

盐类的水解重要考查方式解析

■雷范军 吴惠华

盐类水解是高中化学重要的基本理论之一，也是每年高考的必考点之一，下面分类分析解答盐类水解试题时出现的常见错误或认识误区，以帮助同学们突破盐类水解有关试题的分析和解答。

一、不能准确辨认盐溶液中哪种离子被消耗或生成哪种离子

常温下，可溶性的强碱弱酸盐（或强酸弱碱盐）的稀溶液中，电离程度：盐 \gg 水；弱酸根离子（或弱碱阳离子）部分水解而被消耗，而强碱阳离子（或强酸阴离子）不水解，未消耗；水电离出的氢离子（或氢氧根离子）被消耗，与弱酸根离子（或弱碱阳离子）结合成弱电质，但生成了氢氧根离子（或氢离子）。

例 1. HA 为酸性略强于醋酸的一元弱酸，在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaA 溶液中，离子浓度关系正确的是（ ）

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

错解：选 B。因为 HA 为酸性略强于醋酸的一元弱酸，所以 NaA 的水解程度很大，消耗的 A^- 多于未水解的 A^- ，则 $c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{A}^-) > c(\text{H}^+)$ 。

解析：若 $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ ，则 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-) + c(\text{A}^-)$ ，违反电荷守恒原理，溶液不呈电中性，故 A 错；由题意可知 NaA 是强碱弱酸盐，虽然 $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$ ，但 A^- 的水解程度弱，则 $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ ，故 B 错；NaA 稀溶液中一定有 $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ ，则 $c(\text{Na}^+) + c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+) + c(\text{A}^-)$ ，故 C 错；由电荷守恒原理可知，呈电中性的 NaA 稀溶液中一定有 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-) + c(\text{OH}^-)$ ，故 D 正确。

答案：D

二、扩大单一盐溶液离子浓度判断规律

单一盐溶液离子浓度比较重点是考虑水解，而碱和盐（或酸和盐）的混合溶液中则需要同时考虑电离和水解，常常要综合利用溶液中电荷守恒、物料守恒、质子守恒关系式进行判断。

例 2. 下列溶液中微粒浓度关系一定正确的是（ ）

- A. 氨水与氯化铵的 $\text{pH}=7$ 的混合溶液中： $c(\text{Cl}^-) >$

$c(\text{NH}_4^+)$

B. $\text{pH}=2$ 的一元酸和 $\text{pH}=12$ 的一元强碱等体积混合： $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$

C. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸铵溶液中： $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{H}^+)$

D. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫化钠溶液中： $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HS}^-) + c(\text{H}_2\text{S})$

错解：选 A。 $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ ， Cl^- 不水解， NH_4^+ 能水解，故 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+)$ 。

解析：此题考查了溶液中的微粒浓度的大小比较。氨水和氯化铵混合溶液的 $\text{pH}=7$ 时，溶液中 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ ，则 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{NH}_4^+)$ ，故 A 错；由于 $\text{pH}=2$ 的酸的强弱未知，当其为强酸正确，当其为弱酸时，酸过量则溶液中 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ ，故 B 错； $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中，铵根离子是硫酸根的 2 倍，虽然铵根离子部分水解，但仍比硫酸根多，则 $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{SO}_4^{2-}) > c(\text{H}^+)$ ，故 C 正确； $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫化钠溶液中，根据物料守恒，可知 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{HS}^-) + 2c(\text{H}_2\text{S})$ ，故 D 错。

答案：C

三、错用溶液中三种守恒关系式

任何电解质溶液中，阴阳离子所带电荷总数相等；盐（或盐与酸、盐与碱）溶液中，盐电离的阴阳离子总数之比等于电离方程式中的系数之比；单一盐溶液中，水电离出氢离子和氢氧根离子总数相等。

例 3. 对于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_3 溶液，正确的是（ ）

- A. 升高温度，溶液 pH 降低
- B. $2c(\text{Na}^+) = c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{SO}_3)$
- 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

错解：选 B。 Na_2SO_3 中钠离子是亚硫酸根离子的 2 倍，则 Na_2SO_3 溶液中钠离子浓度是各种硫元素存在形式微粒浓度的 2 倍，即 $2c(\text{Na}^+) = c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{SO}_3)$ 。

解析：升高温度能促使 Na_2SO_3 溶液中 $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{OH}^-$ ， $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{OH}^-$ 的水解平衡向生成 OH^- 的方向移动，则溶液 pH 升高，故 A 错； Na_2SO_3 中含有的 Na^+ 是 SO_3^{2-} 的 2 倍，则其水溶液中粒子的物料守恒关系式为 $c(\text{Na}^+) = 2c(\text{SO}_3^{2-}) + 2c(\text{HSO}_3^-) + 2c(\text{H}_2\text{SO}_3)$ ，故 B 错；稀 Na_2SO_3 溶液中离子的电荷守恒关系式为 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = 2c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{HSO}_3^-)$

名师解惑

+c(OH⁻),故 C 错;加入少量 NaOH 固体,增大了 c(Na⁺)和 c(OH⁻),使 SO₃²⁻+H₂O \rightleftharpoons HSO₃⁻+OH⁻、HSO₃⁻+H₂O \rightleftharpoons H₂SO₃+OH⁻的水解平衡向生成 SO₃²⁻的方向移动,则 c(SO₃²⁻)也会增大,故 D 正确。

答案: D

四、滥用强碱弱酸或强酸弱碱中和过程微粒浓度变化

酸碱中和反应过程中混合溶液的 pH 与微粒浓度大小的变化关系是近年高考的热点,先由混合溶液的 pH 推断 c(H⁺)与 c(OH⁻)的大小,再由电荷守恒关系式推断盐溶液离子浓度大小,由酸碱浓度和体积推断酸碱过量与否以及物料守恒关系式的正确等。

例 4. 25℃时,向 10mL 0.01mol/L KOH 溶液中滴加 0.01mol/L CH₃COOH 溶液,混合溶液中粒子浓度关系正确的是 ()

- A. pH>7 时, c(CH₃COO⁻)>c(K⁺)>c(H⁺)>c(OH⁻)
 B. pH<7 时, c(K⁺)>c(CH₃COO⁻)>c(H⁺)>c(OH⁻)
 C. pH=7 时, c(K⁺)=c(CH₃COO⁻)>c(OH⁻)=c(H⁺), V[CH₃COOH(aq)]=10mL
 D. V[CH₃COOH(aq)]=20mL 时, c(CH₃COO⁻)+c(CH₃COOH)=2c(K⁺)

错解:选 C。pH=7 时,先可推断溶液中 c(OH⁻)=c(H⁺),再由电荷守恒原理可知 c(K⁺)=c(CH₃COO⁻)。

解析:根据电荷守恒关系式和溶液的酸碱性, pH>7 时, c(K⁺)>c(CH₃COO⁻)>c(OH⁻)>c(H⁺),故 A 错; pH<7 时, c(CH₃COO⁻)>c(K⁺)>c(H⁺)>c(OH⁻),故 B 错; CH₃COOK 溶液呈弱碱性,则 pH=7 的溶液中溶质为 CH₃COOK 和 CH₃COOH,说明反应 KOH+CH₃COOH=CH₃COOK+H₂O 中乙酸适当过量,则 V[CH₃COOH(aq)]>10mL,故 C 错; V[CH₃COOH(aq)]=20mL 时, n(CH₃COOH)=2n(KOH),根据物料守恒关系式, c(CH₃COO⁻)+c(CH₃COOH)=2c(K⁺),故 D 正确。

答案: D

五、错用规律比较 NaHCO₃ 和 Na₂CO₃ 溶液中微粒浓度大小

稀 NaHCO₃ 溶液呈弱碱性,则其中 HCO₃⁻的水解程度大于电离程度;等浓度的 NaHCO₃ 和 Na₂CO₃ 溶液中,水解程度: HCO₃⁻<CO₃²⁻; CH₃COONa 和 CH₃COOH 混合溶液呈酸或中性时, CH₃COOH 的电离程度>CH₃COO⁻的水解程度。

例 5. 下列有关电解质溶液中微粒的物质的量浓度关系正确的是 ()

- A. 在 0.1mol·L⁻¹NaHCO₃ 溶液中: c(Na⁺)>c(HCO₃⁻)>c(CO₃²⁻)>c(H₂CO₃)

B. 在 0.1mol·L⁻¹Na₂CO₃ 溶液中: c(OH⁻)-c(H⁺)=c(HCO₃⁻)+2c(H₂CO₃)

C. 向 0.2 mol·L⁻¹NaHCO₃ 溶液中加入等体积 0.1mol·L⁻¹NaOH 溶液:

$$c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$$

D. 常温下, CH₃COONa 和 CH₃COOH 混合溶液 [pH=7, c(Na⁺)=0.1mol·L⁻¹]:

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

错解:选 AC。NaHCO₃ 完全电离, HCO₃⁻部分电离, HCO₃⁻还部分水解,且 HCO₃⁻的电离程度大于其水解程度,故 A 正确; NaHCO₃ 的量是 NaOH 的 2 倍,则前者过量,混合后得到等浓度的 Na₂CO₃ 和 NaHCO₃ 溶液,前者的水解程度小于后者,故 C 正确。

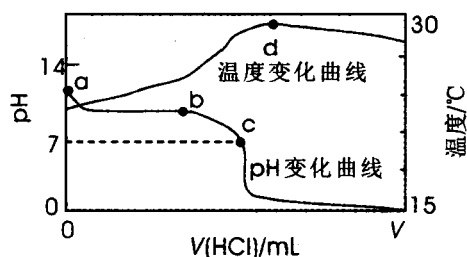
解析:由于 NaHCO₃ 完全电离生成 Na⁺和 HCO₃⁻,只有 HCO₃⁻能继续微弱地水解和电离,且 HCO₃⁻水解生成 H₂CO₃ 的程度略大于其电离生成 CO₃²⁻的程度,则平衡时 c(Na⁺)>c(HCO₃⁻)>c(H₂CO₃)>c(CO₃²⁻),故 A 错;由质子守恒原理可知, Na₂CO₃ 稀溶液中 c(OH⁻)=c(H⁺)+c(HCO₃⁻)+2c(H₂CO₃),故 B 正确; NaHCO₃ 与 NaOH 发生中和反应后得到 0.05mol·L⁻¹NaHCO₃ 和 0.05mol·L⁻¹Na₂CO₃ 溶液,两种盐完全电离出等浓度的 HCO₃⁻和 CO₃²⁻,都能微弱地水解生成 OH⁻,且 HCO₃⁻的水解程度小于 CO₃²⁻,则平衡时 c(HCO₃⁻)>c(CO₃²⁻)>c(OH⁻)>c(H⁺),故 C 错; pH=7,则 c(H⁺)=c(OH⁻)=10⁻⁷ mol·L⁻¹,由电荷守恒原理可知, c(Na⁺)=c(CH₃COO⁻)=0.1mol·L⁻¹, CH₃COO⁻的水解程度小于 CH₃COOH 的电离程度,则 0.1mol·L⁻¹>c(CH₃COOH),故 D 正确。

答案: BD

六、错误分析酸碱中和滴定曲线

酸碱中和滴定过程中溶液的 pH、温度随溶液体积的增大的变化示意图是高考命题的亮点之一,但许多考生辨认图形的能力不足,不适应解答这类能力立意的试题。

例 6. 室温下, 1.000mol·L⁻¹ 盐酸滴入 2000mL 1.000mol·L⁻¹ 氨水中, 溶液 pH 和温度随加入盐酸体积变化曲线如下图所示, 下列有关说法正确的是 ()



例谈解题思路的寻找

■俞新龙

在考试中,经常看到同学们对所谓的“难题”无法下笔解答,实在感到非常遗憾!其实这些题并不难,而且还是常规的,真正的难点是同学们不能“准确”寻找到解题的入口.所以,如何擦掉入口的“遮盖物”就成为了关键.下面,通过对教学实践中同学们比较难找到解题入口的两道题的解题思路分析,来举例说明如何寻找解题思路.

题目 1. 如果不等式 $\sqrt{4x-x^2} > (a-1)x$ 的解集为 A , 且 $A \subseteq \{x|0 < x < 2\}$, 那么实数 a 的取值范围是_____.

思路 1: 因为 A 是不等式的解, 所以我们可以从解不等式入手, 但首先必须保证不等式左边有意义, 即必须 $4x-x^2 \geq 0$, 得 $0 \leq x \leq 4$.

①当 $a-1 < 0$, 即 $a < 1$ 时, 不等式对 $0 \leq x \leq 4$ 恒成立, 所以不等式的解集为 $A = \{x|0 \leq x \leq 4\}$, 不满足题意;

②当 $a-1 = 0$, 即 $a = 1$ 时, 不等式对 $0 < x < 4$ 恒成立, 所以不等式的解集为 $A = \{x|0 < x < 4\}$, 不满足题意;

③当 $a-1 > 0$, 即 $a > 1$ 时, 不等式可等价转化为

$\begin{cases} 0 \leq x \leq 4, \\ 4x-x^2 > (a-1)^2 x^2, \end{cases}$ 则 $0 < x < \frac{4}{a^2-2a+2}$, 所以不等式的解集

$A = \{x|0 < x < \frac{4}{a^2-2a+2}\}$, 由 $A \subseteq \{x|0 < x < 2\}$ 知 $\frac{4}{a^2-2a+2} \leq 2$,

从而解得 $a \geq 2$ 或 $a \leq 0$, 所以 $a \geq 2$.

综上所述, $a \geq 0$.

评注: 该解法应该是同学们最容易想到的方法,

但在实际解题中常会因为对解的情况讨论的不完备而出错; 最典型的错误是不加分类讨论就两边平方求解, 从而得 $a \geq 2$, 或 $a \leq 0$.

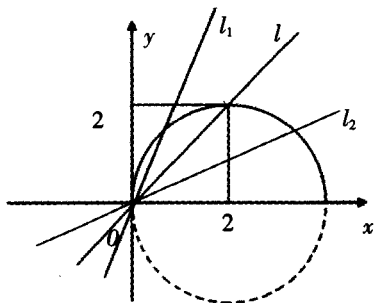


图 1

思路 2: 注意到不等式可以理解为函数 $y = \sqrt{4x-x^2}$ 的图像(以(2,0)为圆心,2为半径的 x 轴上方的半圆)在 $x \in (0, 2)$ 上全部或部分在函数 $y = (a-1)x$ 的图像的上方.作出两函数图像如图 1 所示, 直线 l 应绕原点逆时针旋转逐渐接近 y 轴正半轴(即 l_1 型直线), 故得斜率关系 $a-1 \geq 1$, 即 $a \geq 2$.

评注: 该解法的思想来源于解方程的题型这里进行了合理的类比迁移运用, 但在解题时同学们常会弄错旋转的方向, 认为是顺时针旋转(即 l_2 型直线), 其实, 这样的话原题中条件 $A \subseteq \{x|0 < x < 2\} \subseteq A$, 即问题等价于不等式 $\sqrt{4x-x^2} > (a-1)x$ 在 $\{x|0 < x < 2\}$ 上恒成立了, 此时得 $a-1 \leq 1, a \leq 2$. 我们可以用恒成立问题的解决方法来验证: 问题等价于 $a-1 < \frac{\sqrt{4x-x^2}}{x}$

A. a 点由水电离出的 $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-14} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

B. b 点: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = c(\text{Cl}^-)$

C. c 点: $c(\text{Cl}^-) = c(\text{NH}_4^+)$

D. d 点后, 溶液温度略下降的主要原因是 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 电离吸热

错解: 选 D. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离是吸热过程, 导致溶液温度下降.

解析: a 点 $\text{pH} < 7$, 说明氨水中 $c(\text{H}^+) > 1.0 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由于一水合氨不能电离出氢离子, 只有水能电离出氢离子, 故 A 错; b 点 $\text{pH} > 7$, 说明氨水过量, 由物料守恒可知 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > c(\text{Cl}^-)$, 故 B 错; c 点 $\text{pH} = 7$, 则 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 由电荷守恒可知 C 正确; d 点后盐酸过量, 中和反应停止, 溶液温度略下降的主要原因是环境吸收了中和反应放出的热量,

故 D 错.

答案: C

综上所述, 盐类水解有关试题是高考的热点试题, 主要涉及溶液的酸碱性或 pH 、盐类水解平衡的移动、微粒浓度大小比较、电解质溶液中微粒之间的三种定量(微粒数或物料守恒、电荷数或电荷守恒、水电离的离子数或质子守恒)关系, 解答时需要分清类型, 分门别类地考虑水解因素、电离因素、过量因素, 充分利用电解质溶液中电荷守恒关系式、单一或混合盐溶液中物料守恒关系式、单一盐溶液中质子守恒关系式分析和解答.

(作者单位: 佛山市高明区纪念中学)

责任编辑 李平安