

过二硫酸铵与硫代硫酸钠 反应的热力学和动力学

李 羚

(保山师范高等专科学校, 云南保山 678000)

摘 要:从热力学和动力学两方面, 讨论了 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}-\text{I}^-$ 系统中, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 不与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 直接发生反应的原因。

关键词:反应; 热力学; 动力学

中图分类号: O61 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-6587 (2003)02-0014-02

Thermodynamics and dynamics in Reaction of Ammonium Peroxodisulfate and Sodium Thiosulphate

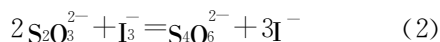
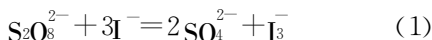
Li Ling

(Baoshan Teachers' College, Yunnan Baoshan 678000)

Abstract: Indirect reaction cause of $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ and $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ is under discussion in $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}-\text{I}^-$ system in the respect of thermodynamics and dynamics.

Key Words: reaction; thermodynamics; dynamics

在无机化学实验的化学反应速度测定实验中^{[1][2]}:

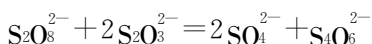


$$\text{反应(1)的平均速度为 } v = -\frac{\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t} = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^m[\text{I}^-]^n$$

以淀粉溶液作指示剂, 通过测定指示剂变蓝的时间及 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的起始浓度可确定平均速度 v , 进而计算反应(1)的速度常数 k 及级数 m, n 。

1 问题的提出

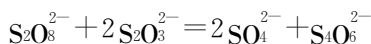
在 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}-\text{I}^-$ 系统中, I_3^- 能氧化 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 说明 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的还原能力比 I^- 的强, 为什么不考虑 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 对 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的氧化, 即反应



(3) 的存在呢?

2 热力学分析

由 25°C 时的标准电极电势 $\varphi^\ominus(\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = 2.01\text{V}$, $\varphi^\ominus(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}_4\text{O}_6^{2-}) = 0.08\text{V}$, 可看出 $\varphi^\ominus(\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ 远大于 $\varphi^\ominus(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}_4\text{O}_6^{2-})$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 能与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 发生氧化还原反应, 且反应



$$\text{标准电动势 } E^\ominus = \varphi^\ominus(\text{SO}_4^{2-}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) - \varphi^\ominus(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{S}_4\text{O}_6^{2-}) = (2.01 - 0.08)\text{V} = 1.93\text{V}$$

标准平衡常数 K^\ominus 与标准电动势 E^\ominus 的关系为

$$nFE^\ominus = RT \ln K^\ominus$$

$$\ln K^\ominus = \frac{nFE^\ominus}{RT} = \frac{2 \times 96.5 \times 10^3 \times 1.93}{8.314 \times 298} = 1.50 \times 10^2$$

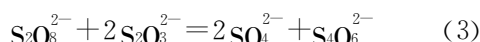
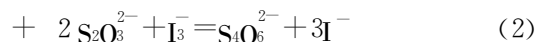
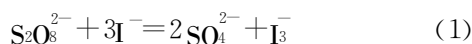
$$K^\ominus = 1.39 \times 10^{65}$$

标准平衡常数很大。

由热力学分析的结果是: $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 不但能发生反应, 而且反应进行得很彻底。

3 动力学分析

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 反应的速度很慢, 即反应的活化能很高, 反应速度常数很小, 反应所需要的时间很长。要加快反应的速度, 需选择适当的催化剂。而在 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{I}^-$ 系统中, 反应(1)与反应(2)的总反应是反应(3), 即



且反应(2)进行得非常快, 几乎瞬间完成, 但反应(1)比反应(2)慢得多, 由反应(1)生成的 I_3^- 立即与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 反应, 生成 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 和 I^- , 在蓝色出现前, 反应系统中 I^- 浓度保持不变。因此 I^- 是 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 反应生成 SO_4^{2-} 和 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 的催化剂。

根据催化剂反应的原理, 催化剂能加快反应速度, 是因为催化剂改变了反应历程, 降低了反应的活化能, 增大了反应速度常数。在 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{I}^-$ 系统中, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的反应是沿着活化能低的途径进行, 即 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 先与 I^- 反应生成 SO_4^{2-} 和中间产物 I_3^- , I_3^- 再与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 反应生成 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 和 I^- 。

由动力学分析的结果是: 在 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{I}^-$ 系统中, 由于 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的反应速度太慢, 在催化剂 I^- 的存在下, 反应是按活化能较低, 反应速度较快的途径进行催化反应, 而 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 不直接发生反应。

4 结论

一个化学反应能否发生, 要从化学热力学和化学动力学两方面进行讨论。化学热力学只解决反应的可能性, 能否实现该反应还需要化学动力学解决。单从热力学的角度来看, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的反应不但能发生, 而且反应进行得很完全。但此反应实际上能否发生, 还取决于反应的速度。由于此反应的速度太慢。在 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{I}^-$ 系统中, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 不直接发生反应, 而是沿着先进行反应(1)、再进行反应(2)的途径, 发生以 I^- 为催化剂的催化反应。

参考文献:

- [1] 北京师范大学无机化学教研室. 无机化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990. 82~85.
- [2] 中山大学. 无机化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 1988. 65~67.