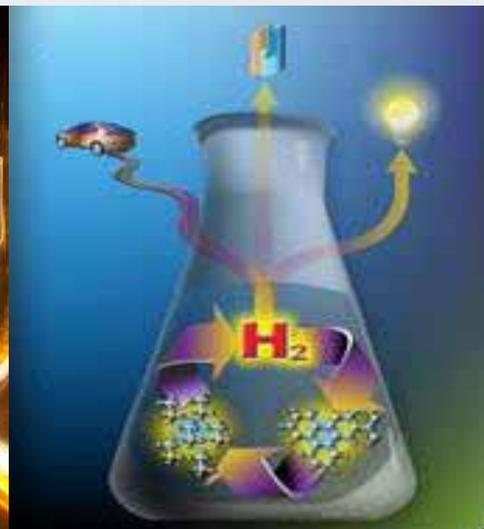
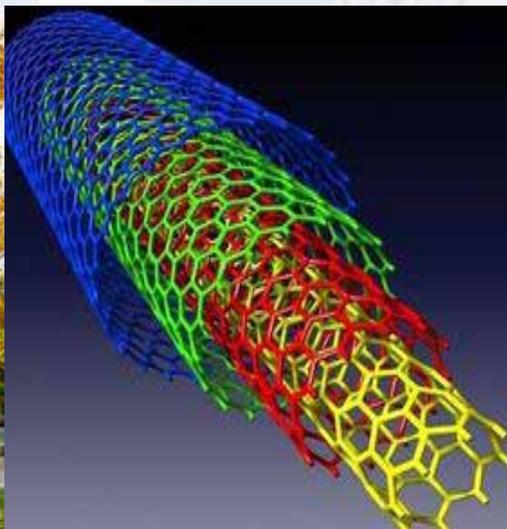




西安电子科技大学  
Xidian University

# 复杂反应 - 丙酮碘化反应动力学研究





## 一、目的

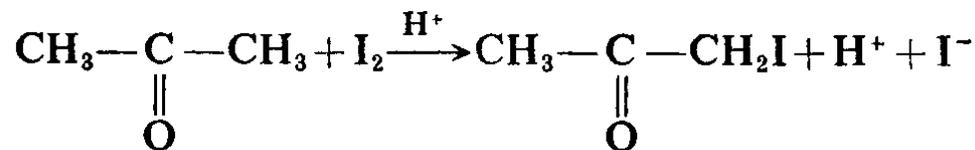
1. 理解初始浓度和隔离法测定反应级数、速率常数的方法。
2. 通过本实验加深对复杂反应特征的理解；
3. 进一步掌握分光光度计的使用方法。

# 复杂反应 - 丙酮碘化反应动力学研究



## 二、基本原理

丙酮碘化反应方程式为



$\text{H}^+$  是催化剂，反应本身也生成 $\text{H}^+$ ，是自动催化反应。速率方程可表示为

$$v = -\frac{dc(\text{I}_2)}{dt} = k'c^p(\text{丙})c^r(\text{H}^+)c^q(\text{I}_2)$$

实验证实，丙酮和酸过量时， $q = 0$ ，且丙酮和酸的浓度可认为保持不变。

积分上式得：

$$\int_{c_0(\text{I}_2)}^{c(\text{I}_2)} dc(\text{I}_2) = - \int_0^t kc^p(\text{丙})c^r(\text{H}^+)dt$$
$$c(\text{I}_2) - c_0(\text{I}_2) = -kc^p(\text{丙})c^r(\text{H}^+)t$$

$c(\text{I}_2) \sim t$  作图得一直线，由直线的斜率可求反应速率常数 $k$ 。

碘在可见光区有一个比较宽的吸收带，所以可用分光光度计来测定丙酮碘化反应的速度常数。

# 复杂反应 - 丙酮碘化反应动力学研究



反应级数 $p$ 的确定：碘离子、氢离子初始浓度分别相同,改变丙酮初始浓度

$$v = kc^p(\text{丙}) c^r(\text{H}^+)c^q(\text{I}_2)$$



$$\lg \frac{v_2}{v_1} = p \lg \frac{c_2(\text{丙})}{c_1(\text{丙})}, \quad p = \lg \frac{v_2}{v_1} / \lg \frac{c_2(\text{丙})}{c_1(\text{丙})}$$

反应级数 $r$ 的确定：丙酮、碘离子初始浓度分别相同,改变氢离子初始浓度

$$\lg \frac{v'_2}{v'_1} = r \lg \frac{c_2(\text{H}^+)}{c_1(\text{H}^+)}, \quad r = \lg \frac{v'_2}{v'_1} / \lg \frac{c_2(\text{H}^+)}{c_1(\text{H}^+)}$$

在可见光区520nm处，用分光光度计测定碘随时间的变化率。

按朗伯一比耳定律，指定波长的光通过碘溶液后  $A = blc(\text{I}_2)$   $c(\text{I}_2) = \frac{A}{bl}$

$bl$  可通过测定已知浓度的碘溶液的吸光度 $A$ 求得。

# 复杂反应 - 丙酮碘化反应动力学研究



(1) 反应级数的确定 由于  $c_2(\text{I}_2) - c_1(\text{I}_2) = -kc^p(\text{丙})c^r(\text{H}^+)(t_2 - t_1)$

$$\frac{A_2(t_2)}{bl} - \frac{A_1(t_1)}{bl} = -kc^p(\text{丙})c^r(\text{H}^+)(t_2 - t_1) \quad \frac{A_1(t_1)}{bl} - \frac{A_2(t_2)}{bl} = kc^p(\text{丙})c^r(\text{H}^+)(t_2 - t_1)$$

$$\frac{-\Delta A}{bl} = kc^p(\text{丙})c^r(\text{H}^+)\Delta t$$

当碘离子、氢离子初始浓度分别相同时，做两次丙酮初始浓度不同的实验，在  $t$  相同时，可求得  $p$  值

$$\lg \frac{\Delta A_2}{\Delta A_1} = p \lg \frac{c_2(\text{丙})}{c_1(\text{丙})}$$

$$\frac{-\Delta A}{bl} = kc^p(\text{丙})c^r(\text{H}^+)\Delta t$$

当丙酮、碘离子初始浓度分别相同时，做两次氢离子初始浓度不同的实验，在  $t$  相同时，读出  $A$  可求得  $r$  值

$$\lg \frac{\Delta A'_2}{\Delta A'_1} = r \lg \frac{c_2(\text{H}^+)}{c_1(\text{H}^+)}$$



## (2) 反应速率常数 $k$ 的确定

由于 
$$c(\text{I}_2) - c_0(\text{I}_2) = -kc^p(\text{丙})c^r(\text{H}^+)t$$

$$\frac{A(t)}{bl} = -kc^p(\text{丙})c^r(\text{H}^+)t + c_0(\text{I}_2)$$

$$A(t) = -kc^p(\text{丙})c^r(\text{H}^+)blt + c_0(\text{I}_2)bl$$

$A(t) \sim t$  作图，由直线的斜率求丙酮碘化反应的速度常数 $k$ 。

# 复杂反应 - 丙酮碘化反应动力学研究



## 三、实验内容

- 1、测定不同浓度碘标准溶液的吸光度 $A$ ，画图求 $bl$ 。
- 2、配制反应体系，测定不同时间 $t$ 的吸光度。

## 四、实验关键与注意事项

1. 向溶液中加入丙酮后，反应即开始进行。如果从加入丙酮到开始读数之间的延迟时间较长，可能无法读到足够的数数据，在加入丙酮前，先将分光光度计零点调好，加入丙酮后应尽快操作，至少在 2 min 内读出第一个数据。
2. 实验容器应清洗干净，并用蒸馏水充分荡洗。
3. 每次使用比色皿时，必须用待测溶液荡洗三次，确保浓度准确。



## 五、思考讨论题

1. 在本实验中，将反应物混合、摇匀、倒入比色皿测吸光度时，开始计时，这对实验结果有无影响？为什么？
2. 影响本实验结果精确度的主要因素有哪些？

## 六、扩展实验

设计实验探讨不同离子强度对丙酮碘化反应的反应速率常数、活化能、指前因子、摩尔活化焓变和摩尔活化熵变的影响。