

應用化學系物理化學實驗 實驗 10.

碘鐘反應

Iodine Clock Reaction

實驗報告重點

預報重點

現象與定義

1. 什麼是碘鐘反應 (iodine clock)? 由反應物及反應機構解釋。
2. 碘鐘反應中變色之時鐘間隔(clock period)受到哪些參數影響? 說明定溫時此間隔之計算公式。
3. 如何經由溫度對反應時鐘間隔之影響計算碘鐘反應之活化能?

測量與操作

1. **測試 A** 操作碘鐘反應, 測量反應之**時鐘間隔**。
2. **測試 B** KIO_3 **濃度**對反應時鐘間隔之影響。
3. **測試 C** **溫度**對反應時鐘間隔之影響。
4. **測試 D** *malonic acid* 加入對碘鐘反應之影響。

結報重點

1. **測試 A** 觀測點鐘反應變色現象。記錄反應時鐘間隔。比較實驗值與公式液算而得之估計值。
2. **測試 B** 列表並作圖: [**時鐘間隔 P vs KIO_3 濃度**]。說明並解釋所得之結果。根據結果推算反應級數。
3. **測試 C** 列表並作圖: [**$\log(1/P)$ vs 溫度倒數 (1/T)**]。說明並解釋所得之結果。
4. **測試 C** 由 3.所作之圖表計算碘鐘反應之活化能 (E_a)。
5. **測試 D** 記錄加入 *malonic acid* 的量及產生的變化。解釋所觀測到之現象。

應用化學系物理化學實驗 實驗 10.

碘鐘反應

Iodine Clock Reaction

● 實驗目的 ●

學習碘鐘反應之基本原理並探測其反應活化能以及速率法則。

● 學習重點 ●

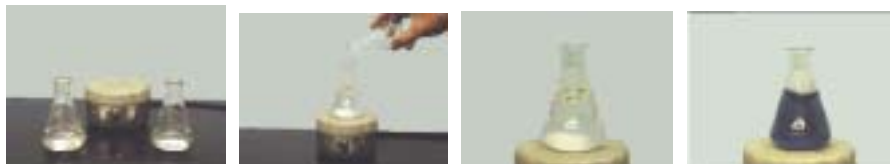
- 了解何謂碘鐘反應及影響反應的因素。
- 了解碘鐘反應之變色時間如何估算。
- 學習如何利用溫度對反應之影響測量該反應之活化能。

● 網路資源 ●

- 虛擬實驗：<http://web.umn.edu/~gbert/IClock/IClock.html>
- 討論說明：<http://web.umn.edu/~gbert/IClock/discussion.htm>

● 定義與原理 ●

1. 所謂碘鐘反應是將兩個無色溶液：亞硫酸根離子 (bisulfite ion) 與碘酸根離子 (iodate ion) 溶液在溶有澱粉的狀態下混合時，會在一特定時間內保持無色的狀態，而後突然轉換為深藍色的溶液。由混和到變色的這段時間可精確的計時，其長短會受溫度及反應物濃度等因素之影響。由於此一系列之反應均包含碘離子(I)之氧化物與當作指示劑之澱粉作用形成藍紫色故稱為碘鐘反應。

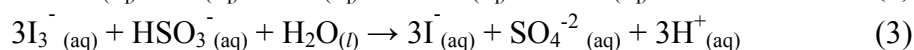
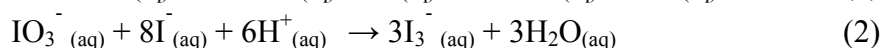
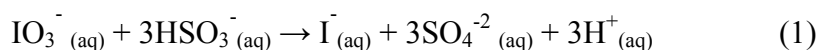


2. 碘鐘反應之變色時間稱為時中間隔 clock period (P)。在室溫下時間長短受亞硫酸根離子 (bisulfite ion) 與碘酸根離子 (iodate ion) 起始濃度影響之經驗式如公式 1

$$P = 0.003 / [\text{HSO}_3^-]_0 [\text{IO}_3^-]_0 \text{ (s)} \quad (\text{公式 } 1)$$

當碘酸根離子 (iodate ion) 起始濃度為 0.025M 而亞硫酸根離子 (bisulfite ion) 起始濃度為 0.013M 二溶液在 25 混合後在溶有澱粉的溶液中其變色時間約為 9 秒鐘。根據公式 1 可知，增加任一溶液之起始濃度均會加速變色時間；反之，若降低起始濃度則會延長變色時間。然而需注意的是如果亞硫酸根離子的起始濃度超過碘酸根離子的起始濃度的 3 倍時就無法觀測到變色現象了。此一現象與碘鐘反應之反應機構有關。

3. 碘鐘反應包含下列各反應序列

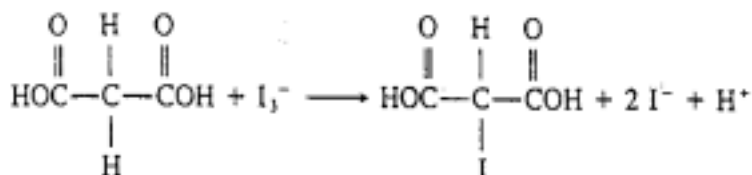


反應(1)中 bisulfite ion (HSO_3^-) 將 iodate ion (IO_3^-) 還原成 iodide ion (I^-)。

反應(2)中 iodide ion (I^-) 被 iodate ion (IO_3^-) 氧化為 triiodide ion (I_3^-)。此時若溶液中加入有澱粉(starch) triiodide ion (I_3^-) 則會與澱粉形成藍色錯化物，也就是反應(4)。然而反應 3 相當快速，其中 bisulfite ion (HSO_3^-) 將反應二中形成之 triiodide ion (I_3^-) 再還原為 iodide ion (I^-) 直到 bisulfite ion (HSO_3^-) 完全消耗掉為止。當溶液中不再有 bisulfite ion (HSO_3^-) 時，反應 4 就可以順利進行而形成藍色錯化物。反應 3 也說明了何以碘酸根離子的起始濃度需要超過亞硫酸根離子的起始濃度的 3 倍才能觀測到碘鐘反應的變色現象。

4. malonic acid 的影響—逆反應的誘導

再形成藍色 $\text{I}_5^- \text{-starch}$ 錯化物溶液中加入 malonic acid 後藍色會漸漸消退。這是因為 malonic acid 會與 triiodide ion (I_3^-) 作用之故。



此一反應的產物是沒有顏色的。當反應 2 中 bisulfite ion (HSO_3^-) 完全反應以後產生的 triiodide ion (I_3^-) 就進入反應 4 與澱粉形成藍色錯合物。加入 malonic acid 後，會與 triiodide ion (I_3^-) 作用。但是這個反應相對較為緩慢，因此還是能看到無色溶液瞬間變為藍色。然而隨著 malonic acid 與 triiodide ion (I_3^-) 逐漸產生反應，致使反應 4 的平衡向反應物方向移動。 $\text{I}_5^- \text{-starch}$ 錯合物開始分解，藍色也逐漸淡化，直至所有的 triiodide ion (I_3^-) 均與 malonic acid 反應完全後溶液又恢復為無色的狀態。

5. 溫度的影響—反應活化能之測定

碘鐘反應中增高反應溫度會減短變色所需要等待的時間。反應速率隨溫度增加而加快。根據阿瑞尼斯關係式(公式 2)我們可利用溫度對反應速率的影響來計算碘鐘反應的活化能。

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (\text{公式 2})$$

公式中 k 為反應速率常數 T 為反應溫度(需以絕對溫度 K 表示) R 是理想氣體常數($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) E_a 就是反應的活化能。將公式 2 等號兩端取對數後再經移項可得公式 3。

$$\ln(k) = -E_a/RT + \ln(A) \quad (\text{公式 3})$$

按照公式 3 可知速率常數的對數值($\ln k$)與溫度的倒數($1/T$)成一線性關係,其斜率(slope)即為公式中 $-E_a/R$ 。碘鐘反應之速率反映在溶液由無色轉變為藍色所需等待的時間(或稱 clock period)。速率常數 k 與此時間(clock period)成反比關係 ($k \propto 1/P$)。因此若將 $\ln(1/P)$ 與溫度倒數($1/T$)作圖應可得一直線關係。此一線性關係之斜率取負號再乘上氣體常數 R 即為碘鐘反應之活化能 E_a 。

$$E_a = -\text{slope} \times R$$

5. 濃度的影響—速率法則之測定

碘鐘反應的標準反應式可簡化如下



其速率法則(rate law)可以公式 4 表達

$$\text{rate} = -d[\text{IO}_3^-]/t = k_r[\text{IO}_3^-]^a[\text{I}^-]^b[\text{H}^+]^c \quad (\text{公式 4})$$

假設 $[\text{I}^-][\text{H}^+]$ 兩離子濃度固定,將公式 4 等號兩邊取對數可得公式 5

$$\log(-d[\text{IO}_3^-]/dt) = a \log[\text{IO}_3^-] + \text{constant } A \quad (\text{公式 5})$$

公式 5 中碘酸根離子之消耗速率即為變色時間之倒數 ($1/P$)。配製一系列不同濃度之碘酸根離子測量對應之變色時間代入公式 5 之關係中即可推算反應級數 a 值。

● 器材與藥品 ●

器材

量筒(100 mL)、燒杯(250 mL)、錐形瓶(250 mL, 400 mL、600 mL)、加熱板、溫度計(0~100)、秤量瓶、攪拌棒、藥杓、電動天秤,碼表或計時器。

藥品

碘酸鉀(KIO_3)、亞硫酸氫鈉(NaHSO_3)、澱粉(starch)、malonic acid、蒸餾水。

● 實驗步驟 ●

1. 測試 A-基本測試：

- i. 混合液(A)：將 100 mL 0.10 M 之碘酸鉀(KIO_3)溶液與 50 mL 的 1% 澱粉水溶液與 100 mL 蒸餾水混合置入 400 mL 錐形瓶中。
- ii. 混合液(B)：量取 20 mL 的 0.25 M 亞硫酸氫鈉(NaHSO_3)溶液以及 130 mL 蒸餾水倒入 600 mL 的錐形瓶中。
- iii. 迅速而準確的將混合液(A)傾入混合液(B)之 600 mL 錐形瓶中並

開始計時紀錄兩液混合至變色所需之時間。

- iv. 重複此一實驗 3 次計算變色所需時間之平均值。
2. **測試 B-碘酸鉀濃度對反應之影響：**
- i. 分別量取 20 mL 的 0.25 M 亞硫酸氫鈉(NaHSO_3)溶液以及 130 mL 蒸餾水倒入 6 個 600 mL 的錐形瓶中備用。
 - ii. 分別量取 100 mL 0.10 M 之碘酸鉀(KIO_3)溶液與 50 mL 的 1% 澱粉水溶液與 100 mL 蒸餾水混合置入兩個 400 mL 錐形瓶中。
 - iii. 分別量取 75 mL 0.10 M 之碘酸鉀(KIO_3)溶液與 50 mL 的 1% 澱粉水溶液與 125 mL 蒸餾水混合置入兩個 400 mL 錐形瓶中。
 - iv. 分別量取 50 mL 0.10 M 之碘酸鉀(KIO_3)溶液與 50 mL 的 1% 澱粉水溶液與 150 mL 蒸餾水混合置入兩個 400 mL 錐形瓶中。
 - v. 依次將 i. ii. iii 步驟所預備 400 mL 錐形瓶中之混合液傾入 600 mL 錐形瓶內之混合液 仔細紀錄兩液混合至變色所需之時間(P)
 - vi. 精確計算在兩液混合後的總體積中碘酸鉀的濃度。
 - vii. 將相同碘酸鉀濃度條件下量測的變色時間取平均值。
3. **測試 C-溫度對反應的影響：**
- i. 以冰浴將各溶液控制於低於 20 之溫度下重複基本測試之流程
 - ii. 以加熱板將溶液溫度加熱至 60 左右，重複基本測試之流程。
 - iii. 注意！各溶液在 60 溫度下必須在 5 分鐘內執行實驗。
 - iv. 亞硫酸鈉溶液則無須加熱以避免產生 SO_2 氣體而改變溶液之濃度。
4. **測試 D-Malonic acid (丙二酸) 對反應的影響：**
- i. 將 2.5 g 的 malonic acid 溶於 150 mL 蒸餾水，再加入 25 mL 的 0.1 M 碘酸鉀溶液。
 - ii. 將此混合液以蒸餾水稀釋至 250 mL，並使之充分混合後倒入一 600 mL 錐形瓶中備用。
 - iii. 將 4 mL 0.25 M 亞硫酸鈉與 25 mL 之 1%澱粉溶液混合，以蒸餾水稀釋至 250 mL 備用。
 - iv. 將 ii. iii 中備用的兩液混合，觀測其發生的變化及所需的時間。

數據分析

1. **測試 A** 觀測點鐘反應變色現象。記錄反應時鐘間隔。將此實驗值與經由公式 I 計算而得之估計值作一比較。
2. **測試 B** 列表並作圖：**[時鐘間隔 vs KIO_3 濃度]**。說明並解釋所得之結果。
3. 根據公式 5 推算對碘酸鉀而言，碘鐘反應之反應級數($a=?$)。
4. **測試 C** 列表並作圖：**[$\log(1/P)$ vs 溫度倒數 ($1/T$)]**。說明並解釋所得之結果。根據所作之圖及公式 5 計算碘鐘反應之活化能(E_a)。

5. **測試 D** 記錄加入 malonic acid (丙二酸) 的量及產生的變化。解釋所觀測到之現象。

● **參考資料** ●

J. L. Lambert and G. T. Fina, Journal of Chemical Education, 61, 1037 (1984)

實驗 10. 數據紀錄

實驗日期: _____ ; 溫度: _____ ; 壓力: _____ mmHg

1. 溶液配製

a. 0.10 M KIO_3 溶液配製

實際濃度: $[\text{KIO}_3] =$ _____ M

b. 0.25 M NaHSO_3 溶液配製

實際濃度: $[\text{NaHSO}_3] =$ _____ M

c. 1% starch 溶液 (重量百分濃度) 之配製

實際濃度 $[\text{Starch}] =$ _____ % (重量百分濃度)

2. 測試 A-基本測試:

原始溶液濃度: $[\text{KIO}_3] =$ _____ M; $[\text{NaHSO}_3] =$ _____ M; $[\text{Starch}] =$ _____ %

測試	混合液 A			混合液 B		變色時間 P (sec)
	KIO_3 體積	Starch 體積	蒸餾水體積	NaHSO_3 體積	蒸餾水體積	
1						
2						
3						
平均變色時間 P (sec)						

3. 測試 B-碘酸鉀濃度對反應之影響：

原始溶液濃度: $[KIO_3]=$ M; $[NaHSO_3]=$ M; $[Starch]=$ %

測試 樣品	混合液(A)各成份體積 mL			混合液(A)各成分體積		$[KIO_3]$	變色時間 P (sec)
	KIO ₃	Starch	蒸餾水	NaHSO ₃	蒸餾水		
1	測試 1						
	測試 2						
2	測試 1						
	測試 2						
3	測試 1						
	測試 2						

4. 測試 C-溫度對反應的影響：

原始溶液濃度: $[KIO_3]=$ M; $[NaHSO_3]=$ M; $[Starch]=$ %

測試 溫度	混合液 A 各成份體積 mL			混合液 B 各成份體積		變色時間 P (sec)
	KIO ₃	Starch	蒸餾水	NaHSO ₃	蒸餾水	
(室溫*)						
測試 1						
測試 2						

*室溫數據沿用測試 A 之結果即可。

5. 測試 D-Malonic acid (丙二酸) 對反應的影響：

原始溶液濃度: $[KIO_3]=$ M; $[NaHSO_3]=$ M; $[Starch]=$ %

Malonic Acid: _____ g 溶於 _____ mL 蒸餾水

混合液 A 各成份體積 mL			混合液 B 各成份體積 mL		
KIO ₃	Starch	蒸餾水	Malonic Acid	NaHSO ₃	蒸餾水

記錄所觀測之現象

助教簽核：

日期：