

用“坐标系”突破高考酸碱反应问题

山东省肥城市第一高级中学 271600 贾同全

酸碱反应是高中化学的重要知识点和核心考点,它在考查学生微粒观、定量观以及图表分析能力等方面有着不可替代的作用。在近几年的高考考题中,依托酸碱中和滴定结合坐标系考查的题目频频出现。

一、酸碱中和滴定的两种常见类型在坐标系中的变化曲线

1. 强碱滴定弱酸型——用氢氧化钠溶液滴定醋酸

例1 向20 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸溶液中逐滴加入 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液,试分析滴定过程中溶液溶质的组成、溶液的酸碱性以及溶液中离子浓度大小的关系。

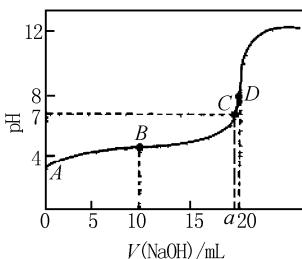


图1

分析 醋酸中滴加NaOH溶液,溶液中酸碱性的变化为酸性→中性→碱性,因此可建立如图1所示的NaOH溶液的加入变化量与溶液pH变化量之间坐标关系图。解题时应:(1)把握准四个点:A点:醋酸溶液点,溶质只有 CH_3COOH , $\text{pH} < 7$, $c(\text{H}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-)$;B点: $n(\text{CH}_3\text{COOH}) = n(\text{CH}_3\text{COONa})$ 溶液点, $\text{pH} < 7$, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$;C点:溶液中性点, CH_3COOH 与 CH_3COONa 的混合液, $\text{pH} = 7$, $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$;D点:恰好完全反应点,溶质只有 CH_3COONa , $\text{pH} > 7$, $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ 。(2)理清四段的变化:在整个滴定过程中,溶液中只有四种离子,即 Na^+ 、 CH_3COO^- 、 OH^- 、 H^+ ,且每种离子所带电荷数均为1,由电荷守恒关系 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{OH}^-)$ 结合溶质的组成以及溶液的酸碱性就能确定每个阶段离子浓度大小的关系。A-B段:溶质组成为 CH_3COOH 和

CH_3COONa , $n(\text{CH}_3\text{COOH}) > n(\text{CH}_3\text{COONa})$, $\text{pH} < 7$,随NaOH溶液的加入,溶液中可能的离子浓度大小关系为: $c(\text{H}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{Na}^+)$ (加碱量很少); $c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) = c(\text{Na}^+)$; $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-)$; $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+) = c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-)$; $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 。B-C段:溶质组成为 CH_3COOH 和 CH_3COONa , $n(\text{CH}_3\text{COOH}) < n(\text{CH}_3\text{COONa})$, $\text{pH} < 7$,随NaOH溶液的加入,溶液中 CH_3COOH 的电离程度仍然大于 CH_3COO^- 的水解程度,可能的离子浓度大小关系为: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 。此阶段在达到溶液中性之前,持续时间较长。C-D段:溶质组成为 CH_3COOH 和 CH_3COONa , $n(\text{CH}_3\text{COOH}) < n(\text{CH}_3\text{COONa})$, $\text{pH} > 7$,随NaOH溶液的加入,溶液中 CH_3COOH 的电离程度小于 CH_3COO^- 的水解程度,可能的离子浓度大小关系为: $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ 。此阶段在恰好反应完全生成 CH_3COONa 之前,仍然会持续一段时间。D段以后:溶质组成为NaOH和 CH_3COONa , $\text{pH} > 7$,随NaOH溶液的加入,溶液中可能的溶质组成为: $n(\text{NaOH}) < n(\text{CH}_3\text{COONa})$; $n(\text{NaOH}) = n(\text{CH}_3\text{COONa})$; $n(\text{NaOH}) > n(\text{CH}_3\text{COONa})$; $n(\text{NaOH}) \gg n(\text{CH}_3\text{COONa})$ 溶液中 CH_3COO^- 的水解程度逐渐受到抑制,可能的离子浓度大小关系为: $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$; $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$; $c(\text{Na}^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+)$; $c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{H}^+)$; $c(\text{OH}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ (CH_3COO^- 无限稀释)。

2. 强酸滴定弱碱型——用盐酸溶液滴定氨水

例2 向20 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水溶液中逐滴加入 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀盐酸,试分析滴定过程中溶液溶质的组成、溶液的酸碱性以及溶液中离子浓度大小的关系。

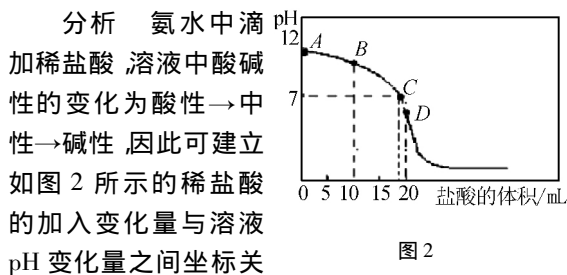


图2

分析 氨水中滴加稀盐酸,溶液中酸碱性的变化为酸性→中性→碱性,因此可建立如图2所示的稀盐酸的加入变化量与溶液pH变化量之间坐标关系图。解题时应(1)把握准四个点:A点:氨水溶液点,溶质只有 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{pH} > 7$, $c(\text{OH}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+)$;B点: $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = n(\text{NH}_4\text{Cl})$ 溶液点, $\text{pH} > 7$, $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$;C点:溶液中性点, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 NH_4Cl 的混合液, $\text{pH} = 7$, $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$;D点:恰好完全反应点,溶质只有 NH_4Cl , $\text{pH} < 7$, $c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 。(2)理清四段的变化:在整个滴定过程中,溶液中只有四种离子,即 NH_4^+ 、 Cl^- 、 OH^- 、 H^+ ,且每种离子所带电荷数均为1,由电荷守恒关系 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$,结合溶质的组成以及溶液的酸碱性能确定每个阶段离子浓度大小的关系。

A-B段:溶质组成为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4Cl , $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) > n(\text{NH}_4\text{Cl})$, $\text{pH} > 7$,随盐酸的加入,溶液中可能的离子浓度大小关系为: $c(\text{OH}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{Cl}^-)$ (加酸量很少)

$$\begin{aligned} c(\text{OH}^-) &= c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) \\ c(\text{NH}_4^+) &> c(\text{OH}^-) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) \\ c(\text{NH}_4^+) &> c(\text{OH}^-) = c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) \\ c(\text{NH}_4^+) &> c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+) \end{aligned}$$

B-C段:溶质组成为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4Cl , $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) < n(\text{NH}_4\text{Cl})$, $\text{pH} > 7$,随盐酸的加入,溶液中 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离程度仍然大于 NH_4^+ 的水解程度,可能的离子浓度大小关系为: $c(\text{NH}_4^+) > c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$

此阶段在达到溶液中性之前,持续时间较长。

C-D段:溶质组成为 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4Cl , $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) < n(\text{NH}_4\text{Cl})$, $\text{pH} < 7$,随盐酸的加入,溶液中 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离程度小于 NH_4^+ 的水解程度,可能的离子浓度大小关系为: $c(\text{Cl}^-) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

此阶段在恰好反应完全生成 NH_4Cl 之前,仍然会持续一段时间。

D段以后:溶质组成为 HCl 和 NH_4Cl , $\text{pH} < 7$,随盐酸溶液的加入,溶液中可能的溶质组成为: $n(\text{HCl}) < n(\text{NH}_4\text{Cl})$; $n(\text{HCl}) = n(\text{NH}_4\text{Cl})$; $n(\text{HCl}) > n(\text{NH}_4\text{Cl})$;溶液中 NH_4^+ 水解程度逐步受到抑制,可能的离子浓度大小关系为:

$$\begin{aligned} c(\text{Cl}^-) &> c(\text{NH}_4^+) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+) \\ c(\text{Cl}^-) &> c(\text{NH}_4^+) = c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-) \\ c(\text{Cl}^-) &> c(\text{H}^+) > c(\text{NH}_4^+) > c(\text{OH}^-) \\ c(\text{Cl}^-) &= c(\text{H}^+) > c(\text{NH}_4^+) = c(\text{OH}^-) \\ c(\text{H}^+) &> c(\text{Cl}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{NH}_4^+) \end{aligned}$$

(无限稀释)

二、依托坐标系酸碱反应考查的形式变换

1. 强弱电解质对比型

例3 (2014年海南海南高考) 室温下,用 0.100 mol/L NaOH 溶液分别滴定 20.00 mL 0.100 mol/L 的盐酸和醋酸,滴定曲线如图3所示。下列说法正确的是()。

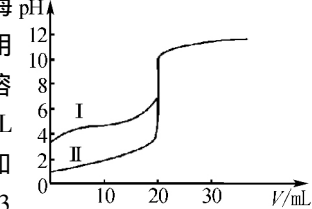


图3

下列说法正确的是()。

- A. II表示的是滴定醋酸的曲线
- B. $\text{pH} = 7$ 时,滴定醋酸消耗的 $V(\text{NaOH})$ 小于 20 mL
- C. $V(\text{NaOH}) = 20.00 \text{ mL}$ 时,两份溶液中 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$
- D. $V(\text{NaOH}) = 10.00 \text{ mL}$ 时,醋酸溶液中 $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{H}^+)$

解析 该题目将强弱电解质的滴定曲线在同一个坐标系中考查。A项相同浓度的盐酸和醋酸,由于盐酸是强酸,醋酸是弱酸,所以醋酸的 pH 大,盐酸的小,即I是醋酸,II是盐酸。B项因为盐酸与醋酸的浓度、体积相同,即物质的量相同,若都恰好中和,得到的 NaCl 是强酸强碱盐,溶液为中性,而醋酸是强碱弱酸盐,水解显碱性,若要使 $\text{pH} = 7$ 时,则滴加的体积就要比盐酸少,因此滴定醋酸消耗的 $V(\text{NaOH})$ 小于 20 mL ,正确;C项 $V(\text{NaOH}) = 20.00 \text{ mL}$ 时,根据物料守恒,可得 $c(\text{Cl}^-) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) - c(\text{CH}_3\text{COOH})$,错误;D

项 $V(\text{NaOH}) = 10.00 \text{ mL}$ 时,得到是醋酸和醋酸钠等浓度的混合溶液,由于酸的电离大于盐的水解,所以溶液中 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 错误。答案: B

2. $\text{pOH} - \text{pH}$ 转化型

例4 (2013年山东) 某温度下,向一定体积 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸溶液中逐滴加入等浓度的 NaOH 溶液,溶液中 $\text{pOH} [\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-)]$ 与 pH 的变化关系如图4所示, 则()。

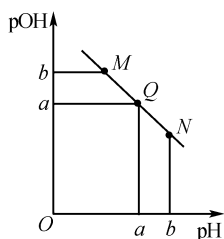


图4

- A. M 点所示溶液的导电能力强于 Q 点
- B. N 点所示溶液中 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+)$
- C. M 点和 N 点所示溶液中水的电离程度相同
- D. Q 点消耗 NaOH 溶液的体积等于醋酸溶液的体积

解析 本题将酸碱反应的定量变化关系转化为 $\text{pOH} - \text{pH}$ 的图像变化, Q 点 $\text{pOH} = \text{pH} = a$, 则有 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 此时溶液呈中性, 那么 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) = c(\text{Na}^+)$, N 点溶液呈碱性, $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ 那么 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) < c(\text{Na}^+)$, B 错。结合图像可知, M 点溶液中含有 CH_3COOH 和 CH_3COONa , 在滴加 NaOH 溶液的过程中, 溶液中离子浓度变大, 则 M 点溶液的导电能力比 Q 点弱, A 错。M 点 $\text{pOH} = b$, N 点 $\text{pH} = b$, 说明 M 点 $c(\text{H}^+)$ 与 N 点 $c(\text{H}^+)$ 相等, 对水的电离的抑制程度相同, 因此 M 点和 N 点水的电离程度相同, C 对。若消耗 NaOH 溶液与醋酸溶液的体积相等, 二者恰好反应生成 CH_3COONa , 溶液显碱性, 而 Q 点溶液呈中性, 显然醋酸溶液的体积大于消耗 NaOH 溶液的体积, D 错。答案: C

2. 融合 K_a 、 K_h 考查型

例5 (高考变式题) 25°C 时, 某一元弱酸 HA 的电离平衡常数为 K_a , A^- 的水解平衡常数为 K_h 。该温度下向 $20 \text{ mL } 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HA}$ 溶液中逐滴加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶

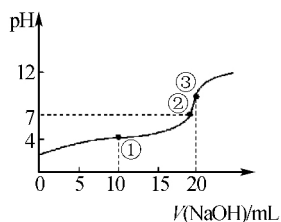


图5

液, 其 pH 变化曲线如图5所示(忽略反应导致的温度变化)。下列说法不正确的是()。

- A. 滴定过程中总是存在: $K_a > K_h$
- B. 点②所示溶液中存在: $c(\text{Na}^+) = c(\text{A}^-)$
- C. 点③所示溶液中存在: $c(\text{Na}^+) = c(\text{A}^-) + c(\text{HA})$
- D. 向点①所示溶液中加水: $\frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HA})}$ 减小

解析 A 项, 加入 10 mL NaOH 溶液时, 溶液中含有等物质的量的 HA 和 NaA , 既存在 A^- 的水解平衡, 也存在 HA 的电离平衡, 而此时溶液呈酸性, 说明 HA 的电离程度大于 A^- 的水解程度, 即 $K_a > K_h$, 而电离平衡常数和水解平衡常数只与温度有关, 因滴定过程中忽略温度变化, 故滴定过程中始终有 $K_a > K_h$, 正确; B 项, 根据溶液中电荷守恒知 $c(\text{Na}^+) + c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{A}^-)$, 点②表示的溶液 $\text{pH} = 7$, 呈中性 $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+)$, 则 $c(\text{Na}^+) = c(\text{A}^-)$, 正确; 根据物料守恒知 C 项正确; D 项, 将 $c(\text{OH}^-) = \frac{K_w}{c(\text{H}^+)}$ 代入

$\frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HA})}$ 中, 得 $\frac{c(\text{A}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{K_w \cdot c(\text{HA})} = \frac{K_a}{K_w}$, K_a 和 K_w 均只与温度有关, 故点①溶液加水稀释时 $\frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HA})}$ 不变, D 项错误。答案: D

三、坐标系考查方式在酸碱反应中的思考

酸碱反应涉及弱电解质的电离平衡、盐的水解反应、溶液 pH 的计算、离子浓度大小比较、电荷守恒等问题, 是一类综合性较强的问题。一些高考题中还利用坐标系关系变式考查了酸碱反应关系。

例6 (2014年浙江高考) 氯在饮用水处理中常用作杀菌剂, 且 HClO 的杀菌能力比 ClO^- 强。 25°C 时氯气 - 氯水体系中存在以下平衡关系:

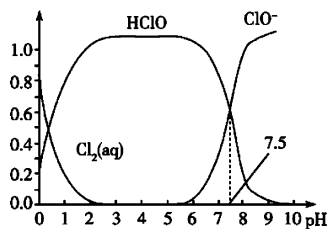
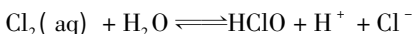
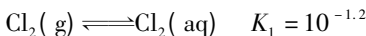


图6



化学平衡中“图像问题”方法解读

江苏省如皋中学 226500 余海红

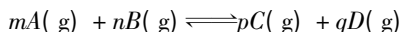
高考对化学平衡的考查,如化学反应速率、化学平衡移动等内容,往往与图像相结合,直观、生动地将各个量之间的关系表现出来,让学生探索其中的化学规律。这类试题涉及的知识面广,具有很强的灵活性、抽象性、复杂性与隐蔽性,考查了学生对知识的综合驾驭能力和分析判断能力,值得广大教师进行积极探索的命题热点。

一、有关 $v-t$ 图像解读

$v-t$ 图像中,横坐标表示时间,纵坐标表示反应速率。常常考查在某时间点或时间段内,根据速率的变化来推导其他因素的变化。

1. 案例展示

例1 在一定条件下的密闭容器中,发生如下反应:



改变某一条件后,发生了如图1变化,并重新达到平衡,则该条件下叙述正确的是()。

- A. 若该条件为减小压强,则有 $m+n > p+q$
- B. 若该条件为增大压强,则有 $m+n < p+q$
- C. 若升高温度,则该反应为吸热反应
- D. 该条件可能使用了正催化剂

分析 根据图像可知,改变条件后: $v(\text{逆}) > v(\text{正})$,则平衡向逆反应方向移动,排除选项D;新平衡时的反应速率比旧平衡时的反应速率大,故减小压强是不对的,排除选项A;增大压强该平衡逆向移动,反应向着气体体积减小的方向移动,则有 $m+n < p+q$,故B正确;升高温度该平衡逆向移动,反应向着吸热方向进行,故正向为放热反应,排除选项C。

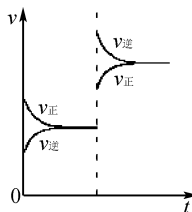


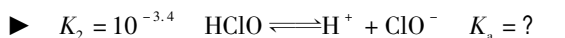
图1

2. 方法解读

(1) 根据改变条件后的 $v(\text{正})$ 、 $v(\text{逆})$ 的大小判断反应方向: $v(\text{正}) > v(\text{逆})$,平衡正向移动; $v(\text{正}) < v(\text{逆})$,平衡逆向移动; $v(\text{正}) = v(\text{逆})$,平衡不移动。

(2) 根据新平衡时的 v' 与旧平衡时的 v 比较,如果 $v' > v$,则说明所改变的条件是增加,反之亦然。

(3) 根据改变条件瞬间速率的连接点是“断开”还是“渐变”,来判断影响平衡的因素,“断开”



其中 $\text{Cl}_2(\text{aq})$ 、 HClO 和 ClO^- 三者所占分数 (α) 随 pH 变化的关系如图6所示。下列表述正确的是()。

- A. $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{ClO}^- + \text{Cl}^-$
 $K = 10^{-10.9}$
- B. 在氯处理水体中, $c(\text{HClO}) + c(\text{ClO}^-) = c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-)$
- C. 用氯处理饮用水时, pH = 7.5 时杀菌效果比 pH = 6.5 时差
- D. 氯处理饮用水时,在夏季的杀菌效果比在冬季好

解析 本题以酸碱反应为载体,考查平衡的移动。A. 取图像上两曲线的一个交点 (pH = 7.5) 此时 $c(\text{ClO}^-) = c(\text{HClO})$, $K_a = 10^{-7.5}$, 可得 $\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$

$\rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{ClO}^- + \text{Cl}^-$ 。 $K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_a = 10^{-1.2} \times 10^{-3.4} \times 10^{-7.5} = 10^{-12.1}$ 所以 A 项错误。B 项中,由质子守恒关系得: $c(\text{H}^+) = c(\text{ClO}^-) + c(\text{Cl}^-) + c(\text{OH}^-)$ 则 $c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-) = c(\text{ClO}^-) + c(\text{Cl}^-)$ 。又因为 $c(\text{Cl}^-) > c(\text{HClO})$ 所以 B 项中 $c(\text{HClO}) + c(\text{ClO}^-) < c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-)$, 该项错误。C 项中, pH = 6.5 时 $c(\text{HClO}) > c(\text{ClO}^-)$, 杀菌效果比 pH = 7.5 时要好, 该项正确。D 项中, 夏季温度高, 氯气在水中的溶解度比冬季要小, $c(\text{HClO})$ 和 $c(\text{ClO}^-)$ 的浓度比冬季要小, 杀菌效果比冬季差, 该项错误。答案: C

总之, 坐标系为酸碱反应提供了比较直观的变化关系, 由坐标系中的重要点以及变化曲线让学生更加清晰的认识了酸碱反应的历程, 为认识物质变化与定量反应关系、培养实验技能找到了很好的载体。
(收稿日期: 2015 - 06 - 20)