

## 变化角度设题 加深知识理解

### ——酸碱中和滴定曲线的应用分析

湖北省枝江市第一中学 443200 罗功举

酸碱中和滴定是中学化学中为数不多的几个定量实验之一,其滴定曲线常常是高考考查电解质溶液知识的重要载体。下面以酸碱中和滴定曲线的应用为例,通过一题多变形式来帮助学生更好地理解有关概念和相关知识。

#### 一、一题多变

母题 如图 1 所示曲线 *a* 和 *b* 是盐酸与氢氧化钠溶液相互滴定的滴定曲线,下列叙述正确的是( )。

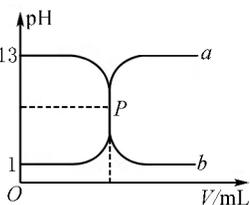


图 1

- A. 盐酸的物质的量浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- B. *P* 点时恰好完全反应,溶液呈中性
- C. 曲线 *a* 是盐酸滴定氢氧化钠溶液的滴定曲线
- D. 酚酞不能用作本实验的指示剂

分析 由滴定曲线上起始时  $\text{pH} = 1$  可知盐酸的浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , A 项错误; *P* 点是突变范围的中点,也是滴定的化学计量点,又因为反应物是强酸强碱,故该点对应的溶液呈中性, B 项正确;曲线 *a* 起始时溶液的  $\text{pH} = 1$ ,在滴定过程中溶液的  $\text{pH}$  逐渐增大,可知该曲线是  $\text{NaOH}$  溶液滴定盐酸的曲线, C 项错误;强酸强碱的中和滴定操作中可选用酚酞或甲基橙作为指示剂, D 项错误。答案为 B。

点评 强酸强碱的中和滴定曲线是酸碱中和滴定的基础知识,也是高考考查的重点内容,是帮助理解其它酸碱中和滴定曲线类型的重要模板。解答有关问题时,一要把握反应物的特点,二要弄清曲线中点、线的含义,三要将曲线变化趋势与反应物特点、酸碱中和滴定知识结合起来综合分析。

变式一 已知常温时  $\text{CH}_3\text{COOH}$  的电离平衡常数为  $K$ 。该温度下向  $20 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH}$  溶液中逐滴加入  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  溶液,其  $\text{pH}$  变化曲线如图 2 所示(忽略温度变化)。下列说法中错误的是( )。

- A. *a* 点表示的溶液中  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  略小于  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- B. *b* 点表示的溶液中  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+)$
- C. *c* 点表示溶液中  $\text{CH}_3\text{COOH}$  和  $\text{NaOH}$  恰好反应完全
- D. *b*、*d* 点表示的溶液中  $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-) / c(\text{CH}_3\text{COOH})$  均等于  $K$

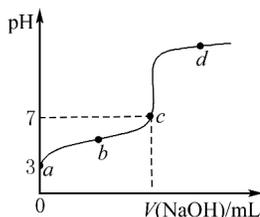


图 2

分析 *a* 点  $\text{pH} = 3$ ,  $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = c(\text{H}^+)_{\text{酸电离}} + c(\text{H}^+)_{\text{水电离}}$ ,而  $\text{CH}_3\text{COOH}$  电离的  $c(\text{H}^+)_{\text{酸电离}} = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ ,故  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  略小于  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , A 项正确; *b* 点  $\text{pH} < 7$ ,则  $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ ,根据电荷守恒  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+)$ ,则  $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+)$ , B 项正确;若  $\text{CH}_3\text{COOH}$  与  $\text{NaOH}$  恰好完全反应,生成  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ,它属于强碱弱酸盐,使溶液显碱性,而 *c* 点  $\text{pH} = 7$ ,故此时  $\text{CH}_3\text{COOH}$  应过量, C 项错误;温度不变(题目中指明“忽略温度变化”),平衡常数  $K$  不变,则 D 项正确。答案为 C。

点评 本题在母体的基础上将强酸变为弱酸,则曲线中的起始点(高低位置)、突跃范围等都发生了变化,且增加了离子浓度大小比较内容。解答有关问题时,一要知道强酸强碱的中和滴定曲线与有弱酸或弱碱参与反应的中和滴定曲线的区别;二是分析离子浓度大小比较问题时,要善于利用电荷守恒、物料守恒、质子守恒等进行分析判断。

变式二 (2016 年高考新课标 I)  $298 \text{ K}$  时,在  $20.0 \text{ mL } 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨水中滴入  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸,溶液的  $\text{pH}$  与所加盐酸的体积

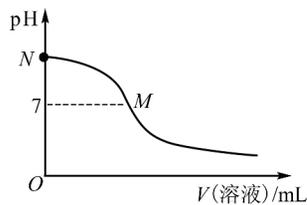


图 3

关系如图3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( )。

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  $\text{pH} < 12$

分析 把盐酸滴加到氨水中,开始时溶液显碱性,当滴定达到终点时,溶液由碱性变为酸性,应该选择甲基红作为指示剂更为精确些,不应该选择酚酞为指示剂,A项错误;如果二者恰好反应,则会生成氯化铵,氯化铵是强酸弱碱盐, $\text{NH}_4^+$ 水解使溶液显酸性,但 $M$ 点的 $\text{pH} = 7$ ,说明 $M$ 点时氨水过量,则其对应的盐酸体积小于20.0 mL,B项错误;根据电荷守恒原理: $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$ ,由于 $M$ 点处的溶液显中性, $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ ,所以 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-)$ ,又由于氯化铵是强电解质,其电离程度远远大于水的电离程度,所以溶液中的离子浓度关系是 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ ,C项错误; $N$ 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  $c(\text{OH}^-) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1.32\% = 1.32 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,根据水的离子积常数可知: $N$ 处的溶液中氢离子浓度  $= K_w/c(\text{OH}^-) = 10^{-14}/1.32 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 7.6 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  根据  $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$  可知此时溶液中  $\text{pH} < 12$  ,D项正确。答案为D。

点评 本题在母体的基础上增加了电离度概念,且将强碱变为弱碱,则曲线的起始点、突变范围、走向等都发生了变化,但分析方法、解题思路基本不变。具体解题时,一要弄清楚起点溶液的性质及反应过程中溶液性质的变化趋势;二要理清各选项内容涉及的知识点,并找到它们与图像之间的联系,然后分析作答。

变式三 (2015年高考山东卷) 室温下向10 mL  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液加入  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的一元酸 HA 溶液 pH 的变化曲线如图3所示。下列说法正确的是( )。

A.  $a$  点所示溶液中  $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{HA})$

B.  $a$ 、 $b$  两点所示溶液中水的电离程度相同

C.  $\text{pH} = 7$  时  $c(\text{Na}^+) = c(\text{A}^-) + c(\text{HA})$

D.  $b$  点所示溶液中  $c(\text{A}^-) > c(\text{HA})$

分析 根据题设数据及图像中的体积可知:

$a$  点表示 NaOH 与 HA 恰好完全反应生成 NaA,溶液的 pH 为 8.7,呈碱性,说明 NaA 为强碱弱酸盐,故 HA 为弱酸,NaA 发生水解反应, $c(\text{Na}^+) > c(\text{A}^-) > c(\text{HA}) > c(\text{H}^+)$ ,A项错误; $a$  点时,溶液中的 NaA 发生水解反应,促进了水的电离; $b$  点时,溶液中的溶质为 NaA 和 HA,溶液呈酸性,说明 HA 的电离大于 NaA 的水解,则  $b$  点时 HA 电离的  $\text{H}^+$  抑制了水的电离,所以  $a$  点水的电离程度大于  $b$  点,B项错误;根据电荷守恒, $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{A}^-)$ , $\text{pH} = 7$  时  $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ ,则  $c(\text{Na}^+) = c(\text{A}^-)$ ,C项错误; $b$  点时,生成的 NaA 与过量的 HA 的物质的量浓度相等,溶液呈酸性,HA 的电离程度大于 NaA 的水解程度,所以  $c(\text{A}^-) > c(\text{HA})$ ,D项正确。答案为D。

点评 本题在母体的基础上将强酸变为抽象性的酸,且需要根据图像判断酸为弱酸,更增加了试题的难度。解答有关问题时,一要注意曲线的变化趋势及特殊反应关系量(如反应一半、恰好反应、过量一倍)对应的点,找出该点对应溶液中的溶质及溶液的性质或 pH;二要找到溶液的酸碱性、电离和水解之间的关系,准确判断相关粒子浓度大小。

变式四 (2016年高考天津卷) 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5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

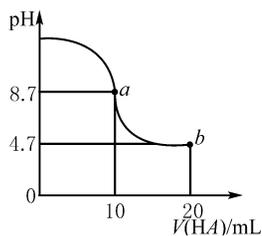


图3

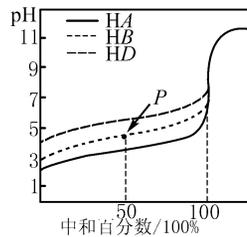


图5

合后:  $c(\text{HA}) + c(\text{HB}) + c(\text{HD}) = c(\text{OH}^-) - c(\text{H}^+)$

分析 根据图像知,在未滴加 NaOH 溶液时,  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的三种酸(HA、HB 和 HD)溶液的 pH 大小说明三种酸均为弱酸,且 HA 的 pH 最小、酸性最强,HD 的 pH 最大、酸性最弱;因酸性越强,电离平衡常数越大,故三种酸的电离常数关系:  $K_{\text{HA}} > K_{\text{HB}} > K_{\text{HD}}$ , A 项正确;滴定至 P 点时,溶液中未反应的 HB 与生成的 NaB 的浓度相等,即溶质为等物质的量浓度的 HB 和 NaB,且溶液呈酸性,说明 HB 的电离程度大于  $\text{B}^-$  水解程度,故  $c(\text{B}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{HB}) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ , B 项正确; pH = 7 时,三种溶液中阴离子的浓度分别等于对应溶液中的  $c(\text{Na}^+)$ ,然而三种溶液中阴离子水解程度不同,加入的 NaOH 溶液的体积不同,则三种溶液中钠离子浓度不等,故三种阴离子的浓度也不同, C 项错误;根据质子守恒即可得出,三种溶液混合后溶液中的质子守恒关系:  $c(\text{H}^+) + c(\text{HA}) + c(\text{HB}) + c(\text{HD}) = c(\text{OH}^-)$ , D 项正确。故答案为 C。

点评 本题在母体的基础上将一种强酸变为三种弱酸,曲线由一条变为三条,增加了问题的复杂程度。解答有关问题时,一要运用对比的方法,比较分析不同曲线中对应量的大小;二要能够根据图像中的起始点判断出三种酸的相对强弱,这是破题的关键;三要把握各概念(如中和百分数)的含义,准确分析。

变式五 已知:  $\text{p}K_{\text{a}} = -\lg K_{\text{a}}$ ,  $25^\circ\text{C}$  时,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  的  $\text{p}K_{\text{a}1} = 1.85$ ,  $\text{p}K_{\text{a}2} = 7.19$ 。用  $0.1 \text{ mol/L}$  NaOH 溶液滴定  $20 \text{ mL}$   $0.1 \text{ mol/L}$   $\text{H}_2\text{SO}_3$  溶液的滴定曲线如图 6 所示(曲线上的数字为 pH)。

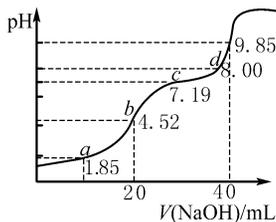


图 6

下列说法不正确的是( )。

- A. a 点所得溶液中:  $2c(\text{H}_2\text{SO}_3) + c(\text{SO}_3^{2-}) < 0.1 \text{ mol/L}$
- B. b 点所得溶液中:  $c(\text{H}_2\text{SO}_3) + c(\text{H}^+) = c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$
- C. c 点所得溶液中:  $2c(\text{Na}^+) = 3c(\text{HSO}_3^-)$
- D. d 点所得溶液中:  $c(\text{Na}^+) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{HSO}_3^-)$

分析 根据图像中加入氢氧化钠溶液的体积数据可知, a 点所得溶液中含有  $\text{H}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{NaHSO}_3$ , 其中  $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-1.85}$ , 根据  $K_{\text{a}1} = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HSO}_3^-) / c(\text{H}_2\text{SO}_3)$  及  $\text{p}K_{\text{a}1} = 1.85$  知:  $c(\text{HSO}_3^-) = c(\text{H}_2\text{SO}_3)$ , 则所加 NaOH 溶液的体积约为  $10 \text{ mL}$ , 由物料守恒  $c(\text{H}_2\text{SO}_3) + c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{SO}_3^{2-}) = 2c(\text{Na}^+) = 2 \times 0.1 \text{ mol/L} \times 10/30 < 0.1 \text{ mol/L}$ , A 项正确; b 点所得溶液中的溶质只有  $\text{NaHSO}_3$ , 根据质子守恒,  $c(\text{H}_2\text{SO}_3) + c(\text{H}^+) = c(\text{SO}_3^{2-}) + c(\text{OH}^-)$ , B 项正确; 类似 a 点的情况, 可推知 c 点所得溶液中含有  $\text{NaHSO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 且  $c(\text{HSO}_3^-) = c(\text{SO}_3^{2-})$ , 则所加 NaOH 溶液的体积约为  $15 \text{ mL}$ , 由物料守恒,  $3[c(\text{H}_2\text{SO}_3) + c(\text{HSO}_3^-) + c(\text{SO}_3^{2-})] = 2c(\text{Na}^+)$ , C 项错误; d 点所得溶液中含有大量的  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  和少量的  $\text{NaHSO}_3$ ,  $c(\text{Na}^+) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{HSO}_3^-)$ , D 项正确。答案为 C。

点评 本题在母体的基础上将强酸变为二元弱酸, 反应阶段增加, 则曲线变化过程也对应增加(曲线延长), 使问题设置的角度更加多变。解答有关问题时, 一要分析清楚各反应阶段对应的曲线变化情况; 二要抓住一些特殊反应时刻对应的点的有关量与特定数据间的联系, 为快速解题搭建“桥梁”; 三要注意一些解题技巧, 如排除法、守恒法等。

### 二、解题反思

“一题多变”是化学学习中常用的方法, 既适用于教师的教学, 也适合于学生的自学研究。通过上述内容分析, 可以获得以下几点认识:

(1) 基础知识是“建设学习大厦”的基石, 也是知识延伸和拓展的起点, 在学习中处于核心地位。

(2) 以酸碱中和滴定曲线的应用为媒介, 一是可联系的知识内容比较广泛, 如电解质溶液中的其它知识、氧化还原滴定实验及计算等, 将相关知识进行融合考查, 实际上也是高考的常见形态; 二是设置问题的角度可以多样化, 如考查指示剂的选择、离子浓度大小比较、化学计算、有关概念等, 这样可以拓宽知识面、提高思维能力。而这些都是学好化学必须具备的品质, 因此, 在学习中要养成多向思维的习惯, 尽量提高学习能力。

(收稿日期: 2017-03-10)