

例谈盐类的水解在高考中的考查方式

江苏省宜兴市和桥高级中学 214211 郭文羽

一、盐类水解及其规律

1. 定义

在溶液中盐电离出来的离子跟水电离产生的 H^+ 或 OH^- 结合生成弱电解质的反应。

2. 实质

盐电离 \rightarrow $\left\{ \begin{array}{l} \text{弱酸的阴离子} \rightarrow \text{结合 } H^+ \\ \text{弱碱的阳离子} \rightarrow \text{结合 } OH^- \end{array} \right\} \rightarrow$ 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、酸性或中性。

3. 特点

- (1) 可逆, 水解反应是可逆反应;
- (2) 吸热, 水解反应是酸碱中和反应的逆反应;
- (3) 微弱, 水解反应程度很微弱。

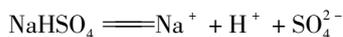
4. 规律

有弱才水解, 越弱越水解; 谁强显谁性, 同强显中性。

5. 盐类水解的规律拓展应用

(1) “谁弱谁水解, 越弱越水解”。如酸性: $HCN < CH_3COOH$, 则相同条件下碱性: $NaCN > CH_3COONa$ 。

(2) 强酸的酸式盐只电离, 不水解, 溶液显酸性。如 $NaHSO_4$ 在水溶液中:



(3) 弱酸的酸式盐溶液的酸碱性, 取决于酸式酸根离子的电离程度和水解程度的相对大小。

例 1 NH_4Cl 溶液呈____, 用离子方程式表示原因_____。

常温下, $pH = 11$ 的 CH_3COONa 溶液中, 水电离出来的 $c(OH^-) =$ ____, 在 $pH = 3$ 的 CH_3COOH 溶液中, 水电离出来的 $c(H^+) =$ _____。

解析 NH_4Cl 为强酸弱碱盐, NH_4^+ 水解呈酸性; CH_3COONa 溶液中由于 CH_3COO^- 水解促进水的电离, 故 $pH = 11$ 的 CH_3COONa 溶液中, $c(OH^-)_{水} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 在 $pH = 3$ 的 CH_3COOH 溶液中水的电离受到抑制, 故 $c(H^+)_{水} = 1 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 。

答案: 酸性 $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ $1 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

例 2 有① Na_2CO_3 溶液、② CH_3COONa 溶液、③ $NaOH$ 溶液各 25 mL, 物质的量浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 下列说法正确的是()。

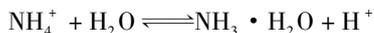
- A. 三种溶液 pH 的大小顺序是③ > ② > ①
- B. 若将三种溶液稀释相同倍数, pH 变化最大的是②
- C. 若分别加入 25 mL $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 盐酸后, pH 最大的是①
- D. 若三种溶液的 pH 均为 9, 则物质的量浓度的大小顺序③ > ① > ②

解析 酸根离子越弱越易水解, 因此三种溶液 pH 的大小顺序应是③ > ① > ②。若将三种溶液稀释相同倍数, 由于 Na_2CO_3 溶液和 CH_3COONa 溶液中存在水解平衡, 随着水的加入弱酸根离子会水解产生少量的 OH^- , 因此 pH 变化最大的应是③; 选项 D 正确的顺序应为② > ① > ③。

答案: C。

二、水解离子方程式

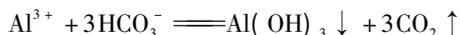
1. 一般来说, 盐类水解的程度不大, 应该用可逆号“ \rightleftharpoons ”表示。盐类水解一般不会产生沉淀和气体, 所以不用符号“ \downarrow ”和“ \uparrow ”表示水解产物。如:



2. 多元弱酸盐的水解是分步进行的, 水解离子方程式要分步表示。如 Na_2CO_3 水解反应的离子方程式为



3. 水解分别是酸性和碱性的离子组, 并且由于相互促进水解程度较大, 书写时要用“ \rightleftharpoons ”、“ \uparrow ”、“ \downarrow ”等, 如 $NaHCO_3$ 与 $AlCl_3$ 混合溶液的反应离子方程式:



例 3 下列离子方程式中属于水解的离子方程式的是()。

- A. $\text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{O}^+$
 B. $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$
 C. $\text{HS}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$
 D. $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{HClO}$

解析 B 项为电离方程式 ,C、D 为化学反应 ,不是水解反应。

答案: A。

三、盐类水解的影响因素

1. 内因

酸或碱越弱 ,其对应的弱酸根离子或弱碱阳离子的水解程度越大 ,溶液的碱性或酸性越强。

2. 外因

(1) 温度: 温度升高水解平衡右移。

(2) 浓度: 浓度增大或加水稀释水解平衡都向右移动。

(3) 外加酸: 弱碱阳离子的水解程度减小; 外加碱: 弱酸根离子的水解程度减小。

例 4 在一定条件下 , Na_2CO_3 溶液存在水解平衡:



下列说法正确的是()。

- A. 稀释溶液 ,水解平衡常数增大
 B. 通入 CO_2 ,平衡朝正反应方向移动
 C. 升高温度 , $\frac{c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})}$ 减小
 D. 加入 NaOH 固体 ,溶液 pH 减小

解析 平衡常数仅与温度有关 ,故稀释时是不变的 ,A 项错; CO_2 通入水中 ,相当于生成 H_2CO_3 ,可以与 OH^- 反应 ,而促进平衡正向移动 ,B 项正确; 升温 ,促进水解 ,平衡正向移动 ,故表达

式的结果是增大的 ,C 项错; D 项 ,加入 NaOH 固体 ,碱性肯定增强 ,pH 增大 ,故错。

答案: B。

例 5 下列有关说法正确的是(多选)()。

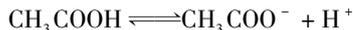
A. 反应 $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 在室温下可自发进行 ,则该反应的 $\Delta H < 0$

B. 电解法精炼铜时 ,以粗铜作阴极 ,纯铜作阳极

C. CH_3COOH 溶液加水稀释后 ,溶液中 $\frac{c(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}$ 的值减小

D. Na_2CO_3 溶液中加入少量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 固体 , CO_3^{2-} 水解程度减小 ,溶液的 pH 减小

解析 该反应的 $\Delta S < 0$,在室温下能自发进行 ,则有 $\Delta H - T\Delta S < 0$,那么 $\Delta H < 0$,A 项对。电解精炼铜时 ,应用粗铜作阳极 ,纯铜作阴极 ,含 Cu^{2+} 的电解质溶液作为电解液 ,B 错。 CH_3COOH 溶液中存在电离平衡:



加水稀释时 ,平衡正向移动 ,溶液中 $c(\text{CH}_3\text{COOH}) / c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 减小 ,C 对。 Na_2CO_3 溶液中存在水解平衡:



加入少量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 固体 , Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 生成 CaCO_3 沉淀 ,同时溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 增大 ,平衡逆向移动 , CO_3^{2-} 的水解程度减小 ,但溶液的碱性增强 ,pH 增大 ,D 错。

答案: AC。

四、盐类水解的应用

应用	举 例
判断溶液的酸碱性	FeCl_3 溶液显酸性 ,原因是 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$
判断酸性强弱	NaX 、 NaY 、 NaZ 三种盐 pH 分别为 8、9、10 ,则酸性 $\text{HX} > \text{HY} > \text{HZ}$
配制或贮存易水解的盐溶液	配制 CuSO_4 溶液时 ,加入少量 H_2SO_4 ,防止 Cu^{2+} 水解; 配制 FeCl_3 溶液 ,加入少量盐酸
胶体的制取	制取 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体的离子反应: $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{胶体}) + 3\text{H}^+$
物质的提纯	除去 MgCl_2 溶液中的 Fe^{3+} ,可加入 MgO 、镁粉、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 或 MgCO_3
泡沫灭火器原理	成分为 NaHCO_3 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$,发生反应为 $\text{Al}^{3+} + 3\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow + 3\text{CO}_2 \uparrow$
作净水剂	明矾作净水剂 ,原理为 $\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3(\text{胶体}) + 3\text{H}^+$
化肥的使用	铵态氮肥与草木灰不得混用

例 6 下列有关问题,与盐的水解有关的是()。

①NH₄Cl 与 ZnCl₂ 溶液可作焊接金属时的除锈剂;

②用 NaHCO₃ 与 Al₂(SO₄)₃ 两种溶液可作泡沫灭火剂;

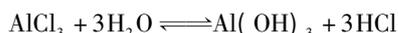
③草木灰与铵态氮肥不能混合施用;

④实验室盛放 Na₂CO₃ 溶液的试剂瓶不能用磨口玻璃塞;

⑤加热蒸干 AlCl₃ 溶液得到 Al(OH)₃ 固体

- A. ①②③ B. ②③④
C. ①④⑤ D. ①②③④⑤

解析 ①中 NH₄Cl 与 ZnCl₂ 溶液水解均显酸性,可以除去金属表面的锈;②HCO₃⁻ 与 Al³⁺ 两种离子水解相互促进,产生二氧化碳,可作灭火剂;③草木灰主要成分为碳酸钾,水解显碱性,而铵态氮肥水解显酸性,因而不能混合施用;④碳酸钠溶液水解显碱性,而磨口玻璃塞中的二氧化硅会与碱反应生成硅酸钠将瓶塞与瓶口黏合而打不开,因此实验室盛放碳酸钠的试剂瓶应用橡胶塞;⑤AlCl₃ 溶液中存在水解平衡:



加热时 HCl 挥发使平衡不断右移,最终得到 Al(OH)₃ 固体(如果灼烧会得到 Al₂O₃ 固体)。答案: D。

例 7 用酒精灯加热下列溶液,蒸干后灼烧,所得固体质量最大的是()。

- A. 20 mL 2 mol · L⁻¹ FeCl₃ 溶液
B. 40 mL 1 mol · L⁻¹ NaHCO₃ 溶液
C. 20 mL 1 mol · L⁻¹ Na₂SO₃ 溶液
D. 40 mL 2 mol · L⁻¹ NH₄HCO₃ 溶液

解析 选项 A 20 mL 2 mol · L⁻¹ FeCl₃ 溶液蒸干后灼烧得到 0.02 mol Fe₂O₃,其质量为 3.2 g。选项 B 40 mL 1 mol · L⁻¹ NaHCO₃ 溶液蒸干后灼烧得到 0.02 mol Na₂CO₃,其质量为 2.12 g。选项 C 20 mL 1 mol · L⁻¹ Na₂SO₃ 溶液蒸干后灼烧得到 0.02 mol Na₂SO₄,其质量为 2.84 g。选项 D, NH₄HCO₃ 溶液蒸干后灼烧,导致 NH₄HCO₃ 全部分解生成 NH₃、CO₂、H₂O 气体而不残留固体,其质量为 0。答案: A。

五、水解除杂

利用水解除杂无论在化学工业还是化学实验

中都具有非常重要的意义,其原理是根据盐的水解程度的不同,通过调节溶液 pH 使部分离子转化为沉淀而除去。如 MgCl₂ 溶液中混有少量 FeCl₃ 杂质,因 Fe³⁺ 水解程度比 Mg²⁺ 水解程度大,可加入 MgO、Mg(OH)₂ 或 MgCO₃ 等,调节溶液的 pH,使 Fe³⁺ 的水解平衡正向移动,生成 Fe(OH)₃ 沉淀而除去;注意不能加 NaOH、NH₃ · H₂O 等可溶性碱,因加这些物质 pH 升高太迅速,且碱过量不易觉察, Mg²⁺ 也可能转化为 Mg(OH)₂ 沉淀,还会引入 NH₄⁺、Na⁺ 等杂质。

例 8 为了除去 MgCl₂ 溶液中的 FeCl₃,可在加热搅拌的条件下加入一种试剂,该试剂是()。

- A. NaOH B. Na₂CO₃ C. 氨水 D. MgO

解析 利用了 MgO 消耗 FeCl₃ 水解生成的 HCl,促使 FeCl₃ 水解成 Fe(OH)₃,同时 MgO 转化成 MgCl₂,即使 MgO 过量,它不溶于水也不会引入新杂质。答案: D。

六、离子共存要考虑水解

首先判断离子反应中是否有发生相互促进水解的离子,若有则不能大量共存。熟记下列因双水解不能大量共存的离子组合:

(1) Al³⁺ 与 HCO₃⁻、CO₃²⁻、AlO₂⁻、SiO₃²⁻、HS⁻、S²⁻、ClO⁻。

(2) Fe³⁺ 与 HCO₃⁻、CO₃²⁻、AlO₂⁻、SiO₃²⁻、ClO⁻。

(3) NH₄⁺ 与 SiO₃²⁻、AlO₂⁻。特别提醒: NH₄⁺ 与 CH₃COO⁻、HCO₃⁻ 虽能发生双水解反应,但能大量共存。

例 9 下列指定溶液中一定能大量共存的离子组是()。

- A. pH = 1 的溶液中: NH₄⁺、Na⁺、Fe³⁺、SO₄²⁻
B. 含有大量 AlO₂⁻ 的溶液中: Na⁺、K⁺、HCO₃⁻、NO₃⁻
C. 中性溶液中: K⁺、Al³⁺、Cl⁻、SO₄²⁻
D. Na₂S 溶液中: SO₄²⁻、K⁺、Cu²⁺、Cl⁻

解析 A 项 酸性条件下, H⁺ 抑制 NH₄⁺、Fe³⁺ 的水解,能大量共存; B 项, AlO₂⁻ 与 HCO₃⁻ 发生双水解反应不能大量共存; C 项, Al³⁺ 水解呈酸性,因而在中性溶液中不存在; D 项, Cu²⁺ 与 S²⁻ 生成 CuS 沉淀,不能大量共存。答案: A。

(收稿日期: 2014 - 10 - 16)