

# 全析水解反应

湖北省荆门龙泉中学 448001 舒中强  
上海新王牌教育 200030 张顺清

广义的水解观认为,无论是盐的水解还是非盐的水解,其最终结果都是反应中各物质和水分别解离成两部分,然后两两重新组合成新的物质。故水解的本质就是呈正价的原子或原子团结合呈负价的氢氧根,而呈负价的原子或原子团结合呈正价的氢离子。因此,水解反应一般都不是氧化还原反应(含有-1价H的化合物水解除外)。无机反应中一般把水解反应划分到复分解反应的范畴,有机反应中把水解反应划分到取代反应的范畴。

## 一、盐类的水解

盐类水解的实质是:盐电离出来的弱酸根阴离子与水电离出的 $H^+$ 结合成弱酸,盐电离出来的弱碱根阳离子与水电离出来的 $OH^-$ 结合成弱碱,从而促进水的电离平衡正向移动。25℃时,水电离出的 $H^+$ 和 $OH^-$ 浓度相等且都大于 $1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 。

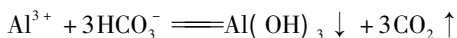
盐类水解反应都是吸热反应,升高温度促进水解。

盐类水解的规律是:有弱才水解,无弱不水解,越弱越水解,谁强显谁性。多元弱酸根阴离子水解分步进行,一次只能结合一个 $H^+$ ,水解程度逐渐减弱,碱性取决于第一步水解。多元弱酸的酸式根阴离子既能水解也能电离,高中阶段除 $H_2PO_4^-$ 、 $HSO_3^-$ 、 $HC_2O_4^-$ 电离大于水解趋势,溶液呈酸性外,其它多元弱酸的酸式盐都是水解趋势大于电离趋势,溶液呈碱性。

除下列三组常见的盐能发生完全水解外,其它盐的水解包括弱酸弱碱盐的水解都只能用“ $\rightleftharpoons$ ”不能打“ $\downarrow$ ”和“ $\uparrow$ ”。 $Fe^{3+}$ 与 $CO_3^{2-}$ 、 $HCO_3^-$ ;  $Al^{3+}$ 与 $CO_3^{2-}$ 、 $HCO_3^-$ 、 $S^{2-}$ 、 $HS^-$ 、 $SO_3^{2-}$ 、 $HSO_3^-$ 、 $AlO_2^-$ ;  $NH_4^+$ 与 $SiO_3^{2-}$ 、 $AlO_2^-$ 等能发生完全水解,化

►式\_\_\_\_\_。

解析 根据题意,因Al作阳极失去电子会生成 $Al^{3+}$ ,而 $Al^{3+}$ 能与 $HCO_3^-$ 反应:



故而确定铝阳极上的最终生成物为 $Al(OH)_3$

和 $CO_2$ ,发生的反应为: $Al - 3e^- + 3HCO_3^- \rightleftharpoons Al(OH)_3 \downarrow + 3CO_2 \uparrow$ 而不是仅仅写为: $Al - 3e^- \rightleftharpoons Al^{3+}$ 。

其步骤见表5。

表5

阳极: $-e^-$ ——	明确电极与电子转移的关系
阳极: $Al - e^- + HCO_3^- \rightleftharpoons Al(OH)_3 + CO_2$	将 $HCO_3^-$ 写入反应式,确定框架
阳极: $Al - 3e^- + HCO_3^- \rightleftharpoons Al(OH)_3 + CO_2$	配平电子守恒
阳极: $Al - 3e^- + 3HCO_3^- \rightleftharpoons Al(OH)_3 + CO_2$	配平电荷守恒,“-3e <sup>-</sup> ”相当于带3个单位正电荷
阳极: $Al - 3e^- + 3HCO_3^- \rightleftharpoons Al(OH)_3 + 3CO_2$	配平原子守恒

同样道理, $H_2$ 、 $O_2$ 在以 $CH_3COONa$ 溶液为电解液,多孔碳棒为两极时可构成原电池,其负极的电极反应式为 $H_2 - 2e^- + 2CH_3COO^- \rightleftharpoons 2CH_3COOH$ 。

利用“框架法”书写电极方程式,学生能很快

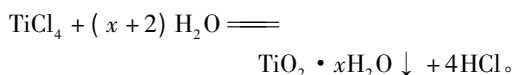
领会构建电极方程式书写的这一最基本的固定模式,易于上手和模仿训练,其书写关键在于根据介质环境推断产物的存在形式,往往也成为成功的关键。

(收稿日期:2014-05-27)

学方程式要用“=”,不用“ $\rightleftharpoons$ ”,且要标“ $\downarrow$ ”和“ $\uparrow$ ”。这些离子在水溶液中不能大量共存。

$\text{AlO}_2^-$  能夺取  $\text{HCO}_3^-$  中  $\text{H}^+$ ,促进  $\text{HCO}_3^-$  电离,反应生成  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ ,因此  $\text{AlO}_2^-$  和  $\text{HCO}_3^-$  在溶液中不能大量共存。

在盐类的水解中  $\text{TiCl}_4$  的水解非常特殊,水解生成对应的氧化物和酸:

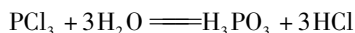


## 二、非盐类无机物的水解

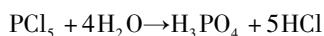
书写非盐类无机物水解化学方程式时,先比较该无机物中每种元素的非金属性强弱,从而标出每种元素化合价,根据水解时发生的反应是非氧化还原反应,化合价应不变,正价元素与水中  $\text{OH}^-$  结合,负价元素与水中  $\text{H}^+$  结合而快速分析出反应产物。

### 1. 非金属氯化物

非金属氯化物水解生成一种含氧酸(或酸酐)和盐酸。如:



例 1 有些烟幕弹产生烟幕的原理应用了水解反应。水解反应是一类广泛存在的反应,如  $\text{PCl}_5$ 、 $\text{SiCl}_4$  易水解,  $\text{PCl}_5$  的水解反应为:



现代海战中,常常通过喷放  $\text{SiCl}_4$  和液氨产生大量烟幕,所涉及反应的化学方程式为: \_\_\_\_\_; \_\_\_\_\_。

解析  $\text{SiCl}_4$  中硅元素为 +4 价应与水中 4 个  $\text{OH}^-$  结合成原硅酸,原硅酸分解成硅酸,氯元素为 -1 价应与水中  $\text{H}^+$  结合,生成的  $\text{HCl}$  形成盐酸液滴产生白雾,  $\text{HCl}$  与  $\text{NH}_3$  反应生成氯化铵固体形成白烟。

答案:  $\text{SiCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SiO}_3 + 4\text{HCl}$ ,生成的  $\text{HCl}$  与  $\text{NH}_3$  反应即形成烟幕:  $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}$ 。

例 2 在极性分子  $\text{NCl}_3$  中,氮原子的化合价为 -3,氯原子的化合价为 +1,请推测  $\text{NCl}_3$  水解的主要产物是 \_\_\_\_\_; 氯胺( $\text{NH}_2\text{Cl}$ )在中性或酸性

条件下是一种强消毒杀菌剂,常用于城市自来水消毒。根据水解原理,你认为主要发生反应的化学方程式为 \_\_\_\_\_。目前,科学家致力于研制高效、安全、无毒的饮用水的消毒剂。近年来,某些自来水厂在用液氯进行处理的同时还加入少量液氨,其反应的化学方程式为:



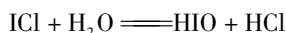
$\text{NH}_2\text{Cl}$  较  $\text{HClO}$  稳定,加液氨能延长液氯杀菌时间的原因是 \_\_\_\_\_。

解析  $\text{NCl}_3$  中,氮原子为 -3 价,氯原子为 +1 价,则一氯氨中氮元素也为 -3 价,氯元素也为 +1 价,根据水解时 N、Cl 化合价不变, -3 价 N 与水中  $\text{H}^+$  结合成  $\text{NH}_3$ , +1 价 Cl 与水中  $\text{OH}^-$  结合成  $\text{HClO}$ 。

答案:  $\text{NCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + 3\text{HClO}$ ;  $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HClO}$ ; 把  $\text{HClO}$  转化为  $\text{NH}_2\text{Cl}$  储存起来,而  $\text{NH}_2\text{Cl}$  较稳定,当水中  $\text{HClO}$  减少时,  $\text{NH}_2\text{Cl}$  再转化为  $\text{HClO}$ , 延长杀菌时间。

### 2. 卤素互化物

卤素互化物水解生成次卤酸和氢卤酸。如:



$\text{IBr}$ 、 $\text{ICl}$  等卤素互化物虽与卤素单质一样与水、碱溶液反应,但其反应实质是不同的。卤素单质与水、碱溶液反应为氧化还原反应(歧化反应),而  $\text{IBr}$ 、 $\text{ICl}$  与水和碱溶液反应为非氧化还原反应。

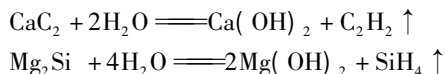
例 3 氯化碘( $\text{ICl}$ )跟水发生反应的反应可以称为  $\text{ICl}$  的水解反应。则(1) $\text{ICl}$  与  $\text{NaOH}$  溶液反应的离子方程式为: \_\_\_\_\_; (2)预测  $\text{IF}_5$  水解的化学方程式为: \_\_\_\_\_。

解析  $\text{ICl}$  中氯的非金属性大于碘, I 为 +1 价, Cl 为 -1 价,根据水解时 I、Cl 化合价不变, I 应与水电离出的  $\text{OH}^-$  形成  $\text{HIO}$ , Cl 应与水电离出的  $\text{H}^+$  形成  $\text{HCl}$ 。  $\text{ICl}$  与  $\text{NaOH}$  溶液反应可以认为  $\text{ICl}$  先水解,然后再考虑水解生成两种酸与  $\text{NaOH}$  发生中和反应。  $\text{IF}_5$  中 I 为 +5 价, F 为 -1 价,水解时 I、F 化合价不变, I 应与水电离出的  $\text{OH}^-$  形成  $\text{HIO}_3$ , F 应与水电离出的  $\text{H}^+$  形成  $\text{HF}$ 。

答案:  $\text{ICl} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{IO}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{IF}_5 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HIO}_3 + 5\text{HF}$ 。

### 3. 金属碳化物、硅化物

金属碳化物、硅化物水解生成金属氢氧化物和氢化物。如:



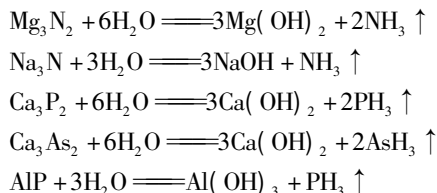
例 4  $\text{CaC}_2$  和  $\text{ZnC}_2$ 、 $\text{Al}_4\text{C}_3$ 、 $\text{Mg}_2\text{C}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_2$  等都同属离子型碳化物。请通过对  $\text{CaC}_2$  制  $\text{C}_2\text{H}_2$  的反应的思考,从中得出必要的启示,判断下列反应产物正确的是( )。

- A.  $\text{ZnC}_2$  水解生成乙烷( $\text{C}_2\text{H}_6$ )
- B.  $\text{Al}_4\text{C}_3$  水解生成丙炔( $\text{C}_3\text{H}_4$ )
- C.  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  水解生成丙炔( $\text{C}_3\text{H}_4$ )
- D.  $\text{Li}_2\text{C}_2$  水解生成乙烯( $\text{C}_2\text{H}_4$ )

解析 此题不需要把每个产物都代入化学方程式中检验能否配平来判断正误,只需根据金属碳化物发生水解时不是氧化还原反应,碳元素化合价不变就可快速判断。 $\text{ZnC}_2$  中 C 为 -1 价,水解应生成  $\text{C}_2\text{H}_2$ , $\text{Al}_4\text{C}_3$  中 C 为 -4 价,水解应生成  $\text{CH}_4$ , $\text{Li}_2\text{C}_2$  中 C 为 -1 价,水解应生成  $\text{C}_2\text{H}_2$ 。答案: C。

### 4. 金属氮化物、磷化物、砷化物

金属氮化物、磷化物、砷化物水解生成金属氢氧化物和氢化物。如:



例 5 镁在氮气中燃烧生成  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ( $\text{Mg}_3\text{N}_2$  是黄绿色固体,熔点为  $800^\circ\text{C}$ ),它遇水即剧烈反应生成  $\text{NH}_3$ 。下列叙述中不正确的是( )。

- A.  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  是离子化合物
- B.  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  与水反应时水是氧化剂
- C.  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  若与足量的盐酸反应则生成两种盐
- D.  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  中的  $\text{Mg}^{2+}$  半径比  $\text{N}^{3-}$  的小

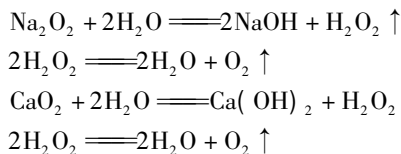
解析  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  属离子化合物,与水反应为:  

$$\text{Mg}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3 \uparrow$$
 是非氧化还原反应,生成的两种碱性物质都可以与盐酸生成两种盐。答案: B。

### 5. 金属过氧化物

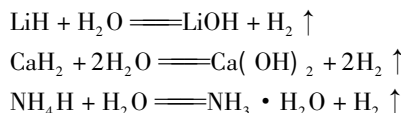
金属过氧化物水解生成金属氢氧化物和过氧

化氢 过氧化氢不稳定,再分解成水和氧气。如:



### 6. 离子型氢化物

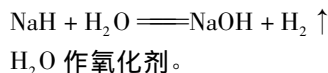
离子型氢化物如  $\text{NaH}$ 、 $\text{LiH}$ 、 $\text{KH}$ 、 $\text{CaH}_2$ 、 $\text{NH}_4\text{H}$  中的氢为 -1 价,具有还原性,可与水中 +1 价氢发生归中反应生成  $\text{H}_2$ 。因此,离子型氢化物的水解是氧化还原反应。如:



例 6 氢化钠( $\text{NaH}$ )是一种白色的离子晶体, $\text{NaH}$  与水反应时放出氢气。下列叙述中不正确的是( )。

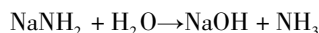
- A.  $\text{NaH}$  的水溶液显碱性
- B.  $\text{NaH}$  中氢离子的电子层排布与氢原子相同
- C.  $\text{NaH}$  中的氢离子可被氧化成氢气
- D. 反应中水是还原剂

解析  $\text{NaH}$  是由  $\text{Na}^+$  和  $\text{H}^-$  形成的离子型化合物, $\text{H}^-$  的电子层排布与氢原子相同;-1 价的氢元素易被水中 +1 价氢氧化,与水发生反应为:

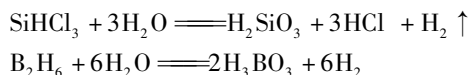


答案: D。

$\text{NaNH}_2$  的水解与  $\text{NaH}$  相似,但不属于氧化还原反应:



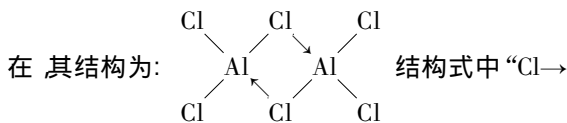
值得注意的是与离子型氢化物相似的含有 -1 价 H 的化合物水解都是氧化还原反应,如



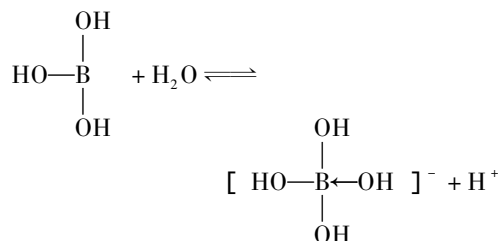
### 7. 类似于水解——硼酸的电离

$\text{H}_3\text{BO}_3$  其酸性来源不是本身给出  $\text{H}^+$ ,因为硼是缺电子原子,能加合水分子的氢氧根离子形成配位键而释放出  $\text{H}^+$ 。

例 7 已知气态氯化铝分子以双聚形式存在,其结构为:

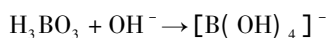


Al”表示氯原子提供了一对电子与铝原子共享也成为配位键,B 和 Al 在周期表中性质类似。某些电解质分子的中心原子最外层电子未达饱和结构,其电离采取结合溶液中其他离子的形式,而使中心原子最外层电子达到饱和结构。例如:硼酸分子的中心原子 B 最外层电子并未达到饱和,它在水中的电离过程为:



下列判断正确的是( )。

- A. 硼酸可与 OH<sup>-</sup> 形成配位键  
 B. 硼酸是三元酸  
 C. 硼酸溶液与 NaOH 溶液反应的离子方程式为:



D. 硼酸是两性化合物

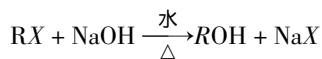
解析 硼酸中硼原子与 3 个氧原子形成三对共用电子对,最外层为 6 个电子,必须与 1 个 OH<sup>-</sup> 形成一个配位键才能达到 8 电子稳定结构,故只电离出一个 H<sup>+</sup>,是一元弱酸。

答案: AC。

### 三、有机物的水解

#### 1. 卤代烃的水解

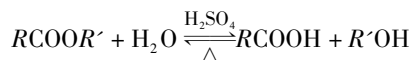
反应的实质是:卤原子被水中羟基取代,先生成醇和卤化氢,然后卤化氢再和 NaOH 发生中和反应,所以最终生成物是醇、卤化钠、水,水前后消掉。该反应发生的条件是强碱的水溶液来促进平衡正向移动,还需要加热来加快反应速率,因而在方程式上应该注明反应的条件是水、加热,NaOH 最好作为反应物参加反应。卤代烃的水解反应属于取代反应,反应通式为:



#### 2. 酯的水解

反应实质是:酯基中断裂碳氧单键,水中断裂氧氢键,水中的羟基加到羰基的碳上形成羧基,水中的氢原子加到酯基断裂得到的氧上形成羟基。

酯在稀硫酸酸性条件下加热的水解是可逆的,要用可逆符号,生成羧酸和醇。如果在碱性条件下加热,碱可以中和羧酸促进平衡正向移动而使水解进行完全,故方程式要用等号,产物是羧酸盐和醇。酯的水解反应属于取代反应,反应通式为:

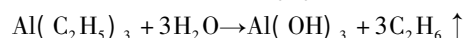
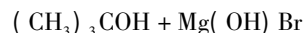
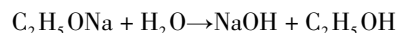


#### 3. 二糖、多糖、多肽和蛋白质的水解

二糖在稀硫酸加热条件下能水解成单糖,一分子蔗糖水解为一分子葡萄糖和一分子果糖,一分子麦芽糖水解成二分子葡萄糖。多糖淀粉在稀硫酸加热条件下水解成葡萄糖,多糖纤维素在较浓硫酸加热条件下水解成葡萄糖。多肽和蛋白质在水解酶的条件下水解成氨基酸。二糖和多糖的水解一般不认为是取代反应,多肽和蛋白质的水解属于取代反应。

#### 4. 有机金属化合物的水解

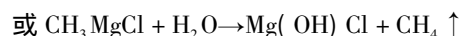
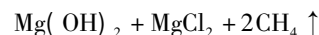
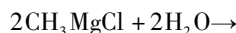
有机金属化合物中,金属离子带正电荷与水中 OH<sup>-</sup> 结合成金属氢氧化物,剩余的有机部分带负电荷与水中 H<sup>+</sup> 结合成有机物。如:



例 8 CH<sub>3</sub>MgCl 是一种重要的有机合成剂,其中镁的化合价是 \_\_\_\_\_,该化合物水解的化学方程式为 \_\_\_\_\_。

解析 CH<sub>3</sub>MgCl 中 Mg 为 +2 价,Cl 为 -1 价,CH<sub>3</sub> 原子团为 -1 价。故水解时,负价的 CH<sub>3</sub> 与 H<sup>+</sup> 结合成 CH<sub>4</sub>,负价的 Cl 与 H<sup>+</sup> 结合成 HCl,正价的 Mg 与 OH<sup>-</sup> 结合成 Mg(OH)<sub>2</sub>。还要注意生成的 HCl 会与 Mg(OH)<sub>2</sub> 发生中和反应。

答案: +2 价,



总之,书写水解反应时只要抓住元素化合价不变,正价部分与水中 OH<sup>-</sup> 结合,负价部分与水中 H<sup>+</sup> 结合就能快速而准确的写出发生水解反应的化学方程式。(收稿日期:2014-05-22)