

## 碘鐘交響曲—反應速率與反應級數

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。學習以初期反應速率法決定反應級數及速率常數，並配合交響曲之時間節奏依序呈色。

二、實驗技能：吸量管與定量液體分注器之使用、反應速率之測定。

三、原理：

(一) 反應速率與反應級數

鐵置放於空氣中會慢慢生鏽，若有酸存在，生鏽的速率會加快。諸如此類有關反應速率及影響反應速率因素（如濃度、溫度及催化劑等）之研究，稱為化學動力學（chemical kinetics）。

化學反應速率是以單位時間內反應物或產物之濃度變化表示，若以  $aA + bB \rightarrow cC$  之反應通式為例：

$$\text{反應速率 (rate)} = \frac{-d[A]}{a \cdot dt} = \frac{-d[B]}{b \cdot dt} = \frac{d[C]}{c \cdot dt} \quad (1)$$

反應物之濃度常會影響反應速率，反應速率與反應物濃度之間的關係可用一個數學式表示，稱為速率定律式（rate law）：

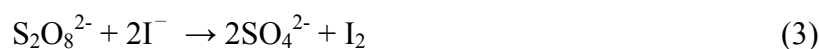
$$\text{rate} = k[A]^m[B]^n \quad (2)$$

式中  $k$  為速率常數（rate constant）。對反應物 A 而言，反應級數為  $m$ ，對反應物 B 而言，反應級數為  $n$ ，總反應級數為此二級數之和， $m + n$ 。需注意，反應級數可為整數、分數或負數。反應級數非由化學平衡方程式之係數決定，其數值需經由實驗實際測得。決定反應級數的方法主要有二種，一為初期反應速率法（initial rate method），另一為積分作圖法（graphical method）。

(二) 過硫酸根離子與碘離子反應速率之測定

本實驗使用初期反應速率法測定過硫酸根離子 ( $S_2O_8^{2-}$ ) 與碘離子 ( $I^-$ )

反應(式3)之速率定律式(式4)。反應速率的測定是利用在反應液內加入限量的硫代硫酸根( $S_2O_3^{2-}$ )作為計時劑,其可與反應產物之一的碘分子( $I_2$ )作用,如式5所示。 $S_2O_3^{2-}$ 與 $I_2$ 反應的速率極快,可以在混合的剎那間即完成,所以反應式3所產生的 $I_2$ 可以立刻被 $S_2O_3^{2-}$ 作用掉而再產生 $I^-$ 。事實上可視為有 $S_2O_3^{2-}$ 存在, $I_2$ 不會存在,一旦 $S_2O_3^{2-}$ 消耗完時, $I_2$ 與 $I^-$ 形成 $I_3^-$ , $I_3^-$ 就會與原先加於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6),可知此段時間內 $S_2O_8^{2-}$ 的濃度變化,而測得平均速率,如式7所示。



$$\text{rate} = k[S_2O_8^{2-}]^m[I^-]^n \quad (4)$$



$$\Delta[S_2O_3^{2-}] = 2\Delta[S_2O_8^{2-}] \quad (6)$$

$$\text{rate} = \frac{-\Delta[S_2O_8^{2-}]}{\Delta t} = \frac{-\frac{1}{2}\Delta[S_2O_3^{2-}]}{\Delta t} \quad (7)$$

### (三) 初期反應速率法

初期反應速率法是改變某一種反應物的初濃度,其它反應條件維持固定不變進行一系列的試驗,以求取濃度變化對反應初速率的影響。反應初速率的測定,通常是在反應物混合之初,極短的一段時間內,量測某反應物或產物濃度之變化量作為反應初速率的近似值,如式8。

$$\text{反應初速率} = \frac{-\Delta[A]}{a \cdot \Delta t} = \frac{-\Delta[B]}{b \cdot \Delta t} = \frac{\Delta[C]}{c \cdot \Delta t} \quad (8)$$

本實驗分次將反應物 $S_2O_8^{2-}$ 與 $I^-$ 之起始濃度增為2倍,其它測定條件維持不變,測定其速率的變化,如表1所示。其中試驗1、試驗2及試驗3之反應初速率分別以 $r_1$ 、 $r_2$ 及 $r_3$ 表示,經由比較其反應初速率可決定反應級數 $m$ 與 $n$ ,如式9與10。

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{k(2[S_2O_8^{2-}]_1)^m([I^-]_1)^n}{k([S_2O_8^{2-}]_1)^m([I^-]_1)^n} = 2^m \quad (9)$$

$$\frac{r_3}{r_1} = \frac{k([\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_1)^m (2[\text{I}^-]_1)^n}{k([\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_1)^m ([\text{I}^-]_1)^n} = 2^n \quad (10)$$

當我們以實驗確定了反應物濃度與反應速率之關係後，即可調整反應物之濃度以控制反應速率，讓反應液配合交響曲的音樂節奏，在指定的時間變色，宛如一首碘鐘交響曲。

#### 四、儀器及材料：

電磁加熱攪拌器、磁攪拌子、刻度吸量管（5 mL，2 支）、安全吸球、錐形瓶（50 mL，10 個）、軟木塞（6 個）、燒杯（100 mL，2 個）、碼錶、工程型計算機（自備）。

#### 五、藥品：

0.20 M 碘化鈉（sodium iodide，NaI）、0.10 M 過硫酸鉀（potassium persulfate， $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ）、0.20 M 氯化鈉（sodium chloride，NaCl）、0.10 M 硫酸鉀（potassium sulfate， $\text{K}_2\text{SO}_4$ ）、2% 澱粉溶液（starch）、0.0050 M 硫代硫酸鈉（sodium thiosulfate， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ）

#### 六、實驗步驟：

##### （一）初期反應速率法

1. 洗淨、烘乾 10 個 50 mL 錐形瓶並放冷至室溫，貼上標籤標示之以分別進行如表 1 的 3 項計時試驗。
2. 按表 1 用量，以定量液體分注器準確量取所需的 0.20 M NaI、0.20 M NaCl、0.0050 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  及 2% 澱粉溶液置於錐形瓶中。
3. 以 5 mL 刻度吸量管分別準確量取 0.10 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  及 0.10 M  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ，當加入最後一個反應物 0.10 M  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  時，應同時開始記錄時間並儘速將試劑完全加入反應瓶中，以軟木塞塞住瓶口且用手搖動錐形瓶 20 秒，溶液混合均勻後靜置。

註 1： $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  為最後一個加入的試劑，應儘速全部加入並同步計時。每次操作的方式應固定，以提高實驗之精確性，搖動時注意勿使溶液外濺！

4. 溶液一變色即停止計時，記錄反應變色時間。（此時溶液中之計時劑  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  用盡， $\text{I}_3^-$  與澱粉指示劑形成藍黑色錯合物）。  
註：整個溶液應是同時突然變色，若不是如此，表示溶液沒有充分混合；藍黑色出現的時間應在 2 分鐘以內。
5. 洗淨、烘乾錐形瓶。重複上述三種不同初濃度的計時試驗。
6. 若同一測定條件之二次重複試驗，其變色時間的差異超過 3 秒則需重做一次。
7. 計算求出速率定律式中的  $m$ 、 $n$  及  $k$  值。
8. 將所指定的變色時間 ( $\Delta t$ )，代入步驟 7 所得速率定律式，設計一組試劑取量；實際量取試劑，測量變色時間是否與預定時間一致。  
註：設計取量可先將一種反應物（如  $\text{I}^-$ ）之取量體積固定，如 2.0 或 4.0 mL，僅變化另一反應物（如  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ）之體積，以簡化計算。
9. 碘鐘交響曲：準備一組試劑，與他組同學一起配合交響曲之音樂開始反應，觀察各組自行設計之反應試劑，是否能準確地配合節奏而變色。

表 1 初期反應速率法各試劑之濃度及取量

編號	<b>0.20 M NaI (mL)</b>	0.20 M NaCl (mL)	0.0050 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mL)	2% 澱粉 (mL)	0.10 M $\text{K}_2\text{SO}_4$ (mL)	<b>0.10 M <math>\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8</math> (mL)</b>
1	<b>2.0</b>	2.0	1.0	1.0	2.0	<b>2.0</b>
2	2.0	2.0	1.0	1.0	0	<b>4.0</b>
3	<b>4.0</b>	0	1.0	1.0	2.0	2.0

註：加入 0.20 M NaCl 及 0.10 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  乃為維持溶液之離子強度<sup>(2)</sup>。

### 七、參考資料：

1. Dept. of Chemistry, U. of Illinois at Urbana-Champaign *General Chemistry Experiments, Chemistry 102*, 1991, Stipes Publishing Co.
2. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J. *Fundamentals of Analytical Chemistry*; 5th ed., 1988, Saunders College Publishing: Chicago, pp 124-130.

## 碘鐘交響曲—反應速率與反應級數

### 一、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)	0.0050M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mL)	2% 澱粉 (mL)	0.10 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mL)	0.10 M K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (mL)	反應變色時間 (Δt, s)	
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：

$$\text{rate} = \frac{-\Delta[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{\Delta t} = \frac{-\frac{1}{2}\Delta[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{\Delta t}$$

編號	混合液中反應物起始濃度			平均時間 Δt (s)	初速率 rate (M/s)
	[S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]	[S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> ]	[I <sup>-</sup> ]		
1	0.0005 M	0.02 M	0.04 M		
2	0.0005 M	0.04 M	0.04 M		
3	0.0005 M	0.02 M	0.08 M		

##### 3. 計算相對於反應物 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 及 I<sup>-</sup> 的反應級數 m 與 n。(以二位有效數字表示)

##### 4. 計算本實驗反應之速率常數。

5. 寫出正確的速率定律式。

6. 自行設計實驗之取量：

預定變色時間：\_\_\_\_\_；實測變色時間：\_\_\_\_\_

試劑	預定取量(mL)	試劑	預定取量(mL)
2%澱粉	1.0	0.0050 M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0
0.20 M NaI	2.0 (或 4.0)	0.10 M K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	x
0.20 M NaCl	2.0 (或 0)	0.10 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.0 - x

詳列計算式：

範例說明：速率與 $\Delta t$ 成反比

$$\frac{\text{rate}_X}{\text{rate}_1} = \frac{\Delta t_1}{\Delta t} = \frac{k(x \cdot 0.10/10)^m (2 \times 0.20/10)^n}{k(2 \times 0.10/10)^m (2 \times 0.20/10)^n}$$

$$\frac{\text{rate}_X}{\text{rate}_1} = \frac{\Delta t_1}{\Delta t} = \frac{(x \cdot 0.10/10)^m}{(2 \times 0.10/10)^m} = \left(\frac{x}{2}\right)^m$$