

# 盐类的水解考点探究

江苏省滨海中等专业学校 224500 皋建军  
江苏省滨海县教育局教研室 224500 王 瑶

## 考点一、盐类水解的原理

### 1. 实质

盐电离  $\left\{ \begin{array}{l} \text{弱酸的阴离子} \rightarrow \text{结合 } H^+ \\ \text{弱碱的阳离子} \rightarrow \text{结合 } OH^- \end{array} \right. \rightarrow \text{生成}$

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

**可逆**  $\rightarrow$  水解反应是可逆反应

**吸热**  $\rightarrow$  水解反应是酸碱中和反应的逆反应

**微弱**  $\rightarrow$  水解反应程度很微弱

### 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。具体见表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
强酸强碱盐	NaCl、KNO <sub>3</sub>	否		中性	pH=7
强酸弱碱盐	NH <sub>4</sub> Cl、Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	是	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 、Cu <sup>2+</sup>	酸性	pH<7
弱酸强碱盐	CH <sub>3</sub> COONa、Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	是	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> 、CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	碱性	pH>7

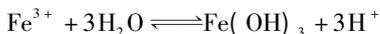
### 4. 水解方程式的书写

(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NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O、H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)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Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水解:

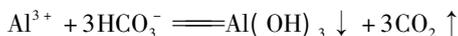


(3) 多元弱碱阳离子的水解方程式一步写完。例如FeCl<sub>3</sub>水解:



(4) 能彻底水解的离子组,由于水解趋于完全,书写时要用“ $\rightleftharpoons$ ”、“ $\uparrow$ ”、“ $\downarrow$ ”等,如NaHCO<sub>3</sub>

溶液与AlCl<sub>3</sub>溶液混合:

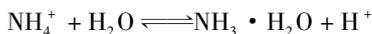


### 5. 重点提醒

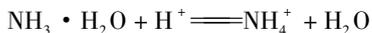
(1) 能够发生水解的盐溶液并不一定显酸性或碱性,也可能显中性,如CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>溶液。

(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<sup>+</sup>或OH<sup>-</sup>能力越强。

(3) 书写离子方程式时“ $\rightleftharpoons$ ”和“ $\rightleftharpoons$ ”的应用要慎重。NH<sub>4</sub><sup>+</sup>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NaHCO<sub>3</sub>和Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>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<sup>-</sup>)前者大于后者
- D. 分别加入NaOH固体,恢复到原温度,c(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)均增大

解析 A项,两种溶液中均存在着水的电离平衡,NaHCO<sub>3</sub>溶液中还存在: HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>  $\rightleftharpoons$  H<sup>+</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 及 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O  $\rightleftharpoons$  H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + OH<sup>-</sup>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液中还存在 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> + H<sub>2</sub>O  $\rightleftharpoons$  HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + OH<sup>-</sup>, 故A正确。B项,两种溶液中均存在Na<sup>+</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、OH<sup>-</sup>、H<sup>+</sup>、H<sub>2</sub>O, B正确。C项,浓度相同时,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>水解程度大于HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>,故Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液中c(OH<sup>-</sup>)更大,故C错。D项,NaHCO<sub>3</sub>溶液中加入NaOH固体: HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + OH<sup>-</sup>  $\rightleftharpoons$  H<sub>2</sub>O + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, c(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)增大, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液中加入NaOH,导致CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的水解平衡向左移动, c(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)增大,故D正确。答案: C

## 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:  $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{H}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{决定}}$  相同浓度的  $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COONa}$  溶液的 pH 大小关系为  $\text{NaHCO}_3 > \text{CH}_3\text{COONa}$ 。

2. 外因(见表2)

表2

因素	改变条件	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
浓度	增大	右移	减小	增大
	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, 盐的离子的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  $\text{NaHSO}_3$  溶液显酸性, 因  $\text{HSO}_3^-$  的水解小于  $\text{HSO}_3^-$  的电离。

例2 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  $\text{H}_2\text{O}$
- B. 通入  $\text{CO}_2$
- C. 通入  $\text{SO}_2$
- D. 加少量  $\text{NaOH}$

解析 加  $\text{H}_2\text{O}$  虽然使平衡向右移动, 但  $\text{HClO}$  的浓度减小;  $\text{SO}_2$  与  $\text{HClO}$  反应;  $\text{NaOH}$  使平衡向左移动, 所以 A、C、D 均使  $\text{HClO}$  的浓度减小, 降低其漂白效率。通入  $\text{CO}_2$  与  $\text{OH}^-$  反应, 使平衡右移,  $\text{HClO}$  的浓度增大, 漂白效率提高。

答案: B

考点三、盐类水解的应用

1. 判断溶液的酸碱性:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液呈碱性的原因是:



2. 配制或贮存易水解的盐溶液: 配制  $\text{FeCl}_3$  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  $\text{CuSO}_4$  溶液时, 加入少量的  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 以抑制  $\text{Cu}^{2+}$  水解。

3. 判断盐溶液蒸干灼烧时所得的产物:  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$  溶液蒸干后得到  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , 灼烧得到  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$  溶液蒸干后得  $\text{CuSO}_4$  固体,  $\text{NaHCO}_3$  溶液低温蒸干后可得  $\text{NaHCO}_3$  固体。

4. 判断离子共存:  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  与  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{Al}^{3+}$  与  $\text{S}^{2-}$  因相互促进水解而不共存。

5. 解释生活中的现象或事实: 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: 碳酸氢钠溶液中离子浓度大小顺序为:  $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ 。

7. 物质的提纯(水解除杂):  $\text{MgCl}_2$  溶液中混有少量  $\text{Fe}^{3+}$  杂质时, 因  $\text{Fe}^{3+}$  水解的程度比  $\text{Mg}^{2+}$  的水解程度大, 可加入  $\text{MgO}$  或  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  等, 导致  $\text{Fe}^{3+}$  水解平衡右移, 生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀而除去。

例3 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  $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ , 在加热条件下水解平衡正向移动, 体系颜色加深; D项, 硫化钠溶液中存在:  $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$ ,  $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{OH}^-$ , 水解产物  $\text{H}_2\text{S}$  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  $\text{H}_2\text{CO}_3$  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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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  $\text{NaHCO}_3$  溶液中:  
 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + 2c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$

(2) 物料守恒:

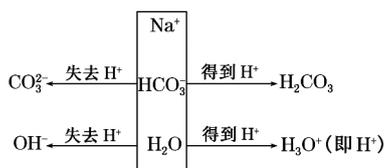
在电解质溶液中,粒子可能发生变化,但变化前后其中某种元素的原子个数守恒。如  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$  溶液中:

$$c(\text{Na}^+) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(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( $\text{H}^+$ )的得失,但得到的质子数等于失去的质子数。如  $\text{NaHCO}_3$  溶液中:

$$c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{H}^+) = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$$



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  $\text{H}_3\text{PO}_4$  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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ;
- ②  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ;

③  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ 。

$c(\text{NH}_4^+)$  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4 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  $\text{NaOH}$ :

$$c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{ClO}^-) + c(\text{OH}^-)$$

B.  $\text{pH} = 8.3$  的  $\text{NaHCO}_3$  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.  $0.2 \text{ mol/L} \text{ CH}_3\text{COOH}$  溶液与  $0.1 \text{ mol/L} \text{ NaOH}$  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  $\text{NaOH}$ ,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,  $\text{NaHCO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ , 溶液  $\text{pH} = 8.3$ ,说明  $\text{HCO}_3^-$  的水解程度大于电离程度,水解产生的  $\text{H}_2\text{CO}_3$  浓度大于电离产生的  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度,错误;

选项 C,常温下,  $\text{pH}$  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  $\text{CH}_3\text{COOH}$  和  $\text{CH}_3\text{COONa}$  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

(收稿日期:2014-08-18)