

例析新课程下高考离子推断题的类型

山东省沂水县第一中学 276400 杨庆涛

离子反应是中学化学理论的重要组成部分,也是高考考查的重要知识点之一,常见的考查形式主要是离子共存、离子方程式的书写及正误判断、离子推断等。其中离子推断又是上述几种考查形式的综合体现及化学知识点的综合点。离子推断题的常见考查形式主要有以下几类:

一、定性推断型

主要考查常见阴、阳离子的性质,特别是常见阴、阳离子特殊的物理性质和特征的化学性质必须熟练掌握。如:(1)特征颜色: Cu^{2+} (蓝色)、 Fe^{2+} (浅绿色)、 Fe^{3+} (棕黄色)、 MnO_4^- (紫红色)、 $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ (红色)、 $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_6]^{3-}$ (紫色);(2)特征现象:焰色反应: K^+ :紫色(透过蓝色钴玻璃)、 Na^+ :黄色;遇 OH^- 生成红褐色沉淀、遇苯酚溶液显紫色、遇 SCN^- 显红色的离子是 Fe^{3+} ;与碱反应生成白色沉淀,迅速变成灰绿色,最后变成红褐色的离子是 Fe^{2+} ;与 NaOH 溶液共热,能产生使湿润的红色石蕊试纸变蓝、遇酚酞试液变红的碱性气体的离子是 NH_4^+ ;加入 HBr 产生浅黄色沉淀的离子是 Ag^+ 或 S^{2-} 和 SO_3^{2-} 组合。

例1 某溶液中可能含有 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Ba^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 I^- 、 S^{2-} 。分别取样:①用 pH 计测试,溶液显弱酸性;②加氯水和淀粉无明显现象。为确定该溶液的组成,还需检验的离子是()。

- A. Na^+ B. SO_4^{2-}
C. Ba^{2+} D. NH_4^+

解析 溶液显弱酸性,说明有 NH_4^+ (水解显酸性);加氯水和淀粉无明显现象排除 I^- 、 S^{2-} 。所以必需含有 SO_4^{2-} ,故不能有 Ba^{2+} 。 Na^+ 无法排除。答案: A

例2 某钠盐溶液可能含有阴离子 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 。为鉴定这些离子,分别取少量溶液进行以下实验:

①测得混合液呈碱性;

②加 HCl 后,生成无色无味气体。该气体能使饱和石灰水溶液变浑浊;

③加 CCl_4 ,滴加少量氯水,振荡后, CCl_4 层未变色;

④加 BaCl_2 溶液产生白色沉淀,分离,在沉淀中加入足量盐酸,沉淀不能完全溶解;

⑤加 HNO_3 酸化后,再加过量 AgNO_3 ,溶液中析出白色沉淀。

(1)分析上述 5 个实验,写出每一实验鉴定离子的结论与理由。

实验①_____

实验②_____

实验③_____

实验④_____

实验⑤_____

(2)上述 5 个实验不能确定是否存在的离子是_____。

解析 本题依托离子的检验,考查了卤族、氧族、碳族、氮族等重点离子的检验以及盐类的水解等知识。

(1)①该溶液可能含有的阴离子无 OH^- ,因此只能考虑盐类的水解。 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 是弱酸的阴离子,在溶液中可发生水解使溶液呈碱性,所以 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 可能存在(至少存在其中的一种)。

②这些阴离子中,只有 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 能与 HCl 溶液反应,但 SO_3^{2-} 与 HCl 溶液反应时生成的 SO_2 为刺激性气体,而所得气体为无色无味,故 CO_3^{2-} 一定存在, SO_3^{2-} 一定不存在。

③加入少量的氯水后,用 CCl_4 萃取, CCl_4 层颜色没有改变,说明原溶液中不存在 Br^- 、 I^- ,因二者均要与 Cl_2 反应生成 Br_2 、 I_2 ,导致 CCl_4 层出现橙红色或紫色。

④加入 Ba^{2+} 后生成的沉淀部分溶于盐酸,说明原溶液中有 SO_4^{2-} 。因为 SO_4^{2-} 与 Ba^{2+} 反应生成不溶于酸的白色沉淀 BaSO_4 。

⑤加入 AgNO_3 时能生成白色沉淀的离子有 SO_4^{2-} 和 Cl^- , 但 Ag_2SO_4 能溶解在浓度较高的硝酸中(根据离子极化理论可解释), 所以白色沉淀应该为 AgCl , 故原溶液中含有 Cl^- 。

(2) 整个实验过程中都没有涉及到 NO_3^- 的鉴定, 故 NO_3^- 无法确定其有无。

答案 (1) ① CO_3^{2-} 和 SO_3^{2-} 可能存在, 因为它们水解显碱性。

② CO_3^{2-} 肯定存在, 因产生的气体是 CO_2 ; SO_3^{2-} 不存在, 因为没有刺激性气味的气体产生。

③ Br^- 、 I^- 不存在, 因为没有溴和碘的颜色出现。

④ SO_4^{2-} 存在。因为 BaSO_4 不溶于盐酸。

⑤ Cl^- 存在。因与 Ag^+ 形成白色沉淀。

(2) NO_3^-

二、定量推断型

主要考查学生在熟练掌握阴、阳离子性质的基础上进行定量推断以及相关化学量的计算能力。

例3 甲、乙、丙、丁四种易溶于水的物质分别由 NH_4^+ 、 Ba^{2+} 、 Mg^{2+} 、 H^+ 、 OH^- 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 中的不同阳离子和阴离子各一种组成。已知: ①将甲溶液分别与其他三种物质的溶液混合, 均有白色沉淀生成; ② $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙溶液中 $c(\text{H}^+) > 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; ③向丙溶液中滴入 AgNO_3 溶液有不溶于稀 HNO_3 的白色沉淀生成。下列结论不正确的是()。

- A. 甲溶液含有 Ba^{2+} B. 乙溶液含有 SO_4^{2-}
C. 丙溶液含有 Cl^- D. 丁溶液含有 Mg^{2+}

解析 可以形成白色沉淀的只有 BaSO_4 、 BaCO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 因此甲只能是 $\text{Ba}(\text{OH})_2$; 0.1 mol/L 乙溶液中 $c(\text{H}^+) > 0.1 \text{ mol/L}$, 推断乙是硫酸; 向丙溶液中滴入 AgNO_3 溶液有不溶于稀 HNO_3 的白色沉淀生成, 说明丙是 MgCl_2 , 所以丁是 NH_4HCO_3 。答案: D

例4 某溶液可能含有 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 NH_4^+ 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 和 K^+ 。取该溶液 100 mL , 加入过量 NaOH 溶液, 加热, 得到 0.02 mol 气体, 同时产生红褐色沉淀; 过滤, 洗涤, 灼烧, 得到 1.6 g 固体; 向上述滤液中加足量 BaCl_2 溶液, 得到 4.66 g 不溶于盐酸的沉淀。由此可知原溶液中()。

- A. 至少存在 5 种离子

B. Cl^- 一定存在, 且 $c(\text{Cl}^-) \geq 0.4 \text{ mol/L}$

C. SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 一定存在, Cl^- 可能不存在

D. CO_3^{2-} 、 Al^{3+} 一定不存在, K^+ 可能存在

解析 根据加入过量 NaOH 溶液, 加热, 得到 0.02 mol 气体, 说明有 NH_4^+ , 而且为 0.02 mol , 同时产生红褐色沉淀, 说明有 Fe^{3+} , 而且为 0.02 mol , 则没有 CO_3^{2-} 。根据不溶于盐酸的 4.66 g 沉淀, 说明有 SO_4^{2-} , 且为 0.02 mol , 则根据电荷守恒可知一定有 Cl^- , 至少有 0.04 mol , B 正确。

答案: B

三、综合推断型

主要考查学生定性分析和定量分析的综合能力。在进行离子推断时应注意三个原则: 互斥原则: 即相互反应的离子不能共存; 进出原则: 即考虑加入试剂时带入的离子和发生反应时消耗的离子; 守恒原则: 即溶液中阴阳离子电荷守恒, 有阳离子则必定有阴离子。

例5 某无色溶液, 其中可能存在如下离子: Na^+ 、 Ag^+ 、 Ba^{2+} 、 Al^{3+} 、 AlO_2^- 、 S^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} , 现取该溶液进行有关实验, 结果如图 1 所示。

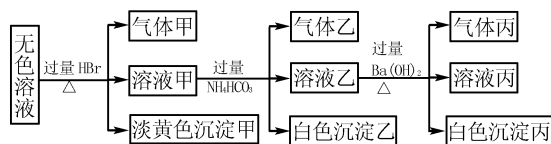


图 1

试回答下列问题:

(1) 生成沉淀甲的离子方程式为_____。

(2) 由溶液甲生成沉淀乙的离子方程式_____。

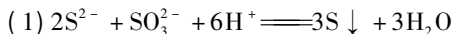
(3) 沉淀丙是_____, 如何用一化学实验确定其成分_____。

(4) 气体甲的成分有哪几种可能_____。

(5) 综合上述信息, 可以肯定存在的离子有_____, 一定不存在的离子是_____, 可能存在的离子是_____。

解析 (1) 学生容易从“ HBr ”和“浅黄色沉淀”就轻率地把沉淀甲判断为 AgBr 。全面地分析一下题给的各种可能存在的离子, 若无色溶液中有 Ag^+ , 那么 S^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 AlO_2^- 等都不能大量存在, 所以原溶液中不存在 Ag^+ 。可判断出沉淀甲就是单质硫, 生成甲的离子方程式为:

$2S^{2-} + SO_3^{2-} + 6H^+ \rightleftharpoons 3S \downarrow + 3H_2O$ 。(2) 要判断沉淀乙的成分, 首先得弄清溶液甲中可能存在的离子。因原无色溶液中必含有 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 等离子, 故不可能含有 Ag^+ 、 Ba^{2+} 、 Al^{3+} 等离子, 溶液甲中自然也不可能有这些离子, 要跟 NH_4HCO_3 反应生成白色沉淀乙、气体乙, 似乎不可能。这时就需要换个角度分析, 原无色溶液中加入过量 HBr 后有没有可能生成一种能跟 NH_4HCO_3 反应生成白色沉淀的离子呢? 自然就会想到: $AlO_2^- \rightarrow Al^{3+}$, 所以沉淀乙是 $Al(OH)_3$, 由溶液甲生成沉淀乙的离子方程式为: $Al^{3+} + 3HCO_3^- \rightleftharpoons Al(OH)_3 \downarrow + 3CO_2 \uparrow$ 原溶液中应有 AlO_2^- 。(3) 从原无色溶液 \rightarrow 溶液甲 \rightarrow 溶液乙, 可分析出溶液乙跟过量 $Ba(OH)_2$ 反应生成的白色沉淀中必定有 $BaCO_3$, 还可能有 $BaSO_4$ 。为了进一步确定沉淀丙中是否有 $BaSO_4$, 可在所得沉淀中加入过量稀盐酸, 若沉淀不能全部溶解说明其中有 $BaSO_4$ 。由此可确定无色溶液中是否含有 SO_4^{2-} 。综上所述原溶液中可能存在 CO_3^{2-} 。(4) 要分析气体甲的可能组成, 需结合定量关系来判断。若 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 恰好全部反应生成 S , 气体可能是 CO_2 ; 若 S^{2-} 过量, 气体可能是 H_2S 或 H_2S 和 CO_2 混合气体; 若 SO_3^{2-} 过量, 气体甲可能是 SO_2 或 SO_2 和 CO_2 的混合气体。(5) 综合上述各个结果, 得出原溶液中一定存在的离子只有 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 AlO_2^- 三种。事实上, 任何溶液中必定应同时既阴离子, 又有阳离子, 想到这一层, 就得出一定存在的离子还有 Na^+ 。可能存在的是 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 。答案如下:



(3) $BaCO_3$ 或 $BaCO_3$ 与 $BaSO_4$ 的混合物; 在所得沉淀丙中加入稀盐酸, 若沉淀全部溶解, 说明沉淀丙是 $BaCO_3$, 若沉淀仅部分溶解, 说明沉淀是 $BaCO_3$ 和 $BaSO_4$ 的混合物。

(4) 气体甲有 5 种可能: ① H_2S ; ② SO_2 ; ③ CO_2 ; ④ CO_2 和 H_2S ; ⑤ CO_2 和 SO_2

(5) Na^+ 、 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 AlO_2^- ; Ag^+ 、 Ba^{2+} 、 Al^{3+} ; CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}

巩固练习

1. 某无色溶液中可能含有 Na^+ 、 K^+ 、 Fe^{3+} 、

NH_4^+ 、 Cu^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 、 Br^- 这几种离子中的若干种, 依次进行下列实验, 观察到的现象记录如下: ① pH 试纸检验, 溶液的 $pH > 7$ 。② 取少量原溶液, 向溶液中加入过量的 $BaCl_2$ 和盐酸的混合溶液, 无白色沉淀生成。③ 另取少量原溶液, 向溶液中滴加足量氯水, 无气体产生, 再加入 CCl_4 振荡, 静置后 CCl_4 层呈橙色, 用分液漏斗分液。④ 向分液后的水溶液中加入 $Ba(NO_3)_2$ 和 HNO_3 溶液, 有白色沉淀产生, 过滤。⑤ 在滤液中加入 $AgNO_3$ 和 HNO_3 的混合溶液有白色沉淀产生。则关于原溶液的判断中不正确的是()。

A. 肯定不存在的离子是 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-}

B. 肯定存在的离子是 CO_3^{2-} 、 Cl^- ; Na^+ 、 K^+ 离子至少有一种存在

C. 无法确定原溶液中是否存在 Cl^-

D. 若步骤④改用 $BaCl_2$ 和盐酸的混合溶液, 则对溶液中离子的判断有影响

2. 有 A、B、C、D、E、F、G 7 瓶不同物质的溶液, 它们各是 Na_2SO_4 、 KCl 、 $AgNO_3$ 、 $Ca(NO_3)_2$ 、 Na_2CO_3 、 $Ba(OH)_2$ 和 $MgCl_2$ 溶液中的一种。为了鉴别, 各取少量溶液进行两两混合, 实验结果如表 1 所示。表中“ \downarrow ”表示生成沉淀或微溶化合物, “-”表示观察不到明显变化。

表 1

	A	B	C	D	E	F	G
A	-	-	-	-	-	-	\downarrow
B	-	-	-	-	\downarrow	\downarrow	\downarrow
C	-	-	-	\downarrow	-	\downarrow	\downarrow
D	-	-	\downarrow	-	\downarrow	\downarrow	\downarrow
E	-	\downarrow	-	\downarrow	-	\downarrow	-
F	-	\downarrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow	-	\downarrow
G	\downarrow	\downarrow	\downarrow	\downarrow	-	\downarrow	-

试回答下面问题:

(1) A 的化学式是____, G 的化学式是____。判断理由是____。

(2) 写出其余几种物质的化学式。

B: ____; C: ____; D: ____; E: ____; F: ____。

巩固练习答案: 1. D

2. (1) $AgCl$ 、 $AgNO_3$ 。因为混合时只生成一种沉淀的是 KCl , 生成的沉淀是 $AgCl$, 所以 A 是 KCl , G 是 $AgNO_3$ 。(2) B: Na_2SO_4 ; C: $MgCl_2$; D: Na_2CO_3 ; E: $Ca(NO_3)_2$; F: $Ba(OH)_2$ 。