



## 离子浓度大小的比较

山东省博兴县第一中学 256500 穆玉鹏

电解质溶液中离子浓度大小的比较问题,是高考的“热点”之一。这种题型考查的知识点多,灵活性、综合性较强,有较好的区分度,它能有效地测试出学生对强弱电解质、电离平衡、水的电离、pH、离子反应、盐类水解等基本概念的掌握程度及对这些知识的综合运用能力。现将各种类型列举如下,供大家学习参考。

### 一、单一溶液

#### 1. 强酸、强碱、强酸强碱盐溶液

对策:只考虑电解质的电离与水的电离。如  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中,  $c(\text{H}^+) = 2c(\text{SO}_4^{2-}) + c(\text{OH}^-)$ 。

#### 2. 弱酸或弱碱溶液

对策:只考虑电离。如在  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液中,要考虑它是多步电离:  $c(\text{H}^+) > c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) > c(\text{HPO}_4^{2-}) > c(\text{PO}_4^{3-})$ 。

#### 3. 多元弱酸的正盐溶液

对策:考虑弱酸根的分步水解。如在  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中  $c(\text{Na}^+) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{HCO}_3^-)$ 。

#### 4. 酸式盐要考虑电离和水解谁为主

对策:a. 电离为主的  $\text{NaHSO}_3$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  溶液呈酸性,如  $\text{NaHSO}_3$  溶液中离子浓度大小顺序为:



b. 水解为主的  $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NaHS}$  溶液呈碱性,如  $\text{NaHCO}_3$  溶液中离子浓度大小为:  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{H}^+)$

例1 在  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液中,下列关系错误的是( )。

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

解析 本题属于多元弱酸的正盐溶液中离子浓度大小比较题,依上述对策结合守恒关系知:A中多元弱酸根分步水解第一步为主,后面一步仍

然有  $\text{OH}^-$  出来,所以  $c(\text{OH}^-) > c(\text{S}^{2-})$ ,A 错。B 根据电荷守恒可得,C 根据物料守恒可得,D 根据质子守恒可得出。答案:A。

### 二、混合溶液

对策:①首先考虑电荷守恒,如盐酸和氨水混合,谁过量均有  $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$

②然后考虑离子间的反应;

③再次酸、碱混合时考虑是完全反应还是一种过量;

④若是等物质的量混合时要考虑是电离为主还是水解为主

I.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  与  $\text{CH}_3\text{COONa}$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  与  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液混合 电离大于水解

II.  $\text{HClO}$  与  $\text{NaClO}$ 、 $\text{HCN}$  与  $\text{NaCN}$  溶液混合 水解大于电离

例2 在  $25^\circ\text{C}$  时,将  $\text{pH}=11$  的  $\text{NaOH}$  溶液与  $\text{pH}=3$  的  $\text{CH}_3\text{COOH}$  溶液等体积混合后,下列关系式中正确的是( )。

- A.  $c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH})$   
 B.  $c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$   
 C.  $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$   
 D.  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

解析 本题考查了弱电解质的电离、混合液中离子浓度的大小关系。 $\text{pH}=11$  的  $\text{NaOH}$  溶液中  $c(\text{OH}^-) = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 而  $\text{pH}=3$  的  $\text{CH}_3\text{COOH}$  溶液中  $c(\text{H}^+) = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 因此将  $\text{pH}=11$  的  $\text{NaOH}$  溶液与  $\text{pH}=3$  的  $\text{CH}_3\text{COOH}$  溶液等体积混合后,二者溶液中已存在的  $\text{OH}^-$  与  $\text{H}^+$  恰好完全反应,又因为  $\text{CH}_3\text{COOH}$  是弱酸在溶液中并没有完全电离,因此随反应的进行  $\text{CH}_3\text{COOH}$  又会不断的电离生成  $\text{H}^+$ ,也就是说反应后混合溶液中仍存在大量的  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,即溶液显酸性。因此溶液中  $c$

$(H^+) > c(OH^-)$ , 且  $c(CH_3COO^-) > c(Na^+)$ , 即 D 选项是正确的。其中 B 选项应为  $c(H^+) + c(Na^+) = c(CH_3COO^-) + c(OH^-)$ 。

答案: D。

例 3 草酸是二元酸中弱酸, 草酸氢钠溶液显酸性。常温下, 向 10 mL  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaHC}_2\text{O}_4$  溶液中滴加  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaOH}$  溶液, 随着  $\text{NaOH}$  溶液体积的增加, 溶液中离子浓度关系正确的是( )。

A.  $V(\text{NaOH}) = 0$  时,  $c(H^+) = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

B.  $V(\text{NaOH}) < 10 \text{ mL}$  时, 不可能存在  $c(Na^+) = 2c(C_2O_4^{2-}) + c(HC_2O_4^-)$

C.  $V(\text{NaOH}) = 10 \text{ mL}$  时,  $c(H^+) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

D.  $V(\text{NaOH}) > 10 \text{ mL}$  时,  $c(Na^+) > c(C_2O_4^{2-}) > c(HC_2O_4^-)$

解析 本题以中和滴定为载体考查了考生对溶液中各离子浓度的大小关系的比较方法的掌握程度。由于草酸是二元酸中弱酸,  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  不能完全电离, 所以  $V(\text{NaOH}) = 0$  时,  $c(H^+) < 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , A 项错; 根据电荷守恒关系有  $c(Na^+) + c(H^+) = c(HC_2O_4^-) + 2c(C_2O_4^{2-}) + c(OH^-)$ , 当  $V(\text{NaOH}) = 10 \text{ mL}$  时,  $\text{NaHC}_2\text{O}_4$  与  $\text{NaOH}$  恰好完全反应, 因  $C_2O_4^{2-}$  水解而呈碱性, C 错; 当  $V(\text{NaOH}) < 10 \text{ mL}$  时, 只有  $c(H^+) = c(OH^-)$  时, B 项正确; 由于  $C_2O_4^{2-}$  水解是微弱的, 故当  $V(\text{NaOH}) > 10 \text{ mL}$  时,  $c(Na^+) > c(C_2O_4^{2-}) > c(HC_2O_4^-)$  的关系正确。

答案: D。

### 三、在一“同”下的情况

#### 1. 同一溶液中离子浓度的比较

对策: 首先确定溶液中电解质的种类, 然后再分析电解质的电离程度和盐类水解程度的大小。

例 4 硫酸在水中的电离方程式为:



则下列有关说法正确的是( )。

A.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液显碱性

B.  $\text{HSO}_4^-$  在水中既能发生电离, 又会发生水解

C. 相同浓度的稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{NaHSO}_4$  溶液中

$\text{SO}_4^{2-}$  的浓度后者大

D.  $\text{NaHSO}_4$  溶液中:  $c(Na^+) > c(\text{HSO}_4^-) > c(\text{SO}_4^{2-}) > c(H^+) > c(OH^-)$

解析 根据题给信息硫酸在水中并非完全电离, A 正确;  $\text{HSO}_4^-$  只能电离不能水解, 所以 B 错; C 中可以看出稀硫酸中  $\text{HSO}_4^-$ , 电离受到抑制, 而  $\text{NaHSO}_4$  中电离没受到抑制; D 错在  $c(\text{SO}_4^{2-}) > c(H^+)$  不可能的。

答案: AC。

#### 2. 同一浓度的不同溶液中同一离子浓度的比较

对策: 首先分析物质的组成差异, 然后弄清离子在水解时是促进、抑制还是无影响, 这样才能正确的解答。

例 5 物质的量浓度相同的下列各组物质的溶液中, 对指定的离子的浓度作大小比较, 其中错误的是( )。

A.  $c(\text{PO}_4^{3-})$ :  $\text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{Na}_2\text{HPO}_4 > \text{NaH}_2\text{PO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4$

B.  $c(\text{CO}_3^{2-})$ :  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaHCO}_3 > \text{NH}_4\text{HCO}_3$

C.  $c(\text{NH}_4^+)$ :  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 > (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 > \text{NH}_4\text{HSO}_4 > \text{NH}_4\text{Cl}$

D.  $c(\text{S}^{2-})$ :  $\text{Na}_2\text{S} > \text{H}_2\text{S} > \text{NaHS}$

解析 物质的量浓度相同的下列各组物质的溶液中, 离子的浓度作大小比较, 其中 ACD 都符合题设所给的条件。B 中  $c(\text{CO}_3^{2-})$ :  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3$  明显错误, 因为  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  互相促进水解。

答案: B。

#### 3. 不同溶液中同一离子浓度的比较

对策: 先按照某种性质分组后再比较。

例 6 均为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ①  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ; ②  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; ③  $\text{NaHCO}_3$ ; ④  $\text{NaOH}$ ; ⑤  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; ⑥  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ; ⑦  $\text{KNO}_3$  溶液 pH 值由大到小的顺序为 \_\_\_\_ (填序号)。

解析 根据题意知不同溶液中同一离子的比较, 先按酸碱性大体可以分成碱性中性和酸性三种, 然后具体分析电离和水解程度问题, 此题可知 ①②③④ 为碱性溶液 ⑦ 为中性 ⑤⑥ 为酸性。

答案: ①④②③⑦⑤⑥

(收稿日期: 2014-01-15)