**电离平衡理论和水解平衡理论**

**1.电离理论：**

⑴弱电解质的电离是**微弱**的，电离消耗的电解质及产生的微粒都是少量的，同时注意考虑水的电离的存在；



NH3·H2O溶液中微粒浓度大小关系:c(NH3·H2O)＞c(OH-)＞c(NH4+)＞c(H+)。

⑵多元弱酸的电离是分步的，主要以**第一步电离为主；**



H2 CO3溶液中微粒浓度大小关系:c(H2 CO3 )＞c(H+)＞c(H CO3-)＞CO32-＞c(OH-)。

**2.水解理论 ：**

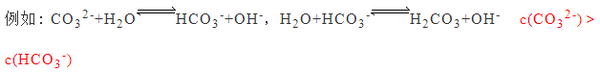
⑴弱酸的阴离子和弱碱的阳离子因水解而损耗；如NaHCO3溶液中有：c(Na+)＞c(HCO3-)。

⑵弱酸的阴离子和弱碱的阳离子的水解是**微量**的（双水解除外），因此水解生成的弱电解质及产生H+的（或OH-）也是微量，但由于水的电离平衡和盐类水解平衡的存在，所以**水解后的酸性溶液中c(H+)（或碱性溶液中的c(OH-)）总是大于水解产生的弱电解质的浓度；**

例如（NH4）2SO4溶液中微粒浓度关系:c(NH4+)＞c(SO42-)＞c(H+)＞c(NH3·H2O)＞c(OH-)。

⑶一般来说“谁弱谁水解，谁强显谁性”，如水解呈酸性的溶液中c(H+)＞c(OH-)，水解呈碱性的溶液中c(OH-)＞c(H+)；

⑷多元弱酸的酸根离子的水解是分步进行的，主要**以第一步水解为主。**



Na2CO3溶液中微粒浓度关系: C(Na＋)>C(CO32－)>C(OH－)>C(HCO3－)>C(H＋)。

**电荷守恒和物料守恒**

**1．电荷守恒：**

电解质溶液中所有阳离子所带有的正电荷数与所有的阴离子所带的负电荷数相等。如NaHCO3溶液中：c(Na+)＋c(H+)＝c(HCO3-)＋2c(CO32-)＋c(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NaHCO3溶液中n(Na+)：n(c)＝1：1，推出：c(Na+)＝c(HCO3-)＋c(CO32-)＋c(H2CO3)

**【注意】**书写电荷守恒式必须①准确的判断溶液中离子的种类；②弄清离子浓度和电荷浓度的关系。

**3．导出式——质子守恒：**

如碳酸钠溶液中:

电荷守恒: c(Na+)＋c(H+)＝c(HCO3-)＋2c(CO32-)＋c(OH-)

物料守恒: c(Na+)＝2c(CO32-)＋2c(HCO3-)＋2c(H2CO3)

将Na+离子消掉可得c(OH-)=c(H+)+c(HCO3-)+2c(H2CO3)。



溶液中的氢氧根浓度等于剩余的由水电离出的氢离子浓度加上转移到其他粒子中的氢离子浓度，

又如醋酸钠溶液中由电荷守恒和物料守恒将钠离子消掉可得：c(OH-)=c(H+)+c(CH3COOH)。

或根据水的电离中电离出的c(OH-)=c(H+)来推导。

【**规律总结】**

1、必须有正确的思路：

2、掌握解此类题的三个思维基点：电离、水解和守恒

3、分清他们的主要地位和次要地位

**【常见题型】**

一、**溶质单一型**

1.弱酸溶液：

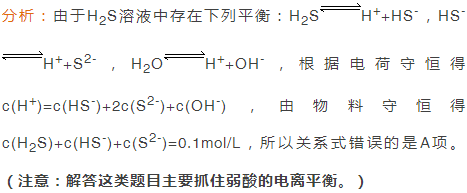
【例1】在0.1mol/L的H2S溶液中，下列关系错误的是（ ）

A.c(H+)=c(HS-)+c(S2-)+c(OH-)

B.*c* (H+)＞*c* (HS—)＞*c* (S2－)＞*c* (OH－)

C.c(H+)＞[c(HS-)+c(S2-)+c(OH-)]

D.c(H2S)+c(HS-)+c(S2-)=0.1mol/L



2.弱碱溶液：

【例2】室温下，0.1mol/L的氨水溶液中，下列关系式中不正确的是（ ）

A. c(OH-)＞c(H+)

B.c(NH3·H2O)+c(NH4+)=0.1mol/L

C.c(NH4+)＞c(NH3·H2O)＞c(OH-)＞c(H+)

D.c(OH-)=c(NH4+)+c(H+)

分析：由于氨水溶液中存在一水合氨的电离平衡和水的电离平衡，所以所得溶液呈碱性可知A正确，根据电荷守恒和物料守恒知BD正确，而一水合氨的电离是微弱的，所以C项错误，即答案为C项。**（注意：主要抓住弱电解质的电离平衡以及电离是微弱的。）**

3.强酸弱碱盐溶液：

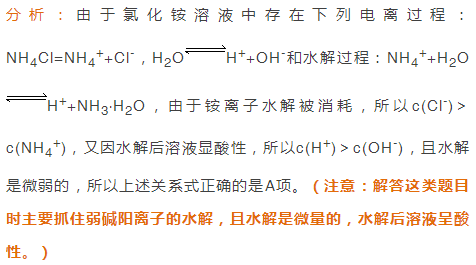
【例3】在氯化铵溶液中，下列关系正确的是（ ）

A.c(Cl-)＞c(NH4+)＞c(H+)＞c(OH-)

B.c(NH4+)＞c(Cl-)＞c(H+)＞c(OH-)

C.c(NH4+)＝c(Cl-)＞c(H+)＝c(OH-)

D.c(Cl-)＝c(NH4+)＞c(H+)＞c(OH-)



4.强碱弱酸盐溶液：

【例4】在Na2S溶液中下列关系不正确的是（ ）

A.c(Na+) =2c(HS－) +2c(S2－) +c(H2S)

B．c(Na+) +c(H+)=c(OH－)+c(HS－)+2c(S2－)

C．c(Na+)＞c(S2－)＞c(OH－)＞c(HS－)

D．c(OH－)=c(HS－)+c(H+)+c(H2S)

分析：三个守恒的考查

电荷守恒：c(Na+) +c(H+)=c(OH－)+c(HS－)+2c(S2－)

物料守恒：c(Na+) =2c(HS－) +2c(S2－) +2c(H2S)

质子守恒：c(OH－)=c(HS－)+c(H+)+2c(H2S)

选A D

5.强碱弱酸的酸式盐溶液：

【例5】草酸是二元弱酸草酸氢钾溶液呈酸性在0.1mol/LKHC2O4溶液中，下列关系正确的是（ ）

A．*c*(K+)+*c*(H+)=*c*(HC2O4-)+*c*(OH-)+*c*(C2O42-)

B．*c*(HC2O4-)+*c*(C2O42-)=0.1mol/L

C．*c*(C2O42-)＞*c*(H2C2O4)

D．*c*(K+)=*c*(H2C2O4)+*c*(HC2O4-)+*c*(C2O42-)

分析：因为草酸氢钾呈酸性，所以HC2O4-电离程度大于水解程度，故*c*(C2O42-)＞*c*(H2C2O4)。又依据物料平衡，所以D．*c*(K+)=*c*(H2C2O4)+*c*(HC2O4-)+*c*(C2O42-)正确，又根据电荷守恒，*c*(K+)+*c*(H+)=*c*(HC2O4-)+*c*(OH-)+2*c*(C2O42-)，所以。综合上述，C、D正确。**（注意：解答这类题目时电离平衡和水解平衡同时存在的时候，要判断二者程度大小，例如NaHSO3溶液电离大于水解显酸性，NaHCO3溶液水解大于电离显碱性。）**

**二、两种电解质溶液混合后离子浓度大小的比较**

**关注混合后溶液的酸碱性**

混合后溶液的酸碱性取决于溶质的电离和水解的情况，一般判断原则是：若溶液中有酸或碱存在，要考虑酸和碱的电离，即溶液相应地显酸性或碱性；若溶液中的溶质仅为盐，则考虑盐水解情况；对于特殊情景要按所给的知识情景进行判断。

1、两种物质混合不反应：

【例】：用物质的量都是0.1 mol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-)＝0.2 mol/L

C.C(CH3COOH)＞C(CH3COO-)

D.C(CH3COO-)＋C(OH-)＝0.2 mol/L

分析： 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。**（注意：注意电荷守恒的应用。）**

2、两种物质恰好完全反应

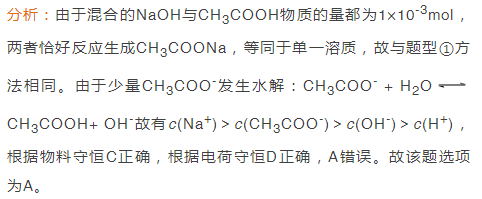
【例】在10ml 0.1mol·L-1NaOH溶液中加入同体积、同浓度CH3COOH溶液，反应后溶液中各微粒的浓度关系错误的是( )

A．*c*(Na+)＞*c*(CH3COO-)＞*c*(H+)＞*c*(OH-)

B．*c*(Na+)＞*c*(CH3COO-)＞*c*(OH-)＞*c*(H+)

C．*c*(Na+)＝*c*(CH3COO-)＋*c*(CH3COOH)

D．*c*(Na+)＋*c*(H+)＝*c*(CH3COO-)＋*c*(OH-)



3、两种物质反应，其中一种有剩余：

**（1）酸与碱反应型 关注所给物质的量是物质的量浓度还是pH**

**（解答此类题目时应抓住两溶液混合后剩余的弱酸或弱碱的电离程度和生成盐的水解程度的相对大小。）**

**【例1】** 设氨水的pH＝x，某盐酸的pH＝y，已知x+y＝14，且x>11。将上述两溶液分别取等体积充分混合后，所得溶液中各离子浓度由大到小的顺序是

A. c(Cl－)>c(NH4+)>c(H+)>c(OH－)

B. c(NH4+)>c(Cl－)>c(H+)>c(OH－)

C. c(NH4+)>c(Cl－)>c(OH－)>c(H+)

D. c(Cl－)>c(NH4+)>c(OH－)>c(H+)

分析：由于x+y＝14，且x>11，所以氨水c(OH－) 和盐酸中的c(H+) 相等。两者等体积混合后，氨水过量，溶液显碱性，选C**（注意：x+y＝14时强酸强碱混合显中性，强酸弱碱混合显碱性，弱酸强碱混合显酸性，也就是谁弱谁过量，谁过量显谁性。）**

**【例2】**等体积等浓度的MOH强碱溶液和HA弱酸溶液混合后,混合溶液中有关离子浓度的关系正确的是( )

A.c(M+)＞c(OH-)＞c(A-)＞c(H+)

B. c(M+)＞c(A-)＞c(H+)＞c(OH-)

C.c(M+)＞c(A-)＞c(OH-)＞c(H+)

D. c(M+)+ c(H+) =c(A-)+ c(OH-)

分析:由于等体积等浓度的上述物质混合后，二者恰好完全反应而生成强碱弱酸盐，所以所得溶液由于A-的水解而呈碱性，由电荷守恒和物料守恒知CD项正确。**（注意：等体积等浓度的MOH溶液和HA溶液混合时正好完全反应，强酸强碱混合显中性，强酸弱碱混合显酸性，弱酸强碱混合显碱性，也就是谁弱谁水解，谁强显谁性。）**

**【例3】**将标准状况下的2.24LCO2通入150ml1mol/LNaOH溶液中，下列说法正确的是（ ）

A．*c*(HCO3-)略大于*c*(CO32-)

B．*c*(HCO3-)等于*c*(CO32-)

C．*c*(Na+)等于*c*(CO32-)与*c*(HCO3-)之和

D．*c*(HCO3-)略小于*c*(CO32-)

分析：因为，所以生成0.05mol Na2CO3和0.05 mol NaHCO3，而CO32-水解性大于HCO3-水解性，故A项正确。

**【例5】.**常温下，将甲酸和氢氧化钠溶液混合，所得溶液pH＝7，则此溶液中( )

A．*c*(HCOO-)＞*c*(Na+)

B．*c*(HCOO-)＜*c*(Na+)

C．*c*(HCOO-)＝*c*(Na+)

D．无法确定*c*(HCOO-)与*c*(Na+)的关系

分析：本题绝不能理解为恰好反应，因完全反应生成甲酸钠为强碱弱酸盐，溶液呈碱性，而现在pH=7，故酸略为过量。根据溶液中电荷守恒：*c*(Na+)+*c*(H+)=*c*(HCOO-)＋*c*(OH-)

因pH=7，故*c*(H+)=*c*(OH-)，所以有*c*(Na+)=*c*(HCOO-)，答案为C。**（注意：注意电荷守恒的应用。）**

**（2）盐与碱(酸)反应型**

**（解答此类题目时应抓住两溶液混合后生成的弱酸或弱碱的电离程度和剩余盐的水解程度的相对大小。）**

【**例1**】.将0.1mol·L-1 醋酸钠溶液20mL与0.1mol·L-1盐酸10mL混合后，溶液显酸性，则溶液中有关粒子浓度关系正确的是( )

A．*c*(CH3COO-) ＞ *c*(Cl-) ＞ *c*(H+) ＞ *c*(CH3COOH)

B．*c*(CH3COO-)＞*c*(Cl-)＞*c*(CH3COOH)＞*c*(H+)

C．*c*(CH3COO-)＝*c*(Cl-)＞*c*(H+)＞*c*(CH3COOH)

D．*c*(Na+)＋*c*(H+)＝*c*(CH3COO-)＋*c*(Cl-)＋*c*(OH-)

分析：两溶液混合反应后，溶液实质上是生成等浓度醋酸和醋酸钠、氯化钠的混合溶液。因溶液呈酸性说明CH3COO-的水解程度小于CH3COOH的电离程度，所以c(CH3COO-)＞c(Cl-)＞c(CH3COOH)，但CH3COOH电离程度较小，c(CH3COOH)＞c(H+)，故选项A、C错误，B正确。依据电荷守恒原则，可知选项D也正确。综合上述答案选B、D。**（注意：混合反应时量的问题，生成物之间的量的关系。）**

**【例2】**下列混合溶液中，各离子浓度的大小顺序正确的是（ ）

A . 10mL0.1mol·L－1氨水与10mL0.1mol·L－1盐酸混合：c(Cl－)>c(NH4+)>c(OH－)>c(H+)

B．10mL0.1mol·L－1NH4Cl与5mL0.2mol·L－1NaOH溶液混合：c(Na+)=c(Cl-)>c(OH-)>c(H+)

C．10mL0.1mol·L－1CH3COOH溶液与5mL0.2mol·L－1NaOH溶液混合：c(Na+)=c(CH3COO-)>c(OH-)>c(H+)

D．10mL0.5mol·L－1CH3COONa溶液与6mL1mol·L－1盐酸混合：c(Cl-)>c(Na+)>c(OH-)>c(H+)

分析：A项中氨水与盐酸混合恰好反应生成氯化铵，所以溶液显酸性，A错。B项中NH4Cl与NaOH溶液混合恰好反应生成NH3·H2O和NaCl，溶液显碱性，B正确。C项混合后溶液中溶质为CH3COONa，CH3COO-要水解，C错。D项混合后溶质为CH3COOH 、HCl 、NaCl，溶液现酸性，D错。

**【例3】** 物质的量浓度相同的200mL Ba(OH)2溶液和150mL NaHCO3混合后，最终溶液中离子的物质的量浓度关系正确的是（ ）

A c(OH－)>c(Ba2+)>c(Na+)>c(CO32－)

B. c(OH－)>c(Na+)>c(Ba2+)>C(H+)

C. c(OH－)=c(Ba2+)+c(Na+)+c(H+)

D. c(H+)+c(Na+)+2c(Ba2+)=c(OH－)

分析：为了便于计算，设 Ba(OH)2和 NaHCO3的物质的量分别为4mol和3mol，则n (OH－) = 8mol 、 n(Ba2+) = 4mol n (Na+) = 3mol、n (HCO3－) = 3mol ；反应后.n (OH－) = 5mol n(Ba2+) = 1mol n(Na+)=3mol ，所以选B

4、不同物质同种离子浓度比较型：

**【例题】**物质的量浓度相同的下列溶液中，NH4+浓度从大到小的顺序为 。

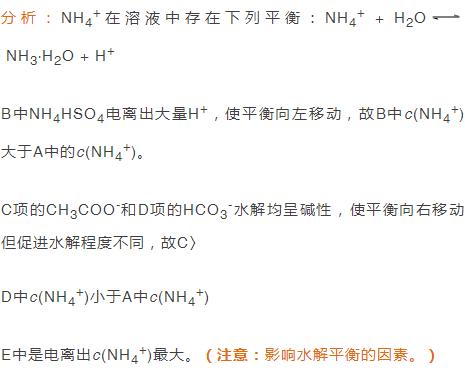
A．NH4Cl

B．NH4HSO4

C．CH3COONH4

D．NH4HCO3

E.（ NH4）2SO4



5、其他类型

**利用溶液中阴阳离子的种类来判断溶液中溶质的可能情况**

有些题目给定了盐溶液中的阴阳离子种类，可以假设该溶液是相应酸与碱反应后的产物，因此存在酸碱过量问题。

**【例1】**已知某无色透明的溶液中所含的离子仅有Na+、CH3COO-、H+和OH-四种离子，试回答下列问题：

⑴该溶液所含的四种离子的物质的量浓度大小之间的关系是否只有一种可能 （填“是”或“否”），其原因是： 。

⑵某学生将该溶液中的四种离子的物质的量浓度按从大到小的顺序排列了若干种可能，其中合理的是：

A. c(Na+)>c(CH3COO－)>c(OH－)>c(H+)

B. c(CH3COO－)=c(Na+)>c(OH－)=c(H+)

C.c(H+)>c(OH－)>c(Na+)>c(CH3COO－)

D. c(Na+)>c(CH3COO－)>c(H+)>c(OH－)

分析：由于溶液中所含的离子仅有Na+、CH3COO-、H+和OH-四种离子，所以可以认为是醋酸和NaOH反应后的溶液。因此该溶液中可能含有溶质CH3COONa ; CH3COONa、CH3COOH; CH3COONa、NaOH等情况 所以该溶液所含的四种离子的物质的量浓度大小之间的关系不能只有一种。第（2）问中C D选项不符和溶液中电荷守恒规律，选AB

**【例2**】已知某溶液中存在Cl-、NH4+、H+、OH- 四种离子经过四位同学测定其浓度大小关系如下,其中不可能的是 ( )

A.C(Cl-)＞C(NH4+)＞C(H+)＞C(OH-)

B. C(Cl-)＞C(H+)＞C(NH4+)＞C(OH-)

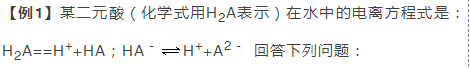
C.C(Cl-)＞C(NH4+)＞C(OH-)＞C(H+)

D. C(OH-)＞C(H+)＞C(Cl-)＞C(NH4+)

分析：注意电荷守恒的应用

**未知二元酸的电离情况**

对所给的二元酸的电离要关注电离的程度：是否完全电离。

****

⑴Na2A溶液显（填“酸性”，“中性”，或“碱性”）。

理由是： （用离子方程式表示）

⑵在0.1mol·L－1的Na2A溶液中，下列微粒浓度关系式正确的是： 。

A. c(A2－) +c( HA－)+c( H2A) =0.1mol·L-1

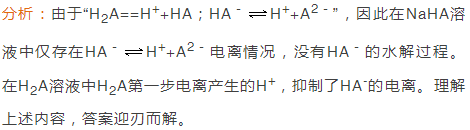
B. c(OH－)=c(H+) +c( HA－)

C. c(Na+ )+ c(H+) =c(OH－)+ c( HA－)+2c(A2－)

D. c(Na+ )= 2c(A2－) +2c( HA－)

⑶已知0.1mol·L－1NaHA溶液的pH=2，则0.1mol·L-1 H2A溶液中氢离子的物质的量浓度可能是 0.11 mol·L－1（填“<”，“>”，或“=”），理由是：

⑷0.1mol·L－1 NaHA溶液中各种离子浓度由大到小的顺序是：



**关注隐含信息的发掘**

有些试题把很重要的信息隐含在了题目中，当然，这些信息往往是大家都知道的，没有在题目中明确表示出来，这就需要学生有较高的感悟力。

**【例1】**今有一混合物的水溶液，只可能含有以下离子中的若干种：K+、NH4+、Cl－、Mg2+、Fe3+、CO32—、SO42—，现每次取100.00ml进行实验。

①第一份加入AgNO3溶液有沉淀产生。②第二份加足量NaOH后加热，收集到气体0.896L（标准状态下）。③第三份加足量BaCl2后，得干燥沉淀6.27g，沉淀经足量盐酸洗涤干燥后，剩2.33g。

试回答有关问题：

⑴判断K+、Cl－是否存在？K+ ；Cl－ （填下列序号）。

A．一定存在 B．可能存在 C．一定不存在

⑵肯定存在的离子的原溶液中的物质的量浓度分别为： 。

分析：由①可知溶液中Cl－、CO32—、SO42—三种中至少含有其中一种；由②能确定含NH4+，且c(NH4+)=0.4mol·L－1，第③步可以确定c(SO­42－)=0.1mol·L－1；c(CO32－)=0.2mol·L－1，由于含有CO32—、SO42—，所以溶液中肯定不含Mg2+、Fe3+；因为溶液中阴阳离子所带电荷相等（即溶液是电中性的，这也是该题目隐含的信息），由上述所求的已知阴阳离子的浓度看出，是不守恒的，因此溶液中一定存在K+，且c(K+)≥0.2mol·L－1，Cl－不确定。