

## 碘鐘交響曲—反應速率與反應級數

- 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魏景怡助教、佘瑞琳講師，2010年2月22日。

一、目的：學習以初期反應速率法決定過硫酸根離子 ( $S_2O_8^{2-}$ ) 與碘離子 ( $I^-$ ) 反應之反應級數及速率常數。

二、實驗技能：刻度吸量管、定量液體分注器之使用，反應速率測定。

三、原理：

(一) 反應速率與反應級數

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：

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

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

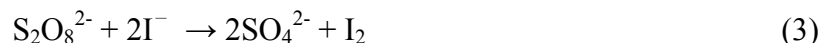
$$\text{rate} = k[A]^m[B]^n \quad (2)$$

$k$  為速率常數 (rate constant) 在定溫下為定值。對反應物 A 而言，反應級數為  $m$ ；反應物 B 而言，反應級數為  $n$ ；總反應級數為此二級數之和  $m+n$ 。反應級數可為整數、分數或負數，數值必須自實驗測得，並非由化學平衡方程式係數判定。

(二) 過硫酸根離子與碘離子反應之速率定律式

本實驗以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  $I_3^-$ ， $I_3^-$  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, 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 所示:

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

$$\frac{r_3}{r_1} = \frac{k([S_2O_8^{2-}]_1)^m(2[I^-]_1)^n}{k([S_2O_8^{2-}]_1)^m([I^-]_1)^n} = 2^n \quad (10)$$

表 1 初期反應速率法各組試劑之濃度及取量

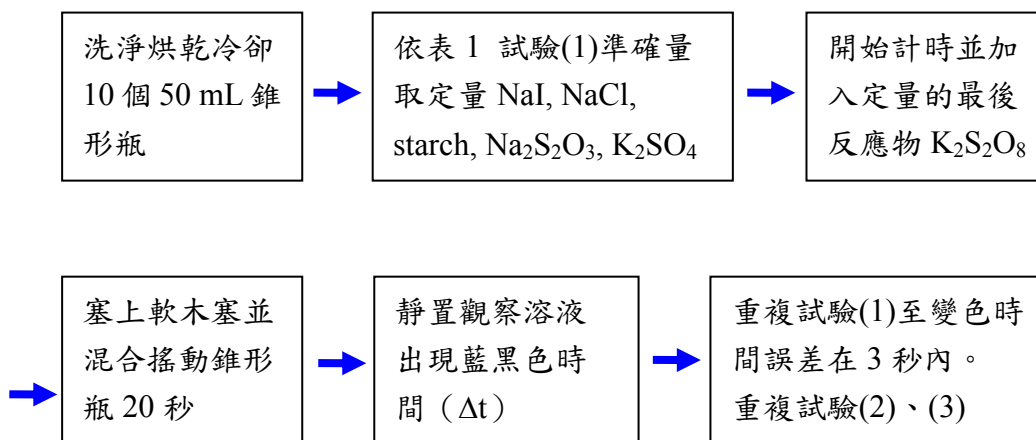
試驗 編號	<b>0.20 M NaI (mL)</b>	0.20 M NaCl (mL)	0.0050 M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mL)	2% 澱粉 (mL)	0.10 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mL)	<b>0.10 M K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (mL)</b>
1	<b>2.0</b>	2.0	1.0	1.0	2.0	<b>2.0</b>
2	2.0	2.0	1.0	1.0	0	<b>4.0</b>
3	<b>4.0</b>	0	1.0	1.0	2.0	2.0

四、儀器及材料：刻度吸量管 (5 mL)、安全吸球、錐形瓶 (50 mL)、軟木塞、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, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)、0.20 M 氯化鈉 (sodium chloride, NaCl)、0.10 M 硫酸鉀 (potassium sulfate, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、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、實驗流程：



七、實驗步驟

步驟		示範
1.	<p>洗淨、烘乾 10 個 50 mL 錐形瓶並放冷至室溫，標示之，以分別進行如表 1 的三次計時試驗。</p> <p>準備 2 個乾淨之 100 mL 燒杯，分別裝取約 30 mL 之 <math>\text{K}_2\text{SO}_4</math> 及 <math>\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8</math> 溶液。</p>	
2.	<p>使用定量液體分注器量取所需的 <math>\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3</math>、<math>\text{NaI}</math>、<math>\text{NaCl}</math> 及 2% 澱粉溶液置於錐形瓶中。</p>	
3.	<p>使用 5 mL 刻度吸量管量取所需的 <math>\text{K}_2\text{SO}_4</math> 溶液置於錐形瓶中。</p> <p>註：刻度吸量管應先充分洗淨，再以少量試劑潤洗兩次，以確定所取溶液的濃度不被殘留的水稀釋。</p>	

<p>4.</p>	<p>以 5 mL 刻度吸量管準確量取 0.10 M <math>K_2S_2O_8</math>，當加此最後一個反應物時，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。</p> <p>註：<math>K_2S_2O_8</math> 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。</p> <p>搖動錐形瓶混合溶液時注意勿使溶液外濺！</p>	
<p>5.</p>	<p>溶液開始變色，立即停止計時，並記錄反應時間。(變色時，是溶液中之計時劑 <math>Na_2S_2O_3</math> 用盡，<math>I_3^-</math> 與澱粉指示劑形成藍黑色錯合物)</p> <p>註：整個溶液應是同時突然變色，若非如此，表示溶液沒有充分混合。</p>	
<p>6.</p>	<p>重覆上述三種不同初濃度的計時試驗。若同一測定條件之二重覆試驗，其變色時間差異超過三秒，則需重做一次。</p>	
<p>7.</p>	<p>計算求出速率定律式中的 m、n 及 k 值。並將教師所給的指定變色時間(<math>\Delta t</math>)，代入所得速率定律式，並設計一組式樣取量。實際取量試劑，測量變色時間是否正確。</p> <p>註：設計取量應先將反應物 NaI 之取量固定 (如 2.0 或 4.0 mL)，僅變化另一反應物之體積以簡化計算。</p>	
<p>8.</p>	<p>碘鐘交響曲：</p> <p>準備一組試劑，與其他同學一起，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。</p>	