

Title/标题 实验 卤素及其含氧酸(盐)的性质 8 班 12 号

Name/姓名 王天一 Student ID/学号 2023511044 Date/日期 2024.10.18 页码 1

一、预习思考题

1、请对含氧酸次氯酸 HClO 、亚氯酸 HClO_2 、氯酸 HClO_3 、高氯酸 HClO_4 的酸性进行排序，并解释。

酸性强弱顺序： $\text{HClO} < \text{HClO}_2 < \text{HClO}_3 < \text{HClO}_4$ ，随着氯原子氧化态的升高，分子中氧原子数量增加，氧原子的电负性更强，对 O-H 键中电子吸引能力更强，导致 O-H 键更容易解离，酸性增强。此外，高氧化态的含氧酸对应的共轭碱阴离子具有更好的电荷离域作用，稳定性更高，因此对应的酸酸性更强。

2、本实验中多次使用二氯甲烷，二氯甲烷有何作用，原理是什么？若换成密度小于水的石油醚，是否是一个好的选择？

作用：萃取单质。原理：利用卤素单质在水和二氯甲烷中的分配系数差异，通过振荡使卤素单质从水相转移到有机相中。不可换成石油醚，石油醚密度小于水，会形成上层，不利于观察下层水相的颜色变化，上下层位置颠倒增加了操作和观察难度。石油醚易燃易爆，对比二氯甲烷，危险程度更高。

二、仪器与试剂

仪器：试管，试管架，滴管，烧杯，结晶皿（水浴用），磁力搅拌器，离心机，离心管，秒表

试剂： KBr (A.R.)， KI (A.R.)， CCl_4 (A.R.)，溴 (A.R.)， $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ (A.R.)， KClO_3 (A.R.)， KClO_4 (A.R.)， H_2SO_4 (A.R.)， AgNO_3 (A.R.)， HNO_3 (A.R.)， KCl (A.R.)， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A.R.)

溶液：0.5 mol/L KBr 溶液，0.1 mol/L KI 溶液， CH_2Cl_2 ，2 mol/L HCl 溶液，溴水，6 mol/L $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液，饱和 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 溶液，0.1 mol/L KClO_3 溶液，0.1 mol/L KClO_4 溶液，1 mol/L H_2SO_4 溶液，0.1 mol/L AgNO_3 溶液，6 mol/L HNO_3 溶液，0.1 mol/L KCl 溶液

三、实验内容及步骤（请补充试剂用量等其他实验条件）

实验内容	现象	解释（方程式）
1、卤素的氧化性		
1滴 0.5 mol/L KBr + 10滴 CH_2Cl_2 + 1滴氯水 + 1滴 H_2O	CH_2Cl_2 显橙色	$\text{Cl}_2(\text{aq}) + 2\text{Br}^-(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{Br}_2(\text{aq})$
3滴 0.1 mol/L KI + 10滴 CH_2Cl_2 + 1滴氯水 + 1滴 H_2O	CH_2Cl_2 显紫色	$\text{Cl}_2(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Cl}^-(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq})$
3滴 0.1 mol/L KI + 10滴 CH_2Cl_2 + 1滴溴水 + 1滴 H_2O	CH_2Cl_2 显紫色	$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow 2\text{Br}^-(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq})$
2滴 0.5 mol/L KBr + 1滴 0.1 mol/L KI + 10滴 CH_2Cl_2 + 逐滴加入氯水 (1滴)	CH_2Cl_2 变为橙色	$\text{Cl}_2 + 2\text{Br}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{Br}_2$ (溶液不均质，先接触 Br^- ?)
+ 3滴 氯水	CH_2Cl_2 变为紫色，后变又显橙色	$\text{Cl}_2 + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{I}_2$ $\text{Cl}_2 + 2\text{Br}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{Br}_2$
+ 70滴 氯水	CH_2Cl_2 褪为无色。	$\text{Br}_2 + 3\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{BrO}_3^- + 6\text{Cl}^- + 12\text{H}^+$

结论 卤素的氧化性顺序： $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ ，氯气氧化 Br^- 和 I^- ，溴只能氧化 I^-

实验内容	现象	解释 (方程式)
2、含氧酸盐的氧化性		
2.1 与碘化钾溶液作用		
5滴 0.1 mol/L KI + 5滴 CH ₂ Cl ₂ + 1滴 饱和 Ca(ClO) ₂ + 1滴 饱和 Ca(ClO) ₂	上层溶液呈橙色 下层溶液呈紫色	I ₂ 在水相中呈橙色 有机相呈紫色 $\text{ClO}^- + 2\text{I}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{I}_2 + 2\text{OH}^-$
5滴 0.1 mol/L KI + 15滴 0.1 mol/L KClO ₃ + 2滴 1 mol/L H ₂ SO ₄ 置于温度为: 45 度的水浴中, 30 分钟	溶液呈黄色	酸性条件下 ClO ₃ ⁻ 将 I ⁻ 氧化为 I ₂ $\text{ClO}_3^- + 6\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}^- + 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
冷却后 + 5滴 CH ₂ Cl ₂ , 振荡	CH ₂ Cl ₂ 呈紫色	
5滴 0.1 mol/L KI + 15滴 0.1 mol/L KClO ₃ 置于温度为: 45 度的水浴中, 30 分钟	溶液无色	中性条件下 ClO ₃ ⁻ 氧化性较弱
冷却后 + 2滴 CH ₂ Cl ₂ , 振荡	CH ₂ Cl ₂ 呈无色	
5滴 0.1 mol/L KI + 15滴 0.1 mol/L KClO ₄ + 2滴 1 mol/L H ₂ SO ₄ 置于温度为: 45 度的水浴中, 30 分钟	溶液呈黄色	ClO ₄ ⁻ 在酸性条件下氧化性依旧很弱
+ 5滴 CH ₂ Cl ₂ , 振荡	CH ₂ Cl ₂ 呈无色	
结论 1 含氧酸盐的氧化性顺序为: $\text{ClO}^- > \text{ClO}_3^- > \text{ClO}_4^-$		
结论 2 ClO ₃ ⁻ 在酸性介质中氧化性明显增强		

3、Cl⁻、Br⁻、I⁻离子的鉴定方法		
2滴 0.1 mol/L KCl + 2滴 6 mol/L HNO ₃ + 2滴 0.1 mol/L AgNO ₃	溶液中产生白色沉淀	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$
离心分离 沉淀中 + 数滴 6 mol/L 氨水	沉淀逐渐溶解	$\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$
+ 逐量 6 mol/L HNO ₃	沉淀重新生成	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{AgCl}(\text{s}) + 2\text{NH}_4^+$
1滴 0.5 mol/L KBr + 2滴 6 mol/L HNO ₃ + 1滴 0.1 mol/L AgNO ₃	产生淡黄色沉淀	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Br}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgBr}(\text{s})$
2滴 0.1 mol/L KI + 2滴 6 mol/L HNO ₃ + 2滴 0.1 mol/L AgNO ₃	产生黄色沉淀	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{I}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgI}(\text{s})$

SIGNATURE/签字

DATE/日期

Name/姓名 王天一 Student ID/学号 2023511044 Date/日期 2024.10.18 页码 3

4. Cl^- 、 Br^- 、 I^- 混合液的鉴定

- 取一支洁净的试管, 加入待测的未知混合溶液
- 加入数滴 CH_2Cl_2 (约 5 滴)
- 逐滴加入氯水, 同时振荡, 观察 CH_2Cl_2 溶液颜色变化。
- 取部分未知溶液, 加入 2 滴 6mol/L HNO_3 溶液酸化, 加入 2 滴 0.1mol/L AgNO_3 溶液, 观察溶液颜色。

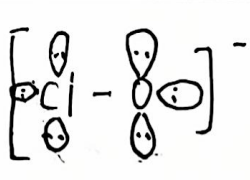
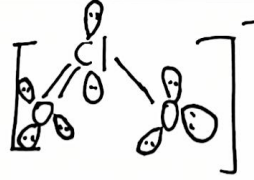
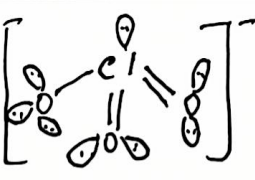

加入氯水后, CH_2Cl_2 溶液显很淡的橙色, 继续加入, 橙色变淡, 无紫色现象产生。

加入 AgNO_3 溶液后, 产生大量白色沉淀。

依据颜色变化推断溶液中 Br^- 、 I^- 均不存在。
依据沉淀颜色判断 Cl^- 是否存在。
若产生白色沉淀, 则 Cl^- 存在。

结论 未知溶液中含有 Cl^- , 可能含有少量或极少量 Br^- , 不含 I^-

5. 卤素含氧酸根离子的构型

	ClO^-	ClO_2^-	ClO_3^-	ClO_4^-
路易斯结构式	$[\ddot{\text{Cl}}-\ddot{\text{O}}:]^-$	$[\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{Cl}}-\ddot{\text{O}}:]^-$	$[\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{Cl}}=\ddot{\text{O}}:]^-$	$[\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{Cl}}(\ddot{\text{O}})=\ddot{\text{O}}:]^-$
立体结构及孤对电子位置				
关键键角大小	180°	约 104°	约 107°	109.5°

钱国栋



四、思考题

1、比较 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, KClO_3 , KClO_4 氧化能力的大小顺序, 并解释原因。

$\text{Ca}(\text{ClO})_2 > \text{KClO}_3 > \text{KClO}_4$. 解释: $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 中氯为 +1 价, 未达到最高氧化态, 易被还原, 具有很强的氧化性. KClO_3 中氯为 +5 价, 氧化性较强, 但对于 ClO^- 在酸性条件下氧化性增强. KClO_4 中氯为 +7 价, 已达到最高氧化态, 氧化性最弱, 难以再被还原.

2、根据 VSEPR 理论, 对卤素含氧酸根离子 ClO_2^- , ClO_3^- 和 ClO_4^- 中 O-Cl-O 键角的大小进行比较, 并说明理由。

$\text{ClO}_2^- < \text{ClO}_3^- < \text{ClO}_4^-$. 解释: 孤对电子对键角有压缩作用, 孤对电子越多, 键角越小. ClO_2^- 中电子域数为 4, 有 2 个键对和 2 个孤对, 键角受到较大压缩. ClO_3^- 中有 3 个键对和 1 个孤对, 受压缩程度次之. ClO_4^- 中有 4 个键对, 无孤对电子, 键角受到的压缩最小.

五、讨论

离心步骤中, 需要等待其他人的实验结束后, 与他人共同离心从而保证离心机平衡. 这一步骤较为耗时, 且由于两位实验者可能滴加的液体量不同, 可能有事故风险.

改进措施如下:

1. 使用相同的离心管, 添加等质量的液体作为平衡管, 确保两支管的质量差异在允许范围内, 将样品与平衡管对称放置.

2. 可使用与样品等重的虚拟负载 (填充物或配重块)

注意: 称量时应使用精密天平, 避免事故发生