

# 亚硫酸钠与碘酸钾异常反应速率探讨

汪徐春, 李子荣

(安徽技术师范学院, 安徽 凤阳 233100)

**摘要:** 亚硫酸钠与碘酸钾反应速率测定是普通化学中的一个重要实验, 但实验中经常出现不遵守 Van'tHoff 规则的异常现象。大量实验发现, 此反应只有在 35℃以下才有单质 I<sub>2</sub> 生成, 并较好地遵守 Van'tHoff 规则, 当温度高于 35℃时无单质 I<sub>2</sub> 生成; 我们从化学热力学角度对此做出了解释。

**关键词:** 反应温度; Van'tHoff 规则; 自由能变  $\Delta G$

中图分类号: O61-3      文献标识码: A      文章编号: 1007-3302(2000)03-0054-02

亚硫酸钠与碘酸钾反应速率测定是普通化学中的一个重要实验, 但学生在做实验过程中往往发现有不遵守 Van'tHoff 规则的异常现象, 为此, 我们通过实验, 从化学反应热力学角度给予合理解释。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 材料与试剂

秒表、温度计、恒温器、大试管、烧杯等; 0.004mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 溶液(含 5g 淀粉), 0.004mol/L K<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液(含 4ml 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

### 1.2 方法步骤

取一支洁净大试管加入 3.0ml 0.004mol/L KIO<sub>3</sub> 溶液和 2.0ml 蒸馏水, 摇匀, 再取一支试管加入 1.0ml 0.004mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 溶液, 两管同时放入恒温器中, 待试管中溶液温度恒定于 0℃时, 将两溶液迅速混和摇匀, 并立即记时, 记录溶液开始变蓝所需时间。再分别将温度控制在 5℃, 10℃, 15℃, 20℃, 25℃, 30℃, 35℃, 40℃, 45℃, 50℃, 55℃时, 按上述步骤做同样的实验, 重复三次以上, 并计算平均反应时间和平均反应速率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验结果

表 1 反应温度影响

Table 1 Effect of reaction temperature

反应温度(℃)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
反应时间(s)	125	90	62	52	40	32	18	不反应	不	不	不	不
反应速率(10 <sup>-4</sup> mol/L)	0.064	0.089	0.129	0.154	0.200	0.25	0.44	无	无	无	无	无

从实验结果可以看出, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 与 KIO<sub>3</sub> 在酸性介质中产生单质 I<sub>2</sub> 的反应必须在 35℃以下才能进行, 并较好地遵循 Van'tHoff 规则, 但温度高于 35℃时出现异常现象, 无单质 I<sub>2</sub> 生成。

## 2.2 原因分析

在酸性介质中  $\text{KIO}_3$  与  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的反应为:  $2\text{KIO}_3 + 5\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$

根据经典热力学可求此反应的自由能和熵变:

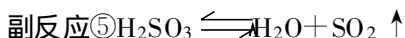
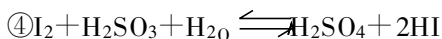
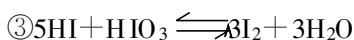
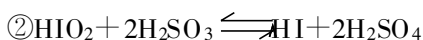
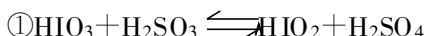
$$\Delta G = \sum(\Delta_f G^0)_{\text{产物}} - \sum(\Delta_f G^0)_{\text{反应物}}$$

$$= -397 \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^0 = \sum(S^0)_{\text{产物}} - \sum(S^0)_{\text{反应物}}$$

$$= -0.460 \text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

计算结果  $\Delta G^0 < 0$ , 说明此反应在常温能正向进行, 由于  $\Delta S^0 < 0$ , 根据 Gibbs-Helmholtz 公式  $\Delta G = \Delta H^0 - T \Delta S^0$  知随温度升高,  $\Delta G$  不断增大, 反应正向进行趋势逐渐减小。当温度  $T$  高于  $384\text{K}$  时  $\Delta G > 0$ , 此反应不能正向进行, 理论值略高于实验值 ( $333\text{K}$ )。实际上从  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  的副反应得到更合理的解释, 在水溶液中:



由于以上反应速率是  $\textcircled{4} > \textcircled{3} > \textcircled{2} > \textcircled{1}$ , 只有当  $\text{H}_2\text{SO}_3$  耗尽后  $\text{I}_2$  才能出现, 同时  $\text{I}_2$  产生的前提是必须有  $\text{HI}$  产生, 即必须有  $\text{HIO}_2$  与  $\text{H}_2\text{SO}_3$  作用产生  $\text{I}^-$ , 而反应物  $\text{H}_2\text{SO}_3$  在加热条件下容易发生副反应  $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \uparrow$ , 此副反应的  $\Delta H^0 = -53.6 \text{KJ/mol}$ ,  $\Delta S^0 = 0.347 \text{KJ/mol} \cdot \text{K}$ , 根据  $\Delta G = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \leq 0$ , 可知此副反应所需的最低温度为  $T \geq 153.14$ , 而且温度越高,  $\Delta G$  越小,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  越易分解成  $\text{SO}_2$ , 当  $T = 333\text{K}$  ( $35^\circ\text{C}$ ) 时,  $\Delta G = -169.15 \text{KJ/mol}$ , 由  $\Delta G_m = -RT \ln K$  知此副反应的平衡常数为  $K = 4.9 \times 10^{23}$ , 这说明当温度高于  $35^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  存在, 所以无  $\text{I}^-$  产生, 从而没有单质  $\text{I}_2$  生成, 也就无从体现范霍夫 (Van Hoff) 规则。

## 〔参 考 文 献〕

- [1] 傅献彩著. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1992
- [2] 武汉大学等校. 无机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993
- [3] 郑永昌等著. 普通化学实验[M]. 合肥: 安徽大学出版社, 1990

## Abnormal Rule of Van' t hoff in Chemical Reaction

of  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  and  $\text{KIO}_3$

WANG Xu-chun, LI Zi-rong

(Anhui Technical Teachers College, Anhui Fengyang 233100)

**Abstract:** Determination of the reaction speed of  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  and  $\text{KIO}_3$  is an important experient in general chemistry. But the abnormal phenomena of discomplying with the rule of Van' t hoff is often noticed. It' s found that only when the temperature is below  $35^\circ\text{C}$ , the reation can produce mono-substane  $\text{I}_2$  and comply with the rule of Van' t hoff well, when the temperature is over  $35^\circ\text{C}$ , no monosubstance  $\text{I}_2$  pproced. A reasonable in terpretation of this phenomena has been given in this essay in view of chemical thermody namics.

**Key words:** Reactive temperature; Rule of Vian' t hoff; Change of free energy