

# 根据酸碱中和滴定曲线剖析溶液中粒子浓度关系

河北省清河中学 054800 韩万中

酸碱中和滴定图像是高中化学最富有魅力的图像之一,其中融合弱电解质的电离、盐的水解及其相互关系等基本原理解,尤其是它  $V \sim \text{pH}$  曲线上“节骨眼”时那神奇的突跃,尽显量变引起质变的哲学之美、数学函数之美以及酸碱中和反应的化学之美。酸碱中和滴定图像题目在近几年全国各省高考中频繁出现,从数据到图形,从宏观到微观,从定性到定量,从单一溶液到混合溶液,重点考查学生获取和解读图像信息的能力,其中有些问题过于隐晦,许多学生不能破解图像信息和从中探寻规律,不会定量分析滴定图像上的化学变化关系。笔者拟从强碱滴定弱酸曲线的变化趋势入手,剖析蕴含在滴定过程中的化学原理,以期帮助学生找到解决电解质溶液相关图像问题的思维入口。

一、运用“数形结合”思想,把握酸碱中和滴定曲线的变化特征

题根 表1是用  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液滴定  $20.00 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{CH}_3\text{COOH}$  溶液,滴定过程中溶液的 pH 与所消耗 NaOH 溶液体积的对应关系(见表1)。

表1

加入 NaOH 溶液体积/mL	剩余 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液体积/mL	过量 NaOH 溶液体积/mL	溶液 pH
0.00	20.00	-	2.9
10.00	10.00	-	4.7
18.00	2.00	-	5.7
19.80	0.20	-	6.7
19.88	0.12	-	7.0
19.98	0.02	-	7.7
20.00	0.00	-	8.7
20.02	-	0.02	9.7
20.20	-	0.20	10.7
22.00	-	2.00	11.7

根据表1数据绘制其滴定曲线(如图1所

示),观察曲线并对曲线表征的变化缓急程度进行分析和思考,可得以下结论:

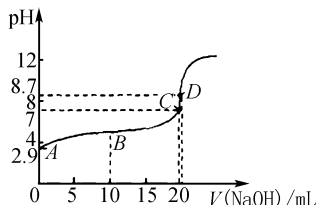


图1

(1) 滴定开始时,溶液 pH 升高较快,这是由于反应生成的  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  产生同离子效应,使醋酸更难电离,  $c(\text{H}^+)$  降低较快。

(2) 继续滴加 NaOH,溶液形成缓冲体系,曲线变化平缓。

(3) 接近化学计量点(中和点)时,溶液中剩余的弱酸分子已很少,产生 pH 突跃,量变引起质变。

(4) 由于突变范围为  $7.7 \sim 9.7$ ,故甲基橙指示剂不能用于弱酸的滴定。

二、运用“守恒观”,分析酸碱中和滴定过程中溶液不同粒子间的守恒关系

## 1. 电荷守恒

电解质溶液中,无论存在多少种离子,溶液都呈电中性,即所有阳离子所带的正电荷总数与所有阴离子所带的负电荷总数相等。在 NaOH 滴定  $\text{CH}_3\text{COOH}$  的过程中,随着 NaOH 的滴加,溶液由酸性到中性再到碱性,但一定满足  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+)$ ,中性时的电荷守恒还可以表示为  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{Na}^+)$ 。运用电荷守恒容易判断出滴定过程中不可能出现  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$  或  $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 。

## 2. 物料守恒

电解质溶液中由于电离或者水解因素,某一组分的原始浓度应该等于它在溶液中各种存在形

式的浓度之和。如题根图 1 中的 B 点(共轭点), 溶质为等物质的量的  $\text{CH}_3\text{COONa}$  和  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $n(\text{CH}_3\text{COO}^-) + n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2n(\text{Na}^+) = 0.002 \text{ mol}$ ,  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2c(\text{Na}^+) = \frac{1}{15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 图 1 中的 D 点(中和点), 溶质只有  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , 其物料守恒表达式为  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{Na}^+) = 0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

### 3. 质子守恒

在盐的水解、酸碱电离平衡体系的建立过程中, 所有质子( $\text{H}^+$ )供给体所提供的质子总数必定等于所有质子受体所得到质子的总数。如图 1 中的 D 点, 与质子供受有关的粒子有  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 。在建立平衡过程中,  $\text{H}_2\text{O}$  得到质子产生  $\text{H}_3\text{O}^+$ 、失去质子产生  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  只能得到质子产生  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 故  $c(\text{CH}_3\text{COOH}) + c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-)$  [ $\text{H}_3\text{O}^+$ 可简写为  $\text{H}^+$ ]。

三、运用“定量观”和“平衡观”, 分析酸碱中和滴定曲线上特殊点不同粒子浓度的大小关系

微弱是醋酸的电离过程和醋酸钠的水解反应的共同特征。人教版选修 4 化学第 26 页给出了  $\text{CH}_3\text{COOH}$  的电离常数  $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$ , 根据公式

$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c_0}}$  可计算出一定物质的量浓度的醋酸

的电离度, 经计算  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的醋酸电离度分别为 1.32%、4.18%, 说明醋酸的电离度较小; 由醋酸的电离常数可知, 醋酸钠水

解常数  $K_h = \frac{K_w}{K_a} = 5.71 \times 10^{-10}$ , 醋酸钠水解度公式

$h = \sqrt{\frac{K_h}{c_0}}$  经计算  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的

醋酸钠水解度分别为 0.00756%、0.0239%, 说明稀醋酸钠的水解程度极其微弱。

以题根为例, 分析如下:

#### 1. 起点(A 点)

未滴加  $\text{NaOH}$  溶液时, 溶液为  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{CH}_3\text{COOH}$  溶液。溶液中存在  $\text{CH}_3\text{COOH}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的电离平衡, 由于醋酸的电离具有微弱性, 故  $c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{H}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-)$ 。

#### 2. 共轭点(B 点)

中和百分数为 50%, 中和产物  $\text{CH}_3\text{COONa}$  与未反应的  $\text{CH}_3\text{COOH}$  物质的量相等。溶液中存在  $\text{CH}_3\text{COONa}$  的水解平衡和  $\text{CH}_3\text{COOH}$  的电离平衡, 两者相互抑制。图 1 所示该点溶液呈酸性, 说明  $\text{CH}_3\text{COONa}$  的水解平衡小于  $\text{CH}_3\text{COOH}$  的电离平衡, 故  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COOH}) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 。

#### 3. 中性点(C 点, $\text{pH} = 7$ )

C 点溶液中溶质为  $\text{CH}_3\text{COONa}$  和  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 与共轭点相比, 两溶质的物质的量不对等, 前者比后者相对较多,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  的电离平衡和  $\text{CH}_3\text{COONa}$  的水解平衡博弈的结果是平局, 使得  $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 。由电荷守恒原理, 得  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{Na}^+)$ , 综合得  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 。

#### 4. 中和点(D 点, 又称化学计量点)

D 点溶液中溶质为  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  发生微弱的水解反应, 故  $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ 。

四、根据“辩证观”, 厘清滴定渐进过程中的引起量变和质变的主导因素

图 1 曲线上的 AC 段, 为酸性阶段,  $c(\text{OH}^-)$  最小, 由电荷守恒可知  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  最大。那么,  $c(\text{H}^+)$  与  $c(\text{Na}^+)$  哪个大呢? 滴定刚开始时, 因为加入的  $\text{NaOH}$  溶液量较少,  $c(\text{H}^+) > c(\text{Na}^+)$ , 随着滴定的不断进行, 会出现一个点  $c(\text{H}^+) = c(\text{Na}^+)$ , 随后  $c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+)$ 。类比迁移, 可以分析 D 点后溶液, 随着滴入的  $\text{NaOH}$  的过量, 溶液中会依次出现  $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$  和  $c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+)$  三种情况。

在图 1 曲线上的 A ~ D 之间, 溶质均为  $\text{CH}_3\text{COOH}$  和  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , 而  $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$  大小会因电离和水解之间在数量、性质等方面的比拼, 矛盾的双方相互转化, 依次出现  $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 、 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$  和  $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$  三种情况。

(收稿日期: 2017-10-25)