



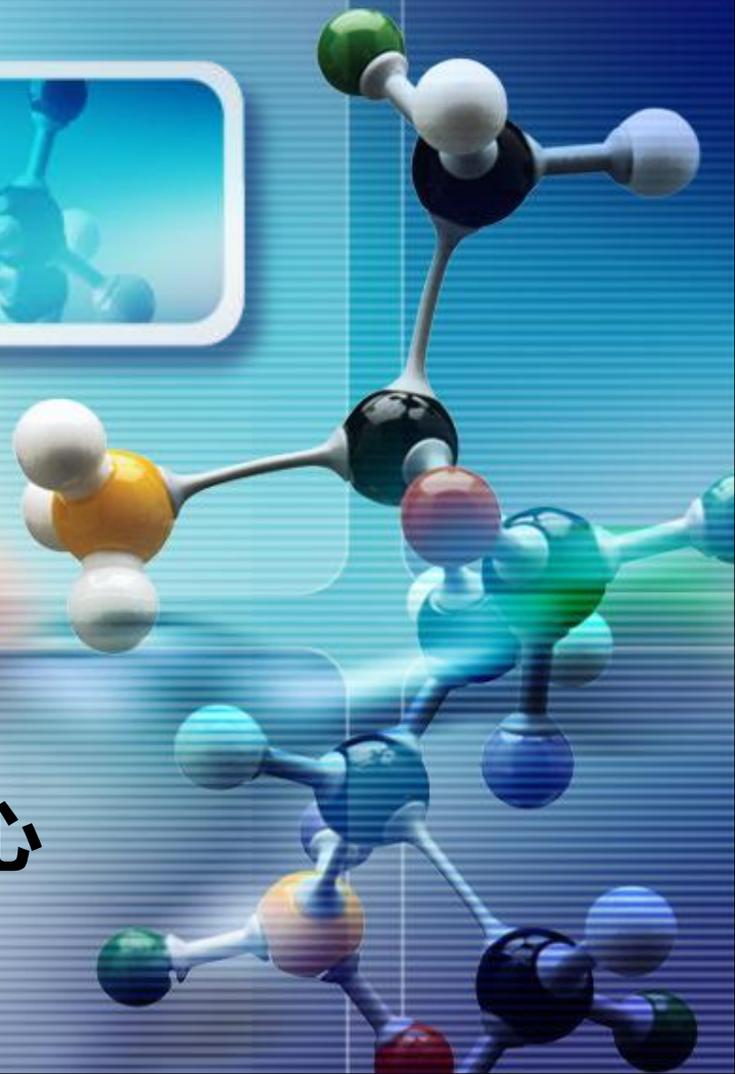
青岛科技大学

Qingdao University of Science & Technology

基础化学实验

基础化学实验中心

山东省省级实验教学示范中心



无机化学实验

化学反应速率与活化能的测定





一、实验目的



了解浓度、温度和催化剂对反应速率的影响。



测定过二硫酸铵与碘化钾反应的平均反应速率并计算速率常数及其反应级数。



测定不同温度下的速率常数并计算反应的活化能。



学习数据处理的一般方法及作图方法。



二、实验原理

1. 化学反应速率

定义：单位时间内反应物或生成物浓度的改变量。



反应速率
$$v = -\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/\Delta t = -1/3 \Delta[\text{I}^-]/\Delta t$$



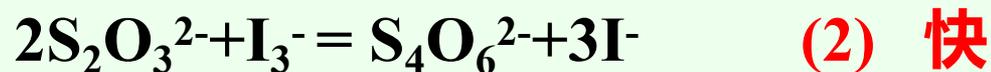


二、实验原理

1. 化学反应速率

为测定 $\Delta[S_2O_8^{2-}]$ ，在上述溶液中引入一个**指示反应**：加入淀粉作指示剂，加入**一定体积已知浓度**的 $Na_2S_2O_3$ 溶液。

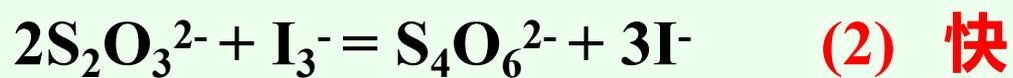
溶液中同时存在两个反应：





二、实验原理

1. 化学反应速率



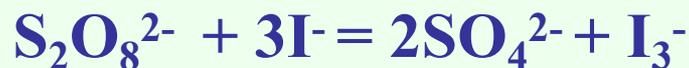
反应(1)是慢反应，反应(2)几乎**瞬间完成**。反应(1)生成的 I_3^- 立即与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 反应生成 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ，一旦 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 反应完毕，即 $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0$ 时，反应(1)生成的 I_3^- 就与淀粉作用呈蓝色。



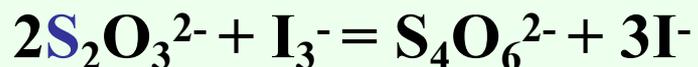


二、实验原理

1. 化学反应速率



(1) 慢



(2) 快

从反应 (1) (2) 计量关系可知:

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

已知 $\Delta[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{初}}$, 所以只需测定自反应开始至溶液变蓝, 即 $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{终}} = 0$ 时的时间 Δt , 即可求出平均反应速率 v 。





二、实验原理

2. 化学反应速率的影响因素

化学反应速率的大小，首先取决于反应物的本性。此外还与**反应物的浓度(或压强)**，**温度**和**催化剂**有关。

其定量关系为速率方程，本实验速率方程：

$$v = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^m[\text{I}^-]^n \quad (3)$$

k ——某温度下的**反应速率常数**

m 、 n ——分别为对 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 I^- 的**反应分级数**





二、实验原理

2. 化学反应速率的影响因素

(1) 浓度

增加反应物浓度，反应速率增大。反应物浓度变化对速率的影响大小，取决于反应级数 m ， n 的大小。

$$\text{即 } v = -\Delta[S_2O_8^{2-}]/\Delta t = k[S_2O_8^{2-}]^m[I^-]^n \quad (3)$$

此反应的反应级数： $m+n$

2. 化学反应速率的影响因素

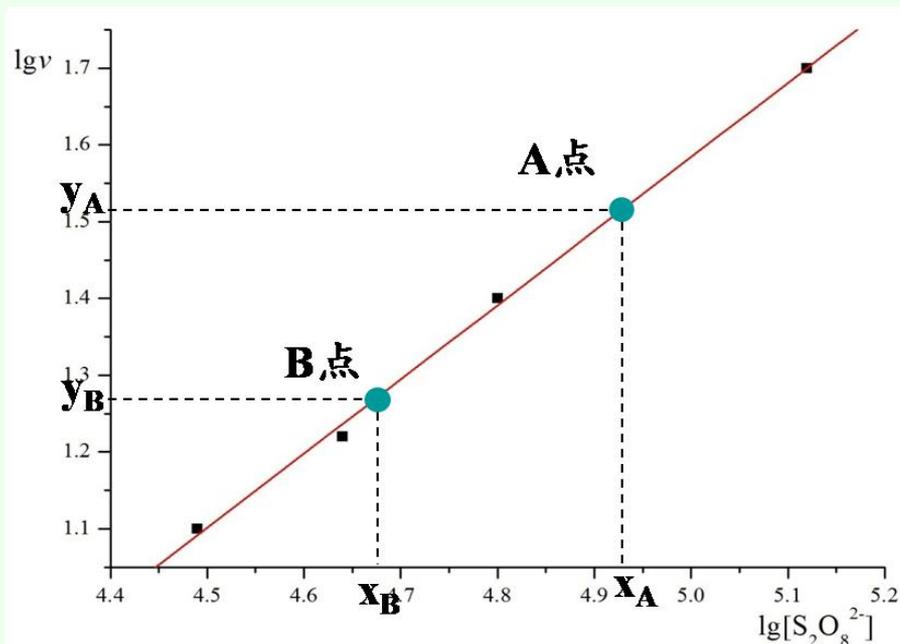
(1) 浓度

$$v = k[S_2O_8^{2-}]^m[I-]^n \quad (3)$$

两边取对数：

$$\lg v = m \lg[S_2O_8^{2-}] + n \lg[I-] + \lg k \quad (4)$$

◆ 固定 $[I-]$ ，改变 $[S_2O_8^{2-}]$ ，以 $\lg v$ 对 $\lg[S_2O_8^{2-}]$ 作图，斜率为 m ；



$$m = \frac{y_A - y_B}{x_A - x_B}$$

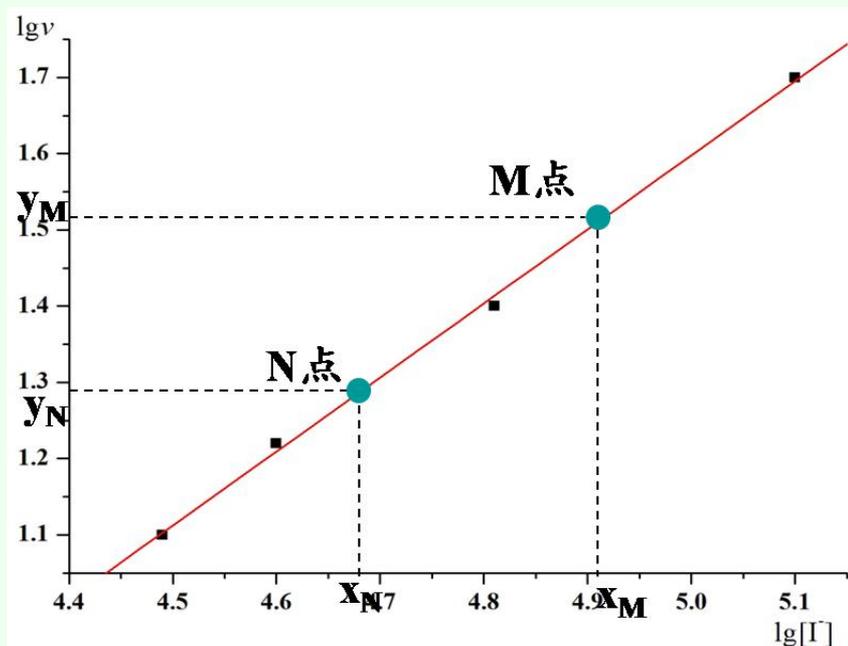
2. 化学反应速率的影响因素

(1) 浓度

$$v = k[S_2O_8^{2-}]^m[I]^{-n} \quad (3)$$

两边取对数：
$$\lg v = m \lg[S_2O_8^{2-}] + n \lg[I] + \lg k \quad (4)$$

◆ 固定 $[S_2O_8^{2-}]$ ，改变 $[I]$ ，以 $\lg v$ 对 $\lg[I]$ 作图，斜率为 n 。



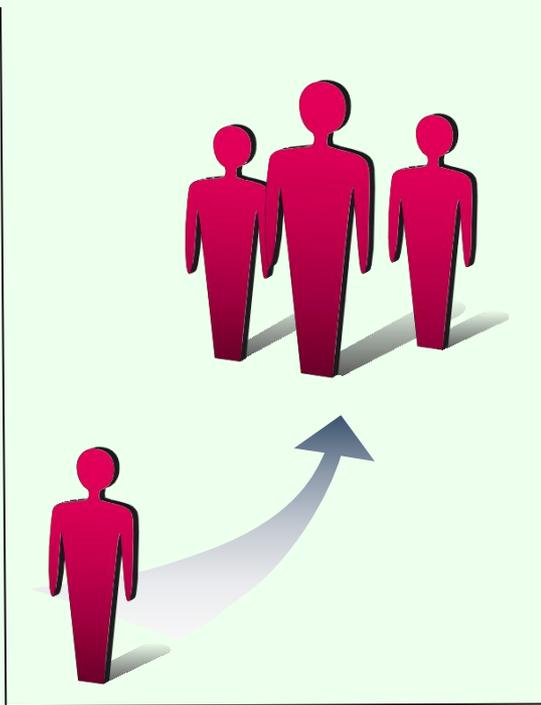
$$n = \frac{Y_M - Y_N}{X_M - X_N}$$



二、实验原理

2. 化学反应速率的影响因素

(1) 浓度



此反应的反应级数则为 $m+n$

$$v = k[S_2O_8^{2-}]^m[I^-]^n \quad (3)$$

求得反应速率常数 k 。



二、实验原理

2. 化学反应速率的影响因素

(2) 温度

温度升高，活化分子增多，反应速度加快

$$v = k[S_2O_8^{2-}]^m [I^-]^n \quad (3)$$

反应速率常数 k 与反应温度 T 的关系：

$$\lg k = \lg A - E_a / 2.303RT \quad (5)$$

E_a ——反应的活化能

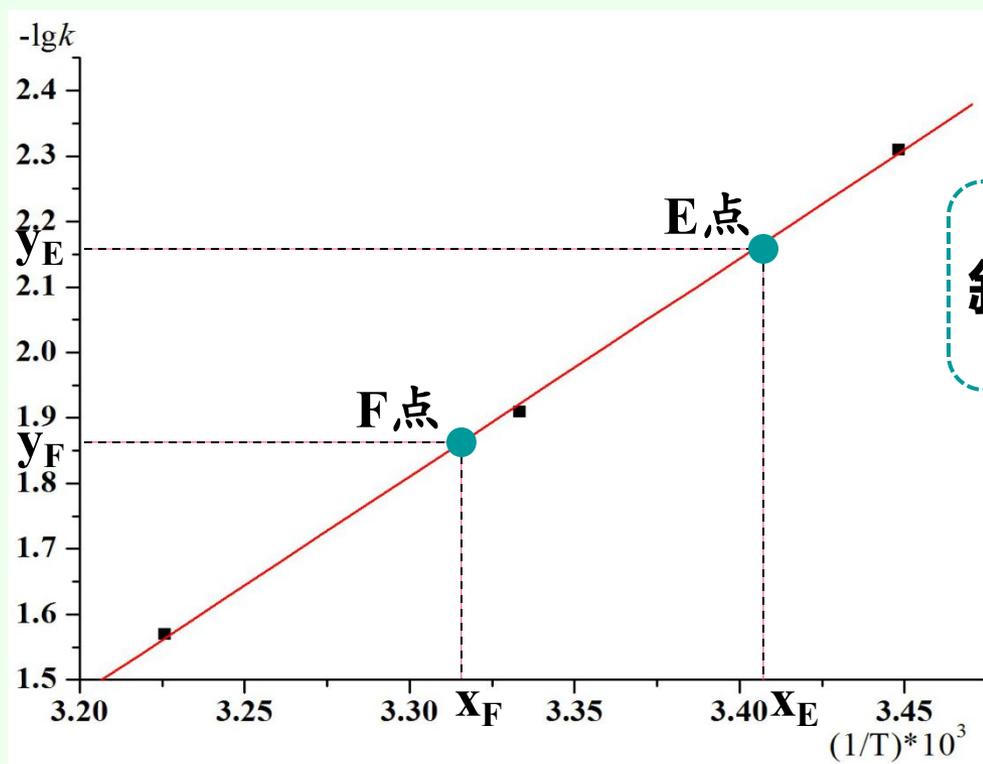
R ——气体常数

T ——反应温度(K)

2. 化学反应速率的影响因素

(2) 温度

在不同的温度下测定反应速率 v ，按(3)式求得不同温度下的 k 值，再以 $\lg k$ 对 $1/T$ 作图，可得一直线。



$$\text{斜率} S : \frac{Y_E - Y_F}{X_E - X_F} = -\frac{E_a}{2.303R}$$



求得反应活化能 E_a 。



二、实验原理

2. 化学反应速率的影响因素

(3) 催化剂

催化剂的加入可改变反应历程，降低反应的活化能，加快反应速率。

思考：

浓度、温度、催化剂影响反应速率的本质原因是什么？



三、实验步骤

1. 浓度对化学反应速率的影响

- 在室温下用3个移液管（每种试剂所用量筒都贴上标签，以免混乱），分别量取20.0 mL $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KI溶液，8.0 mL $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液和2.0 mL 0.2% 淀粉溶液，一并倒入100 mL烧杯中（烧杯尽可能干燥）。
- 再用移液管量取20.0 mL $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液至量筒中，迅速倒入烧杯中，同时按动秒表，不断搅动。
- 当溶液刚出现蓝色时，立即停表，记录反应时间和室温。



三、实验步骤

1. 浓度对化学反应速率的影响

用同样方法按表1用量进行另外六次实验。为了使每次实验中的溶液离子强度及总体积保持不变，所减少的KI或 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的用量可以分别用 $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 和 $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液补充。将实验数据填入表1。



三、实验步骤

表1 浓度对反应速率的影响

实验编号		I	II	III	IV	V	VI	VII
试剂 用量 (mL)	$0.20\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	5.0	10.0	15.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	$0.20\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KI}$	20.0	20.0	20.0	20.0	15.0	10.0	5.0
	$0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	0.2%淀粉溶液	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	$0.20\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KNO}_3$	0	0	0	0	5.0	10.0	15.0
	$0.20\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	15.0	10.0	5.0	0	0	0	0
混合液 中反应 物起始 浓度 (mol/L)	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$							
	KI							
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$							
反应时间 $\Delta t/\text{s}$								
$\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$								
反应速率 $v/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$								



三、实验步骤

2. 温度对化学反应速率的影响

按表1中**实验VI**的用量，把KI， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ， KNO_3 和淀粉溶液倒入100 mL烧杯中，把 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液倒入另一个小烧杯中。然后将它们同时放入热水浴中加热。待试液的温度**高于室温10K**时，将 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液迅速倒入盛有 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 等温溶液的烧杯中，同时计时并不断搅拌，当溶液刚出现蓝色时，记录反应时间。

利用热水浴在**高于室温20 K**的条件下，重复上述实验，记录反应时间。将此二次数据和**实验VI**的实验数据填入表2中进行比较。

表2 温度对化学反应速率的影响

实验编号	VI	VIII	IX
反应温度T/K			
反应时间 Δt /s			
反应速率 $v/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$			



三、实验步骤

3. 催化剂对化学反应速率的影响

按表1**实验VI**用量，把KI， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ， KNO_3 和淀粉溶液倒入100 mL烧杯中，再加入**2滴** $0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，搅匀。然后迅速加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液，搅动，计时。将数据填入表3，与不加 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 试剂的反应速率进行比较，作出结论。

表3 催化剂对化学反应速率的影响

实验编号	VI	X
有否催化剂	无	有
反应时间 $\Delta t / \text{s}$		
反应速率 $v / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$		





四、数据处理与结论

1. S₂O₈²⁻初始浓度对反应速率的影响

由实验 I , II , III , IV(见表1) , 以 $-\lg[S_2O_8^{2-}]$ 为横坐标 , 以 $-\lg v$ 为纵坐标作图 , 得一直线 , 其斜率为 $m = \underline{\hspace{2cm}}$ 。即该反应对 $[S_2O_8^{2-}]$ 为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 级反应。

2. I⁻初始浓度对反应速率的影响

由实验IV , V , VI , VII(见表1) , 以 $-\lg[I^-]$ 为横坐标 , 以 $-\lg v$ 为纵坐标作图 , 同样得一直线 , 其斜率为 $n = \underline{\hspace{2cm}}$ 。即该反应对 I⁻为 $\underline{\hspace{2cm}}$ 级反应。

3. 该反应为 $m+n = \underline{\hspace{2cm}}$ 级反应。

4. 由实验 I 到VII的数据 , 据以上求得的 m 、 n 代入方程(3) , 可分别求得反应速率常数 k , 其平均值 = $\underline{\hspace{2cm}}$ 。具体数据填入表4。

表4 速率常数的计算

实验编号	I	II	III	IV	V	VI	VII
$\lg[S_2O_8^{2-}]$							
$\lg[I^-]$							
$\lg v$							
k							

注明 k 的单位



四、数据处理与结论

5. 温度对反应速率的影响

由实验VI, VIII, IX(见表2), 将m和n值代入方程(3), 可分别求得在各温度下的反应速率常数 k 。数据填入表5。以 $1/T \times 10^{-3}$ 为横坐标, $-\lg k$ 为纵坐标作图, 得到直线的斜率为 $S = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

由 $S = E_a/2.303R$, 求得活化能 $E_a = \underline{\hspace{2cm}}$ kJ·mol⁻¹。

表5 活化能的计算

实验编号	VIII	IX	VI
反应温度/k			
反应时间/s			
反应速率/mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹			

6. 根据实验VI, X, 可见在加入催化剂后, 反应速率明显变 $\underline{\hspace{2cm}}$ 。



五、注意事项

1. 烧杯应干燥干净，使用完毕用去离子水洗净倒置。
2. 本实验中KI， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 为还原剂， $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂，使用时应注意吸量管标签和试剂标签一一对应（？）。
3. 计时前的溶液应充分搅拌，搅拌速度应恒定，加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 应迅速，且瞬间计时。
4. KI溶液若呈黄色，是I⁻被氧化为 I_2 ，此时应更换试剂。
5. 温度计使用前应用去离子水洗净擦干（？）。
6. 作图的规范化及斜率的求法。



六、思考题

- 本实验中最后加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 后开始计时，最后加入KI溶液可以吗？为什么？
- 为什么由反应液出现蓝色的时间长短来计算反应速率？计时结束，反应（1）是否终止了？
- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度是否是任意的？如不是则其最大浓度应为多少？此浓度过小过大对结果有何影响？

Thank You !

山东省省级实验教学示范中心

