



# 浙江大学物理化学实验

## 甲酸氧化动力学的研究

### 实 验 报 告

参加学生：叶青杨（3210100360）

指导老师：方文军

浙江大学化学实验教学中心

2023年12月7日

# 甲酸氧化动力学的研究

叶青杨 (3210100360), 指导教师: 方文军

## 一、原理

以  $E$  对  $t$  作图, 为一次关系, 则说明反应级数对  $[\text{Br}_2]$  为一次, 由

$$k' = -\frac{2F}{RT} \frac{dE}{dt}$$

得到了  $k'$ , 由  $25^\circ\text{C}$  下的  $k'_1 = k [\text{HCOOH}]_1^m$  和  $k'_2 = k [\text{HCOOH}]_2^m$  拟合, 可以求出  $m$ , 即反应级数对  $[\text{HCOOH}]$  为  $m$  次

### 1 试剂与仪器

#### 1.1 试剂

溴水 ( $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 本实验室是配制  $0.0075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  溴试剂储备液); 甲酸 ( $2.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )、 $4.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 盐酸 ( $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ); 溴化 ( $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ); 铬酸洗液; 去离子水。

#### 1.2 仪器

SunyLAB200 无纸记录仪 (或其他自动记录仪); 超级恒温槽; 分压接线匣; 饱和甘汞电极 (或银/氯化银电极); 铂电极; 磁力搅拌器; 有恒温夹套的反应池; 5mL、10mL、25mL、50mL 移液管; 洗瓶; 洗耳球; 倾倒废液的搪瓷量杯。

## 二、实验

### 2 实验步骤<sup>[1]</sup>

#### 1. 调节恒温槽

恒温槽调节为  $25^\circ\text{C}$ , 开循环。

#### 2. 处理铂电极

热铬酸洗液浸泡, 数分钟后水, 去离子水冲洗, 滤纸吸干

#### 3. 反应池配置

移液管移入 75mL 水, 10mL 溴化钾, 5mL 溴试剂, 5mL 盐酸

#### 4. 开始反应

电路连接好，搅拌开动，开记录仪记录，稳定后，加入 5mL 甲酸溶液（2M），测定 E-t 数据。

结束后，另开一组，加入 5mL 甲酸溶液（4M），测定 E-t 数据。

调温度为 30°C、35°C、40°C、45°C，分别再次测定 E-t 数据。

#### 5. 结束实验

关闭各个电源，清洗并放回各电极。

### 3 实验结果与分析

气温：13.9°C

气压：101.167 kPa

$dE = -\Delta E$

根据打印的趋势曲线表取点的数据，可以绘制出  $\Delta E-t$  线，并求出斜率。E-t 线即  $-\Delta E-t$  线，不再重复。

为了拟合具有直观的可比性，将每一组的时间和电势差进行了平移，使第一个点落在坐标原点，并给出了经过原点的一次直线拟合。其中标注为 \_2 的是为了使用紫外可见分光光度法取点测得的重复实验组。

在图 1 中，不难发现，对于时间过长的反应，其偏离直线较为显著（通过重复实验的对比不难看出），故限定了取修正的反应时间小于 300s 的数据点再次作图，得到图 2。

两组重复实验的误差均不大，故可以取平均值。

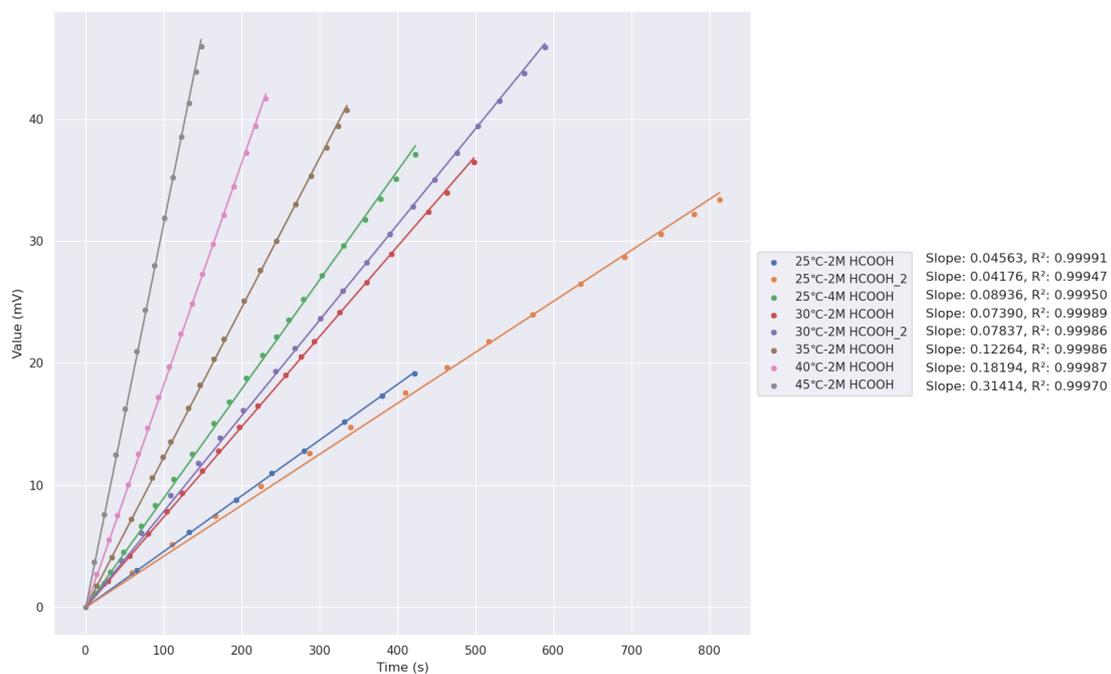


图1 所有的  $\Delta E-t$  关系图的拟合结果

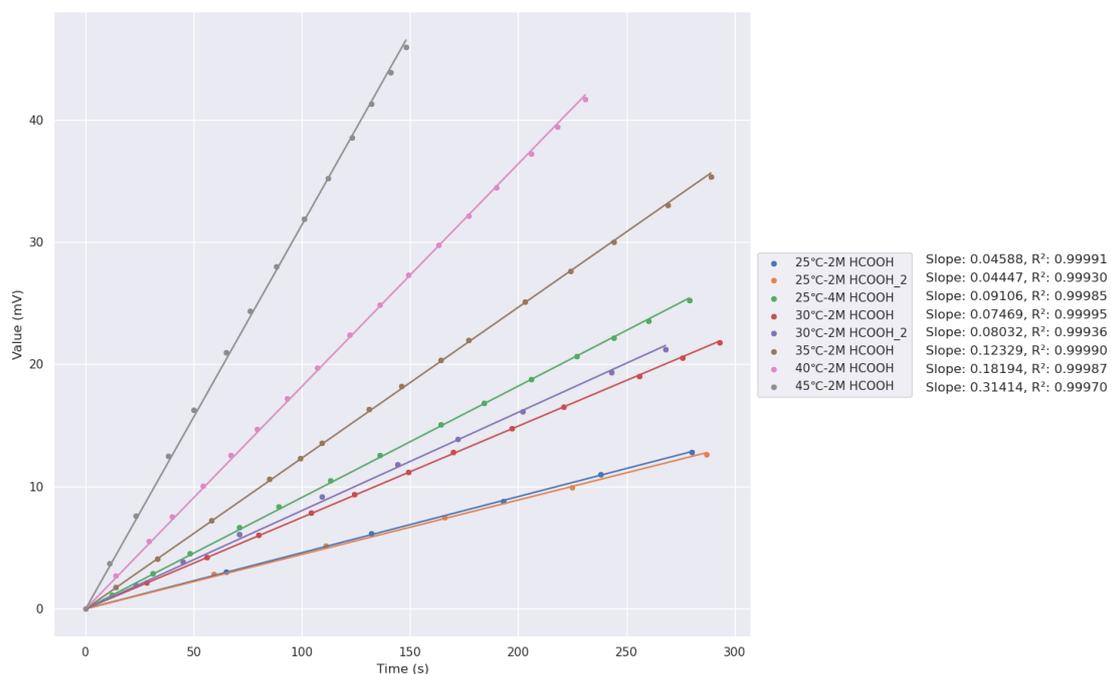


图2 所有的  $\Delta E-t$  关系图的拟合结果 (取 <300s 的点)

不难发现，对于图2的取点方式，重复实验的误差缩小了。说明了随着实验的进行，会逐渐偏离我们预设的理想体系，故不应该取时间较长的点进行计算拟合。

首先由

$$k' = -\frac{2F}{RT} \frac{dE}{dt}$$

可以求出 (省略单位)

$$k'_1(25^\circ\text{C}) = -\frac{2 \times 96485}{8.314 \times 298.15} \frac{-0.04588 + -0.04447}{2} \times 10^{-3} = 3.517 \times 10^{-3}$$

$$k'_2(25^\circ\text{C}) = -\frac{2 \times 96485}{8.314 \times 298.15} \frac{-0.09106}{1} \times 10^{-3} = 7.089 \times 10^{-3}$$

代入

$$k'_1 = k [\text{HCOOH}]_1^m$$

$$k'_2 = k [\text{HCOOH}]_2^m$$

得到

$$3.517 \times 10^{-3} = k \left(\frac{2}{20}\right)^m$$

$$7.089 \times 10^{-3} = k \left(\frac{4}{20}\right)^m$$

得到  $m = 1.011 \approx 1$ ,  $k = 3.531 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  即反应可以写为

$$r = -\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = k[\text{HCOOH}][\text{Br}_2], k = 3.531 \times 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

接下来对不同温度下的数据进行处理, 初始  $[\text{HCOOH}]$  为 2M 的组, 由  $\frac{\Delta E}{dt}$  计算得到  $k$  的关系式如下:

$$k = 2.321 \times 10^2 \times \frac{1}{T} \frac{\Delta E}{dt}$$

对所有数据点 ( $\frac{\Delta E}{dt}(25^\circ\text{C}) = 0.04518$ ,  $\frac{\Delta E}{dt}(30^\circ\text{C}) = 0.07614$ ,  $\frac{\Delta E}{dt}(35^\circ\text{C}) = 0.1233$ ,  $\frac{\Delta E}{dt}(40^\circ\text{C}) = 0.1819$ ,  $\frac{\Delta E}{dt}(45^\circ\text{C}) = 0.3141$ ) 进行该处理, 得到了不同温度下的  $k$ , 使用

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + C$$

进行拟合, 得到图 3, 根据斜率计算得到  $E_a = -\frac{Rd \ln k}{d(1/T)} = 72.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

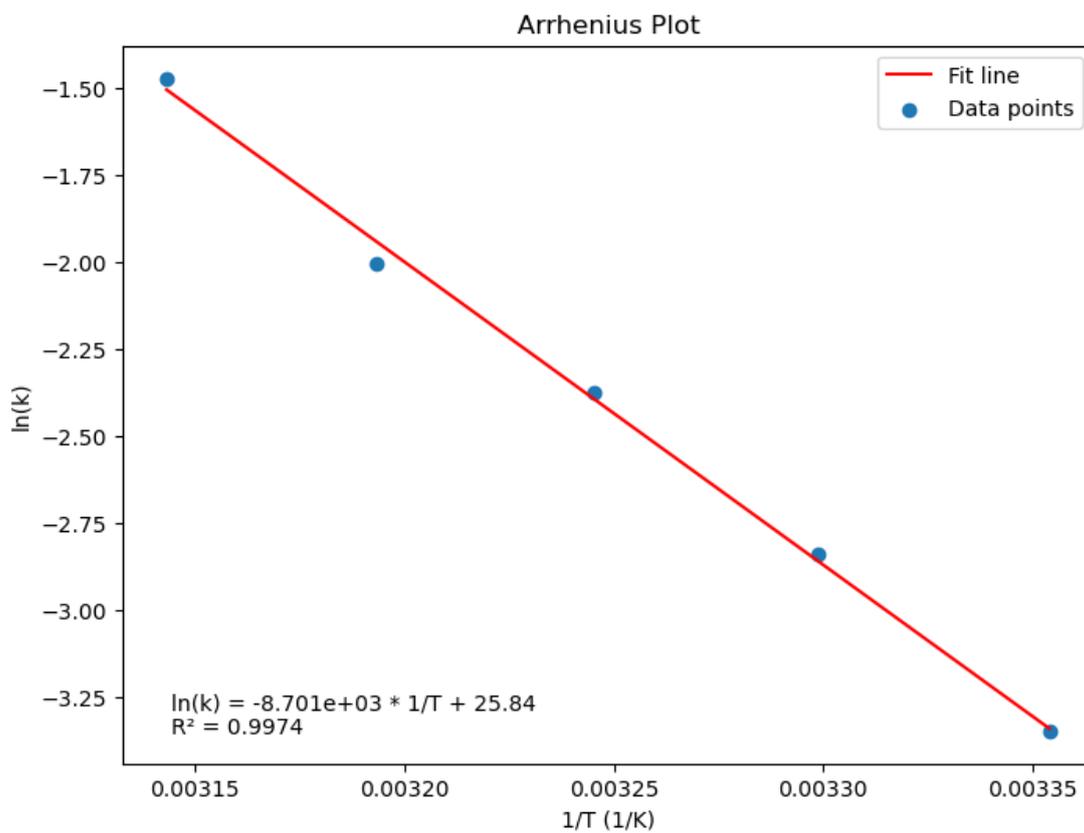


图3  $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + C$  的拟合结果

选取 25°C-2M HCOOH 使用紫外-可见分光光度法监视反应得到的拟合结果为：

25°C 时：

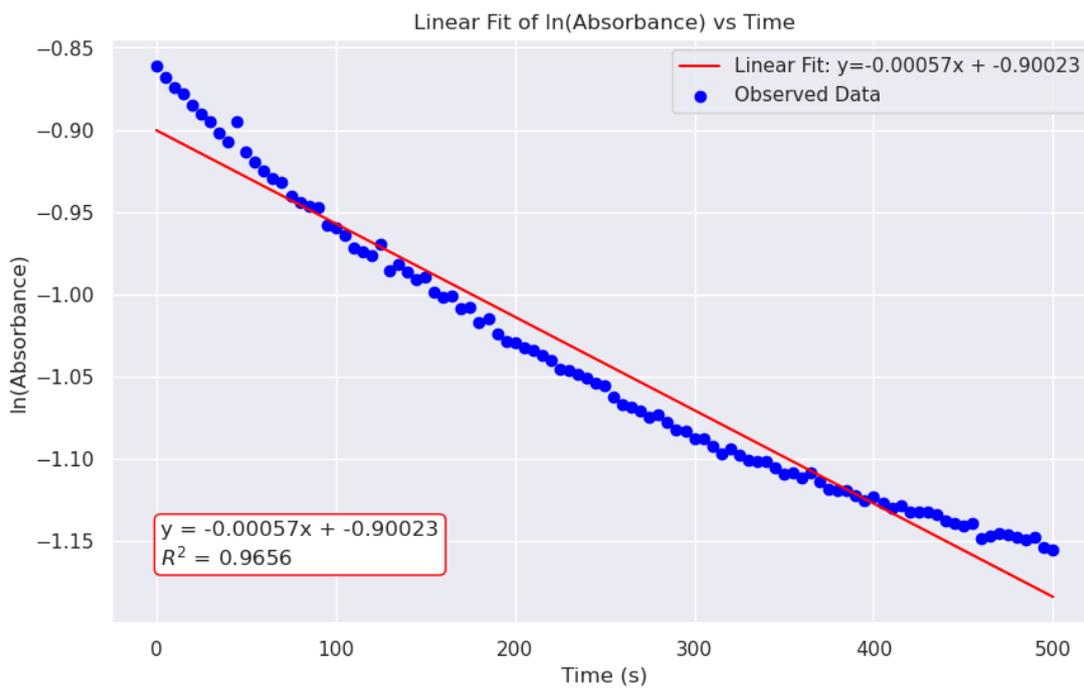


图 4 25°C 下的 ln A-t 拟合结果

不难发现，时间变长后，拟合效果不是很好，故我们可以取前 100s 进行拟合。

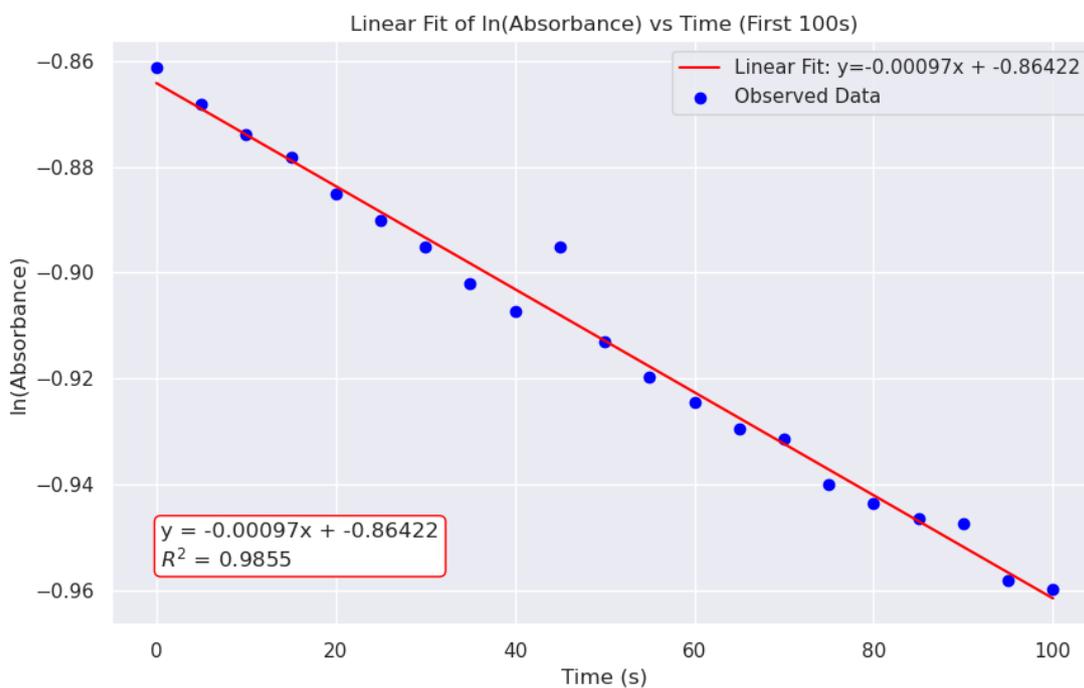


图 5 25°C 下的 ln A-t 拟合结果（取前 100s）

得到了线性较好的结果。 $k'_1 = 0.00097 \ll 3.517 \times 10^{-3} = k'_1(\text{use } \Delta E)$ 。  
同样，对 30°C，进行相同操作：

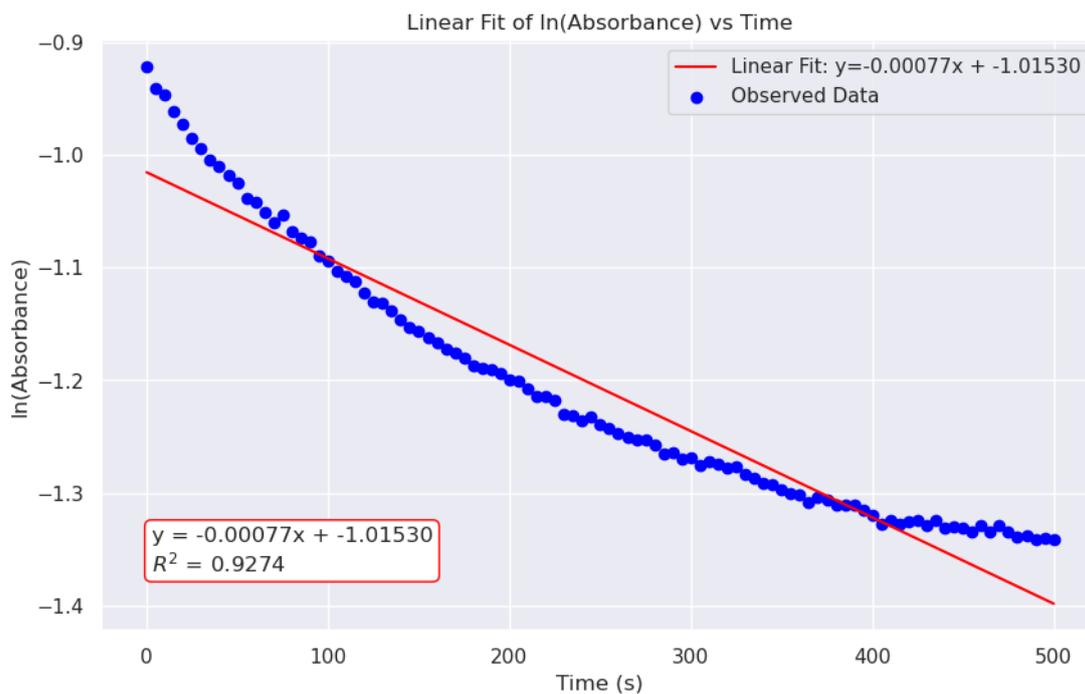


图 6 30°C 下的 ln A-t 拟合结果

同样，时间变长后，拟合效果不是很好，取前 100s 重新进行拟合。

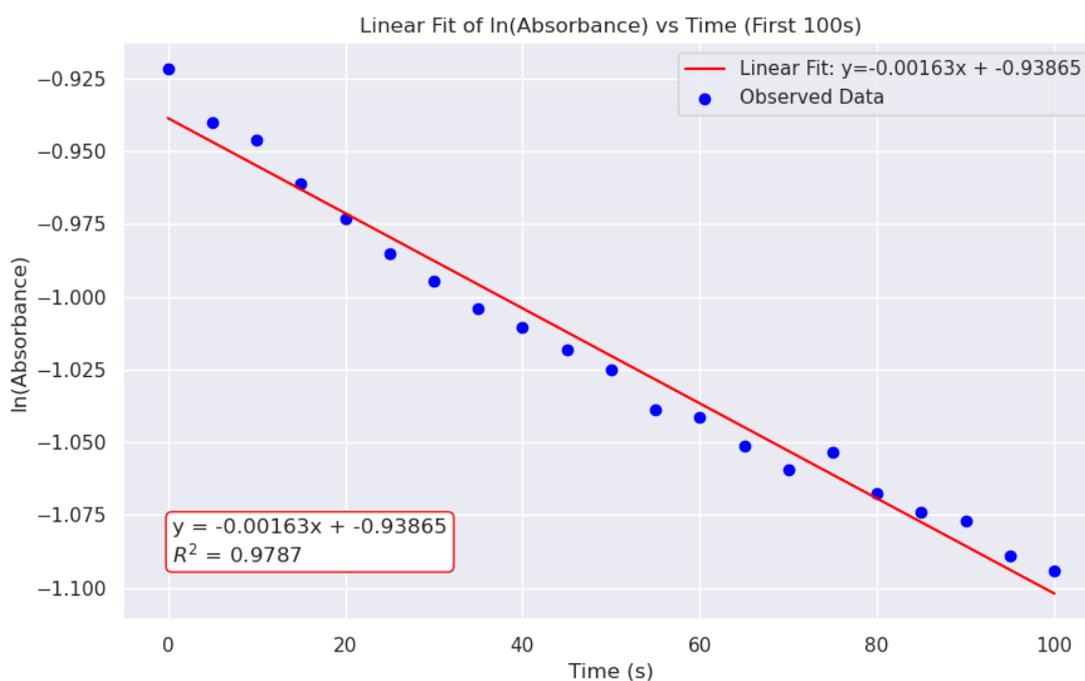


图 7 30°C 下的 ln A-t 拟合结果（取前 100s）

同样得到了线性较好的结果。

$$k'_2 = 0.00163 \ll 5.934 \times 10^{-3} = k'_2(\text{use } \Delta E)$$

$$\frac{k'_2}{k'_1} = 1.680, \frac{k'_2(usc\Delta E)}{k'_1(usc\Delta E)} = 1.687$$

两种方法得到的  $k'$  的比例接近相等，说明分光光度法同样是可靠的，同样可以计算出接近的  $E_a$ （这里不再演示）。

分光光度法测出的  $k'$  的较小的原因可能是未搅拌等。

值得注意的是，书上 2.63 公式有误，缺少一个负号。

#### 四、参考文献

- [1] 王国平，张培敏，王永尧. 中级化学实验 [M]. 北京: 科学出版社, 2017.