

以中和反应为载体的高考试题分析

福建省石狮市石光中学 362700 蔡天津

酸与碱反应生成盐和水的反应称为中和反应,中和反应是化学反应中很重要的一种类型,在国内外的中学化学教材中都占有较大的篇幅。我们中学常用的酸和碱都是指阿累尼乌斯(Arrhenius)理论中定义的酸与碱。以中和反应为载体,可以较广泛地考查知识点,如:中和滴定实验操作、实验误差分析、实验图形的解读、pH 计算等,又因为中和反应为电解质溶液的反应,所以有关电解质溶液中的考点均可以中和反应为载体来考查。中和反应有四种类型即强酸与强碱、强酸与弱碱、强碱与弱酸、弱酸与弱碱。在分析考查类型时,我们按两种来分析,即强酸与强碱反应和有弱电解质参加的反应。

一、强酸与强碱的反应

典型的酸碱中和反应是指强酸和强碱的反应。这种类型反应经常考查酸碱中和反应的滴定(中和滴定)终点的计算及图形的观察和分析、实验误差及 pH 的计算,试题难度不大。

1. 中和滴定的步骤及误差分析

中和反应的酸与碱是无色的,在滴定的过程中必须加入指示剂。按照现在高中教材要求,中和滴定以酚酞(变色范围为 pH 8 ~ 10)或偶有以甲基橙(变色范围 pH 3.1 ~ 4.4)为指示剂。解题是要清楚未滴定前加入指示剂的颜色(酚酞遇酸无色遇碱红色,甲基橙遇碱黄色遇强酸红色),对于化学单科考试省份的考生则要注意两种指示剂的变色范围的运用。其他的指示剂如甲基红等不在高中要求范围之内。

例 1 (2014 年安徽理综化学卷 9) 为实现下列实验目的,依据表 1 提供的主要仪器,所用试剂合理的是()。

表 1

选项	实验目的	主要仪器	试剂
D	测定 NaOH 溶液浓度	滴定管、锥形瓶、烧杯	NaOH 溶液、0.1000 mol · L ⁻¹ 盐酸

解析 酸碱中和滴定要有指示剂来显示滴定终点,故本选项没有出现应有的指示剂,所以此选项不合理。在仪器选择方面特别注意圆底烧瓶、容量瓶不是中和反应的仪器。

例 2 (2014 年重庆理综化学卷 9) (3) 除去 C 中过量的 H₂O₂, 然后用 0.0900 mol · L⁻¹ NaOH 标准溶液进行滴定,滴定前排气泡时,应选择图 1 中的____;若滴定终点时溶液的 pH = 8.8,则选择的指示剂为____;若用 50 mL 滴定管进行实验,当滴定管中的液面在刻度“10”处,则管内液体的体积____(填序号)(① = 10 mL,② = 40 mL,③ < 10 mL,④ > 40 mL)

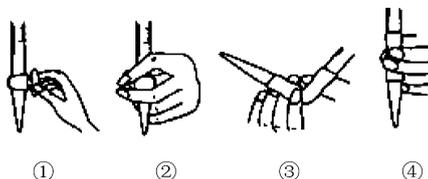


图 1

解析 NaOH 标准溶液应装在碱式滴定管中,排出气体的方法:挤压胶管的滚珠,利用碱液将气泡冲出,故答案选③;滴定终点时溶液的 pH = 8.8,溶液显碱性,在酚酞的变色范围之内,可以选择无色酚酞作为指示剂;因为滴定管 50 mL 刻度线的下端还装有一部分液体,所以管内的余下液体的体积应大于 40 mL,选④。

2. 中和滴定的计算

中和滴定的计算,解题时注意二元强酸(如硫酸)、二元强碱(如氢氧化钡)的物质的浓度与离子浓度的关系。计算时先判断反应后溶液的酸碱性,再采用不同的计算公式。中和滴定常用于直接滴定、返滴定、间接滴定的实验中,这三种滴定一般最后溶液为中性,即 $n(\text{H}^+) = n(\text{OH}^-)$

例 3 (2014 年台湾化学指考) 取某三甘油酯 6.38 g(相对分子质量 = 638) 与 50 mL 未知浓度的氢氧化钠水溶液反应,生成脂肪酸钠盐与

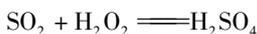
甘油。完全反应后,将脂肪酸钠盐分离,所得滤液需以 25 mL 的 0.2 mol/L HCl 水溶液恰可完全中和。试问此未知浓度的氢氧化钠水溶液的物质的量浓度为()。

- A. 0.1 mol/L B. 0.2 mol/L C. 0.3 mol/L
D. 0.7 mol/L E. 1.0 mol/L

解析 这题为返滴定法的中和反应。由题意可知,所加入的 50 mL 的氢氧化钠水溶液恰好与三酸甘油酯和盐酸完全反应,由于 1 mol 三酸甘油酯需消耗 3 mol 氢氧化钠,所以氢氧化钠的物质的量总和为 $\frac{6.38 \text{ g}}{638 \text{ g/mol}} \times 3 + 0.025 \text{ L} \times 0.2 \text{ mol/L} = 0.035 \text{ mol}$ 浓度为 0.7 mol/L 选项 D 正确。

例 4 (2014 年重庆理综化学卷 9) (4) 滴定至终点时,消耗 0.0900 mol · L⁻¹ NaOH 溶液 25.00 mL,该 300 mL 葡萄酒中 SO₂ 含量为 ____ g · L⁻¹。

解析 原题目中的葡萄酒中 SO₂ 用 H₂O₂ 氧化,反应的化学方程式为



然后用氢氧化钠来滴定生成的硫酸,从而测定 SO₂ 的间接滴定法。反应时,消耗的氢氧化钠的物质的量等于 0.025 L × 0.09 mol/L = 0.00225 mol, NaOH 和 H₂SO₄ 反应按 2:1 反应,求得 H₂SO₄ 物质的量是 0.001125 mol。由于 S 守恒,则 SO₂ 的物质的量也是 0.001125 mol,所以 SO₂ 的质量是 0.001125 mol × 64 g/mol = 0.072 g,由此可以计算出 SO₂ 的含量是 0.072 g/0.3 L = 0.24 g/L。

二、有弱酸或弱碱参加的中和反应

考查过程中可涉及的知识点可以更多,要求更高,如 pH 的判断、酸碱浓度与 c(H⁺) 之间相关推理,或延伸到弱酸弱碱此类弱电解质的电离平衡,从而考查电离平衡常数、电荷守恒等。

1. pH 与 c(H⁺) 判断

有弱酸或弱碱参加时,常用的是一元弱酸或弱碱。解题时要注意,一元弱酸中 c(酸) > c(H⁺),一元弱碱(常为一水合氨)中 c(碱) > c(OH⁻)。此类中和滴定终点是指酸碱刚好完全反应,对于一元酸碱之间的反应均为 n(酸) = n(碱),反应滴定终点时溶液不一定为中性, c(H⁺) 不一定等于 c(OH⁻)。

例 5 (2014 年台湾化学指考) 甲、乙、丙三

种溶液,组成如下:

(甲) 20.0 mL 的 0.20 mol/L HCl 水溶液

(乙) 20.0 mL 的 0.20 mol/L CH₃COOH 水溶液 (K_a = 2.0 × 10⁻⁵)

(丙) 20.0 mL 的 0.20 mol/L HClO 水溶液 (K_a = 3.0 × 10⁻⁸)

都以 0.10 mol/L 氢氧化钠水溶液分别滴定此三种溶液,试以甲、乙、丙代号回答下列各题:

(1) 滴定终点时,三种溶液所需的 0.10 mol/L 氢氧化钠水溶液之体积 (mL) 大小顺序为何?

(2) 滴定终点时,三种溶液的 pH 大小顺序为何?

(3) 滴定达 pH = 7.0 时,三种溶液所需的 0.10 mol/L 氢氧化钠水溶液之体积 (mL) 大小顺序为何?

(4) 当加入 0.10 mol/L 氢氧化钠水溶液 20.0 mL 于乙溶液时,试计算此混合溶液的 pH? (lg 2 = 0.3)

解析 由题目中给出的电离常数,得知酸的电离能力大小顺序为 HCl > CH₃COOH > HClO。等浓度的三种一元酸物质的量一样,达到滴定终点时所需用氢氧化钠也一样,所以第 1 题为甲 = 乙 = 丙。三种酸中 HClO 酸性是最弱的,所以三种盐中 NaClO 水解能力最强,碱性最强, pH 最大,故第 2 题答案为甲 < 乙 < 丙。同理,三种酸中 HClO 酸性是最弱的,电离能力最弱,滴定达 pH = 7.0 时,消耗氢氧化钠最少,盐酸消耗氢氧化钠最多,第 3 题答案为甲 > 乙 > 丙。

第 4 题考点是酸碱理论中重要的一项——缓冲溶液,虽然高中没有提及,但是仍可以变换形式进行考查。依题意,氢氧化钠完全反应,得到了 c(CH₃COONa) = (0.1 × 20) / (20 + 20) = 0.05 mol/L = c(CH₃COO⁻) 反应后 c(CH₃COOH) = (0.2 × 20 - 0.1 × 20) / (20 + 20) = 0.05 mol/L,代入 K_a = c(CH₃COO⁻) c(H⁺) / c(CH₃COOH) = 2.0 × 10⁻⁵,计算可得 pH = pK_a = -lg [H⁺] = 4.7,答案为 4.7。此题如果把乙改为甲,其余条件不变,计算后两者 pH 变化再行比较,就能了解缓冲溶液的意义了。

2. 结合中和反应过程分析,考查弱电解质的相关知识

有弱电解质参与的中和反应,考查点有溶液

中的离子浓度变化、导电率变化、pH 变化、温度变化、物料守恒、电荷守恒、电离平衡常数的计算、弱酸(弱碱)离子浓度的计算等。

弱电解质参与的中和滴定一般有强碱(如 KOH 溶液)滴定弱酸如(CH₃COOH 溶液)或强酸(如盐酸)滴定弱碱(如一水合氨)。以氢氧化钠稀溶液滴加到醋酸稀溶液中滴定过程为例,如图 2 变化曲线。

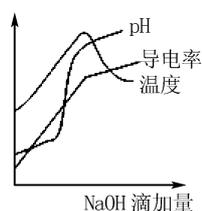


图 2

中和反应是一个放热的反应。反应时,溶液温度随着中和反应的进行而逐步上升,直到反应完全;继续加入氢氧化钠溶液,相当于稀释溶液,温度降低。醋酸溶液是弱酸性电解质,在滴定过程中,随着氢氧化钠的加入,pH 渐渐增大,在接近滴定终点,pH 有个突变过程,中和完成后,继续加入氢氧化钠,溶液呈碱性。反应过程中的弱电解质醋酸被中和生成强电解质醋酸钠,导电能力增加。

弱酸的电离平衡常数表达式 $K_a = c(\text{H}^+)c(\text{A}^-)/c(\text{HA})$,在中和滴定计算中要特别注意。从上式可以发现,当 $c(\text{A}^-) = c(\text{HA})$ 时, K_a 就等于 $c(\text{H}^+)$,此时其实就是酸被中和一半的时候,在化学中常叫“半当量点”,可用来快速求出 K_a 。

例 6 (2013 年台湾化学指考 10)以 0.10 mol/L 的 NaOH 溶液滴定某一元弱酸的滴定曲线如图 3 所示。横轴为加入 NaOH 的体积数,纵轴为溶液的 pH。下列正确的是()。

- A. 此一元弱酸的电离常数 (K_a) 约为 1.0×10^{-6}
- B. 此弱酸的浓度为 1×10^{-4} mol/L
- C. 此实验最好选用甲基红(变色范围在 4.2~6.3)作指示剂
- D. 此滴定反应为吸热反应

解析 此题考查了弱酸在水中的电离平衡,酸碱中和与图像的解读及指示剂的选用。从图形中发现消耗氢氧化钠溶液为 5 mL 时为“半当量点”,得此弱酸的电离常数 K_a 为 1.0×10^{-6} ,A 对。在滴定前 pH = 4,即此弱酸 HA 溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 为 10^{-4} mol/L, $c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-)$ 代入电离常数公式 $K_a = c(\text{H}^+)c(\text{A}^-)/c(\text{HA})$,求得 $c(\text{HA}) = 1 \times$

10^{-2} mol/L, B 错。从图中突变易看出, pH = 10 时酸碱刚好完全反应,指示剂宜选择酚酞,而甲基红变色范围在 4.2~6.3 之间,不合适, C 错。水溶液中的酸碱中和反应均为放热, D 错。正确选项为 A。

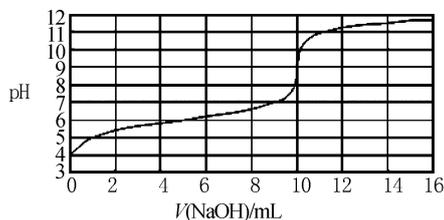


图 3

例 7 (2014 年海南单科化学卷 11)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 4 所示,下列说法正确的是()。

- A. II 表示的是滴定醋酸的曲线
- B. pH = 7 时,滴定醋酸消耗 $V(\text{NaOH})$ 小于 20 mL
- C. $V(\text{NaOH}) = 20$ mL 时, $c(\text{Cl}^-) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$
- D. $V(\text{NaOH}) = 10$ mL 时,醋酸溶液中: $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$

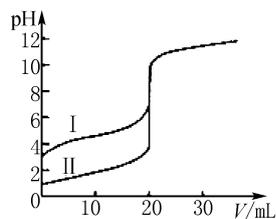


图 4

解析 滴定开始时 0.1000 mol/L 盐酸 pH = 1, 0.1000 mol/L 醋酸 pH > 1,所以滴定盐酸的曲线是 II,滴定醋酸的曲线是 I,故 A 错误;醋酸为弱酸,醋酸钠水解呈碱性, pH = 7 时,醋酸所用 NaOH 溶液的体积小,故 B 对; $V(\text{NaOH}) = 20.00$ mL 时,二者反应生成等量的氯化钠和醋酸钠,醋酸根离子发生水解,浓度小于氯离子,故 C 错误;加入 10 mL 氢氧化钠时,溶液中恰好为同浓度的醋酸和醋酸钠,而此时醋酸电离大于醋酸根的水解程度,所以 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{Na}^+)$, D 错误。正确选项为 B。 (收稿日期:2014-10-10)