

## 关于苯酚的几个“为什么”

浙江省桐乡市高级中学 314500 谢曙初

**问题一、苯酚在常温下是固态,但为什么苯酚与水的分离方法是分液而不是过滤?**

苯酚的熔点为  $40.9^{\circ}\text{C}$ , 常温下为固态。但是苯酚中若有少量的水即可使它的熔点降低, 室温下成为液体。因此将苯酚和水的混合物加热到  $65^{\circ}\text{C}$  以上, 苯酚和水互溶。冷却后得到两层互不相溶的液相, 上层是溶有苯酚的水相(苯酚是溶质, 水是溶剂), 下层是溶有水的苯酚相(水是溶质, 苯酚是溶剂)。往苯酚钠的水溶液中通入二氧化碳气体同样得到了液态的含水苯酚。所以要分离出苯酚采用的是分液而不是过滤。

**问题二、苯酚的密度大于水,为什么浓的苯酚钠水溶液中滴加盐酸或通入二氧化碳气体,苯酚却是在上层?**

热的苯酚浓溶液冷却后, 浑浊状的油层沉积在底部。说明液态纯苯酚和含少量水的苯酚密度都比水的密度大。查资料知道, 苯酚在  $20^{\circ}\text{C}$  时的密度为  $1.0576\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。但当浓的苯酚钠水溶液加入盐酸或通入二氧化碳气体, 析出的较多苯酚所形成的浑浊状油层却浮于液面, 这是为什么呢? 苯酚钠和盐酸反应生成了氯化钠和苯酚, 苯酚钠和二氧化碳反应生成了碳酸氢钠和苯酚。当水溶液含有高浓度的氯化钠( $\text{NaCl}$ )或碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ )时密度增大, 当密度大于苯酚水溶液的密度时, 苯酚上浮且与水溶液分层。

**问题三、为什么苯酚在水温高于  $65^{\circ}\text{C}$  以后可以无限溶于水?**

苯酚固体中存在分子间氢键, 苯酚分子和水分子间也能形成氢键。因此苯酚在水中有一定的溶解度, 冷水中溶解度为  $6.7\text{ g}\cdot(100\text{ g H}_2\text{O})^{-1}$ 。低温时分为两层, 一层是饱和了苯酚的水层, 一层是饱和了水的苯酚层。随着温度的升高, 苯酚分子间的氢键被破坏, 苯酚在水中的溶解度增大, 如图 1 所示。同时水中的氢键也被破坏, 水在苯酚中的溶解度也增大, 如图 2 所示。图 1 和图 2 合并后得到图 3。图 3 中  $M - e$  为苯酚在水中的溶

解度随温度  $t$  的变化曲线,  $N - e$  为水在苯酚中的溶解度随温度  $t$  的变化曲线, 两曲线交于  $e$  点而成一条光滑曲线。 $e$  点处表示上下两层体系的组成完全一样了, 也就是苯酚和水互溶了。曲线以外为单液相区, 曲线以内为液-液两相平衡区。溶解度曲线最高点  $e$  称为高临界互溶点。

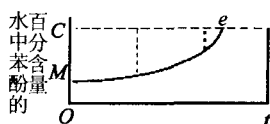


图 1

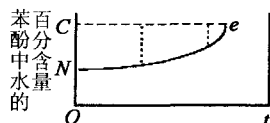


图 2

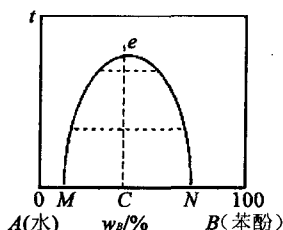
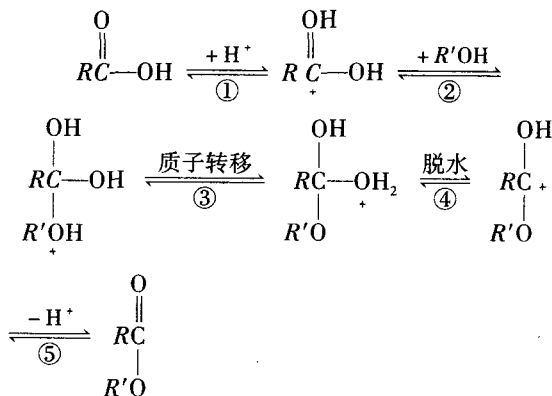


图 3

**问题四、为什么苯酚酯化反应能力比较弱? 酯化反应的机理如下:**



其中第②步 R'OH 中氧原子带着一对孤对电子进攻碳正离子,孤对电子填入碳正离子的空轨道,即亲核过程。苯酚分子中,苯环上的碳原子均采用 sp<sup>2</sup> 杂化,氧原子同样也进行了 sp<sup>2</sup> 杂化。氧原子有两对孤对电子,其中一对填入分子平面上的 sp<sup>2</sup> 杂化轨道上,另一对孤对电子填充在垂直平面的未杂化的轨道上,这对孤对电子与苯环的未杂化轨道上的单电子(一共有 6 个单电子)形成离域大 π 键 Π<sub>7</sub><sup>s</sup>。结果使得苯环上电子云密度增大,而氧原子电子云密度减小,致使苯酚中羟基的亲核性下降。所以苯酚容易发生苯环上的亲电取代反应,而酯化能力下降。示意图如图 4 所示。要合成苯酚酯,可采用苯酚和酸酐反应,或者是苯酚或苯酚钠与酰卤反应。

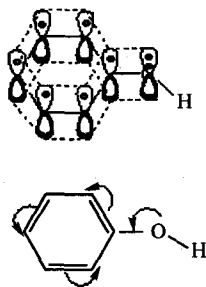


图 4

问题五、苯酚不能使石蕊指示剂变色吗?

苯酚的酸性很弱,弱到不能使石蕊指示剂变色。真的如此吗?苯酚具有弱酸性,其电离常数为  $1.28 \times 10^{-10}$  (25℃)。25℃时,苯酚的溶解度约为 6.7 g/100 g H<sub>2</sub>O,可近似看作易溶物(20℃时,溶解度在 10 g/100 g H<sub>2</sub>O 以上的是易溶物)。25℃下,苯酚饱和溶液的物质的量浓度为:

$$6.7 \times \frac{1000}{100 \times 94} = 0.713 \text{ mol/L}$$

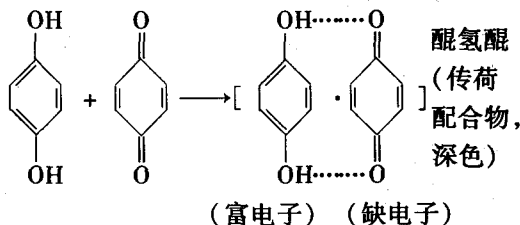
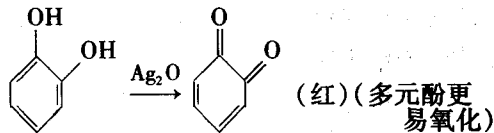
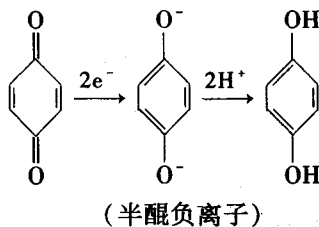
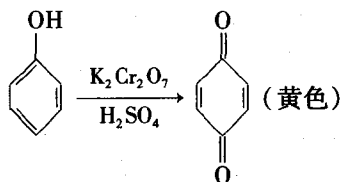
根据  $n(\text{H}^+) = \sqrt{K_a \cdot c_{\text{苯}}}$ , 25℃时苯酚饱和溶液的 H<sup>+</sup> 浓度为:

$$\begin{aligned} n(\text{H}^+) &= \sqrt{1.28 \times 10^{-10} \times 0.713} \\ &= 0.955 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \\ \text{pH} &= -\lg(9.55 \times 10^{-6}) \\ &= 5.02 \end{aligned}$$

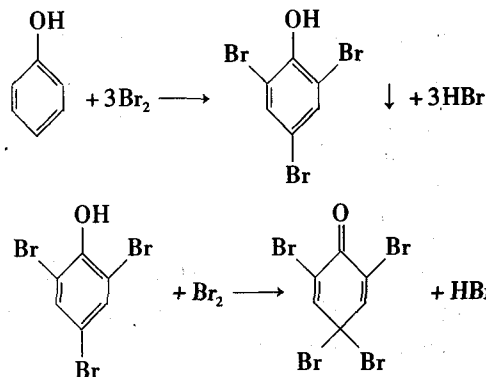
石蕊的变色范围是 pH 为 5 ~ 8,因此苯酚不能使石蕊变红。而甲基橙的变色范围是 pH 为 3.1 ~ 4.4,苯酚能使之变黄。

问题六、苯酚具有强还原性,苯酚加溴水为什么不是氧化而是取代?

苯酚有强还原性,在空气中就能氧化为粉红色。还能被其他的强氧化剂氧化,如酸性重铬酸钾、氧化银等。氧化后生成了醌式结构而显色:



但是当苯酚中滴加溴水时,苯酚更易与溴水发生取代反应。过量的溴水也可把取代产物 2,4,6-三溴苯酚氧化,生成黄色的 2,4,4,6-四溴环己二烯酮。过程如下:



(收稿日期: 2011 - 03 - 09)