

# 中華民國第 55 屆中小學科學展覽會 作品說明書

---

高中組 化學科

040211

反應結束了嗎？

學校名稱：國立金門高級中學

作者： 高一 李彥緯	指導老師： 陳瑩翰
---------------	--------------

關鍵詞：反應速率、硫氰根離子、碘鐘

## 摘要

以碘酸鉀為氧化劑並以澱粉為指示劑，加入硫酸後分別與多種還原劑反應。發現焦亞硫酸鈉、硫代硫酸鈉、硫氰化鉀等使指示劑變藍。而焦亞硫酸鈉與碘酸鉀的反應常見於高中教材<sup>[1]·[2]</sup>；硫代硫酸鈉與碘酸鉀雖然有反應發生，但是反應時溶液生成沉澱物，推測有兩種以上的反應發生。硫氰根離子與碘酸鉀反應以動力學探討，得知速率定律式

$R(M/s)=k[IO_3^-][KSCN]^2[H_2SO_4]$ ， $k=2.9\times 10^5(M^{-3}S^{-1})$ 。產物檢測後，推測硫氰化鉀中的硫原子被氧化生成硫酸根離子。鐵離子檢測後溶液成血紅色，因硫氰化鉀濃度對反應為二級，一段時間後反應物濃度過低而難以反應完全，殘餘的硫氰根離子與鐵離子生成血紅色硫氰化鐵錯離子。

## 壹、研究動機

化學老師提供的網路社團中觀賞[藍瓶反應]影片，感覺非常有趣，於是找老師研究藍瓶反應的動力學。然而，收集資料後發現藍瓶反應非常複雜，通常需要光譜儀器分析，但是學校沒有光譜儀器於是作罷。透過再次尋找合適的主題，發現碘鐘反應非常吸引我。碘鐘反應於高中教材中都是以碘酸鉀與焦亞硫酸鈉反應為例，其速率定律式為 $R=k[IO_3^-][HSO_3^-][H^+]^2$ 。因此，希望找到適當的還原劑與碘酸鉀反應，其反應速率為其他級數以增加高中實驗教材的豐富度。

## 貳、研究目的

- 一、不同還原劑與碘酸根離子反應的差異性。
- 二、硫氰根離子與碘酸根離子反應的動力學探討，以及生成物的探討。

## 參、研究設備及器材

### 一、儀器

碼表、玻棒、刮杓、量筒、燒杯、試管、錐形瓶、容量瓶、滴管、滴定管、電子天平、攪拌加熱器、蒸餾水製造機。

### 二、藥品

焦硫酸鈉( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ )、焦亞硫酸鈉( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ )、硫代硫酸鈉( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )、亞硝酸鈉( $\text{NaNO}_2$ )、硫氰化鉀( $\text{KSCN}$ )、亞鐵氰化鉀( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ )、及葡萄糖( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ )、碘酸鉀( $\text{KIO}_3$ )、氯化鐵( $\text{FeCl}_3$ )、氯化亞鐵( $\text{FeCl}_2$ )、硫酸、澱粉。

## 肆、研究過程或方法

一、找尋實驗室中的還原劑，將還原劑配置成溶液後與酸化的碘酸鉀澱粉液反應。

(一) 將1毫升1.8M硫酸溶液以及5滴澱粉液加入10毫升0.05M碘酸鉀溶液，配置酸化的碘酸鉀澱粉液試劑，之後加入1毫升0.1M還原劑檢測，觀察是否有反應發生。

(二) 蒐集文獻探討反應的氧化還原電位。

二、探討硫氰化鉀溶液與酸化的碘酸鉀澱粉液反應之反應速率定律式。

(一) 配置氫氧化鈉溶液並用KHP標定，再以此氫氧化鈉溶液滴定硫酸溶液，求出硫酸溶液之濃度。

(二) 改變硫氰化鉀濃度使其與固定濃度碘酸鉀、硫酸溶液反應，測定反應速率。

(三) 改變硫酸濃度使其與固定濃度碘酸鉀、硫氰化鉀反應溶液，測定反應速率。

(四) 改變碘酸鉀濃度使其與固定濃度硫酸、硫氰化鉀反應溶液，測定反應速率。

(五) 分別將濃度與反應速率作圖，求出各個反應物的反應級數。

(六) 求反應速率常數。

### 三、檢測產物

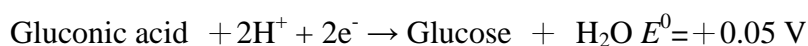
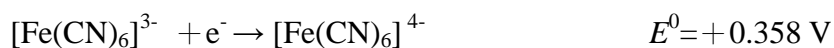
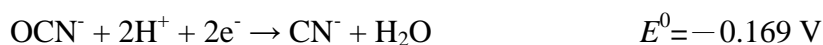
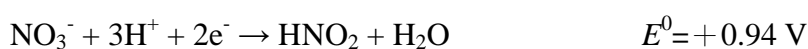
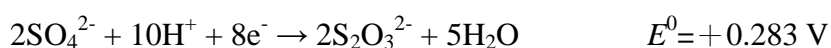
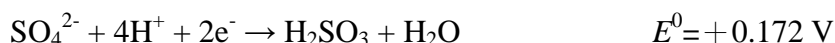
- (一) 將硫酸改以硝酸將碘酸鉀澱粉液酸化，加入少量的硫氰化鉀溶液反應。
- (二) 第一管加入澱粉液生成藍色錯合物，檢測三碘錯離子生成。
- (三) 第二管加入氯化鋇溶液，檢測硫酸根離子生成。
- (四) 第三管加入氯化鐵溶液，檢測殘存的硫氰根離子。
- (五) 第四管加入過量氯化亞鐵，檢測氰根離子是否存在。

### 伍、研究結果

#### 一、碘酸鉀澱粉液與反應物反應的結果（表 1）

反應物	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NaNO <sub>2</sub>	KSCN	K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>
結果	沒反應	藍色	藍色混濁	沒反應	藍色生成	沒反應	沒反應
預估 $\Delta E^0$	無法被氧化	1.28V	1.17V	0.51V	0.96V	1.09V	1.40V

註：預估的 $\Delta E^0$ 由參考資料<sup>[3]</sup>中的還原電位推得。因為 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 與水生成 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 離子，而 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 與水生成 HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> 離子，故兩者反應的 $\Delta E^0$ 分別由 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>與碘酸根離子反應堆知。半反應與還原電位如下：

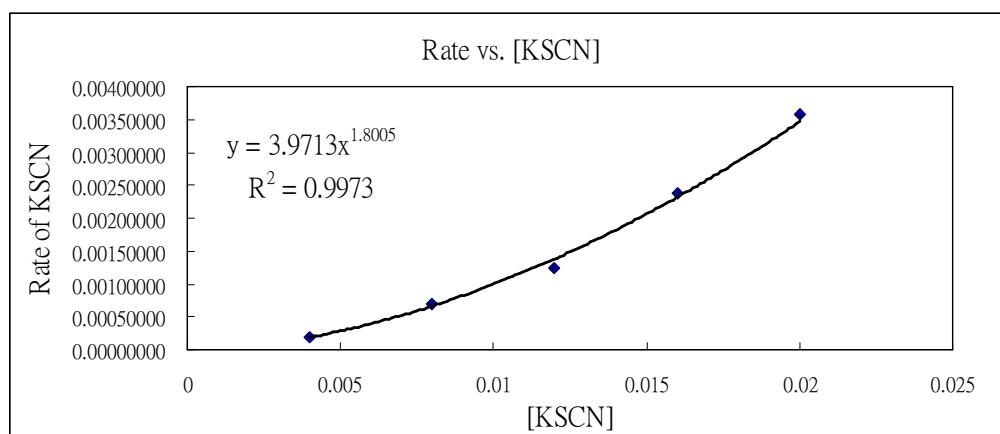


## 二、不同濃度硫氰化鉀與固定濃度碘酸鉀、硫酸反應

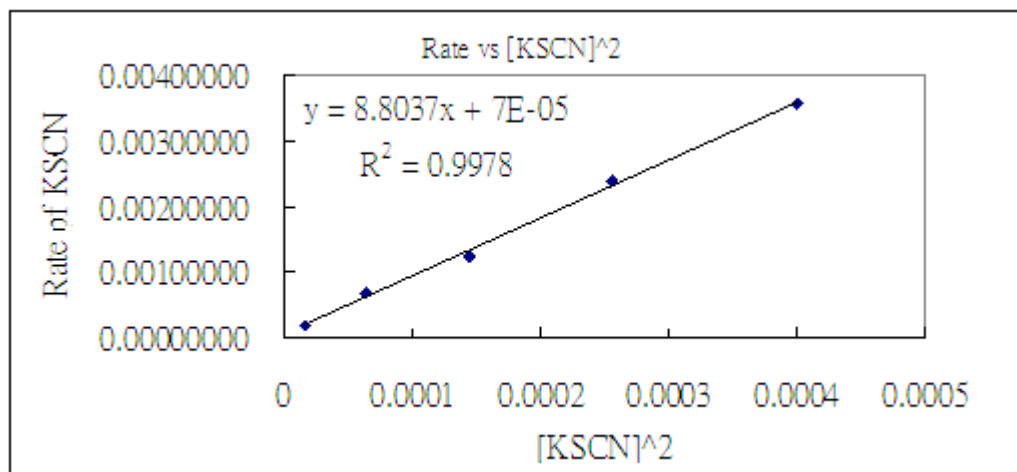
(一) 實驗數據 (反應速率為三次實驗的平均值) (表 2)

KIO <sub>3</sub> (M)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (M)	KSCN(M)	R=(M/s)
0.0333	0.001	0.004	0.00019262
0.0333	0.001	0.008	0.00069164
0.0333	0.001	0.012	0.00124567
0.0333	0.001	0.016	0.00238806
0.0333	0.001	0.020	0.00357143

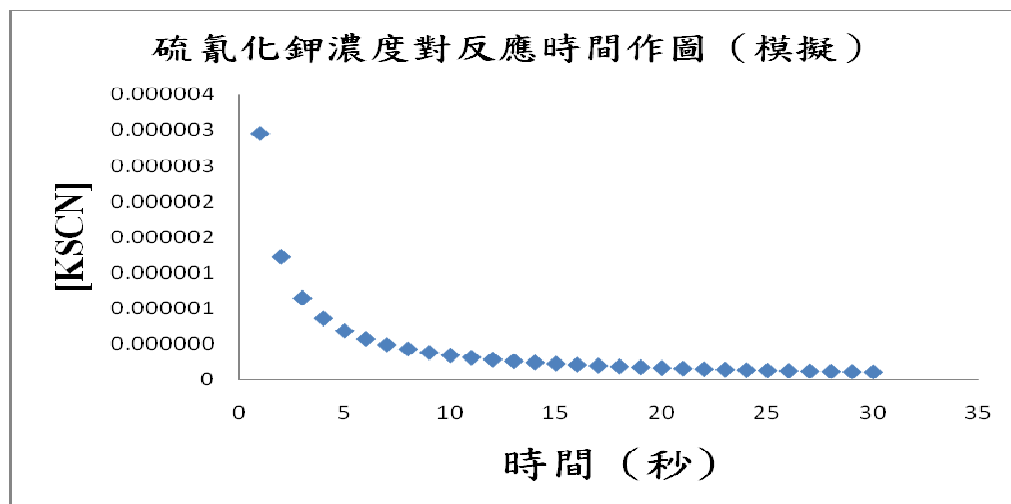
(二) 硫氰化鉀濃度對反應速率作圖 (圖 1)



(三) 硫氰化鉀濃度的平方值對反應速率作圖 (圖 2)



(四) 硫氰化鉀起始濃度 0.02M，反應 1 秒後對濃度反應時間作圖（模擬）（圖 3）

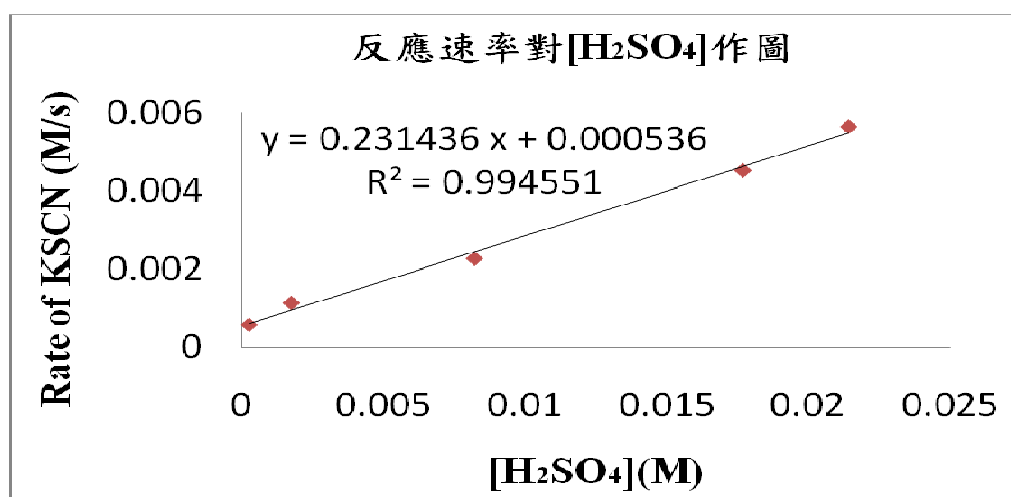


三、不同濃度硫酸與固定濃度碘酸鉀、硫氰化鉀反應

(一) 實驗數據（反應速率為三次實驗的平均值）（表 3）

KIO <sub>3</sub> (M)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (M)	KSCN(M)	R=(M/s)
0.0333	0.00565	0.020	0.021429
0.0333	0.00452	0.020	0.017699
0.0333	0.00226	0.020	0.008230
0.0333	0.00113	0.020	0.001770
0.0333	0.00057	0.020	0.000278

(二) 硫酸濃度對反應速率作圖（圖 4）

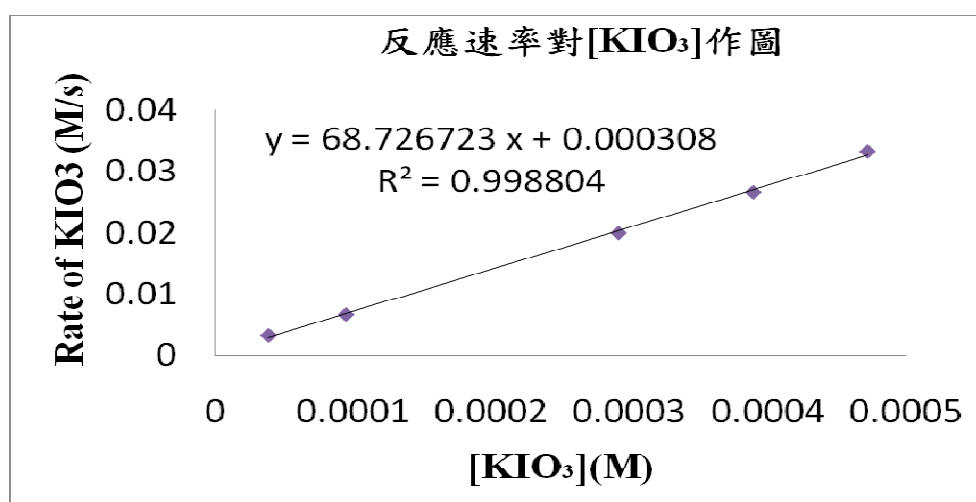


#### 四、不同濃度碘酸鉀與固定濃度硫酸、硫氰化鉀反應

(一) 實驗數據 (反應速率為三次實驗的平均值) (表 5)

KIO <sub>3</sub> (M)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (M)	KSCN(M)	R=(M/s)
0.0333	0.00226	0.004	0.000472255
0.0267	0.00226	0.004	0.000389484
0.0200	0.00226	0.004	0.000291971
0.0067	0.00226	0.004	9.47194E-05
0.0033	0.00226	0.004	3.87109E-05

(二) 實驗數據 (反應速率為三次實驗的平均值) (圖 6)



#### 五、檢測產物 (表 6)

0.03M KIO <sub>3</sub> + 0.004M KSCN + 0.001M HNO <sub>3</sub> 反應形成棕色溶液		
No.1 加澱粉液	藍色	生成 I <sub>3</sub> <sup>-</sup> ，加入澱粉生成藍色錯合物
No.2 加 BaCl <sub>2(aq)</sub>	白色混濁	Ba <sup>2+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> → BaSO <sub>4(s)</sub>
No.3 加 FeCl <sub>3(aq)</sub>	血紅色	Fe <sup>3+</sup> + SCN <sup>-</sup> → FeSCN <sup>2+</sup> <sub>(aq)</sub>
No.4 加 FeCl <sub>2(aq)</sub>	無生成 藍色沉澱	4Fe <sup>3+</sup> + 3[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-</sup> → Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>3(s)</sub>

配置相同條件之碘酸鉀與硫氰化鉀混合液數管，硫酸則改以同濃度的硝酸取代，反應一段時間後形成棕色溶液。第一管與澱粉反應生成藍色。第二管加入氯化鋇澄清液生成白色混濁沉澱物。第三管與氯化鐵澄清液反應溶液變成紅色。第四管與過量氯化亞鐵混合並無反應發生。

## 陸、討論

碘酸鉀澱粉液與多種反應物反應混合後（表 1），焦硫酸鈉以及焦亞硫酸鈉的反應皆合乎預期。因為焦硫酸鈉溶於水後會生成硫酸根離子，而硫酸根離子中硫原子的氧化數(+6)達到最高氧化數，無法再被氧化。而焦亞硫酸鈉為高中碘鐘實驗常見的還原劑。硫代硫酸根離子雖然與碘酸根離子反應，但是反應後生成了黃白色混濁，推測是因為硫代硫酸根離子的兩個硫原子氧化數不相同，同時產生兩個以上的反應；或是反應同時伴隨著硫代硫酸根離子在酸性水溶液中自身氧化還原，且自身氧化還原的反應速率與碘酸根離子氧化硫代硫酸根離子的速率相當，故同時可見到藍色生成物以及黃白色硫元素沉澱。硫氰根離子與碘酸根離子反應不會有白色沉澱物，而且硫氰根離子為直線形分子不同於亞硫酸根離子的三角錐形，讓人更為好奇硫氰根離子在動力學上的討論。令人訝異的是其它反應物如：亞硝酸鈉、亞鐵氰化鉀以及葡萄糖等常見的還原劑竟然沒有被碘酸根離子氧化，甚至隔了一天再檢查此些反應，也沒有任何變化。查了氧化還原電位，此些反應的反應電位 ( $\Delta E^0$ ) 均為正，介於 0.51V 至 1.4V 之間，依照熱力學應該可以自發，就動力學而言反應有可能活化能過高使得反應難以發生。

不同濃度硫氰化鉀與固定濃度碘酸鉀、硫酸反應的結果（表 2），證明硫氰根離子的濃度對此反應為二級反應（圖 1、圖 2），而不是單純的基本反應 (element reaction) 碰撞。所以，同一個硫氰根離子要發生複雜的碰撞才能接續完成反應。然而隨著反應時間越來越長，反應物濃度越來越少，最終殘存硫氰根離子可能濃度非常稀薄，以至於有效碰撞的機率非常低，當硫氰根離子反應速率變得極慢時，碘酸根離子就有機會與碘離子形成三碘錯離子( $I_3^-$ )，進一步使澱粉形成藍色錯合物，即我們所觀測到的反應終點。由此推測，當我們觀測藍色生成時，反應物尚未完全耗盡，對應了我們在產物檢測時加入鐵離子生成



FeSCN<sup>2+</sup>紅色錯離子。而不同濃度硫酸與固定濃度碘酸鉀、硫氰化鉀反應的結果（表 3），證明硫酸的濃度對本反應速率為一級（圖 4）。最後，不同濃度碘酸鉀與固定濃度硫酸、硫氰化鉀反應的結果（表 5），證明了碘酸鉀的濃度對本反應速率亦為一級（圖 6）。由以上實驗得知本反應之速率定律式為：反應速率(M/s)=k[IO<sub>3</sub><sup>-</sup>][KSCN]<sup>2</sup>[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]，  
k=2.9×10<sup>5</sup>(M<sup>-3</sup>S<sup>-1</sup>)。

檢測產物（表 6），過量的碘酸鉀與硫氰化鉀反應後溶液生成生成三碘錯離子(I<sub>3</sub><sup>-</sup>)，反應式：3IO<sub>3</sub><sup>-</sup> + 6I<sup>-</sup> + 5H<sup>+</sup> → I<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O、 I<sub>2</sub> + I<sup>-</sup> → I<sub>3</sub><sup>-</sup>。生成三碘錯離子(I<sub>3</sub><sup>-</sup>)後將澱粉加入會生成藍色錯合物。而加入鋇離子後生成白色混濁，可推測生成硫酸根離子，對應文獻<sup>[3]</sup>中硫氰根離子可被氧化成硫酸根離子。加入氯化鐵溶液變成成紅色，可見反應後硫氰根離子未完全被氧化，殘餘的硫氰根離子與鐵離子形成 FeSCN<sup>2+</sup>紅色錯離子。為了檢驗是否生成氰根離子則加入過量氯化亞鐵溶液，因為溶液中若有過量的氧化劑（碘酸鉀）則有機會把亞鐵離子氧化成鐵離子，溶液若含氰根離子則有機會與亞鐵離子生成亞鐵氰根錯離子，最後鐵離子與亞鐵氰根錯離子反應生成藍色普魯士藍沉澱。然而，混合後無藍色沉澱生成很可能沒生成氰根離子。

## 柒、結論

實驗發現碘酸鉀溶液與硫氰化鉀溶液於硫酸溶液中反應之速率定律式為：R (M/s) = k[IO<sub>3</sub><sup>-</sup>][KSCN]<sup>2</sup>[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]，k=2.9×10<sup>5</sup>(M<sup>-3</sup>S<sup>-1</sup>)。並且硫氰化鉀非常適用於高中教材的二級碘鐘反應時驗，因為硫氰化鉀常見於高中教材[平衡常數測定的實驗]，而且碘酸根離子氧化硫氰根離子後硫氰根離子難以完全消耗的現象，可以加入鐵離子觀察，也可以加入鋇離子檢測硫酸根離子生成。利用焦亞硫酸鈉當還原劑時，亞硫酸氫根離子的濃度對反應速率為一級，然而我們的發現的二級反應只需要將焦亞硫酸鈉更換為硫氰化鉀，即可得到反應物濃度對反應速率為二級的反應，無須特別添購藥品或耗材。

## 捌、參考文獻

1. 張一知等(2013) •高中基礎化學(三)•新北市：康熹書局
2. 李世賢、吳祖寧、洪振嘉(2012) • 中華民國第 52 屆中小學科學展覽會作品說明書  
[以  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  取代  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  之秒錶反應研究] •臺北市：國立台灣科學教育館
3. M.M. Botz(2011). Processes for the regeneration of cyanide from thiocyanate. *Minerals & Metallurgical Processing*,18(3),126-132.
4. Standard Reduction Potentials in Aqueous Solution at 25°C 取自  
[www.chemeddl.org/GenChem/Tables/EStandardTable.htm](http://www.chemeddl.org/GenChem/Tables/EStandardTable.htm)

## 【評語】 040211

研究之方向為碘鐘反應，研究以硫氫根離子取代傳統之焦亞硫酸，研究已有相當的成果，研究和反應機制有關，宜對傳統碘鐘及所設計之碘鐘之反應機構有更深入之探討。