

第3课时 电解质溶液中微粒间的关系

一、溶液中的守恒关系

1. 电荷守恒

电解质溶液中阳离子所带的电荷总数与阴离子所带的电荷总数相等。即电荷守恒，溶液呈电中性。

(1) 解题方法

- ①分析溶液中所有的阴、阳离子。
- ②阴、阳离子浓度乘以自身所带的电荷数建立等式。

(2) 举例

如： Na_2CO_3 溶液中

$$\textcircled{1} \text{Na}^+、\text{H}^+、\text{CO}_3^{2-}、\text{HCO}_3^-、\text{OH}^-。$$

$$\textcircled{2} 1 \times c(\text{Na}^+) + 1 \times c(\text{H}^+) = 2 \times c(\text{CO}_3^{2-}) + 1 \times c(\text{HCO}_3^-) + 1 \times c(\text{OH}^-)。$$

化简得： $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{OH}^-)。$

2. 元素质量守恒

在电解质溶液中，由于某些离子发生水解或电离，离子的存在形式发生了变化，就该离子所含的某种元素来说，其质量在反应前后是守恒的，即元素质量守恒。

(1) 解题方法

- ①分析溶质中的特定元素的原子或原子团间的定量关系(特定元素除 H、O 元素外)。
- ②找出特征元素在水溶液中的所有存在形式。

(2) 举例

如： Na_2CO_3 溶液中

$$\textcircled{1} \frac{n(\text{Na}^+)}{n(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{2}{1}，\text{即 } n(\text{Na}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-})，\text{CO}_3^{2-} \text{ 在水中部分会水解成 } \text{HCO}_3^-、\text{H}_2\text{CO}_3，\text{共三种含}$$

碳元素的存在形式。

$$\textcircled{2} c(\text{Na}^+) = 2[c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)]。$$

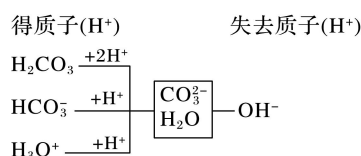
3. 质子守恒

方法一：可以由电荷守恒与元素质量守恒推导出来。

如 Na_2CO_3 中将电荷守恒和元素质量守恒中的金属阳离子消去得 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)。$

方法二：质子守恒是依据水的电离平衡： $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ，水电离产生的 H^+ 和 OH^- 的物质的量总是相等的，无论在溶液中由水电离出的 H^+ 和 OH^- 以什么形式存在。

如： Na_2CO_3 溶液中



即 $c(\text{OH}^-) = 2c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_3\text{O}^+)$ 或 $c(\text{OH}^-) = 2c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}^+)$ 。

二、溶液中离子浓度比较的四种类型

1. 不同溶液中同一离子浓度比较

要考虑溶液中其他离子对该离子的影响，如：在相同浓度的下列溶液中①NH₄Cl，②CH₃COONH₄，③NH₄HSO₄，④(NH₄)₂SO₄，⑤(NH₄)₂CO₃， $c(\text{NH}_4^+)$ 由大到小的顺序：④>⑤>③>①>②。

2. 弱酸溶液中离子浓度大小比较

(1)HClO 溶液中存在的电离平衡有： $\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$ ， $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ，溶液中微粒有 H₂O、HClO、H⁺、OH⁻、ClO⁻，由于 HClO 电离程度小，且 H₂O 的电离程度更小，所以溶液中微粒浓度由大到小的顺序(H₂O 除外)是 $c(\text{HClO}) > c(\text{H}^+) > c(\text{ClO}^-) > c(\text{OH}^-)$ 。

(2)碳酸的电离方程式是 $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ ， $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ 。碳酸溶液中存在的微粒有 H₂O、H₂CO₃、H⁺、HCO₃⁻、CO₃²⁻、OH⁻。

碳酸是弱酸，第一步电离很微弱，第二步电离更微弱。推测其溶液中粒子浓度由大到小的顺序(水分子除外)是 $c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{H}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-)$ 。

3. 单一溶液中离子浓度大小的比较

(1)氯化铵溶液

①先分析 NH₄Cl 溶液中的电离、水解过程。

电离： $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ 、 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 。

水解： $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ 。

判断溶液中存在的离子有 NH₄⁺、Cl⁻、H⁺、OH⁻。

②再根据其电离和水解程度的相对大小，比较确定氯化铵溶液中离子浓度由大到小的顺序是 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 。

(2)碳酸钠溶液

①先分析 Na₂CO₃ 溶液中的电离、水解过程：

电离： $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 。

水解： $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ 、 $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ 。

溶液中存在的离子有 Na⁺、CO₃²⁻、HCO₃⁻、OH⁻、H⁺。

②溶液中离子浓度由大到小的顺序是 $c(\text{Na}^+) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{H}^+)$ 。

(3)碳酸氢钠溶液

①分析 NaHCO₃ 溶液中的电离、水解过程：

电离： $\text{NaHCO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$ 、 $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 。

水解： $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ 。

溶液中存在的离子有 Na^+ 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 H^+ 、 OH^- 。

②由于 HCO_3^- 的电离程度小于 HCO_3^- 的水解程度，所以溶液中离子浓度由大到小的顺序是 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{CO}_3^{2-})$ 。

(4)亚硫酸氢钠溶液

①先分析 NaHSO_3 溶液中的电离、水解过程。

电离： $\text{NaHSO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{HSO}_3^-$ 、 $\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 。

水解： $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{OH}^-$ 。

溶液中存在离子有： Na^+ 、 HSO_3^- 、 H^+ 、 SO_3^{2-} 、 OH^- 。

②由于 HSO_3^- 的电离程度大于 HSO_3^- 的水解程度，所以溶液中离子浓度由大到小顺序为： $c(\text{Na}^+) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-)$ 。

4. 混合溶液中各离子浓度比较，根据电离程度、水解程度的相对大小综合分析

(1)分子的电离程度大于对应离子的水解程度

在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨水混合溶液中：由于 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的电离程度大于 NH_4^+ 的水解程度，导致溶液呈碱性。溶液中各离子浓度的大小顺序为 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ 。

(2)分子的电离程度小于对应离子的水解程度

在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCN 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCN 混合溶液中：由于 HCN 的电离程度小于 CN^- 的水解程度，导致溶液呈碱性。溶液中各离子浓度的大小顺序为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{CN}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ ，且 $c(\text{HCN}) > c(\text{Na}^+) = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

【应用体验】

1. 一定温度下，下列溶液的离子浓度关系式正确的是()

A. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 溶液中： $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$

B. Na_2CO_3 溶液中： $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)$

C. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$ 溶液中： $2c(\text{Na}^+) = c(\text{S}^{2-}) + c(\text{HS}^-) + c(\text{H}_2\text{S})$

D. pH 相同的① CH_3COONa 、② NaOH 、③ NaClO 三种溶液的 $c(\text{Na}^+)$ 的大小：③>①>②

答案 B

解析 任何电解质溶液中都存在电荷守恒，根据电荷守恒得 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$ ，A 错误；在 Na_2CO_3 溶液中，由于 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ ， $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ ，所以水电离出来的 H^+ 在溶液中存在的形式有 HCO_3^- 、 H_2CO_3 、 H^+ ，即质子守恒：水电离出来的 H^+ 的浓度 $c_{\text{水}}(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{H}^+)$ ，B 正确； $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2S 溶液中，根据物料守恒得 Na^+ 和含有硫元素的微粒个数之比是 2:1，所以 $c(\text{Na}^+) = 2[c(\text{S}^{2-}) + c(\text{HS}^-) + c(\text{H}_2\text{S})]$ ，C 错误；氢氧化钠是强碱，完全电离，显碱性， CH_3COO^- 和 ClO^- 水解使溶液显碱性，且 CH_3COO^- 的水解能力小于 ClO^- ，所以 pH 相同的

①CH₃COONa、②NaOH、③NaClO 三种溶液的 $c(\text{Na}^+)$ 的大小关系是①>③>②, D 错误。

2. 某二元酸(化学式用 H₂B 表示)在水中的电离方程式是 $\text{H}_2\text{B} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HB}^-$; $\text{HB}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{B}^{2-}$ 。

回答下列问题。

(1)Na₂B 溶液显_____ (填“酸性”“中性”或“碱性”),理由是_____ (用离子方程式表示)。

(2)在 0.1 mol·L⁻¹ 的 Na₂B 溶液中,下列粒子浓度关系式正确的是_____ (填字母)。

A. $c(\text{B}^{2-}) + c(\text{HB}^-) + c(\text{H}_2\text{B}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

B. $c(\text{Na}^+) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HB}^-)$

C. $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HB}^-) + 2c(\text{B}^{2-})$

D. $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{B}^{2-}) + 2c(\text{HB}^-)$

(3)已知 0.1 mol·L⁻¹ NaHB 溶液的 pH=2,0.1 mol·L⁻¹ NaHB 溶液中各种离子浓度由大到小的顺序是_____。

答案 (1)碱性 $\text{B}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HB}^- + \text{OH}^-$

(2)CD

(3) $c(\text{Na}^+) > c(\text{HB}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{B}^{2-}) > c(\text{OH}^-)$

解析 (1)由 $\text{H}_2\text{B} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HB}^-$ (完全电离), $\text{HB}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{B}^{2-}$ (部分电离), 知 Na₂B 溶液中 B²⁻ 会发生水解反应: $\text{B}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HB}^- + \text{OH}^-$, 故 Na₂B 溶液显碱性。(2)在 Na₂B 溶液中存在: $\text{Na}_2\text{B} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{B}^{2-}$, $\text{B}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HB}^- + \text{OH}^-$, $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 。由电荷守恒知, $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{B}^{2-}) + c(\text{OH}^-) + c(\text{HB}^-)$, C 对; 由物料守恒知, $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{B}^{2-}) + 2c(\text{HB}^-) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, D 对; 在 Na₂B 溶液中不存在 H₂B, A 错; 由物料守恒和电荷守恒知, B 错。(3)在 NaHB 溶液中, $\text{NaHB} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{HB}^-$, $\text{HB}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{B}^{2-}$, $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 。溶液中各离子浓度由大到小的顺序为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HB}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{B}^{2-}) > c(\text{OH}^-)$ 。

■ 归纳总结 ■

判断酸碱混合溶液中离子浓度大小的一般思路

- (1)判断反应产物, 确定溶液组成。
- (2)明确溶液中存在的所有平衡(电离平衡, 水解平衡)。
- (3)根据题给信息, 确定程度大小(是电离为主还是水解为主)。
- (4)比较离子大小, 在比较中, 要充分运用电荷守恒、物料守恒关系。

随堂演练 知识落实

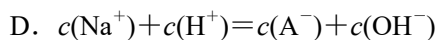
1. HA 为酸性略强于醋酸的一元弱酸, 在 0.1 mol·L⁻¹ NaA 溶液中, 离子浓度关系正确的是

()

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

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

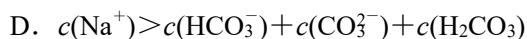
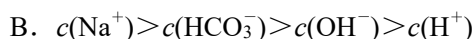
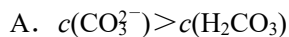
C. $c(\text{Na}^+) + c(\text{OH}^-) = c(\text{A}^-) + c(\text{H}^+)$



答案 D

解析 因 $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$, 所以 $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-) > c(\text{OH}^-)$; 水解后溶液呈碱性, 则 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$; 根据电荷守恒可知 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-) + c(\text{OH}^-)$ 。

2. 常温下, 对 $\text{pH}=10$ 的 NaHCO_3 溶液中, 各微粒的物质的量浓度分析正确的是()



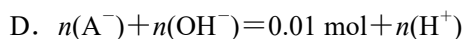
答案 B

解析 NaHCO_3 溶液中既存在 HCO_3^- 的电离又存在 HCO_3^- 的水解, 根据溶液 $\text{pH}=10$, 可知其水解程度大于电离程度, 即溶液中 $c(\text{CO}_3^{2-}) < c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, A 项错误; 只有少量的 HCO_3^- 发生电离和水解, 溶液中存在 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, B 项正确; 根据电荷守恒可知 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, C 项错误; 根据物料守恒可知 $c(\text{Na}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, D 项错误。

3. (2020·昆明校级期末) 25°C 时, 在 1.0 L 浓度均为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的某一元酸 HA 与其钠盐组成的混合溶液中, 测得 $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-)$, 则下列描述不正确的是()

A. 该溶液的 $\text{pH} < 7$

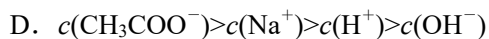
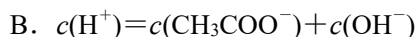
B. HA 为弱酸, A^- 的水解程度较大



答案 A

解析 该混合溶液中存在 Na^+ 、 A^- 、 OH^- 与 H^+ 4 种离子, 根据 $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-)$, 再结合电荷守恒知溶液中 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 溶液呈碱性, $\text{pH} > 7$, 说明 HA 为弱酸, 且 A^- 的水解程度较大, 故 A 项错误, B 项正确; 由物料守恒可知, C 项正确; 因 $n(\text{Na}^+) = 0.01\text{ mol}$, 利用电荷守恒可知, D 项正确。

4. 在 25°C 时, 将 $\text{pH}=11$ 的 NaOH 溶液与 $\text{pH}=3$ 的 CH_3COOH 溶液等体积混合后, 下列关系式中正确的是()

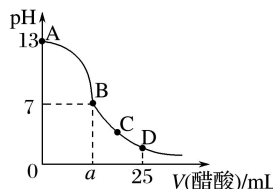


答案 D

解析 $\text{pH}=11$ 的 NaOH 溶液中 $c(\text{NaOH}) = c(\text{OH}^-) = 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 而 $\text{pH}=3$ 的 CH_3COOH 溶

液中 $c(\text{H}^+) = 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 远远大于 $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。两者等体积混合后, 形成 CH_3COOH 与 CH_3COONa 的混合液, 且 $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 远大于 $c(\text{CH}_3\text{COONa})$, 溶液呈酸性, 电荷守恒关系为 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$, 离子浓度大小顺序为 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 。

5. 在 25 mL 的氢氧化钠溶液中逐滴加入 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸溶液, 滴定曲线如图所示。



(1) 写出氢氧化钠溶液与醋酸溶液反应的离子方程式:

_____。

(2) 该氢氧化钠溶液浓度为_____。

(3) 在 B 点, a _____ 12.5 (填 “<” “>” 或 “=”, 下同)。

若由体积相等的氢氧化钠溶液和醋酸溶液混合且恰好呈中性, 则混合前 $c(\text{NaOH})$ _____ $c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 混合前酸中 $c(\text{H}^+)$ 和碱中的 $c(\text{OH}^-)$ 的关系: $c(\text{H}^+)$ _____ $c(\text{OH}^-)$ 。

(4) 在 D 点, 溶液中离子浓度大小关系为_____。

答案 (1) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

(2) $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (3) > < <

(4) $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

解析 (1) 该反应的离子方程式为 $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ 。(2) 开始时 NaOH 溶液的 $\text{pH} = 13$, $c(\text{OH}^-) = c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。(3) $a = 12.5 \text{ mL}$ 时恰好生成醋酸钠, 溶液显碱性, B 点 $\text{pH} = 7$, 则醋酸应过量, 即 $a > 12.5$; 由体积相等的氢氧化钠和醋酸溶液混合而且恰好呈中性, 浓度相同时溶液显碱性, 则酸的浓度大, 即 $c(\text{NaOH}) < c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 又混合前碱完全电离, 而酸不能完全电离, 则混合前酸中 $c(\text{H}^+)$ 和碱中 $c(\text{OH}^-)$ 的关系为 $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$ 。(4) D 点溶液显酸性, 为醋酸钠和醋酸的混合溶液, 醋酸以电离为主, 则离子浓度大小关系为 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 。

课时对点练

☑ 对点训练

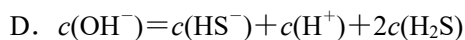
题组一 单一溶液中离子浓度大小比较

1. 在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$ 溶液中, 下列关系不正确的是()

A. $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{HS}^-) + 2c(\text{S}^{2-}) + c(\text{H}_2\text{S})$

B. $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{S}^{2-})$

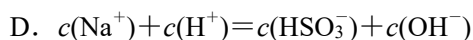
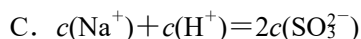
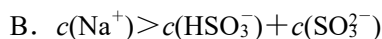
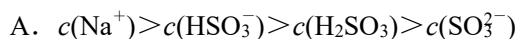
C. $c(\text{Na}^+) > c(\text{S}^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{HS}^-)$



答案 A

解析 A 项不符合物料守恒, 应为 $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{HS}^-) + 2c(\text{S}^{2-}) + 2c(\text{H}_2\text{S})$; B 项符合电荷守恒; C 项, $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$, $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$, 故 C 项正确; D 项符合质子守恒。

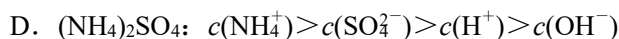
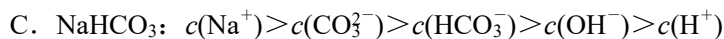
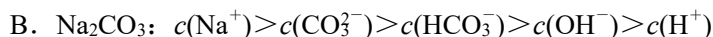
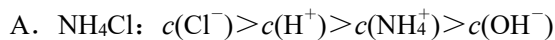
2. (2020·杭州高二质检) 已知, 常温下某浓度的 NaHSO_3 稀溶液的 $\text{pH} < 7$ 。则该稀溶液中下列粒子浓度关系正确的是()



答案 B

解析 NaHSO_3 溶液中存在: $\text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{OH}^-$, 由于溶液的 $\text{pH} < 7$, 说明 HSO_3^- 的电离程度大于 HSO_3^- 的水解程度, 故 $c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{H}_2\text{SO}_3)$, A 项错误; 由物料守恒可知, $c(\text{Na}^+) = c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{SO}_3)$, 故 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{SO}_3^{2-})$, B 项正确; 由电荷守恒可知, $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HSO}_3^-) + 2c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$, C、D 项均错误。

3. 下列物质所配成的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液中, 离子浓度由大到小顺序排列正确的是()



答案 D

解析 氯化铵是强酸弱碱盐, NH_4^+ 水解导致溶液呈酸性: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$, 所以 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, NH_4^+ 水解而氯离子不水解, 所以 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+)$, 因为 NH_4^+ 水解程度是微弱的, 所以 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+)$, 因此 NH_4Cl 溶液中离子浓度的大小顺序是: $c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 故 A 错误; 在 Na_2CO_3 溶液中, CO_3^{2-} 部分水解, 溶液呈碱性, 所以 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 又因为钠离子不水解, 所以 $c(\text{Na}^+) > c(\text{CO}_3^{2-})$, 因为 CO_3^{2-} 水解程度是微弱的, 所以 $c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{HCO}_3^-)$, 根据 CO_3^{2-} 的两步水解反应方程式: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$, $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$, 因第一步水解生成的 HCO_3^- 还要发生第二步水解, 造成 HCO_3^- 浓度减小而 OH^- 浓度增加, 再加上水电离出的 OH^- , 所以 $c(\text{OH}^-) > c(\text{HCO}_3^-)$, 综上所述, 在 Na_2CO_3 溶液中, 离子浓度的大小顺序是: $c(\text{Na}^+) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{H}^+)$, 故 B 错误; 在 NaHCO_3 溶液中, HCO_3^- 仅有少量电离, 所以溶液中 $c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-})$, 故 C 错误; 在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中, 铵根离子部分水解, 溶液显酸性, 则 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 又因为水解程度微弱, 所以 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{SO}_4^{2-})$, 则溶液中离子浓度大小顺序是 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

), 所以 D 正确。

题组二 不同溶液中离子浓度大小比较

4. 下列各项中指定的比为 2:1 的是()

- A. 相同温度下, $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸溶液与 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸溶液中 $c(\text{H}^+)$ 之比
- B. H_2CO_3 溶液中 $c(\text{H}^+)$ 与 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 之比
- C. Na_2CO_3 溶液中 $c(\text{Na}^+)$ 与 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 之比
- D. 常温下, $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 溶液与 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH_3COONa 溶液中的 $c(\text{Na}^+)$ 之比

答案 D

解析 CH_3COOH 是弱酸, 浓度不同时其电离程度不同, 所以浓度是 2 倍关系的两醋酸溶液中 $c(\text{H}^+)$ 之比不是 2:1, A 项错误; H_2CO_3 是二元弱酸, 分步电离且只发生部分电离, 故 $c(\text{H}^+):c(\text{CO}_3^{2-})\neq 2:1$, B 项错误; 因 CO_3^{2-} 发生水解被消耗, 故 $c(\text{Na}^+):c(\text{CO}_3^{2-})>2:1$, C 项错误; 不管 CO_3^{2-} 、 CH_3COO^- 的水解程度如何, 溶液中 $c(\text{Na}^+)$ 是一定的, 前者 $c(\text{Na}^+)=0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 后者 $c(\text{Na}^+)=0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 故 D 项正确。

5. 在 25°C 时, 在浓度为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液中, 测得其 $c(\text{NH}_4^+)$ 分别为 a 、 b 、 c (单位为 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 下列判断正确的是()

- A. $a>b>c$
- B. $b>a>c$
- C. $c>b>a$
- D. $c>a>b$

答案 D

解析 NH_4^+ 在溶液中存在水解平衡: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$; Fe^{2+} 水解呈酸性, 能抑制 NH_4^+ 的水解, c 最大; CO_3^{2-} 水解呈碱性, 能促进 NH_4^+ 的水解, b 最小, 故 $c>a>b$, D 项正确。

题组三 混合溶液中离子浓度大小比较

6. 有 4 种混合溶液, 分别由等体积 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 2 种溶液混合而成: ① CH_3COONa 与 HCl , ② CH_3COONa 与 NaOH , ③ CH_3COONa 与 NaCl , ④ CH_3COONa 与 NaHCO_3 。下列关系正确的是()

- A. pH: ②>③>④>①
- B. $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$: ②>④>③>①
- C. $c(\text{H}^+)$: ①>③>②>④
- D. $c(\text{CH}_3\text{COOH})$: ①>④>③>②

答案 B

解析 A 项, pH: ②>④>③>①; C 项, 应为 ①>③>④>②; D 项, 应为 ①>③>④>②。

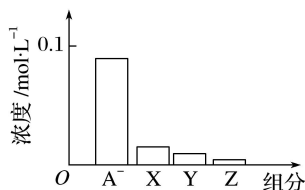
7. 常温下, 将甲酸与 NaOH 溶液混合, 所得溶液的 $\text{pH}=7$, 则此溶液中()

- A. $c(\text{HCOO}^-) > c(\text{Na}^+)$
 B. $c(\text{HCOO}^-) < c(\text{Na}^+)$
 C. $c(\text{HCOO}^-) = c(\text{Na}^+)$
 D. 无法确定 $c(\text{HCOO}^-)$ 与 $c(\text{Na}^+)$ 的大小关系

答案 C

解析 根据电荷守恒可知: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCOO}^-) + c(\text{OH}^-)$; 由 $\text{pH} = 7$ 可知: $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 得出 $c(\text{Na}^+) = c(\text{HCOO}^-)$ 。

8. 常温下, $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的一元酸 HA 溶液与等浓度的 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所示, 下列说法正确的是()



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

答案 C

解析 题给 HA 溶液与 NaOH 溶液反应生成 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaA 溶液。由图知 A^- 的浓度小于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明 A^- 发生了水解, 即 HA 是弱酸, A 项错误; A^- 发生了水解, 水解后溶液呈碱性, B 项错误; 混合液中粒子浓度的大小关系为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{HA}) > c(\text{H}^+)$, 因此 X 表示 OH^- , Y 表示 HA, Z 表示 H^+ , D 项错误; 根据物料守恒可知, $c(\text{A}^-) + c(\text{HA}) = c(\text{Na}^+)$, 即 $c(\text{A}^-) + c(\text{Y}) = c(\text{Na}^+)$, C 项正确。

9. 室温下将 $\text{pH} = 2$ 的盐酸与 $\text{pH} = 12$ 的氨水等体积混合, 在所得的混合溶液中, 下列关系式正确的是()

- A. $c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$
 B. $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$
 C. $c(\text{Cl}^-) = c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$
 D. $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

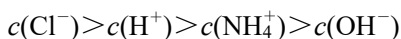
答案 B

解析 $\text{HCl} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 过量, 所以 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ 。

10. 下列溶液中离子浓度关系表示正确的是()

- A. NaHCO_3 溶液中: $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-)$
 B. $\text{pH} = 3$ 的 CH_3COOH 与 $\text{pH} = 11$ 的 NaOH 溶液等体积混合后的溶液中: $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$

C. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NH_4Cl 溶液中:



D. 物质的量浓度相等的 CH_3COOH 和 CH_3COONa 溶液等体积混合后的溶液中: $2c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$

答案 D

解析 A 项, 根据溶液呈电中性, 溶液中阳离子带的电荷总数等于阴离子带的电荷总数, 则有 $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-)$, 错误; B 项, $\text{pH} = 3$ 的 CH_3COOH 溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 与 $\text{pH} = 11$ 的 NaOH 溶液中的 $c(\text{OH}^-)$ 相等, 而醋酸为弱酸, 则反应后醋酸过量, 溶液呈酸性, 即 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 错误; C 项, 一般情况下盐的水解程度较弱, $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NH_4Cl 溶液中: $c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 错误; D 项, 物质的量浓度相等的 CH_3COOH 和 CH_3COONa 溶液等体积混合, 混合前 $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{CH}_3\text{COONa})$, 根据物料守恒, 则有等体积混合后的溶液中: $2c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, 正确。

11. 25°C 时, 下列有关溶液中微粒的物质的量浓度关系正确的是()

A. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH_3COONa 溶液与 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液等体积混合: $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-)$

B. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Cl 溶液与 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水等体积混合($\text{pH} > 7$): $c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-)$

C. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 溶液与 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaHCO_3 溶液等体积混合: $\frac{3}{2}c(\text{Na}^+) = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$

D. $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液与 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液等体积混合($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为二元弱酸): $2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$

答案 A

解析 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH_3COONa 溶液与 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液等体积混合, 溶质为等物质的量的 CH_3COOH 和 NaCl , 因为醋酸为弱酸, 部分电离, 所以 $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-)$, A 选项正确; $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Cl 溶液与 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水等体积混合, $\text{pH} > 7$, 说明一水合氨的电离程度大于铵根离子的水解程度, 则 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})$, B 选项错误; 根据物料守恒, $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 溶液中, $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{CO}_3^{2-}) + 2c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaHCO_3 溶液中, $c(\text{Na}^+) = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 二者等体积混合, 则 $2c(\text{Na}^+) = 3c(\text{CO}_3^{2-}) + 3c(\text{HCO}_3^-) + 3c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, 即 $\frac{2}{3}c(\text{Na}^+) = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, C 选项错误; 根据电荷守恒: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$, D 选项错误。

12. (2020·金华校级月考)常温下, 下列溶液中的微粒浓度关系正确的是()

A. 新制氯水中加入固体 NaOH : $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{ClO}^-) + c(\text{OH}^-)$

B. pH=8.3 的 NaHCO_3 溶液: $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{H}_2\text{CO}_3)$

C. pH=11 的氨水与 pH=3 的盐酸等体积混合:

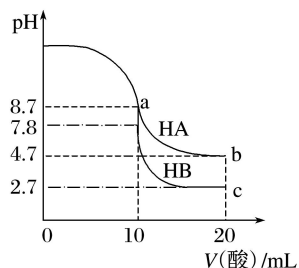
$$c(\text{Cl}^-) = c(\text{NH}_4^+) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$$

D. $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH_3COOH 溶液与 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液等体积混合: $2c(\text{H}^+) - 2c(\text{OH}^-) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) - c(\text{CH}_3\text{COOH})$

答案 D

解析 根据电荷守恒, 则 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{ClO}^-) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$, 故 A 项错误; NaHCO_3 溶液的 pH = 8.3, 说明其水解程度大于电离程度, 则 $c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{CO}_3^{2-})$, 故 B 项错误; pH = 11 的氨水与 pH = 3 的盐酸等体积混合时, 氨水是过量的, 溶液不显中性, 故 C 项错误; $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH_3COOH 溶液与 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液等体积混合反应得到等浓度的 CH_3COOH 和 CH_3COONa 的混合溶液, 由电荷守恒得 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+)$, 由物料守恒得 $2c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 则 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + 2c(\text{OH}^-) = 2c(\text{H}^+) + c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 移项得 $2c(\text{H}^+) - 2c(\text{OH}^-) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) - c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 故 D 项正确。

13. 常温下, 分别向 10 mL $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中逐滴加入 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的一元酸 HA 和 HB 溶液, 测得混合溶液的 pH 变化曲线如图所示, 下列说法正确的是()



A. HA 的酸性强于 HB 的酸性

B. $V(\text{酸}) = 10 \text{ mL}$ 时, 两溶液中 $c(\text{B}^-) = c(\text{A}^-)$

C. a 点时, $c(\text{A}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

D. b、c 点时, $c(\text{A}^-) + c(\text{HA}) = 2c(\text{Na}^+) = c(\text{HB}) + c(\text{B}^-)$

答案 D

解析 A 项, 当 $V(\text{酸}) = 10 \text{ mL}$ 时, 酸碱恰好完全反应得到等物质的量浓度的 NaA 溶液、NaB 溶液, NaA 溶液的 pH(8.7) 大于 NaB 溶液的 pH(7.8), 根据盐类水解的规律“越弱越水解”可知, HA 的酸性弱于 HB 的酸性, 错误; B 项, 由上述 A 项中的分析可知, A^- 的水解能力大于 B^- 的水解能力, 两溶液中 $c(\text{B}^-) > c(\text{A}^-)$, 错误; C 项, a 点加入 10 mL 的 HA 溶液, 得到 NaA 溶液的 pH = 8.7, 由于 A^- 的水解使溶液呈碱性, 溶液中离子浓度由大到小的顺序为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 错误; D 项, b 点加入 20 mL 的 HA 溶液得到等物质的量浓度的 NaA 和 HA 的混合液, 由物料守恒可得 $c(\text{A}^-) + c(\text{HA}) = 2c(\text{Na}^+)$, c 点加入 20 mL 的 HB 溶液得到等物质的量浓度的 NaB 和 HB 的混合液, 由物料守恒可得 $c(\text{B}^-) + c(\text{HB}) = 2c(\text{Na}^+)$, b、c 两点溶液中 $c(\text{Na}^+)$ 相等, 则 $c(\text{A}^-) + c(\text{HA}) = 2c(\text{Na}^+) = c(\text{B}^-) + c(\text{HB})$, 正确。

☑综合强化

14. (2020·南京五校联考)将 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HA 溶液与 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液等体积混合,测得混合溶液中 $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-)$, 则(用“>”“<”或“=”)填写下列空白:

(1)混合溶液中, $c(\text{A}^-)$ _____ $c(\text{HA})$ 。

(2)混合溶液中, $c(\text{HA}) + c(\text{A}^-)$ _____ $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(3)混合溶液中, 由水电离出的 $c(\text{OH}^-)$ _____ $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HA 溶液中由水电离出的 $c(\text{H}^+)$ 。

(4)25 °C 时, 如果取 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HA 溶液与 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液等体积混合, 测得混合溶液的 $\text{pH} < 7$, 则 HA 的电离程度 _____ NaA 的水解程度。

答案 (1)< (2)= (3)> (4)>

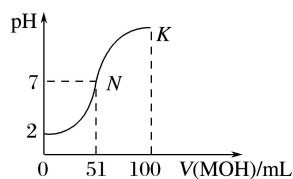
解析 (1)将 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HA 溶液与 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液等体积混合时, 溶质为等物质的量的 HA 和 NaA, 由于 $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-)$, 说明 A^- 的水解能力大于 HA 的电离能力, 使得 $c(\text{HA}) > c(\text{A}^-)$ 。

(2)通过物料守恒及等体积混合后浓度减半可知, $c(\text{HA}) + c(\text{A}^-) = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(3)混合溶液中由于 NaA 的存在, 促进水的电离, 而 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HA 溶液中水的电离受到抑制, 因此前者由水电离产生的 $c(\text{OH}^-)$ 大于后者由水电离产生的 $c(\text{H}^+)$ 。

(4)25 °C 时, 如果取 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HA 溶液与 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液等体积混合, 溶质为等浓度的 HA 和 NaA, 混合溶液的 $\text{pH} < 7$, 溶液呈酸性, 说明 HA 的电离程度大于 NaA 的水解程度。

15. 常温下, 向 $100 \text{ mL } 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HA 溶液中逐滴加入 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MOH 溶液, 图中所示曲线表示混合溶液的 pH 变化情况(体积变化忽略不计)。回答下列问题:



(1)由图中信息可知 HA 为 _____ (填“强”或“弱”)酸, 理由是 _____。

(2)常温下一定浓度的 MA 稀溶液的 $\text{pH} = a$, 则 a _____ (填“>”“<”或“=”)7, 用离子方程式表示其原因: _____, 此时, 溶液中由水电离出的 $c(\text{OH}^-) =$ _____。

(3)请写出 K 点所对应的溶液中离子浓度的大小关系: _____。

(4)K 点对应的溶液中, $c(\text{M}^+) + c(\text{MOH})$ _____ (填“>”“<”或“=”) $2c(\text{A}^-)$; 若此时溶液的 $\text{pH} = 10$, 则 $c(\text{MOH}) + c(\text{OH}^-) =$ _____ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

答案 (1)强 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HA 溶液的 $\text{pH}=2$, 即 $c(\text{H}^+)=0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 完全电离

(2) $< \text{M}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MOH} + \text{H}^+ \quad 1 \times 10^{-a} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

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

(4) $= 0.005$

解析 (1)由题目信息可知, $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HA 溶液的 $\text{pH}=2$, 说明其完全电离, 故为强电解质。

(2)由题目图像可知向 $100 \text{ mL } 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HA 溶液中滴加 $51 \text{ mL } 0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MOH 溶液, $\text{pH}=7$, 说明 MOH 是弱碱, 故其对应的 MA 是强酸弱碱盐, 水解显酸性, 溶液中的 H^+ 全部是水电离出来的, 故水电离出的 $c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-a} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。(3)K 点是由 $100 \text{ mL } 0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HA 溶液与 $100 \text{ mL } 0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MOH 溶液混合而成的, 反应后的溶液为等物质的量浓度的 MA 和 MOH 溶液, 故 $c(\text{M}^+) > c(\text{A}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ 。(4)由物料守恒得 $c(\text{M}^+) + c(\text{MOH}) = 2c(\text{A}^-)$, 由电荷守恒得 $c(\text{M}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-) + c(\text{OH}^-)$, 故 $c(\text{MOH}) + c(\text{OH}^-) = c(\text{A}^-) + c(\text{H}^+) \approx 0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

16. 已知某溶液中存在 OH^- 、 H^+ 、 NH_4^+ 、 Cl^- 四种离子, 某同学推测其离子浓度大小顺序有如下四种关系:

① $c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

② $c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

③ $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

④ $c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{OH}^-)$

填写下列空白:

(1)若溶液中只溶解了一种溶质, 则该溶质是_____, 上述四种离子浓度的大小顺序为_____(填序号)。

(2)若上述关系中③是正确的, 则溶液中的溶质为_____ ; 若上述关系中④是正确的, 则溶液中的溶质为_____。

(3)若该溶液是由体积相等的稀盐酸和氨水混合而成, 且恰好呈中性, 则混合前 $c(\text{HCl})$ _____ (填“大于”“小于”或“等于”) $c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})$, 混合前酸中 $c(\text{H}^+)$ 和碱中 $c(\text{OH}^-)$ 的关系为 $c(\text{H}^+) \text{ _____ } c(\text{OH}^-)$ 。

答案 (1) NH_4Cl ① (2) NH_4Cl 和 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ NH_4Cl 和 HCl (3)小于 大于

解析 (1)若溶液只有一种溶质, 该溶质为 NH_4Cl , 因 NH_4^+ 水解溶液呈酸性, 离子浓度的大小关系为 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 。

(2)因为 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-)$, 所以溶液中除含有 NH_4Cl 外, 还必须含有 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。若 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{OH}^-)$, 则说明溶液中含有 NH_4Cl 和 HCl 。

(3) NH_4Cl 水解, 溶液呈酸性, 若等体积的稀盐酸与氨水混合后呈中性, 说明氨水过量, 故 $c(\text{HCl}) < c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})$ 。混合前盐酸中 $c(\text{H}^+)$ 大于氨水中 $c(\text{OH}^-)$ 。