

# 碘酸钾与亚硫酸钠反应的动力学机理研究

(19)  
111-114

李和平 王中杰  
(重庆建筑大学基础科学系 630045)

0614.112  
0614.113

**摘要** 研究了碘酸钾 ( $\text{KIO}_3$ ) 与亚硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) 在酸性条件下的氧化还原反应的动力学机理, 其总反应的速率表示式为:

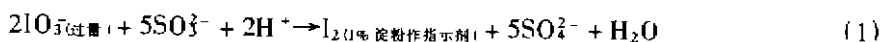
$$v = k \cdot c^{1.05}(\text{KIO}_3) \cdot c^{1.04}(\text{Na}_2\text{SO}_3) \cdot c^{2.06}(\text{H}^+)$$

其中:  $k = 869 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

**关键词** 碘酸钾, 亚硫酸钠, 氧化还原反应, 动力学机理, 基础研究

**中图分类号** O613

$\text{KIO}_3$  与  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  在酸性溶液中发生的氧化还原反应, 叫做 Landlot 反应, 亦称“碘钟”反应<sup>[1]</sup>。总反应式为:



它是一个复杂的非基元反应。分别用  $c(\text{KIO}_3)$ 、 $c(\text{Na}_2\text{SO}_3)$ 、 $c(\text{H}^+)$  来表示  $\text{KIO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$  与  $\text{H}^+$  的浓度,  $v$  表示反应速率,  $k$  表示反应速率常数。研究得到它的速率方程为:

$$v = k \cdot c^{1.05}(\text{KIO}_3) \cdot c^{1.04}(\text{Na}_2\text{SO}_3) \cdot c^{2.06}(\text{H}^+)$$

速率常数  $k$  为:  $869 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  反应级数近似为 3, 反应活化能  $E_a$  为:  $19.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

JW-0.001 型多功能恒温槽(江苏泰县); 动力学反应器(自制); 秒表。

### 1.2 主要试剂

$\text{KIO}_3$  溶液 ( $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液 ( $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ );  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  与 1% 淀粉混合溶液 ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$  为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )。

### 1.3 实验方法

在一定条件下, 用移液管分别量取各溶液。先将  $\text{KIO}_3$  和稀硫酸在反应器内混合均匀, 恒温; 然后迅速将一定量且已恒温的  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -淀粉溶液倒入已酸化的  $\text{KIO}_3$  溶液中(控制总体积为 50 ml); 同时启动秒表计时, 搅拌。当溶液变蓝时停止计时, 记录反应所需时间。

收稿日期: 1996-05-31

李和平, 男, 1953 年生, 副教授

## 2 结果和讨论

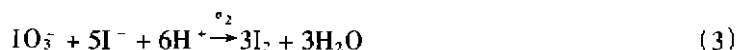
### 2.1 反应机理

$\text{KIO}_3$  与  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  在酸性条件下的氧化还原反应分三个阶段进行<sup>[2]</sup>。

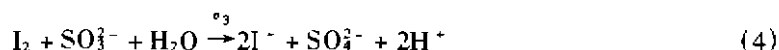
第一阶段是:



第二阶段是:



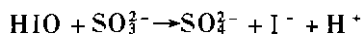
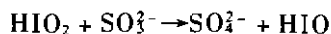
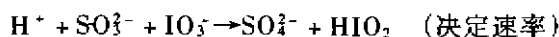
第三阶段是:



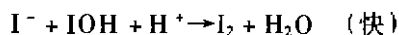
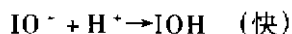
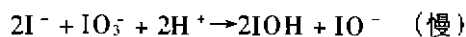
随着  $\text{SO}_3^{2-}$  的消耗, 反应(4)逐渐减慢, 当  $\text{SO}_3^{2-}$  全部消耗之后, 反应(3)产生的碘立即与淀粉指示剂作用, 显示出特征的蓝紫色。

各阶段的反应机理可以认为:

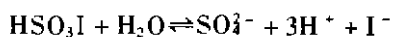
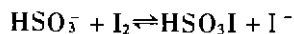
第一阶段的主要反应途径包括三个双电子转移过程:



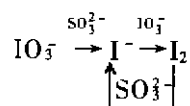
第二阶段的反应途径<sup>[3]</sup>:



第三阶段的反应途径为:



其整个反应机理可归纳为:



只有当  $\text{SO}_3^{2-}$  全部消耗后,  $\text{I}_2$  与  $\text{SO}_3^{2-}$  的反应停止。  $\text{IO}_3^-$  与  $\text{I}^-$  很快反应, 此时碘立即出现与淀粉作用, 溶液变为蓝色。

### 2.2 总反应的速率表示式, 速率常数和反应级数

反应式(1)是  $\text{KIO}_3$  与  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的总反应式, 设其速率表示为:

$$v = k \cdot c^x(\text{KIO}_3) \cdot c^y(\text{Na}_2\text{SO}_3) \cdot c^z(\text{H}^+)$$

在反应时间  $\Delta t$  内,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  已消耗完, 即  $c(\text{Na}_2\text{SO}_3) \rightarrow 0$ ,  $\Delta c(\text{Na}_2\text{SO}_3) = -c(\text{Na}_2\text{SO}_3)$ ,

$$\bar{v}(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{-\Delta c(\text{Na}_2\text{SO}_3)}{\Delta t} = \frac{c(\text{Na}_2\text{SO}_3)}{\Delta t}$$

$\bar{v}(\text{Na}_2\text{SO}_3)$  为用  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  浓度对时间的变化来描述反应的平均速率,  $\bar{v}(\text{Na}_2\text{SO}_3) \doteq v$ 。采用改变反应物质数量比例的方法实验<sup>[4]</sup>, 当温度为 298 K 时, 反应物浓度与反应速率的关系如表 1 所示:

表 1 反应物浓度与反应速率的关系

序号	浓度 $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$			$v$ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-2})$ ( $n=7$ )	$x$	$y$	$z$	$k$ $(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
	$c(\text{KIO}_3)$	$c(\text{Na}_2\text{SO}_3)$	$c(\text{H}^+)$					
1	0.002	0.002	0.008	$2.56 \times 10^{-5}$				
2	0.005	0.002	0.008	$6.62 \times 10^{-5}$	1.04			854
3	0.004	0.002	0.008	$5.18 \times 10^{-5}$	1.02			899
4	0.003	0.002	0.008	$4.25 \times 10^{-5}$	1.05			885
5	0.001	0.002	0.008	$1.36 \times 10^{-5}$	1.08			841
6	0.002	0.005	0.008	$6.70 \times 10^{-5}$		1.05		858
7	0.002	0.004	0.008	$4.94 \times 10^{-5}$		1.03		860
8	0.002	0.003	0.008	$3.95 \times 10^{-5}$		1.02		870
9	0.002	0.001	0.008	$1.25 \times 10^{-5}$		1.06		853
10	0.002	0.002	0.012	$3.90 \times 10^{-5}$			1.09	868
11	0.002	0.002	0.016	$5.36 \times 10^{-5}$			1.10	892
12	0.002	0.002	0.020	$6.90 \times 10^{-5}$			1.06	887
13	0.002	0.002	0.024	$8.03 \times 10^{-5}$			1.07	871
平均值					1.05	1.04	1.08	869

注:  $T = 298 \text{ K}$ ; 溶液总体积 50 ml

据此可计算出  $x$ 、 $y$ 、 $z$  分别为 1.05、1.04、1.08。该反应的速率表示式:

$$v = k \cdot c^{1.05}(\text{KIO}_3) \cdot c^{1.04}(\text{Na}_2\text{SO}_3) \cdot c^{1.08}(\text{H}^+)$$

$$k = 869 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

反应级数:  $x + y + z = 3.17 \approx 3$ , 即为三级反应, 本结论与反应机理一致。而文献<sup>[5]</sup>所得速率方程忽视了氢离子的影响, 其结论与反应机理不符, 显然是有片面性的。

### 2.3 总反应活化能的确定

取  $\text{KIO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{H}^+$  浓度分别为 0.002、0.002、0.008  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 在不同温度条件下实验, 求得不同温度时的  $v$ , 据公式<sup>[6]</sup>:

$$\lg \frac{v_2}{v_1} = \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{Ea}{2.303R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

计算反应的活化能  $Ea$  (表二), 求得  $Ea$  的平均值为 19.27  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

表 2 反应活化能与温度的关系

$T$ (K) ( $n=7$ )	$v$ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$Ea$ $(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
294	$2.12 \times 10^{-5}$	
284	$1.61 \times 10^{-5}$	19.64
298	$2.56 \times 10^{-5}$	19.12
304	$2.80 \times 10^{-5}$	19.82
314	$3.42 \times 10^{-5}$	18.94
324	$4.20 \times 10^{-5}$	18.82
平均值		19.27

注: 溶液总体积为 50 ml

### 3 结 论

本文关于  $\text{KIO}_3$  与  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  在酸性条件下反应机理的研究结果, 得出了与文献<sup>[5]</sup>不同的结论。经过本校材料化学 94, 95 级两届同学实验验证, 具有重现性, 在无机化学理论教学和基础研究工作中具有一定意义。

#### 参 考 文 献

- 1 J Lambert, J. Chem Educ, 1983, 60(141)
- 2 孔繁荣. 时钟反应. 化学通报, 1986, 2(48)
- 3 H Huber, J. Chem Educ, 1979, 56(320)
- 4 傅献彩, 陈瑞华. 物理化学. 北京: 人民教育出版社, 1980
- 5 大连理工大学无机化学教研室. 无机化学实验. 北京: 高等教育出版社, 1991
- 6 天津大学无机化学教研室. 无机化学. 北京: 高等教育出版社, 1993

## Study on Kinetics Mechanism of the Oxidation-Reduction Reaction of $\text{KIO}_3$ with $\text{Na}_2\text{SO}_3$

*Li Heping      Wang Zhongjie*

(Dept. of Fundamental Sciences, Chongqing Jianzhu University, 630045)

**Abstract** This paper presents kinetics mechanism of the oxidation-reduction reaction of  $\text{KIO}_3$  with  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  in the acid solution. The rate equation is:

$$v = k \cdot c^{1.05}(\text{KIO}_3) \cdot c^{1.04}(\text{Na}_2\text{SO}_3) \cdot c^{1.04}(\text{H}^+) \\ k = 869 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

**Key Words**  $\text{KIO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , kinetics mechanism of oxidation-reduction reaction, basal study

(编辑: 陈 蓉)