

## 实验专题复习——滴定实验相关

### 【重点内容播报】

- 一、酸碱中和滴定
- 二、氧化还原滴定
- 三、沉淀滴定

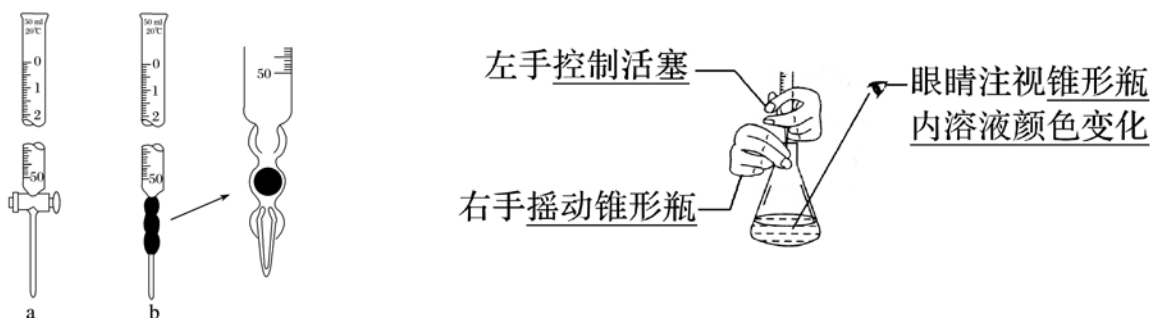
### 【教学环节】

#### 一、酸碱中和滴定——关键：两液一剂

1. 概念：依据酸碱中和反应，用已知浓度的酸(或碱)来测定未知浓度的碱(或酸)的方法。
2. 原理：在中和反应中，酸提供的  $H^+$  与碱提供的  $OH^-$  的物质的量相等，例： $NaOH+HCl=NaCl+H_2O$

$$c(H^+) \cdot V_{酸} = c(OH^-) \cdot V_{碱}, \text{ 则 } c(H^+) = \frac{c(OH^-) \cdot V_{碱}}{V_{酸}} \text{ 或 } c(OH^-) = \frac{c(H^+) \cdot V_{酸}}{V_{碱}}$$

#### 3. 仪器及试剂：



注意：

1) a 是酸式滴定管，仪器 b 是碱式滴定管。精确度：0.01 mL。

- ①酸式滴定管：盛装酸性、氧化性、有机试剂；
- ②碱式滴定管：盛装碱性试剂；
- ③聚四氟乙烯滴定管：酸碱通用；
- ④棕色滴定管：见光分解，如：硝酸银、高锰酸钾、碘液。

2) 滴定管的使用方法：

- ①检查仪器：使用滴定管前，先要检查活塞是否漏水；
- ②润洗仪器：在加入酸、碱之前，洁净的酸式滴定管和碱式滴定管要分别用所要盛装的酸、碱润洗 2~3 次；
- ③加入反应液：分别将酸、碱加到相应酸式滴定管和碱式滴定管中，使液面位于滴定管“0”刻度以上 2~3 mL 处，并将滴定管垂直固定在滴定管夹上；
- ④调节起始读数：在滴定管下放一烧杯，调节活塞，使滴定管尖嘴部分充满反应液，并使液面处于“0”刻度，准确记录读数；
- ⑤放出反应液：根据实验需要从滴定管中逐滴放出一定量的反应液。

3) 主要试剂：①待测液；②标准液；③指示剂

【典例 1】用标准  $AgNO_3$  溶液滴定海水，测定其中氯离子的浓度，需要棕色滴定管、锥形瓶 ( )

答：√

分析：因为  $AgNO_3$  溶液见光易分解，滴定时，应放在酸式棕色滴定管中。

【典例 2】高锰酸钾固体保存在带橡胶塞的棕色广口瓶中 ( )

答：×

分析：高锰酸钾有强氧化性会氧化腐蚀橡胶塞，应使用玻璃塞。

【典例 3】容量瓶、滴定管、分液漏斗使用前均需要检验是否漏水 ( )

答：√

分析：具有磨口玻璃塞或玻璃活塞的仪器使用前需要查漏，如容量瓶、滴定管、分液漏斗在使用之前必须先检查是否漏液。

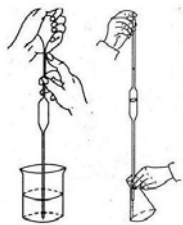
【典例 4】(1)  $KMnO_4$  常作氧化还原滴定的氧化剂，滴定时应将  $KMnO_4$  溶液加入\_\_\_\_(填“酸式”或“碱式”)滴定管中；

在规格为 50.00mL 的滴定管中，若  $KMnO_4$  溶液起始读数为 15.00mL，此时滴定管中  $KMnO_4$  溶液的实际体积为\_\_\_\_(填标号)。

A. 15.00mL B. 35.00mL C. 大于 35.00mL D. 小于 15.00mL

答：酸式 C

分析： $\text{KMnO}_4$  溶液具有强氧化性，会腐蚀橡胶，因此滴定时应将  $\text{KMnO}_4$  溶液加入酸式滴定管中；滴定管的“0”刻度在上，若  $\text{KMnO}_4$  溶液起始读数为 15.00mL，则规格为 50.00mL 的滴定管中  $\text{KMnO}_4$  溶液的实际体积大于  $(50.00-15.00)\text{mL}$ ，即大于 35.00mL。



【拓展】——移液管

4.指示剂:

指示剂	变色范围(颜色与 pH 的关系)		
石蕊	<5.0 红色	5.0~8.0 紫色	>8.0 蓝色
酚酞	<8.2 无色	8.2~10.0 浅红色	>10.0 红色
甲基橙	<3.1 红色	3.1~4.4 橙色	>4.4 黄色

—— “五八同城”  
—— “爸爱依琳”  
—— “山药丝丝”

【典例 5】用 NaOH 溶液滴定白醋，使用酚酞作指示剂，溶液颜色恰好由无色变为浅红色，且半分钟内不褪色时为滴定终点。( )

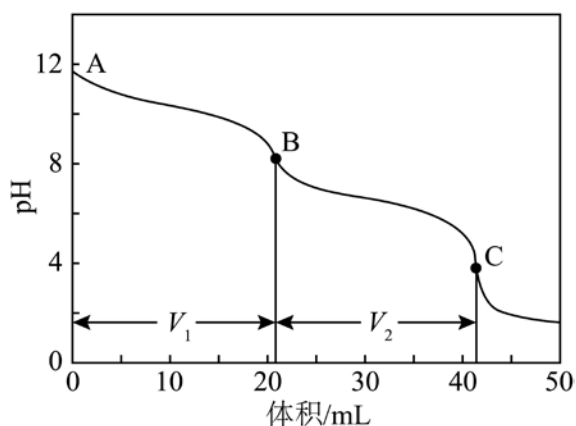
答：√

【典例 6】①用  $0.1032 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 标准溶液滴定未知浓度的醋酸溶液，选择的指示剂是\_\_\_\_(填“甲基橙”或“酚酞”)。若滴定终点读数时俯视刻度，所测醋酸溶液浓度将\_\_\_\_(填“偏大”“偏小”或“无影响”)。

答：酚酞 偏小

【典例 7】 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  含量的测定

实验小组使用滴定法测定了产品成分。滴定过程中溶液的 pH 随滴加盐酸体积变化的曲线如图所示。



(3)进行第一段滴定选用酚酞作指示剂，第二段滴定选用甲基橙作指示剂。第二滴定终点前后颜色变化为由\_\_\_\_色变为\_\_\_\_色

答：黄 橙

分析：到达第二个滴定终点时发生的反应为  $\text{NaHCO}_3+\text{HCl}=\text{NaCl}+\text{CO}_2\uparrow+\text{H}_2\text{O}$ ，终点的实验现象为溶液由黄色变为橙色，且 30s 内不恢复。

5.滴定实验操作:

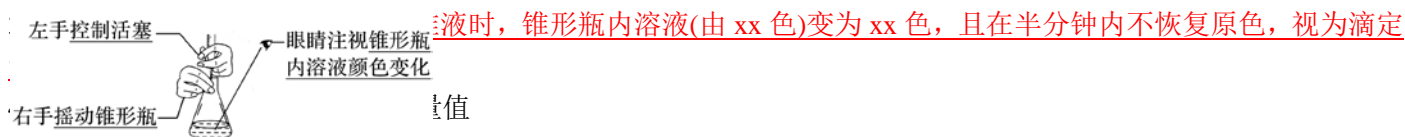
### 1) 滴定前准备：配置溶液

①固体：托盘天平 0.1g；分析天平 0.0001g

②标准液：滴定管→检漏→洗涤→润洗→装标准液→排气泡→调液面→记录

③待测液：锥形瓶→洗涤→用滴定管或移液管取待测液加入锥形瓶→加指示剂

### 2) 滴定：



【典例 8】现使用酸碱中和滴定法测定市售白醋的总酸量(g/100mL)。

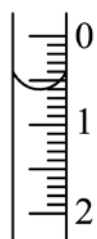
### I. 实验步骤

(1)用\_\_\_\_\_(填仪器名称，下同)量取 10.00mL 食用白醋，在烧杯中用水稀释后转移到 100mL\_\_\_\_\_中定容，摇匀即得待测白醋溶液。

(2)若在室温下，用 0.1000mol/L NaOH 溶液滴定该醋酸溶液，本实验可选的指示剂可以是\_\_\_\_\_(填序号)。

- A. 甲基橙      B. 酚酞      C. 石蕊      D. 百里酚酞(pH 变色范围 9.4-10.6)

(3)读取盛装 0.1000mol·L<sup>-1</sup>NaOH 溶液的碱式滴定管的初始读数。如果液面位置如下图所示，则此时的读数为\_\_\_\_\_ mL。



(4)滴定时边滴边摇动锥形瓶，眼睛应注意观察\_\_\_\_\_。

(5)当\_\_\_\_\_时，停止滴定，并记录 NaOH 溶液的最终读数。重复滴定 3 次。

### II. 实验记录

滴定次数	1	2	3	4
V(样品)/mL	20.00	20.00	20.00	20.00
V 消耗(NaOH)/mL	15.95	15.00	15.05	14.95

### III. 数据处理与讨论

(6)甲同学在处理数据时计算得：平均消耗的 NaOH 溶液的体积： $V = \frac{15.95 + 15.00 + 15.05 + 14.95}{4} \text{ mL} \approx 15.24 \text{ mL}$

①指出他的计算的不合理之处：\_\_\_\_\_。

②按正确数据处理，市售白醋总酸量为\_\_\_\_\_g/100mL (已知醋酸相对分子量为 60)。

(7)在本实验的滴定过程中，下列操作会使实验结果偏低的是\_\_\_\_\_ (填字母)。

A. 碱式滴定管在滴定时未用 NaOH 标准溶液润洗

- B. 碱式滴定管的尖嘴在滴定前有气泡，滴定后气泡消失  
 C. 锥形瓶中加入待测白醋溶液后，再加少量水  
 D. 锥形瓶在滴定时剧烈摇动，有少量液体测出  
 E. 滴定终点读数时采用俯视方法

答：(1) 酸式滴定管 容量瓶

(2) B

(3) 0.60

(4) 锥形瓶中溶液颜色的变化

(5) 最后一滴标准液加入后溶液由无色恰好变为浅红色，且在半分钟内不褪色，

(6) 第一组数据误差较大，舍弃 4.5

(7) DE

分析：(1) 白醋的成分是  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ，应该用酸式滴定管量取；容量瓶可以配制一定浓度的溶液，在烧杯中用水稀释后转移到 100mL 容量瓶中定容，摇匀即得待测白醋溶液。

(2) 用  $0.1000\text{mol/L NaOH}$  溶液滴定该醋酸溶液，滴定终点得到醋酸钠，醋酸钠为强碱弱酸盐，水溶液显碱性，酚酞的变色范围为 8-10，故本实验可选的指示剂可以是酚酞，故选 B；

(3) 读数时，视线要与凹液面最低处保持水平，由滴定管数据可知，液体的体积为 0.60mL；

(4) 滴定时边滴边摇动锥形瓶，眼睛应注意观察锥形瓶中溶液颜色的变化，及时判断滴定终点；

(5) 当达到滴定终点时，最后一滴标准液加入后溶液由无色恰好变为浅红色，且在半分钟内不褪色，停止滴定，并记录 NaOH 溶液的最终读数。

(6) ① 由表格中数据可知第一组数据误差较大，舍弃，消耗 NaOH 溶液的平均体积  $V = \frac{15.00+15.05+14.95}{3} \text{ mL} = 15.00\text{mL}$ ；

② 设 10mL 白醋样品中含有  $\text{CH}_3\text{COOH}$  质量为 a，由  $\text{CH}_3\text{COOH} \sim \text{NaOH}$  可知  $a = \frac{0.1000\text{mol/L} \times 0.015\text{L} \times 60\text{g/mol} \times 100\text{mL}}{20\text{mL}} = 0.45\text{g}$ ，因此 100mL 该样品中含有醋酸的质量为  $0.45\text{g} \times \frac{100\text{mL}}{10\text{mL}} = 4.5\text{g}$ ，即市售白醋总酸量 = 4.5g/100mL；

(7) A. 碱式滴定管在滴定时用标准 NaOH 溶液润洗，未用 NaOH 标准溶液润洗，导致标准液用量增加，滴定结果偏大，A 项错误；

B. 碱式滴定管的尖嘴在滴定前有气泡，滴定后气泡消失，使 V(标准)偏大，导致溶液浓度偏高，B 项错误；

C. 锥形瓶中加入待测白醋溶液后，再加少量水，对 V(标准)无影响，溶液浓度不变，C 项错误；

D. 锥形瓶在滴定时剧烈摇动，有少量液体溅出，待测液的物质的量偏小，导致 V(标准)偏小，溶液浓度偏低，D 项正确；

E. 滴定终点读数时采用俯视方法，使得导致 V(标准)读数偏小，溶液浓度偏低，E 项正确。

#### ▲6. 误差分析：

##### 1) 操作类：

① 装标准液的滴定管未用标准液润洗，则  $V_{\text{标}}$  偏\_\_\_\_， $c_{\text{测}}$  偏\_\_\_\_ (大，大)

② 配置标准液时，称量固体部分含有结晶水，则  $V_{\text{标}}$  偏\_\_\_\_， $c_{\text{测}}$  偏\_\_\_\_ (大，大)

③ 锥形瓶用待测液润洗，则  $V_{\text{标}}$  偏\_\_\_\_， $c_{\text{测}}$  偏\_\_\_\_ (大，大)

④ 滴定结束后立马读数，半分钟后褪色，则  $V_{\text{标}}$  偏\_\_\_\_， $c_{\text{测}}$  偏\_\_\_\_ (小，小)

⑤ 移动待测液时，滴落在锥形瓶外，则  $V_{\text{标}}$  偏\_\_\_\_， $c_{\text{测}}$  偏\_\_\_\_ (小，小)

⑥ 振荡锥形瓶时，溅出瓶外，则  $V_{\text{标}}$  偏\_\_\_\_， $c_{\text{测}}$  偏\_\_\_\_ (小，小)

⑦ 锥形瓶里还有水，则  $V_{\text{标}}$  偏\_\_\_\_， $c_{\text{测}}$  偏\_\_\_\_ (无影响，无影响)

【典例 9】为使实验现象更加明显，酸碱中和滴定时加入 5 mL 甲基橙或酚酞。(\_\_\_\_)

答：× (酸碱指示剂本身就是弱酸或弱碱，加入过多会使中和滴定结果产生较大误差)

【典例 10】滴定用的锥形瓶和滴定管都要用所盛溶液润洗。( )

答：×

【典例 11】“酸碱中和滴定”实验中，容量瓶和锥形瓶用蒸馏水洗净后即可使用，滴定管和移液管用蒸馏水洗净后，须经干燥或标准溶液润洗后方可使用。

答：√

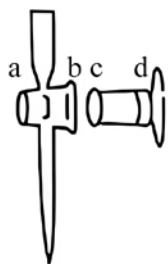
【典例 12】当观察到锥形瓶中溶液颜色发生变化，立即停止滴定并记下滴定管液面读数。( )

答：×

【典例 13】滴定管的“0”刻度在上端，量筒的“0”刻度在下端。( )

答：× (量筒没有“0”刻度)

【典例 14】用  $0.1000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 NaOH 标准液滴定  $25.00\text{mL}$  未知浓度的盐酸溶液，下列说法正确的是 ( )

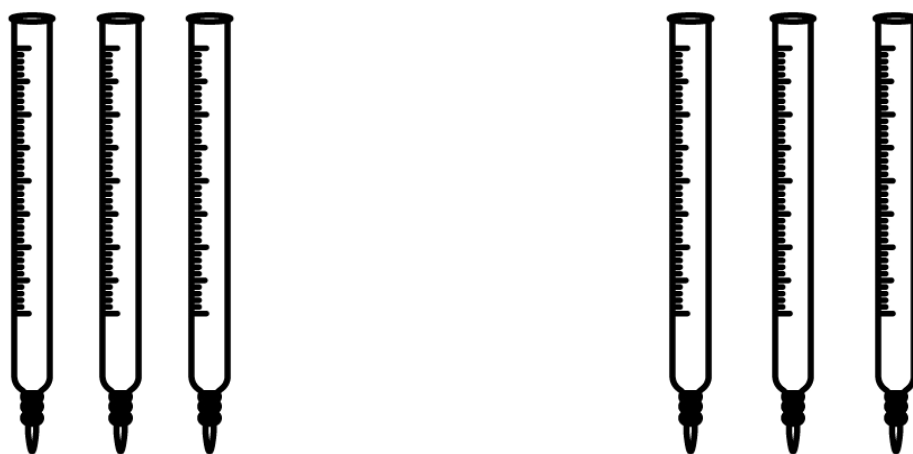


- A. 使用盐酸待测液滴定 NaOH 标准液也可求得盐酸浓度
- B. 实验开始前，应先对锥形瓶进行洗涤、润洗操作
- C. 酸式滴定管玻璃活塞涂抹凡士林的位置为 a、b
- D. 不可用甲基橙溶液做指示剂

答：A

分析：滴定原理为酸碱中和反应，只要已知一种溶液的浓度 (NaOH 为标准液，浓度已知)，通过测量体积即可计算另一溶液浓度。用盐酸待测液滴定 NaOH 标准液时，可根据  $c(\text{HCl})V(\text{HCl})=c(\text{NaOH})V(\text{NaOH})$  求得盐酸浓度，A 正确；锥形瓶用于盛放待测液，洗涤后若用待测液润洗，会导致待测液物质的量增多，实验结果偏高，故锥形瓶只需洗涤，不可润洗，B 错误；酸式滴定管活塞涂抹凡士林应在活塞的磨砂部分 (与滴定管内壁接触处)，目的是密封和润滑，应涂抹在 a、d 处、不可涂抹在 c、b (可能为活塞孔或非磨砂位置)，否则易堵塞或密封不良，C 错误；NaOH 滴定 HCl 为强碱滴定强酸，突跃范围较大 (pH 4.3-9.7)，甲基橙变色范围 (3.1-4.4) 在突跃范围内，可用作指示剂 (终点由红变橙)，D 错误。

2) 气泡类：——标准液和待测液反着来 (气泡问题可以将气泡想象成石头)



①盛有标准液的滴定管滴定前有气泡，滴定终点时气泡消失，则  $V_{\text{标}}$  偏\_\_\_\_， $c_{\text{测}}$  偏\_\_\_\_ (大，大)

②盛有标准液的滴定管滴定前无气泡，滴定终点时尖嘴部分有气泡，则  $V_{\text{标}}$  偏\_\_\_\_， $c_{\text{测}}$  偏\_\_\_\_ (小，小)

口诀：标滴待：前泡大，后泡小 (钱包大)

③盛有待测液的滴定管滴定前有气泡，滴定终点时气泡消失，则  $V_{\text{标}}$  偏\_\_\_\_；  $c_{\text{测}}$  偏\_\_\_\_ (小, 小)

④盛有待测液的滴定管滴定前无气泡，滴定终点时尖嘴部分有气泡，则  $V_{\text{标}}$  偏\_\_\_\_，  $c_{\text{测}}$  偏\_\_\_\_ (大, 大)

口诀：待滴标：前泡小，后泡大（带钱少）“钱音译前”

3) 俯仰读数类：

①滴定前平视  
滴定终俯视

②滴定前平视  
滴定终仰视

③滴定前仰视  
滴定终平视

④滴定前仰视  
滴定终俯视

⑤滴定前俯视  
滴定终仰视

⑥滴定前俯视  
滴定终平视



偏\_\_\_\_  
偏 ( 小 )

偏\_\_\_\_  
偏 ( 大 )

偏\_\_\_\_  
偏 ( 小 )

偏\_\_\_\_  
偏 ( 小 )

偏\_\_\_\_  
偏 ( 大 )

偏\_\_\_\_  
偏 ( 大 )

【典例 15】滴定管读数时，应单手持滴定管上部并保持其竖直 ( )

答：√

【典例 16】盛有标准盐酸溶液的滴定管滴定前有气泡，滴定终点时气泡消失，则滴定结果偏高。( )

答：√

【典例 17】若用标准盐酸滴定待测 NaOH 溶液，滴定前仰视，滴定后俯视，则测定值偏大。( )

答：×

【典例 18】为测定纳米 ZnO 产品的纯度，可用已知浓度的 EDTA 标准溶液滴定  $Zn^{2+}$ 。从下列选项中选择合理的仪器和操作，补全如下步骤[“\_\_\_\_\_”上填写一件最关键仪器，“(\_\_\_\_\_)”内填写一种操作，均用字母表示]。

用\_\_\_\_\_ (称量 ZnO 样品  $xg$ ) → 用烧杯(\_\_\_\_\_) → 用\_\_\_\_\_ (\_\_\_\_\_) → 用移液管  
(\_\_\_\_\_) → 用滴定管(盛装 EDTA 标准溶液，滴定  $Zn^{2+}$ )

仪器：a、烧杯；b、托盘天平；c、容量瓶；d、分析天平；e、试剂瓶

操作：f、配制一定体积的  $Zn^{2+}$  溶液；g、酸溶样品；h、量取一定体积的  $Zn^{2+}$  溶液；i、装瓶贴标签

答：d → (g) → c(f) → (h)

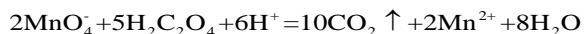
分析：为了使测定结果尽可能准确，故可以用分析天平称量 ZnO 的质量，选择 d，随后可以用酸来溶解氧化锌，故选 g，溶解后可以用容量瓶配制一定浓度的溶液，故选 c(f)，再用移液管量取一定体积的配好的溶液进行实验，故选 h，故答案为：d → (g) → c(f) → (h)。

## 二、氧化还原滴定

1. 定义：根据氧化还原反应，用已知浓度的氧化剂（或还原剂）滴定未知浓度的还原剂（或氧化剂）的方法。

2. 常考种类：

①高锰酸钾滴定——不需要额外指示剂



<1>高锰酸钾在滴定管里：开始锥形瓶中为\_\_\_\_色（无）

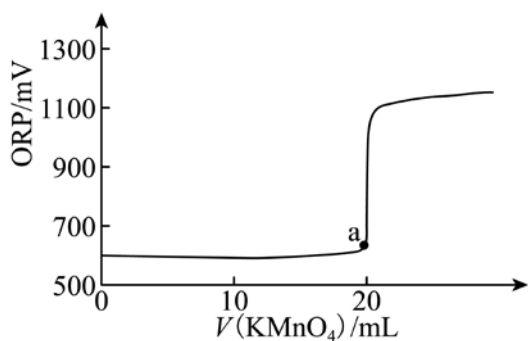
当滴入最后半滴标准液时，溶液从\_\_\_\_变为\_\_\_\_，且半分钟不复原。（无色 浅红色）

<2>高锰酸钾在锥形瓶里：开始锥形瓶中为\_\_\_\_色（紫红色）

当滴入最后半滴标准液时，溶液从\_\_\_\_变为\_\_\_\_，且半分钟不复原。（浅红色 无色）

【典例 19】某小组通过标准酸性  $KMnO_4$  溶液滴定草酸钠 ( $Na_2C_2O_4$ ) 待测液过程中氧化还原电势(ORP)的变化，间接

测定  $Na_2C_2O_4$  的浓度，变化曲线如下图(已知 ORP 值越大，溶液氧化性越强)。下列说法正确的是 ( )



- A. 标准  $\text{KMnO}_4$  溶液应装在碱式滴定管中
- B. 用待测液润洗锥形瓶，可减小实验误差
- C. 滴定过程不需加入指示剂，a 点为滴定反应的终点
- D. 滴定反应为  $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$

答：C

分析：标准  $\text{KMnO}_4$  溶液具有强氧化性，会腐蚀碱式滴定管的橡胶管，所以应装在酸式滴定管中，A 错误；锥形瓶不能用待测液润洗，若用待测液润洗锥形瓶，会使锥形瓶中待测液的物质的量偏多，导致测定结果偏高，增大实验误差，B 错误； $\text{KMnO}_4$  溶液本身有颜色，在滴定过程中，当  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  反应完全后，再滴入半滴  $\text{KMnO}_4$  溶液，溶液会显浅紫红色，且半分钟内不褪色，即可判断达到滴定终点，所以滴定过程不需加入指示剂；根据已知可知，a 点 ORP 突然增大，说明反应达到终点，C 正确；标准酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ，离子方程式为：  
 $2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ ，D 错误。

【典例 20】某化学兴趣小组的同学称取 2.000 g 草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )样品，配制成 100 mL 溶液，移取 40.00 mL 于锥形瓶中，用  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的酸性  $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴定。达到滴定终点时，平均消耗标准溶液 20.00 mL。其反应的离子方程式： $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ 。判断达到滴定终点的现象为：\_\_\_\_\_。  
 草酸样品中草酸的质量分数为\_\_\_\_\_%。

答：最后半滴高锰酸钾溶液滴入时，溶液颜色由无色变成浅红色且 30 s 内不褪色 56.25

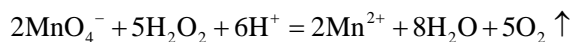
分析：高锰酸钾滴定草酸，达到终点时，最后半滴高锰酸钾溶液滴入时，溶液颜色变成浅红色且 30s 内不褪色；根据  $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ ， $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{5}{2} n(\text{KMnO}_4) = \frac{5}{2} \times 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.02 \text{ L} = 0.005 \text{ mol}$ ，  
 $\frac{0.005 \text{ mol} \times 90 \text{ g/mol}}{2.000 \text{ g} \times \frac{40.00 \text{ mL}}{100 \text{ mL}}} \times 100\% = 56.25\%$   
 则草酸样品中草酸的质量分数为

【典例 21】量取 10.00 mL 密度为  $1.13 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液至烧杯中稀释，冷却后转移至 250 mL 容量瓶中，加水定容，摇匀。移取配制好的过氧化氢溶液 25.00 mL 至锥形瓶中，加入稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸化，用蒸馏水稀释，作被测试样。用

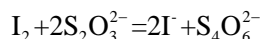
KMnO<sub>4</sub> 标准溶液滴定被测试样，重复滴定三次，平均耗用 1 mol·L<sup>-1</sup> KMnO<sub>4</sub> 标准溶液 11.30mL，则：

- ①实验时，应用\_\_\_\_\_ (填“酸式”或“碱式”) 滴定管盛放酸性高锰酸钾溶液；  
②滴定到达终点的现象\_\_\_\_\_；  
③写出滴定过程中发生反应的离子方程式\_\_\_\_\_。

答：酸式 当滴入最后一滴 KMnO<sub>4</sub> 标准溶液后，溶液呈浅红色，且 30 秒内不褪色



②碘量法滴定——指示剂用淀粉



<1>碘单质在滴定管里：开始锥形瓶（加淀粉）中为\_\_\_\_\_色（无）

当滴入最后半滴标准液时，溶液从\_\_\_\_\_变为\_\_\_\_\_，且半分钟不复原。（无色 蓝色）

<2>碘单质在锥形瓶里：开始锥形瓶（加淀粉）中为\_\_\_\_\_色（蓝色）

当滴入最后半滴标准液时，溶液从\_\_\_\_\_变为\_\_\_\_\_，且半分钟不复原。（蓝色 无色）

【典例 22】滴定法是一种常见的定量实验分析法，常见的滴定除了有酸碱中和滴定，还有氧化还原滴定。某实验小组用碘氧化法滴定分析产品中 SnCl<sub>2</sub> 的质量分数。

已知  $\text{SnCl}_2 + 2\text{HCl} + \text{I}_2 = \text{SnCl}_4 + 2\text{HI}$ 。准确称取  $m$  g 该样品于锥形瓶中，用适量浓盐酸溶解，\_\_\_\_\_作指示剂，并

用  $c$  mol/L 的碘标准溶液滴定，当\_\_\_\_\_时，说明达到滴定终点，消耗 20.00 mL 碘标准液，则产品中 SnCl<sub>2</sub> 的质量分数为\_\_\_\_\_%(用  $m$ 、 $c$  的代数式表示)，若仪器精准、操作正确，发现测定结果总是偏低，则可能的原因是\_\_\_\_\_。

答：淀粉溶液 滴入最后半滴碘标准液滴下时锥形瓶中溶液变蓝，且 30 s 不恢复原来的颜色  $\frac{380c}{m}\%$  生

成的 HI 易被氧气氧化为碘单质或 Sn<sup>2+</sup> 不稳定，易被空气中的氧气氧化为 Sn<sup>4+</sup>

分析：测定 SnCl<sub>2</sub> 的质量分数中，涉及 I<sub>2</sub> 参与氧化还原反应，用淀粉溶液作指示剂。

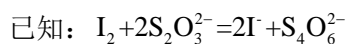
I<sub>2</sub> 将 SnCl<sub>2</sub> 氧化，本身生成 I<sup>-</sup>，锥形瓶中有 I<sub>2</sub> 会显示蓝色，当最后半滴碘标准液滴下时会使溶液变蓝，故当滴入最后半滴碘标准液滴下时锥形瓶中溶液变蓝，且 30 s 不恢复原来的颜色时，说明反应达到终点。

$$n(\text{SnCl}_2) = n(\text{I}_2) = cV = c \times 20 \times 10^{-3} \text{ mol}, \text{ SnCl}_2 \text{ 的质量分数为 } \frac{c \times 20 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 190 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{m \text{ g}} \times 100\% = \frac{380c}{m} \%。$$

结果总是偏低说明消耗的 I<sub>2</sub> 少，若没有操作错误、仪器精准，那就是滴定原理出现问题，考虑到 HI 易被氧化为碘单质，可用于继续滴定 SnCl<sub>2</sub>，会使加入的碘单质减少，滴定结果偏低或在酸性条件下，Sn<sup>2+</sup> 不稳定，易被空气中的氧气氧化为 Sn<sup>4+</sup>，导致待测液中 SnCl<sub>2</sub> 的量减少，消耗的碘标准溶液体积偏小，从而使测定结果偏低。

【典例 23】亚氯酸钠 (NaClO<sub>2</sub>) 是重要漂白剂，某化学实验探究小组设计如下实验步骤测定样品中的亚氯酸钠的纯

度。实验步骤如下：



①准确称取 2.50g 样品，加入适量蒸馏水和过量的 KI 晶体，在酸性条件下发生反应，反应结束后将所得混合液稀释成 250mL 待测溶液。

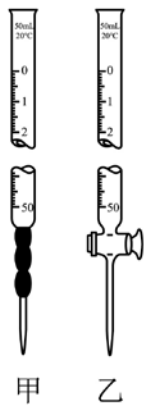
②量取 25.00mL 待测溶液置于锥形瓶中，并滴加几滴指示剂于溶液中。

③用  $0.5000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准液滴定，达到滴定终点后，再平行进行 3 次实验，测得消耗标准液的体积如下表所示。

实验编号	待测液体积	消耗标准液体积
1	25.00	16.05
2	25.00	15.95
3	25.00	16.00
4	25.00	16.50

(1)步骤①中发生的离子反应方程式为\_\_\_\_\_

(2)量取待测液 25.00mL 于锥形瓶内时，需要选择下图仪器中的\_\_\_\_\_。(填“甲”或“乙”)



(3)滴定过程需要加入的指示剂是\_\_\_\_\_，达到滴定终点的现象是\_\_\_\_\_。

(4)计算该样品中亚氯酸钠的质量分数\_\_\_\_\_。

(5)下列操作中，可能使所测纯度偏高的是\_\_\_\_\_。

- A. 使用的锥形瓶用蒸馏水洗干净后未烘干
- B. 盛放标准液的滴定管，滴定前有气泡，滴定后气泡消失
- C. 用滴定管量取待测液时，未用待测液润洗滴定管
- D. 用标准液滴定时，滴定前平视刻度线，滴定终点时仰视刻度线

(6)配制  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准液时，必须用煮沸后的蒸馏水配制，不然可能导致测定的样品纯度偏高，可能原因是\_\_\_\_\_。

答：(1)  $\text{ClO}_2 + 4\text{I}^- + 4\text{H}^+ = 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$  (2)乙 (3) 淀粉试液 最后一滴标准液加入后，溶液蓝色消失，且半分钟内不褪色 (4)由图表可知，第 4 次数据误差较大，舍弃；前 3 次标准液平均体积为 16.00mL；由  $\text{ClO}_2 + 4\text{I}^- + 4\text{H}^+ = 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$ 、 $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  可知： $\text{ClO}_2 \square 2\text{I}_2 \square 4\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ，则亚氯酸钠的物质的量为

$$0.5000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 16 \times 10^{-3}\text{L} \times \frac{1}{4} \times \frac{250}{25} = 0.02\text{mol}$$

该样品中亚氯酸钠的质量分数  $\frac{0.02\text{mol} \times 90.5\text{g/mol}}{2.5\text{g}} \times 100\% = 72.4\%$

(5)BD (6)空气氧气具有氧化性，参与反应导致标准液用量增加

分析：(1)碘化钾具有还原性，亚氯酸钠具有氧化性，反应生成碘单质和氯离子，故步骤①中发生的离子反应方程式为

$\text{ClO}_2 + 4\text{I}^- + 4\text{H}^+ = 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$ ；(2)待测液中含有氧化性物质碘且溶液显酸性应该使用酸式滴定管，故选乙；(3)碘单质能使淀粉试液变蓝色，故滴定过程需要加入的指示剂是淀粉试液，达到滴定终点的现象是：最后一滴标准液加入后，溶液蓝色消失，且半分钟内不褪色，说明达到滴定终点；(4)由图表可知，第 4 次数据误差较大，舍弃；前 3 次标准液平均体积为 16.00mL；由

$\text{ClO}_2 + 4\text{I}^- + 4\text{H}^+ = 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$ 、 $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  可知：

$$\text{ClO}_2 \square 2\text{I}_2 \square 4\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$$

则亚氯酸钠的物质的量为  $0.5000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 16 \times 10^{-3}\text{L} \times \frac{1}{4} \times \frac{250}{25} = 0.02\text{mol}$ ，该样品中亚氯酸钠的

$$\text{质量分数} \frac{0.02\text{mol} \times 90.5\text{g/mol}}{2.5\text{g}} \times 100\% = 72.4\%$$

；(5)A. 使用的锥形瓶用蒸馏水洗干净后未烘干，不影响标准液的量，

不影响实验结果，A 错误；B. 盛放标准液的滴定管，滴定前有气泡，滴定后气泡消失，标准液的用量增加，实验结果偏大，B 正确；C. 用滴定管量取待测液时，未用待测液润洗滴定管，导致待测液浓度偏小，标准液的用量减小，实验结果偏小，C 错误；D. 用标准液滴定时，滴定前平视刻度线，滴定终点时仰视刻度线，导致标准液的读数增加，实验结果偏大，D 正确；(6)配制  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准液时，必须用煮沸后的蒸馏水配制，不然可能导致测定的样品纯度偏高，可能原因空气氧气具有氧化性，参与反应导致标准液用量增加，实验结果偏高。

【典例 24】亚硝酸钠纯度的测定。当  $\text{Na}_2\text{O}_2$  完全反应后，E 中产生的固体除  $\text{NaNO}_2$  外，还可能有  $\text{NaNO}_3$ 。测定亚硝酸钠纯度的步骤如下：

步骤一：取反应后的固体 4.30 g 溶于稀硫酸，向所得溶液中加入足量 KI，将溶液中的  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  全部还原为 NO，并通入足量  $\text{N}_2$ ，将 NO 全部赶出，最后将溶液稀释至 1000 mL。

步骤二：取上述所得溶液 10 mL，用淀粉作指示剂，用 0.050 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准液滴定，发生的反应为  $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ，最终消耗  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液体积为 16.00 mL。

(5)步骤二中达到滴定终点的标志为\_\_\_\_\_。

(6)混合固体中  $\text{NaNO}_2$  的质量分数为\_\_\_\_\_。(保留三位有效数字)

(7)若在滴定终点读取滴定管刻度时，仰视标准液液面，则测得亚硝酸钠的纯度\_\_\_\_\_。(填“偏高”“偏低”或“无影响”)

答：滴入最后一滴标准液后，溶液由蓝色褪为无色，且 30 s 内不再变化 80.2%(80.0%~80.3%即可) 偏低

分析：(5)步骤二中以淀粉作指示剂，当达到滴定终点时，再滴入最后一滴标准液时，溶液由蓝色褪为无色，且 30s 内不再变化；(6)步骤一将混合固体溶于稀硫酸，向所得溶液中加入足量 KI，发生的反应方程式为  $4\text{H}^+ + 2\text{NO}_2^- + 2\text{I}^- = 2\text{NO}\uparrow + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  和  $8\text{H}^+ + 2\text{NO}_3^- + 6\text{I}^- = 2\text{NO}\uparrow + 3\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ，滴定过程发生的反应为  $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ ，根据物料守恒，反应中  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  与  $\text{I}_2$  的化学计量比为 2 : 1、 $\text{I}_2$  与  $\text{NO}_2^-$  的化学计量比为 1 : 2、 $\text{I}_2$  与  $\text{NO}_3^-$  反应的化学计量比为 3 : 2，则  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  与  $\text{NO}_2^-$  的化学计量比为 1 : 1、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  与  $\text{NO}_3^-$  的化学计量比为 3 : 1，滴定消耗  $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 0.016 \text{ L} = 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ，设混合固体中  $\text{NaNO}_2$  的质量分数为 x，根据物料守恒得

$$n(\text{NaNO}_2) + 3n(\text{NaNO}_3) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3), \text{ 则 } \frac{4.30 \times x}{69} + 3 \times \frac{4.30(1-x)}{85} \text{ mol} = \frac{1000}{10} \times 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol}, \text{ 解得 } x=0.802, \text{ 所以混合固体中}$$

$\text{NaNO}_2$  的质量分数为 80.2%(80.0%~80.3%即可); (7)若在滴定终点读取滴定管刻度时, 仰视标准液液面, 则滴定读数偏大, 计算所得硝酸钠偏多, 则测得亚硝酸钠的纯度偏低。

③络合物滴定——

④重铬酸钾滴定——

3. 滴定题型:

①直接滴定: 一个方程式——定比例——做计算

【典例 25】为了测定一元酸甲酸( $\text{HCOOH}$ )溶液的浓度, 现用\_\_\_\_\_(填仪器名称)取 25.00 mL 甲酸溶液, 用 0.100 mol/L 的  $\text{NaOH}$  标准溶液滴定:

①滴定结束时, 滴定管中的液面如图所示, 则终点读数为\_\_\_\_\_mL。



②某同学 4 次实验, 数据记录如下表:

实验序号	待测 $\text{HCOOH}$ 溶液体积/mL	0.100 mol·L <sup>-1</sup> $\text{NaOH}$ 的体积/mL		
		滴定前刻度	滴定后刻度	溶液的体积
1	25.00	0.00	12.49	$V_1$
2	25.00	0.56	14.56	$V_2$
3	25.00	0.22	12.73	$V_3$
4	25.00	0.21	12.71	$V_4$

该同学实验测出  $c(\text{HCOOH}) = \underline{\hspace{2cm}}$  mol/L (计算结果保留到小数点后 2 位)。

③下列操作中可能使所测  $\text{HCOOH}$  溶液的浓度数值偏低的是\_\_\_\_\_(填字母)。

- A. 用待测液润洗锥形瓶
- B. 选用甲基橙作指示剂
- C. 实验结束, 一滴标准溶液悬挂在碱式滴定管尖嘴上
- D. 配制  $\text{NaOH}$  溶液时, 称取的  $\text{NaOH}$  固体已发生潮解
- E. 读取  $\text{NaOH}$  溶液体积时, 开始正确读数, 滴定结束时俯视读数

答: 酸式滴定管      26.10      0.05      BE

分析: (2) 取 25.00 mL 甲酸溶液需要用酸式滴定管。

①滴定结束时, 滴定管中的液面如图所示, 则终点读数为 26.10 mL。

②第 1 组滴定  $V_1 = 12.49\text{mL}$ ，第 2 组滴定  $V_2 = 14.56 - 0.56 = 14.00\text{mL}$ ，第 3 组滴定  $V_3 = 12.73 - 0.22 = 12.51\text{mL}$ ，  
 $V_4 = 12.71 - 0.21 = 12.50\text{mL}$ ，舍去第 2 组数据，滴定消耗的 NaOH 溶液的体积为  $\frac{12.49 + 12.51 + 12.50}{3} = 12.50\text{mL}$ ，

$$n(\text{HCOOH}) = n(\text{NaOH}) = cV = 0.100\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 12.50 \times 10^{-3}\text{L} = 1.25 \times 10^{-3}\text{mol}$$

$$c(\text{HCOOH}) = \frac{n(\text{HCOOH})}{V} = \frac{1.25 \times 10^{-3}\text{mol}}{25 \times 10^{-3}\text{L}} = 0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

③A. 用待测液润洗锥形瓶，会使锥形瓶中 HCOOH 的物质的量增多，滴定时消耗的 NaOH 增大，使测 HCOOH 溶液的浓度数值偏高，A 不符合题意；

B. 甲基橙在滴定终点为酸性下指示结果较准确，HCOOH 与 NaOH 滴定时终点显碱性，若选用甲基橙作指示剂，还未到滴定终点指示剂已经显示颜色，使 NaOH 消耗量少，测 HCOOH 溶液的浓度数值偏低，B 符合题意；

C. 实验结束，一滴标准溶液悬挂在碱式滴定管尖嘴上，读出的数据偏大，测 HCOOH 溶液的浓度数值偏高，C 不符合题意；

D. 配制 NaOH 溶液时，称取的 NaOH 固体已发生潮解，则 NaOH 含量减少，所用的 NaOH 标准溶液浓度偏低，消耗体积变大，测 HCOOH 溶液的浓度数值偏高，D 不符合题意；

E. 读取 NaOH 溶液体积时，开始正确读数，滴定结束时俯视读数导致读出的消耗 NaOH 体积数偏小，测 HCOOH 溶液的浓度数值偏低，E 符合题意。

②间接滴定：多个方程式——找关系——定比例——做计算

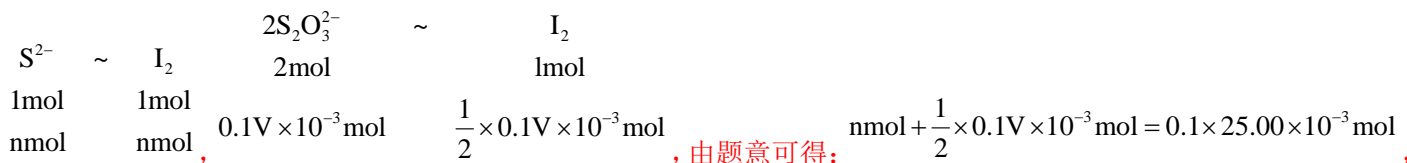
【典例 26】立德粉成品中  $\text{S}^{2-}$  的含量可以用“碘量法”测得，称取  $m\text{g}$  样品，置于碘量瓶中，移取  $25.00\text{mL}$   $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{I}_2 - \text{KI}$  溶液于其中，并加入乙酸溶液，密闭，置暗处反应  $5\text{min}$ ，有单质硫析出。以淀粉为指示剂，过量的  $\text{I}_2$  用  $0.1000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液滴定，反应式为  $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 。测定时消耗  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液体积  $V\text{mL}$ 。终点颜色变化为\_\_\_\_，样品中  $\text{S}^{2-}$  的含量为\_\_\_\_(写出表达式)。

答：当滴入最后半滴  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液时，溶液由蓝色变为无色且半分钟内不复原  $\frac{\left(25.00 - \frac{1}{2}V\right) \times 0.1000 \times 32}{m \times 1000} \times 100\%$

分析：碘单质与  $\text{S}^{2-}$  发生反应： $\text{S}^{2-} + \text{I}_2 = \text{S} + 2\text{I}^-$ ，碘单质与淀粉混合呈蓝色，用硫代硫酸钠溶液滴定过量的  $\text{I}_2$ ，则

滴定终点颜色变化为：当滴入最后半滴  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液时，溶液由浅蓝色变为无色且半分钟内不复原；根据氧化还原

反应得失电子数相等，利用关系式法解题，根据化合价升降相等列关系式，设  $\text{S}^{2-}$  物质的量为  $n\text{mol}$ ，则：



解得  $n = \left(25.00 - \frac{1}{2}V\right) \times 0.1 \times 10^{-3}$ ，

则样品中  $\text{S}^{2-}$  含量为  $\frac{n \times M(\text{S}^{2-})}{m} \times 100\% = \frac{\left(25.00 - \frac{1}{2}V\right) \times 0.1000 \times 32}{m \times 1000} \times 100\%$ 。

③剩余滴定：多个方程式——找关系——一定过量——做差值

【典例 27】(5)NOCl 纯度的测定：采用银量法测定产品中 Cl 含量以确定纯度

①从下列选项中选择合适的操作补全测定步骤\_\_\_\_\_：

滴定原理为：先用过量  $\text{AgNO}_3$  标准溶液沉淀  $\text{Cl}^-$ ，再以  $\text{NH}_4\text{SCN}$  标准溶液回滴剩余的  $\text{Ag}^+$ 。

已知：常温下， $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})=1.8\times 10^{-10}$ ， $K_{\text{sp}}(\text{AgSCN})=2.0\times 10^{-12}$ ， $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)=1.0\times 10^{-12}$ ，

$K_{\text{b}}(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})=1.8\times 10^{-5}$ ， $K_{\text{a}}(\text{HSCN})=0.13$ 。

称量 C 中所得液体 2.500 g 溶于水，转移至 250 mL 容量瓶，加水定容得待测溶液。取滴定管涂凡士林、检漏、水洗  
→(\_\_\_\_\_)→装液→(\_\_\_\_\_)→调液面、读数→用移液管准确移取 25.00 mL 待测溶液加入锥形瓶→(\_\_\_\_\_)→向其  
中加入少量硝基苯→(\_\_\_\_\_)→用 0.100mol/L  $\text{NH}_4\text{SCN}$  标准溶液滴定→(\_\_\_\_\_)→读数

a. 滴加指示剂  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  溶液

b. 润洗，从滴定管下口放出液体

c. 滴加指示剂硫酸铁铵  $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$  溶液

d. 润洗，从滴定管上口倒出液体

e. 准确移取 25.00mL 0.2mol/L  $\text{AgNO}_3$  标准溶液加入锥形瓶

f. 滴定至沉淀变为砖红色

g. 滴定至溶液呈浅红色

h. 右手将滴定管倾斜  $30^\circ$  左右，左手迅速打开活塞使溶液冲出，从而使溶液充满尖嘴。

i. 将胶管弯曲使玻璃尖嘴向上倾斜，用两指捏住胶管，轻轻挤压玻璃球，使溶液从尖嘴流出，即可赶出气泡

②硝基苯的作用是\_\_\_\_\_：

③重复实验操作三次，消耗标准溶液的体积平均为 22.00 mL，NOCl 的纯度为\_\_\_\_\_

答：bhecg 使  $\text{AgCl}$  沉淀被覆盖，防止  $\text{AgCl}$  转化为  $\text{AgSCN}$  73.36%或 73.4%

分析：①滴定原理为：先用过量  $\text{AgNO}_3$  标准溶液沉淀  $\text{Cl}^-$ ，再以  $\text{NH}_4\text{SCN}$  标准溶液回滴剩余的  $\text{Ag}^+$ ，用

$[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$  溶液作指示剂，当  $\text{NH}_4\text{SCN}$  标准溶过量时，溶液呈浅红色，则补全测定步骤为：润洗，从滴定管下  
口放出液体、右手将滴定管倾斜  $30^\circ\text{C}$  左右，左手迅速打开活塞使溶液冲出，从而使溶液充满尖嘴、准确移取  
25.00mL 0.2mol/L  $\text{AgNO}_3$  标准溶液加入锥形瓶、滴加指示剂硫酸铁铵  $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$  溶液、滴定至溶液呈浅红色，

故答案为：bhecg；由于  $\text{AgSCN}$  的溶度积小于  $\text{AgCl}$ ， $\text{AgCl}$  可能转化为  $\text{AgSCN}$ ，硝基苯的作用是使  $\text{AgCl}$  沉淀被覆盖，  
防止  $\text{AgCl}$  转化为  $\text{AgSCN}$ ；重复实验操作三次，消耗标准溶液的体积平均为 22.00 mL，过量的  
 $n(\text{Ag}^+)=0.1\text{mol/L}\times 0.022\text{L}=0.0022\text{mol}$ ，则于  $\text{Cl}^-$  发生反应的  $n(\text{Ag}^+)=0.025\text{L}\times 0.2\text{mol/L}-0.0022\text{mol}=0.0028\text{mol}$ ，NOCl 的纯度

$$\frac{0.0028\text{mol} \times (14+16+35.5)\text{g/mol} \times \frac{250}{25}}{2.5\text{g}} \times 100\% = 73.36\%$$

为

### 三、沉淀滴定

【典例 28】利用沉淀滴定法测定某 NaCl 溶液的浓度：向 20.00 mL NaCl 溶液中滴加几滴 K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 溶液作指示剂，用 0.1 mol·L<sup>-1</sup> AgNO<sub>3</sub> 标准液滴定，终点时消耗 AgNO<sub>3</sub> 标准液 20.00 mL[已知：每滴 K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 溶液中含 10<sup>-4</sup> mol K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>；K<sub>sp</sub>(AgCl)=1.8×10<sup>-10</sup>，K<sub>sp</sub>(AgI)=8.5×10<sup>-17</sup>，K<sub>sp</sub>(Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>)=2.0×10<sup>-12</sup>]，下列说法错误的是

- A. 应使用酸式滴定管盛装 AgNO<sub>3</sub> 标准液
- B. 滴定终点时仰视读数，所测 NaCl 溶液浓度偏小
- C. 若用 KI 溶液作指示剂，所测 NaCl 溶液浓度偏小
- D. 若滴加 4 滴 K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 指示剂，所测 NaCl 溶液浓度偏大

答：B

分析：AgNO<sub>3</sub> 为强酸弱碱盐，水解使溶液呈酸性，应使用酸式滴定管盛装，故 A 正确；滴定终点时仰视读数，终点读数偏大，则标准液体积偏大，所测 NaCl 溶液浓度偏大，故 B 错误；由 K<sub>sp</sub> 大小可知，溶解度 AgI < AgCl < Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>，若用 KI 溶液作指示剂，当指示剂变色时，NaCl 未反应完，标准液的体积偏小，所测 NaCl 溶液浓度偏小，故 C 正确；若滴加 4 滴 K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 指示剂，因指示剂本身消耗 AgNO<sub>3</sub> 标准液，因此标准液体积偏大，所测 NaCl 溶液浓度偏大，故 D 正确。

【典例 29】(一)碘及其化合物广泛用于医药、染料等方面。用沉淀滴定法快速测定 NaI 等碘化物溶液中 c(I<sup>-</sup>)，实验过程包括准备标准溶液和滴定待测溶液。

#### 一、准备标准溶液

- I. 准确称取 AgNO<sub>3</sub> 基准物 4.2468g(0.0250mol)后，配制成 250mL 标准溶液，放在棕色试剂瓶中避光保存，备用。
- II. 配制并标定 100mL 0.1000mol·L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>SCN 标准溶液，备用。

#### 二、滴定的主要步骤

- a. 取待测 NaI 溶液 25.00mL 于锥形瓶中。
- b. 加入 25.00mL 0.1000mol·L<sup>-1</sup> AgNO<sub>3</sub> 溶液(过量)，使 I<sup>-</sup> 完全转化为 AgI 沉淀。
- c. 加入 NH<sub>4</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 溶液作指示剂。
- d. 用 0.1000mol·L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>SCN 溶液滴定过量的 Ag<sup>+</sup>，使其恰好完全转化为 AgSCN 沉淀后，体系出现淡红色，停止滴定。
- e. 重复上述操作两次。三次测定数据如下表：
- f. 数据处理。

实验序号	1	2	3
消耗 NH <sub>4</sub> SCN 标准溶液体积 /mL	10.24	10.02	9.98

(1)将称得的  $\text{AgNO}_3$  配制成标准溶液，所使用的仪器不包括\_\_\_\_\_

- A. 烧杯            B. 胶头滴管            C. 容量瓶            D. 量筒

(2)b 和 c 两步操作是否可以颠倒\_\_\_\_\_，说明理由\_\_\_\_\_。

(3)消耗的  $\text{NH}_4\text{SCN}$  标准溶液平均体积为\_\_\_\_\_mL，计算得  $c(\text{I}^-)=$ \_\_\_\_\_  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ；在滴定管中装入  $\text{NH}_4\text{SCN}$  标准溶液的前一步，应进行的操作为\_\_\_\_\_。

(4)判断下列操作对  $c(\text{I}^-)$ 测定结果的影响

①若在配制  $\text{AgNO}_3$  标准溶液时，烧杯中的溶液有少量溅出，则测定结果\_\_\_\_\_

- A. 偏高            B. 偏低            C. 无影响            D. 无法判断

②若在滴定终点读取滴定管刻度时，俯视标准液液面，则测定结果\_\_\_\_\_

- A. 偏高            B. 偏低            C. 无影响            D. 无法判断

(二)从海水中提取单质碘的一种方法如下图所示：



(5)加入铁粉进行转化反应的离子方程式为\_\_\_\_\_。

(6)若反应物用量比  $\frac{n(\text{Cl}_2)}{n(\text{FeI}_2)}=1.5$  时，则氧化产物( $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{I}_2$ )物质的量之比为\_\_\_\_\_

- A. 2: 1            B. 1: 2            C. 1: 1            D. 3: 2

答：(1)D (2) 否(或不可以) 若颠倒， $\text{Fe}^{3+}$ 与  $\text{I}^-$ 反应，指示剂耗尽，无法判断滴定终点

(3) 10.00 0.0600 用少量  $\text{NH}_4\text{SCN}$  标准溶液润洗滴定管 2 到 3 次 (4) A A

(5) $2\text{AgI}+\text{Fe}=2\text{Ag}+\text{Fe}^{2+}+2\text{I}^-$  (6)C

分析：(1)利用固体配置一定物质的量浓度溶液可以不需要量筒；(2)铁离子有强氧化性，指示剂利用的是铁离子和硫氰根离子产生红色物质，如果颠倒 b 和 c 会导致终点没有颜色变化，故不能颠倒；答案为：否、若颠倒， $\text{Fe}^{3+}$ 与  $\text{I}^-$ 反应，指示剂耗尽，无法判断滴定终点；(3)第 1 组数据和另外两组数据差距较大舍去，体积的平均值为

$$\frac{25\text{ml}\times 0.1\text{mol/L}-10\text{ml}\times 0.1\text{mol/L}}{25\text{ml}}=0.0600\text{mol/L}$$

(10.02+9.98)÷2=10.00ml，则碘离子浓度为\_\_\_\_\_，加入标准液前需要用标准液润洗。故答案为：10.00、0.0600、用少量  $\text{NH}_4\text{SCN}$  标准溶液润洗滴定管 2 到 3 次；(4)配标准液时，烧杯中液体少量溅出，导致标准液浓度偏小，则沉淀碘离子后，剩余银离子偏少，计算出碘离子浓度偏大；俯视标准液液面，读数偏小，计算出剩余银离子偏少，计算出碘离子浓度偏大；(5)加入铁粉后将  $\text{AgI}$  还原为  $\text{Ag}$ ，自身被氧化为  $\text{FeI}_2$ ，

离子方程式为： $2\text{AgI}+\text{Fe}=2\text{Ag}+\text{Fe}^{2+}+2\text{I}^-$ ；(6)若反应物用量比  $\frac{n(\text{Cl}_2)}{n(\text{FeI}_2)}=1.5$  时，碘离子的还原性更强优先被氧化方

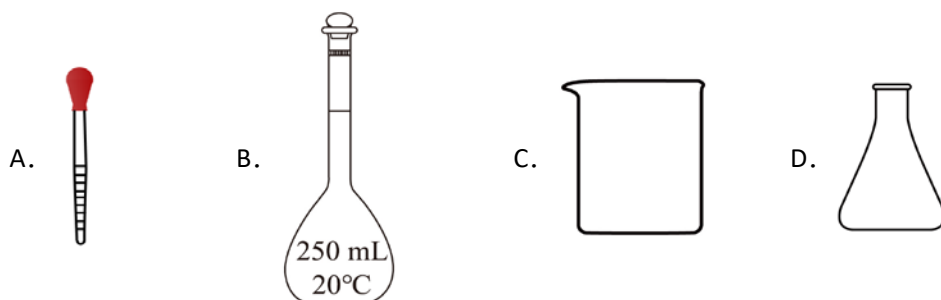
式为： $2\text{Fe}^{2+}+4\text{I}^-+3\text{Cl}_2=2\text{Fe}^{3+}+2\text{I}_2+6\text{Cl}^-$ ，则氧化产物( $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{I}_2$ )物质的量之比为 1:1。

### 【测试】

1.滴定法是测定溶液浓度的一种重要方法，常见的有酸碱中和滴定、氧化还原滴定、沉淀滴定法等。请回答下列问题：

I. 学生甲用  $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液来测定未知浓度醋酸溶液。

(1) 配制 250 mL  $0.1000 \text{ mol/L}$  NaOH 标准溶液，下列仪器不需要的是\_\_\_\_\_ (填字母)。

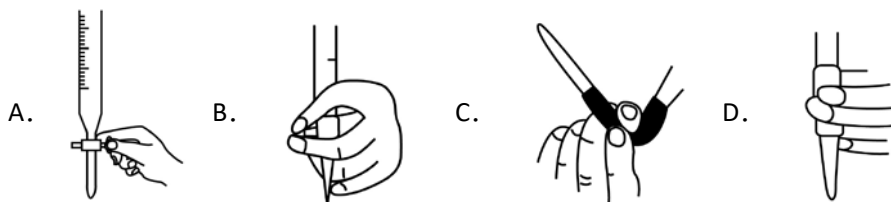


(2) 准备与滴定:

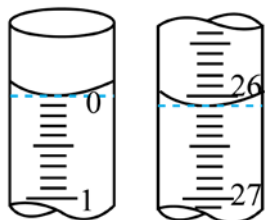
- A. 用蒸馏水洗涤碱式滴定管后，注入  $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  标准 NaOH 溶液至“0”刻度线以上；
- B. 固定好碱式滴定管并使碱式滴定管尖嘴充满液体；
- C. 调节液面至“0”或“0”刻度线以下，并记下读数；
- D. 量取 20.00 mL 待测液注入润洗过的锥形瓶中，并加入 2 滴酚酞溶液；
- E. 用标准碱液滴定至终点，记下碱式滴定管液面读数；
- F. 重复以上滴定操作 2 次，记录实验数据。

① 以上步骤有错误的是\_\_\_\_\_ (填字母)。

② 排除盛 NaOH 标准液的滴定管尖嘴气泡的方法应采用如图中的\_\_\_\_\_ (填字母) 操作。



(3) 步骤 E 中滴定时眼睛应注视\_\_\_\_\_，边滴边摇动锥形瓶(接近终点时，改为滴加半滴碱)，直到因加入半滴碱后，溶液颜色从\_\_\_\_\_，且半分钟内不变色，即为滴定终点。某次实验滴定开始和结束时，碱式滴定管中的液面如图所示，则消耗 NaOH 溶液的体积为\_\_\_\_\_ mL。



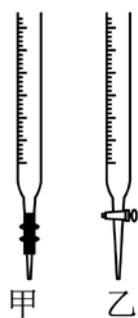
(4) 下列操作中可能使所测醋酸溶液的浓度数值偏高的是\_\_\_\_\_ (填字母)。

- A. 水洗涤后的酸式滴定管未用醋酸溶液润洗就直接注入醋酸溶液，并移取 20.00 mL 的醋酸溶液于锥形瓶中
- B. 滴定快达终点时，用蒸馏水洗涤锥形瓶的瓶壁，然后继续滴定至终点
- C. 读取 NaOH 溶液体积时，开始俯视读数，滴定结束时仰视读数

D. 滴定前碱式滴定管尖嘴处有气泡，滴定后气泡消失

II. 实验室常用标准酸性溶液测定绿矾( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) [摩尔质量为  $278\text{g/mol}$ ] 样品的纯度(被还原为  $\text{Mn}^{2+}$ )。学生乙称取  $6.0\text{g}$  绿矾样品，溶解，配成  $250\text{ mL}$  溶液。

(5) 取  $25.00\text{ mL}$  该溶液于锥形瓶中，将  $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KMnO}_4$  溶液置于\_\_\_\_\_式滴定管中，该滴定管是图\_\_\_\_\_ (填“甲”或“乙”)。



(6) 该反应氧化剂和还原剂的物质的量之比为\_\_\_\_\_，三次实验所消耗的标准液体积平均值为  $40.00\text{ mL}$ ，绿矾样品的纯度为\_\_\_\_\_ (保留三位有效数字)。

答：(1) D

(2) AD C

(3) 锥形瓶内溶液颜色变化 无色变为粉红色 (或浅红色) 26.10

(4) CD

(5) 酸式 乙

(6) 1:5 92.7%

分析：(1) 由配制一定物质的量浓度溶液配制的步骤为计算、量取、稀释、移液、洗涤、定容、摇匀、装瓶可知，实验过程中需要用到的仪器为量筒、烧杯、玻璃棒、胶头滴管、容量瓶，不需要到锥形瓶，故选 D。

(2) ① A. 碱式滴定管未用氢氧化钠标准溶液润洗，否则会使滴定消耗氢氧化钠溶液体积偏大，导致滴定结果偏大，A 错误；D. 锥形瓶用待测液润洗会使待测液中溶质的物质的量增大，使得滴定消耗氢氧化钠溶液体积偏大，导致滴定结果偏大，D 错误，故选 AD。

② 排除碱式滴定管中气泡的方法为将碱式滴定管的胶头部分稍微向上弯曲，挤压玻璃小球，快速放液排出气泡，故选 C。

(3) 在滴定过程中，眼睛应注视锥形瓶内溶液颜色变化，边滴边摇动锥形瓶 (接近终点时，改为滴加半滴碱)，直到因加入半滴碱后，溶液颜色从无色变为粉红色 (或浅红色)，且半分钟内不变色，即为滴定终点；滴定开始时体积为  $0.00\text{ mL}$ ，滴定结束后体积为  $26.10\text{ mL}$ ，消耗体积为  $26.10\text{ mL}$ 。

(4) A. 酸式滴定管未用醋酸溶液润洗，待测液浓度会减小，滴定消耗氢氧化钠溶液体积偏小，导致滴定结果偏低，A 错误；

B. 滴定快达终点时，用蒸馏水洗涤锥形瓶的瓶壁，对溶液无影响，滴定结果无影响，B 错误；

C. 读取溶液体积时，开始俯视读数，滴定结束时仰视读数，如图，消耗氢氧化钠溶液体积偏大，导致滴定结果偏高，C 正确；

D. 滴定前碱式滴定管尖嘴处有气泡，滴定后气泡消失，则读数时消耗氢氧化钠溶液体积偏大，导致滴定结果偏高，D 正确；

故选 CD。

(5) 溶液具有氧化性，应置于酸式滴定管中进行滴定，为图乙。

(6) 该反应离子方程式为  $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ ，氧化剂高锰酸钾与还原剂亚铁离子的物质的量之

比 为 1:5 , 样 品 纯 度 为

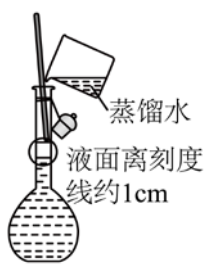


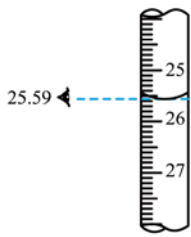
$$\frac{m(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})}{m_{\text{样品}}} = \frac{c(\text{Fe}^{2+})V_{\text{总}}M(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})}{m_{\text{样品}}} = \frac{0.01\text{mol/L} \times 5 \times 40\text{mL}}{25.00\text{mL}} \times 250\text{mL} \times 278\text{g/mol} \times 100\% = 92.7\%$$

2.草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )是一种重要的化学试剂,常用来定量测定某些物质的浓度,因此其浓度的准确度非常重要。为测定某草酸溶液的浓度。设计了酸碱中和滴定和氧化还原滴定两种测定方法。

1.酸碱中和滴定法。已知:① $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 是二元弱酸;② $\text{NaHC}_2\text{O}_4$ 溶液显酸性,溶液具有一定缓冲性,不易观察到滴定终点。操作步骤:量取待测草酸溶液10.00 mL于锥形瓶中,滴加2滴指示剂;将0.1000 mol/L NaOH溶液盛装于滴定管中,到达滴定终点时停止滴定,并记录NaOH溶液的体积,再重复滴定3次。记录数据如下。

滴定次数	1	2	3	4
$V[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq})]/\text{mL}$	10.00	10.00	10.00	10.00
$V[\text{NaOH}(\text{aq})]/\text{mL}$	15.95	15.00	15.02	14.98

(1)下列实验操作正确的是\_\_\_\_\_。

	
A. 配制 0.1000mol/L NaOH 溶液	B. 排出滴定管内气泡
	
C. 滴定时,眼睛注视锥形瓶中溶液	D. 读取滴定管读数

(2)该滴定过程中应选用的指示剂为\_\_\_\_\_(填“酚酞”或“甲基橙”)。

(3)由上述滴定结果计算得 $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \underline{\hspace{2cm}}$  mol/L。

(4)下列情况会导致测定结果偏高的是\_\_\_\_\_(填字母)。

- a. 滴定前用蒸馏水冲洗锥形瓶
- b. 在振荡锥形瓶时不慎将瓶内溶液溅出

c. 滴定至终点时，俯视读数

d. 用蒸馏水清洗滴定管后，未用 NaOH 标准液润洗

II. 氧化还原滴定法。用已知浓度的酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定该草酸溶液。

(5) 滴定过程中涉及反应的离子方程式为\_\_\_\_\_。

(6) 滴定至终点的现象为\_\_\_\_\_。

(7)  $\text{KMnO}_4$  标准溶液常用硫酸酸化，若用盐酸酸化，会使测定结果\_\_\_\_\_(填“偏高”“偏低”或“无影响”)。

答：(1)BD

(2)酚酞

(3)0.0750

(4)d

(5)  $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ = 10\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$

(6) 滴入最后半滴酸性高锰酸钾溶液，溶液由无色变为浅紫色，且半分钟内不褪色

(7) 偏高

分析：(1) A. 配制 0.1000 mol/L 氢氧化钠溶液定容时，玻璃棒引流时玻璃棒应该在刻度线以下，当距离刻度 1cm 处，应改用胶头滴管加入蒸馏水，故错误；

B. 排出碱式滴定管尖嘴部分的气泡时，应将橡胶管向上弯曲，挤压玻璃小球快速排液排出气泡，故正确；

C. 0.1000 mol/L NaOH 溶液盛装于滴定管中，应该使用碱式滴定管，不是酸式滴定管，故错误；

D. 由实验装置图可知，滴定管读数为 25.59mL，故正确；

故选 BD；

(2) 草酸为二元弱酸，氢氧化钠溶液与草酸溶液完全反应生成的草酸钠为强碱弱酸盐，在溶液中水解使溶液呈碱性，所以滴定过程中应选用的指示剂为酚酞，故答案为：酚酞；

(3)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  是二元弱酸，和氢氧化钠反应存在  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{NaOH}$ ，由表格数据可知，第 1 次实验数据误差较大，应舍去，则滴定消耗氢氧化钠溶液的平均体积为 15.00mL，则草酸溶液的浓度为

$$\frac{0.1000 \text{ mol/L} \times 15.00 \text{ mL} \times \frac{1}{2}}{10.00 \text{ mL}} = 0.0750 \text{ mol/L}$$

，故答案为：0.0750；

(4) a. 滴定前用蒸馏水冲洗锥形瓶不影响标准溶液的体积和待测液溶质的物质的量，对测定结果无影响，故不符合题意；

b. 在振荡锥形瓶时不慎将瓶内溶液溅出会使消耗标准溶液的体积偏小，导致测定结果偏低，故不符合题意；

c. 滴定至终点时，俯视读数使消耗标准液的体积偏小，导致测定结果偏低，故不符合题意；

d. 用蒸馏水清洗滴定管后，未用氢氧化钠标准液润洗使消耗标准液的体积偏大，导致测定结果偏高，故符合题意；

故选 d；

(5) 高锰酸钾会氧化草酸生成二氧化碳和水，同时生成锰离子，滴定过程中涉及反应的离子方程式为  $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6\text{H}^+ = 10\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{Mn}^{2+} + 8\text{H}_2\text{O}$ ；

(6) 酸性高锰酸钾溶液与草酸溶液完全反应后，再滴入半滴酸性高锰酸钾溶液，溶液会由无色变为浅紫色，则滴定至终点的现象为滴入最后半滴酸性高锰酸钾溶液，溶液由无色变为浅紫色，且半分钟内不褪色；

(7) 盐酸能与酸性高锰酸钾溶液反应，所以若用盐酸酸化高锰酸钾溶液，会使滴定消耗酸性高锰酸钾溶液的体积偏大，导致所测结果偏高，故答案为：偏高。

### 3.完成下列各题

I.下面 a~e 是中学化学实验中常见的几种定量仪器:

a.量筒 b.容量瓶 c.滴定管 d.托盘天平 e.温度计

(1)无“0”刻度的是\_\_\_\_\_ (填字母)。

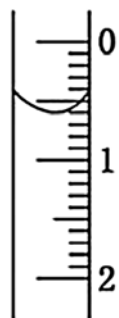
(2)下列操作合理的是\_\_\_\_\_ (填字母)。

- A. 用 100mL 量筒量取 3.2mL 浓硫酸
- B. 用托盘天平准确称量 10.20g 碳酸钠固体
- C. 用 25mL 碱式滴定管量取 20.00mL  $\text{NaHCO}_3$  溶液
- D. 用 500mL 容量瓶配制  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的氢氧化钠溶液 495.5mL

II.现使用酸碱中和滴定法测定某市售白醋(含  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 是一元弱酸)的总酸量。实验步骤如下:

(3)用\_\_\_\_\_ (填仪器名称)量取 10.00mL 市售白醋, 在烧杯中用水稀释后转移到 100mL 容量瓶中定容, 摇匀即得稀释白醋溶液。取该稀释白醋溶液 20.00mL 于锥形瓶中, 向其中滴加 2 滴\_\_\_\_\_ 作指示剂。

(4)读取盛装  $0.1000\text{mol/L}$   $\text{NaOH}$  溶液的碱式滴定管的初始读数。如果液面位置如图所示, 则此时的读数为\_\_\_\_\_ mL。



(5)滴定。当\_\_\_\_\_ 时, 停止滴定, 并记录  $\text{NaOH}$  溶液的最终读数。重复滴定 4 次。

(6)实验记录如下:

滴定次数	1	2	3	4
$V(\text{稀释白醋})/\text{mL}$	20.00	20.00	20.00	20.00
$V_{\text{消耗}}(\text{NaOH})/\text{mL}$	15.00	15.04	14.96	16.52

按上述数处理, 可得  $c(\text{市售白醋})=_____ \text{mol/L}$ 。

(7)在本实验的滴定过程中, 下列操作会使实验结果偏高的是\_\_\_\_\_ (填字母)。

- A. 碱式滴定管在滴定时未用  $\text{NaOH}$  标准溶液润洗
- B. 碱式滴定管的尖嘴在滴定前有气泡, 滴定后气泡消失
- C. 锥形瓶中加入待测稀释白醋溶液后, 再加少量水
- D. 锥形瓶在滴定时剧烈摇动, 有少量液体测出

### E. 滴定终点读数时俯视

答：(1)a.b

(2)CD

(3) 酸式滴定管 酚酞

(4)0.60

(5)溶液由无色变为浅红色，且在半分钟内不褪色

(6)0.7500

(7)AB

分析：(1)量筒没有 0 刻度；容量瓶有刻度线，没有刻度；滴定管 0 刻度在上边；托盘天平有 0 刻度；温度计有 0 刻度；故此处填：ab；

(2) A. 量取 3.2 mL 浓硫酸用 100 mL 量筒误差太大，可选 10 mL 量筒，A 不合理；

B. 托盘天平精确度为 0.1 g，所以不能用托盘天平准确称量 10.20 g 碳酸钠固体，B 不合理；

C. 碱式滴定管用于盛放碱性物质，精确度为 0.01 mL，C 合理；

D. 用 500 mL 容量瓶配 500 mL 溶液，然后取 495.5 mL，D 合理；

故答案选：CD；

(3) 白醋显酸性，所以用酸式滴定管量取白醋；由于  $\text{CH}_3\text{COOH}$  与  $\text{NaOH}$  反应生成  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ，使溶液显碱性，故最好选择在碱性范围内变色的指示剂酚酞，故此处填：酚酞；

(4) 根据图示，此时的读数为 0.60 mL；

(5)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  恰好反应时，生成  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ，使溶液显弱碱性，酚酞会变为浅红色，故当溶液由无色变为浅红色，且在半分钟内不褪色，说明反应达终点，停止滴定；

(6) 第 4 组数据误差较大，应舍去，根据前三组数据求得平均消耗氢氧化钠溶液的体积为

$$\frac{15.00+15.04+14.96}{3}=15.00 \text{ mL}$$

， $\text{CH}_3\text{COOH}$  与  $\text{NaOH}$  反应比例为 1: 1，故  $n(\text{CH}_3\text{COOH})=n(\text{NaOH})$ ，则醋酸浓度为

$$c(\text{CH}_3\text{COOH})=\frac{15.00 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L/mL} \times 0.1000 \text{ mol/L}}{20 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ L/mL}}=0.0750 \text{ mol/L}$$

，因原溶液由 10.00 mL 稀释 100 mL，故  $c(\text{市售白醋})=0.0750 \times 10=0.7500 \text{ mol/L}$ ；

(7) A. 碱式滴定管在滴定时未用标准  $\text{NaOH}$  溶液润洗，会使得标准  $\text{NaOH}$  溶液浓度减小，造成消耗标准液体积偏大，实验结果偏高，A 符合题意；

B. 碱式滴定管的尖嘴在滴定前有气泡，滴定后无气泡，则所计消耗标准液体积偏大，测定结果偏高，B 符合题意；

C. 锥形瓶中加入待测白醋溶液后，再加少量水，待测液的物质的量不变，对  $V(\text{标准})$  无影响，对实验结果无影响，C 不符合题意；

D. 锥形瓶在滴定时剧烈摇动，有少量液体溅出，待测液的物质的量减小，造成  $V(\text{标准})$  减小，测定结果偏低，D 不符合题意；

E. 滴定终点读数时俯视度数，读出的最终标准液体积偏小，则所计消耗标准液体积偏小，测定结果偏低，E 不符合题意。