

中華民國第四十八屆中小學科學展覽會
作品說明書

高職組 化工、衛工及環工科

佳作
最佳團隊合作獎

091103

探討碘仿反應的反應速率定律式

學校名稱：國立東勢高級工業職業學校

作者： 職二 劉彥材 職二 陳烜毅 職二 林宗樺 職二 游佳勳	指導老師： 江柮鉶
---	------------------

關鍵詞： 碘仿反應、烯醇負離子

探究碘仿反應的反應速率定律式

摘要

本研究主要在探討在定溫下，以丙酮進行碘仿反應，探究其反應速率定律式。由我們實驗結果得知丙酮反應級數為 0.91544 及 0.45459；碘反應級數為 -0.02585 和 -0.53667；氫氧化鈉反應級數為 0.9173。我們發現當 $M_{I_2} < 0.02M$ 時，碘的反應級數成一級反應。但當 $M_{I_2} > 0.02M$ 時， $M_{I_2} > 0.15M_{NaOH}$ 時，反應級數呈現碘有參予反應速率決定步驟； $M_{I_2} < 0.15M_{NaOH}$ 時，反應級數呈現零級反應；。

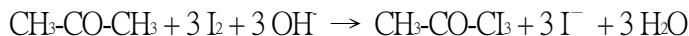
壹、研究動機

在有機化學「醛類與酮類」中，提到 α -氫原子被鹵素原子取代的反應，具有 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—CH}_3$ 結構的醛與酮在鹼性溶液中與鹵素作用生成三鹵甲烷的反應，稱為鹵仿反應；當鹵素為碘時，產生的碘仿的黃色晶體，稱之為碘仿反應^[9]。我們也在檢測醛酮類有機化合物實驗中，觀察到丙酮在碘的鹼性溶液中快速反應生成黃色的碘仿，但在課本中有提到共熱反應，可是我們實驗觀察到在室溫下便會立即快速出現黃色固體，引起我們想去探討碘仿反應的反應速率。

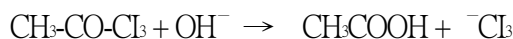
在普通化學「反應速率」學習到「影響化學反應速率的因素有反應物的本質、反應物的濃度、溫度及催化劑等」，「在均相反應中，反應速率和反應物濃度的冪次方成正比，而用來表示反應速率與反應物濃度的關係式，稱為反應速率定律式」^[10]。所以我們想從碘仿反應的反應速率定律式來探究碘仿反應的快慢。這也是我們決定做此研究探討的動機。

丙酮進行碘仿反應在機理上可分三個步驟：

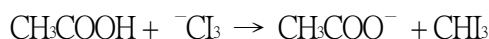
(1) 羰基 α -氫的連續碘化：



(2) 氫氧根(OH)取代三碘甲基：



(3) 質子交換形成碘仿：



整個淨反應可表示為：

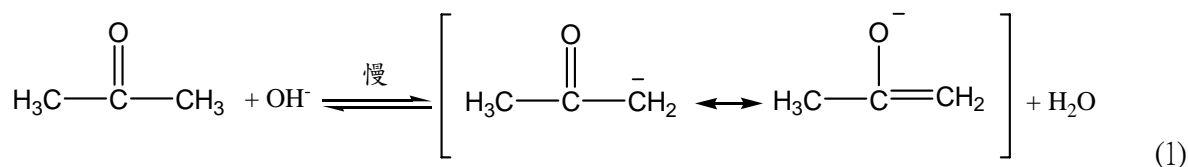


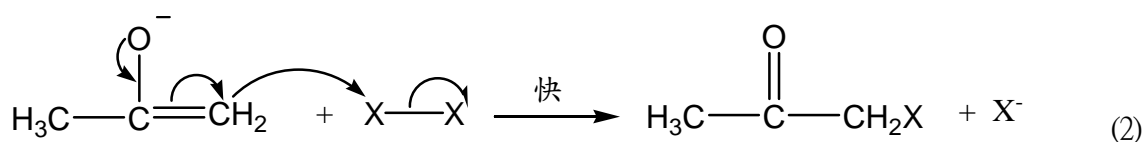
反應速率定律式為：

$$\text{Rate} = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3]^X[\text{I}_2]^Y[\text{OH}^-]^Z$$

X、Y、Z 分別代表丙酮、碘及鹼的反應級數，k 代表反應速率常數。而反應級數必須由實驗求得，也是我們研究的目的，找出各反應物的反應級數。

文獻中提到鹼催化丙酮的鹵化反應機構^[9]是：





決定整個反應速率的步驟為生成烯醇負離子的(1)式，即反應速率與丙酮和鹼的濃度有關，與鹵素的濃度無關。因此在丙酮進行碘仿反應的第一步驟羰基 α -氫的連續碘化反應，式(1)為速率決定步驟，此反應步驟的反應速率只和丙酮及鹼的濃度有關，但我們仍須有實驗結果來驗證其是否真的和碘濃度無關。

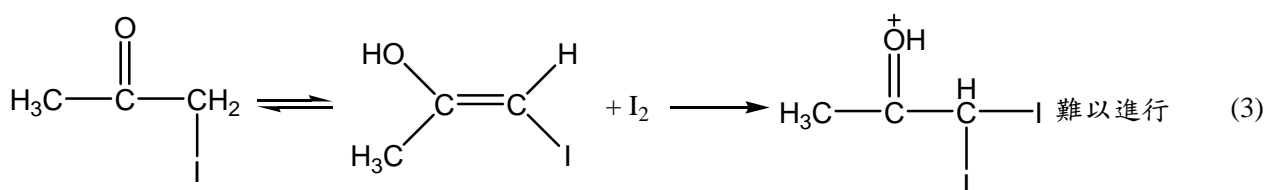
在三碘甲基酮的水解反應中，為 OH^- 對三碘甲基酮的親核性取代反應，文獻^[1]也指出其為雙分子親核性取代反應，為二級反應，故其反應速率必和三碘甲基酮與鹼的濃度有關，而三碘甲基酮的濃度與第一步驟羰基 α -氫的連續碘化反應有關，因此，我們初步的推測丙酮進行碘仿反應其反應速率快慢只與丙酮及鹼的濃度有關，我們將以實驗來探討我們的推測是否正確。

我們以初期反應速率法來研究決定反應速率定律式。該法是改變某一種反應物的初濃度而將其它反應條件固定下，進行一系列的實驗，求濃度變化對反應初速率的影響。反應初速率的測定，是在反應物混合之初始，極短的時間量測反應物或生成物濃度之變化量作為反應初速率的近似值。本反應可藉由碘的消耗量或醋酸根生成量或碘仿生成量來決定反應速率，我們以碘的消耗速率為測量依據。

其反應速率定律式為：

$$\text{Rate} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta [\text{I}_2]}{\Delta t} = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3]^x[\text{I}_2]^y[\text{OH}^-]^z$$

本實驗以碘滴定法^{[8][11]}來量測碘的消耗量。當反應進行一段時間，以過量的酸終止反應，因整個溶液為酸性，碘仿反應將難以進行(式[3])。未反應消耗的碘則添加過量且定量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 標準溶液與其作用後，添加澱粉指示劑，再以標準碘液滴定至溶液呈現藍色，記錄碘液所消耗的體積。藉由碘的消耗速率來求得反應速率後，再以反應物的初始濃度來得到各反應成分的級數，最後定出丙酮碘仿反應的反應速率定律式。



分光光度法^[7]是利用物質所特有的吸收光譜來鑑別物質或測定其含量的一項技術，因其靈敏度高、精確度高、操作簡便、快速，對於複雜的成分系統，無須分離即可檢測出其所含的微量成分，因此分光光度法已成為定量分析研究中廣泛使用的方法之一。

檢量線法是配置由小到大的濃度系統與其吸光值之間呈直線關係。各標準溶液濃度為橫座標，相對應的吸光值為縱座標，繪出檢量線。製作檢量線時，起碼要選 5 個濃度遞增的標準溶液，測出的數據至少要有 3 個落在直線上。將製作檢量線的各種標準溶液濃度的數值，與相對應的吸光值，用統計中的回歸分析求出線性方程式，以後只要測定條件不變，將測出的樣品溶液吸光值

代入該方程式，則可計算出樣品溶液的濃度。

貳、研究目的

- 一、操控丙酮濃度，了解反應速率與丙酮濃度的關係。
- 二、操控碘液濃度，了解反應速率與碘液濃度的關係。
- 三、操控鹼的濃度，了解反應速率與鹼濃度的關係。

參、研究設備及器材

一、實驗藥品

丙酮	碘	碘酸鉀
碘化鉀	硫代硫酸鈉	氫氧化鈉
碳酸鈉	酚酞	可溶性澱粉
酞酸氫鉀	硫酸	乙醇

二、實驗器材

錐形瓶 125mL	錐形瓶塞	量瓶 1L、250mL
燒杯 1000、500、250mL	滴定管 50mL	試劑瓶 1L
量筒 50mL	PE 試劑瓶 1L	漏斗
刻度吸量管 5、10mL	溫度計	電磁攪拌器及磁石
球形吸量管 10、20、25、50mL	抽濾瓶	布氏漏斗
滴定管架及夾	指示劑瓶	水浴鍋
廣用夾	碼錶	分光光度計

肆、溶液的配製

- 一、0.2M 碘液：稱 80 克 KI 於 1L 燒杯中，加水 500mL 使其溶解，加入 50.76g I_2 ，加水至 1L 即 0.2M 碘液(註一)。儲存於茶色試劑瓶中，使用前標定其濃度。
- 二、0.02M 碘液：精取 100.0mL 0.2M 碘液於 1L 量瓶中加水稀釋至刻線混勻。
- 三、0.02M 標準碘液：精稱 0.1427 克 KIO_3 溶於 50mL 水中再加入 2 克 $\text{KI}_{(s)}$ ，加入 10mL 2M 硫酸後，加水定量至 100 mL。
- 四、0.4M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ：稱 99.28g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及 0.4g Na_2CO_3 於 1L 燒杯中，加水至 1L 溶解。儲存於茶色試劑瓶中。
- 五、2.5M NaOH ：稱 100g NaOH 到入裝有 500mL 水的 1L 燒杯中，使其溶解後加水至 1L。儲放於 1 公升 PE 試劑瓶中。使用前標定濃度。
- 六、0.25M NaOH ：精取 100mL 2.5M NaOH 於 1L 量瓶中，加水至刻線混勻。
- 七、2.0M H_2SO_4 ：量 112mL 之 18M 硫酸，緩慢到入 500mL 水中，在加水至 1L
- 八、0.05M 丙酮：於 1L 量瓶中放約 900mL 水，精取 3.9mL 丙酮加入混勻後加水至刻線混勻。
- 九、2.0M 丙酮：於 1L 量瓶中放約 400mL 水，精取 78.0mL 丙酮加入混勻後加水至刻線混勻。
- 十、酚酞指示劑：稱 0.1g 酚酞溶於 90mL 乙醇中，加水至 100mL，倒入指示劑瓶中。

十一、澱粉指示劑：稱 0.5g 可溶性澱粉於 100mL 燒杯中，微溶於少量水，再加沸水 40mL，攪拌溶解後室溫冷卻，加水至 50mL，倒入指示劑瓶中(註二)。

註一： I_2 在水中的溶解度甚小，但在 KI 水溶液中則甚易溶解形成 I_3^- 離子。由於 I_3^- 常與 I_2 達成平衡 ($I_3^- \rightleftharpoons I_2 + I^-$)，此溶液的化學作用就好像 I_2 的溶液一樣^[8]。

註二：澱粉液易被黴菌分解而失效，應使用剛配製者為佳。

伍、研究方法

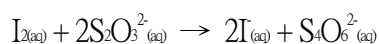
本實驗的研究過程分成兩部分：第一部分是實驗前的溶液標定；第二部分是丙酮的碘仿反應。

一、溶液的標定

本研究為定量實驗，所有取用量都要精準，因此，在實驗的過程除了酸化所使用的硫酸之外，均要使用定量容器，使用的主要溶液氫氧化鈉、碘液及硫代硫酸鈉在每次實驗前都要精確的標定其濃度。

(一)標定硫代硫酸鈉溶液

- 1、精取 2.0mL 0.4M $Na_2S_2O_3$ 於錐形瓶中，加水 30mL 稀釋。
- 2、加入 2mL 澱粉指示劑後，以 0.02M I_2 標準液滴定至溶液呈藍色即為終點。
- 3、記錄 I_2 使用體積，求得 $Na_2S_2O_3$ 標準濃度。

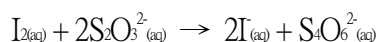


表一

日期	硫代硫酸鈉標準濃度(M)	
0301	0.2101	
0308	0.2130	
0315	0.2167	
0322	0.2054	
0405	0.2180	
0406	0.2137	
0413	0.2156	
0531	0.4926	
0601	0.4343	0.4663
0603	0.4259	

(二)標定碘液

- 1、精取 20.00mL 0.4M $Na_2S_2O_3$ 於錐形瓶中，加水 30mL。
- 2、加入 2mL 澱粉指示劑後，以 0.2M I_2 滴定至溶液呈藍色即為終點，。
- 3、記錄 I_2 使用體積，並求得 I_2 的標準濃度。

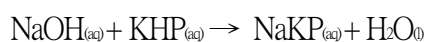


表二

日期	碘液標準濃度(M)			
0301		0.1948		
0308		0.1903		
0315	A	0.2280	B	0.1711
0322	A	0.1907	B	0.1862
0405		0.2292		
0406		0.2047		
0413		0.1733		
0531		0.2094		
0601	A	0.1922	B	0.2137
0603	A	0.02177	B	0.2177

(三)標定氫氧化鈉溶液

- 1、精稱 0.5g KHP 於錐形瓶中，加水 50mL 使之完全溶解。
- 2、滴加 2 滴酚酞指示劑，以 0.25M NaOH 滴定至溶液呈淡粉紅色即為終點，。
- 3、記錄所使用 NaOH 體積，求得稀釋前 NaOH 的標準濃度。



表三

日期	NaOH 的標準濃度(M)
0301	2.7029
0308	2.6618
0315	2.6685
0322	2.6974
0405	3.0340
0406	2.7573
0413	2.6747
0531	2.7156
0601	2.7086
0603	2.4693

二、丙酮的碘仿反應

本研究於實驗過程中都將反應裝置放置於冰水浴中，反應時溫度控制在 0~2℃。

(一)固定碘及氫氧化鈉

- 1、取 5 個 250mL 錐形瓶，並標號(1)(2)(3)(4)(5)，分別加入 50.0mL 0.2M 碘液。
- 2、依序於錐形瓶中加入 0.1M 丙酮 1.0、2.0、3.0、4.0、5.0mL，再依序加水 9.0、8.0、7.0、6.0、5.0mL。

- 3、加入 10.0mL 2.5M NaOH 溶液，於 0°C 反應 1 分鐘(註三)。
 - 4、迅速加入 50.0mL 0.4M Na₂S₂O₃ 溶液，再加入 7.5mL 2M H₂SO₄。
 - 5、以抽氣過濾收集濾液。將濾液加入 2mL 澱粉指示劑後，以 0.2M 碘標準溶液滴定至溶液呈藍色為滴定終點，記錄碘液的滴加體積，並求得碘的消耗量。
- 註三：氫氧化鈉溶液一加入即開始計時。

(二)固定丙酮及氫氧化鈉

- 1、取 5 個 250mL 錐形瓶，並標號(1)(2)(3)(4)(5)至於冰水浴中，分別加入 7.5mL 2.0M 丙酮。
- 2、依序於錐形瓶中加入 0.02M 碘液 10.0、20.0、30.00、40.0、50.0 mL，再分別加水 40.0、30.0、20.0、10.0、0 mL。
- 3、分別加入 12.5mL 2.5M NaOH 溶液，反應 1 分鐘。
- 4、分別迅速加入 10.0、20.0、30.0、40.0、50.0mL 0.4M Na₂S₂O₃ 溶液，再加入 7.5mL 2M H₂SO₄。
- 5、以抽氣過濾收集濾液。將濾液加入 2mL 澱粉指示劑後，以 0.2M 碘標準溶液滴定至溶液呈藍色為滴定終點，記錄碘液的滴加體積，並求得碘的消耗量。

(三)固定丙酮及碘的濃度

- 1、取 5 個 250mL 的錐形瓶，並標號(1)(2)(3)(4)(5)置於冰水浴中，分別加入 10.0mL 2.0M 丙酮。
- 2、依序於錐形瓶中加入 50.0mL 0.2M 碘液，再分別加水 8.0、6.0、4.00、2.0、0 mL。
- 3、依序加入 0.25M NaOH 溶液 2.0、4.0、6.0、8.0、10.0mL，於 0°C 下反應 1 分鐘。
- 4、迅速加入 50.00mL 0.4M Na₂S₂O₃ 溶液後，再依序加入 1.0mL 2M H₂SO₄。
- 5、以抽氣過濾收集濾液。將濾液加入 2mL 澱粉指示劑後，以 0.2M 碘標準溶液滴定至溶液呈藍色為滴定終點，記錄碘液的滴加體積，並求得碘的消耗量。

陸、研究結果

0301

表四

丙 酮 M	碘 液 M	Na OH M	H ₂ O mL	Na ₂ S ₂ O ₃ mL	碘滴定 體積 mL	碘殘留 濃度 M	Δ[I ₂] M	反應速率 M/min
0.0042	0.0649	0.8253	7.5	30	8.46	0.0501	0.0148	0.00247
0.0084	0.0649	0.8253	5	30	10.36	0.0378	0.0271	0.00452
0.0126	0.0649	0.8253	2.5	30	11.94	0.0275	0.0374	0.00623
0.0168	0.0649	0.8253	0	30	13.54	0.0171	0.0478	0.00796
0.0072	0.0278	0.9010	15	15	6.92	0.0065	0.0213	0.00356
0.0072	0.0556	0.9010	10	30	10.05	0.0341	0.0216	0.00359
0.0072	0.0834	0.9010	5	45	13.18	0.0617	0.0217	0.00362
0.0072	0.1112	0.9010	0	60	16.22	0.0898	0.0215	0.00358

0.0072	0.0761	0.3861	15	30	5.74	0.0581	0.0180	0.00300
0.0072	0.0761	0.7722	10	30	7.14	0.0503	0.0258	0.00443
0.0072	0.0761	1.1583	5	30	7.25	0.0497	0.0264	0.00440
0.0072	0.0761	1.5444	0	30	7.39	0.0489	0.0272	0.00454

0308

表五

[丙酮]=0.0518

丙 酮	碘 液	Na OH	H ₂ O	Na ₂ S ₂ O ₃	碘滴定	碘殘留	$\Delta[I_2]$	反應速率
M	M	M	mL	mL	體積 mL	濃度 M	M	M/min
0.0042	0.0761	0.5324	7.5	20	2.69	0.0647	0.0114	0.00380
0.0084	0.0761	0.5324	5	20	4.15	0.0536	0.0225	0.00750
0.0126	0.0761	0.5324	2.5	20	5.72	0.0416	0.0345	0.01150
0.0168	0.0761	0.5324	0	20	6.96	0.0322	0.0439	0.01462
0.0086	0.0317	0.4436	15	10	3.29	0.0146	0.0171	0.00571
0.0086	0.0634	0.4436	10	20	3.72	0.0474	0.0160	0.00533
0.0086	0.0951	0.4436	5	30	4.32	0.0791	0.0160	0.00533
0.0086	0.1268	0.4436	0	40	4.92	0.1108	0.0160	0.00532
0.0104	0.0761	0.1065	9	20	1.46	0.0741	0.002	0.00068
0.0104	0.0761	0.2130	8	20	2.17	0.0687	0.0074	0.00245
0.0104	0.0761	0.5325	5	20	4.29	0.0525	0.0236	0.00788
0.0104	0.0761	1.0650	0	20	5.32	0.0447	0.0314	0.01045

0315

表六

丙 酮	碘 液	Na OH	H ₂ O	Na ₂ S ₂ O ₃	碘滴定	碘殘留	$\Delta[I_2]$	反應速率
M	M	M	mL	mL	體積 mL	濃度 M	M	M/min
0.0040	0.0912	0.5337	8	20	0.51	0.0820	0.0092	0.00306
0.0080	0.0912	0.5337	6	20	1.57	0.0724	0.0188	0.00628
0.0120	0.0912	0.5337	4	20	2.70	0.0621	0.0291	0.00970
0.0160	0.0912	0.5337	2	20	3.70	0.0529	0.0383	0.01275
0.0200	0.0912	0.5337	0	20	4.07	0.0496	0.0416	0.01385
0.0072	0.0326	0.3812	20	10	1.42	0.0217	0.0109	0.00363
0.0072	0.0652	0.3812	15	20	1.18	0.0542	0.0110	0.00367
0.0072	0.0978	0.3812	10	30	0.96	0.0866	0.0112	0.00373
0.0072	0.1304	0.3812	5	45	2.55	0.1227	0.0077	0.00256
0.0072	0.1630	0.3812	0	60	4.12	0.1589	0.0041	0.00137
0.0101	0.0912	0.2135	8	20	1.84	0.0741	0.0041	0.00137

0.0101	0.0912	0.4270	6	20	1.62	0.0756	0.0156	0.00520
0.0101	0.0912	0.6405	4	20	2.69	0.0683	0.0229	0.00763
0.0101	0.0912	0.8540	2	20	3.50	0.0628	0.0284	0.00947
0.0101	0.0912	1.0675	0	20	3.93	0.0598	0.0314	0.01047

註：最後五次實驗反應碘液濃度為 0.2280M；滴定所用碘液濃度為 0.1711M。

0322

表七

丙 酮	碘 液	Na OH	H ₂ O	Na ₂ SO ₃	碘滴定 體積 mL	碘殘留 濃度 M	$\Delta[I_2]$ M	反應速率 M/min
M	M	M	mL	mL				
0.0040	0.0763	0.5395	8	20	3.77	0.0534	0.0229	0.00763
0.0080	0.0763	0.5395	6	20	4.49	0.0479	0.0284	0.00947
0.0120	0.0763	0.5395	4	20	5.28	0.0419	0.0344	0.01147
0.0160	0.0763	0.5395	2	20	6.09	0.0357	0.0406	0.01353
0.0200	0.0763	0.5395	0	20	3.93	0.0293	0.0470	0.01567
0.0072	0.0272	0.3853	20	10	4.34	0.0057	0.0215	0.00717
0.0072	0.0409	0.3853	17.5	15	4.88	0.0174	0.0235	0.00783
0.0072	0.0544	0.3853	15	20	4.77	0.0327	0.0217	0.00723
0.0072	0.0680	0.3853	12.5	25	4.69	0.0478	0.0202	0.00673
0.0072	0.0816	0.3853	10	30	4.74	0.0622	0.0194	0.00647
0.0072	0.1088	0.3853	5	40	4.38	0.0935	0.0153	0.00510
0.0072	0.1360	0.3853	0	50	3.99	0.1250	0.0110	0.00367
0.0101	0.0745	0.2158	8	20	2.55	0.0632	0.0113	0.00377
0.0101	0.0745	0.4316	6	20	4.68	0.0473	0.0272	0.00907
0.0101	0.0745	0.6474	4	20	5.65	0.0401	0.0344	0.01147
0.0101	0.0745	0.8632	2	20	6.60	0.0330	0.0415	0.01383
0.0101	0.0745	1.0790	0	20	7.20	0.0285	0.0460	0.01533

0405

表八

丙 酮	碘 液	Na OH	H ₂ O	Na ₂ SO ₃	碘滴定 體積 mL	碘殘留 濃度 M	$\Delta[I_2]$ M	反應速率 M/min
M	M	M	mL	mL				
0.0029	0.0655	0.4335	18	20	3.00	0.0426	0.0229	0.00762
0.0058	0.0655	0.4335	16	20	3.52	0.0392	0.0263	0.00875
0.0086	0.0655	0.4335	14	20	4.10	0.0354	0.0301	0.01002
0.0115	0.0655	0.4335	12	20	5.20	0.0282	0.0373	0.01242
0.0144	0.0655	0.4335	10	20	6.00	0.0230	0.0425	0.01416
0.0072	0.0327	0.4335	20	20	4.15	0.0055	0.0272	0.00905
0.0072	0.0655	0.4335	15	20	3.9	0.0351	0.0304	0.01013

0.0072	0.0982	0.4335	10	20	3.19	0.0812	0.0170	0.00565
0.0072	0.1310	0.4335	5	20	2.89	0.1173	0.0137	0.00456
0.0072	0.1637	0.4335	0	20	2.66	0.1528	0.0109	0.00362
0.0072	0.0655	0.1734	18	20	1.20	0.0544	0.0111	0.00369
0.0072	0.0655	0.3468	16	20	3.98	0.0362	0.0293	0.00975
0.0072	0.0655	0.5202	14	20	4.75	0.0312	0.0343	0.01144
0.0072	0.0655	0.6936	12	20	5.79	0.0244	0.0411	0.01371
0.0072	0.0655	0.8669	10	20	6.28	0.0212	0.0443	0.01478

0406

表九

丙 酮	碘 液	Na OH	H ₂ O	Na ₂ S ₂ O ₃	碘滴定	碘殘留	$\Delta[I_2]$	反應速率
M	M	M	mL	mL	體積 mL	濃度 M	M	M/min
0.0029	0.0585	0.3939	18	20	3.70	0.0428	0.0157	0.00523
0.0058	0.0585	0.3939	16	20	4.00	0.0379	0.0206	0.00687
0.0086	0.0585	0.3939	14	20	4.72	0.0337	0.0248	0.00827
0.0115	0.0585	0.3939	12	20	5.63	0.0284	0.0301	0.01003
0.0144	0.0585	0.3939	10	20	6.69	0.0216	0.0369	0.01230
0.0072	0.0292	0.3939	20	20	4.00	0.0073	0.0219	0.00730
0.0072	0.0585	0.3939	15	20	4.30	0.0362	0.0223	0.00743
0.0072	0.0877	0.3939	10	20	3.28	0.0728	0.0149	0.00497
0.0072	0.1170	0.3939	5	20	2.35	0.1078	0.0092	0.00307
0.0072	0.1462	0.3939	0	20	2.30	0.1385	0.0077	0.00257
0.0072	0.0585	0.1576	18	20	1.40	0.0530	0.0055	0.00183
0.0072	0.0585	0.3151	16	20	3.55	0.0400	0.0185	0.00617
0.0072	0.0585	0.3939	14	20	4.35	0.0359	0.0226	0.00753
0.0072	0.0585	0.6302	12	20	4.9	0.0321	0.0264	0.00880
0.0072	0.0585	0.7878	10	20	5.45	0.0295	0.0290	0.00967

0413

表十

丙 酮	碘 液	Na OH	H ₂ O	Na ₂ S ₂ O ₃	碘滴定	碘殘留	$\Delta[I_2]$	反應速率
M	M	M	mL	mL	體積 mL	濃度 M	M	M/min
0.0029	0.0495	0.3821	18	20	6.25	0.0307	0.0188	0.00627
0.0058	0.0495	0.3821	16	20	7.22	0.0259	0.0236	0.00787
0.0086	0.0495	0.3821	14	20	8.04	0.0218	0.0277	0.00923
0.0115	0.0495	0.3821	12	20	8.86	0.0177	0.0318	0.01060
0.0144	0.0495	0.3821	10	20	9.81	0.0130	0.0365	0.01217

0.0072	0.0248	0.3821	20	20	5.32	0.0045	0.0203	0.00677
0.0072	0.0495	0.3821	15	20	7.21	0.0259	0.0236	0.00787
0.0072	0.0743	0.3821	10	20	7.80	0.0538	0.0205	0.00683
0.0072	0.099	0.3821	5	20	8.00	0.0836	0.0154	0.00513
0.0072	0.1238	0.3821	0	20	8.77	0.1106	0.0132	0.00440
0.0072	0.0495	0.1528	18	20	4.35	0.0401	0.0094	0.00313
0.0072	0.0495	0.3057	16	20	6.95	0.0272	0.0223	0.00743
0.0072	0.0495	0.4585	14	20	8.61	0.0190	0.0305	0.01017
0.0072	0.0495	0.6114	12	20	9.22	0.0159	0.0336	0.01120

0531

表十一

丙 酮	碘 液	Na OH	H ₂ O	Na ₂ S ₂ O ₃	碘滴定	碘殘留	$\Delta[I_2]$	反應速率
M	M	M	mL	mL	體積 mL	濃度 M	M	M/min
0.1080	0.0030	0.4849	40	1	1.2	0.0001	0.0029	0.00096
0.1080	0.0060	0.4849	30	2	2.4	0.0004	0.0057	0.00185
0.1065	0.0088	0.5163	20	3	3.5	0.0009	0.008	0.00266
0.1065	0.0118	0.5163	10	4	4.7	0.0012	0.0106	0.00353
0.1080	0.0150	0.4849	0	5	5.9	0.0015	0.0135	0.00450

註：碘反應級數為 0.982528

0601

表十二

丙 酮	碘 液	Na OH	H ₂ O	Na ₂ S ₂ O ₃	碘滴定	碘殘留	$\Delta[I_2]$	反應速率
M	M	M	mL	mL	體積 mL	濃度 M	M	M/min
0.0072	0.0275	0.3869	22.5	5	5.10	0.0030	0.0244	0.01630
0.0072	0.0330	0.3869	21.5	6	5.65	0.0062	0.0267	0.01783
0.0072	0.0384	0.3869	20.5	7	6.05	0.0102	0.0282	0.01882
0.0072	0.0439	0.3869	19.5	8	6.20	0.0156	0.0283	0.01890
0.0072	0.0494	0.3869	18.5	9	6.15	0.0221	0.0274	0.01824
0.0072	0.0549	0.3869	17.5	10	6.45	0.0226	0.0283	0.01890
0.0072	0.0604	0.3869	16.5	11	6.35	0.0334	0.0270	0.01802
0.0072	0.0659	0.3869	15.5	12	6.25	0.0401	0.0258	0.01718
0.0072	0.0714	0.3869	14.5	13	6.35	0.0458	0.0256	0.01707
0.0072	0.0769	0.3869	13.5	14	6.15	0.0531	0.0238	0.01586
0.0072	0.0824	0.3869	12.5	15	6.05	0.0598	0.0225	0.01502
0.0072	0.0879	0.3869	11.5	16	6.05	0.0660	0.0218	0.01455
0.0072	0.0934	0.3869	10.5	17	6.20	0.0714	0.0219	0.01462
0.0072	0.0989	0.3869	9.5	18	6.05	0.0785	0.0204	0.01359

0.0072	0.1043	0.3869	8.5	19	5.50	0.0877	0.0167	0.01111
0.0072	0.1098	0.3869	7.5	20	5.90	0.0917	0.0181	0.01210
0.0072	0.1153	0.3869	6.5	21	6.40	0.0951	0.0202	0.01345
0.0072	0.1263	0.3869	4.5	23	5.50	0.1125	0.0138	0.00921
0.0072	0.1373	0.3869	2.5	25	5.70	0.1238	0.0135	0.00899

註 1：反應與滴定碘液濃度均為 0.1922M，硫代硫酸鈉濃度為 0.4343M

註 2：碘反應級數，前 6 次為 0.027281，後 13 次為 0.82904

0603

表十三

丙 酮	碘 液	Na OH	H ₂ O	Na ₂ SO ₃	碘滴定	碘殘留	$\Delta[I_2]$	反應速率
M	M	M	mL	mL	體積 mL	濃度 M	M	M/min
0.2143	0.0031	0.4409	40	1	1.10	0.0027	0.0004	0.00013
0.2143	0.0062	0.4409	30	2	2.02	0.0055	0.0007	0.00023
0.2143	0.0093	0.4409	20	3	3.00	0.0082	0.0011	0.00037
0.2143	0.0124	0.4409	10	4	3.98	0.0109	0.0015	0.00050
0.2143	0.0156	0.4409	0	5	4.86	0.0137	0.0019	0.00063

註 1：反應用碘液濃度為 0.02177，滴定用碘液濃度為 0.2177

註 2：碘反應級數為 0.989949

表十四

日期	丙酮平均級數 (X)	碘平均級數 (Y)	鹼平均級數 (Z)	總級數
0301	0.84363	0.00683	0.3133	1.16176
0308	0.98094	-0.05395	2.01674	2.94373
0315	1.04153	0.02028	1.53642	2.59823
0322	0.41156	-0.07656	1.02212	1.35712
0405	0.38355	-0.5161	0.84826	0.71571
0406	0.5167	-0.5814	1.00159	0.93689
0413	0.40615	-0.27181	0.94537	1.07971
0531		-0.42655		
0601		-0.44179		
0603		-0.98237		
平均級數	0.91544/ 0.45459	-0.02585/ -0.53667	0.9173	

柒、討論

一、實驗初，我們以重量分析法（收集碘仿），發現碘仿會因為表面上殘留的酸光解、熱解，

使碘仿的重量大幅減少。我們嘗試酸鹼滴定法，不過當 $\text{pH} < 7$ 時，會出現碘的紅棕色，干擾終點顏色判斷，所以我們最後以碘滴定法來進行實驗。

二、室溫實驗時，我們發現反應速率非常快，測得的反應速率不準確，所以我們將溫度降低至 0°C 。並做各時間點的實驗，發現時間愈久，反應就愈趨於平緩，如表十五，最後決定 1 分鐘。

三、實驗初，反應物加入順序為氫氧化鈉、丙酮、碘，發現加氫氧化鈉和丙酮時反應已開始產生烯醇，當碘加入時迅速產生碘仿，所求得的反應速率不準確。我們改變順序為碘、氫氧化鈉、丙酮，卻沒有很明顯的產生碘仿固體(如圖一)。我們推測是因為過多的碘讓鹼做用完，產生次碘酸離子(IO^-)，而式(4)反應利於向右進行(鹼強度： $\text{NaOH} > \text{NaIO}$)，使得式(1)產生烯醇負離子的速率變慢。最後我們加入的順序就為碘、丙酮、氫氧化鈉，如圖二。

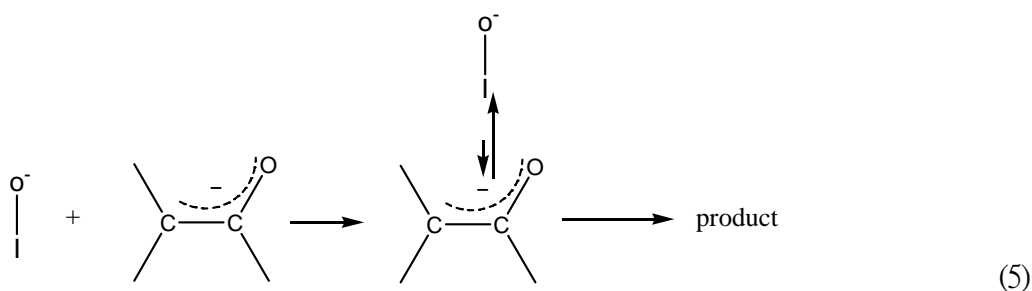


四、在求反應級數時，以一般的比較方法 $\frac{R_1}{R_2} = \left[\frac{M_1}{M_2} \right]^x$ ，發現此方法同時只能比較兩者的反應

級數，但我們一次是多個結果，用此方法較麻煩，我們在書上看到的 Von't Hoff^[12] 以微分法來求反應級數，由 $r = k[A]^n$ 求得 $\log r = \log k + n \log[A]$ 故以 $\log r$ 對 $\log[A]$ 作圖，利用線性回歸求得斜率即 n (反應級數)，比第一個方法方便。

五、在我們的實驗結果中，我們發現當碘的濃度在 0.02M 以下時，反應級數呈現一級，如表十一、十三，表示碘會參與速率決定步驟。文獻^[2]也有提到，當碘的濃度相當低時碘確實會參與速率決定步驟，如式(5)。而碘濃度大於 0.02M 以上， $M_{\text{I}_2} < 0.15 M_{\text{NaOH}}$ 時碘的反應級數近乎零級為 -0.02585 ；當 $M_{\text{I}_2} > 0.15 M_{\text{NaOH}}$ 時碘的反應級數為 -0.53667 ，如表十二。由我們的結果，碘仿反應的反應速率式並非都適用由式(1)速率決定步驟來判定，都只是和丙酮及鹼呈一級關係，應該在各反應成分的各种不同濃度範圍會有所不同。

六、我們在分區科展提到要以分光光度法來進行定量分析(如表十六及圖三)和傳統分析比較。所得結果兩者差異不大，如表十三、十六。雖然分光光度法有其便利及精準所在，但我們仍決定暫時不使用分光光度法，專注於傳統分析法更深入的探討丙酮、碘、氫氧化鈉之間的關係。



表十五

丙 酮	碘 液	Na OH	H ₂ O	Na ₂ SO ₃	碘的滴定	碘殘留	$\Delta[\text{I}_2]$	反應時	反應速率
M	M	M	mL	mL	體積 mL	濃度 M	M	間 min	M/min

0.0065	0.0476	0.3327	20	20	2.25	0.0421	0.0055	0.5	0.003636
0.0065	0.0476	0.3327	20	20	2.65	0.0402	0.0074	0.75	0.003270
0.0065	0.0476	0.3327	20	20	2.93	0.0389	0.0087	1	0.002896
0.0065	0.0476	0.3327	20	25	5.97	0.0376	0.0099	1.5	0.002210
0.0065	0.0476	0.3327	20	25	7.07	0.0324	0.0152	3	0.001687
0.0065	0.0476	0.3327	20	25	7.56	0.0301	0.0175	4	0.001459
0.0065	0.0476	0.3327	20	25	8.14	0.0273	0.0203	6	0.001126
0.0065	0.0476	0.3327	20	25	8.50	0.0267	0.0209	9	0.000775
0.0065	0.0476	0.3327	20	25	8.55	0.0254	0.0222	15	0.000494



(a)只有碘液



(b)加氫氧化鈉



(c)產生 NaIO



(d)加丙酮

(e)幾乎無產生碘仿固體

圖一 加入順序：碘、氫氧化鈉、丙酮



(a)只有碘液



(b)加丙酮



(c)加氫氧化鈉

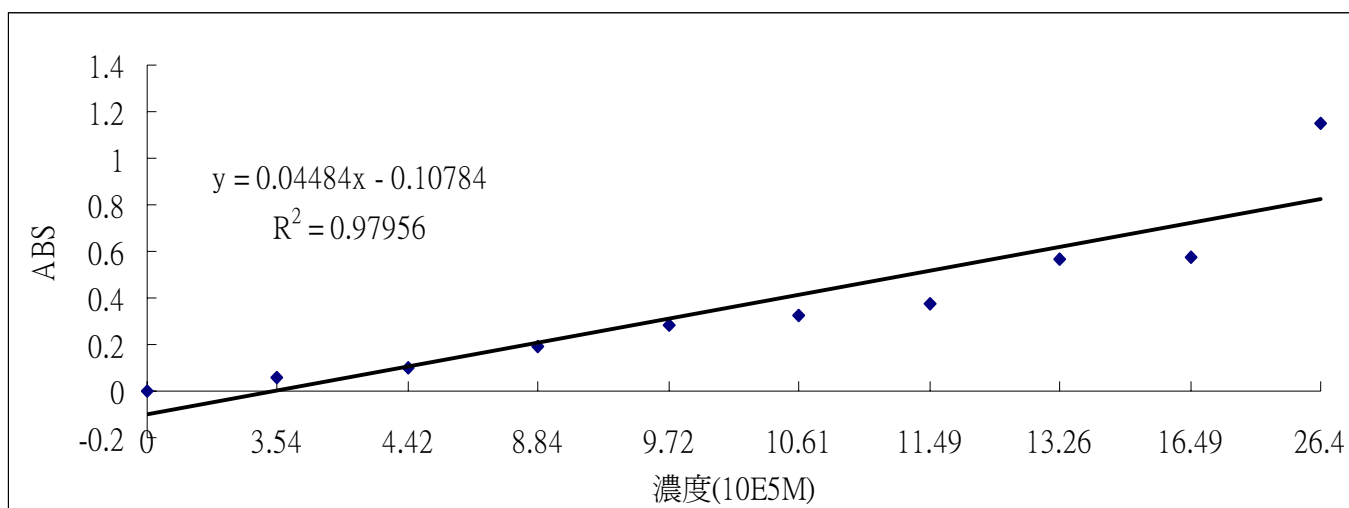


(d)已有碘仿產生



(e)終止反應

圖二 加入順序：碘、丙酮、氫氧化鈉



圖三 碘檢量線

表十六

丙 酮	碘 液	Na OH	H ₂ O	取樣體積	樣品配製	吸收度	碘殘留	$\Delta[I_2]$	反應速率
M	M	M	mL	mL	體積 mL		濃度 M	M	M/min
0.1080	0.0305	0.4837	40	0.3	50	-0.001	0.00397	0.0265	0.00883
0.1080	0.0610	0.4837	30	0.3	50	0.007	0.00427	0.0567	0.01890
0.1080	0.0915	0.4837	20	0.3	50	0.016	0.00460	0.0869	0.02897
0.1080	0.1220	0.4837	10	0.3	50	0.027	0.00501	0.1170	0.03900
0.1080	0.1525	0.4837	0	0.3	50	0.033	0.00523	0.1473	0.04910

註：丙酮為 1.0080M；碘為 0.2137M；NaOH 為 2.7086M。

捌、結論

我們發現當 $M_{I_2} < 0.02M$ 時，碘的反應級數成一級反應，表示碘有參予速率決定步驟。但當 $M_{I_2} > 0.02M$ 時，且 $M_{I_2} < 0.15M_{NaOH}$ 時，反應級數呈現零級反應； $M_{I_2} > 0.15M_{NaOH}$ 時，反應級數呈現碘有參與反應速率決定步驟。由我們實驗結果得知丙酮的反應級數分別為 0.91544 及 0.45459；碘的反應級數為 -0.02585 和 0.53667；氫氧化鈉的反應級數為 0.9173。由此看來，只有氫氧化鈉的反應級數最為固定，但很有可能是我們的數據的濃度變化範圍不夠大，我們想在最短的時間內嘗試各種不同的濃度範圍，尋找碘仿反應速率式中反應級數和濃度之間是否有關係可尋，以完成我們探究碘仿反應速率定律式的決心。

玖、參考資料

- 1、Reynold C. Fuson and Benton A. Bull. 1934, "The Haloform Reaction". *Chemical Review* 15(3):275-309.
- 2、Eliana Tapuhi and William P. Jencks, 1982, "Base-Catalyzed Halogenation of Acetone". *J. Am. Chem. Soc.* 104, 5758-5765

- 3、http://203.84.199.31/language/translatedPage?lp=zh_zt&.intl=tw&tt=url&text=http%3a%2f%2fclass.ibucom.com%2fyjhx%2f11%2fright1_321.htm
- 4、<http://www.gxun.edu.cn/jpkc/org/dzja/20060526010/20060526007.doc>
- 5、<http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-34521672975650/unrestricted/jpd3.PDF>
- 6、http://en.wikipedia.org/wiki/Haloform_reaction
- 7、<http://web.ncyu.edu.tw/~jtsay/physiol/phyexp/spectro.pdf>
- 8、楊思廉等 定量分析。台北市, 五洲。 1995
- 9、莊智傑 有機化學II 六版, 台南市, 復文書局。 2006。
- 10、蔡永昌 普通化學 I、II, 台北縣, 台科大圖書。 2007。
- 11、江孟玲、蔡永昌 初版, 分析化學II, 台北縣, 台科大圖書。 2008。
- 12、羅國棟 物理化學 化學動力學篇, 台北市, 立功出版社。1991。

【評語】 091103

本研究起源於普化實驗課程中，所激發之想法，進行科學驗證。主要利用丙酮進行碘仿反應，進一步探討反應速率之定律式。參賽同學講解認真，對化學反應之步驟觀念清晰，以分工合作之態度進行實驗。建議可加強結果之表達方式，並將數據加以整合與統計，應更能客觀判斷實驗之精確性。