

## 化学

## 影响化学反应速率因素的实验探究

北京大学附属中学教师 张雪皓

## 一、影响化学反应速率的理论分析

## (一)基元反应——简单碰撞理论

新教材(人教版)利用有效碰撞理论解释了条件对速率的影响。对于基元反应,反应物分子间发生有效碰撞的次数越多,反应速率就越快。从增加活化分子个数上认识浓度、压强、温度、催化剂以及表面积等因素对速率的影响。增大浓度和压强,是通过改变单位体积内分子总数的方式提高活化分子个数,进而提高反应速率;升高温度是增加分子内能、使用催化剂是降低反应活化能,从而提高活化分子的个数以及百分数,进

而提高反应速率。

## (二)速率方程

多数化学反应都不是一步就能完成的,具有一定的反应历程。新教材(鲁科版)在影响速率的因素中介绍了速率方程和阿伦尼乌斯公式,具体的化学反应都有特定的速率方程,例如反应  $2\text{HI} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$ ,速率方程为  $v = kc(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot c(\text{HI})$ ,其中速率常数  $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ ,分析这两个公式,可以深入理解条件对上述反应速率的影响,找到浓度、温度、催化剂等因素与速率的定量关系。

## 二、实验探究影响速率的因素

## (一)利用控制变量的思想设计实验探究影响速率的因素

实验探究影响速率的因素,要应用控制变量的思想设计实验,即自变量中只有一个因素发生变化,并利用穆勒法进行归因分析。通常用的最多的归因法是求异法:例如对比实验1中自变量ABC,现象为a,对比实验2中自变量BC,通过现象对比即可得出结论:自变量A是现象a的原因。常见的还有求同法和剩余法。

## (二)复杂体系中多因素影响速率的系统分析

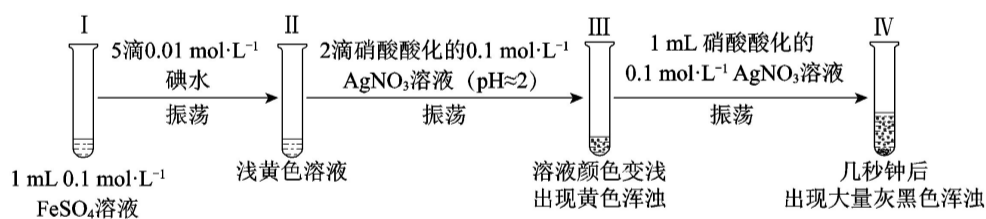
由于化学反应的复杂性,有很多反应进行过程

中速率变化同时受到多种因素的影响。首先要从理论上分析各种因素对速率影响的结果,找到各种影响之间的关系——协同或者竞争,在根据实验事实确认主次;其次要形成分析问题的思路:确定对象→理论分析→关联实际→完成归因;最终落实在纸笔作答上要表述规范。

## (三)应用实例解析探究反应中影响速率变化的因素

**【例题】**某小组欲探究反应  $2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^-$ ,完成如下实验。

资料:AgI是黄色固体,不溶于稀硝酸。新制的AgI见光会少量分解。



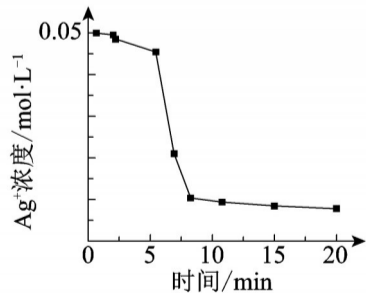
I、II均未检出 $\text{Fe}^{3+}$ ,III中检验出 $\text{Fe}^{3+}$ ,经检验,IV中灰黑色浑浊中含有AgI和Ag。

为探究III→IV出现灰黑色浑浊的原因,完成了实验1和实验2。

**实验1:**向1 mL  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{FeSO}_4$ 溶液中加入1 mL  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{AgNO}_3$ 溶液,开始时,溶液无明显变化。几分钟后,出现大量灰黑色浑浊。反应过程中温度几乎无变化。测定溶液中 $\text{Ag}^+$ 浓度随反应时间的变化如右图。

**实验2:**实验开始时,先向试管中加入几滴 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液,重复实验1,实验结果与实验1相同。

探究IV中迅速出现灰黑色浑浊的可能的原因。



## 【过程分析】

## (1)首先要分析研究对象,即IV中发生的反应

II中含有 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{I}_2$ ,向其中滴加2滴硝酸酸化的 $\text{AgNO}_3$ 溶液,产生黄色浑浊。由题给信息可知, $\text{Ag}^+$ 与 $\text{I}^-$ 发生沉淀反应生成黄色AgI沉淀。III中继续滴加 $\text{AgNO}_3$ ,生成的黑色沉淀中含有Ag,说明I<sup>-</sup>沉淀完全后,溶液中存在还原性离子将 $\text{Ag}^+$ 还原,可猜测IV中发生反应: $\text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+ = \text{Fe}^{3+} + \text{Ag}$ 。并通过实验1验证。

## (2)其次要研究实验1中迅速反应的原因

在进一步探究的实验1中,直接向1 mL  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{FeSO}_4$ 溶液中加入1 mL  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{AgNO}_3$ 溶液,开始没有明显现象,几分钟后,出现大量灰黑色浑浊,可以说明发生了反应: $\text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+ = \text{Fe}^{3+} + \text{Ag}$ 。反应初期速率慢,几分钟后速率突然加快,说明反应过程中产生了促使速率加快的因素。从理论上进行分析:随着反应的进行,反应物浓度下降,会导致反应速率下降;题给信息指明反应过程中温度没有明显变化,则温度对速率基本没有影响,浓度、温度都不符合实际;进一步考虑反应中的生成物可能对这个反应有催化作用,从而加快了反应。联系反应产物,可以假设 $\text{Fe}^{3+}$ 或者Ag可能是反应的催化剂,通过设计实验进行验证。

实验2作为实验1的对比实验,首先向反应体系加入了 $\text{Fe}^{3+}$ ,然后再加入与实验1完全相同的反应物,进行探究 $\text{Fe}^{3+}$ 是否是这个反应的催化剂。通过实验现象与实验1完全相同,排除了 $\text{Fe}^{3+}$ 是催化剂的可能,从而确认Ag是这个反应的催化剂。

## (3)最后探究IV中迅速产生大量灰黑色沉淀的原因

原始实验IV与探究实验1现象的差异是产生灰黑色时间的不同。实验IV中几秒钟即产生大量灰黑色沉淀,而实验1中几分钟后产生大量灰黑色沉淀。对比实验1和原实验IV中的条件的差异,实验IV体系中除了存在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{FeSO}_4$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{AgNO}_3$ 溶液以外,还存在前期反应生成的AgI,而AgI见光容易分解生成Ag单质,导致反应体系开始就存在少量催化剂,所以反应初期速率较实验1快很多。

## 【思路提升】

## (1)为了探究III→IV出现灰黑色浑浊的原因,设计了两次对比实验

对灰黑色固体检验,产物中含Ag,猜测产生的原因,可能是被还原剂 $\text{Fe}^{2+}$ 还原,基于此设计了对比实验——实验1。实验1中不含 $\text{I}_2$ 以及AgI,与III→IV中的反应物浓度及用量基本一致。由实验现象几分钟后产生大量灰黑色沉淀,与IV中的现象也基本一致,利用求同法归因,可以得出III→IV出现灰黑色浑浊的原因与实验1一致,是因为发生了反应: $\text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+ = \text{Fe}^{3+} + \text{Ag}$ 。

依据实验1中 $\text{Ag}^+$ 浓度变化曲线进行假设,设计了对比实验2。根据实验现象与实验1完全一致,排除了 $\text{Fe}^{3+}$ 是反应催化剂的可能性,利用排除法确认了Ag是此反应的催化剂。

## (2)针对现象进行了两次归因分析

对实验1中的 $\text{Ag}^+$ 浓度变化曲线结果进行处理,得出反应速率在反应一段时间后突然加快。关联所学影响速率因素的原理知识,进行逐一排除,猜测产物可能是反应的催化剂,并设计对比实验验证。

对实验IV与实验1中现象的差异进行归因。寻找反应中自变量的差异。找到实验IV中存在少量AgI,分解即可以提供Ag单质,是IV中出现灰黑色沉淀的时间比实验1中更快的原因。

