

《分析化学》

—金属指示剂

教
学
设
计
案
例

课程名称：分析化学

授课章内容：第 5 章 § 5-5 金属指示剂

主讲教师：傅昕

课时安排：1 课时/45 分钟

【教学目标与要求】

- ☆ 知识目标：
 1. 掌握金属指示剂的两大性质和变色原理；
 2. 理解金属指示剂选择应具备的三个条件；
 3. 熟悉常用金属指示剂及其适用范围。
- ☆ 能力目标：
 1. 培养学生能正确选择金属指示剂的能力；
 2. 培养学生综合分析能力、动手操作能力、理论联系实际能力。
- ☆ 素质目标：
 1. 学习科学家善于观察、勤于思考、勇于创新的精神；
 2. 培养学生实事求是的诚信原则，树立正确的价值观和职业道德情操。

【教学重点难点与解决措施】

- ☆ 教学重点：
 1. 金属指示剂的性质和变色原理；
 2. 金属指示剂使用应具备的条件。
- ☆ 教学难点：金属指示剂选择应具备的条件。

【学情分析】

学生在上一章酸碱滴定中学习了酸碱指示剂的变色原理、变色范围和使用条件，为学习金属指示剂打下了基础，对本节课的学习有一定的帮助。但是，配位滴定过程比酸碱滴定复杂复杂，溶液 pH 值和各种副反应都影响指示剂的变色点，因此，金属指示剂使用的条件是学生较难掌握的地方。

【教学资源、教具与教学环境】

教学资源：学银在线/智慧树在线学习公共平台提供慕课、课件、动画、导学作业。

学银在线：<https://www.xueyinonline.com/detail/204350099>

智慧树：<https://coursehome.zhihuishu.com/courseHome/1000003141#teachTeam>

教具：电脑；投影仪；多媒体课件；激光笔；粉笔

教学环境：课堂教学（智慧教室）

教学内容、步骤与时间分配	设计意图
<p>I. 新课导入 (2 分钟)</p> <p>【化学史教学】 指示剂的发现归功于著名科学家波义耳。在 300 多年前,波义耳在一次实验中不小心把盐酸溅在紫罗兰上,从而使紫罗兰变成红色而发现了酸碱指示剂的。偶然的发现,激发了科学家的探求欲望,从而开启了指示剂研究之门,波义耳还采集了牵牛花,蔷薇花、月季花……泡出了多种颜色的不同浸液,有些浸液遇酸变色,有些浸液遇碱变色,在这些浸液中,波义耳发现用石蕊苔藓提取的紫色浸液效果最好,它遇酸变红,遇碱变蓝,这就是最早指示剂-石蕊指示剂。19 世纪后,合成染料工业兴起,酚酞、甲基橙这些合成染料都能够起到指示剂的作用。后来,随着科学技术的进步和发展,用于四大滴定分析的其他指示剂相继被科学家所发现,而且一直用到今天乃至以后,我们今天学习的就是应用于配位滴定法的金属指示剂。</p>  <p>★ 通过学习科学家们善于观察、勤于思考、勇于探索和敢于创新的学术精神和对真理的不懈追,培养学生的科学方法、科学精神与科学态度 ★</p> <p>II. 学习目标 (2 分钟)</p> <p>【明确学习目标】 通过本节课的学习,我们达到以下目标:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 掌握金属指示剂的两大性质和变色原理; 2. 理解金属指示剂选择应具备的三个条件,并能正确的选择合适的指示剂指示滴定终点; 3. 熟悉常用六种金属指示剂及其适用范围。 	<p>运用化学史教学法引入章节学习,通过讲述指示剂的发现和发展的科学故事,提高学生的学习兴趣。并且学习科学家们善于观察、勤于思考、勇于探索和敢于创新的精神。</p> <p>课程思政</p>

III. 新课讲授（37 分钟）

1. 金属指示剂的性质和变色原理（10 分钟）

【性质总结】

金属指示剂和酸碱指示剂相似。也遵循“一个是，一个有”原则。

【对比】

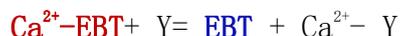


通过不同型体颜色的变化指示滴定过程中金属离子浓度的变化。

【举例】以 EDTA 滴定 Ca^{2+} ，用铬黑 T (EBT) 作指示剂：

【分析】滴定前， Ca^{2+} 溶液 (pH 8~10) 中加入 EBT 后，溶液呈酒红色，发生如下反应： $\text{EBT} + \text{Ca}^{2+} = \text{Ca}^{2+}\text{EBT}$

滴定终点时，滴定剂 EDTA 夺取 $\text{Ca}^{2+}\text{-EBT}$ 中的 Ca^{2+} ，使 EBT 游离出来，溶液呈兰色，反应如下：



【变色实质】

金属指示剂是在指示剂和指示剂络合物之间变色

【讨论】金属指示剂是不是在所有的条件下都能适用呢？



【演示实验视频】在 pH 分别为 5、9、12 的溶液中分别加入指示剂 EBT，观察其颜色的不同，并且与 M-EBT 配合物颜色（红色）比较，哪个 pH 条件下颜色有明显区别。

明确本节课具体的学习任务、学习目标和重难点

通过酸碱指示剂和金属指示剂的对比，让学生更直观、更透彻的理解指示剂的变色原理。

通过举例法加上指示剂变色的动画让同学们对指示剂的变色原理过程有深刻的印象。

【结论】可以观察到只有 pH=9 时，锥形瓶里指示剂的颜色采与指示剂-M 配合物的颜色有明显区别。因此，金属指示剂的使用是有条件的。这就是我们要学习的第二点，也是本节课的难点—金属指示剂应具备的条件。

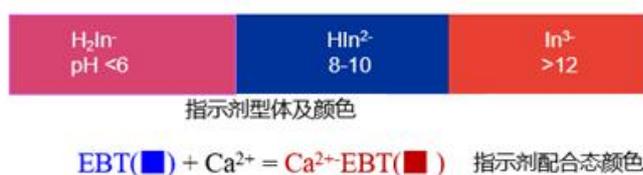
2. 金属指示剂应具备的条件（25 分钟）

(1) 条件 1: 在**规定的 pH 值内**，指示剂游离态颜色和指示剂配合物颜色有明显的区别。

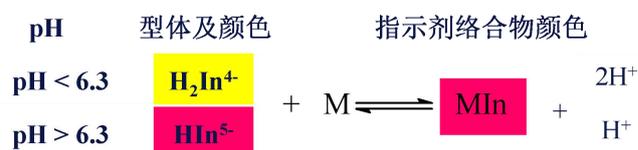
【思考】为什么溶液的 pH 值能影响指示剂本身的颜色呢？

【回答】因为金属指示剂不但是有机配位剂，它一般也是有机弱酸或弱碱，所以也存在酸式和碱式不同颜色的型体。

【例 1】铬黑 T EBT: 适宜 pH 范围: 8-10



【例 2】二甲酚橙 XO: 适宜 pH 范围: pH < 6



(2) 条件 2: “M—指示剂”配合物**稳定性要适当**(K'_{MIn} 适中)。

【讨论】 K'_{MIn} 太大或太小会怎样呢？

课堂组织: 要求学生进行课堂讨论，比一比：谁分析得又对又快！



通过多个实例，老师引导学生总结指示剂的应用范围，加强师生互动，通过思考，加深对知识的理解和内化。

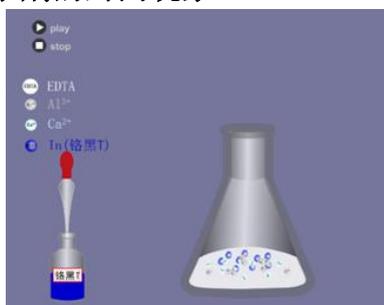
通过课堂讨论，激发学生的参与热情；通过分析加深理解，熟练理解指示剂应具备的第二个条件。并且引入

【分析】①如果 K'_{min} 太小，就说明金属离子和指示剂形成的配合物很不稳定，在到达终点前很容易解离出游离的指示剂，使终点提前，引入误差。

②如果 K'_{min} 太大，在终点置换反应中 EDTA 夺取 Mg^{2+} 就会失败，使得指示剂不能游离出来，导致终点不能到达，这种现象叫做指示剂的封闭。

【定义】指示剂封闭 —— 指示剂与金属离子生成了更稳定的络合物而不能被滴定剂置换的现象；如 EBT 能被 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} 等离子封闭。

【动画演示】指示剂的封闭现象。



★ 现象是外在，本质是内在，现象是本质的外在表现。引导学生不仅要看实验现象，还要透过现象思考分析内在本质，如此方能更好地掌握理论知识，并指导实践 ★

【分组讨论】指示剂的封闭即使使终点无法到达，自然影响到滴定的准确度，那就必须把这种现象消除，怎么消除呢？

课堂组织：分小组讨论，讨论完毕，每小组推荐一名同学讲解讨论出来的解决方案，同组同学可做补充，回答得最完整的小组获胜。



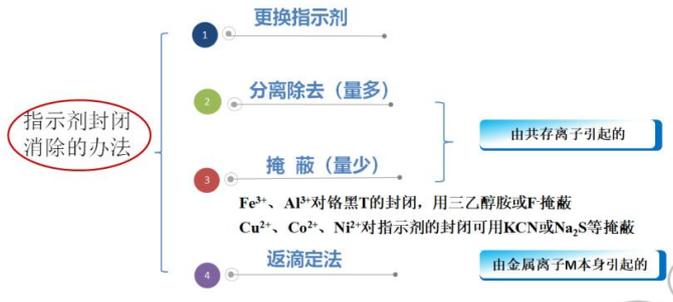
【分析】

指示剂的封闭这个新概念。

通过动画展示指示剂封闭现象，让同学们加深印象。

课程思政

通过小组竞赛，增强学生的集体荣誉感；学生通过讨论，打开思维，培养学生的抽象思维能力和创新能力。



【案例教学】铝作为一种常见金属, 被人们广泛使用。最近研究证实, 食品中含铝量过高, 将导致人的早期衰老, 铝在脑中蓄积可引起大脑神经的退化, 记忆力衰退, 甚至呈现老年性痴呆, 目前已被确定为食品污染物而加以控制。因此, 饮用水、铝罐装饮品、工业废水中铝离子的检测在环境保护和人体健康方面, 具有很重要的意义。而由于 Al³⁺ 封闭指示剂二甲酚橙, 因此必须用返滴定法滴定。

Al³⁺ (pH=3.5) + 过量 EDTA → 加热煮沸 (完全反应) → 调 pH=5—6 加二甲酚橙指示剂 → 用 Zn²⁺ 标液滴定

(3) 条件 3: “M—指示剂” 配合物要易溶于水。

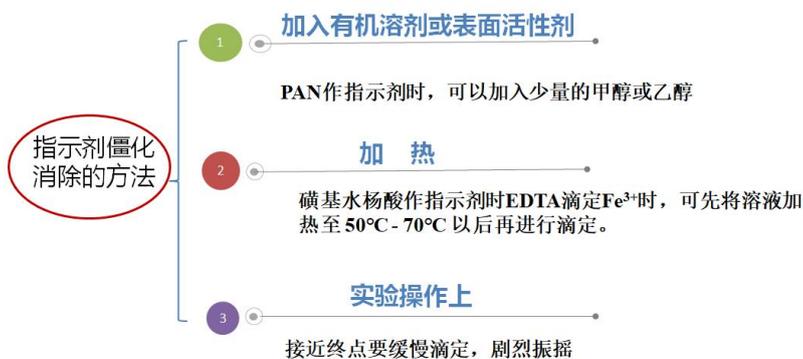
【思考】 如果不溶于水或难溶于水会有什么影响?

【分析】 如果生成胶体溶液或沉淀, 在滴定时指示剂与 EDTA 的置换作用将进行缓慢, 变色不明显而使终点拖长。这种现象叫做指示剂的僵化。

【定义】 指示剂僵化——如果指示剂与金属离子生成的配合物由于某种原因解离速度较慢, 使指示剂与 EDTA 的置换作用进行的缓慢而使终点拖后变长的现象。

【课堂讨论】 如何消除指示剂的僵化呢?

【解决办法】

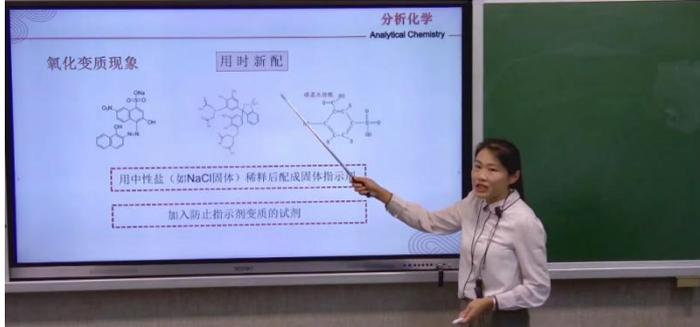


【知识补充】 金属指示剂变质问题。

通过实际生活中食品污染物 Al³⁺ 的检测, 不但强化对课程内容的理解, 而且将理论知识和实际应用有机结合, 体现课程的实际应用性。

通过知识补充, 丰富学生的课余知识, 扩大学生的知识面。

因为金属离子指示剂大多是具有共轭双键的有色化合物，易被日光、氧化剂、空气氧化或分解。不少指示剂在水溶液中并不稳定，日久会变质。所以常用 100 份的氯化钠与 1 份金属指示剂研磨得到固体混合物，或在溶液中加入还原性组分。而且最好是用时新配。



3. 常用的金属指示剂（2 分钟）

到目前为止，合成的金属指示剂达 300 种以上，经常有新的金属指示剂问世。现给大家介绍六种常用的金属指示剂。那么它们的变色范围、颜色变化、适用范围都是要求同学们掌握的。

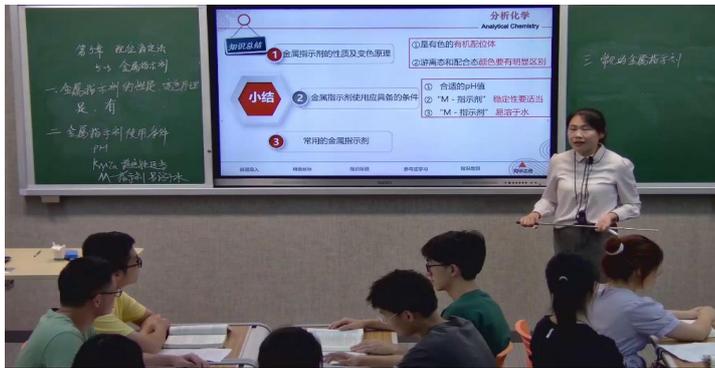
常用的金属指示剂

指示剂	pH 范围	颜色变化		直接滴定离子
		In	MIn	
铬黑T (EBT)	8-10	蓝	红	Mg ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺
二甲酚橙 (XO)	<6	黄	红	Bi ³⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ , Th ⁴⁺
酸性铬蓝K	8-13	蓝	红	Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺
磺基水杨酸(Ssal)	1.5-2.5	无	紫红	Fe ³⁺
钙指示剂	12-13	蓝	红	Ca ²⁺
1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚 (PAN)	2-12	黄	红	Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺

IV. 归纳总结 S（2 分钟）

通过本节课的学习，我们学会了金属指示剂的性质和变色原理，了解了金属指示剂应具备的条件，熟悉七种常见的金属指示剂的性质和适用范围，为后面配合滴定的应用打下基础。

总结知识重难点，布置作业。抛出“问题”引出下次课程的内容。



那么单一金属离子的滴定及终点的指示方法我们应该都掌握了，但是实际的分析中，分析对象常常比较复杂，被测溶液中可能存在多种离子，在滴定时到底有没有干扰呢？如果有干扰又如何解决呢？这将是我们的下节课将要解决的问题，请同学们带着这两个疑问预习课本第六节混合离子的分别滴定。

【知识拓展】（2分钟）

配位滴定确定终点的方法除了指示剂法，我们还可以运用电位滴定、光度测定等仪器分析技术确定滴定终点。配位滴定法不管用什么样的方式指示终点目的都是能够准确的测定金属离子。改革开放以来，随着我国工业化进程的不断加快，金属特别是重金属的使用范围日益扩大，在加速经济发展的同时，也带来了诸多的环境污染问题。重金属难以降解，会在生物体内长期积累，极其微量也可能产生严重后果。重金属通过食物链沉积到人体后，可引起各种疾病，对人类健康造成严重损害。因此我们应当高度重视食品、环境中重金属检测。检测重金属的方法除了配位滴定以外，还有如下方法：



★ 科技的发展是我们难以想象的，而我们课内能够学习的时间和内容都是有限的，希望同学们多利用课余时间学习更多、更广、更先进的知识。当然，仅仅学习知识还不够，从毒奶粉到毒疫苗，很多不法商家为了牟利，缺乏道德，缺乏良知，妨碍了社会政治经济的健康发展和社会和谐。所以希望各位同学在未来的工作中要做到不忘初心，牢记使命，利用我们所学的知识服务于社会，做一位有道德的分析工作者，有良知的化学工作者 ★

通过知识拓展，丰富学生的课余知识。并在这个教学环节中透过一些社会现象使学生树立辩证唯物主义的观点，尊重客观事实，培养学生实事求是的诚信原则，为学生树立正确的价值观和职业道德情操。

课程思政

【作业】

1. 复习本节知识，阅读教科书 P111~116；
2. 课后作业：P125 页，思考题第 4、5、6 题；
3. 查阅文献，了解 Cu-PAN 指示剂的变色原理；

4. 参加前沿讲座（重金属离子的检测），撰写心得体会或论文。

【预习任务】

第 5 章 配位滴定法—— § 5-6 混合离子的分别滴定

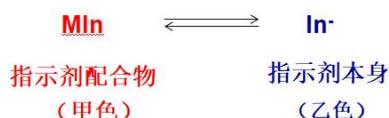
1. 完成在线学习平台上的慕课学习；
2. 完成导学作业，学习通上提交。

【板书设计】

第 5 章 绪论

5-5 金属指示剂

(一) 金属指示剂的性质和变色原理



(二) 金属指示剂应具备的条件

pH 范围、“M-指示剂”稳定性适当、“M-指示剂”易溶于水

(三) 常见的金属指示剂

适宜 pH 范围、颜色变化、应用范围

【教学反思】

本次课讲授了配位滴定指示终点的方法—金属指示剂法。本次教学无论从教学内容上，还是从教学方法上，始终坚持“以学生为中心”的教学理念。教学内容上，在备课过程中通过应用具体、形象的案例将复杂的知识简单化，让学生容易理解，加快知识内化过程。教学方法上，运用了讲授法、提问法、案例教学法、讨论法、启发法等多种教学方法。另外，在传统教学的基础上，增加了以下几个内容：

1. 增加化学史教学，体现化学学科的育人功能

本次课利用波义耳发现指示剂的化学史为线索创设教学情景。让同学们学习科学家善于观察、光产勇于探索和敢于创新的学术精神。

2. 增加演示实验视频

演示实验属于直观教学，考虑到时间的因素，我们增加了演示实验视频。通过视频，指示剂颜色变化过程一目了然，给学生留下的印象比单纯讲解深刻得多。

3. 增加了知识延伸，启发学生的创新思维

通过增加本学科发展前沿及自己的相关研究领域，启发学生的创新思维，使学生在学好教材的基础上有效地拓宽，真正达到学为我用的目的。

4. 增加了素质和道德教育

本节课我们打破传统的教学方式，更加关注学生在学习中所表现出来的情感、态度、价值观。联系具体的生活实例和近年来的新闻，在教学中穿插素质教育和道德教育，实现真正的教书育人。

