

核心素养下的离子反应命题探析

山东省北镇中学
山东省邹平县第一中学

256600 刘树领
256200 周建国

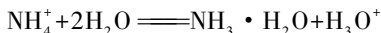
离子反应是高中化学中主要学习的两大反应类型之一,它在更高层次上表示了化学反应的本质或实质,并成为化学学科的核心概念与理论之一,也是体现宏观辨识与微观探析、变化观念与平衡思想等学科素养最主要的载体之一,在立德树人命题指导思想下,离子反应成为化学命题的经典与重点之一。

探析一 离子方程式的正误判断

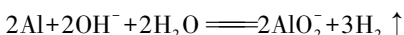
离子方程式正误判断问题经常出现在选择题中,以考查元素化合物性质及灵活解答实际问题的能力,主要体现宏观辨识、科学精神、科学态度等素养观念。

例1 下列实验的反应原理用离子方程式表示正确的是()。

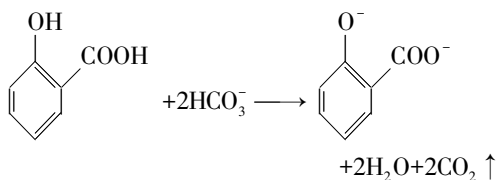
A. 室温下,测得氯化铵溶液 $\text{pH} < 7$,证明一水合氨是弱碱的是:



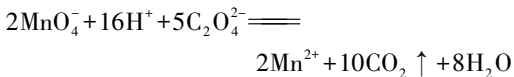
B. 用氢氧化钠溶液除去镁粉中的杂质铝:



C. 用碳酸氢钠溶液检验水杨酸中的羧基:



D. 用高锰酸钾标准溶液滴定草酸:



评析 本题考查知识的灵活应用能力及离子方程式的规范书写能力。解答时首先从反应原理是否正确、化学式拆写是否正确、是否遵循电荷守恒与原子守恒、反应是否有量的限定、是否能彻底反应等角度分析。铵根离子的水解反应属于可逆反应,应该使用“ \rightleftharpoons ”故 A 错;氢氧化铝有两性而氢氧化镁没有,故 B 正确;水杨酸中的羧基可以与碳酸氢钠反应而酚羟基不能,故 C 错;草酸属于二元弱酸,不能拆写成离子符号,故 D 错。

探析二 离子之间大量共存问题

离子之间大量共存问题实质上就是离子之间能否反应问题,是对离子反应本质的深度理解,较好地体现了微粒观、转化观等化学学科观念。离子反应的本质就是降低某些离子的浓度,其降低的方式有多种,可以以沉淀或气体形式离开溶液,也可以通过氧化还原反应、水解反应、络合反应、复分解反应转化为其它可溶性的分子或离子存留在溶液里。这类题目常常附带有一些诸如无色、酸碱性、反应类型等限定性的词语,因此解答时要予以关注。

例2 制备 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的实验中,需对过滤出产品的母液 ($\text{pH} < 1$) 进行处理。常温下,分别取母液并向其中加入指定物质,反应后的溶液中主要存在的一组离子正确的是()。

A. 通入过量 Cl_2 : Fe^{2+} 、 H^+ 、 NH_4^+ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-}

B. 加入少量 NaClO 溶液: NH_4^+ 、 Fe^{2+} 、 H^+ 、 SO_4^{2-} 、 ClO^-

C. 加入过量 NaOH 溶液: Na^+ 、 Fe^{2+} 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 OH^-

D. 加入过量 NaClO 和 NaOH 的混合溶液: Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 ClO^- 、 OH^-

评析 本题主要是考查离子反应、离子共存判断。首先审清题目的隐含信息:颜色、酸碱性、特殊反应和题目的要求,如“一定能”、“可能”、“一定不能”等,然后理清哪些离子间发生何种反应,如复分解、氧化还原反应、络合和水解相互促进的反应,最后结合要求作出正确判断。氯气具有氧化性,能氧化 Fe^{2+} ,故 A 错; ClO^- 具有强氧化性,因而能氧化 Fe^{2+} ,也可以与 H^+ 结合成 HClO 弱酸分子,故 B 错; Fe^{2+} 、 NH_4^+ 与 OH^- 均能反应生成氢氧化亚铁沉淀、一水合氨分子,故 C 错; Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 ClO^- 、 OH^- 均不能反应,故 D 正确。

知识延伸 常考离子的性质(见表1)

表 1

性质	离子
颜色	MnO ₄ ⁻ (紫)、Cu ²⁺ (蓝)、Fe ²⁺ (浅绿)、Fe ³⁺ (黄)
氧化性	ClO ⁻ 、MnO ₄ ⁻ 、NO ₃ ⁻ (H ⁺)、Fe ³⁺ 、Cr ₂ O ₇ ²⁻
还原性	S ²⁻ (HS ⁻)、SO ₃ ²⁻ (HSO ₃ ⁻)、I ⁻ 、Br ⁻ 、Cl ⁻ 、Fe ²⁺
水解显酸性	NH ₄ ⁺ 、Mg ²⁺ 、Al ³⁺ 、Cu ²⁺ 、Fe ²⁺ 、Fe ³⁺
水解显碱性	AlO ₂ ⁻ 、S ²⁻ 、SO ₃ ²⁻ 、CO ₃ ²⁻ 、SiO ₃ ²⁻ 、ClO ⁻ 、CH ₃ COO ⁻
两性离子	HCO ₃ ⁻ 、HS ⁻ 、HSO ₃ ⁻ 、HPO ₄ ²⁻ 、H ₂ PO ₄ ⁻

探析三 陌生情景下的离子方程式书写
非选择题中经常有离子方程式的书写问题形

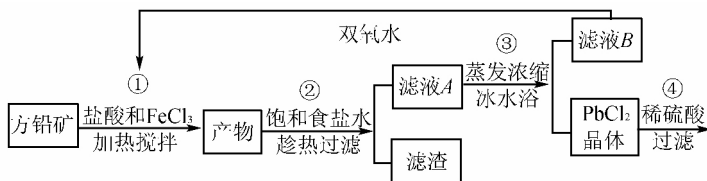


图 1

已知: ① $K_{sp}(\text{PbSO}_4) = 1.08 \times 10^{-8}$, $K_{sp}(\text{PbCl}_2) = 1.6 \times 10^{-5}$ 。② $\text{PbCl}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PbCl}_4^{2-}(\text{aq}) \quad \Delta H > 0$ 。③ Fe^{3+} 、 Pb^{2+} 以氢氧化物形式开始沉淀时的 pH 分别为 1.9 和 7。

(1) 过程①中可观察到淡黄色沉淀, 则①对应的离子方程式为_____。

(2) 炼铅和用铅都会使水体因重金属铅的含量增大而造成严重污染。水溶液中铅的存在形态主要有 Pb^{2+} 、 $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ 。各形态的铅浓度分数 x 与溶液 pH 变化的关系如图 2 所示:

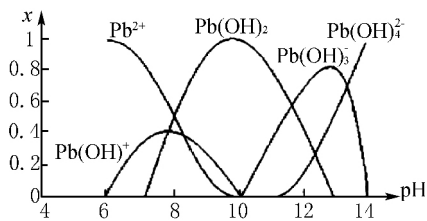


图 2

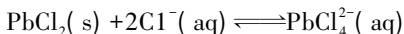
向含 Pb^{2+} 的溶液中逐滴滴加 NaOH , 溶液变浑浊, 继续滴加 NaOH 溶液又变澄清; $\text{pH} \geq 13$ 时, 溶液中发生的主要反应的离子方程式为_____。

评析 本题将离子共存、氧化还原反应等知识有机结合在一起考查知识的迁移应用能力、信息提取及推理等能力。解题的关键是明确流程的原料、产品是什么? 进而推知整个流程的目的就

式出现, 而这些离子方程式又常常是教材上没有出现的, 其目的不但考查了元素化合物的性质及其之间的转化关系, 而且还考查了知识迁移应用的探究与创新意识、思维严密与逻辑推理等能力, 突出了元素观、微粒观、转化观等化学学科观念。

例 3 硫酸铅, 又名石灰浆, 可用于铅蓄电池、纤维增重剂、涂料分析试剂。工业上通常用自然界分布最广的方铅矿(主要成分为 PbS) 生产硫酸铅。工艺流程如图 1 所示:

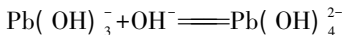
是除去无用元素、添加有用元素, 同时关注到价态变化所引发的氧化还原反应。(1) 由流程图可知①中的原料是方铅石、加入的盐酸、氯化铁, 结合信息“可观察到淡黄色沉淀”可知淡黄色沉淀是硫单质, 再结合②中加入氯化钠溶液及信息



可知①中由 PbCl_2 固体出现, 故①对应的离子方程式为



(2) 结合“向含 Pb^{2+} 的溶液中逐滴滴加 NaOH 溶液变浑浊, 继续滴加 NaOH 溶液又变澄清”及铅浓度分数 x 与溶液 pH 变化关系曲线可知铅的存在形态主要为 $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$, 再结合“ $\text{pH} \geq 13$ 时”可知铅的存在形态主要为 $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$, 故 $\text{pH} \geq 13$ 时, 溶液中发生的主要反应的离子方程式为



探析四 离子或物质的推断与检验

离子(或物质)推断与检验就是利用离子的一些特殊性质或反应进行的, 它把宏观物质性质与微观离子行为有机地融合在一起, 既体现了元素观、转化观、守恒观等学科观念, 有较好地考查了实证推理能力、分析能力、实验能力、文字描述能力等, 常以流程图或表格形式出现。

例 4 $\text{pH} = 0$ 的某溶液中还可能存在 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 NH_4^+ 、 Ba^{2+} 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 中的若干种, 现取适量溶液进行如图 3 所示一系列实验:

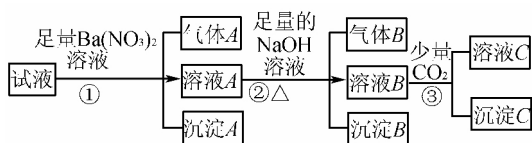


图3

下列有关判断正确的是()。

A. 试液中一定有 Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 H^+ 、 NH_4^+ 、 Al^{3+}

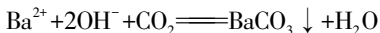
B. 试液中一定没有 Ba^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^-

C. 步骤③中一定发生反应:

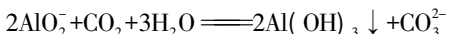


D. 气体A与气体B不可能发生化学反应

评析 本题以流程图的形式来考查离子性质及推理能力。由 $\text{pH}=0$ 溶液显酸性可知,原溶液中一定不存在碳酸根离子; NO_3^- 在酸性环境下一定不能与 Fe^{2+} 共存; SO_4^{2-} 与 Ba^{2+} 不能共存。由①中加入足量硝酸钡产生的现象可知,原溶液中存在 SO_4^{2-} 、 Fe^{2+} ,不存在 NO_3^- 、 Ba^{2+} 。由②加入足量 NaOH 溶液产生现象可知,原溶液中一定存在 NH_4^+ 。③中通入少量 CO_2 则出现的沉淀C中一定含 BaCO_3 ,可能含有 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 即原溶液中可能含有铝 Al^{3+} 、 Cl^- 。综上所述,原溶液中一定含有 Fe^{2+} 、 NH_4^+ 、 H^+ 、 SO_4^{2-} ,一定不含有 Ba^{2+} 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} ,可能含有 Al^{3+} 、 Cl^- 故A错误B正确步骤③一定发生



可能发生反应:



故C错误;气体A是 NO ,气体B为 NH_3 ,两者在一定条件下发生反应生成 N_2 和 H_2O 故D错误。答案:B

例5 在 Na^+ 浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的某澄清溶液中,还可能含有 K^+ 、 Ag^+ 、 Al^{3+} 、 Ba^{2+} 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 SiO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等离子。取该溶液100 mL进行图3连续实验(所加试剂均过量,气体全部逸出)。下列说法不正确的是()。

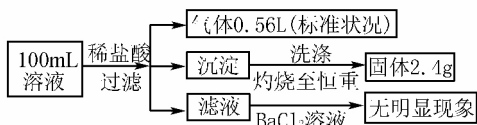
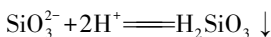


图4

A. 原溶液中一定不存在 Ag^+ 、 Al^{3+} 、 Ba^{2+} 、 SO_4^{2-}

B. 实验中生成沉淀离子方程式是:



C. 原溶液一定存在 K^+ 、 CO_3^{2-} 不存在 NO_3^-

D. 原溶液不存在 NO_3^- 时 $c(\text{K}^+) = 0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

评析 这是一道含有计算的离子推断题。由溶液澄清可知溶液中含有的离子一定能够大量共存。由加入稀盐酸产生0.56 L气体可知溶液中一定含有 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 中至少一种,一定不存在 Ag^+ 、 Al^{3+} 、 Ba^{2+} ,由气体的物质的量为 $0.56 \text{ L} \div 22.4 \text{ L/mol} = 0.025 \text{ mol}$ 知 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 的浓度之和是 0.25 mol/L ;由生成沉淀为 H_2SiO_3 判断出原溶液中一定含有 SiO_3^{2-} 。根据硅酸加热分解生成二氧化硅固体质量为2.4g可知二氧化硅物质的量是 $2.4 \text{ g} \div 60 \text{ g/mol} = 0.04 \text{ mol}$,故原溶液中 SiO_3^{2-} 的浓度为: $0.04 \text{ mol} / 0.1 \text{ L} = 0.4 \text{ mol/L}$ 。由加入 BaCl_2 溶液没有明显实验现象可知原溶液中不含 SO_4^{2-} 。因已知的阴离子所带负电荷 $2 \times 0.25 \text{ mol/L} + 2 \times 0.4 \text{ mol/L} = 1.3 \text{ mol/L}$ 大于钠离子所带正电荷 0.5 mol/L ,所以原溶液中一定含有 K^+ ,且其浓度至少为 0.8 mol/L , NO_3^- 不能确定,故A、B正确;C错误;若原溶液不存在 NO_3^- 时,则 $c(\text{K}^+) = 0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 故D正确。答案:C

探析五 展示离子反应过程 综合考查分析、推理、计算等能力

离子反应的过程常常以图像形式来展现,突出了变化观念与守恒思想、证据推理与模型认知等化学核心素养知识,不但能考查元素化合物性质同时也考查了图像分析、计算等能力,解答的关键就是依据离子反应的本质理清反应的先后顺序,进而明确每段曲线及拐点表示的含义,从而使问题较易得到解答。

例6 某溶液中可能含有 H^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 SO_4^{2-} 等离子。

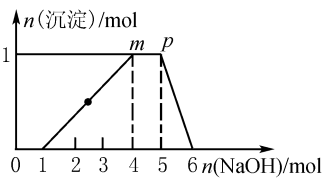


图5

向该溶液中滴加 NaOH 溶液,生成沉淀的物质的量变化曲线如图5所示。下列有关判断正确的是()。

A. m 点处反应: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$

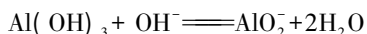
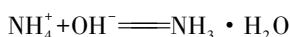
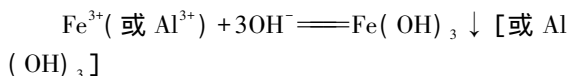
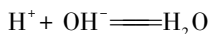
B. p 点: $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

C. 若取原溶液做焰色反应实验,焰色应为黄色

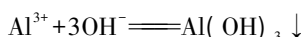
D.原溶液中存在的主要离子:

$$n(\text{H}^+) = n(\text{NH}_4^+) = n(\text{Al}^{3+})$$

评析 此题考查是离子反应先后顺序、离子性质等知识点。根据溶液呈电中性可知 SO_4^{2-} 一定存在。当原溶液中滴加 NaOH 溶液时,其反应的依次为



0~1段没有生成沉淀,说明一定含有 H^+ ;生成沉淀在最后完全溶解,说明原溶液一定含有 Al^{3+} 、不含 Fe^{3+} ;根据 4~5段不产生沉淀,说明原溶液一定含有 NH_4^+ 。故 m 点处反应为:



所以 A 错误; p 点 NH_4^+ 恰好全部转化为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: $c(\text{OH}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+)$,所以 B 错误;由于 Na^+ 不一定存在,故原溶液的焰色反应不一定为黄色,故 C 错误;由曲线的起点、折点可得 $n(\text{H}^+) = n(\text{NH}_4^+) = n(\text{Al}^{3+}) = 1 \text{ mol}$,故 D 正确。答案: D

例 7 向 100 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铝铵 $[\text{NH}_4 \text{Al}(\text{SO}_4)_2]$ 溶液中逐滴滴入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液。

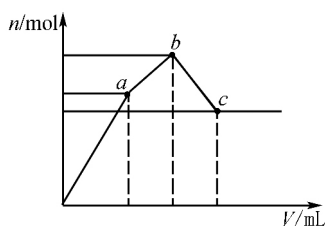


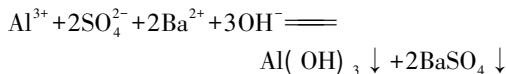
图 6

随着 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液体积 V 的变化,沉淀总物质的量 n 的变化如图 6 所示。则下列说法中正确的()。

A. a 点对应的沉淀只有 BaSO_4

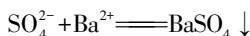
B. c 点溶液呈碱性

C. b 点发生反应的离子方程式是:

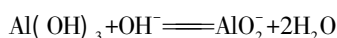
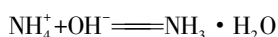
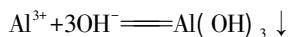


D. c 点加入 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液的体积为 200 mL

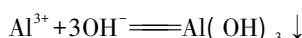
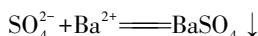
评析 这是一道融并列反应及反应先后顺序于一体的图像题,考查了 NH_4^+ 、 Al^{3+} 的性质及离子反应实质。解题关键是理清



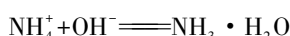
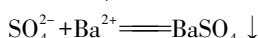
与先后反应



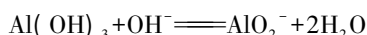
属于并列关系。100 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铝铵溶液中含 $\text{NH}_4 \text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 为 0.01 mol,即含 NH_4^+ 0.01 mol、 Al^{3+} 0.01 mol、 SO_4^{2-} 0.02 mol。开始滴加时同时发生



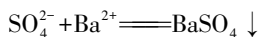
当 Al^{3+} 沉淀完全时需 0.03 mol OH^- ,即加入 0.015 mol $\text{Ba}(\text{OH})_2$,此时 Ba^{2+} 为 0.015 mol,故仍有 0.005 mol SO_4^{2-} 未沉淀;再继续滴加 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 时则



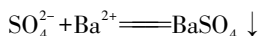
同时进行,所以沉淀量继续增加,但增加幅度较前一过程变小;当 SO_4^{2-} 完全沉淀时则再需加入 0.005 mol $\text{Ba}(\text{OH})_2$,此时的 0.01 mol OH^- 恰好与 NH_4^+ 完全反应,此时沉淀达到最大值 BaSO_4 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$;再继续滴加 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 时则 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 开始溶解,发生



直到又加入 0.005 mol $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 时恰好使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶解。由分析可知,从开始到 a 点,发生反应为



a 点对应的沉淀为 BaSO_4 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$,故 A 错误; c 点对应的是氨水与偏铝酸钡溶液,所以溶液呈碱性,故 B 正确; b 点发生反应为



故 C 错误; c 点加入 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 的物质的量为 $0.015 \text{ mol} + 0.005 \text{ mol} + 0.005 \text{ mol} = 0.025 \text{ mol}$,所以 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液体积 $0.025 \text{ mol} / 0.1 \text{ mol/L} = 0.25 \text{ L} = 250 \text{ mL}$ 。故 D 错误。

答案: B

(收稿日期: 2017-09-15)