

# 順丁烯二酸轉換為反丁烯二酸之 化學動力學研究

高中組化學科第三名

嘉義高中

作者：蘇泓洸、蔡坤佑、黃維迪、何國維  
指導教師：吳聰建、陳宏昌

## 一、研究動機

順丁烯二酸在強酸之催化下轉換為反丁烯二酸之反應過程中，若能測定出其單位時間之轉換率，便可從事該反應之化學動力學研究。由於我們發現鐵離子可使反丁烯二酸完全沈澱，但對順丁烯二酸則否，故引發我們對本研究之興趣。

## 二、研究目的

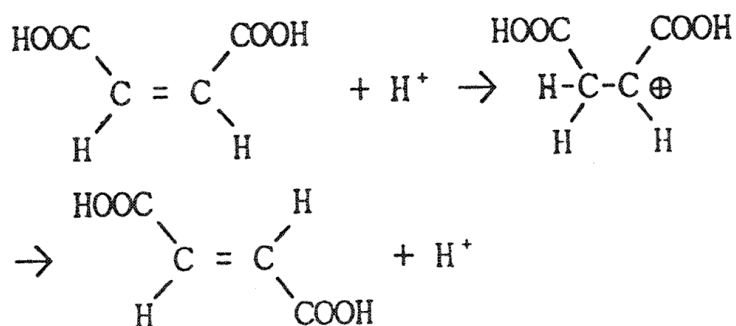
以較簡單的實驗方法，精確而有效率地求得順丁烯二酸轉換為反丁烯二酸之轉換率。更進一步由轉換率來探討該反應之化學動力學之相關問題。

## 三、研究器材及藥品

光電比色計，恆溫槽，電子天平，燒杯，量筒，溫度計，玻棒，濾紙漏斗，量瓶，順丁烯二酸，反丁烯二酸，鹽酸，氫氧化鈉，酚酞，硫酸銨鐵( $\text{Fe}_2(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ )

## 四、研究方法

順丁烯二酸轉換為反丁烯二酸之反應機構如下：



由於其速率決定步驟在第一步，故其速率式  $\frac{-d[A]}{dt} = k[A][\text{H}^+]$  (A：順丁烯

二酸)，又因為在反應過程 $[H^+]$ 一定，故 $\frac{-d[A]}{dt} = k' [A]$  ( $k' = k [H^+]$ )

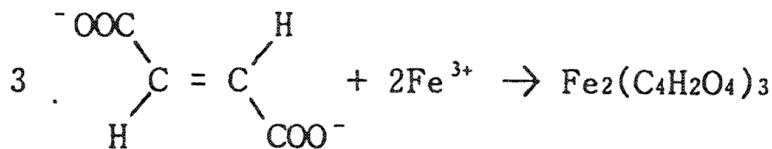
$$-\int_{[A]_0}^{[A]_f} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t k' dt \Rightarrow \ln \frac{[A]_0}{[A]_f} = k' t \quad \dots\dots\dots ①$$

由上式得知，由於 $[A]_0$ 為已知值，所以在某反應時間下，若可求得 $[A]_f$ （順丁烯二酸之剩餘濃度），便可求得 $k'$ 而進一步得 $k$  ( $k = \frac{k'}{[H^+]}$ )。

$$\text{又 } k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \dots\dots\dots ②$$

由上式得知，若求得不同溫度下之 $k$ 值，並以 $\ln k$ 為Y軸， $\frac{1}{T}$ 為x軸作圖，其斜率便為 $\frac{-E_a}{R}$ ，因此可求得該化學反應之活化能。

本研究利用鐵離子對反丁烯二酸之選擇性沈澱(不與順丁烯二酸沈澱)來求得單位時間之轉換率。其反應如下：



由上式得知，若 $[\text{Fe}^{3+}]$ 與 $[A]_0$ （順丁烯二酸初濃度）之比為2：3，當所有順丁烯二酸轉換為反丁烯二酸時，若加入 $\text{Fe}^{3+}$ ，則所有 $\text{Fe}^{3+}$ 將與反丁烯二酸沈澱。亦即當加入之 $[\text{Fe}^{3+}] : [A]_0 = 2 : 3$ 時， $[\text{Fe}^{3+}]$ 之變化率便等於 $[A]$ 之變化率。

本研究在定溫下使順丁烯二酸在鹽酸之催化下反應，在反應一段時間後，加入過量的氫氧化鈉使反應終止，再加鹽酸中和過量的氫氧化鈉。然後加入 $\text{Fe}^{3+}$ 使部分 $\text{Fe}^{3+}$ 與轉換出之反丁烯二酸完全沈澱，若轉換之反丁烯二酸愈多則殘餘於溶液中之 $\text{Fe}^{3+}$ 愈少，由於 $\text{Fe}^{3+}$ 具有顏色，故利用光電比色計便可知溶液中 $\text{Fe}^{3+}$ 之殘餘量。如果加入 $[\text{Fe}^{3+}] : [A]_0 = 2 : 3$ 則 $\text{Fe}^{3+}$ 之殘餘量便為A之殘餘量。

$$\text{即 } \frac{[A]_f}{[A]_0} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_f}{[\text{Fe}^{3+}]_0} = \frac{a_f}{a_0} \quad (\text{a: 溶液之吸收度})$$

$$\text{因此 } \ln \frac{[A]_0}{[A]_f} = k' t \text{ 可改寫由 } \ln \frac{a_0}{a_f} = k' t \quad \dots\dots\dots ③$$

綜合言之，本研究使反應進行至某一時間時，加鹼使反應終止，再加 $\text{Fe}^{3+}$ 使反丁烯二酸沈澱，由未反應時及反應終止時之吸收度比再由方程式③求得該溫度下之速率常數 $k$ 值，進一步求得不同溫度下之 $k$ 值。再利用方程式②求得該反應之活化能。

本研究由於 $\text{Fe}^{3+}$ 對反丁烯二酸之選擇性沈澱，且本身有顏色，不但可精確而有效率地（免去過濾、烘乾）求得順丁烯二酸之轉換率，且可進一步求得該反應之活化能。

## 五、實驗步驟

### (一)反丁烯二酸鐵溶解度之測定

1. 稱取0.290克反丁烯二酸加20mL蒸餾水及2滴酚酞，慢慢加入6M  $\leftarrow\text{NaOH}$ 使酚酞恰成紅色，再回滴一滴濃鹽酸。
2. 稱取硫酸銨鐵 $(\text{Fe}_2(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O})$ 0.803克溶於10mL水中，並加入步驟1之溶液，紅棕色反丁烯二酸鐵馬上沈澱而出。
3. 將步驟2之溶液過濾，並以 $0^\circ\text{C}$ 之冷水沖洗沈澱數次，將沈澱放入 $80^\circ\text{C}$ 之烘箱烘乾。
4. 將步驟3之乾燥沈澱加入300mL水，並充分攪拌，使呈飽和溶液，過濾後量取溶液 200mL倒入預先稱重之燒杯中，並放入 $90^\circ\text{C}$ 之烘箱烘乾，燒杯增加之重量即200mL溶液中反丁烯二酸鐵的重量。

### (二)不同溫度下順丁烯二酸轉換率之測定

1. 量取30mL 6M  $\text{HCl}$ 加入燒杯中，加入2滴酚酞並加入0.290克順丁烯二酸，並馬上加入31mL 6M  $\text{NaOH}$ ，此時酚酞呈紅色，慢慢回滴濃鹽酸，使溶液恰由紅色變無色，並加入0.803克硫酸銨鐵。加水至溶液100mL，以光電比色計測溶液吸收度。(波長： $520\text{nm}$ )。
2. 量取30mL 6M  $\text{HCl}$ 加入燒杯中，加入2滴酚酞並放入 $40^\circ\text{C}$ 之恆溫槽，當溶液達 $40^\circ\text{C}$ 時，加入0.290克順丁烯二酸並開始計時，當反應時間為100分鐘時，加入31mL 6M  $\text{NaOH}$ 再慢慢回滴濃鹽酸使溶液恰由紅色至無色為止。當溫度降回室溫時，加入硫酸銨鐵溶液(0.803克溶於10mL水)，過濾沈澱，並以 $0^\circ\text{C}$ 冷水洗滌沈澱數次。將濾液加水至100mL，測濾液之吸收度。重覆上述步驟三次。
3. 同步驟2，但溫度為 $50^\circ\text{C}$ ，反應時間為30分鐘。
4. 同步驟2，但溫度為 $60^\circ\text{C}$ ，反應時間為15分鐘。
5. 同步驟2，但溫度為 $70^\circ\text{C}$ ，反應時間為5分鐘。

## 六、研究結果

### (一)反丁烯二酸鐵溶解度之測定

20°C 200mL飽和反丁烯二酸鐵溶液烘乾後燒杯增重0.008克，即所溶解之反丁烯二酸鐵。故20°C下反丁烯二酸鐵對水溶解度為4mg/100g水。

### (二)不同溫度下順丁烯二酸轉換率之測定

#### 1.室溫下，反應時間=0分鐘

實驗次數	1	2	3	4	平均值
吸收度	0.596	0.603	0.606	0.594	0.600

所得吸收度之平均值0.600即為  $a_0$ 。

#### 2.40°C下，反應時間=100分鐘

實驗次數	1	2	3	4	平均值
吸收度	0.516	0.521	0.522	0.513	0.518

#### 3.50°C下，反應時間=30分鐘

實驗次數	1	2	3	4	平均值
吸收度	0.509	0.508	0.515	0.516	0.512

#### 4.60°C下，反應時間=15分鐘

實驗次數	1	2	3	4	平均值
吸收度	0.446	0.442	0.443	0.449	0.445

#### 5.70°C下，反應時間=5分鐘

實驗次數	1	2	3	4	平均值
吸收度	0.431	0.420	0.421	0.429	0.425

## 6. 不同溫度下之速率常數k

$$\text{由研究方法中之③式 } \ln \frac{[A]_0}{[A]_f} = \ln \frac{a_0}{a_f} = k' t$$

$$\text{以 } 40^\circ\text{C} \text{ 反應時間 } 100 \text{ 分鐘 爲例 代入 得 } \ln \frac{0.600}{0.518} = k' \times 100$$

$$k' = 1.47 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ 又 } k' = k[H^+] \quad ([H^+] = 6M)$$

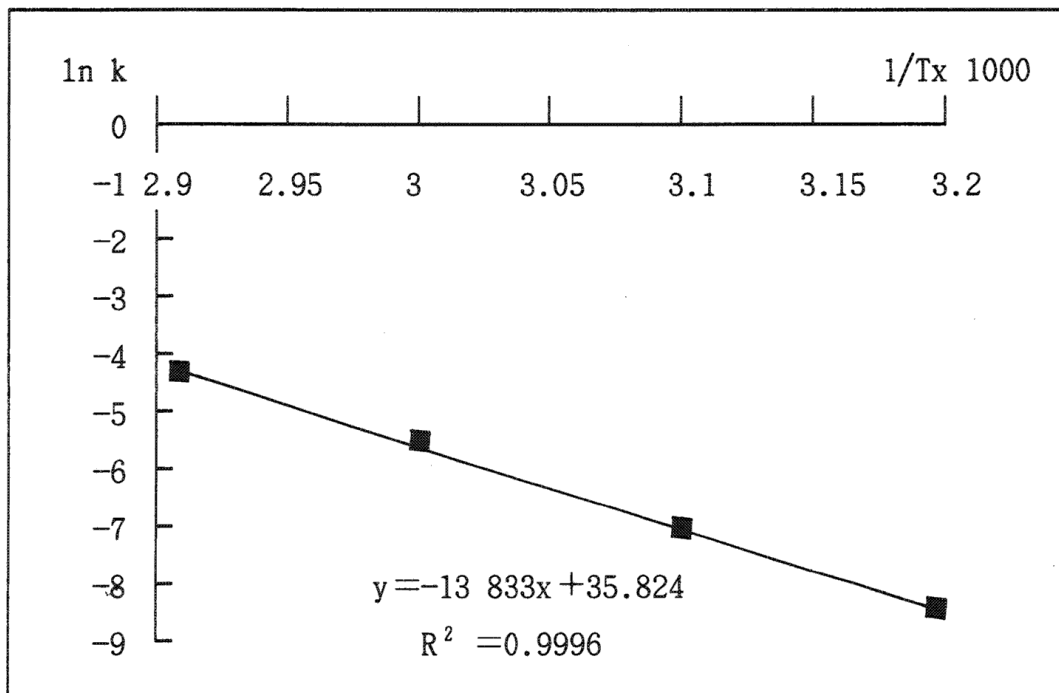
$$\text{故 } 40^\circ\text{C} \text{ 時之 } k = 2.45 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

同理可得  $50^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$ 、 $70^\circ\text{C}$  之  $k$  值。

不同溫度下之  $k$  值如下表：

溫度 (K)	313.15	323.15	333.15	343.15
$k(\text{M}^{-1} \text{min}^{-1})$	$2.45 \times 10^{-4}$	$8.81 \times 10^{-4}$	$3.32 \times 10^{-3}$	$1.15 \times 10^{-2}$

以溫度倒數爲x軸， $\ln k$  爲Y軸作圖如下：



$$-E_a/R = -13833 \quad E_a = 8.314 \times 13833 = 115000 \text{ J/mole} = 115 \text{ KJ/mole}$$

## 七、討 論

1. 由實驗結果  $\frac{1}{T}$  對  $\ln k$  所作之圖形，其線性相關係數 0.9996 看來，本實驗方法

之設計，有良好之精確性。

2. 在高中化學第六章中提到，一般化學反應在接近室溫時，每增加 $10^{\circ}\text{C}$ ，反應速率增加為2倍，而由本研究之溫度與速率常數關係表中看出，本研究之化學反應溫度每升高 $10^{\circ}\text{C}$ ，反應速率約增加為3.6倍。從Arrhenius equation 得知，其實化學課本中所提到溫度增加 $10^{\circ}\text{C}$ ，反應速率加倍，必須在該反應之活化能在 $50\text{kJ}/\text{mole}$ 左右才可成立。本研究之化學反應其活化能為 $115\text{kJ}/\text{mole}$ 當然不符合課本所預測者。
3. 本研究光電比色計之波長選擇，並非選擇最大吸收波長。原因在於依藥品之用量若選擇最大吸收波長( $450\text{nm}$ 左右)則吸收度太大，反而不能符合Beer's Law，故決定選擇 $520\text{nm}$ 之光源。
4. 本研究較創新之處，在於當順丁烯二酸在鹽酸催化下轉換為反丁烯二酸的過程中，加入氫氧化鈉使溶液中之順，反丁烯二酸均成為鈉鹽而終止反應。再加入鐵離子使轉換出之反丁烯二酸完全與之反應產生反丁烯二酸鐵之難溶鹽。由於反丁烯二酸與鐵離子之作用莫耳數比3:2，所以當加入的鐵離子莫耳數為反應前順丁烯二酸莫耳數之 $\frac{2}{3}$ 倍時，則鐵離子之沈澱率即為順丁烯二酸轉換成反丁烯二酸之轉換率。由於鐵離子具有顏色，所以加入鐵離子後，測量濾液之吸收度，便可知鐵離子之沈澱率。以 $40^{\circ}\text{C}$ 反應100分鐘為例：反應前使用 $0.290\text{g}$ 順丁烯二酸(相當於 $2.5 \times 10^{-3}\text{mole}$ ) 反應至100分鐘時，加入氫氧化鈉終止反應，並加 $0.803\text{g}$ 硫酸銨鐵(相當於 $\frac{2}{3} \times 2.5 \times 10^{-3}\text{mole Fe}^{3+}$ )，其濾液之吸收度 $0.518\%$ ，又 $t=0$ 時吸收度 $0.600$ ，故知溶液中鐵離子之剩餘率為 $\frac{0.518}{0.600} \times 100\% = 86.3\%$ ，沈澱率為 $100 - 86.3 = 13.7\%$ 即為順丁烯二酸之轉換率。亦即 $40^{\circ}\text{C}$ 恆溫下，當順丁烯二酸在 $6\text{M}$ 鹽酸中反應100分鐘後，有 $13.7\%$ 轉換為反丁烯二酸。
5. 實驗課本乃利用產生之反丁烯二酸難溶於水之特性，將轉換出的反丁烯二酸過濾、烘乾，稱重以求得轉換率，由於烘乾相當費時，故實際上無法在二節實驗課中完成實驗。本研究由於免去烘乾步驟，故實驗所需之時間節省了許多。
6. 本研究原有另一構想，就是測得不同溫度下順丁烯二酸轉換為反丁烯二酸之

反應平衡常數，並依 $K = A \cdot e^{\frac{-\Delta H}{RT}}$ 求得該反應之反應熱 $\Delta H$ 。但本研究發現，無

論在那一溫度下，若反應時間夠長，順丁烯二酸可完全轉換為反丁烯二酸。足見此反應可能為一不可逆反應。概因反丁烯二酸之立體效應使H<sup>+</sup>無法靠近碳—碳兀鍵之故。當然若反應可逆，由本研究之結果可知其平衡常數極大。

7. 反丁烯二酸鐵呈紅棕色，20°C對水溶解度極小4mg/100ml水，換算為K<sub>sp</sub>相當於  $6.5 \times 10^{-20}$ ，故反丁烯二酸與鐵離子之沈澱反應可視為完全反應。
8. 由於順丁烯二酸轉換為反丁烯二酸之能量障礙主要在於打斷碳—碳兀鍵，故反應之活化能可視為順丁烯二酸中之碳—碳兀鍵鍵能。依研究結果其值為115KJ/mole相差不少。原因在於順丁烯二酸碳—碳兀鍵之兩端均接有拉電子基COOH，故使碳—碳兀鍵鍵能大為降低。
9. 本研究pH值之控制極為重要，因為若pH值太高，則加入鐵離子後將產生Fe(OH)<sub>3</sub>沈澱。故本實驗加入酚酞為指示劑，當加入氫氧化鈉後酚酞呈紅色，再回滴鹽酸使溶液恰成無色。再加入鐵離子便可避免Fe(OH)<sub>3</sub>之發生而產生誤差。
10. 反應時間之選擇，理論上選擇任何時間，所得結果均相同，但因為反應時間太長，則鹽酸濃度將減小而無法維持一定。故本研究在反應至轉換率達15%左右即終止反應，以保持鹽酸濃度一定。

## 八、結 論

本研究利用鐵離子對反丁烯二酸之選擇性沈澱，精確地測出順丁烯二酸轉換為反丁烯二酸之轉換率。並進一步測得該反應之活化能為115KJ/mole。

## 九、參考資料

1. 高級中學化學實驗手冊。台北市，國立編譯館，民國八十五年，5~10頁。
2. The Merck Index台北市，南山堂出版社，民國七十三年，612頁，813~814頁。
3. Theodore L. Brown & H. Eugene Lemay, JR. CHEMISTRY The CENTRAL SCIENCE. 242, 489~498 (1988)。

## 評 語

此動力學研究觸類旁通，利用沈澱的現象發展了一個測量化學反應速率的嶄新方法，在思考過程中以細密的推導，完整的考慮設計一套實驗方法，使用目前都已具備的程序，給予巧妙的組合完成一套可以應用在教學及研究上的實驗方法。發現利用鐵離子可以分辨順反丁烯二酸二種物質。可以說是一個比較特別的發現，藉此

發現同時考量停止化學反應的方法及維持溶液的正確pH值而完整的執行動力學的研究的實驗。