

解析酸碱滴定问题

河北省唐山市第十二高级中学 063000 董兴梅

酸碱滴定是指利用酸和碱在水中以质子转移反应为基础的滴定分析方法。可用于测定酸、碱和两性物质。其基本反应为 $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$ ，也称中和法，是一种利用酸碱反应进行容量分析的方法。用酸作滴定剂可以测定碱，用碱作滴定剂可以测定酸，这是一种用途极为广泛的分析方法。

在高考中，酸碱滴定是考察的重要知识点之一，在历年的高考化学中均有涉及，考察的题型从选择题到分析大题都会出现。酸碱滴定问题一般会涉及 pH 的变化、离子浓度的变化、溶液导电性的变化等，而这些变化一般均可以以变化曲线的形式直观的表达出来，所以高考中一般涉及到酸碱滴定问题，都会出现图像。下面以 2016 年高考中出现的几道酸碱滴定的选择题为例，来展开论述。

例 1 (2016 年北京理综题 11) 在两份相同的 $Ba(OH)_2$ 溶液中，分别滴入物质的量浓度相等的 H_2SO_4 、 $NaHSO_4$ 溶液，其导电能力随滴入溶液体积变化的曲线如图 1 所示。下列分析不正确的是()。

- A. ①代表滴加 H_2SO_4 溶液的变化曲线
- B. b 点，溶液中大量存在的离子是 Na^+ 、 OH^-
- C. c 点，两溶液中含有相同量的 OH^-
- D. a、d 两点对应的溶液均显中性

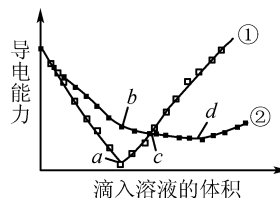


图 1

答案: C。

解析 两个反应方程式为 ① $Ba(OH)_2 + H_2SO_4 \rightleftharpoons BaSO_4 \downarrow + 2H_2O$; ② $Ba(OH)_2 + NaHSO_4 \rightleftharpoons NaOH + BaSO_4 \downarrow + H_2O$; ③ $NaOH + NaHSO_4 \rightleftharpoons Na_2SO_4 + H_2O$ 。A. 从方程式分析，当氢氧化钡恰好和硫酸完全反应时，溶液的导电能力最小，故①代表滴加 H_2SO_4 溶液的变化曲线，正确；B. b 点是加入硫酸氢钠进行反应②，溶液中含有氢氧化钠，故正确；C. c 点①曲线为硫酸，②曲线为氢氧化钠和硫酸钠，因为硫酸根离子浓度相同，因为②中的钠离子浓度大于①中氢离子浓度，所以溶液中氢氧根离子浓度不相同，错误；D. a 点为钡离子和硫酸根离子完全沉淀，d 为硫酸钠溶液，溶液都显中性，正确。

点拨 酸碱溶液混合时溶液的酸碱性的判断。

例 2 (2016 年新课标 I 理综题 19) 298 K 时，在 20.0 mL $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水中滴入 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

► 反应物中所带电荷数与生成物电荷数一致，反应物中有 2 个负电荷，所以需要补充 6 个正电荷，满足 $(-2) + 6 = 4$ ，使左右两边的电荷数一致，因此缺项的位置和缺项位置的化学计量数应该是 $6H^+$ ，氢离子的个数全部确定，因此可确定 H_2O 的化学计量数为 8，得到方程式：



(5) 检查元素、电荷、原子是否守恒。

氧化还原反应的配平方法其实还有很多，比如零价配平法、平均化合价法、合一配平法、奇数配偶法等，但氧化还原是基础教育化学教学的重

点和难点，其本质是反应中组成物质的原子或离子间发生电子转移，特征是反应前后元素化合价发生变化。因此，化合价升降法是氧化还原反应配平最有效的方法，其配平结果可信可靠，对高中生的学习不但简便，而且更容易吸收和内化。总之，高中生遇到复杂的氧化还原反应配平，首先要分析方程式属于哪种类型，并灵活的运用化合价升降法，这样高中生涯常见的配平问题也将得到很好的解决。

* 黑龙江省高等教育教学改革项目 项目名称: 教师教育发展示范区“实习”“实训”模式研究 项目编号: JG2012010373

(收稿日期: 2017-04-20)

的盐酸溶液的 pH 与所加盐酸的体积关系如图 2 所示。已知 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水的电离度为 1.32% ,下列有关叙述正确的是()。

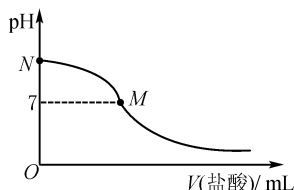


图 2

- A. 该滴定过程应该选择酚酞作为指示剂
- B. M 点对应的盐酸体积为 20.0 mL
- C. M 点处的溶液中 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-) = c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$
- D. N 点处的溶液中 $\text{pH} < 12$

答案: D。

解析 A. 盐酸滴加氨水,滴定终点时溶液由碱性变为酸性,根据人视觉滞后性,为减少滴定误差,在该滴定过程应该选择甲基橙作为指示剂,错误; B. M 点 $\text{pH} = 7$,如果二者恰好反应,生成的氯化铵是强酸弱碱盐, NH_4^+ 水解使溶液显酸性,因此 M 点处对应的盐酸体积小于 20 mL,错误; C. 根据电荷守恒可得: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$,由于 M 点对应的溶液显中性 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$,所以 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-)$ 。盐是强电解质,电离远远大于弱电解质的电离程度,所以溶液中离子浓度关系是: $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$,错误; D. N 点氨水溶液中已经电离的一水合氨浓度等于溶液中氢氧根离子的浓度 $c(\text{OH}^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1.32\% = 1.32 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 根据水的离子积常数可知: N 处的溶液中氢离子浓度为 $\frac{10^{-14}}{1.32 \times 10^{-3}} \text{ mol} = 7.6 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$,根据 $\text{pH} = \lg c(\text{H}^+)$ 可知此时溶液中 $\text{pH} < 12$ 正确。

点拨 考查酸碱中和滴定、弱电解质的电离以及离子浓度大小比较等知识。

例 3 (2016 年天津理科题 6) 室温下,用相同浓度的 NaOH 溶液,分别滴定浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的三种酸(HA、HB 和 HD) 溶液,滴定的曲线如图 3 所示,下列判断错误的是()。

- A. 三种酸的电离常数关系: $K_{\text{HA}} > K_{\text{HB}} > K_{\text{HD}}$

- B. 滴定至 P 点时,溶液中: $c(\text{B}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{HB}) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
- C. $\text{pH} = 7$ 时,三种溶液中: $c(\text{A}^-) = c(\text{B}^-) = c(\text{D}^-)$

D. 当中和百分数达 100% 时,将三种溶液混合后: $c(\text{HA}) + c(\text{HB}) + c(\text{HD}) = c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+)$

答案: C。

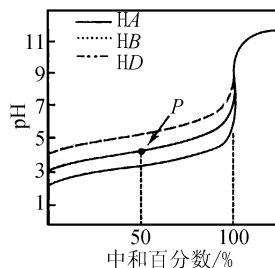


图 3

解析 A. 根据图像 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的三种酸(HA、HB 和 HD) 的起始 pH 中 HA 最小,酸性最强,HD 的 pH 最大,酸性最弱,酸性越强,电离平衡常数越大,三种酸的电离平衡常数关系: $K_{\text{HA}} > K_{\text{HB}} > K_{\text{HD}}$,正确; B. 滴定至 P 点时溶质为等物质的量浓度为 HB 和 NaB,溶液显酸性,HB 的电离为主,但是电离程度较小,因此 $c(\text{B}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{HB}) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 正确; C. $\text{pH} = 7$ 时,三种溶液中阴离子水解程度不同,加入氢氧化钠的体积不同,三种离子浓度分别与钠离子相等,但是三种溶液中钠离子浓度不等,错误; D. 此为混合溶液的质子守恒关系式 $c(\text{HA}) + c(\text{HB}) + c(\text{HD}) = c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+)$ 正确。故选 C。

点拨 考查了中和滴定图像、弱电解质的电离平衡、离子浓度大小比较的相关知识。

由以上几道题目,可以总结出关于酸碱滴定问题的解题思路:

(1) 通读试题。考生要先将题目中的信息读懂,弄清楚已知量和未知量,结合题目附带的图形进行分析。

(2) 判断选项。将选择题的每一个选项带入到题干和图形中去,进行对照分析。

(3) 回顾检查。选择完毕后,再把选出的结果带入到题目中验证,看选项的描述是否符合题干以及附图的表述。

(收稿日期:2017-05-10)