# 专题十三 守恒关系与离子浓度大小比较

**真题例析**

**例1** [天津 2021·10，3分]常温下，下列有关电解质溶液的叙述正确的是(　　)

A．在0.1 mol·L－1 H3PO4溶液中*c*(H3PO4)＞*c*(H2PO4－)＞*c*(HPO42－)＞*c*(PO43－)

B．在0.1 mol·L－1 Na2C2O4溶液中*c*(Na＋)＋*c*(H＋)＝*c*(OH－)＋*c*(HC2O4－)＋*c*(C2O42－)

C．在0.1 mol·L－1 NaHCO3溶液中*c*(H2CO3)＋*c*(HCO3－)＝0.1 mol·L－1

D．氨水和NH4Cl溶液混合，形成pH＝9的溶液中*c*(Cl－)＞*c*(NH4＋)＞*c*(OH－)＞*c*(H＋)

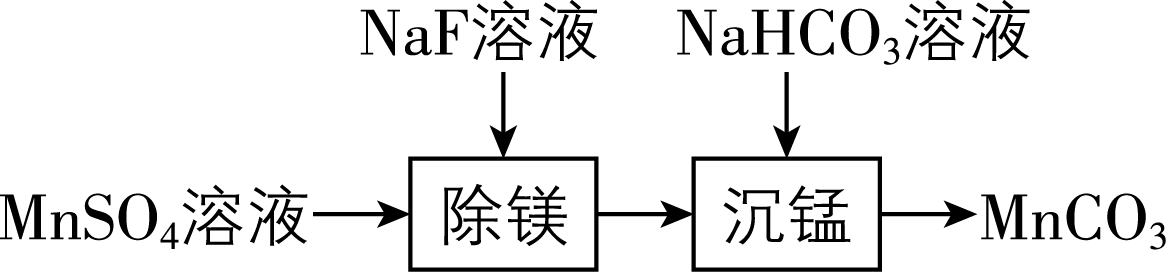
**解析**H3PO4为三元中强酸，在溶液中存在电离平衡：H3PO4H2PO4－＋H＋、H2PO4－HPO42－＋H＋、HPO42－PO43－＋H＋，电离程度逐级减小，则溶液中*c*(H3PO4)>*c*(H2PO4－)>*c*(HPO42－)>*c*(PO43－)，A项正确；

C2O42－在溶液中水解，Na2C2O4溶液中的电荷守恒关系为*c*(Na＋)＋ *c*(H＋)＝*c*(OH－)＋*c*(HC2O4－)＋2*c*(C2O42－)，B项错误；NaHCO3溶液中含C微粒有H2CO3、HCO3－、CO32－，则物料守恒关系为*c*(H2CO3)＋*c*(HCO3－)＋*c*(CO32－ )＝0.1 mol·L－1 ，C项错误；pH＝ 9的溶液中，*c*(H＋)<*c*(OH－)，电荷守恒关系为*c*(NH4＋)＋*c*(H＋)＝*c*(Cl－)＋*c*(OH－)，则

*c*(NH4＋)>*c*(Cl－)，D项错误。

**答案**A

**例2** [江苏2023·12，3分]室温下，用含少量Mg2＋的MnSO4溶液制备MnCO3的过程如图所示。已知*K*sp(MgF2)＝5.2×10－11，*K*a(HF)＝6.3×10－4。下列说法正确的是(　　)



A．0.1 mol·L－1 NaF溶液中：*c*(F－)＝*c*(Na＋)＋*c*(H＋)

B．“除镁”得到的上层清液中：*c*(Mg2＋)＝

C．0.1 mol·L－1 NaHCO3溶液中：*c*(CO32－)＝*c*(H＋)＋*c*(H2CO3)－*c*(OH－)

D．“沉锰”后的滤液中：*c*(Na＋)＋*c*(H＋)＝*c*(OH－)＋*c*(HCO3－)＋2*c*(CO32－)

**解析** NaF溶液中存在电荷守恒：*c*(H＋)＋*c*(Na＋)＝*c*(OH－)＋*c*(F－)，则*c*(F－)<*c*(H＋)＋*c*(Na＋)，A错误；“除镁”过程生成MgF2沉淀，在水溶液中存在沉淀溶解平衡，根据*K*sp(MgF2)＝*c*(Mg2＋)×*c*2(F－)，可知上层清液中的*c*(Mg2＋)=，B错误；NaHCO3溶液中存在质子守恒：*c*(OH－)＋*c*(CO32－)＝*c*(H＋)＋*c*(H2CO3)，所以

*c*(CO32－)＝*c*(H＋)＋*c*(H2CO3)－*c*(OH－)，C正确；“沉锰”后的滤液中还存在SO42－，也可能有过量的F－，所以D项不符合电荷守恒，D错误。

**答案** C

**例3** [浙江2022年6月·23，2分]25 ℃时，向20 mL浓度均为0.1 mol·L－1的盐酸和醋酸的混合溶液中逐滴加入0.1 mol·L－1的NaOH溶液(醋酸的*K*a＝1.8×10－5；用0.1 mol·L－1的NaOH溶液滴定20 mL等浓度的盐酸，滴定终点的pH突跃范围4.3～9.7)。下列说法不正确的是(　　)

A．恰好中和时，溶液呈碱性

B．滴加NaOH溶液至pH＝4.3的过程中，发生反应的离子方程式为H＋＋OH－===H2O

C．滴定过程中，*c*(Cl－)＝*c*(CH3COO－)＋*c*(CH3COOH)

D．pH＝7时，*c*(Na＋)>*c*(Cl－)>*c*(CH3COO－)>*c*(CH3COOH)

**解析** 恰好中和时，生成NaCl和CH3COONa，其中CH3COO－水解，溶液显碱性，A正确；由题干知，NaOH溶液滴定20 mL 0.1 mol·L－1的盐酸至pH＝4.3的过程中，只发生反应：H＋＋OH－===H2O，当向盐酸与醋酸的混合液中滴加20 mL NaOH溶液，忽略溶液混合时引起的体积变化，*c*(CH3COOH)＝0.05 mol·L－1，根据电离常数，*c*(H＋)≈*c*(CH3COO－)＝＝ mol·L－1＝3×10－3.5 mol·L－1>1.0×10－4.3 mol·L－1，故用氢氧化钠溶液滴定的过程中，醋酸也参加了反应，则离子方程式为H＋＋OH－===H2O和CH3COOH＋OH－===CH3COO－＋H2O，B错误；滴定前盐酸和醋酸的浓度相同，故滴定过程中，根据元素质量守恒可知：*c*(Cl－)＝*c*(CH3COO－)＋*c*(CH3COOH)，C正确；向20 mL浓度均为0.1 mol·L－1的盐酸和醋酸的混合溶液中逐滴加入0.1 mol·L－1的NaOH溶液，当加入的NaOH溶液的体积为20 mL时，溶质为NaCl和CH3COOH，此时溶液仍然呈酸性，需继续滴加NaOH溶液，pH＝7时*c*(H＋)＝1×10－7 mol·L－1，由*K*a＝＝＝1.8×10－5可知，*c*(CH3COO－)>*c*(CH3COOH)，故有*c*(Na＋)>*c*(Cl－)>*c*(CH3COO－)>*c*(CH3COOH)，D正确。

**答案** B

▶知识风暴

粒子浓度大小比较时的等式关系

利用三大守恒定律写出的等式关系相互加减，可判断溶液中粒子浓度的大小关系；写等式前需要先找全溶液中所含的微粒。



【说明】质子守恒：电解质溶液中，水电离的氢离子浓度等于水电离的氢氧根离子浓度。

粒子浓度大小比较时的不等式关系

①*a*＋*b*＝*c*＋*d*　若*a*＞*c*，则*b*＜*d*

应用：如NH4Cl溶液中，存在电荷守恒*c*(NH4＋)＋*c*(H＋)＝*c*(Cl－)＋*c*(OH－)，当*c*(H＋)＞*c*(OH－)时，则*c*(NH4＋)＜*c*(Cl－)。

②*a*＋*b*＝2*c*　若*a*＞*c*，则*b*＜*c*

应用：浓度相等的CH3COOH、CH3COONa混合溶液中存在物料守恒：*c*(CH3COO－)＋*c*(CH3COOH)＝2*c*(Na＋)，当*c*(CH3COO－)＞*c*(Na＋)＞*c*(H＋)＞*c*(OH－)时，则*c*(CH3COOH)＜*c*(Na＋)。