

过二硫酸铵与碘化钾反应的 速率方程和机理

方维海

刘海燕

(阜阳师院)

(榆木斯师专)

提 要

本文研究了反应 $S_2O_8^{2-} + 3I^- = 2SO_4^{2-} + I_3^-$, 用计算机处理所得的实验数据, 证明反应是二级

反应。在此基础上我们拟定了可能的反应机理, 并从结构的角度分析机理的正确性。

实验和结果

实验方法见文献[1], 试剂和对应的浓度、体积等附在表一中, 各组实验溶液出现兰色所用的时间列于表二。该反应的速率方程可较一般的表示为: $v = k[S_2O_8^{2-}]^x \cdot [I^-]^y$ 取对数后有:

$$\lg v = \lg k + x \lg [S_2O_8^{2-}] + y \lg [I^-]$$

在保持 $[I^-]$ 不变时, 用 $\lg v$ 对 $\lg [S_2O_8^{2-}]$ 作图可得一直线; 同样保持 $[S_2O_8^{2-}]$ 不变时, 用 $\lg v$ 对 $\lg [I^-]$ 作图也为一直线, 直线的斜率分别对应于 x 和 y 的值, 将表 1、表 2 中的数据用 SHARP PC-1500 机处理, 其结果打印如下:

time:19870331

S	U	H	F	M1	M2	M3	t(sec)	U
1	20.0	20.0	8.0	7.89E-02	7.69E-02	1.53E-03	30	2.55E-05
2	15.0	20.0	8.0	5.76E-02	7.69E-02	1.53E-03	45	1.70E-05
3	10.0	20.0	8.0	3.84E-02	7.69E-02	1.53E-03	68	1.12E-05
4	5.0	20.0	8.0	1.92E-02	7.69E-02	1.53E-03	140	5.46E-06
5	20.0	15.0	8.0	7.69E-02	5.76E-02	1.53E-03	48	1.59E-05
6	20.0	10.0	8.0	7.69E-02	3.84E-02	1.53E-03	71	1.07E-05
7	20.0	5.0	8.0	7.69E-02	1.92E-02	1.53E-03	139	5.50E-06

LOGU	LOGM1	LOGM2	LOGM1	LOGU	X=1
-4.593	-1.114	-1.114	-1.114	-4.593	R=9.981E-01
-4.769	-1.239	-1.114	-1.239	-4.769	
-4.948	-1.415	-1.114	-1.415	-4.948	LOGM2
-5.262	-1.716	-1.114	-1.716	-5.262	LOGU
					-1.114
					-1.239
					-1.415
					-1.716

Y=1
R=9.938E-01

K2	K4
4.31E-03	7.29E-01
3.83E-03	6.49E-01
3.79E-03	6.41E-01
3.69E-03	6.25E-01
3.58E-03	1.08E 00
3.62E-03	2.45E 00
3.72E-03	1.01E 01

所用的程序和—些字母的物理意义附后。处理结果为 $x=1$, $y=1$, 即该反应为二级反应, 方程为:

$$r=k[S_2O_8^{2-}][I^-]$$

表 1

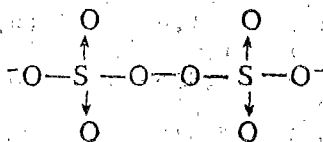
实验编号		1	2	3	4	5	6	7
试剂及用量 (ml)	0.2(NH ₄) ₂ SO ₄	20.0	15.0	10.0	5.0	20.0	20.0	20.0
	0.2M KI	20.0	20.0	20.0	20.0	15.0	10.0	5.0
	0.010MNa ₂ S ₂ O ₃	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	0.2%淀粉	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	0.10MKNO ₃					5.0	10.0	15.0
	0.20M (NH ₄) ₂ SO ₄		5.0	10.0	15.0			

表 2

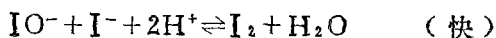
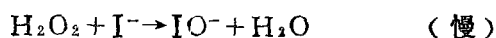
实验编号	1	2	3	4	5	6	7
反应时间(秒)	30	45	68	140	48	70	139

反应机理的拟定:

S₂O₈²⁻的结构^[2]为:



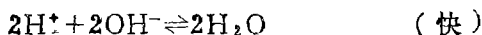
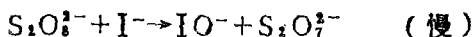
而 H_2O_2 的结构为: $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ 两者都含有过氧链 $-\text{O}-\text{O}-$, 它们的特性都与此链有关。 H_2O_2 与 KI 的反应机理^[3]为:



因此 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 与 KI 的反应可能有类似的机理。

另外让20ml 0.4M的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与20ml 0.4M的 KI 反应, 从反应液中取一滴滴在事先准备好的由饱和藏红水溶液浸湿的滤纸(放在空气中凉干)上, 发现红滤纸上有紫色的斑点出现, 这表明可能有 IO^- 存在^[4]。

根据以上分析和实验结果, 我们拟定如下机理:



当然从以上机理可推得实验速率方程。

参 考 文 献

- [1] 中山大学等校编, 无机化学实验(第二版)高教育出版社(1981)。
- [2] 北京师范大学等校编, 无机化学, 人民教育出版社(1981)。
- [3] 大连工学院物理化学教研室编, 物理化学习题, 人民教育出版社(1979)。
- [4] 董维宪编, 各种离子的化学分别检出法, 北京师范大学出版社(1984)。

打印结果所用符号的意义

附注: S—实验编号

U— $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液体积

H— KI 溶液的体积

F— $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的体积

V—反应速率($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$)

K_2 —反应速率常数 ($K_2 = \frac{V}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-]}$)

R—相关系数

M_1 — $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的浓度

M_2 — KI 的浓度

M_3 — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的浓度

K_4 —反应速率常数 ($K_4 = V / [S_2O_8^{2-}][I^-]^3$)

实验处理程序 (SHARP PC-1500) 略

THE SPEED EQUATION AND MECHANISM OF THE REACTION FOR AMMONIUM PERSULFATE AND POLASSIUM IODIDE

Fang Weihai Liu haiyan

Abstract

this reaction of the $S_2O_8^{2-} + 3I^- = 2SO_4^{2-} + I_3^-$ is studied in this paper, the experimental results showed that this reaction is a second order reaction the possible reaction mechanism and its correctness are discussed