

Ouhai No.1 Senior high school

实验创新设计和疑难问题探析

伍 强



目 次

2014—2020

1 实验创新设计

1.1 碳酸钠溶液与稀盐酸反应实验探究(化学教学 2014. 9)	1
1.2 碳酸钠和碳酸氢钠与稀盐酸反应实验的创新设计(化学教学 2016. 8)	3
1.3 饱和碳酸钠溶液和二氧化碳气体反应实验的研究(化学教学 2014. 11)	6
1.4 碳酸钠和碳酸氢钠性质对比实验的研究(化学教学 2015. 12)	9
1.5 铜与硝酸反应实验的一体化设计(化学教学2016. 6)	12
1.6 钠与水反应实验创新设计(化学教学2017. 8)	16

2 疑难问题探析

2.1 甲醛与新制氢氧化铜反应实验的研究(化学教学2015. 6)	19
2.2 鉴别甲酸根离子实验的研究(化学教学 2016. 1)	23
2.3 甲酸银镜反应实验的探究(化学教学 2017. 11)	26
2.4 甲酸酯银镜反应实验的探究(化学教学 2019. 3)	29
2.5 设计对比实验判断实验现象的真与伪(化学教学 2017. 3)	32
2.6 碳酸钠及碳酸氢钠与硫酸亚铁反应的探究(化学教学 2016. 12)	36
2.7 澄清石灰水与二氧化碳气体反应的探究(化学教学 2018. 4)	39
2.8 新制氢氧化铜与乙醛反应的实证(化学教学 2019. 10)	42
2.9 单质铜与过氧化氢溶液反应的研究(化学教育 2020. 5 月)	45
2.10 碳酸氢钠溶液稳定性的探究(化学教育 2020. 10 月)	48
2.11 碳酸氢钠溶液中微粒浓度大小的研究(化学教育 2016. 5 月)	51
2.12 二元弱酸酸式盐溶液中微粒浓度大小的比较(化学教学2017. 1)	54

3 实验教学

3.1 基于对比实验和创新实验的化学教学(化学教学 2017. 4)	
——以“碳酸钠和碳酸氢钠”的教学为例	58
3.2 “探究过量甲醛与新制氢氧化铜的反应”教学实录(化学教育 2017. 6 月)	63

碳酸钠溶液与稀盐酸反应实验探究

伍 强

(瓯海区第一高级中学, 浙江温州 325060)

摘要: 为了使学易于理解向碳酸钠溶液中滴加稀盐酸至过量发生分步反应的原理, 设计了一套新的实验装置。介绍了利用该实验装置在课堂中展示碳酸钠溶液与稀盐酸互滴反应的实验探究过程。实践表明, 该实验活动能帮助学生更好地领悟相关的化学反应原理和提升教学效果。

关键词: 碳酸钠溶液; 稀盐酸; 实验装置; 实验探究

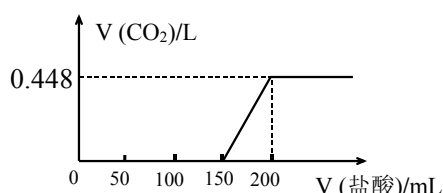
文章编号: 1005-6629(2014)9-0057-02

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

1 问题的提出

2014年1月浙江省普通高中学业水平考试化学试题第36题, 试题: 将露置于空气中的某氢氧化钠固体样品溶于水, 向所得溶液中逐滴加入稀盐酸至过量, 生成的 CO_2 (标准状况)与加入的盐酸体积有如图关系(不考虑 CO_2 在水中的溶解)。试计算:



(1) 盐酸的物质的量浓度为_____mol/L。

(2) 该样品中 NaOH 与 Na_2CO_3 物质的量之比_____。

试题标准答案是: (1) 0.4; (2) 2:1。

考后, 笔者对本校的考生进行了问卷调查, 答案全对的学生占14%; 答案写成(1) 0.8; (2) 6:1的学生占81%。大部分学生把题意理解为: 滴加150 mL的稀盐酸是与氢氧化钠反应, 再滴加50 mL的稀盐酸是与碳酸钠反应生成二氧化碳气体。学生对“向碳酸钠溶液中滴加稀盐酸至过量”发生分步反应的原理不清楚, 原因是: 现行教材^{[1][2]}没有探讨此问题, 在教学中, 教师只是在理论层面上给学生讲述分步反应原理, 并没有进行实验探究, 学生没有真正理解; 学生受“盐和酸反应生成新盐和新酸”的定向思维影响, 误以为向碳酸钠溶液中滴加稀盐酸就会生成氯化

钠和二氧化碳气体。

为此笔者创新设计了一套实验装置, 在课堂中展示“向碳酸钠溶液中滴加稀盐酸至过量”的实验探究过程, 能让学生领悟向碳酸钠溶液中滴加稀盐酸至过量发生分步反应的原理。

2 实验装置的设计

设计的实验装置如图1所示, 在250 mL广口瓶的橡皮塞中, 打三个小孔, 中间小孔插入分液漏斗, 两边两个小孔分别插入玻璃管, 一管与气球连接, 另一管用橡皮管与分液漏斗上口的导管连接, 要求装置气密性良好。用导管将分液漏斗上口与广口瓶连通, 保持压强平衡, 分液漏斗中液体能顺畅流下, 反应生成气体, 气球增大。

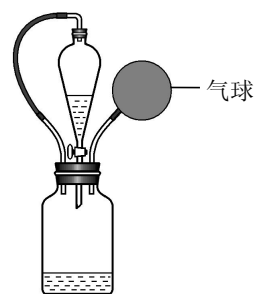


图1 实验装置示意

3 实验探究的步骤、现象及反应原理

实验1 碳酸钠溶液中滴加稀盐酸至过量

在广口瓶中加入 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 碳酸钠溶液20 mL, 在分液漏斗中加入 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 稀盐酸20 mL, 打开活塞, 保持稀盐酸以适中速度滴下, 同时不断摇动装置。反应没有气泡产生, 气球没有增大, 反应的化学方程式: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl}(\text{少量}) =$

$\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$ 。

在分液漏斗中再加入 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 稀盐酸 20 mL, 打开活塞, 稀盐酸顺畅流下, 同时不断摇动装置。反应产生气泡, 气球逐渐增大, 反应的化学方程式: $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ 。

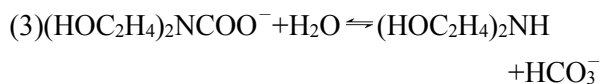
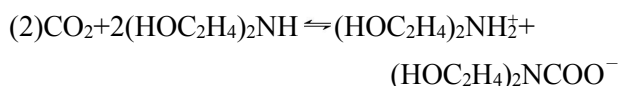
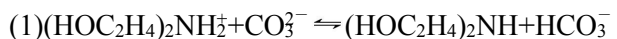
实验 2 稀盐酸中滴加碳酸钠溶液及二氧化碳气体的吸收

在广口瓶中加入 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 稀盐酸 20mL, 在分液漏斗中加入 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 碳酸钠溶液 20mL(在配制时添加少量二乙醇胺盐酸盐), 打开活塞, 滴加碳酸钠溶液约 10mL 关闭活塞, 同时不断摇动装置。反应产生气泡, 气球逐渐增大。反应的化学方程式: $2\text{HCl}(\text{过量}) + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ 。

再打开活塞, 滴加剩下的碳酸钠溶液, 并不断摇动装置约 1min。气球干瘪, 反应的化学方程式: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHCO}_3$ 。

4 二氧化碳气体和碳酸钠溶液反应速率的实验探究

在碳酸钠溶液中如果不添加二乙醇胺盐酸盐, 吸收二氧化碳气体的速度就较慢。摇动实验装置达到气球干瘪需要 4 至 6 分钟, 实验费时, 不适宜课堂演示。在碳酸钠溶液中如果添加少量的二乙醇胺盐酸盐, 就能加快碳酸钠溶液吸收二氧化碳气体的速度。二乙醇胺盐酸盐活化碳酸钠溶液吸收二氧化碳气体的机理^{[3][4]}如下:



在中学化学辅导资料或考题中, 常常出现: “在饱和碳酸钠溶液中通入少量的二氧化碳气体生成白色沉淀”。笔者做过实验, 在饱和碳酸钠溶液中持续通入二氧化碳气体至几个小时才出现白色沉淀。原因是饱和碳酸钠溶液吸收二氧化碳气体生成碳酸氢钠的速度较慢, 另则生成少量的碳酸氢钠也不可能达到饱和溶液状态, 因此在饱和碳酸钠溶液中通入少量的二氧化碳气体不可能有碳酸氢钠晶体析出。

用新设计的实验装置, 在课堂中对碳酸钠溶液与稀盐酸互滴反应进行半定量实验探究, 呈现向碳酸钠溶液中滴加少量稀盐酸反应以及二氧化碳气体和碳酸钠溶液反应的直观实验现象, 能让学生深刻领悟碳酸钠溶液与稀盐酸互滴反应各步化学反应原理, 领会化学反应中量变与质变的思想。

参考文献:

- [1]宋心琦主编. 普通高中课程标准实验教科书·化学1(第3版)[M]. 北京: 人民教育出版社, 2007: 56~57.
- [2]王祖浩主编. 普通高中课程标准实验教科书·化学1(第5版)[M]. 南京: 江苏教育出版社, 2009: 50~52.
- [3]宿辉, 崔琳. 二氧化碳的吸收方法及机理研究[J]. 环境科学与管理, 2006, 31(8): 79~81.
- [4]吕秉玲. 采用二乙醇胺作活化剂的碳碱法生产硼砂[J]. 无机盐工业, 2006, 38(12): 34~36.

摘录于《化学教学》2014年第9期 57~58 页

碳酸钠和碳酸氢钠与稀盐酸反应实验的创新设计

伍 强¹, 方瑞光²

(1.瓯海区第一高级中学, 浙江温州 325060; 2.温州市教育教学研究院, 浙江温州 325000)

摘要:为探究碳酸钠溶液与稀盐酸分步反应的机理, 设计了恒压式实验装置。用该实验装置探究碳酸钠溶液与稀盐酸互滴反应的过程, 解析了向碳酸钠溶液中滴加稀盐酸至过量发生分步反应的实验教学难点问题, 有助于在教学中使学生能更好地领悟相关的化学反应原理。

关键词:碳酸钠; 碳酸氢钠; 互滴反应; 创新设计; 实验探究

文章编号: 1005-6629(2016)8-0063-03

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

Na_2CO_3 与盐酸发生分步反应, 反应先生成 NaHCO_3 , NaHCO_3 再与盐酸反应生成 CO_2 , 实验探究该分步反应的机理一直是教材和教师要解决的难点问题。在实验教学中, 有两种实验探究该分步反应机理的方案, 第一种方案: 设计 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 固体与稀盐酸反应的对比实验, 根据 NaHCO_3 与稀盐酸反应比 Na_2CO_3 与稀盐酸反应剧烈的实验现象, 推测 Na_2CO_3 与盐酸发生分步反应; 第二种方案: 设计向 Na_2CO_3 溶液中滴加稀盐酸至过量的实验, 根据反应溶液的酸碱性强弱变化和生成 CO_2 气体等实验现象, 断定 Na_2CO_3 与盐酸发生分步反应。

人教版全日制普通高级中学教科书设计 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 固体与稀盐酸反应的对比实验来解决此难点问题。实验操作如下: “在两支试管中分别加入 3mL 稀盐酸, 将两个各装 0.3g Na_2CO_3 或 NaHCO_3 粉末的小气球分别套在两支试管口。将气球内的 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 同时倒入试管中。^[1]” 通常观察到 NaHCO_3 固体与稀盐酸反应速率比 Na_2CO_3 固体与稀盐酸反应速率大。事实上, 两个反应速率大小与如下三个因素有关: 一是 Na_2CO_3 与盐酸发生分步反应; 二是颗粒大小, 无水 Na_2CO_3 固体颗粒较大, NaHCO_3 晶体颗粒较小; 三是热效应, Na_2CO_3 固体溶解以及与盐酸反应均是放热, NaHCO_3 晶体溶解以及与盐酸反应均是吸热。两个反应速率大小除了 Na_2CO_3 与盐酸发生分步反应的影响因素外还有两个影响因素, 而对比实验中只考虑一个影响因

素, 因此不符合对比实验基本要求^[2]。如果稀盐酸浓度较大, 热效应起了明显作用, 还会出现 NaHCO_3 固体与稀盐酸反应速率比 Na_2CO_3 固体与稀盐酸反应速率小的实验现象。

现行人教版普通高中课程标准实验教科书中相关的内容在“科学探究”栏目内编写如下: “ Na_2CO_3 和 NaHCO_3 还有许多其他性质, 如都能与稀盐酸反应等。请写出它们与稀盐酸反应的离子方程式。^[3]”教材编写完全符合《普通高中化学课程标准》, 课程标准指出: “教科书编写要有助于发挥化学教师的创造性, 应留给教师较大的创造空间, 使教师在实践中充分发挥教学的主动性和创造性。^[4]”在教学中, 教师可能会设计实验实施教学, 得出反应的离子方程式: $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+(\text{少量}) = \text{HCO}_3^-$, $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$, $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+(\text{过量}) = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ 。事实上, 向 Na_2CO_3 溶液中滴加稀盐酸至过量, 起初产生少量微小气泡, 随后产生气泡似乎增多, 实验现象不直观, 不能断定是否生成了 NaHCO_3 。为此, 笔者设计了恒压式实验装置, 用该装置探究 Na_2CO_3 溶液与稀盐酸互滴反应, 在全国第十二届实验教学创新研讨会上展示了《碳酸钠溶液与稀盐酸反应的实验探究》的作品^[5], 得到评委组肯定。

1 实验设计的思路和思路

向 Na_2CO_3 溶液中滴加稀盐酸至过量发生分步反应, 通常是在试管中进行, 实验现象不直观, 不适宜作课堂演示实验, 因此教师往往忽略此实验。在教学中, 教师只是在理论层面上给学生讲

述分步反应的机理，学生难以理解。学生受“盐和酸反应生成新盐和新酸”的定向思维影响，总认为向 Na_2CO_3 溶液中滴加稀盐酸就会生成 NaCl 和 CO_2 气体。

向 Na_2CO_3 溶液中滴加稀盐酸，由于局部盐酸浓度过大，在生成 NaHCO_3 时又会生成 CO_2 气体，因此用磁力搅拌器搅拌反应物，使反应物充分接触生成 NaHCO_3 。实验时产生 CO_2 气泡，由于微小的气泡难以观察且很快消失，因此用气球收集 CO_2 气体，根据气球大小来判断生成 CO_2 气体的多少。 Na_2CO_3 溶液和 NaHCO_3 溶液分别使酚酞溶液呈现红色和粉红色，因此在 Na_2CO_3 溶液中加入酚酞指示剂，滴加稀盐酸若溶液呈现粉红色，又没有 CO_2 气体生成，可判断 Na_2CO_3 转化为 NaHCO_3 。

2 实验仪器及试剂

实验仪器：60mL 分液漏斗（有体积刻度的）、250mL 广口瓶、磁力搅拌器。

实验试剂： $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 溶液、 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸、酚酞溶液。

3 实验装置的设计

设计的恒压式实验装置如图 1 所示。在 250mL 广口瓶的橡皮塞中，打三个小孔，中间小孔插入分液漏斗，两边两个小孔分别插入玻璃管，一管与气球连接，另一管用橡皮管与 60mL 分液漏斗上口的导管连接，要求装置气密性良好。用导管将分液漏斗上口与广口瓶连通，目的是保持压强平衡，分液漏斗中液体能顺畅流下。反应生成气体，气球增大。广口瓶置于磁力搅拌器上，磁力搅拌器用于搅拌反应物。

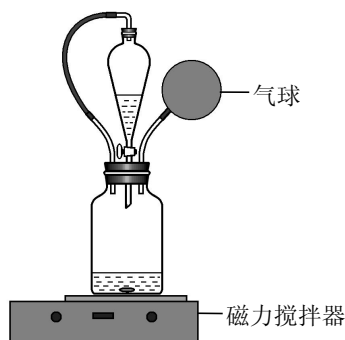


图 1 恒压式实验装置

4 实验操作、现象和结论

实验 1 向 Na_2CO_3 溶液中滴加稀盐酸至过量

(1) 在广口瓶中加入 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 溶液 20mL，再滴入几滴酚酞溶液，在分液漏斗中加入 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸 40mL。打开磁力搅拌器，搅拌待反应溶液。然后打开分液漏斗活塞，滴入约 20mL 稀盐酸，关闭活塞。溶液由红色变成粉红色，反应没有气泡产生，气球没有增大。得出反应的离子方程式： $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+(\text{少量}) = \text{HCO}_3^-$ 。

(2) 再次打开分液漏斗活塞，滴入剩余约 20mL 稀盐酸。溶液由粉红色变成无色，反应产生气泡，气球逐渐增大。得出反应的离子方程式： $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$

实验 2 向稀盐酸中滴加 Na_2CO_3 溶液至过量

(1) 在广口瓶中加入 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸 40mL，再滴入几滴酚酞。在分液漏斗中加入 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 溶液 40mL。打开磁力搅拌器，搅拌待反应溶液。然后打开分液漏斗活塞，滴入 Na_2CO_3 溶液约 20mL，关闭活塞。溶液保持无色，反应产生气泡，气球逐渐增大。得出反应的离子方程式： $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+(\text{过量}) = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ 。

(2) 再次打开分液漏斗活塞，滴入剩余约 20mL Na_2CO_3 溶液。溶液由无色变成红色，气球缓慢变小。 Na_2CO_3 溶液与 CO_2 气体反应速度很慢。

说明： Na_2CO_3 溶液和 CO_2 气体的反应是属于液相和气相反应（ CO_2 气体溶解度不大），只有当剧烈振荡反应容器时溶液和气体湍流程度大，对流传质速率大，反应速度才快，因此现在的实验条件下反应速度很慢。对于 Na_2CO_3 溶液和 CO_2 气体反应的实验，可做如下实验设计^[6]：用 500mL 普通的矿泉水瓶收集 CO_2 气体，注入 17mL~33mL 饱和 Na_2CO_3 溶液，旋紧瓶盖，剧烈振荡矿泉水瓶 1~2 分钟，矿泉水瓶变瘪，再放置（或振荡或将矿泉水瓶与桌面敲打几下）1~3 分钟析出较多 NaHCO_3 晶体并出现白色浑浊现象。此实验与温度有关，气温若在 15°C 以上，在较短时间内就能产生明显的实验现象，非常适合于课堂演示实验。

5 实验创新的意义

用恒压式实验装置探究 Na_2CO_3 溶液与稀盐

酸互滴反应，实验现象明显、直观，解决了向 Na_2CO_3 溶液中滴加稀盐酸至过量发生分步反应的实验教学难点问题。通过实验探究，有助于学生更好地领悟 Na_2CO_3 溶液与稀盐酸互滴反应的化学反应原理，理解 Na_2CO_3 与盐酸分步反应的机理，领会化学反应中量变到质变的辩证思想。巩固了 Na_2CO_3 溶液和 NaHCO_3 溶液分别使无色酚酞溶液呈现红色和粉红色的实验现象。用一套实验装置完成了多个化学反应原理的实验教学，达到一体化设计的目的。

参考文献：

[1]人民教育出版社化学室.全日制普通高级中学教科书·化学(必修)(第一册)[M].北京:人民教育出版社,2003: 32.

[2]杨茵.浅谈对比实验在高中化学中的应用[J].化学教学 2015, (2):34.

[3]宋心琦主编.普通高中课程标准实验教科书·化学1(第3版)[M].北京:人民教育出版社,2007: 56.

[4]中华人民共和国教育部制订.普通高中化学课程标准(实验)[S].北京:人民教育出版社,2003: 40.

[5]中国教育学会化学教学专业委员会.全国第十二届化学实验教学创新研讨会资料汇编[G].厦门:中国教育学会化学教学专业委员会,2015: 333.

[6]伍强.饱和碳酸钠溶液和二氧化碳气体反应实验的研究[J].化学教学 2014, (11):57.

摘录于《化学教学》2016年第8期 63~65页

饱和碳酸钠溶液和二氧化碳气体反应实验的研究

伍 强

(瓯海区第一高级中学, 浙江温州 325060)

摘要: 通过控制反应条件及反应物用量, 对向饱和碳酸钠溶液中通入二氧化碳气体和向盛有二氧化碳气体的容器中注入饱和碳酸钠溶液分别作了实验探究。结果发现, 在盛有二氧化碳气体的矿泉水瓶中注入适量的饱和碳酸钠溶液, 易析出碳酸氢钠晶体。作为课堂中演示, 能让学生深刻领悟其反应原理及碳酸氢钠溶解度比碳酸钠小的物理性质, 操作简便, 现象明显且耗时短, 有良好的教学效果。

关键词: 饱和碳酸钠; 二氧化碳; 碳酸氢钠; 演示实验

文章编号: 1005-6629(2014)11-0056-03

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

在稀 Na_2CO_3 溶液中通入 CO_2 气体发生反应生成 NaHCO_3 , 通常实验没有明显的实验现象, 为此, 人们用饱和 Na_2CO_3 溶液代替稀 Na_2CO_3 溶液进行实验, 试图生成 NaHCO_3 晶体析出, 以期产生明显的实验现象。但是饱和 Na_2CO_3 溶液吸收 CO_2 气体生成 NaHCO_3 的速度很慢, 通入的 CO_2 气体大部分没有参加反应就从溶液中逸出。另外要生成较多的 NaHCO_3 并达到饱和状态后才开始有 NaHCO_3 晶体析出, 因此在短时间内较难出现明显实验现象。很多人一直在做实验探究, 比如: 在饱和 Na_2CO_3 溶液中加入食盐水 (或酒精溶液), 再通 CO_2 气体约 10 min~15 min, 有大量白色 NaHCO_3 沉淀析出^[1]; 向饱和 Na_2CO_3 溶液中猛通 CO_2 气体约 12 分钟, 发现有较多白色细小晶体析出^[2]。也有人认为二氧化碳气体通入饱和碳酸钠溶液的实验, 对实验试剂的要求较高 (需要二氧化碳气体中不含水蒸气等), 实验时间较长, 因此作如下改过: 取一瓶 600 mL 的雪碧 (富含二氧化碳), 倒出约三分之二的雪碧, 迅速加入 5~6 g 的碳酸钠粉末, 盖好瓶塞, 摇匀, 发现雪碧瓶瘪了^[3]。笔者以为这些探究和改进的实验现象还是不尽如人意。于是设想利用溶解度和化学反应速率等理论知识, 控制化学反应条件, 对饱和 Na_2CO_3 溶液和 CO_2 气体反应进行半定量实验探究, 从而将饱和 Na_2CO_3 溶液和 CO_2 气体反应实验用于课堂演示实验。

1 20 mL 饱和 Na_2CO_3 溶液与 CO_2 气体反

应析出微量 NaHCO_3 晶体时消耗 CO_2 的量

NaHCO_3 在 Na_2CO_3 溶液中的溶解度比在纯水中小。 CO_2 气体和定量饱和 Na_2CO_3 溶液反应析出微量 NaHCO_3 晶体时消耗 CO_2 气体的量难以直接测得。 CO_2 气体和饱和 Na_2CO_3 溶液反应生成多组分混合物, 将其作混合模拟实验, 可测定析出微量 NaHCO_3 晶体时消耗 CO_2 气体的量。

1.1 实验方案设计

293 K 时 Na_2CO_3 溶解度为 21.5 g, 溶液密度为 1.2 g/mL, NaHCO_3 溶解度为 9.6 g, 则 20 mL 饱和 Na_2CO_3 溶液中含有 Na_2CO_3 为 4.25 g, 含有水为 19.75 g。设 20 mL 饱和 Na_2CO_3 溶液和 x mol CO_2 气体发生反应生成 NaHCO_3 , 则反应后剩余 Na_2CO_3 为 $(4.25-106x)$ g, 生成 NaHCO_3 为 $84 \times 2x$ g, 剩余水为 $(19.75-18x)$ g。取不同的 x 值, 得到相应几组组分质量见表 1。

1.2 实验探究

按表 1 组分的质量混合模拟实验, 记录实验现象。

表 1 混合模拟实验组分的质量和实验现象

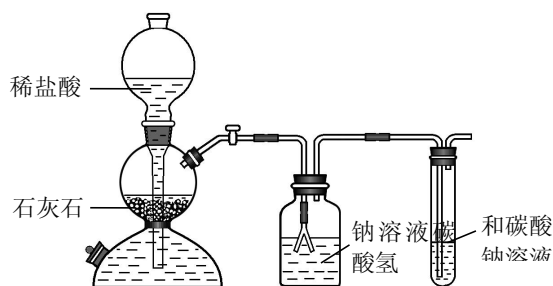
实验序号	1	2	3
消耗 CO_2 气体物质的量/mol	6×10^{-3}	7×10^{-3}	8×10^{-3}
剩余 Na_2CO_3 质量/g	3.61	3.51	3.40
生成 NaHCO_3 质量/g	1.01	1.18	1.34
剩余水质量/g	19.64	19.62	19.61
混合模拟实验现象	无晶体	微量晶体	少量晶体

20mL 饱和 Na_2CO_3 溶液和 CO_2 气体反应生成微量 NaHCO_3 晶体时, 消耗 CO_2 气体的物质的量为 $7 \times 10^{-3} \text{ mol}$, 即在 293 K、101 kPa 时体积为 $\frac{7 \times 10^{-3} \times 22.4 \times 293}{273} = 0.168 \text{ L}$ 。

2 向饱和 Na_2CO_3 溶液中通入 CO_2 气体析出微量 NaHCO_3 晶体时 CO_2 吸收率的测定

2.1 实验装置

实验装置如图1所示。用稀盐酸和石灰石反应生成 CO_2 气体, 通过饱和 NaHCO_3 溶液除去 CO_2 气体中混有的 HCl 气体。将导管插至饱和 Na_2CO_3 溶液底部, 增大 CO_2 气体与 Na_2CO_3 溶液对流传质速率。试管内径为2.2 cm, 试管中导管内径为0.4 cm, 洗气瓶中导管内径为0.6 cm。



1 实验装置

2.2 实验探究

将图 1 实验装置中的试管换成排饱和 NaHCO_3 溶液测定 CO_2 气体体积的装置, 测定洗气瓶中导管口产生的气泡数和测定相应的 CO_2 气体体积, 求得洗气瓶中导管口产生一个气泡的体积为 $5.5 \times 10^{-4} \text{ L}$ 。控制洗气瓶中导管口每分钟产生气泡数, 测定向 20 mL 饱和 Na_2CO_3 溶液中持续通 CO_2 气体析出微量 NaHCO_3 晶体的时间。由算式 $0.168 \text{ L} \div (\text{每分钟产生气泡数} \times \text{析出微量晶体的时间} \times 5.5 \times 10^{-4} \text{ L})$, 求得 CO_2 气体吸收率。气泡数由摄像机录制后再数, 实验结果见表 2。

表 2 以不同的速率通 CO_2 气体时 CO_2 气体吸收率

实验序号	每分钟产生气泡数	析出微量晶体的时间/min	CO_2 气体吸收率
1	101	96	3.15%
2	202	47	3.22%
3	406	23	3.27%

反应前后试管中物质质量增加 0.3 克, 相当于

参加反应的 CO_2 质量, 因此将二氧化碳气体干燥后再通入饱和 Na_2CO_3 溶液^[4]是错误的。通 CO_2 气体速率越大, 析出微量 NaHCO_3 晶体的时间越短, 但 CO_2 气体吸收率变化不大。由于实验费时且 CO_2 气体吸收率均很低, 因此不适宜作课堂演示实验。

3 向盛有 CO_2 的细口瓶中注入饱和碳酸钠溶液

3.1 实验装置

实验装置如图 2, 用 300 mL 的细口瓶收集 CO_2 气体, 在气球中先注入饱和 Na_2CO_3 溶液, 再将气球口部扣在细口瓶口上, 提升气球底部, 使溶液注入细口瓶中。不断摇动细口瓶, 气球被吸入细口瓶中, 气球膨胀, 晶体析出。

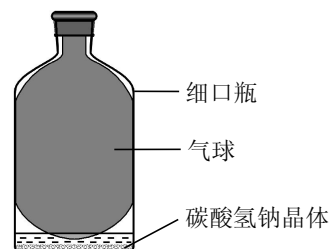


图 2 实验装置

3.2 饱和 Na_2CO_3 溶液用量的理论计算

计算完全吸收 300 mL CO_2 气体至少需要饱和 Na_2CO_3 溶液的体积。293 K、101 kPa, 300 mL CO_2 气体的物质的量为 $(\frac{300 \times 10^{-3} \times 273}{22.4 \times 293}) \text{ mol} =$

$1.25 \times 10^{-2} \text{ mol}$, 则消耗 Na_2CO_3 的质量为 $(1.25 \times 10^{-2} \times 106) \text{ g} = 1.33 \text{ g}$ 。据溶解度关系求得溶液质量为

$(\frac{121.5}{21.5} \times 1.33) \text{ g} = 7.52 \text{ g}$, 则溶液体积为 6.26 mL。

计算生成微量 NaHCO_3 晶体至多需要饱和 Na_2CO_3 溶液的体积。由表 1 可知: $7 \times 10^{-3} \text{ mol CO}_2$ 与 20 mL 饱和 Na_2CO_3 溶液反应有微量 NaHCO_3 晶体析出, 则 $1.25 \times 10^{-2} \text{ mol CO}_2$ 参加反应析出微量 NaHCO_3 晶体, 需要饱和溶液体积为

$(\frac{20}{7 \times 10^{-3}} \times 1.25 \times 10^{-2}) \text{ mL} = 35.71 \text{ mL}$

3.3 实验探究

由以上理论计算可知饱和 Na_2CO_3 溶液用量范围为 6.26 mL 至 35.71 mL, CO_2 气体能被完全

吸收且有 NaHCO_3 晶体析出。取不同体积的饱和 Na_2CO_3 溶液进行实验,测得不断摇动细口瓶时气球明显膨胀(吸收 80% CO_2 气体)和析出微量晶体的时间,实验结果见表 3。

表 3 用不同体积饱和 Na_2CO_3 溶液实验析出微量晶体的时间

实验序号	饱和 Na_2CO_3 溶液体积/mL	气球明显膨胀时间/min	析出微量晶体时间/min
1	30	4	7
2	20	5	5
3	10	6.5	3.5

饱和 Na_2CO_3 溶液用量越少,气球明显膨胀时间越长,析出微量晶体时间越短。由于 Na_2CO_3 溶液和 CO_2 气体占有的空间越来越小,摇动细口瓶时溶液和气体湍流程度小,对流传质速率慢,反应速率慢,实验费时,因此不适宜作课堂演示实验。

4 向盛有 CO_2 的矿泉水瓶中注入饱和 Na_2CO_3 溶液

用 500 mL 普通的矿泉水瓶收集 CO_2 气体,注入 17 mL~33 mL 饱和 Na_2CO_3 溶液(补加因反应消耗少量的水,约 0.2 克),旋紧瓶盖,剧烈振荡矿泉水瓶 1~2 分钟,矿泉水瓶变瘪,再放置(或振荡或与将矿泉水瓶桌面敲打几下)1~3 分钟析出较多 NaHCO_3 晶体并出现白色浑浊现象。由于矿泉水瓶细长,剧烈振荡矿泉水瓶时溶液和气体湍流程度大,对流传质速率快,反应速率快,实验耗时短且操作简便,因此非常适合于课堂演示实验。

用“混合模拟实验方法”能测定饱和 Na_2CO_3 溶液和 CO_2 气体反应生成微量 NaHCO_3 晶体时消耗 CO_2 的量,为后继实验研究提供理论计算所需要的数据。向饱和 Na_2CO_3 溶液中通入 CO_2 气体的实验既费时又浪费药品。向盛有 CO_2 的细口瓶中注入饱和 Na_2CO_3 溶液的实验,能得出饱和 Na_2CO_3 溶液用量越少,析出微量晶体时间越短的结论。向盛有 CO_2 的矿泉水瓶中注入适量的饱和 Na_2CO_3 溶液的实验,操作简便、现象明显且耗时短,非常适合于课堂演示实验。在课堂中演示该实验,能让学生深刻领悟 Na_2CO_3 溶液和 CO_2 气体反应的原理, NaHCO_3 溶解度比 Na_2CO_3 溶解度小的物理性质。对 Na_2CO_3 溶液和 CO_2 气体反应,人们一直在做实验探究,但是在盛有 CO_2 的矿泉水瓶中注入饱和 Na_2CO_3 溶液并剧烈振荡矿泉水瓶,能在短时间内出现明显的实验现象却鲜为人知。一个简单的实验方法成就了一个新的发现。

参考文献:

- [1]刘怀乐,朱华英. CO_2 通入饱和 Na_2CO_3 溶液的实证分析[J]. 化学教学, 2004, (1~2): 88~89.
- [2][4]夏立先. 对二氧化碳通入饱和碳酸钠溶液中制取碳酸氢钠晶体的实验研究[J]. 化学教育, 2011, (9): 81.
- [3]周存军. 谈探究碳酸钠性质实验的创新[J]. 化学教学, 2014, (5): 50.

摘录于《化学教学》2014 年第 11 期 56~58 页

附: 实 验 照 片



碳酸钠和碳酸氢钠性质对比实验的研究

伍 强

(瓯海区第一高级中学, 浙江 温州 325060)

摘要: 为使碳酸钠和碳酸氢钠固体的热稳定性实验具有较好的对比性、探究性、直观性和简约性, 设计了用油浴同时加热碳酸钠和碳酸氢钠固体的对比实验。为解决氯化钙溶液与碳酸氢钠溶液反应的教学疑难问题, 设计了不同浓度的碳酸钠和碳酸氢钠溶液分别与氯化钙溶液反应的对比实验。通过对比实验教学, 学生能较好地领悟物质化学反应原理、了解科学探究方法, 从而提升了学习效果。

关键词: 碳酸钠; 碳酸氢钠; 对比实验; 热稳定性; 实验探究

文章编号: 1005-6629(2015)12-0048-03

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

Na_2CO_3 和 NaHCO_3 都是碳酸盐, 化学性质既有相似又有差异, 通常采用对比的方法进行教学。现行教材和文献报道的, 对 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 固体热稳定性对比实验的设计存在一定程度的缺陷。为解决设计上的缺陷, 笔者设计了用油浴同时加热 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 固体的对比实验。在教学中, 人们对 CaCl_2 溶液与 NaHCO_3 溶液的反应持有三种说法: 不能反应、能反应生成沉淀、能反应生成沉淀和气体。为较好地解决该疑难问题, 笔者设计了不同浓度的 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 溶液分别与 CaCl_2 溶液反应的对比实验。通过对比实验教学, 学生能较好地领悟物质化学反应原理、了解科学探究方法, 从而提升了学习效果。

1 比较 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 固体热稳定性的实验

对于 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 固体的热稳定性实验, 人教版方案是将 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的固体分别装在两支试管中, 用酒精灯加热, 将可能生成的气体通入澄清石灰水中^[1], 实验现象明显。缺点是分别做两次实验, 需两次加热, 实验加热环境不同, 因此实验对比性差。为使实验对比性强, 已有如下一些实验设计。

(1) 套管实验^[2]。实验装置如图 1 所示, 实验现象明显, 且只需一次加热。但此实验把不易分解的 Na_2CO_3 固体放在温度较高的外管, 把易分解的 NaHCO_3 固体放在温度较低的内管。这是

在 NaHCO_3 比 Na_2CO_3 容易分解的前提下设计的, 实验预设性太强, 缺乏探究性。

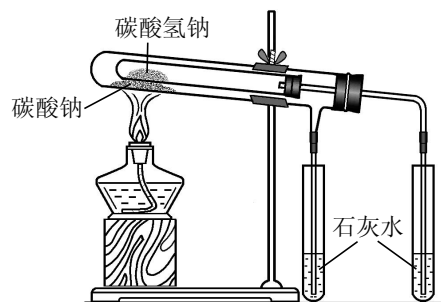


图 1 套管实验装置

(2) 长柄 V 型玻璃管实验^[3]。实验装置如图 2 所示, 将两支长柄 V 型玻璃管并列固定, 实验时在两支玻璃管中间用酒精灯加热, 加热环境可认为相同, 增强了 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 热稳定性实验的对比性。但此实验存在以下缺点: 在水平放置的玻璃管中加入 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的固体至适当的位置, 操作难度大且费时; 加入澄清石灰水如图 2 所示的量, 澄清石灰水变浑浊现象不明显, 坐在几米外的学生难以观察到实验现象; 增加澄清石灰水加入的量, 实验时会造成石灰水从玻璃管中喷出的现象。

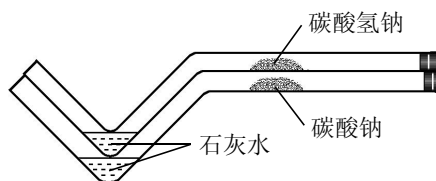


图 2 长柄 V 型玻璃管实验装置

这些实验设计理念或实验现象还是不尽如人意,为此笔者设计一套新的实验装置,采用油浴同时加热 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的固体,比较实验现象,能让学生领悟 NaHCO_3 热分解化学反应的原理。

1.1 实验装置的设计

设计的实验装置如图3所示,先制作一端封闭的玻璃弯管:取内径为6mm适当长度的粗玻璃管,一端口在酒精喷灯火焰上熔化并封闭,距另一端口适当位置弯成90度角(注:弯角的弧度稍大一些,有利于固体粉末装入)。将 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 固体分别装入一端封闭的玻璃弯管中,用食用油油浴加热,将可能生成的气体通入澄清石灰水中。

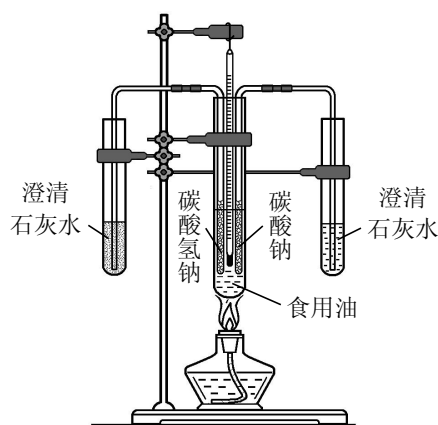


图3 油浴加热实验装置

1.2 油浴同时加热碳酸钠和碳酸氢钠固体的对比实验

在大试管中加入食用油,两边小试管中加入澄清石灰水。用塑料饮料吸管向左侧一端封闭的玻璃弯管中加入 NaHCO_3 固体,连接好导管,然后分别插入食用油和澄清石灰水中。以同样的方法向右侧一端封闭的玻璃弯管中加入 Na_2CO_3 固体并组装仪器。最后将温度计插入食用油中。点燃酒精灯加热约2分钟,食用油温度升高至 $130\sim 140^\circ\text{C}$ 时,右侧的澄清石灰水无明显现象,左侧的澄清石灰水变浑浊。加热 Na_2CO_3 固体不分解,加热 NaHCO_3 固体分解生成 CO_2 、 Na_2CO_3 和 H_2O 。注:碳酸氢钠超过 100°C 即开始分解,温度升高,分解加快^[4]。

1.3 实验设计的思考

油浴同时加热 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的固体,加热温度相同,实验对比性强,能增强学生科学的探究意识。实验现象明显,便于学生观察。实验只需一次加热,操作简便。实验采用油浴加热,能拓展学生的知识面,培养学生的创新能力。粗略地测定了 NaHCO_3 分解的温度,学生对其热稳定性印象深刻。

2 比较 CaCl_2 溶液鉴别 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 溶液的实验

2015年温州市高三第二次适应性测试·理科综合能力测试第27题中有一小题:“足量气体2(CO_2)与溶液1(NaAlO_2 溶液)反应的离子方程式为_____。有人认为,判断该反应的气体2(CO_2)是否过量较难,应对其中一种产物是‘正盐’还是‘酸式盐’进行检验,请设计实验证明这一产物的成分_____。(可选的试剂为:氨水、 NaOH 溶液、稀硫酸、 CaCl_2 溶液)。”提供参考答案是:“ $\text{CO}_2 + \text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + \text{HCO}_3^-$ 。取反应后的溶液少许于试管中,滴加过量的 CaCl_2 溶液,若出现白色沉淀,则产物中有正盐;过滤后,向滤液中滴加 NaOH 溶液,若又出现白色沉淀,则产物中有酸式盐。若二者都出现,为二者混合物。”命题者认为 CaCl_2 溶液与 NaHCO_3 溶液不能反应。事实上, Ca^{2+} 不能与 HCO_3^- 大量共存, CaCl_2 溶液能与 NaHCO_3 溶液反应^[5], CaCl_2 溶液和 NaHCO_3 溶液等体积混合,当 $c(\text{NaHCO}_3) \times c(\text{CaCl}_2) \geq 2.0 \times 10^{-3} \text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ 时,会有浑浊现象产生^[6],因此 CaCl_2 溶液与 NaHCO_3 溶液的反应成为教学的疑难问题。为此笔者将不同浓度的 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 溶液分别与 CaCl_2 溶液反应设计成多组对比实验,比较实验现象,能让学生领悟 CaCl_2 溶液与 NaHCO_3 溶液化学反应的原理。

2.1 CaCl_2 溶液和 NaHCO_3 溶液反应的探究

首先分别配制物质的量浓度均为 $1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CaCl_2 和 NaHCO_3 溶液,然后稀释同样倍数后等体积混合并摇匀(必要时可水浴加热溶液),观察实验现象。实验结果见表1。

表 1 CaCl_2 溶液和 NaHCO_3 溶液反应的探究

稀释至 倍数	反应物浓度 mol/L	等体积混合并摇匀的实验现象
不稀释	1	大量沉淀和大量气泡
2	0.5	大量沉淀、1 分钟后产生少量气泡
5	0.2	少量沉淀无气泡, 水浴加热产生少量气泡
20	0.05	微量沉淀无气泡, 水浴加热无气泡,
25	0.04	澄清
50	0.02	澄清

由以上探究可知, 不同浓度的 NaHCO_3 溶液与 CaCl_2 溶液反应呈现多种实验现象。用 CaCl_2 溶液和水浴加热辅助可以鉴别较浓的 NaHCO_3 溶液。

2.2 不同浓度的 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 溶液分别与 CaCl_2 溶液反应的对比实验

由于不同浓度的 NaHCO_3 溶液与 CaCl_2 溶液反应呈现多种实验现象, 因此选择有代表性的物质的量浓度设计成多组对比实验。在教学中作如下设计:

取不同物质的量浓度的 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 溶液, 分别加入适量的 1mol/L CaCl_2 溶液并摇匀, 然后用水浴加热, 记录实验现象 (见表 2), 写出有关反应的离子方程式。

表 2 Na_2CO_3 溶液和 NaHCO_3 溶液鉴别实验现象记录

实验 组号	Na_2CO_3 溶液浓度 mol/L	加 CaCl_2 溶液的实 验现象	NaHCO_3 溶液浓度 mol/L	加 CaCl_2 溶液的实 验现象
1	1.0	大量沉淀	1.0	大量沉淀和大量气泡
2	0.2	大量沉淀	0.2	少量沉淀无气泡, 水浴加热产生少量气泡
3	0.02	少量沉淀	0.02	澄清

反应的离子方程式: $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3\downarrow$,
 $\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- = \text{CaCO}_3\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

2.3 实验设计的思考

CaCl_2 溶液与不同浓度的 Na_2CO_3 溶液反应均生成沉淀, 可以用 CaCl_2 溶液鉴别 Na_2CO_3 溶液。 CaCl_2 溶液与较浓的 NaHCO_3 溶液能反应, 用 CaCl_2 溶液和水浴加热辅助可以鉴别较浓的

NaHCO_3 溶液。 CaCl_2 溶液与较稀的 NaHCO_3 溶液不能反应, 无明显实验现象, 因此用 CaCl_2 溶液鉴别 NaHCO_3 溶液并不可取。作为一线教师对 CaCl_2 溶液与 NaHCO_3 溶液反应情况必须给学生有一个真实的了解, 更不可假设 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 能大量共存于溶液中作为背景来命制试题, 用作高考适应性测试。

人们一直在设计 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 固体热稳定性的对比实验, 从教材方案实验到套管实验、长柄 V 型玻璃管实验等, 到本文的油浴法实验, 不断地完善并融入新的教学理念。本文的油浴法实验具有很好的对比性、探究性、直观性和简约性, 可以粗略地测定 NaHCO_3 分解的温度, 学生对其热稳定性印象深刻。人们对 CaCl_2 溶液与 NaHCO_3 溶液反应的认识在不断地深入, 起初认识是从过量 CO_2 气体通入澄清石灰水中, 溶液先变浑浊再变澄清的实验开始的, 该实验让人误认为 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 能大量共存于溶液中, 但事实上溶液中 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的浓度是很低的。之后通过实验发现 CaCl_2 溶液与 NaHCO_3 溶液能反应生成沉淀, 再到 CaCl_2 浓溶液与 NaHCO_3 浓溶液反应生成沉淀和气体。目前在课堂中开展的 CaCl_2 溶液与 NaHCO_3 溶液的反应呈现多种实验现象的探讨, 不能否认知识在不断更新、教学在不断进步的事实。

参考文献:

- [1] 宋心琦主编. 普通高中课程标准实验教科书·化学 1(第 3 版)[M]. 北京: 人民教育出版社, 2007: 56~57.
- [2] 李俊生. NaHCO_3 和 Na_2CO_3 热稳定性对比实验的设计[J]. 化学教学, 1997, (1): 12.
- [3] 陈立铭, 李德前. 利用长柄 V 型玻璃管比较碳酸钠和碳酸氢钠的热稳定性[J]. 化学教育, 2014, (21): 56.
- [4] 人民教育出版社化学室. 全日制普通中学(必修)化学第一册教师教学用书(第 1 版)[M]. 北京: 人民教育出版社, 2003: 37.
- [5] 钟汝永. 溶液中二氧化碳与碳酸钙反应可逆性的探讨[J]. 化学教学, 2014, (3): 79.
- [6] 王聂海. 有关 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 溶液鉴别的实验探究[J]. 化学教学, 2012, (2): 51~52.

摘录于《化学教学》2015年第12期48~50页

铜与硝酸反应实验的一体化设计

伍 强¹, 方瑞光²

(1. 瓯海区第一高级中学, 浙江温州 325060; 2. 温州市教育教学研究院, 浙江温州 325000)

摘要: 介绍了全国第十二届化学实验教学创新研讨会上关于铜与硝酸反应3例优秀作品, 在此基础上, 设计了一套新的实验装置。用该实验装置可连续演示铜与浓硝酸、二氧化氮与水、铜与稀硝酸及一氧化氮与氧气的反应等实验, 达到实验一体化的目的。实验具有对比性、直观性、自控性、调控性、操控性、低污染的优点, 具有较好的实验教学功效。

关键词: 铜与硝酸; 反应实验; 一体化设计; 实验改进与创新

文章编号: 1005-6629(2016) 6-0060-04

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

中国教育学会化学教学专业委员会主办的全国第十二届化学实验教学创新研讨会于2015年10月27日~10月30日, 在福建省厦门第一中学举行。研讨会上展示了来自全国各地203件实验创新的作品。在闭幕式上, 华东师范大学王程杰教授作了精彩点评, 强调“一看就懂, 一学就会, 重在思维引导”的实验创新设计理念。

1 Cu 与 HNO₃ 反应实验创新作品分析

Cu 与 HNO₃ 反应实验创新是一个永恒的课题, 许多研究者已做了创新设计^[1-4]。在本届研讨会上, 展示的 Cu 与 HNO₃ 反应实验创新的作品共有12件, Cu 与 HNO₃ 反应的容器分别是注射器(4件)、U型管(3件)、试管(2件)、胶头滴管(1件)、移液管(1件)、小玻璃瓶(1件)。其中湖南省代表队贾超老师的作品“铜与稀硝酸反应制取一氧化氮实验装置的改进”、浙江省代表队顾建鸣老师的作品“铜与浓、稀硝酸反应实验的改进”、福建省代表队马东老师的作品“硝酸性质实验的一体化设计”受到评委组好评, 获一等奖。笔者反复观看了现场展示实验的视频, 按照作者的实验装置以及试剂的用量和浓度、操作的步骤和方法, 对三件优秀作品做了实验再现。领悟了实验创新设计的理念, 受益匪浅, 同时也发现了作品存在不足之处, 提出了改进的方案。

(1) “铜与稀硝酸反应制取一氧化氮实验装置的改进”^[5], 实验装置如图1所示。向大试管中加入约2/3试管预先水浴加热的稀HNO₃(1:3),

再加适量植物油至接近试管口, 然后塞紧挂有铜片的橡皮塞, 铜片与稀HNO₃反应生成NO气体慢慢地将注射器的活塞往上推, 收集3mL NO气体后取下橡皮塞(包括铜片)。向注射器里再吸入适量空气, 气体颜色由无色变为红棕色。

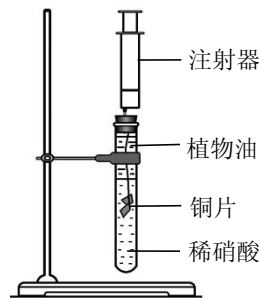


图1 铜与稀硝酸反应实验装置1

[实验的优点] 实验装置简便, Cu 与稀 HNO₃ 反应生成的 NO 气体没有与空气直接接触。清晰观察到无色 NO 和 O₂ 反应生成红棕色 NO₂ 的实验现象。

[实验的缺点] 取下橡皮塞时, 在试管口处观察到少量的红棕色气体生成, 有氮氧化物外逸。橡皮塞如果蘸上植物油, 则易引起脱塞现象。稀 HNO₃ 要预先水浴加热, 学生会误认为 Cu 与稀 HNO₃ 在加热条件下才能反应。

[试剂的改进] 不用植物油, 单用稀 HNO₃ 直接加至接近试管口, 实验操作简单, 效果却相同。将铜片换成细铜丝且适当增大稀 HNO₃ 浓度, 这样 Cu 与稀 HNO₃ 反应速度较快, 就可省去水浴加热稀 HNO₃ 的操作。

(2) “铜与浓、稀硝酸反应实验的改进”^[6],

实验装置如图 2 所示（注：移液管用滴定管夹固定，固定装置略）。往锥形瓶中加入 30mL 浓 HNO_3 ，用洗耳球对准上方橡皮管口吸气，至浓 HNO_3 充满整个移液管，关闭弹簧夹 A。铜丝与浓 HNO_3 反应生成 NO_2 ，液面下降固液分离，关闭弹簧夹 B。通过上方橡皮管口用注射器将 5mL 水注入移液管中， NO_2 与水反应生成 NO 。用注射器吸取移液管中部分的 NO ，再抽出注射器针（注：此操作必须使移液管内产生负压）。在锥形瓶中加入 50mL 水用于稀释浓 HNO_3 ，打开弹簧夹 B，倒吸约 5mL 的稀 HNO_3 。铜丝与稀 HNO_3 反应产生微小气泡，液面下降非常缓慢，过了十几分钟固液分离。向移液管中注入空气，气体颜色由无色变为红棕色。

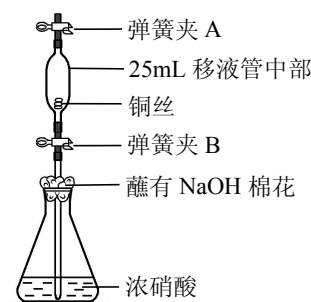


图 2 铜与硝酸反应实验装置 2

[实验的优点] Cu 与浓、稀 HNO_3 反应生成一定量的气体使固液自动分离，就像作者说的：“类似于启普发生器原理，达到固液分离效果”。能清晰观察到 NO_2 与 NO 相互转化的实验现象。

[实验的缺点] 用注射器吸取移液管中部分的 NO ，使移液管内产生负压，操作难度大。打开弹簧夹 B 使稀 HNO_3 倒吸，难以控制移液管中稀 HNO_3 的浓度。移液管中 NO 气体没有被完全清除，假如铜与稀 HNO_3 反应生成 H_2 ，向 NO 和 H_2 的混合气体中注入空气也能生成红棕色气体，因此向移液管中注入空气，气体颜色由无色变为红棕色，不能说明 Cu 与稀 HNO_3 反应生成 NO 。

[操作的改进] 改进铜丝与稀 HNO_3 反应的操作，打开弹簧夹 A、B，用洗耳球对准上方橡皮管口吸气，至稀 HNO_3 充满整个移液管，这样移液管中生成的 NO 气体都是铜丝与稀 HNO_3 反应生成的。

(3) “硝酸性质实验的一体化设计”^[7]，实

验装置如图 3 所示。稍压扁塑料瓶，塞上橡皮塞。用注射器向小玻璃瓶中注入 1mL 浓 HNO_3 ，铜片与浓 HNO_3 反应生成 NO_2 。拉推注射器活塞 2 次，水经过三通管吸入小玻璃瓶中，吸入约 20~30mL 的水， NO_2 与水反应生成 NO ，铜片与稀 HNO_3 反应极微弱，近距离能观察到稀少微小的气泡。同时挤压加压球和外拉注射器活塞向小玻璃瓶中注入空气，气体颜色由无色变为红棕色。

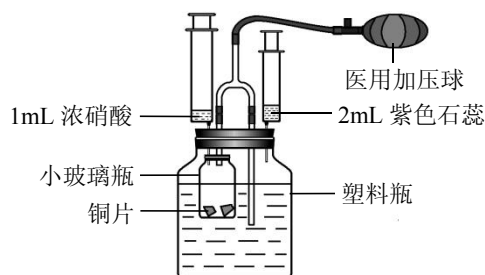


图 3 铜与硝酸反应实验装置 3

[实验的优点] 拉推注射器活塞能使水吸入小玻璃瓶中。能清晰观察到 NO_2 与 NO 相互转化的实验现象。

[实验的缺点] 向小玻璃瓶中注入 20~30mL 水，铜片与稀 HNO_3 反应极微弱，此时小玻璃瓶中的 NO 气体主要是 NO_2 与 H_2O 反应生成的，因此向小玻璃瓶中注入空气，气体颜色由无色变为红棕色，不能说明 Cu 与稀 HNO_3 反应生成 NO 。另外实验装置复杂，不符合“一看就懂，一学就会，重在思维引导”的实验创新设计理念，难以找到合适的塑料瓶和小玻璃瓶。

[装置的改进] 用矿泉水瓶和细口瓶分别替代合适的塑料瓶和小玻璃瓶，设计成如图 4 所示的实验装置，达到一看就懂的目的，而装置功能不变。

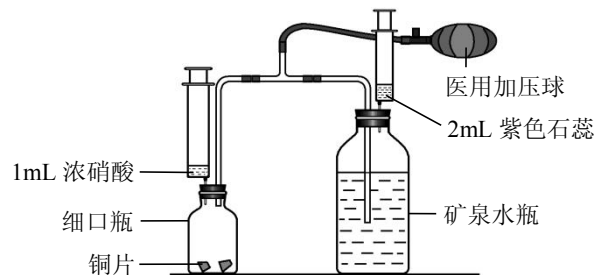


图 4 铜与硝酸反应实验装置 4

三件优秀作品其主要优点如下：贾超老师的

作品, Cu 与稀 HNO_3 反应生成的 NO 气体没有与空气直接接触。顾建鸣老师的作品, Cu 与浓、稀 HNO_3 反应生成一定量的气体使固液自动分离。马东老师的作品, 拉推注射器活塞能使水吸入小玻璃瓶中。借鉴三件优秀作品的优点, 笔者设计了一套新的实验装置用于 Cu 与浓、稀 HNO_3 反应实验演示。

2 Cu 与 HNO_3 反应实验再创新

2.1 实验仪器及试剂

实验仪器: 250mL 吸滤瓶、干燥管 (25mL 容积)、30mL 塑料注射器的外壳、T 型玻璃管、弹簧夹、250mL 锥形瓶、100mL 注射器 (化学实验用的注射器, 出口口径较大, 便于液体或气体进出注射器)

实验试剂: 65~68% 浓硝酸、粗铜丝、细铜丝 (从软导线中取出)、浓 NaOH 溶液

2.2 实验装置的设计

设计的实验装置如图 5 所示。吸滤瓶侧口连接 30mL 塑料注射器的外壳, 内装蘸有浓 NaOH 溶液的棉花团。吸滤瓶上口插入带有橡皮塞的干燥管, 再通过 T 型玻璃管连接 100mL 注射器。

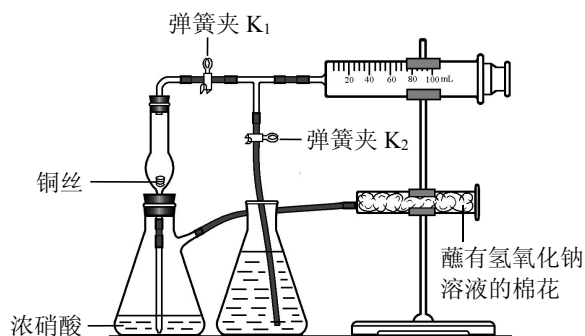


图 5 铜与硝酸反应实验装置 5

2.3 实验操作、现象和结论

2.3.1 Cu 与浓 HNO_3 反应、 NO_2 与 H_2O 反应

(1) 在吸滤瓶中加入 30mL 浓 HNO_3 , 在干燥管中加入粗铜丝, 按如图 5 所示组装置。

(2) 打开 K_1 关闭 K_2 , 外拉注射器活塞, 吸滤瓶中的浓 HNO_3 被吸入干燥管中至充满, 关闭 K_1 。干燥管中生成红棕色气体, 溶液呈现绿色, 液面下降固液分离。粗铜丝与浓 HNO_3 反应生成 NO_2 , NO_2 溶于含有 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的浓 HNO_3 溶液中

呈现绿色。

(3) 打开 K_2 (K_1 已关闭), 注射器吸入 50~80mL 水。关闭 K_2 打开 K_1 , 注射器中的水被自动吸入干燥管中。干燥管中红棕色气体消失, 约有 1/3 干燥管的无色气体生成, 吸滤瓶中溶液呈现蓝色。 NO_2 与水反应生成 NO。

2.3.2 Cu 与稀 HNO_3 反应、NO 与 O_2 反应

(1) 将橡皮管从锥形瓶中取出, 控制 K_1 、 K_2 , 向干燥管中注入一注射器的空气 (清除干燥管中氮氧化合物), 打开干燥管塞子, 向干燥管中添加一团细铜丝, 塞紧塞子。

(2) 外拉注射器活塞, 吸滤瓶中的稀 HNO_3 被吸入干燥管中至充满, 关闭 K_1 。干燥管中生成无色气体, 液面下降固液分离。铜丝与稀 HNO_3 反应生成 NO。

(3) 打开 K_1 (K_2 已关闭), 外拉注射器活塞吸入 NO, 关闭 K_1 , 打开 K_2 , 再外拉注射器活塞吸入少量空气。注射器中气体颜色由无色变成红棕色。NO 与空气中 O_2 反应生成 NO_2 。

(4) 将橡皮管插入锥形瓶中, 控制 K_1 、 K_2 , 将锥形瓶中的水转移到吸滤瓶中, 实验结束。

2.4 实验设计的思考

2.4.1 Cu 与 HNO_3 反应的速率

Cu 与浓、稀 HNO_3 反应速率不同, 为控制反应速率, 选用粗铜丝与浓 HNO_3 反应, 用细铜丝与稀的 HNO_3 反应。在常温下, 对于 Cu 与稀 HNO_3 的反应, 浓 HNO_3 与水体积比以 1 : 1.7 至 1 : 2.7 配制稀 HNO_3 较好, 稀 HNO_3 浓度过大反应会生成少量 NO_2 , 稀 HNO_3 浓度过小反应缓慢。Cu 与 HNO_3 反应速率受温度影响较大, 在气温较低的冬天, 可将铜丝绕成螺旋状或球状, 提高铜丝周围溶液的温度, 从而增大反应速率。铜丝的粗细、 HNO_3 的浓度、反应物的温度均影响 Cu 与 HNO_3 反应的速率, 通过对比实验证实: 生成的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 也会明显提高 Cu 与稀 HNO_3 的反应速率。

2.4.2 NO_2 与 H_2O 反应生成 NO

1 体积的 NO_2 与 H_2O 反应应有 1/3 体积的 NO 生成, 其实 NO_2 与水反应较复杂。当温度为 294K 左右时, 红棕色气体为 NO_2 和 N_2O_4 的混合

物,其中约含 15%的 NO_2 ^[8]。假设 1 体积 NO_2 和 N_2O_4 的混合物与水完全反应生成 NO ,则至多生成 0.62 体积的 NO ,因此有较多的 NO 生成。 NO_2 易溶于水,并歧化成 HNO_3 和 HNO_2 : $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$, HNO_2 不稳定,受热(或强酸性条件)立即分解: $3\text{HNO}_2 = \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ ^[9],因此实验条件下 HNO_2 分解的量不确定。在实验时,若向干燥管中注水过快, HNO_2 未分解就进入吸滤瓶中,生成 NO 量不到 1/3 干燥管;若向干燥管中注水较慢,生成 NO 量超过 1/3 干燥管,甚至达到 1/2 干燥管,因此在教学中观察到有无色的 NO 气体生成即可,不必深究生成 NO 气体的多少。

2.5 实验创新的意义

用设计的实验装置可连续地演示 Cu 与浓 HNO_3 、 NO_2 与 H_2O 、 Cu 与稀 HNO_3 、 NO 与 O_2 的反应实验,实验现象明显,达到一体化设计的目的。实验具有以下六个方面的优点,因此具有良好的实验教学功效。

(1) 对比性。 Cu 与浓 HNO_3 反应、 Cu 与稀 HNO_3 反应都是在隔绝任何气体的相同情况下进行。

(2) 直观性。能看到干燥管中的 NO_2 气体与 H_2O 反应生成一定量的 NO 气体。

(3) 自控性。 Cu 与浓、稀 HNO_3 反应生成一定量的气体使固液自动分离。

(4) 调控性。在实验过程中,可以添加细铜丝增大 Cu 与稀 HNO_3 的反应速率。

(5) 操控性。如控制好 K_1 、 K_2 ,可将锥形瓶中的水转移到吸滤瓶中。

(6) 低污染。用注射器的外壳,内装浸有浓 NaOH 溶液的棉花团来吸收氮氧化物较为完全。

参考文献:

- [1]张正飞,柏书梅.利用胶头滴管演示铜与硝酸的反应[J].化学教学,2010, (2): 8.
- [2]雷玉芳.铜与硝酸反应实验的质疑和探究[J].化学教学,2010, (5): 15~16.
- [3]谭文生.铜与浓、稀硝酸反应实验的绿色化设计[J].化学教学,2012, (11): 45~46.
- [4]王玉芬.在注射器中进行铜和硝酸反应实验[J].化学教学,2013, (7): 41~42.
- [5][6][7]中国教育学会化学教学专业委员会.全国第十二届化学实验教学创新研讨会资料汇编[M].福建,2015: 267, 329, 394.
- [8][9]北京师范大学等.无机化学(第4版)(下册)[M].北京:高等教育出版社,2003: 527, 527.

摘录于《化学教学》2016年第6期60~63页

钠与水反应实验的创新设计*

伍 强¹, 方 娟², 蔡 益¹

(1. 瓯海区第一高级中学, 浙江温州 325060; 2. 瓯海区三溪中学, 浙江温州 325016)

摘要: 分析了教材中用爆鸣法和一线教师用点燃法来检验钠与水反应生成氢气的实验方案, 指出了这些实验方案存在的不足之处。利用钠块浸没在水中需 0.5~1s 时间才熔化的性质, 设计了安全可行、装置简单、操作简便和成功率高的爆鸣法和点燃法检验氢气的实验方案。通过改进后的教学, 学生能更好地领悟钠与水反应的原理, 了解实验安全常识, 从而提升教学效果。

关键词: 钠与水反应; 氢气检验; 爆鸣法; 点燃法; 创新设计

文章编号: 1005-6629(2017) 8-0073-03

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

将钠块投入盛有水的烧杯中, 钠与水反应发出嘶嘶声, 不可依此现象断定生成了氢气, 须收集气体做爆鸣试验或点燃试验。钠与水反应的实验有时会发生爆炸或燃烧, 如果在空气氛围的封闭容器中进行实验, 就会引发氢气的爆炸, 结果不堪设想。因此教材和教师一直在探讨安全可行和成功率高的检验钠与水反应生成氢气的实验方案。

1 爆鸣法检验钠与水反应生成的氢气

用爆鸣法来检验钠与水反应生成的氢气, 以往人教版有多种实验方案, 而现行人教版却未提及氢气的检验。

(1)《高级中学·化学》的实验方案^[1]: 实验装置如图 1 所示。用铝箔包好一小块钠, 并在铝箔上刺些小孔, 用镊子夹住, 放在试管口下面, 用排水法收集气体。小心地取出试管, 移近火焰, 检验试管里是不是收集了氢气。此实验方案存在不足之处为: 实验发生爆炸的几率较高, 爆炸时

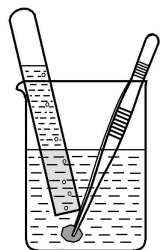


图 1 爆鸣法检验钠与水反应生成氢气的装置 1

会炸裂铝箔层。

(2)《全日制普通高级中学教科书·化学(试验修订本)》的实验方案^[2]: 实验的装置如图 2 所示。在一个空塑料瓶中加入约 3/4 体积的水, 用手挤压瓶子, 使水面上升至近瓶口, 然后塞上用大头针固定金属钠块的塞子, 倒置塑料瓶。待反应完全后, 检验钠与水反应所生成的气体。此实验方案存在不足之处为: 实验的操作要领难以掌握, 实验成功率相对较低。

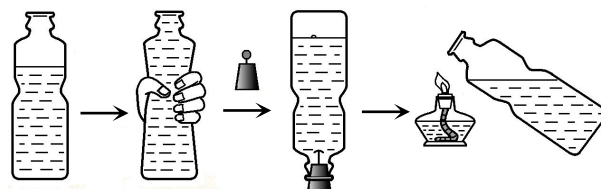


图 2 爆鸣法检验钠与水反应生成氢气的装置 2

(3)《全日制普通高级中学教科书·化学》再一次采用了《高级中学·化学》的实验方案^[3], 可见此实验方案相对较好。

(4)《普通高中课程标准实验教科书·化学 1》没有设计检验钠与水反应生成氢气的实验方案^[4]。教科书留给教师较大的创造空间, 使教师在实践中充分发挥教学的主动性和创造性^[5]。

笔者尝试沿用排水法收集氢气的方法, 简化了加钠块的方法, 设计了操作更加简便的实验方案。

*温州市瓯海区 2017 年教育科学研究课题“实验创新与实验教学的实践研究”(课题编号 OHJY1740)研究成果之一。

1.1 实验装置的设计

设计的实验装置如图 3 所示，用铁架台和铁夹固定试管，使试管口边缘浸入水面下 1~2cm 处。

1.2 实验操作、现象和结论

将盛满水的试管（50mL）倒置在水槽中，如图 3 所示固定试管。用坩埚钳夹住一小块钠（约 0.03g~0.04g，使生成氢气的体积约占试管体积的 2/7），将钠块快速送至试管口下面。钠与水反应，钠块熔化并脱离坩埚钳上浮至试管内水面。待反应完全后取出试管，塞上橡皮塞。待试管中气体充分混合后打开塞子，移近火焰，产生爆鸣声，证实生成的气体是氢气。

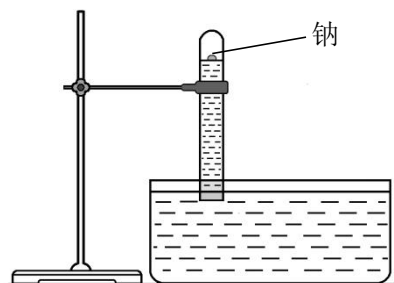


图 3 爆鸣法检验钠与水反应生成氢气的装置 3

2 点燃法检验钠与水反应生成的氢气

用点燃法来检验钠与水反应生成的氢气，一线教师有深入的研究。在全国第十二届实验教学创新研讨会上，四川省谭文生老师展示“钠与水反应实验创新设计”的作品^[6]，得到了评委组肯定。

设计的实验装置如图 4 所示。拨出推棒，取小块钠，将钠捏成棒状（直径略大于推棒的直径），插入橡皮塞孔中，再插入推棒。向广口瓶加水至瓶口，再滴加酚酞，塞紧橡皮塞，关闭弹簧夹和活塞开关。下压推棒将钠压入水中，钠与水反应，溶液变红色，具有透气孔的烧瓶中产生喷泉现象。反应结束，打开弹簧夹和活塞开关，点燃气体的。

实验操作简便，现象生动，设计新颖，趣味性强，但做这样一套精致的实验装置耗时不少，还要多次练习实验操作，才能较好地完成实验的展示。

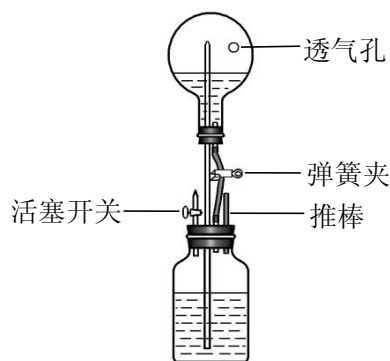


图 4 点燃法检验钠与水反应生成氢气的装置 1 饱

笔者尝试沿用排水法收集气体的方法，简化了加钠块的方法，设计了操作简便的实验方案。

2.1 实验装置的设计

设计的实验装置如图 5 所示，取 200~300mL 透明的塑料瓶，剪去底部。在橡皮塞中打一小孔，插入玻璃管，再接橡皮管（夹上弹簧夹）和注射针（剪去尖端部位）。用铁架台和铁夹固定塑料瓶，使塑料瓶下边缘浸入水面下 2~3cm 处。（注：在玻璃管下端口塞进小口径的塑料管，这样在关闭弹簧夹情况下，若装置浸没在水中水也不会进入玻璃管中，以便在实验时打开弹簧夹氢气能顺畅放出。）

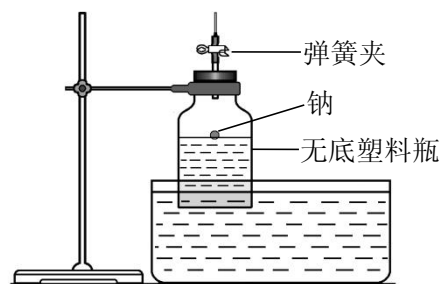


图 5 点燃法检验钠与水反应生成氢气的装置 2

2.2 实验操作、现象和结论

关闭弹簧夹，将塑料瓶侧卧并浸没在水中，排出塑料瓶中空气，如图 5 所示固定塑料瓶。用坩埚钳夹住一小块钠，将钠块快速送至塑料瓶口下面。钠与水反应，钠块熔化并脱离坩埚钳上浮至塑料内水面。待反应完全后将塑料瓶下移（尽可能没入水中）固定。打开弹簧夹，点燃气体的，气体燃烧，证实生成的气体是氢气。

2.3 须注意的事项

有研究者对钠与水反应做了如下试验：“当水温为 23℃~27℃时，向盛有 250mL 水的 500mL 烧杯中，投入金属钠 0.25g 三次，一次爆炸，0.20g 五次，一次爆炸……”，由此得出结论：“室温下，在烧杯中做钠与水反应的实验，钠的安全用量（不发生爆炸）在 0.07g 以下”^[7]。笔者用新设计的实验装置，取用 0.20g~0.50g 钠块进行了多次实验。当钠块粘附在塑料瓶内壁上，再摇动塑料瓶使钠块与水反应，偶尔也会发生爆炸。钠与水反应总有潜在爆炸的可能性，因此实验须注意如下事项。

（1）熔化的钠块有时会粘附在塑料瓶的内壁上，致使较薄的瓶壁破裂，因此宜选用耐温壁厚的塑料热水瓶或塑料奶瓶等（耐温在 120℃ 以上），不可选用普通的矿泉水瓶。

（2）为降低熔化的钠块粘附在塑料瓶内壁上的几率，可在塑料瓶的内壁表面预先涂上一层薄的食用植物油。

（3）为确保实验安全，应取用干净的钠块，每次投入钠块的质量在 0.10g~0.20g 为宜。

3 实验设计的思考

3.1 安全性分析

新设计的 2 个实验都是在“半封闭”的反应容器中进行，钠都是在纯氢气氛围中与水发生反应，即使钠与水反应发生轻微的爆炸不会引发氢气爆炸，因此相对安全。

3.2 可行性分析

实验测试，用坩埚钳夹住一小块钠，将钠块浸没在水中，需 0.5~1s 时间钠块熔化脱离坩埚钳。0.5~1s 时间足够将钠块在水中移动 20cm，因此用坩埚钳夹住钠块，将钠块送至试管口或塑料瓶口

下面的操作是完全可行的。

3.3 成功率分析

新设计的爆鸣法实验方案，易于控制氢气的体积占试管总体积的 2/7，使爆鸣声最响；点燃法实验方案，可多次添加钠块，产生足够量的氢气，延长氢气燃烧时间，因此实验成功率均很高。

新设计的爆鸣法和燃烧法检验钠与水反应生成氢气的实验方案具有安全可行、装置简单、操作简便和成功率高的优点，因此具有一定的推广价值。通过爆鸣法和点燃法检验钠与水反应生成氢气的教学，学生能更好地领悟钠与水反应的原理，了解实验安全常识，从而提升了教学效果。

参考文献：

- [1]人民教育出版社化学室编.高级中学课本·化学(必修,第一册)(第2版)[M].北京:人民教育出版社,1995:100~101.
- [2]人民教育出版社化学室编.全日制普通高级中学教科书·化学(试验修订本必修,第一册)(第2版)[M].北京:人民教育出版社,2000:29~30.
- [3]人民教育出版社化学室编.全日制普通高级中学教科书·化学(必修,第一册)[M].北京:人民教育出版社,2003:29~30.
- [4]宋心琦.普通高中课程标准实验教科书·化学1(必修)[M].北京:人民教育出版社,2004:41~42.
- [5]中华人民共和国教育部制订.普通高中化学课程标准(实验)[S].北京:人民教育出版社,2003:40.
- [6]中国教育学会化学教学专业委员会.全国第十二届化学实验教学创新研讨会资料汇编[G].厦门:中国教育学会化学教学专业委员会,2015:20~21.
- [7]王伟列.对金属钠遇水发生爆炸的探讨[J].化学教学,2004,(4):13~14.

摘录于《化学教学》2017年第8期73~75页

甲醛与新制氢氧化铜反应实验的研究

伍 强, 蔡 益

(瓯海区第一高级中学, 浙江温州 325060)

摘要: 对过量甲醛与新制氢氧化铜的反应, 有人认为生成铜、一氧化碳和水, 也有人认为生成氧化亚铜、碳酸钠和水。为了得出正确的反应原理, 对反应产物作了检测: 反应生成的气体物质是氢气, 固体物质主要成分是单质铜, 反应后的溶液中不含碳酸根和铜离子。对反应机理作了探究, 得出过量甲醛与新制氢氧化铜反应生成铜、甲酸钠和水的结论, 氢气是副反应的产物。

关键词: 新制氢氧化铜; 甲醛; 反应机理; 实验探究

文章编号: 1005-6629(2015)6-0077-04

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

《中学化学教学参考》2011年第6期中的“对甲醛与新制氢氧化铜反应的实验研究”^[1]一文, 通过实验探究得出甲醛与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应主要为 $\text{HCHO} + \text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\Delta} \text{Cu} + \text{CO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ 的结论。作者对生成固体物质作了如下检测: 向剩下的暗红色固体粉末中加入3mL浓氨水, 用力振荡, 静置6小时, 试管底部暗红色粉末沉淀量变化不大, 反应主要生成铜, 另有少量氧化亚铜生成。笔者认为如再振荡几分钟试管底部暗红色粉末沉淀也会全部溶解。该文对生成的气体做了爆鸣试验, 有爆鸣声, 断定生成的气体就是CO, 且对生成CO的原因没有作理论上分析, 因此实验探究结论很难被同行认可。《中学化学教学参考》2012年第12期又刊出“探究甲醛与新制氢氧化铜的反应”^[2]一文, 通过实验探究得出甲醛与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应为 $\Delta \rightarrow$
$$\text{HCHO} + 4\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} \xrightarrow{\Delta} 2\text{Cu}_2\text{O} \downarrow + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$$
的结论。作者对生成固体物质作了如下检测: 红色固体中加入3mL浓氨水, 不断振荡, 稍后, 红色固体全部消失, 溶液呈深蓝色, 生成的红色固体为 Cu_2O 。笔者认为红色固体如果是Cu也会全部消失, 因为在空气中的 O_2 作用下Cu会溶于氨水。

甲醛与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应, 还原产物是Cu还是 Cu_2O , 氧化产物是CO还是 Na_2CO_3 , 需通过实验研究作定论。

1 实验试剂

主要试剂: 20% NaOH溶液(密度为1.18g/mL)、

37~40% 甲醛溶液(密度为1.12g/mL)、 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CuSO_4 溶液、25~28%浓氨水、10% AgNO_3 溶液、 $\text{HCOONa}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体、 CuCl 晶体、甲醇

2 实验装置

实验装置如图1所示, 用温度计测定水浴温度, 水浴加热盛有反应物的小试管, 排水法收集生成的气体。小试管上口连接竖直长玻璃管, 目的是冷凝回流甲醛。

3 生成物成分的检测

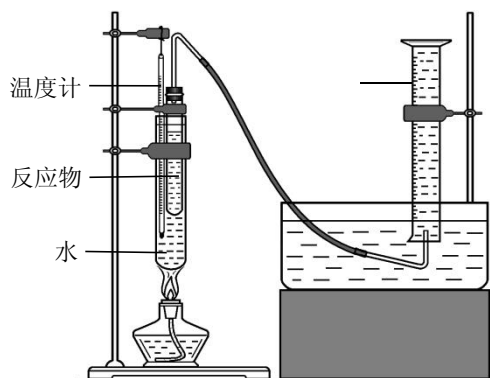


图1 实验装置示意

各反应物用量: 20%的NaOH溶液12mL, 含有NaOH约为 $7.1 \times 10^{-2}\text{mol}$ 。37%~40%的甲醛溶液6mL, 含有甲醛约为 $8.3 \times 10^{-2}\text{mol}$ 。 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CuSO_4 溶液8mL, 含有 CuSO_4 为 $4.0 \times 10^{-3}\text{mol}$ 。NaOH物质的量为 CuSO_4 的18倍, 甲醛物质的量为 CuSO_4 的21倍, 确保反应溶液的碱性和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 完全被还原。

取一支容积为38mL的小试管, 依次加入20% NaOH溶液12mL、 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CuSO_4 溶液8mL、

37%~40% 甲醛溶液6mL, 摇匀后, 连接装置, 放入65℃水浴中加热。

实验过程有三个明显的现象。前期(约3min): 反应物由蓝色逐渐变为绿色、黄棕色、红棕色、深棕色, 生成深棕色固体小颗粒, 产生少量微小气泡。中期(约3min): 深棕色固体逐渐变为紫红色蓬松固体, 产生大量的微小气泡, 反应物上下剧烈翻动, 液面上涨, 紫红色蓬松固体逐渐沉淀。后期(约7min): 溶液变澄清, 沉于试管底部的紫红色蓬松固体中放出少量气泡。收集到的气体体积为76mL。

3.1 生成气体物质的检测

在常温下, 用银氨溶液可检测微量CO的存在, 反应式为: $\text{CO} + 2\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH} = 2\text{Ag}\downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_3$ ^[3]。在加热情况下, CuO可检测H₂的存在, 反应式为: $\text{CuO} + \text{H}_2 \triangleq \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ 。

实验1: 暴鸣试验。取小试管用排水法收集生成的未知气体, 做暴鸣试验, 产生暴鸣声。初步断定未知气体为CO或H₂。

实验2: 银氨溶液检验CO。取10% AgNO₃溶液10mL, 滴加浓氨水至沉淀恰好溶解(约用1.2mL浓氨水), 得到银氨溶液备用。取三支小试管用排水法收集满CO、H₂、未知气体, 分别加入2mL银氨溶液, 用橡皮塞塞紧并振荡试管。盛有CO的试管中溶液立即变黑色并出现较多的黑色小颗粒银^[4]。盛有H₂和未知气体的试管中均无明显现象。生成的未知气体不是CO, 那是不是H₂呢?

实验3: CuO检验H₂, 进一步确认生成的未知气体不是CO。增大反应物用量, 在100mL锥形瓶中进行甲醛与新制Cu(OH)₂反应, 将生成的未知气体用排水法收集做暴鸣试验, 验纯后再将气体通入如图2所示实验装置(固定装置略)。点燃酒精灯, 加热一段时间。观察到以下实验现象: 有少量CuO变红色, 无水CuSO₄变蓝色, 澄清石灰水中无明显现象。结论: 生成的气体物质是H₂。

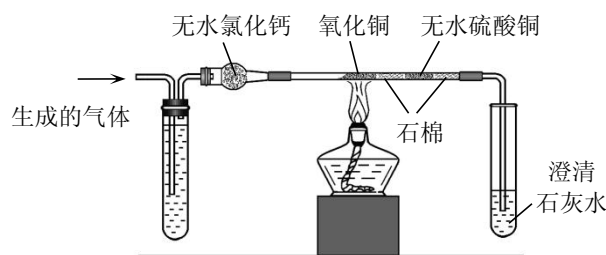


图2 实验装置示意

3.2 反应后溶液的检测

取反应后的溶液, 滴入6mol·L⁻¹盐酸中, 未见气泡产生。取反应后的溶液, 滴入浓氨水中, 未见溶液变蓝色。结论: 反应后的溶液中不含CO₃²⁻和Cu²⁺。

3.3 生成固体物质的检测

Cu₂O溶于氨水, 反应式为: $\text{Cu}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}$, 无色的[Cu(NH₃)₂]⁺在空气中不稳定, 立即被氧化为蓝色的[Cu(NH₃)₄]²⁺, 反应式为: $4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + 8\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$ ^[5]。Cu能不能溶于氨水呢? 取少量细Cu丝放入小试管中, 加满浓氨水, 用橡皮塞塞紧(不留气泡), Cu丝没有明显溶解, 将无色溶液转移到锥形瓶中, 摇动锥形瓶, 溶液还呈无色。将细Cu丝转移到锥形瓶中, 加适量浓氨水, 摇动锥形瓶Cu丝溶解, 溶液呈现深蓝色。因此Cu不溶于氨水, 但在O₂作用下Cu溶于氨水生成[Cu(NH₃)₄]²⁺, 反应式为: $2\text{Cu} + \text{O}_2 + 8\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$ 。

第一步实验: Cu₂O的溶解和检验。从水浴中取出小试管, 吸去小试管中溶液, 剩下紫红色固体物质, 用煮沸过的水洗涤1~2次。加满浓氨水, 用橡皮塞塞紧(不留气泡)。不时上下颠倒摇动试管, 2天后将无色溶液转移到锥形瓶中, 摇动锥形瓶无色溶液很快变为很浅的蓝色, 再转移到50mL的容量瓶(1)中并加浓氨水定容。结论: 生成固体物质中含有较少的Cu₂O。

第二步实验: 单质Cu的溶解和检验。将未溶解细小的固体转移到锥形瓶中, 加适量的浓氨水, 摇动锥形瓶, 细小的固体较快溶解, 溶液呈很深的蓝色, 再转移到50mL的容量瓶(2)中并加浓氨水定容。结论: 生成固体物质中含有较多的单质Cu。

第三步实验：单质Cu和Cu₂O含量测定。取容量瓶（2）中溶液0.5mL于50mL的容量瓶中，加浓氨水定容，溶液颜色与容量瓶（1）溶液颜色相近，则容量瓶（2）中0.5mL溶液含铜量与Cu₂O含铜量相当。生成的固体物质中单质Cu与Cu₂O物质的量比为50:0.25，则单质Cu质量百分含量为 $50\text{mol} \times 64\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} / (50\text{mol} \times 64\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} + 0.25\text{mol} \times 144\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 98.9\%$ ，Cu₂O质量百分含量为1.1%。结论：生成的固体物质主要成分是单质Cu。

4 反应机理的探究

Cu₂O的制备：由于制备方法和反应条件不同，Cu₂O晶粒大小不同而呈现多种颜色，如黄色、

红色、深棕色等^[6]。取试管，加入0.4gCuCl（含Cu量与0.5mol·L⁻¹ CuSO₄8mL溶液相当），再加入20mL的水煮沸水解，滴加几滴2%NaOH溶液再煮沸，生成黄色细小的Cu₂O晶粒，洗涤备用。

H₂、Cu₂O和Cu是怎样生成的？推测：甲醛在浓NaOH溶液作用下，发生康尼查罗反应生成甲醇和甲酸钠。甲醇在催化剂作用下发生脱氢反应生成H₂和甲醛。甲醛还原Cu(OH)₂生成Cu₂O，过量甲醛进一步还原Cu₂O生成Cu。Cu(OH)₂氧化甲醛生成甲酸钠还是Na₂CO₃？为此设计七个实验，探究反应机理。多次实验，记录生成H₂体积的范围。实验结果见表1。

表1 甲醛与新制氢氧化铜反应机理的探究

实验序号	水浴温度/℃	NaOH溶液体积/mL	CuSO ₄ 溶液体积/mL	甲醛溶液体积/mL	其它试剂	生成H ₂ 体积/mL
1	65	12	8	6	无	70~96
2	65	12	1	6	无	10~15
3	40~80	12	2	0.1	无	0
4	65	12	0	0	Cu粉、甲醇6mL	0
5	65	12	0	0	Cu ₂ O、甲醇6mL	0
6	65	12	0	6	Cu ₂ O	35~99
7	65	12	0.5	0	HCOONa·2H ₂ O 0.5g	0

[实验1]反应物初始温度以及混合均匀程度对生成H₂的量影响较大。固体物质中单质Cu质量百分含量在98%以上。由于CuSO₄用量较多，生成Cu(OH)₂悬浊液，有比较少的Cu₂O未被甲醛还原生成Cu。另外各反应物用量减少一半直接用酒精灯加热实验，也能收集到40~46mL的H₂。

[实验2]生成的紫黑色非常细小颗粒不溶于浓氨水，是单质Cu。由于CuSO₄用量较少，生成Na₂[Cu(OH)₄]被过量甲醛完全还原生成Cu。

[实验3]不同的水浴温度可生成黄色、红色等颜色的细小颗粒。生成的细小颗粒溶于氨水，是Cu₂O晶粒。由于CuSO₄用量较少，生成Na₂[Cu(OH)₄]被适量甲醛还原生成Cu₂O晶粒。

[实验4]用实验2生成的Cu粉实验，无氢气生成，Cu没有催化作用，

[实验5]用实验3生成的Cu₂O晶粒实验，无氢气生成，Cu₂O没有催化作用。

[实验6]用制备的黄色细小的Cu₂O晶粒实验，

可观察到以下实验现象：试管底部黄色的Cu₂O晶粒由上至下逐渐转化为紫红色蓬松Cu，蓬松Cu表面产生大量微小的气泡，当蓬松Cu上浮到液面时就没有产生气泡。Cu₂O被甲醛还原生成Cu，刚生成的Cu有催化作用，但很快失去催化能力，称之为活性Cu。

[实验7]实验无明显现象。从水浴中取出小试管，向小试管中加入碎瓷片，直接用酒精灯加热试管，煮沸二十分钟只是溶液被浓缩、蓝色变深。因此在通常情况下，Cu(OH)₂与甲酸钠不反应，Cu(OH)₂氧化甲醛只能生成甲酸钠。

5 实验结论

控制反应条件和甲醛用量，适量甲醛与新制Cu(OH)₂反应，反应式为： $\text{HCHO} + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} \xrightarrow{\Delta} \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + \text{HCOONa} + 3\text{H}_2\text{O}$ 。

在通常情况下，过量甲醛与新制Cu(OH)₂反应，主要发生的反应式为： $\text{HCHO} + \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} \xrightarrow{\Delta} \text{Cu} \downarrow + \text{HCOONa} + 2\text{H}_2\text{O}$

副反应式为： $2\text{HCHO} + \text{NaOH} \xrightarrow{\Delta} \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCOONa}$ ^[7]； $\text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} \text{HCHO} + \text{H}_2\uparrow$ ^[8]。
催化剂可能是活性铜，有待于进一步探究。

6 实验探究的思考

文献[1]作者又有文章认为：甲醛与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应生成 CO 、 Cu 和 H_2O 的反应是化学中“个性”^[9]。事实上是作者把副反应的产物 H_2 误认为是 CO ，又将 CO 当成甲醛与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应的产物，甲醛与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应生成 CO 的机理是无法考证的。因此在研究化学反应原理时，对产物检测要注意严密性，对产物判断要注意科学性。

文献[2]把生成固体物质 Cu 误检为 Cu_2O ，是由于在空气中的 O_2 作用下 Cu 也会溶于氨水；在反应后的溶液中检测出 CO_3^{2-} ，是由于实验使用的 NaOH 试剂中含有较多的 Na_2CO_3 杂质，而 Na_2CO_3 是空气中 CO_2 与 NaOH 反应生成的。因此空气中 O_2 、 CO_2 对检测的干扰也是不可忽视。由于检测的错误导致过量的甲醛不能还原 Cu_2O 生成 Cu ， $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 能氧化甲酸钠生成 Na_2CO_3 的错误。

我们知道，乙醛与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应主要产物是 Cu_2O 和乙酸钠，由此推知甲醛与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应主要产物是 Cu_2O 和甲酸钠。由于甲醛还原性较强，过量甲醛能还原 Cu_2O 生成 Cu ；甲

酸钠还原性较弱，甲酸钠与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 不反应，因此过量甲醛与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应主要产物是 Cu 和甲酸钠。由于同类物质的化学性质相似，因此对同类物质发生的化学反应进行类推是非常必要的，否定它就可能導致错误。然而也要注意同类物质化学性质存在差异，忽略它也可能導致错误。虽然研究者在实验探究过程中出现这样那样的错误，但为甲醛与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应主要产物的检测将成为教学的典型素材奠定了基础。

参考文献：

- [1]夏立先. 对甲醛与新制氢氧化铜反应的实验研究[J]. 中学化学教学参考, 2011, (6): 46~47.
- [2]陈廷俊. 探究甲醛与新制氢氧化铜的反应[J]. 中学化学教学参考, 2012, (12): 62~63.
- [3][5][6]北京师范大学等. 无机化学(第4版, 下册)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003: 564, 704, 704.
- [4]陆燕海. 银氨溶液检验 CO 气体[J]. 化学教学, 2012, (1): 48~49.
- [7][8]邢其毅等. 基础有机化学(第3版, 上册)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2005: 550, 553.
- [9]夏立先. 学生在化学学习中形成错误认识的原因分析及对策[J]. 化学教育, 2013, (12): 46~47.

摘录于《化学教学》2015年第6期77~80页

鉴别甲酸根离子实验的研究

伍 强

(瓯海区第一高级中学, 浙江温州 325060)

摘要: 设计了用银氨溶液、新制氢氧化铜鉴别甲酸钠的实验, 实验没有生成银镜、红色沉淀。设计了用添加氢氧化钠的银氨溶液鉴别甲酸钠的实验和不加甲酸钠的空白对照实验, 实验均生成光亮的银镜, 但反应液中未检测到碳酸根离子。故认为银氨溶液、新制氢氧化铜与甲酸钠均不能反应, 由此得出银氨溶液、新制氢氧化铜均不能鉴别甲酸根离子的结论。同时提出在教学中, 我们必须遵循这一实验事实, 切不可误导学生。

关键词: 甲酸; 甲酸根离子; 银氨溶液; 银镜反应; 新制氢氧化铜

文章编号: 1005-6629(2016)1-0055-03

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

中学化学教学中通常用银氨溶液、新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 来鉴别含醛基的有机化合物。甲酸也含有醛基, 因此人们认为银氨溶液与甲酸能发生银镜反应, 生成光亮的银镜。研究者对甲酸的银镜反应做了大量的实验研究^[1-6], 认为生成光亮银镜的一般条件是: 用 5~10% AgNO_3 溶液配制银氨溶液, 在银氨溶液中滴加 NaOH 溶液并控制 $\text{pH}8\sim14$, 用 $90\sim100^\circ\text{C}$ 水浴加热, 水浴加热时间为 3~60min, 甲酸的用量没有严格要求。但笔者认为光亮的银镜不一定是银氨溶液被甲酸根离子还原生成的, 可能是 Ag_2O 分解生成的, 也可能是 NH_3 与 Ag_2O 反应生成的, 为此, 笔者对银氨溶液以及新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 鉴别甲酸根离子的实验作了深入地研究。结果显示银氨溶液、新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 与甲酸钠均不能反应, 由此得出银氨溶液、新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 均不能鉴别甲酸根离子的结论。一些高等有机化学教材认为托伦试剂(银氨溶液)、斐林试剂(配制氢氧化铜时添加了酒石酸钾钠, 其本质是新制氢氧化铜)可鉴别甲酸是缺乏实验依据的。

银氨溶液、新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 均呈碱性, 用之鉴别甲酸, 在本质上就是鉴别甲酸根离子, 另外甲酸与银氨溶液会发生非氧化还原反应从而破坏银氨络离子, 因此用甲酸溶液配制甲酸钠溶液备用。配制方法如下: 取 88% 的甲酸溶液(密度为 1.19g/mL) 5mL, 滴加 20% 的 NaOH 溶液至 pH 为 8~9。此时溶液体积约为 25mL, 每 1mL 溶液

含有甲酸钠约为 $4.6\times10^{-3}\text{mol}$ 。

1 银氨溶液鉴别甲酸根离子的实验

鉴别乙醛, 中学教材中的方案是: 向洁净的试管中加入 1mL 2% 的 AgNO_3 溶液, 然后边振荡试管边逐滴滴入 2% 的稀氨水, 至最初产生的沉淀恰好溶解为止, 制得银氨溶液。再滴入 3 滴乙醛, 振荡后将试管放在热水浴中温热^[7]。那么用该方案能否鉴别甲酸根离子呢? 实验如下。

1.1 实验的操作和现象

取 2% 的 AgNO_3 溶液, 滴入 40% 的乙醛溶液或水或甲酸钠溶液, 最后滴入 2% 的稀氨水并不断振荡试管至生成的沉淀恰好溶解为止, 放入 $60\sim70^\circ\text{C}$ 水浴加热。试剂用量和实验现象见表 1。先加其它试剂, 最后滴入稀氨水至生成的沉淀恰好溶解为止, 这样可减弱其它试剂含有的酸性或碱性物质对银镜反应的干扰, 易得到光亮的银镜。

表 1 银氨溶液鉴别甲酸根离子的实验

实验序号	AgNO_3 /mL	其它试剂	稀氨水	实验现象
1	1	乙醛溶液 3 滴	至沉淀恰好溶解	生成光亮白色银镜
2	1	水 3 滴	至沉淀恰好溶解	30min 溶液变微黄
3	1	甲酸钠溶液 3 滴	至沉淀恰好溶解	30min 溶液变微黄

1.2 实验的分析和结论

实验 3 无生成银镜, 且实验 3 的实验现象与

实验 2 相似。银氨溶液与甲酸钠不能反应，因此银氨溶液不能鉴别甲酸根离子。

2 添加 NaOH 的银氨溶液鉴别甲酸根离子的实验

用中学教材中的方案不能鉴别甲酸根离子。为此添加 NaOH 溶液提高反应介质的碱性来增强甲酸根离子还原性，并增大 AgNO_3 溶液、氨水的浓度，且用沸水水浴加热。那么用该方案能否鉴别甲酸根离子呢？实验如下。

2.1 实验的操作和现象

向洁净的试管中加入 10% 的 AgNO_3 溶液 5mL（密度为 1.09g/mL，含有 AgNO_3 约为 $3.2 \times 10^{-3} \text{mol}$ ），先加少量 10% 的氨水络合银离子，再滴加 20% 的 NaOH 溶液，再加入水或甲酸钠溶液，最后滴入 10% 的氨水并不断振荡试管至沉淀恰好溶解为止。放入沸水浴中加热。试剂用量和实验现象见表 2。

表 2 添加 NaOH 的银氨溶液鉴别甲酸根离子的实验

实验序号	AgNO_3 /mL	NaOH 滴数	其它试剂	实验现象
1	5	无	水 1 mL、氨水	溶液缓慢变成微黑色，至 20min 也无银镜
2	5	无	甲酸钠溶液 1mL、氨水	溶液缓慢变成微黑色，至 20min 也无银镜
3	5	1	水 1 mL、氨水	5~6min 生成光亮白色银镜
4	5	2	水 1 mL、氨水	3~4min 生成光亮灰白色银镜
5	5	4	水 1 mL、氨水	2~3min 生成光亮灰黑色银镜
6	5	4	甲酸钠溶液 1mL、氨水	2~3min 生成光亮灰黑色银镜
7	5	4	水 1 mL	生成暗棕色沉淀，至 20min 颜色无变化

没有滴加 NaOH 溶液的实验没有生成银镜。滴加 NaOH 溶液越多（实验 7 例外），生成银镜的时间越短，生成的银镜颜色越黑（这些银镜含有单质 Ag 和 Ag_2O ，为了表述方便称之银镜）。

为使反应更加充分，实验 5、6 水浴加热 2~3min 生成光亮灰黑色银镜，再继续水浴加热 20~30min，可观察到以下实验现象：灰黑色银镜逐渐脱离试管内壁，银镜表面产生微小气泡，灰黑色银镜逐渐变成白色银箔。

2.2 银氨溶液与甲酸钠反应后溶液的检测

若银氨溶液与甲酸钠能发生化学反应，则反应式为 $2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O} \triangleq 2\text{Ag}\downarrow + 3\text{NH}_4^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{NH}_3\uparrow$ 。实验 6 反应物的用量： AgNO_3 约为 $3.2 \times 10^{-3} \text{mol}$ 、甲酸钠约为 $4.6 \times 10^{-3} \text{mol}$ 。充分反应后，溶液中应无 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ，可生成约 $1.6 \times 10^{-3} \text{mol CO}_3^{2-}$ 。取实验 6 再继续水浴加热 20~30min 反应后的溶液，用 pH 试纸测试溶液呈强碱性。取少量反应后的溶液，加入 $5 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸中生成大量白色沉淀而无细微气泡产生，加入 $5 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀硝酸中无明显实验现象，因此反应后的溶液中不含 CO_3^{2-} 。

2.3 实验的分析和结论

实验 1 与实验 2，实验 5 与实验 6 的实验现象相似，初步认为甲酸钠没有参与化学反应。实验 6 反应后的溶液中未检测到 CO_3^{2-} ，进一步证实银氨溶液与甲酸钠不能反应，因此添加 NaOH 的银氨溶液也不能鉴别甲酸根离子，实验过程中生成单质 Ag 与甲酸钠无关。那么单质 Ag 是怎样生成的呢？

实验 3、4、5 无加甲酸钠也能生成单质 Ag，进一步说明生成单质 Ag 与甲酸钠无关。实验 7 生成暗棕色的 Ag_2O ，在沸水中加热无明显实验现象，则水浴加热 Ag_2O 不分解。由此可知单质 Ag 可能是 NH_3 与 Ag_2O 反应生成的。

在银氨溶液中加入 NaOH 溶液产生黑色沉淀，再加入氨水振荡又变澄清，因此在银氨溶液中存在 $2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O}\downarrow + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的化学平衡。实验 3、4、5、6 在加热时 NH_3 挥发，平衡向正方向移动生成 Ag_2O ， NH_3 与 Ag_2O 反应生成单质 Ag。实验 1、2 无 Ag_2O 有 NH_3 ，实验 7 有 Ag_2O 无 NH_3 ，均无单质 Ag 生成。实验 5、6 再水浴加热 20~30min，银镜表面产生微小气泡，灰黑色银镜逐渐变成白色银箔，进一步说明 NH_3 与 Ag_2O 反应生成 N_2 和单质 Ag。

3 新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 鉴别甲酸根离子的实验

鉴别乙醛，中学教材中的方案是：在试管里加入 10% 的 NaOH 溶液 2mL，滴入 2% 的 CuSO_4 溶液 4~6 滴，得到新制的氢氧化铜，振荡后加入

乙醛溶液 0.5mL，加热^[8]。那么用该方案能否鉴别甲酸根离子呢？实验如下。

3.1 实验的操作和现象

在试管里加入 10% 或 20% 的 NaOH 溶液，滴入 2% 的 CuSO₄ 溶液，再加入 40% 的乙醛溶液或甲酸钠溶液并振荡试管，然后用酒精灯加热至沸腾。试剂用量和实验现象见表 3。

表 3 新制 Cu(OH)₂ 鉴别甲酸根离子的实验

实验序号	NaOH	CuSO ₄	其它试剂	实验现象
1	10% 4mL	10 滴	乙醛溶液 1 mL	生成红色沉淀
2	10% 4mL	10 滴	甲酸钠溶液 1 mL	生成黑色沉淀
3	20% 4mL	10 滴	甲酸钠溶液 1 mL	无明显实验现象

3.2 反应生成黑色沉淀物的检测

将实验2生成黑色沉淀用煮沸过的水洗涤 1~2 次，再加入稀 H₂SO₄，黑色沉淀全部溶解，得到蓝色溶液，则黑色沉淀是 CuO。

3.3 实验的分析和结论

实验 2，向 10% 的 NaOH 溶液 4mL 中滴入 2% 的 CuSO₄ 溶液 10 滴，反应生成 Cu(OH)₂ 悬浊液，用酒精灯加热时分解生成黑色的 CuO，因此该新制 Cu(OH)₂ 不适合鉴别甲酸根离子。实验 3，向 20% 的 NaOH 溶液 4mL 中滴入 2% 的 CuSO₄ 溶液 10 滴，反应生成 Na₂[Cu(OH)₄] 溶液，用酒精灯加热时不分解。实验 3 无明显实验现象，若向试管中加入碎瓷片，用酒精灯加热，煮沸二十分钟只是溶液被浓缩、蓝色变深。新制 Cu(OH)₂ 与甲酸钠不能反应^[9]，因此新制 Cu(OH)₂ 不能鉴别甲酸根离子。

对于甲酸的银镜反应，近二十年来，研究者一直在做如何制得光亮银镜的研究，在研究时发现生成光亮的银镜与甲酸的用量无关^[10~15]。但都没有做不加甲酸的空白对照实验，也都没有对 CO₃²⁻ 进行检测，这样很难发现甲酸不能发生银镜

反应的事实。其实要制得光亮的银镜很简单，在银氨溶液中滴加少量的 NaOH 溶液，再滴入氨水并不断振荡试管至沉淀恰好溶解为止，然后用沸水水浴加热即生成银镜。

高等有机化学教材认为：因为甲酸分子中有醛基，故有还原性，甲酸能发生银镜反应，常用于甲酸的定性鉴定^[16]；甲酸可被弱氧化剂氧化，生成碳酸盐，能与斐林试剂作用生成铜镜，能与托伦试剂作用生成银镜^[17]。中学教学资料（如：高考复习用书等）也认为甲酸能发生银镜反应，并且认为 1mol 甲醛至多能还原 4mol 银氨络离子。以上结论都是理论层面的推测，不符合实验事实。因此在化学教学中，我们必须遵循银氨溶液、新制 Cu(OH)₂ 均不能鉴别甲酸根离子的实验事实，切不可误导学生。

参考文献：

- [1][10]胡庆成.甲酸能还原银氨溶液[J].化学教学,1997,(1): 44-45.
- [2][11]陈梦龙.甲酸银镜反应成功的条件[J].化学教育,2005,(3): 56-57.
- [3][12]乔金锁.甲酸银镜反应的研究[J].化学教学,2005,(7~8): 7-8.
- [4][13]斯琴高娃等.银镜反应实验研究[J].化学教学,2006,(12): 5.
- [5][14]陈志春.浅谈如何做好甲酸的银镜反应[J].中学化学教学参考,2009,(8): 60.
- [6][15]刘子睿.对甲酸银镜反应的实验探究[J].中学化学教学参考,2010,(1~2): 51-52.
- [7][8]宋心琦主编.普通高中课程标准实验教科书·有机化学基础(第2版)[M].北京:人民教育出版社,2007: 57.
- [9]伍强,蔡益.甲醛与新制氢氧化铜反应实验的研究[J].化学教学,2015,(6): 79.
- [16]曾昭琼主编.有机化学(第4版,下册)[M].北京:高等教育出版社,2004: 17.
- [17]袁红兰,金万祥主编.有机化学(第3版)[M].北京:化学工业出版社,2015: 148.

摘录于《化学教学》2016年第1期55~57页

甲酸银镜反应实验的探究*

伍 强¹, 杜金铃², 杜明桂²

(1.瓯海区第一高级中学, 浙江温州 325060; 2.温州大学化学与材料工程学院, 浙江温州 325035)

摘要: 对银氨溶液自身反应成镜做了探究, 发现用浓度大于 6% 的硝酸银溶液和氨水, 并添加适量氢氧化钠溶液来配制银氨溶液, 置于 90~100℃ 水中水浴加热, 能在较短时间内生成银镜。设计了添加氢氧化钠的银氨溶液鉴别甲酸实验, 实验生成了银镜, 用离子色谱法测定了反应前后溶液中甲酸根离子浓度, 浓度几乎不变, 认为甲酸没有参与反应。

关键词: 甲酸; 银氨溶液; 银镜反应; 离子色谱法; 实验探究

文章编号: 1005-6629(2017)11-0068-03

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

一些高等有机化学教材涉及到甲酸的鉴别时, 都认为银氨溶液可以鉴别甲酸, 如因为甲酸分子中有醛基, 故有还原性, 甲酸能发生银镜反应, 常用于甲酸的定性鉴定^[1~2]; 甲酸可被弱氧化剂氧化, 生成碳酸盐, 能与托伦试剂作用生成银镜^[3]。从 20 世纪八十年代至今有 30 多篇文献认为甲酸能发生银镜反应, 并探讨如何实验能制得漂亮的银镜^[4~7]。在教学测试中, 常有认为甲酸能发生银镜反应的试题, 甚至高考试题, 如 2011 年江苏省高考化学试题第 17 题 (3)。为此, 对水浴加热银氨溶液在较短时间内生成银镜的条件和水浴加热条件银氨溶液与甲酸根离子能否反应作了探讨。

1 水浴加热银氨溶液在较短时间内生成银镜的条件

在水浴加热情况下添加 NaOH 的银氨溶液能发生自身反应生成银镜是不争的事实。在银氨溶液中存在 $2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} \downarrow + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的化学平衡, 加热反应溶液, 平衡向正方向移动生成 Ag_2O , Ag_2O 水浴加热不分解, 则与 NH_3 反应生成银镜^[8]。那么在较短时间内生成银镜的条件是什么呢?

1.1 添加 NaOH 溶液的量对生成银镜的影响

在干净试管中加入 10% 的 AgNO_3 溶液 5 mL, 滴加数滴 10% 的 NaOH 溶液, 再滴加 10% 的氨水至沉淀恰好溶解为止, 放在沸水中水浴。实验现象见表 1。

表 1 添加 NaOH 溶液的量对生成银镜的影响

实验序号	AgNO_3 浓度 %	NaOH 滴数	水浴温度/℃	实验现象
1	10	无	100	溶液缓慢变成微黑色, 至 20min 也无银镜
2	10	1	100	6~7min 生成光亮灰白色较薄银镜
3	10	2	100	5~6min 生成光亮灰白色银镜
4	10	4	100	3~4min 生成光亮灰黑色银镜

结论: 没有滴加 NaOH 溶液的实验没有生成银镜, 滴加 NaOH 溶液越多, 生成银镜的时间越短, 生成银镜的颜色越黑。

银镜的白度和厚度与水浴加热时间有关, 生成银镜后再水浴加热一段时间, 银镜会明显变白变厚, 即使生成黑色的银镜再沸水浴几分钟也会变白色。加入 NaOH 易生成银镜, 以下实验探究以加入 2 滴 10% 的 NaOH 溶液为基准。

1.2 银氨溶液的浓度对生成银镜的影响

在干净试管中加入不同浓度的 AgNO_3 溶液 5 mL, 滴加 2 滴 10% NaOH 溶液, 再加入相应浓度的氨水 (氨水百分比浓度与硝酸银溶液相同) 至沉淀恰好溶解为止, 放在沸水中水浴。实验现象见表 2。

表 2 银氨溶液的浓度对生成银镜的影响

实验序号	AgNO_3 浓度 %	NaOH 滴数	水浴温度/℃	实验现象
1	10	2	100	5~6min 生成光亮灰白色银镜
2	6	2	100	6~9min 逐渐生成光亮灰白色较薄银镜
3	4	2	100	至 12min 生成极薄银镜

*浙江省 2017 年教研规划课题“高中化学实验开发及其在教学中应用的研究” (课题编号 G17087) 研究成果之一。

结论： AgNO_3 溶液和氨水的浓度低于 6% 时难以生成银镜或不能生成银镜。

1.3 水浴的温度对生成银镜的影响

在干净试管中加入 10% 的 AgNO_3 溶液 5 mL，滴加 2 滴 10% NaOH 溶液，再滴加 10% 的氨水至沉淀恰好溶解为止，不同温度水浴。实验现象见表 3。

表 3 水浴温度对生成银镜的影响

实验序号	AgNO_3 浓度 %	NaOH 滴数	水浴温度 $^{\circ}\text{C}$	实验现象
1	10	2	100	5~6min 生成光亮灰白色银镜
2	10	2	90	8~15min 逐渐生成光亮灰白色较薄银镜
3	10	2	80	至 20min 生成极薄银镜

结论：水浴温度越高生成银镜的时间越短，水浴温度低于 90°C 难以生成银镜或不能生成银镜。

总之，用浓度大于 6% 的 AgNO_3 溶液和氨水，并添加适量 NaOH 溶液来配制银氨溶液，置于 $90\sim 100^{\circ}\text{C}$ 水中水浴加热，能在较短的时间内生成银镜。延长水浴时间，银镜会变白变厚。

用添加 NaOH 的银氨溶液，在较高温度水浴加热来检验甲酸时，若添加的 NaOH 中和甲酸而没有 NaOH 剩余，则不能生成银镜；若添加的 NaOH 中和甲酸且有 NaOH 剩余，当然能生成银镜，那么此时有没有微量的甲酸根离子参与反应呢？

2 水浴加热条件银氨溶液与甲酸根离子能否反应

若银氨溶液与甲酸根离子能反应，则反应式为 $2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Ag}\downarrow + 3\text{NH}_4^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{NH}_3\uparrow$ 。将反应物用热水浴 30min 使之充分反应，用离子色谱法测定反应前后溶液中甲酸根离子浓度，若甲酸根离子浓度没有明显减小，则银氨溶液与甲酸根离子不能反应。

2.1 基准甲酸钠溶液的配制和离子色谱法测定

称取 6.801g 分析纯的甲酸钠 ($M=68.01\text{g/mol}$)，用适量的水溶解，然后转移到 100mL 的容量瓶中，再滴加 10 滴 10% NaOH 溶液（防止

甲酸根离子水解）后加水定容，得到物质的量浓度为 1.000mol/L 的基准甲酸钠溶液。100mL 基准甲酸钠溶液，一部分用于离子色谱法测定，另一部分用于银镜反应实验。

将基准甲酸钠溶液稀释至 1000 倍，用离子色谱法测定甲酸根离子的峰面积。平行测定 2 次，取平均值，结果见表 4。

2.2 反应前后溶液的制得和离子色谱法测定

2.2.1 反应前溶液

取 100mL 的容量瓶，加入 10% 的 AgNO_3 溶液 50mL（密度为 1.09g/mL ，含有 AgNO_3 约为 $3.2\times 10^{-2}\text{mol}$ ），滴加 20 滴 10% NaOH 溶液，再滴加 10% 氨水至沉淀溶解。用吸量管移入 10mL 基准甲酸钠溶液（含有甲酸钠为 $1.0\times 10^{-2}\text{mol}$ ），再滴加 10% 氨水至沉淀溶解，加水定容。100mL 反应物混合液，50mL 用于银镜反应实验，其余溶液用于离子色谱法测定。

2.2.2 反应后溶液

取 50mL 的容量瓶，加入反应物混合液并定容。将容量瓶下半部浸没在 93°C 左右热水中水浴 30min，生成光亮白色银镜。静置冷却至室温，溶液澄清，此时液面仍处于刻度线（用玻璃棒刮开刻度线附近的银镜后观察）。澄清溶液用于离子色谱法测定。

将反应前后的溶液稀释至 100 倍，用离子色谱法测定甲酸根离子的峰面积。平行测定 2 次，取平均值，结果见表 4。（注：甲酸根离子浓度相近，可近似地认为甲酸根离子的峰面积与浓度成正比）。

表 4 甲酸根离子的峰面积与对应的浓度

实验序号	被测溶液	甲酸根离子的峰面积	甲酸根离子浓度 $\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
1	稀释至 1000 倍的基准甲酸钠溶液	3.9468	1.000
2	稀释至 100 倍的反应前溶液	3.9189	0.993
3	稀释至 100 倍的反应后溶液	3.9424	0.999

结论：反应前后溶液中的甲酸根离子浓度几乎不变，因此银氨溶液与甲酸根离子不能反应。

3 实验探究的思考

从 20 世纪八十年代至今有 30 多篇文献探讨甲酸发生银镜反应的条件, 其实探讨的就是添加 NaOH 的银氨溶液发生自身反应生成银镜的条件。较长时间水浴碱性溶液, 溶液会吸收空气中的 CO_2 , 生成微量的碳酸根离子, 因此设计测定反应前后溶液中甲酸根离子浓度的实验, 来判断银氨溶液与甲酸根离子能否反应。

用银氨溶液检验含醛基化合物实验时要注意如下事项: 配制银氨溶液时添加了 NaOH 溶液, 则要在热水浴中温热以防 NH_3 与 Ag_2O 颗粒反应生成银镜, 且要做空白对照实验以防出现误检。配制银氨溶液时不添加 NaOH 溶液, 在水浴加热时银氨溶液不会发生自身反应生成银镜, 就不会出现误检。

银氨溶液与甲酸根离子不反应, 因此仅从结构上分析甲酸(或甲酸根)含有醛基能发生银镜反应是不科学的。添加 NaOH 的银氨溶液鉴别甲酸实验, 实验生成的银镜是 NH_3 与 Ag_2O 反应生成的, 不是银氨溶液与甲酸反应生成的, 成镜是此实验的伪现象^[9]。建议修改某些高等有机化学教材中有关银氨溶液鉴别甲酸的内容, 切不可

再误导学生。甲酸不能发生银镜反应, 那么甲酸酯能不能发生银镜反应? 这问题也值得中学化学教师思考。

参考文献

- [1]曾昭琼主编. 有机化学(第 4 版)(下册)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 17.
- [2]吉林师范大学, 华南师范学院, 上海师范学院, 江苏师范学院, 广西师范学院合编. 有机化学(第 1 版)(下册)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1980: 17.
- [3]袁红兰, 金万祥主编. 有机化学(第 3 版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015: 148.
- [4]陈梦龙. 甲酸银镜反应成功的条件[J]. 化学教育, 2005, (3): 56~57.
- [5]乔金锁. 甲酸银镜反应的研究[J]. 化学教学, 2005, (7~8): 7~8.
- [6]刘子睿. 对甲酸银镜反应的实验探究[J]. 中学化学教学参考, 2010, (1~2): 51~52.
- [7]刘冷, 乔金锁. 甲酸银镜反应的 pH 要求微探·兼与陈梦龙老师商榷[J]. 山西省晋中学院学报, 2013, (2): 25~29.
- [8]伍强. 鉴别甲酸根离子实验的研究[J]. 化学教学, 2016, (1): 56~57.
- [9]伍强, 方娟, 蔡益. 设计对比实验判断实验现象的真与伪[J]. 化学教学, 2017, (3): 82.

摘录于《化学教学》2017年第11期68~70页

甲酸酯银镜反应实验的探究*

伍 强¹, 李豪富², 唐 瑜²

(1.瓯海区第一高级中学, 浙江温州 325060; 2.温州大学化学与材料工程学院, 浙江温州 325035)

摘要: 针对甲酸和甲酸酯能否发生银镜反应的疑惑。设计了未添加 NaOH 的银氨溶液检验甲酸、甲酸酯的实验, 得出甲酸酯与银氨溶液不能发生银镜反应的结论。指出仅从结构上分析甲酸酯含有醛基能发生银镜反应是不科学的, 将甲酸酯能发生银镜反应作为考点来命制高考试题是不可取的。

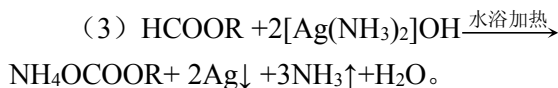
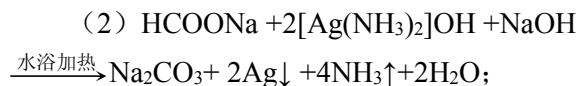
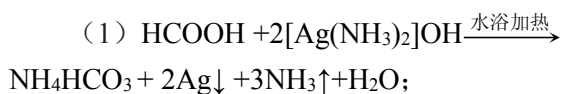
关键词: 甲酸酯; 银镜反应; 实验探究

文章编号: 1005-6629(2019)3-0069-03

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

一些高等有机化学教材认为银氨溶液可以鉴别甲酸, 如甲酸分子中有醛基, 故有还原性, 甲酸能发生银镜反应, 常用于甲酸的定性鉴定^[1~2]。照此推理, 甲酸盐和甲酸酯也有醛基, 也应有还原性。因此中学化学教师都认为甲酸、甲酸盐和甲酸酯均能发生银镜反应, 有研究者认为相关的化学反应式如下^[3]:



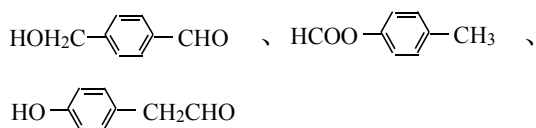
在最近十一年高考中, 有 13 份化学(或理综)试卷涉及甲酸酯的银镜反应。

(1) 2008 年重庆市理综卷第 28 题(4): E ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$) 的同分异构体 G 不能发生银镜反应, 能使溴水褪色, 能水解且产物的碳原子数不等, 则 G 在 NaOH 溶液中发生水解反应的化学方程式是_____。参考答案: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{COONa} + \text{CH}_3\text{OH}$

G 不能发生银镜反应, 则 G 不是甲酸酯(如 $\text{HCOOCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$)。这是在历年高考中, 第一次默认甲酸酯能发生银镜反应。

(2) 2011 年浙江省理综卷第 29 题(6): 化合物 $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ 有多种同分异构体, 写出符合下列条件的所有同分异构体的结构简式: ____。①能发生银镜反应;

②含苯环且苯环上只有两种不同化学环境的氢原子。参考答案:



同分异构体的条件是能发生银镜反应, 在参考答案中出现了甲酸酯。这是在历年高考中, 第一次确认甲酸酯能发生银镜反应。

(3) 认为能发生银镜反应的, 还有其它 11 份高考化学试卷。

高考命题专家将甲酸酯能发生银镜反应作为考点来命制高考试题, 中学化学教师将甲酸、甲酸盐和甲酸酯能发生银镜反应作为知识点传授给学生。甲酸、甲酸盐(甲酸根离子)和甲酸酯能发生银镜反应, 有没有实验依据呢?

从 20 世纪 80 年代至今, 有 30 多篇文献认为甲酸能发生银镜反应^[4~14], 认为生成光亮银镜的一般条件是: 用 5~10% AgNO_3 溶液配制银氨溶液, 在银氨溶液中添加 NaOH 溶液并控制反应液的 pH 为 8~14, 用 90~100℃ 水浴加热, 水浴加热时间为 3~60min, 甲酸的用量没有严格要求。在生成光亮银镜的一般条件下, 笔者通过探究却发现: (1) 未加甲酸或甲酸钠的空白对照实验, 也生成一样亮度、白度和厚度的银镜; (2) 实验时没有生成碳酸根离子, 加热反应前后溶液中甲酸根离子浓度不变。因此甲酸根离子与银氨溶液不反应, 甲酸根离子不能发生银镜反应^[15~17]。实

验生成的银镜是 NH_3 与 Ag_2O 反应生成的, 不是甲酸根离子与银氨溶液直接反应生成的, 成镜是此实验的伪现象^[18]。甲酸盐(甲酸根离子)不能发生银镜反应, 那么甲酸、甲酸酯情况又如何呢?

添加 NaOH 的银氨溶液检验甲酸, 在本质上就是检验甲酸根离子。添加 NaOH 的银氨溶液呈强碱性, 会催化甲酸酯水解。因此用未添加 NaOH 的银氨溶液检验甲酸、甲酸酯比较合适。

从 20 世纪 80 年代至今, 认为甲酸不能发生银镜反应的文献很少, 有 2 篇文献的实验探究如下: 甲酸滴入银氨溶液中, 生成白色的 AgOH 沉淀, 进而分解为棕黑色的 Ag_2O ; 再水浴加热, 部分 Ag_2O 分解生成黑色小颗粒的单质银。实验没有形成银镜, 甲酸不能发生银镜反应^[19-20]。笔者认为, 作者对实验现象的描述和解析欠妥。

鉴于以上原因, 对甲酸、甲酸酯与未添加 NaOH 的银氨溶液反应做了实验探究。

1 实验试剂

主要试剂: 甲酸丁酯、甲酸乙酯、甲酸甲酯(均为阿拉丁试剂)

其它试剂: 2% 和 6% AgNO_3 溶液、2% 和 25% 的氨水、浓 HNO_3 、乙醇、 $4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲酸溶液、88% 甲酸

2 甲酸与银氨溶液反应实验

银氨溶液的配制: 取 2% 的 AgNO_3 溶液, 滴加 2% 的稀氨水, 直至产生的沉淀恰好完全溶解。

[实验 1] 取 10 mL 银氨溶液于试管中, 滴加 $4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲酸至弱酸性, 溶液无色澄清, 振荡片刻, 生成灰黑色悬浊液。80℃ 水浴加热, 灰黑色悬浊液转变为灰白色悬浊液, 试管底部析出灰白色沉淀物, 缓慢放出微小气泡。水浴至无气泡生成为止(约 20min), 取沉淀物离心、洗涤, 加入浓 HNO_3 , 生成红棕色气体; 加入浓氨水, 沉淀不溶解。

[实验 2] 取 50 mL 银氨溶液于试管中, 滴加 $4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲酸至弱酸性, 液面上部预留约 2mL 空间, 塞上带有导管的橡皮塞。80℃ 水浴加热, 将生成的气体通入澄清石灰水中, 石灰水变浑浊。

分析和结论: 反应液出现灰黑色、灰白色的

不同颜色, 是单质银颗粒大小不同等原因引起的。水浴加热, 加快反应速度, 促使 CO_2 气体逸出。甲酸与银氨溶液反应生成甲酸根离子与银离子: $2\text{HCOOH} + \text{Ag}(\text{NH}_3)_2 \longrightarrow 2\text{HCOO}^- + \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$ 。甲酸根离子与银离子反应生成 CO_2 气体和单质银: $2\text{HCOO}^- + 2\text{Ag}^+ \longrightarrow \text{CO}_2\uparrow + \text{HCOOH} + 2\text{Ag}\downarrow$ 。

实验没有产生白色沉淀的现象, 而文献[19~20]认为生成了白色 AgOH 沉淀, 为此增大反应物的浓度, 再做探究。

[实验 3] 取 6% AgNO_3 溶液, 滴加 25% 的氨水, 至产生的沉淀完全溶解, 再滴加适量的 88% 甲酸。立即析出大量白色闪亮的晶体, 紧接着白色晶体变黑变小, 无色溶液变为黑色悬浊液。

分析和结论: 反应物浓度较大时反应生成白色的甲酸银晶体, 文献[19~20]误认为生成白色的 AgOH 絮状沉淀。甲酸根离子与银离子反应生成黑色的单质银, 文献[19~20]误认为 AgOH 沉淀分解生成棕黑色的 Ag_2O , 水浴加热, 部分 Ag_2O 分解生成黑色小颗粒的单质银(注: 水浴加热 Ag_2O 不分解)。

3 甲酸酯与银氨溶液反应实验

甲酸丁酯微溶于水, 因此添加一定量乙醇, 使甲酸丁酯与银氨溶液均一混合, 快速反应。

[实验 4] 取 10mL 银氨溶液于试管中, 加入 0.5mL 甲酸丁酯和 4mL 乙醇。80℃ 水浴加热, 生成灰黑色悬浊液, 然后转变为灰白色悬浊液, 试管底部析出灰白色沉淀物。水浴 30min, 取沉淀物离心、洗涤, 加入浓 HNO_3 , 生成红棕色气体; 加入浓氨水, 沉淀不溶解。

分析和结论: 实验 1 与实验 4 的实验现象相似, 说明甲酸丁酯水解生成的甲酸与银氨溶液发生了反应。单质银是甲酸根离子与银离子反应生成的, 不是甲酸丁酯与银氨溶液直接反应生成的。

[实验 5] 在实验 4 的基础上, 再添加 1mL 25% 的浓氨水(添加稍过量的氨水, 确保银氨溶液稳定存在), 实验时反应液保持澄清。

[实验 6] 在实验 5 的基础上, 将甲酸丁酯更换为甲酸乙酯、甲酸甲酯, 实验时反应液保持澄

清。

分析和结论：实验 5、6 的反应液均保持澄清，没有生成单质银。

4 结束语

甲酸酯与银氨溶液混合水浴加热，碱性介质催化甲酸酯水解，水解生成的甲酸与银氨溶液反应生成甲酸根离子和银离子，甲酸根离子和银离子反应生成黑色小颗粒的单质银，故单质银不是甲酸酯与银氨溶液直接反应生成的。甲酸酯与银氨溶液混合后再添加稍过量的氨水，确保银氨络合物稳定存在，实验时反应液保持澄清，故没有生成单质银。因此甲酸酯不能发生银镜反应。

综上所述，仅从结构上分析甲酸酯含有醛基能发生银镜反应是不科学的。在命制高考试题及中学化学教学中，简单地臆断甲酸酯发生了银镜反应，这不利于学生树立科学求真的态度。

参考文献：

- [1]曾昭琼主编.有机化学(第4版)(下册)[M].北京:高等教育出版社,2004:17.
- [2]吉林师范大学,华南师范学院,上海师范学院,江苏师范学院,广西师范学院合编.有机化学(第1版)(下册)[M].北京:高等教育出版社,1980:17.
- [3][4]斯琴高娃,乌云.银镜反应实验研究[J].化学教学,2006,(12):4.
- [5]刘清福.甲酸发生银镜反应的量化研究[J].邢台师范高专学报 2002,(4):62~63.

- [6]陈梦龙.甲酸银镜反应成功的条件[J].化学教育,2005,(3):56~57.
- [7]赵莲,汪志勇.甲酸银镜反应条件试验[J].贵阳医学院学报 2005,(3):285~286.
- [8]储召华,郝桂霞.甲酸银镜反应实验的改进[J].江西化工 2005,(4):94.
- [9]乔金锁.甲酸银镜反应的研究[J].化学教学,2005,(7~8):7~8.
- [10]王秀玲.甲酸钠的银镜反应[J].邢台学院学报 2005,(12):127~128.
- [11]钟俊辉.甲酸银镜反应最佳实验状态的探究[J].菏泽医学专科学校学报,2007,(3):85~87.
- [12]贺廷莲,吴春莲.甲酸银镜反应问题探究[J].云南师范大学学报 2007,(3):56~58.
- [13]刘子睿.对甲酸银镜反应的实验探究[J].中学化学教学参考,2010,(1~2):51~52.
- [14]刘冷,乔金锁.甲酸银镜反应的 pH 要求微探·兼与陈梦龙老师商榷[J].山西省晋中学院学报,2013,(2):25~29.
- [15]伍强.鉴别甲酸根离子实验的研究[J].化学教学,2016,(1):55~57.
- [16][18]伍强,方娟,蔡益.设计对比实验判断实验现象的真与伪[J].化学教学,2017,(3):82~84.
- [17]伍强,杜金铃,杜明桂.甲酸银镜反应实验的探究[J].化学教学,2017,(11):68~70.
- [19]王从俊,梁柏青.甲酸等物质能起银镜反应吗[J].化学教学,1996,(7):40~41.
- [20]孙晓朵,孙怡.甲酸还原性研究[J].卫生职业教育,2009,(11):125~126.

摘录于《化学教学》2019年第3期69~71页

设计对比实验判断实验现象的真与伪

伍 强¹, 方 娟², 蔡 益¹

(1. 瓯海区第一高级中学, 浙江温州 325060; 2. 瓯海区三溪中学, 浙江温州 325016)

摘要: 介绍了某反应体系中伴随着其它物质反应产生的现象被当作研究的物质反应产生的现象的 5 个案例, 分别从质疑、对比实验、分析和结论以及教学建议等方面做了剖析。指出在研究某物质化学反应时, 要多观察、多思考、多质疑, 设计对比实验来判断实验现象的真与伪, 杜绝以其它物质反应产生的现象当作研究的某物质反应产生的现象来误导被教育者。

关键词: 对比实验; 伪现象; 银镜反应; 科学态度

文章编号: 1005-6629(2017)3-0082-04 **中图分类号:** G633.8 **文献标识码:** B

某些化学实验在反应体系中伴随着其它物质反应(或物理变化)产生现象, 该现象与研究者期待研究的物质反应产生相应的现象非常“吻合”, 因此其它物质反应产生的现象被当作研究的物质反应产生的现象。在教学中若将这些实验作为典型的实例传授给学生, 不仅影响学生掌握正确的知识和技能, 还影响学生树立科学的态度。我们将其它物质反应产生的现象称为此实验的伪现象, 判断实验现象的真与伪, 较好的方法是设计对比实验。

1 甲酸银镜反应实验

从八十年代至今有 30 多篇文献认为甲酸能发生银镜反应, 并探讨如何实验能制得漂亮的银镜^[1~4]。

[质疑]甲酸分子或甲酸根离子均不存在典型的醛基, 不能与银氨溶液发生银镜反应。

[对比实验]添加 NaOH 溶液的银氨溶液呈强碱性, 用之鉴别甲酸, 在本质上就是鉴别甲酸根离子, 另外甲酸与银氨溶液会发生非氧化还原反应从而破坏银氨络离子, 因此以甲酸钠代替甲酸实验。甲酸钠溶液配制: 取 88% 的甲酸溶液 5mL, 滴加 20% 的 NaOH 溶液至 pH 为 8~9。

向洁净的试管中加入 10% 的 AgNO₃ 溶液 5mL, 先加少量 10% 的氨水络合银离子, 再滴加 20% 的 NaOH 溶液(或不加 NaOH 溶液), 再加入水或甲酸钠溶液, 最后滴入 10% 的氨水并不断振荡试管至沉淀恰好溶解为止。放入沸水浴中加热。试剂用量和实验现象见表 1。

表 1 甲酸根离子与银氨溶液反应的对比实验

实验序号	AgNO ₃ /mL	NaOH 滴数	其它试剂	实验现象
1	5	无	水 1 mL、氨水	溶液缓慢变成微黑色, 至 20min 无银镜
2	5	无	甲酸钠溶液 1mL、氨水	溶液缓慢变成微黑色, 至 20min 无银镜
3	5	4	水 1 mL、氨水	2~3min 生成光亮灰黑色银镜
4	5	4	甲酸钠溶液 1mL、氨水	2~3min 生成光亮灰黑色银镜

实验 4 再在沸水浴中加热 20~30min, 取反应后的溶液加入硝酸中没有产生气泡。

[分析和结论]未添加 NaOH 溶液的银氨溶液没有生成银镜, 添加 NaOH 溶液的银氨溶液生成银镜。实验 1 与实验 2, 实验 3 与实验 4 的实验现象相似, 则甲酸钠没有参与化学反应。实验 4 反应后的溶液中未检测到 CO₃²⁻, 证实甲酸钠与银氨溶液不能反应。通过进一步探究, 认为银镜是 NH₃ 与 Ag₂O 反应生成的^[5]。

[教学建议]在中学化学教学中应舍弃甲酸能发生银镜反应以及 1mol 甲醛至多能还原 4mol 银氨络离子等内容。

2 乙醇银镜反应实验

有研究者认为: 乙醇、乙二醇、蔗糖等很多含羟基的物质都能与银氨溶液发生银镜反应, 并被氧化为相应的酸或酮^[6]。

[质疑]乙醇等醇类物质还原性较弱, 不能与银氨溶液发生银镜反应。

[对比实验]向洁净的试管中加入 2% 的 AgNO₃ 溶液 10mL, 滴加 10% 的 NaOH 溶液 10

滴（或不加 NaOH 溶液），再滴入 2% 的氨水并不断振荡试管至沉淀恰好溶解为止，然后分装在 2 支试管中，一支作对照，一支加乙醇。放入沸水浴中加热。试剂用量和实验现象见表 2。

表 2 乙醇与银氨溶液反应的对比实验

实验序号	AgNO ₃ /mL	NaOH 滴数	乙醇滴数	实验现象
1	5	无	无	溶液无明显变化，30min 无银镜
2	5	无	乙醇 2 滴	溶液无明显变化，30min 无银镜
3	5	5	无	出现黑色浑浊然后沉淀，在 6~25min 内试管底部黑色沉淀物周围的试管内壁逐渐生成银镜
4	5	5	乙醇 2 滴	出现黑色浑浊然后沉淀，在 8~28min 内试管底部黑色沉淀物周围的试管内壁逐渐生成银镜

[分析和结论]未添加 NaOH 溶液的银氨溶液没有生成银镜，添加 NaOH 溶液的银氨溶液在较长的时间内从斑点银镜逐渐生成银镜。实验 1 与实验 2，实验 3 与实验 4 的实验现象相似，则乙醇没有参与化学反应。实验 3 和实验 4 都是在试管底部黑色沉淀物周围的试管内壁上生成银镜，则银镜是 NH₃ 与黑色 Ag₂O 颗粒反应生成的。

[教学建议]配制银氨溶液时不添加 NaOH 溶液，在水浴加热时银氨溶液不会自身反应生成银镜，就不会出现误检。配制银氨溶液时添加了 NaOH 溶液，要在热水浴中温热，防止 NH₃ 与黑色 Ag₂O 颗粒反应生成银镜，且要做空白对照实验以防出现误检。

3 炭还原氧化铜实验

有研究者以如下实验说明炭还原 CuO。（1）截取一张 10cm×6cm 的铝箔。摊平铝箔，放上石墨棒（取自废弃的干电池），并覆盖 1~2 g 黑色的 CuO 粉末。按图 1 方式，把铝箔卷起，包裹住石墨棒成圆柱形，然后用手将圆柱两端的铝箔卷紧封口。（2）用镊子夹持铝箔一端，并用酒精灯外焰充分加热 2~3 min。静置，冷却至室温后，打开铝箔，原来黑色的 CuO 粉末变为红棕色^[7]。

[质疑]石墨棒与 CuO 粉末没有充分接触，在酒精灯加热情况下不能发生反应。

[对比实验]从电池中取出 1 支石墨棒并清洗干净，另取实验室里干净的石墨电极。实验方法与下述图 1 显示的方法相同，实验现象见表 3。

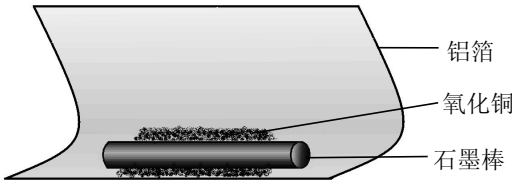


图 1 实验示意图

表 3 炭还原氧化铜的对比实验

实验序号	石墨棒	酒精灯加热的实验现象
1	电池中取出的石墨棒	加热起初，铝箔个别地方破裂冒出大量的烟，点燃产生较大的火焰。加热 10 min 冷却打开铝箔，黑色 CuO 变成红棕色
2	实验室里干净的石墨电极	加热时没有观察到明显的实验现象，加热 10 min 冷却打开铝箔，黑色 CuO 没有明显变化

[分析和结论]实验 2 黑色 CuO 没有明显变化，说明石墨与 CuO 在酒精灯加热情况下不能发生反应。实验 1 利用残留在石墨棒中的有机物，在加热时分解生成 CO 等还原性气体与 CuO 反应，因此黑色的 CuO 变成红棕色，不能说明炭还原 CuO。

[教学建议]笔者在实验室里试验，在实验过程中产生大量的烟和很臭的气体，严重地污染了实验室的环境，因此该实验绝对不能作为课堂演示实验，也不能作为学生家庭实验。另外，实验设计本身缺乏科学性，利用石墨棒中残留的有机物热分解生成的 CO 等还原性气体与 CuO 反应，却误导学生以为石墨还原了 CuO。

4 过饱和碳酸钠溶液与二氧化碳气体反应实验

有教师在课堂中演示了实验：用大理石与稀盐酸反应生成的 CO₂ 气体和用雪碧（一种碳酸饮料）产生的 CO₂ 气体分别通入饱和 Na₂CO₃ 溶液中，约 3min 就出现白色沉淀，实验装置如图 2、图 3 所示。由此得出结论：向“饱和”Na₂CO₃ 溶液中通入 CO₂ 气体后没有出现沉淀的原因是 Na₂CO₃ 溶液不饱和和

[8]。

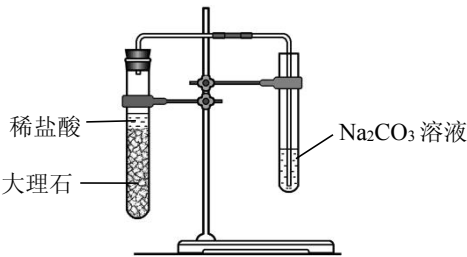


图 2 实验装置

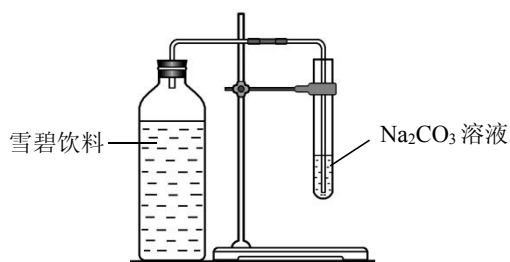


图3 实验装置

[质疑]向 Na_2CO_3 溶液中通入 CO_2 气体约 3min 就出现白色沉淀，此 Na_2CO_3 溶液可能是过饱和 Na_2CO_3 溶液。

[对比实验]取 200mL 烧杯，加入 30g 无水 Na_2CO_3 ，再加入 100mL 水，微热搅拌至完全溶解（注：20℃时 Na_2CO_3 溶解度为 21.5 g），盖上表面皿，静置冷却至室内温度 20℃，制得过饱和溶液。先取 10mL 过饱和溶液于试管中，将剩余过饱和溶液用玻璃棒摩擦烧杯内壁或加入 Na_2CO_3 晶种就会很快析出 Na_2CO_3 晶体，取上层 10mL 饱和 Na_2CO_3 溶液于另一支试管中。实验操作和现象见表 4。

表4 向 Na_2CO_3 溶液中通入 CO_2 气体的对比实验

实验序号	实验操作	实验现象
1	取 10mL 过饱和溶液于试管中，按如图 2 实验	通 CO_2 气体 2~3min 生成白色浑浊，静置沉降，几十分钟后生成无色块状晶体
2	取 10mL 饱和溶液于试管中，按如图 2 实验	通 CO_2 气体至 30min 无明显现象

[分析和结论]比较实验 1 与实验 2 的实验现象可知：向 Na_2CO_3 溶液中通入 CO_2 气体，约 3min 就出现白色浑浊的原因是 Na_2CO_3 溶液过饱和。实验 1 生成无色块状晶体是 Na_2CO_3 晶体，不能说明 Na_2CO_3 溶液与 CO_2 反应生成了 NaHCO_3 。

[教学建议]1. 过饱和 Na_2CO_3 溶液是相对稳定的，在密闭容器中静置几个小时甚至几天，都不会有 Na_2CO_3 晶体析出，但是在过饱和 Na_2CO_3 溶液中一旦投入少量的 Na_2CO_3 晶种就会很快析出 Na_2CO_3 晶体。建议在上课前多做几次实验赢来观察、思考、质疑的机会，就不至于将析出的 Na_2CO_3 晶体当作 NaHCO_3 晶体来误导被教育者。2. 建议作如下设计：用 500mL 普通的矿泉水瓶

收集 CO_2 气体，注入 17mL~33mL 饱和 Na_2CO_3 溶液，旋紧瓶盖，剧烈振荡矿泉水瓶 1~2 分钟，矿泉水瓶变瘪，再放置（或振荡或将矿泉水瓶与桌面敲打几下）1~3 分钟析出较多 NaHCO_3 晶体并出现白色浑浊现象。此实验与温度有关，气温若在 15℃ 以上，在较短时间内就能产生明显的实验现象，非常适合于课堂演示实验^[9]。

5 铁钉与硫酸铜溶液反应实验

将铁钉放入 CuSO_4 溶液中，铁钉表面很快生成红色的铜，如果再振荡一会儿就会有较多红色的铜沉淀，实验现象非常明显。有研究者认为反应很长的时间，也很难观察到溶液颜色由蓝色变成浅绿色。如果在 CuSO_4 溶液中加入少量的固体食盐，在不断振荡的情况下，不到 3min 就会析出大量红色的铜，溶液由蓝色变成浅淡绿色（注：生成亚铁离子）。这里， NaCl 中的 Cl^- 会起到加速铁钉氧化腐蚀的作用^[10]。

[质疑]亚铁离子的颜色是浅绿色，低浓度溶液不易观察到绿色，溶液由蓝色变成绿色的原因不可能是生成亚铁离子。

[对比实验]取 2 支试管分别加入 10mL 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CuSO_4 溶液，一支加入 0.5g NaCl 晶体振荡溶解（溶液仍保持蓝色），然后分别加入 3 枚共计 3.3g 铁钉，不断振荡试管（可加几滴稀 H_2SO_4 防止阳离子水解使溶液变浑浊）。试剂用量和实验现象见表 5。

表5 铁钉与硫酸铜溶液反应的对比实验

实验序号	CuSO_4 /mL	NaCl /g	铁钉	实验现象
1	10	0.5	3 枚	振荡试管 1~2min 溶液由蓝色变成绿色、生成较多的铜，反应完全时溶液呈现无色
2	10	无	3 枚	振荡试管 1~2min 溶液蓝色变浅、生成较少的铜，反应较慢，反应完全时溶液呈现无色

[分析和结论]在振荡试管 1~2min 时实验 1 生成较多的铜，因此 NaCl 起到加速铁钉氧化腐蚀的作用。在反应过程中亚铁离子浓度不断增大，而实验 1 和实验 2 在反应完全时两溶液均呈现无色，则亚铁离子的绿色很浅，难以观察到。实验 1 的溶液为什么呈现蓝色、绿色、无色等颜色的变化呢？原因是： $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 是蓝色、 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$

$^-$ 是黄色,起初溶液中以 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 为主呈现蓝色,反应至1~2min时 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 与 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 相对较多呈现绿色,反应完全时无 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 离子则呈现无色。从实验1自身对比实验可知:溶液由蓝色变为绿色不能说明生成了大量的亚铁离子。

[教学建议]实验时溶液呈现颜色变化的主要原因是 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 和 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 的离子浓度相对大小变化结果,初中学生难以理解,因此在初中化学教学中不宜添加NaCl晶体进行实验。若添加NaCl晶体进行实验,溶液由蓝色转化为绿色不能误导学生以为生成了大量的亚铁离子。

“甲酸银镜反应实验”生成的银镜是 NH_3 与 Ag_2O 反应生成的,误认为甲酸与银氨溶液反应生成银镜。“乙醇银镜反应实验”生成的银镜是 NH_3 与 Ag_2O 反应生成的,误认为乙醇与银氨溶液反应生成银镜。“炭还原氧化铜实验”生成的红棕色固体是CO等还原性气体与CuO反应生成的,误认为是石墨还原了CuO生成红棕色固体。“过饱和 Na_2CO_3 溶液与 CO_2 气体反应实验”析出的是 Na_2CO_3 晶体,误认为是 Na_2CO_3 溶液与 CO_2 反应生成 NaHCO_3 ,然后析出 NaHCO_3 晶体。“铁钉与硫酸铜溶液反应实验”溶液呈现绿色是 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 与 $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ 混合溶液的颜色,误认为生成了大量的亚铁离子时溶液变绿色。在研究物

质化学反应时,要多观察、多思考、多质疑,设计对比实验来判断实验现象的真与伪,杜绝以其它物质反应产生的现象当作研究的物质反应产生的现象来误导被教育者。

参考文献:

- [1]陈梦龙.甲酸银镜反应成功的条件[J].化学教育,2005,(3):56~57.
- [2]乔金锁.甲酸银镜反应的研究[J].化学教学,2005,(7~8):7~8.
- [3]刘子睿.对甲酸银镜反应的实验探究[J].中学化学教学参考,2010,(1~2):51~52.
- [4]刘冷,乔金锁.甲酸银镜反应的pH要求微探·兼与陈梦龙老师商榷[J].山西省晋中学院学报,2013,(2):25~29.
- [5]伍强.鉴别甲酸根离子实验的研究[J].化学教学,2016,(1):56.
- [6]陆燕海.配制Tollens试剂应慎用氢氧化钠溶液[J].中学化学教学参考,2014,(12):51.
- [7]陆燕海.炭还原氧化铜实验的简易做法[J].化学教学,2013,(1):47.
- [8]游梅.一个大胆的猜想赢来的成功[J].中学化学教学参考,2014,(7):37.
- [9]伍强.饱和碳酸钠溶液和二氧化碳气体反应实验的研究[J].化学教学,2014,(11):57.
- [10]刘怀乐.中学化学实验的成功经验[J].化学教育,2015,(7):61.

摘录于《化学教学》2017年第3期82~86页

编者的话：我刊2016年第9期发表了题为“氢氧化亚铁制备实验的改进与创新”的文章，该文作者试图利用NaHCO₃溶液与FeSO₄溶液双水解反应生成的CO₂气体来防止生成的Fe(OH)₂被氧化。文章发表后有不少读者提出质疑，指出该反应生成的白色沉淀物是Fe(OH)₂、FeCO₃或是两者兼有，是有待深入探究的。故我刊特刊发伍强老师的研究成果，通过进一步的争鸣和探讨，厘清该反应实质，正本清源，以避免造成误识、误解。

碳酸钠及碳酸氢钠与硫酸亚铁反应的探究

伍 强¹，罗 姣²

(1.瓯海区第一高级中学，浙江温州 325060; 2.温州大学化学与材料工程学院，浙江温州 325035)

摘要：为确定碳酸钠、碳酸氢钠的溶液与硫酸亚铁溶液反应产物的成分，对反应生成的沉淀物做了定性实验探究，结合化学平衡知识做了理论上的计算。认为碳酸钠溶液与硫酸亚铁溶液反应生成的沉淀物主要是碳酸亚铁，发生的主要反应为 $\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{FeCO}_3\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ；碳酸氢钠溶液与硫酸亚铁溶液反应生成的沉淀物是碳酸亚铁，发生的反应为 $\text{FeSO}_4 + 2\text{NaHCO}_3 = \text{FeCO}_3\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 。指出碳酸钠、碳酸氢钠的溶液与硫酸亚铁溶液发生双水解反应均生成氢氧化亚铁和二氧化碳的观点是错误的。

关键词：碳酸钠；碳酸氢钠；硫酸亚铁；碳酸亚铁；氢氧化亚铁

文章编号：1005-6629(2016)12-0061-03

中图分类号：G633.8

文献标识码：B

如何制备白色Fe(OH)₂且使其白色维持较长的时间，许多研究者进行了探讨。本刊2016年第9期刊出的“氢氧化亚铁制备实验的改进与创新”一文引人注目，作者认为Na₂CO₃、NaHCO₃的溶液与FeSO₄溶液发生双水解反应： $\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe(OH)}_2\downarrow + \text{CO}_2\uparrow$ ； $\text{Fe}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- = \text{Fe(OH)}_2\downarrow + 2\text{CO}_2\uparrow$ 。实验设计精巧，利用反应生成的CO₂气体将反应体系中的O₂排出，形成CO₂气体氛围来防止空气中的O₂氧化制备的Fe(OH)₂。但碳酸盐溶液与FeSO₄溶液反应生成白色沉淀物是Fe(OH)₂还是FeCO₃或是两者兼有，此问题值得深入探究。

1 Na₂CO₃溶液与FeSO₄溶液反应探究

溶液的配制：称取FeSO₄·7H₂O晶体69.5g、无水Na₂CO₃粉末26.5g、NaHCO₃晶体21.0g，分别用煮沸过的蒸馏水溶解配制成250mL溶液，溶液的物质的量浓度均为1.0mol·L⁻¹。在FeSO₄溶液中加入数滴稀H₂SO₄和过量还原铁粉，再振荡片刻，静置至无微小气泡放出。

1.1 实验的操作和现象

向容积为50mL的试管中加入1.0mol·L⁻¹Na₂CO₃溶液15mL，再倾倒1.0mol·L⁻¹FeSO₄溶液15mL，轻微摇动试管。反应无微小气泡产生，生成白色絮状沉淀（少量沉淀略带深绿色），经

1~3min液面处和液面上方试管内壁粘附的白色絮状沉淀物中出现墨绿色，7~9min出现红褐色。取少量白色絮状沉淀进行离心、洗涤，取固体置于试管中，再滴加3.0mol·L⁻¹H₂SO₄溶液产生大量气泡。因反应生成絮状沉淀，致使反应物难以充分混合。

为进一步探究反应物充分混合反应的情况，设计了如下实验。向容积为50mL的试管中加入1.0mol·L⁻¹FeSO₄溶液26mL，再倾倒1.0mol·L⁻¹Na₂CO₃溶液22mL（留1~2mL空气），塞紧橡皮塞，剧烈摇动试管一段时间使反应物充分混合。反应无微小气泡产生，生成白色絮状沉淀（略带粉绿色）。放置1.5~2h出现明显的沉降现象，白色絮状沉淀转化为白色颗粒状沉淀。

1.2 实验的分析和结论

Na₂CO₃溶液和FeSO₄溶液反应无气体生成，生成的白色固体与稀H₂SO₄溶液反应生成大量气泡，则生成的白色固体中含有FeCO₃，初步认为发生了 $\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{FeCO}_3\downarrow$ 的反应。

1.3 主要生成FeCO₃的理论依据

25℃时碳酸 $K_{a1} = 4.2 \times 10^{-7}$ 、 $K_{a2} = 5.6 \times 10^{-11}$ 。当Na₂CO₃溶液物质的量浓度为1.0mol·L⁻¹时，溶液中OH⁻浓度的近似计算： CO_3^{2-} 主要发生一级水解 $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ ，则 K_{h1}

$$= \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{HCO}_3^-)}{c(\text{CO}_3^{2-})}, \quad c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot K_w}{K_{a2}}}$$

$$= \sqrt{\frac{10^{-14}}{5.6 \times 10^{-11}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

25℃时 $K_{\text{SP}}[\text{FeCO}_3] = 3.2 \times 10^{-11}$ 、 $K_{\text{SP}}[\text{Fe}(\text{OH})_2] = 8.0 \times 10^{-16}$ [3]。当 Na_2CO_3 溶液物质的量浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 生成 FeCO_3 需要 Fe^{2+} 的最小浓度为 $c(\text{Fe}^{2+}) = K_{\text{SP}}[\text{FeCO}_3] / c(\text{CO}_3^{2-}) \approx 3.2 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 需要 Fe^{2+} 的最小浓度为 $c(\text{Fe}^{2+}) = K_{\text{SP}}[\text{Fe}(\text{OH})_2] / c^2(\text{OH}^-) = 8.0 \times 10^{-16} / (1.3 \times 10^{-2})^2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4.7 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由计算结果可知, 反应易生成 FeCO_3 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀, 而生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 稍有优势。

实验生成的沉淀物是白色絮状的, 理论计算显示 FeSO_4 溶液与 Na_2CO_3 溶液反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 稍有优势, 因此白色絮状沉淀物是 FeCO_3 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的混合物, 发生了如下反应: $\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{FeCO}_3 \downarrow$ 、 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow + 2\text{HCO}_3^-$ 。若 FeSO_4 溶液过量, Fe^{2+} 与 HCO_3^- 反应生成 FeCO_3 沉淀和 CO_2 气体 (见下文), 但实验无微小气泡产生, 则生成 HCO_3^- 较少, 生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 也较少。白色絮状沉淀放置一段时间转化为白色颗粒状沉淀, 发生了 $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{HCO}_3^- = \text{FeCO}_3 + \text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ 的反应[平衡常数 $K = \frac{c(\text{CO}_3^{2-})}{c^2(\text{HCO}_3^-)} =$

$$\frac{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c^2(\text{OH}^-) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c^2(\text{H}^+) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c^2(\text{OH}^-) \cdot c^2(\text{H}^+) \cdot c^2(\text{HCO}_3^-)} =$$

$$\frac{K_{\text{SP}}[\text{Fe}(\text{OH})_2] \cdot K_{a2}^2}{K_{\text{SP}}[\text{FeCO}_3] \cdot K_w^2} = \frac{8.0 \times 10^{-16} \times (5.6 \times 10^{-11})^2}{3.2 \times 10^{-11} \times 10^{-28}} = 784],$$

析出颗粒状碳酸亚铁晶体。有文献认为“将不含空气的 FeSO_4 及 Na_2CO_3 溶液混合, 即得白色的 FeCO_3 [4]”。

结论: Na_2CO_3 溶液与 FeSO_4 溶液发生的主要反应为 $\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{FeCO}_3 \downarrow$ 。

2 NaHCO_3 溶液与 FeSO_4 溶液反应探究

2.1 实验的操作和现象

向容积为 50mL 的试管中加入 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 溶液 20mL, 再倾倒 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeSO_4 溶液 10mL。反应产生白色浑浊 (颗粒状) 和大量气泡。再振荡片刻后, 经 2~4min 液面上方试管

内壁粘附的白色颗粒状沉淀物变成红棕色, 15~25min 白色浑浊出现明显的沉降现象, 1.5~2h 溶液中出现粉绿色, 然后生成墨绿色沉淀。取少量白色浑浊进行离心、洗涤, 取固体置于试管中, 再滴加 $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液产生大量气泡。

为进一步探究白色沉淀物的稳定性, 设计如图 1 所示的实验装置。设计的意图是: 反应有一个缓慢放出 CO_2 气体的过程, 气球可以缓解试管中压强, 便于保持无 O_2 氛围。实验过程: 向 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaHCO_3 溶液 20mL 中倾倒 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeSO_4 溶液 10mL。确认排尽试管和气球中的空气后再扎紧气球口部, 放置几天沉淀物仍保持白色。白色沉淀物用煮沸过的蒸馏水倾洗 2~3 次, 再取潮湿的白色沉淀物置于滤纸上, 在约 1h 内逐渐变成深黄色、橄榄色、深棕色, 然后变成深红色。

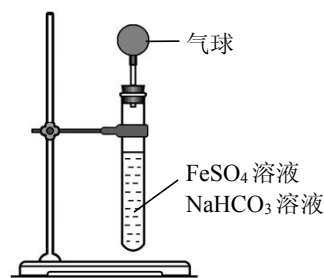


图 1 实验装置示意

2.2 实验的分析和结论

NaHCO_3 溶液和 FeSO_4 溶液反应生成大量气泡, 生成的白色固体与稀 H_2SO_4 溶液反应生成大量气泡, 则生成的白色固体中含有 FeCO_3 , 初步认为发生了 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- = \text{FeCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 的反应。用图 1 装置进行实验, 产生的实验现象可知: FeCO_3 在无 O_2 情况下还是稳定存在的, 但潮湿的 FeCO_3 固体易被空气中 O_2 氧化生成水合氧化铁。

2.3 生成 FeCO_3 的理论依据

当 NaHCO_3 溶液物质的量浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶液中 OH^- 、 CO_3^{2-} 浓度的计算。 OH^- 浓度近似计算: NaHCO_3 溶液浓度不是很小时, $c(\text{H}^+) = \sqrt{4.2 \times 10^{-7} \times 5.6 \times 10^{-11}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 4.8 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 8.32$ [5], 则 $c(\text{OH}^-) = 2.1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 CO_3^{2-} 浓度近似计算: NaHCO_3 溶液中有 $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$, 则 $c(\text{CO}_3^{2-}) = K_{a2} \cdot c(\text{HCO}_3^-) / c(\text{H}^+) \approx 5.6 \times 10^{-11}$

$$^{11}/(4.8 \times 10^{-9}) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.2 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}。$$

当 NaHCO_3 溶液物质的量浓度为 $1.0 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 生成 FeCO_3 需要 Fe^{2+} 的最小浓度为 $c(\text{Fe}^{2+}) = K_{\text{SP}}[\text{FeCO}_3]/c(\text{CO}_3^{2-}) = 3.2 \times 10^{-11}/(1.2 \times 10^{-2}) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.7 \times 10^{-9} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 需要 Fe^{2+} 的最小浓度为 $c(\text{Fe}^{2+}) = K_{\text{SP}}[\text{Fe}(\text{OH})_2]/c^2(\text{OH}^-) = 8.0 \times 10^{-16}/(2.1 \times 10^{-6})^2 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.8 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由计算结果可知, 反应易生成 FeCO_3 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀, 而生成 FeCO_3 占绝对优势。

当 NaHCO_3 溶液物质的量浓度为 $1.83 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶液中 $c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{OH}^-)$ 为 $1.44 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[6], 生成 FeCO_3 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 需要 Fe^{2+} 的最小浓度分别为 $2.2 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $3.9 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。反应易生成 FeCO_3 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀, 而生成 FeCO_3 仍稍有优势。

实验生成的沉淀物是白色颗粒状的, Fe^{2+} 与 HCO_3^- 反应生成 FeCO_3 沉淀析出 H^+ , 抑制 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 生成, 理论计算显示 FeSO_4 溶液与不同浓度的 NaHCO_3 溶液反应生成 FeCO_3 均占有优势, 因此生成颗粒状的沉淀物是 FeCO_3 。

结论: NaHCO_3 溶液与 FeSO_4 溶液发生的反应为 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- = \text{FeCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ 。

3 实验及理论探究的思考

(1) 由于潮湿的 FeCO_3 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的固体易被空气中 O_2 氧化生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 难以通过定量实验来测定生成的白色沉淀物中 FeCO_3 与 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的相对含量, 因此仅从实验现象和理论计算来判断反应生成沉淀物的成分。 Na_2CO_3 溶液与 FeSO_4 溶液反应生成白色絮状沉淀物, 沉淀物是 FeCO_3 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的混合物还是碱式碳酸亚铁或三者兼有, 仅从实验现象难以断定, 有待于进一步研究。

(2) 碳酸盐溶液与 FeSO_4 溶液反应生成 FeCO_3 和 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 是相互竞争的。 25°C 时, 在纯水中 FeCO_3 溶解度为 $5.7 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (不考虑 CO_3^{2-} 水解的计算)、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 溶解度为 $5.8 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 不能按照以上溶解度的大小来断定生成沉淀物主要就是 FeCO_3 。本文理论计算得出的生成沉淀物需要 Fe^{2+} 的最小浓度是沉淀物在具体介质中的溶解度, 可以作为断定生成沉淀物主要是 FeCO_3 还是 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的理论依据。

4 剖析文献[1]的疑点

(1) 根据实验异常现象得出双水解反应原理, 不合情理。 Na_2CO_3 溶液与 FeSO_4 溶液反应生成 CO_2 气体是异常现象。推测作者配制的 FeSO_4 溶液中含有较多的 H_2SO_4 , H_2SO_4 与 Na_2CO_3 反应生成了 CO_2 气体。作者将生成的 CO_2 气体当作双水解反应生成了 CO_2 气体, 由此得出 $\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow$ 双水解反应的错误结论, 这样就会误认为 NaHCO_3 溶液与 FeSO_4 溶液也发生了双水解反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 CO_2 。

(2) 配制 $2.0 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 溶液, 不切实际。 NaHCO_3 在 40°C 时溶解度为 12.7g , 其物质的量浓度约为 $1.4 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。推测作者在配制 $2.0 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 溶液过程中用酒精灯加热样品, 用酒精加热溶液时容器内壁温度远远超过 100°C , NaHCO_3 部分分解生成 Na_2CO_3 。

(3) NaHCO_3 与 FeSO_4 反应的部分实验现象描述, 不符事实。从文献[1]表 1 中实验现象描述来分析: NaHCO_3 溶液或 FeSO_4 溶液的浓度逐渐增大, 生成的气体和沉淀逐渐增多, 但两者浓度均增大至最大时 ($2.0 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaHCO_3 及 FeSO_4 溶液混合) 却出现“常温下无现象, 加热后产生白色沉淀”的现象。反应物浓度增大, 反应速率也增大, 这是事实。

总而言之, 不可认为 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 的溶液与 FeSO_4 溶液发生双水解反应生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 CO_2 , Na_2CO_3 溶液与 FeSO_4 溶液的主要反应为 $\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{FeCO}_3 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$; NaHCO_3 溶液与 FeSO_4 溶液的反应为 $\text{FeSO}_4 + 2\text{NaHCO}_3 = \text{FeCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 。

参考文献:

- [1] 陈彩凤等. 氢氧化亚铁制备实验的改进与创新[J]. 化学教学, 2016, (9): 46~48.
- [2][3][5] 华中师范大学等. 分析化学(第4版, 上册)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2011: 396, 410, 188.
- [4] 傅鹰编著. 大学普通化学(下册)[M]. 北京: 人民教育出版社, 1981: 639.
- [6] 伍强. 碳酸氢钠溶液中微粒浓度大小的研究[J]. 化学教育, 2016, (9): 70~72.

摘录于《化学教学》2016年第12期61~63页

澄清石灰水与二氧化碳气体反应的探究*

伍 强¹, 赵贤祥², 杜明桂³

(1.瓯海区第一高级中学, 浙江温州 325060; 2.绍兴市高级中学, 浙江绍兴 312000;

3.温州大学化学与材料工程学院, 浙江温州 325035)

摘要: 设计将石灰水注入盛有二氧化碳气体的矿泉水瓶中, 再剧烈振荡的实验探究方案。用发射光谱仪测定了饱和澄清石灰水以及饱和碳酸氢钙溶液的总钙离子浓度, 得出石灰水与二氧化碳反应生成浊液、胶体和溶液 3 种分散系对应的饱和石灰水稀释倍数, 这对实验教学有一定指导意义。

关键词: 澄清石灰水; 二氧化碳; 碳酸钙; 碳酸氢钙; 实验探究

文章编号: 1005-6629(2018)4-0075-03

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

饱和澄清石灰水至少稀释多少倍, 再与 CO_2 气体反应, 反应液完全变澄清。有不少研究者做了实验探究, 得出饱和石灰水稀释的倍数相差很大。

严宣申老师查阅了相关数据并做了实验探究。 20°C 时 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解度为 0.165g ($0.022\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 25°C 和 CO_2 分压为 $1.01\times 10^5\text{Pa}$ 时 CaCO_3 的溶解度为 0.094g ($0.0094\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)。 CO_2 气体通入饱和澄清石灰水, 溶液出现混浊, 混浊度加浓, 而后混浊度减轻, 但无论如何得不到澄清溶液^[1]。用 4~5 倍水稀释饱和石灰水, 再通入 CO_2 后可得澄清溶液^[2]。

许燕红等也查阅了相关数据并做了实验探究。 18°C 时 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解度约为 0.164g ($0.022\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 18°C 和 CO_2 分压为 $9.95\times 10^4\text{Pa}$ 时 CaCO_3 的溶解度为 $1.086\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($0.011\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)。在 18°C 实验时, 饱和澄清石灰水与蒸馏水以 30mL 和 20mL 混合时, 续通 CO_2 气体 8min 以上浑浊不能完全变澄清; 以 25mL 和 25mL 混合时, 续通 CO_2 气体 109.64s 完全变澄清^[3]。

为此, 设计了将石灰水注入盛有 CO_2 气体的矿泉水瓶中, 再剧烈振荡的实验探究方案, 得出石灰水与 CO_2 反应生成浊液、胶体和溶液 3 种分散系对应的饱和石灰水稀释倍数。

1 饱和澄清石灰水的配制、取用和测定

饱和澄清石灰水的配制。取 3000mL 试剂瓶,

加入 30g 分析纯 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 再加入蒸馏水, 塞上橡皮塞不断摇动几分钟, 静置一段时间再不断摇动几分钟, 然后静置 3 天或更长时间。用激光笔照射石灰水无光路或极微弱光路 (从垂直照射方向观察, 下同)。

饱和澄清石灰水的取用。换上带有导管的橡皮塞, 如图 1 所示, 用洗耳球对准橡皮管口吸气, 使澄清石灰水自动放出。

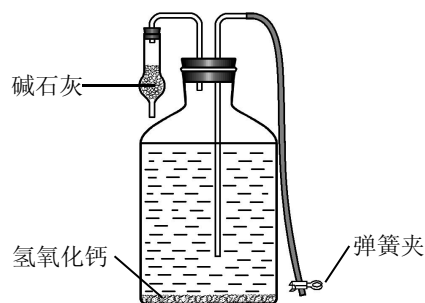


图 1 取用饱和澄清石灰水示意图

饱和澄清石灰水总钙离子浓度的测定。取饱和澄清石灰水 200mL 再加入 1mL 浓盐酸, 测定总钙离子浓度。

实验时尽可能做到石灰水饱和、澄清、不与空气中 CO_2 反应。本研究中, 总钙离子浓度均由美国 PerkinElmer 公司制造 (型号: OPTIMA8000) 的电感耦合等离子体发射光谱仪来测定。

2 二氧化碳气体的制取和收集

*浙江省 2017 年教研规划课题“高中化学实验开发及其在教学中应用的研究” (课题编号 G17087)、浙江省 2017 年教育科学规划课题“高中化学实验风险识别与案例研究的案例研究” (课题编号 2017SC222) 的研究成果之一。

实验装置如图 2 所示，在烧瓶中加入适量的 NaHCO_3 晶体，在分液漏斗中加入 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 ，用排水法将 CO_2 气体收集到 550mL 矿泉水瓶中备用。大理石与稀盐酸反应制取的 CO_2 气体中含有少量的 HCl 气体，因此本实验用 NaHCO_3 晶体与稀 H_2SO_4 反应制取 CO_2 气体，避免 HCl 气体的干扰。

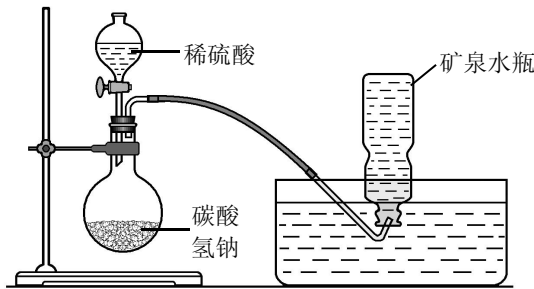


图 2 二氧化碳气体制取和排水法收集的装置

3 生成饱和 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液时饱和石灰水稀释倍数

3.1 控制室内温度 25°C 的实验

量取 100mL 饱和澄清石灰水，注入盛有 CO_2 气体的矿泉水瓶中，旋紧瓶盖立即剧烈振荡，反应液先变浑浊再变澄清（或微浊），用激光笔照射反应液有光路。静置几个小时（不可摇动），矿泉水瓶底部内壁上粘附明显的白色沉淀物，以同样方法制备 9 个样品。静置 1 天，量取 3 个样品中反应液 200mL 再加入 1mL 浓盐酸，测定总钙离子浓度。静置 2 天、3 天以同样方法测定反应液总钙离子浓度，结果见表 1（注：表中总钙离子浓度已是原 200mL 溶液总钙离子浓度，下同）。

表 1 25°C 时饱和澄清石灰水以及反应液的总钙离子浓度

溶液	饱和澄清石灰水	静置 1 天的反应液	静置 2 天的反应液	静置 3 天的反应液
总钙离子浓度($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	2.12×10^{-2}	1.12×10^{-2}	9.99×10^{-3}	9.96×10^{-3}

静置 2 天与静置 3 天的反应液，其总钙离子浓度非常接近，且用激光笔照射反应液无光路，因此静置 3 天的反应液总钙离子浓度就是 25°C 、 CO_2 分压为 1 大气压时 CaCO_3 的溶解度。要生成饱和 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液，饱和澄清石灰水稀释倍数： $(2.12 \times 10^{-2} - 9.96 \times 10^{-3}) \div (9.96 \times 10^{-3}) = 1.13$ （倍）。

结论：室内温度 25°C 时，饱和澄清石灰水以 1:1.13 稀释（忽略溶液混合时体积的变化），反应生成饱和 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液。

3.2 控制室内温度 20°C 的实验

实验方法同上，测得各溶液总钙离子浓度见表 2。

表 2 20°C 饱和时和澄清石灰水以及反应液的总钙离子浓度

溶液	饱和澄清石灰水	静置 1 天的反应液	静置 2 天的反应液	静置 3 天的反应液
总钙离子浓度($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	2.19×10^{-2}	1.12×10^{-2}	1.05×10^{-2}	1.04×10^{-2}

要生成饱和 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液，饱和澄清石灰水稀释倍数： $(2.19 \times 10^{-2} - 1.04 \times 10^{-2}) \div (1.04 \times 10^{-2}) = 1.11$ （倍）。

结论：室内温度 20°C 时，饱和澄清石灰水以 1:1.11 稀释（忽略溶液混合时体积的变化），反应生成饱和 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液。

4 生成澄清 CaCO_3 胶体时饱和石灰水稀释倍数

在室内温度为 20°C 至 25°C 时，取 100mL 饱和澄清石灰水再加 20mL 水（一般情况加 10mL 即可），注入盛有 CO_2 气体的矿泉水瓶中，旋紧瓶盖立即剧烈振荡，反应液先变浑浊再变澄清，静置几十天未见白色沉淀物，用激光笔照射反应液有光路。

结论：室内温度 20°C 至 25°C 时，饱和澄清石灰水以 1:0.2~1:1.1 稀释，反应生成澄清的 CaCO_3 胶体；大于 1:0.2 稀释，反应可能生成 CaCO_3 浊液；小于 1:1.1 稀释，反应生成澄清的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液。

5 碳酸钙的陈化现象

许多化合物都有陈化性质，只是陈化程度和陈化所需时间不尽相同而已。然而组成和结构的改变却是陈化的共同原因^[4]。为探究 CaCO_3 是否有明显的陈化现象，设计如下对比实验。

实验 1、在室内温度为 25°C 时，取饱和澄清石灰水 50mL 再加 60mL 水，注入盛有 CO_2 气体的 550mL 矿泉水瓶中，旋紧瓶盖立即剧烈上下振荡，连续 5 次，反应液由浑浊变澄清。

实验 2、实验方法与实验 1 大体相同，只是

注入石灰水后先静置 5min, 然后剧烈上下振荡, 连续 50 次, 反应液仍然浑浊。不时振荡, 几个小时或几天后反应液也变澄清。

结论: 澄清石灰水和 CO_2 反应生成 CaCO_3 , 刚生成的 CaCO_3 较易与 CO_2 反应, 生成的 CaCO_3 静置几分钟后就难以再与 CO_2 反应, CaCO_3 陈化现象明显。

气温越高, 静置时间越长, 陈化现象越明显。将石灰水置于广口瓶中, 再通入 CO_2 气体, 生成的 CaCO_3 与 CO_2 没有充分接触, 反应速度慢, CaCO_3 陈化现象明显, 反应液难以变澄清。

6 实验探究的思考

有的研究者因忽略澄清石灰水与 CO_2 气体反应生成胶体分散系以及 CaCO_3 的陈化现象, 仅凭理论计算求得 25°C 和 CO_2 分压为 1 大气压时 CaCO_3 的溶解度: $7.3 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[5]、 $8.27 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[6]、 $8.74 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[7]、 $9.75 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ^[8], 从而错误地认为澄清石灰水浓度大于 CaCO_3 溶解度时 (两者均以物质的量浓度表示), 通入 CO_2 气体反应液最终一定浑浊; 小于 CaCO_3 溶解度时, 反应液最终一定澄清。事实上, 将浓度大于 CaCO_3 溶解度的石灰水置于试管中, 快速通入 CO_2 气体有可能生成澄清的胶体; 将浓度小于 CaCO_3 溶解度的石灰水置于广口瓶中, 缓慢通入 CO_2 气体有可能生成浊液。严宣申老师用 4~5 倍水稀释饱和石灰水, 再通入 CO_2 后可得澄清溶

液, 并真实地记录了实验情况, 这给了我们思考的空间。

在实验教学中可设计如下实验方案: 室内温度 20°C 至 25°C 时, 将饱和澄清石灰水以 1:0.2~1:1.1 稀释, 注入盛有 CO_2 气体的矿泉水瓶中再剧烈振荡。此方案使反应物充分接触, 反应速度快, 有效地防止 CaCO_3 陈化, 反应液呈现先变浑浊再变澄清的实验现象。如果刻意得到饱和的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液, 则饱和澄清石灰水以 1:1.1 稀释。制取浓度相对较大的澄清分散系, 目的是演示 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 热稳定性实验以及 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 与 NaOH 溶液反应实验, 产生明显的实验现象。

参考文献

- [1][2][4]严宣申.化学实验的启示与科学思维的训练(第1版)[M].北京:北京大学出版社,1993:15,17,36.
- [3]许燕红等.二氧化碳使澄清石灰水先浑浊后澄清的条件探究[J].化学教育,2013,(8):69.
- [5]李友银.对二氧化碳通入饱和石灰水实验的再探究[J].中学化学教学参考,2014,(8):52.
- [6]钟汝永.溶液中二氧化碳与碳酸钙反应的化学平衡常数推导[J].中学化学教学参考,2015,(4):56.
- [7]钟汝永.澄清石灰水中通入过量二氧化碳未必能变清[J].教学仪器与实验,2014,(11):37.
- [8]吴文中.澄清石灰水与二氧化碳的作用机理和实验探究[J].化学教学,2017,(8):53.

摘录于《化学教学》2018年第4期75~77页

新制氢氧化铜与乙醛反应的实证*

伍 强¹, 方瑞光², 余文豹³

(1. 瓯海区第一高级中学, 浙江温州 325060; 2. 温州市教育教学研究院, 浙江温州 325000;

3. 乐清中学, 浙江温州 325600)

摘要: 在新制氢氧化铜与乙醛反应的实验基础上, 设计了乙醛在氢氧化钠作用下发生羟醛缩合等反应的空白对照实验, 确认新制氢氧化铜与乙醛反应生成的砖红色沉淀物是还原产物和红褐色黏稠状聚合物的混合物。对砖红色沉淀物进行提纯和检验, 确认还原产物是氧化亚铜。指出新制氢氧化铜与乙醛反应的实证是较好的研究性学习素材。

关键词: 新制氢氧化铜; 乙醛; 氧化亚铜; 实验探究

文章编号: 1005-6629(2019)10-0062-03

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 与乙醛反应产生橙黄色浑浊现象, 乙醛在 NaOH 作用下发生羟醛缩合等反应也会产生橙黄色浑浊现象。因此有教师质疑新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 与乙醛的反应, 并设计了检验还原产物 Cu_2O 的实验, 在新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 与乙醛反应后的反应液中, 直接滴加浓盐酸, 能观察到橙黄色沉淀物, 认为橙黄色沉淀物就是单质 Cu , 单质 Cu 是 Cu_2O 在盐酸作用下发生歧化反应生成的。这样的检验方案和现象解析合理吗? 此外, 新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 与乙醛反应有没有可能生成单质 Cu 呢? 为此, 我们对新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 与乙醛反应的实验现象及还原产物的检验作深入探讨。

1 探讨检验醛基的特征现象

设计乙醛在 NaOH 作用下反应、乙醛与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应的对比实验, 探讨新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 与醛基反应的特征现象。

[实验 1] 在试管里加入 2 mL 10% 的 NaOH 溶液, 再加入 0.5 mL 40% 乙醛溶液, 加热。加热至沸腾过程中, 反应液由无色澄清变为黄色浑浊, 再变为橙黄色浑浊。静置片刻, 液面出现少量红褐色油状物质, 冷却后油状物质转化为黏稠状物质。

在稀碱作用下乙醛发生羟醛缩合反应生成 3-羟基丁醛 [$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO}$], 3-羟基丁醛受

热发生分子内脱水反应生成 2-丁烯醛 [$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$]^[1]。在浓碱作用下 2-丁烯醛与乙醛或自身发生羟醛缩合反应, 生成物再发生分子内脱水反应, 生成多烯醛聚合物 [$\text{CH}_3(\text{CH}=\text{CH})_n\text{CHO}$], 多烯醛聚合物为橙黄色甚至红褐色^[2]。因此含有 α -氢的乙醛若遇浓碱, 经加热, 则生成半固体的树脂状物质^[3]。

[实验 2] 在试管里加入 2 mL 10% 的 NaOH 溶液, 滴入 4~6 滴 2% 的 CuSO_4 溶液, 得到新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 振荡后加入 0.5 mL 40% 乙醛溶液, 加热^[4]。加热至沸腾过程中, 反应液由蓝色微浊变为黄绿色浑浊, 再变为橙黄色浑浊。试管底部析出少量砖红色沉淀物。

实验 1 和实验 2 最终均生成橙黄色浊液。冷却后, 实验 1 液面上有少量红褐色黏稠状聚合物; 实验 2 液面上未见红褐色黏稠状聚合物, 试管底部析出少量砖红色沉淀物。比较实验 1 与实验 2 的现象可知, 实验 2 砖红色沉淀物是还原产物和红褐色黏稠状聚合物的混合物, 由于混合物密度较大, 沉于试管底部。

[实验 3] 向实验 2 反应后的反应液中滴加浓盐酸。反应液中析出橙黄色沉淀物, 试管内壁粘附红褐色聚合物。

由于盐酸等电解质作用, 反应液产生聚沉现

*浙江省 2017 年教研规划课题“高中化学实验开发及其在教学中应用的研究”(课题编号 G17087) 研究成果之一。

象,析出橙黄色沉淀物,沉淀物不是单质 Cu 而是多烯醛聚合物。未呈现与盐酸反应产生明显的实验现象。

2 还原产物的制取和提纯

检验乙醛的实验,人教版化学教材中是用 4~6 滴 2% 的 CuSO_4 溶液,但生成还原产物的量太少,且还原产物和红褐色黏稠状聚合物混合在一起,现象不够明显。设想增加反应物的用量,制取较多的还原产物,再用乙醇溶解除去有机聚合物,才适合常量法检验。

[实验 4]在试管里加入 20 mL 10% 的 NaOH 溶液,滴入 6 mL 2% 的 CuSO_4 溶液,得到新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$,振荡后加入 5 mL 40% 乙醛溶液,酒精灯加热至沸。静置沉降,倒掉橙黄色浊液,用蒸馏水清洗砖红色沉淀物,再加乙醇振荡溶解,然后转移至离心试管中离心分离。再分别用乙醇和水洗涤,得到红色粉末状样品。

用实验 4 的方法制得多份红色粉末状样品,用于氨水法、硫酸法和盐酸法检验。

3 还原产物的检验

3.1 氨水法检验

[实验 5]取 1 份粉末状样品于试管中,加 6 mL 浓氨水,振荡一段时间,样品溶解,溶液呈深蓝色。

Cu_2O 溶于氨水,生成无色的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$:
 $\text{Cu}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ 。
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ 在空气中不稳定,立即被氧化为蓝色的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:
 $4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + 8\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}^{[5]}$ 。在无 O_2 情况下 Cu_2O 较难溶于氨水,在 O_2 作用下 Cu_2O 较易溶于氨水。在 O_2 作用下单质 Cu 也较易溶于氨水:
 $2\text{Cu} + \text{O}_2 + 8\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}^{[6]}$ 。检验时振荡反应液,空气中 O_2 起了作用,样品溶于氨水,溶液呈现深蓝色,说明样品中含有 Cu_2O 或单质 Cu 或两者均有,但不能确定含有 Cu_2O 还是单质 Cu。

3.2 硫酸法检验

[实验 6]取 1 份粉末状样品于试管中,加 6 mL $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸,红色粉末样品立即转化为黑色粉末,静置一段时间,黑色粉末沉降,溶液呈现浅

蓝色。

Cu_2O 溶于稀硫酸生成 Cu_2SO_4 :
 $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cu}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 。 Cu_2SO_4 立即发生歧化反应:
 $\text{Cu}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{Cu}$,溶液变蓝色^[7]。检验时生成黑色粉末,溶液呈现浅蓝色,说明样品中含有 Cu_2O ,但不能确定是否含有单质 Cu。

3.3 盐酸法检验

[实验 7]取 1 份粉末状样品于试管中,滴加浓盐酸并轻微搅拌,先生成白色沉淀,然后沉淀溶解,溶液呈现黄色。再加水又析出白色沉淀物。

Cu_2O 与稀盐酸反应生成白色的 CuCl 沉淀:
 $\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{CuCl} + \text{H}_2\text{O}$ 。 CuCl 溶于浓盐酸生成无色配离子 $[\text{CuCl}_2]^-$:
 $\text{CuCl} + \text{HCl} = \text{H}[\text{CuCl}_2]^{[8]}$ 。由于 CuCl 微溶于水和 CuCl 溶于盐酸生成络合物,若滴加适量的浓盐酸与 Cu_2O 充分反应生成 $\text{H}[\text{CuCl}_2]$,再加水会析出白色的 CuCl 沉淀;若滴加的浓盐酸与 Cu_2O 充分反应生成 $\text{H}[\text{CuCl}_2]$,且有大量盐酸过剩,再加水最终不会析出白色的 CuCl 沉淀。检验时滴加盐酸能使样品完全溶解,再加水又能析出白色沉淀,则样品中含有 Cu_2O ,不含单质 Cu。{说明: Cu_2O 溶于浓盐酸,溶液呈现黄色,其主要原因是空气中 O_2 氧化 $\text{H}[\text{CuCl}_2]$,生成少量黄色的 $\text{H}_2[\text{CuCl}_4]$ 。}

4 结束语

新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 与乙醛反应,产生橙黄色浑浊现象,此现象是乙醛在 OH^- 作用下发生羟醛缩合等反应产生的,不是 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 与乙醛反应产生的。生成的砖红色沉淀物是还原产物 Cu_2O 和红褐色黏稠状聚合物的混合物,用乙醇溶解除去有机聚合物,得到红色粉末状 Cu_2O ,可作为判断乙醛中含有醛基的依据。石效勇等认为橙黄色浊液是黄色聚合物与 Cu_2O 混合的结果^[9],孙文利对橙黄色浊液进行检验,未检测到 Cu_2O ,认为新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 与乙醛反应没有生成 $\text{Cu}_2\text{O}^{[10]}$,事实上 Cu_2O 存在于砖红色沉淀物中。

制取较多、较纯的红色粉末状样品,再用常量法来检验。3 种常量法检验结果如下:氨水法检验,样品中含有 Cu_2O 或单质 Cu 或两者均有,不能确定含有 Cu_2O 还是单质 Cu;硫酸法检验,样品中含有 Cu_2O ,也不能确定是否含有单质 Cu;

盐酸法检验, 样品中含有 Cu_2O , 不含单质 Cu 。
由此可见, 盐酸法检验是较好的检验方案。

综上所述, 辨识检验醛基的特征现象, 实施还原产物的提纯和检验, 必须具备一定的基础知识、实验技能和高级思维能力。因此新制氢氧化铜与乙醛反应的实证是较好的研究性学习素材。

参考文献

[1] [3] 吉林师范大学, 华南师范学院, 上海师范学院, 江苏师范学院, 广西师范学院合编. 有机化学(第1版)(上册) [M]. 北京: 高等教育出版社, 1980: 290, 291.

[2] 陆燕海. 不同种类氧化铜氧化乙醛的实验研究[J].

化学教学, 2010, (5): 11.

[4] 宋心琦主编. 普通高中课程标准实验教科书·有机化学基础(第2版) [M]. 北京: 人民教育出版社, 2007: 57.

[5] [7] [8] 北京师范大学等. 无机化学(第4版, 下册) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2003: 704, 704, 705.

[6] 伍强, 蔡益. 甲醛与新制氢氧化铜反应实验的研究[J]. 化学教学, 2015, (6): 78.

[9] 石效勇, 冯启能, 封享华. 乙醛与新制氢氧化铜反应的颜色变化探究[J]. 中学化学教学参考, 2017, (9): 46.

[10] 孙文利. 对乙醛与新制氢氧化铜反应的异常实验现象探究[J]. 中学化学教学参考, 2019, (2): 76.

摘录于《化学教学》2019年第10期第62~64

单质铜与过氧化氢溶液反应的研究*

方瑞光¹ 蓝尤钊² 伍 强^{3**}

(1.温州市教育教学研究院, 浙江温州 325000; 2.浙江师范大学化学与生命科学学院, 浙江金华 321004;

3.瓯海区第一高级中学, 浙江温州 325060)

摘要 针对单质铜能否与过氧化氢发生反应, 以及用硫酸酸化反应液能否加快铜离子催化过氧化氢分解反应速度的疑惑, 设计了单质铜与过氧化氢溶液反应和铜离子催化过氧化氢分解反应的实验。认为单质铜能被过氧化氢氧化生成氧化铜和氧化亚铜, 加热反应液能明显增大铜离子催化过氧化氢分解反应的速率, 用硫酸酸化反应液能明显减小铜离子催化过氧化氢分解反应的速率。

关键词 单质铜 过氧化氢 铜离子 催化

DOI: 10.13884/j. 1003-3807hxjy. 2019050209

关于单质 Cu 能否与 H_2O_2 发生反应, 用 H_2SO_4 酸化反应液能否加快 Cu^{2+} 催化 H_2O_2 分解反应的速度。《化学教学》2013 年第 7 期刊出《 H_2O_2 能氧化铜吗》一文^[1], 《化学教育》2015 年第 9 期又刊出《对过氧化氢与铜反应的认识》一文^[2], 2 篇文章持有的观点相同。《化学教学》2014 年第 6 期刊出“再探 H_2O_2 能否氧化单质铜”一文^[3], 文章持有的观点与以上 2 篇文章不同。

(1) 光亮铜丝置于 30% 的 H_2O_2 溶液中, 文献[1-2]认为单质 Cu 与 H_2O_2 不反应, 文献[3]认为单质 Cu 被 H_2O_2 氧化只生成 Cu_2O 。

(2) $CuSO_4$ 晶体溶解于 30% 的 H_2O_2 溶液中, 文献[1-2]认为常温和加热情况 Cu^{2+} 均不能催化 H_2O_2 分解反应, 文献[3]认为升高温度能加快 Cu^{2+} 催化 H_2O_2 分解反应的速度。

(3) 用 H_2SO_4 酸化反应液, 文献[1-2]认为能加快 Cu^{2+} 催化 H_2O_2 分解反应的速度, 文献[3]认为对 Cu^{2+} 催化 H_2O_2 分解反应的速度无影响。

以上 3 点结论有待于实验证实, 为此再现单质 Cu 与 H_2O_2 溶液反应的实验, Cu^{2+} 催化 H_2O_2 分解反应的实验。

1 主要的实验试剂

单质 Cu 均采用长 60cm、直径 0.8mm 的分析纯 (AR) 铜丝, 并绕成螺旋状。铜丝用硝酸溶解除去氧化膜, 暂存于煮沸过的蒸馏水中, 呈现

浅红色和金属光泽。 H_2O_2 溶液均选用天津市科密欧化学试剂有限公司生产的优级纯 (GR) “30% 过氧化氢”试剂。

2 探讨单质 Cu 与 H_2O_2 溶液的反应

将单质 Cu 置于 H_2O_2 溶液中, 单质 Cu 与 H_2O_2 能否发生反应?

[实验 1] 向试管中加入螺旋状分析纯铜丝, 30% 的 H_2O_2 溶液 10mL。铜丝表面很快生成棕色层, 反应几天颜色稍微加深; 铜丝表面持续缓慢产生气泡, 几天后停止。

铜丝与 H_2O_2 发生反应, 铜丝表面生成的棕色层是什么物质呢?

[实验 2] 取实验 1 反应 3h、6h 的铜丝, 用滤纸吸干, 暂存于干燥器中。用美国 ThermoFisher Scientific 公司生产的型号为 ESCALabMKII 的 X-射线光电子能谱仪测定铜丝表面棕色层的成分。分析实验测得的 XPS 谱图, 确认棕色层含有 CuO 和 Cu_2O , 确定 2 者物质的量的比值, 反应 3h 后 $n(CuO)/n(Cu_2O)$ 为 3.04, 反应 6h 后 $n(CuO)/n(Cu_2O)$ 为 3.94。

单质 Cu 置于 H_2O_2 溶液中, 铜丝表面生成含有 CuO 和 Cu_2O 的棕色氧化膜, 氧化膜催化 H_2O_2 分解反应。研究还发现, 在 H_2O_2 溶液中添加微量的酸或盐, 如盐酸、 H_2SO_4 、 HNO_3 、NaCl、 KNO_3 、 Na_2SO_4 等, 再与铜丝反应, 铜丝表面会

*浙江省 2017 年教研规划课题“高中化学实验开发及其在教学中应用的研究”(课题编号 G17087) 研究成果之一。

生成棕黄或棕红或棕黑等颜色的氧化膜。

说明：单质 Cu 置于 30% 的 H_2O_2 溶液中，文献[1-2]认为单质 Cu 与 H_2O_2 不反应，文献[3]认为单质 Cu 被 H_2O_2 氧化只生成 Cu_2O ，这些观点都是错误的。

3 定性探讨 Cu^{2+} 催化 H_2O_2 分解反应的速度

单质 Cu 与 H_2SO_4 酸化的 H_2O_2 溶液反应，反应生成的 Cu^{2+} 催化 H_2O_2 分解反应。 Cu^{2+} 催化 H_2O_2 分解反应的速度与反应液的温度、酸度关系如何呢？

[实验 3] 向试管中加入 30% 的 H_2O_2 溶液 10 mL、 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CuSO_4 溶液 1 mL、1 mL 水，反应缓慢；然后将试管置于 80°C 水中水浴，经 1~2 min 反应很剧烈，反应液冲出试管。

[实验 4] 将实验 3 中的 1 mL 水换成 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液 1 mL 进行实验，反应缓慢；然后将试管置于 80°C 水中水浴，生成气体的速度明显加快，但始终没有出现反应液冲出试管的现象。

实验 3、实验 4 自身对比可知，升高温度能加快 Cu^{2+} 催化 H_2O_2 分解反应的速度。实验 3 与实验 4 相互对比可知，用 H_2SO_4 酸化反应液能减慢 Cu^{2+} 催化 H_2O_2 分解反应的速度。

4 定量测定 Cu^{2+} 催化 H_2O_2 分解反应的速率

为定量测定 H_2O_2 分解反应生成 O_2 的速率，设计了如图 1 所示的实验装置。测量时，关闭弹簧夹，细口瓶中的水经导管流向量筒中，根据生成 O_2 速率大小选用合适量程的量筒，下移量筒使量筒中液面与细口瓶中液面尽可能保持水平。测量后，打开弹簧夹，上移量筒，水又回流到细口瓶中，为下次测量做好准备。不可振荡反应液，确保反应液平稳释放 O_2 。

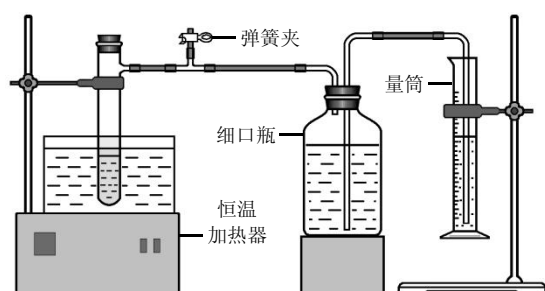


Fig.1 The Schematic diagram of an experimental device for determining the rate of oxygen generation
图 1 测定生成氧气速率的实验装置示意图

4.1 温度对 Cu^{2+} 催化 H_2O_2 分解反应速率的影响

设计 H_2O_2 、 CuSO_4 浓度相同，反应液温度不同的对比实验。

[实验 5] 实验装置如图 1 所示，向试管中加入 30% 的 H_2O_2 溶液 10 mL、 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CuSO_4 溶液 1 mL、水 1 mL。将试管置于 20, 30, 40, 50°C 水中水浴，并用视频纪录实验过程。测量各时间段（第 3 min、第 6 min、第 9 min、第 12 min，下同）生成 O_2 的平均速率，实验结果见表 1。20, 30°C 水浴，分解反应缓慢，在较长时间段内生成 O_2 速率几乎不变。 40°C 水浴，分解反应较剧烈，在短时间内生成 O_2 速率出现峰值。 50°C 水浴，分解反应剧烈，反应液冲出试管，进入细口瓶中，未能测得相关的数据。

实验 5 生成 O_2 的平均速率可知，升高温度， Cu^{2+} 催化 H_2O_2 分解反应的速率明显增大。升高温度， H_2O_2 自身分解反应速率如何变化呢？为此设计 40°C 水中水浴的空白对照实验。

[实验 6] 向试管中加入 30% 的 H_2O_2 溶液 10 mL、水 2 mL。将试管置于 40°C 水中水浴，并用视频纪录实验过程。测量各时间段生成 O_2 的平均速率，实验结果见表 1。

表 1 不同温度水浴加热，生成氧气的平均速率

Table 1 The average rate of oxygen generation by heating water baths of different temperature

实验序号	水浴温度/ $^\circ\text{C}$	各时间段生成氧气的平均速率/ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$			
		第 3 min	第 6 min	第 9 min	第 12 min
5	20	2.4	2.7	2.8	2.8
	30	9	10	10	10
	40	90	63	28	23
6	40	1.0	1.2	1.3	1.3

实验 5 平均速率比实验 6 均大，常温和加热情况下 Cu^{2+} 均能催化 H_2O_2 分解反应。

说明： CuSO_4 晶体溶于 30% 的 H_2O_2 溶液中，文献[1-2]认为常温和加热情况下 Cu^{2+} 均不能催化 H_2O_2 分解反应的观点是错误的，文献[3]认为升高温度能加快 Cu^{2+} 催化 H_2O_2 分解反应速度的观点是正确的。

4.2 酸度对 Cu^{2+} 催化 H_2O_2 分解反应速率的影响

设计 H_2O_2 、 CuSO_4 浓度相同，反应液温度相同，反应液酸度不同的对比实验。

[实验 7]实验装置如图 1 所示,向试管中加入 30%的 H_2O_2 溶液 10mL、 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CuSO_4 溶液 1mL, 再加入 1mL 的水或 H_2SO_4 溶液(浓度为 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)。将试管置于 40°C 水中水浴,并用视频纪录实验过程。测量各时间段生成 O_2 的平均速率,实验结果见表 2。

表 2 40°C 时不同酸度的反应液,生成氧气的平均速率
Table 2 The average rate of oxygen generation in the reaction solution with different acidity at 40°C

1mL 的水或硫酸溶液	各时间段生成氧气的平均速率/ $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$			
	第 3min	第 6min	第 9min	第 12min
水	90	63	28	23
$0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸	3.0	3.5	3.6	3.6
$1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫酸	2.0	2.3	2.4	2.4

由实验 7 生成 O_2 的平均速率可知,用 H_2SO_4 酸化反应液能明显减小 Cu^{2+} 催化 H_2O_2 分解反应的速率,且反应液的酸性越强, H_2O_2 分解反应的速率越小。

说明:用 H_2SO_4 酸化反应液,文献[1-2]认为能加快 Cu^{2+} 催化 H_2O_2 分解反应的速度,文献[3]认为对 Cu^{2+} 催化 H_2O_2 分解反应的速度无影响,这些观点都是错误的。

5 结束语

由于单质 Cu 结构致密,单质 Cu 置于 H_2O_2 溶液中,只有表层的 Cu 被 H_2O_2 氧化生成含 CuO 和 Cu_2O 的氧化膜,主要发生了氧化物催化 H_2O_2 分解反应。将 CuSO_4 溶液加入 H_2O_2 溶液中,在常温下 Cu^{2+} 催化 H_2O_2 分解反应的速率较小,而加热反应液能明显增大 Cu^{2+} 催化 H_2O_2 分解反应的速率。用 H_2SO_4 酸化反应液能明显减小 Cu^{2+} 催化 H_2O_2 分解反应的速率,且反应液的酸性越强, H_2O_2 分解反应的速率越小。

参 考 文 献

- [1] 江岚,段昌平. 化学教学, 2013 (7): 48-49
- [2] 江岚,段昌平. 化学教育, 2015, 36(9): 70-71
- [3] 陆燕海. 化学教学, 2014 (6): 52-54

A Study on the Reaction of Elemental Copper with Hydrogen Peroxide Solution

FANG Rui-Guang¹ LAN You-Zhao² WU Qiang^{3**}

(1.Wenzhou Institute of Education and Teaching Research, Wenzhou, Zhejiang 325000,China; 2. College of Chemistry and Life Sciences, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang, 321004, China;3.Ouhai No.1 Senior high school, Wenzhou, Zhejiang 325060,China)

Abstract Aiming at the doubt whether the elemental copper is able to react with hydrogen peroxide and whether the reaction solution with sulfuric acid can accelerate the decomposition rate of copper ion catalyzed hydrogen peroxide decomposition, authors designed an reaction experiment about the reaction of elemental copper with hydrogen peroxide solution and the decomposition of copper ion catalyzed hydrogen peroxide. It is believed that elemental copper can be oxidized by hydrogen peroxide to form copper oxide. Besides, heating the reaction solution can significantly increase the rate of copper ion catalyzing the decomposition reaction of hydrogen peroxide. Another conclusion is that acidification of the reaction solution with sulfuric acid can significantly reduce the rate of copper ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide.

Keywords Elemental copper; Hydrogen peroxide; Copper ions; Catalysis

碳酸氢钠溶液稳定性的探究*

伍 强^{1**} 金立新² 唐 瑜³ 蔡 益¹

(1. 瓯海区第一高级中学 浙江温州 325060; 2. 金华市外国语学校 浙江金华 321015;
3. 温州大学化学与材料工程学院 浙江温州 325035)

摘要 绘制了溶液 pH 与碳酸氢钠分解率的标准曲线。分别测定了室温放置和沸水浴 2 种情况下溶液中碳酸氢钠的分解率, 利用热力学数据计算了溶液中碳酸氢钠的最大分解率。指出保存碳酸氢钠溶液时容器必须密封且尽可能盛满溶液; 除去碳酸钠溶液中的碳酸氢钠不宜采用加热方法。

关键词 碳酸氢钠溶液 碳酸钠 稳定性 分解率

NaHCO₃ 溶液不仅在受热时能分解放出 CO₂, 而且在室温时亦能分解^[1-4]。在受热的室温 2 种情况下溶液中 NaHCO₃ 的分解率到底是多少呢? 溶液中 NaHCO₃ 分解生成 Na₂CO₃, NaHCO₃ 的分解率增大, 溶液的 pH 也增大。因此采用标准曲线法测定分解率, 先绘制溶液 pH 与 NaHCO₃ 分解率的标准曲线, 然后测量室温放置和沸水浴 2 种情况下 NaHCO₃ 溶液的 pH, 再依照标准曲线确定 NaHCO₃ 的分解率。研究结果对保存 NaHCO₃ 溶液以及除去 Na₂CO₃ 溶液中的 NaHCO₃ 有一定的指导意义。注: 利用空调控制室内温度, 选用越平 PHS-3C 酸度计(精确度±0.01pH) 测量 25℃ 溶液的 pH, 天津科密欧化学试剂有限公司生产的优级纯 Na₂CO₃, 上海新宝精细化工厂生产的

分析纯 NaHCO₃。

1 溶液 pH 与 NaHCO₃ 分解率的标准曲线

先确定溶液 pH 与 NaHCO₃ 分解率的对应关系, 再绘制标准曲线。

1.1 溶液 pH 与 NaHCO₃ 分解率的对应关系

按表 1 中的体积将 NaHCO₃ 溶液和 Na₂CO₃ 溶液混合, 测量混合溶液的 pH。如分别量取 1.0mol·L⁻¹NaHCO₃ 溶液 90mL、0.5mol·L⁻¹Na₂CO₃ 溶液 10mL, 置于烧杯中混合, 测得混合溶液 pH 为 8.48, 对应 1.0mol·L⁻¹ 溶液中 NaHCO₃ 的分解率为 10%。多组对应关系见表 1。

实验时尽可能减少 NaHCO₃ 溶液暴露在空气中的时间, 从而减少 NaHCO₃ 分解。

表 1 25℃ 时溶液 pH 与碳酸氢钠分解率的对应关系

Table 1 The correspondence between solution pH and sodium bicarbonate decomposition rate at 25℃

1.0mol·L ⁻¹ NaHCO ₃ 体积/mL	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
0.5mol·L ⁻¹ Na ₂ CO ₃ 体积/mL	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
溶液 pH	7.94	8.48	8.76	8.98	9.17	9.38	9.53	9.72	9.96	10.31	11.56
NaHCO ₃ 分解率/%	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100

1.2 绘制标准曲线

以表 1 中的溶液 pH 为纵坐标, NaHCO₃ 分解率为横坐标, 绘制溶液的 pH 与 1.0mol·L⁻¹ 溶液中 NaHCO₃ 分解率的标准曲线, 见右图 1。

2 室温放置情况下 NaHCO₃ 溶液的稳定性

2.1 室温敞口放置情况下溶液中 NaHCO₃ 分解率的实验测定

在日平均气温为 24~26℃ 时, 取 0.5mol·L⁻¹ Na₂CO₃ 溶液和 1.0mol·L⁻¹ NaHCO₃ 各 100mL, 分别置于 200mL 的烧杯中敞口放置, 40 天后移到

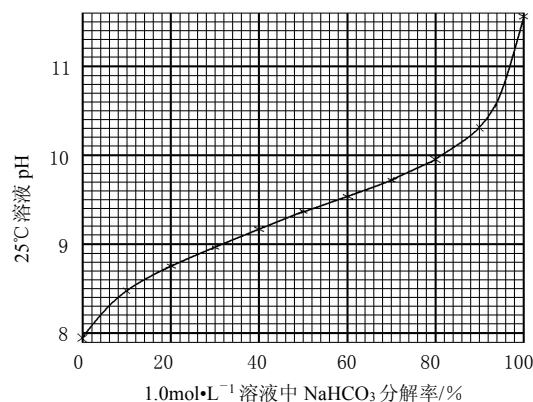


Fig.1 The standard curve line between solution pH at 25℃ and sodium bicarbonate decomposition rate

图 1 25℃ 时溶液 pH 与碳酸氢钠分解率的标准曲线

*浙江省 2017 年教研规划课题“高中化学实验开发及其在教学中应用的研究”(课题编号 G17087)研究成果之一。

25℃恒温室内放置。补加蒸馏水保持溶液质量不变，并定期测量溶液 pH。60 天后 2 溶液的 pH 几乎相同，此时 NaHCO₃ 的分解率达到最大值。根据测得 NaHCO₃ 溶液的 pH，依照标准曲线确定 NaHCO₃ 的分解率，见表 2。

表 2 敞口放置的溶液 pH 和碳酸氢钠分解率
Table2 The pH of openly placed solution and decomposition rate of sodium bicarbonate

放置时间 /天	0	10	20	30	40	60
Na ₂ CO ₃ 溶液 pH	11.56	10.42	10.25	10.19	10.14	10.10
NaHCO ₃ 溶液 pH	7.94	9.54	9.77	9.93	10.02	10.09
两溶液 pH 相差	3.62	0.88	0.48	0.26	0.13	0.01
NaHCO ₃ 分解率 %	0	60	72	79	82	84

结论：室温敞口放置情况下溶液中 NaHCO₃ 分解缓慢，1.0mol·L⁻¹ 溶液中 NaHCO₃ 的最大分解率约为 84%。

2.2 室温敞口放置情况下溶液中 NaHCO₃ 最大分解率的理论计算

NaHCO₃ 溶液中存在如下化学平衡：
2HCO₃⁻(aq) ⇌ CO₃²⁻(aq) + H₂O(l) + CO₂(g)。溶液中 NaHCO₃ 分解，当反应体系中 CO₂ 压强与空气中 CO₂ 分压相等时，则达到化学平衡状态。室温（298K）情况下，此反应的化学平衡常数是多少？NaHCO₃ 最大分解率是多少？

查得相关物质热力学数据如表3所示^[5]。

表 3 相关物质热力学数据（298K）
Table 3 Thermodynamics data of related substances (298K)

	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	H ₂ O	CO ₂
状态	aq	aq	l	g
Δ _r H _m ⁰ /(kJ·mol ⁻¹)	-691.99	-677.14	-285.83	-393.51
S _m ⁰ /(J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	91.2	-56.9	69.91	213.74

（1）反应焓变和熵变

$$\Delta_r H_m^0(298K) = (-677.14 - 285.83 - 393.51 + 691.99 \times 2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 27.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$\Delta_r S_m^0(298K) = (-56.9 + 69.91 + 213.74 - 91.2 \times 2) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 44.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

（2）反应自由能

$$\Delta_r G_m^0(298K) = \Delta_r H_m^0 - T \Delta_r S_m^0 = 27.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298 \text{ K} \times 44.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{J}^{-1} = 14.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

（3）化学平衡常数

$$\text{根据 } \Delta_r G_m^0(T) = -RT \ln K^\ominus, \text{ 得 } 14.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{J}^{-1} \times \ln K^\ominus,$$

解得 $K^\ominus(298K) = 3.1 \times 10^{-3}$ 。

（4）NaHCO₃ 最大分解率

设 1.0mol·L⁻¹ NaHCO₃ 溶液分解了 x mol·L⁻¹，空气中 CO₂ 体积分数约为 0.03%。根据 $K^\ominus = \frac{p(\text{CO}_2)/p^\ominus \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c^2(\text{HCO}_3^-)}$ ，得 $3.1 \times 10^{-3} = \frac{0.0003 \times x/2}{(1-x)^2}$ ，解得 x=0.803，最大分解率为 80.3%。

理论计算得出：1.0mol·L⁻¹ 溶液中 NaHCO₃ 的最大分解率为 80.3%；0.1mol·L⁻¹ 溶液中 NaHCO₃ 的最大分解率为 50.5%（计算方法同上）。因此环境温度相同情况下，初始 NaHCO₃ 溶液浓度减小，溶液中 NaHCO₃ 的最大分解率也减小。

理论计算得出 1.0mol·L⁻¹ 溶液中 NaHCO₃ 的最大分解率为 80.3%，实验测定得到的最大分解率为 84%，理论计算值与实验值比较接近。

2.3 室温敞口放置情况下溶液中 NaHCO₃ 分解的原因

取 30mL 1.0mol·L⁻¹ NaHCO₃ 溶液于试管中，加 0.1% 酚酞 6 滴，溶液呈无色。放置 2~4 天，液面处红色较深，由上至下红色逐渐变浅。

酚酞属于单色指示剂，单色指示剂的用量增加，其变色范围向 pH 减小的方向发生移动；在 50~100mL 溶液中加入 10~15 滴 0.1% 酚酞，则在 pH≈8 时溶液即呈微红^[6]。因此 1.0mol·L⁻¹ NaHCO₃ 溶液（pH 为 7.94）加入酚酞呈无色。

室温敞口放置情况下溶液中 CO₂ 分子向液面上空扩散，NaHCO₃ 转化为 Na₂CO₃，液面处 Na₂CO₃ 浓度较大，由上至下浓度逐渐减小。因此放置 2~4 天，液面处红色较深，由上至下红色逐渐变浅。

结论：溶液中 NaHCO₃ 分解的原因是溶液中 CO₂ 分子向溶液以外环境扩散。

2.4 室温密封放置情况下 NaHCO₃ 溶液的稳定性

取细口瓶，盛满 NaHCO₃ 溶液，测量溶液 pH，然后用橡皮塞塞紧。放置 60 天再测量溶液 pH，溶液 pH 保持不变。

解析和结论：室温密封放置且容器内不预留

空气情况下,不存在溶液中 CO_2 分子向溶液以外环境扩散的情况,溶液中 NaHCO_3 不分解。

3 沸水浴情况下 NaHCO_3 溶液的稳定性

3.1 沸水浴情况下溶液中 NaHCO_3 分解率的实验测定

取 100mL $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaHCO_3 溶液置于 250mL 的锥形瓶中,沸水浴,补加蒸馏水保持溶液质量不变。测量沸水浴 1h, 2h, 3h 溶液的 pH, 溶液 pH 分别为 9.06, 9.38, 9.56, 对应 NaHCO_3 的分解率分别为 35%, 51%, 61%。

结论:沸水浴情况下溶液中 NaHCO_3 分解较慢。

3.2 沸水浴情况下溶液中 NaHCO_3 最大分解率的理论计算

NaHCO_3 溶液中存在如下化学平衡:
 $2\text{HCO}_3^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 。沸水浴 (373K) 情况下,此反应的化学平衡常数是多少? NaHCO_3 最大分解率是多少?

(1) 反应自由能

忽略焓变和熵变受温度的影响。 $\Delta_r G_m^\ominus(373\text{K}) = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = 27.50\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 373\text{K} \times 44.4\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times 10^{-3} \text{kJ}\cdot\text{J}^{-1} = 10.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(2) 化学平衡常数

根据 $\Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT\ln K^\ominus$, 得 $10.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 373\text{K} \times 10^{-3} \text{kJ}\cdot\text{J}^{-1} \times \ln K^\ominus$, 解得 $K^\ominus(373\text{K}) = 3.0 \times 10^{-2}$ 。

(3) NaHCO_3 最大分解率

设 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaHCO_3 溶液分解了 $x \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 空气中 CO_2 体积分数约为 0.03%。根据 $K^\ominus =$

$$\frac{p(\text{CO}_2)/p^\ominus \cdot c(\text{CO}_3^{2-})}{c^2(\text{HCO}_3^-)}, \text{得 } 3.0 \times 10^{-2} = \frac{0.0003 \times x/2}{(1-x)^2},$$

解得 $x=0.932$, 最大分解率为 93.2%。

理论计算得出:沸水浴情况下 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液中 NaHCO_3 的最大分解率为 93.2%; 室温敞口放置情况下最大分解率为 80.3%。因此初始 NaHCO_3 溶液浓度相同情况下,环境温度升高,溶液中 NaHCO_3 的最大分解率增大。

沸水浴 3h, $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液中 NaHCO_3 的分解率只有 61%, 这与理论计算的最大分解率 93.2% 相差还很大。因此继续沸水浴较长时间,才能达到最大分解率。

4 结束语

室温敞口放置情况下溶液中 NaHCO_3 分解缓慢, $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液中 NaHCO_3 的最大分解率约为 84%; 室温密封放置且容器内不预留空气情况下,溶液中 NaHCO_3 不分解。因此为防止溶液中 NaHCO_3 分解变质,保存 NaHCO_3 溶液时容器必须密封且尽可能盛满溶液。

沸水浴情况下溶液中 NaHCO_3 分解较慢,且 NaHCO_3 分解不完全,除去 Na_2CO_3 溶液中的 NaHCO_3 不宜采用加热方法。

参 考 文 献

- [1] 王文林. 化学教学, 2006(9): 62
- [2] 陈越峰, 吴文中. 中学化学教学参考, 2017(6): 42-45
- [3] 陈志伟, 吴文中. 中学化学教学参考, 2017(7): 50-52
- [4] 吴文中. 中学化学教学参考, 2019(5): 40-43
- [5] 傅献彩等. 物理化学(上册). 5版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 483-497
- [6] 华中师范大学等. 分析化学(上册). 4版. 北京: 高等教育出版社, 2011: 173

Study on the Stability of Sodium Bicarbonate Solution

WU Qiang¹ JIN Li-Xin² TANG Yu³ CAI Yi¹

(1. Ouhai No.1 Senior high school, Wenzhou 325060, China; 2. Jinhua Foreign Language School, Jinhua 321015, China;

3. College of Chemistry & Materials Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325035, China)

Abstract A standard curve of solution pH and sodium bicarbonate decomposition rate was plotted. The decomposition rate of sodium hydrogen carbonate in the case of a sodium hydrogencarbonate solution at room temperature and in the boiling water bath was measured. It is pointed out that the container for the sodium bicarbonate solution should be filled as much as possible and must be sealed when it is stored; the sodium carbonate solution which is removed of the sodium bicarbonate is not suitable for heating.

Keywords Sodium bicarbonate solution; Sodium carbonate; Stability; Decomposition rate

碳酸氢钠溶液中微粒浓度大小的研究

伍 强

(瓯海区第一高级中学 浙江温州 325060)

摘要:对碳酸氢钠溶液中微粒浓度作了定性分析,发现了碳酸氢钠溶液浓度的3个临界点,预测溶液中微粒浓度大小顺序。通过定量计算求得碳酸氢钠3个临界点的溶液浓度,3个临界点将碳酸氢钠溶液浓度分成4个范围,得出在每个浓度范围内相应的微粒浓度大小顺序。

关键词:碳酸氢钠溶液 临界点 微粒浓度大小

DOI: 10.13884/j.1003-3807hxjy.20140700133

对 NaHCO_3 溶液中离子浓度大小排序,只通过定性分析,得出溶液中离子浓度大小顺序为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{CO}_3^{2-})$ 的结论^[1,2]。事实上,随着 NaHCO_3 溶液浓度从浓至稀变化,溶液中微粒浓度大小顺序也随之变化。为此通过定性分析和定量计算对 NaHCO_3 溶液中微粒浓度大小进行了研究。

1 定性分析

NaHCO_3 溶液中有如下平衡: HCO_3^- 的水解平衡 $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$; HCO_3^- 的电离平衡 $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$; 水的电离平衡 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 。

在通常浓度 NaHCO_3 溶液中, HCO_3^- 的水解与电离是相互促进的。 HCO_3^- 水解生成的 OH^- 和 HCO_3^- 电离出的 H^+ 发生中和反应, HCO_3^- 水解和电离的平衡均正向移动,故 $c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{OH}^-)$, $c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{H}^+)$ 。另外,有质子守恒关系 $c(\text{H}^+) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c(\text{OH}^-) + c(\text{CO}_3^{2-})$,溶液显碱性, $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$,则 $c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{CO}_3^{2-})$ 。由此得出溶液中微粒浓度大小为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{CO}_3^{2-})$ 、 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ 的顺序,至于 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 与 $c(\text{OH}^-)$ 的大小关系,在较浓溶液中 $c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-)$;在较稀溶液中 $c(\text{OH}^-) > c(\text{CO}_3^{2-})$,当 $c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{OH}^-)$ 时,此时溶液的浓度称之为 NaHCO_3 第1临界点的溶液浓度。

当 NaHCO_3 溶液浓度小于第1临界点时,溶液中微粒浓度大小顺序为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{OH}^-) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{H}^+)$,当溶液浓度再稀时将出现 $c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c(\text{OH}^-)$, $c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{H}^+)$,此时溶液的浓度称之为 NaHCO_3 第2临界点的溶液浓度。

当 NaHCO_3 溶液浓度小于第2临界点时,溶液中微粒浓度大小顺序为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{H}^+) > c(\text{CO}_3^{2-})$,当溶液浓度再稀时将出现 $c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c(\text{H}^+)$,此时溶液的浓度称之为 NaHCO_3 第3临界点的溶液浓度。

2 临界点的定量计算

25℃碳酸 $K_{a1} = 4.30 \times 10^{-7}$ 、 $K_{a2} = 5.61 \times 10^{-11}$ ^[3]。在定量计算中有如下4个基本关系式。

$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ 平衡得:

$$c(\text{H}_2\text{CO}_3) = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HCO}_3^-) / K_{a1} \quad (1)$$

$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$ 平衡得:

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = K_{a2} \cdot c(\text{HCO}_3^-) / c(\text{H}^+) \quad (2)$$

$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 平衡得:

$$c(\text{OH}^-) = K_w / c(\text{H}^+) \quad (3)$$

由(1)(2)(3)式和质子守恒关系得:

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{K_{a1} [c(\text{HCO}_3^-)gK_{a2} + K_w]}{c(\text{HCO}_3^-) + K_{a1}}} \quad (4)^{[4]}$$

2.1 碳酸氢钠第1临界点的溶液浓度

第1临界点的条件是 $c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{OH}^-)$ 。由(2)式与(3)式右边相等得: $K_{a2} \cdot c(\text{HCO}_3^-) / c(\text{H}^+) = K_w / c(\text{H}^+)$,则 $c(\text{HCO}_3^-) = K_w / K_{a2} = 10^{-14} / (5.61 \times 10^{-11}) = 1.783 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,代入(4)式得: $c(\text{H}^+) =$

$$\sqrt{\frac{4.30 \times 10^{-7} [1.783 \times 10^{-4} \times 5.61 \times 10^{-11} + 10^{-14}]}{1.783 \times 10^{-4} + 4.3 \times 10^{-7}}} =$$

$6.937 \times 10^{-9} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。以 $c(\text{HCO}_3^-) = 1.783 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $c(\text{H}^+) = 6.937 \times 10^{-9} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 代入(1)(2)式得: $c(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6.937 \times 10^{-9} \times 1.783 \times 10^{-4} / (4.30 \times 10^{-7}) = 2.876 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{CO}_3^{2-}) = 5.61 \times 10^{-11} \times 1.783 \times 10^{-4} / (6.937 \times 10^{-9}) = 1.442 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

因此 NaHCO_3 溶液浓度 $c(\text{NaHCO}_3) = c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{H}_2\text{CO}_3) + c(\text{CO}_3^{2-}) = 1.83 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.2 碳酸氢钠第2临界点的溶液浓度

第2临界点的条件是 $c(\text{H}_2\text{CO}_3)=c(\text{OH}^-)$ ，有质子守恒关系，则 $c(\text{CO}_3^{2-})=c(\text{H}^+)$ 。由(1)与(2)式两边相乘得： $c(\text{H}_2\text{CO}_3)\times c(\text{CO}_3^{2-})=[c(\text{H}^+)\cdot c(\text{HCO}_3^-)/K_{a1}]\times [K_{a2}\cdot c(\text{HCO}_3^-)/c(\text{H}^+)]$ ，化简得： $K_w=$

$$c^2(\text{HCO}_3^-)K_{a2}/K_{a1}, \text{ 则 } c(\text{HCO}_3^-)=\sqrt{\frac{K_{a1}K_w}{K_{a2}}} \\ =\sqrt{\frac{4.3\times 10^{-7}\times 10^{-14}}{5.61\times 10^{-11}}}=8.754\times 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}.$$

类似第1临界点计算，求得 NaHCO_3 溶液浓度 $c(\text{NaHCO}_3)=9.23\times 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.3 碳酸氢钠第3临界点的溶液浓度

第3临界点的条件是 $c(\text{H}_2\text{CO}_3)=c(\text{H}^+)$ 。由(1)式得： $c(\text{HCO}_3^-)=K_{a1}=4.30\times 10^{-7}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。类似第1临界点计算，求得 NaHCO_3 溶液浓度 $c(\text{NaHCO}_3)=5.01\times 10^{-7}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

3 不同浓度的碳酸氢钠溶液中微粒浓度

以平衡时 HCO_3^- 浓度代入以上(4)(3)(2)(1)式，可求得 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 、 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 、 $c(\text{H}_2\text{CO}_3)$ 的准确值，进一步求得 NaHCO_3 溶液浓度，得到几组数据，见表1。

表1 25℃不同浓度的碳酸氢钠溶液中微粒浓度($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

Table 1 Particulate concentrations in sodium bicarbonate solutions with different concentration at 25℃($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

		第1临界点		第2临界点		第3临界点	
$c(\text{NaHCO}_3)$	1.02×10^{-1}	1.83×10^{-4}	1.05×10^{-5}	9.23×10^{-6}	1.13×10^{-6}	5.01×10^{-7}	2.38×10^{-7}
$c(\text{HCO}_3^-)$	1.00×10^{-1}	1.78×10^{-4}	1.00×10^{-5}	8.75×10^{-6}	1.00×10^{-6}	4.30×10^{-7}	2.00×10^{-7}
$c(\text{H}^+)$	4.92×10^{-9}	6.94×10^{-9}	2.09×10^{-8}	2.22×10^{-8}	5.50×10^{-8}	7.08×10^{-8}	8.26×10^{-8}
$c(\text{OH}^-)$	2.03×10^{-6}	1.44×10^{-6}	4.78×10^{-7}	4.51×10^{-7}	1.82×10^{-7}	1.41×10^{-7}	1.21×10^{-7}
$c(\text{CO}_3^{2-})$	1.140×10^{-3}	1.44×10^{-6}	2.68×10^{-8}	2.22×10^{-8}	1.02×10^{-9}	3.41×10^{-10}	1.36×10^{-10}
$c(\text{H}_2\text{CO}_3)$	1.144×10^{-3}	2.88×10^{-6}	4.86×10^{-7}	4.51×10^{-7}	1.28×10^{-7}	7.08×10^{-8}	3.84×10^{-8}

结论：由以上定性分析预测、临界点的定量计算和不同浓度的 NaHCO_3 溶液中微粒浓度的定

量计算，得出溶液中微粒浓度大小顺序，见表2。对 NaHCO_3 溶液中微粒浓度作了定性分析，

表2 25℃不同浓度的碳酸氢钠溶液中微粒浓度大小顺序

Table 2 Order of particulate concentrations in sodium bicarbonate solutions with different concentrations at 25℃

NaHCO_3 溶液浓度	微粒浓度大小顺序
大于第1临界点	$c(\text{Na}^+)>c(\text{HCO}_3^-)>c(\text{H}_2\text{CO}_3)>c(\text{CO}_3^{2-})>c(\text{OH}^-)>c(\text{H}^+)$
等于第1临界点， $1.83\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c(\text{Na}^+)>c(\text{HCO}_3^-)>c(\text{H}_2\text{CO}_3)>c(\text{CO}_3^{2-})=c(\text{OH}^-)>c(\text{H}^+)$
小于第1临界点，大于第2临界点	$c(\text{Na}^+)>c(\text{HCO}_3^-)>c(\text{H}_2\text{CO}_3)>c(\text{OH}^-)>c(\text{CO}_3^{2-})>c(\text{H}^+)$
等于第2临界点， $9.23\times 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c(\text{Na}^+)>c(\text{HCO}_3^-)>c(\text{H}_2\text{CO}_3)=c(\text{OH}^-)>c(\text{CO}_3^{2-})=c(\text{H}^+)$
小于第2临界点，大于第3临界点	$c(\text{Na}^+)>c(\text{HCO}_3^-)>c(\text{OH}^-)>c(\text{H}_2\text{CO}_3)>c(\text{H}^+)>c(\text{CO}_3^{2-})$
等于第3临界点， $5.01\times 10^{-7}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$c(\text{Na}^+)>c(\text{HCO}_3^-)>c(\text{OH}^-)>c(\text{H}_2\text{CO}_3)=c(\text{H}^+)>c(\text{CO}_3^{2-})$
小于第3临界点	$c(\text{Na}^+)>c(\text{HCO}_3^-)>c(\text{OH}^-)>c(\text{H}^+)>c(\text{H}_2\text{CO}_3)>c(\text{CO}_3^{2-})$
	当溶液浓度再稀时将出现 $c(\text{OH}^-)\geq c(\text{HCO}_3^-)$ ，不作研究。

发现了 NaHCO_3 溶液浓度的3个临界点，3个临界点将 NaHCO_3 溶液浓度分成4个范围，在每个浓度范围内有相应的微粒浓度大小顺序。在以上研究的基础上，再来剖析 NaHCO_3 溶液中微粒浓度大小排序的疑点。

很多中学化学教师（包括文献[1-2]作者）在定性分析 NaHCO_3 溶液中离子浓度大小时往往忽

略 HCO_3^- 水解与电离是相互促进的，而作如下分析：因 HCO_3^- 水解程度大于电离程度，溶液显碱性，则 $c(\text{OH}^-)>c(\text{H}^+)$ ，又因 HCO_3^- 电离出 H^+ 和 CO_3^{2-} ， H_2O 也电离出 H^+ ，则 $c(\text{H}^+)>c(\text{CO}_3^{2-})$ ，由此得出溶液中离子浓度大小顺序为 $c(\text{Na}^+)>c(\text{HCO}_3^-)>c(\text{OH}^-)>c(\text{H}^+)>c(\text{CO}_3^{2-})$ 的结论。事实上只有当 NaHCO_3 溶液浓度小于第2临界点的溶

液浓度 ($9.23 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 时才有这种离子浓度大小的顺序。也有教师对 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ 溶液中离子浓度进行定量计算, 得出溶液中离子浓度大小顺序为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ 的结论^[5]。事实上当 NaHCO_3 溶液浓度大于第1临界点的溶液浓度 ($1.83 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 时, 如果用正确的定性分析方法 (本文的定性分析部分) 就可得出溶液中离子浓度大小顺序为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ 的结论。

经过研究, 进一步发现水溶液呈碱性的二元弱酸酸式盐溶液中微粒浓度大小排序有相似之处, 微粒浓度大小排序都与电解质溶液浓度有关, 都有类似的3个临界点。 NaHCO_3 、 NaHS 都是二元弱酸的酸式盐且水溶液呈碱性, 现用同样的方法计算 NaHS 的3个临界点的溶液浓度, (25°C 硫化氢 $K_{a1}=9.1 \times 10^{-8}$ 、 $K_{a2}=1.1 \times 10^{-12}$)^[3]。

先求得3个临界点 HS^- 微粒浓度: 第1临界点 $c(\text{HS}^-) = K_w/K_{a2} = 10^{-14}/(1.1 \times 10^{-12}) = 9.091 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 第2临界点 $c(\text{HS}^-) = \sqrt{\frac{K_{a1}K_w}{K_{a2}}} = \sqrt{\frac{9.1 \times 10^{-8} \times 10^{-14}}{1.1 \times 10^{-12}}} = 2.876 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 第3临界点 $c(\text{HS}^-) = K_{a1} = 9.1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。再以各临界点的 $c(\text{HS}^-)$ 代入 $c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{K_{a1}[c(\text{HS}^-)K_{a2} + K_w]}{c(\text{HS}^-) + K_{a1}}}$ 算式, 求得3个临界点 $c(\text{H}^+)$ 。再以各临界点的 $c(\text{HS}^-)$ 、 $c(\text{H}^+)$ 代入 $c(\text{OH}^-) = K_w/c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{S}^{2-}) = K_{a2} \cdot c(\text{HS}^-)/c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{H}_2\text{S}) = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HS}^-)/K_{a1}$ 的算式, 求得3个临界点的 $c(\text{OH}^-)$ 、 $c(\text{S}^{2-})$ 、 $c(\text{H}_2\text{S})$, 再由算式 $c(\text{NaHS}) = c(\text{HS}^-) + c(\text{S}^{2-}) + c(\text{H}_2\text{S})$, 进一步求得 NaHS 的3个临界点的溶液浓度, 结果见表3。

表3 25℃硫化氢钠溶液中3个临界点的微粒浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Table 3 Particulate concentrations in sodium bisulfide solution at the three critical points at 25°C ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

$c(\text{NaHS})$	第1临界点 9.16×10^{-3}	第2临界点 3.06×10^{-5}	第3临界点 1.62×10^{-7}
$c(\text{HS}^-)$	9.09×10^{-3}	2.88×10^{-5}	9.1×10^{-8}
$c(\text{H}^+)$	4.47×10^{-10}	5.62×10^{-9}	7.07×10^{-8}
$c(\text{OH}^-)$	2.24×10^{-5}	1.78×10^{-6}	1.41×10^{-7}
$c(\text{S}^{2-})$	2.24×10^{-5}	5.62×10^{-9}	1.42×10^{-12}
$c(\text{H}_2\text{S})$	4.47×10^{-5}	1.78×10^{-6}	7.07×10^{-8}

微粒浓度大小排序有不同之处。对于 NaHS 溶液, 第2临界点 $c(\text{HS}^-) > c(\text{OH}^-)$, 第3临界点 $c(\text{OH}^-) > c(\text{HS}^-)$, 因此在第2临界点与第3临界点之间就出现 $c(\text{OH}^-) \geq c(\text{HS}^-)$, 微粒浓度大小排序更加复杂。需要指出, 对于极低浓度 NaHCO_3 和 NaHS 的溶液, 用电离平衡常数计算溶液中微粒的浓度是否符合实际有待于进一步证实。

参 考 文 献

[1] 刘树领. 化学教学, 2013(6): 74
 [2] 许文. 化学教学, 2013(9): 72
 [3] 王祖浩. 化学反应原理. 第4版. 南京: 江苏教育出版社, 2009: 100
 [4] 华中师范大学等. 分析化学(上册). 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2011: 155-156
 [5] 姜广勇. 化学教学, 2014(4): 72-73

摘录于《化学教育》2016年第9期(5月)70~72页

Study on Particulate Concentrations in Sodium Bicarbonate Solution
 WU Qiang

(Ouhai No.1 Senior High School, Wenzhou, 325060 China)

Abstract This paper qualitatively analyzed particulate concentrations in sodium bicarbonate solution, three critical points were found and the order of particulate concentration was predicted. The particulate concentrations at three critical points were defined by quantitative analysis. The whole concentration range was divided into four parts by three critical points, and the particulate concentrations were ranked in every range.

Keywords sodium bicarbonate solution; critical point; particulate concentration

二元弱酸酸式盐溶液中微粒浓度大小的比较

伍强, 蔡益, 吴晓华

(瓯海区第一高级中学, 浙江 温州 325060)

摘要: 简述了二元弱酸酸式盐溶液中微粒浓度大小的定性分析方法, 可知二元弱酸酸式盐均有 3 个临界点。推导得出二元弱酸酸式盐 3 个临界点微粒浓度的计算通式, 认为临界点是二元弱酸酸式盐固有的属性。简述了二元弱酸酸式盐溶液从浓至稀时微粒浓度大小排序变化的规律, 指出分析微粒浓度大小时必须说明溶液浓度。在常见二元弱酸酸式盐溶液浓度不是很小 (或者大于 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 的情况下, 离子浓度大小排序问题用弱酸根离子的电离与水解相互促进的定性分析就可以解决, 这对中学化学教学具有一定指导意义。

关键词: 二元弱酸酸式盐; 亚硫酸氢钠; 碳酸氢钠; 草酸氢钠; 微粒浓度大小

文章编号: 1005-6629(2017)1-0075-04

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

二元弱酸酸式盐 (NaHA) 溶液中微粒浓度大小排序, 常用定量计算方法解决。 NaHA 溶液中有 5 种未知浓度的微粒: HA^- 、 H_2A 、 A^{2-} 、 OH^- 、 H^+ , 有 5 个关系式: HA^- 的电离平衡、 HA^- 的水解平衡、水的电离平衡、物料守恒、电荷守恒 (或质子守恒)。有研究者列出 5 元方程组, 借助计算机辅助计算, 计算了不同浓度的 NaHA 溶液中各微粒的浓度^[1,2]。借助计算机辅助计算固然可以解决微粒浓度大小的排序问题, 但让人感觉排序问题深不可测, 更谈不上让高中学生掌握 NaHA 溶液中微粒浓度大小的排序。为揭开 NaHA 溶液从浓至稀时微粒浓度大小排序变化的规律, 解决中学化学教学中关于 NaHA 溶液中微粒浓度大小排序的疑难问题, 笔者作了如下研究。

常见二元弱酸酸式盐 (NaHSO_3 、 NaHC_2O_4 、 NaHCO_3 、 NaHS) 的酸根 (HA^-) 其电离平衡常数和水解平衡常数均大于水的离子积常数, 在 NaHA 溶液浓度较大时, HA^- 的电离与水解明显地相互促进, 因此 $c(\text{H}_2\text{A})$ 、 $c(\text{A}^{2-})$ 总是大于 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 。随着 NaHA 溶液浓度逐渐减小, 最终出现 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 大于 $c(\text{H}_2\text{A})$ 、 $c(\text{A}^{2-})$ 的情况。在 NaHA 溶液浓度逐渐减小过程中微粒浓度大小关系会出现转折点, 称此转折点为临界点。 NaHA 溶液有呈酸性的和呈碱性的两种, 溶液中微粒浓度大小排序问题既有

相似之处又有不同之处。

1 水溶液呈酸性的二元弱酸酸式盐临界点微粒浓度及微粒浓度大小排序

NaHSO_3 、 NaHC_2O_4 都是二元弱酸酸式盐且水溶液呈酸性, 现以 NaHSO_3 为例作如下探讨。

1.1 定性分析

在 NaHSO_3 溶液中, HSO_3^- 电离出 SO_3^{2-} 和 H^+ , HSO_3^- 水解生成 H_2SO_3 和 OH^- , H^+ 和 OH^- 反应生成 H_2O , HSO_3^- 的电离与水解相互促进, 故 $c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{H}^+)$, $c(\text{H}_2\text{SO}_3) > c(\text{OH}^-)$; 由于 HSO_3^- 电离程度大于水解程度, 故 $c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{H}_2\text{SO}_3)$, $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, 由此得出溶液中微粒浓度大小为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{H}_2\text{SO}_3)$ 、 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 的顺序。至于 $c(\text{H}_2\text{SO}_3)$ 与 $c(\text{H}^+)$ 的大小关系, 在 NaHSO_3 溶液浓度相对较大时 $c(\text{H}_2\text{SO}_3) > c(\text{H}^+)$, 相对较小时 $c(\text{H}^+) > c(\text{H}_2\text{SO}_3)$, 当 $c(\text{H}_2\text{SO}_3) = c(\text{H}^+)$ 时, 此时溶液浓度称之为 NaHSO_3 第 1 临界点的溶液浓度。

当 NaHSO_3 溶液浓度小于第 1 临界点时, 溶液中微粒浓度大小顺序为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{H}^+) > c(\text{H}_2\text{SO}_3) > c(\text{OH}^-)$, 当溶液浓度再减小时将出现 $c(\text{SO}_3^{2-}) = c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{H}_2\text{SO}_3) = c(\text{OH}^-)$, 此时溶液浓度称之为 NaHSO_3 第 2 临界点的溶液浓度。

当 NaHSO_3 溶液浓度小于第 2 临界点时, 溶液中微粒浓度大小顺序为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HSO}_3^-)$

$>c(H^+) > c(SO_3^{2-}) > c(OH^-) > c(H_2SO_3)$, 当溶液浓度再减小时将出现 $c(SO_3^{2-}) = c(OH^-)$, 此时溶液浓度称之为 $NaHSO_3$ 第 3 临界点的溶液浓度。

1.2 临界点微粒浓度的定量计算

在定量计算微粒浓度时有如下 4 个基本关系式:

$HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H^+$ 平衡得:

$$c(SO_3^{2-}) = K_{a2} \cdot c(HSO_3^-) / c(H^+) \quad (1) \text{式}$$

$HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3 + OH^-$ 平衡得:

$$c(H_2SO_3) = c(H^+) \cdot c(HSO_3^-) / K_{a1} \quad (2) \text{式}$$

$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ 平衡得:

$$c(OH^-) = K_w / c(H^+) \quad (3) \text{式}$$

由(1)(2)(3)式和质子守恒关系得:

$$c(H^+) = \frac{K_{a1}[c(HSO_3^-) + K_{a2} + K_w]}{c(HSO_3^-) + K_{a1}} \quad (4) \text{式}^{[3]}$$

1.2.1 $NaHSO_3$ 第 1 临界点的微粒浓度

第 1 临界点的条件是 $c(H_2SO_3) = c(H^+)$, 由(2)式得: $c(HSO_3^-) = K_{a1}$ 。以 $c(HSO_3^-) = K_{a1}$ 分别代入(4)(1)式得: $c(H^+) = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2} + K_w}{2}}$, $c(SO_3^{2-}) = K_{a1}K_{a2} / c(H^+)$ 。

1.2.2 $NaHSO_3$ 第 2 临界点的微粒浓度

第 2 临界点的条件是 $c(SO_3^{2-}) = c(H^+)$ 、 $c(H_2SO_3) = c(OH^-)$, 由(1)式与(2)式两边相乘得: $c(SO_3^{2-}) \times c(H_2SO_3) = [K_{a2} \cdot c(HSO_3^-) / c(H^+)] \times [c(H^+) \cdot c(HSO_3^-) / K_{a1}]$, 化简得: $K_w = c^2(HSO_3^-) K_{a2} / K_{a1}$, 则 $c(HSO_3^-) = \sqrt{\frac{K_{a1}K_w}{K_{a2}}}$ 。以 $c(HSO_3^-) = \sqrt{\frac{K_{a1}K_w}{K_{a2}}}$ 代入(4)式得: $c(H^+) = \sqrt[4]{K_{a1}K_{a2}K_w}$ 。也可将 $(SO_3^{2-}) = c(H^+)$ 、 $c(HSO_3^-) = \sqrt{\frac{K_{a1}K_w}{K_{a2}}}$ 代入(1)式得 $c(H^+) = \sqrt[4]{K_{a1}K_{a2}K_w}$ 。

1.2.3 $NaHSO_3$ 第 3 临界点的微粒浓度

第 3 临界点的条件是 $c(SO_3^{2-}) = c(OH^-)$, 则(1)式与(3)式右边相等得: $K_{a2} \cdot c(HSO_3^-) / c(H^+) = K_w / c(H^+)$, 则 $c(HSO_3^-) = K_w / K_{a2}$ 。以 $c(HSO_3^-) = K_w / K_{a2}$ 分别代入(4)(2)式得: $c(H^+) =$

$$\sqrt{\frac{2K_{a1}K_{a2}K_w}{K_{a1}K_{a2} + K_w}}, \quad c(H_2SO_3) = c(H^+) \cdot K_w / (K_{a1}K_{a2})。$$

由以上推导得出 $NaHSO_3$ 的 3 个临界点微粒浓度的计算式, 见表 1。

表 1 $NaHSO_3$ 的 3 个临界点微粒浓度的计算式($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

微粒浓度	第 1 临界点	第 2 临界点	第 3 临界点
$c(HSO_3^-)$	K_{a1}	$\sqrt{\frac{K_{a1}K_w}{K_{a2}}}$	K_w / K_{a2}
$c(H^+)$	$\sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2} + K_w}{2}}$	$\sqrt[4]{K_{a1}K_{a2}K_w}$	$\sqrt{\frac{2K_{a1}K_{a2}K_w}{K_{a1}K_{a2} + K_w}}$
$c(OH^-)$	$K_w / c(H^+)$	$K_w / c(H^+)$	$K_w / c(H^+)$
$c(SO_3^{2-})$	$K_{a1}K_{a2} / c(H^+)$	$c(H^+)$	$K_w / c(H^+)$
$c(H_2SO_3)$	$c(H^+)$	$K_w / c(H^+)$	$c(H^+) \cdot K_w / (K_{a1}K_{a2})$

各临界点微粒浓度只与酸的电离常数、水的离子积常数有关, 因此临界点是二元弱酸酸式盐固有的属性, 表 1 中计算式也是计算二元弱酸酸式盐溶液中微粒浓度的通式。

1.3 $NaHSO_3$ 的 3 个临界点溶液浓度、微粒浓度以及微粒浓度大小排序

25℃亚硫酸 $K_{a1} = 1.54 \times 10^{-2}$ 、 $K_{a2} = 1.02 \times 10^{-7}$ [4], 代入表 1 求得 $NaHSO_3$ 的 3 个临界点的微粒浓度, 再由 $c(NaHSO_3) = c(HSO_3^-) + c(SO_3^{2-}) + c(H_2SO_3)$ 的物料关系求得 $NaHSO_3$ 的 3 个临界点的溶液浓度, 见表 2。

表 2 25℃ $NaHSO_3$ 的 3 个临界点溶液浓度和微粒浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

$c(NaHSO_3)$	第 1 临界点 1.55×10^{-2}	第 2 临界点 4.09×10^{-5}	第 3 临界点 1.69×10^{-7}
$c(HSO_3^-)$	1.54×10^{-2}	3.89×10^{-5}	9.80×10^{-8}
$c(H^+)$	2.80×10^{-5}	1.99×10^{-6}	1.41×10^{-7}
$c(OH^-)$	3.57×10^{-10}	5.02×10^{-9}	7.07×10^{-8}
$c(SO_3^{2-})$	5.61×10^{-5}	1.99×10^{-6}	7.07×10^{-8}
$c(H_2SO_3)$	2.80×10^{-5}	5.02×10^{-9}	9.00×10^{-13}

第 2 临界点 $c(HSO_3^-) > c(H^+)$; 第 3 临界点 $c(H^+) > c(HSO_3^-)$, 因此在第 2 临界点与第 3 临界点之间就出现 $c(H^+) \geq c(HSO_3^-)$ 。由定性分析预测和临界点的定量计算, 得出不同浓度的 $NaHSO_3$ 溶液中微粒浓度大小顺序, 见表 3。

表3 25℃不同浓度的NaHSO₃溶液中微粒浓度大小顺序

NaHSO ₃ 溶液浓度	微粒浓度大小顺序
大于第1临界点	$c(\text{Na}^+) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{H}_2\text{SO}_3) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
等于第1临界点, $1.55 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c(\text{Na}^+) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{H}_2\text{SO}_3) = c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
小于第1临界点, 大于第2临界点	$c(\text{Na}^+) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{H}^+) > c(\text{H}_2\text{SO}_3) > c(\text{OH}^-)$
等于第2临界点, $4.09 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c(\text{Na}^+) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{SO}_3^{2-}) = c(\text{H}^+) > c(\text{H}_2\text{SO}_3) = c(\text{OH}^-)$
小于第2临界点	$c(\text{Na}^+) > c(\text{HSO}_3^-) > c(\text{H}^+) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-) > c(\text{H}_2\text{SO}_3)$
	当溶液浓度再减小时将出现 $c(\text{H}^+) \geq c(\text{HSO}_3^-)$, 不作研究。

二元弱酸酸式盐溶液从浓至稀变化时, 微粒浓度大小排序也随之变化, 因此分析微粒浓度大小时必须说明溶液浓度。在中学化学教学时, 常常分析溶液浓度不是很小时微粒浓度大小的排序, 因此对溶液浓度大于第1临界点溶液浓度时作如下探讨。

1.4 水溶液呈酸性的二元弱酸酸式盐第1临界点溶液浓度和微粒浓度

25℃草酸 $K_{a1}=5.90 \times 10^{-2}$ 、 $K_{a2}=6.40 \times 10^{-5}$ ^[5], 代入表1中第1临界点的微粒浓度计算式, 求得NaHC₂O₄溶液中微粒浓度, 再由物料关系求得第1临界点的溶液浓度。见表4。

表4 25℃水溶液呈酸性的NaHA第1临界点溶液浓度和微粒浓度(mol·L⁻¹)

NaHA 溶液浓度	$c(\text{HA}^-)$	$c(\text{A}^{2-})$	$c(\text{H}_2\text{A})$	$c(\text{H}^+)$	$c(\text{OH}^-)$
$c(\text{NaHSO}_3)$ 1.55×10^{-2}	1.54×10^{-2}	5.61×10^{-5}	2.80×10^{-5}	2.80×10^{-5}	3.57×10^{-10}
$c(\text{NaHC}_2\text{O}_4)$ 6.31×10^{-2}	5.90×10^{-2}	2.75×10^{-3}	1.37×10^{-3}	1.37×10^{-3}	7.28×10^{-12}

结论: 对水溶液呈酸性的常见二元弱酸酸式盐, 当溶液浓度大于第1临界点时, 溶液中微粒浓度大小为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HA}^-) > c(\text{A}^{2-}) > c(\text{H}_2\text{A}) > c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 。

2 水溶液呈碱性的二元弱酸酸式盐临界点微粒浓度及微粒浓度大小排序

NaHCO₃、NaHS都是二元弱酸酸式盐且水溶液呈碱性, 现以NaHCO₃为例作如下探讨。

2.1 定性分析

在NaHCO₃溶液中, HCO₃⁻水解生成H₂CO₃和OH⁻, HCO₃⁻电离出CO₃²⁻和H⁺, OH⁻和H⁺反应生成H₂O, HCO₃⁻水解与电离相互促进, 故 $c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{OH}^-)$, $c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{H}^+)$; 由于

HCO₃⁻的水解程度大于电离程度, 故 $c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{CO}_3^{2-})$, $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$, 由此得出溶液中微粒浓度大小为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HCO}_3^-) > c(\text{H}_2\text{CO}_3) > c(\text{CO}_3^{2-})$ 、 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ 的顺序。至于 $c(\text{CO}_3^{2-})$ 与 $c(\text{OH}^-)$ 大小关系, 在NaHCO₃溶液浓度相对较大时 $c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^-)$, 相对较小时 $c(\text{OH}^-) > c(\text{CO}_3^{2-})$, 当 $c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{OH}^-)$ 时, 此时NaHCO₃溶液的浓度称之为NaHCO₃第1临界点的溶液浓度^[6]。

2.2 临界点微粒浓度的定量计算

NaHCO₃第1临界点的条件是 $c(\text{CO}_3^{2-}) = c(\text{OH}^-)$, NaHSO₃第3临界点条件是 $c(\text{SO}_3^{2-}) = c(\text{OH}^-)$, 因此NaHCO₃第1临界点微粒浓度计算式与NaHSO₃第3临界点相同。

2.3 水溶液呈碱性的二元弱酸酸式盐第1临界点溶液浓度和微粒浓度

25℃碳酸 $K_{a1}=4.30 \times 10^{-7}$ 、 $K_{a2}=5.61 \times 10^{-11}$ ^[7]; 25℃硫化氢 $K_{a1}=9.10 \times 10^{-8}$ 、 $K_{a2}=1.10 \times 10^{-12}$ ^[8], 代入表1中第3临界点的微粒浓度计算式, 求得第3临界点的微粒浓度实为NaHCO₃或NaHS第1临界点的微粒浓度, 再由物料关系求得溶液浓度, 见表5。

表5 25℃水溶液呈碱性的NaHA第1临界点溶液浓度和微粒浓度(mol·L⁻¹)

NaHA 溶液浓度	$c(\text{HA}^-)$	$c(\text{H}_2\text{A})$	$c(\text{A}^{2-})$	$c(\text{OH}^-)$	$c(\text{H}^+)$
$c(\text{NaHCO}_3)$ 1.83×10^{-4}	1.78×10^{-4}	2.88×10^{-6}	1.44×10^{-6}	1.44×10^{-6}	6.94×10^{-9}
$c(\text{NaHS})$ 9.16×10^{-3}	9.09×10^{-3}	4.47×10^{-5}	2.24×10^{-5}	2.24×10^{-5}	4.47×10^{-10}

结论: 对水溶液呈碱性的常见二元弱酸酸式盐, 当溶液浓度大于第1临界点时, 溶液中微粒浓度大小为 $c(\text{Na}^+) > c(\text{HA}^-) > c(\text{H}_2\text{A}) >$

$c(A^{2-}) > c(OH^{-}) > c(H^{+})$ 。

3 定性分析二元弱酸酸式盐溶液中离子浓度大小时需注意的事项

在常见二元弱酸酸式盐溶液浓度不是很小（或 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ）的情况下，常见错误的离子浓度大小排序有： $c(\text{Na}^{+}) > c(\text{HSO}_3^{-}) > c(\text{H}^{+}) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^{-})$ ^[9-10]、 $c(\text{Na}^{+}) > c(\text{HC}_2\text{O}_4^{-}) > c(\text{H}^{+}) > c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) > c(\text{OH}^{-})$ ^[11]、 $c(\text{Na}^{+}) > c(\text{HCO}_3^{-}) > c(\text{OH}^{-}) > c(\text{H}^{+}) > c(\text{CO}_3^{2-})$ ^[12-13]、 $c(\text{Na}^{+}) > c(\text{HS}^{-}) > c(\text{OH}^{-}) > c(\text{H}^{+}) > c(\text{S}^{2-})$ ^[14]，以上错误排序是以三个化学平衡互不影响的定性分析方法来分析离子浓度大小的。如对 NaHSO_3 溶液中离子浓度大小排序作如下分析： HSO_3^{-} 的电离大于水解，则 $c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^{-})$ 、 $c(\text{H}^{+}) > c(\text{OH}^{-})$ ，又 HSO_3^{-} 电离出 SO_3^{2-} 和 H^{+} ，水也电离出 H^{+} ，则 $c(\text{H}^{+}) > c(\text{SO}_3^{2-})$ ，故 $c(\text{H}^{+}) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^{-})$ 。

在常见二元弱酸酸式盐溶液浓度不是很小（或者大于 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ）的情况下，离子浓度大小排序问题用弱酸根离子的电离与水解相互促进的定性分析就可以解决。 HA^{-} 电离出 A^{2-} 和 H^{+} ， HA^{-} 水解生成 H_2A 和 OH^{-} ， H^{+} 和 OH^{-} 反应生成水， HA^{-} 的电离和水解相互促进，在 NaHA 溶液浓度不是很小时 $c(\text{A}^{2-}) > c(\text{H}^{+})$ 。若 NaHA 溶液呈碱性，则 $c(\text{OH}^{-}) > c(\text{H}^{+})$ ，至于 $c(\text{A}^{2-})$ 与 $c(\text{OH}^{-})$ 大小关系，在相对浓度较大时 $c(\text{A}^{2-}) > c(\text{OH}^{-})$ ，故离子浓度大小为 $c(\text{Na}^{+}) > c(\text{HA}^{-}) > c(\text{A}^{2-}) > c(\text{OH}^{-}) > c(\text{H}^{+})$ ；若 NaHA 溶液呈酸性，则 $c(\text{H}^{+}) > c(\text{OH}^{-})$ ，故离子浓度大小为 $c(\text{Na}^{+}) > c(\text{HA}^{-}) > c(\text{A}^{2-}) > c(\text{H}^{+}) > c(\text{OH}^{-})$ 。

需进一步说明：当 NaHCO_3 溶液浓度大于第1临界点溶液浓度（ $1.83 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ）时，溶液中离子浓度大小为 $c(\text{Na}^{+}) > c(\text{HCO}_3^{-}) > c(\text{CO}_3^{2-}) > c(\text{OH}^{-}) > c(\text{H}^{+})$ ；当 NaHSO_3 溶液浓度大于第2临界点溶液浓度（ $4.09 \times 10^{-5} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ）时，溶液中离子浓度大小为 $c(\text{Na}^{+}) > c(\text{HSO}_3^{-}) > c(\text{SO}_3^{2-}) > c(\text{H}^{+}) > c(\text{OH}^{-})$ ，这些临界点溶液浓度已是极小了。

参考文献：

- [1]曾应超. 对 NaHA 溶液中粒子浓度大小关系的探究[J]化学教学, 2013, (11): 73~75.
- [2]吴文中. 二元弱酸强碱酸式盐在水中的离子行为[J]中学化学教学参考, 2015, (7): 50~52.
- [3]华中师范大学等. 分析化学(上册)(第4版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2011: 155~156.
- [4][5][7][8]王祖浩. 普通高中课程标准实验教科书·化学反应原理(选修)(第4版)[M]. 南京: 江苏教育出版社, 2009: 100.
- [6]伍强. 碳酸氢钠溶液中微粒浓度大小的研究[J]化学教育, 2016, (9): 70.
- [9][11]金建忠. 弱酸酸式盐溶液中的若干问题[J]中学化学教学参考, 2010, (1~2): 45.
- [10]余永. 电解质溶液中微粒间浓度关系推导策略之阐释[J]化学教学, 2014, (7): 83.
- [12]刘树领. 电解质溶液教学中常见疑难点的探究[J]化学教学, 2013, (6): 74.
- [13]许文. 浅议溶液中微粒浓度大小的比较[J]化学教学, 2013, (9): 72.
- [14]王士军. 离子浓度大小比较题型归类解析[J]中学化学教学参考, 2016, (1): 50.

摘录于《化学教学》2017年第1期75~78页

基于对比实验和创新实验的化学教学*

——以“碳酸钠和碳酸氢钠”的教学为例

伍强¹, 黄晶², 杜金铃²

(1. 瓯海区第一高级中学, 浙江温州 325060; 2. 温州大学化学与材料工程学院, 浙江温州 325035)

摘要: 分析了教材中碳酸钠和碳酸氢钠相关的内容, 认为应设计对比实验来探究碳酸钠和碳酸氢钠的性质。分析了相关实验的设计, 认为实验设计还有创新的空间。指出学生在学习中存在的困惑问题及教师在教学时遇到的困扰问题, 认为教学环节的设计和相关实验的创新必须解决教与学的问题。通过对比实验教学, 学生能较好地领悟物质化学反应原理、了解科学探究方法。通过学生实验探究和教师创新实验演示并进的多种实验探究活动, 培养学生的创新思维能力。

关键词: 碳酸钠; 碳酸氢钠; 对比实验; 创新实验; 实验教学

文章编号: 1005-6629(2017)4-0059-05

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

《化学教学》期刊设置了“实验创新设计”的栏目, 展示了丰硕的实验创新成果。但从目前教学期刊上发表的“碳酸钠和碳酸氢钠教学”课例来看, 将实验创新成果融入课堂教学的现状并不乐观。如比较 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的热稳定性选用套管实验, 二者与酸反应仍用等质量的 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 粉末与稀盐酸反应的实验, CO_2 气体与 Na_2CO_3 溶液反应采用 CO_2 气体通入饱和 Na_2CO_3 溶液实验的剪辑视频。目前部分教师还存在一种错误的认识, 认为按照教科书上的实验方案做了实验探究, 就能很好地完成了实验教学。殊不知教科书编写的意图是“要有助于发挥化学教师的创造性, 应留给教师较大的创造空间, 使教师在实践中充分发挥教学的主动性和创造性。”^[1]为此, 笔者将实验创新成果融入课堂教学作了尝试, 试图培养学生的创新思维能力。

1 课程标准和教材内容分析

课程标准指出: 根据生产、生活中的应用实例或通过实验探究, 了解钠等金属及其重要化合物的主要性质^[2]。 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的性质是人教版《化学1》“科学探究”的内容, 就二者的外观、水溶性、溶解热效应、溶液酸碱性和热稳定性进行了实验探究, 二者与稀盐酸的反应只要求写出反应的离子方程式^[3]。人教版强调对比实验的设计, 却忽视了二者与稀盐酸反应的实验探究。同

样, 苏教版《化学1》“活动与探究”的内容, 对澄清石灰水和 CaCl_2 溶液分别与 Na_2CO_3 溶液反应、浓盐酸与 Na_2CO_3 溶液反应、用pH试纸测定 Na_2CO_3 溶液pH和 Na_2CO_3 溶液去油污进行了实验探究, 同时教材提供 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的性质比较信息, 要求设计实验方案区别 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的固体^[4]。苏教版强调 Na_2CO_3 性质的实验探究, 却忽视了 NaHCO_3 性质的实验探究。从二个版本的教材内容分析, 在实施教学过程中, 应增加设计对比实验来探究 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的性质。

2 相关实验设计的分析

2.1 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 的固体热稳定性实验

人教版方案是将 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的固体分别装在两支试管中, 用酒精灯加热, 将可能生成的气体通入澄清石灰水中, 实验现象明显。缺点是分别做两次实验, 需两次加热, 实验加热环境不同, 因此实验对比性差。为使实验对比性强, 已有套管实验设计。实验装置如图1所示, 实验现象明显, 且只需一次加热。但此实验把不易分解的 Na_2CO_3 固体放在温度较高的外管, 把易分解的 NaHCO_3 固体放在温度较低的内管。这是在 NaHCO_3 比 Na_2CO_3 容易分解的前提下设计的, 实验预设性太强, 缺乏探究性。

*瓯海区 2017 年教育科学研究课题“实验创新与实验教学的实践研究”(课题编号 OHJY1740)研究成果之一。

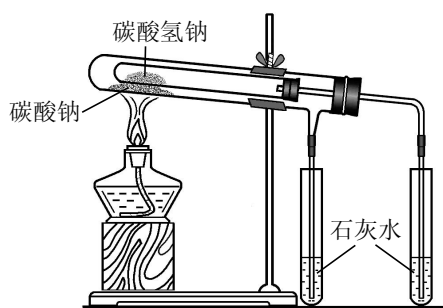


图1 套管实验装置

2.2 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 与稀盐酸反应的实验

人教版全日制普通高级中学教科书设计了 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 粉末与稀盐酸反应的对比实验。实验如下：“在两支试管中分别加入 3mL 稀盐酸，将两个各装 0.3g Na_2CO_3 或 NaHCO_3 粉末的小气球分别套在两支试管口。将气球内的 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 同时倒入试管中。^[5]”通常观察到 NaHCO_3 固体与稀盐酸反应速率比 Na_2CO_3 固体与稀盐酸反应速率大。事实上，两个反应速率大小与如下三个因素有关：一是 Na_2CO_3 与盐酸发生分步反应；二是颗粒大小，无水 Na_2CO_3 固体颗粒较大， NaHCO_3 晶体颗粒较小；三是热效应， Na_2CO_3 固体溶解以及与盐酸反应均是放热， NaHCO_3 晶体溶解以及与盐酸反应均是吸热。两个反应速率大小除了 Na_2CO_3 与盐酸发生分步反应的影响因素外还有两个影响因素，而对比实验中只考虑一个影响因素，因此不符合对比实验基本要求。现行人教版删除了这个实验，要求学生写出 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 与稀盐酸反应的离子方程式。苏教版设计了 Na_2CO_3 溶液与浓盐酸反应实验，仍不能解决 Na_2CO_3 溶液和稀盐酸发生分步反应的机理。

2.3 饱和 Na_2CO_3 溶液与二氧化碳气体反应的实验

有教师认为，向饱和 Na_2CO_3 溶液中通入 CO_2 气体没有什么好研究的， NaHCO_3 溶解度比 Na_2CO_3 小，通入 CO_2 气体后很快会析出白色晶体，教材没有要求做此实验就不做了。笔者用启普发生器快速生成 CO_2 气体，通入饱和 Na_2CO_3 溶液中，二十几分钟后才有微量晶体析出^[6]，做过此实验的教师都认为不适宜作课堂演示实验。有教师在课堂中演示了如下实验：用大理石与稀盐酸反应

生成的 CO_2 气体和用雪碧(饮料)产生的 CO_2 气体，分别通入饱和 Na_2CO_3 溶液中，约 3min 均出现白色沉淀^[7]。该教师将 CO_2 气体通入过饱和 Na_2CO_3 溶液中，析出的是碳酸钠晶体。

从以上三个实验设计分析可知，实验设计还有创新的空间。

3 学生学习困惑和教师教学困扰

3.1 Na_2CO_3 溶液与稀盐酸分步反应

向 Na_2CO_3 溶液中滴加稀盐酸发生分步反应的机理 ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$; $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{NaCl}$) 在高考和会考中时有出现。学生的困惑：学生受“盐和酸反应生成新盐和新酸”的定向思维影响，总认为向 Na_2CO_3 溶液中滴加稀盐酸就会生成 NaCl 和 CO_2 气体。教师的困扰：向盛有 Na_2CO_3 溶液的试管中滴加稀盐酸至过量，起初产生少量微小气泡，随后产生气泡似乎增多，实验现象不直观，不能断定是否生成了 NaHCO_3 ，只能在理论层面上给学生讲述分步反应机理。

3.2 Na_2CO_3 溶液与 CO_2 气体反应

用大理石与稀盐酸反应生成的 CO_2 气体中含有 HCl 气体，教师强调因 CO_2 气体会与 Na_2CO_3 溶液反应生成 NaHCO_3 ，则通过饱和 NaHCO_3 溶液洗气来除去 HCl 气体，不能通过 Na_2CO_3 溶液洗气。学生的困惑：老师没有做过 CO_2 气体与 Na_2CO_3 溶液反应实验，只是作了类比推理。教师的困扰： CO_2 气体通入饱和 Na_2CO_3 溶液实验不适宜作课堂演示实验，只能作类比推理。 CO_2 气体能与 CaCO_3 悬浊液反应生成 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液，则 CO_2 气体也能与 Na_2CO_3 溶液反应生成 NaHCO_3 。

学生在学习中存在困惑问题，教师在教学时遇到困扰问题，教学环节的设计和相关实验的创新必须解决教与学的问题。

4 教学过程的设计

本节课设计了五个环节，一环扣一环，有效集中学生的注意力。

4.1 钙化合物的转化关系

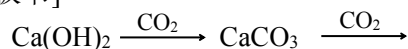
[问题] $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 微溶于水，澄清石灰水浓度小。向澄清石灰水中不断通入 CO_2 气体将会出现

的现象？

[学生]澄清石灰水变浑浊。

[追问]后来呢？不知道（学生）。

[板书]



[演示实验]展示如图2所示实验装置，做简单介绍，然后向澄清石灰水中通入 CO_2 气体出现白色浑浊，再通入 CO_2 气体溶液变澄清。取少量澄清溶液加热又生成白色浑浊，再取少量澄清溶液滴加 NaOH 溶液也生成白色浑浊[强调 $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-} + \text{Ca}^{2+} = \text{CaCO}_3\downarrow$ 的反应本质， $\text{Ca(HCO}_3)_2$ 溶液浓度很小]。

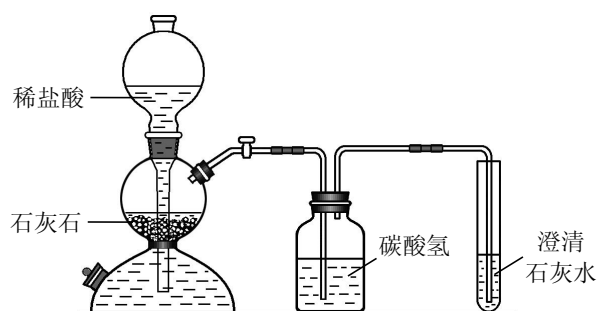


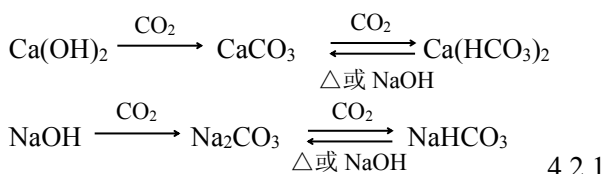
图2 CO_2 与澄清石灰水反应实验装置图

[师生] 共同完成钙化合物相互转化关系

[师生] 按照同类化合物性质相似进行类推，共同完成钠化合物相互转化关系

设计意图：通过实验再现钙化合物性质，构建钙化合物转化关系，以此类推钠化合物转化关系。

4.2 溶解度、溶液酸碱性、热稳定性



4.2.1

溶解度

[讲述] 固体物质在水中的溶解性分易溶（大于10g）、可溶（10~1g）、微溶（1~0.01g）、难溶（小于0.01g），在20℃时 Na_2CO_3 溶解度为21.5g、 NaHCO_3 溶解度为9.6g。

[学生] Na_2CO_3 属易溶、 NaHCO_3 属可溶。

4.2.2 溶液酸碱性

[过渡] Na_2CO_3 属于盐类，为什么俗称纯碱？

[学生] Na_2CO_3 溶液可能呈碱性。

[学生实验] 取两支试管分别加入少量 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 、 NaHCO_3 的溶液，请用pH试纸测定溶液pH，然后滴加酚酞溶液观察颜色变化。

[实验结果] Na_2CO_3 、 NaHCO_3 溶液pH分别为12和8，滴加酚酞溶液分别呈现红色和粉红色。

4.2.3 热稳定性

[过渡] CaCO_3 高温分解， $\text{Ca(HCO}_3)_2$ 加热分解， Na_2CO_3 、 NaHCO_3 固体热稳定性如何呢？

[问题] 请同学设计实验，比较 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 固体的热稳定性。

[学生实验] 取少量 NaHCO_3 固体于试管中，并加热，将可能产生气体通入澄清的石灰水中，以同样的方法加热 Na_2CO_3 固体实验。

[实验结果] NaHCO_3 固体易分解。

[演示实验] 展示如图3所示的油浴法实验装置，做简单的介绍，然后点燃酒精灯加热约2分钟，食用油温度升高至130~140℃时，右侧的澄清石灰水无明显现象，左侧的澄清石灰水变浑浊[8]。

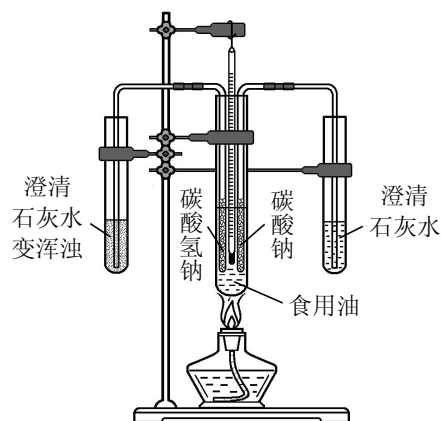
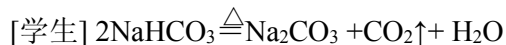


图3 油浴法实验装置

[实验结果] NaHCO_3 固体易分解， Na_2CO_3 难分解。



设计意图：掌握 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 溶解性和溶液酸碱性为以下实验探究奠定基础。油浴法实验具有很好的对比性、探究性、直观性和简约性，可以粗略地测定 NaHCO_3 分解的温度，学生对其热不稳定性印象深刻。能拓展学生的知识面，培养学生的创新能力。

4.3 与酸反应

4.3.1 与稀盐酸反应

[学生实验]取两支试管分别加入少量 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 NaHCO_3 的溶液，滴加 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸。

[实验现象] 向 Na_2CO_3 溶液中滴加稀盐酸至过量，起初产生少量微小气泡，随后产生气泡逐渐增多。向 NaHCO_3 溶液中滴加稀盐酸，立刻产生大量气泡。

[教师] 请写出反应的化学方程式。

[学生] $\text{Na}_2\text{CO}_3+2\text{HCl}(\text{过量})=2\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2\uparrow$ ， $\text{NaHCO}_3+\text{HCl}=\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2\uparrow$ 。

[设疑] 向 Na_2CO_3 溶液中滴加稀盐酸至过量，起初产生少量微小气泡，随后产生气泡逐渐增多，可能还发生其他反应。

[教师] 展示如图 4 所示的恒压式实验装置^[9]，做简单介绍。

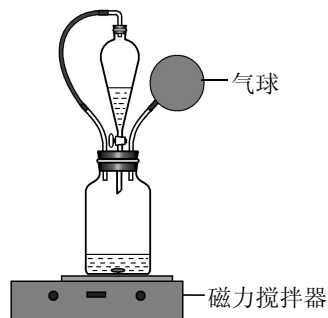


图 4 恒压式实验装置

实验 1、向 Na_2CO_3 溶液中滴加稀盐酸至过量

[演示实验] 如图 4 装置。在广口瓶中加入 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液 20mL，再滴入几滴酚酞溶液，在分液漏斗中加入 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸 40mL。打开磁力搅拌器，搅拌待反应溶液。然后打开分液漏斗活塞，滴入约 20mL 稀盐酸，关闭活塞。溶液由红色变成粉红色，反应没有气泡产生，气球没有增大。

[问题] 反应没有气体生成，溶液变成粉红色，反应生成了什么物质？

[学生] 生成了 NaHCO_3

[师生] $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{HCl}(\text{少量})=\text{NaHCO}_3+\text{NaCl}$ 。

[演示实验] 再次打开分液漏斗活塞，滴入剩余约 20mL 稀盐酸。溶液由粉红色变成无色，反应产生气泡，气球逐渐增大。

[教师] $\text{NaHCO}_3+\text{HCl}=\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2\uparrow$ （已写出）

实验 2、向稀盐酸中滴加 Na_2CO_3 溶液至过量

[演示实验] 如图 4 装置。在广口瓶中加入 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸 40mL，再滴入几滴酚酞。在分液漏斗中加入 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液 40mL。打开磁力搅拌器，搅拌待反应溶液。然后打开分液漏斗活塞，滴入 Na_2CO_3 溶液约 20mL，关闭活塞。溶液保持无色，反应产生气泡，气球逐渐增大。

[教师] $\text{Na}_2\text{CO}_3+2\text{HCl}(\text{过量})=2\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2\uparrow$ （已写出）

[演示实验] 再次打开分液漏斗活塞，滴入剩余约 20mL Na_2CO_3 溶液。溶液由无色变成红色，气球缓慢变小。 Na_2CO_3 溶液与 CO_2 气体反应速度很慢。

设计意图：用恒压式实验装置探究 Na_2CO_3 溶液与稀盐酸互滴反应，实验现象明显、直观，解决了向 Na_2CO_3 溶液中滴加稀盐酸至过量发生分步反应的实验教学难点问题。通过实验探究，有助于学生更好地领悟 Na_2CO_3 溶液与稀盐酸互滴反应的化学反应原理，理解 Na_2CO_3 与盐酸分步反应的机理，领会化学反应中量变到质变的辩证思想，也让学生了解某些化学反应的可控性。

4.3.2 饱和 Na_2CO_3 溶液与 CO_2 气体反应

[过渡] Na_2CO_3 溶液与稀盐酸反应， Na_2CO_3 溶液能不能与 CO_2 气体反应呢？

[师生实验] 取盛有 CO_2 气体的 500 mL 普通矿泉水瓶，注入 20 mL 饱和 Na_2CO_3 溶液，旋紧瓶盖，剧烈振荡矿泉水瓶 1~2 分钟，矿泉水瓶变瘪，再放置（或振荡或将矿泉水瓶与桌面敲打几下）1~3 分钟析出较多白色晶体并出现白色浑浊现象^[10]。

[问题] 白色晶体是什么物质？

[学生] NaHCO_3 晶体。

[师生] $\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}=2\text{NaHCO}_3$

[教师] 反应时水的量几乎不变，为什么能析出 NaHCO_3 晶体。

[学生] NaHCO_3 溶解度比 Na_2CO_3 小。

设计意图：通过实验探究，能让学生深刻领悟 Na_2CO_3 溶液和 CO_2 气体反应的原理， NaHCO_3 溶解度比 Na_2CO_3 溶解度小的物理性质。说明：寒冷天气实验时，剧烈振荡矿泉水瓶 1~2 分钟，

矿泉水瓶变瘪,说明发生了反应,然后用温水浸泡矿泉水瓶后再振荡析出晶体;或者放置较长时间后自然析出晶体。

4.4 与盐、碱反应

[学生实验]

实验 1、向 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CaCl}_2$ 溶液中分别滴加 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 NaHCO_3 的溶液,观察现象,写出反应式。

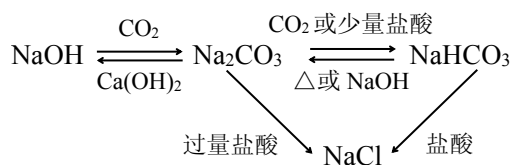
实验 2、向澄清石灰水中分别滴加 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 NaHCO_3 的溶液,观察现象,写出反应式。

作业:记录反应现象,根据反应现象写出化学方程式。

设计意图:利用实验现象书写反应的化学方程式,培养学生观察和思维能力。此实验探究让学生知道 Ca^{2+} 与 HCO_3^- 不能大量共存的知识点,对 CaCl_2 溶液与 NaHCO_3 溶液反应情况有了切实的了解^[11]。

4.5 应用

[师生] 例举化工生产、糕点制作、胃酸过多治疗、油污洗涤等应用。



总结:

5 教学反思

5.1 突显知识生长点,强化类比推理方法

通常新知识是建立在已有的知识基础之上,在教学时必须挖掘知识的生长点并加以夯实,这样有利于新知识的掌握。学生已具备 CO_2 与澄清石灰水反应、钟乳石形成的原理等知识,但还未构建钙化合物的转化关系。通过 CO_2 通入澄清石灰水等一系列实验创设课堂教学情境,构建了钙化合物转化关系,再引导学生用类比推理方法构建钠化合物转化关系,起到了事半功倍的作用。另外,通过低浓度的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液与 NaOH 溶液反应产生浑浊现象的实验探究活动,解决了 HCO_3^- 与 OH^- 反应的实验教学难点问题。

5.2 设计对比实验,了解科学探究方法

对比实验是探究化学反应原理的重要手段,学生在设计对比实验时往往不够严密。 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 都是碳酸盐,化学性质既有相似又有差异,应设计对比实验实施教学。用 pH 试纸测定 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 的溶液 pH, CaCl_2 溶液与 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 溶液的反应,均强调了用相同浓度的 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 溶液进行实验。油浴同时加热 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 固体的对比实验,突显相同的加热环境。通过对比实验教学,学生能较好地领悟物质化学反应原理、了解科学探究方法,领会设计对比实验应考虑相同环境与影响因素的基本要求。

5.3 师生实验探究并进,培养创新思维能力

对同一个化学反应,通过学生实验探究和教师创新实验演示并进的多种实验探究活动,会引发学生认知的冲突,营造问题情境,激发学生探究的欲望。用油浴法实验装置探究 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 固体的热稳定性,使学生感受到设计的实验应具有科学性、可行性和简约性。用恒压式实验装置探究 Na_2CO_3 溶液与稀盐酸互滴反应,使学生感受到某些化学反应的可控性。师生实验探究并进,使学生体验实验探究的过程,激发学习化学的兴趣,强化科学探究的意识,培养了学生的创新思维能力。

参考文献:

- [1][2] 中华人民共和国教育部制订. 普通高中化学课程标准(实验)[S]. 北京:人民教育出版社,2003: 40、11.
- [3] 宋心琦主编. 普通高中课程标准实验教科书·化学1(第3版)[M]. 北京:人民教育出版社,2007: 56~57.
- [4] 王祖浩主编. 普通高中课程标准实验教科书·化学1(第6版)[M]. 南京:江苏教育出版社,2014: 50~52.
- [5] 人民教育出版社化学室. 全日制普通高级中学教科书·化学(必修)(第一册)[M]. 北京:人民教育出版社,2003: 32.
- [6][10] 伍强. 饱和碳酸钠溶液和二氧化碳气体反应实验的研究[J]. 化学教学2014, (11): 56~57.
- [7] 游梅. 一个大胆的猜想赢来的成功[J]. 中学化学教学参考, 2014, (7):37.
- [8][11] 伍强. 碳酸钠和碳酸氢钠性质对比实验的研究[J]. 化学教学2015, (12):48~50
- [9] 伍强. 碳酸钠和碳酸氢钠与稀盐酸反应实验的创新设计[J]. 化学教学2016, (8):64.

摘录于《化学教学》2017年第4期 59~63页

“探究过量甲醛与新制氢氧化铜的反应”教学实录

伍 强^{1*}, 蔡 益¹, 方 娟²

(1. 瓯海区第一高级中学, 浙江温州 325060; 2. 瓯海区三溪中学, 浙江温州 325016)

摘要 提出过量甲醛与新制氢氧化铜反应,其主要产物的检测是探究教学的典型素材。在课堂教学中,遵循科学研究的一般方法,通过实验探究,得出过量甲醛与新制氢氧化铜反应生成铜、甲酸钠和水的结论。这种探究教学使学生体验科学研究的过程,激发学习化学的兴趣,强化科学探究的意识,同时提高设计实验方案的能力。

关键词 甲醛 新制氢氧化铜 探究教学 教学实录

DOI: 10.13884/j.1003-3807hxjy.20150100078

化学是一门以实验为基础的学科,《普通高中化学课程标准》指出:“通过以化学实验为主的多种探究活动,使学生体验科学研究的过程,激发学习化学的兴趣,强化科学探究的意识,促进学习方式的转变,培养学生的创新精神和实践能力”^[1],因此教师应重视科学探究活动素材的收集和 design,激励学生积极主动地体验科学探究的过程。过量甲醛与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应,其主要产物的检测是探究教学的典型素材,在高考复习时,开设了“探究过量甲醛与新制氢氧化铜的反应”一课。依照学生现有的化学知识和认知水平,在课堂内开展实验探究活动,得出反应式为 $\text{HCHO} + \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} \xrightarrow{\Delta} \text{Cu} \downarrow + \text{HCOONa} + 2\text{H}_2\text{O}$ 的结论^[2],提高了学生设计实验方案的能力,培养了学生高级思维能力^[3]。

1 设计思路

在课堂教学中引导学生遵循科学研究的一般方法:推测生成物成分→设计实验方案→实施实验探究→分析实验现象→判断生成物成分→得出化学反应原理。教学过程中将探究的主动权给予学生,教师提供必要资料,引领学生探究过程,扮演实验操作员的角色。

2 实验试剂

主要试剂及用量：20%的 NaOH 溶液 12mL（密度为 1.18g/mL，含有 NaOH 约为 $7.1 \times 10^{-2} \text{mol}$ ）、37%~40%的甲醛溶液 6mL（密度为 1.12g/mL，含有甲醛约为 $8.3 \times 10^{-2} \text{mol}$ ）、 $0.5 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$ 溶液 8mL（含有 CuSO_4 为 $4.0 \times 10^{-3} \text{mol}$ ），

NaOH 物质的量约为 CuSO_4 的 18 倍, 甲醛物质的量约为 CuSO_4 的 21 倍

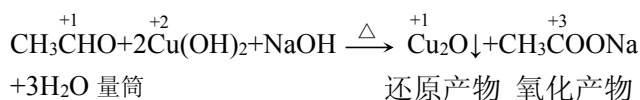
其它试剂：5% AgNO_3 溶液、5~8% 氨水、 $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸、 $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液、 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ BaCl_2 溶液、铜丝、1 试管 CO

3 教学实录和设计意图

3.1 文献调研，形成问题

[师] 乙醛与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应生成 Cu_2O 、乙酸钠, Cu_2O 是还原产物, 乙酸钠是氧化产物。

[师生] 化合价升降法配平反应式



[师] 那么过量甲醛与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应情况如何呢？目前已有有人研究得出反应原理。

[投影 1] 过量甲醛与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应。

文献 1: $\text{HCHO} + \text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\Delta} \text{Cu} + \text{CO} \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}^{[4]}$

文献 2: $\text{HCHO} + 4\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} \xrightarrow{\Delta} 2\text{Cu}_2\text{O} \downarrow + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}^{[5]}$

[师] 请同学们根据已有知识和文献报道的反应式, 推测氧化产物、还原产物分别是什么?

[生]氧化产物可能是 CO 、 Na_2CO_3 或 HCOONa ,
还原产物可能是 Cu_2O 、 Cu 。

【设计意图】复习乙醛与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应，引导学生对同类物质的化学性质进行类推。通过文献调研形成问题，激发学生探究的兴趣，积极参与课堂探究活动。

3.2 实验展示，亲身体验

[师] 展示实验装置如图1所示。用酒精灯加热反应物，用干燥管冷凝回流甲醛，将可能生成的气体用排水法收集。

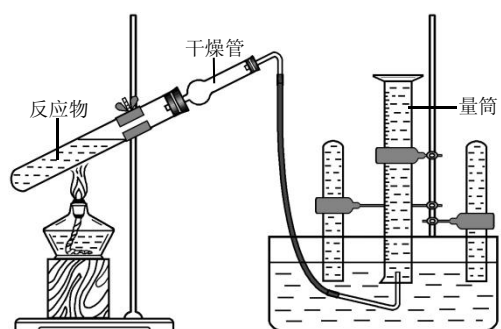


Fig.1 Experimental device

图1 实验装置示意

[投影2] 试剂用量： $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CuSO}_4$ 溶液8mL、37~40%甲醛溶液6mL、20%NaOH溶液12mL。通过计算得知：NaOH物质的量约为 CuSO_4 的18倍，甲醛物质的量约为 CuSO_4 的21倍。

[师] 在50mL试管中依次加入 CuSO_4 溶液、甲醛溶液、NaOH溶液（注： CuSO_4 溶液和甲醛溶液可课前先加入，并用塞子塞紧）。按如图1组装实验装置，酒精灯从试管上部至下部加热反应物。

[生] 观察实验现象：反应过程中产生大量气泡，液面上涨。反应结束后，溶液变澄清，生成紫红色固体沉淀物，收集到70~80 mL气体。

【设计意图】投影试剂用量，让学生明确甲醛是过量的，新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 是少量的。课前将 CuSO_4 溶液和甲醛溶液加入50mL试管中混合备用，这样让学生知道 CuSO_4 溶液与甲醛溶液不能发生反应，只有再加入NaOH溶液后才能发生反应，同时可减少实验过程中甲醛的挥发。让学生观察甲醛与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应的实验现象，同时为后续实验探究提供3种状态的检测物质。

3.3 检测成分，聚焦探究

3.3.1 气体物质的检测

[师] 气体物质可能是CO，请设计实验方案检测。

[生] 甲：爆鸣试验。

[生] 乙：将生成的气体通过炽热的CuO，再通入澄清石灰水中，观察黑色的CuO是否变红色、

澄清石灰水是否变浑浊。

[师] 我们先做爆鸣试验。用连有橡皮管的100mL注射器，将量筒中的气体转移至2支小试管中，1支做爆鸣试验(另1支备用)，产生爆鸣声。

[师] 产生爆鸣声一定是CO气体吗？

[生] 不一定，可能是 H_2 。

[师] 可否将这种气体直接通入炽热的CuO中检验气体，为什么？

[生] 不可以，纯度不够，会产生爆炸。

[师] 介绍一种检验CO气体简便安全的方法。

[投影3] 资料卡：在常温下，用银氨溶液可检测微量CO的存在，反应式为 $\text{CO}+2\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}=2\text{Ag}\downarrow+(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3+2\text{NH}_3$ [5]。

[师] 取5% AgNO_3 溶液5mL，滴加稀氨水至沉淀恰好溶解，得到银氨溶液备用。先做CO与银氨溶液反应试验：取课前准备好的盛有CO的试管，加入银氨溶液，塞紧塞子然后振荡试管，溶液变黑色。再来检测未知气体：取盛有未知气体的试管，加入银氨溶液，塞紧塞子然后振荡试管，溶液不变色。

[生] 未知气体不是CO，可能是 H_2 。

[师] 要确认是不是 H_2 还要做进一步检验。

结论：气体可能是 H_2 。

【设计意图】由爆鸣试验确定未知气体为CO或 H_2 。为进一步确认生成气体成分，设计了用银氨溶液检验CO的简单实验，确认未知气体不是CO。由于 H_2 是副反应产物且用CuO检验时需要较多较纯的 H_2 ，所以在课堂内不做进一步检验。

3.3.2 反应后溶液的检测

[师] 在反应后溶液中可能含有 Na_2CO_3 或 HCOONa ，请设计实验方案检测。

[生] 甲：取反应后溶液，加入盐酸中，观察有没有气泡。

[生] 乙：取反应后溶液，加入 BaCl_2 溶液中，观察有没有沉淀。

[生] 丙：加入 BaCl_2 溶液中，不可以，因溶液中含有 SO_4^{2-} ，也会生成沉淀。

[师] $\text{CO}_3^{2-}+2\text{H}^+=\text{H}_2\text{O}+\text{CO}_2\uparrow$ ； $\text{Ba}^{2+}+\text{SO}_4^{2-}=\text{BaSO}_4\downarrow$

[师] 取反应后的溶液，加入到 $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸中，请仔细观察有没有气泡产生。

[生] 没有气泡产生。

[师] 取反应后的溶液，加入 BaCl_2 溶液中，产生大量白色沉淀。

[生] 噢，真的生成沉淀。

结论：反应后的溶液不含 CO_3^{2-} 。

【设计意图】氧化产物可能是 Na_2CO_3 或 HCOONa ，用盐酸检验时没有检验到 CO_3^{2-} ，确认反应后的溶液中不含 Na_2CO_3 ，则氧化产物是 HCOONa 。另外用 BaCl_2 溶液检验时，由于 SO_4^{2-} 存在也产生了沉淀，让学生知道检验离子时要考虑其它离子的干扰。

3.3.3 固体物质的检测

[师] 固体物质可能是 Cu_2O 或单质 Cu ，请设计实验方案检测。

[生] 取固体物质，加入稀 H_2SO_4 溶液，观察有没有蓝色出现，因为 Cu_2O 与稀 H_2SO_4 溶液反应会生成单质 Cu 和 Cu^{2+} ，溶液变蓝色。

[生] $\text{Cu}_2\text{O}+2\text{H}^+=\text{H}_2\text{O}+\text{Cu}+\text{Cu}^{2+}$

[师] 将生成固体物质用煮沸过的水洗涤1~2次，然后用吸管吸取少量固体物质于试管中，加入 $5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液，并不断振荡试管，请仔细观察溶液有没有变蓝色。

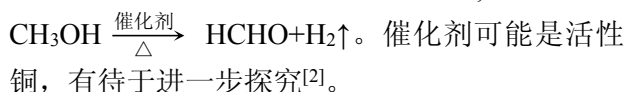
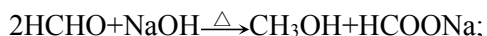
[生] 溶液没有变蓝色。

结论：固体物质不含 Cu_2O 。

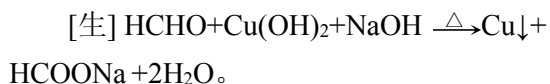
【设计意图】关于 Cu_2O 的检测，在复习资料中有涉及，如 Cu_2O 与稀 H_2SO_4 反应生成单质 Cu 和蓝色 CuSO_4 溶液； Cu_2O 与适量的稀盐酸反应生成白色 CuCl 沉淀和 H_2O 。在固体中加稀 H_2SO_4 未出现蓝色，确认固体物质不含 Cu_2O ，是单质 Cu 。

3.4 总结检测，得出原理

[师] 发生副反应生成 H_2 ，副反应可能为：



[师] 请同学根据对产物检测的结果，写出过量甲醛与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应的化学方程式。



[师] 由于甲醛还原性较强，过量甲醛能还原 Cu_2O 生成单质 Cu 。

【设计意图】因副反应生成 H_2 ，且该副反应在中学教材中没有提及，因此只作讲述说明。过量甲醛与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应生成单质 Cu ，学生难以理解，因此作了甲醛还原性较强，过量甲醛能还原 Cu_2O 生成单质 Cu 的说明。

3.5 剖析文献，严明检测

[投影 4] 过量甲醛与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应：文献 1 认为反应式为 $\text{HCHO}+\text{Cu}(\text{OH})_2\xrightarrow{\Delta}\text{Cu}+\text{CO}\uparrow+2\text{H}_2\text{O}$

原文内容：打开橡皮塞，迅速将燃烧的火柴棒插入试管口，看到试管中气体燃烧，有噗的声音。生成气体是 $\text{CO}^{[4]}$ 。

[师] 文献 1 认为生成气体是 CO ，错在什么地方？

[生] 有噗的声音不一定是 CO 。

[师] 作者把副反应的产物 H_2 误认为是 CO ，又将 CO 当成甲醛与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应的产物，因此在研究化学反应时，对产物检测要注意严密性，对产物判断要注意科学性。

【设计意图】让学生知道在研究化学反应时，对产物检测要注意严密性，对产物判断要注意科学性。

[投影 5] 过量甲醛与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应：文献 2 认为反应式为 $\text{HCHO}+4\text{Cu}(\text{OH})_2+2\text{NaOH}\xrightarrow{\Delta}2\text{Cu}_2\text{O}\downarrow+\text{Na}_2\text{CO}_3+6\text{H}_2\text{O}$

原文内容：静置后取出上层液体，在液体中加入 $5\text{mL } 6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸，将产生的气体通入澄清石灰水，石灰水变浑浊。强碱性液体中含有 $\text{CO}_3^{2-}^{[5]}$ 。

[师] 文献2检测到 CO_3^{2-} ，我们实验没有检测到 CO_3^{2-} 。再从理论上分析：甲醛分子结构特殊，分子中含有2个醛基，在 NaOH 溶液中先被氧化生成什么物质，再被氧化生成什么物质？

[生] 先生成甲酸钠，再生成碳酸钠。

[师] 过量甲醛被新生成的 Cu_2O 氧化生成什么物质？

[生] 只能生成甲酸钠，不可能生成 Na_2CO_3 。

[师] 我们实验没有检测到 CO_3^{2-} ，从理论上分

析也不可能生成 CO_3^{2-} ，那么文献2实验时 CO_3^{2-} 是怎样产生的？

[生] 使用变质的 NaOH 溶液， NaOH 溶液中含有 Na_2CO_3 。

[师] 非常棒，我们同学想到了。

[投影6]资料卡： Cu_2O 溶于氨水，生成无色的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ 在空气中不稳定，立即被氧化为蓝色的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。Cu不溶于氨水。

过量甲醛与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应：文献2认为反应式为 $\text{HCHO} + 4\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} \xrightarrow{\Delta} 2\text{Cu}_2\text{O} \downarrow + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$

原文内容：向红色固体中加入3mL浓氨水，不断振荡，稍后，红色固体全部消失，溶液呈深蓝色。生成的红色固体为 Cu_2O 。

[师] 文献2认为红色固体是 Cu_2O ，经检测得知红色固体是单质Cu，文献2错在什么地方？（学生沉默好久，好象怀疑文献2的实验不真实）。

[师] 用吸管吸取少量的红色固体，放在矿泉水中，加少量稀氨水，不断振荡矿泉水，几十秒钟红色固体全部消失，溶液呈深蓝色。

[生] 空气中氧气参加了反应，在 O_2 作用下Cu也会溶于氨水。

[师]非常棒，这是一个发现，在 O_2 作用下Cu溶于氨水。

[师] 取1团细铜丝（从软导线中取出）于矿泉水中，加入少量稀氨水，振荡矿泉水瓶，溶液很快变成深蓝色。

[师] 在检测物质时要注意什么问题？

[生] 空气中 CO_2 、 O_2 对检测的干扰。

【设计意图】设计了深度思考的问题，让学生知道在检测时应考虑空气中 CO_2 、 O_2 干扰，体现严密检测产物的重要性。

3.6 课后实验，拓展探究

[师] 向盛有生成固体物的试管中，加满稀氨水，用橡皮塞塞紧（不留气泡）。

[投影7] 课后实验：1~2天后将溶液倾倒矿泉水瓶中，振荡矿泉水瓶。再将剩下的固体转移到盛有少量的稀氨水的矿泉水瓶中，振荡矿泉水瓶。比较两个矿泉水瓶中溶液颜色深浅。根据实验现象，写出有关反应的离子方程式。

【设计意图】课后实验的现象：溶液倾倒到矿泉水瓶中，振荡矿泉水瓶，呈现很浅的蓝色。剩下的固体转移到盛有少量的稀氨水的矿泉水瓶中，振荡矿泉水瓶，呈现很深的蓝色。反应的离子方程式： $\text{Cu}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{OH}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + 8\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{Cu} + \text{O}_2 + 8\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O}$ 。让学生感悟用稀 H_2SO_4 溶液检测 Cu_2O 、用稀氨水检测 Cu_2O ，检测的灵敏度不同。同时提高学生根据化学反应的实验现象书写离子方程式的能力。设计课后实验，拓展探究教学，提高学生学习化学兴趣。

[师] 总结和拓展，过量甲醛与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应主要产物是单质Cu、甲酸钠， H_2 是副反应产物。那么少量甲醛与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应主要产物是什么呢？少量甲醛被新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 氧化生成甲酸钠还是 Na_2CO_3 。课外我们可以做进一步的实验探究。

4 教学反思

4.1 精心设计实验，确保探究流畅

对过量甲醛与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的反应，要求生成足够量的 H_2 ，用于爆鸣试验和与银氨溶液反应试验，因此各反应物试剂浓度要大、用量要多，与教材中新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 检验乙醛的用量不同。要在短时间内快速平缓地生成 H_2 ，方法是将反应试管倾斜向上，酒精灯从试管上部至下部加热反应物，这样会比较平缓地放出 H_2 ，防止反应液冲到水槽中，可生成 H_2 的体积为70~80mL。若再用酒精灯加热反应物至沸腾，液面上涨，排出滞留在装置中的气体，这样可以收集到100mL以上的 H_2 ，然后先将导管从水中取出再移开酒精灯，以防倒吸。收集的 H_2 中含有较多的空气。

4.2 转变学习方式，达成三维目标

通过文献的调研，产生认知冲突，激发学生探究的兴趣。通过学生讨论，设计严密的实验方案检测产物，引导学生自主探究学习。通过剖析文献1和2检测产物的错误实验方案，提高学生评价实验方案的能力。在活动过程中，了解科学研究的方法，增强科学探究的意识，提高实验探究的能力，体验科学探究过程的艰辛和成功的喜

悦,形成严谨求实的科学态度。同时巩固了知识,如气体能产生爆鸣情况下进一步检测CO的方法;在溶液中同时存在 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 情况下检测 CO_3^{2-} 的方法;在固体中同时存在 Cu_2O 和Cu情况下检测 Cu_2O 、Cu的方法。将学生被动接受知识方式转变为自主探究学习方式,达成三维教学目标。

4.3 符合高考要求,促成有效复习

设计实验方案对生成气体物质、反应后的溶液、生成固体物质作了检测,了解如何设计严密的实验方案。剖析了文献1和2的错误结论,体会设计严密的实验方案的重要性。另外在教学中还涉及化合价升降法配平有机化学反应式;根据化学反应实验现象书写离子方程式等高考内容。通过探究教学^[7-9],提高了学生设计实验方案的能

力,培养了学生高级思维能力^[3],促成有效高考复习。

参考文献

- [1] 中华人民共和国教育部制订. 普通高中化学课程标准(实验). 北京:人民教育出版社, 2003: 2
- [2] 伍强, 蔡益. 化学教学, 2015 (6): 77-80
- [3] 王磊. 化学教育, 2014, 35(7): 5-9
- [4] 夏立先. 中学化学教学参考, 2011 (6): 46-47
- [5] 陈廷俊. 中学化学教学参考, 2012 (12): 62-63
- [6] 北京师范大学等. 无机化学(下册). 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2003: 564, 704
- [7] 肖中荣. 化学教育, 2016, 37(1): 16-18
- [8] 许应华, 陈国兰, 王迎新. 化学教育, 2016, 37(5): 13-17
- [9] 高杰, 刘银, 田军. 化学教育, 2016, 37(9): 34-38

摘录于《化学教育》2017年第11期48~52页

Teaching Record of "Inquiry on Reaction of Excessive Formaldehyde and Newly-prepared Cupric Hydroxide"

WU Qiang¹ CAI Yi¹ FANG Juan²

(1. No.1 Senior High School in Ouhai District, Wenzhou 325060, China;

2. Sanxi junior High School in Ouhai District, Wenzhou 325016, China)

Abstract This paper put forward that the detection of the main product of the reaction between the excessive formaldehyde and freshly prepared copper hydroxide was the typical material of inquiry teaching, and drew a conclusion that excessive formaldehyde and freshly prepared copper hydroxide reacted to form copper, sodium formate and water by experiment inquiry. This inquiry teaching enabled students to experience the process of scientific research, could inspire Students intersted in chemistry, strengthen the consciousness of scientific inquiry and improve the ability of designing experiment at the same time.

Keywords formaldehyde; freshly prepared cupric hydroxide; inquiry teaching; teaching record