

## 碘鐘實驗-積分速率定律式及活化能

- 國立臺灣大學化學系，大學普通化學實驗第 16 版，國立臺灣大學化學系：台北，民國 113 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)、佘瑞琳講師(2024.09)。

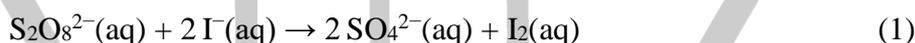
一、目的：利用定量的硫代硫酸根 ( $S_2O_3^{2-}$ ) 與碘分子 ( $I_2$ ) 的氧化還原反應當測量工具，測定過硫酸根離子 ( $S_2O_8^{2-}$ ) 與碘離子 ( $I^-$ ) 反應之速率。學習以積分作圖法決定反應級數及速率常數，改變反應溫度以測定活化能，並探討催化劑對反應速率之影響。

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：

#### (一) 反應速率與反應物濃度

本實驗為了測量  $S_2O_8^{2-}$  與  $I^-$  反應 (式 1) 之反應速率，加入限量的  $S_2O_3^{2-}$  作為計時劑，其可與式 1 產物  $I_2$  快速作用 (式 2)，在混合的剎那即完成反應。當  $S_2O_3^{2-}$  消耗完，反應混合溶液中之  $I_2$  與  $I^-$  形成  $I_3^-$ ，進一步與原先加於反應液中的澱粉指示劑生成藍黑色錯合物。由反應中所加不同量之  $S_2O_3^{2-}$  與  $S_2O_8^{2-}$  之化學計量關係 (式 3)，可知  $S_2O_8^{2-}$  的濃度變化與反應變色時間 ( $\Delta t$ ) 之關係。



#### (二) 積分速率定律式作圖法

反應物之濃度會隨著反應時間而遞減，反應物濃度與時間之關係可以積分速率定律式表示。對單反應物  $A \rightarrow P$  之反應而言，常見之積分速率定律式如下：

##### 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)，其速率定律式及積分速率定律式分別為式 4 及 5：

$$\text{rate} = \frac{-d[A]}{dt} = k \quad (4)$$

$$\text{積分後 } [A] = -kt + [A]_0 \quad (5)$$

其中， $[A]_0$  為反應物 A 之起始濃度， $[A]$  為經時間  $t$  後之濃度。

以[A]對  $t$  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，其速率定律式及積分速率定律式分別為式 6 及 7：

$$\text{rate} = \frac{-d[A]}{dt} = k[A] \quad (6)$$

$$\text{積分後 } \ln[A] = -kt + \ln[A]_0 \quad (7)$$

以  $\ln[A]$  對  $t$  作圖，可得一直線，其斜率為  $-k$ ， $y$  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，其速率定律式及積分速率定律式分別為式 8 及 9：

$$\text{rate} = \frac{-d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (8)$$

$$\text{積分後 } \frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0} \quad (9)$$

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

由積分速率定律式可得知反應物濃度隨時間變化之關係。反之若測得反應物 A 之濃度隨反應時間的變化，分別以  $[A]$ 、 $\ln[A]$  及  $1/[A]$  對  $t$  作圖，依據何者呈直線關係可判斷反應級數及由直線之斜率得知速率常數。此種作圖法不需要改變反應物的起始濃度，而由一種起始濃度的實驗來決定反應級數。

本實驗第一部分是以前述積分速率定律式作圖法決定  $S_2O_8^{2-}$  之反應級數及速率常數。每次試驗反應物  $S_2O_8^{2-}$  與  $I^-$  的起始濃度均相同，但加入的計時劑  $S_2O_3^{2-}$  量不同，如表 2。當計時劑用完、溶液在不同時間 ( $\Delta t$ ) 變色，經由所加計時劑  $S_2O_3^{2-}$  的莫耳數計算反應物  $S_2O_8^{2-}$  之濃度變化。再以作圖法決定反應級數與速率常數。此實驗設計讓  $[I^-]$  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。

### (三) 活化能之測定

一般化學反應速率隨溫度升高而加快，乃因溫度升高時反應速率常數隨之增大。1888 年，瑞典化學家阿瑞尼斯 (S. 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。活化能與速率常數間的關係可用式 10 及 11 之阿瑞尼斯方程式 (Arrhenius equation) 表示：

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (10)$$

$$\ln k = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad (11)$$

其中， $k$ ：速率常數

$A$ ：阿瑞尼斯常數

$E_a$ ：活化能

$T$ ：絕對溫度 (K)

$e$ ：自然對數底數

$R$ ：氣體常數 (8.314 J/mol·K)

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 ( $-E_a/R$ )，可測得該反應之活化能。

本實驗第二部分是測定同一反應在不同溫度下的反應速率。由於此實驗之反應速率與速率常數成正比，與變色時間  $\Delta t$  成反比 (式 12)，推導得式 9-13：

$$k = \frac{c}{\Delta t} \quad (12)$$

$$\ln k = \ln c + \ln\left(\frac{1}{\Delta t}\right) \quad (13)$$

其中， $k$  為速率常數， $\Delta t$  為反應變色時間， $c$  為常數。

若將式 13 代入式 11，可得式 14 及 15：

$$\ln c + \ln\left(\frac{1}{\Delta t}\right) = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A \quad (14)$$

$$\ln\left(\frac{1}{\Delta t}\right) = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A - \ln c \quad (15)$$

因此以  $\ln(1/\Delta t)$  對  $1/T$  作圖，所得直線之斜率為  $-E_a/R$ ，可測得此反應之活化能。

#### (四) 催化劑

化學反應常加入適當的催化劑參與反應，提供另一個活化能較低的反應途徑，以加快反應的速率。第三部分實驗是在反應液中加入催化劑  $\text{CuSO}_4$ ，觀察其對反應速率之影響。

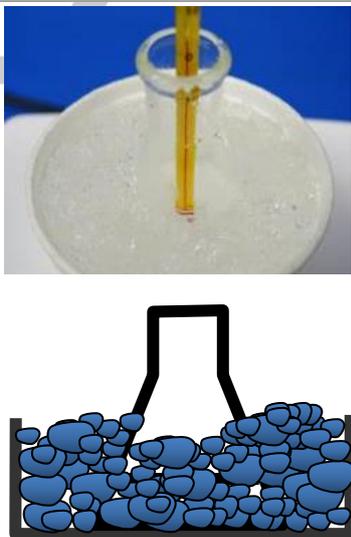
表 2 積分作圖法實驗各試劑之濃度及取量

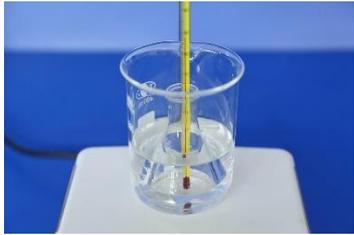
編號	2 % 澱粉 (mL)	1.0 M NaI (mL)	0.20 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mL)	去離子水 (mL)
1	1.00	5.00	5.50	1.50
2	1.00	5.00	4.50	2.50
3	1.00	5.00	3.50	3.50
4	1.00	5.00	2.50	4.50
*5	1.00	5.00	1.50	5.50
6	1.00	5.00	0.50	6.50

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,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )、0.20 M 硫代硫酸鈉 (sodium thiosulfate,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )、2 % 澱粉溶液 (starch)、0.020 M 硫酸銅 (copper(II) sulfate,  $\text{CuSO}_4$ )。

## 六、實驗步驟：

步驟	圖例
(一) 積分速率定律式	
1. 洗淨、烘乾 10 個 50 mL 錐形瓶並放冷至室溫。標示各瓶並依表 2 所示用量，精確量取 2% 澱粉、1.0 M NaI、0.20 M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 及去離子水於錐形瓶中。	
2. (1) 以定量液體分注器精確量取 5.0 mL 最後一個反應物 0.15 M K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ，加於 1 號錐形瓶並開始計時，用軟木塞塞住瓶口且持續搖動錐形瓶讓溶液混合均勻。 (2) 溶液一變色即停止計時，記錄變色時間。	
3. (1) 重複步驟 2，依序加 5.0 mL 之 0.15 M K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 於第 2、3、4、5、6 號錐形瓶中並測定反應變色時間。 (2) 量測 5 號錐形瓶反應前、後溶液之溫度，以平均溫度作為室溫下的反應溫度。 <b>註：以 1 分鐘或 30 秒之間隔，依序添加 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 溶液於各瓶中，同時一起反應計時。</b>	
(二) 活化能之測定	
4. 準備 2 個錐形瓶，依表 2 編號 5 之取量，精確量取 2% 澱粉、1.0 M NaI、0.20 M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 及去離子水於錐形瓶中。	
5. (1) 取步驟 4 的一個錐形瓶，加入攪拌子，置於保麗龍湯杯冰浴中。 (2) 以攪拌器攪拌，讓錐形瓶內溶液溫度達平衡，讀取並記錄反應前溶液的溫度。 (3) 加入 5.0 mL 之 0.15 M K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ，開始計時且持續攪拌溶液。溶液變色時停止計時並記錄溶液溫度。以反應前、後之平均液溫作為冰浴下的反應溫度。 <b>註：冰浴低溫下反應時間長 (約 10~20 分鐘)，應持續觀測溶液溫度並酌加冰塊，以維持冰浴系統有足夠的冰、保持定溫。</b>	

6.	<p>(1) 取步驟 4 的另一錐形瓶，置於約 40°C 溫水浴燒杯中，測量瓶內溶液平衡溫度。</p> <p>(2) 加入 5.0 mL 之 0.15 M <math>K_2S_2O_8</math>，開始計時，記錄溶液變色時間與溫度。</p> <p>註：以 400 mL 燒杯裝適量溫水，溫度只需高於室溫並保持定溫即可，毋需一定調整至 40°C。</p>	
(三) 催化劑與反應速率		
7.	<p>(1) 按表 2 中編號 5 之試劑取量，精確量取各溶液置於瓶中。</p> <p>(2) 加 2 滴 0.020 M <math>CuSO_4</math>，最後再加入 5.0 mL 之 0.15 M <math>K_2S_2O_8</math>，開始計時並混合溶液。</p>	
8.	<p>(1) 實驗廢液含碘，應倒入指定之廢液回收桶以集中處理。</p> <p>(2) 刷洗玻璃器材並去除標籤。</p>	