

丙酮碘化实验报告

张锦程

2020 年 9 月 19 日

1 实验目的

1. 采用分光光度法测定用酸作催化剂时丙酮碘化反应的速率系数、反应级数和活化能。
2. 通过本实验加深对复合反应特征的理解。
3. 熟练掌握分光光度计的原理和使用方法。

2 实验原理

大多数化学反应并不是简单反应（只含一个基元反应），而是由若干个基元反应组成的复合反应。大多数复合反应的反应速率和反应物浓度间的关系较为复杂（非质量作用定律）。测定这些反应对各组分的分级数，从而得到复合反应的速率方程，是反应动力学的重要内容，而当我们知道反应速率方程的形式后，就可以对反应机理进行一定推测。如该反应究竟由哪些步骤组成，各步骤的特征和相互联系如何等。

酸性溶液中，丙酮碘化反应是一个复合反应，其反应式为： $(CH_3)_2CO + I_3^- \rightarrow CH_3COCH_2I + H^+ + 2I^-$ ；其速率方程为： $r = kc^\alpha(A)c^\beta(I_3^-)c^\delta(H^+)$

I_3^- 在可见光区有一个比较宽的吸收带，而在这个吸收带中，盐酸和丙酮没有明显的吸收，所以可以使用分光光度计，通过测定光密度的变化来测定 I_3^- 浓度的变化，以跟踪反应过程。但 I_2 的存在会对实验产生干扰，总消光度 $D = D(I_3^-) + D(I_2) = (I_3^-)LC(I_3^-) + (I_2)LC(I_2)$ ；在 565nm 这一特定波长条件下， $(I_3^-) = (I_2)$ $D = D(I_3^-) + D(I_2) = (I_3^-)L[C(I_3^-) + C(I_2)]$

在本实验条件下，实验将证明丙酮碘化反应对碘是零级反应，即 $\beta = 0$ 。由于反应并不停留在一元碘化丙酮上，还会继续进行下去，因此反应中所用的丙酮和酸的浓度应大大过量。而所用的碘量很少。这样，当少量的碘完全消耗后，反应物丙酮和酸的浓度可以认为基本保持不变。此时， $r = \frac{-dc(I_3^-)}{dt} = kc^\alpha(A)c^\delta(H^+) = const$

显然，为了测定反应级数，例如指数 α ，至少需进行两次实验。在两次实验中丙酮的初始浓度不同， H^+ 和 I_3^- 的初始浓度相同， $\frac{r_I}{r_{II}} = [c^\alpha(A, I)c^\delta(H^+, I)]/[c^\alpha(A, II)c^\delta(H^+, II)] = u^\alpha$ ；取对数得： $\alpha = \frac{\lg(\frac{r_I}{r_{II}})}{\lg u}$ ；同理可求指数 δ β 进一步，由两个或两个以上温度的速率系数，根据阿累尼乌斯公式： $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ ，可以估算反应的表观活化能 E_a 。

3 实验操作

1、检查仪器和药品。

2、接通电源，开启恒温槽，检查水路是否通畅和漏水。将装入已标定好的碘溶液、丙酮溶液、盐酸溶液的玻璃瓶放入恒温槽中恒温。恒温槽温度设定在 25°C。到达设定温度并恒定 10 分钟后开始实验。

3、打开分光光度计电源开关，波长调至 565nm，预热一段时间后放入装有已恒温的去离子水的比色皿，作为空白调零。

4、测定 L 值。准确移取 2.5ml 碘溶液于 25ml 容量瓶中，用已恒温的去离子水稀释至刻度，摇匀，润洗比色皿 3 次，然后将装有 2/3 溶液的比色皿置于样品室光路通过处，盖好盖子。更换碘溶液再重复测定两次，取其平均值求

5、测定四种不同配比溶液的反应速度，配比如下：

	碘溶液 V/mL	丙酮溶液 V/mL	盐酸溶液 V/mL
I (25°C)	5	5	5
II (25°C)	5	2.5	5
III (25°C)	5	5	2.5
IV (25°C)	7.5	5	5
V (35°C)	7.5	5	5

4 实验结果讨论

4.1 计算过程

- 1. 根据所测已知碘浓度的光密度用 $D = \epsilon Lc$ 计算出常数 $\epsilon(I_3^-)L$ 值。然后用它们计算与所测得的每个光密度值相应的碘浓度 $c(I_3^-)$ ，作 $c(I_3^-) - t$ 图，求出反应速率 r
- 2. 根据 $\alpha = \frac{\lg(r_I/r_{II})}{\lg u}$ 等式子分别计算对丙酮、盐酸和碘的分级数。
- 3. 根据 $r = kc^\alpha(A)c^\beta(I_3^-)c^\delta(H^+)$ 计算 25°C 时丙酮碘化反应的四个速率系数。求出 k_1 的平均值。计算 35°C 时的速率系数 k_2 。
- 4. 利用阿累尼乌斯公式求出丙酮碘化反应的表现活化能 E_2

4.2 原始数据

4.2.1 溶液原始浓度

溶液原始浓度	碘溶液浓度	丙酮溶液浓度	盐酸浓度
浓度值 (mol/L)	0.0195	2.5000	0.8670

4.2.2 碘溶液的吸光度

碘溶液 (0.0195mol/L)	吸光度	透过率
数值	0.342861	45.40868

4.2.3 仪器常数 ϵL

$$\epsilon L = \frac{A}{c(I_2)+c(I_3^-)} = \frac{0.342861}{0.001950} = 175.826L/mol$$

4.3 计算结果

由于反应开始时温度不稳定可能导致结果偏低，本实验取数据的后 $\frac{1}{3}$ 段进行线性拟合，并由斜率求得反应速率，不同浓度时的计算结果如下图所示：

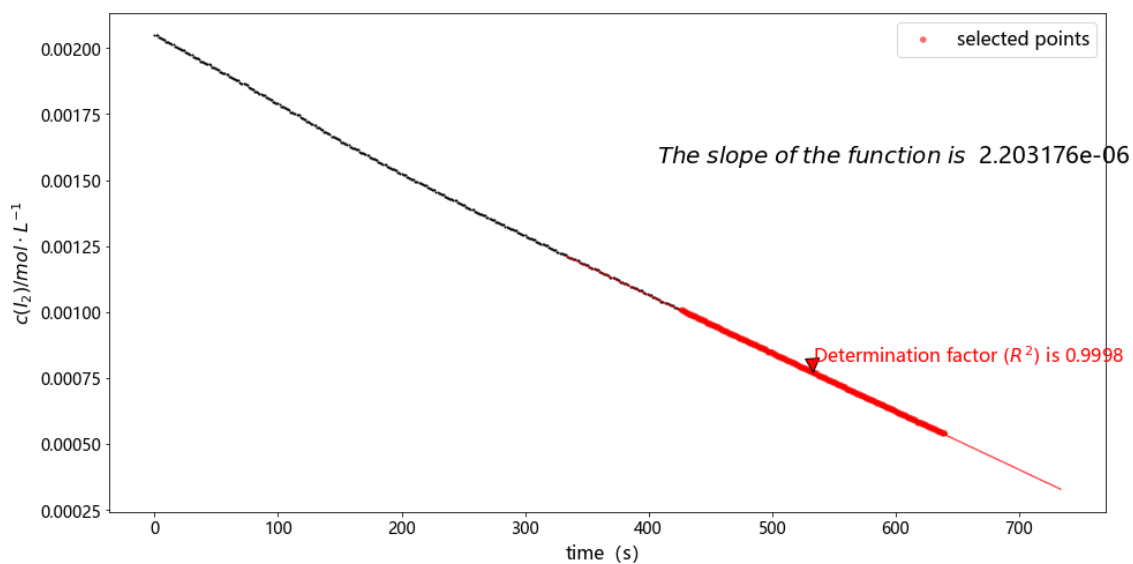


图 1: 5mL 碘，5mL 丙酮，5 mL 盐酸，25°C

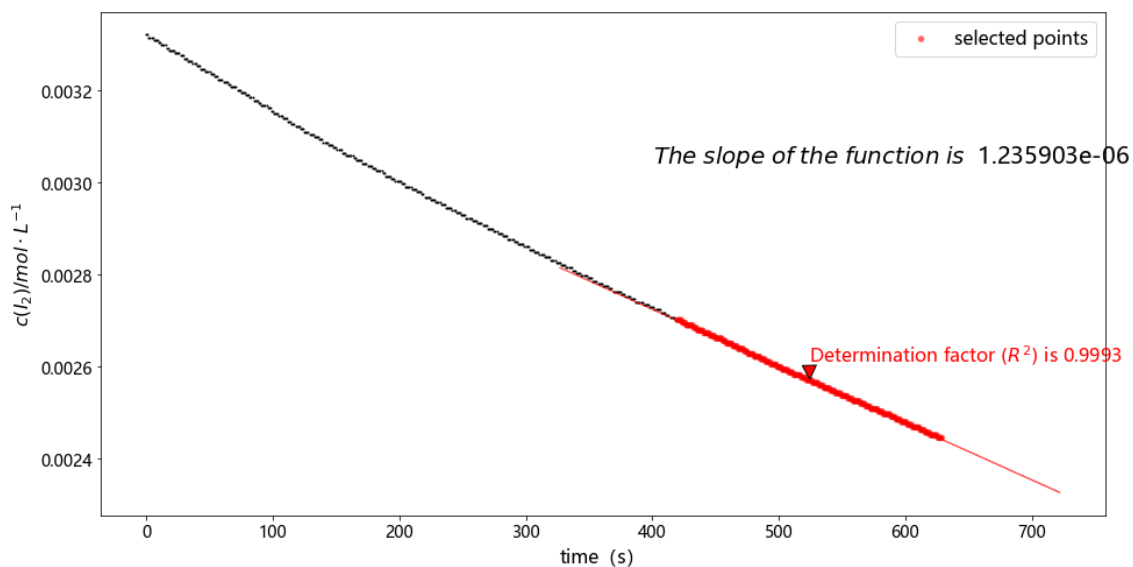


图 2: 5mL 碘，2.5mL 丙酮，5 mL 盐酸，25°C

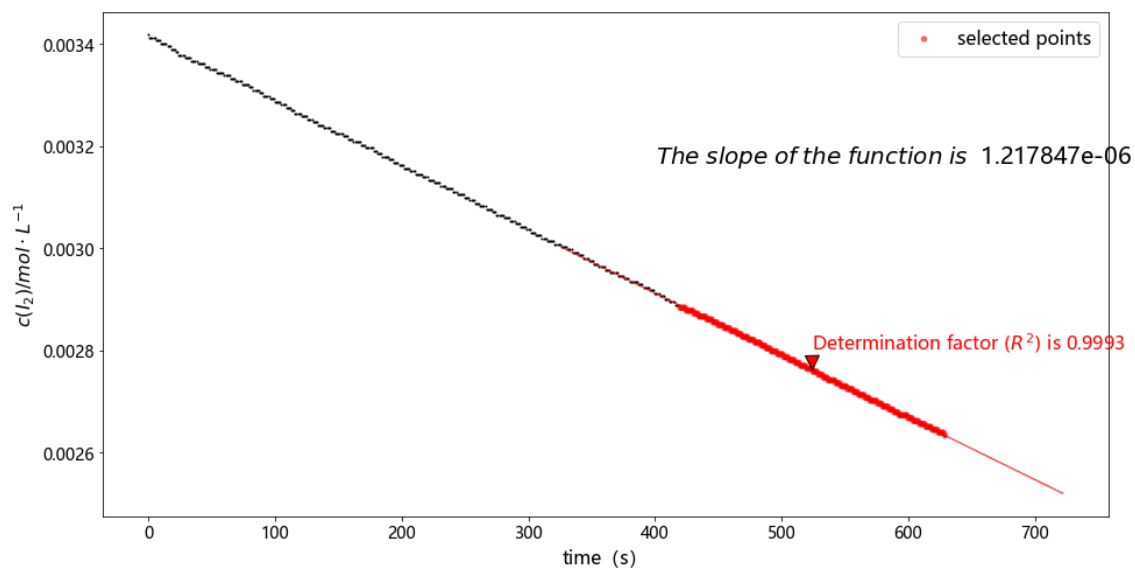


图 3: 5mL 碘, 5mL 丙酮, 2.5 mL 盐酸, 25°C

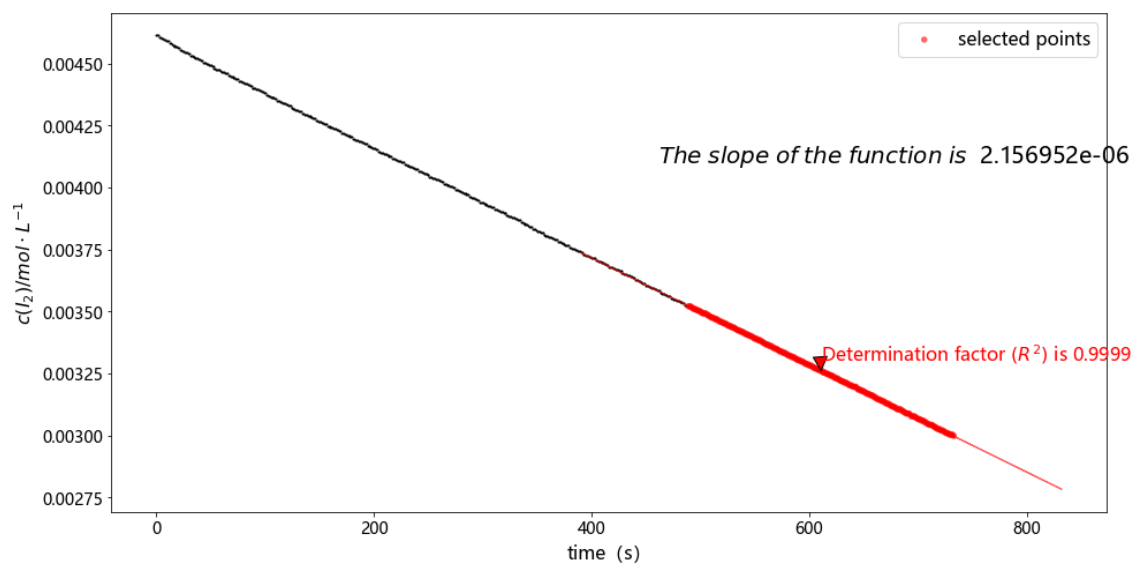


图 4: 7.5mL 碘, 5mL 丙酮, 5 mL 盐酸, 25°C

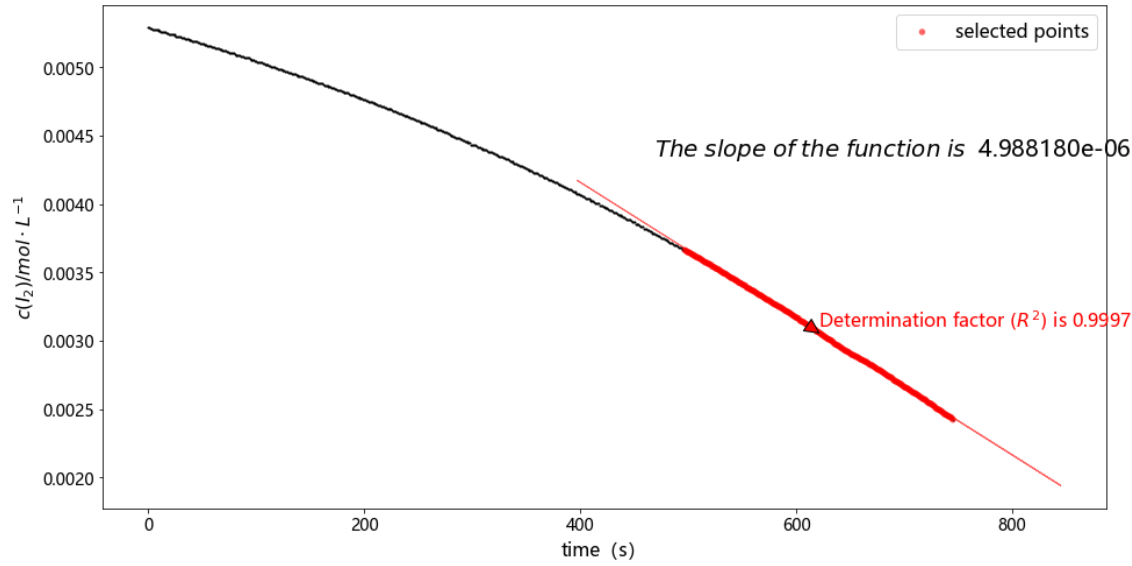


图 5: 7.5mL 碘，5mL 丙酮，5 mL 盐酸，35℃

整理得下表：

溶液原始浓度	碘溶液 V/mL	丙酮溶液 V/mL	盐酸浓度 V/mL	反应速率/ $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
I (25℃)	5	5	5	2.203
II (25℃)	5	2.5	5	1.236
III (25℃)	5	5	2.5	1.218
IV (25℃)	7.5	5	5	2.157
V (35℃)	7.5	5	5	4.988

由表中数据可得：

$$\alpha = \frac{\ln(r_I/r_{II})}{\ln(c(A)_I/c(A)_{II})} = \frac{\ln(2.203/1.236)}{\ln(5/2.5)} = 0.834$$
$$\beta = \frac{\ln(r_I/r_{IV})}{\ln(c(I_2)_I/c(I_2)_{IV})} = \frac{\ln(2.203/2.157)}{\ln(5/7.5)} = -0.052$$
$$\delta = \frac{\ln(r_I/r_{III})}{\ln(c(H^+)_I/c(H^+)_{III})} = \frac{\ln(2.203/1.218)}{\ln(5/2.5)} = 0.855$$

由 $r = kc^\alpha(A)c^\beta(I_3^-)c^\delta(H^+)$ 计算 25℃ 时丙酮碘化反应的四组速率系数分别为：

速率系数 k	0.1580	0.1581	0.1581	0.1581
--------	--------	--------	--------	--------

求出 k_1 的平均值为：0.1581；同理计算出 35℃ 时的速率系数 k_2 为：0.3655

利用阿累尼乌斯公式 $\ln(\frac{k_1}{k_2}) = -\frac{E_a}{R}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})$ 求出丙酮碘化反应的表现活化能 E_2 为：63970.869 J

5 附录

5.1 思考题

1. 在动力学实验中，正确计量时间是很重要的。本实验中从反应开始到起算反应时间，中间有一段不算很短的操作时间。这对实验结果有无影响？为什么？

影响不大，因为本反应为 0 级反应， I_2 浓度的下降是线性的，所以只要在实验中存在一段平直的反应曲线，就可以测出反应速率，和初始状态无关

2. 影响本实验结果的主要因素是什么？

主要是要控制反应温度的恒定，反应具有热效应，可能导致温度变化，从而影响到所测得的反应速率

3. 如果用表观活化能 E_a 代替活化焓 ΔH_m 行否？为何？

不行，它们之间差了一个 RT 项，当活化能较小时，会存在误差