

浅析离子复分解反应类 先后顺序思维在高考中的考查

江西省赣州市赣县中学 341100 陈田凤

物质之间发生化学反应始终遵循自然规律,也体现了化学是自然学科的特点。化学反应的自然规律也就是活泼性强的物质向活泼性弱的物质转化,由酸碱性强的物质向酸碱性弱的物质转化,由氧化性或还原性强的性质向氧化性或还原性弱的物质转化等,实际上体现了大自然规律物质由不稳定状态向稳定状态变化。离子反应原理是中学化学重要内容,包括的反应类型主要有:复分解反应、水解反应、络合反应,还包括由溶解度大的物质向溶解度小的物质转化。离子间发生复分解反应是最常见的,且在工农业生产和实际生活中应用很广,大多数复分解反应存在反应的先后顺序问题,在解题及应用时更应注重过程性分析,才会得出正确答案和结论,下面分类举例说明在解离子反应类题如何培养先后顺序思维,提高实际应用能力。

例 1 (2016 上海高考题) 称取 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 混合物样品,加入含 0.1 mol NaOH 的溶液,完全反应,生成 NH_3 1792 mL (标准状况),则 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 的物质的量比为 ()。

A. 1:1 B. 1:2 C. 1.87:1 D. 3.65:1

解析 本题在 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 混合物中加入 0.1 mol NaOH 的溶液,实质上是 OH^- 先与 NH_4HSO_4 中的 H^+ 反应生成水,再与 NH_4^+ 反应生成 NH_3 ,由题意可计算出 $n(\text{NH}_3) = 0.08 \text{ mol}$,则消耗 0.08 mol OH^- ,根据守恒原理还有 0.02 mol OH^- 与 NH_4HSO_4 中 H^+ 反应可知 $n(\text{NH}_4\text{HSO}_4) = n(\text{H}^+) = 0.02 \text{ mol}$,再通过混合物总质量计算出 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 质量 $m[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 7.24 \text{ g} - 0.02 \text{ mol} \times 115 \text{ g/mol} = 4.94 \text{ g}$,由此得出 $n[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 4.94 \text{ g} / 132 \text{ g/mol} = 3.74 \text{ mol}$,则得出 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 的物质的量比为 1.87:1,则选 C。

答案:C

例 2 (通扬泰三市第二次调研) 25℃ 时,用 $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (二元弱酸) 溶液滴定 25.00 mL $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液所得滴定曲线如图 1 所示。下列说法正确的是 ()。

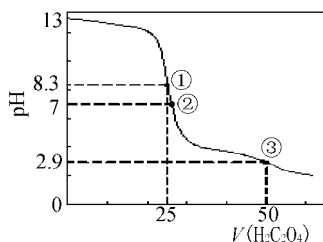


图 1

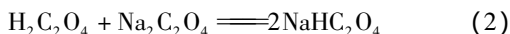
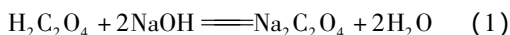
A. 点①所示溶液中: $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{OH}^-)$

B. 点②所示溶液中: $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{Na}^+)$

C. 点③所示溶液中 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) > c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$

D. 滴定过程中可能出现: $c(\text{Na}^+) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

解析 本题是用 $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 滴定 25.00 mL $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$,随 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 加入量的变化有不同的反应过程,溶液中的溶质也不同。在溶液中发生主要反应依次是:



选项 A 图示中点①对应的是加入 25 mL、 $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液,由化学方程式(1)可知点①对应的溶液中的溶质为 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$,由质子守恒可得: $c(\text{H}^+) + 2c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{OH}^-)$,则选项 A 错误。选择项 B 点②对应的溶液 pH = 7 呈中性,点①对应的加入 25 mL $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液正好与 NaOH 反应生成 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$,点

③加入 50 mL $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液,由反应(2)可知正好生成 NaHC_2O_4 ,所以点②所示溶液是 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 NaHC_2O_4 的混合液,由电荷守恒得: $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$,而溶液呈中性,则得 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$,综合可得: $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{Na}^+)$,所以选项 B 正确。选项 C 点③所示溶液是只含有 NaHC_2O_4 溶液,溶液的 $\text{pH} < 7$,呈酸性,说明 HC_2O_4^- 的电离程度大于其水解程度,则可得 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$,所以选项 C 错误。选项 D 由点③中 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$,再加入 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液,有可能出现 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$,所以选项 D 正确。

答案:B、D

例 3 (2016 年四川高考题)向 1 L 含 0.01 mol NaAlO_2 和 0.02 mol NaOH 的溶液中缓慢通入 CO_2 ,随 $n(\text{CO}_2)$ 增大,先后发生三个不同的反应,当 $0.01 \text{ mol} < n(\text{CO}_2) \leq 0.015 \text{ mol}$ 时发生的反应是:

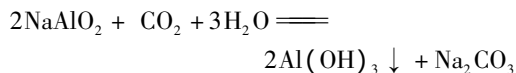


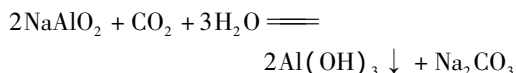
表 1 对应关系正确的是()。

表 1

选项	$n(\text{CO}_2)$ /mol	溶液中离子的物质的量浓度
A	0	$c(\text{Na}^+) > c(\text{AlO}_2^-) + c(\text{OH}^-)$
B	0.01	$c(\text{Na}^+) > c(\text{AlO}_2^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{CO}_3^{2-})$
C	0.015	$c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-)$
D	0.03	$c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

解题分析 本题将物质之间反应的用量及先后顺序与溶液中离子浓度的大小比较综合在一起进行考查,综合性强,要求学生掌握相关元素及其化合物的相关知识,理清反应物用量及发生化学反应先后顺序的过程分析,再结合电解质溶液中的电离平衡和水解平衡原理,运用电荷守恒、物料守恒和质子守恒三大守恒原理对溶液中离子浓度的大小进行比较。题中向 1 L 含 0.01 mol NaAlO_2 和 0.02 mol NaOH 的溶液中缓慢通入 CO_2 , CO_2 首先与 NaOH 反应生成 Na_2CO_3 和 H_2O ,当 0.02 mol NaOH 完全反应则消耗 0.01 mol CO_2 ,生成 0.01 mol Na_2CO_3 ,再通入 CO_2 时,实质上 CO_2 是

和 NaAlO_2 反应生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$,由 0.01 mol NaAlO_2 可知消耗 CO_2 0.005 mol,反应完全后再通入 CO_2 才与 Na_2CO_3 反应生成 NaHCO_3 ,虽然 NaHCO_3 溶液呈碱性,实质是 NaHCO_3 的酸性比 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 强,这一点有些学生不知道或不理解,但题目中也给出了信息:当 $0.01 \text{ mol} < n(\text{CO}_2) \leq 0.015 \text{ mol}$ 时发生的反应是:



由此也可判断上述反应的先后顺序过程。选项 A 未通入 CO_2 ,则在含有 0.01 mol NaAlO_2 和 0.02 mol NaOH 的混和溶液中, AlO_2^- 会发生水解,则由电荷守恒可得: $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{AlO}_2^-)$,由此得出 $c(\text{Na}^+) < c(\text{AlO}_2^-) + c(\text{OH}^-)$,故选项 A 错误。选项 B 当通入 0.01 mol 的 CO_2 刚好与 0.02 mol NaOH 完全反应,则混合溶液是含有 0.01 mol NaAlO_2 和 0.01 mol Na_2CO_3 , AlO_2^- 和 CO_3^{2-} 水解生成 OH^- ,但水解程度相当弱,溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 小于 $c(\text{CO}_3^{2-})$,故选项 B 错误。选项 C 当通入 0.015 mol CO_2 ,此时 AlO_2^- 正好转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀,则溶液中溶质只含有 0.015 mol Na_2CO_3 ,溶液中 HCO_3^- 是由 CO_3^{2-} 水解生成的,同上水解程度很弱, CO_3^{2-} 浓度 > 远远大于 HCO_3^- 浓度,故选项 C 错误。选项 D 当通入 0.03 mol CO_2 ,则与生成 0.015 mol Na_2CO_3 刚好反应生成 0.015 mol NaHCO_3 ,此时溶液中溶质只有 NaHCO_3 一种, HCO_3^- 水解呈碱性,则可得 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$,所以选项 D 正确。

答案:D

离子复分解反应类先后顺序题经常与溶液中离子浓度的大小比较相结合,重点考查学生对化学反应过程的分析能力,判断能力,同时又结合基本概念和基本原理、元素及其化合物的知识、化学实验等进行综合考查,此类题有较高的难度和较好的区分度,所以平时在训练和总结时应掌握反应的用量和反应优先的原则,如生成物越稳定、生成物的能量越低、溶解度越小等越容易优先发生反应等。

(收稿日期:2016-06-15)