



國立中正大學

National Chung Cheng University



積極創新 修德澤人



113-2

實驗八、碘鐘實驗反應級數與活化能之測定

114.03.23~114.03.29 (預估操作時間: 2.5 小時)

一、目的

1. 利用定量的硫代硫酸根 ($S_2O_3^{2-}$) 與碘分子 (I_2) 之氧化還原反應當測量工具，以測定過硫酸根離子 ($S_2O_8^{2-}$) 與碘離子 (I^-) 反應之速率。
2. 學習以初期反應速率法與積分作圖法決定反應級數及速率常數。
3. 藉由改變反應溫度來測定活化能。
4. 探討催化劑對反應速率之影響。



二、原理

(一) 反應速率與反應級數



$$\text{rate} = \frac{-d[A]}{a \times dt} = \frac{-d[B]}{b \times dt} = \frac{-d[C]}{c \times dt} \quad (\text{eq. 8-1})$$

速率定律式 \Longrightarrow $\text{rate} = k[A]^m[B]^n$ (eq. 8-2)

總反應級數的和： $m + n$

(k ：速率常數； m 、 n ：實驗測得，非由化學平衡式決定)

(二) 過硫酸根離子與碘離子反應之測定



$$\text{rate} = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^m[\text{I}^-]^n \quad (\text{eq. 8-4})$$



$$\Delta [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 2\Delta [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \quad (\text{eq. 8-6})$$

$$\text{rate} = \frac{-\Delta [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t} = \frac{-1/2 \Delta [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{\Delta t} \quad (\text{eq. 8-7})$$

(三) 初期反應速率法

改變某一種反應物的初濃度而其他反應條件不變，進行一連串的試驗，以求此濃度變化對反應初速率的影響。

表8-1 初期反應速率法各試劑之濃度及取量

編號	0.20 M NaI (mL)	0.20 M NaCl (mL)	0.005 M Na ₂ S ₂ O ₃ (mL)	2% 澱粉 (mL)	0.10 M K ₂ SO ₄ (mL)	0.10 M K ₂ S ₂ O ₈ (mL)
1	2.00	2.00	1.00	1.00	2.00	2.00
2	2.00	2.00	1.00	1.00	0	4.00
3	4.00	0	1.00	1.00	2.00	2.00

$$\frac{\text{(rate 2)}}{\text{(rate 1)}} = \frac{k(2[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_1)^m([\text{I}^-]_1)^n}{k([\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_1)^m([\text{I}^-]_1)^n} = 2^m \quad (\text{eq. 8-9})$$

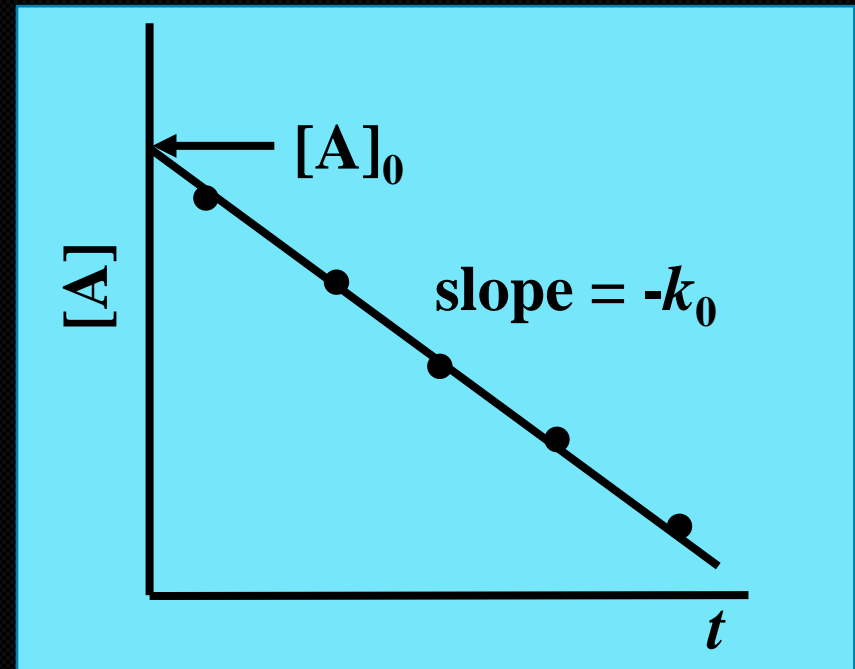
$$\frac{\text{(rate 3)}}{\text{(rate 1)}} = \frac{k([\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_1)^m(2[\text{I}^-]_1)^n}{k([\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_1)^m([\text{I}^-]_1)^n} = 2^n \quad (\text{eq. 8-10})$$

(四) 積分作圖法

1. 零級反應 (zero order reaction)

$$\text{rate} = \frac{-d[A]}{dt} = k$$

$$[A] = -kt + [A]_0$$

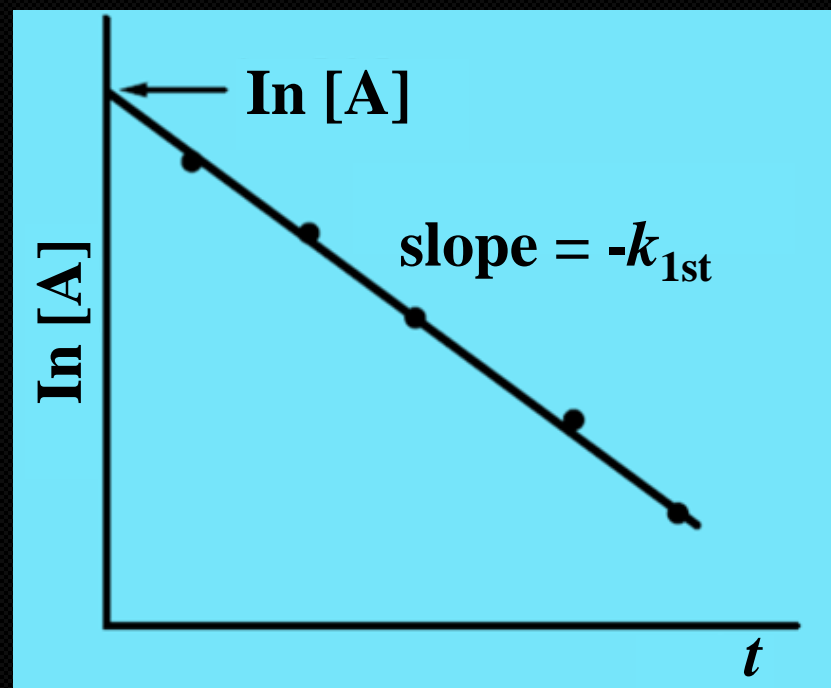


圖一、零級反應作圖

2. 一級反應 (first order reaction)

$$\text{rate} = \frac{-d[A]}{dt} = k[A]$$

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$$

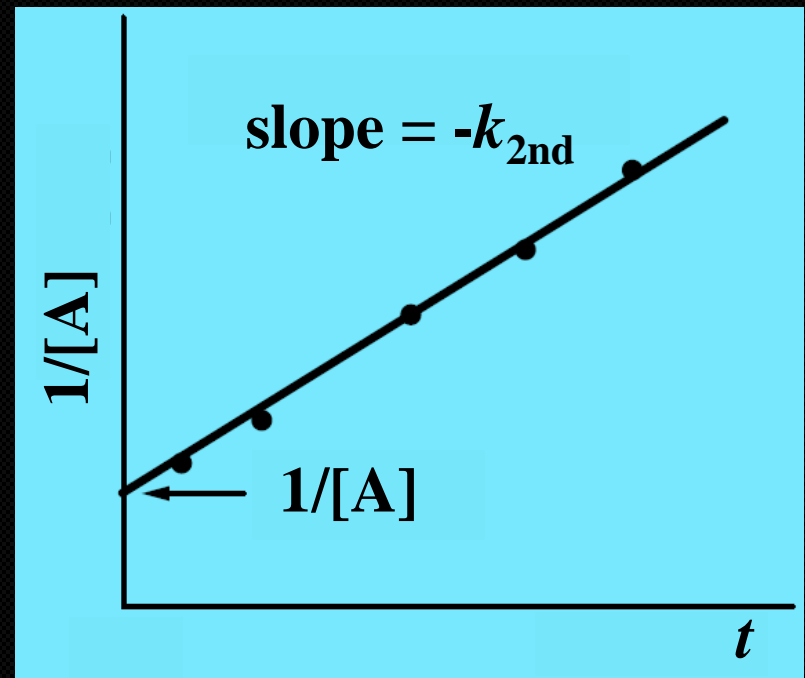


圖二、一級反應作圖

3. 二級反應 (second order reaction)

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

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$



圖三、二級反應作圖

(五) 活化能之測定

- 分子發生反應所需的最低能量，稱之為活化能

Arrhenius equation: $k = Ae^{-E_a/RT}$

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$

Y = a X + b

其中 k : 速率常數

E_a : 活化能

T : 絕對溫度 (K)

A : Arrhenius 常數

R : 氣體常數，8.314 (J/mol·K)

e : 自然對數底數

(六) 催化劑

- 化學反應常可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，以加快反應速率。
- 本實驗在反應溶液中加入催化劑 $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ ，觀察其對反應速率之影響。

三、儀器與材料

儀器

各組器材櫃

助教提供

錐形瓶 125 mL (6 個)

電子溫度計

燒杯 100 mL (2 個)

保麗龍湯杯 (2 個)

安全吸球 (1 個)

軟木塞 (6 個)

刻度吸量管 10 mL (1 支)

計時器(自備)

藥品

(一) 初期反應速率法

0.20 M 碘化鈉 (NaI)***	0.20 M 氯化鈉 (NaCl)*
2% 澱粉溶液 (starch)	0.10 M 過硫酸鉀 (K ₂ S ₂ O ₈)****)
0.10 M 硫酸鉀 (K ₂ SO ₄)**	0.005 M 硫代硫酸鈉 (Na ₂ S ₂ O ₃)***)

(二)、(三)、(四) 積分作圖法

1.0 M 碘化鈉 (NaI)***	0.15 M 過硫酸鉀 (K ₂ S ₂ O ₈)****)
2% 澱粉溶液 (starch)	0.20 M 硫代硫酸鈉 (Na ₂ S ₂ O ₃)***)
0.02 M 硫酸銅 (CuSO ₄)***)	冰

* : 腐蝕性、* : 易燃性、* : 氧化性、* : 毒性

四、實驗步驟

(一) 初期反應速率法

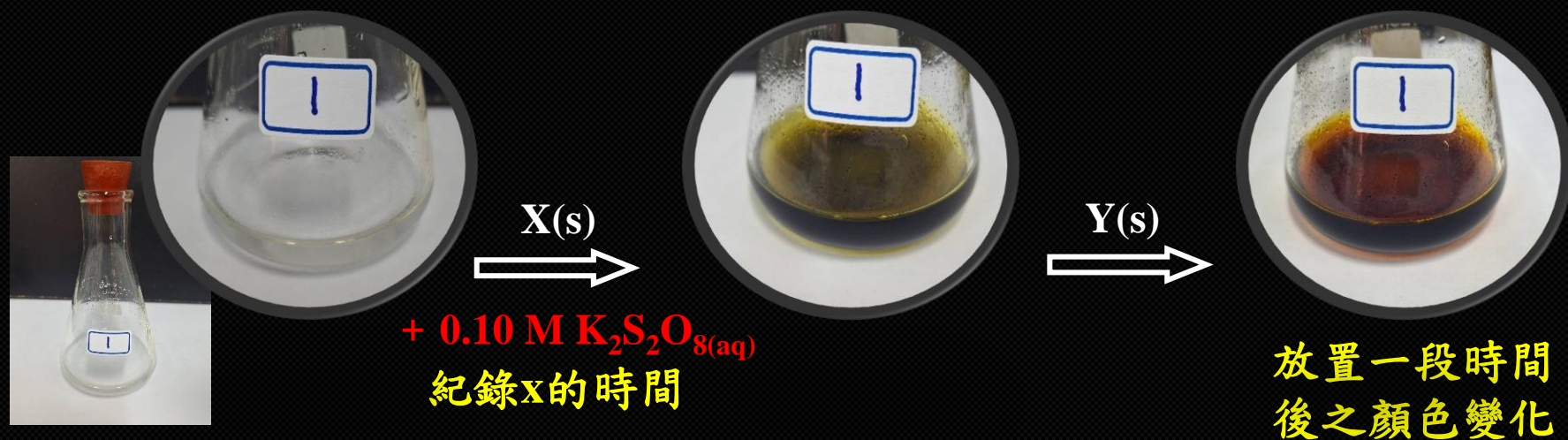
1. 洗淨並擦乾 6 個 125 mL 錐形瓶。
2. 依照表 8-1 的比例，使用吸量管準確量取溶液至錐形瓶中。

表 8-1 初期反應速率法各試劑之濃度及取量

加入立即開始反應

編號	0.20 M NaI (mL)	0.20 M NaCl (mL)	0.005 M Na ₂ S ₂ O ₃ (mL)	2 % 澱粉 (mL)	0.10 M K ₂ SO ₄ (mL)	0.10 M K ₂ S ₂ O ₈ (mL)
1	2.00	2.00	1.00	1.00	2.00	2.00
2	2.00	2.00	1.00	1.00	0	4.00
3	4.00	0	1.00	1.00	2.00	2.00

- 當加入最後一個溶液 $0.10 \text{ M K}_2\text{S}_2\text{O}_8 (\text{aq})$ 至錐形瓶時，需同時開始記錄時間；瓶口塞上軟木塞，以手搖動錐形瓶 20 秒，混合均勻後靜置等待變色。
- 溶液一變色，立即停止計時，記錄反應變色時間；同一條件重覆試驗 2 次，變色時間差異超過 5 秒，則需重做。



圖四、反應流程圖及其顏色變化

(二) 積分作圖法

1. 洗淨並擦乾 5 個 125 mL 錐形瓶，依照表 8-2 的比例，使用吸量管準確量取溶液至錐形瓶中。

表 8-2 積分作圖法各試劑之濃度及取量

加入立即開始反應

編號	2% Starch (mL)	1.00 M NaI (mL)	0.20 M Na ₂ S ₂ O ₃ (mL)	蒸餾水 (mL)	0.15 M K ₂ S ₂ O ₈ (mL)
1	1.00	5.00	4.50	2.50	5.00
2	1.00	5.00	3.50	3.50	5.00
3	1.00	5.00	2.50	4.50	5.00
4	1.00	5.00	1.50	5.50	5.00
5	1.00	5.00	0.50	6.50	5.00

2. 當加入最後一個溶液 $0.15 \text{ M K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 於錐形瓶時，需要同時開始記錄時間；瓶口塞上軟木塞，用手搖動錐形瓶 20 秒，混合均勻後靜置等待變色。
3. 溶液一變色，立即停止計時，記錄反應變色時間。
4. 重複步驟 2、3，分別將溶液 $0.15 \text{ M K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 加至 2~5 號錐形瓶中並測定反應變色時間。
5. 量測並記錄室溫下，反應前、後之溶液溫度。

(三) 活化能之測定

1. 準備二個 125 mL 錐形瓶，依表 8-2 中編號 4 之試劑取量，使用吸量管準確量取溶液至錐形瓶中。

表8-2 積分作圖法編號 4 之濃度及取量

加入立即開始反應

編號	2% Starch (mL)	1.00 M NaI (mL)	0.20 M Na ₂ S ₂ O ₃ (mL)	蒸餾水 (mL)	0.15 M K ₂ S ₂ O ₈ (mL)
4	1.00	5.00	1.50	5.50	5.00

2. 在保麗龍杯/燒杯中放置冰水，將錐形瓶放於此冰浴杯中，溫度達平衡後，測量錐形瓶內溶液溫度，再加入 5.00 mL 0.15 M $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ，計時並持續攪拌使溶液混合均勻。
3. 重複步驟 2，但改於約 40°C 之溫水浴中反應。

(四) 催化劑與反應速率

1. 按表 8-2 中編號 4 之試劑取量，準確量取各溶液置於瓶中測定記錄溶液溫度。加入 2 滴 $0.02 \text{ M CuSO}_{4(\text{aq})}$ ，而後加入 $5.00 \text{ mL } 0.15 \text{ M K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ，混合溶液並計時。與實驗 (二) 之變色時間比較。

表 8-2 積分作圖法編號 4 之濃度及取量

加入立即開始反應

編號	2 % Starch (mL)	1.00 M NaI (mL)	0.20 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mL)	蒸餾水 (mL)	0.15 M $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (mL)
4	1.00	5.00	1.50	5.50	5.00

五、注意事項

1. 確定所取的溶液以及確切的滴加所需溶液毫升數，以及顏色的變化(顏色一變色馬上停止計時)。
2. 添加完溶液後需蓋上軟木塞並搖晃均勻，以免反應不完全導致實驗誤差。
3. 2% 澱粉溶液若有沈澱要搖晃均勻才能取。
4. 可以利用多台計時器或是分圈計時的方式，同時對多瓶實驗編號計時以及操作。
5. 反應完的溶液含有鹵素，需倒入含鹵素的廢液桶。

6. 實驗進行中，務必要穿著實驗衣，並戴護目鏡、手套和口罩。
7. 本實驗中所有藥品皆具毒性及一定的危險性，因此在操作本實驗時請謹守實驗室安全規範及助教指示，以確保安全。
8. 所有藥品及實驗器具皆不能帶出實驗室。

六、實驗數據與結果

(一) 初期反應速率法

1. 反應時間測定

編號	0.20 M NaI (mL)	0.20 M NaCl (mL)	0.005 M Na ₂ S ₂ O ₃ (mL)	2 % 澱粉 (mL)	0.10 M K ₂ SO ₄ (mL)	0.10 M K ₂ S ₂ O ₈ (mL)	反應時間 (Dt) (sec)	
1	2.0	2.0	1.0	1.0	2.0	2.0		
2	2.0	2.0	1.0	1.0	0	4.0		
3	4.0	0	1.0	1.0	2.0	2.0		

2. 計算各反應物的起始濃度及試驗 1、2、3 的初速率：

編號	混合液中反應物起始濃度			平均時間 Δt (sec)	反應速率 rate (M/sec)
	$[S_2O_3^{2-}]$	$[S_2O_8^{2-}]$	$[I^-]$		
1					
2					
3					

3. 計算相對於 $S_2O_8^{2-}$ 和 I^- 的反應級數 m 與 n 。

(以二位有效數字表示)

4. 計算本實驗之速率常數。

5. 寫出正確的速率定律式。

(二)、積分作圖法

1. 反應時間測定

編號	2% 澱粉 (mL)	1.00 M NaI _(aq) (mL)	0.20 M Na ₂ S ₂ O _{3(aq)} (mL)	蒸餾水 (mL)	0.15 M K ₂ S ₂ O _{8(aq)} (mL)	平均液溫： 20.4 °C 反應時間 (t, sec)
1	1.0	5.0	4.5	2.5	5.0	
2	1.0	5.0	3.5	3.5	5.0	
3	1.0	5.0	2.5	4.5	5.0	
*4	1.0	5.0	1.5	5.5	5.0	
5	1.0	5.0	0.5	6.5	5.0	

2. 在此六次試驗中，反應物 (NaI、 $K_2S_2O_8$) 濃度維持不變，僅是計時劑 $Na_2S_2O_3$ 的用量不同。由於 $\Delta [S_2O_3^{2-}] = 2 \Delta [S_2O_8^{2-}]$ ，因此，當經時間 Δt ，反應液變色時 (即溶液中計時劑 $Na_2S_2O_3$ 用盡，溶液呈現紅棕色)，溶液中剩餘 $[S_2O_8^{2-}]$ ，可由反應液內所加入之 $Na_2S_2O_3$ 的量來計算：

- (1) 由各瓶中所加 $Na_2S_2O_3$ 體積及濃度，計算 $S_2O_3^{2-}$ 莫耳數
- (2) 計算溶液中 $S_2O_8^{2-}$ 之莫耳數。
- (3) 由 $\Delta [S_2O_3^{2-}] = 2 \Delta [S_2O_8^{2-}]$ 關係式，計算經時間 Δt 後，每瓶中 $S_2O_8^{2-}$ 之剩餘量 (mol)，並計算其濃度 (M, mol/L)。

(4) 計算五次試驗之 $\ln [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ 及 $1 / [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ 。

編號	1	2	3	4	5
$\ln [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$					
$1 / [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$					

3. 分別以 $[S_2O_8^{2-}]$ 、 $\ln [S_2O_8^{2-}]$ 及 $1/[S_2O_8^{2-}]$ (為y軸) 對時間 Δt (為x軸) 作圖。

4. 由 3 之結果，判斷此反應對反應物 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 而言：

反應級數：

速率常數：

(三)、活化能之測定

1. 反應時間測定

編號	1.00 M $\text{NaI}_{(\text{aq})}$ (mL)	0.20 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3_{(\text{aq})}$ (mL)	0.15 M $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8_{(\text{aq})}$ (mL)	Δt (sec)	T ($^{\circ}\text{C}$)	T (K)	$\ln (1/\Delta t)$	1/T(K)
冰浴	5.0	1.5	5.0					
室溫	5.0	1.5	5.0					
溫水浴	5.0	1.5	5.0					

2. 由試驗 4 在室溫、冰浴及溫水浴三種溫度下的反應時間是以 $\ln(1/\Delta t)$ (為y軸) 對 $1/T$ (為x軸) 作圖，所得最小方差直線之斜率求此反應之活化能。

3. 活化能：

(四)、催化劑

1. 反應時間測定

編號	1.00 M NaI _(aq)	0.20 M Na ₂ S ₂ O _{3(aq)}	0.15 M K ₂ S ₂ O _{8(aq)}	0.02 M CuSO _{4(aq)}	T (°C)	t (sec)
*4	5.0 mL	1.5 mL	5.0 mL	2 滴		
*4	5.0 mL	1.5 mL	5.0 mL	0 滴		

2. 試由實驗結果，說明催化劑對反應速率之影響。

七、問題與討論

1. 若測得本實驗之速率定律式為 $\text{rate} = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-]$ ，請依下表比較各試驗條件之反應初速率的關係，並判斷此試驗為定性或定量分析？

編號	0.20 M NaI (mL)	0.20 M NaCl (mL)	0.005 M Na ₂ S ₂ O ₃ (mL)	2% 澱粉 (mL)	0.10 M K ₂ SO ₄ (mL)	0.10 M K ₂ S ₂ O ₈ (mL)
1	2.00	2.00	1.00	1.00	2.00	2.00
2	2.00	2.00	1.00	1.00	0	4.00
3	4.00	0	1.00	1.00	2.00	2.00

2. 試由表 8-2 中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 之取量判斷，哪一瓶反應溶液最快變色？為什麼？

表 8-2 積分作圖法各試劑之濃度及取量

編號	2 % Starch (mL)	1.00 M NaI (mL)	0.20 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mL)	蒸餾水 (mL)	0.15 M $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (mL)
1	1.00	5.00	4.50	2.50	5.00
2	1.00	5.00	3.50	3.50	5.00
3	1.00	5.00	2.50	4.50	5.00
4	1.00	5.00	1.50	5.50	5.00
5	1.00	5.00	0.50	6.50	5.00

3. 在碘鐘實驗中，當溶液變色後所呈現的顏色並非藍黑色原因為何？

4. 在碘鐘實驗結束後，再加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液會變為無色，為什麼？若再放置一段時間，溶液使否會再變成紅棕色？

國立中正大學化學暨生物化學系

教材製作：何盈諄 助教
檔案編修：趙靖瑄 助教
指導老師：于淑君 教授

製作日期：114.03.16