

實驗十七 化學反應速率：碘鐘反應

目的 藉由測量化學反應的反應速率常數及反應級數獲得速率定律，並從反應速率與溫度關係求得反應活化能。

原理 本實驗探討碘離子與溴酸根離子在酸性條件下的反應動力學



室溫下此反應的速率不快，速率定律如下：

$$\text{速率} = k(\text{I}^-)^m(\text{BrO}_3^-)^n(\text{H}^+)^p \quad (17.2)$$

本實驗測量反應速率的方法乃利用「時鐘」反應原理，反應瓶中除了反應(17.1)以外，我們亦將同時進行下列反應：



與反應(17.1)比較，反應(17.3)乃屬瞬間反應，速率非常快，反應(17.1)所生成的 I_2 立即與溶液中的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 完全反應，致使反應(17.3) I_2 之初濃度為零。當 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 完全消失後，溶液中的 I_2 即開始生成，且濃度即逐漸增加，利用澱粉指示劑可清楚地偵測出 I_2 的存在，因為即使少量的 I_2 亦可與澱粉反應產生藍色的溶液。因此反應(17.1)之系統中加入 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 與澱粉指示劑，如同於系統中安置「時鐘」，它可顯示某定量的 BrO_3^- 離子反應所需的時間（每莫耳 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 反應須 1/6 莫耳 BrO_3^- ）。

本實驗係在不同的 BrO_3^- 、 I^- 與 H^+ 離子濃度下進行反應。混合已知量的上述離子水溶液，使用固定且少量的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 離子，測量各種混合物顯現藍色所需的時間，此時間與反應速率成反比。改變其中一反應物的濃度而其他的反應物的濃度保持不變的條件下，獲得反應相對速率與此一反應物濃度的關係，據此求得反應物濃度的反應級數。利用類似的方法可測得其他反應物的級數。再由相對的反應速率及每種反應物的級數求得反應速率常數。

改變反應溫度分別求得不同溫度下的速率常數，經由阿倫尼亞斯 (Arrhenius) 方程式決定反應活化能

$$\log k = \left[\frac{-E_a}{2.303R} \right] \frac{1}{T} + \text{constant} \quad (17.4)$$

上式中 k 為速率常數， E_a 為活化能， R 為氣體常數以及 T 為絕對溫度。利用 $\log k$ 對 $1/T$ 作圖，得到一條直線，從斜率 $\left[\frac{-E_a}{2.303R} \right]$ 進一步求得活化能。

器材 125 mL 錐形瓶，溫度計，10 mL 量筒，本生燈，具秒針的手錶（或碼錶），恆溫水槽

藥品 0.01 M KI，0.001 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，0.04 M KBrO_3 ，0.1 M HCl，澱粉指示劑，0.25 M $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$

實驗步驟

A. 濃度對反應速率的影響

表一為本實驗中不同反應混合物的每種反應物所需用量，藉不同實驗條件所得的反應速率常數，進一步找出反應速率定律。

表 17.1 室溫下之反應混合物(反應物體積的單位為 mL)

反應 混合物	反應瓶 I (125 mL)			反應瓶 II (125 mL)		
	0.01 M KI	0.001 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	H_2O	0.04 M KBrO_3	0.1 M HCl	澱粉指示劑
1	5	5	5	5	5	3~4 滴 (反應前才 加入)
2	10	5	0	5	5	
3	5	5	0	10	5	
4	5	5	0	5	10	
5	4	5	6	2.5	7.5	

- 反應混合物 1 的製備方法為：
利用 10 mL 量筒分別量測 5 mL 0.010 M KI，5 mL 0.0010 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 以及 5 mL 蒸餾水，倒入一 125 mL 錐形瓶內（反應瓶 I）。然後分別量測 5 mL 0.040 M KBrO_3 與 5 mL 0.10 M HCl，倒入一 125 mL 錐形瓶內（反應瓶 II），並加 3 至 4 滴的澱粉溶液於反應瓶 II 中。
- 將反應瓶 II 的溶液倒入反應瓶 I，同時按下碼錶開始計時。搖晃反應瓶 I，使所有反應物混合均勻之後靜置觀察。當溶液出現藍色時，停止計時（通常 3 分鐘內即呈現藍色），記錄秒數。利用溫度計測量藍色溶液的溫度，請記錄最小刻度加一位估計值。
- 改變反應條件（如表 17.1），重複實驗步驟 1~2。

注意事項：

- 反應瓶 II 的溶液倒入反應瓶 I 前，必須加入澱粉指示劑。
- 重複實驗前，必須使用蒸餾水清洗反應瓶 I、II 與量筒。
- 在所有的反應中，盡量維持相同的反應溫度。

B. 溫度對反應速率的影響

使用表 17.1 中反應混合物 1 的條件，改變不同的反應溫度，比較在相同的反應物濃度下，不同之反應溫度對反應速率的影響。

我們設定的不同溫度分別為室溫、40°C、15°C 與 5°C。其中室溫的實驗不必操作，以步驟 A.1 (室溫) 的數據取代；另外 40°C 的實驗過程如下：準備反應混合物 1，分別將反應瓶 I 與 II 浸入 40°C 的水中數分鐘，確認瓶 I 與瓶 II 中溶液的溫度均達 40°C 後，於反應瓶 II 內加入 3~4 滴澱粉指示劑，再將反應瓶 II 的溶液倒入反應瓶 I，依照 A.2 的步驟操作且記錄秒數與溶液溫度。利用類似的方法從事其他溫度 (15°C 與 5°C) 的實驗。

C. 觸媒對反應的影響

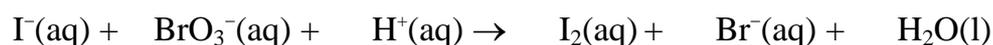
某些離子對水溶液的反應具有明顯的催化效果。使用表 17.1 中反應混合物 1 的條件，將 1 滴的 0.25 M $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (鉬酸銨，當作觸媒) 與 3~4 滴的澱粉指示劑加入瓶 II，旋轉搖動以使其中溶液與觸媒充分混合，再倒入反應瓶 I，記錄溶液呈現藍色的秒數。

實驗十七 化學反應速率：碘鐘反應

實驗前問題

學系	學號	姓名	組別	日期
----	----	----	----	----

1. a. 利用氧化還原法平衡本實驗的化學反應方程式：



b. 若 I^{-} 的消失速率 $(-\frac{\Delta[\text{I}^{-}]}{\Delta t})$ 為 0.9 M min^{-1} ，則此反應的速率多少？並分別計算 BrO_3^{-} 與 H^{+} 的消失速率以及 I_2 與 Br^{-} 的生成速率。

c. 上述反應屬於基本反應或是複雜反應？原因何在？

2. 請說明可能影響化學反應速率的各種因素。

3. 試解釋分子度(molecularity)以及反應級數(reaction order)。

實驗十七 化學反應速率：碘鐘反應

實驗報告

學系 學號 姓名 組別 日期

結果（網底之空格為實驗觀察或記錄之數據，其餘則填入計算數據）

A. 濃度對反應速率的影響（反應級數與反應常數的測定）

本實驗反應混合物中定量的 BrO_3^- 反應後，會呈現顏色變化。據此測量的時間應與反應速率成反比。由於每種反應混合物中 BrO_3^- 的濃度變化 ($\Delta[\text{BrO}_3^-]$) 都相同，因此為了方便起見，以 $1000/t$ 表示各種反應混合物的相對反應速率。

反應 混合物	顏色改變之 時間 t (秒) (取整數)	相對反應 速率 $1000/t$	混合物中的反應物濃度(M)			溫度 ($^{\circ}\text{C}$)
			$[\text{I}^-]$	$[\text{BrO}_3^-]$	$[\text{H}^+]$	
1			0.0020			
2						
3						
4						
5						

注意：反應混合物中的反應物濃度與每種溶液的原先濃度不同。由於每種混合物的最終體積都是 25 mL，因此離子濃度以 I^- 為例計算如下：

$$\text{公式： } M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$\text{I}^- \text{ 莫耳數} = [\text{I}^-]_1 \times V_1 = [\text{I}^-]_2 \times V_2$$

上式中 $[\text{I}^-]_1$ 與 $[\text{I}^-]_2$ 分別代表之原先濃度與最終反應混合物中 I^- 離子之濃度。

$$\therefore \text{反應混合物 1 中 } [\text{I}^-]_2 = \frac{[\text{I}^-]_1 \times V_1}{V_2} = \frac{0.010 \text{ M} \times 5 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} = 0.0020 \text{ M}$$

其他各個離子的濃度依此方式計算填入表內。

由於本實驗測量相對速率，故方程式(17.2)改為

$$\text{相對速率} = k'[\text{I}^-]^m[\text{BrO}_3^-]^n[\text{H}^+]^p \quad (17.5)$$

依照下列方法求出反應級數 m、n 與 p，再求得相對速率常數 k'。

$$\frac{\text{相對速率}_1}{\text{相對速率}_2} = \frac{k'[\text{I}^-]^m[\text{BrO}_3^-]^n[\text{H}^+]^p}{k'[\text{I}^-]^m[\text{BrO}_3^-]^n[\text{H}^+]^p}$$

$$\log\left(\frac{\text{相對速率}_1}{\text{相對速率}_2}\right) = m \log\left[\frac{0.002}{0.004}\right] = m \log\left[\frac{1}{2}\right]$$

即可求出 m；同理可求 n 及 p

相對速率比	濃度比	反應級數	
		原始值 (取小數點下二位)	整數 (四捨五入)
$\frac{\text{相對速率}_1}{\text{相對速率}_2} =$	$\frac{[\text{I}^-]_1}{[\text{I}^-]_2} =$	m =	m ≅
$\frac{\text{相對速率}_1}{\text{相對速率}_3} =$	$\frac{[\text{BrO}_3^-]_1}{[\text{BrO}_3^-]_3} =$	n =	n ≅
$\frac{\text{相對速率}_1}{\text{相對速率}_4} =$	$\frac{[\text{H}^+]_1}{[\text{H}^+]_4} =$	p =	p ≅

	反應混合物 1	反應混合物 2	反應混合物 3	反應混合物 4	k'ave (平均值)
反應 k' (以科學記號表示， 取至小數點下二位) (m,n,p 代入原始值)					
反應 k' (以科學記號表示， 取至小數點下二位) (m,n,p 代入整數)					

B. 溫度對反應速率的影響：活化能 E_a

由於本實驗中各種溫度下的反應都具有相同的反應物濃度，因此任何兩種反應混合物的速率常數 k' 比值應與反應速率的比值相同，所以計算 E_a 時，可用相對速率的數據代替速率常數，如下表所示：

	約略溫度(°C)			
	5	15	室溫	40
反應混合物實際溫度(°C)				
溶液變色所需的時間(秒)				
相對速率 = $1000/t$				
\log (相對速率)				
絕對溫度 T (K) ($K = ^\circ C + 273.2$)				
$1/T$ (K^{-1})				

$$\log(\text{相對速率}) = \left[\frac{-E_a}{2.303R} \right] \frac{1}{T} + \text{constant}$$

利用方格紙作出 \log (相對速率) 對 $\frac{1}{T}$ (K^{-1}) 的圖形，可獲得一直線，其斜率 = _____，再求得 $E_a =$ _____ J/mol。 $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

計算過程：請寫出直線方程式 $Y = mX + C$ 其中 $Y = \log$ (相對速率)；

$$m = \left[\frac{-E_a}{2.303R} \right] ; X = \frac{1}{T} ; C = \text{constant}$$

C. 觸媒對反應的影響

	反應 1	催化的反應 1
溶液變色所需的時間(秒)	<u> </u>	<u> </u>

問題

1. 討論本實驗過程中可能產生的失誤及其對反應結果的影響。
2. a. 本實驗結果中，反應混合物 1 至 4 所求得的相對速率常數 k' ，應具有相近的數值，原因何在？

b. 利用結果 A 中平均值的 k' ，估算反應混合物 5 的相對速率與時間，再與實際量得的時間做比較。
3. 本實驗中加入觸媒對活化能的影響如何？原因何在？
4. 假設本實驗中反應混合物 1 與 2 呈現藍色的時間分別為 90 秒與 50 秒，試求反應級數 m 。（列出計算過程）

討論

