

中和滴定实验探析

湖北 孙绪军

近几年,中和滴定实验已成为高考命题的热点。例如:2015年新课标全国卷Ⅰ考查利用酸碱中和滴定证明 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 是二元弱酸;2015年北京卷考查利用酸碱中和滴定测定海水的成分;2015年江苏卷考查氧化还原滴定;2014年新课标全国卷Ⅱ考查酸碱中和滴定和沉淀滴定。氧化还原滴定、沉淀滴定和络合滴定都是酸碱中和滴定原理和操作的迁移与创新。

一、中和滴定实验原理及实验细节

1. 仪器——滴定管(以25 mL滴定管为例)

(1)刻度特点:“0”刻度在上,“25”刻度在下;“0”刻度以下“25”刻度以上均有刻度。

(2)读数特点:每小格为0.1 mL,估读到0.01 mL。

(3)构造特点:①酸式滴定管:下端是活塞,通过旋转活塞滴加溶液;②碱式滴定管:下端是橡胶管(不能盛装溴水、强氧化剂等),通过捏橡胶管中的玻璃球滴加溶液。

(4)滴定管使用前的准备:①检漏:检查滴定管是否漏水;②洗涤:依次用洗液、自来水、蒸馏水将滴定管洗涤干净;③润洗:用待装液润洗滴定管2~3次;④装液:将待装液装入滴定管,使液面位于“0”刻度以上2~3 cm处;⑤赶气泡:调节活塞(或橡胶管处的玻璃球),使滴定管尖嘴部分充满液体;⑥调节滴定管内液面,使其处于“0”刻度或“0”刻度以下某一刻度,准确读数并记录。

(5)滴定管所能盛放的溶液:酸式滴定管和碱式滴定管不能混用,碱式滴定管不能盛放酸性溶液、强氧化性溶液、有机溶剂及易与橡胶加成的卤水等。

2. 滴定管和量筒的读数

滴定管、量筒的读数法则:液面、眼睛在两边,刻度在中间,三点(视线、刻度线、凹液面最

低处)成一条线。滴定管读数时,仰视读数,视线偏低(读数大于实际体积),读数偏大;俯视读数,视线偏高(读数小于实际体积),读数偏小。

3. 酸碱中和滴定实验(以0.100 0 mol·L⁻¹盐酸滴定NaOH溶液为例)

(1)原理:用已知体积和浓度的酸(或碱)滴定已知体积、未知浓度的碱(或酸)使其恰好完全中和,应用酸与碱反应的化学方程式求出碱(或酸)的浓度。 $c(\text{H}^+) \cdot V(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) \cdot V(\text{OH}^-)$ 。

(2)实验步骤、现象和结论:

第一步,准备滴定管和锥形瓶。将25 mL酸式滴定管和25 mL碱式滴定管先后用自来水、蒸馏水洗涤干净。检查酸式滴定管的活塞是否转动灵活、是否漏液;检查碱式滴定管的橡胶阀是否好用、是否漏液(确定合格时才能使用)。用0.100 0 mol·L⁻¹盐酸润洗酸式滴定管3次,用待测的NaOH溶液润洗碱式滴定管3次。将锥形瓶先后用自来水、蒸馏水洗涤干净。

第二步,将酸、碱溶液注入滴定管。把0.100 0 mol·L⁻¹的盐酸注入酸式滴定管至“0”刻度以上,将酸式滴定管固定在滴定管夹上,轻轻转动下面的活塞,使管的尖嘴部分充满溶液且无气泡,然后,调整管内液面,使其保持在“0”刻度或“0”刻度以下,并记下准确读数;把待测浓度的NaOH溶液注入碱式滴定管至“0”刻度以上,将碱式滴定管固定在滴定管夹上,轻轻挤压玻璃球,使管的尖嘴部分充满溶液且无气泡,然后,调整管内液面,使其保持在“0”刻度或“0”刻度以下,并记下准确读数。

第三步,准备待测溶液。在碱式滴定管下放一锥形瓶,从滴定管放出的溶液,注入锥形瓶,加2滴酚酞溶液(此时溶液呈红色)。

第四步,滴定。把锥形瓶移至酸式滴定管

下,并在锥形瓶下放一张白纸。当滴入某一滴盐酸后溶液由红色变为无色时,立即停止滴入盐酸,继续旋摇锥形瓶约半分钟,观察溶液颜色变化。若溶液继续保持无色,则滴定到此结束;若半分钟内溶液颜色又恢复了红色或浅红色,要继续滴定,直至溶液颜色变化符合要求。读取并记录所用盐酸的体积。

第五步,用同样的方法重复滴定 2~3 次,结果记入下表。

实验 编号	待测溶液体积			标准盐酸体积		
	量取前 刻度	量取后 刻度	体积/mL	滴定后 刻度	滴定前 刻度	体积/mL
1						
2						
3						

第六步,计算。比较三次实验,若某次误差太大,则应舍去该次数据,再求平均值计算;若三次数据相近,则取平均值计算。根据酸碱中和滴定关系式计算: $c(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})}{V(\text{NaOH})}$ 。

(3) 滴定误差分析:①原理: $c_B = \frac{c_A \cdot V_A}{V_B}$, 其中, V_B 是准确量取的待测液的体积, c_A 是标准溶液的浓度,所以, V_A 大则 c_B 大, V_A 小则 c_B 小;②常见误差分析见下表:

步骤	操作	V_A	c_B
洗涤	酸式滴定管未用标准酸溶液润洗	偏大	偏高
	碱式滴定管未用待测碱溶液润洗	偏小	偏低
	锥形瓶用待测液润洗	偏大	偏高
	锥形瓶洗净后残留水	无影响	无影响
取液	放出碱液的滴定管开始有气泡,放出液体后气泡消失	偏小	偏低
	酸式滴定管滴定前有气泡,滴定终点时气泡消失	偏大	偏高
滴定	振荡锥形瓶时部分液体溅出	偏小	偏低
	部分酸溶液滴在锥形瓶外	偏大	偏高
	溶液颜色较浅时滴入酸液过快,停止滴定后反加一滴碱液颜色无变化	偏大	偏高
读数	酸式滴定管滴定前读数正确,滴定后俯视读数(或前仰后俯)	偏小	偏低
	酸式滴定管滴定前读数正确,滴定后仰视读数(或前俯后仰)	偏大	偏高

二、指示剂的选择

(1) 选择依据:①中和点:酸和碱恰好完全反应,溶液不一定呈中性;②滴定终点:用指示剂指示滴定完全,滴定终点时 pH 在指示剂变色范围内。石蕊试液变色不明显,不宜作指示剂。酸碱指示剂一般为酚酞试液和甲基橙。

(2) 选择指示剂:①强酸与强碱的滴定指示剂:酚酞、甲基橙;②强碱滴定弱酸的指示剂:酚酞;③强酸滴定弱碱的指示剂:甲基橙。

三、中和滴定实验的迁移

将酸碱中和滴定实验迁移到其他滴定实验中,测定某成分的含量。

(1) 氧化还原反应滴定。常用的滴定剂有酸性 KMnO_4 溶液、酸性 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液。如果用酸性 KMnO_4 溶液作滴定剂,它本身作指示剂,终点时溶液颜色由无色变为紫红色,且半分钟内不变色。

(2) 沉淀滴定。例如,用 AgNO_3 标准溶液滴定氯离子时,用棕色滴定管装硝酸银溶液,用铬酸钾作指示剂,滴定反应式为 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow$ 。

(3) 碘量法滴定。反应原理为 $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaI}$,用酚酞试液作指示剂,其他类似酸碱中和滴定。

四、中和滴定实验热点题型探究

题型 1 实验仪器的选择

例 1. 在“粗盐提纯并用标准浓度的硝酸银溶液测定精盐样品纯度”的实验中,下列一组仪器都要用到的是()

- A. 托盘天平、酒精灯、冷凝管、锥形瓶
- B. 烧杯、分液漏斗、温度计、棕色滴定管
- C. 托盘天平、玻璃棒、棕色滴定管、烧杯
- D. 烧杯、玻璃棒、锥形瓶、长颈漏斗

解析:粗盐提纯的步骤包括溶解、沉淀、过滤、蒸发、结晶,测定食盐纯度时需要称量、溶解、滴定。A 项,不需要冷凝管;B 项,不需要分液漏斗;C 项,溶解和过滤、蒸发都用玻璃棒,溶解需要烧杯,称量样品质量需要托盘天平,滴定操作需要棕色滴定管;D 项,不需要长颈漏斗。

答案:C

【归纳总结】①配制一定物质的量浓度的溶液所用仪器主要有托盘天平、烧杯、玻璃棒、指定规格的容量瓶、胶头滴管等；②酸碱中和滴定实验使用的仪器主要有铁架台、滴定管(酸式滴定管、碱式滴定管、棕色滴定管和移液管)、锥形瓶；③粗盐提纯实验使用的主要仪器有烧杯、玻璃棒、铁架台、过滤器、酒精灯、三脚架、泥三角、蒸发皿等。

题型2 酸碱中和滴定原理及应用

例2. 准确移取 20.00 mL 某待测 HCl 溶液于锥形瓶中,用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定。下列说法正确的是()

- A. 滴定管用蒸馏水洗涤后,装入 NaOH 溶液进行滴定
- B. 随着 NaOH 溶液的滴入,锥形瓶中溶液 pH 由小变大
- C. 用酚酞作指示剂,当锥形瓶中溶液由红色变无色时停止滴定
- D. 滴定达终点时,发现滴定管尖嘴部分有悬滴,则测定结果偏小

解析:滴定管用蒸馏水洗涤后,要用标准氢氧化钠溶液润洗,否则测定结果会偏高,A 项错误;锥形瓶中盛装盐酸,溶液呈酸性,随着氢氧化钠溶液的滴入,溶液的酸性逐渐减弱至中性,溶液的 pH 由小变大,B 项正确;盐酸不能使酚酞溶液变色,滴定终点时,溶液由无色刚好变为浅红色,C 项错误;若滴定达终点时,滴定管尖嘴部分有悬滴,导致测定的氢氧化钠溶液体积偏大,由于 $c(\text{HCl}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{HCl})}$,则测定结果偏高,D 项错误。

答案:B

【方法点拨】滴定终点标志:滴定前溶液颜色→滴定终点时溶液颜色。滴定前溶液颜色是指锥形瓶中待测液滴加指示剂之后的颜色。

题型3 酸碱中和滴定原理的综合应用

例3. 为了证明 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 是二元弱酸,准确移取 20.00 mL 草酸溶液于锥形瓶中,用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液滴定。下列说法不正确的是()

- A. 碱式滴定管用蒸馏水洗涤之后装入 KOH 标准溶液,并读数
- B. 选择酚酞作指示剂,终点时溶液由无色刚好变成粉红色且半分钟内不褪色
- C. 从滴定开始到滴定终点时,锥形瓶中水电离的 $c(\text{H}^+)$ 由小逐渐增大
- D. 滴定终点时,发现滴定管尖嘴处有气泡,则测定结果偏低

解析:A 项,装 KOH 溶液之前要用 KOH 溶液润洗 3 次;B 项, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液呈碱性,选择酚酞作指示剂,终点时溶液由无色变成粉红色,且半分钟内不褪色;C 项,从滴定开始到滴定终点时,锥形瓶中溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 由大变小,但是水电离由抑制到促进,水电离的氢离子浓度逐渐增大;D 项,滴定管的“0”刻度在上,终点时有气泡残留,导致滴定终点时读数偏小,结果偏低。

答案:A

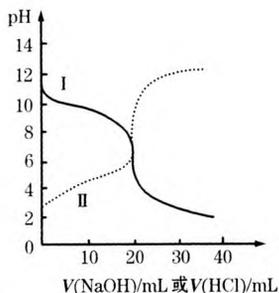
【归纳总结】(1)滴定终点的判断: i. 如果滴定终点时溶液由有色变无色,强调“半分钟内不变色”,不能描述为“半分钟内溶液不褪色”。 ii. 常见几种滴定终点时溶液的颜色变化:用盐酸标准溶液滴定含酚酞的氢氧化钠溶液,终点标志是粉红色刚好变无色,且半分钟内不变色;用标准氢氧化钠溶液滴定含酚酞的盐酸,终点标志是溶液刚好变粉红色,且半分钟内不褪色。

(2)中和滴定实验的常见易错点: i. 酸碱中和滴定实验中,滴定管要用待装标准溶液润洗,但是,锥形瓶不能用待测液润洗,否则测得结果会偏高。 ii. 酸碱中和滴定实验中指示剂的选择依据是滴定终点时溶液的 pH。若强酸与强碱滴定,则可以选择酚酞或甲基橙作指示剂;若强酸滴定弱碱,则选择甲基橙作指示剂;若强碱滴定弱酸,则选择酚酞作指示剂。 iii. 分析仰视、俯视读数造成的误差,要区别量筒和滴定管,二者结构不同。量筒的大刻度在上,小刻度在下;而滴定管的“0”刻度在上,大刻度在下。例如,仰视读取量筒中液体的体积时,读数小于实际体积,而仰视读取滴定管中液体的体积时,读数大于实际体积。 iv. 水电离的 $c(\text{H}^+)$ 和溶

液中的 $c(\text{H}^+)$ 。溶液中氢离子来自酸的电离和水的电离,酸电离的 $c(\text{H}^+)$ 越大,水电离的 $c(\text{H}^+)$ 越小。

题型4 酸碱中和滴定与图像

例4. 常温下,取浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的HX溶液和ROH溶液各20 mL,分别用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH溶液、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸进行滴定。滴定过程中pH随滴加溶液的体积变化关系如下图所示。下列说法不正确的是()



A. 曲线II表示HX溶液中滴加NaOH溶液

B. 滴定过程中,两种溶液中水电离的 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^+)$ 均逐渐增大

C. 滴定前, HX溶液中存在 $c(\text{HX}) > c(\text{H}^+) > c(\text{X}^-) > c(\text{OH}^-)$, ROH溶液中存在 $c(\text{ROH}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{R}^+) > c(\text{H}^+)$

D. 曲线I: 滴定至10 mL时存在 $2[c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-)] = c(\text{ROH}) - c(\text{R}^+)$

解析: A项,开始时,曲线II的 $\text{pH} < 7$,它代表酸溶液; B项,在酸或碱溶液中水电离都受到抑制,随着氢氧化钠溶液或盐酸的不断滴加,水的电离程度逐渐增大,当 $V = 20 \text{ mL}$ 时水的电离程度达到最大值,继续滴定($V > 20 \text{ mL}$)时水的电离又受到抑制,即随着滴定的进行, $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 先逐渐增大,后逐渐减小; C项,从开始时的pH看, HX、ROH都是弱电解质,只极少部分电离; D项, $V = 10 \text{ mL}$ 时,溶液中溶质是ROH、RCl,且二者浓度相等,由物料守恒得 $c(\text{ROH}) + c(\text{R}^+) = 2c(\text{Cl}^-)$,由电荷守恒得 $c(\text{H}^+) + c(\text{R}^+) = c(\text{OH}^-) + c(\text{Cl}^-)$,两式整合得 $2[c(\text{H}^+) - c(\text{OH}^-)] = c(\text{ROH}) - c(\text{R}^+)$ 。

答案: B

【方法点拨】要理解“酸碱中和滴定图像”须抓住以下几点: (1) 滴定前溶液的pH。通过滴定前pH和溶液浓度可以判断强酸(或强碱)、弱酸(或弱碱)。 (2) 滴定过程中的变化曲线。特别是酸或碱中和一半时对应溶液的pH,完全中和时溶液的pH。 (3) $\text{pH} = 7$ 时,由 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 和电荷守恒式引出离子浓度的大小关系式。

题型5 氧化还原滴定

例5. 磷酸铁($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 难溶于水的米白色固体)可用于生成药物、食品添加剂和锂离子电池的正极材料,实验室可通过下列实验制备磷酸铁。

(1) 称取一定量已除去油污的废铁屑,加入稍过量的稀硫酸,加热、搅拌,反应一段时间后过滤,反应加热的目的是_____。

(2) 向滤液中加入一定量 H_2O_2 氧化 Fe^{2+} 。为确定加入 H_2O_2 的量,需先用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定滤液中的 Fe^{2+} ,离子方程式如下:

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$$

①在向滴定管注入 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液前,滴定管需要检漏、_____和_____。

②若滴定 $x \text{ mL}$ 滤液中的 Fe^{2+} ,消耗 $a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液 $b \text{ mL}$,则滤液中 $c(\text{Fe}^{2+}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

③为使滤液中的 Fe^{2+} 完全被 H_2O_2 氧化,下列实验条件控制正确的是_____ (填字母)。

- A. 加入适当过量的 H_2O_2 溶液
- B. 缓慢滴加 H_2O_2 溶液并搅拌
- C. 加热,使反应在较高温度下进行
- D. 用氨水调节 $\text{pH} = 7$

(3) 将一定量的 Na_2HPO_4 溶液(溶液显碱性)加入含有 Fe^{3+} 的溶液中,搅拌、过滤、洗涤、干燥得到 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。若反应得到的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 固体呈棕黄色,则磷酸铁中混有的杂质可能为_____。

解析: 本题考查化学实验,涉及物质的制

备、氧化还原滴定以及操作步骤的补充和化学计算。(1)加热的目的是提高铁与稀硫酸的反应速率。(2)①使用滴定管包括检漏、用蒸馏水洗涤、用标准溶液润洗、装标准溶液、调整液面不超过“0”刻度等操作步骤。②根据电子守恒知, $x \text{ mL} \times c(\text{Fe}^{2+}) \times 1 = a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times b \text{ mL} \times 6$, 则 $c(\text{Fe}^{2+}) = \frac{6ab}{x} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。③A项, $2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$, 向溶液中加入过量 H_2O_2 溶液, 使 Fe^{2+} 全部转化成 Fe^{3+} ; B项, 缓慢滴加 H_2O_2 溶液, 使 H_2O_2 充分反应, 提高其利用率, 搅拌能加快反应, 使 Fe^{2+} 充分被氧化; C项, 温度较高时, H_2O_2 分解, 消耗 H_2O_2 溶液的量增多, Fe^{3+} 在较高温下水解, 产生副产物; D项, Fe^{3+} 在 $\text{pH}=4$ 时已完全沉淀成氢氧化铁, 加入氨水调至中性, 会产生氢氧化铁, 制备实验失败。(3) Na_2HPO_4 在水中以水解为主, $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$; 电离为次, $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$ 。加入含有铁离子的溶液, 生成难溶磷酸铁, 促进磷酸氢根离子电离。所以, 向硫酸铁溶液中加入磷酸氢二钠溶液发生的反应有: $\text{Fe}^{3+} + \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow + \text{H}^+$ (主); $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ (次)。磷酸铁晶体为米

白色, 而氢氧化铁呈红褐色, 则产品中若混有氢氧化铁, 会显棕黄色。

答案: (1) 加快反应速率

(2) ①用蒸馏水洗净 用重铬酸钾标准溶液润洗 2~3 次 ② $\frac{6ab}{x}$ ③ AB

(3) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (或氢氧化铁)

【归纳总结】(1) 实验中, 为了提高化学反应速率, 一般采用加热的方法。但是, 温度过高, 会减小气体溶解度, 使不稳定的反应物分解(如 H_2O_2), 使不稳定原料逸出(如浓氨水)以及引发副反应发生(例如, 温度高, 氯气能将 I_2 氧化成 HIO_3)。所以, 要控制好适合的温度。

(2) 酸式盐的酸碱性: 呈酸性的有 NaHSO_4 、 NaHSO_3 、 NaH_2PO_4 、 NaHC_2O_4 等; 呈碱性的有 NaHS 、 NaHCO_3 、 Na_2HPO_4 等。

(3) 磷酸盐的溶解性: 第一类, 钾、钠、铵的磷酸盐、磷酸一氢盐、磷酸二氢盐都易溶于水; 第二类, 所有磷酸二氢盐都溶于水, 如磷酸二氢钙、磷酸二氢镁等; 第三类, +3 价、+2 价阳离子(如 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+}) 的磷酸盐、磷酸一氢盐难溶于水, 如 NH_4MgPO_4 、 FeHPO_4 、 FePO_4 、 AlPO_4 等难溶于水。

声明: 本刊选用了部分国内外图文, 为了更好地维护著作权权益, 敬请与本刊联系, 以便及时奉寄稿酬。

《中学生学习报》社有限公司