

解密高考热点——滴定曲线的应用

湖北省巴东一中 444300 马海林 赵明三

近几年的全国理综化学考试说明必考内容中指出要“了解测定溶液 pH 的方法,能进行 pH 的简单计算”。且在普通高中化学课程标准“化学反应原理”模块的“活动与探究建议”强调实验:“用 pH 计测定中和反应过程中溶液 pH 的变化,绘制滴定曲线。”实验测定酸碱滴定曲线为新课标中新增的内容,成了新的高考热点,越来越受到命题者的青睐。主要考查利用滴定曲线分析处理数据、解决实际问题的能力。现从以下几个方面予以探究。

一、滴定曲线试题探源

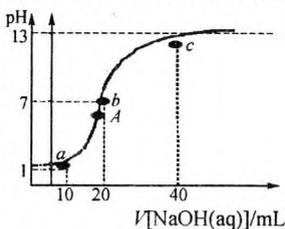
【教材上题型 - 选修四化学原理 P53 页第 11 题】为了研究土壤的酸碱性,某学生做了如下的实验:将一定体积的蒸馏水加入一定质量的土壤中,充分搅拌后,过滤并留取滤液,测滤液的 pH 后向滤液中滴加氨水,每加入 2 mL 氨水就搅拌均匀并测量溶液的 pH,所得实验记录如下:

加氨水体积/ml	0	2	4	6	8	10	12	14	16
溶液的 pH	4	4	4	4	6	8	10	10	10

利用上述记录的数据,以加入的氨水体积为横坐标、pH 为纵坐标绘制曲线图,并根据曲线图回答下列问题。……

二、高考提分策略与措施

首先,熟练掌握电离平衡常数和 pH 的计算方法以及比较酸碱性强弱的方法;准确掌握溶液酸碱性的表示方法;弄清楚酸碱滴定终点与碱或酸发生中和反应恰好反应点的关系。第二,掌握水溶液中的电荷守恒、物料守恒、质子守恒。第三,弄清楚酸碱滴定曲线过程中离子浓度的变化趋势。例如:20.00 mL 0.1000 mol/L HCl (aq) 中不断滴加 0.1000 mol/L NaOH 溶液。



电荷守恒 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$

NaOH 与 NaCl 的混合溶液

$c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+)$

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

$c(\text{Na}^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

pH=7 $c(\text{Na}^+) = c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$

HCl 与 NaCl 的混合溶液

$c(\text{Cl}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

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

$c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-)$

1. 溶液中离子浓度的比较

① $0 < V[\text{NaOH}(\text{aq})] < 10 \text{ mL}$ 时,是 $c(\text{HCl}) > c(\text{NaCl})$ 的混合溶液,其溶液中的离子浓度为: $c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-)$

② a 点是 $c(\text{HCl}) = c(\text{NaCl})$ 的混合溶液,若考虑水的电离,其溶液中的离子浓度为: $c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-)$;若忽略水的电离: $c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) = c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-)$

③ $10 < V[\text{NaOH}(\text{aq})] < 20 \text{ mL}$ 时,是 $c(\text{HCl}) < c(\text{NaCl})$ 的

混合溶液,其溶液中的离子浓度为: $c(\text{Cl}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

④ b 点是 NaCl 溶液,溶液中的离子浓度为: $c(\text{Cl}^-) = c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$

⑤ $20 \text{ mL} < V[\text{NaOH}(\text{aq})] < 40 \text{ mL}$ 时,是 $c(\text{NaCl}) > c(\text{NaOH})$ 的混合溶液,其溶液中的离子浓度为: $c(\text{Na}^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

⑥ c 点是 $c(\text{NaCl}) = c(\text{NaOH})$ 的混合溶液,若考虑水的电离,其溶液中的离子浓度: $c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+)$;若忽略水的电离: $c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) = c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+)$

⑦ $V[\text{NaOH}(\text{aq})] > 40 \text{ mL}$ 时,是 $c(\text{NaOH}) > c(\text{NaCl})$ 的混合溶液,其溶液中的离子浓度为: $c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+)$

若是在盐酸中不断滴入氨水,当两者完全反应时(即 NH_4Cl 溶液,设为 A 点),A 点溶液的 pH 由小于 7,随着氨水不断加入,溶液 pH 增至 7,随后大于 7。

① 原点(不含原点)至 A 点之前,是 HCl 和 NH_4Cl 的混合溶液。若加入氨水的量较少,则溶液的离子浓度: $c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{OH}^-)$ 。随着氨水不断加入,有: $c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) = c(\text{NH}_4^+) > c(\text{OH}^-)$;进而变化到 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ A 点之后是 NH_4Cl 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的混合溶液,在 A 点至 b 点之前,溶液中的离子浓度仍为: $c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

② 当溶液 pH=7 时(b 点),溶液中的离子浓度为: $c(\text{Cl}^-) = c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$

此时 $c(\text{NH}_4^+)$ 与 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 之比可用下列方法求得(设 $c(\text{NH}_4^+) = x \text{ mol/L}$, $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = y \text{ mol/L}$):



$$x \qquad \qquad y \qquad 1 \times 10^{-7}$$

$$1 \times 10^{-7} / y / x = 1.75 \times 10^{-5}$$

解得: $y/x = 175$

即当溶液 pH=7 时,溶液中 $c(\text{NH}_4^+)$ 约是 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 的 175 倍

③ 随着氨水的不断滴入,溶液 pH > 7,溶液中离子浓度: $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

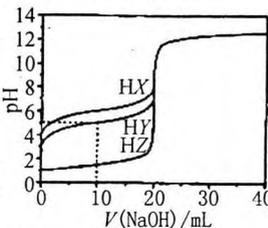
④ 若氨水过量很多,溶液中离子浓度: $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+)$

⑤ 在③④之间必然还可找到一点: $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{OH}^-) = c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+)$

盐酸中不断滴入氨水的离子浓度排序归纳如下表。

四、经典高考试题赏析

例 1 (2013 · 浙江 12) 25℃ 时,用浓度为 0.1000 mol/L 的 NaOH 溶液滴定 20.00 mL 浓度均为 0.1000 mol/L 的三种酸 HX、HY、HZ,滴定曲线如图所示。下列说法正确的是()。



A. 在相同温度下,同浓度的三种酸溶液的导电能力顺序:

电荷守恒式	$c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$	
盐酸	$c(\text{NH}_4^+) = 0$	$c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$
HCl 与 NH_4Cl 的混合溶液	pH < 7	$c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{NH}_4^+)$
		$c(\text{Cl}^-) = c(\text{H}^+) > c(\text{NH}_4^+) = c(\text{OH}^-)$
		$c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{OH}^-)$
		$c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+) = c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
		$c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
A 点(NH_4Cl 溶液)	pH = 7	$c(\text{Cl}^-) = c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 NH_4Cl 的混合溶液	pH > 7	$c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$
		$c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-) = c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$
		$c(\text{NH}_4^+) = c(\text{OH}^-) > c(\text{Cl}^-) = c(\text{H}^+)$
		$c(\text{OH}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{Cl}^-)$
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		$c(\text{OH}^-) = c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+)$
NH_4Cl 溶液的物料守恒式	$c(\text{Cl}^-) = c(\text{NH}_4^+) + c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$	
NH_4Cl 溶液的质子守恒式	$c(\text{H}^+) = c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) + c(\text{OH}^-)$	

HZ < HY < HX

B. 根据滴定曲线, 可得 $K_a(\text{HY}) \approx 10^{-5}$

C. 将上述 HX、HY 溶液等体积混合后, 用 NaOH 溶液滴定至 HX 恰好完全反应时: $c(\text{X}^-) > c(\text{Y}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

D. HY 与 HZ 混合, 达到平衡时: $c(\text{H}^+) = K_a(\text{HY}) \times c(\text{HY}) \div c(\text{Y}^-) + c(\text{Z}^-) + c(\text{OH}^-)$

解析 浓度均为 0.1000 mol/L 的三种酸 HX、HY、HZ, 根据滴定曲线 0 点三种酸的 pH 可得到 HZ 是强酸, HY 和 HX 是弱酸, 但酸性: HY > HX. 因此, 同温同浓度时, 三种酸的导电性: HZ > HY > HX. B 选项:

当 NaOH 溶液滴加到 10 mL 时, 溶液中 $c(\text{HY}) \approx c(\text{Y}^-)$,

即 $K_a(\text{HY}) \approx c(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5}$. C 选项: 用 NaOH 溶液滴定至 HX 恰好完全反应时, HY 早被完全中和, 所得溶液是 NaY 和 NaX 混合溶液, 但因酸性: HY > HX, 即 X^- 的水解程度大于 Y^- , 溶液中 $c(\text{Y}^-) > c(\text{X}^-)$. D 选项: HY 与 HZ 混合, 溶液的电荷守恒式为: $c(\text{H}^+) = c(\text{Y}^-) + c(\text{Z}^-) + c(\text{OH}^-)$, 又根据 HY 的电离平衡常数: $K_a(\text{HY}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Y}^-)}{c(\text{HY})}$, 即有:

$$c(\text{Y}^-) = \frac{K_a(\text{HY}) \cdot c(\text{HY})}{c(\text{H}^+)c(\text{Y}^-)}, \text{ 所以达平衡后: } c(\text{H}^+) = \frac{K_a(\text{HY}) \cdot c(\text{HY})}{c(\text{H}^+)c(\text{Y}^-) + c(\text{Z}^-) + c(\text{OH}^-)}.$$

巧妙导入是提高课堂教学效率的法宝

江苏省启东市大江中学 226200 徐燕

新一轮课程改革如春风, 吹拂着长江南北、长城内外的校园, 在践行高中化学有效课堂模式的过程中, 涌现出了不胜枚举的典型事例. 其中, 广大化学教师注重新课的科学导入, 为打造高效课堂模式唱响了前奏曲, 不仅使教学引人入胜, 而且激发学生的求知欲望, 为提高课堂教学效率顺利拉开了“帷幕”. 笔者顺应时代发展潮流, 大胆尝试了高中化学有效课堂导入模式, 具体从以下四方面着手:

一、生活导入, 引人入胜

生活万花筒处处与化学现象密切, 而人们的感知往往是人们从现实生活中得到的, 当然也与旧的经验相联系. 因此, 我们在新课导入时一定要根据教材内容所涉及的范围, 合理选择与社会生活有关的典型问题提供给学生, 以利激发学生的学习兴趣. 譬如: 我在执教“中和反应”一课的新课导入时, 首先提问学生: “为什么一个人患胃酸时吃几片小苏打片或氢氧化铝就可以化解? 为什么在炎热的夏天不小心被黄蜂蛰了一下涂一些稀氨水可止痛止痒?” 学生被这样的生活化问题所吸引, 都饶有兴致地投入到互动合作探究之中去, 这种用学生生活中熟悉的事例来导入新课, 能使学生在轻松愉快的氛围中完成自主探究任务. 再如, 我在执教“乙醇”一课时, 就联系生活实际开门见山的导入: 众所周知, 当逢重大喜事或逢年过节时, 人们习惯喜欢摆上宴席予以庆贺, 而在宴席上的美酒是必不可少. 其实, 少量饮酒对人的身体有一定的益处, 但过量饮酒也许导致神经麻醉, 损伤身体. 有些人喝醉了还要酒驾酿成人间悲剧, 有些不法

商贩一切向“钱”看, 勾兑成假酒危害消费者, 诸如 1998 年山西朔州的特大假酒案, 造成 27 人丧生, 222 人中毒入院治疗, 其中多人双目失明. 面对学生惊讶的表情, 我自问自答: “酒的主要成分是什么呢? 就是乙醇, 接下来我们一起研究、分析乙醇的性质”. 学生被如此的导入深深吸引, 其思维处于亢奋状态, 比较自然的与新知识相融合. 高中化学新课程理念提倡回归学生的生活世界, 因此, 我们务必关注学生的生活世界, 从学生的生活实际导入新课, 从而给学生的思维过渡自然, 撞击出创新思维的火花, 为全面达成课堂三维教学目标奠定基础.

二、实验导入, 形象生动

高中化学是一门以实验为基础的学科, 我们在教学实践中通过模拟或再现知识的形成过程导入新课, 能使学生对所学知识产生好奇心, 注意力更加集中. 诸如进行肥皂泡炸弹、小小照明弹、清水变牛奶等小实验导入新课, 可以调动学生的学习积极性. 可见, 趣味化的演示实验是化学有效课堂的重要手段, 譬如: 我在执教“氨和铵盐”一节时, 就利用“空瓶生白烟”的实验导入: 先把课前好的两瓶 HCl 气体和 NH_3 气体同时打开瓶塞, 然后迅速将装有 HCl 的集气瓶倒过来, 紧扣在装有 NH_3 的集气瓶上, 两只瓶的口对口严密封合后, 学生发现瓶中出现了大量白烟的现象, 在纳闷的心中顿时产生了疑问: 那些白烟到底怎么得来的? 在疑惑心情的驱使下, 学生围绕上述问题对氨气进行分析、探究, 学习的效率自然的得到提高. 当然, 在进行分析、总结氨气和酸反应这条性质时, 还必须联系“空瓶生白