

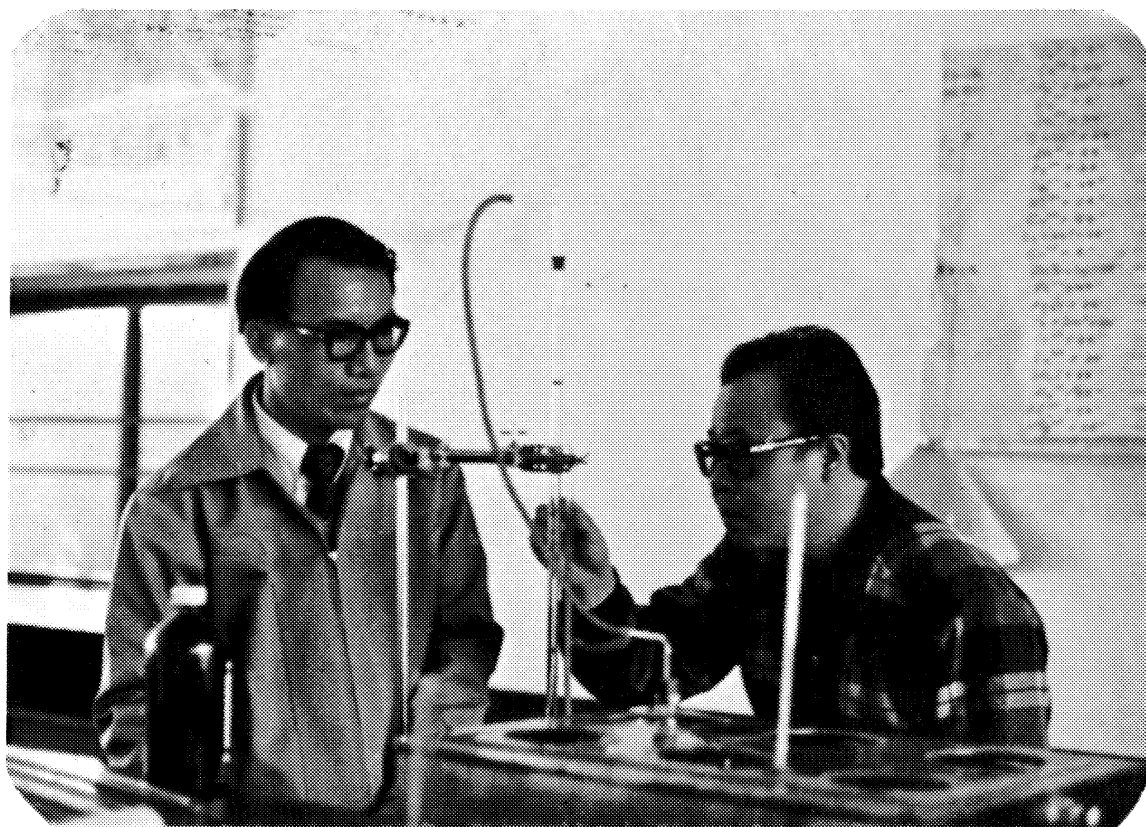
高中化學反應速率實驗之研究改進

— 為高中學生介紹一個示範實驗

高中教師組化學第一名

省立復興高級中學

作者：謝建德 程恕人



一、研究動機：為高中學生提供一個示範實驗

高中化學反應速率實驗是以秒錶反應 (clock reaction) 為例，即利用碘酸根離子 [IO_3^- (aq)] 和亞硫酸氫根離子 [HSO_3^- (aq)] 作用，以澱粉為指示劑測定碘分子 (I_2) 產生之快慢，以探求濃度和溫度二效應對反應速率之影響。這個實驗選擇澱粉作為靈敏指示劑，因其檢驗碘分子之濃度可低至 10^{-5} M ，但此實驗之缺點為僅能測定碘分子生成快慢，無法對碘分子之產量加以定量，亦即無法測定反應過程中單位時間內生成物的產

量如何？本實驗即針對其缺點設計出一套比較完整的實驗來明確說明反應速率和濃度及溫度的關係。

在本實驗裏我們尋找出一種高中學生很熟悉的化合物過氧化氫（ H_2O_2 ），利用它分解過程產生氧氣之速率 $\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{I}^- (\text{aq}) \text{ or } \text{MnO}_2 (\text{s})} \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \uparrow$ 並選擇二氧化錳和碘離子做為催化劑，使學生更透徹了解濃度和溫度因子對反應速率之影響。其次高中化學課本反應之速率這一章裏曾提到五氧化二氮（ N_2O_5 ）之分解反應為一次反應（First Order Reaction）但學生之實驗教材裏隻字未提並未加以實驗證明，本實驗中證實過氧化氫之分解反應為一次反應，使學生明瞭反應次數（Reaction Order）之觀念，並且由各種不同溫度之反應速率常數來推算過氧化氫在碘離子催化作用下之活化能。

二、研究目的：

利用滴定管中水的流速與水柱高低的關係為模式實驗來測定過氧化氫水溶液在二氧化錳及碘離子之催化作用下之反應速率和濃度因子及溫度因子之關係。

三、研究設備器材：

米達尺、滴定管、玻璃管、橡皮管、固定架、燒杯、恆溫槽、量筒、過氧化氫溶液（ H_2O_2 30%）、碘化鉀（ KI 1M）、溴化鉀（ KBr 1M）、氯化鉀（ KCl 1M）、二氧化錳（ MnO_2 ）、磁性攪拌器。

四、研究過程：

模式實驗：測定滴定管內液柱高度與時間之關係和水流速率之變化。

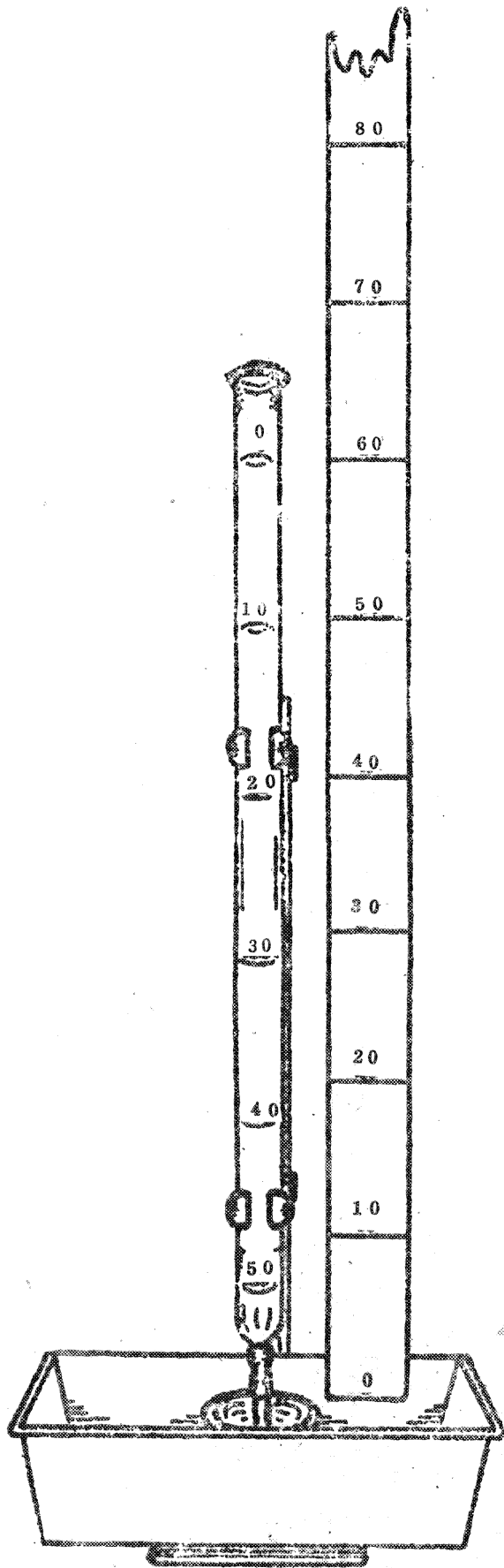
- 1 如圖(一)裝置取一 50 ml 滴定管，其下端接上約 2.5 cm 的橡皮管，在橡皮管下端接一細玻璃滴管，此滴管的口徑大小以能控制每 5 秒鐘內流出 1 ml 的水量為宜。
- 2 將此滴定管固定於支架上，下端浸於盛滿水的 50 ml 燒杯內，將燒杯另置放於一大塑膠盆中，調整滴管，使滴管頭剛好接觸到水面。

3. 將滴定管裝滿水至頂端，讓水由滴管尖端流出而燒杯內的水則滿溢而出；當滴定管內水面流經零點刻度時按動秒錶，開始記錄時間，繼續測量水面流經 1.0，10.0，11.0，20.0，30.0，31.0 諸點刻度的時間。
4. 以米達尺測量 50 ml 燒杯內水面至滴定管 0.01，0.5，10.0，10.5，20.0，20.5 等諸刻度的距離並記錄之。
5. 整理數據作圖。

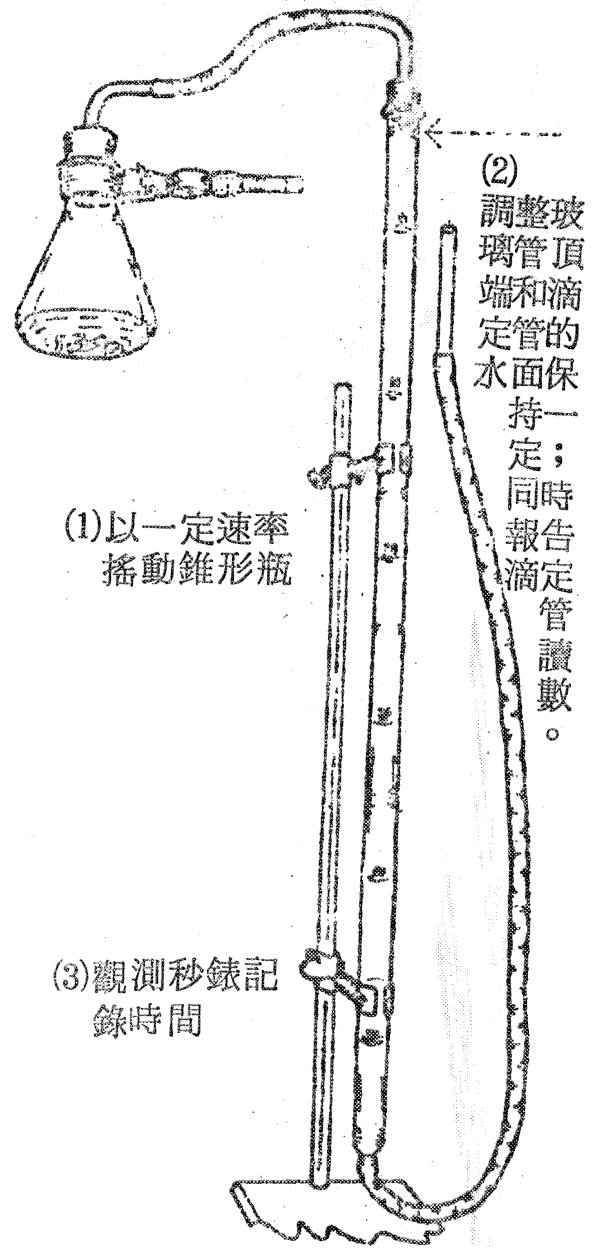
實驗裝置。(第三頁)

五、實驗過程：

1. 如圖(二)裝置取一 125 ml 錐形瓶，用 20 cm 的橡皮管連接在滴定管上，在滴定管下端另外接一長的橡皮管，此橡皮管另一端接一 10 cm 的玻璃管，在操作時使玻璃管能達到滴定管的頂端。
2. 實驗操作需三人合作其工作分配如下：
 - (1) 以一定之速率均勻搖盪錐形瓶。
 - (2) 調整玻璃管頂端和滴定管的水面使保持一致。
 - (3) 觀測秒錶，記錄滴定管中水面經過 0.0, 1.0, 10.0, 11.0, 20.0, 21.0, 30.0, 31.0 ………等刻度的時間。
3. 利用恆溫槽控制溫度，並如上法操作，分別測定出過氧化氫在 18℃，25℃，30℃，35℃，40℃，50℃，60℃ 等溫度下之分解速率。
4. 整理數據，作圖。
5. 實驗結果：



圖(一)模式實驗裝置



(1) 以一定速率
搖動錐形瓶

(3) 觀測秒錶記
錄時間

(2) 調整玻璃管頂
端和滴
定管的水
面保持一
定；同時
報告定管
讀數。

圖(二)本實驗裝置

實 驗 數 據				第 一 次 數 據 校 正			第 二 次 數 據 校 正			
滴 定 管 讀 數	時 間		測 量 高 度 (<i>cm</i>)	滴 定 管 讀 數	0 到 滴 管 讀 數 的 距 離 (<i>mm</i>)	時 間 (<i>秒</i>)	滴 定 管 讀 數	流 經 1ml 所 需 時 間 (<i>秒</i>)	流 速 (<i>ml/Sec</i>)	滴 定 管 讀 數 至 水 面 的 距 離 (<i>mm</i>)
	分	秒								
0.0	0	0	64.1	10.0	10.1	31.2	0.5	3.0	0.33	63.6
0.5	xxx	xxx	63.6							
1.0	0	3.0	xxx	20.0	19.8	66.0	10.5	3.4	0.29	53.7
10.0	0	31.2	54.2							
10.5	xxx	xxx	53.7	30.0	29.8	106.0	20.5	4.0	0.25	43.8
11.0	0	34.6	xxx							
20.0	1	6.0	44.3	40.0	39.6	155.2	30.5	4.9	0.20	33.8
20.5	xxx	xxx	43.8							
21.0	1	10.0	xxx	50.0	49.6	221.9	40.5	5.9	0.17	24.0
30.0	1	46.0	34.3							
30.5	xxx	xxx	33.8	49.5	7.0					15.0
31.0	1	50.9	xxx							
40.0	2	35.2	24.5							
40.5	xxx	xxx	24.0							
41.0	2	41.1	xxx							
49.0	3	34.0	xxx							
49.5	xxx	xxx	15.0							
50.0	3	41.9	14.5							

10 ml 2.7% $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 0.30\text{g MnO}_2(\text{s})$

實 驗 數 據			第 一 次 校 正 數 據			第 二 次 校 正 數 據		
滴 定 管 數 A	時 間 B		O_2 體 積 C (ml)	時 間 D (秒)	滴 定 管 數 E	產 生 1 ml O_2 所 需 F 時 (秒)	反 應 速 率 ml O_2 / 秒 G	H_2O_2 中 未 分 解 之 O_2 體 積 H (ml)
	分	秒						
0.0	0	0.0	0.0	0.0	0.5	1.3	0.77	91.5
1.0	0	1.3	10.0	15.4	10.5	1.4	0.71	81.5
10.0	0	15.4	20.0	34.1	20.5	1.4	0.71	71.5
11.0	0	16.8	30.0	58.1	30.5	1.7	0.59	61.5
20.0	0	34.1	40.0	93.2	40.5	1.8	0.56	51.5
21.0	0	35.4	50.0	164.0	49.5	2.1	0.48	41.5
30.0	0	58.3						
31.0	1	0.0						
40.0	1	33.0						
41.0	1	34.8						
49.0	2	32.3						
50.0	2	44.4						

(1) O_2 終體積 : 96.5 ml

(2) 大氣壓力 : 762 mm Hg

(3) 室 溫 : 18.8 °C

(4) 水蒸氣壓 : 16 mmHg

10 ml 1.7% $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 1 \text{ ml KI}(\text{aq}) (1\text{M})$

實 驗 數 據			第 一 次 校 正 數 據			第 二 次 校 正 數 據		
滴 定 管 數 A	時 間 B		O_2 體 積 C (ml)	時 間 D (秒)	滴 定 管 數 E	產 生 1 ml O_2 所 需 時 間 F (秒)	反 應 速 率 ml O_2 / 秒 G	H_2O_2 中 未 分 解 之 O_2 體 積 H (ml)
	分	秒						
0.0	0	0.0	0.0	0	0.5	21.5	0.047	55.5
1.0	0	21.5	10.0	195	10.5	26.9	0.037	45.5
10.0	3	15.1	20.0	452	20.5	32.2	0.031	35.5
11.0	3	42.0	30.0	782	30.5	44.9	0.022	25.5
20.0	7	32.2	40.0	1280	40.5	64.1	0.016	15.5
21.0	8	4.4	50.0	2250	49.5	153.7	0.007	6.5
30.0	13	2.2						
31.0	13	47.1						
40.0	21	20.0						
41.0	22	24.1						
49.0	35	24.3						
50.0	37	30.7						

(1) O_2 終體積 : 60.5 ml

(2) 大氣壓力 : 763 mmHg

(3) 室 溫 : 18 °C

(4) 水蒸氣壓 : 16 mmHg

10 ml 1.6% $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 1 \text{ ml KI}(\text{aq}) (1\text{M})$

實 驗 數 據			第 一 次 校 正 數 據			第 二 次 校 正 數 據		
滴 定 管 數 A	時 間 B		O_2 體 積 C (ml)	時 間 D (秒)	滴 定 管 數 E	產 生 1 ml O_2 所 需 時 間 F (秒)	反 應 速 率 ml O_2 / 秒 G	H_2O_2 中 未 分 解 之 O_2 體 積 H (ml)
	分	秒						
0.0	0	0	0.0	0	0.5	15.6	0.064	51.0
1.0	0	15.6	10.0	169.0	10.5	20.8	0.048	41.0
10.0	2	49.0	20.0	417.2	20.5	26.2	0.038	31.0
11.0	3	9.8	30.0	727.0	30.5	44.2	0.023	21.0
20.0	6	31.0	40.0	1370.2	40.5	101.0	0.010	11.0
21.0	6	57.2	50.0		49.5			
30.0	12	7.0						
31.0	12	51.2						
40.0	22	50.2						
41.0	24	31.2						
49.0								
50.0								

- (1) O_2 終體積：56.8 ml
- (2) 大氣壓力：762 mmHg
- (3) 恆溫槽溫度：25 °C
- (4) 水蒸氣壓：24 mmHg

10 ml 1.5% $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 1 \text{ ml KI}(\text{aq}) (1\text{M})$

實 驗 數 據			第 一 次 校 正 數 據			第 二 次 校 正 數 據		
滴 定 管 讀 數 A	時 間 B		O_2 體 積 C (ml)	時 間 D (秒)	滴 定 管 讀 數 E	產 生 1 ml O_2 所 需 時 間 F (秒)	反 應 速 率 ml O_2 / 秒 G	H_2O_2 中 未 分 解 之 O_2 體 積 H (ml)
	分	秒						
0.0	0	0	0.0	0	0.5	6	0.17	51
1.0	0	6	10.0	91	10.5	8	0.13	41
10.0	1	31	20.0	218	20.5	11.2	0.09	31
11.0	1	39	30.0	340	30.5	20.8	0.05	21
20.0	3	8	40.0	672	40.5	44.2	0.02	11
21.0	3	19.2	50.0	/	49.5	/	/	/
30.0	5	40						
31.0	6	0.8						
40.0	11	12.2						
41.0	11	56						
49.0	/	/						
50.0	/	/						

(1) O_2 終體積 : 57.0 ml

(2) 大氣壓力 : 762 mmHg

(3) 恆溫槽溫度 : 30 °C

(4) 水蒸氣壓 : 32 mmHg

10 ml 1.4 % $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 1 \text{ ml KI}(\text{aq}) (1\text{M})$

實 驗 數 據			第 一 次 校 正 數 據			第 二 次 校 正 數 據		
滴 定 管 數 A	時 間 B		O_2 體 積 C (ml)	時 間 D (秒)	滴 定 管 數 E	產 生 1 ml O_2 所 需 F 時 (秒)	反 應 速 率 G ml O_2 / 秒	H_2O_2 中 未 分 解 之 O_2 體 積 H (ml)
	分	秒						
0.0	0	0	0.0	0	0.5	2.6	0.385	51
1.0	0	2.6	10.0	35	10.5	3.3	0.303	41
10.0	0	35	20.0	79	20.5	4.8	0.208	31
11.0	0	38.3	30.0	145	30.5	6.0	0.167	21
20.0	1	19	40.0	251	40.5	10.8	0.093	11
21.0	1	22.8	50.0	920	49.5	195.8	0.005	2
30.0	2	25						
31.0	2	31						
40.0	4	11						
41.0	4	21.8						
49.0	12	25						
50.0	15	20.8						

(1) O_2 終體積 : 56.5 ml

(2) 大氣壓力 : 763 mmHg

(3) 恆溫槽溫度 : 40 °C

(4) 水蒸氣壓 : 55 mmHg

10 ml 1.3% $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 1 \text{ ml KI}(\text{aq}) (1 \text{ M})$

實驗數據			第一次校正數據			第二次校正數據		
滴 定 管 數 A	時 間 B		O_2 體 積 C (ml)	時 間 D (秒)	滴 定 管 數 E	產 生 1 ml O_2 所 需 時 間 F (秒)	反 應 速 率 ml O_2 /秒 G	H_2O_2 中未分 解之 O_2 體積 H (ml)
	分	秒						
0.0	0	0	0.0	0	0.5	1.5	0.667	51
1.0	0	1.5	10.0	27	10.5	2.0	0.500	41
10.0	0	27	20.0	60	20.5	2.5	0.400	31
11.0	0	29.5	30.0	106	30.5	3.8	0.263	21
20.0	1	0.0	40.0	202	40.5	7.2	0.139	11
21.0	1	2.5	50.0	848	49.5	129	0.007	2
30.0	1	46						
31.0	1	49.8						
40.0	3	22						
41.0	3	29.2						
49.0	11	59.4						
50.0	14	8.4						

(1) O_2 終體積：57.1 ml

(2) 大氣壓力：763 mmHg

(3) 恆溫槽溫度：50 °C

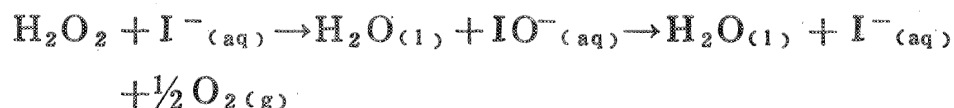
(4) 水蒸氣壓：92 mmHg

六、實驗結果：

絕對溫度(°K)	反應速率常數(sec ⁻¹)	LogK	1/T
291	8.08 × 10 ⁻⁴	- 3.09419	0.0034364
298	1.35 × 10 ⁻³	- 2.86967	0.0033557
303	4.20 × 10 ⁻³	- 2.37675	0.0033003
313	7.68 × 10 ⁻³	- 2.11646	0.0031948
323	1.33 × 10 ⁻²	- 1.87615	0.0030959

七、討論：

1. 本實驗滴定管內的水中所含的氧氣應使其達到飽和狀態，以避免實驗過程中H₂O₂分解所產生的氧氣溶入水中，增加實驗誤差。
2. 實驗操作中，搖動錐形瓶的目的在於將H₂O₂分解所生成的氧氣儘速趕離溶液以免氧氣溶入H₂O₂溶液中。
3. 在圖B—2中有二點，其偏差較大主要原因可能是MnO₂為固態，因此H₂O₂之分解反應屬於非均勻反應(Heterogeneous Reaction)，接觸不均勻所致；另一原因則為催化速率太快，時距差較小導致實驗誤差增大。
4. 過氧化氫水溶液在碘離子催化作用之反應機構可推測如下：



我們在H₂O₂溶液分解反應完成後曾作過I⁻_(aq)的滴定實驗，發現I⁻_(aq)在實驗誤差許可範圍內沒有改變。

5. 假如溫度範圍不太大，則反應速率常數和溫度的關係可以由Arrhenius的式子來表示K = Ae^{-Ea/RT}。

A是一個Pre-exponential Factor，Ea代表活化能。A與K的單位均為sec⁻¹因此得知A與反應物的本性及其碰撞頻率有關。

6. 一次反應可用 $-\frac{d[A]}{dt} = K[A]$ 表示，積分可導出 $\ln A = -Kt$ 則以 $\ln A$ 對 t 作圖所得斜率為 $-K$ ，如此求得的反應速率常數誤差較小，當可減少活化能 E_a 的誤差。
7. 本實驗的操作過程雖然簡單，但要作到熟練必須經過一段時間訓練，尤其操作的人員必須密切合作配合才能作出理想的結果。
8. 在尋求過氧化氫水溶液分解反應所使用的催化劑我們發現 $I^-_{(aq)}$ 離子的催化效果最佳，因 $Cl^-_{(aq)}$ 離子及 $Br^-_{(aq)}$ 離子的催化速率太慢不適合於作本實驗的催化劑。

八、結 論：

1. 由模式實驗所作出的曲線圖 A—1，A—2 很明顯的可以看出 R （水的流速）和 A （水柱的高低）成直線關係，亦即 $R=KA$ 。
2. 由圖 B—1，B—2 顯示出 H_2O_2 水溶液在 $MnO_2(s)$ 的催化作用下，其分解反應為一次反應（First Order Reaction）。
3. 由圖 C—1，C—2 ~ G—1，G—2 所得的曲線均和模式實驗曲線圖 A—1，A—2 相似，證明 H_2O_2 水溶液在 $I^-_{(aq)}$ 催化作用下為一次反應。
4. 由阿累尼士（Arrhenius）所提出的式子 $Ae^{-E_a/RT}$ 取其對數 $\text{Log}K = \frac{-E_a}{2.303 RT} + B$ ，在圖 H 中以 $\text{Log}K$ 對 $1/T$ 作圖得到直線，其斜率 $\tan\theta = -3577$ ，得知 $E_a = 16.4$ 仟卡/莫耳，表示 $\text{Log}K$ 與 $1/T$ 成正比，這活化能是 H_2O_2 水溶液在 $I^-_{(aq)}$ 催化作用下之活化能，因此可說明溫度效應中實驗結果與理論相符合。
5. 影響反應速率的因子有反應物的本性，濃度效應，溫度效應及催化劑的作用，現今高中化學實驗教本僅提到濃度和溫度會影響反應速率的定性過程，學生們不易由此實驗中得到明確的觀念，作者有鑒於此，特選擇過氧化氫水溶液在 $MnO_2(s)$ 及

$I^- (aq)$ 不同催化劑之作用下以模式實驗來印證濃度效應的一次反應，又由不同溫度的實驗中求得 $\text{Log}K$ 與 $1/T$ 成正比亦即反應速率常數 K 和絕對溫度成指數關係。

6. 本實驗設計經本校實際採用為學生實驗教材所需時間為三小時，經與原有實驗教材比較有如下優點：

(1) 可使學生明確獲得反應速率的行為目標。

(2) 可使學生明瞭一次反應，反應速率與濃度及溫度間的關係；以往學生只知道在常溫時溫度每升高 10°C ，反應速率約增加一倍，這是一個很籠統的觀念，做過本實驗後學生知道 $R = KA$ ，以及 $\text{Log}K$ 與 $1/T$ 成正比的關係。

7. 我們希望能進一步再設計一套實驗教材，來說明二次反應反應速率與濃度、溫度間的關係，並比較各種催化劑下的反應活化能大小。

九、參考資料：

1. 高中化學課本（自然組）第九章化學反應速率，東華書局，陳朝棟、王澄霞，P249 ~ P250。
2. 高中化學實驗（自然組）實驗十七反應速率，王澄霞、陳朝棟，P63 — P65。
3. 理論化學，國立編譯館，潘貫，P224 ~ P276。
4. 化學基本原理，台灣商務印書館，朱樹恭譯，P535 ~ P554。
5. 化學平衡與反應速率，徐氏基金會，湯元吉，主編P40 ~ P42。
6. 物理化學實驗學，正中書局，曹簡禹、黃加定，P259 ~ P264。
7. University Chemistry Bruce H. Mahan P331 ~ P335.
8. College Chemistry Linus Pauling.
9. Chemistry A Conceptual Approach Mortimer.
10. Chemistry in the Laboratory Jay E. Taylor & John R. Demuth.
11. Handbook of Chemistry & Physics 56 th Edition 1976.
12. Physical Chemistry Daniels & Alberty P341 ~ P343.

評語：實驗設計正確，而簡便，富有教學價值，可改進計算工作，使學生除操作外，亦可複習理論。