



# 归类分析中和滴定常见误差

■江苏 黄蕊飞

中和滴定实验是中学化学定量实验中比较重要的内容之一. 强酸强碱中和滴定是中和滴定的理论基础, 其中的误差分析着重考查同学们正确思维方法的建立及综合分析问题的能力, 已成为近几年来高考的重点和难点, 应予以重视.

现以“称取一定质量的 NaOH 固体配成 0. 200 L 标准溶液, 用来滴定 20. 00 mL 未知浓度的 HCl 溶液”为例, 进行整个操作过程中误差的归类分析:

**分析:** 根据中和滴定的原理:  $n(\text{H}^+) = n(\text{OH}^-)$ .

**推出:**  $c_{\text{酸}} \times V_{\text{酸}} = c_{\text{碱}} \times V_{\text{碱}}$ .

**推出:**  $c_{\text{酸}} = \frac{c_{\text{碱}} V_{\text{碱}}}{V_{\text{酸}}}$ .

从上式可知,  $c_{\text{碱}}$ 、 $V_{\text{碱}}$ 、 $V_{\text{酸}}$  中的任一数据不准确均会引起误差, 但因  $c_{\text{碱}}$ 、 $V_{\text{酸}}$  均为给定的已知量, 又因整个实验是通过先测出  $V_{\text{碱}}$  再计算  $c_{\text{酸}}$ , 所以实验结果的误差均是由  $V_{\text{碱}}$  的偏大或偏小引起的, 不应找  $c_{\text{碱}}$ 、 $V_{\text{酸}}$  的偏差. 由此可见, 进行误差分析的关键是: 找出错误操作所引起  $V_{\text{碱}}$  的偏大或偏小, 利用  $V_{\text{碱}}$  和  $c_{\text{酸}}$  成正比, 最终判断出滴定结果的偏大或偏小.

**注意事项:**  $c_{\text{碱}}$ 、 $V_{\text{酸}}$  均为给定的已知量, 所以不应将  $c_{\text{碱}}$ 、 $V_{\text{酸}}$  的偏大或偏小代入公式来判断滴定结果的误差, 应将误差全都归给  $V_{\text{碱}}$ .

## 一、配制标准碱液时引起的误差

1. 用天平称量时, 将小烧杯放在右盘, 砝码放在左盘, 并移动游码, 使之平衡.

**分析:** 正确操作为左物右码, 即  $m(\text{左盘物品}) = m(\text{右盘砝码}) + m(\text{游码})$ .

错误操作为左码右物, 则  $m(\text{左盘砝码}) = m(\text{右盘物品}) + m(\text{游码})$ .

即  $m(\text{物品}) = m(\text{砝码}) - m(\text{游码})$ .

(例如: 取砝码 2 g, 游码 0. 3 g, 正确操作称取 2. 3 g. 错误操作称取 1. 7 g)

由以上分析可知: 左物右码会使实际称取的 NaOH 质量偏小, 所配标准溶液的浓度偏小, 滴定定量酸时所耗  $V_{\text{碱}}$  偏大, 导致所测  $c_{\text{酸}}$  偏大.

2. 将称量后的 NaOH 固体溶于水, 立刻转移到

容量瓶中, 加入洗涤液后加水定容.

**分析:** 正确操作为将 NaOH 固体溶解冷却至室温再转移到容量瓶中, 若将热的溶液直接转移, 待冷却后, 液面有所下降, 致所配标准溶液体积偏小, 浓度偏大. 滴定定量酸时所耗  $V_{\text{碱}}$  偏小, 导致所测  $c_{\text{酸}}$  偏小.

3. 称量 NaOH 固体时, 时间过长.

**分析:** NaOH 具有吸湿性, 称量时间过长 NaOH 因吸收空气中的水分, 使所称 NaOH 的实际质量偏小, 所配标准溶液浓度偏小, 滴定定量酸时所耗  $V_{\text{碱}}$  偏大, 导致所测  $c_{\text{酸}}$  偏大.

4. 所称取的 NaOH 固体含有杂质  $\text{Na}_2\text{O}$ .

**分析:** NaOH 固体  $\rightarrow$  HCl 溶液

40 g 1 mol

$\text{Na}_2\text{O}$  固体  $\rightarrow$  2HCl 溶液

62 g 2 mol

40 g 1. 3 mol

由以上数据可知, 所称取的 NaOH 固体含有杂质  $\text{Na}_2\text{O}$  时, 中和酸的能力增强, 滴定定量酸时所耗  $V_{\text{碱}}$  偏小, 导致所测  $c_{\text{酸}}$  偏小.

## 二、仪器洗涤引起的误差

1. 碱式滴定管用蒸馏水洗后, 未用标准碱液润洗.

**分析:** 碱式滴定管未用标准碱液润洗, 留在滴定管内壁的水对所装标准液起到稀释作用, 会使标准液浓度偏小, 滴定定量酸时所耗  $V_{\text{碱}}$  偏大, 导致所测  $c_{\text{酸}}$  偏大.

2. 酸式滴定管用蒸馏水洗后, 未用待测酸液润洗.

**分析:** 滴定管未用待测酸液润洗, 同理附着在内壁的水, 会对待测液起到稀释作用, 使待测液浓度偏小, 滴定时所耗  $V_{\text{碱}}$  偏小, 导致所测  $c_{\text{酸}}$  偏小.

3. 装标准碱液的滴定管用蒸馏水洗后误用酸液润洗了.

**分析:** 装标准碱液的滴定管误用酸液润洗, 会在滴定管内壁残留酸液, 对所装标准液起到消耗作用,



会使标准液浓度偏小,滴定定量酸时所耗  $V_{\text{碱}}$  偏大,导致所测  $c_{\text{酸}}$  偏大.

4. 锥形瓶用待测酸液润洗了.

分析:锥形瓶用待测酸液润洗,锥形瓶内壁残留部分酸液,再盛入量取的酸液,使实际所取酸液多于应取量.滴定时所耗  $V_{\text{碱}}$  偏大,导致所测  $c_{\text{酸}}$  偏大.

5. 锥形瓶用蒸馏水洗后未干燥.

分析:锥形瓶用蒸馏水洗后未干燥,留有的水对所耗  $V_{\text{碱}}$  无影响,对所测结果也无影响.

### 三、滴定时产生的误差

1. 指示剂局部变色时就停止了滴定.

分析:局部变色就停止滴定,说明未滴定完全,所耗  $V_{\text{碱}}$  偏小,导致所测  $c_{\text{酸}}$  偏小.

2. 指示剂变色后,半分钟内又恢复了原色.

分析:变色后,半分钟内又恢复原色,也说明未滴定完全,所耗  $V_{\text{碱}}$  偏小,导致所测  $c_{\text{酸}}$  偏小.

3. 振荡时不小心将待测酸液溅出.

分析:将待测酸液溅出,使所耗  $V_{\text{碱}}$  偏小,导致所测  $c_{\text{酸}}$  偏小.

4. 滴定过程中往锥形瓶中加水.

分析:往锥形瓶中加水对所耗  $V_{\text{碱}}$  无影响,对所测结果也无影响.

5. 滴定过程中,从活塞处漏液.

分析:从活塞处漏液,使所滴  $V_{\text{碱}}$  偏大,导致  $c_{\text{酸}}$  偏大.

### 四、尖嘴处气泡处理不当引起的误差

1. 取待测液之前有气泡,取液后无气泡.

分析:取待测液之前有气泡,所量取待测液有一部分用来填充气泡,会使取到锥形瓶中的待测液偏少,所耗  $V_{\text{碱}}$  偏小,导致所测  $c_{\text{酸}}$  偏小.

2. 滴定前有气泡,滴定后无气泡.

分析:滴定前有气泡,所滴碱液除了用来中和定量的待测酸液,还需有一部分用来填充气泡,使所滴  $V_{\text{碱}}$  偏大,导致  $c_{\text{酸}}$  偏大.

3. 滴定前无气泡,滴定过程中进入气泡.

分析:滴定过程中进入气泡,使滴定后的液面上移,所测  $V_{\text{碱}}$  偏小,导致所测  $c_{\text{酸}}$  偏小.

### 五、读数不正确引起的误差

1. 取待测酸液时先平视后仰视.

分析:取待测酸液时先平视后仰视,使实际所取酸液偏少,所耗  $V_{\text{碱}}$  偏小,导致所测  $c_{\text{酸}}$  偏小.

2. 滴定前俯视读数,滴定后平视.

分析:滴定前俯视读数,滴定后平视,使所读  $V_{\text{碱}}$  偏大,导致  $c_{\text{酸}}$  偏大.

3. 滴定前俯视读数,滴定后仰视.

分析:滴定前仰视读数,滴定后俯视,使所读  $V_{\text{碱}}$  偏小,导致  $c_{\text{酸}}$  偏小.

4. 达滴定终点后,滴定管尖嘴处悬挂一滴标准碱液.

分析:悬挂的液体也包含在了  $V_{\text{碱}}$  中,使所读  $V_{\text{碱}}$  偏大,导致  $c_{\text{酸}}$  偏大.

### 六、指示剂选择不当引起的误差

1. 用氢氧化钠溶液滴定醋酸,选用甲基橙作指示剂.

分析:用氢氧化钠溶液滴定醋酸,恰好反应时生成强碱弱酸盐,溶液显碱性,应该选用甲基橙作指示剂.若选用甲基橙(在酸性环境中变色)会导致酸液滴定不完全,所耗  $V_{\text{碱}}$  偏小,导致所测  $c_{\text{酸}}$  偏小.

2. 用盐酸滴定氨水,选用酚酞作指示剂.

分析:用盐酸滴定氨水,恰好反应时生成强酸弱碱盐,溶液显酸性,应该选用甲基橙作指示剂.若选用酚酞(在碱性环境中变色)会导致碱液滴定不完全,所耗  $V_{\text{碱}}$  偏小,导致所测  $c_{\text{碱}}$  偏小.

### 练一练

1. 下列几种情况,对中和滴定结果无影响的是 ( ).

- A. 滴定管用蒸馏水洗后注入标准液
- B. 滴定管尖嘴未充满液体
- C. 滴定管中标准液在零刻度以上
- D. 盛未知浓度溶液的锥形瓶中有少量蒸馏水

2. 用已知浓度的盐酸滴定由 NaOH 固体配成的碱溶液时,由于实验中某些操作不当,讨论其对测定结果的影响(用“偏高”、“偏低”或“无影响”填空).

(1) 酸式滴定管只用蒸馏水洗,直接盛装标准盐酸,所测 NaOH 溶液的浓度\_\_\_\_\_.

(2) 移液管只用蒸馏水洗后,直接取 NaOH 溶液于锥形瓶中,所测 NaOH 溶液的浓度\_\_\_\_\_.

(3) 终点判断时,俯视滴定管读数,所测 NaOH 溶液的浓度\_\_\_\_\_.

(4) 酸式滴定管在滴定前有气泡,滴定后气泡消失.所测 NaOH 溶液的浓度\_\_\_\_\_.

(5) 滴定过程中往锥形瓶中加水,以便观察颜色变化.所测 NaOH 溶液的浓度\_\_\_\_\_.

参考答案:1. D 2. (1) 偏高 (2) 偏低 (3) 偏低 (4) 偏高 (5) 无影响

(责任编辑 肖博)