



(801 °C) 高于 KCl (745 °C), 因为  $K^+$  半径比  $Na^+$  略大, 故同样与  $Cl^-$  成键, KCl 中离子键强度略弱; 再如 MgO 的熔点 (2800 °C) 远高于 NaCl, 主要由于  $Mg^{2+}$ 、 $O^{2-}$  均带 2 个单位电荷, 而  $Na^+$ 、 $Cl^-$  均只带 1 个单位电荷, 故 MgO 中离子键强度高于 NaCl 中离子键强度。

对于共价键来说, 其“电荷因素”即共用电子对数, “距离因素”则指键长 (成键 2 个原子核之间的距离)。比如 N 原子, 其电负性与 Cl 几乎相等, 这说明 N 原子应该是非常活泼的, 可是  $N_2$  在化学反应中却表现出近乎惰性, 就是因为  $N_2$  分子中存在 3 个共用电子对导致 2 个原子间结合紧密, 不易拆开成为原子去参加化学反应; HF、HCl、HBr、HI 的热稳定性依次减弱, 则主要由于它们分子内的键长增大、共价键强度减弱的缘故。

### 5) 2 个球形的氯原子之间通过共价键结合形成氯分子, 其共价键还有方向性吗?

当然有。共价键是成键原子间通过电子云重叠作用形成的, 要使键牢固、稳定, 就要尽可能多地发生重叠。由于 Cl 原子的单电子在  $3p_z$  轨道上, 故一般认为,  $Cl_2$  分子中 2 个 Cl 原子是利用  $3p_z$  轨道重叠成键的,  $p$  轨道在空间的分布不像  $s$  轨道那样均匀, 而是呈纺锤形, 因内层的  $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$  以及  $3s$  轨道的存在,  $3p$  轨道只有部分暴露在外面, 故 2 个 Cl 原子的  $3p_z$  轨道只有沿着其轨道对称轴的方向相互靠近, 才可能形成最大程度的电子云重叠, 这样形成的 Cl—Cl 共价键才是最稳定的。参见图 2。

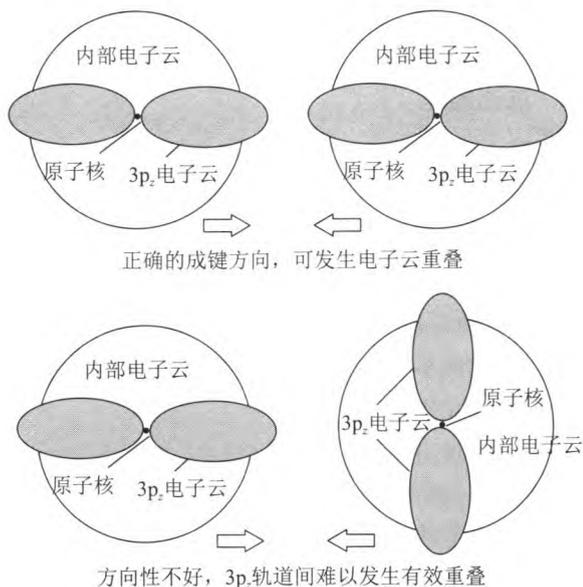


图 2

(作者单位: 北京十一学校)

# 探析定量实验命题的基点

## ——中和滴定实验

◇ 山东 高宁 刘树领

在体现由定性分析升华到定量分析的过程中, 酸碱中和滴定无疑是最佳案例及题材, 也是渗透实验探究、质疑创新及社会责任等核心素养的最主要实验之一。尽管定量实验考题不断展现、定量形式多样、设问形式新颖, 但仔细分析研究, 大多数是基于酸碱中和滴定实验的灵活应用及拓展延伸, 这也符合“源于教材, 高于教材; 重视基础, 注重能力”命题指导思想, 因此研究中和滴定实验的基础知识及应用, 对于解答定量实验、提高解决实际问题的能力具有重要的意义。

### 1 中和滴定的基础知识

中和滴定实验就是指用已知浓度的酸(或碱)滴定未知浓度的碱(或酸), 根据中和反应的等量关系来测定酸(或碱)的浓度。实验仪器主要包含酸式滴定管、碱式滴定管、滴定管夹、铁架台、烧杯、锥形瓶、胶头滴管等。实验过程包括滴定前的准备(滴定管: 查漏→蒸馏水洗涤→用标准液润洗→装液→排气泡→调液面→记录; 锥形瓶: 蒸馏水洗涤→装待测液→加指示剂)、滴定中(见图 1)、滴定后(数据处理及误差分析)。实验的关键是准确测定溶液体积及判断



图 1

滴定终点。利用 pH 计可以绘制 pH 滴定曲线, 曲线中存在 pH 突跃, 一般常选酚酞或甲基橙, 试液的变色范围就在 pH 突跃范围内或与 pH 突跃范围相交。

### 2 对中和滴定实验的考查

**例 1** (2014 年重庆卷, 有删减) 中华人民共和国国家标准(GB2760—2011)规定葡萄酒中  $SO_2$  最大使用量为  $0.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。某兴趣小组用图 2 装置(夹持装置略, B 中加入 300 mL 葡萄酒)收集某葡萄酒中  $SO_2$ , 并对含量进行测定。

(1) 除去装置 C 中过量的  $H_2O_2$ , 然后用  $0.090 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 标准溶液进行滴定, 滴定前排气泡时, 应选择图 3 中的 \_\_\_\_\_; 若滴定终点时溶液的  $\text{pH}=8.8$ , 则选择的指示剂为 \_\_\_\_\_; 若用 50 mL

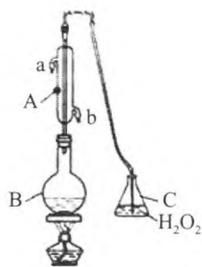


图 2

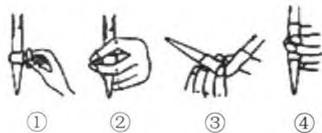


图 3

滴定管进行实验,当滴定管中的液面在刻度“10”处,则管内液体的体积(填序号)\_\_\_\_\_ (①=10 mL,②=40 mL,③<10 mL,④>40 mL)。

(2) 滴定至终点时,消耗 NaOH 溶液 25.00 mL,该葡萄酒中 SO<sub>2</sub> 含量为\_\_\_\_\_ g·L<sup>-1</sup>。

(3) 该测定结果比实际值偏高,分析原因并利用现有装置提出改进措施\_\_\_\_\_。

**分析** 本题主要考查中和滴定实验的实际应用知识,涉及仪器的选择及操作、指示剂选择、滴定前滴定管气体排空、计算及误差分析、实验改进等知识,目的就是引导我们对中和滴定实验基础知识的理解与重视,对教材要高度重视,同时也体现了化学的社会责任感。

(1) NaOH 是碱,应该用碱式滴定管盛放,排气泡时要选择操作③。滴定终点时 pH=8.8,说明溶液显碱性,则指示剂的变色范围应在碱性条件下,甲基橙变色范围是 3.1~4.4,酚酞变色范围是 8.2~10.0,所以选择的指示剂是酚酞。由于滴定管的刻度自上而下逐渐增大,且最下面一段没有刻度线,因此该滴定管中实际溶液的体积大于 40 mL。

(2) 根据方程式可知 2NaOH~H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>~SO<sub>2</sub>,则

$$m(\text{SO}_2) = \frac{0.0900 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.025 \text{ L}}{2} \times 64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.072 \text{ g}$$

该葡萄酒中 SO<sub>2</sub> 含量为  $\frac{0.072 \text{ g}}{0.3 \text{ L}} = 0.24 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(3) 盐酸是挥发性酸,故进入装置 C 的气体除 SO<sub>2</sub> 外还有氯化氢,氯化氢也与氢氧化钠反应,从而使得消耗氢氧化钠溶液的体积增加,导致测定结果偏高。因此可用不挥发的强酸,例如硫酸代替盐酸,或用蒸馏水代替葡萄酒进行对比实验,排除盐酸挥发的影响。

**答案** (1) ③; 酚酞; ④。 (2) 0.24。 (3) 见解析。

### 3 中和滴定实验的延伸与拓展

#### 3.1 氧化还原滴定

**例 2** (2017 年新课标卷 II,有删减)水中的溶解氧是水生生物生存不可缺少的条件。某课外小组采用碘量法测定学校周边河水中的溶解氧。实验步骤及测

定原理如下:

I. 取样、氧的固定:用溶解氧瓶采集水样,记录大气压及水体温度。将水样与 Mn(OH)<sub>2</sub> 碱性悬浊液(含有 KI)混合,反应生成 MnO(OH)<sub>2</sub>,实现氧的固定。

II. 酸化、滴定:将固氧后的水样酸化,MnO(OH)<sub>2</sub> 被 I<sup>-</sup> 还原为 Mn<sup>2+</sup>,在暗处静置 5 min,用标准 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液滴定生成的 I<sub>2</sub>(2S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> + I<sub>2</sub> = 2I<sup>-</sup> + S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>)。

回答下列问题:

(1) 取 100.00 mL 水样经固氧、酸化后,用 a mol·L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液滴定,以淀粉溶液作指示剂,终点现象为\_\_\_\_\_;若消耗 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液的体积为 b mL,则水样中溶解氧的含量为\_\_\_\_\_ mg·L<sup>-1</sup>。

(2) 上述滴定完成时,若滴定管尖嘴处留有气泡会导致测量结果偏\_\_\_\_\_ (填“高”或“低”)。

**分析** 本题采用碘量法测定水中的溶解氧的含量,属于氧化还原滴定。考查滴定实验、溶液的配制、化学计算等,其滴定的原理只是把酸碱中和滴定原理变为氧化还原反应,滴定的操作仍然是:滴定前准备(步骤 I 及 II 中酸化;加入淀粉溶液作指示剂)、滴定中、滴定后(数据处理计算水样中溶解氧的含量及误差分析)。实验原理是 2Mn(OH)<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> = 2MnO(OH)<sub>2</sub>, MnO(OH)<sub>2</sub> 把 I<sup>-</sup> 氧化成 I<sub>2</sub>,本身被还原成 Mn<sup>2+</sup>, 2S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> + I<sub>2</sub> = 2I<sup>-</sup> + S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup>,计算氧的含量采用关系式进行,即 O<sub>2</sub>~2MnO(OH)<sub>2</sub>~2I<sub>2</sub>~4Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,可求出水样中溶解氧的含量为 80ab mg·L<sup>-1</sup>。滴定完成后,若滴定管尖嘴处留有气泡会导致 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液体积变小,故测量结果偏低。

**答案** (1) 当滴入最后一滴标准液时,蓝色刚好褪去,且 30 s 内无变化; 80ab; (2) 低。

#### 3.2 沉淀滴定

**例 3** (2017 年天津卷)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。

I. 准备标准溶液。

a. 准确称取 AgNO<sub>3</sub> 基准物 4.246 8 g(0.025 0 mol)后,配制成 250 mL 标准溶液,放在棕色试剂瓶中避光保存,备用。

b. 配制并标定 100 mL 0.100 0 mol·L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>SCN 标准溶液,备用。

II. 滴定的主要步骤。

a. 取待测 NaI 溶液 25.00 mL 于锥形瓶中。

b. 加入 25.00 mL 0.100 0 mol·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  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{SCN}$  溶液滴定过量的  $\text{Ag}^+$ , 使其恰好完全转化为  $\text{AgSCN}$  沉淀后, 体系出现淡红色, 停止滴定。

e. 重复上述操作 2 或 3 次, 测定数据如表 1。

表 1

实验序号	1	2	3
消耗 $\text{NH}_4\text{SCN}$ 标准溶液体积/mL	10.24	10.02	9.98

f. 数据处理。

回答下列问题:

(1) 将称得的  $\text{AgNO}_3$  配制成标准溶液, 所使用的仪器除烧杯和玻璃棒外还有\_\_\_\_\_。

(2)  $\text{AgNO}_3$  标准溶液放在棕色试剂瓶中避光保存的原因是\_\_\_\_\_。

(3) 滴定应在  $\text{pH} < 0.5$  的条件下进行, 其原因是\_\_\_\_\_。

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

(5) 所消耗的  $\text{NH}_4\text{SCN}$  标准溶液平均体积为\_\_\_\_\_ mL, 测得  $c(\text{I}^-) = \text{_____} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(6) 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\_\_\_\_\_。

(7) 判断下列操作对  $c(\text{I}^-)$  测定结果的影响(填“偏高”“偏低”或“无影响”)。

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\_\_\_\_\_。

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\_\_\_\_\_。

**分析** 本题属于沉淀滴定实验, 考查溶液的配制、滴定操作、数据处理、误差分析及实验技能、物质性质分析等, 实验过程仍然是滴定前的准备、滴定中、滴定后的数据处理及误差分析, 其原理是  $\text{Ag}^+$  先把  $\text{I}^-$  沉淀完全, 然后多余的  $\text{Ag}^+$  被  $\text{SCN}^-$  沉淀彻底。在问题设计中突出考查了滴定前的准备工作, 如步骤 I 中标准液配制、保存等问题, 步骤 II 中 b 和 c 两步操作是否可以颠倒等问题, 在考查硝酸银见光易分解、 $\text{Fe}^{3+}$  易水解及具有较强氧化性等性质时, 更进一步考查了实验设计的严密性, 如问题(6)考查滴定管装液时的注意事项。由于硝酸银见光易分解, 故要避光, 所以选 250 mL 棕色容量瓶配制及棕色试剂瓶保存。由于  $\text{Fe}^{3+}$  易水解并有较强氧化性, 故滴定要在酸性环境中进行, 且 b 和 c 两步操作不可以颠倒。(5) 根据所提供的 3 组数据知, 第 1 组数据应舍去, 第 2、3 两组数据取平均值即可, 所消耗的  $\text{NH}_4\text{SCN}$  标准溶液平均体积为 10.00 mL, 加入  $\text{AgNO}_3$  的物质的量为  $0.1000$

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25.00 \text{ mL}$ 。根据  $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- = \text{AgSCN} \downarrow$ , 反应后剩余  $\text{AgNO}_3$  的物质的量为  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10.00 \text{ mL}$ 。则与  $\text{NaI}$  反应的  $\text{AgNO}_3$  物质的量为  $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 15.00 \text{ mL}$ 。根据  $\text{Ag}^+ + \text{I}^- = \text{AgI} \downarrow$ , 则  $c(\text{I}^-) = 0.0600 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。问题(7)假设配制  $\text{AgNO}_3$  标准溶液时, 烧杯中溶液有少量溅出, 故标准溶液真实浓度减小, 则实际消耗  $\text{NH}_4\text{SCN}$  标准溶液体积偏小, 导致测定结果偏高; 若在滴定终点时俯视液面, 则读数偏小, 导致测定结果也偏高。

**答案** (1) 250 mL (棕色)容量瓶、胶头滴管。

(2) 避免  $\text{AgNO}_3$  见光分解。

(3) 防止因  $\text{Fe}^{3+}$  的水解而影响滴定终点的判断(或抑制  $\text{Fe}^{3+}$  的水解)。

(4) 否(或不能); 若颠倒,  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{I}^-$  反应, 指示剂耗尽, 无法判断滴定终点。

(5) 10.00; 0.060 0。

(6) 用  $\text{NH}_4\text{SCN}$  标准溶液进行润洗。

(7) 偏高; 偏高。

### 3.3 配位滴定

**例 4** (2016 年浙江卷, 有删减) 无水  $\text{MgBr}_2$  可用作催化剂, 实验室采用镁屑与液溴为原料制备无水  $\text{MgBr}_2$ 。为测定产品的纯度, 可用 EDTA (简称为  $\text{Y}^{4-}$ ) 标准溶液滴定, 反应的离子方程式为  $\text{Mg}^{2+} + \text{Y}^{4-} = \text{MgY}^{2-}$ 。

(1) 滴定前润洗滴定管的操作方法是\_\_\_\_\_。

(2) 测定时, 先称取  $0.2500 \text{ g}$  无水  $\text{MgBr}_2$  产品, 溶解后, 用  $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 EDTA 标准溶液滴定至终点, 消耗 EDTA 标准溶液  $26.50 \text{ mL}$ , 则测得无水  $\text{MgBr}_2$  产品的纯度是\_\_\_\_\_ (以质量分数表示)。

**分析** 这是一道配位滴定定量实验, 实验原理明确, 考查滴定前对滴定管的润洗及相关计算问题。润洗滴定管需要从滴定管上口加入少量待测液, 倾斜着转动滴定管, 使液体润湿内壁, 然后从下部放出, 重复 2 或 3 次。依据方程式  $\text{Mg}^{2+} + \text{Y}^{4-} = \text{MgY}^{2-}$  则得溴化镁的物质的量为  $0.0500 \times 0.02650 = 0.001325 \text{ mol}$ , 溴化镁的质量为  $0.001325 \times 184 = 0.2438 \text{ g}$ , 溴化镁的产品的纯度为  $\frac{0.2438 \text{ g}}{0.2500 \text{ g}} \times 100\% = 97.5\%$ 。

**答案** (1) 从滴定管上口加入少量待装液, 倾斜着转动滴定管, 使液体润湿内壁, 然后从下部放出, 重复 2 或 3 次。(2) 97.5%。

### 3.4 电势滴定

**例 5** (2015 年浙江卷, 有删减) 某学习小组按图 4 实验流程探究海带中碘含量的测定。

取  $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{AgNO}_3$  标准溶液装入滴

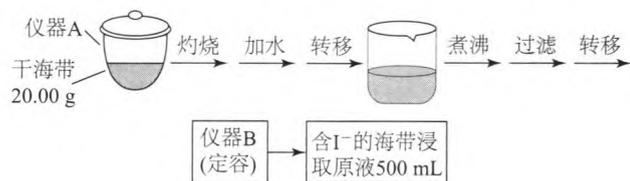


图 4

定管,取 100.00 mL 海带浸取原液至滴定池,用电势滴定法测定碘含量.测得的电动势 ( $E$ ) 反映溶液中  $c(I^-)$  的变化,部分数据如表 2:

表 2

$V(\text{AgNO}_3)/\text{mL}$	15.00	19.00	19.80	19.98	20.00
$E/\text{mV}$	-225	-200	-150	-100	50.0
$V(\text{AgNO}_3)/\text{mL}$	20.02	21.00	23.00	25.00	
$E/\text{mV}$	175	275	300	325	

请回答:(1)根据表 2 中数据绘制滴定曲线.

(2)该次滴定终点时用去  $\text{AgNO}_3$  溶液的体积为 \_\_\_\_\_ mL,计算得海带中碘的百分含量为 \_\_\_\_\_ %.

**分析** 本题属于电势滴定实验题,主要考查数据处理、绘图能力及终点判断问题,其电势滴定曲线与中和滴定曲线类似,也存在突跃范围.其理论依据是溶液导电能力主要取决于离子浓度大小,反应原理为  $\text{Ag}^+ + \text{I}^- = \text{AgI} \downarrow$ .(1)根据表中数据描出各点,然后连成光滑的曲线即可(图 5).(2)由图可知,在 20.00 mL 附近滴定曲线发生突变,可判断达到滴定终点时,用去  $\text{AgNO}_3$  溶液的体积为 20.00 mL;根据关系式  $\text{Ag}^+ \sim \text{I}^-$  可计算求得海带中碘的质量百分数为

$$\frac{0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.0200 \text{ L} \times \frac{500 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} \times 127 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{20.00 \text{ g}} \times 100\% = 0.635\%$$

答案 (1)

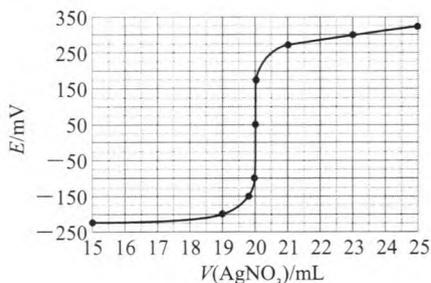


图 5

(2) 20.00; 0.635.

### 3.5 返滴定法

**例 6** 毒重石的主要成分  $\text{BaCO}_3$  (含  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等杂质),实验室利用毒重石制备  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的流程如图 6 所示:

利用间接酸碱滴定法(返滴定法)可测定  $\text{Ba}^{2+}$  的

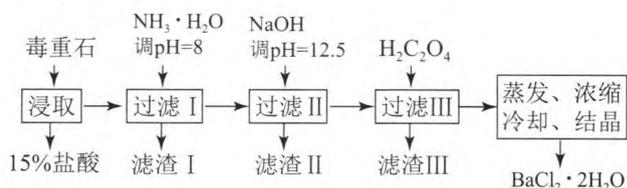


图 6

含量,实验分 2 步进行.已知:  $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ba}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} = \text{BaCrO}_4 \downarrow$ .

步骤 I:移取  $x$  mL 一定浓度的  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  溶液于锥形瓶中,加入酸碱指示剂,用  $b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸标准液滴定至终点,测得滴加盐酸体积为  $V$  mL.

步骤 II:移取  $y$  mL  $\text{BaCl}_2$  溶液于锥形瓶中,加入  $x$  mL 与步骤 I 相同浓度的  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  溶液,待  $\text{Ba}^{2+}$  完全沉淀后,再加入酸碱指示剂,用  $b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸标准液滴定至终点,测得滴加盐酸的体积为  $V_1$  mL.

滴加盐酸标准液时应用酸式滴定管,“0”刻度位于滴定管的 \_\_\_\_\_ (“上方”或“下方”). $\text{BaCl}_2$  溶液的浓度为 \_\_\_\_\_  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,若步骤 II 中滴加盐酸时有少量待测液溅出, $\text{Ba}^{2+}$  浓度测量值将 \_\_\_\_\_ (“偏大”或“偏小”).

**分析** 一般被测定的离子难以达到完全反应时才考虑返滴定,本题考查了滴定管的结构、有关计算及误差的分析.步骤 I 滴定的是  $x$  mL 一定浓度的  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  溶液,步骤 II 是让  $\text{Ba}^{2+}$  完全沉淀后再滴定剩余的  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,即步骤 II 中  $\text{CrO}_4^{2-}$  的作用一是使  $\text{Ba}^{2+}$  沉淀完全,二是继续与酸反应.与  $\text{Ba}^{2+}$  反应的  $\text{CrO}_4^{2-}$  的物质的量为  $\frac{Vb - V_1b}{1000}$  mol,则  $\text{Ba}^{2+}$  的浓度为

$\frac{Vb - V_1b}{y} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;由计算式,若步骤 II 中滴加盐酸时有少量待测液溅出, $V_1$  减小,则  $\text{Ba}^{2+}$  浓度测量值偏大.

答案 上方;  $(Vb - V_1b)/y$ ; 偏大.

从上述实例不难发现,无论是对中和滴定实验的考查还是对其延伸或拓展的考查,均考查实验仪器、指示剂的选择,终点判断,操作过程分析,数据的处理及误差分析等内容,基点均是中和滴定实验的基本内容,解答的步骤可总结为:1)确定滴定反应原理;2)构建各物质之间的关系式;3)运用相关概念、原理解答问题.因此只要真正理解中和滴定的原理、操作、指示剂作用、仪器结构与功能、滴定曲线等,就能灵活解答各种定量实验问题.

(注:本文系滨州市教育科学“十三五”规划课题“基于学生核心素养培养下的化学教学设计研究”(编号:BJK13517-23)研究成果之一).

(作者单位:山东省北镇中学)