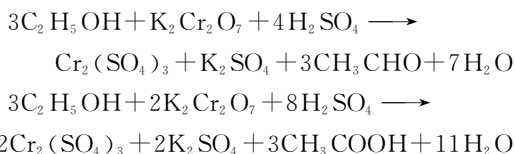


乙醇与酸性重铬酸钾溶液反应 变色问题的研究

河北省秦皇岛市第一中学 066006 李俊生

1. 问题的提出

普通高中课程标准实验教科书《人教版》认为乙醇能够被酸性重铬酸钾溶液氧化产物为乙酸,同时给出了实验过程的彩图,但是反应过程的原理,实验现象的细节则没有详细说明,《苏教版》、《鲁教版》则没有提及乙醇和酸性重铬酸钾溶液反应的情况,而生物学生用书《分子与细胞》中说明了乙醇和酸性重铬酸钾反应,反应后溶液变为灰绿色,大学一般教材中认为乙醇能够被酸性重铬酸钾溶液氧化产物为乙酸,同时也给出反应前后的溶液变化为由橙色变成绿色,并且认为反应原理为:



而一些期刊杂志认为重铬酸钾具有氧化性,反应实质是羟基被重铬酸钾氧化成羧基,发生的是氧化还原反应,这也表现出酒精具有一定的还原性,反应原理为:

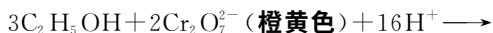


表 1 乙醇与酸性重铬酸钾溶液反应的实验现象

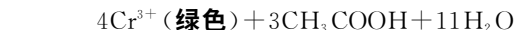
硫酸的浓度	重铬酸钾的浓度	无水乙醇的量	试剂加入试管的方式	实验现象
2mL 30% 硫酸溶液	2mL 1% 重铬酸钾溶液	0.5 mL	重铬酸钾—硫酸—乙醇	溶液上层为浅绿色→最后颜色变化不大
2mL 40% 硫酸溶液	2mL 2% 重铬酸钾溶液	0.5 mL	重铬酸钾—硫酸—乙醇	溶液上层为浅绿色→最后为蓝色
2mL 60% 硫酸溶液	2mL 2% 重铬酸钾溶液	0.5 mL	重铬酸钾—硫酸—乙醇	溶液上层为绿色→最后为蓝色
2mL 80% 硫酸溶液	2mL 2% 重铬酸钾溶液	0.5 mL	重铬酸钾—硫酸—乙醇	溶液上层为绿色→最后为蓝色

说明 (1)硫酸浓度越大绿色变为蓝色越快;硫酸浓度以及重铬酸钾浓度越小出现的浅绿色变为蓝色越慢
(2)加入乙醇后振荡变蓝的速度很快,加入乙醇后不振荡变蓝的速度很慢
(3)浓度很小时,短时间浅绿色变化不大,长时间则变为淡淡的蓝色

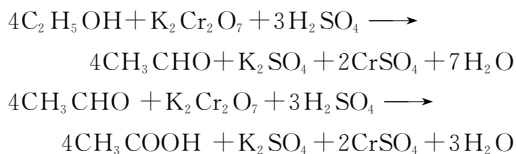
(2) 理论研究

乙醇与酸性重铬酸钾的反应在理论上的研究应该从化学反应机理、反应产物存在的依据以及形式等方面进行深入的探讨,笔者认为应该从以

下的几个方面进行。
①乙醇与酸性重铬酸钾溶液反应机理的研究
一般认为硫酸加入重铬酸钾溶液中会发生一系列的化学反应,首先生成三氧化铬,然后三氧化



也有期刊研究认为重铬酸钾具有氧化性,反应实质是羟基被重铬酸钾氧化成羧基,发生的是氧化还原反应,这也表现出酒精具有一定的还原性,反应原理为



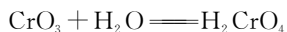
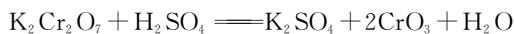
通过前面的分析可以发现,这些研究缺少反应机理的分析、实验过程的现象描述、实验现象的分析解释等问题,同时也看到个别研究结果有一定的差异。

2. 乙醇与酸性重铬酸钾溶液反应的研究

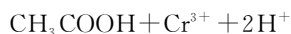
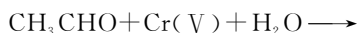
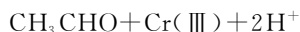
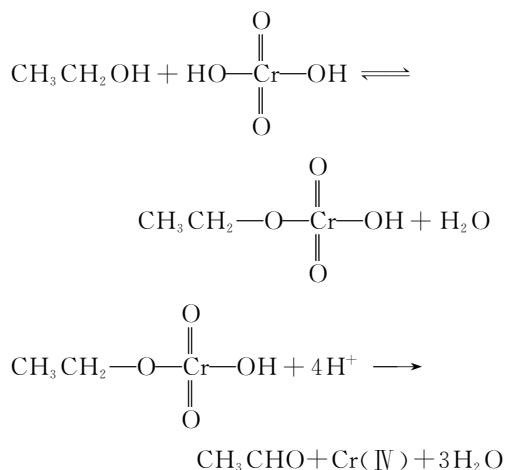
(1) 实验研究

乙醇与酸性重铬酸钾溶液反应的实验研究是非常重要的,我们期望通过实验的数据分析,实验现象的观察,更好的认识乙醇与酸性重铬酸钾溶液反应的实质,实验记录见表 1。

铬和水反应生成铬酸,有关反应如下:



上述反应进行完毕后,酸性重铬酸钾溶液就配制完成,之后再加入乙醇,乙醇就会和铬酸进行反应,反应的机理如下:



②乙醇与酸性重铬酸钾溶液反应产物的存在形式分析

上面机理分析说明,乙醇与酸性重铬酸钾的反应后的产物为 CH_3COOH 和 Cr^{3+} ,乙酸是无色的,因此反应后溶液的颜色变化取决于 Cr^{3+} 存在的形式,研究表明溶液的 pH 不同, Cr^{3+} 存在的形式也不同, Cr^{3+} 存在的形式随溶液的 pH 变化如图 1 所示。

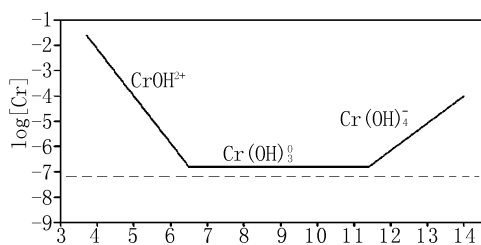
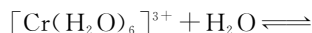
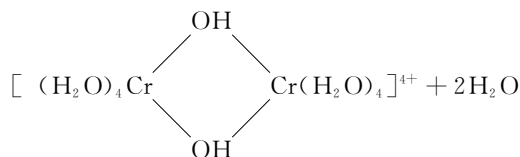
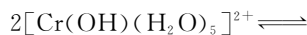


图 1 不同 pH 情况下 Cr^{3+} 存在形式

图 1 表明 Cr^{3+} 在一般的酸性溶液中并非全部是真正的 Cr^{3+} ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$),而是 Cr^{3+} 和其水解产物的混合物,反应的离子方程式如下:

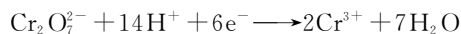


而且进一步的研究表明水解产物还会进一步发生缩合反应,情况如下:

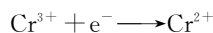


③乙醇与酸性重铬酸钾溶液反应有关物质电极电位分析

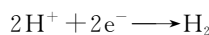
根据乙醇与酸性重铬酸钾溶液反应机理的研究,分析反应过程中所涉及物质的电极电位是判断有些物质是否存在的依据,也是可能生成物质是否存在的判断依据,所以乙醇与酸性重铬酸钾溶液反应所涉及物质的电极电位是很重要的,具体情况如下:



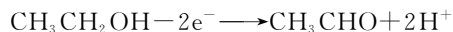
$$\varphi^\ominus = 1.33 \text{ V}$$



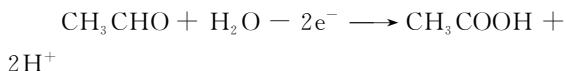
$$\varphi^\ominus = -0.41 \text{ V}$$



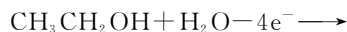
$$\varphi^\ominus = 0 \text{ V}$$



$$\varphi^\ominus < 0.6 \text{ V}$$



$$0.6 \text{ V} < \varphi^\ominus < 0.8 \text{ V}$$



$$0.8 \text{ V} < \varphi^\ominus$$

④极化理论下溶液中 Cr^{3+} 以及 Cr^{2+} 颜色的分析

晶体场理论认为溶液中的金属离子的颜色与金属离子的电子层结构、价态以及离子周围配位体的种类密切相关,在对称性晶体场中 Cr^{2+} ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) 呈现蓝色、 Cr^{3+} ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) 呈现紫色,在溶液中由于两者存在水解,因此水溶液中真正的 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 是不存在的,这时两者在溶液中呈现的颜色应该是水解

后形成新的离子的颜色,由于水解后, Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 水合离子中的水被一定的 OH^- 取代,而 OH^- 比 H_2O 更易于极化,因此水解后离子的颜色将向长波方向移动,这和 Fe^{3+} [$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$] $^{3+}$ 是淡紫色,水解后变为黄色的 [$\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5$] $^{2+}$ 过程相类似。

3. 对乙醇与酸性重铬酸钾溶液反应实验问题的讨论

通过乙醇与酸性重铬酸钾溶液反应机理的分析可以看出, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的还原产物为 Cr^{3+} , 反应的后续过程或一开始能不能有 Cr^{2+} 生成呢,这可从反应过程中离子浓度的变化以及乙醇与酸性重铬酸钾溶液反应有关物质电极电位看出 Cr^{2+} 存在的可能性是很小的,因此笔者认为把 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的还原产物定为 Cr^{2+} 是不准确的,之所以实验出现绿色到蓝色的变化,是由于反应开始生成

Cr^{3+} [$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6$] $^{3+}$),随后马上又开始水解,分析表明这种水解的主要产物为 [$\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5$] $^{2+}$,进而使溶液的颜色出现绿色到蓝色的变化,有研究表明水解的最终产物 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 就是灰蓝的,这从一个侧面证明了绿色→蓝色与 Cr^{3+} 的生成以及水解密切相关,而且加入乙醇后的振荡会加速水解的进行,因此不振荡和振荡在绿色→蓝色的速度上就产生了差别,当实验中酸性重铬酸钾溶液浓度很小时,这时 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 还原产物 Cr^{3+} 浓度也会很小,因此 Cr^{3+} 水解生成的 [$\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5$] $^{2+}$ 等会更少,短时间对溶液颜色变化的影响不大。时间变长时, Cr^{3+} 水解生成的 [$\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5$] $^{2+}$ 等会多一些,这时对溶液的颜色就会有一些影响,这一过程可描述为如图 2 所示模式。

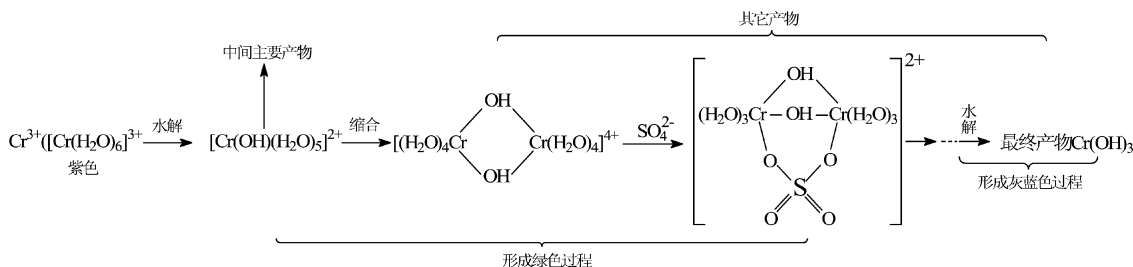


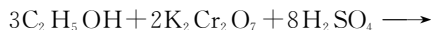
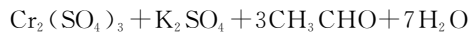
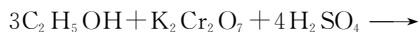
图 2 实验过程颜色变化的过程机理

4. 对乙醇与酸性重铬酸钾溶液反应实验问题的教学建议

作为高中教材(化学、生物)给出的乙醇与酸性重铬酸钾溶液反应的实验,其中涉及的问题特别是实验现象的解释是高中化学教学中不能回避的问题,因此研究乙醇与酸性重铬酸钾溶液反应的实验教学是非常重要的。从生物和化学关系看,化学教师更应该承担起研究的重任,从前面的研究看,笔者认为乙醇与酸性重铬酸钾溶液反应的实验教学要把握如下要点:

(1)该实验的现象可描述为:一般情况下溶液由绿色变为蓝色,最后溶液的颜色为蓝色。

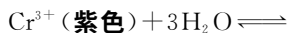
(2)实验的化学反应原理为:



(3)实验中出现的各种复杂现象的解释可以从以下两个方面进行,不要进行过多解释,防止增加学生负担:

①开始是绿色,是由于生成的 Cr^{3+} 水解的原因,后来变成蓝色是水解进一步加强的体现。

②实验过程中难免出现一些理论预期颜色和实验事实颜色上的一些差别,例如大学有机教材描述的绿色、高中生物教材描述的灰绿色,诸如此类的问题可以从以下分析进行解释: Cr^{3+} 水解生成了灰蓝色 $\text{Cr}(\text{OH})_3$,由于水解反应是可逆的,因此反应后溶液的最后颜色由反应:



进行的程度决定,因此出现一些差别也在情理之中。

(收稿日期:2014-01-02)