

沉淀生成影响氧化还原反应方向的实验设计与异常现象解释

李新学*

北京科技大学化学系, 北京 100083

摘要: 以学生为中心, 以问题为导向, 讨论了沉淀生成引起氧化还原反应方向改变的实验内容、实验原理、现象解释, 引导学生加深对能斯特方程的理解和应用。

关键词: 氧化还原反应; 沉淀生成; 能斯特方程

中图分类号: G64; O6-3

Experimental Design and Unexpected Phenomenon Interpretation on the Change of Direction of Redox Reaction Induced by Precipitation Formation

LI Xinxue*

Department of Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China.

Abstract: Based on the concept of student-centered and problem-oriented, the experimental content, experimental principle and phenomenon explanation on the change of direction of redox reaction induced by precipitation formation were discussed with the aim of guiding students to better understand and apply the Nernst equation.

Key Words: Redox reaction; Precipitation formation; Nernst equation

能斯特方程描述了电极电势与温度及氧化还原反应电对浓度之间的定量关系, 是电化学的重要方程, 从方程可以得知, 通过改变参与氧化还原反应物质的浓度, 就可以改变电极电势的大小, 从而改变氧化剂氧化能力和/或还原剂还原能力的相对强弱, 可能改变氧化还原反应的方向, 甚至导致最终反应产物发生变化。为了让学生建立起浓度影响电极电势的概念, 加深对能斯特方程的理解, 在大学化学实验中常常设置浓度对氧化还原反应方向影响的实验内容。根据课堂教学的进度, 在氧化还原反应实验单元中, 一般都要设置溶液酸性改变、配位反应以及沉淀反应对氧化还原反应产物或方向影响的实验内容。沉淀反应作为改变溶液中物质浓度的一种有效手段, 能够让学生直观形象地理解浓度对电极电势的影响。但在实际的实验教学中, 有学生不按实验讲义要求的步骤滴加试剂, 改变试剂的滴加顺序, 导致实验现象不明显, 甚至出现意想不到的现象。遇到这种情况, 不宜简单处置, 将异常现象归结为“失败”, 要求学生严格按实验步骤重做实验, 而要引导学生从原理上对异常现象给予解释, 培养学生的质疑精神和创新思想。

1 实验内容设置

实验考查沉淀反应对氧化还原反应方向的影响, 北京科技大学在普通化学实验和无机化学实验

收稿: 2018-01-31; 录用: 2018-03-09; 网络发表: 2018-03-20

*通讯作者, Email: xinxueli@ustb.edu.cn

基金资助: 北京科技大学教育教学改革与研究项目(JG2017M42)

中都有涉及, 在普通化学实验中设置的实验内容如下:

在离心试管中加入 5 滴 Fe^{2+} (即 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 溶液) 和 1 滴碘水, 混匀, 观察碘水颜色是否褪去, 分析原因; 然后向上述离心试管中滴加 AgNO_3 ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 溶液, 边加边振荡至碘水黄棕色褪去。离心沉降后, 用 CCl_4 和 KSCN 检查上层清液中是否存在 I_2 和 Fe^{3+} , 解释实验现象, 并写出有关的化学反应方程式。

本实验涉及的主要原理为: $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.5355 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > E^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-)$, 所以反应



在标准状态下不能正向进行, 而逆向反应可以进行。实验中所用试剂的浓度虽然不是标准态, 但不足以改变反应方向, 表现出的实验现象是 Fe^{2+} ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 与碘水混合后, I_2 不能氧化 Fe^{2+} , 溶液呈现碘水的黄棕色, 据此判定没有反应发生, 但是, 加入硝酸银溶液后, Ag^+ 与 I^- 生成 AgI 沉淀 (AgI 的 $K_{\text{sp}} = 8.52 \times 10^{-17}$), 使 I^- 的浓度显著降低, 反应就可以正向进行。根据能斯特方程,

$$E(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.5355 \text{ V} + \frac{0.0592}{2} \lg \left(\frac{c(\text{I}^-)}{c^\ominus} \right)^{-2} \quad (2)$$

可以粗略估算非标准态 $E(\text{I}_2/\text{I}^-)$ 的值增大至约 1.3 V , 大于 $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$, 使得电对 (I_2/I^-) 的氧化型 I_2 的氧化能力增强, 发生如下反应:



表现出的现象是碘水黄棕色褪去, 并伴有沉淀生成。然后用 CCl_4 萃取上层清液, 验证 I_2 的消失, 用 KSCN 溶液验证 Fe^{3+} 的生成。需要说明的是, 在上层清液中滴加 KSCN 溶液, 首先生成 AgSCN 乳白色沉淀, 继续滴加, 溶液中出现血红色, 说明有 Fe^{3+} 生成。

在无机化学实验中设置了类似的实验内容:

在试管中加 10 滴 $(\text{NH}_4)_2\text{FeSO}_4$ ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 溶液, 1 滴淀粉溶液 (0.5%) 和 1–2 滴碘水, 搅拌, 观察实验现象。再向该试管中逐滴加入 AgNO_3 ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 溶液, 边滴加边搅拌, 至蓝色褪去。根据实验现象判别发生的化学反应, 写出化学反应方程式, 查出和计算相应的电极电势, 解释反应的进行。

与上述普通化学中的实验设置对比, 本实验的原理是相同的, 也是考查因 Ag^+ 与 I^- 生成 AgI 沉淀, 使得 $E(\text{I}_2/\text{I}^-)$ 的值增大, 增强 I_2 的氧化能力, 能够把 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 差别在于验证反应是否发生方面有所不同, I_2 遇淀粉变蓝, 逐滴加入 AgNO_3 溶液后, 蓝色褪去, 以此来验证溶液中 I_2 因反应而消失。

2 意外现象及原因探究

实验中发现, 有学生没有按实验指导书要求的顺序添加试剂, 在向淀粉和碘水的混合溶液中滴加 $(\text{NH}_4)_2\text{FeSO}_4$ ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 溶液之前, 直接加入了 AgNO_3 溶液, 结果发现蓝色也能褪去。当初设计实验时, 没有考虑这种情况, 属于意外现象。当有学生提出这个问题时, 我们没有让学生按要求重复进行试验, 而是引导学生分析原因, 利用课堂所学知识解释这个误操作带来的现象。蓝色褪去, 说明碘不存在了, 可以用实验检测证明: 在上述试管中滴加 CCl_4 , 分层后 CCl_4 层没有粉红色出现。接下来, 要探究碘消失时所发生的化学反应, 氧化还是歧化? 如前所述, Ag^+ 的加入, 使 $E(\text{I}_2/\text{I}^-)$ 的值增大至约 1.3 V 左右, 大于 $E(\text{IO}_3^-/\text{I}_2)$, 具备了碘发生歧化反应的条件, 因此, 推测碘可能发生了歧化反应, 生成了碘酸根离子 IO_3^- 和碘离子 I^- 。为了验证 IO_3^- 的存在, 在试管中加入过量的 AgNO_3 溶液除去 I^- , 过滤 AgI 沉淀后, 在滤液中加入适量的 NaCl 溶液除去 Ag^+ , 过滤 AgCl 沉淀, 在滤液中加入 KI 溶液, 加盐酸酸化, 蓝色重新出现, 说明 IO_3^- 存在。在 Ag^+ 存在的条件下, 碘发生的歧化反应为:



在无 Ag^+ 存在的酸性条件下, $E(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) > E(\text{I}_2/\text{I}^-)$, IO_3^- 与 I^- 反应生成 I_2 ,



这样, 就合理解释了实验中出现的意外现象。

3 实验拓展

基于上述实验现象, 可以借鉴以问题为导向的教学方法^[1], 拓展提出几个问题让学生进行实验验证:

1) 在 $(\text{NH}_4)_2\text{FeSO}_4$ ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 溶液中, 直接加入了 AgNO_3 溶液, 根据电极电势判断, Ag^+ 与 Fe^{2+} 发生的化学反应, 如何用实验证明。(已知 $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$, $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7996 \text{ V}$)

2) 既然 Fe^{2+} 能与 Ag^+ 反应, I_2 在 Ag^+ 存在的条件下能发生歧化反应, 那么, 在 Fe^{2+} 与碘水的混合液中滴加 AgNO_3 溶液, 就可能发生 Fe^{2+} 与 Ag^+ 反应、 I_2 的歧化反应、 Fe^{2+} 与 I_2 的反应, 用实验证明反应达到平衡后的反应产物。

3) 设计本实验的基本原理是 Ag^+ 与 I^- 生成 AgI 沉淀, 显著降低 I^- 的浓度, 增大 $E(\text{I}_2/\text{I}^-)$ 的值, 提高了 I_2 的氧化能力。以此推理, 能够与 I^- 生成难溶沉淀的金属离子(如 Hg^{2+} , 已知 AgI 的 $K_{\text{sp}} = 8.52 \times 10^{-17}$, HgI_2 的 $K_{\text{sp}} = 2.9 \times 10^{-29}$), 是否也能起到与 Ag^+ 离子相同的作用? 请设计实验进行验证。

4) 实验证明银不能溶于 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液, 却可以溶于 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HI 溶液, 并通过计算电极电势给予理论解释。

这些问题, 可以设置为设计型实验, 设计型实验不同于验证性实验, 不是照方抓药, 而是着重培养学生分析和解决问题的能力, 巩固理论知识。对于较为复杂的内容, 可以利用实验室开放平台, 进行系统深入的探索, 鼓励学生撰写科研小论文, 也可以作为大学生科技创新项目的内容。

4 结语

化学是一门理论与实验并重的科学, 妙趣横生的化学实验能够激发学生的学习兴趣, 培养学生严谨的科学态度和动手操作能力, 加深对课堂知识的理解和巩固。由于实验课的时间有限, 必须要求学生做好预习工作, 但对于实验中因操作步骤不同而出现的异常现象, 不要简单地加以否定, 而是要鼓励学生透过现象看本质, 正视异常, 善于观察, 敢于质疑, 探究其原因所在。在时间允许的条件下, 把相关内容设置为综合型设计型实验, 既能满足学生对实验新颖性和学习主动性的需求, 又能培养学生综合解决问题的能力和创新意识。

沉淀反应显著改变了氧化还原电对中氧化型或还原型物质的浓度, 改变了电极电势的大小, 从而引起物质氧化还原能力的改变, 甚至改变氧化还原反应的方向。氧化型和还原型严格地说是电极反应式中除电子之外的所有物质, 但在一般氧化还原电对中只写出氧化数有变化的物质, 且不写化学计量数^[2]。从本质上讲, 沉淀反应、配位反应, 以及溶液酸碱性的改变、溶液稀释等都能改变参与反应的物质浓度, 从而改变物质氧化还原性的相对强弱。只有让学生意识到这一点, 才能使他们能够运用能斯特方程分析和解决实验中的各种问题。

参考文献

- [1] 高明丽, 黄微, 刘卫, 李婉, 刘济红, 田红军. 大学化学, 2016, 31 (10), 10.
- [2] 宋天佑. 无机化学教程. 北京: 高等教育出版社, 2012: 307.