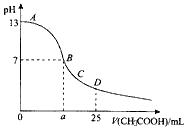
**培优点十八 电解质溶液中离子浓度的关系**

**一**．**电解质溶液中离子浓度的关系**

**相关计算**

**1**．**物料守恒**

典例1．在25mL 0.1mol/L NaOH溶液中逐滴加入0.2mol/L CH3COOH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(Na+)>c(CH3COO－)>c(OH－)>c(H+)

B．B点，a＞12.5，且有c(Na+)=c(CH3COO－)>c(OH－)>c(H+)

C．C点：c(Na+)>c(CH3COO－)>c(H+)>c(OH－)

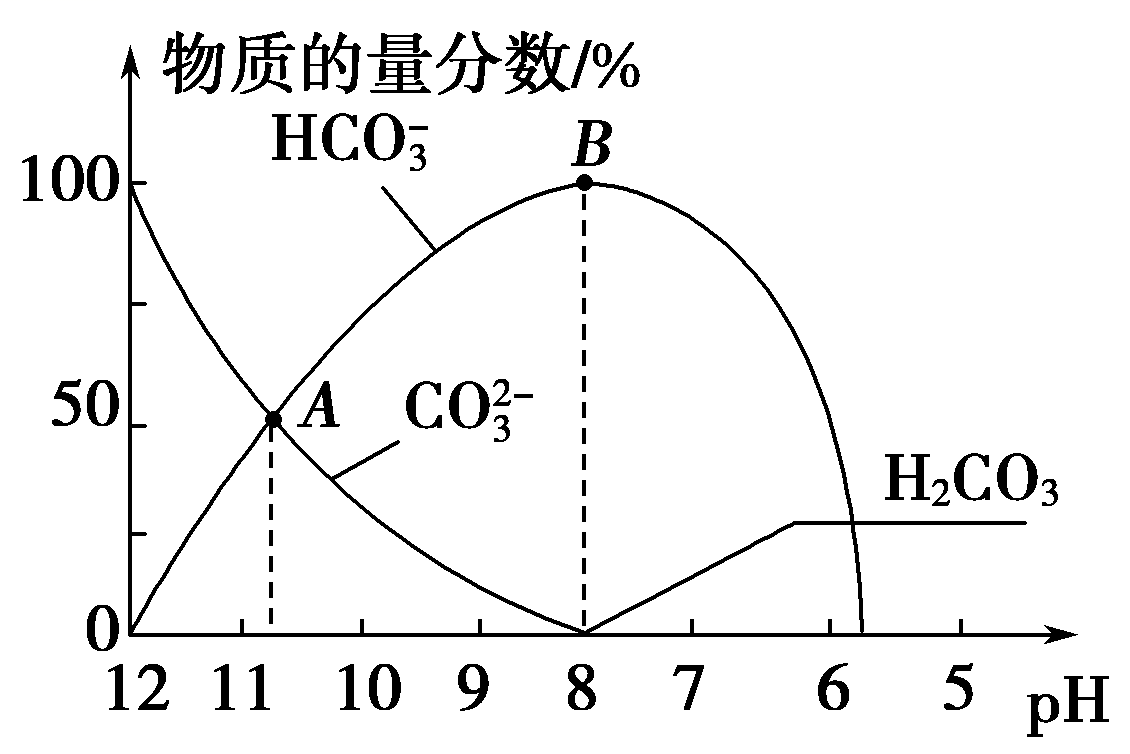
D．D点：c(CH3COO−)+c(CH3COOH)＝2c(Na+)

【答案】D

【解析】A. 本实验是用CH3COOH滴定NaOH，A、B间溶液中溶质为NaOH和CH3COONa，当n(NaOH)>n(CH3COONa)，会出现c(Na+)>c(OH－)>c(CH3COO－)>c(H+)，故A错误；B. 当NaOH和CH3COOH恰好完全反应时，溶质为CH3COONa，溶液显碱性，B点对应的pH=7，即此时溶液中的溶质为CH3COONa和CH3COOH，a>12.5，有c(Na+)=c(CH3COO−)>c(H+)=c(OH－)，故B错误；C. C点溶液显酸性，即c(H+)>c(OH－)，根据电荷守恒，有c(CH3COO−)>c(Na+)故C错误；D. D点时加入25mL醋酸，反应后溶质为CH3COONa和CH3COOH，且两者物质的量相等，依据物料守恒，推出c(CH3COO−)+c(CH3COOH)=2c(Na+)，故D正确。

**2**．**电荷守恒**

典例2．常温下，在10 mL 0.1 mol·L－1 Na2CO3溶液中逐滴加入0.1 mol·L－1 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(CO2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 mol·L－1 Na2CO3溶液中：*c*(Na+)+*c*(H+)＝*c*(CO)+*c*(HCO)+*c*(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+

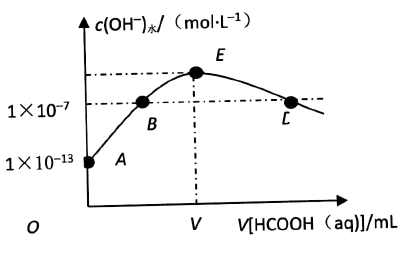
D．在*A*点所示的溶液中：*c*(CO)＝*c*(HCO)＞*c*(H+)＞*c*(OH－)

【答案】C

【解析】在0.1mol·L－1 Na2CO3溶液中，依据电荷守恒得：*c*(Na+)+*c*(H+)＝*c*(HCO)+2*c*(CO)+*c*(OH－)，故A项错误；溶液的总体积为20 mL，此时应为10 mL 0.1 mol·L－1 Na2CO3溶液与10 mL 0.1 mol·L－1 HCl溶液恰好完全反应生成NaHCO3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*(CO)＝*c*(HCO)＞*c*(OH－)＞*c*(H+)，D项错误。

**3**．**质子守恒**

典例3．298K时，向20mL c mol·L－1 KOH溶液中滴加0.1mol·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＝0.01mol·L－1

B．B点对应的溶液中：c(K+)＝c(HCOO－)

C．E点对应的溶液中：c(OH－)＞c(H+)＝c(HCOOH)

D．若D点对应的甲酸溶液体积为V1mL，则HCOOH电离平衡常数

【答案】D

【解析】A．根据图像，开始时，A点的pH=13，说明KOH溶液的浓度c＝0.1mol·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(OH－)＞c(H+)，根据电荷守恒有：c(K+)＞c(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(OH－)=c(H+)+c(HCOOH)，但c(H+)与c(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(K+)=c(HCOO－)==mol·L−1，c(HCOOH)== mol·L－1，则HCOOH电离平衡常数==，故D正确。

**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 mol·L－1 NH4HS溶液中有：*c*(NH)<*c*(HS－)+*c*(S2－)+*c*(H2S)

B．25℃时，将*a* mol·L－1的氨水与0.01mol·L－1的盐酸等体积混合后，*c*(NH)＝*c*(Cl−)，则NH3·H2O的电离常数为

C．等浓度的HCN和NaCN混合溶液中有：2*c*(Na+)＝*c*(CN－)+*c*(HCN)

D．等pH的①(NH4)2SO4溶液　②NH4HSO4溶液　③NH4Cl溶液中，*c*(NH)的大小关系：①>③>②

【答案】D

【解析】NH4HS溶液中存在NH和HS－的水解平衡、HS－的电离平衡，由物料守恒知，*c*(NH)+*c*(NH3·H2O)＝*c*(HS－)+*c*(S2－)+*c*(H2S)，则*c*(NH)<*c*(HS－)+*c*(S2－)+*c*(H2S)，故 A正确。氨水与盐酸反应后，*c*(NH)＝*c*(Cl－)＝0.005 mol·L－1，则*c*(H+)＝*c*(OH－)＝10－7 mol·L−1，溶液呈中性，*K*a＝＝，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2*c*(Na+)＝*c*(CN－)+*c*(HCN)，C正确。D中，pH相等时，①和③两

溶液中*c*(NH)相同，NH的水解程度也相同；②NH的水解受到抑制，因此溶液中*c*(NH)

最小，故D错误。

**二**．**对点增分集训**

1. 某二元酸(H2A)在水中的电离方程式为：H2A=H++HA−，HA−⇌H++A2− (Ka=1.0×10−2)，下列说法正确的是（ ）

A．在0.1mol/L的H2A溶液中，c(H+)=0.2mol/L

B．在0.1mol/L的Na2A溶液中，c(A2−)+c(HA−)+c(H2A)=0.1mol/L

C．0.1mol/L的NaHA溶液中离子浓度为：c(Na+)＞c(HA−)＞c(H+)＞c(A2−)＞c(OH−)

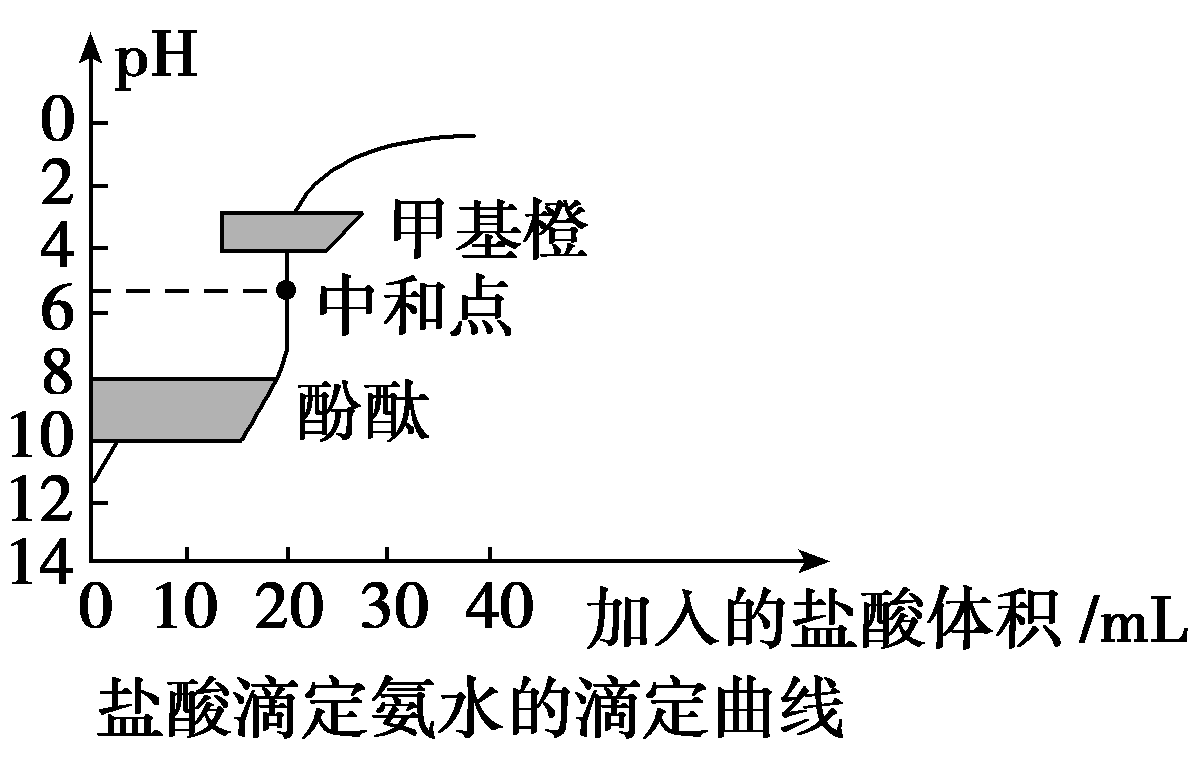
D．分别将浓度均为0.1mol/L的NaHA和Na2A溶液等体积混合，其pH一定大于7

【答案】C

【解析】二元酸(H2A)在水中的电离方程式为：H2A=H++HA−，HA−⇌H++A2−(Ka=1.0×10−2

)，第一步完全电离，第二步部分电离，设电离的HA−为x，则有：[x×（0.1+x）]/(0.1-x)=1.0×10−2，解之得x=0.0084，所以在0.1mol/L的H2A溶液中，c(H+)=0.1+0.0084=0.1084mol/L，故A错误；二元酸(H2A)在水中的电离方程式为：H2A=H++HA−，HA−⇌H++A2− (Ka=1.0×10−2)，可以知道第一步完全电离，第二步部分电离，则在0.1mol/L的Na2A溶液中，存在HA−和A2−离子，且c(A2−)+c(HA−)=0.1mol/L，故B错误；在0.1mol/L的NaHA溶液中，HA−会发生电离作用，所以c（Na+）＞c（HA−）；电离使溶液显酸性，c（H+）＞c（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（HA−）＞c（H+）＞c（A2−）。故溶液中的离子浓度的关系是c(Na+)＞c(HA−)＞c(H+)＞c(A2−)＞c(OH−)，故C正确；由于在NaHA的溶液中存在HA−figureH++A2−（Ka=1.0×10−2）将同浓度（0.1mol·L−1）的NaHA和Na2A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。

2．20mL 0.1000mol·L－1氨水用0.1000mol·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pH＝7

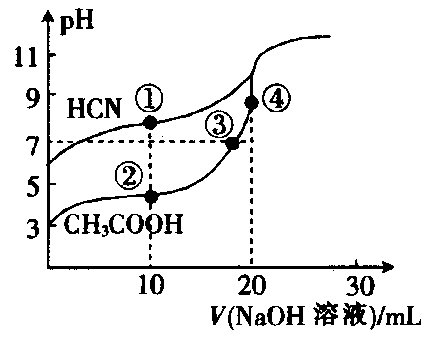
C．达到滴定终点时，溶液中：c(H+)＝c(OH－)+c(NH3·H2O)

D．当滴入盐酸达30 mL时，溶液中c(NH)+c(H+)<c(OH－)+c(Cl－)

【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pH＜7，故B错误；C．物料守恒式为c(NH)+c(NH3·H2O)=c(Cl−)，电荷守恒式为c(NH)+c(H+)=c(OH−)+c(Cl−)，则c(H+)=c(OH−)+c(NH3·H2O)，故C正确；D．溶液不显电性，遵循电荷守恒，则当滴入盐酸达30mL时，溶液中c(NH)+c(H+)=c(OH−)+c(Cl−)，故D错误；故答案为C。

3．常温下，用0.10mol∙L−1的NaOH溶液分别滴定20.00mL浓度均为0.10mol∙L−1的CH3COOH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(CH3COO−)<c(CN−)

B．点④所示溶液中：c(Na+)>c(OH−)>c(CH3COO−)>c(H+)

C．点①和点②所示溶液中：c(CH3COO−)−c(CN−)=c(HCN)−c(CH3COOH)

D．点③所示溶液中：c(CH3COO−)+c(OH−)=c(CH3COOH)+c(H+)

【答案】C

【解析】A. 点①溶液呈碱性，则c(OH−)>c(H+)，说明CN−水解程度大于HCN电离程度，则c(CN−)<c(Na+)<c(HCN)，点②溶液呈酸性，则c(OH−)<c(H+)，说明CH3COO−水解程度小于CH3COOH电离程度，所以c(CH3COO−)>c(Na+)>c(CH3COOH)，则c(CH3COO−)>c(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(OH−)>c(H+)，结合电荷守恒得c(Na+)>c(CH3COO−)，则c(Na+)>c(CH3COO−)>c(OH−)>c(H+)，B错误；C. 已知均为0.10mol∙L−1的CH3COOH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(CH3COO−)+c(CH3COOH)=c(CN−)+c(HCN)，则c(CH3COO−)−c(CN−)=c(HCN)−c(CH3COOH)等式成立，C正确；D．点③溶液呈中性，则c(OH−)=c(H+)，结合电荷守恒得c(Na+)=c(CH3COO−)，则c(CH3COO−)+c(OH−)=c(Na+)+c(H+)，根据点②，c(CH3COO−)=c(CH3COOH)时，溶液显酸

性，与点③所示不符，D错误。

4．常温下甲酸(HCOOH)、苯甲酸(C6H5COOH)、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 | Ka1=4.45×10-7  Ka2=4.7×10-11 |

A．25℃时1mol/L的HCOONa溶液中阴离子总浓度大于1mol/L的C6H5COONa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(H+)>c(HCOO−)>c(HCOOH)>c(OH−)

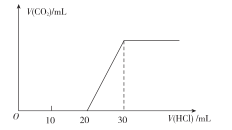
D．向Na2CO3溶液中加过量苯甲酸溶液发生反应的离子方程式是：CO+C6H5COOH=

HCO+C6H5COO−

【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C6H5COONa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(HCOOH)>c(H+)>c(HCOO−)>c(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Na2CO3溶液中加过量苯甲酸的离子方程式是：CO+2C6H5COOH=CO2↑+H2O+2C6H5COO－，故D错误。

5．向溶液中逐渐通入一定量的CO2。随后取此溶液，逐滴加入的HCI溶液，产生的CO2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CO2溶解），下列说法正确的是（ ）



A．时，溶液中

B．时，

C．时，

D．到之间存在溶液中水的电离程度相同的两个点

【答案】B

【解析】A. 由图象横坐标可知混合溶液为的溶液与溶液, ，由于碳酸根水解所以，A项错误；B. .等式符合质子守恒，B项正确；C. 溶液中，故，C项错误；D. 从到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．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(Na+)=c(A－)>c(OH－)=c(H+)

B．相同浓度的CH3COONa和NaClO溶液混合后，溶液中各离子浓度的大小关系为：c(Na+)>c(ClO−)>c(CH3COO−)>c(OH−)>c(H+)

C．PH＝1的NaHSO4溶液中c(H+)＝2c(SO)+c(OH−)

D．常温下，pH=7的CH3COONa和CH3COOH混合溶液中：c(Na+)=c(CH3COOH)>c (CH3COO−)>c(H+)=c(OH－)

【答案】A

【解析】常温下，pH为1的0.1mol/L HA溶液中，c(H+)=0.1mol/L，则HA为强酸溶液，与0.1 mol/L NaOH溶液恰好完全反应时，溶液中溶质为强电解质NaA，c(Na+)=c(A－)，溶液呈中性，c(OH－)和c(H+)来自于水且c(OH－)=c(H+) ，故A正确；相同浓度时酸性：CH3COOH>

HClO，即CH3COOH电离程度大于HClO，即c(CH3COO−)> c(ClO−)；相同浓度的CH3COONa和NaClO溶液混合后，水解程度：CH3COONa<NaClO，溶液中c(CH3COO−)> c(ClO−)，故B错误；pH＝1的NaHSO4溶液中含有Na+、SO、H+、OH−，电荷守恒式c(Na+)+c(H+)＝2c (SO)+c (OH−)，故C错误；pH=7，溶液呈中性，c(H+)=c (OH－)，CH3COONa和CH3COOH

混合溶液，c(CH3COO−)>c(CH3COOH)> c(Na+)，溶液中各离子浓度的大小关系为：c(CH3COO−)

>c(Na+)>c(CH3COOH)>c(H+)=c(OH－)，故D错误。

7．室温下，下列溶液中粒子浓度关系正确的是（ ）

A．Na2S溶液：*c*(Na+)>*c*(HS－)>*c*(OH－)>*c*(H2S)

B．Na2C2O4溶液：*c*(OH－)＝*c*(H+)+*c*(HC2O)+2*c*(H2C2O4)

C．Na2CO3溶液：*c*(Na+)+*c*(H+)＝2*c*(CO)+*c*(OH－)

D．CH3COONa和CaCl2混合溶液：*c*(Na+)+*c*(Ca2+)＝*c*(CH3COO－)+*c*(CH3COOH)+2*c*(Cl－)

【答案】B

【解析】A项，由于S2－+H2O⇌HS－+OH－、HS－+H2O⇌H2S+OH－、H2O⇌H++OH－，故离子浓度关系应为*c*(Na+)>*c*(OH－)>*c*(HS－)>*c*(H2S)，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*(Na+)+*c*(H+)＝*c*(HCO)+2*c*(CO)+*c*(OH－)，错误；D项，根据物料守恒，离子浓度的关系应为*c*(Na+)+*c*(Ca2+)＝*c*(CH3COO−)+*c*(CH3COOH)+*c*(Cl−)，错误。

8．下列5种混合溶液，分别由0.1 mol·L－1的两种溶液等体积混合而成：①CH3COONa与NaHSO4，②CH3COONa与NaOH，③CH3COONa与NaCl，④CH3COONa与NaHCO3，⑤CH3COONa与NaHSO3。下列各项排序正确的是(　　)

A．pH：②＞④＞⑤＞③＞①

B．*c*(CH3COOH)：①＞③＞⑤＞④＞②

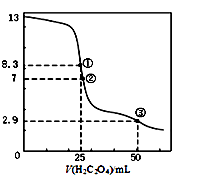
C．*c*(CH3COO−)：②＞③＞④＞⑤＞①

D．()()：①＞⑤＞③＞④＞②

【答案】D

【解析】A项中pH的大小关系为②＞④＞③＞⑤＞①；B项中*c*(CH3COOH)的大小关系为①＞⑤＞③＞④＞②；C项中*c*(CH3COO−)的大小关系 为②＞④＞③＞⑤＞①；D项中()()的大小关系为①＞⑤＞③＞④＞②，故正确。

9．25℃时，用0.0500mol·L-1 H2C2O4溶液滴定25.00mL 0.l000mol·L-1 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(H+)+c(H2C2O4)+c(HC2O)=c(OH－)

B. 点②所示溶液中：c(HC2O)+c(C2O)=c(Na+)

C. 点③所示溶液中：c(Na+)>c(HC2O)>c(H2C2O4)>c(C2O)

D. 滴定过程中可能出现：c(Na+)>c(C2O)=c(HC2O)>c(H+)>c(OH－)

【答案】D

【解析】A. ①点H2C2O4的体积为25mL，草酸和氢氧化钠恰好完全反应，生成Na2C2O4，根据物料守恒，c(Na+)=2c(HC2O)+2c(H2C2O4)+2c(C2O)，根据电荷守恒，得出c(Na+)+c(H+)=

c(HC2O)+2c(C2O)+c(OH－)，两式联立得到c(H+)+c(HC2O)+2c(H2C2O4)= c(OH－)，故A错误；B. ②点溶液呈中性，c(OH－)=c(H+)，根据电荷守恒，得出：c(Na+)+c(H+)=c(HC2O) +2c(C2O)+c(OH－)，即c(Na+)=c(HC2O)+2c(C2O)，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NaHC2O4，根据图像，此时溶液显酸性，即HC2O4－的电离程度大于水解，因此c(Na+)>c(HC2O)>c(C2O)>c(H2C2O4)，故C错误；D. 根据图示信息，点①时溶质是Na2C2O4，点③是溶质是NaHC2O4，因此在①③两点之间可能出现c(C2O)=c(HC2O)，则滴定过程中可能出现c（Na+）>c(C2O)=c(HC2O)>c(H+)>c(OH－)，故D正确。

10．用物质的量都是0.1mol的CH3COOH和CH3COONa配制成1L混合溶液，已知其中c(CH3COO−)＞C(Na+)，对该混合溶液的下列判断正确的是( )

A. c(H+)＞c(OH−) B. c(CH3COOH)+c(CH3COO−)＝0.2mol/L

C. c(CH3COOH)＞c(CH3COO−) D. c(CH3COO−)+c(OH−)＝0.2mol/L

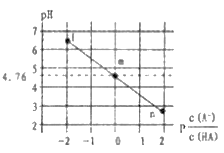
【答案】B

【解析】CH3COOH和CH3COONa的混合溶液中，CH3COOH的电离和CH3COONa的水解因素同时存在。已知c(CH3COO−)＞C(Na+)，根据电荷守恒c(CH3COO−)+c(OH−)＝c(Na+)+c(H+)，可得出c(OH−)＜c(H+)。说明混合溶液呈酸性，进一步推测出0.1mol/L的

CH3COOH和0.1mol/L的CH3COONa溶液中，电离和水解这一对矛盾中起主要作用是电离，

即CH3COOH的电离趋势大于CH3COO−的水解趋势。根据物料守恒，可推出B是正确的。

11．常温下，将溶液滴加到某一元酸（）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：]。下列叙述正确的是（ ）



A．的数量级为

B．滴加溶液过程中，保持不变

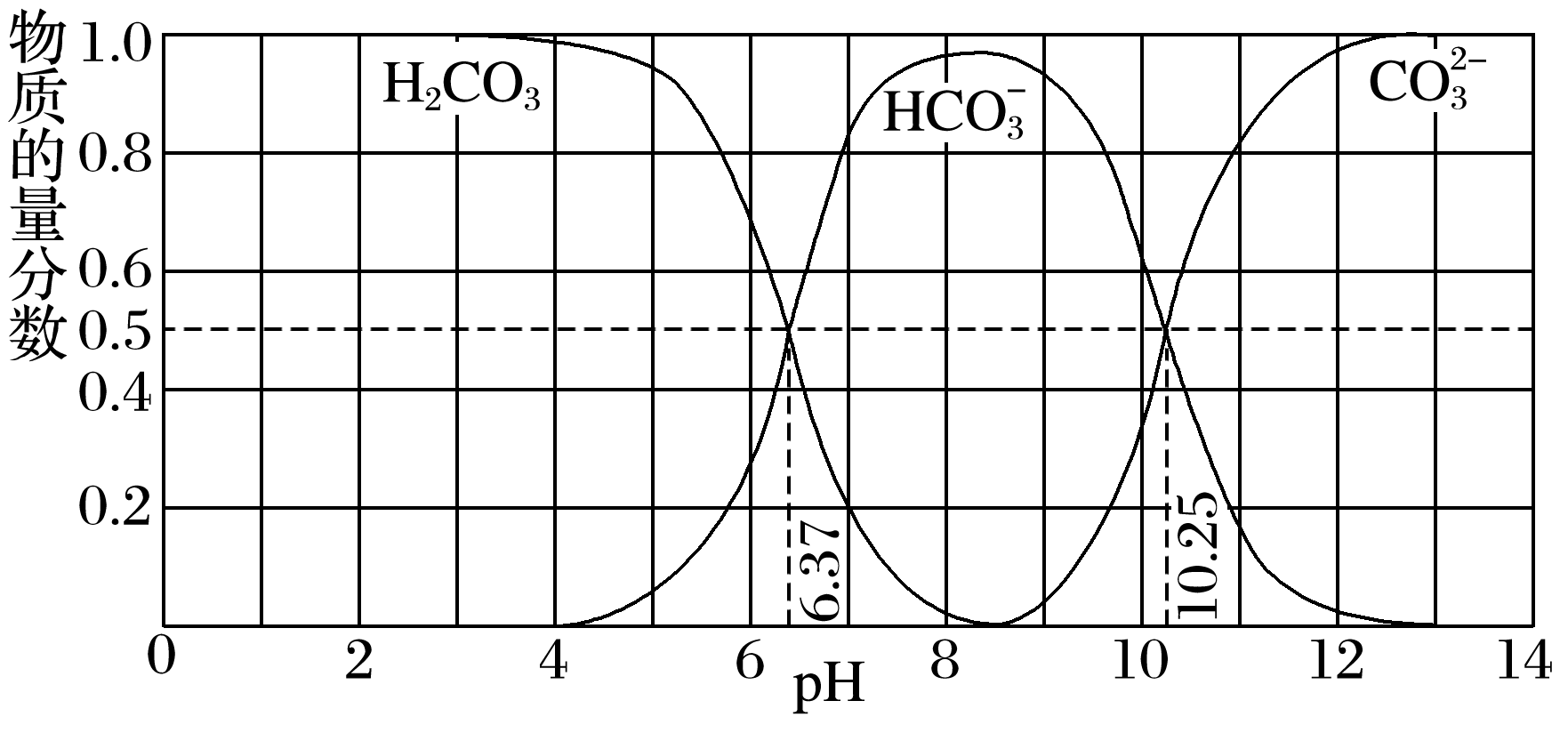
C．m点所示溶液中：

D．n点所示溶液中：

【答案】C

【解析】A．m点，c(HA)=c(A−)，Ka(HA)==c(H+)=10-4.76，所以Ka(HA)的数量级为10−5，故A错误；B．NaA的水解常数Kh=，水解常数只与温度有关，滴加NaOH溶液过程中，溶液中c(OH−)浓度增大，则=×c2(OH−)，比值增大，故B错误；C．m点c(HA)=c(A−)，溶液中电荷守恒为：c(Na+)+c(H+)=c(A−)+c(OH−)，则c(H+)=c(HA)+c(OH−)-c(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(Na+)＜c(A−)+c(HA)，故D错误。

12．常温下含碳各微粒H2CO3、HCO和CO存在于CO2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)+*c*(HCO)

B．为获得尽可能纯的NaHCO3，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H2CO3第一步电离的平衡常数*K*1(H2CO3)＝10－6.37

D．pH＝10时，溶液中存在以下关系：*c*(Na+)＞*c*(HCO)＞*c*(CO)＞*c*(OH－)＞*c*(H+)

【答案】A

【解析】A项，由图像可知，pH＝10.25时，*c*(CO)＝*c*(HCO)，则该溶液是等物质的量的Na2CO3、NaHCO3的混合溶液，溶液中*c*(Na+)＝2*c*(CO)+*c*(HCO)，A项错误；B项，由图像可以看出，为获得尽可能纯的NaHCO3，宜控制溶液的pH为7～9之间，B项正确；C项，根据图像，pH＝6.37时，*c*(H2CO3)＝*c*(HCO)，根据H2CO3www.dearedu.comH++HCO，*K*1(H2CO3)＝[*c*(H+)×*c*(HCO)]÷*c*(H2CO3)＝*c*(H+)＝10－6.37，C项正确；D项，根据图像可知，pH＝10的溶液中，存在以下关系*c*(Na+)＞*c*(HCO)＞*c*(CO)＞*c*(OH－)＞*c*(H+)，D项正确。