

文章编号: 1004-1656(2000) 02-0231-03

无机化学反应动力学实验的改进^{*}

赵晓东, 栗松涛, 贾朝霞

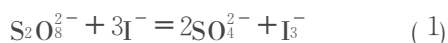
(西南石油学院应化系, 四川 南充 637001)

摘要: 本文分析了 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 KI 反应动力学实验教学中经常遇到的困难, 认为主要是由于固体 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 试剂因含少量水分而生成少量 H_2SO_5 而引起的, 提出用 Na_2SO_3 消除其影响, 以痕量碘加速过量 Na_2SO_3 氧化的原理和方法。

关键词: 过二硫酸铵; 碘化钾; 过一硫酸; 反应动力学实验; 亚硫酸钠

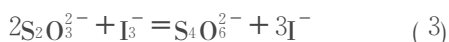
中图分类号: O61.33 **文献标识码:** A

大一无机化学实验教学中普遍采用过二硫酸铵与碘化钾反应来测定其反应速率、反应级数和反应的活化能^[1~6]:



$$r = \frac{\Delta c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}{\Delta t} = k c^m(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) c^n(\text{I}^-) \quad (2)$$

反应(1)生成的 I_3^- 可使淀粉变为蓝色。为了测得反应(1)开始一段时间(Δt)内的 $\Delta c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$, 在过二硫酸铵与碘化钾的混合液中加有一定体积已知浓度并含有淀粉的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液, 按(1)式(慢反应)生成的 I_3^- , 立即与之作用(快反应)。



只要溶液中有 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 存在, (1)式生成的碘就很快与它反应, 因此开始一段时间内反应混合液为无色, 一旦 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 耗尽, 反应(1)产生的 I_3^- 就与淀粉作用而使溶液变为蓝色。由于 Δt 时间内 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 全部耗尽, 所以开始时 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的浓度即为 $\Delta c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$, 由式(1)、(2)、(3)可得出:

$$r = \frac{\Delta c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}{\Delta t} = \frac{\Delta c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2\Delta t} \quad (4)$$

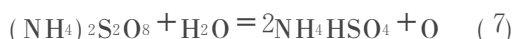
$$k = \frac{\Delta c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2\Delta t c^m(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) c^n(\text{I}^-)} \quad (5)$$

当 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 起始浓度一定时, 由不同的 $c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ 和 $c(\text{I}^-)$ 测得的反应时间 Δt , 即能计算出反应级

数 m 和 n , 由同样浓度不同温度下的 k , 作 $\lg k$ 和 $1/T$ 的关系图, 求出斜率, 按阿仑尼乌斯公式计算出反应的活化能。但令许多老师困惑不解的是, 该实验往往得不到令人满意的结果, 甚至不少时候出现 $\Delta t = 0$, 使实验无法进行下去。

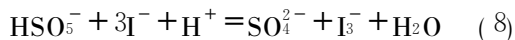
导致实验数据不准, 甚至失败的原因, 不是该反应本身, 而是实验药品的质量问题。该实验用的药品, 有的是氧化剂, 有的是还原剂, 在空气和水中都容易变质, 因此要求都应该是新配制的溶液, 配制成的 KI 溶液要无色透明才能使用, 瓶装固体 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在常温下可长期保存, 配制成溶液时加有 Na_2CO_3 作稳定剂, 在近期内使用质量也能保证, 实验中出现的上述情况往往是 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的质量问题引起的。

纯净的彻底干燥的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 固体在常温下可长期保存, 但若有水分时就会发生如下分解反应^[9]。



反应(7)生成的氧原子, 相互结合生成 O_2 或 O_3 而逸出固体表面, 残余的 NH_4HSO_4 对实验无影响。反应(6)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, 都具有强氧化性, 但它的氧化作用有些不同。 H_2SO_5 分子中过氧链的一端结合的是氢, 因而可

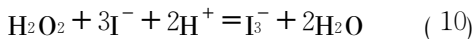
以极迅速地氧化碘离子成碘,而过二硫酸铵却不能这样^[10]



H_2SO_5 在水溶液中会发生水解反应



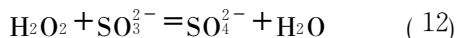
生成的 H_2O_2 氧化 I^- 的速度也很快



反应(9)和(10)生成的 I_3^- 会迅速消耗反应混合液中的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 见反应(3)。理论上,只要固体 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 有 0.75% 以上按(6)式分解,反应混合液中的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 就会被按(8)和(10)式产生的 I_3^- 瞬间消耗完,此时测得的 $\Delta = 0$,若所用固体 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 按(6)式分解小于 0.75%, 可以看到 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 KI 溶液接触的一瞬间出现蓝色,而后消失,最后又变为蓝色。这是因为 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液存在的 H_2SO_5 和 H_2O_2 迅速氧化 KI 成 I_3^- , 使溶液显现蓝色,而由于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 相对过量,把产生的 I_3^- 很快还原成 I^- , 使蓝色消失,随后因 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 与 I^- 作用生成的 I_3^- 把剩下的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 耗尽,继续产生的 I_3^- 使淀粉变蓝,这时虽然可测得一个 Δ ,但其值是不准确的。

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 固体储存时间过长,或储存不当,或在出厂前未经彻底干燥,这都是难免的事,因此发生(6)式分解反应就很难避免。用这样的试剂来配制溶液进行该实验都会使测得的 Δ 不准确,甚至为零就不足为怪了。

若要获得满意的结果就必须除去 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液存在的 H_2SO_5 和 H_2O_2 , 作者认为可酌情加入相当于 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量的 0.5—5% 的 Na_2SO_3 , 因发生如下反应而被除去



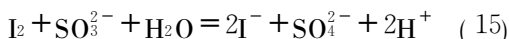
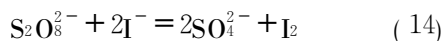
此二反应进行很快。由于无法知道所用固体 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 试剂按(6)式分解的量,为确保 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液中 H_2SO_5 和 H_2O_2 全部除去,往往加入过量的 Na_2SO_3 。虽然 Na_2SO_3 是强还原剂, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 是强氧化剂,但它们反应的活化能很高,反应速度十分地慢^[7]。作者曾做过试验,在

0.2 mol · dm⁻³ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液中即使有相当于其浓度 1% 的 Na_2SO_3 存在,在室温下也要存放三天(72 小时)以上,才能使 Na_2SO_3 反应完全。存在于 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液中的 Na_2SO_3 若不除去,在反应混合溶液中,会与反应(1)生成的 I_3^- 发生如下反应



也为快速反应^[8]。即就是说过剩的 Na_2SO_3 起到了 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 同样的作用,这样测出来的 Δ 也不准确。欲获得满意的结果,必须使 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液中的 Na_2SO_3 全部耗尽。若 Na_2SO_3 过量较多,要將此配好的溶液存放相当长的时间才能使用。

加速除去 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 中的 Na_2SO_3 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,而且溶液溶入较多的氧对实验测定有一定的影响;二是加入数滴 KI 溶液,使 I^- 的浓度在 1—2 ppm,可加速 SO_3^{2-} 的氧化。作者在 Na_2SO_3 过量 3% 的 0.20 mol · dm⁻³ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液中,加入 2 ppm 的 I^- , 摇振几分钟后在室温下存放数小时,发现 Na_2SO_3 就完全被耗尽,其机理大致如下:



按式(15)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-} 就不断地转化成 SO_4^{2-} , 直至全部被氧化。 I_2 是反应的中介物质,或者说是 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 Na_2SO_3 反应的催化剂。溶液中痕量的碘最后以 I_2 存在^[7]。由于其量甚微,对实验混合液反应速率的测定(Δ),并无多大影响,能获得较为准确的结果,这已被多次大量的实验所证实。

例如:按文献[1]56 页表中 1、2、3 号混合液测得的 Δ 的准确值之比应该是 1:2:4, 但用储存二年的分析纯 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 配制的溶液,在 18℃ 进行试验测得的结果分别为 0 秒、36 秒和 115 秒,显然所用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 已发生部分分解。加不同量 Na_2SO_3 和 KI 处理 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液,放置一段时间后,再按文献[1]中的加量进行试验。以 1 号试液加量测得的反应时间 Δ /s (18℃) 如下表:

(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 处理后 放置的时间(hr)	KI(ppm)	加入相当于 (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 摩尔数的 Na ₂ SO ₃ (%)			
		1.5	2.0	2.5	5.0
8	0	32	56	70	130
	2	32	39	39	40
24	0	32	40	55	92
	2	32	39	40	39
48	0	32	38	46	67
72	0	33	39	39	54

由表中的数据可以看出,按 1 号试液测得的准确时间是 39 秒左右。所用 (NH₄)₂S₂O₈ 按式(6)分解率在 1.5~2.0% 范围内。加入的 Na₂SO₃ 若过量 3.0% 以上,有 2ppm 的 KI 存在,只要放置 8hr 就可将其除尽,不加 KI 即放置三天以上,溶液中都还残存有少量 Na₂SO₃。

加入相当于 (NH₄)₂S₂O₈ 摩尔数 5.0% 的 Na₂SO₃ 和 2ppm KI 并放置 8hr 后的过二硫酸铵溶液与未经任何处理的原 (NH₄)₂S₂O₈ 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:

实 验 编 号	1	2	3	4	5	
反应时间	加 Na ₂ SO ₃ · KI 处理	40	79	157	79	158
(Δ/s)	未经处理	0	36	115	0	0

所用 (NH₄)₂S₂O₈ 未经处理,测得的数据完全不能取用。而经 Na₂SO₃ · KI 处理后的 (NH₄)₂S₂O₈ 溶液测得的数据很准确。又测得 2[#] 混合液在 25℃、32℃ 的 Δt 分别为 48 秒、30 秒。用式(5)计算出 2[#] 试液在 18℃、25℃、32℃ 的反应速率常数分别为 2.5×10⁻³、4.0×10⁻³、6.5×10⁻³ (L/s · mol),作

$\frac{1}{T}$ 和 lgk 的关系图(见图 1),求得曲线斜率 J=2735(k),将 J 和 R=8.314J · mol⁻¹ · k⁻¹ 代入 Ea=2.303R · J 求得活化能 Ea=52.4kJ · mol⁻¹,与文献值(51.8kJ · mol⁻¹) 的相对误差为 1.2%。此结果令人满意。

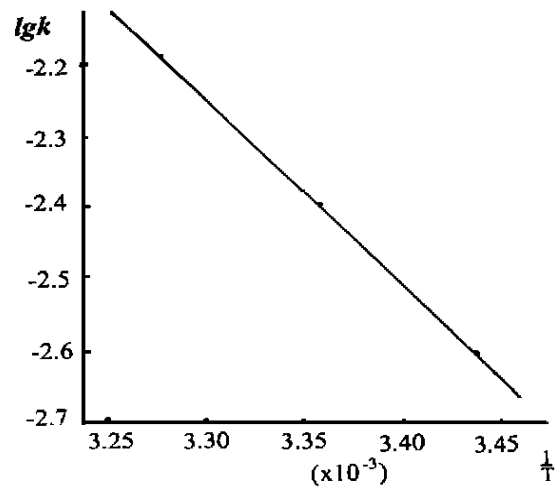


图 1 lgk 和 $\frac{1}{T}$ 关系图
Fig.1 lgk ~ $\frac{1}{T}$ curve

参考文献:

[1] 华东化工学院.“无机化学实验”,第三版.北京:高等教育出版社,1990,54
[2] 成都科大等校.“无机化学实验”,第二版.北京:高等教育出版社,1987,62
[3] 北师大等校.“无机化学实验”.北京:高等教育出版社,1991,108
[4] 中山大学等校.“无机化学实验”.北京:高等教育出版社,1992,78
[5] 史启祯,肖新亮.“无机化学及化学分析实验”.北京:高等教育出版社,1995,205
[6] 沈君朴,白主心.“实验无机化学”.天津:天津大学出

版社,1989,72
[7] E. A. Cotton & G. Wilkinson, "Advanced Inorganic chemistry", fifth edition, John Wiley & Son, New York, 1988, 524
[8] 陈寿椿.“重要无机化学反应”,第二版.上海:上海科技出版社,1994,1720
[9] Thorne PCL, Roberts E R. "Inorganic chemistry", New York: Oliver and Boyd, 1954, 1169
[10] 戴安邦等.“无机化学教程”.北京:人民出版社,1961,474

(责任编辑 刘科伟)