

浅谈水溶液中的酸碱中和滴定图象

广东省云浮市新兴县惠能中学 (527400) 陈子谏

以图象为试题背景信息考查水溶液的相关知识,是近年高考的热点,而酸碱中和滴定图象是该类图象题的常客.此类图象题把数学中的数轴、函数图象信息与化学中的酸碱中和滴定及水溶液相关知识有机地整合为一体,试题具有信息容量大、隐含信息多的特点.有效地将图象信息转化为化学信息是解题的关键.只要了解该类题常见的设问方式,熟悉常见的考点,把握相应的解题规律,则能把复杂抽象的函数图象转化为简单具体的化学知识,就能最大限度地提高解题速度,轻松答题.

一、设问方式相对稳定

酸碱中和滴定图象题一般以选择题形式出现,根据滴定情况不同,图象类型也很多,有 $\text{pH} \sim V_{\text{酸/碱}}$ 图、 $\text{pH} \sim \text{pOH}$ 图、离子浓度/物质的量 $\sim \text{pH}$ 图、 $T \sim V_{\text{酸/碱}}$ 图等.尽管酸碱中和滴定图象题涉及的图象形式灵活多变,但其四个选项的设问方式相对稳定,主要从以下几个方面设问:(1)三大守恒式的正误判断或变式应用;(2)离子浓度大小正误判断;(3)特殊点导电能力或水的电离程度的判断;(4)溶液中某离子浓度或浓度比的变化趋势的判断.

例1 (2013 浙江卷.12) 25℃时,用浓度为 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液滴定 20.00 mL 浓度均为 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的三种酸 HX、HY、HZ,滴定曲线如图 1 所示.下列说法正确的是()

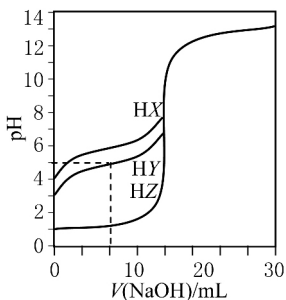
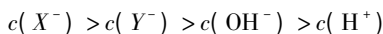


图 1

- A. 在相同温度下,同浓度的三种酸溶液的导电能力顺序: $\text{HZ} < \text{HY} < \text{HX}$
 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:



D. HY 与 HZ 混合,达到平衡时:

$$c(\text{H}^+) = \frac{K_a(\text{HY}) \cdot c(\text{HY})}{c(\text{Y}^-)} + c(\text{Z}^-) + c(\text{OH}^-)$$

答案: B

试题分析 A. 当未滴入氢氧化钠溶液时,回看

图象中纵坐标为 0 时几种酸的 pH 分别为 4、3、1,酸性强弱关系为 $\text{HZ} > \text{HY} > \text{HX}$,故导电性为 $\text{HZ} > \text{HY} > \text{HX}$,则 A 错误. B. 根据坐标点(0,3)可知,当氢氧化钠溶液为 0 mL 时, HY 的 pH 为 3,则 $c(\text{Y}^-) = c(\text{H}^+) = 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,此时的 $c(\text{HY}) = (0.1 - 10^{-3}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则 $K_a(\text{HY}) = \frac{c(\text{Y}^-) \times c(\text{H}^+)}{c(\text{HY})} = 10^{-3} \times 10^{-3} \div (0.1 - 10^{-3}) \approx 10^{-5}$,则 B 正确. C: 当滴定至 HX 恰好完全反应时, HY 已完全反应,溶液为 NaX 和 NaY 的混合溶液,由于酸性 $\text{HY} > \text{HX}$,则 NaX 的水解程度大于 NaY 的水解程度,故有 $c(\text{Y}^-) > c(\text{X}^-)$,则 C 错误. D: HY 与 HZ 混合后溶液中的电荷守恒式为 $c(\text{H}^+) = c(\text{Y}^-) + c(\text{Z}^-) + c(\text{OH}^-)$,而根据 HY 的电离平衡常数可知 $c(\text{Y}^-) \neq \frac{K_a(\text{HY}) \cdot c(\text{HY})}{c(\text{Y}^-)}$,则 $c(\text{H}^+) \neq \frac{K_a(\text{HY}) \cdot c(\text{HY})}{c(\text{Y}^-)} + c(\text{Z}^-) + c(\text{OH}^-)$,则 D 错误.

点拨 本题的四个选项分别从溶液的导电能力、电离平衡常数的计算、离子浓度大小比较及三大守恒式的变式应用进行设问,以酸碱中和滴定为载体考查溶液电解质溶液的相关知识.近年各地高考的这类图象题尽管图象形式会稍有变化,但基本上都是从上述几个方面进行设问,设问方向相对稳定,学生在平时学习过程只要抓牢主干知识便不会过于茫然.

二、主要考点相对常规

酸碱中和滴定图象题涉及的知识点多,但考点相对集中,也相对常规,主要考点有:(1)酸碱中和滴定原理及应用:根据图象判断溶液酸碱性强弱、计算 pH、酸碱指示剂的选择、酸碱用量的计算.(2)水溶液中的离子平衡:水的电离平衡、弱电解质(弱酸、弱碱)的电离平衡、盐类的水解平衡.(3)三大守恒式的书写及应用.(4)离子浓度大小比较.

例2 (2013 年山东·13) 某温度下,向一定体积 0.1 mol/L 醋酸溶液中逐滴加等浓度的 NaOH 溶液,溶液中 pOH ($\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$) 与 pH 的变化关系如图 2 所示,则()

A. M 点所示溶液导电能力强于 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

答案: C

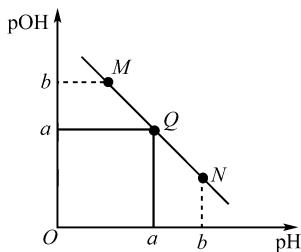


图 2

试题分析 A: M 点溶液中含醋酸(多)和醋酸钠(少)而 Q 点中含醋酸(少)和醋酸钠(多),由于醋酸是弱酸,电离程度很小,离子浓度也较小, M 点溶液的导电能力弱于 Q 点,故 A 错. B: N 点存在电荷守恒 $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$,由于溶液显碱性,则有 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 根据电荷守恒式可判断出此时 $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$,B 错. C: M 点 $\text{pOH} = N$ 点的 pH ,即 M 点的 H^+ 浓度等于 N 点的 OH^- 浓度,对水电离的程度抑制程度相同,所以这两点的溶液中水的电离程度相同, C 正确. D: Q 点的 $\text{pOH} = \text{pH}$,溶液为中性,而两者等体积混合后生成醋酸钠,水解显碱性. 则所加 NaOH 溶液体积略小于醋酸溶液的体积, D 错.

点拨 本题一改以往用 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 作为坐标轴的风格,改用 pH 、 pOH 作坐标轴,极具创新性,由 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 向 pH 、 pOH 的变化,对学生的思维灵活性有更高的要求. 但尽管图象形式变化,但其四大选项考查的知识点与往年并无差异,也是沿用往年的惯例,考查了弱电解质的电离、盐类的水解、水的电离程度、滴定过程中消耗酸碱量的比较、离子浓度大小比较及电荷守恒式的应用这些常见考点. 考点常规,学生在平时练习过程中更容易找出相关特点,总结相关规律,轻松解题.

三、解题思路相对一致

酸碱中和滴定图象题中的图象能把抽象的平衡理论形象地表述出来,借助图形可以更直观地认识到外界条件对电离平衡的影响. 该类图象题把化学信息寓于函数图象之中,有效地考查学生读图、用图的能力以及从图象中提取有用信息的能力. 解题的关键在于把函数图象信息转化成有用的化学信息,再结合题干中的四个选项,根据选项的考点设计,回扣水溶液相关考点信息,挖掘选项与考点之间的关联,用考点知识解决相关问题.

1. 读图: 读坐标轴, 辨析趋势, 明确意义.

表示酸碱中和滴定图象的坐标轴的物理量很

多,如离子浓度 C 、 $V_{\text{酸/碱}}$ 、 pH 、 pOH 、 $\lg \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{OH}^-)}$ 等. 分析图象前先通过观察弄清楚纵横坐标表示的物理量、单位及对应的含义,了解图象中曲线的形状及变化趋势如斜率的大小及升降,明确随着纵横坐标的增大,溶液中 H^+ 、 OH^- 及主要离子浓度的变化情况. 如碱滴定酸的 pH 变化曲线,随着滴入的碱溶液逐渐增多, pH 逐渐增大,曲线为增函数曲线. 而同一图象中递变程度不同的曲线,也可判断酸碱性的强弱.

例 3 (2016 江苏卷. 14) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为二元弱酸, 20°C 时,配制一组 $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 NaOH 混合溶液,

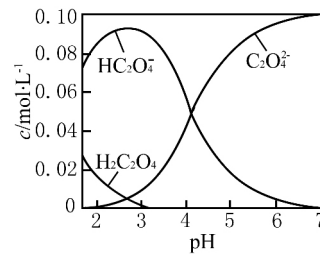


图 3

溶液中部分微粒的物质的量浓度随 pH 的变化曲线如图 3 所示. 下列指定溶液中微粒的物质的量浓度关系一定正确的是().

- A. $\text{pH} = 2.5$ 的溶液中:
 $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$
- B. $c(\text{Na}^+) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液中:
 $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{OH}^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$
- C. $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 的溶液中:
 $c(\text{Na}^+) > 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$
- D. $\text{pH} = 7$ 的溶液中:
 $c(\text{Na}^+) > 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$

答案: BD

试题分析 A: 回归图象,在 $\text{pH} = 2.5$ 处做一垂线交三个点,根据这三个点的纵坐标可以判断 $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) < c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$; B: 根据选项信息和题干信息有 $c(\text{Na}^+) = c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,该溶液为 NaHC_2O_4 则有质子守恒式 $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = c(\text{OH}^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$, B 正确. C: 根据图象可知当 $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ (即交点)时溶液显酸性,即有 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 根据电荷守恒式 $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$,可推测 $c(\text{Na}^+) < c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 根据图象可知 $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) = c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Na}^+) < 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$, C 错误. D: 溶液 $\text{pH} = 7$ 即 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 根据电荷守恒式 $c(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) = c(\text{OH}^-)$

+ $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 可知 $c(\text{Na}^+) = c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 则 $c(\text{Na}^+) > 2c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 成立 D 正确。

点拨 本题题头为溶液的配制, 实质是通过酸碱中和反应原理考查电解质溶液中离子浓度大小比较, 以微粒浓度的等式关系为载体考查学生对弱电解质的电离平衡和盐类的水解平衡的理解, 考查学生对离子浓度大小比较的方法、物料守恒、电荷守恒和质子守恒式的灵活运用能力。图象中曲线纵横交错, 乍看复杂, 给学生造成一定的心理压力, 但只要把握住酸碱反应的实质, 认清各曲线的变化趋势, 即可看懂此图。解题的关键在于: 1. 理解纵横坐标的含义, 理解图象曲线的变化趋势并明确该趋势的涵义。2. 明确溶液中溶质的成份, 了解存在的微粒及性质, 分析存在哪些平衡, 当多个平衡同时存在时确定以哪个平衡为主。题干为配制一组 $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) + c(\text{HC}_2\text{O}_4^-) + c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 NaOH 混合溶液, 从图象看, pH 逐渐增大, 可视为向 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液滴加 NaOH 溶液, 发生反应 $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{NaHC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 故 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 浓度逐渐减小, 曲线为减函数, HC_2O_4^- 浓度逐渐增大, 曲线为增函数, 继续发生反应 $\text{NaOH} + \text{NaHC}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, 当 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 反应结束时, HC_2O_4^- 浓度为最大值, 随着反应进行, NaHC_2O_4 逐渐转化 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HC_2O_4^- 浓度减小, 曲线为减函数, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度逐渐增大, 曲线为增函数。学生只要把握住 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 NaOH 反应的实质, 则可轻松理解上图各曲线的趋势, 顺利答题。

2. 用图: 抓关键点, 分析成分, 判断性质

从图象中获取有效的化学信息, 需要抓住图象中的关键点。对于酸碱中和滴定曲线, 主要抓住五个关键点: 曲线的起点、反应一半的点、恰好完全反应的点、pH = 7 的点、过量一半的点。考题通常都是围绕这五个点来对相关知识点进行考察。通过起点判断溶液酸碱性的强弱, 而其他四个点可以通过对应的反应物的量来确定具体的溶液成分, 从而确定溶液的酸碱性或离子浓度大小关系。弄清图象含义, 搞清特殊点的意义, 再进行信息提取, 挖掘隐含信息、排除干扰信息、提炼有用信息, 在统摄信息的基础上进行逻辑推理或运用数据计算, 联想化学原理解答问题即可。

例 4 (2016 全国 I 卷 · 12) 298 K 时, 在 20.0 mL $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水中滴入 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸, 溶液的 pH 与所加盐酸的体积关系如图 4 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

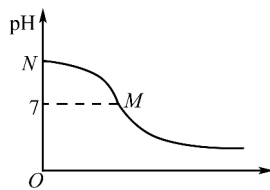


图 4

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

试题分析 A: 在氨水中滴加盐酸, 溶液由碱性变成酸性, 恰好完全反应时生成 NH_4Cl , 溶液显酸性, 为了减小滴定误差, 应选择甲基橙作指示剂。B: 考察特殊点(中性点)的离子浓度大小关系, M 点为 $\text{pH} = 7$ 。若酸碱恰好完全反应, 则生成 NH_4Cl 显酸性, 当 $\text{pH} = 7$ 时则酸的量需比碱的量少, 则 $V(\text{HCl}) < 20.0 \text{ mL}$ 。C: M 点 $\text{pH} = 7$ 即 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 。根据电荷守恒式 $c(\text{NH}_4^+) + c(\text{Cl}^-) = c(\text{H}^+) + c(\text{OH}^-)$ 可知 $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-)$, 但 NH_4^+ 、 Cl^- 由强电解质 NH_4Cl 完全电离获得, 离子浓度较大, 而 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 由弱电解质水电离获得, 离子浓度小, 故溶液中离子浓度大小关系应为: $c(\text{NH}_4^+) = c(\text{Cl}^-) > c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 。D: 考察特殊点(起点)的 pH。N 点为氨水溶液, 已电离的 OH^- 浓度为 $c(\text{OH}^-) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1.32\% = 1.32 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $c(\text{H}^+) = K_w / c(\text{OH}^-) = 10^{-14} / 1.32 \times 10^{-3} = 7.6 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据 $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = -\lg 7.6 \times 10^{-12} < 12$, 正确。

点拨 本题以酸碱中和滴定为载体, 考查了特殊点的 pH 的判断、离子浓度大小比较、酸碱用量的简单计算及指示剂的选择, 综合性较强。解题的关键是把握各特殊点, 了解存在的反应, 溶液的成分及性质, 灵活运用弱电解质的电离、盐类水解等相关知识。

酸碱中和滴定图象作为高考的热点, 把抽象的平衡理论与函数图象有机结合在一起, 有效地考查了学生电解质溶液相关知识的同时也考查了学生分析图象、从图象中提取有效信息的能力。解题中注意把握考题的设问形式、主要考点, 弄清楚纵横坐标, 了解图象中曲线的形状及变化趋势, 抓住曲线的起点、终点等关键点, 再根据选项要求提取对应有用信息, 挖掘隐含信息, 再结合电解质溶液相关知识即可解题。

(收稿日期: 2017-01-12)