预习报告

张锦程 材84 2018012082

丙酮碘化实验:

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。

基本原理

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：(CH3 ) 2CO + I3**-** → CH3COCH2I + H+ + 2I**-** ; 其速率方程为：r = kcα(A)cβ(I3-)cδ(H+)

I3- 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 I3- 浓度的变化，以跟踪反应过程。但 I2 的存在会对实验产生干扰，总消光度 D = D(I3-) + D(I2) = ε(I3-)LC(I3-) + ε(I2)LC(I2); 在 565nm 这一特定波长条件下，

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 β=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 = -dc(I3-)/dt = kcα(A)cδ(H+) = 常数

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I3-的初始浓度相同， rI/rII = [cα(A,I)cδ(H+,I)]/[cα(A,II)cδ(H+,II)] = uα；取对数得：α= lg(rI/rII)/lgu；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-Ea/RT,可以估算反应的表观活化能 Ea 。

实验用品

计算机与接口1套（或秒表一块）; 722S 型分光光度计（比色皿2个）; 恒温槽1套; 10ml移液管1支;

5ml刻度移液管3支; 5ml移液管1支; 25ml容量瓶1个; 镊子; 洗瓶。

0.0200mol·dm³碘溶液; 1.000mol·dm² HCI溶液; 2500mol·dm丙酮溶液（需准确标定）。

操作简介

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℃。到达设定温度并恒定 10 分钟后开始实验。

4、 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。

5、 测定εL 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εL

6、 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℃） | 5 | 5 | 5 |
| II（25℃） | 5 | 2.5 | 5 |
| III（25℃） | 5 | 5 | 2.5 |
| IV（25℃） | 7.5 | 5 | 5 |
| V（35℃） | 7.5 | 5 | 5 |

7、 按表中的量，准确移取已恒温的三种溶液于 25mL 容量瓶中（碘溶液最后加），用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，同时利用计算机或秒表（每隔 1min 或 2min 记录一次数据）开始记录吸光度值变化（如果分光光度计没有带恒温水浴夹套注意只取反应开始一段时间的数据）。

8 、做完25℃下的全部四个实验后，再升高恒温水浴温度到35℃进行第五组的实验。

数据处理

1. 根据所测已知碘浓度的光密度用D = εLc计算出常数ε(I3-)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(I3-)，作c(I3-)-t图，求出反应速率r

2. 根据α= lg(rI/rII)/lgu等式子分别计算对丙酮、盐酸和碘的分级数。

3. 根据r = kcα(A)cβ(I3-)cδ(H+)计算 25℃时丙酮碘化反应的四个速率系数。求出 k1的平均值。计算 35℃时的速率系数k2。

4. 利用阿累尼乌斯公式求出丙酮碘化反应的表观活化能 E2

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，I2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 Ea 代替活化焓Δ≠Hm 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

最大气泡法测溶液表面张力:

实验目的

1.测定不同浓度正丁醇溶液的表面张力。

2.根据吉布斯公式计算正丁醇溶液的表面吸附量。

3.掌握用最大气泡法测定表面张力的原理和技术。

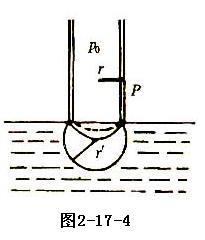
实验原理

液体表面层的分子受内层分子的吸引与受表面层外介质的吸引并不相同，处于不平衡状态，具有较大势能，如欲使液体产生新的表面，就需要对其做功。可逆地使表面积增加dA 所需作的功为-δW = ydA，(1)

比例系数y表示在等温等压下形成单位表面所需的可逆功，其数值等于作用在界面上每单位长度边缘的力，称为表面张力。

纯液体降低表面自由能的唯一途径是尽可能缩小其表面积。对于溶液，由于溶质使溶剂表面张力发生变化，因此可以调节溶质在表面层的浓度来降低表面自由能。根据能量最低原则，溶质能降低溶剂的表面张力时，表面层溶质的浓度比溶液内部大;反之，溶质使溶剂的表面张力升高时，表面层溶质的浓度比内部的浓度低（溶液的表面吸附）。它们之间的关系遵守吉布斯公式∶Γ = -c/RT(dγ/dc)Tp (2) 式中∶Γ为表面吸附量（mol\*m²）∶y为表面张力（N·m²）

本实验采用最大气泡法测定表面张力。降低毛细管外压力，则气泡将自管口内壁逐渐形成，见下图。开始时形成的气泡曲率半径很大，随后半径逐渐变小， 泡内外的压力差逐渐增加。当形成的气泡刚好是半球形时半径最小，泡内外压力差达到最大值。此后半径又逐渐变大，压力差逐渐下降，从而使气流冲入气泡内最终将其吹离管口。在此过程中，最大压力差记为Δp，气泡呈半球形时的半径为r，由Young-Laplace方程有：Δp = 2γ/r，γ = rΔp/2；γ1/γ2 = Δh1/Δh2；γ1 = Δh1γ2/Δh2 = KΔh1

式中的K 值对同一支毛细管及同一种压力计介质是常数，称作仪器常数。由已知表面张力的液体作标准求出常数 K

实验用品

表面张力测定装置；1000ml、500ml 烧杯各 1 个；100ml 容量瓶 7 个；50ml、25ml 移液管各 1 支；滴

管 1 支；洗耳球 1 个

0.4000mol·dm-3、0.5000 mol·dm-3

操作简介

1.溶液配制

用容量瓶及所给正丁醇水溶液配制浓度分别为 0.3、0.25、0.2、0.15、0.1、0.05、0.025 mol·dm-3

的正丁醇水溶液。

2.测定仪器常数

充分洗净大试管 4 及毛细管 1，在大试管中注入适量的去离子水，使毛细管端口刚好和液面垂直相切。

将大试管安装在恒温水浴内，给抽气瓶 3 注满水。当温度恒定后打开抽气瓶的活塞，使瓶内的水缓慢滴出，

使大试管逐步减压，在毛细管 1 的端口形成气泡。调节抽气瓶水流速，使气泡均匀产生，形成速度控制在

不少于 10～20 秒一个。读出气泡脱离毛细管端口瞬间 U 型压力计液面的高度差，准确读取 3 次，求平均值，得 Δh2 。查出该温度的 γ2 （水的表面张力）值， 由 7 式可求出仪器常数 K 值。

3.测定正丁醇溶液的表面张力

同样方法，分别测定不同浓度（0.025～0.5 mol·dm-3）正丁醇溶液的 Δh 值。每次测量前，先将大试

管和毛细管用去离子水洗净，再用被测液润洗 2～3 次，注意毛细管端口勿使其碰损。

数据处理

1.求出各浓度正丁醇水溶液的 γ。

2.在坐标纸上作 γ-c图（曲线要光滑），在曲线上取 6～7 个点，用镜面法作切线，求出 Z 值。

思考题

1.要做好这个实验关键因素有哪些？

毛细管垂直放置，其端口要和液面刚好接触，同时保证固定毛细管和外接装置的气密性，若密封度低，则气泡溢出段不稳定，而且测得压力偏低。

（2）仔细调节抽气瓶的滴水速度，出泡速度不可太快，否则不能达到平衡。

（3）溶液配制要准确，按浓度从低到高的顺序测量。

（4）表面张力对温度敏感，每次都应将溶液在恒温槽中静置一段时间，恒温后再测量。

2.气泡形成速度过快对结果有何影响？

会。若形成速度太快则可能会难以在压差最大点保持平衡（气泡破裂）。另外气泡的形成的短暂时间内是一个非稳态的过程，形成速度过快则可能对周围溶液产生扰动。若形成速度适中则可以有充分的时间建立平衡。

3.为什么毛细管端口要和液面刚好接触？毛细管内径均匀与否对结果有无影响？

如果毛细管深入液面下方太多，则测出的压差就包括了液面下方高度所产生的水压，导致了实验的误差。

无影响。实际上毛细管主体部分没有太大作用，主要起作用的是毛细管尖部分，主要应该保证端口处平整、半径均匀即可。