

中華民國 第 50 屆中小學科學展覽會
作品說明書

高中組 化學科

第三名

最佳創意獎

040211

碘鐘反應的電場動力學

學校名稱：國立臺灣師範大學附屬高級中學

作者： 高二 范綱晉 高二 王鎮珪 高二 陳禮文 高二 黃俊穎	指導老師： 邱美玲
---	--------------

關鍵詞：電場、碘鐘反應、活化能

摘要

影響反應速率的變因甚多，有反應物本質、濃度與接觸面積、反應時溫度、催化劑等，有的影響大、有的影響小，本研究中我們選擇電場作為主要觀察變因。因為碘鐘反應是好的化學動力論的觀察對象，在時間的測量上較為精確且顏色改變明顯易辨認反應終點，經由實驗，我們得到電場大小對反應活化能的影響趨勢，以及其他在反應上的特性。

壹、研究動機

自從國中開始，教科書裡不斷提到溫度、反應物濃度、催化劑會影響化學反應速率，難道沒有其他更深入可探討的因素嗎？在尋查資料的過程中，我們的學長姊們曾針對磁場效應進行反應速率相關的研究，然而可能是儀器精密度不夠，抑或本質使然，實驗結果不大理想，縱使有些微小變化，也只能得出基本的定性關係。我們此次以電場這變因來探討與反應速率的相關性，是因為在化學動力論裡頭，溫度、活化能、催化劑都互有關係，在偶然的際會下，我們發現高中化學教材有關化學動力論的章節提到一種易觀察反應速率的實驗——碘鐘反應，由此，我們希望能藉由這優點得到電場會如何影響整個反應的進行，並設法導出數學定量關係式。

貳、研究目的

一、理論

(一) 在化學動力論中，與反應速率有關的一方程式：

$$\text{阿瑞尼士方程式} \quad k=A \exp(-E_a/RT)$$

k 為速率常數，即反應速率與各反應物濃度取特定次幕後乘積比值

E_a 為反應活化能 J

R 為理想氣體常數 $8.314472 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

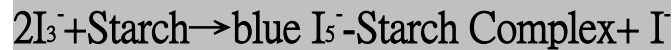
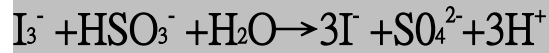
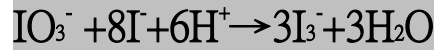
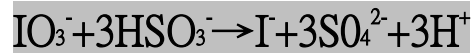
T 為反應進行時之溫度 K

A 為頻率因子

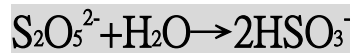
由公式得知可藉催化劑降低活化能或提高溫度來增加反應速率，我們將以此為基礎設計實驗以利討論。

(二) 碘鐘反應

反應機構



其中 HSO_3^- 可由焦亞硫酸鈉與水反應而得(空氣中的 NaHSO_3 不穩定)。



二、目的

- (一) 證明電場與反應速率有相關性。
- (二) 由不同電場下所得之反應活化能，探討電場對反應速率的影響，進而求出電場與活化能之對應關係。
- (三) 求出碘鐘反應變色過程所需時間與電場的關聯性。
- (四) 試驗電場、反應活化能關係式的正確性

參、研究設備及器材

一、器材

(一) 容器

1. 量筒	50ml	一個
2. 燒杯	500ml	兩個
	400ml	六個
	1000ml	兩個
3. 三角鐵架	12cm 高	六個
	25cm 高	一個
4. 水浴槽		一個
5. 容量瓶	50ml	兩個
	250ml	四個
	500ml	一個
	1000ml	兩個

(二) 其他

1. Microsoft Excel 計算軟體
2. 兩塊平整鐵板
3. 木板架兩塊
4. e/m 電流供應器(可提供 100V、200V 直流電)
5. 普通電流供應器(最高可提供 30V 直流電)
6. 鱷魚夾兩條
7. 秤量紙
8. 電子秤
9. 電熱攪拌器
10. 冰塊
11. 水銀溫度計
12. 攪拌磁棒
13. 碼表
14. 藥勺

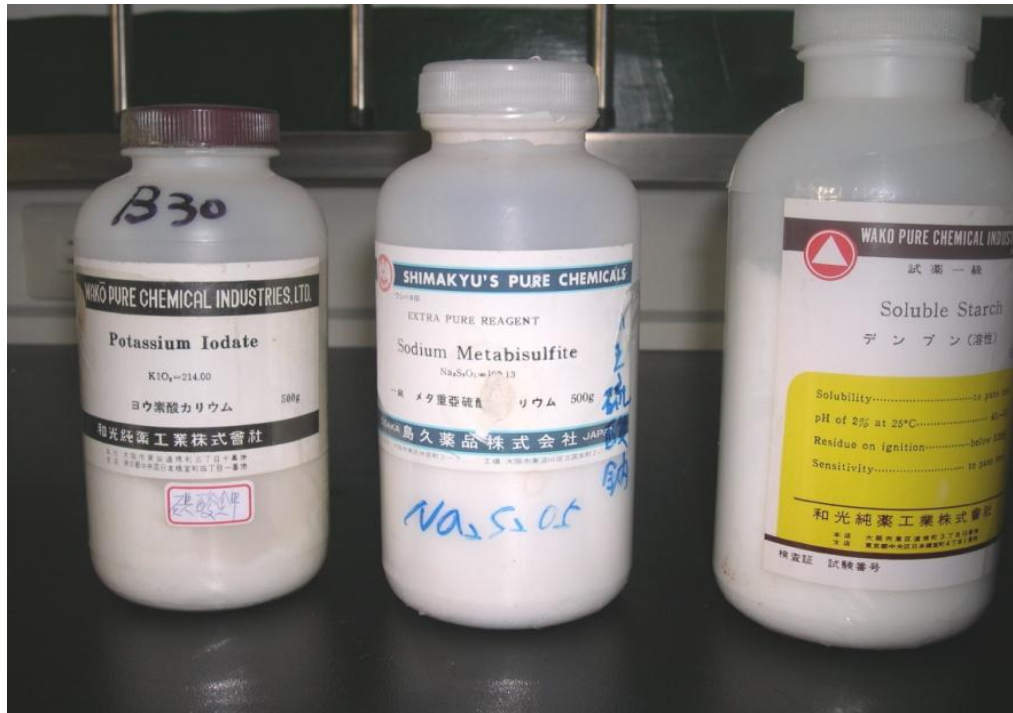
二、藥品

(一) 碘鐘反應

1. 碘酸鉀(KIO_3)
2. 焦亞硫酸鈉($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$)
3. 澱粉(Starch)
4. 蒸餾水(H_2O)



e/m 電源供應器

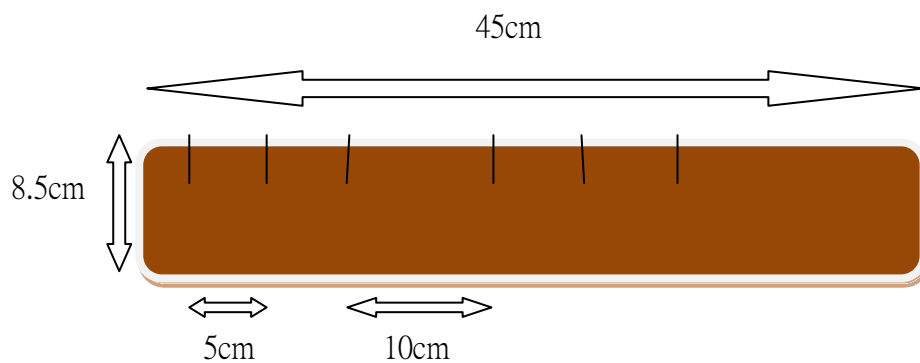


碘酸鉀、焦亞硫酸鈉、澱粉

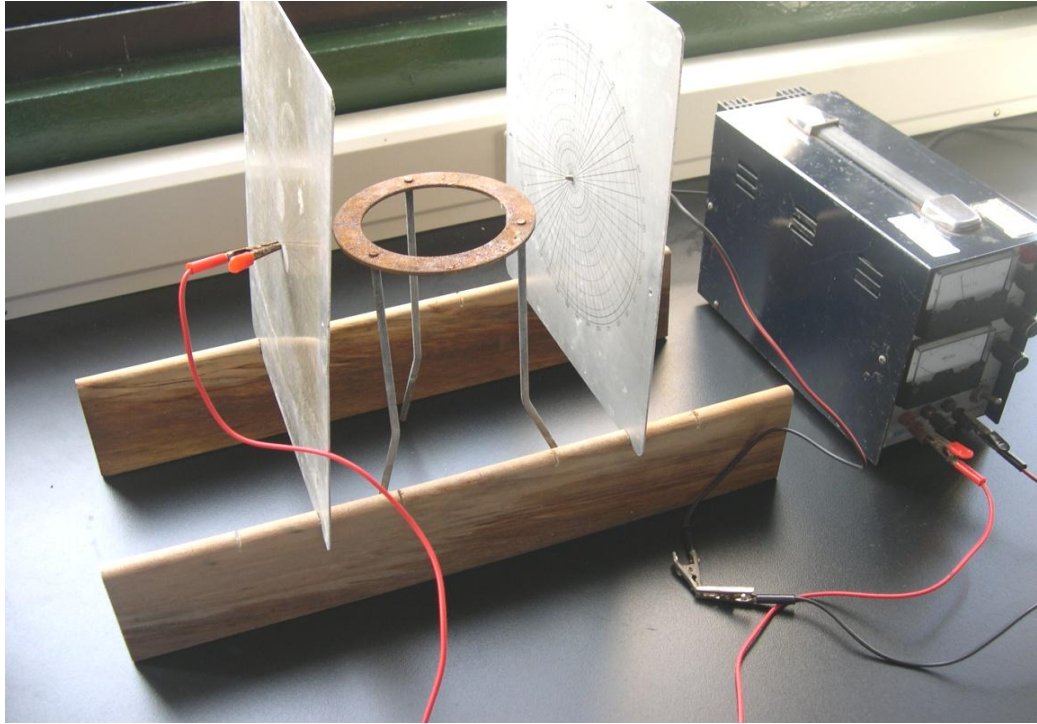
肆、研究過程或方法

一、架設電場

將兩塊平整鐵板平行嵌入已刻好凹痕的兩塊條型木板(可控制兩鐵板間距離，兩凹槽之間間隔 5 公分)，並以鱷魚夾連接鐵板與電流供應器，最後在兩板間置入 25 公分高的三角鐵架，以供反應容器之固定(此為 400 毫升的燒杯，其大小剛好可卡在三角鐵架上，杯直徑 8.5 公分)。



木板示意圖



裝置完成圖

二、電場計算

由於兩點間的電位差相當於電場作功造成的，故電場大小的測量只須將平行板間電位差除以其垂直距離，而此垂直距離我們將它固定，由電流供應器改變電壓，電場也會因此而改變。

$$V = -\vec{E} \cdot \vec{d}$$

由此可知，只要在固定的距離下，我們只需探討電位差與反應速率的關係。(此次我們控制兩鐵板間距為 20 公分)

三、實驗步驟

(一) 實驗一

旨在證明電場對碘鐘反應之反應速率有影響，以兩最極端電場強度(0V、200V)作為操作變因，而控制變因為低溫情況(5°C)，因變色過程減緩，易突顯兩者差異性。

1. 藥品

- (1) 將 5.35 克之碘酸鉀配成 0.05M 之 1 升溶液。
- (2) 將 1.1862 克之焦亞硫酸鈉配成 0.0167M 之 750 毫升溶液。

- (3) 將 5 克之澱粉配成 1% 之 500 毫升溶液，並以 0.8 倍最高加溫功率與 0.7 倍最高磁石攪拌速，於電熱攪拌器上處理 20 分鐘。
- (4) 混合液 A：將 100ml 0.05M 之碘酸鉀溶液與 50ml 的 1% 澱粉水溶液混合置入 400ml 燒杯中。
- (5) 混合液 B：將 75ml 0.0167M 之焦亞硫酸鈉置入 400ml 燒杯中。
- (6) 將 AB 兩燒杯置入 12 公分之三角鐵架中，放入冰浴槽中（此時杯中液面低於冰浴液面）。

※冰浴：將大量冰塊置入裝了少許水的水浴槽，並加入氯化鈉，以溫度計測量，直至 5°C。

2. 裝置：已架設好的電場裝置比較 0V、200V 的反應差異性。
3. 反應：將 B 燒杯固定在電場中，將 A 燒杯倒入 B 燒杯中，開始計時。
4. 計算並作圖：

將不同溫度下之變色時間求倒數，得到的值再取自然對數，最後與溫度倒數作圖，並可求出兩變數迴歸直線的斜率，將斜率乘以負的氣體常數 R。

阿瑞尼士方程式 $k = Ae^{-E_a/RT}$

兩邊取自然對數

$$\ln(k) = -E_a/RT + \ln(A)$$

∴ $k \propto R \propto 1/\text{time}$ ∴ 將 $\ln(1/\text{time})$ 和 $1/T$ 作圖後

$$\ln(1/\text{time}) = -E_a/RT + \ln(A')$$

兩式之斜率皆 = $-E_a/R$ ，從而得出： $E_a = \text{斜率} * (-R)$

(二) 實驗二

旨在探討碘鐘反應活化能與電場的對應關係。

1. 藥品：同實驗一，只將冰浴改為水浴，以控制欲實驗之溫度。
2. 裝置：已架設好的電場裝置(每次實驗為不同電場強度)。
3. 反應：同實驗一。

(三) 實驗三

旨在探討固定低溫下(5°C)，電場強度對變色過程(從開始變色到完全變色)所經時間的影響。

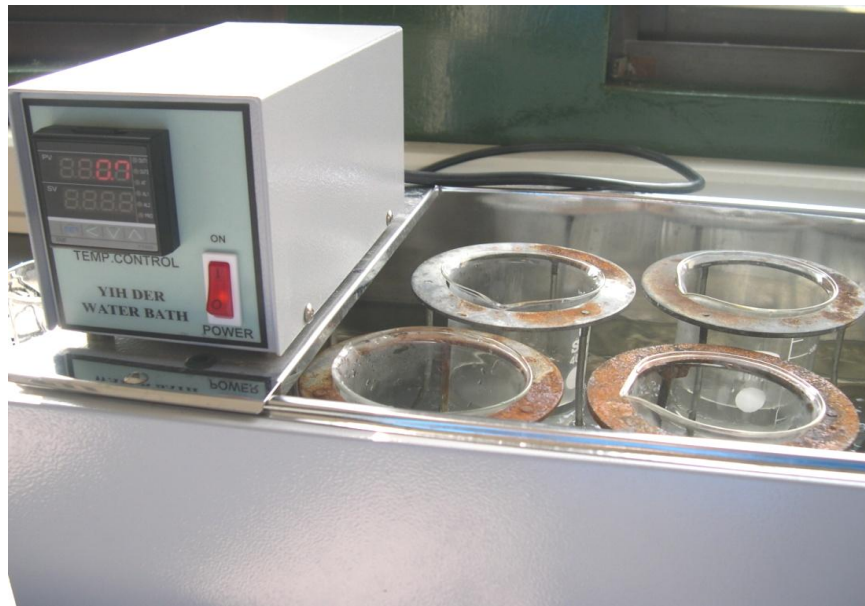
1. 藥品：同實驗一。
2. 裝置：同實驗一，改變電場為 0V、5V、10V、20V、30V。

3. 反應：同實驗一。
4. 作圖。

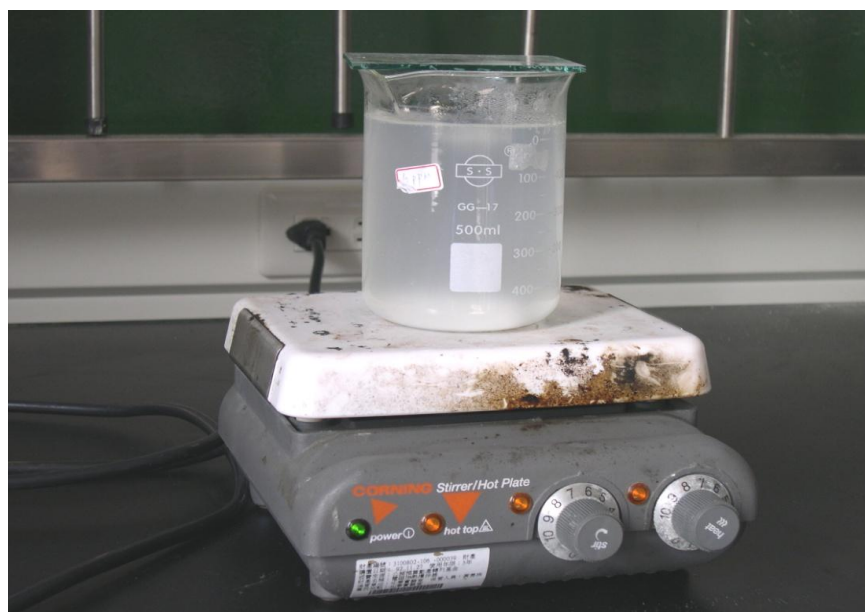
(四) 實驗四

由實驗二所得之反應活化能與電場的對應關係式探討其正確性。

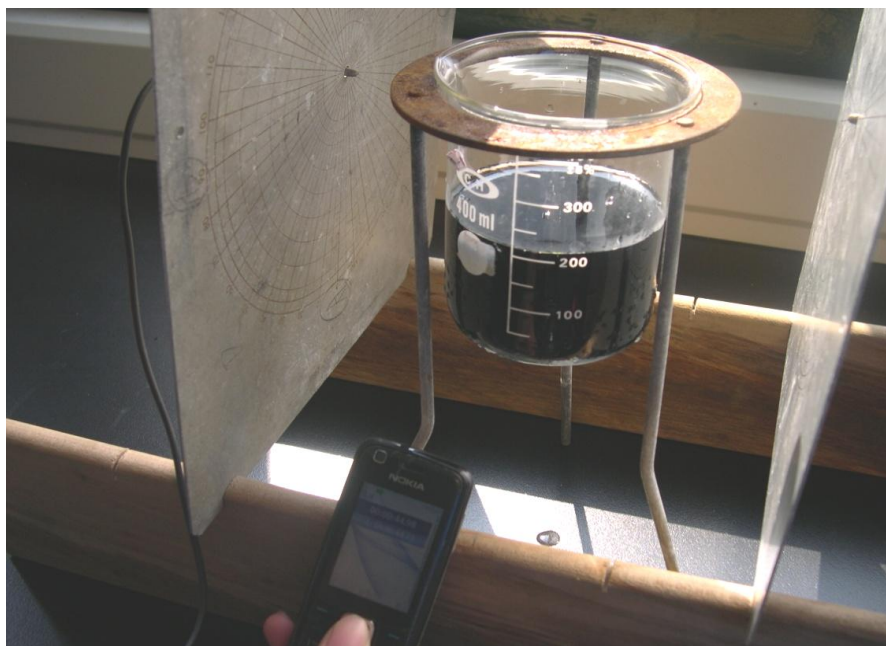
1. 藥品：同實驗一。
2. 裝置：同實驗一，取電場強度 23V(此為隨機選取之值)。
3. 反應：同實驗一。



以三腳架固定燒杯並以水浴槽控制溫度



加熱並攪拌澱粉



反應完成瞬間

伍、研究結果

綜合實驗一與實驗二之「反應時間速率」表

A、B 兩燒杯混合後濃度

[KIO₃]：0.0111M

[HSO₃]⁻：0.0056M

電場(V)	溫度(K)	1/T	反應時間(s)	ln(1/time)	反應速率(M/s)	Ea(J)
0	278	0.0036	240	-5.48064	0.000023	30555.7
0	283	0.0035	207	-5.33272	0.000027	
0	313	0.0032	56	-4.02535	0.000099	
0	313	0.0032	57.3	-4.0483	0.000097	
0	323	0.0031	38	-3.63759	0.000146	
0	323	0.0031	40.5	-3.7013	0.000137	
0	323	0.0031	38	-3.63759	0.000146	
0	323	0.0031	41.6	-3.7281	0.000134	
0	323	0.0031	40	-3.68888	0.000139	
0	323	0.0031	39	-3.66356	0.000143	
0	323	0.0031	40	-3.68888	0.000139	

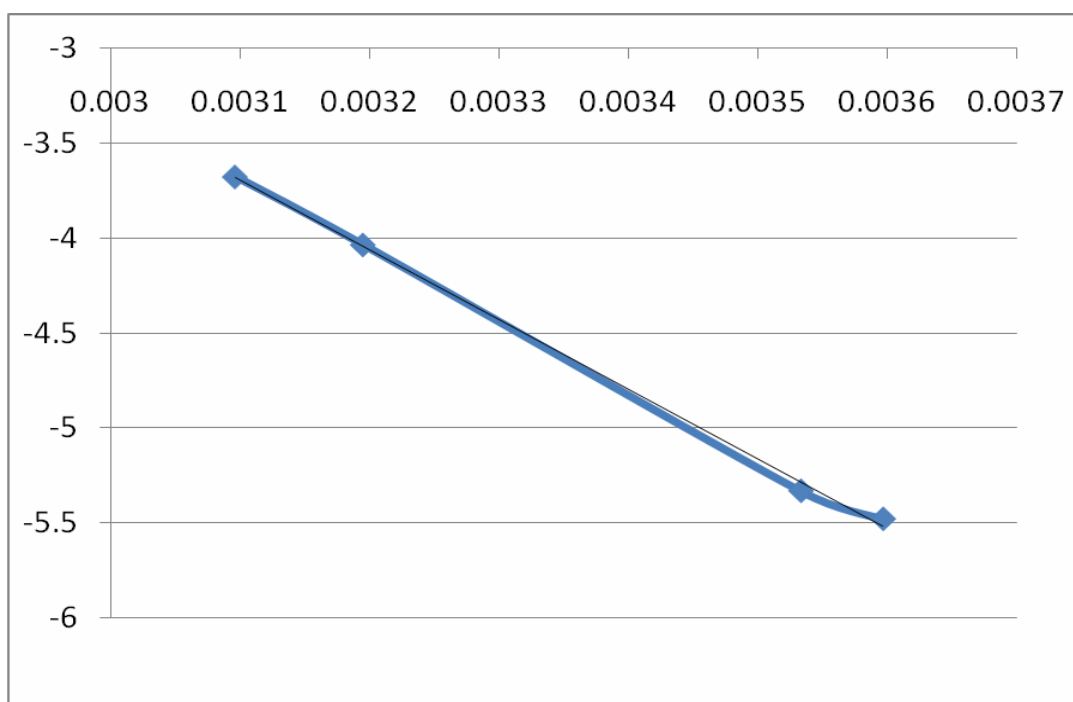
10	313	0.0032	59.3	-4.08261	0.000094	26887.9
10	323	0.0031	40	-3.68888	0.000139	
10	323	0.0031	35.5	-3.56953	0.000157	
10	333	0.0030	30.2	-3.40784	0.000184	
10	313	0.0032	49.8	-3.90801	0.000112	
10	303	0.0033	73	-4.29046	0.000076	
10	303	0.0033	78	-4.35671	0.000071	
10	313	0.0032	57.4	-4.05004	0.000097	
10	313	0.0032	55.7	-4.01998	0.000100	
15	313	0.0032	57.8	-4.05699	0.000096	26282.2
15	313	0.0032	58.5	-4.06903	0.000095	
15	333	0.0030	32.1	-3.46886	0.000173	
15	323	0.0031	40.7	-3.70623	0.000137	
15	313	0.0032	58.1	-4.06217	0.000096	
15	313	0.0032	57	-4.04305	0.000098	
15	323	0.0031	40.9	-3.71113	0.000136	
15	323	0.0031	40	-3.68888	0.000139	
15	333	0.0030	31.8	-3.45947	0.000175	
20	323	0.0031	39.5	-3.6763	0.000141	25510.8
20	303	0.0033	75	-4.31749	0.000074	
20	313	0.0032	46	-3.82864	0.000121	
20	313	0.0032	52	-3.95124	0.000107	
20	323	0.0031	38.2	-3.64284	0.000146	
20	323	0.0031	38.6	-3.65325	0.000144	
30	296	0.0034	67	-4.20469	0.000083	25848.8
30	313	0.0032	49	-3.89182	0.000114	
30	323	0.0031	32.2	-3.47197	0.000173	
30	323	0.0031	32.3	-3.47507	0.000172	
30	333	0.0030	20	-2.99573	0.000278	
100	303	0.0033	73	-4.29046	0.000076	25609.8
100	293	0.0034	82	-4.40672	0.000068	
100	313	0.0032	44	-3.78419	0.000127	
100	313	0.0032	40	-3.68888	0.000139	
100	323	0.0031	34	-3.52636	0.000164	

200	278	0.0036	187	-5.23111	0.000030	23530.1
200	303	0.0033	78	-4.35671	0.000071	
200	303	0.0033	79	-4.36945	0.000070	
200	283	0.0035	185	-5.22036	0.000030	
200	323	0.0031	51	-3.93183	0.000109	

反應時間個別計算與作圖

0V

溫度(°C)	1/T (1/K)	ln(1/time)
5	0.0036	-5.480639
10	0.0035	-5.332719
40	0.0032	-4.036826
50	0.0031	-3.677985
相關係數		-0.997748

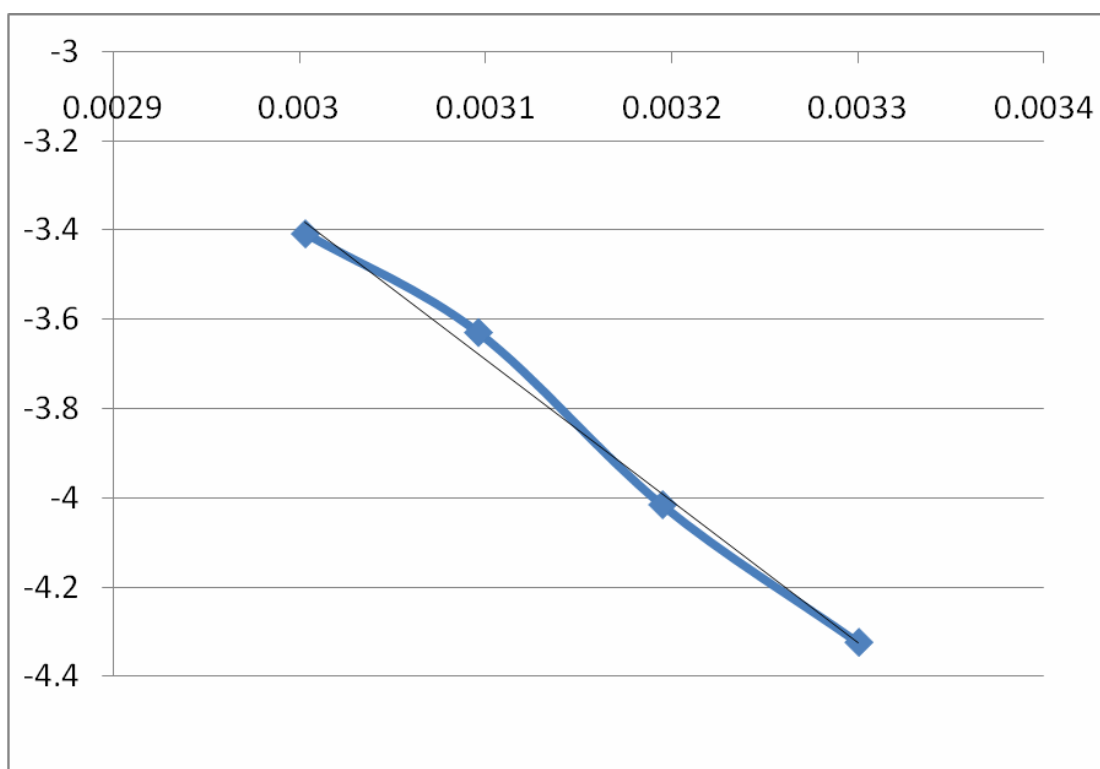


橫軸為溫度倒數、縱軸為 ln(時間倒數)

黑線為迴歸直線

10V

溫度(°C)	1/T (1/K)	ln(1/time)
30	0.0033	-4.32358
40	0.0032	-4.01516
50	0.0031	-3.62921
60	0.0030	-3.40784
相關係數		-0.99642

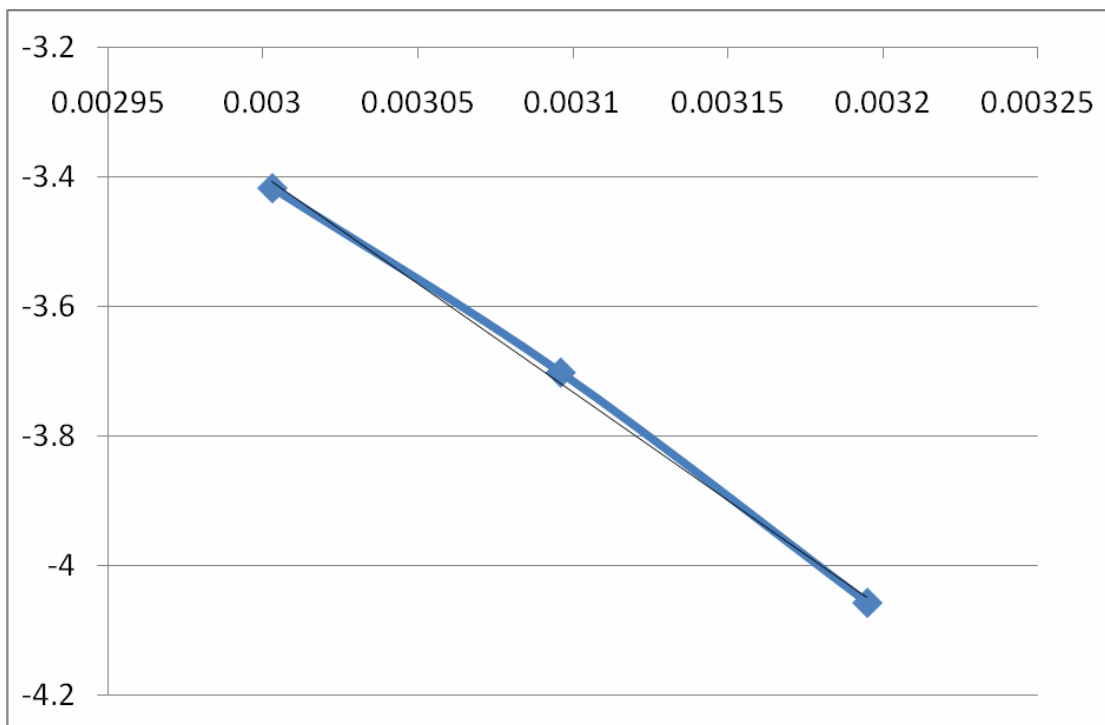


橫軸為溫度倒數、縱軸為 ln(時間倒數)

黑線為迴歸直線

15V

溫度(°C)	1/T (1/K)	ln(1/time)
40	0.0032	-4.05781
50	0.0031	-3.70208
60	0.0030	-3.41694
相關係數		-0.99896

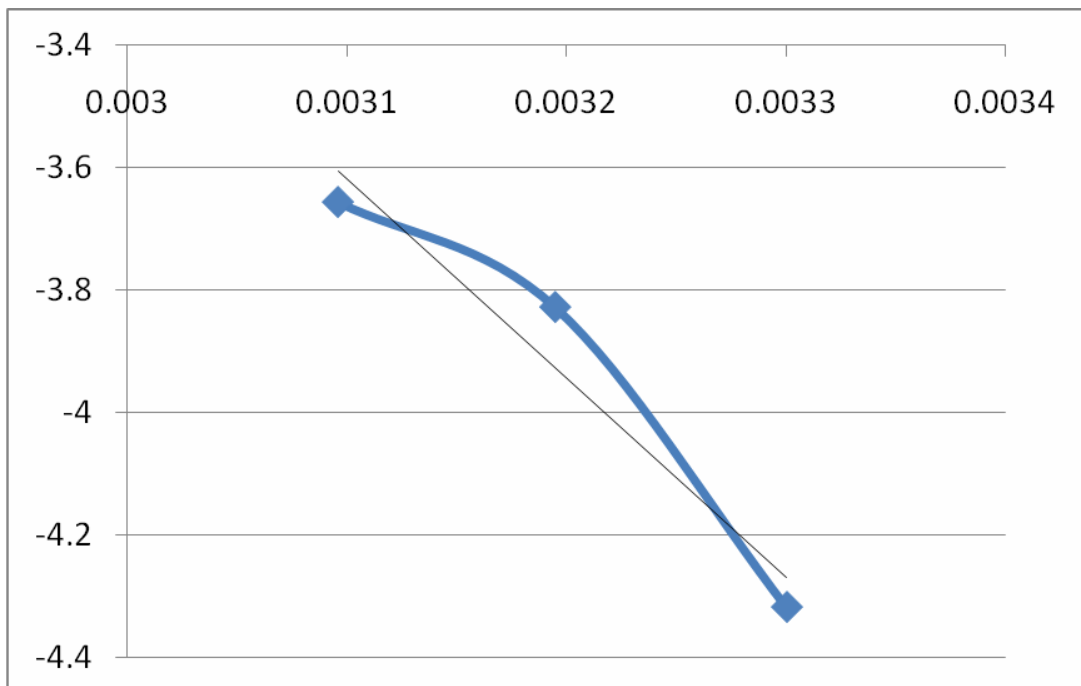


橫軸為溫度倒數、縱軸為 ln(時間倒數)

黑線為迴歸直線

20V

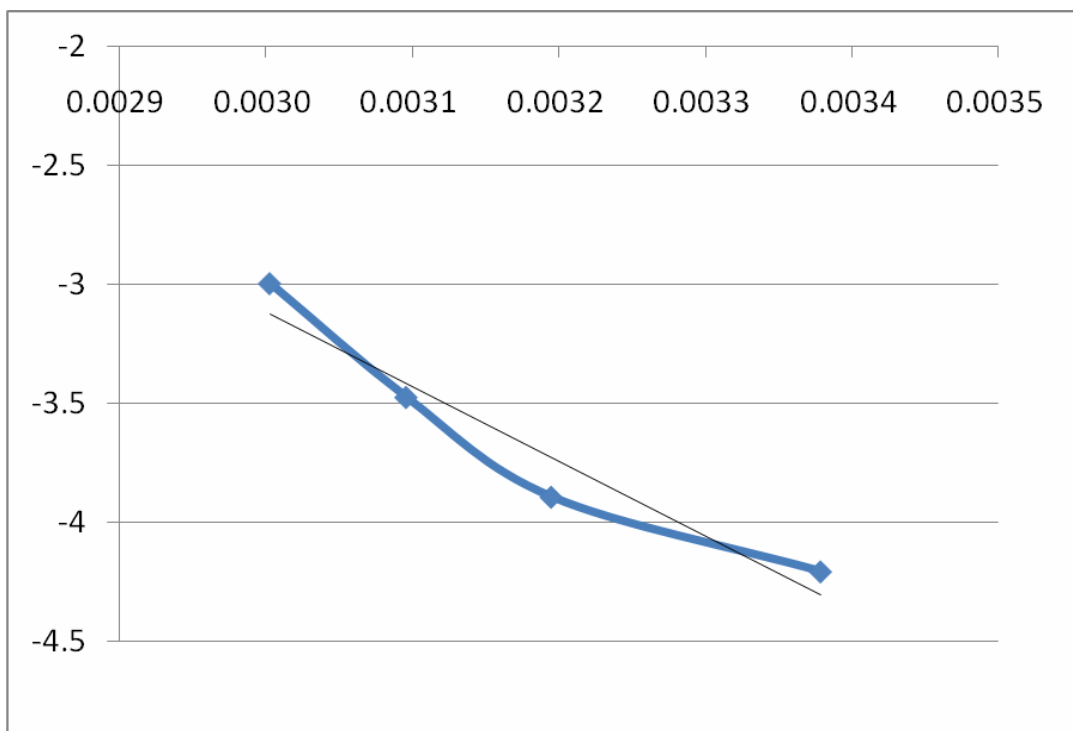
溫度(°C)	1/T (1/K)	ln(1/time)
30	0.0033	-4.31749
40	0.0032	-3.82864
50	0.0031	-3.65746
相關係數		-0.96827



橫軸為溫度倒數、縱軸為 ln(時間倒數)
黑線為迴歸直線

30V

溫度(°C)	1/T (1/K)	ln(1/time)
23	0.00338	-4.20469
40	0.00319	-3.89182
50	0.00310	-3.47352
60	0.00300	-2.99573
相關係數		-0.98607

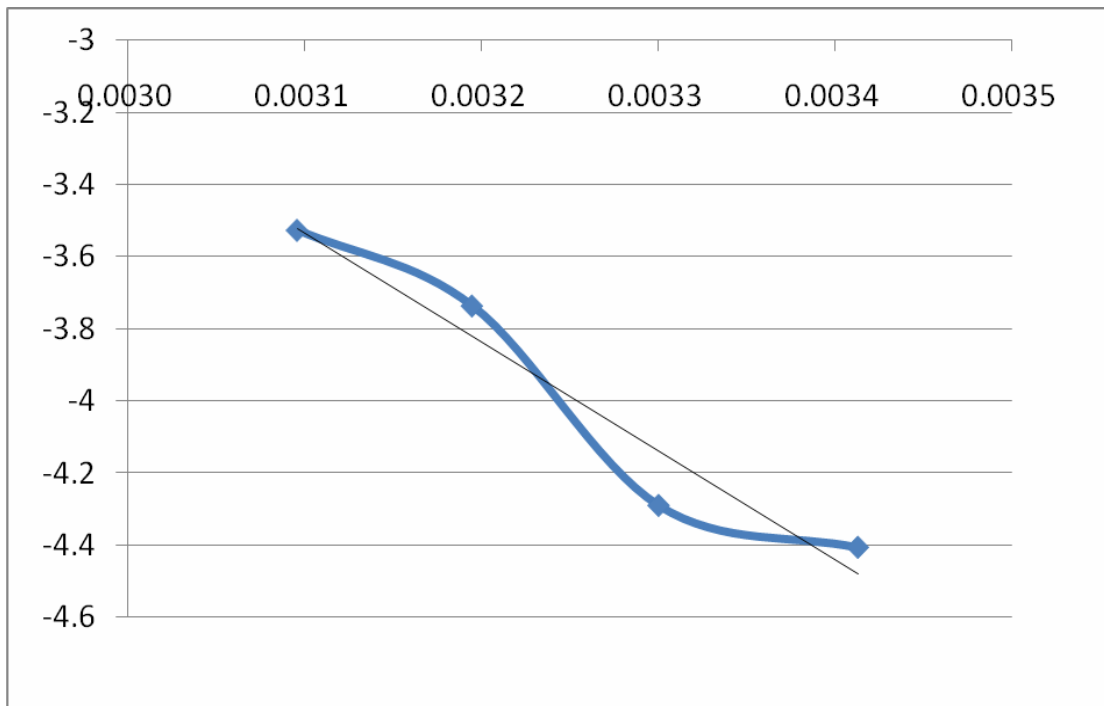


橫軸為溫度倒數、縱軸為 ln(時間倒數)

黑線為迴歸直線

100V

溫度(°C)	1/T (1/K)	ln(1/time)
20	0.0034	-4.40672
30	0.0033	-4.29046
40	0.0032	-3.78419
50	0.0031	-3.52636
相關係數		-0.97236

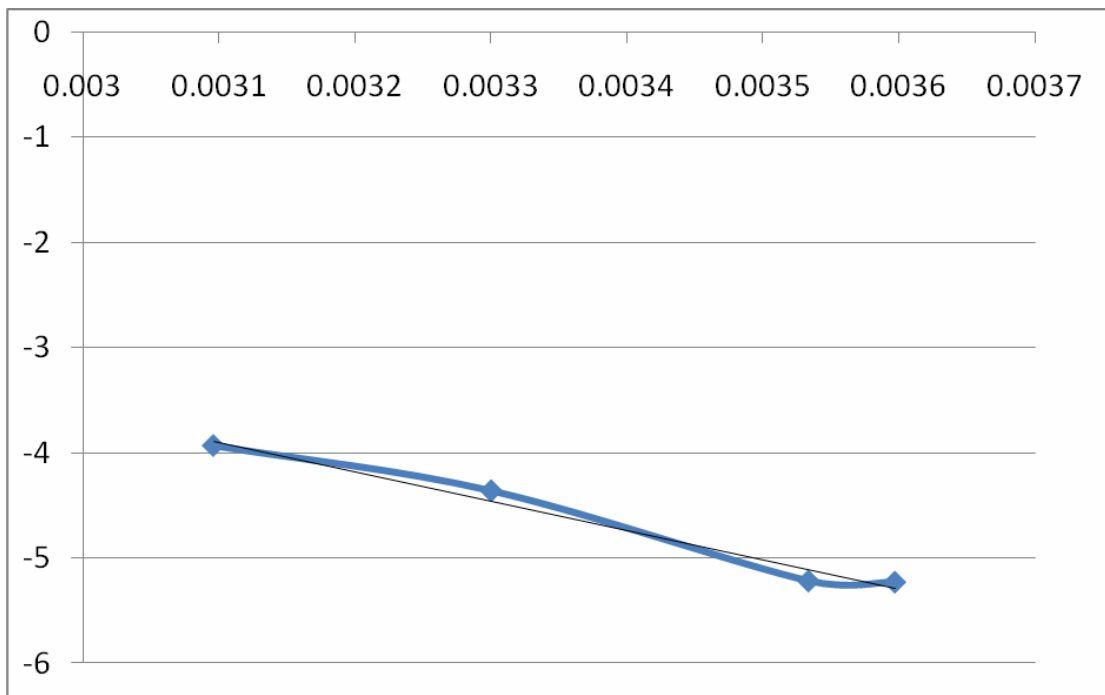


橫軸為溫度倒數、縱軸為 $\ln(\text{時間倒數})$

黑線為迴歸直線

200V

溫度(°C)	1/T (1/K)	ln(1/time)
5	0.0036	-5.2311
10	0.0035	-5.2204
30	0.0033	-4.3631
50	0.0031	-3.9338
相關係數		-0.9893



橫軸為溫度倒數、縱軸為 ln(時間倒數)
黑線為迴歸直線

經由作圖，我們發現迴歸直線與 $\ln(1/\text{time})$ 軸之交點，幾乎不變(此截距為與頻率因子 A 有關的函數)，雖然事實證明頻率因子 A 會因溫度而有微小改變，但阿瑞尼士方程式原本即是線性近似的結果，溫度又位於指數項，微小溫度改變即可造成速率常數 k 極大的改變，故頻率因子 A 的微小差異是可忽略的，從而比較活化能即可。

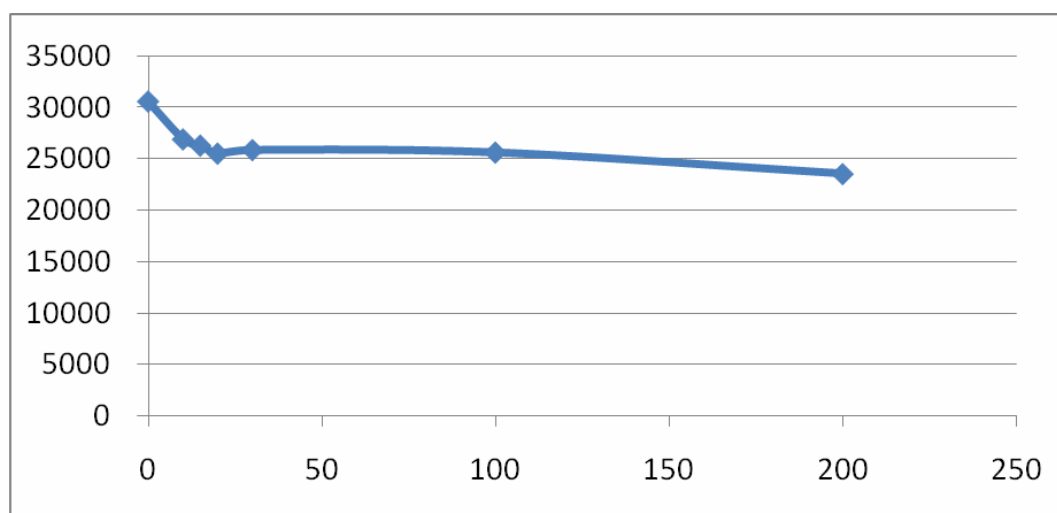
綜合實驗一與實驗二之「頻率因子函數與活化能」表

電場大小(V)	$\ln(1/\text{time})$ 軸截距 = $\ln(A')$	E_a 活化能(J)
0	7.7005462	30555.7
10	6.3377104	26887.9
15	6.0533281	26282.2
20	5.8604461	25510.8
30	6.1970442	25848.8
100	6.0403556	25609.8
200	4.9029789	23503.1

求頻率因子 A:

既知 A' 近似定值，已知碘鐘反應的速率定律式為 $R=k[\text{HSO}_3][\text{IO}_3]$ ，因反應之濃度從未調整，故每次反應皆可由反應速率得出 k 值，而 $\ln(k)=\ln(A)-E_a/RT$ ，以 $\ln(k)$ 及 $1/T$ 為兩變數可得一迴歸直線，此直線之 $\ln(1/\text{time})$ 軸截距即為 $\ln(A)$ ，求出各電場下之 $\ln(A)$ 值後取平均 = 10.6543，取反函數 \exp 後得 $A = 42372.5256$ 。

電場與反應活化能作圖

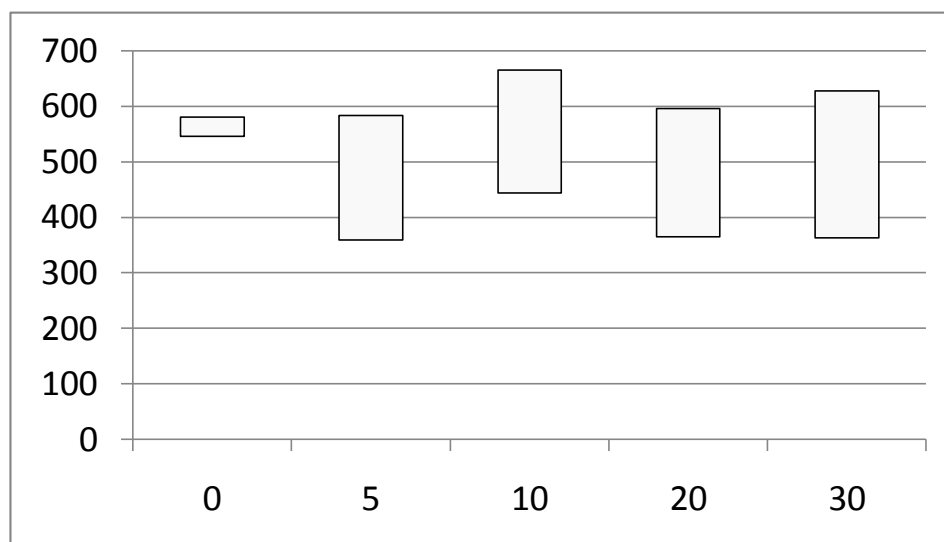


橫軸為電場強度(V)；縱軸為活化能(J)

實驗三之「變色過程上下限時間表」

電場強度(V)	溫度(°C)	下限時間(秒)	上限時間(秒)	差額(秒)
0	5	546	580	36
5	5	359	583	124
10	5	444	665	221
20	5	365	596	231
30	5	363	628	265

實驗三之「變色過程上下限趨勢圖」



橫軸為電場強度(V)、縱軸為時間(秒)
方塊下緣為開始變色時間、上緣為反應終止時間

實驗四之 23V 「反應時間」表

溫度(°C)	溫度倒數(1/K)	ln(1/反應時間)
30	0.00330	-4.5657
35	0.00325	-4.4164
40	0.00319	-4.2340
50	0.00310	-3.9118
相關係數		-0.99936
回歸直線斜率		-3232.151
Ea(J)		26873.63

陸、討論

- 一、由活化能與電場所作出的圖可以看出圖形的切線斜率愈來愈小，也就是電場對活化能的影響隨電場增加而減小。最後發現活化能會趨近於 23500 (J)，推測活化能與電場可能有下列關係

$$E_a = mB^E + \gamma$$

(m 、 γ 為常數且大於 0, B 為大於 1 的常數, $E > 0$)

γ 為活化能趨近值=23503 (J)

E_a 為活化能(J)

E 為電場(V)

(註：因為我們固定兩電場板之間距離，故可將兩板間電壓作為電場強度大小之估計，又由電場強度及電壓之間的關係 $E=V/d$ ，此估計式形式不會改變。)

求值：

$$\rightarrow E_a = mB^E + \gamma$$

$$\rightarrow (E_a - \gamma) / m = B^E \quad \text{兩邊同取對數}$$

$$\rightarrow \log(E_a - \gamma) - \log(m) = (-E) \log(B)$$

$$\rightarrow \log(E_a - \gamma) = (-E) \log(B) + \log(m)$$

由此式，我們將 $\log(E_a - \gamma)$ 、 $(-E)$ 視為變數代入各實驗值，可求出迴歸直線斜率為 $\log(B)$ ，截距為 $\log(m)$ ，即可求出：

$$B=1.053805$$

$$m=6871.405$$

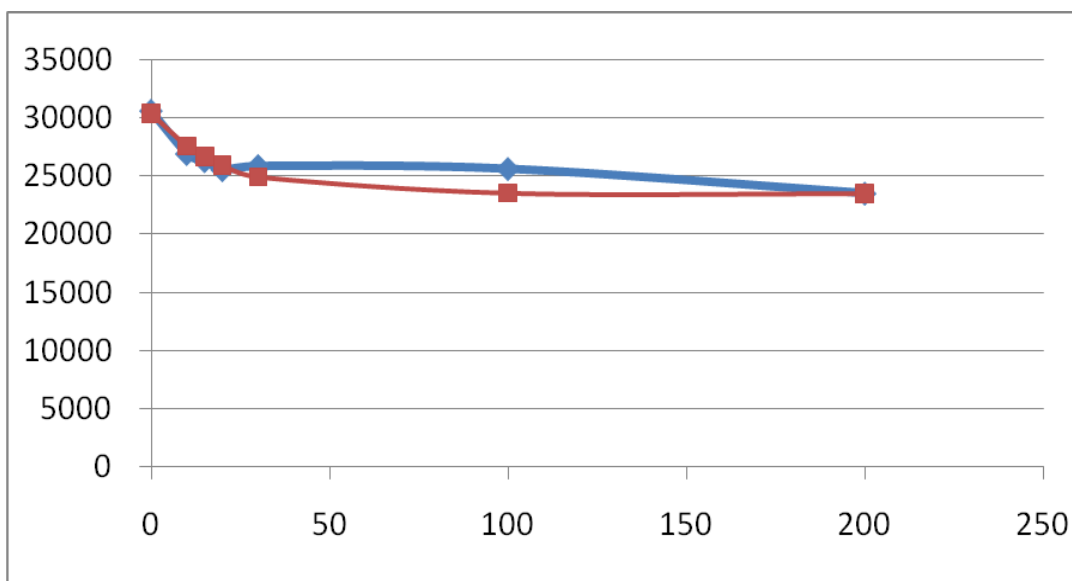
並且此迴歸直線之相關係數= 0.998，可知此為值得信賴之迴歸分析。

將求得 B 、 m 代回原式，可得碘鐘反應活化能(J)與電場(V)之估計：

$$E_a = 6871.405 \times 1.053805^E + 23503$$

若將各實驗電場帶入估計式計算出估計活化能，並和實驗活化能比較可得：

電場	實驗 Ea	估計 Ea	誤差值
0	30555.7	30374.40	-0.597%
10	26887.9	27571.57	2.480%
15	26282.2	26633.69	1.320%
20	25510.8	25912.00	1.548%
30	25848.8	24929.37	-3.688%
100	25609.8	23539.39	-8.796%
200	23503.2	23503.19	0.000%

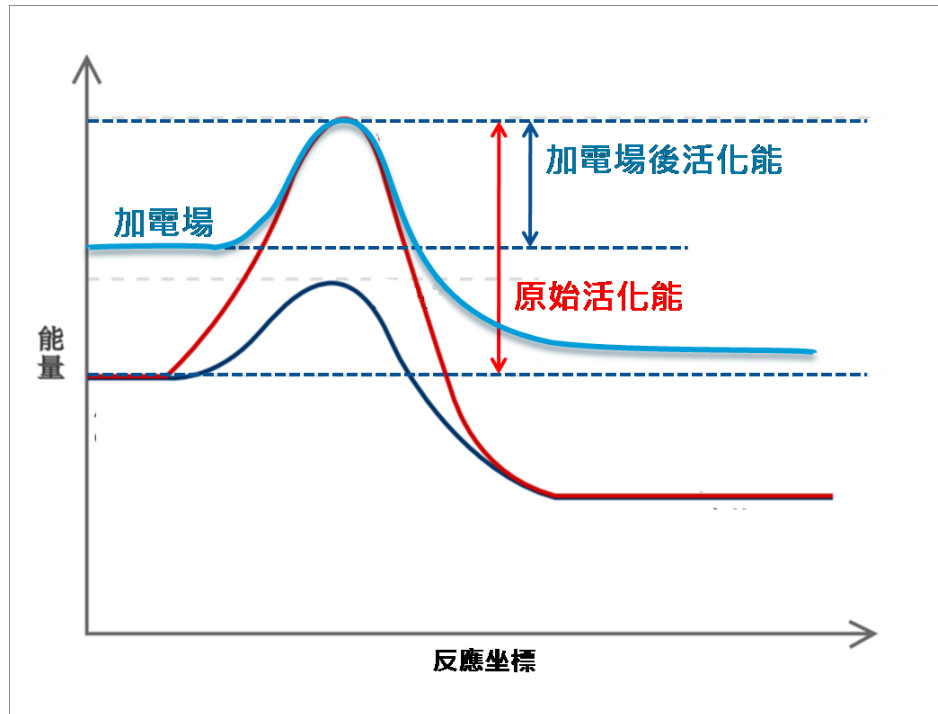


橫軸為電場強度(V)；縱軸為活化能(J)
紅線為估計 Ea 所繪，藍線為實驗 Ea 所繪

但此僅為迴歸分析後所得的誤差，仍需以一不在迴歸計算範圍內的數值代入討論。

故我們在實驗四中，以 23V 實驗出實驗活化能為 26873.63 (J)，而以 E=23 代入估計式，則得到估計活化能為 25561.53 (J)，誤差百分比 4.88%。

而電場與活化能為負指數相關，也就是施加電場後活化能的降低，我們推測是電場對 IO_3^- 和 HSO_3^- 兩負離子造成作功，使其電位能轉換成分子位能。而電壓 100V 以上，電場對離子的牽引力已達飽和，故活化能趨近於一值。



- 二、透過頻率因子 A 的計算，以實驗四 23V 之數據，將 A 值(= 42372.526)帶回阿瑞尼士方程式 $k=A \exp(-Ea/RT)$ ，求出各估計 k 值，再與實驗所得之實驗 k 值進行比較，以驗證 A 值所用之迴歸分析之信賴度。

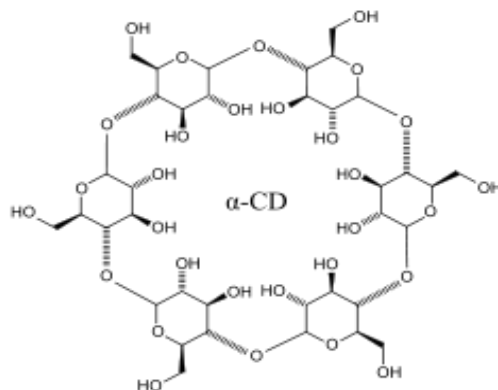
電場(V)	溫度(°C)	時間(sec)	實驗 k	估計 k	誤差百分比
23	30	99.8	0.9018	0.98658	8.59%
23	30	93	0.9677	0.98658	1.91%
23	30	95.7	0.9404	0.98658	4.68%
23	35	83.6	1.0766	1.17312	8.23%
23	35	82	1.0976	1.17312	6.44%
23	40	68	1.3235	1.38723	4.59%
23	40	70	1.2857	1.38723	7.32%
23	50	49	1.8367	1.90986	3.83%
23	50	51	1.7647	1.90986	7.60%

由誤差百分比可得之，透過實驗四數據的驗證，A 值的迴歸分析是可信賴的。

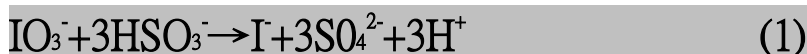
- 三、由實驗三所畫出的變色時間圖，可以發現時間差距隨著電場增加而愈來愈大，推測是強大的電場對溶液中的 I_3^- 離子產生牽制的作用，降低其與澱粉碰撞的動能，進一步造成其反應變色時間的拉長。



在碘鐘反應的變色過程中， I_3^- 會跟構成澱粉的基本單位 α 環糊精進行碰撞，而以多碘離子 $(I_3^-)_n$ 的形式錯合進環型構造中心，在電場的作用下，原本隨機運動的 I_3^- 離子轉為向電場方向碰撞，但環糊精分子並未受電場牽引，造成其能以正確位向碰撞 I_3^- 的機率降低，而降低此式反應速率。



- 四、實驗一的低溫環境下，我們發現碘鐘反應的變色，呈現螺旋、由外而內且連續的變色，我們推測是燒杯壁因接觸空氣溫度較高，因此較快變色。另外我們觀察到，碘鐘的變色為連續而非塊狀的局部變色，我們推測是因為開始變色時代表 HSO_3^- 已經耗盡，而(1)(3)反應停滯，而(4)的反應釋出的 I^- 增加了周圍反應 I^- 的濃度，進而以(2)替代(1)來供應 I^- ，造成整個變色是從最先變色處開始延伸出去，為連續變色。



柒、結論

- 一、電場對碘鐘反應活化能有影響且有一定的極值，其數學關係接近此式：

$$E_a = 6871.405 \times 1.053805^{-B} + 23503$$

- 二、在低溫環境下，電場愈高，碘鐘反應的變色開始到結束之間的時間差愈大。
 三、在低溫環境下可以看出碘鐘反應的變色是連續性的變化，而非隨機點狀的變化。

捌、參考資料及其他

- 一、曾國輝(2001)化學(上冊)，藝軒
- 二、何典恭(1983)。微積分，三民
- 三、國民中學自然與生活科技二上，翰林
- 四、普通高級中學化學下，康熹
- 五、電場、活化能、澱粉，維基百科
- 六、Jack L. Lambert and Gary T. Fina. "Iodine clock reaction mechanisms".
Journal of Chemical Education., 1984, 61 (12), p 1037.

【評語】 040211

本作品探討反應速率與電場的關係，具創新性。並進而延伸探討的層次至瞭解反應活化能的關係式。所以本件作品既具創意又能進一步深入發掘相關影響因素。