

# 高考中离子浓度大小的常见题型及解法

安徽省宣城市第二中学 242000 沈兆兵

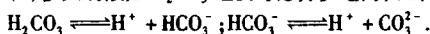
离子浓度大小的比较,是历年高考命题的热点.它涉及的知识点多,综合性强,能力要求高,需要认真复习和强化训练.现总结如下.

## 一、相关知识

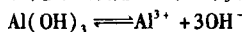
### 1. 电解质的电离

(1) 弱电解质在水溶液中是少部分发生电离,绝大部分以分子形式存在.如 25℃ 0.1 mol/L 的  $\text{CH}_3\text{COOH}$  溶液中,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  的电离度只有 1.32%, 溶液中存在大量的  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CH}_3\text{COOH}$  分子,少量的  $\text{H}^+$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$  和极少量的  $\text{OH}^-$  离子.

(2) 多元弱酸如  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , 还要考虑分步电离,以第一步电离为主:



(3) 多元弱碱如  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , 只看一步电离:



### 2. 盐类水解

强酸弱碱盐如  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  等水解后溶液呈酸性;强碱弱酸盐如  $\text{CH}_3\text{COONa}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  等水解后溶液呈碱性.多元弱酸盐还要考虑分步水解,以第一步水解为主:如  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ 、 $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ .

### 3. 电解质溶液中的守恒关系

(1) 电荷守恒:电解质溶液中所有阳离子所带的正电荷数与所有的阴离子所带的负电荷数相等.如  $\text{NaHCO}_3$  溶液中: $n(\text{Na}^+) + n(\text{H}^+) = n(\text{HCO}_3^-) + 2n(\text{CO}_3^{2-}) + n(\text{OH}^-)$  推出: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$

(2) 物料守恒:电解质溶液中由于电离或水解因素,离子会发生变化变成其它离子或分子等,但离子或分子中某种特定元素的原子的总数是不会改变的.如  $\text{NaHCO}_3$  溶液中  $n(\text{Na}^+):n(\text{C})=1:1$ , 推出: $c(\text{Na}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{CO}_3)$

(3) 质子守恒:电解质溶液中由水电离的  $\text{H}^+$  与  $\text{OH}^-$  应相等.例如在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中有以下关系: $c(\text{H}^+) = c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{OH}^-)$ .

## 二、基本题型

电解质溶液中离子浓度的相对大小的题目很多,概括起来主要有以下几种类型:

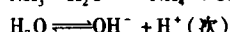
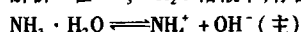
### 1. 一种电解质溶液中各种离子浓度的相对大小比较;

#### (1) 弱酸或弱碱溶液中微粒浓度的比较

例 1 在 0.1 mol/L  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液中,下列关系中正确的是 ( ).

- A.  $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+)$   
 B.  $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$   
 C.  $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{NH}_4^+) = c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$   
 D.  $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

解析 在  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液中,存在两种电离平衡:



根据电荷守恒,达到平衡时则有  $c(\text{OH}^-) = c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+)$ , 由于  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  是弱电解质,电离程度不大,所以  $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  远大于  $c(\text{OH}^-)$ ;  $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$  也远大于  $c(\text{NH}_4^+)$ . 则  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液中微粒浓度的大小关系为: $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+)$

答案:A

#### (2) 能水解的盐溶液中离子浓度的比较

例 2 明矾溶于水,所得溶液中各种离子的物质的量浓度的关系是 ( ).

- A.  $c(\text{K}^+) > c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{Al}^{3+}) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$   
 B.  $c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{K}^+) = c(\text{Al}^{3+}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$   
 C.  $c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{K}^+) = c(\text{Al}^{3+}) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$   
 D.  $c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{K}^+) > c(\text{Al}^{3+}) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

解析 由  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} = \text{K}^+ + \text{Al}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + 12\text{H}_2\text{O}$  知,

$c(\text{SO}_4^{2-})$  最多;由  $\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$  知,溶液显酸性,  $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ ;  $\text{K}^+$  不水解,故  $c(\text{K}^+) > c(\text{Al}^{3+})$ , 答案:D.

### 2. 混合溶液中各种离子浓度的相对大小比较

#### (1) 酸与碱溶液反应后溶液中离子浓度大小的比较

例 3 常温下,将甲酸和氢氧化钠溶液混合,所得溶液  $\text{pH}=7$ , 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  $c(\text{Na}^+)$  的关系

解析 该溶液中有四种离子  $\text{HCOO}^-$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{H}^+$ , 根据电荷守恒  $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HCOO}^-)$ , 根据  $\text{pH}=7$  得  $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ , 故  $c(\text{HCOO}^-) = c(\text{Na}^+)$ , 选 C.

#### (2) 弱酸强碱盐与强酸反应后溶液中离子浓度大小的比较

例 4 将 0.1 mol/L 的醋酸钠溶液 20 mL 与 0.1 mol/L 盐酸 10 mL 混合后,溶液显酸性,则溶液中有关微粒的浓度关系正确的是 ( ).

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

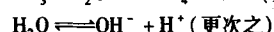
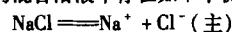
解析 两溶液混合后,溶液实质上是等浓度醋酸、醋酸钠、氯化钠的混合溶液,呈酸性说明  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  水解程度小于  $\text{CH}_3\text{COOH}$  的电离程度,所以  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{CH}_3\text{COOH})$ , 但  $\text{CH}_3\text{COOH}$  的电离程度较小,  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+)$ , 故 A、C 错, B 是正确的. 依据电荷守恒原则可知 D 也是正确的.

#### (3) 强酸弱碱盐与强碱反应后溶液中离子浓度大小的比较

例 5 0.2 mol/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液与 0.1 mol/L  $\text{NaOH}$  溶液等体积混合后,溶液中下列微粒的物质的量浓度关系正确的是 ( ).

- A.  $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) > c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$   
 B.  $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Na}^+) > c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{OH}^-)$   
 C.  $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$   
 D.  $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Na}^+) > c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

解析 因  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液与  $\text{NaOH}$  溶液等体积混合后,溶液的组成为 0.05 mol/L  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、0.05 mol/L  $\text{NaCl}$ 、0.05 mol/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . 在三种物质的混合溶液中存在如下平衡:



因此,  $c(\text{Cl}^-) = 0.1 \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{Na}^+) = 0.05 \text{ mol/L}$ ; 因为  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的电离平衡程度大于  $\text{NH}_4^+$  的水解程度, 所以  $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ ; 且  $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) < 0.1 \text{ mol/L}$ ,  $c(\text{NH}_4^+) > 0.1 \text{ mol/L}$ . 因此溶液中各种微粒浓度由大到小的顺序是  $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Na}^+) > c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ . D 选项正确. 根据电荷守恒, C 选项正确.

#### 3. 不同溶液中同一离子浓度大小的比较

例 6 1 mol/L 的下列溶液中  $\text{NH}_4^+$  浓度大小顺序中正确的是 ( ).

- ①  $\text{NH}_4\text{Cl}$     ②  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$     ③  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$   
 A. ① > ② > ③      B. ③ > ② > ①  
 C. ③ > ① > ②      D. ① > ③ > ②

解析 这一类问题主要是分析溶液中各种离子对  $\text{NH}_4^+$  的影响. 根据  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  中  $\text{Cl}^-$  对  $\text{NH}_4^+$  的水解基本没有影响,  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  中  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  和  $\text{NH}_4^+$  分别是弱酸根离子和弱碱阳离子, 相互促进水解,  $\text{NH}_4^+$  的浓度较低.  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  中  $\text{H}^+$  抑制  $\text{NH}_4^+$  的水解, 在这三种物质中其水解程度最小. 故选 C.