

共存 Fe^{2+} 和 Br^- 与 Cl_2 反应顺序的研究

湖北省当阳市第二高级中学 444100 吴孙富
广东省深圳市新安中学 518101 夏时君

一、问题的提出

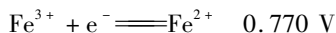
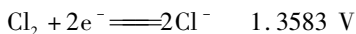
在中学化学的各种教辅资料中一直都存在这样一种观点:将氯气通入溴化亚铁溶液发生反应时, Cl_2 与 Fe^{2+} 和 Br^- 反应的先后顺序是“ Cl_2 先与 Fe^{2+} 反应、后与 Br^- 反应”。同时该反应的产物及产物的比例均会随反应物用量比例的变化而变化:当 $n(\text{Cl}_2) : n(\text{FeBr}_2) \leq 1:2$ 时,只有 Fe^{2+} 被 Cl_2 部分或全部氧化。当 $1:2 < n(\text{Cl}_2) : n(\text{FeBr}_2) < 3:2$ 时, Fe^{2+} 全部被 Cl_2 氧化, Br^- 部分被 Cl_2 氧化。当 $n(\text{Cl}_2) : n(\text{FeBr}_2) \geq 3:2$ 时, Fe^{2+} 和 Br^- 全部被 Cl_2 氧化。当 $n(\text{Cl}_2)$ 与 $n(\text{FeBr}_2)$ 的比例不同时, Cl_2 与 FeBr_2 溶液反应的产物及相应化学方程式(或离子方程式)中各物质的系数不同。

就已知的实验事实来说, Cl_2 (氯水)可以分别与 FeCl_2 溶液、 KBr 溶液较快地发生反应。在 FeBr_2 溶液中, Cl_2 是随机的与 Fe^{2+} 和 Br^- 接触的,在 Fe^{2+} 反应完之前, Cl_2 与 Br^- 接触了也不反应吗?为了弄清楚该问题,笔者设计实验对“ Cl_2 是否先与 Fe^{2+} 反应完全,再与 Br^- 反应”的问题进行了探讨。

二、实验过程

1. 实验设计原理与设计方案

相关的三个氧化还原电对的标准电极电势如下。



对于反应



来说 $\lg K = \frac{n[\varphi_+^0 - \varphi_-^0]}{0.0592 \text{ V}} = \frac{2(1.3583 \text{ V} - 1.087 \text{ V})}{0.0592 \text{ V}} =$

9.166, 即 $K = 1.465 \times 10^9$ 。通常条件下,饱和氯水的浓度约为 0.1 mol/L , 配制浓度为 0.2 mol/L 的 KBr 溶液,将二者取等体积溶液混合。设反应中转化的 $c(\text{Cl}_2) = x$, 假设生成的 Br_2 全部溶解于水(对计算结果略有影响), 则 $K = \frac{x \times (2x)^2}{(0.1 - 2x)^2 \times (0.05 - x)} = 1.465 \times 10^9$, 即

$\frac{8x^3}{(0.1 - 2x)^3} = 1.465 \times 10^9$, 开立方得 $\frac{2x}{0.1 - 2x} =$

$\sqrt[3]{1.465 \times 10^9}$, 解得 $x = 0.4996 \text{ mol/L}$ 。由此可求得反应



中 Br^- 和 Cl_2 的转化率达到 99.9%。

对于反应



来说 $\lg K = \frac{n[\varphi_+^0 - \varphi_-^0]}{0.0592 \text{ V}} = \frac{2(1.3583 \text{ V} - 1.087 \text{ V})}{0.0592 \text{ V}} =$

10.709, 即 $K = 5.117 \times 10^{10}$ 。对比上述反应及有关

► 黄豆大的钠,用滤纸吸干表面的煤油放入双球干燥管中的一球泡内,另取适量研细好的高锰酸钾固体放入双球干燥管的另一球泡内。滴管中吸入适量浓盐酸。按图 1 安装好。

3. 打开止水夹,慢慢滴入浓盐酸,立即剧烈反应产生氯气。

4. 先排气至管内有足够氯气时,关闭止水夹,用酒精灯加热钠,钠熔化并燃烧。

5. 停止加热,在此过程中,如发现导管内的溶液发生倒吸(有溶液沿导管缓慢上升)时,可立即松开止水夹,让空气进入广口瓶中,防止溶液倒吸。

五、实验现象

钠在氯气中剧烈燃烧,火焰呈黄色且有白烟,反应停止后,管壁上可观察到附着的白色固体。

六、改进实验的优点

1. 装置整体效果好,无需另用铁架台夹持装置。

2. 整个实验过程中氯气保持一定浓度和纯度,避免发生副反应。

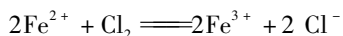
3. 通过止水夹的开关,可平衡实验装置内部气压,从而能有效防止倒吸。实验安全可靠,污染少。

(收稿日期:2014-04-08)

计算可见,该反应比反应



进行得更彻底。由于 Cl_2 比 Br_2 的氧化性强,所以反应



进行得也很彻底。

从电极电势(平衡常数)和大家熟知的实验事实来说, Cl_2 很容易氧化 Br^- 和 Fe^{2+} , Br_2 也很容易氧化 Fe^{2+} 。笔者认为, Cl_2 在溶液中会同时与 Br^- 和 Fe^{2+} 发生反应。当 Cl_2 将 Br^- 氧化成 Br_2 之后, Br_2 又会进一步氧化 Fe^{2+} ,这些氧化还原反应是同时进行的。若 Fe^{2+} 没有反应完的话,则溶液中就不存在 Br_2 。即当 $n(\text{Cl}_2) : n(\text{FeBr}_2) \leq 1:2$ 时,我们就难于检测到产物 Br_2 ,所以大家一直认为“ Cl_2 先与 Fe^{2+} 反应、后与 Br^- 反应”。如果我们能够及时俘获并从水溶液中分离出刚刚反应生成的部分 Br_2 分子的话,就可以阻止这些 Br_2 分子与 Fe^{2+} 的进一步反应,这样就可以验证笔者的假设。基于这种思路,笔者设计的实验方案如下:用 Cl_2 的 CCl_4 溶液与溴化亚铁溶液反应,当 Cl_2 与 Br^- 在两种互不相溶的溶剂界面反应时,生成的 Br_2 分子就会立即被 CCl_4 溶液俘获而脱离水溶液,这样就可以通过直接观察 CCl_4 溶液的颜色来检测单质 Br_2 的存在。

2. 实验步骤与实验现象

以下实验均在 26°C 左右进行。

实验一 FeBr_2 的制备(实验室没有 FeBr_2):取氯化亚铁 6.4g 和溴化钾 11.8g 于烧杯内,逐步加水并搅拌至混合物恰好完全溶解为止,所得溶液中的 $n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{Br}^-) = 1:2$,溶液呈浅黄色(Fe^{2+} 部分被氧化)。测得溶液的体积为 36 mL,由此计算出的 $c(\text{Fe}^{2+}) = 1.4 \text{ mol/L}$ 、 $c(\text{Br}^-) = 2.8 \text{ mol/L}$,即 $c(\text{FeBr}_2) = 1.4 \text{ mol/L}$ 。

实验二 Cl_2 的 CCl_4 溶液的制备:用浓盐酸与 MnO_2 加热制取 Cl_2 ,将 Cl_2 通入 CCl_4 制取 Cl_2 的饱和 CCl_4 溶液 60 mL,溶液呈较深的黄绿色(比饱和氯水的颜色深)。

实验三 用小试管取约 8 mL FeBr_2 溶液,将胶头滴管的尖嘴伸到液面下逐滴加入 Cl_2 的饱和 CCl_4 溶液约 1 mL。 Cl_2 的饱和 CCl_4 溶液在下落的过程中逐渐变成红棕色,聚集在试管底部的 CCl_4

溶液呈红棕色。随着 Cl_2 的加入, FeBr_2 溶液逐渐由浅黄色变成桔黄色。然后,将小试管内的上下层液体一起转移到大试管内,充分振荡后静置,上层(水溶液)呈棕黄色,下层(CCl_4 溶液)接近无色。

对实验三的两点说明:①由于 CCl_4 溶液与 FeBr_2 溶液的密度比较接近,悬在液面上方滴加时, CCl_4 溶液难以顺利下沉,必须将胶头滴管的尖嘴伸到液面下逐滴加, CCl_4 溶液才能顺利下沉。②先在小试管内滴加 CCl_4 溶液,是为了形成较长的 FeBr_2 液柱,以便 CCl_4 溶液与 FeBr_2 溶液有较长时间的接触。后转移到大试管内振荡,是因为两种溶液在大试管内振荡时能较充分的接触。

三、实验结果与教学反思

由实验现象可见, Cl_2 与 Fe^{2+} 及 Br^- 是同时发生反应的, Cl_2 与 Br^- 反应生成的 Br_2 又可以与 Fe^{2+} 继续发生反应生成 Br^- 和 Fe^{3+} 。

笔者认为,“ Cl_2 先与 Fe^{2+} 反应、后与 Br^- 反应”的说法长期流行的主要原因有两点,其一是实验假象的掩盖,其二是错误认知的误导。

从实验的角度来说, Cl_2 与 FeBr_2 水溶液反应时, Fe^{2+} 未反应完之前, Br_2 不能与 Fe^{2+} 共存。在 Fe^{2+} 未反应完之前,在水溶液中难以检测到 Br_2 的存在。从实验现象上说, Cl_2 好像是先与 Fe^{2+} 反应、后与 Br^- 反应的,这个实验假象具有较大的迷惑性。

从认知的角度来说,中学化学教学在此问题上存在两个误区。其一,中学化学不讲化学反应历程,只讲化学方程式。除了极少数本身就是基元反应的化学方程式(或离子方程式)之外,化学方程式一般只表示反应物与产物之间的最终结果,不表示化学反应的实际过程(或历程)。有些中学教师不清楚反应过程与反应结果的关系,所以常常出现中学师生误将化学方程式当成反应过程的现象。其二,中学师生误将按标准电极电势排列的还原能力的大小顺序当成了离子共存时被氧化的反应顺序。从标准电极电势来看, Fe^{2+} 、 Br^- 、 Cl^- 这三种离子的还原性顺序是 $\text{Fe}^{2+} > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ 。该顺序表示单独存在时, Fe^{2+} 具有还原 Br_2 、 Cl_2 的能力, Br^- 具有还原 Cl_2 的能力,即 Fe^{2+} 的还原能力比 Br^- 强。该顺序不表示 Fe^{2+} 与 Br^- 共存时, Fe^{2+} 比 Br^- 先被 Cl_2 氧化。

(收稿日期:2014-04-28)