问题讨论与思考

钠与苯酚反应速率为何比钠与乙醇反应速率慢

廖旭杲
（浙江宁波市鄞州中学 315101）

1 问题提出

高中化学新课程苏教版《实验化学》（2006年2月第1版）第25页课题“乙醇和苯酚的性质”中“实验一 乙醇、苯酚与金属钠的反应”内容为：“在2支干燥的试管里各加入2 mL乙醚，向其中一支试管中加入1 mL乙醇，向另一支试管中加入约1.5 g苯酚，振荡。再向上述2支试管中各加入一小块（绿豆大小）吸干煤油的金属钠，观察、比较实验现象。”

笔者于2008年1月21日（冬天，下雪）和2008年6月12日（梅雨季节，气温约25℃）两次做过此实验，有关操作及现象如下。（两次苯酚都呈结晶态，为方便取用，我用一个脸盆，先盛一些冷水，然后分批地慢慢地加入开水，将1瓶苯酚熔化）

1.1 实验1：室温下，以乙醚为溶剂，做乙醇和苯酚的对照实验

按照教材提示的方法和步骤（只是将“约1.5 g苯酚”改为“约1 mL苯酚熔液”），观察到的现象是：

在乙醇中，钠一开始沉在试管底部，逸出大量的气泡，反应较剧烈，使钠块上下浮动，当钠块减小到一定程度时，便浮于液面上，约5 min后钠块消失，溶液保持澄清。

在苯酚中，钠一直沉在试管底，气泡产生的速率先快后慢，且越来越慢，后来反应几乎停止，可观察到钠块周围附着一层白色粉末状物质。

另外我还做了一个空白实验：乙醚中加入钠，不反应，钠沉在试管底，纹丝不动。

按照教材的设计进行实验，观察不到苯酚中羟基氢比乙醇中羟基氢活泼的迹象，即实验现象与预期的不符。若不用乙醚为溶剂，情况又会怎样呢？于是我又做了实验2。

1.2 实验2：室温下，做无水乙醇和熔融苯酚的对照实验

室温下，取2 mL乙醇于试管中，加入绿豆大小的钠块，钠块一直沉在试管底，钠块周围产生大量气泡，约4 min后钠块消失。

室温下，取2 mL苯酚熔液于试管中（试管壁上一些苯酚遇冷结晶），加入绿豆大小的钠块，钠块浮在液面上，刚开始有气泡缓慢逸出，在钠块周围产生白色絮状物，后来反应几乎停止。再加入2 mL乙醚后，振荡试管，反应继续，又可看到产生气泡，但随后反应又变得很慢，可看到钠块上附着一些白色粉末状物质。

实验2设计中有一个明显的漏洞：两反应体系温度不同，室温下，乙醇为液态，苯酚会逐渐凝固，不利于与钠的反应，为控制好变量，我又作了改进，做了实验3。

1.3 实验3：用沸水浴控制温度，做无水乙醇和熔融苯酚的对照实验

准备好2个烧杯，均倒入沸水，把2支干燥的试管均浸入沸水中，用铁架台上的铁夹竖直固定好（如图1所示）。往其中一支试管中加入2 mL无水乙醇预热，稍后再往另一支试管中加入2 mL已融化的苯酚熔液，随后各加入一粒绿豆大小的钠块。

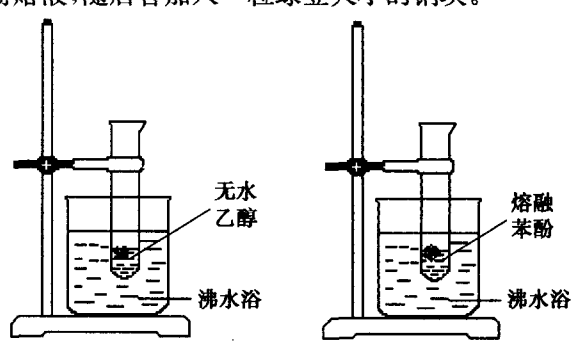

图1

钠块均浮在液面上，钠块周围均产生气泡。乙醇与钠反应快，气泡逸出速率快，可看到钠块逐渐溶解，约90 s后，乙醇中钠块消失。苯酚中产生气泡逐渐变慢，钠块在40 min后才完全消失（期间还需不断振荡试管）。

综上所述，不管是按照教材的实验1，还是自行设计的实验3，在2种实验条件下，都是乙醇与金属钠的反应比苯酚与金属钠反应快。所观察到的现象均不支持“苯酚中羟基氢比乙醇中羟基氢活泼”这一学生在“有机化学基础”模块中熟知的结论。

2 原因猜想

理论上分析由于苯酚呈弱酸性，乙醇呈中性，所以金属钠与之反应，应该是苯酚较剧烈。可实际在做实验的时候，却是无水乙醇与金属钠反应剧烈。对此，笔者提出如下几点原因猜想，以求教于同仁。

原因一：乙醇钠易溶于乙醇，而苯酚钠难溶于苯酚融液，附着在钠上阻碍钠与苯酚的反应。类似于实验室制CO_2不能用块状$CaCO_3$与稀H_2SO_4反应一样，这里主要从生成物是否易脱离反应体系，让反应物保持充分接触出发，没有考虑到氢键的影响。

原因二：与钠反应产生氢气的实质是电离出的

氢离子氧化了钠单质，而苯酚固体是分子晶体，在用乙醚作溶剂或熔融时电离出的氢离子的浓度（准确地说，应是活度）比相同条件下的乙醇小。这正如盐酸呈强酸性，但氯化氢气体与钠反应困难一样。若是在水溶液中，苯酚的电离度比乙醇在水溶液中大，这一点可用测相等物质的量浓度的苯酚溶液和乙醇溶液的 pH 来验证。

那么为什么在乙醚中或熔融时，苯酚难电离出其中的 H^+ 呢？这需要考虑到氢键的影响。

我们可以先回顾一道 2004 年的初赛题：请解释氯仿在苯中的溶解度明显比 1，1，1－三氯乙烷的大。原因是 $CHCl_3$ 的氢原子与苯环的共轭电子形成氢键。其氢键如图 2 所示。苯酚中苯环上的电子云密度比苯中苯环电子云密度高，苯酚羟基氢核的裸露比氯仿中氢核更明显，因此，苯酚之间可以形成图 3 所示氢键：

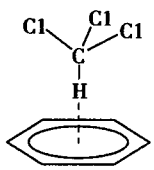

图 2

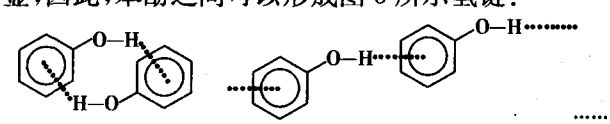

图 3

形成环状、链状的双聚或多聚式。苯酚羟基氢与酚环共轭 Π 键之间形成的氢键比 $CHCl_3$ 的氢原子与苯环的共轭电子形成的氢键强，比乙醇分子间氢键也要强。正是这种强的氢键约束了羟基氢，破坏这类氢键需要较多的能量。另外，从分子结构出发，不难想象，苯酚中羟基氢与苯环之间形成氢键，羟基氢被 Π 键电子云所笼罩，紧扣其中（如图 4 所示）。金属钠首先接触的是 Π 键电子云，电子传入，必然受到 Π 键电子云的排斥，所以苯酚与金属钠的反应活化能比乙醇与金属钠反应的活化能大，反应速率慢应在预料之中。

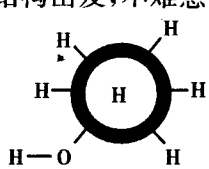

图 4

3 几点感想

编者引入该实验，本意是什么？是用来说明分子中基团之间相互影响？还是用来说明非氧化性羟基都能与金属钠发生置换反应？还是要求学生，通过实验认识到客观事物的复杂性，理论预测不一定正确的哲学命题？我们不得而知。如果是作为前者，本实验的结论是适得其反。当然，若作为探究苯酚和乙醇分子中羟基上氢原子活泼性的一个实验设计方案（不一定可行）可以提出来交由学生去验证，并在此基础上请学生设计出更多更好的方案，以下是笔者的学生设计的一些方案，提出来以供大家讨论：

（1）取适量的乙醇和苯酚，分别配制成同物质的量浓度的溶液，测定两溶液的 pH，pH 小的对应分子中羟基上的氢原子活泼。

（2）取 2 支试管，分别加入 1 g 无水乙醇和苯酚晶体，分别注入 3 mL 蒸馏水，振荡，得到乙醇溶液和苯酚溶液，再向试管中逐滴滴入 5 mL 混有酚酞的 NaOH 溶液，若苯酚中红色褪去，而乙醇中红色不褪去，则可说明苯酚中的氢较为活泼。

（3）取 2 支试管，加入 2 mL NaOH 溶液，加入 1～2 滴酚酞，取 0.46 g 乙醇和 0.94 g 苯酚放入试管中，加入苯酚的试管红色变浅明显，因此苯酚上的羟基氢更活泼。

（4）取适量的乙醇和苯酚，分别配制成同物质的量浓度的溶液，分别滴加到 $NaAlO_2$ 溶液中，能产生浑浊的是苯酚溶液：$C_6H_5OH + NaAlO_2 + H_2O \rightarrow C_6H_5ONa + Al(OH)_3\downarrow$，则苯酚上的羟基氢更活泼。

（5）取适量的乙醇和苯酚，分别配制成同物质的量浓度的溶液，分别滴加到 Na_2CO_3 溶液中，能产生浑浊的是苯酚溶液：$C_6H_5OH + Na_2CO_3 \rightarrow C_6H_5ONa + NaHCO_3\downarrow$，则苯酚上的羟基氢更活泼。

将以上方案付诸实践，可得知苯酚中的羟基氢较为活泼。

（上接第 64 页）

（1）用中部封闭的大试管或在硬质大试管中部放入小纸块封闭，连接好实验装置，检查装置的气密性。

（2）两边分别加入氯化铵。

（3）将五氧化二磷和碱石灰分别混入石棉绒，再分别加入到两边氯化铵固体上面。

（4）将两边导管插入烧杯中，烧杯下面盛四氯化碳，上面分别盛滴有酚酞和石蕊的蒸馏水。

（5）缓缓加热。

（6）观察四氯化碳层中的气泡，观察蒸馏水层中颜色的变化。

6 实验结论

氯化铵固体分解，生成氯化氢和氨气。氯化氢使滴有石蕊的蒸馏水逐渐变红色，氨气使滴有酚酞的蒸馏水逐渐变红色。

7 实验评价

（1）科学新颖，操作简便，现象明显，安全快捷。

（2）适用于中学化学教学关于卤化铵分解、碳酸氢铵分解等一类演示实验，适用于发展学生创新能力的分组实验。

参 考 文 献

[1] 高中化学教科书（第二册）. 北京：人民教育出版社，2003
[2] 中学教师化学手册. 北京：科学普及出版社，1981