

例谈高考中的滴定法

黑龙江省大庆实验中学 163316 刘 鹏

滴定分析法和重量分析法是化学分析中主要的定量分析方法。重量分析法在以往的高考试题中屡有出现,而滴定分析法则近年高考试题的热点。常见的几种滴定类型如酸碱中和滴定、氧化还原滴定、沉淀滴定、络合滴定在试卷中均有所体现;常见的几种滴定方式如直接滴定法、返滴定法、置换滴定法等,在试题中亦均有体现。考察的内容主要有:指示剂的选择、滴定终点的判断、滴定操作的方法、步骤、仪器的选择、滴定数据的处理、计算以及滴定误差的分析等。

一、直接滴定法

直接滴定法就是直接采用标准溶液对试样溶液进行滴定。这是最常用和最基本的滴定方式,简单、快速,引入的误差较小。

1. 酸碱中和滴定

例 1 实验室常用 MnO_2 与浓盐酸反应制备 Cl_2 (反应装置如图 1 所示)。

(1) 制备实验开始时,先检查装置气密性,接下来的操作依次是 _____ (填序号)。

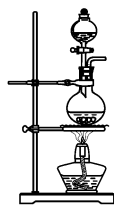


图 1

- A. 往烧瓶中加入 MnO_2 粉末
- B. 加热
- C. 往烧瓶中加入浓盐酸

(2) 制备反应会因盐酸浓度下降而停止。为测定反应残余液中盐酸的浓度,探究小组同学提出下列实验方案:

甲方案:与足量 $AgNO_3$ 溶液反应,称量生成的 $AgCl$ 质量。

乙方案:采用酸碱中和滴定法测定。

丙方案:与已知量 $CaCO_3$ (过量) 反应,称量剩余的 $CaCO_3$ 质量。

丁方案:与足量 Zn 反应,测量生成的 H_2 体积。

继而进行下列判断和实验:

- ① 判定甲方案不可行,理由是 _____。
- ② 进行乙方案实验:准确量取残余清液稀释一定的倍数后作为试样。a. 量取试样 20.00 mL,用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $NaOH$ 标准溶液滴定,消耗

22.00 mL,该次滴定测得试样中盐酸浓度为 _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; b. 平行滴定后获得实验结果。

③ 判断丙方案的实验结果 _____ (填“偏大”、“偏小”或“准确”): [已知: $K_{sp}(CaCO_3) = 2.8 \times 10^{-9}$ 、 $K_{sp}(MnCO_3) = 2.3 \times 10^{-11}$]

④ 进行丁方案实验:装置如图 2 (夹持器具已略去)。

a. 使 Y 形管中的残余清液与锌粒反应的正确操作是将 _____ 转移到 _____ 中。

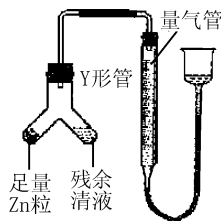


图 2

b. 反应完毕,每间隔 1 分钟读取气体体积、气体体积逐

渐减小,直至不变。气体体积逐次减小的原因是 _____ (排除仪器和实验操作的影响因素)。

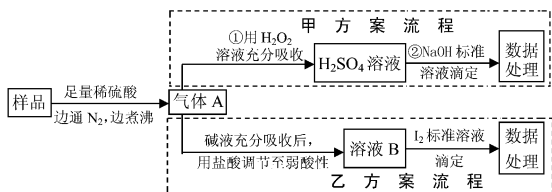
解析 (1) 加药顺序一般是先加入固体药品,再加入液体药品,最后再加热。则依次顺序是 ACB。(2) ① 加入足量的硝酸银溶液只能求出氯离子的浓度,而不能求出剩余盐酸的浓度(因溶液中还有氯化锰)。② 由 $C_{HCl} V_{HCl} = C_{NaOH} V_{NaOH}$ 可得出盐酸的浓度为 0.1100 mol/L ,这是简单的中和滴定计算。③ 根据题意碳酸锰的 K_{sp} 比碳酸钙小,其中有部分碳酸钙与锰离子反应转化成碳酸锰沉淀,而碳酸锰的相对分子质量较碳酸钙大,因而称量剩余的固体质量会偏大,据此计算反应的碳酸钙固体减少,消耗的盐酸随之偏小,实验结果偏小。④ 使 Zn 粒进入残余清液中让其发生反应,这样残余清液就可以充分反应;如果反过来,残余清液不可能全部转移到左边。反应完毕时,相同时间内则气体体积减少,又排除了其它影响因素,只能从气体本身角度思考,联想到该反应是放热的,就可能想到气体未冷却了。

该实验题总体比较基础简单,主要考察化学实验基础知识。其中第(2)问的②实验采用直接滴定法进行滴定,考察酸碱中和滴定的简单数据处理、计算。

答案: (1) ACB; (2) ① 残余清液中 $c(Cl^-) > c(H^+)$; ② 0.1100 ; ③ 偏小; ④ a. Zn 粒 残余清液(按顺序写出两项) b. 装置内气体尚未冷却至室温。

2. 氧化还原滴定

例 2 亚硫酸盐是一种常见食品添加剂。为检验某食品中亚硫酸盐含量(通常 1 kg 样品中含 SO₂ 的质量计)某研究小组设计了以下两种实验流程:



(1) 气体 A 的主要成分是 _____, 为防止煮沸时发生暴沸, 必须先向烧瓶中加入 _____; 通入 N₂ 的目的是 _____。(2) 写出甲方案第①步反应的离子方程式 _____。(3) 甲方案第②步滴定前, 滴定管需用 NaOH 标准溶液润洗, 其操作方法是 _____。(4) 若用盐酸代替稀硫酸处理样品, 则按乙方案实验测定的结果 _____(填“偏高”、“偏低”或“无影响”)。(5) 若取样品 w g, 按乙方案测得消耗 $0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ I₂ 溶液 V mL, 则 1 kg 样品中含 SO₂ 的质量是 _____ g(用含 w 、 V 的代数式表示)。

解析 (1) 样品中亚硫酸盐与稀硫酸作用生成 SO₂, 通入 N₂ 可将生成的 SO₂ 全部赶出, 因此气体 A 的主要成分为 SO₂、N₂; 为防止暴沸, 可向烧瓶中加入沸石或碎瓷片。(2) SO₂ 可被 H₂O₂ 氧化得到 H₂SO₄, 因此反应的离子方程式是 $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ 。(3) 润洗滴定管的方法是: 向滴定管注入少量待装液体, 倾斜转动滴定管, 使待装液体浸过滴定管全部内壁, 然后从滴定管尖嘴放出液体, 重复操作 2 次~3 次。(4) 若用盐酸代替硫酸, 不会影响 SO₂ 的吸收, 对测定结果无影响。(5) 在方案乙中用 I₂ 滴定的过程中发生的反应为: $\text{SO}_3^{2-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{I}^-$ 。根据滴定过程中 I₂ 的用量可知 w g 样品中 $m(\text{SO}_2) = 6.4 \times 10^{-4} V$ g。故 1 kg 样品中含有的质量为 $6.4 \times 10^{-4} V \text{ g} \div w \text{ g} \times 1000 \text{ g} = 0.64V/w \text{ g}$ 。

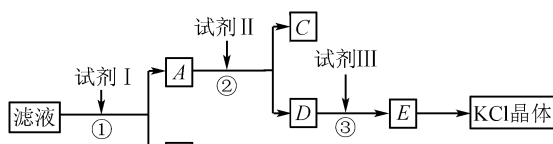
本题第(3)问考察滴定管的润洗方法, 意在考察学生是否真的做过实验, 从而引导学生真正动手做实验, 而不是单纯听老师讲实验或看老师在黑板上画实验, 对中学教学有很好的指导作用。

本题第(5)问实验采用直接滴定法进行滴定分析, 考察了氧化还原滴定的数据处理、计算。

答案: (1) SO₂ 和 N₂ 碎瓷片(或沸石) 将生成的 SO₂ 全部赶出。(2) $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ 。(3) 在碱式滴定管中加入 1 mL~2 mL 标准 NaOH 溶液, 倾斜转动滴定管, 让 NaOH 溶液浸过滴定管内壁, 然后从滴定管尖嘴放出液体, 重复操作 2 次~3 次。(4) 无影响。(5) $0.64V/w$ 。

3. 沉淀滴定

例 3 氯化钾样品中含有少量碳酸钾、硫酸钾和不溶于水的杂质。为了提纯氯化钾, 先将样品溶于适量水中, 充分搅拌后过滤, 再将滤液按下图所示步骤进行操作。



回答下列问题: (1) 起始滤液的 pH _____ 7(填“大于”、“小于”或“等于”), 其原因是 _____。(2) 试剂 I 的化学式为 _____, ①中发生反应的离子方程式为 _____。(3) 试剂 II 的化学式为 _____, ②中加入试剂 II 的目的是 _____。(4) 试剂 III 的名称是 _____, ③中发生反应的离子方程式为 _____。(5) 某同学称取提纯的产品 0.7759 g, 溶解后定容在 100 mL 容量瓶中, 每次取 25.00 mL 溶液, 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸银标准溶液滴定, 三次滴定消耗标准溶液的平均体积为 25.62 mL, 该产品的纯度为 _____。(列式并计算)

解析 (1) 起始滤液中含有碳酸钾, 碳酸根水解呈碱性, 故溶液的 pH 大于 7; (2) 要除掉杂质离子硫酸根和碳酸根, 应加入过量的钡离子如氯化钡; (3) 要除掉多余的钡离子, 要加入碳酸钾; (4) 要除掉多余的碳酸根, 要滴加适量的盐酸; (5) 计算样品的纯度: 根据 $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ = \text{AgCl}$, 由滴定时 Ag⁺ 的消耗量求出 Cl⁻ 的量, 进而求出 KCl 的质量, 再求该产品的纯度。计算时应注意 0.7759 g 样品配成 100 mL 溶液, 每次只取 25 mL。

本题第(5)问考察了用沉淀法直接滴定的简单计算。

答案: (1) 大于 碳酸根离子水解呈碱性
 (2) BaCl₂ $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4 \downarrow$
 $\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{BaCO}_3 \downarrow$
 (3) K₂CO₃ 除去多余的钡离子
 (4) 盐酸 $2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$

$$(5) 0.02562 \text{ L} \times 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 74.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 4 / 0.7759 \text{ g} = 0.9840 \times 100\% = 98.40\%$$

二、返滴定法

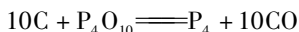
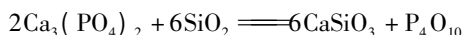
返滴定法就是先加入一定量且过量的标准溶液,待其与被测物质完全反应后再用另一种滴定剂滴定剩余的标准溶液,从而计算被测物质的量,因而返滴定法又称为剩余量滴定法。若滴定反应速率缓慢,滴定固体物质反应不能立即完成或者没有合适的指示剂时,可采用返滴定法进行滴定。

例 4 (2011 年福建理综化学部分 23 - I)

I. 磷、硫元素的单质和化合物应用广泛。

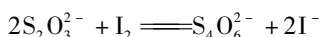
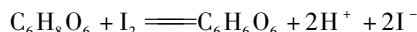
(1) 磷元素的原子结构示意图是_____。

(2) 磷酸钙与焦炭、石英砂混合,在电炉中加热到 1500℃ 生成白磷,反应为:



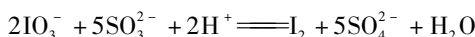
每生成 1 mol P₄ 时就有_____ mol 电子发生转移。

(3) 硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃) 是常用的还原剂。在维生素 C(化学式 C₆H₈O₆) 的水溶液中加入过量 I₂ 溶液,使维生素 C 完全氧化,剩余的 I₂ 用 Na₂S₂O₃ 溶液滴定,可测定溶液中维生素 C 的含量。发生的反应为:



在一定体积的某维生素 C 溶液中加入 a mol · L⁻¹ I₂ 溶液 V₁ mL 充分反应后,用 Na₂S₂O₃ 溶液滴定剩余的 I₂,消耗 b mol · L⁻¹ Na₂S₂O₃ 溶液 V₂ mL。该溶液中维生素 C 的物质的量是_____ mol。

(4) 在酸性溶液中,碘酸钾(KIO₃) 和亚硫酸钠可发生如下反应:

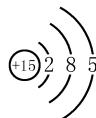


生成的碘可以用淀粉溶液检验,根据反应溶液出现蓝色所需的时间来衡量该反应的速率。某同学设计实验如下表所示:

	0.01 mol · L ⁻¹ KIO ₃ 酸性溶液(含淀粉)的体积/mL	0.01 mol · L ⁻¹ Na ₂ SO ₃ 溶液的体积/mL	H ₂ O 的体积/mL	实验温度 /℃	溶液出现蓝色时所需时间/s
实验 1	5	V ₁	35	25	
实验 2	5	5	40	25	
实验 3	5	5	V ₂	0	

该实验的目的是_____;表中 V₂ = _____ mL。

解析 (1) P 原子的结构示意图为:



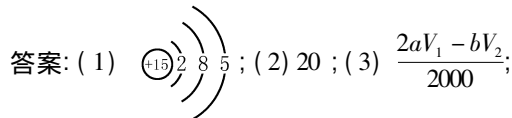
(2) 每生成 1 mol P₄ 时, P 由 +5 价变成 0 价,电子转移为 5 × 4 = 20 或 C 化合价由 0 价变成 +2 价,电子转移为 2 × 10 = 20; (3) 已知用 Na₂S₂O₃ 溶液滴定剩余的 I₂ 时,消耗 n(Na₂S₂O₃) = $\frac{bV_2}{2000}$ mol; 与其反应的 I₂ 为 $\frac{bV_2}{2000}$ mol 在维生素 C 中

共加入 I₂ 为 $\frac{aV_1}{1000}$ mol, 则与维生素 C 反应的 I₂ 为

$$\frac{aV_1}{1000} \text{ mol} - \frac{bV_2}{2000} \text{ mol} = \frac{2aV_1 - bV_2}{2000} \text{ mol}$$

即维生素 C 的物质的量是 $\frac{2aV_1 - bV_2}{2000}$ mol; (4) 由实验 2 可以看出混合液的总体积为 50 mL, V₁ 为 10 mL, V₂ 为 40 mL, 实验 1 和实验 2 可知, 实验目的是探究该反应速率与亚硫酸钠溶液浓度的关系; 实验 2 和实验 3 可知, 实验目的是探究该反应速率与温度的关系。

本题第 (3) 问采用返滴定法进行滴定分析, 考察氧化还原滴定中返滴定法的数据处理、计算。



(4) 探究该反应速率与温度、亚硫酸钠浓度的关系。

三、置换滴定法

置换滴定法是先加入适当的试剂与待测组分定量反应,生成另一种可滴定的物质,再利用标准溶液滴定反应产物,然后由滴定剂的消耗量,反应生成的物质与待测组分等物质的量的关系计算出待测组分的含量。

这种滴定方式主要用于因滴定反应没有定量关系或伴有副反应而无法直接滴定的测定。例如,用 K₂Cr₂O₇ 标定 Na₂S₂O₃ 溶液的浓度时,就是以一定量的 K₂Cr₂O₇ 在酸性溶液中与过量的 KI 作用,析出相当量的 I₂,以淀粉为指示剂,用 Na₂S₂O₃ 溶液滴定析出的 I₂,进而求得 Na₂S₂O₃ 溶液的浓度。

例题略。

(收稿日期: 2015 - 06 - 27)