

实验设计的合理性考察与探析 ——以高锰酸钾和溴化钾的反应为例

魏海英, 杨大清, 闰明涛, 霍国燕*

河北大学化学与材料科学学院, 化学国家级实验教学示范中心(河北大学), 河北 保定 071002

摘要: 合理的实验设计能使学生根据实验现象更好地理解化学原理。分别在实验教材相同体系和不同的pH值范围内对“高锰酸钾和溴化钾的反应”实验的步骤进行考察, 结果表明: 在pH = 1.95–0.98范围内, 溴化钾还原高锰酸钾分两步进行, 并且还原产物受溶液pH的控制: pH为1.21是第二步自发进行的临界点, 接近于理论值1.36。据此对酸度影响反应速度的验证实验给予两点建议, 来进一步完善实验设计。

关键词: 氧化还原反应; 高锰酸钾; 溴化钾; 分步还原; 酸度

中图分类号: G64; O6

Examination and Analysis on Rationality of Experimental Design: Based on Reaction of Potassium Permanganate with Potassium Bromide

Haiying Wei, Daqing Yang, Mingtao Run, Guoyan Huo*

National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Hebei University), College of Chemistry and Materials Science, Hebei University, Baoding 071002, Hebei Province, China.

Abstract: A well-designed experiment allows students to better understand chemical principles through observable phenomena. This study investigates the reaction between potassium permanganate and potassium bromide under two different conditions: identical setups as found in standard textbooks and varying pH ranges. The results indicate that potassium bromide reduces potassium permanganate in two distinct steps in the pH range 1.95–0.98, with the reduction products being influenced by the pH of the solution. The critical pH for the spontaneous occurrence of the second step is 1.21, which is close to the theoretical value of 1.36. Based on these findings, two recommendations are provided to further refine the experimental design by verifying the impact of acidity on reaction rates.

Key Words: Redox reaction; Potassium permanganate; Potassium bromide; Stepwise reduction; Acidity

2021年3月习近平总书记提出了“培根铸魂、启智润心”的八字育人观, 2018年6月陈宝生部长关于推进“四个回归”的讲话精神, 为新时代高等教育的发展指明了奋斗的方向^[1]。新时代的教育不仅仅要“启智”, 还要“润心”, 要实现教育强国梦。化学类相关专业一年级学生的化学基础实验不仅是对课程理论知识的验证和巩固, 还起着“承上启下”的关键作用, 既是对学生中学化学学习的提升, 也是大学后续实验课程学习的基础。如何设计实验且设计合理, 才能更好地让学生理解和巩固知识, 达到理论和实践融合的效果, 也是实验教学的关键之一。

收稿: 2024-04-10; 录用: 2024-07-04; 网络发表: 2024-07-24

*通讯作者, Email: guoyanhuo.cool@163.com

基金资助: 河北省研究生教育教学改革研究项目(YJG2024008); 河北大学第十批教育教学改革研究项目(2023XJG010); 河北大学课程思政教学改革研究项目(KCSZJG202342)

化学专业一年级的化学原理验证实验中会涉及到具有多氧化态元素的含氧酸根参与的氧化还原反应，这类反应的产物会受到反应物浓度、溶液酸碱度等因素的影响。例如化学专业一年级的原理定性实验中部分实验内容“酸度对氧化还原反应速度的影响：在两个各盛2滴 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KMnO_4 溶液的试管中，分别加入 $0.5 \text{ mL } 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液和 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH_3COOH (简称为HAc)溶液，分别同时加入 $0.5 \text{ mL } 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KBr 溶液，观察并比较两个试管中的紫色溶液褪色的快慢，写出反应式，并加以解释”^[2]。此实验涉及到了高锰酸钾与溴化钾的氧化还原反应，实验要求对比等体积的 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 和 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc介质中， KMnO_4 颜色褪去的快慢，记录实验现象并加以解释。

学生实验结果是在反应开始的瞬间 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 介质的高锰酸钾颜色迅速褪去，而 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc介质的高锰酸钾颜色没有任何褪去，这样很清楚地比较了对于反应 $2\text{MnO}_4^- + 10\text{Br}^- + 16\text{H}^+ = 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{Br}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ 在不同介质中颜色褪去的快慢。对比较反应速度快慢的实验目的来说，从表观上看到了结果。可是放置一会儿，会发现 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc介质的试管中颜色仍然没有褪去，而是变为红棕色悬浊液，一段时间后沉淀析出。对此实验现象出现几点疑惑：第一， $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 介质中高锰酸钾颜色褪去且没有出现沉淀，而 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc介质的试管中溶液变为红棕色悬浊液而后出现沉淀，反应的现象来看产物可能是不相同。若是这样，对比实验结果可取吗？并且红棕色悬浊液或者析出的沉淀又是什么？第二，从上述实验现象来看，出现产物不同，则该反应是否会分步进行，反应进行的程度不同导致产物不同？

高锰酸钾是常用的氧化剂，并且可以被还原为不同的产物^[3]。例如在不同的酸碱环境中被还原的产物也会不同：在强碱性介质中高锰酸钾的还原产物是锰酸钾，在弱酸性和中性介质中的还原产物是二氧化锰，在酸性介质中的还原产物是二价锰盐^[4]。结合锰的元素电势图，根据Nernst方程表达式得知酸性溶液中氢离子浓度对高锰酸钾分别和还原态二氧化锰、二价锰盐组成电对的电极电势影响较大，因此改变溶液pH可以影响反应产物。为了弄清楚这些实验过程中的疑惑，本文完全仿照教材实验体系开展了对 MnO_4^- 离子在 H_2SO_4 和HAc介质中氧化 Br^- 的反应的实验研究，同时也进一步考察了实验设计的合理性并加以完善。

1 实验部分

1.1 试剂

高锰酸钾(天津市科密欧化学试剂有限公司，分析纯)、溴化钾(天津市科密欧化学试剂有限公司，分析纯)、硫酸(天津市科密欧化学试剂有限公司，分析纯)、醋酸(HAc)(天津市大茂化学试剂厂，分析纯)、去离子水。

1.2 仪器

电磁搅拌器、pH计、烧杯。

1.3 实验过程

100 mL烧杯中，加入 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KMnO_4 溶液4 mL，随后加入不同体积的一定浓度的 H_2SO_4 溶液(见表1)，补加水至体积为40 mL，搅拌均匀，pH计测定溶液pH值；继续搅拌，最后加入4 mL $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KBr 溶液，观察反应现象。

同时，分别用20 mL和10 mL浓HAc、 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc代替 H_2SO_4 溶液加入体系，重复上述过程，观察实验现象。

2 结果与讨论

2.1 pH理论值的计算和选择

根据锰的元素电势图(图1)可知：高锰酸钾的还原产物有三种：锰酸钾、二氧化锰和二价锰盐，其中二氧化锰也具有氧化性，因此在酸性介质中高锰酸钾氧化溴离子($E^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.08 \text{ V}$)过程中能参与的电对有： $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ (1.51 V)、 $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ (1.70 V)、 $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ (1.23 V)。在标准状态下，

从热力学角度, 氧化剂电对和还原剂电对的电极电势差值最大, 反应最易自发进行来判断, 高锰酸钾应该是首先被还原为二氧化锰。而在教材实验体系中, 并不是标准状态, 高锰酸钾首先被还原的产物也需要通过Nernst方程来计算确定。

表1 不同pH硫酸介质的溶液

待加入 H ₂ SO ₄ 浓度(mol·L ⁻¹)	加入 H ₂ SO ₄ 体积(mL)	实测 pH 值
0.05	6.0	1.95
	13.5	1.65
	23.0	1.46
0.5	4.4	1.21
	5.7	1.13
	8.3	0.98

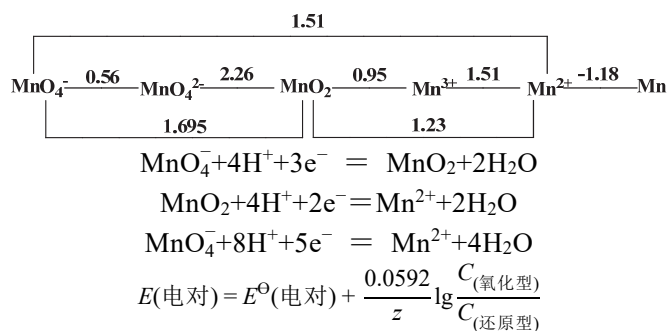


图1 锰元素在pH = 0时的元素电势图和常见电对的电极反应及其Nernst方程

依据 $E^\ominus_{(\text{氧化剂})} - E^\ominus_{(\text{还原剂})} > 0$, 体系中 $C(\text{MnO}_4^-) = 0.001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C(\text{Br}^-) = 0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 改变溶液的不同酸度也会影响电极电势, 通过计算, 不同电对发生所需要的临界pH值如下(表2)。

表2 不同电对发生所需临界pH的计算结果

电对	pH 最大值
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$	6.13
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	3.85
$\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$	1.36

理论计算结果可知: 从电对的标准电极电势以及非标态下所需临界pH来看, 反应自发进行的首先是电对 $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$, 还原产物为二氧化锰。

结合教材上实验体系的实验现象, 溶液出现红棕色且沉淀下来的产物为二氧化锰, 褪色或变为红棕色的关键是 $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ 电对中二氧化锰和溴离子的反应能否发生, 因此围绕该电对自发进行的临界pH值进行了详细实验考察。

2.2 教材上的实验体系反应结果

在 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 介质中, 反应开始数秒内, 溶液的高锰酸钾的粉紫色迅速褪去, 为微黄色(含 Br_2) 的澄清透明的溶液, 实验现象完全符合还原为二价锰盐的反应。在 $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HAc}$ 介质中, 反应开始数秒内没有变化, 几分钟后溶液颜色由紫色逐渐变为暗红色, 同时溶液透明度降低, 直至变为橙棕色浑浊溶液(见图2)。继续搅拌一段时间能清楚看到沉淀颗粒悬浮, 静置出现沉降。实验现象不符

合还原为二价锰盐的反应，而在反应体系可能发生的氧化还原反应中，产生的沉淀应该是二氧化锰。

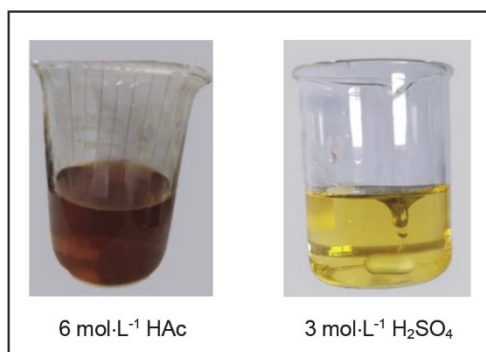


图2 6 mol·L⁻¹ HAc和3 mol·L⁻¹ H₂SO₄介质反应后溶液状态

在标准态下，从电极电势的大小来判断，高锰酸钾被还原顺序： $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ ；而溶液中 H^+ 浓度的不同会影响电极电势的大小，故可推测在 Br^- 过量时，3 mol·L⁻¹ H₂SO₄介质中高锰酸钾被还原可能是分步进行，且可能反应速度较快，没有观察到二氧化锰的存在。而在6 mol·L⁻¹ HAc介质中高锰酸钾首先被还原为二氧化锰($\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$)后，由于溶液中 H^+ 浓度很小，使电对 $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ ($\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$)的电极电势降低且低于电对 Br_2/Br^- 的电极电势，导致二氧化锰无法继续被还原为二价锰盐。

2.3 硫酸提供酸介质的pH值影响

进一步考察 H^+ 浓度在高锰酸钾被还原过程中的影响，结合表2的理论计算结果，用一定浓度硫酸精确调控反应前体系的pH值。在pH 1.95–0.98范围内的六组实验中，准确记录了反应3 min的情况(图3)。实验发现在pH 1.95–1.46时，溶液颜色改变且浑浊，并且随着pH的降低，溶液颜色改变且浑浊需要的反应时间越短(以秒为单位)，持续搅拌反应3 min仍是浑浊，静置出现大量棕黑色沉淀；pH = 1.21时，随着溴化钾的加入，溶液中的高锰酸钾颜色褪去明显但稍显浑浊；当pH < 1.21直至更低时，高锰酸钾颜色褪去明显且溶液一直保持澄清，与3 mol·L⁻¹ H₂SO₄介质中的反应现象一致。

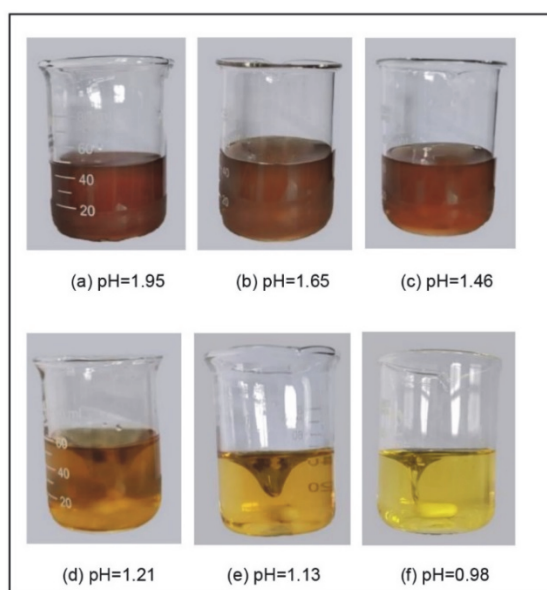


图3 不同pH介质中实验反应3 min的结果

一系列通过pH的改变得到的实验现象说明,一定浓度的高锰酸钾在酸性溶液中被还原为二价锰盐,而被还原所需的溶液酸度会因高锰酸钾的浓度不同而不同,在本实验的研究体系中,高锰酸钾被还原为二价锰盐的酸度应该控制在 $\text{pH} < 1.21$,略低于理论计算值1.36。

2.4 HAc提供酸介质的实验结果

将调控pH的硫酸用浓HAc(99.8%)代替进行实验,实验现象表明在HAc提供的酸介质中,高锰酸钾被还原也是分步进行;在总体积为44.0 mL的反应体系中,随着浓HAc加入量的增加,高锰酸钾被还原为二氧化锰出现浑浊需要的时间越短,并且与硫酸介质相同pH值的反应相比(图4),生成的二氧化锰颗粒度很小,沉降速度很慢。当浓HAc加入最大量20.0 mL时(体系 $\text{pH} = 1.24$),高锰酸钾被还原完全,生成二价锰盐,溶液澄清(图5),这与硫酸介质相同pH值(图3d)的反应现象几乎一致,只是二氧化锰颗粒大小不同。

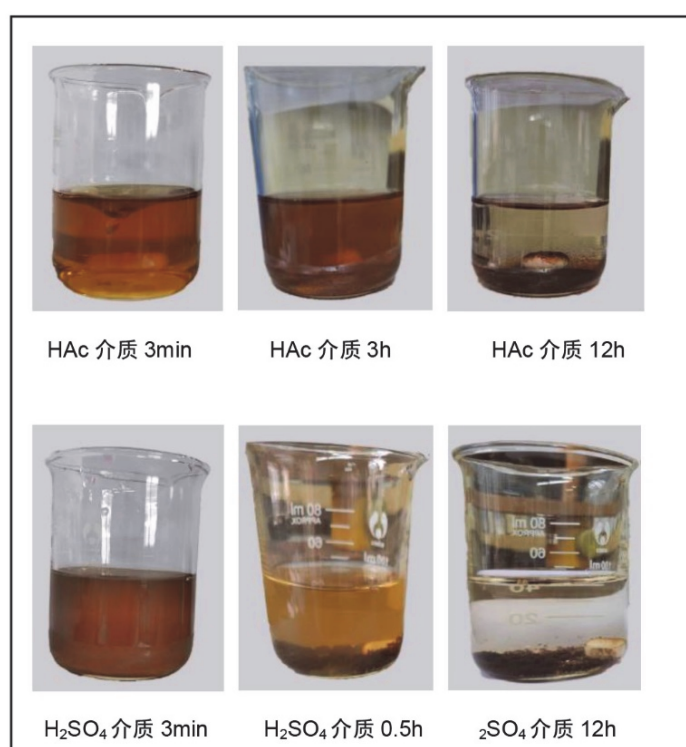


图4 pH = 1.77的HAc和硫酸介质不同反应时间的现象

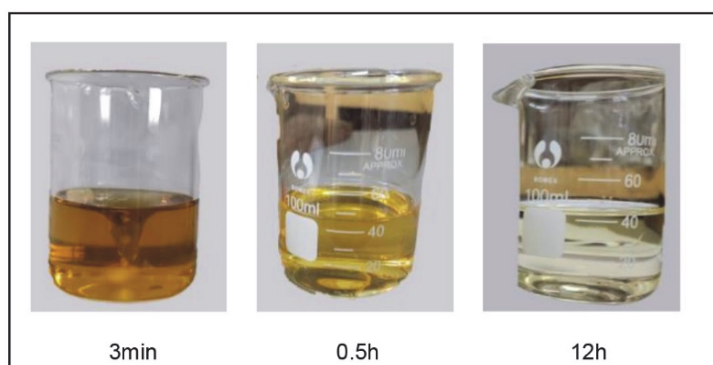


图5 pH = 1.24的HAc介质不同反应时间结果

HAc介质中反应生成新的二氧化锰颗粒度很小, 类似胶体, 比表面积大, 在强酸性中表面带正电荷^[5], 具有较强的吸附性能, 反应体系中的醋酸根离子会被二氧化锰吸附。由于醋酸根被吸附, 弱电解质的HAc的解离度增加, 溶液中氢离子浓度增大, pH值下降, 因此加入20.0 mL的浓HAc, 反应前pH = 1.24略高于1.21 (硫酸介质中的pH), 但在反应过程中, 醋酸根被吸附, pH值下降, 氢离子浓度达到二氧化锰被还原为二价锰盐所需浓度, 高锰酸钾被还原完全, 溶液保持澄清。

3 结语

与教材完全相同的实验体系考察中, 通过实验得到以下结论: 在3 mol·L⁻¹ H₂SO₄和浓HAc介质中, 高锰酸钾和溴化钾反应完全被还原为二价锰盐, 在6 mol·L⁻¹ HAc介质中, 高锰酸钾被还原产物为MnO₂, 溶液浑浊并析出沉淀。因此, 在酸性介质中, 高锰酸钾先被还原为二氧化锰, 二氧化锰继续被还原为二价锰盐来分步进行。进一步实验结果证实在硫酸介质pH值1.95–1.46范围内, 实验反应后溶液中也有二氧化锰生成而出现浑浊, 直至pH < 1.21时, 能完全被还原为二价锰盐, 溶液澄清; 分步进行的程度受pH的控制。而在HAc介质中, 实验溶液中产生的二氧化锰颗粒度小, 类似胶体, 比表面积大, 带正电荷, 有较强的吸附阴离子性能; 反应前pH为1.24稍稍高于1.21, 但在反应过程中, 醋酸根被吸附, pH值下降, 氢离子浓度达到二氧化锰被还原为二价锰盐所需浓度, 高锰酸钾被还原完全, 溶液保持澄清。另外, 分步进行的速率也可能是影响因素, 这将是后续探讨的动力学问题。

基于实验过程及结果可知: 在3 mol·L⁻¹ H₂SO₄和6 mol·L⁻¹ HAc介质中, 高锰酸钾和溴化钾进行的分别是不同的电对之间的反应, 从瞬间褪色现象可以观察到反应速度不同, 看似能反映出酸度对反应速率的影响, 但是两种酸介质对应的化学反应不同, 不能科学地体现实验设计目的。

据此提出两点完善建议: (1) 反应体系条件保持不变, 进一步给出两种不同介质中进行的反应分别为: $2\text{MnO}_4^- + 6\text{Br}^- + 8\text{H}^+ = 2\text{MnO}_2 + 3\text{Br}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (第一步) $\text{MnO}_2 + 2\text{Br}^- + 4\text{H}^+ = \text{Mn}^{2+} + \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (第二步) (两步反应, 3 mol·L⁻¹ H₂SO₄)和 $2\text{MnO}_4^- + 6\text{Br}^- + 8\text{H}^+ = 2\text{MnO}_2 + 3\text{Br}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (一步反应, 6 mol·L⁻¹ HAc), 根据实验现象可以比较酸度影响反应分步进行的自发程度。(2) 在保证进行第一步反应或完成两步反应的pH值范围内, 调控体系不同的酸度, 即可根据高锰酸钾的褪色快慢, 来说明酸度对反应速率的影响。因此在实验设计上进一步完善, 科学地通过实验现象来更好地理解化学原理。

参 考 文 献

- [1] 李宇凯, 刘俊贵, 中国高等教育, **2019**, No. Z2, 28.
- [2] 孙建民, 单金缓, 李志林, 基础化学实验1-基础知识与技能. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 2015: 244–246.
- [3] 阮婵姿, 董志强, 张春艳, 吕银云, 翁玉华, 潘蕊, 许振玲, 任艳平, 大学化学, **2022**, 37 (2), 2110029.
- [4] 大连理工大学无机化学教研室, 孟长功, 无机化学. 第6版. 北京: 高等教育出版社, 2018: 479–480.
- [5] 卞战强, 谢莉, 田向红, 樊伟, 张娟. 环境与健康杂志, **2012**, 29 (7), 645.