl}) = 20\text{mL}$ 到 $V(\text{HCl}) = 30\text{mL}$ 之间存在溶液中水的电离程度相同的两个点
6. 下列说法正确的是（ ）
- A. 常温下，pH 为 1 的 0.1mol/L HA 溶液与 0.1mol/L NaOH 溶液恰好完全反应时，溶液中一定存在： $c(\text{Na}^+) = c(\text{A}^-) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$
- B. 相同浓度的 CH_3COONa 和 NaClO 溶液混合后，溶液中各离子浓度的大小关系为： $c(\text{Na}^+) > c(\text{ClO}^-) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$
- C. $\text{pH} = 1$ 的 NaHSO_4 溶液中 $c(\text{H}^+) = 2c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$
- D. 常温下， $\text{pH} = 7$ 的 CH_3COONa 和 CH_3COOH 混合溶液中： $c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$
7. 室温下，下列溶液中粒子浓度关系正确的是（ ）

A. Na_2S 溶液: $c(\text{Na}^+) > c(\text{HS}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}_2\text{S})$

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

C. Na_2CO_3 溶液: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$

D. CH_3COONa 和 CaCl_2 混合溶液: $c(\text{Na}^+) + c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) + 2c(\text{Cl}^-)$

8. 下列 5 种混合溶液, 分别由 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的两种溶液等体积混合而成: ① CH_3COONa 与 NaHSO_4 , ② CH_3COONa 与 NaOH , ③ CH_3COONa 与 NaCl , ④ CH_3COONa 与 NaHCO_3 , ⑤ CH_3COONa 与 NaHSO_3 。下列各项排序正确的是()

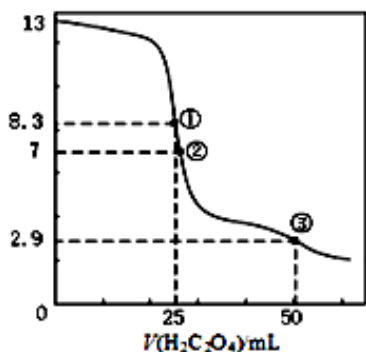
A. pH: ② > ④ > ⑤ > ③ > ①

B. $c(\text{CH}_3\text{COOH})$: ① > ③ > ⑤ > ④ > ②

C. $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$: ② > ③ > ④ > ⑤ > ①

D. $\frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$: ① > ⑤ > ③ > ④ > ②

9. 25°C 时, 用 $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液滴定 $25.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液所得滴定曲线如图。下列说法正确的是()



A. 点①所示溶液中: $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{OH}^-)$

B. 点②所示溶液中: $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{Na}^+)$

C. 点③所示溶液中: $c(\text{Na}^+) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) > c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$

D. 滴定过程中可能出现: $c(\text{Na}^+) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

10. 用物质的量都是 0.1 mol 的 CH_3COOH 和 CH_3COONa 配制成 1 L 混合溶液, 已知其中 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+)$, 对该混合溶液的下列判断正确的是()

A. $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

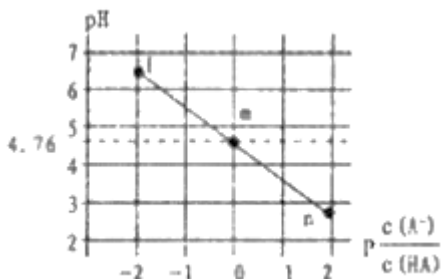
B. $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 0.2 \text{ mol/L}$

C. $c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$

D. $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) = 0.2 \text{ mol/L}$

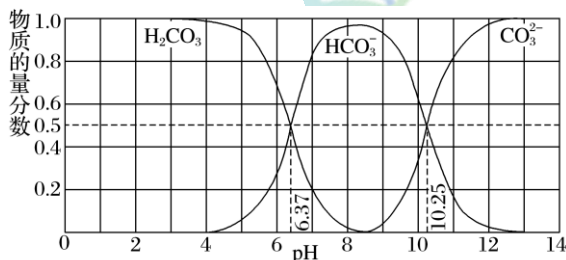
11. 常温下, 将 NaOH 溶液滴加到某一元酸 (HA) 溶液中, 测得混合溶液的 pH 与离

子浓度变化关系如图所示。[已知: $p\frac{c(A^-)}{c(HA)} = -\lg \frac{c(A^-)}{c(HA)}$]。下列叙述正确的是 ()



- A. $K_a(HA)$ 的数量级为 10^{-4}
- B. 滴加 NaOH 溶液过程中, $\frac{c(A^-) \times c(OH^-)}{c(HA)}$ 保持不变
- C. m 点所示溶液中: $c(H^+) = c(HA) + c(OH^-) - c(Na^+)$
- D. n 点所示溶液中: $c(Na^+) = c(A^-) + c(HA)$

12. 常温下含碳各微粒 H_2CO_3 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 存在于 CO_2 和 NaOH 溶液反应后的溶液中, 它们的物质的量分数与溶液 pH 的关系如图所示, 下列说法错误的是 ()



- A. pH = 10.25 时, $c(Na^+) = c(CO_3^{2-}) + c(HCO_3^-)$
- B. 为获得尽可能纯的 $NaHCO_3$, 宜控制溶液的 pH 为 7~9 之间
- C. 根据图中数据, 可以计算得到 H_2CO_3 第一步电离的平衡常数 $K_1(H_2CO_3) = 10^{-6.37}$
- D. pH = 10 时, 溶液中存在以下关系: $c(Na^+) > c(HCO_3^-) > c(CO_3^{2-}) > c(OH^-) > c(H^+)$

参考答案

一、电解质溶液中离子浓度的关系

典例 1. 【答案】D

【解析】A. 本实验是用 CH_3COOH 滴定 NaOH , A、B 间溶液中溶质为 NaOH 和 CH_3COONa , 当 $n(\text{NaOH}) > n(\text{CH}_3\text{COONa})$, 会出现 $c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+)$, 故 A 错误; B. 当 NaOH 和 CH_3COOH 恰好完全反应时, 溶质为 CH_3COONa , 溶液显碱性, B 点对应的 $\text{pH} = 7$, 即此时溶液中的溶质为 CH_3COONa 和 CH_3COOH , $a > 12.5$, 有 $c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 故 B 错误; C. C 点溶液显酸性, 即 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 根据电荷守恒, 有 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+)$ 故 C 错误; D. D 点时加入 25mL 醋酸, 反应后溶质为 CH_3COONa 和 CH_3COOH , 且两者物质的量相等, 依据物料守恒, 推出 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2c(\text{Na}^+)$, 故 D 正确。

典例 2. 【答案】C

【解析】在 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 溶液中, 依据电荷守恒得: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 故 A 项错误; 溶液的总体积为 20 mL, 此时应为 10 mL $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 溶液与 10 mL $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液恰好完全反应生成 NaHCO_3 溶液, 溶液呈弱碱性, 不可能为 7, B 项错误; A 点所示的溶液呈碱性, 由图像可知, $c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, D 项错误。

典例 3. 【答案】D

【解析】A. 根据图像, 开始时, A 点的 $\text{pH} = 13$, 说明 KOH 溶液的浓度 $c = 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 故 A 错误; B. B 点对应溶液中的溶质是 KOH 和 HCOOK , 溶液显碱性, $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 根据电荷守恒有: $c(\text{K}^+) > c(\text{HCOO}^-)$, 故 B 错误; C. E 点为 KOH 与 HCOOH 恰好完全反应生成 HCOOK , 此时溶液呈碱性根据质子守恒有 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HCOOH})$, 但 $c(\text{H}^+)$ 与 $c(\text{HCOOH})$ 不一定相等, 故 C 错误; D. D 点对应溶液中的溶质是 HCOOH 和 HCOOK , 显中性, 则有 $c(\text{K}^+) = c(\text{HCOO}^-) = \frac{20 \times 10^{-3} \text{L} \times 0.1 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}{(20 + V_1) \times 10^{-3} \text{L}} = \frac{2}{20 + V_1} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{HCOOH}) = \frac{0.1 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times V_1 \times 10^{-3} \text{L} - 0.1 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 20 \times 10^{-3} \text{L}}{(20 + V_1) \times 10^{-3} \text{L}} = \frac{0.1V_1 - 2}{20 + V_1} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 则 HCOOH 电离平衡常数 $K_a = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HCOO}^-)}{c(\text{HCOOH})} = \frac{20}{(V_1 - 20) \times 10^7}$, 故 D 正确。

典例 4. 【答案】D

【解析】 NH_4HS 溶液中存在 NH_4^+ 和 HS^- 的水解平衡、 HS^- 的电离平衡, 由物料守恒知,

$c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = c(\text{HS}^-) + c(\text{S}^{2-}) + c(\text{H}_2\text{S})$, 则 $c(\text{NH}_4^+) < c(\text{HS}^-) + c(\text{S}^{2-}) + c(\text{H}_2\text{S})$, 故 A 正确。氨水与盐酸反应后, $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-) = 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液呈中性, $K_a = \frac{0.005 \times 10^{-7}}{\frac{a}{2} - 0.005} = \frac{10^{-9}}{a - 0.01}$, B 正确。HCN 是弱酸, 等浓度的 HCN 和 NaCN 混合溶液中根据物料守恒有 $2c(\text{Na}^+) = c(\text{CN}^-) + c(\text{HCN})$, C 正确。D 中, pH 相等时, ①和③两溶液中 $c(\text{NH}_4^+)$ 相同, NH_4^+ 的水解程度也相同; ② NH_4^+ 的水解受到抑制, 因此溶液中 $c(\text{NH}_4^+)$ 最小, 故 D 错误。

二、对点增分集训

1. 【答案】C

【解析】二元酸(H_2A)在水中的电离方程式为: $\text{H}_2\text{A} = \text{H}^+ + \text{HA}^-$, $\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^{2-}$ ($K_a = 1.0 \times 10^{-2}$), 第一步完全电离, 第二步部分电离, 设电离的 HA^- 为 x , 则有: $[x \times (0.1 + x)] / (0.1 - x) = 1.0 \times 10^{-2}$, 解之得 $x = 0.0084$, 所以在 0.1 mol/L 的 H_2A 溶液中, $c(\text{H}^+) = 0.1 + 0.0084 = 0.1084 \text{ mol/L}$, 故 A 错误; 二元酸(H_2A)在水中的电离方程式为: $\text{H}_2\text{A} = \text{H}^+ + \text{HA}^-$, $\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^{2-}$ ($K_a = 1.0 \times 10^{-2}$), 可以知道第一步完全电离, 第二步部分电离, 则在 0.1 mol/L 的 Na_2A 溶液中, 存在 HA^- 和 A^{2-} 离子, 且 $c(\text{A}^{2-}) + c(\text{HA}^-) = 0.1 \text{ mol/L}$, 故 B 错误; 在 0.1 mol/L 的 NaHA 溶液中, HA^- 会发生电离作用, 所以 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HA}^-)$; 电离使溶液显酸性, $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$; 但是 HA^- 的电离作用是微弱的, 而且在溶液中还存在水的电离作用, 因此 $c(\text{HA}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{A}^{2-})$ 。故溶液中的离子浓度的关系是 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HA}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{A}^{2-}) > c(\text{OH}^-)$, 故 C 正确; 由于在 NaHA 的溶液中存在 $\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^{2-}$ ($K_a = 1.0 \times 10^{-2}$) 将同浓度 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 NaHA 和 Na_2A 溶液等体积混合, 由于 HA^- 的电离作用大于水解作用, 所以其 pH 一定小于 7, 故 D 错误。

2. 【答案】C

【解析】A. 反应终点生成氯化铵, 水解显酸性, 酚酞的变色范围为 8~10, 应选甲基橙作指示剂, 故 A 错误; B. 两者恰好中和时生成氯化铵, 溶液的 $\text{pH} < 7$, 故 B 错误; C. 物料守恒式为 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = c(\text{Cl}^-)$, 电荷守恒式为 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$, 则 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$, 故 C 正确; D. 溶液不显电性, 遵循电荷守恒, 则当滴入盐酸达 30 mL 时, 溶液中 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$, 故 D 错误; 故答案为 C。

3. 【答案】C

【解析】A. 点①溶液呈碱性, 则 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 说明 CN^- 水解程度大于 HCN 电离程

度, 则 $c(\text{CN}^-) < c(\text{Na}^+) < c(\text{HCN})$, 点②溶液呈酸性, 则 $c(\text{OH}^-) < c(\text{H}^+)$, 说明 CH_3COO^- 水解程度小于 CH_3COOH 电离程度, 所以 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 则 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{CN}^-)$, A 错误; B. 点④溶液为醋酸钠溶液, 醋酸钠为强碱弱酸盐, 少量的弱酸根离子水解, 水溶液呈碱性, 则 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 结合电荷守恒得 $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, 则 $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, B 错误; C. 已知均为 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CH_3COOH 溶液和 HCN 溶液 20.00mL , 则醋酸的物质的量与氰酸相等, 根据物料守恒得 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{CN}^-) + c(\text{HCN})$, 则 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) - c(\text{CN}^-) = c(\text{HCN}) - c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 等式成立, C 正确; D. 点③溶液呈中性, 则 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$, 结合电荷守恒得 $c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, 则 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$, 根据点②, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 时, 溶液显酸性, 与点③所示不符, D 错误。

4. 【答案】A

【解析】根据电荷守恒 HCOONa 溶液中阴离子总浓度同样大于 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ 溶液, 故 A 正确; 相同 pH 的甲酸和苯甲酸溶液后者浓度更大, 等体积时后者产生氢气的量较大, 故 B 错误; 1mol/L 的甲酸溶液中粒子浓度关系应为: $c(\text{HCOOH}) > c(\text{H}^+) > c(\text{HCOO}^-) > c(\text{OH}^-)$, 故 C 错误; 苯甲酸的电离常数大于碳酸的第一步电离常数, 因此向 Na_2CO_3 溶液中加入过量苯甲酸的离子方程式是: $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} = \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, 故 D 错误。

5. 【答案】B

【解析】A. 由图象横坐标可知混合溶液为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液与 Na_2CO_3 溶液, $c(\text{Na}_2\text{CO}_3):c(\text{NaOH}):c(\text{NaCl}) = 2:1:1$, 由于碳酸根水解所以 $c(\text{OH}^-) > c(\text{Cl}^-)$, A 项错误; B. $c(\text{NaHCO}_3):c(\text{NaCl}) = 1:2$. 等式符合质子守恒, B 项正确; C. 溶液中 $c(\text{NaHCO}_3):c(\text{NaCl}) = 1:5$, 故 $c(\text{Na}^+) > c(\text{Cl}^-)$, C 项错误; D. 从 $V(\text{HCl}) = 20\text{mL}$ 到 $V(\text{HCl}) = 30\text{mL}$ 溶液从水解呈碱性到电离呈酸性, 水的电离程度一直在下降, D 项错误; 答案选 B。

6. 【答案】A

【解析】常温下, pH 为 1 的 0.1mol/L HA 溶液中, $c(\text{H}^+) = 0.1\text{mol/L}$, 则 HA 为强酸溶液, 与 0.1mol/L NaOH 溶液恰好完全反应时, 溶液中溶质为强电解质 NaA, $c(\text{Na}^+) = c(\text{A}^-)$, 溶液呈中性, $c(\text{OH}^-)$ 和 $c(\text{H}^+)$ 来自于水且 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$, 故 A 正确; 相同浓度时酸性: $\text{CH}_3\text{COOH} >$

HClO, 即 CH_3COOH 电离程度大于 HClO, 即 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{ClO}^-)$; 相同浓度的 CH_3COONa 和 NaClO 溶液混合后, 水解程度: $\text{CH}_3\text{COONa} < \text{NaClO}$, 溶液中 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{ClO}^-)$, 故 B 错误; pH = 1 的 NaHSO_4 溶液中含有 Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 H^+ 、 OH^- , 电荷守恒式 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 故 C 错误; pH = 7, 溶液呈中性, $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, CH_3COONa 和 CH_3COOH 混合溶液, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{Na}^+)$, 溶液中各离子浓度的大小关系为: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 故 D 错误。

7. 【答案】B

【解析】A 项, 由于 $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$ 、 $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$ 、 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, 故离子浓度关系应为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{HS}^-) > c(\text{H}_2\text{S})$, 错误; B 项, 符合电解质溶液中质子守恒关系, 正确; C 项, 根据电荷守恒有 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 错误; D 项, 根据物料守恒, 离子浓度的关系应为 $c(\text{Na}^+) + c(\text{Ca}^{2+}) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) + \frac{1}{2}c(\text{Cl}^-)$, 错误。

8. 【答案】D

【解析】A 项中 pH 的大小关系为 ② > ④ > ③ > ⑤ > ①; B 项中 $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 的大小关系为 ① > ⑤ > ③ > ④ > ②; C 项中 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 的大小关系为 ② > ④ > ③ > ⑤ > ①; D 项中 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$ 的大小关系为 ① > ⑤ > ③ > ④ > ②, 故正确。

9. 【答案】D

【解析】A. ①点 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的体积为 25mL, 草酸和氢氧化钠恰好完全反应, 生成 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 根据物料守恒, $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, 根据电荷守恒, 得出 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 两式联立得到 $c(\text{H}^+) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{OH}^-)$, 故 A 错误; B. ②点溶液呈中性, $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$, 根据电荷守恒, 得出: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, 即 $c(\text{Na}^+) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, 故 B 错误; C. ③所示溶液的体积 50mL, 草酸过量, 溶液中的溶质为 NaHC_2O_4 , 根据图像, 此时溶液显酸性, 即 HC_2O_4^- 的电离程度大于水解, 因此 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, 故 C 错误; D. 根据图示信息, 点①时溶质是 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 点③是溶质是 NaHC_2O_4 , 因此在①③两点之间可能出现 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$, 则滴定过程中可能出现 $c(\text{Na}^+) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 故 D 正确。

10. 【答案】B

【解析】 CH_3COOH 和 CH_3COONa 的混合溶液中， CH_3COOH 的电离和 CH_3COONa 的水解因素同时存在。已知 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+)$ ，根据电荷守恒 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$ ，可得出 $c(\text{OH}^-) < c(\text{H}^+)$ 。说明混合溶液呈酸性，进一步推测出 0.1mol/L 的 CH_3COOH 和 0.1mol/L 的 CH_3COONa 溶液中，电离和水解这一对矛盾中起主要作用是电离，即 CH_3COOH 的电离趋势大于 CH_3COO^- 的水解趋势。根据物料守恒，可推出 B 是正确的。

11. 【答案】C

【解析】A. m 点， $c(\text{HA}) = c(\text{A}^-)$ ， $K_a(\text{HA}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = c(\text{H}^+) = 10^{-4.76}$ ，所以 $K_a(\text{HA})$ 的数量级为 10^{-5} ，故 A 错误；B. NaA 的水解常数 $K_h = \frac{c(\text{HA}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{A}^-)}$ ，水解常数只与温度有关，滴加 NaOH 溶液过程中，溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 浓度增大，则 $\frac{c(\text{A}^-) \times c(\text{OH}^-)}{c(\text{HA})} = \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA}) \cdot c(\text{OH}^-)} \times c^2(\text{OH}^-)$ ，比值增大，故 B 错误；C. m 点 $c(\text{HA}) = c(\text{A}^-)$ ，溶液中电荷守恒为： $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-) + c(\text{OH}^-)$ ，则 $c(\text{H}^+) = c(\text{HA}) + c(\text{OH}^-) - c(\text{Na}^+)$ ，故 C 正确；D. n 点溶液显酸性，溶液中溶质为 HA 和 NaA ，所以 n 点所示溶液中： $c(\text{Na}^+) < c(\text{A}^-) + c(\text{HA})$ ，故 D 错误。

12. 【答案】A

【解析】A 项，由图像可知， $\text{pH} = 10.25$ 时， $c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{HCO}_3^-)$ ，则该溶液是等物质的量的 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 的混合溶液，溶液中 $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-)$ ，A 项错误；B 项，由图像可以看出，为获得尽可能纯的 NaHCO_3 ，宜控制溶液的 pH 为 $7 \sim 9$ 之间，B 项正确；C 项，根据图像， $\text{pH} = 6.37$ 时， $c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c(\text{HCO}_3^-)$ ，根据 $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ ， $K_1(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{[c(\text{H}^+) \times c(\text{HCO}_3^-)]}{c(\text{H}_2\text{CO}_3)} = c(\text{H}^+) = 10^{-6.37}$ ，C 项正确；D 项，根据图像可知， $\text{pH} = 10$ 的溶液中，存在以下关系 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ ，D 项正确。