

量气法测定过氧化氢催化分解

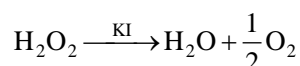
反应速率系数

一 实验目的

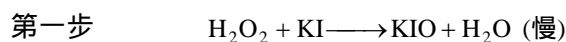
测定 H_2O_2 分解反应的速率系数和级数，并了解一级反应的特点。

二 实验原理

H_2O_2 在没有催化剂存在时，分解反应进行得很慢，若用 KI 溶液为催化剂，则能加速其分解。



该反应的机理是：



由于第一步的反应速率比第二步慢得多，所以整个分解反应的速率取决于第一步。如果反应速率用单位时间内 H_2O_2 浓度的减少表示，则它与 KI 和 H_2O_2 的浓度成正比：

$$-\frac{dc_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} = k_{\text{H}_2\text{O}_2} c_{\text{KI}} c_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (2-40)$$

式中 c 表示各物质的浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)， t 为反应时间(s)， $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 为反应速率系数，它的大小仅决定于温度。

在反应过程中作为催化剂的 KI 的浓度保持不变，令 $k_1 = k_{\text{H}_2\text{O}_2} c_{\text{KI}}$ ，则

$$\frac{-dc_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} = k_1 c_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (2-41)$$

式中 k_1 为表观反应速率系数。此式表明，反应速率与 H_2O_2 浓度的一次方成正比，故称为一级反应。积分上式得：

$$\int_{c_0}^{c_t} -\frac{dc_{\text{H}_2\text{O}_2}}{c_{\text{H}_2\text{O}_2}} = \int_0^t k_1 dt$$

$$\ln \frac{c_t}{c_0} = -k_1 t \quad (2-42)$$

在一定温度与催化剂浓度下, k_1 为定值, 所以对一级反应而言, $\frac{c_t}{c_0}$ 的值仅与 t 有关, 而与反应物初始浓度无关。

在 H_2O_2 催化分解过程中, t 时刻 H_2O_2 的浓度 c_t 可通过测量在相应的时间内反应放出的 O_2 体积求得。因为分解反应中, 放出 O_2 的体积与已分解了的 H_2O_2 浓度成正比, 其比例常数为定值。令 V_∞ 表示 H_2O_2 全部分解所放出的 O_2 体积, V_t 表示 H_2O_2 在 t 时刻放出的 O_2 体积, 则

$$c_0 \propto V_\infty, \quad c_t \propto (V_\infty - V_t)$$

将上面的关系式代入式 (2-89), 得到

$$\ln \frac{c_t}{c_0} = \ln \frac{V_\infty - V_t}{V_\infty} = -k_1 t$$

$$\ln(V_\infty - V_t) = -k_1 t + \ln V_\infty \quad (2-43)$$

若 H_2O_2 催化分解是一级反应, 则以 $\ln(V_\infty - V_t)$ 对 t 作图应得一直线。这种利用动力学方程的积分式来确定反应级数的方法称为积分法, 从直线的斜率可求出表观反应速率系数 k_1 。

如求反应的表观活化能 E_a , 则通过测定不同温度下反应速率系数, 根据阿仑尼乌斯(Arrhenius)经验方程:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + C \quad (2-44)$$

以 $\ln k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图得一直线, 从其斜率 $\left(-\frac{E_a}{R}\right)$ 即可求得表观活化能 E_a 。

三 仪器与试剂

仪器: 超级恒温槽, 移液管(5 mL), 实验装置见图 2-32。

试剂: H_2O_2 溶液(3%), KI 溶液($0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

四 实验步骤

1. 调节超级恒温槽(见本书第五章 § 5-1.6)的水温为 25.0 ± 0.1 或 30.0 ± 0.1 。

2. 按图 2-32 装好仪器。
用双连球 7 通过三通活塞 6 向量气管鼓气,并压出皂膜润湿量气管内壁,以防止实验过程中皂膜破裂。

3. 在反应管中加入 3% H_2O_2 溶液 5mL,将循环恒温水通入反应管外水浴夹套。同时在一小试管中移入 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KI 溶液 5mL,放入恒温槽中恒温。

4. 在反应管内加入搅拌子,打开磁力搅拌器,调节搅拌速度,使搅拌子在反应管中转速恒定,并在量气管下部压出皂膜备用。

5. 把小试管中的 KI 溶液倒入反应管中,约 1 分钟后塞上反应管上的橡皮塞,同时旋转活塞 6 使放出的氧气进入量气管。任选一时刻作为反应起始时间,同时记下量气管中皂膜位置读数 Z_0 ,以后每隔 1min 记录一次读数 Z_t ,共 10 次。

6. 等分解反应基本完成后,此时反应管中没有气体放出,量气管中皂膜位置不再变化,记下量气管中皂膜位置的读数即为 Z_{∞} 。

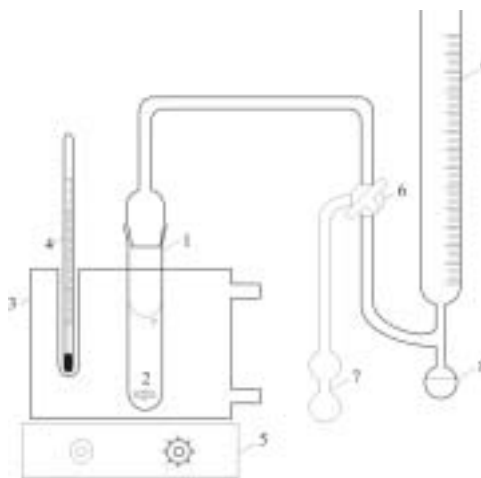


图 2-32 H_2O_2 分解测定装置

1-反应管; 2-搅拌子; 3-水浴夹套; 4-温度计;
5-磁力搅拌器; 6-三通活塞; 7-双连球;
8-橡皮滴头(内盛肥皂水); 9-量气管

五 数据记录与处理

1. 记录反应条件(反应温度、催化剂及其浓度)并列记录反应时间 t 和量气管读数 Z_t 的对应值。

2. 计算 V_t 和 V_{∞} : $V_t = Z_0 - Z_t$, $V_{\infty} = Z_0 - Z_{\infty}$ 。

3. 以 $\ln(V_{\infty} - V_t)$ 对 t 作图,从所得直线的斜率求表观反应速率系数

k_1 。

六 思考题

1. 反应中 KI 起催化作用，它的浓度与实验测得的表观反应速率系数 k_1 的关系如何？
2. 实验中放出氧气的体积与已分解了的 H_2O_2 溶液浓度成正比，其比例常数是什么？试计算 5mL 3% H_2O_2 溶液全部分解后放出的氧气体积（25℃，101.325 kPa，设氧气为理想气体，3% H_2O_2 溶液密度可视为 $1.00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ）。
3. 若实验在开始测定 V_0 时，已经先放掉了一部分氧气，这样做对实验结果有没有影响？为什么？

实验指导参考

一、教学要点

- 1、物理量代浓度的概念及其在 H_2O_2 分解反应中的应用（ H_2O_2 浓度与放出 O_2 体积之间的关系）。
- 2、动力学方程式的建立有微分法和积分法两种方法。

微分法： $r = -\text{d}c/\text{d}t = kc^\alpha$ ，这里 r 为反应速率， c 为反应物 H_2O_2 的浓度， t 为时间， α 为反应级数。由此， $\ln r = \ln k + \alpha \ln c$ ，以 $\ln r$ 对 $\ln c$ 作图为直线，斜率为反应级数 α ，截距为 $\ln k$ ，即可求得反应速率系数 k 。

积分法：如教材所示， $\ln(V_\infty - V_t) = -kt + \ln V_\infty$ ，若 $\ln(V_\infty - V_t)$ 对 t 作图为直线即证明这是一级反应，由斜率求得 k 。

- 3、反应过程中， t 时刻 H_2O_2 的浓度 c 与在相应时间内反应放出的 O_2 体积成正比。

H_2O_2 溶液体积为 0.010L，当时大气压为 101325Pa，则

$$c = \frac{2 \times 101325 \times V \times 10^{-6}}{0.010 \times 8.314 \times T} \quad \text{这里 } V \text{ 是以 mL 为单位的 } \text{O}_2 \text{ 的体积。}$$

4、皂膜流量计的使用方法并示范之。

二、指导实验注意点

1、讲清皂膜流量计三通活塞的转向。鼓泡时需缓慢有度，使皂膜清晰有序。

2、 H_2O_2 与 KI 溶液须分别恒温十分钟以后方可混合。计量体积可在任意是刻开始，以混合后一分钟内为宜。应取较靠近量气管底部的皂膜作为计量用。第一分钟内放出的 O_2 体积以 5 ~ 6mL 为宜。

3、为求取 V_∞ ，可在计时结束后再等待 20 分钟，即总反应时间在 30 分钟以上，此时的读数即可认为是 V_∞ 读数。

4、因为量气管读数为由大到小，计算时应予以换算。设 t_0 时读数为 Z_0 ， t 时读数为 Z_t ， ∞ 时读数为 Z_∞ ，则 $V_t = Z_0 - Z_t$ ， $V_\infty = Z_0 - Z_\infty$ ，所以 $V_\infty - V_t = Z_t - Z_\infty$ 。

三、数据处理示例

$T=298.2\text{K}$ $c(\text{H}_2\text{O}_2)=3\%$ $c(\text{KI})=0.2\text{mol/L}$ $V_\infty=5.2\text{mL}$							
t	Z_t	$V_\infty - V_t$	$\ln(V_\infty - V_t)$	c	$\ln c$	r	$\ln r$
0.00	48.60	43.40	3.7705	0.3547	-1.0364		
1.00	42.80	37.60	3.6270	0.3073	-1.1798	0.0441	-3.1204
2.00	37.80	32.60	3.4843	0.2665	-1.3225	0.0380	-3.2699
3.00	33.50	28.30	3.3429	0.2313	-1.4639	0.0327	-3.4205
4.00	29.80	24.60	3.2027	0.2011	-1.6041	0.0282	-3.5684
5.00	26.60	21.40	3.0634	0.1749	-1.7434	0.0245	-3.7082
6.00	23.80	18.60	2.9232	0.1520	-1.8836	0.0213	-3.8513
7.00	21.40	16.20	2.7850	0.1324	-2.0218	0.0184	-3.9959
8.00	19.30	14.10	2.6462	0.1153	-2.1606	0.0159	-4.1390
9.00	17.50	12.30	2.5096	0.1005	-2.2972	0.0139	-4.2762
10.00	15.90	10.70	2.3702	0.0875	-2.4366	0.0123	-4.4013
11.00	14.50	9.30	2.3300	0.0760	-2.5768	0.0110	-4.5067
12.00	13.20	8.00	2.0794	0.0654	-2.7274		

$$\begin{aligned}\ln r \sim \ln c : & \quad \alpha = 1.008 & k = 0.143/\text{min} \\ \ln(V_\infty - V_t) \sim t : & & k = 0.139/\text{min}\end{aligned}$$

四、思考题解答要点

- 1、 $k_1 = k \cdot c_{\text{KI}}^\beta$
- 2、 见教学要点第 2 点。
- 3、 没有影响，对于一级反应，速率系数决定于 c_1/c_0 。

五、进一步讨论

1. 本实验令 $k_1 = k_{\text{H}_2\text{O}_2} c_{\text{KI}}$ ，即设催化剂 KI 反应级数为一级。如要验证反应对 c_{KI} 确为一级反应，并求得该反应的速率系数 $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ ，还必须进行如下实验：

配置不同 c_{KI} 的反应液，测得各相应的 k_1 ，以 $\ln k_1$ 对 $\ln c_{\text{KI}}$ 作图。若得直线的斜率接近 1，即证明此反应对 c_{KI} 确为一级，并可求得 $k_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 值。

由于含有强电解质 KI 的水溶液的离子强度对反应速率的影响，若用不同的 c_{KI} 作实验时，应外加第三组分（如 KCl）以调节溶液的离子强度，使它们相同。

除 KI 可作催化剂以外，其它的如 Ag、MnO₂、FeCl₃、Fe₂(SO₄)₃ 等也都是该分解反应的很好的催化剂。

2. 严格地讲，用含水量气管测量气体体积时，都包含着水蒸气的分体积。若在某温度 t 时，水蒸气已达饱和，则 V_t 应按下式计算：

$$V_t = V_{t,\text{测量}} \left(1 - \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^*}{p_{\text{大气}}} \right) \quad (2-45)$$

式中 $p_{\text{H}_2\text{O}}^*$ 为量气管温度下水的饱和蒸气压。