

## 碘鐘實驗(II)－反應級數與活化能之測定

- 國立臺灣大學化學系，大學普通化學實驗，第十二版，國立臺灣大學出版中心：台北，民國九十七年。
- 版權所有，若需轉載請先徵得同意；疏漏之處，敬請指正。
- 臺大化學系普化教學組梁瑜玲助教(2008.07.15)、林哲仁助教(2011.07.28)。

一、目的：利用定量的硫代硫酸根 ( $S_2O_3^{2-}$ ) 與碘分子 ( $I_2$ ) 的氧化還原反應當測量工具，測定過硫酸根離子 ( $S_2O_8^{2-}$ ) 與碘離子 ( $I^-$ ) 反應之速率。學習以積分作圖法決定反應級數及速率常數，改變反應溫度以測定活化能，並探討催化劑對反應速率之影響。

二、實驗技能：學習刻度吸量管之使用，反應顏色判斷、測定反應速率及活化能計算。

三、原理：

本實驗為測定過硫酸根離子 ( $S_2O_8^{2-}$ ) 與碘離子 ( $I^-$ ) 之反應 (式 1) 速率，加入限量的硫代硫酸根 ( $S_2O_3^{2-}$ ) 作為計時劑，由於  $S_2O_3^{2-}$  與產物碘分子 ( $I_2$ ) 反應的速率極快 (式 2)，可以在混合的剎那間即完成。所以當有  $S_2O_3^{2-}$  存在， $I_2$  不會存在，一旦  $S_2O_3^{2-}$  消耗完時， $I_2$  與  $I^-$  形成  $I_3^-$ ， $I_3^-$  就會與原先放入反應液中的澱粉指示劑生成藍黑色錯合物；記錄此藍黑色出現的時間 ( $\Delta t$ )，並由  $S_2O_3^{2-}$  之用量和它與  $S_2O_8^{2-}$  之化學計量關係 (式 3)，可決定反應速率，如式 4 所示。



$$\Delta[S_2O_3^{2-}] = 2\Delta[S_2O_8^{2-}] \quad (3)$$

$$\text{rate} = \frac{-\Delta[S_2O_8^{2-}]}{\Delta t} = \frac{-\frac{1}{2}\Delta[S_2O_3^{2-}]}{\Delta t} \quad (4)$$

(二) 積分作圖法 (graphical method) 對反應  $A \rightarrow P$  而言

1. 零級反應 (zero order reaction)

若為反應物 A 之零級反應 (速率與[A]無關)，其速率定律式為

$$\text{rate} = \frac{-d[A]}{dt} = k \quad (5)$$

$$\text{積分後 } [A] = -kt + [A]_0 \quad (6)$$

其中， $[A]_0$  為起始濃度， $[A]$  為經時間  $t$  後反應物 A 之濃度。

以  $[A]$  對時間  $t$  作圖，可得一直線，其斜率為  $-k$ ， $y$  截距為  $[A]_0$ 。

## 2. 一級反應 (first order reaction)

若為反應物 A 之一級反應，其速率定律式為：

$$\text{rate} = \frac{-d[A]}{dt} = k[A] \quad (7)$$

$$\text{積分後 } \ln[A] = -kt + \ln[A]_0 \quad (8)$$

以  $\ln[A]$  對時間  $t$  作圖，可得一直線，其斜率為  $-k$ ，截距為  $\ln[A]_0$ 。

## 3. 二級反應 (second order reaction)

若為反應物 A 之二級反應，其速率定律式為：

$$\text{rate} = \frac{-d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (9)$$

$$\text{積分後 } \frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad (10)$$

以  $1/[A]$  對時間  $t$  作圖，可得一直線，其斜率為  $k$ ， $y$  截距為  $1/[A]_0$ 。

因此，只要測定反應物 A 之濃度隨反應時間的變化，並分別以  $[A]$ 、 $\ln[A]$  及  $1/[A]$  對時間  $t$  作圖，由何者呈直線關係，就可據以判斷反應級數。

本實驗以積分作圖法決定反應級數。每次試驗的反應條件均相同，反應物  $S_2O_8^{2-}$  與  $I^-$  的起始濃度固定，但改變反應液中計時劑  $S_2O_3^{2-}$  的用量，測定經過不同時間 ( $\Delta t$ ) 反應物  $[S_2O_8^{2-}]$  的變化，再以作圖法決定其反應級數與速率常數。由於實驗設計中  $[I^-]$  遠大於  $[S_2O_8^{2-}]$ ，即假設反應過程中  $[I^-]$  不變，只探討反應物  $S_2O_8^{2-}$  之反應級數，反應物取量如表 2 所示。

## (三) 活化能之測定

一般化學反應速率隨溫度升高而加快，此因溫度升高使反應速率常數隨之增大。在 1888 年，瑞典化學家阿瑞尼斯 (Svante Arrhenius) 提出：分子發生反應需具有一最低之能量，此能量稱為活化能。活化能與速率常數之間的關係可用如下之阿瑞尼斯方程式 (Arrhenius equation) 表示：

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (11)$$

$$\text{或 } \ln k = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad (12)$$

其中，k：速率常數  
 A：阿瑞尼斯常數  
 E<sub>a</sub>：活化能  
 T：絕對溫度 (K)  
 R：氣體常數，8.314 (J/mol-K)  
 e：自然對數底數

測定不同溫度下反應的速率常數，以 ln k 對 1/T 作圖，由所得直線之斜率 -E<sub>a</sub>/R，可得到該反應之活化能。

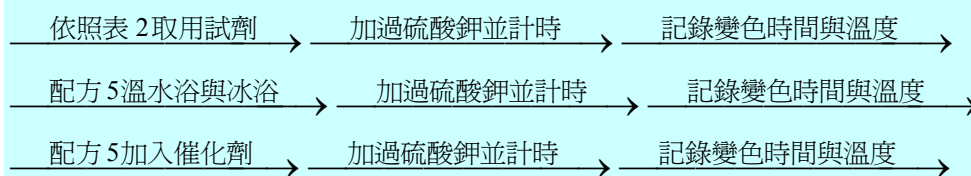
最後一部分的實驗為在反應液中添加催化劑 CuSO<sub>4(aq)</sub> 觀察其對反應速率之影響。

表 2 積分作圖法實驗各試劑之濃度及取量

編號	2 % 澱粉 (mL)	1.0 M NaI (mL)	0.20 M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mL)	蒸餾水 (mL)
1	1.00	5.00	5.50	1.50
2	1.00	5.00	4.50	2.50
3	1.00	5.00	3.50	3.50
4	1.00	5.00	2.50	4.50
*5	1.00	5.00	1.50	5.50
6	1.00	5.00	0.50	6.50

#### 實驗流程：

洗淨烘乾 10 個錐形瓶



計算並作圖決定反應級數與 活化能

四、儀器與材料：電磁加熱攪拌器、磁攪拌子、刻度吸量管 (10 mL)、安全吸球、錐形瓶 (50 mL, 10 個)、軟木塞 (6 個)、燒杯 (100 mL, 4 個)、碼錶、保麗龍湯杯 (2 個)、溫度計。

五、藥品：1.0 M 碘化鈉 (sodium iodide, NaI)、0.15 M 過硫酸鉀 (potassium persulfate, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)、0.20 M 硫代硫酸鈉 (sodium thiosulfate, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、2 % 澱粉溶液 (starch)、0.020 M 硫酸銅 (copper(II) sulfate, CuSO<sub>4</sub>)。

## 六、實驗步驟：

步驟	示範
(一) 積分作圖法	
<p>1. 洗淨、烘乾 10 個 50 mL 錐形瓶並放冷至室溫，標示之，分別依表 2 所示用量，準確量取試劑，置於錐形瓶中。</p>	
<p>2. 準確量取 5.0 mL 之 0.15 M <math>K_2S_2O_8</math> 溶液，加於第 1 號錐形瓶中，並開始計時。反應過程中用軟木塞塞住瓶口，且持續攪拌以混合均勻。</p>	
<p>3. 溶液一變色，即停止計時，記錄反應時間。</p>	
<p>4. 重覆步驟 2、3，將 5.0 mL 之 0.15 M <math>K_2S_2O_8</math> 加於第 2、3、4、5、6 號錐形瓶中，並測定反應呈色時間。  <b>註：可以 1 分鐘或 30 秒之間隔，依序添加 <math>K_2S_2O_8(aq)</math> 於各瓶中，同時反應。</b></p>	
<p>5. 量測在室溫下，反應前、後之溶液溫度。</p>	

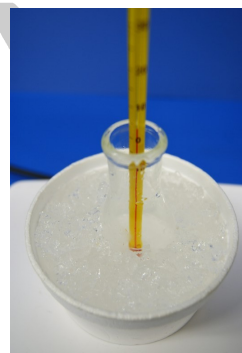
## (二) 活化能之測定

6. 準備二個錐形瓶，依表 2 中編號 5 之試劑取量，準確量取各溶液置於瓶中。



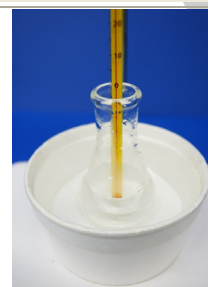
7. 在保麗龍湯杯中放置冰與水，將錐形瓶放於此冰浴杯中。經數分鐘溫度達到平衡後，測量錐形瓶內溶液溫度，再加入 5.0 mL 之 0.15 M  $K_2S_2O_8(aq)$ ，持續攪拌使溶液混合均勻並計時。

註：反應時間較長，可能需十數分鐘。反應過程中應持續觀測溶液溫度，並酌加冰塊以儘量保持定溫。



8. 重覆步驟 7，但改於約 40°C 之溫水浴中反應。

- 註：水浴溫度，只需高於室溫並保持定溫即可，毋需一定調整到 40°C。



## (三) 催化劑與反應速率

9. 按表 2 中編號 5 之試劑取量，準確量取各溶液置於瓶中，測定記錄溶液溫度。



10. 加入 2 滴 0.020 M 之  $CuSO_4(aq)$ ，而後加入 5.0 mL 0.15 M  $K_2S_2O_8(aq)$ ，混合溶液並計時。與實驗（二）之變色時間比較。

