



酸碱中和滴定

考点大透视



◇ 宁夏 李晓峰

酸碱中和滴定在近几年高考中占有一定位置,主要考查实验操作及误差分析等,往往以中和滴定知识为载体从氧化还原反应滴定考查化学基本计算及误差分析等能力,本文主要对中和滴定系列问题进行全方位的透视,以全面理解掌握此方面的知识点。

1 酸碱中和滴定的含义、原理及关键

定义:用已知物质的量浓度的酸(或碱)来测定未知物质的量浓度的碱(或酸)的方法。

原理:在中和反应中,使用一种已知物质的量浓度的酸(或碱)溶液与未知物质的量浓度的碱(或酸)完全中和,测出二者所用体积,依反应方程式中酸或碱物质的量的比求出未知溶液物质的量浓度,即

$$m(\text{强酸}) + n(\text{强碱}) = \text{盐} + \text{水},$$

$$\text{则} \frac{c_{\text{酸}} \cdot V_{\text{酸}}}{c_{\text{碱}} \cdot V_{\text{碱}}} = \frac{m}{n}, \text{即表达式为 } c_{\text{碱}} = \frac{nc_{\text{酸}} V_{\text{酸}}}{m V_{\text{碱}}}.$$

关键: 1) 准确测定参加反应的 2 种溶液的体积。

2) 确保标准液、待测液浓度的准确。

3) 准确判断中和反应是否恰好完全反应(包括指示剂的合理选用)。

注意: 1) 酸和碱恰好完全中和,溶液不一定呈中性,由生成盐的性质而定。

2) 由于所用指示剂变色范围的限制,滴定至终点不一定是恰好完全反应时,但应尽量减少误差。

3) 用此理论,可将其理论操作延伸拓展到氧化还原滴定、沉淀滴定等。

例 1 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸,如达到滴定的终点时不慎多加了 1 滴 NaOH(1 滴溶液的体积约为 0.05 mL),继续加水至 50 mL ,所得溶液的 pH 是()。

A 4; B 7.2;

C 10; D 11.3

分析 运用化学反应进行中和反应计算

$$c(\text{OH}^{-}) = \frac{0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.05 \times 10^{-3} \text{ L}}{50 \times 10^{-3} \text{ L}} =$$

$$1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

pH=10. 答案为 C。

2 酸碱中和滴定所用仪器及主要仪器在操作中的使用方法与注意事项

中和滴定所用仪器:酸式滴定管、碱式滴定管、锥形瓶(或烧杯+玻棒)、滴定管夹(带铁架台)、烧杯、量筒(或移液管)等。

操作: 1) 滴定前的准备有查漏、洗涤、润洗、充液(赶气泡)调液面、读数。

2) 滴定,包括移液、滴加指示剂、滴定至终点、读数。

3) 计算。

滴定中主要仪器的使用及操作注意事项。

1) 从仪器构造上讲。

相同处:两滴定管“0”刻度在上,从上到下读数依次增大,可直接读出 0.1 mL 估计到 0.01 mL 。规格主要有 25 mL 、 50 mL 等,每毫升大约 20 滴。

不同处:酸式滴定管是有刻度的玻璃管,并带有可转动的磨口活塞。而碱式滴定管是有刻度的玻璃管,并在下端套有一段装有玻璃球的橡皮管。

2) 从操作及注意事项上讲。

相同处: a) 均检查是否漏液,具体方法是酸式滴定管装水到“0”刻度以上,直立 2 min,观察是否漏水,若不漏再旋转活活塞 180° 。观察不漏即可。而碱式滴定管是装水到“0”刻度以上,直立 2 min 不漏即可。

b) 洗涤滴定管方法相同,先用洗涤液再用蒸馏水洗涤,洗涤标准是液体既不能成液滴,又不成股流。然后再用所要盛的溶液润洗 2 或 3 次,润洗标准是所要盛的溶液浓度不变为止。

c) 装液要求相同,尖嘴应充满溶液无气泡,调整液面至“0”或“0”以下某一一刻度来确定初始读数。

d) 滴定前后读数相同,具体方法是读数前应等 30 s,使附着于内壁上的溶液流下,否则读数不准,为协助读数可在滴定管后衬一张白纸,读数时必须准确到 0.1 mL ,并估计到 0.01 mL 且读数时应平视。

不同处: a) 排气泡方法不同,酸式滴定管尖嘴端若有气泡时应将滴定管倾斜 30° ,左手迅速打开活活塞,让液体快速流出以排出气泡。而碱式滴定管是将橡皮管向外弯曲,放出少量液体以排出空气。

b) 滴定时操作不同,酸式滴定管操作时左手控制活活塞,拇指在管前,食指中指在管后,三指平行轻转活活塞柄,无名指和小拇指向手心弯曲。注意:转动时不要将食指和中指伸直,以防止将活活塞拉出。而碱式滴定管操作时拇指在前,食指在后,两指轻捏橡皮管中的玻璃球稍上部位置,使橡皮管和玻璃之间形成孔道,使液体流出。不能用力捏玻璃球,更不能捏玻璃球



下端部位,否则松开时空气便乘虚而入.对于锥形瓶在滴定过程中,振荡时应右手前三指轻握瓶颈,边滴边摇,以顺时针做圆周运动.瓶口不能碰滴定管口,瓶底不能碰下面白纸或瓷板.

c) 滴定过程中观色,绝对禁止左于离开活塞,眼睛看别的地方或看滴定管液面,要始终注视锥形瓶中溶液颜色变化.

d) 两滴定管中盛装试剂要求不同,酸式滴定管可盛装氧化性物质,但不能盛装碱液或氢氟酸.而碱式滴定管不能盛放酸性物质及强氧化性物质.

中和滴定口诀:“已知滴未知,未知盛锥形;左手握旋钮(胶头),右手摇锥形;先快后减慢,变色半分钟;读数勿仰俯,正确应平视;视线勿分散,色变观锥形.”

 **例 2** 某学生用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 标准溶液滴定未知浓度的盐酸,其操作分解为如下几步:

A 移取 20 mL 待测盐酸注入洁净的锥形瓶,并加入 2 或 3 滴酚酞;

B 用标准溶液润洗滴定管 2 或 3 次;

C 把盛有标准溶液的碱式滴定管固定好,调节滴定管尖嘴使之充满溶液;

D 取标准 KOH 溶液注入碱式滴定管至“0”刻度以上 1~2 cm;

E 调节液面至“0”或“0”以下某一刻度,记下读数;

F 把锥形瓶放在滴定管的下面,用标准 KOH 溶液滴定至终点并记下滴定管液面的刻度

针对此实验完成下列问题:

(1) 正确操作步骤的顺序是(用序号字母填写)_____;

(2) 上述 B 步骤操作的目的是_____;

(3) 上述 A 步骤操作之前,先用待测液润洗锥形瓶,则对滴定结果的影响是_____;

(4) 判断到达滴定终点的实验现象是_____;

(5) 若称取一定量的 KOH 固体(含少量 NaOH)配制标准溶液并用来滴定上述盐酸,则对滴定结果产生的影响是_____.

分析 若用待测液润洗锥形瓶,则锥形瓶内所取待测液偏多,消耗标准液也将偏多,导致结果偏大.若用含 NaOH 的 KOH 溶液滴定盐酸,因为 $M_r(\text{NaOH}) < M_r(\text{KOH})$,所以配制标准液中 $c(\text{OH}^-)$ 偏大,测得盐酸浓度偏小.

答案 (1) B、D、C、E、A、F;

(2) 洗去滴定管内壁附着的水,防止将标准溶液

稀释产生误差;

(3) 使测得的未知溶液浓度偏大;

(4) 溶液由无色变为浅红色,且在 30 s 内不褪色;

(5) 使测得的未知溶液浓度偏小,原因是同质量的 NaOH 中和的盐酸比 KOH 中和的盐酸多.

3 酸碱中和滴定指示剂的选用

指示剂的作用:通过指示剂的颜色变化来确定滴定终点.

选择的基本原则:指示剂的颜色变化要灵敏、明显、易观察,指示剂的变色范围越窄越好,指示剂变色范围要在终点 pH 发生突变范围内,如表 1 所示.

表 1

甲基橙	<3.1(红)	3.1~4.4(橙)	>4.4(黄)
酚酞	<5(无色)	8~10(浅红)	>10(红)
石蕊	<5(红)	5~8(紫)	>8(蓝)

其具体情况为:碱滴定酸时用酚酞,颜色由无色到浅红色;酸滴定碱时用甲基橙,颜色由黄色到橙色.

一般原则是:滴定终点由浅色变深色,即碱滴定酸时宜用酚酞,酸滴定碱时宜用甲基橙,如果酸碱一方为弱者,则应根据中和和所得盐的 pH 值来选择指示剂,一般来说,强酸滴弱碱用甲基橙,强碱滴弱酸用酚酞,强酸与强碱相互滴定时,既可选用甲基橙,也可选用酚酞作指示剂.由于石蕊的变色范围(pH 为 5.0~8.0)太宽,到达滴定终点时颜色变化不明显,不易观察,所以滴定中一般不选用.

 **例 3** 氧化还原滴定实验与中和滴定类似(用已知浓度的氧化剂溶液滴定未知浓度的还原剂溶液或反之).现有 $0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KMnO_4 酸性溶液和未知浓度的无色 NaHSO_3 溶液.反应离子方程式是 $2\text{MnO}_4^- + 5\text{HSO}_3^- + \text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$. 填空完成问题:

(1) 该滴定实验所需仪器有下列中的_____.

A. 酸式滴定管(50 mL); B. 碱式滴定管(50 mL); C. 量筒(10 mL); D. 锥形瓶; E. 铁架台; F. 滴定管夹; G. 烧杯; H. 白纸; I. 胶头滴管; J. 漏斗

(2) 不用_____ (酸、碱)式滴定管盛放高锰酸钾溶液.试分析原因_____.

(3) 选何种指示剂,说明理由_____.

(4) 实验中用左手控制_____ (填仪器及部位),眼睛注视_____,直至滴定终点.判断到达终点的现象是_____.



(5) 滴定前平视 KMnO_4 液面, 刻度为 a mL, 滴定后俯视液面刻度为 b mL, 则 $(b-a)$ mL 比实际消耗 KMnO_4 溶液体积____(多或少). 根据 $(b-a)$ mL 计算得到的待测浓度, 比实际浓度____(大或小).

分析 (1) 因为氧化还原滴定实验类似于中和滴定, 由中和滴定实验所需仪器的选用进行迁移可得出正确答案. (2) 由于 KMnO_4 具有强氧化性, 能腐蚀橡胶管, 故不能用碱式滴定管盛放 KMnO_4 溶液. (3) MnO_4^- 为紫色, Mn^{2+} 为无色, 可用这一明显的颜色变化来判断滴定终点. (4) 锥形瓶中溶液的颜色由无色变浅红且保持 30 s 内不褪色为滴定终点. (5) 滴定后俯视液面, 所读体积偏小, 所测浓度比实际浓度偏小.

答案 (1) A、B、D、E、F、H;

(2) 碱, 高锰酸钾能与橡胶管作用;

(3) 不用指示剂, 因 $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 时紫色褪去;

(4) 滴定管活塞, 锥形瓶中溶液的颜色变化, 锥形瓶中溶液的颜色由紫色变无色且保持 30 s 内不褪色;

(5) 少, 小.

4 酸碱中和滴定误差分析

由中和反应原理可知, 有如下关系: $\frac{c_{\text{标}} V_{\text{标}}}{c_{\text{待}} V_{\text{待}}} = \frac{n_{\text{标}}}{m_{\text{待}}}$

(其中 $n_{\text{标}}$ 、 $m_{\text{待}}$ 为反应方程式中的系数), 则有 $c_{\text{待}} =$

$\frac{c_{\text{标}} V_{\text{标}} m_{\text{待}}}{n_{\text{标}} V_{\text{待}}}$, 由于 $c_{\text{标}}$ 、 $n_{\text{标}}$ 、 $V_{\text{标}}$ 、 $m_{\text{待}}$ 均为定值, 所以 $c_{\text{待}}$ 的

大小取决于 $V_{\text{标}}$ 的大小, 这样测定待测液浓度时, 消耗标准液越多, 则结果偏高, 反之则偏低, 即 $V_{\text{标}}$ 大则

$c_{\text{待}}$ 大, 可概括为一句话: “多高少偏低”.

综合操作要求, 能引起误差的主要原因有:

1) 视: 即读数(仰视、俯视);

2) 洗: 即仪器洗涤有误差;

3) 杂: 即标准液不标准(如称量、配制中混入杂质等);

4) 色: 即指示剂选用错或欠妥, 指示剂变色控制不标准;

5) 漏: (液体溅漏) 即滴定管漏液或振荡时待测液溅出;

6) 量: 待测液量取有误;

7) 泡: 即滴定管尖嘴有气泡.

常见错误操作其结果可归纳列举如下(供思考):

1) 润洗方面.

待测液浓度偏大的有: 预先未用标准液润洗滴定管; 锥形瓶水洗后又用待测液洗.

待测液浓度偏小的有: 预先未用待测液润洗滴定

管(此时用来移液).

2) 读数方面.

待测液浓度偏大的有: 读标准液体积时开始俯视终止仰视.

待测液浓度偏小的有: 读标准液体积时开始仰视终止俯视.

3) 尖嘴方面.

待测液浓度偏大的有: 滴定管尖嘴处有气泡就开始滴定, 滴定后消失; 滴定完毕时, 滴定管尖嘴端残挂有半滴液珠; 将移液管尖嘴端残留液吹入锥形瓶, 滴定管尖嘴处未充满标准液就开始滴定.

4) 锥形瓶方面.

待测液浓度偏大的有: 一滴标准液附于锥形瓶内上壁, 未用蒸馏水冲下; 用待测液润洗锥形瓶.

待测液浓度偏小的有: 摇锥形瓶内液体时, 不慎溅出; 第 1 次滴定后, 将锥形瓶内溶液倒掉, 未洗涤立刻进行第 2 次待测液的测定; 滴定时未摇匀或标准液成股流下.

注意: 锥形瓶用蒸馏水洗涤后直接盛装待测液, 或注入待测液后又加入一定量的蒸馏水, 对测定结果无影响, 即锥形瓶干燥与否对实验无影响.

5) 终点控制方面.

待测液浓度偏大的有: 过晚估计滴定终点; 滴定管中标准液外漏一部分; 刚达到终点, 立即读数.

待测液浓度偏小的有: 指示剂变色后立即复原, 停止滴定; 过早估计滴定终点.

例 4 实验室用标准盐酸测定某 NaOH 溶液的浓度, 用甲基橙作指示剂, 下列操作可能使测定结果偏低的是().

A 酸式滴定管在装酸液前未用标准盐酸溶液润洗 2 或 3 次;

B 开始实验时酸式滴定管尖嘴部分有气泡, 在滴定过程中气泡消失;

C 锥形瓶内溶液颜色变化由黄色变橙色时, 立即记下滴定管液面所在刻度;

D 盛 NaOH 溶液的锥形瓶滴定前用 NaOH 溶液润洗 2 或 3 次

分析 选项 A 中标准液体积偏大, $c(\text{NaOH})$ 偏高; 选项 B 中标准液体积偏大, $c(\text{NaOH})$ 偏高; 选项 C 中溶液颜色由黄色变橙色, 立即停止滴定, 有可能是局部过量造成, 摇动锥形瓶, 仍显黄色, 这样 $V(\text{HCl})$ 偏低, $c(\text{NaOH})$ 偏低; 选项 D 中锥形瓶用 NaOH 润洗后, 消耗 $V(\text{HCl})$ 偏大, $c(\text{NaOH})$ 偏高. 答案为 C.

(作者单位: 宁夏固原一中)