

文章编号:1009-1939(2003)05-0048-03

化学反应速度及活化能测定实验研究

名鲜花¹,董新萍²

(1.雁北师范学院 化学系,山西 大同 037000;2.太原电力学校 数学组,山西 太原 030006)

摘 要:针对化学反应速度及活化能测定实验中经常遇到的困难,分析了实验失败的主要原因,是由于固体 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 试剂中含有少量水而引起的,提出了用 Na_2SO_3 及以痕量碘加速过量 Na_2SO_3 氧化的方法消除其影响.

关键词:化学反应速度;活化能;过二硫酸铵;碘化钾;亚硫酸钠

中图分类号:06-33 **文献标识码:**A

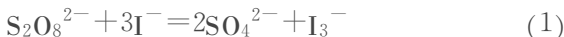
1 实验原理

无机化学实验中,普遍采用过二硫酸铵与碘化钾反应进行动力学研究,测定反应速度,反应级数以及反应的活化能,基本原理如下:

在水溶液中,过二硫酸铵与碘化钾发生反应:



离子方程式:



则该反应在 Δt 时间内的平均速度为:

$$v_{\text{平}} = -\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/\Delta t$$

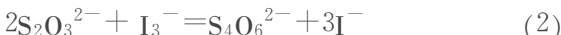
根据反应速度方程,反应的瞬时速度为: $v = k$

$$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^m \cdot [\text{I}^-]^n$$

当 Δt 很小时,则:

$$v_{\text{平}} = \Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/\Delta t \approx k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^m \cdot [\text{I}^-]^n$$

式中: $\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ 为 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 在 Δt 时间内浓度的改变值, $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ 、 $[\text{I}^-]$ 分别为两种离子的初始浓度(mol/dm^3), k 为反应速度常数, m 、 n 为反应级数.在实验中,为了能够测定 $\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$,在混和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 KI 溶液时,同时加入一定体积的已知浓度的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液和作为指示剂的淀粉溶液,这样,在反应(1)进行的同时,也有下列反应发生:



反应(2)进行的非常快,而反应(1)却很慢,因此,反应(1)生成的 I_3^- 立刻与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 作用生成 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 和 I^- ,因而在反应初始阶段溶液为无色,当 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 耗尽,反应(1)产生的 I_3^- 立即与淀粉作用显蓝色.即蓝色的出现标志着反应(2)的完成.从反应(1)、(2)可知, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 浓度的减少量等于 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 减少量的一半,即在 Δt 时间内, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 浓度的减少为:

$$\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = \Delta[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]/2$$

当溶液显蓝色时, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 已全部耗尽,所以 Δt 时间内, $\Delta[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ 实际上就是 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的初始浓度,计下 Δt ,即可求出(1)式平均反应速度

$$v_{\text{平}} = \frac{\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{2\Delta t} = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{初}}}{2\Delta t}$$

当 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 起始浓度一定,改变 $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ 和 $[\text{I}^-]$ 的条件,测得不同条件下的反应速度,即可推出反应级数.再由下式求出:

$$k = v/[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^m [\text{I}^-]^n$$

根据阿累尼乌斯公式 $\lg k = (-E_a/2.303RT) + \lg A$; E_a 为反应的活化能, R 为气体常数, T 为绝对温度,因此只要测出不同温度下 k 值,以 $\lg k$ 对 $1/T$ 作图可得一直线,求出直线的斜率,即可求出反应的活化能.

收稿日期:2003-05-14

作者简介:名鲜花(1964—),女,山西浑源人,学士,讲师.

2 实验中存在的主要问题

采用这种方法进行实验, 实验结果误差很大, 不能令人满意, 有时甚至出现 $\Delta t = 0$, 使实验无法进行下去.

经过反复实践, 分析导致实验数据不准, 甚至失败的原因, 不是反应本身, 而是药品质量问题, 实验所用药品, 有的氧化剂, 在空气和水中都容易变质, 因此要求所用溶液都必须是新配制的, KI 溶液无色透明才能使用, 这些我们在实验中都能做到, 因此, 实验失败的主要原因往往是固体 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的质量问题引起的.

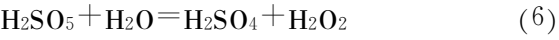
我们知道, 纯净干燥的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 固体在常温下能长期保存, 若含有少量水分时则发生下列反应:



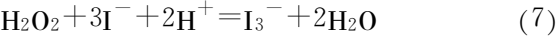
反应(4)生成氧原子, 相互结合生成氧气或臭氧逸出固体表面, 残余的 NH_4HSO_4 对实验无影响, 而反应中(3)产生的 H_2SO_5 对实验的危害较大. H_2SO_5 分子和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的结构中都含有过氧链, 都具有氧化性, 但它们的氧化作用却不同. H_2SO_5 分子中过氧链一端结合的是氢, 因而可以极迅速地氧化碘离子成碘, 而过二硫酸铵却不能.



H_2SO_5 在水溶液中会发生水解反应:



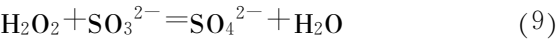
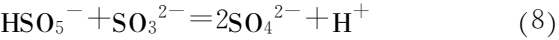
生成的 H_2O_2 很快发生下列反应



上述反应生成的 I_3^- 会迅速消耗反应混和液中的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 因此, 混合液中的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 会瞬间消耗完, 使测得 $\Delta t = 0$, 从而使实验无法进行.

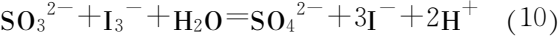
3 对实验进行改进

为了保证实验顺利进行, 并获得满意的效果, 必须除去 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液中存在的 H_2SO_5 和 H_2O_2 , 我们经过反复试验, 证明在溶液中加入相当于 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量的 1—5% 的 Na_2SO_3 , 可除去溶液中的 H_2SO_5 和 H_2O_2 , 使实验收到满意的效果. 在溶液中加入 Na_2SO_3 , 则发生下列反应:



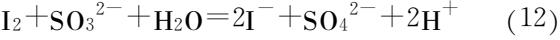
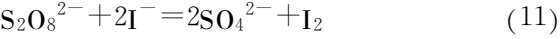
此二反应进行很快, 能很快把 H_2SO_5 , H_2O_2 除

去. 为了确保 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液中 H_2SO_5 和 H_2O_2 全部除去, 需加入稍微过量的 Na_2SO_3 . 虽然 Na_2SO_3 是强还原剂, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 是强氧化剂, 但它们反应的活化能很高, 反应十分缓慢. 过量的 Na_2SO_3 在反应混和液中, 会与反应(1)生成的 I_3^- 发生下列反应:



且反应速度很快, 即过剩的 Na_2SO_3 起到了 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 同样的作用, 使测定的 Δt 值也不准确.

为了加速除去 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 中的 Na_2SO_3 , 从理论上有两种方法; 一是通入干净的空气使 SO_3^{2-} 被氧化成 SO_4^{2-} , 这需要特殊的装置和设备, 且溶液中溶入较多的氧对实验也有影响; 二是加入几滴 KI 溶液, 加速 SO_3^{2-} 氧化, 经多次试验, 发现在 Na_2SO_3 过量 3% 的 $0.20\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液中, 加入 2ppm 的 I^- , 使 I^- 的浓度保持在 1—2ppm, 能较快耗尽溶液中的 Na_2SO_3 , 其机理如下:



在上述反应中, 生成的 I^- 又被 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 氧化成 I_2 , I_2 又氧化 SO_3^{2-} , 如此反复进行, 溶液中的 SO_3^{2-} 不断被氧化, 直到全部耗尽. 在反应过程中 I_2 是中介物质, 即相当于 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 Na_2SO_3 反应的催化剂. 溶液中的痕量碘最后以 I_2 存在. 由于其量甚微, 对实验中反应速度的测定 (Δt), 并无多大影响, 能使实验获得较为准确的结果, 这已被我们实验所证实.

对此, 我们又作了对比实验, 在 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液中加入相当于 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 摩尔数 5.0% 的 Na_2SO_3 和 2ppm KI 放置一段时间, 与未经处理的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液, 按文献[1]规定的不同加量测得的反应时间 Δt 对比数据如下表:

表 1 对比数据表 (s/ Δt)

实验编号	反应时间及条件	
	加 Na_2SO_3 和 KI 处理	未经处理
1	49	0
2	79	36
3	157	115
4	79	0
5	158	0

由表 1 可以看出, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 未经处理, 测得的数据完全不能取用. 经 Na_2SO_3 和 KI 处理后的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液测得的数据很准确. 利用此法, 测定 2 号混和液在 25°C , 32°C 的 Δt 分别为 48 秒, 30

秒. 计算出 2 号试验在 18°C , 25°C , 32°C 的反应速度常数分别为 2.5×10^{-3} , 4.0×10^{-3} 和 6.5×10^{-3} ($\text{L/s} \cdot \text{mol}$), 作 $1/T$ 和 $\lg k$ 的关系图, 见图 1. 求得直线的斜率为 $J = 2735(\text{K})$, 将 J 和 $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1}$ 代入 $E_a = 2.303R \cdot J$ 求得 $E_a = 52.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 理论值为 $51.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 相对误差为 1.2% , 结果令人满意.

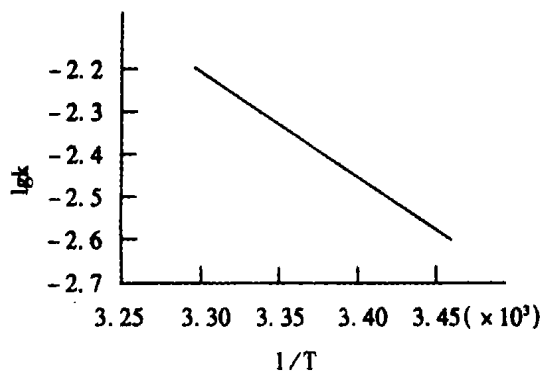


图 1 $\lg k$ 和 $1/T$ 关系图

参考文献

- [1] 北京师范大学. 无机化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 1999.
- [2] 中山大学. 无机化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.
- [3] 史启祯, 肖新亮. 无机及分析化学实验[M]. 北京: 高等教育出版社, 1995.
- [4] 吴泳. 大学化学新体系实验[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [5] Cotton E A, Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry [M]. New York: fifth edition, John Wiley & Son, 1988.
- [6] 陈寿椿. 重要无机化学反应[M]. 上海: 上海科技出版社, 1994.

Study on the Determination of Chemical Reaction Speed and Activation Energy

MING Xian-hua¹, DONG Xin-ping²

(1. Department of chemistry, Yanbei Normal University, Datong Shanxi, 03700

2. Department of Mathatics, Taiyuan Electric School, Taiyuan Shanxi, 030006)

Abstract: The determination of chemical reaction speed and activation energy is difficult. The main reason is that there is a little water in ammonium persulfate. In this paper Na_2SO_3 was oxidized quickly by trace iodine to eliminate the influence of a little water.

Key words: speed of chemical reaction; activation energy; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$; KI; Na_2SO_3

(上接第 43 页)

Determination of Trace Iron by Catalytic Kinetic Spectrophotometry

LIU Jian-hong, LU Cun-qin, LIU Yong-wen, GUO Yong

(Department of chemistry, Yanbei Normal University, Datong Shanxi, 037000)

Abstract: Decolourisation of 3, 3¹-disulfodiphenylamino-diazoazobenzene by reduction of ascorbic acid in sulfuric acid medium using iron (III) as catalyst was investigated. A new method of the catalytic kinetic spectrophotometry for determination of iron was set up with linear range of $0 \sim 3 \mu\text{g}/25\text{ml}$ and detection limit of $4.3 \times 10^{-10} \text{ g/ml}$. This method has been applied to the determination of trace iron in hair and mild powder with satisfaction.

Key words: catalytic kinetic Spectrophotometry; iron(III); ascorbic acid; 3, 3¹-Disulfodiphenylaminodiazoazobenzene