

高考化学中弱酸“十大考法”

河南省安阳市第一中学 455000 刘连亮 刘凯齐

有关弱酸的考点在高考中多以选择题形式考查,由于其灵活性、综合性强,区分度好,能有效测试出学生对知识的灵活应用能力、迁移能力,是历年高考命题的热点,同时也是命题的难点。本文力求突破这一点,以求为广大考生学习这部分内容提供一点帮助。

一、弱酸的判断

例 1 (2016 年上海高考) 能证明乙酸是弱酸的实验事实是()。

- A. CH_3COOH 溶液与 Zn 反应放出 H_2
- B. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COONa}$ 溶液的 pH 大于 7
- C. CH_3COOH 溶液与 NaCO_3 反应生成 CO_2
- D. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液可使紫色石蕊变红

答案: B

解析 A: 只能证明乙酸具有酸性,不能证明其酸性强弱,错误; B: 该盐水溶液显碱性,由于 NaOH 是强碱,可以证明乙酸是弱酸,正确; C: 可以证明乙酸的酸性比碳酸强,但不能证明其酸性强弱,错误; D: 可以证明乙酸具有酸性,但是不能证明其酸性强弱,错误。

思路点拨 设某酸为 HX ,判断其是弱酸的常用方法有:

- ①测 NaX 溶液的 pH $\text{pH} > 7$, 则其为弱酸;
- ②室温下,测 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HX}$ 溶液的 pH , 若 $\text{pH} > 1$, 证明 HX 是弱酸;
- ③测定同 pH 的 HX 溶液与盐酸稀释相同倍数前后的 pH 变化, pH 变化小的为弱酸;
- ④测定等体积、等 pH 的 HX 溶液和盐酸分别与足量锌反应产生 H_2 的快慢及 H_2 的量, 反应过程中产生 H_2 较快且最终产生 H_2 量较多的为弱酸;
- ⑤测定等体积、等 pH 的 HX 溶液和盐酸中和碱的量, 若 HX 耗碱量大, 则其为弱酸;
- ⑥相同条件下, 对 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 0.1

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HX 进行导电性实验, 若与 HX 溶液相串联的灯泡较暗, 证明 HX 为弱酸。

二、弱酸与强酸中和碱的能力大小比较

例 2 判断下列说法正确的是()。

- A. 常温下, 体积相同、浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸和醋酸溶液, 分别与等浓度的氢氧化钠溶液反应, 盐酸消耗氢氧化钠较多。
- B. 常温下, 体积相同、浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸和醋酸溶液, 分别与等浓度的氢氧化钠溶液反应, 醋酸消耗氢氧化钠较多。
- C. 常温下, pH 均等于 2 的盐酸和醋酸, 各取 20 mL , 与同浓度的氢氧化钠溶液反应, 消耗氢氧化钠的体积相等。
- D. 常温下, pH 均等于 2 的盐酸和醋酸, 各取 20 mL , 与同浓度的氢氧化钠溶液反应, 醋酸消耗氢氧化钠体积大。

答案: D

解析 体积相同、浓度相同的盐酸和醋酸溶液, 两者的物质的量相同, 二者都是一元酸, 中和氢氧化钠溶液能力相同, 消耗氢氧化钠的体积相等, A、B 错误; pH 均等于 2 的盐酸和醋酸, 由于醋酸是弱酸, 则 $n(\text{CH}_3\text{COOH}) > n(\text{HCl})$, 醋酸消耗 NaOH 体积多, C 错误、D 正确。

思路点拨 酸碱完全反应, 就是二者反应生成正盐。尤其要注意强、弱酸 pH 相同时, 弱酸的浓度会较大, 当二者体积相同时, 弱酸中和碱的能力会更强一些。

三、弱酸与强酸稀释结果的对比

例 3 (2014 年上海高考) 室温下, 甲、乙两烧杯均盛有 5 mL $\text{pH} = 3$ 的某一元酸溶液, 向乙烧杯中加水稀释至 $\text{pH} = 4$, 关于甲、乙两烧杯中溶液的描述正确的是()。

- A. 溶液的体积: $10V_{\text{甲}} \leq V_{\text{乙}}$
- B. 水电离出的 OH^- 浓度: $10c(\text{OH}^-)_{\text{甲}} \leq c(\text{OH}^-)_{\text{乙}}$
- C. 若分别用等浓度的 NaOH 溶液完全中和,

所得溶液的 pH: 甲 $\leq$ 乙

D. 若分别与 5 mL pH = 11 的 NaOH 溶液反应, 所得溶液的 pH: 甲 $\leq$ 乙

答案: AD

解析 如果酸是强酸, 则需要稀释 10 倍, 才能使 pH 从 3 升高到 4; 如果是弱酸, 弱酸存在电离平衡, 稀释促进电离, 则需要稀释 10 倍以上, 才能使 pH 从 3 升高到 4, 即溶液的体积: $10V_{\text{甲}} \leq V_{\text{乙}}$, A 正确; 酸抑制水的电离, 甲烧杯中氢离子的浓度是乙烧杯中氢离子浓度的 10 倍, 因此水电离出的 OH^- 浓度: $10c(\text{OH}^-)_{\text{甲}} = c(\text{OH}^-)_{\text{乙}}$, B 错误; 与 NaOH 溶液完全中和, 乙烧杯中盐溶液的浓度小, 若盐不水解, 则两溶液的 pH 相等, 若盐水解, 则甲烧杯中溶液的碱性强于乙烧杯中溶液的碱性, 即所得溶液的 pH: 甲 $\geq$ 乙, C 错误; 当酸为强酸时, 两者均恰好反应, 溶液显中性, 若为弱酸, 则酸过量, 甲烧杯中酸的浓度大, pH 小, D 正确。

思路点拨 在分析强酸、弱酸稀释问题时, 要分清两者是浓度相同、还是 pH 相同, pH 相同时, 弱酸浓度较大, 溶液稀释时, 会进一步电离。如当体积相同, 浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸和 CH_3COOH 溶液, 分别加水稀释 10 倍, 溶液的 pH 分别变成 m 和 n , 则 $m < n$; 当体积相同, 浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸和 CH_3COOH 溶液, 分别加水稀释 m 倍、 n 倍, 溶液的 pH 都变成 3, 则 $m > n$; 当体积相同, pH 均等于 1 的盐酸和 CH_3COOH 溶液, 分别加水稀释 m 倍、 n 倍, 溶液的 pH 都变成 3, $m < n$ 。

四、弱酸参与的中和反应热效应大小的比较

例 4 强酸和强碱的稀溶液发生中和反应的热效应: $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -57.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 分别向 1 L $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液中加入稀醋酸、浓硫酸、稀硝酸, 则恰好完全反应时热效应分别为 ΔH_1 、 ΔH_2 、 ΔH_3 的关系正确的是()。

- A. $\Delta H_1 > \Delta H_2 > \Delta H_3$
- B. $\Delta H_1 < \Delta H_3 < \Delta H_2$
- C. $\Delta H_1 = \Delta H_2 = \Delta H_3$
- D. $\Delta H_2 < \Delta H_3 < \Delta H_1$

答案: D

解析 醋酸的电离吸热, 浓硫酸溶于水放热, 则恰好完全反应时的放出的热量为 ② $>$ ③ $>$ ①, 故 $\Delta H_2 < \Delta H_3 < \Delta H_1$, D 正确。

思路点拨 解题时应紧抓中和热概念的内涵, 其较为严谨的定义为: 在稀溶液中, 酸碱发生中和反应, 生成可溶性盐和 1 mol 液态水时的反应热。强调稀溶液的原因是: 浓酸、碱反应时还会伴随有溶解放热, 强调可溶性盐的原因是: 若生成难溶性盐(更稳定)时, 会放出更多的热量, 上述两种情况的反应热, 均不叫中和热; 强酸强碱的中和热可表示为: $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -57.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 当有弱酸或弱碱参与时, 由于其电离吸热, 故反应热小于 $57.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

五、弱酸的酸性及电离度的比较

例 5 图 1 所示曲线中, 可以描述乙酸(甲, $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$) 和一氯乙酸(乙, $K_a = 1.4 \times 10^{-3}$) 在水中的电离度与浓度关系的是()。

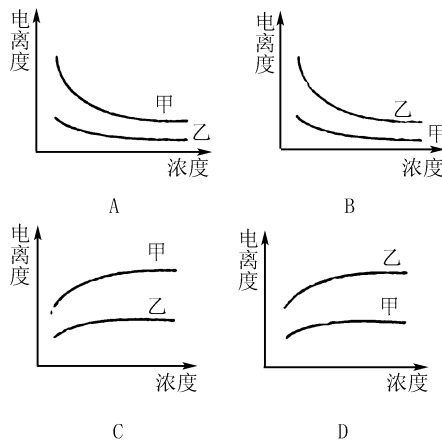


图 1

答案: B

解析 根据电离常数知: 乙酸和一氯乙酸均为弱酸且在相同温度、相同浓度时, 乙酸的电离度小于一氯乙酸, 即甲的电离度小于乙, 且弱电解质的浓度越大, 电离度越小, A、C、D 错误, B 正确。

例 6 在相同温度时, 100 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸溶液与 10 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸溶液相比较, 下列数值中, 前者大于后者的是()。

A. H^+ 的物质的量

- B. H^+ 的物质的量浓度
C. 完全中和时所需 NaOH 的量
D. CH_3COOH 的物质的量

答案: A

解析 由 $n = cV$ 可知, 两种醋酸溶液中溶质的物质的量均为 0.001 mol , 但后者的浓度大, 醋酸的电离程度小, 所以氢离子的物质的量前者大于后者, A 正确; $c(\text{H}^+) = c(\text{CH}_3\text{COOH}) \times \alpha$, $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 后者大, 电离度 α 是前者大, 但 $c(\text{H}^+)$ 的大小主要取决于 $c(\text{CH}_3\text{COOH})$, 故 $c(\text{H}^+)$ 后者大, B 错误; 由于溶质 $n(\text{CH}_3\text{COOH})$ 都为 0.001 mol , 中和 NaOH 的量相同, C 错误; 醋酸溶液中溶质的物质的量均为 0.001 mol , 但前者浓度小, 电离程度大, 前者的 CH_3COOH 的物质的量小, D 错误。

思路点拨 解决弱酸的酸性及电离度的比较问题, 应抓住两点: ①两种不同的弱酸, 同温、同浓度时, 酸性强的电离度较大; ②浓度不同的同种弱酸, 同温时, 浓度越大, 电离度越小, 但 $c(\text{H}^+)$ 越大, 即 $c(\text{H}^+)$ 的大小取决于弱酸的浓度, 而不是取决于弱酸的电离度。

六、弱酸电离常数 (K_a) 与反应方程式的书写

例 7 25°C 时, 已知某些弱酸的电离平衡常数, 回答下列问题。

HClO	H_2SO_3	H_2CO_3	H_2S
$K_a = 3.0 \times 10^{-8}$	$K_{a1} = 1.3 \times 10^{-2}$ $K_{a2} = 6.3 \times 10^{-8}$	$K_{a1} = 4.2 \times 10^{-7}$ $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$	$K_{a1} = 1.3 \times 10^{-7}$ $K_{a2} = 7.1 \times 10^{-15}$

(1) 向 NaClO 溶液中通入少量 CO_2 的离子方程式为: _____。

(2) (2015 年福建高考) H_2SO_3 溶液和 NaHCO_3 溶液反应的主要离子方程式为: _____。

(3) 则下列反应可能发生的是()。

- A. $\text{NaHCO}_3 + \text{NaHS} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{S}$
B. $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{NaHS} + \text{NaHCO}_3$
C. $\text{H}_2\text{S} + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S} + 2\text{NaHCO}_3$
D. $\text{H}_2\text{S} + \text{NaHCO}_3 \rightleftharpoons \text{NaHS} + \text{H}_2\text{CO}_3$

答案

(1) $\text{ClO}^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{HCO}_3^-$

(2) $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

(3) B

解析 (1) 碳酸的二级电离常数小于次氯酸的电离常数, 所以碳酸氢根离子的酸性小于次氯酸, 则向 NaClO 溶液中通入少量二氧化碳的离子方程式: $\text{ClO}^- + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{HCO}_3^-$ 。(2) 由于多元弱酸分步电离, 电离程度: 一级电离大于二级电离, 由于 H_2CO_3 的一级电离平衡常数在 H_2SO_3 的一、二级电离平衡常数之间, 故反应的离子方程式为: $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 。(3) 弱酸电离平衡常数越大, 酸性越强, 由于酸性 $\text{H}_2\text{S} > \text{HCO}_3^-$, 违背强酸制弱酸原理, A 错误; 酸性 $\text{H}_2\text{S} > \text{HCO}_3^- > \text{HS}^-$, 所以 H_2O 、 CO_2 与 Na_2S 反应可能生成 NaHCO_3 , B 正确; 因为酸性 $\text{H}_2\text{S} > \text{HCO}_3^- > \text{HS}^-$, 所以 H_2S 与 Na_2CO_3 反应能生成 NaHS 和 NaHCO_3 , C 错误; 因为酸性 $\text{H}_2\text{CO}_3 > \text{H}_2\text{S}$, 故不能由 H_2S 和 NaHCO_3 生成 H_2CO_3 , D 错误。

思路点拨 K_a 是表示弱酸电离难易程度的一个量, 其越大, 表明该酸越易电离, 离子浓度越大, 反之, 表示弱酸越难电离。可利用 K_a 比较弱酸相对强弱, 再结合较强酸可制较弱酸的原理, 进一步判断某些反应能否发生。

七、弱酸电离平衡常数的计算

例 8 (1) (2017 年全国新课标卷 I 改) 常温下将 NaOH 溶液滴加到己二酸 (H_2X) 溶液中, 混合溶液的 pH 与离子浓度变化的关系如图 2 所示。则 $K_{a2}(\text{H}_2\text{X}) = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

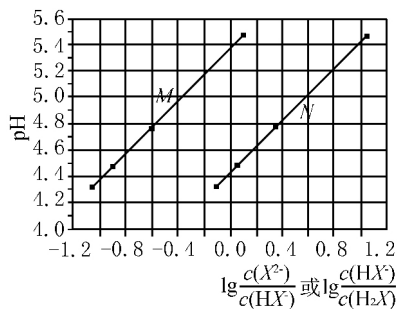


图 2

(2) (2017 年全国新课标 II 卷改) 改变 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 二元弱酸 H_2A 溶液的 pH, 溶液中的 H_2A 、 HA^- 、 A^{2-} 的物质的量分数 $\delta(X)$ 随 pH 的变化如图 3 所示 [已知 $\delta(X) =$

$\frac{c(X)}{c(H_2A) + c(HA^-) + c(A^{2-})}$]。则 $\lg [K_2(H_2A)] = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

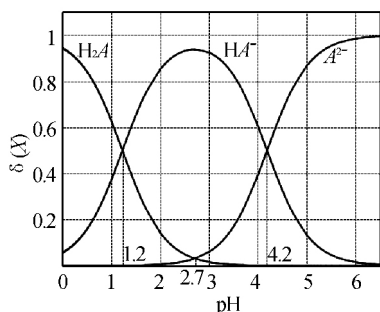


图 3

(3) $T^\circ\text{C}$ 时, 在 $20.00\text{ mL } 0.10\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COOH 溶液中滴入 $0.10\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液, 溶液 pH 与 NaOH 溶液体积关系如图 4 所示。则 CH_3COOH 电离平衡常数 $K_a = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

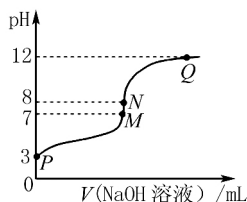


图 4

(4) 氮的一种氢化物 HN_3 , 其水溶液酸性与醋酸相似, 常温下, 将 $a\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HN_3 与 $b\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液等体积混合, 充分反应后, 溶液中存在 $2c(\text{Ba}^{2+}) = c(\text{N}_3^-)$, 则该混合物溶液中 HN_3 的电离常数 $K_a = \underline{\hspace{2cm}}$ (用含 a 和 b 的式子表示)。

答案 (1) $10^{-5.4}$ (2) -4.2 (3) 10^{-5}

(4) $\frac{2 \times 10^{-7} b}{a - 2b}$

解析 (1) 己二酸是二元弱酸, 第二步电离小于第一步, 即 $K_{a1} = \frac{c(\text{HX}^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{X})} > K_{a2} = \frac{c(\text{X}^{2-})c(\text{H}^+)}{c(\text{HX}^-)}$, 当 pH 相等时, 有 $\lg \frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})} > \lg \frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)}$, 故曲线 N 表示 pH 与 $\lg \frac{c(\text{HX}^-)}{c(\text{H}_2\text{X})}$ 的变化关系, 曲线 M 表示己二酸的第二步电离, 根据

图像取 -0.6 和 4.8 点, $\frac{c(\text{X}^{2-})}{c(\text{HX}^-)} = 10^{-0.6}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{H}_2\text{X})} = 10^{-4.8}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 代入 K_{a2} 得到 $K_{a2} = 10^{-5.4}$ 。(2) pH = 4.2 时 $c(\text{A}^{2-}) = c(\text{HA}^-)$, 根据第二步电离 $\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^{2-}$ 得出: $K_2(\text{H}_2\text{A}) = \frac{c(\text{A}^{2-})c(\text{H}^+)}{c(\text{HA}^-)} = c(\text{H}^+) = 10^{-4.2}$, $\lg [K_2(\text{H}_2\text{A})] = -4.2$ 。(3) pH = 3 的溶液中 $K_a = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-)c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{10^{-3} \times 10^{-3}}{0.1} = 10^{-5}$ 。(4) 反应平衡时 $2c(\text{Ba}^{2+}) = c(\text{N}_3^-) = b\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 由电荷守恒关系可知, 溶液中 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 10^{-7}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 因此该弱酸的电离常数为 $K_a = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{N}_3^-)}{c(\text{HN}_3)} = \frac{b \times 10^{-7}}{\frac{a}{2} - b} = \frac{2 \times 10^{-7} b}{a - 2b}$ 。

思路点拨 电离平衡常数的计算问题, 关键是会书写电离平衡常数的表达式, 然后结合图像及有关信息(如电荷守恒)求出各微粒的平衡浓度, 在这个过程中, 有时还需做近似处理, 如(3)中 $c(\text{H}^+)$ 与 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 近似相等, $c(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{平衡}}$ 用 $c(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{初始}}$ 代替(因为在 pH 等于 3 时, CH_3COOH 电离的程度很小, 与初始浓度相比变化的浓度可忽略)。当然还需注意, 温度不变, 电离平衡常数不变。

八、弱酸根的水解平衡常数与对应弱酸的电离平衡常数的计算

例 9 (1) 常温下, HCN 的电离常数 $K_a = 6.2 \times 10^{-10}$ 。浓度均为 $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCN 和 HCN 的混合溶液呈 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。

(2) Na_2CO_3 溶液通常用来捕获 CO_2 。常温下, H_2CO_3 的第一步、第二步电离常数分别约为 $K_{a1} = 4 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 5 \times 10^{-11}$, 则 $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液的 pH 等于 $\underline{\hspace{2cm}}$ (不考虑第二步水解和 H_2O 的电离)。

答案: (1) 碱 (2) 12

解析 (1) 根据 $K_h = \frac{c(\text{HCN}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CN}^-)}$

$$\frac{c(\text{HCN}) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CN}^-) \cdot c(\text{H}^+)} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{6.2 \times 10^{-10}} \approx$$

$1.6 \times 10^{-5} > 6.2 \times 10^{-10}$, 即水解平衡常数大于电

离平衡常数,所以溶液呈碱性。

$$(2) \text{ 根据 } K_h = \frac{c(\text{HCO}_3^-) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{5 \times 10^{-11}} = 2 \times 10^{-4} = \frac{c^2(\text{OH}^-)}{0.5}, \text{ 所以 } c(\text{OH}^-) = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ pH} = 12。$$

思路点拨 弱酸(弱碱)的电离平衡常数与其对应的酸根离子(弱碱阳离子)的水解平衡常数乘积等于 K_w ; 对于二元弱酸及其对应的酸根, 则有: $K_{a1} \times K_{h2} = K_w$ 、 $K_{a2} \times K_{h1} = K_w$ (其中 K_{a1} 、 K_{a2} 分别代表弱酸的第一、二电离平衡常数; K_{h1} 、 K_{h2} 分别代表弱酸根离子的第一、二水解平衡常数); 对于 n 元弱酸及其对应的酸根, 则有: $K_{a1} \times K_{hn} = K_w$ 、 $K_{a2} \times K_{hn-1} = K_w \cdots K_{an} \times K_{h1} = K_w$ 。

九、弱酸中和滴定时指示剂的选择

例 10 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸滴定未知浓度的氢氧化钠溶液, 选择____做指示剂, 达到滴定终点时的现象为:_____。

答案: 酚酞 当滴入最后一滴盐酸时, 溶液由红色变成无色, 且半分钟内溶液颜色不再恢复红色。

解析 用醋酸滴定氢氧化钠溶液, 由于滴定终点为碱性(生成的醋酸钠水解显碱性), 则应选择变色范围在碱性的酚酞作为指示剂。

思路点拨 中和滴定过程中指示剂的选择原则: 强酸与弱碱滴定结果溶液呈酸性, 选用在酸性条件下变色的甲基橙为指示剂(变色 pH 范围: 3.1~4.4), 误差最小; 强碱与弱酸滴定结果溶液呈碱性, 需选用在碱性条件下变色的酚酞为指示剂(变色 pH 范围: 8.2~10.0), 误差最小; 强酸与强碱滴定结果呈中性, 两种指示剂均可。

十、弱酸参与反应的离子浓度大小比较

例 11 常温下, 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液分别滴定 20.00 mL 浓度均为 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COOH 溶液和 HCN 溶液, 所得滴定曲线如图 5。下列说法不正确的是()。

A. 点①时:

$$c(\text{CN}^-) > c(\text{Na}^+) > c(\text{HCN}) > c(\text{OH}^-)$$

B. 点③时:

$$c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+)$$

C. 点④时:

$$c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$$

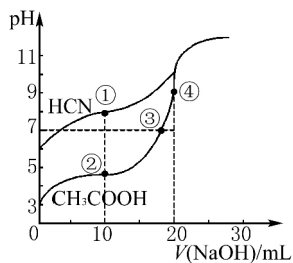


图 5

D. 点①和点②所示溶液中:

$$c(\text{CH}_3\text{COO}^-) - c(\text{CN}^-) = c(\text{HCN}) - c(\text{CH}_3\text{COOH})$$

答案: A

解析 点①时, 溶液呈碱性, $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 根据电荷守恒 $c(\text{Na}^+) > c(\text{CN}^-)$, A 错误; 点③时, 溶液呈中性, $c(\text{OH}^-) = c(\text{H}^+) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 根据电荷守恒, $c(\text{Na}^+) = c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{H}^+)$, B 正确; 点④时, 醋酸与 NaOH 溶液恰好完全反应生成醋酸钠溶液, 故 $c(\text{Na}^+) > c(\text{CH}_3\text{COO}^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, C 正确; 点①和点②所示溶液中均存在物料守恒: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{CH}_3\text{COOH}) = c(\text{HCN}) + c(\text{CN}^-) = 0.067 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即有: $c(\text{CH}_3\text{COO}^-) - c(\text{CN}^-) = c(\text{HCN}) - c(\text{CH}_3\text{COOH})$, D 正确。

思路点拨 以酸碱中和滴定曲线的形式, 考查溶液中离子浓度的大小比较, 需熟练掌握三大“守恒”(物料守恒、电荷守恒、质子守恒), 并根据具体情况, 进行几种守恒表达式的变形或叠加(如上题中 D 项就是物料守恒表达式的变形); 需分清弱酸电离程度与酸根水解程度“竞争”的相对强弱(如含有大量 HSO_3^- 、 H_2PO_4^- 、 HC_2O_4^- 的盐溶液, 由于这几种离子电离程度大于水解程度, 溶液显酸性。对于等浓度 CH_3COOH 、 CH_3COONa 组成的混合溶液, 由于 CH_3COOH 电离程度大于 CH_3COO^- 的水解程度, 溶液显酸性; 等浓度 NaCN 、HCN 组成的混合溶液, 由于 CN^- 电离大于 HCN 的水解程度, 溶液显碱性)。

解决此类问题, 就是要充分运用电离理论、水解理论、三大守恒, 加强典型习题的训练, 将考点练透, 到那时, 一定能突破这一难点, 让其成为高考新的增亮点。

(收稿日期: 2018-01-16)