

中華民國第 51 屆中小學科學展覽會 作品說明書

高中組 化學科

040203

碘酸鹽型碘鐘反應之動力學的定量研究

學校名稱：臺北市立成功高級中學

作者： 高二 葉俊毅 高二 李佳翰 高二 吳宗霖	指導老師： 盧文顥
-----------------------------------	--------------

關鍵詞：反應級數、活化能、速率常數

摘要

- 1.本研究將高中**秒錶實驗**的定性研究加以延伸，設計新流程以探討定量影響因素。預期目標為：
 - (1)定義反應物的**最初濃度**與**平均濃度**，以①**初期速率法**與②**微分迴歸法**推導反應級數、速率常數。
 - (2)以③**積分逼近法**加以探究。
 - (3)由**阿瑞尼士方程式**推導活化能。
- 2.主要結論有四點：
 - (1)以①、②法求出**碘酸鉀**的反應級數約為 0.96~1.05 級；**亞硫酸氫鈉**約為 1.33~1.37 級。不論採何法，高溫時所得速率常數較大。
 - (2)反應物的兩種濃度定義所獲結果，於**反應級數**無甚差異、但於**速率常數**則有差別。因此，反應物的**濃度定義**應明確區別。
 - (3)③法所得結果雖不精準，但由推導的過程深獲啟發。
 - (4)反應活化能約為 8520 J/mol。
- 3.若實驗時數有限，可僅選做部分步驟，就可學習到三種數據分析的方法。

壹、研究動機

在各版本的高中化學實驗手冊中，或許受限於時數，相關的反應速率內容，只僅於探討各因素對反應速率的定性影響，並未做定量的探究。於是我們以高中實驗內容—— KIO_3 與 NaHSO_3 所進行的**秒錶反應**為出發點，設計實驗步驟，期望僅以現今高中實驗室的設備，就可推得動力學上的定量結論。

另外，以速率定率式 $\text{rate} = k[\text{A}]^m$ 為例，反應物[A]之某時點所對應的速率 r ，應為該時點的**瞬時速率**。但在秒錶反應中以碼表測定的速率，只能測得在某時間範圍進行的**平均速率**。參考大學教材，過硫酸鹽型、過氧化氫型的碘鐘實驗，也是將平均速率當作瞬時速率來處理。我們很好奇，「平均速率」相對於**最初濃度**及**平均濃度**此兩種觀點，所分別進行的數據分析，其差異會有多大呢？

貳、研究目的

一、實驗原理

(一)以「初期速率法」推導反應級數與速率常數

初期速率法乃是改變某反應物的初濃度，在其他物質濃度維持固定的條件下所進行的試驗，以求得濃度變化對於反應速率變化的影響。今以以下通式為例：



則其**微分速率定律式**（簡稱**速率定律式**）定義為：

$$\text{rate} = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n$$

今若將[A]加倍，[B]維持不變，令其新速率為 R ，而原速率為 r ，則：

$$\frac{k(2[\text{A}])^m[\text{B}]^n}{k[\text{A}]^m[\text{B}]^n} = \frac{R}{r} = 2^m, \log_2 \frac{R}{r} = m$$

則可得反應物 A 的級數 m 。

以同法求得 n 值，將 m 、 n 代入 $k = \frac{r}{[\text{A}]^m[\text{B}]^n}$ ，可推得速率常數 k 。

(二)以「微分迴歸法」推導反應級數與速率常數

若最初濃度 $[\text{A}] \gg [\text{B}]$ ，則反應過程中視[A]無甚變化為定值，而[B]則改變較大。

$$\text{rate} = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n$$

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

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

∵ $\log k[A]^m$ 為常數，今再令 $k[A]^m = k_m$ ，則：

$$\log(\text{rate}) = \log k_m + n \log [B]$$

以 $\log(\text{rate})$ 為縱坐標、 $\log[B]$ 為橫坐標作圖，得斜率 n 為反應物 B 之級數。

(三) 以「積分逼近法」推導反應級數

若反應物 A 的反應式為： $aA \rightarrow P$ ，其微分速率定律式可表示為： $-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n$

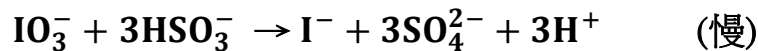
$$\text{移項並將其積分：} \quad - \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^n} = k \int_0^t dt$$

$$\text{推導得積分速率定律式：} \quad \frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} = (n-1)kt \quad (n \neq 1)$$

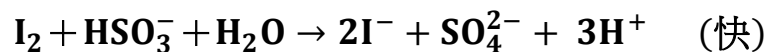
$$\text{或} \quad [A]^{1-n} = (n-1)kt + [A]_0^{1-n}$$

將反應物 A 由 0 至 t 秒反應過程間的濃度積分起來，可推得級數 n 。

(四) 碘酸鉀與亞硫酸氫鈉所行「碘鐘反應」的反應機構

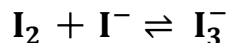


生成的 I_2 又會被未反應的 HSO_3^- 還原為 I^-



上述三步反應機構之和的速率定律式令為： $r = k[\text{IO}_3^-]^m[\text{HSO}_3^-]^n$

當 HSO_3^- 為限量試劑完全耗盡時，反應機構第二步中生成的 I_2 無法進行第三步的反應， I_2 會和多餘的 I^- 形成 I_3^- ，進而和澱粉生成藍黑色的錯合物。



此反應是否呈深藍色取決於 IO_3^- 與 HSO_3^- 的量，當前後兩反應物的莫耳數比值須大於 $\frac{1}{3}$ 時，亦即 IO_3^- 過量、 HSO_3^- 限量時，才有機會生成深藍色，得以測量反應速率。

$$\text{且濃度變化關係為：} \quad \frac{[\text{HSO}_3^-]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{HSO}_3^-]}{\Delta t} = 3 \times \frac{\Delta[\text{IO}_3^-]}{\Delta t}$$

(五)從「阿瑞尼斯方程式」推導反應活化能

速率常數應隨溫度升高而增大，因此升溫時反應速率會加快。依據阿瑞尼斯方程式：

$$k=Ae^{-Ea/RT}，因此 \ln k = \frac{-Ea}{R} \frac{1}{T} + \ln A$$

$$\text{又 } k = \frac{r}{[\text{IO}_3^-]^m [\text{HSO}_3^-]^n}$$

當反應物 $[\text{IO}_3^-]$ 與 $[\text{HSO}_3^-]$ 維持定值時： $k \propto r \propto \frac{1}{\Delta t}$ ，可推得：

$$\ln\left(\frac{1}{\Delta t}\right) = \frac{-Ea}{R} \frac{1}{T} + \ln B$$

其中，A 稱為阿瑞尼斯常數，B 為不同於 A 的另一常數。

測定不同溫度下的速率常數， $\therefore \ln B$ 是常數，以 $\ln\left(\frac{1}{\Delta t}\right)$ 對 $1/T$ 作圖，由線性

迴歸可求得斜率 $\frac{-Ea}{R}$ ，即可推算出活化能。

二、預期目標

(一)本研究以碘酸鉀與亞硫酸氫鈉來進行秒錶實驗。由同一套實驗數據施以不同的分析方法，進行多面向觀點的思考。

- 1.先著眼於**微分速率定律式**，利用**初期速率法**與**微分迴歸法**來求得反應級數，接著求得速率常數。
- 2.再著眼於**積分速率定律式**，利用**積分逼近法**先求得反應級數，接著求得速率常數。
- 3.在不同溫度下，進行某固定濃度組成的反應，從**阿瑞尼斯方程式**以線性迴歸來推導反應活化能。

(二)本實驗所測量的速率為某一時段的**平均速率**，而非某一點的**瞬時速率**。

- 1.當著眼於**微分速率定律式**時，定義反應物的**最初濃度**與**平均濃度**。並預期不同的濃度定義會推導出兩套結果。
- 2.當著眼於**積分速率定律式**時，隨著時間的推移，將反應物由最初至最終做整體濃度的積分。原本本實驗設計應較為適合「微分速率定律式」的相關推導。但藉由此嚐試，可比較所得結果的不同處。

參、研究設備及器材

一、器材：

1. 燒杯 100、400、1000mL 各數個	2. 容量瓶 500、100、25mL 各數個
3. 小、中、大試管 數隻	4. 安全吸球 數個、吸量管 數隻
5. 電子天平 1個	6. 恆溫水槽 1座
7. 加熱攪拌器 1個	8. 碼錶 1個
9. 電子溫度計 1個	10. 檯燈 1個 (照明用)
11. 白色抹布 1條 (墊於槽底以助於觀察)	12. 試管架 1個



二、藥品：

(一)實驗 1-A、實驗 2-A、實驗 4 用

1. 0.040M 硝酸鉀	2. 0.040M 碘酸鉀
3. 0.008M 焦亞硫酸鈉 (含 0.01M 稀硫酸及 4%澱粉指示劑)	

(二)實驗 1-B、實驗 2-B 用

1. 0.008M 硝酸鈉	2. 0.008M 焦亞硫酸鈉
3. 0.040M 碘酸鉀 (含 0.01M 稀硫酸及 4%澱粉指示劑)	

◆上述藥品均以容量瓶配成 500mL 溶液後倒入 1000mL 燒杯，置於恆溫水槽備用。



肆、研究過程及方法

一、以「初期速率法」推導反應級數及速率常數

(一)實驗 1-A：計算 KIO_3 之反應級數 (實驗溫度：18.0°C)

A 液： $[\text{KIO}_3]$ 0.040M

B 液： $[\text{NaHSO}_3]$ 0.008M (含 0.01M 稀硫酸及 4% 澱粉指示劑)

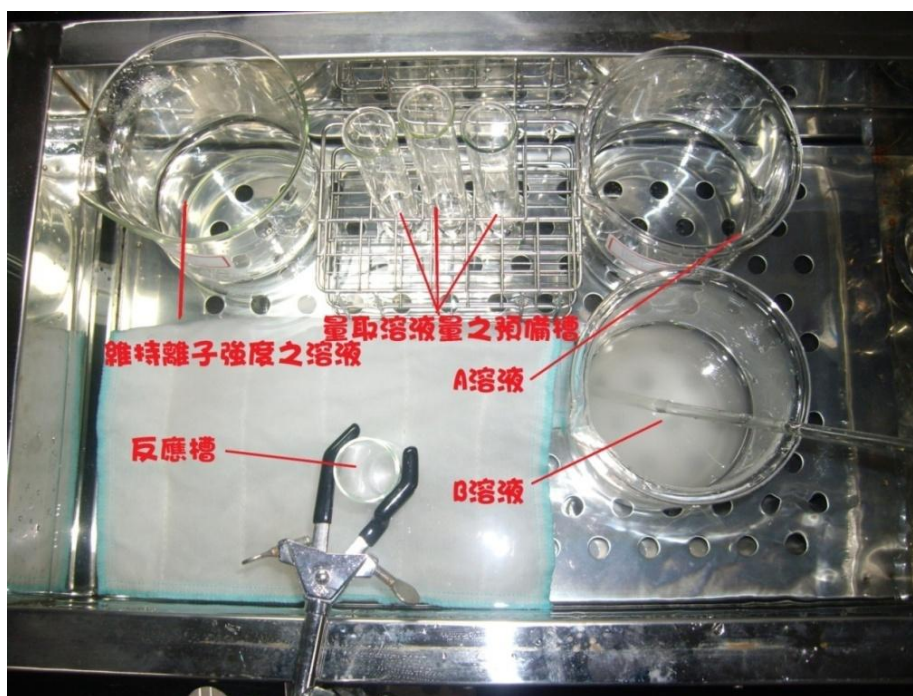
離子強度補充液： $[\text{KNO}_3]$ 0.040M

加入反應槽 實驗代號	A 液 (mL)	B 液 (mL)	KNO_3 (mL)	混合後初濃度 (M)	
				$[\text{KIO}_3]_0$	$[\text{NaHSO}_3]_0$
A0	10	10	0	0.020	0.004
A2	8	10	2	0.016	0.004
A4	6	10	4	0.012	0.004
A6	4	10	6	0.008	0.004
A8	2	10	8	0.004	0.004

◆ 實驗代號 A0、A2、A4、A6、A8 中的數字，為各次實驗中所加入的 KNO_3 毫升數

◆ 各次實驗中反應槽中的 $[\text{KIO}_3]_0$ ，A2、A4、A6、A8 分別為 A0 的 $\frac{8}{10}$ 、 $\frac{6}{10}$ 、 $\frac{4}{10}$ 、 $\frac{2}{10}$ 倍

1. 將(A 液+ KNO_3)、B 液分別倒入兩個小試管中，在恆溫槽靜置數分鐘使溫度一致。
2. 將兩個小試管內的溶液同時倒入反應槽中，並開始計時。
3. 反應槽中的溶液一呈藍色，立即停止計時。





(二)實驗 1-B：計算 NaHSO_3 之反應級數 (實驗溫度： 19.1°C)

A 液： $[\text{KIO}_3]$ 0.040M (含 0.01M 稀硫酸及 4% 澱粉指示劑)

B 液： $[\text{NaHSO}_3]$ 0.008M

離子強度補充液： $[\text{NaNO}_3]$ 0.008M

加入反應槽 實驗代號	A 液 (mL)	B 液 (mL)	NaNO_3 (mL)	混合後初濃度 (M)	
				$[\text{KIO}_3]_0$	$[\text{NaHSO}_3]_0$
B0	10	10	0	0.020	0.0040
B2	10	8	2	0.020	0.0032
B4	10	6	4	0.020	0.0024
B6	10	4	6	0.020	0.0016
B8	10	2	8	0.020	0.0008

◆ 實驗代號 B0、B2、B4、B6、B8 中的數字，為各次實驗中所加入的 NaNO_3 毫升數

◆ 各次實驗中反應槽中的 $[\text{NaHSO}_3]_0$ ，B2、B4、B6、B8 分別為 B0 的 $\frac{8}{10}$ 、 $\frac{6}{10}$ 、 $\frac{4}{10}$ 、 $\frac{2}{10}$ 倍

1. 將 A 液、(B 液+ NaNO_3) 分別倒入兩個小試管中，在恆溫槽靜置數分鐘使溫度一致。

2. 將兩個小試管內的溶液同時倒入反應槽中，並開始計時。

3. 反應槽中的溶液一呈藍色，立即停止計時。

(三)由實驗 1-A 及 1-B 推導速率常數 k_A 及 k_B

二、以「微分迴歸法」推導反應級數及速率常數

(一)實驗 2-A：以線性迴歸求出 KIO_3 之反應級數 (實驗溫度： 18.0°C)

(二)實驗 2-B：以線性迴歸求出 NaHSO_3 之反應級數 (實驗溫度： 19.1°C)

(三)由實驗 2-A 及 2-B 推得速率常數 k_A 、 k_A' 及 k_B 、 k_B'

◆ 實驗步驟與一、「初期速率法」之(一)、(二)步驟均相同。

三、以「積分逼近法」推導反應級數

(一)實驗 3-B：將 B4~B8 的數據用「積分速率定律式」

求出 NaHSO_3 之反應級數 n (實驗溫度：19.1°C)

1.將 B 系列(實驗溫度：19.1°C)適合的實驗數據，代入積分速率定律式，求出反應級數。

2.因 $[\text{IO}_3^-] \gg [\text{HSO}_3^-]$ ， $[\text{IO}_3^-]$ 可視為定值，則速率定律式為：

$$r_B = k_B [\text{IO}_3^-]^m [\text{HSO}_3^-]^n = k_m [\text{HSO}_3^-]^n$$

其中， $r_B = -\frac{d[\text{HSO}_3^-]}{dt}$ ，推導出其相對應的積分速率定律式為：

$$\frac{1}{([\text{HSO}_3^-])^{n-1}} = (n-1)kt + \frac{1}{[\text{HSO}_3^-]_0^{n-1}} \quad (n \neq 1)。$$

其中， $[\text{HSO}_3^-]$ 為反應進行至 t 秒時的瞬時濃度、 $[\text{HSO}_3^-]_0$ 為反應剛開始時的最初濃度。

3.當 $[\text{HSO}_3^-]$ 趨近 0 時， $([\text{HSO}_3^-])^{1-n}$ 趨近 ∞ 。由 $[\text{KIO}_3]_0$ 最遠多於 $[\text{NaHSO}_3]_0$ 的 B4、B6、B8 三組，列出相關的數學式，用「逼近法」夾擠出最接近的反應級數 n 。

四、從「阿瑞尼斯方程式」推導反應活化能

(一)實驗 4-A2：以 A2 濃度的溶液組成，分別在三種不同溫度下進行秒錶反應。

(二)實驗 4-A6：以 A6 濃度的溶液組成，分別在三種不同溫度下進行秒錶反應。

A 液：[KIO₃] 0.040M

B 液：[NaHSO₃] 0.008M (含 0.01M 稀硫酸及 4%澱粉指示劑)

離子強度補充液：[KNO₃] 0.040M

實驗代號 \ 加入反應槽	A 液 (mL)	B 液 (mL)	KNO ₃ (mL)	混合後初濃度 (M)	
				[KIO ₃] ₀	[NaHSO ₃] ₀
A0	10	10	0	0.020	0.004
4-A2	8	10	2	0.016	0.004
4-A6	4	10	6	0.008	0.004

◆ 本實驗為在三種溫度下進行 A2、A6 兩種溶液組成的試驗，A0 組為參考對照之用

◆ A2、A6 中的數字 2 及 6，為各次實驗中所加入的 KNO₃ 毫升數

◆ 各次實驗中反應槽中的 [KIO₃]₀，A2、A6 分別為 A0 的 $\frac{8}{10}$ 、 $\frac{4}{10}$ 倍

實驗代號	實驗溫度 (°C)		
4-A2	19.1	23.9	29.0
4-A6	19.1	23.8	28.8

- 1.將(A 液+KNO₃)、B 液分別倒入兩個小試管中，在設定溫度下的恆溫槽中靜置數分鐘，使溫度達平衡。預備反應之前，再以電子溫度計量測兩個小試管中溶液的溫度，以確保兩者溫度一致。
- 2.將兩個小試管內的溶液同時倒入反應槽中，並開始計時。
- 3.反應槽中的溶液一呈藍色，立即停止計時。
- 4.最後，以線性迴歸求出反應的活化能。

伍、研究結果

一、以「初期速率法」推導反應級數與速率常數

◆ 本實驗中，定義「平均濃度」= (反應最初濃度+反應結束濃度) $\times \frac{1}{2}$

$$[\text{NaHSO}_3]' = ([\text{NaHSO}_3]_0 + 0) \times \frac{1}{2} = [\text{NaHSO}_3]_0 \times \frac{1}{2}$$

$$[\text{KIO}_3]' = ([\text{KIO}_3]_0 + ([\text{KIO}_3]_0 - \frac{1}{3}[\text{NaHSO}_3]_0)) \times \frac{1}{2} = [\text{KIO}_3]_0 - \frac{1}{6}[\text{NaHSO}_3]_0$$

(一) 實驗 1-A：求 KIO_3 之反應級數 m 及 m' 值 (實驗溫度：18.0°C)

1. 以 A0 作為基準，求 A2、A4、A6、A8 的 KIO_3 之反應級數 m 和 m' 值								
實驗代號	反應最初濃度(M)		反應期間平均濃度(M)		反應時間(s)	反應速率 r_A (M/s)	最初濃度所得 m 值	平均濃度所得 m' 值
	$[\text{KIO}_3]_0$	$[\text{NaHSO}_3]_0$	$[\text{KIO}_3]'$	$[\text{NaHSO}_3]'$				
A0	0.020	0.004	0.0193	0.002	5.19	7.71×10^{-4}	X	X
A2	0.016	0.004	0.0153	0.002	6.69	5.98×10^{-4}	1.14	1.10
A4	0.012	0.004	0.0113	0.002	8.91	4.49×10^{-4}	1.06	1.01
A6	0.008	0.004	0.0073	0.002	13.03	3.07×10^{-4}	1.00	0.95
A8	0.004	0.004	0.0033	0.002	28.50	1.40×10^{-4}	1.06	0.97
m 及 m' 的平均值							1.06	1.01
m 及 m' 的標準差							0.05	0.06

2. 以 A2 作為基準，求 A0、A4、A6、A8 的 KIO_3 之反應級數 m 和 m' 值								
實驗代號	反應最初濃度(M)		反應期間平均濃度(M)		反應時間(s)	反應速率 r_A (M/s)	最初濃度所得 m 值	平均濃度所得 m' 值
	$[\text{KIO}_3]_0$	$[\text{NaHSO}_3]_0$	$[\text{KIO}_3]'$	$[\text{NaHSO}_3]'$				
A0	0.020	0.004	0.0193	0.002	5.19	7.71×10^{-4}	1.14	1.10
A2	0.016	0.004	0.0153	0.002	6.69	5.98×10^{-4}	X	X
A4	0.012	0.004	0.0113	0.002	8.91	4.49×10^{-4}	1.00	0.95
A6	0.008	0.004	0.0073	0.002	13.03	3.07×10^{-4}	0.96	0.90
A8	0.004	0.004	0.0033	0.002	28.50	1.40×10^{-4}	1.05	0.95
m 及 m' 的平均值							1.04	0.97
m 及 m' 的標準差							0.07	0.07

3. 以 A4 作為基準，求 A0、A2、A6、A8 的 KIO_3 之反應級數 m 和 m' 值								
實驗代號	反應最初濃度(M)		反應期間平均濃度(M)		反應時間(s)	反應速率 r_A (M/s)	最初濃度所得 m 值	平均濃度所得 m' 值
	$[\text{KIO}_3]_0$	$[\text{NaHSO}_3]_0$	$[\text{KIO}_3]'$	$[\text{NaHSO}_3]'$				
A0	0.020	0.004	0.0193	0.002	5.19	7.71×10^{-4}	1.06	1.01
A2	0.016	0.004	0.0153	0.002	6.69	5.98×10^{-4}	1.00	0.95
A4	0.012	0.004	0.0113	0.002	8.91	4.49×10^{-4}	X	X
A6	0.008	0.004	0.0073	0.002	13.03	3.07×10^{-4}	0.94	0.87
A8	0.004	0.004	0.0033	0.002	28.50	1.40×10^{-4}	1.06	0.95
m 及 m' 的平均值							1.01	0.95
m 及 m' 的標準差							0.06	0.06

4. 以 A6 作為基準，求 A0、A2、A4、A8 的 KIO_3 之反應級數 m 和 m' 值								
實驗代號	反應最初濃度(M)		反應期間平均濃度(M)		反應時間(s)	反應速率 r_A (M/s)	最初濃度所得 m 值	平均濃度所得 m' 值
	$[\text{KIO}_3]_0$	$[\text{NaHSO}_3]_0$	$[\text{KIO}_3]'$	$[\text{NaHSO}_3]'$				
A0	0.020	0.004	0.0193	0.002	5.19	7.71×10^{-4}	1.00	0.95
A2	0.016	0.004	0.0153	0.002	6.69	5.98×10^{-4}	0.96	0.90
A4	0.012	0.004	0.0113	0.002	8.91	4.49×10^{-4}	0.94	0.87
A6	0.008	0.004	0.0073	0.002	13.03	3.07×10^{-4}	X	X
A8	0.004	0.004	0.0033	0.002	28.50	1.40×10^{-4}	1.13	0.99
m 及 m' 的平均值							1.01	0.93
m 及 m' 的標準差							0.09	0.05

5. 以 A8 作為基準，求 A0、A2、A4、A6 的 KIO_3 之反應級數 m 和 m' 值								
實驗代號	反應最初濃度(M)		反應期間平均濃度(M)		反應時間(s)	反應速率 r_A (M/s)	最初濃度所得 m 值	平均濃度所得 m' 值
	$[\text{KIO}_3]_0$	$[\text{NaHSO}_3]_0$	$[\text{KIO}_3]'$	$[\text{NaHSO}_3]'$				
A0	0.020	0.004	0.0193	0.002	5.19	7.71×10^{-4}	1.06	0.97
A2	0.016	0.004	0.0153	0.002	6.69	5.98×10^{-4}	1.05	0.95
A4	0.012	0.004	0.0113	0.002	8.91	4.49×10^{-4}	1.06	0.95
A6	0.008	0.004	0.0073	0.002	13.03	3.07×10^{-4}	1.13	0.99
A8	0.004	0.004	0.0033	0.002	28.50	1.40×10^{-4}	X	X
m 及 m' 的平均值							1.07	0.97
m 及 m' 的標準差							0.04	0.02

(二) 實驗 1-B：求 NaHSO_3 之反應級數 n (實驗溫度：19.1°C)

1. 以 B0 作為基準，求 B2、B4、B6、B8 的 NaHSO_3 之反應級數 n 值							
實驗代號	反應最初濃度(M)		反應期間平均濃度(M)		反應時間(s)	反應速率 r_B (M/s)	最初濃度所得 n 值
	$[\text{KIO}_3]_0$	$[\text{NaHSO}_3]_0$	$[\text{KIO}_3]'$	$[\text{NaHSO}_3]'$			
B0	0.0200	0.0040	0.0193	0.0020	4.13	9.69×10^{-4}	X
B2	0.0200	0.0032	0.0195	0.0016	4.53	7.06×10^{-4}	1.41
B4	0.0200	0.0024	0.0196	0.0012	4.84	4.96×10^{-4}	1.31
B6	0.0200	0.0016	0.0197	0.0008	5.34	3.00×10^{-4}	1.28
B8	0.0200	0.0008	0.0199	0.0004	7.66	1.04×10^{-4}	1.38
n 的平均值							1.35
n 的標準差							0.05

2. 以 B2 作為基準，求 B0、B4、B6、B8 的 NaHSO_3 之反應級數 n 值							
實驗代號	反應最初濃度(M)		反應期間平均濃度(M)		反應時間(s)	反應速率 r_B (M/s)	最初濃度所得 n 值
	$[\text{KIO}_3]_0$	$[\text{NaHSO}_3]_0$	$[\text{KIO}_3]'$	$[\text{NaHSO}_3]'$			
B0	0.0200	0.0040	0.0193	0.0020	4.13	9.69×10^{-4}	1.41
B2	0.0200	0.0032	0.0195	0.0016	4.53	7.06×10^{-4}	X
B4	0.0200	0.0024	0.0196	0.0012	4.84	4.96×10^{-4}	1.23
B6	0.0200	0.0016	0.0197	0.0008	5.34	3.00×10^{-4}	1.24
B8	0.0200	0.0008	0.0199	0.0004	7.66	1.04×10^{-4}	1.38
n 的平均值							1.32
n 的標準差							0.08

3. 以 B4 作為基準，求 B0、B2、B6、B8 的 KIO_3 之反應級數 n 和 n' 值							
實驗代號	反應最初濃度(M)		反應期間平均濃度(M)		反應時間(s)	反應速率 r_B (M/s)	最初濃度所得 n 值
	$[\text{KIO}_3]_0$	$[\text{NaHSO}_3]_0$	$[\text{KIO}_3]'$	$[\text{NaHSO}_3]'$			
B0	0.0200	0.0040	0.019333	0.002	4.13	7.71×10^{-4}	1.31
B2	0.0200	0.0032	0.019467	0.0016	4.53	5.98×10^{-4}	1.23
B4	0.0200	0.0024	0.0196	0.0012	4.84	4.49×10^{-4}	X
B6	0.0200	0.0016	0.019733	0.0008	5.34	3.07×10^{-4}	1.24
B8	0.0200	0.0008	0.019867	0.0004	7.66	1.40×10^{-4}	1.42
n 及 n' 的平均值							1.30
n 及 n' 的標準差							0.09

4. 以 B6 作為基準，求 B0、B2、B4、B8 的 KIO_3 之反應級數 n 和 n' 值							
實驗代號	反應最初濃度(M)		反應期間平均濃度(M)		反應時間(s)	反應速率 r_B (M/s)	最初濃度所得 n 值
	$[\text{KIO}_3]_0$	$[\text{NaHSO}_3]_0$	$[\text{KIO}_3]'$	$[\text{NaHSO}_3]'$			
B0	0.0200	0.0040	0.019333	0.002	4.13	7.71×10^{-4}	1.28
B2	0.0200	0.0032	0.019467	0.0016	4.53	5.98×10^{-4}	1.24
B4	0.0200	0.0024	0.0196	0.0012	4.84	4.49×10^{-4}	1.24
B6	0.0200	0.0016	0.019733	0.0008	5.34	3.07×10^{-4}	X
B8	0.0200	0.0008	0.019867	0.0004	7.66	1.40×10^{-4}	1.52
n 及 n' 的平均值							1.32
n 及 n' 的標準差							0.13

5. 以 B8 作為基準，求 B0、B2、B4、B6 的 KIO_3 之反應級數 n 和 n' 值							
實驗代號	反應最初濃度(M)		反應期間平均濃度(M)		反應時間(s)	反應速率 r_B (M/s)	最初濃度所得 n 值
	$[\text{KIO}_3]_0$	$[\text{NaHSO}_3]_0$	$[\text{KIO}_3]'$	$[\text{NaHSO}_3]'$			
B0	0.0200	0.0040	0.019333	0.002	4.13	7.71×10^{-4}	1.38
B2	0.0200	0.0032	0.019467	0.0016	4.53	5.98×10^{-4}	1.38
B4	0.0200	0.0024	0.0196	0.0012	4.84	4.49×10^{-4}	1.42
B6	0.0200	0.0016	0.019733	0.0008	5.34	3.07×10^{-4}	1.52
B8	0.0200	0.0008	0.019867	0.0004	7.66	1.40×10^{-4}	X
n 及 n' 的平均值							1.43
n 及 n' 的標準差							0.07

(三)由實驗 1-A 及 1-B 求得速率常數 k_A 及 k_B

1. 首先，由(一)、(二)共十個表中的 m 、 m' 和 n 值做如下的平均值處理：

基準實驗	A0	A2	A4	A6	A8	平均值
m 值	1.06	1.04	1.01	1.01	1.07	1.04
m'值	1.01	0.97	0.95	0.93	0.97	0.97

基準實驗	B0	B2	B4	B6	B8	平均值
n 值	1.35	1.32	1.30	1.32	1.43	1.34

2. 因為 $k = \frac{r}{[\text{IO}_3^-]^m [\text{HSO}_3^-]^n}$ ，將 m 、 n 的平均值 1.04、1.34，分別代入實驗 1-A、1-B 系列中相對應的反應最初濃度 $[\text{KIO}_3]$ 、 $[\text{NaHSO}_3]$ 及反應速率。計算整理後得下表：

實驗代號	反應最初濃度(M)		最初濃度所求 k_A	實驗代號	反應最初濃度(M)		最初濃度所求 k_B
	$[\text{KIO}_3]_0$	$[\text{NaHSO}_3]$			$[\text{KIO}_3]_0$	$[\text{NaHSO}_3]_0$	
A0	0.020	0.004	73.9	B0	0.0200	0.0040	92.9
A2	0.016	0.004	72.3	B2	0.0200	0.0032	91.3
A4	0.012	0.004	73.2	B4	0.0200	0.0024	94.4
A6	0.008	0.004	76.3	B6	0.0200	0.0016	98.4
A8	0.004	0.004	71.4	B8	0.0200	0.0008	86.4
實驗 1-A	k_A 值的平均值		73.4	實驗 1-B	k_B 值的平均值		92.7
	k_A 值的標準差		1.6		k_B 值的標準差		3.9

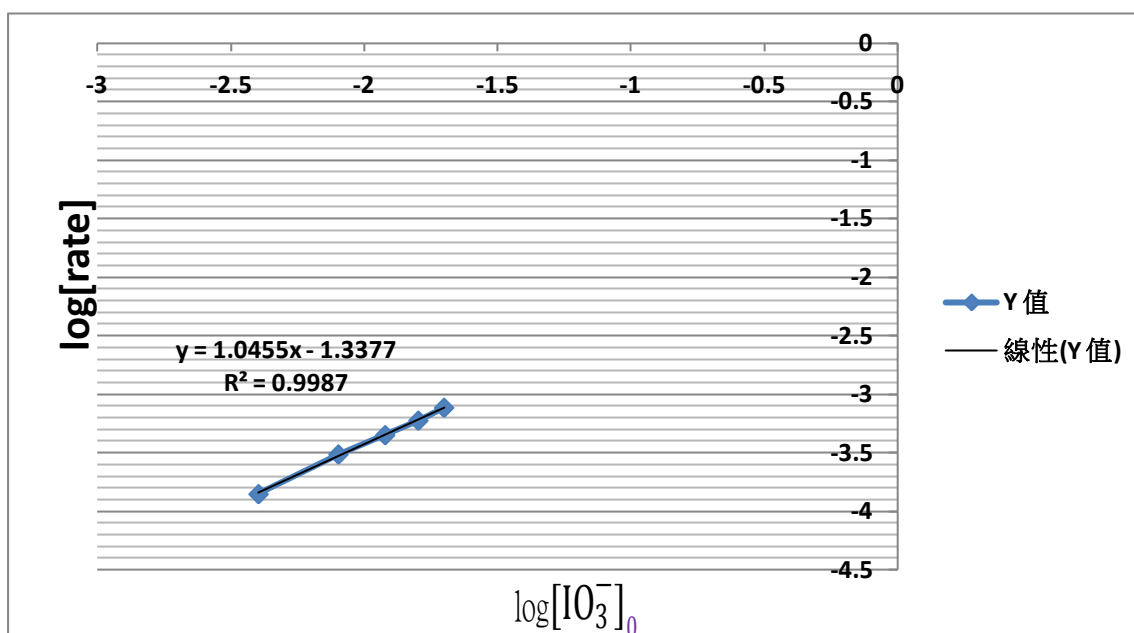
◆ 速率常數的單位為： $M^{1-m-n} \cdot s^{-1}$

二、以「微分迴歸法」推導反應級數及速率常數

(一) 實驗 2-A：求 KIO_3 之反應級數 m 及 m' 值 (實驗溫度： 18.0°C)

1. 由最初濃度推導得 m 值

實驗代號	反應最初濃度(M)		反應時間(s)	反應速率 r_A (M/s)	$\log r_A$	$\log[\text{IO}_3^-]_0$
	$[\text{IO}_3^-]_0$	$[\text{HSO}_3^-]_0$				
A0	0.020	0.004	5.19	7.71×10^{-4}	-3.11	-1.70
A2	0.016	0.004	6.69	5.98×10^{-4}	-3.22	-1.80
A4	0.012	0.004	8.91	4.49×10^{-4}	-3.35	-1.92
A6	0.008	0.004	13.03	3.07×10^{-4}	-3.51	-2.10
A8	0.004	0.004	28.50	1.40×10^{-4}	-3.85	-2.40



$$(1) r_A = k_A [\text{IO}_3^-]_0^m [\text{HSO}_3^-]_0^n = k_n [\text{IO}_3^-]_0^m$$

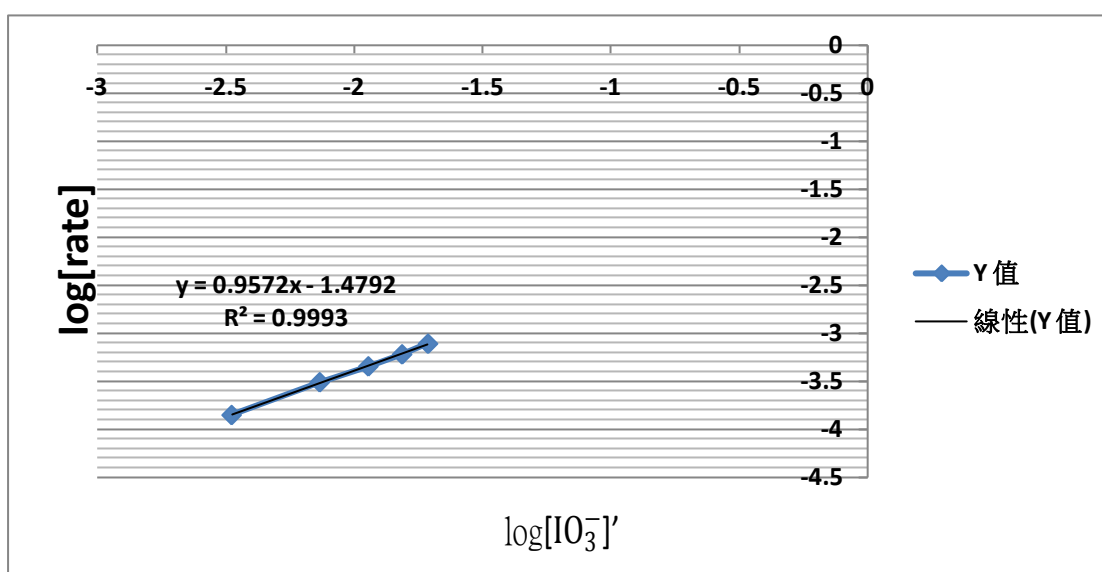
(2) 斜率 = 以「最初濃度」求得 KIO_3 之級數 $m = 1.05$

(3) 截距 = $\log k_n = -1.34$ ($k_n = k_A [\text{HSO}_3^-]_0^n$)

(4) 決定係數 $R^2 = 0.9987$

2. 由平均濃度推導得 m' 值

實驗代號	反應期間平均濃度(M)		反應時間(s)	反應速率 r_A (M/s)	$\log r_A$	$\log[IO_3]'$
	$[IO_3]'$	$[HSO_3]'$				
A0	0.0193	0.002	5.19	7.71×10^{-4}	-3.11	-1.71
A2	0.0153	0.002	6.69	5.98×10^{-4}	-3.22	-1.81
A4	0.0113	0.002	8.91	4.49×10^{-4}	-3.35	-1.95
A6	0.0073	0.002	13.03	3.07×10^{-4}	-3.51	-2.13
A8	0.0033	0.002	28.50	1.40×10^{-4}	-3.85	-2.48



$$(1) r_A = k_A' [IO_3]'^{m'} [HSO_3]'^{n'} = k_n' [IO_3]'^{m'}$$

(2) 斜率 = 以「平均濃度」求得 KIO_3 之級數 $m' = 0.96$

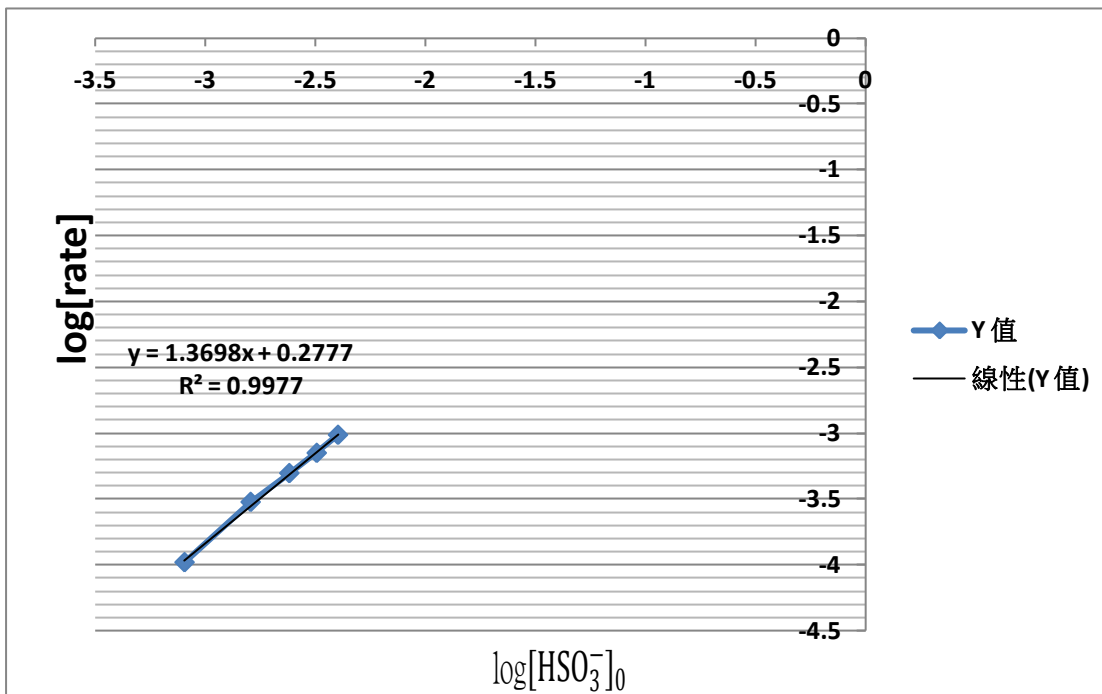
(3) 截距 = $\log k_n' = -1.48$ ($k_n' = k_A' [HSO_3]'^{n'}$)

(4) 決定係數 $R^2 = 0.9993$

(二) 實驗 2-B：求 NaHSO₃ 之反應級數 n 及 n' 值 (實驗溫度：19.1°C)

1. 由最初濃度推導得 n 值

實驗代號	反應最初濃度(M)		反應時間(s)	反應速率 r _B (M/s)	log r _B	log[HSO ₃ ⁻] ₀
	[IO ₃ ⁻] ₀	[HSO ₃ ⁻] ₀				
B0	0.02	0.0040	4.13	9.69×10 ⁻⁴	-3.01	-2.40
B2	0.02	0.0032	4.53	7.06×10 ⁻⁴	-3.15	-2.49
B4	0.02	0.0024	4.84	4.96×10 ⁻⁴	-3.30	-2.62
B6	0.02	0.0016	5.34	3.00×10 ⁻⁴	-3.52	-2.80
B8	0.02	0.0008	7.66	1.04×10 ⁻⁴	-3.98	-3.10



$$(1) r_B = k_B [\text{IO}_3^-]_0^m [\text{HSO}_3^-]_0^n = k_m [\text{HSO}_3^-]_0^n$$

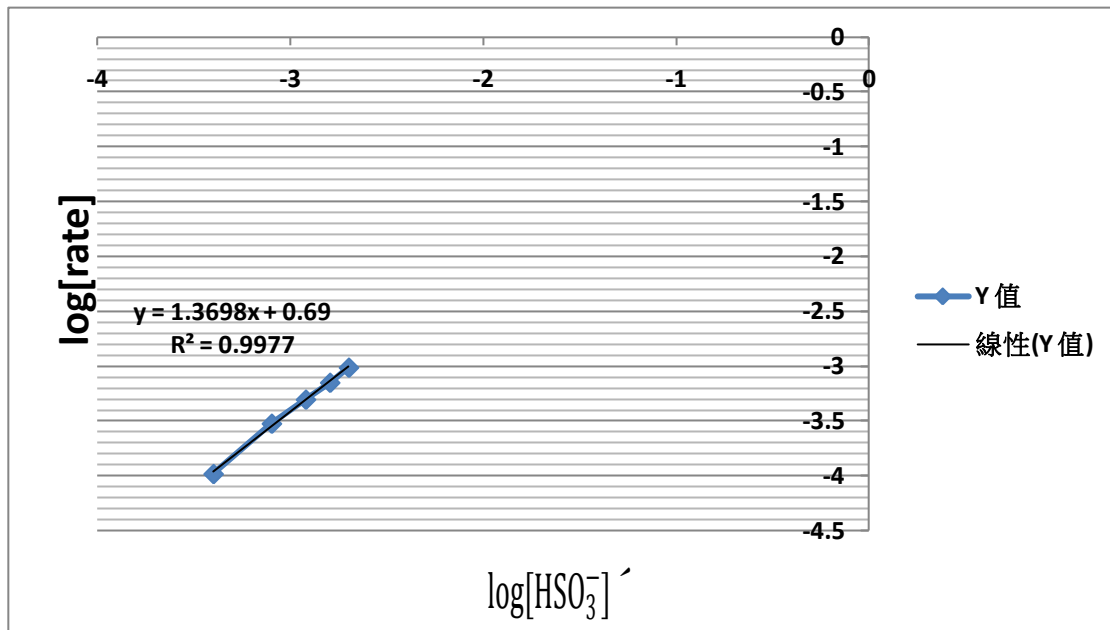
(2) 斜率 = 以「最初濃度」求得 NaHSO₃ 之級數 n = 1.37

$$(3) \text{截距} = \log k_m = 0.28 \quad (k_m = k_B [\text{IO}_3^-]_0^m)$$

(4) 決定係數 R² = 0.9977

2. 由平均濃度推導得 n' 值

實驗代號	反應期間平均濃度(M)		反應時間(s)	反應速率 r_B (M/s)	$\log r_B$	$\log[\text{HSO}_3^-]'$
	$[\text{IO}_3^-]'$	$[\text{HSO}_3^-]'$				
B0	0.019333	0.0020	4.13	9.69×10^{-4}	-3.01	-2.70
B2	0.019467	0.0016	4.53	7.06×10^{-4}	-3.15	-2.80
B4	0.019600	0.0012	4.84	4.96×10^{-4}	-3.30	-2.92
B6	0.019733	0.0008	5.34	3.00×10^{-4}	-3.52	-3.10
B8	0.019867	0.0004	7.66	1.04×10^{-4}	-3.98	-3.40



- (1) $r_B = k_B' [\text{IO}_3^-]'^{m'} [\text{HSO}_3^-]'^{n'} = k_m' [\text{HSO}_3^-]'^{n'}$
- (2) 斜率 = 以「平均濃度」求得 NaHSO_3 之級數 $n' = 1.37$
- (3) 截距 = $\log k_m' = 0.69$ ($k_m' = k_B' [\text{IO}_3^-]'^{m'}$)
- (4) 決定係數 $R^2 = 0.9977$

(三)由實驗 2-A 及 2-B 求得速率常數 k_A 、 k_A' 及 k_B 、 k_B'

1.對實驗 2-A-1 而言，因 $[\text{HSO}_3^-]_0$ 為定值，則以 $\log(\text{rate})$ 為縱坐標，以 $\log[\text{IO}_3^-]_0$ 為橫坐標作圖，此圖所形成之截距為 $\log k_n$ 。

$$\log k_n = \log (k_A [\text{HSO}_3^-]_0^n) = \log k_A + n \log [\text{HSO}_3^-]_0$$

$\log k_A = \log k_n - n \log [\text{HSO}_3^-]_0$ ，代入實驗 2-B 所得斜率 n 值，推得

$$k_A = 10^{\log k_n - n \log [\text{HSO}_3^-]_0}$$

2.對實驗 2-B-1 而言，因 $[\text{IO}_3^-]_0$ 為定值，則以 $\log(\text{rate})$ 為縱坐標，以 $\log[\text{HSO}_3^-]_0$ 為橫坐標作圖，此圖所形成之截距為 $\log k_m$ 。

$$\log k_m = \log (k_B [\text{IO}_3^-]_0^m) = \log k_B + m \log [\text{IO}_3^-]_0$$

$\log k_B = \log k_m - m \log [\text{IO}_3^-]_0$ ，代入實驗 2-A 所得斜率 m 值，推得

$$k_B = 10^{\log k_m - m \log [\text{IO}_3^-]_0}$$

3.同理，可求得源自於「平均濃度」的 k_A' 與 k_B' 。

4.結果綜合整理如下：

實驗 2-A (18.0°C)		實驗 2-B (19.1°C)	
k_A	k_A'	k_B	k_B'
88.3	164	113	211
◆ k_A 、 k_B 來自反應物的最初濃度			
◆ k_A' 、 k_B' 來自反應物的平均濃度			

三、以「積分逼近法」推導反應級數

1. 因為 $[\text{IO}_3^-]^n = [\text{IO}_3^-]_0 - \frac{1}{3}[\text{HSO}_3^-]_0$ ，反應末 $[\text{IO}_3^-]_0$ 的殘餘率 = $\frac{[\text{IO}_3^-]^n}{[\text{IO}_3^-]_0}$ 。由 $[\text{KIO}_3]_0$ 最遠大於 $[\text{NaHSO}_3]_0$ 的 B4、B6、B8 三組，取其各自反應過程中的最初與終了兩點，求得當 $[\text{HSO}_3^-]$ 反應用盡時， $[\text{IO}_3^-]_0$ 的殘餘率分別為：

實驗代號	$[\text{IO}_3^-]_0$ 殘餘率
B4	96.0%
B6	97.3%
B8	98.7%

2. 因此，視 $[\text{IO}_3^-] \gg [\text{HSO}_3^-]$ ， $[\text{IO}_3^-]$ 近乎定值，則速率定律式：

$$r_B = k_B [\text{IO}_3^-]^m [\text{HSO}_3^-]^n = k_m [\text{HSO}_3^-]^n \quad (\text{實驗溫度：} 19.1^\circ\text{C}) \text{ 其相對應的}$$

$$\text{積分速率定律式為：} ([\text{HSO}_3^-]^n)^{1-n} = (n-1)k_m t + [\text{HSO}_3^-]_0^{1-n}。$$

3. 當 B4、B6、B8 三組的 $[\text{HSO}_3^-]^n$ 趨近於 0， $([\text{HSO}_3^-]^n)^{1-n}$ 趨近 ∞ 。

今令 $([\text{HSO}_3^-]^n)^{1-n} = P$ ，則整理得：

$$\text{B4:} \quad P = (n-1)k_m \times 4.84 + (0.0024)^{1-n} \dots \dots \dots (1)$$

$$\text{B6:} \quad P = (n-1)k_m \times 5.34 + (0.0016)^{1-n} \dots \dots \dots (2)$$

$$\text{B8:} \quad P = (n-1)k_m \times 7.66 + (0.0008)^{1-n} \dots \dots \dots (3)$$

$$\text{由(2)(3)式消去 } P, \text{ 推得 } (1-n)k_m \times 2.32 = (0.0008)^{1-n}(1-2^{1-n}) \dots \dots (a)$$

$$\text{由(1)(3)式消去 } P, \text{ 推得 } (1-n)k_m \times 2.82 = (0.0008)^{1-n}(1-3^{1-n}) \dots \dots (b)$$

$$\text{由(a)、(b)式消去 } k_m, \text{ 推得：} \frac{1-3^{1-n}}{1-2^{1-n}} = \frac{2.82}{2.32} \dots \dots (c)$$

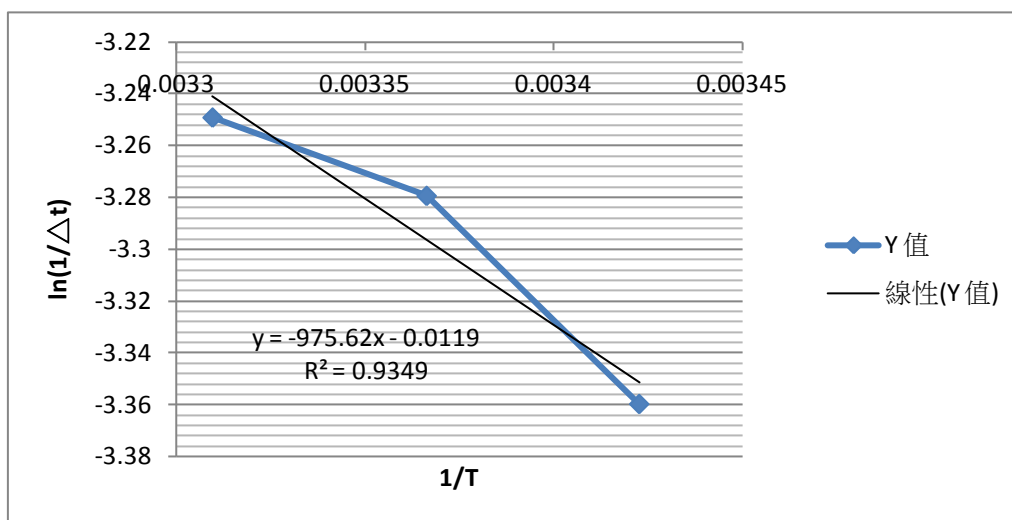
參考微分迴歸法所得的 n 值，將最接近(c)式結果的各個可能 n 值代入，用逼近法夾擠出最接近的反應級數 $n \approx 2.75$ 級。

4. 無法由積分速率定律式的斜率 $[(n-1)k_m]$ 求得 k_m ，因為(1)~(3)式均為發散。

四、從「阿瑞尼斯方程式」推導反應活化能

(一)實驗 4-A2：不同溫度下，A2 溶液組成所得結果：

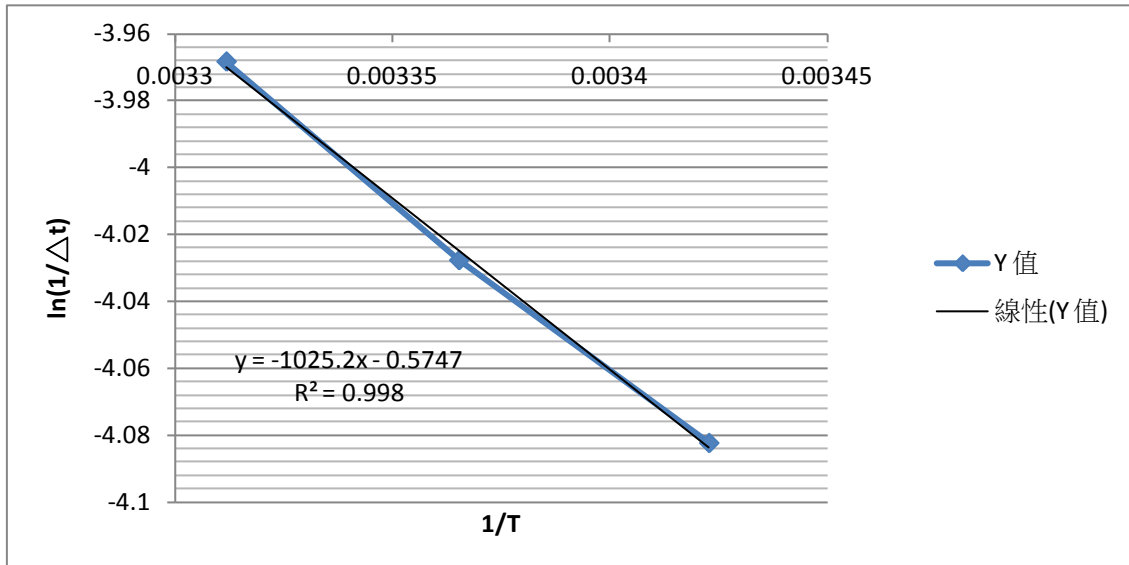
溫度 T(°C)	溫度 T (K)	時間 Δt (s)	$\ln(1/\Delta t)$	$1/T$
19.0	292.15	28.78	-3.36	3.42×10^{-3}
23.9	297.05	26.56	-3.28	3.37×10^{-3}
29.0	302.15	25.77	-3.25	3.31×10^{-3}



1. 因為 $\ln\left(\frac{1}{\Delta t}\right) = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln B$ ，斜率 $= \left(\frac{-E_a}{R}\right) = -975.6$ ， $E_a = 8110 \text{ J/mol}$
2. 決定係數 $R^2 = 0.9349$

(二) 實驗 4-A6：不同溫度下，A6 溶液組成所得結果：

溫度 T (°C)	溫度 T (K)	時間 Δt (s)	$\ln(1/\Delta t)$	$1/T$
19.0	292.15	59.28	-4.08	3.42×10^{-3}
23.8	297.15	56.13	-4.03	3.37×10^{-3}
28.8	301.95	52.90	-3.97	3.31×10^{-3}



1. 因為 $\ln\left(\frac{1}{\Delta t}\right) = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln B$ ，斜率 $= \left(\frac{-E_a}{R}\right) = -1025$ ， $E_a = 8520 \text{ J/mol}$
2. 決定係數 $R^2 = 0.9980$

陸、討論

一、「初期速率法」之結果分析

1. 實驗 1-A、1-B 的結果分析 (P.10~13)：

- (1) KIO_3 的級數 m 及 m' 幾乎相等為 1.0~1.1 級； NaHSO_3 的級數 n 約為 1.3~1.4 級，均無顯著差異。
- (2) m 、 m' 及 n 值的標準差均甚小，絕大多數介於 0.02~0.09 之間，顯示實驗 1-A、1-B 的精密度甚高。

2. 所得「反應級數」結果的彙整：

實驗 1-A (18.0°C)			實驗 1-B (19.1°C)	
基準 實驗	「最初濃度」所得 m 值的平均	「平均濃度」所得 m' 值的平均	基準 實驗	「最初濃度」所得 n 值的平均
A0	1.06	1.01	B0	1.35
A2	1.04	0.97	B2	1.32
A4	1.01	0.95	B4	1.30
A6	1.01	0.93	B6	1.32
A8	1.07	0.97	B8	1.43

- (1) 由上表， m 、 m' 及 n 值各算出有 5 個。根據「Q 值檢驗法」來判斷是否有誤差過大的數據，在 0.90 可信概率下，全部的數據均應採信，不宜捨棄。
 - (2) 實驗 1-A 中，以 A0 及 A8 為基準所得 m 及 m' 值的平均皆為前兩大大值。
 - (3) 實驗 1-B 中，以 B0 及 B8 為基準所得 n 值的平均為前兩大大值。
 - (4) A0 至 A8 (B0 至 B8) 的反應時間逐漸加長，但是其算得級數的變化並不規律地隨之漸增大或減小。
 - A. 推測 A8、B8 結果的理由可能為：由於所測得的反應時間為該系列中最長者，其速率最不近似瞬時速率。
 - B. 推測 A0、B0 結果的理由可能為：由於反應時間為該系列中最短者，人為的系統誤差所造成的影響最大。
3. 實驗 1-A 中有求出 KIO_3 的級數 m 及 m' ；但在實驗 1-B 中，僅求得 NaHSO_3 的級數 n ，並無 n' 。理由如下：

(1) 因實驗 1-A 中的 NaHSO_3 為限量試劑， $[\text{NaHSO}_3]' = ([\text{NaHSO}_3]_0 + 0) \times \frac{1}{2} = (0.004 + 0) \times \frac{1}{2} = 0.002\text{M}$ ，維持定值，故可計算出 m' 。

(2) 而實驗 1-B 中，各組實驗的 $[\text{KIO}_3]' = ([\text{KIO}_3]_0 + ([\text{KIO}_3]_0 - \frac{1}{3}([\text{NaHSO}_3]_0)) \times \frac{1}{2}) = [\text{KIO}_3]_0 - \frac{1}{6}[\text{NaHSO}_3]_0$ ，並非定值，因此無法得到 n' 。

4. 分析計算而得的速率常數 k_A 及 k_B 值 (P.14)：

- (1)實驗 1-A、1-B 求得的 $k_A=73.4$ 及 $k_B=92.7$ ，差異甚大。此乃因兩實驗分別在 18.0 及 19.1°C 兩不同溫度下進行所致，此結果符合**溫度愈高 k 值愈大**此定性關係。
- (2)高中教材有提到：「室溫下，溫度每升高 10°C，反應速率約增大一倍。」本實驗溫度升高(19.1-18.0)=1.1°C，若依此原則，反應速率 r 及速率常數 k 約應增加為 $2^{0.11} \approx 1.08$ 倍。而本實驗的結果：19.1°C 約為 18.0°C 的 $k_B/k_A = \frac{92.7}{73.4} \approx 1.26$ 倍。

二、「微分迴歸法」之結果分析

- 實驗 2-A、2-B 的結果分析 (P.15~18)：
 - KIO₃ 的級數 m 及 m' 分別為 1.05 及 0.96 級，甚為接近；NaHSO₃ 的級數 n 及 n' 完全相等，約為 1.37 級。
 - 實驗 2-A、2-B 的四個決定係數 R^2 均在 0.99 以上，顯示本實驗的精密度甚高。
- n 及 n' 完全相等的原因為 NaHSO₃ 為限量試劑， $[\text{NaHSO}_3]' = ([\text{NaHSO}_3] + 0) \times \frac{1}{2} = 0.004\text{M} \times \frac{1}{2} = 0.002\text{M}$ ，因此實驗 2-B 之所作得的圖之斜率完全相同，僅截距不同。
- 實驗 2-B 中， $[\text{KIO}_3]'$ 並非一直保持定值(P.18)，如同一、之 3.(2)點所述，照理應無法來求得 n' 。但因 $[\text{KIO}_3]' \gg [\text{NaHSO}_3]'$ ， $[\text{KIO}_3]'$ 在各不同溶液組成的實驗中，變化甚小可視為定值。因此雖無法以**初期速率法**求得 n' (P.12~13)，但用**微分迴歸法**卻可求得。
- 所得「速率常數」的結果彙整：

實驗 2-A (18.0°C)		實驗 2-B (19.1°C)	
k_A	k_A'	k_B	k_B'
88.3	164	113	211
◆ k_A 、 k_B 來自反應物的 最初濃度 ◆ k_A' 、 k_B' 來自反應物的 平均濃度			

- 由上表可知， $k_B > k_A$ 、 $k_B' > k_A'$ ，印證了溫度上升速率常數隨之增大此定性關係。並且， $k_B/k_A \approx 1.28$ 倍、 $k_B'/k_A' \approx 1.29$ 倍，可知反應物不論為最初濃度還是平均濃度，溫度上升所造成的 k 值增大倍數，在本實驗幾無差別。
- 來自**平均濃度**的 k_A' 、 k_B' ，分別相較於來自**最初濃度**的 k_A 、 k_B 為大。並且， $k_A'/k_A \approx 1.86$ 倍、 $k_B'/k_B \approx 1.87$ 倍。推論得知：
 - 速率定律式中，不同的反應物濃度定義，對應出不同的速率常數。
 - 同溫下，將來自**平均濃度**的 k' ，除以來自**最初濃度**的 k 所獲的比值，兩種溫度下所求得的比值幾無差別，符合定量邏輯關係。

三、「積分逼近法」之結果分析

1. **積分逼近法**的前提為：將 $[\text{KIO}_3]$ 在反應過程中視為定值($[\text{KIO}_3]_0 \gg [\text{NaHSO}_3]_0$)。此假設也可稱為**過量濃度法**， $r_B = k_m [\text{HSO}_3^-]^n$ 也稱為**擬速率定律式**。
2. **擬速率定律式**此假設前提在本實驗似乎並不足以成立。查閱相關資料，過量濃度法中濃度很大視為定值的反應物，其消耗率最大也應在 1% 以下，多訂在 $\frac{1}{1000}$ 左右。因為 B4、B6、B8 三組反應後， $[\text{KIO}_3]_0$ 的殘存率為 96.0%~98.7% 還不夠大，因此求得的級數 $n \approx 2.75$ ，誤差應仍大。
3. 與其他兩法不同，本法將每一次的 B4、B6、B8 各個實驗(P.7)，取 $[\text{NaHSO}_3]$ 的最初與最終用盡兩點為一反應過程，完成三個各自的**積分速率定律式**。
 - (1) 本實驗中，此處理法導致 $[\text{NaHSO}_3]$ 的末濃度趨近於 0 此無限小值，因發散式的存在，導致速率常數 k_m 無法求得。
 - (2) 欲求速率常數 k_m ，必須設計另外的實驗，使得至少得知 $[\text{NaHSO}_3]$ 末濃度 $\neq 0$ 的另外一點或多點，將其與 $[\text{NaHSO}_3]_0$ 此初始點共同做線性迴歸，代入各可能值使圖形成最直線，藉以逼近夾擠出 n ，再由圖中的**直線斜率** $[(n-1) k_m]$ 求出 k_m 。
 - (3) n 值的求法有以下兩法：
 - A. 由圖中**截距** $[\text{HSO}_3^-]_0^{1-n}$ 求出 n 。
 - B. 由**積分逼近法** 求出 n 。
4. 「積分法」較常以**積分作圖法**來應用。假設 n 為整數時，由反應物濃度的各不同數學型式，與時間的作圖呈現線性關係時，來判斷 n 應為何。但當 n 為非整數時，此法容易誤判級數。

四、從「阿瑞尼斯方程式」推導反應活化能之結果分析

1. 由實驗 4 的兩套圖形與決定係數 R^2 (P.21~22) 可知：A2 溶液組成的實驗誤差較大，A6 溶液組成所計算出的活化能，可信度較 A2 為高，約為 8520 J/mol。
2. 若取更多點不同溫度來做實驗，精密度應更高，惟應注意溫度過高時， I_3^- 與澱粉形成的錯合物會變質，不易判斷實驗終點。
3. 也可取與 A2、A6 相對應的 B2、B6 溶液組成來測定活化能。

五、其他

1. 三種分析方法應用在秒錶實驗中的合適度探討：

- (1)欲以**初期速率法**來求反應級數，實驗 1-A 系列應較 1-B 為佳。因為不論以反應物**最初、平均濃度**的觀點來看，1-A 系列均能保持 $[\text{NaHSO}_3]$ 為定值，符合保持某反應物濃度不變此假設前提；而 1-B 系列僅反應物**最初濃度**此觀點合適。
- (2)欲以**微分迴歸法**來求反應級數，實驗 2-A 系列也較 2-B 為佳，理由同以上第 1 之(1)點。但 2-B 系列也應是合理的，因為 $[\text{KIO}_3] \gg [\text{NaHSO}_3]$ 且 $[\text{KIO}_3]' \gg [\text{NaHSO}_3]'$ ，可視 $[\text{KIO}_3]$ 不論在任何過程均變化不大，為定值。
- (3)欲以**積分逼近法**來推導動力學上的相關數據，本實驗較不適宜。此乃因， $[\text{KIO}_3]$ 在反應過程中維持定值的此**過量濃度**假設，在使用「微分法」時可接受；但於「積分法」時不足以成立。

2. 本實驗設計的特色：

- (1)在 1-A、2-A 的系列實驗中，因為是改變 $[\text{KIO}_3]$ ，因此用 $[\text{KNO}_3]$ 補足 $[\text{KIO}_3]$ 不足的離子強度；同理，1-B、2-B 的系列實驗也是用 $[\text{NaNO}_3]$ 補足 $[\text{NaHSO}_3]$ 不足的離子強度。如此，讓反應系中維持相同的陰、陽離子數以及陰、陽電荷數，以達控制變因的目的。相較於現行高中實驗，僅以蒸餾水稀釋得所需反應物濃度，本研究的處置應較佳。
 - (2)在各次實驗時，兩試管中的試劑在倒入反應槽混和反應之前，其體積均為相同的 10mL，兩試管中的試劑可視為以等體積進行混合相當充分的反應。
3. 若化學實驗室無恆溫水槽設備的話，也可在室溫下以大燒杯盛裝自來水，將反應槽置於大燒杯中，進行室溫下的恆溫水浴反應，也還是可求出兩反應物的級數與速率常數。惟，活化能僅能由**室溫水浴**與**冰水浴**兩點溫度來推導，難以精確求得。

柒、結論

1. 有關「反應級數」的推導：

初期速率法		微分迴歸法				積分逼近法		
來自「最初濃度」		來自「平均濃度」		來自「最初濃度」		來自「平均濃度」		來自反應物全程的濃度變化
m	n	m'	n'	m	n	m'	n'	n
1.05	1.33	0.99		1.05	1.37	0.96	1.37	2.75
◆ $m(m')$ 為將 $[\text{HSO}_3]_0$ ($[\text{HSO}_3]'$) 視為定值所推得 ◆ $n(n')$ 為將 $[\text{IO}_3]_0$ ($[\text{IO}_3]'$) 視為定值所推得								

- (1) 應用相同的微分速率定律式的「初期速率法」與「微分迴歸法」此兩不同方法，用不同的反應物濃度定義，所求得的某一反應物的反應級數甚為接近。
- (2) 應用微分速率定律式所得的碘酸鉀級數(m 及 m') 約為 0.96~1.05；亞硫酸氫鈉的級數(n 及 n') 則約為 1.33~1.37。
- (3) 應用積分速率定律式所得級數與其他方法差異甚大。此乃因過量濃度法此假設在本實驗設計中不夠嚴謹。

2. 有關「速率常數」的推導：

初期速率法		微分迴歸法			
18.0°C	19.1°C	18.0°C		19.1°C	
k_A	k_B	k_A	k_A'	k_B	k_B'
73.0	90.6	88.3	164	113	211
◆ k_A 、 k_B 來自反應物的最初濃度 ◆ k_A' 、 k_B' 來自反應物的平均濃度 ◆ 速率常數單位為 $(\text{M}^{1-m-n} \cdot \text{s}^{-1})$					

- (1) 兩實驗法在不同溫度下，高溫與低溫所測得速率常數的比值(k_B/k_A 、 k_B'/k_A') 無甚差異，約為 1.28~1.29 倍。
- (2) 同溫下兩不同濃度定義，所求得速率常數的比值(k_A'/k_A 、 k_B'/k_B)，在兩種溫度下無甚差異，約為 1.86~1.87 倍。
- (3) 積分逼近法在本實驗無法求出速率常數 k_m 。此乃因所採實驗方法的先天限制所致。

3. 反應物的最初濃度及平均濃度所衍生實驗結果之比較分析：

- (1) 所得的「反應級數」無甚差異。對於大多數反應時間在 13 秒內完成的本實驗結果顯示，兩種不同的濃度定義其所造成的反應級數差異不大。
- (2) 所推得的「速率常數」不同，反應物「平均濃度」所得值較「最初濃度」為大。
- (3) 由(1)、(2)可知，若僅為了求「反應級數」，在反應時間不長的情形下，無須顧慮「最初濃度」與「平均濃度」的區別。但若欲求「速率常數」，則應嚴格界定其反應物濃度為採行哪一種定義。
- (4) 不同的濃度定義造成不同的速率常數，推測其理由：

A.對某反應 $A + 2B \rightarrow 3C$ 而言，同溫下其速率定律式可表示為：

$r_A = k_A[A]^m[B]^n$ 、或是 $r_B = k_B[A]^m[B]^n$ ，但 $r_A = \frac{1}{2}r_B$ 、 $k_A = \frac{1}{2}k_B$ 。可知速率常數之值，

端視反應速率採行哪一種反應物來定義而變，且 $r_A/r_B = k_A/k_B = \frac{1}{2}$ 。

B.類似上述 A.的道理，本研究發現：不同的反應物「平均濃度」及「最初濃度」兩種定義，其所對應求出的速率常數也不同，並且實驗 A、B 系列分別求出的比值(k_A'/k_A 、 k_B'/k_B)為甚為接近的 1.86~1.87。

4.有關活化能的推導：

在不同的溫度下進行 A 系列或 B 系列的實驗。本實驗以迴歸分析求得較精確的 A 系列活化能，約為 8520 J/mol。

5.本研究結果應用於高中化學課程的可行性：

本實驗所設計的流程，因以現行高中實驗室的設備即可完成，故可針對現行高中**秒錶實驗**單元，作為將其加深、加廣的建議教材。可作為自然科學類社團、化學營隊或是數理資優生的補充實驗內容。若欲精簡實驗時數，則活化能的測定因須在不同溫度來施行，較耗時可不作。另外，A 系列或 B 系列的實驗也可擇一實施。

(1)若選做 A 系列實驗，可學到**初期速率法**、**微分迴歸法**兩套的數據分析方法。

(2)若選做 B 系列實驗，除了上述二法，可再多習得**積分逼近法**共三套的分析方法。

捌、參考資料

1. 魏明通(2007)。實驗十二。普通化學實驗。台北市：五南。
2. 國立台灣大學化學系(2008)。實驗十九。大學普通化學實驗(第十二版)。台北市：台大出版中心。
3. 張哲政(2009)。實驗六。普通高級中學 化學(下) 實驗活動手冊。新北市：龍騰。
4. 蘇明德(2008)。化學動力學觀念與 1000 題。台北市：五南。
5. 黃文輝(2009)。第二章 定量分析中的誤差及數據評估。分析化學(8-35 頁)。新北市：新文京開發。
6. Steven S.Zumdahl(2003)原著。第十六章 化學動力學。化學(下)(173-221 頁)。新北市：新文京開發。
7. Keith, J. L.(1987).Analysis of kinetic results, *Chemical Kinetics* (pp18-31).New York: Harper&Low,Publishers.

【評語】 040203

本作品是一個大學普化實驗，能按本操課，做出確實的數據也算是一番功夫，可惜沒有新穎性。