中和滴定误差分析

李新武
（湖北汉川市第三中学　431603）

摘　要　酸碱中和滴定是新编人教版必修高二化学教材涉及定量分析的重点内容。相关滴定误差的分析是本节重难点之一。由于造成滴定误差的原因种类繁多，给教学双方的教与学形成巨大困扰。本文以行之有效的方法对滴定误差作了系统的分析总结。

关键词　中和滴定　误差分析　定量分析　酸碱中和

酸碱中和滴定是新编人教版必修高二化学教材[1]涉及定量分析的重点内容。相关滴定误差的分析是本节重难点之一。由于中和滴定实验涉及标准液配制、滴定管使用、中和滴定指示剂的正确选择、滴定终点的准确判断以及滴定操作时正滴（正滴：用锥形瓶装混加指示剂的待测液，通过滴定管滴加标准液的滴定操作）与反滴（反滴：用锥形瓶装混加指示剂的标准液，通过滴定管滴加待测液的滴定操作）的运用等诸多方面，给中和滴定的误差分析问题的呈现方式带来不少变化，造成教学双方的巨大困扰。

1　造成滴定误差的种类

从来源来看，中和滴定误差的产生主要有以下几方面，见图1。

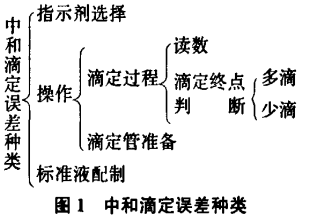

图1　中和滴定误差种类

2　滴定误差的分析

总体说来，以一元酸碱为例，恰好反应时，有如下关系：

$$c'=\frac{cV}{V'}$$

其中，c'为待测液的物质的量浓度，V'为待测液体积，c为标准液的物质的量浓度，V为标准液体积。

在进行误差分析时，通常针对所求c'，假定c、V、V' 3者中在2个量准确前提下讨论另一个量的测得值与真实值的偏差对所求c'的影响。这样，上述误差就其作用效果来看可归结为2类：一类导致液体体积（V'或V）误差（除标准液配制所形成误差外），另一类导致标准液的物质的量浓度误差（标准液配制所形成误差）。由于滴定操作涉及正滴与反滴的不同运用，从整体考虑，可以将出现体积误差的液体体积称为$V_{用}$，先根据情况判断$V_{用}$误差大小，再结合对象（属于V'或V）代入公式考察对待测液物质的量浓度c'的影响。如误差类型为滴定液体积$V_{用}$偏小，则：①若$V_{用}$类型为属于V'，则结果c'偏大；②若$V_{用}$类型为属于V，则结果c'偏小（误差类型为滴定液体积$V_{用}$偏大时依此同样分析）。具体情况如下。

2.1　指示剂的选择

应根据不同的反应类型选择合理指示剂（表1）。

表1　中和滴定反应类型与指示剂的选择

反应类型	生成盐溶液酸碱性	应选指示剂
强酸与强碱	中性	甲基橙、甲基红、酚酞
强酸与弱碱	酸性	甲基橙、甲基红
强碱与弱酸	碱性	酚酞

指示剂选择错误主要涉及强酸与弱碱的反应以及强碱与弱酸的反应，见表2。

表2　中和滴定指示剂的误用与误差分析

反应类型	误用指示剂	误差分析	
		滴定操作	滴定液体积（$V_{用}$）
强酸与弱碱	酚酞	酸定碱*	偏小
		碱定酸	偏大
强碱与弱酸	甲基橙、甲基红	酸定碱	偏大
		碱定酸	偏小

*注："酸定碱"指用锥形瓶装碱液（混加指示剂），通过滴定管滴加酸液的滴定操作。"碱定酸"指用锥形瓶装酸液（混加指示剂），通过滴定管滴加碱液的滴定操作。

2.2　操作

2.2.1　滴定管准备

滴定管使用前应查漏、洗涤并用所装液润洗，再注入所装液、调零。滴定管取用液体体积（$V_{用}$）为该滴定管滴液前后2次读数之差，即：$V_{用}=V_{后}-V_{前}$。滴定管尖端处有气泡使得该次读数偏小，滴定管尖端外有液滴悬挂使得该次读数偏大，滴定管水洗后未用所装液润洗使得滴定管取用液体体积（$V_{用}$）偏大。滴定管准备常见错误操作类型与误差分析如表3。

万方数据

表 3 滴定管准备错误操作类型与误差分析

序号	错误操作类型	误差分析	
		错误操作方式	滴定液体积($V_{用}$)
1	滴定管尖端处有气泡	滴液前无,滴液后有	偏小
		滴液前有,滴液后无	偏大
2	滴定管尖端外有液滴悬挂	滴液前无,滴液后有	偏大
		滴液前有,滴液后无	偏小
3	滴定管水洗后未用所装液润洗	/	偏大

2.2.2 滴定过程

2.2.2.1 读数

滴定管读数时应平视,眼睛、刻度、滴定管内液体凹液面最低处应在同一条水平线上。俯视时该次读数偏小,仰视时该次读数偏大(滴定管小刻度在上,大刻度在下,注意与量筒区别)。

表 4 滴定管读数误差类型与误差分析

序号	读数误差类型	误差分析	
		读数错误方式	滴定液体积($V_{用}$)
1	末读错误	初读准,末读俯视	偏小
		初读准,末读仰视	偏大
2	初读错误	初读俯视,末读准	偏大
		初读仰视,末读准	偏小
3	初读、末读皆错误	初读俯视,末读仰视	偏大
		初读仰视,末读俯视	偏小

2.2.2.2 多滴

滴定操作时因滴定终点判断错误(如碱定酸时,以酚酞为指示剂,边滴边摇动。加 1 滴变红,保持 1 min 以上)导致滴定液使用量偏多为多滴。此外,锥形瓶用所装液润洗,滴定操作中锥形瓶摇动时滴定液落在瓶外,读数方法正确而滴定达终点时滴定液管尖端有液滴悬挂等同此例。

表 5 滴定过程中多滴误差类型与误差分析

序号	多滴误差类型	滴定液体积($V_{用}$)
1	碱定酸时,以酚酞为指示剂,边滴边摇动。加 1 滴变红,保持 1 min 以上	偏大
2	锥形瓶用所装液润洗	偏大
3	滴定操作中锥形瓶摇动时滴定液落在瓶外	偏大
4	读数方法正确而滴定达终点时滴定液管尖端有液滴悬挂	偏大

2.2.2.3 少滴

滴定操作时因滴定终点判断错误(如酸定碱时,以酚酞为指示剂,滴时无摇动,加 1 滴变无色)导致滴定液使用量偏少为少滴。碱定酸时,以酚酞为指示剂,边滴边摇动,加 1 滴变红,不到半分钟褪色等亦为少滴。

表 6 滴定过程中少滴误差类型与误差分析

序号	少滴误差类型类型	滴定液体积($V_{用}$)
1	碱定酸时,以酚酞为指示剂,边滴边摇动。加 1 滴变红,不到半分钟褪色	偏小
2	酸定碱时,以酚酞为指示剂,滴时无摇动,加 1 滴变无色	偏小
3	滴定操作中锥形瓶摇动时锥形瓶中液体溅落瓶外	偏小
4	碱定酸时,以酚酞为指示剂,滴时无摇动,加 1 滴变红	偏小

2.3 标准液配制

中和滴定时所使用的标准液浓度准确与否亦影响测定结果。从形成误差的来源来分析,导致标准液浓度出现误差的原因主要为 2 类:一类是配制时操作不当引起的误差(参考一定物质的量浓度溶液的配制);另一类是选作配制标准液的药品含杂(特别是称取一定质量固体药品配制标准液时)。

当配制标准液的固体药品含杂时,可以从每克纯物质(药品或杂质)消耗反应物的物质的量来考察实际配制的溶液浓度($c_{配}$)与要求使用标准液浓度($c_{标}$)的偏差,进而分析此类误差对待测液物质的量浓度 c' 的影响(见表 7)。如 $c_{配}<c_{标}$,则 c 偏大(代入公式计算的是 $c_{标}$),c' 偏大。

小结:本文依据对中和滴定误差来源的细致考察,在合理划定误差种类的基础上,以行之有效的方法对滴定误差作了系统的分析总结。其中 $V_{用}$ 和 $c_{配}$ 的误差分析是基础,$V_{用}$ 与 V' 或 V 的联系以及 $c_{配}$ 与 $c_{标}$ 的关系是关键。

表 7 标准液配制误差类型(含杂 NaOH 配制标准液测定 HCl 浓度)与误差分析

序号	配制药品(括号内为杂质)	每克纯物质消耗反应物的物质的量/mol	$c_{配}$与$c_{标}$比较	误差分析	
				c	c'
1	NaOH	1/40 *	$c_{配}=c_{标}$	准确	准确
2	NaOH(Na_2O)	1/31	$c_{配}>c_{标}$	偏小	偏小
3	NaOH(Na_2CO_3)	1/53	$c_{配}<c_{标}$	偏大	偏大
4	NaOH(Na_2SO_4)	1/∞	$c_{配}<c_{标}$	偏大	偏大

* 注:表中"每克纯物质消耗反应物的物质的量"指每克纯物质(NaOH 或杂质)消耗反应物的物质的量。其中,标"*"数据是 NaOH 耗量,其余为杂质耗量。

参 考 文 献

[1] 人民教育出版社化学室. 化学(第二册必修加选修). 第 2 版. 北京:人民教育出版社,2007:60—63

万方数据