



盐类的水解考点探究

■ 柴 勇

考点一 盐类水解的原理

1. 实质

盐电离 \rightarrow $\begin{cases} \text{弱酸的阴离子} \rightarrow \text{结合 } H^+ \\ \text{弱碱的阳离子} \rightarrow \text{结合 } OH^- \end{cases} \rightarrow \text{生成弱电解质} \rightarrow$

破坏了水的电离平衡 \rightarrow 水的电离程度增大 $\rightarrow c(H^+) \neq c(OH^-)$
 \rightarrow 溶液呈碱性或酸性.

2. 特点(如图1)

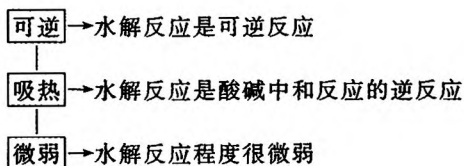


图 1

3. 水解的规律

有弱才水解,越弱越水解;谁强显谁性,同强显中性.有关事例见表1.

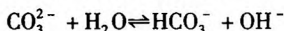
表 1

盐的类型	实例	是否水解	水解的离子	溶液的 酸碱性	溶液的 pH
强强强碱盐	NaCl、KNO ₃	否	-	中性	pH=7
强强弱碱盐	NH ₄ Cl、 Cu(NO ₃) ₂	是	NH ₄ ⁺ 、Cu ²⁺	酸性	pH<7
弱强强碱盐	CH ₃ COONa、 Na ₂ CO ₃	是	CH ₃ COO ⁻ 、 CO ₃ ²⁻	碱性	pH>7

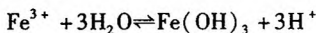
4. 水解化学(离子)方程式的书写

(1)一般盐类水解程度很小,水解产物很少,在书写盐类水解方程式时要用“ \rightleftharpoons ”号连接,产物不标“ \uparrow ”或“ \downarrow ”,不把产物(如NH₃·H₂O、H₂CO₃)写成其分解产物的形式.

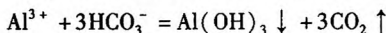
(2)多元弱酸盐的水解分步进行,以第一步为主,一般只写第一步水解的离子方程式.例如Na₂CO₃水解:



(3)多元弱碱阳离子的水解离子方程式一步写完.例如FeCl₃水解:



(4)能彻底水解的离子组,由于水解趋于完全,书写时要用“=”、“ \uparrow ”、“ \downarrow ”等,如NaHCO₃溶液与AlCl₃溶液混合:

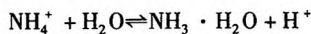


5. 重点提醒

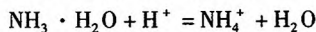
(1)离子能够发生水解的盐溶液并不一定显酸性或碱性,也可能显中性,如CH₃COONH₄溶液.

(2)相同条件下水解程度越大的离子生成的电解质越弱,这种离子结合H⁺或OH⁻能力越强.

(3)书写离子方程式时“=”和“ \rightleftharpoons ”的应用要慎重.如NH₄⁺水解:



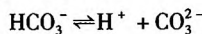
而盐酸与氨水混合反应则为:



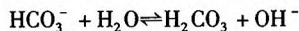
例1 25℃时,浓度均为0.2 mol/L的NaHCO₃和Na₂CO₃溶液中,下列判断不正确的是()

- (A) 均存在电离平衡和水解平衡
- (B) 存在的粒子种类相同
- (C) c(OH⁻)前者大于后者
- (D) 分别加入NaOH固体,恢复到原温度,c(CO₃²⁻)均增大

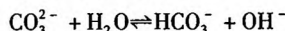
解析:(A)项,两种溶液中均存在着水的电离平衡,NaHCO₃溶液中还存在:



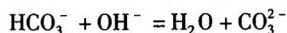
及



Na₂CO₃溶液中还存在



故(A)正确.(B)项,两种溶液中均存在Na⁺、CO₃²⁻、HCO₃⁻、H₂CO₃、OH⁻、H⁺、H₂O,(B)正确.(C)项,浓度相同时,CO₃²⁻水解程度大于HCO₃⁻,故Na₂CO₃溶液中c(OH⁻)更大,故(C)错.(D)项,NaHCO₃溶液中加入NaOH固体:



c(CO₃²⁻)增大,Na₂CO₃溶液中加入NaOH,导致CO₃²⁻的水解平衡向左移动,c(CO₃²⁻)增大,故(D)正确.答案:(C).

例2 有一种酸式盐AHB,它的水溶液呈弱碱性.则以下说法:①相同物质的量浓度的AOH溶液和H₂B溶液,前者的电离程度大于后者的电离程度;②H₂B不是强酸;③HB⁻的电离程度大于HB⁻的水解程度;④该盐溶液的电离方程式一般写成:AHB \rightleftharpoons A⁺+HB⁻,HB \rightleftharpoons H⁺+B²⁻.其中错误选项的组合是()

- (A) ①② (B) ③④ (C) ②③ (D) ①④

解析:酸式盐AHB的水溶液呈弱碱性,说明AOH的碱性相对较强,H₂B的酸性相对较弱,且HB⁻的电离程度小于HB⁻的



水解程度,相同物质的量浓度的 AOH 溶液和 H₂B 溶液,前者的电离程度大于后者的电离程度. AHB 溶液的电离方程式一般写成 AHB = A⁺ + HB⁻, HB⁻ ⇌ H⁺ + B²⁻. 答案:(B)

考点二 盐类水解的影响因素

1. 内因

弱酸根离子、弱碱阳离子对应的酸、碱越弱,就越易发生水解. 如:酸性 CH₃COOH > H₂CO₃ 决定 相同浓度的 NaHCO₃、CH₃COONa 溶液的 pH 大小关系为 NaHCO₃ > CH₃COONa.

2. 外因(见表 2)

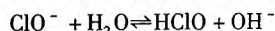
表 2

因素		水解平衡	水解程度	水解产生离子的浓度
温度	升高	右移	增大	增大
	增大	右移	减小	增大
浓度	减小(即稀释)	右移	增大	减小
外加酸碱	酸	弱酸根离子的水解程度增大,弱碱阳离子的水解程度减小		
	碱	弱酸根离子的水解程度减小,弱碱阳离子的水解程度增大		

3. 重要提醒

(1) 水解生成的弱酸(碱)的 K 越小,盐的水解程度越大,其溶液的碱(酸)性就越强.(2) 水解平衡右移,盐的离子水解程度不一定增大,如增大水解离子的浓度;溶液的酸、碱性也不一定增强,如加水稀释.(3) 强碱弱酸盐的水溶液不一定显碱性,如 NaHSO₃ 溶液显酸性,因 HSO₃⁻ 的水解小于 HSO₃⁻ 的电离.

例 3 漂白粉在溶液中存在下列平衡:

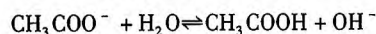


下列措施能提高其漂白效率的是()

- (A) 加 H₂O
- (B) 通入 CO₂
- (C) 通入 SO₂
- (D) 加少量 NaOH

解析:加 H₂O 虽然使平衡向右移动,但 HClO 的浓度减小;SO₂ 与 HClO 反应;NaOH 使平衡向左移动,所以(A)(C)(D)均使 HClO 的浓度减小,降低其漂白效率. 通入 CO₂ 与 OH⁻ 反应,使平衡向右移动,HClO 浓度增大,提高其漂白效率. 答案:(B).

例 4 一定条件下,CH₃COONa 溶液存在水解平衡:



下列说法正确的是()

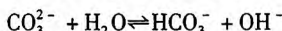
- (A) 加入少量 NaOH 固体, c(CH₃COO⁻) 增大
- (B) 加入少量 FeCl₃ 固体, c(CH₃COO⁻) 增大
- (C) 稀释溶液,溶液的 pH 增大
- (D) 加入适量醋酸得到的酸性混合溶液: c(Na⁺) > c(CH₃COO⁻) > c(H⁺) > c(OH⁻)

解析:加入少量 NaOH 固体,会增大溶液中 OH⁻ 的浓度,使平衡向左移动, c(CH₃COO⁻) 增大,故(A)项正确;加入少量 FeCl₃ 固体,FeCl₃ 水解显酸性,CH₃COONa 水解显碱性,在同一溶液中相互促进水解, c(CH₃COO⁻) 减小,故(B)项不正确;稀释溶液, c(OH⁻) 减小,溶液的 pH 减小,故(C)项不正确;若

c(Na⁺) > c(CH₃COO⁻) > c(H⁺) > c(OH⁻), 则有 c(Na⁺) + c(H⁺) > c(OH⁻) + c(CH₃COO⁻), 不符合电荷守恒原理,故(D)项不正确. 答案:(A).

考点三 盐类水解的应用

1. 判断溶液的酸碱性. 如 Na₂CO₃ 溶液呈碱性的原因是:



2. 配制或贮存易水解的盐溶液. 如配制 FeCl₃ 溶液时,先将它溶解在较浓的盐酸中,再加水至指定浓度;配制 CuSO₄ 溶液时,加入少量的 H₂SO₄,以抑制 Cu²⁺ 水解.

3. 判断盐溶液蒸干灼烧时所得的产物. 如 AlCl₃、FeCl₃ 溶液蒸干后得到 Al(OH)₃、Fe(OH)₃,灼烧得到 Al₂O₃、Fe₂O₃,CuSO₄ 溶液蒸干后得 CuSO₄ 固体,NaHCO₃ 溶液低温蒸干后可得 NaHCO₃ 固体.

4. 判断离子共存. 如 Al³⁺、Fe³⁺ 与 HCO₃⁻、CO₃²⁻, Al³⁺ 与 AlO₂⁻, Al³⁺ 与 S²⁻ 因相互促进水解而不共存.

5. 解释生活中的现象或事实. 如明矾净水、热纯碱液除油污,草木灰不能与铵盐混用、泡沫灭火器原理.

6. 离子浓度大小的比较. 如碳酸氢钠溶液中离子浓度大小顺序为: c(Na⁺) > c(HCO₃⁻) > c(OH⁻) > c(H⁺).

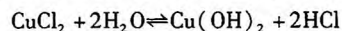
7. 物质的提纯(水解除杂). 如 MgCl₂ 溶液中混有少量 Fe³⁺ 杂质时,因 Fe³⁺ 水解的程度比 Mg²⁺ 的水解程度大,可加入 MgO 或 Mg(OH)₂ 等,导致水解平衡右移,生成 Fe(OH)₃ 沉淀而除去.

例 5 下列有关问题与盐的水解有关的是()

①NH₄Cl 与 ZnCl₂ 溶液可作焊接金属中的除锈剂;②用 NaHCO₃ 与 Al₂(SO₄)₃ 两种溶液可作泡沫灭火剂;③草木灰与铵态氮肥不能混合施用;④实验室盛放碳酸钠溶液的试剂瓶不能用磨口玻璃塞;⑤加热蒸干 CuCl₂ 溶液得到 Cu(OH)₂ 固体

- (A) 仅①②③
- (B) 仅②③④⑤
- (C) 仅①④⑤
- (D) ①②③④⑤

解析:①NH₄Cl 与 ZnCl₂ 溶液水解均显酸性,可以除去金属表面的锈;②利用 HCO₃⁻ 与 Al³⁺ 两种离子水解相互促进,产生二氧化碳,可作灭火剂;③草木灰的主要成分为碳酸钾,水解显碱性,而铵态氮肥水解显酸性,因而不能混合施用;④碳酸钠溶液水解显碱性,而磨口玻璃塞中的二氧化硅会与碱反应生成硅酸钠,将瓶塞与瓶口黏合在一块儿而打不开,因此实验室盛放碳酸钠的试剂瓶应用橡胶塞;⑤CuCl₂ 溶液中存在水解平衡:



加热时,HCl 挥发使平衡不断右移,最终得到 Cu(OH)₂ 固体. 答案:(D).

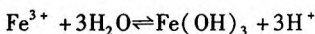
例 6 下列过程或现象与盐类水解无关的是()

- (A) 纯碱溶液去油污
- (B) 铁在潮湿的环境下生锈
- (C) 加热氯化铁溶液颜色变深

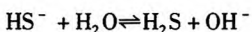
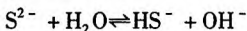


(D) 浓硫化钠溶液有臭味

解析:(A)项,碳酸钠水解显碱性,利用油污在碱性条件下水解生成可溶于水的物质而达到去污目的;(C)项,氯化铁溶液中发生



在加热条件下水解平衡正向移动造成体系颜色加深;(D)项,硫化钠溶液中存在



水解产物 H_2S 是产生臭味的原因;(B)项,生锈是铁发生电化学腐蚀的结果,不涉及盐类的水解.答案:(B).

考点四 溶液中粒子浓度大小的比较

1. 分析依据

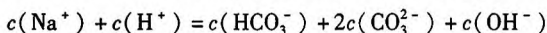
(1) 电离平衡:电离过程是微弱的,如 H_2CO_3 溶液中:

$c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-})$ (多元弱酸分步电离逐级减弱)

(2) 水解平衡:水解过程是微弱的.如 Na_2CO_3 溶液中:
 $c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{H}_2\text{CO}_3)$ (多元弱酸根离子分步水解逐级减弱)

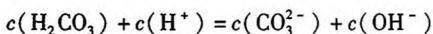
2. 离子浓度的定量关系

(1) 电荷守恒:溶液中所有阳离子所带的正电荷总浓度等于所有阴离子所带的负电荷总浓度.如 NaHCO_3 溶液中:



(2) 物料守恒:在电解质溶液中,粒子可能发生变化,但变化前后其中某种元素的原子个数守恒.如 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 溶液中:
 $c(\text{Na}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

(3) 质子守恒:在电解质溶液中,由于电离、水解等过程的发生,往往存在质子(H^+)的得失,但得到的质子数等于失去的质子数.如 NaHCO_3 溶液中:



3. 主要类型

(1) 多元弱酸溶液:多元弱酸分步电离,逐级减弱,如 H_3PO_4 溶液中:
 $c(\text{H}^+) > c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) > c(\text{HPO}_4^{2-}) > c(\text{PO}_4^{3-})$.

(2) 多元弱酸的正盐溶液:多元弱酸的弱酸根离子的分步水解,水解程度逐级减弱,如在 Na_2CO_3 溶液中:
 $c(\text{Na}^+) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{HCO}_3^-)$.

(3) 不同溶液中同一离子浓度大小的比较:要看溶液中其他离子对该离子的影响.如在相同物质的量浓度的下列溶液中:① NH_4Cl ;② $\text{CH}_3\text{COONH}_4$;③ NH_4HSO_4 , $c(\text{NH}_4^+)$ 由大到小的顺序为:③>①>②.

(4) 混合溶液中各离子浓度的比较:要进行综合分析,如电离因素、水解因素等.如在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水混合溶液中,各离子浓度大小的顺序为: $c(\text{NH}_4^+)$

$> c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$.

例7 常温下,下列溶液中的微粒浓度关系正确的是()

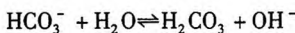
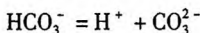
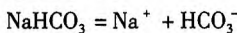
(A) 新制氯水中加入固体 NaOH : $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{ClO}^-) + c(\text{OH}^-)$

(B) $\text{pH} = 8.3$ 的 NaHCO_3 溶液: $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{H}_2\text{CO}_3)$

(C) $\text{pH} = 11$ 的氨水与 $\text{pH} = 3$ 的盐酸等体积混合: $c(\text{Cl}^-) = c(\text{NH}_4^+) > c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$

(D) $0.2 \text{ mol/L CH}_3\text{COOH}$ 溶液与 0.1 mol/L NaOH 溶液等体积混合: $2c(\text{H}^+) - 2c(\text{OH}^-) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) - c(\text{CH}_3\text{COOH})$

解析:选项(A),新制氯水中加入固体 NaOH ,结合电荷守恒有 $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{ClO}^-) + c(\text{OH}^-)$, (A)项错误;选项(B):



溶液 $\text{pH} = 8.3$,说明 HCO_3^- 的水解程度大于电离程度,水解产生的 H_2CO_3 浓度大于电离产生的 CO_3^{2-} 浓度,错误;选项(C),常温下, pH 之和等于14的两溶液,酸溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 与碱溶液中的 $c(\text{OH}^-)$ 相等,等体积混合时,弱碱在反应过程中能继续电离,即碱过量,最终溶液显碱性,错误;选项(D),两者混合后发生反应,得到物质的量浓度相等的 CH_3COOH 和 CH_3COONa 混合溶液,物料守恒式为 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2c(\text{Na}^+)$,电荷守恒式为 $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$,根据以上两式可知,(D)项正确.答案:(D)

例8 对于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液,正确的是()

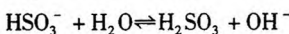
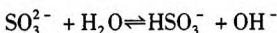
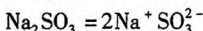
(A) 升高温度,溶液 pH 降低

(B) $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{SO}_3)$

(C) $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{SO}_3^{2-}) + 2c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{OH}^-)$

(D) 加入少量 NaOH 固体, $c(\text{SO}_3^{2-})$ 与 $c(\text{Na}^+)$ 均增大

解析:本题考查电解质溶液中离子浓度关系,意在考查考生对电解质溶液中离子浓度间的关系和外界条件对溶液中离子浓度的影响的掌握情况.对于 Na_2SO_3 溶液:



升温能促进 SO_3^{2-} 的水解, $c(\text{OH}^-)$ 增大,溶液 pH 增大,(A)项错误;溶液中物料守恒式为 $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{SO}_3^{2-}) + 2c(\text{HSO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{SO}_3)$, (B)项错误;溶液中电荷守恒式为 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{OH}^-)$, (C)项错误;加入 NaOH 固体, $c(\text{OH}^-)$ 、 $c(\text{Na}^+)$ 增大,平衡逆向移动, $c(\text{SO}_3^{2-})$ 增大,(D)项正确.答案:(D)

[山东省滕州市第一中学西校(277500)]