

黑！不黑鹵化銀光化學反應 及照相顯影化學動力研究

高中組化學科第一名

高雄市立高雄高級中學

作 者：謝明家等四人

指導教師：柳信榮

一、研究動機

照相是我們日常生活常有的活動，由一張照片的完成過程來考慮，可以分為照相操作及照相後的處理。前者為攝影，後者為照相處理。雖然大家都會攝影拍照，但照相處理的化學變化卻鮮為大家所注意。譬如：底片為什麼是黑的呢？在新教材基礎理化告訴我們黑白照相術是以金屬鹵化物之光化學反應為基礎。硫代硫酸鈉與鹵化銀作用，生成可溶性之化合物，照相術上用為定影劑，因此我們想要揭開底片是黑色的謎底，所以自行設計此實驗，來研究照相處理主要的化學變化。

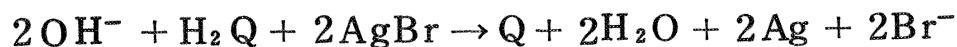
二、研究目的

(一) 瞭解黑白照相術是以銀的鹵化物之光化學反應為基礎。

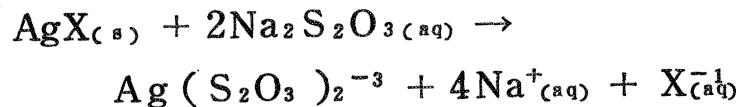
(二) 研究顯影、定影的主要化學變化：



1. 顯影的化學變化：



2. 定影的化學變化：



- (三)研究 pH 值、溫度、 X^{-1} 離子對顯影的化學反應速率之影響。
- (四)瞭解 AgCl 、 AgBr 、 AgI 感光性之差異。
- (五)藉測定顯影化學反應的反應次數、活化能，可以加強對化學反應動力論的觀念。
- (六)藉本實驗所涉及的化學變化可以加強(1)氧化還原(2)錯離子的形成(3)酸鹼反應(4)溶解度等化學觀念。
- (七)應用學校之電腦設備以電腦模擬主要實驗過程，用以說明本實驗之主要步驟及處理實驗數據、資料、圖形，以達學以致用的目的。

三、研究設備器材

- (一) 25 mm × 200 mm 大試管(外壁以黑紙包裹，使不透光)。
- (二) 100 燭光鎢絲燈光源。
- (三) pH 計。
- (四) ToA, CM 25 E 導電度計。
- (五) 紅、黃、藍、綠燈泡。
- (六) 暗室。
- (七) 0.30M NaCl 之含白明膠水溶液。
- (八) 0.03M AgNO_3 水溶液。
- (九) 顯影液 (Kodak Dektol developer) — 728 g 配成 5 升。
- (十) 定影液：0.806M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$ 。
- (十一) 0.30M KBr 之含白明膠水溶液。
- (十二) 0.30M KI 之含白明膠水溶液。
- (十三) 0.30M NaCl 。
- (十四) 0.30M KBr 。
- (十五) 0.10M KI_2 。
- (十六) 28% 之醋酸溶液配成一升。

四、研究過程或方法

第一部分：鹵化銀光化學反應的研究

(甲實驗)：鹵化銀感光反應的定性觀察。(乙實驗)：pH 值對顯影速率的影響。(丙實驗)：溫度對顯影速率的影響。(丁實驗)： X^{-1} 級子對顯影反應速率的影響。(戊實驗)：感光反應中Ag之定量。(己實驗)：鹵化銀感光活化後導電度的測定。(庚實驗)：定影反應之研究。

第二部分：利用微電腦分析處理資料以研究顯影化學反應的動力學

(甲實驗)：顯影化學反應定性觀察。(乙實驗)：顯影化學反應次數之測定。(丙實驗)：pH 值對顯影化學反應反應次數之影響。(丁實驗)：顯影化學反應活化能的測定。(戊實驗)：使用不同色光測定顯影化學反應速率。(己實驗)：使用不同色光測定顯影化學反應之活能。

五、實驗結果

(一)由鹵化銀感光反應的定性觀察得知：

1. 當(七)溶液與(八)溶液混合後，照光，再加入(九)溶液與(十)溶液，有黑色沉澱生成，就是金屬銀的微粒。
2. (十一)溶液與(八)溶液混合後，照光，再加入(九)溶液與(十)溶液，亦有黑色銀之微粒生成。
3. 當(十二)溶液與(八)溶液混合後，照光，再加入(九)溶液與(十)溶液，不變黑亦即無銀生成。
4. (七)溶液或(十一)溶液與(八)溶液混合後不照光，加入(九)溶液無黑色沉澱；加入(十)溶液後再照光亦無銀析出。

(二)由 pH 值對顯影速率影響實驗知：

1. 由實驗數據得知，溶液完全變黑析出 Ag⁺，約在 pH 值等於 9.5 ~ 10 之範圍，所需時間較少，速率快。
2. pH 值大於 10 以後，反應速率逐漸減慢，9.5 以下亦減慢，但減慢程度較前者大。
3. pH 值在 6 以下，反應極慢。

(三)溫度對顯影速率之影響知：

1. H_2Q 與 AgX 反應析出 Ag 之速率因溫度升高，而速率加快。

(四)由 X^{-1} 級子對顯影反應速率之影響得知：

1. 若 KX 用量增加，則溶液變黑析出 Ag 之速率變慢，若有過量 X^{-1} ， AgX 之溶解度減少，故知過量 X^{-1} 抑制顯影的化學反應速率。

(五)由感光反應中 Ag 之定量實驗得知：

1. 感光時間較長， Ag 析出的量亦增加。

2. 感光時間相同， $AgBr$ 析出之 Ag 較 $AgCl$ 多，而 AgI 沒有 Ag 析出。

3. 用不同色光作光源，若 $AgBr$ 感光時間相同，析出 Ag 之量為：黃色光 > 藍色光 > 紅色光 > 綠色光。

(六)由鹵化銀感光活化後導電度的測定得知：

1. 由實驗數據顯示：未曝光前與曝光後 $AgCl$ 導電度比 $AgBr$ 大，因由 K_{SP} 知： $AgCl$ 飽和溶液中 $[Ag^+]$ 與 $[Cl^-]$ 均等於 $1.25 \times 10^{-5} M$ ；而 $AgBr$ 飽和溶液中 $[Ag^+]$ 與 $[Br^-]$ 均等於 $8.77 \times 10^{-7} M$ 。前者正負離子濃度較大，故導電度較強。

2. 由實驗數據顯示：照光活化後，使 $AgCl$ 與 $AgBr$ 飽和溶液的導電度增加。

(七)由定量反應的研究知：

1. 由實驗數據顯示：硫代硫酸鈉濃度在 $20\% \sim 30\%$ ($1.934 N \sim 2.712 N$) 反應較快，低於 20% 或超過 30% 均較慢。

2. 升高溫度反應速率會加快。

(八)由顯影化學反應定性觀察得知：

1. 曝光時間愈長，曝光距離愈短，曝光強度愈大，顯影液濃度愈大，沖洗所得照片愈黑。

(九)由顯影化學反應反應次數測定得知：

1. 顯影速率 $Rate = \frac{1}{\Delta t} = K [H_2Q]^m$ ，用作圖法來推測反應次數。若 $m=1$ ，則 $\frac{1}{\Delta t}$ 與 $[H_2Q]$ 為直線函數；若 $m=$

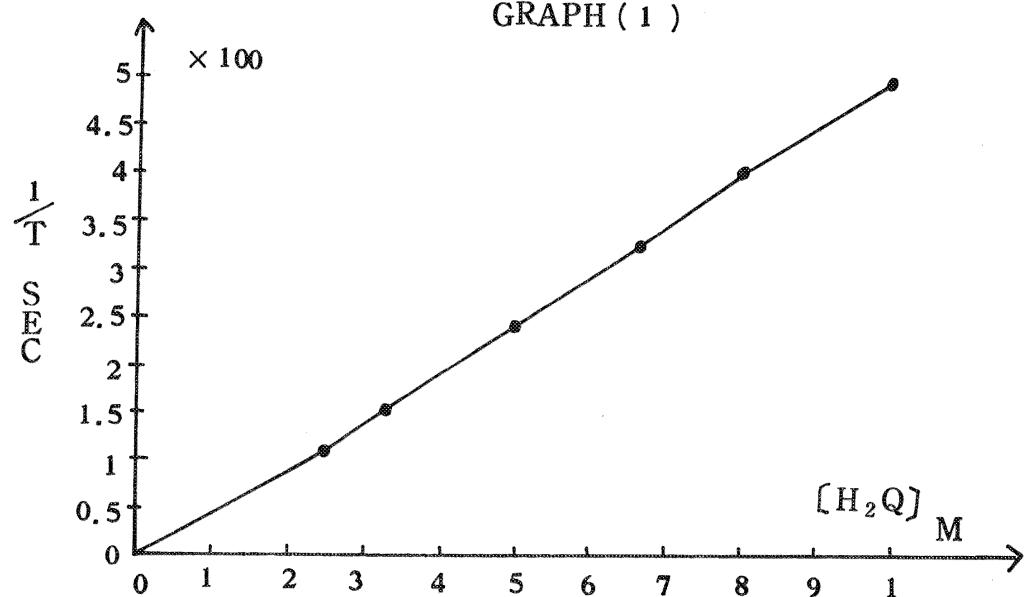
2，則 $\frac{1}{\Delta t}$ 與 $[H_2Q]^2$ 為直線函數；若 $m = 3$ ，則 $\frac{1}{\Delta t}$ 與 $[H_2Q]^3$ 為直線函數。

2. 利用實驗數據，以 $\frac{1}{\Delta t}$ 對 $[H_2Q]$ 作圖； $\frac{1}{\Delta t}$ 對 $[H_2Q]^2$ 作圖； $\frac{1}{\Delta t}$ 對 $[H_2Q]^3$ 作圖，可得到 $\frac{1}{\Delta t}$ 與 $[H_2Q]$ 的關係為直線函數的圖形，因此知道該反應為一次反應即 $m = 1$ 。（如下表與圖）

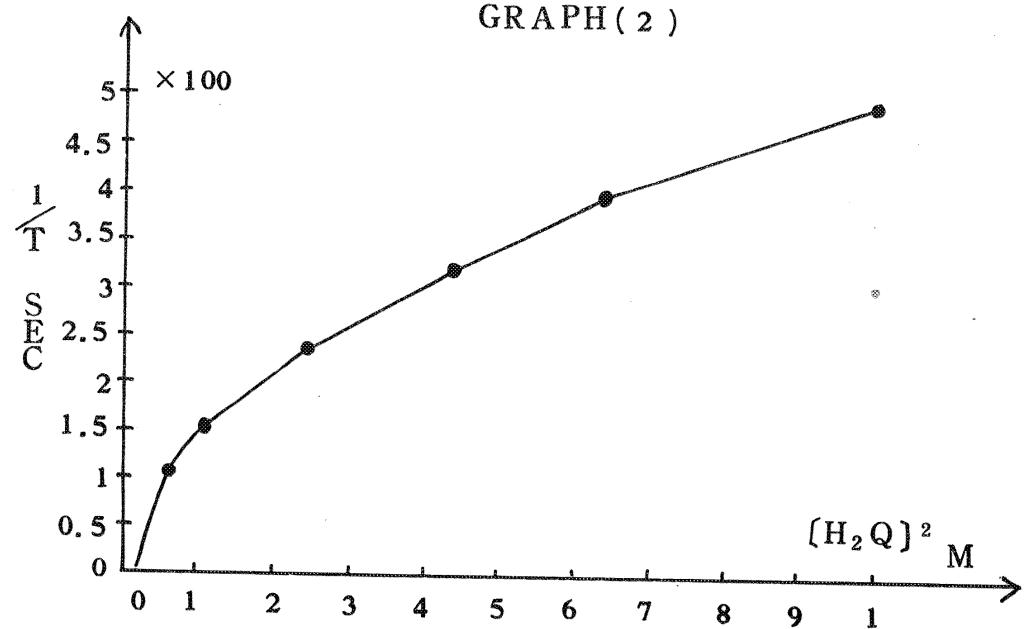
$[H_2Q]$ 對原濃度之比	1			$\frac{4}{5}$			$\frac{2}{3}$		
次數	I	II	III	I	II	III	I	II	III
t (sec)	21.4	23.6	16.2	26.3	25.1	24.5	32.1	31.1	30.4
平均	20.4			25.3			31.2		
$\frac{1}{t} (\frac{1}{sec})$	4.9×10^{-2}			4.0×10^{-2}			3.2×10^{-2}		
$[H_2Q]$ 對原濃度之比	$\frac{1}{2}$			$\frac{1}{3}$			$\frac{1}{4}$		
次數	I	II	III	I	II	III	I	II	III
1 (sec)	42.9	42.2	42.1	68.1	66.1	64.7	94.8	90.8	89.7
平均	42.4			66.3			93.6		
$\frac{1}{t} (\frac{1}{sec})$	2.4×10^{-2}			1.5×10^{-2}			1.1×10^{-2}		

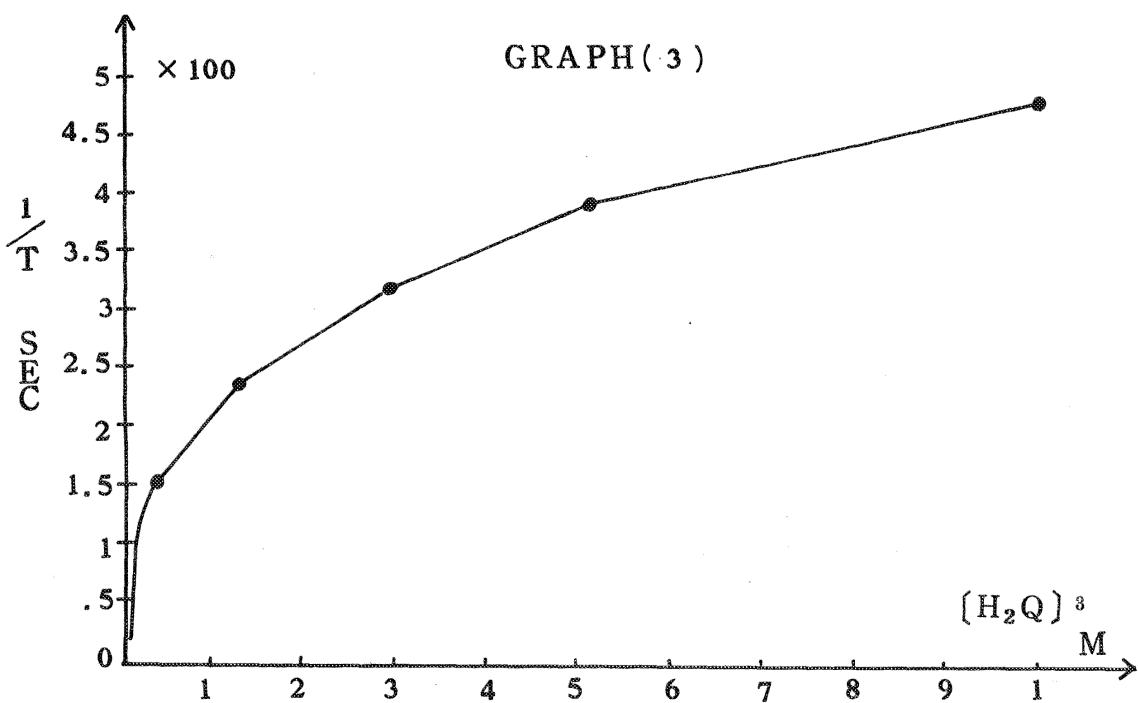
[註]: H_2Q 之原濃度是 Kodak Dektol developer 728g 配成 5 升。

GRAPH (1)



GRAPH (2)





(+) pH 值對顯影化學反應次數之影響知：

- 利用微電腦分析實驗數決定反應次數， $1/t$ 對各種 $[H_2Q]^n$ 作圖，以通過原點的直線來決定 n 值即反應次數。
- $pH = 11.6$ ， $pH = 12.6$ 高 pH 值反應速率稍慢，但反應次數為一次。
- 由以上分析我們知道顯影化學變化反應次數與 pH 值有關，在較低 pH 值時 $Rate = k [H_2Q]^{\frac{1}{2}}$ 為 $\frac{1}{2}$ 次反應，在高 pH 值時 $Rate = [H_2Q]$ 為一次反應。

(-) 由顯影化學反應活化能的測定得知：

- 由實驗數據顯示：升高溫度、反應速率加快與化學動力論相符合。
- 由實驗數據得知：用 R 表速率， $15^\circ C$ 時為 R_1 ， $20^\circ C$ 時為 R_2 ， $25^\circ C$ 時為 R_3 ， $30^\circ C$ 時為 R_4 ， $35^\circ C$ 時為 R_5 ， $\frac{R_3}{R_1} = 2.2$ ， $\frac{R_4}{R_1} = 1.52$ ， $\frac{R_5}{R_3} = 1.5$ ；在常溫附近升高 $10^\circ C$ ，大約速率變為原來的 2 倍。

3. 利用 $\log \Delta t$ 對 $\frac{1}{T}$ 作圖，求得直線斜率爲 2.5×10^3 (由圖求得) 而斜率 = $\frac{E_a}{2.303 \times 1.987}$ ，計算出 E_a 等於 11.44 Kcal 。

(二) 由使用不同色光測定顯影化學反應速率得知：

1. 由實驗數據顯示反應速率：黃色光 > 藍色光 > 紅色光 > 綠色光，使用不同色光，有不同的反應速率。

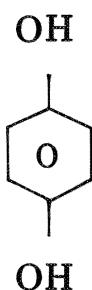
(三) 使用不同色光測定顯影化學反應的活化能知：

1. 以紅色光、黃色光、綠色光、藍色光當光源而改變溫度，測定顯影反應速率，亦顯示溫度升高速率加快。

2. 使用不同色光來活化感光紙，測定顯影反應的活化能大小各不相同，由數據知活化能的大小是：綠色光 > 紅色光 > 藍色光 > 黃色光。

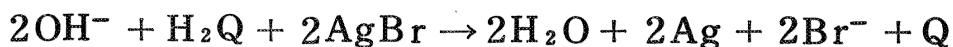
六、討 論

(一) 本實驗可以揭開感光材料被還原變黑色的原因，乃是感光材料表面塗上一層鹵化銀微小結晶，當鹵化銀照光活化後被還原劑

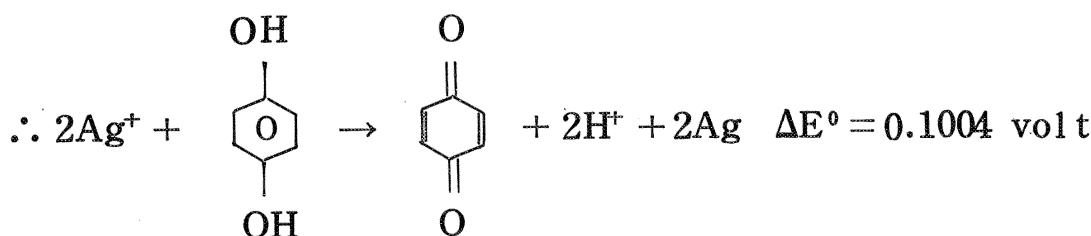
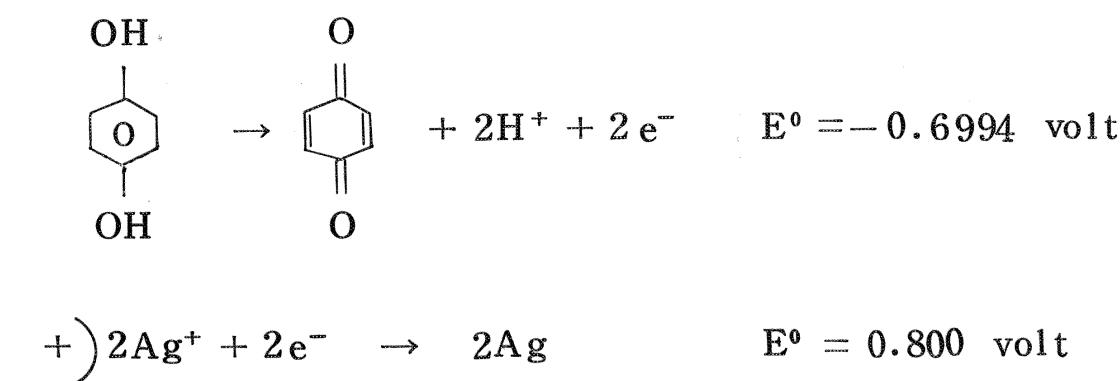


$[H_2Q]$ 還原析出 Ag 的微粒。

(二) 鹵化銀如 AgBr 感光活化的反應是：(1) $\text{Br}^{-1} + h \rightarrow \text{Br} + e^-$ ，(2) $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$ ；若有還原劑 H_2Q 存在，感光顯影全反應可以表示爲：

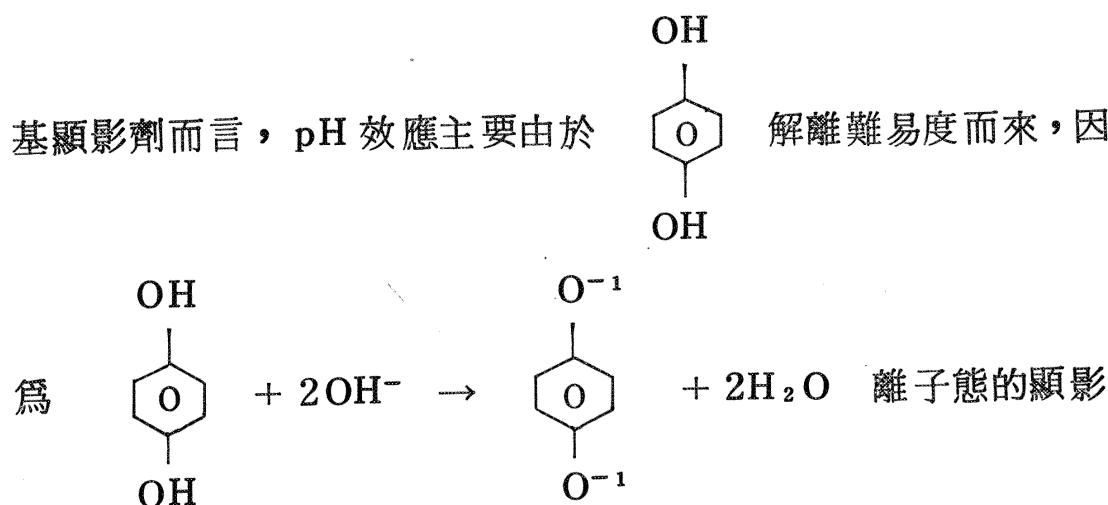


(三)由氧化還原知道：



在酸中進行之 ΔE° 為 0.1004 volt，雖然可以自然發生，但依平衡原理知道若增加 pH 值可使顯影反應向右趨勢增強；與實驗所觀察者相符合，實驗所用顯影液 pH 值為 10.3。

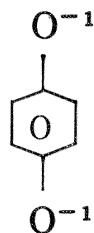
(四)其他因素固定時，顯影速率隨 pH 值增加而增加，對於含有 OH



劑較分子態活潑，故可以說 pH 值改變會改變顯影劑的有效濃度。

(五)由實驗可以知道鹵素離子 Br^{-1} 對 AgBr 之顯影反應有抑制作用

因 AgBr 會吸附 Br^{-1} ，阻碍



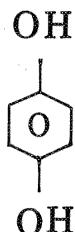
接近，因此有過量 B

Br^{-1} 存在，顯影速率較慢。

七、結論

(一) AgX 感光活化後才能被 H_2Q 顯影劑還原析出 Ag ，此種利用吸收光能促成反應發生的所謂光致化學反應，由於此種化學變化是日常生活中常見的，故本實驗在教學上用來說明「光化學反應」是一個很具趣味性的實例。

(二) 一般顯影劑成分含有



; Na_2SO_3 ; NaOH , NaBr 。

1.
是顯影主劑作用當還原劑； 2. Na_2SO_3 是氧化抑制劑，先主劑而被氧化。故顯影液有耐久性延長作用時間； 3. NaOH 是顯影促進劑，使顯影液 pH 值在 $9.0 \sim 11.0$ ； 4. NaBr 是顯影抑制劑，防止顯影發生黑化 (Fog)。

(三) 由鹵化銀光化學反應定性研究，感光反應中 Ag 之定量測定以及鹵化銀感光活化導電度測定實驗，可以顯示鹵化銀感光性是 $\text{AgBr} > \text{AgCl} > \text{AgI}$ 因 AgBr 感光性最佳，故照相感光材料上常用。

(四) 由顯影反應動力學研究知道，使用不同色光速率不同，活化能亦不同，但反應次數相同，在高 pH 值的稀溶液中，顯影速率

$\alpha [H_2Q]$ 是一次反應，因顯影的反應是發生在顯影劑與含有固態 AgX 的明膠，故此時顯影劑擴散進入明膠層是速率控制的關鍵。

(五)由實驗知道顯影化學反應其反應次數與 pH 值有關，當 pH 值較低 $7.7 \sim 8.6$ 時， $Rate = k [H_2Q]^{\frac{1}{2}}$ 為 $\frac{1}{2}$ 次反應，當 pH 值較高 $9.6 \sim 12.6$ 時， $Rate = k [H_2Q]$ 為一次反應。

(六)由本實驗動力學研究知道顯影化學反應是一次反應，利用 $\log \Delta t$ 對 $\frac{1}{T}$ 作圖，可以容易測得活化能是化學動力學教學上一個很好的示範實驗。

(七)本實驗之主要步驟由電腦模擬實驗過程，處理實驗數據資料，圖形以達學以致用的目的。

八、參考資料

- (一)高中化學課本——東華書局印行。
- (二)基礎理化實驗——國立編輯館出版。
- (三)黑白照相沖印技術——林隆昌、高正義編著，五洲出版社。
- (四)定量化學分析——朱文聰譯，徐氏基金會出版。
- (五)Journal of Chemical Education Volume 59 Number 4 April 1982.
- (六)Kirk - thmer Encyclopedia of Chemical Technology 2nd Edition Wiley New York Vol. 15 p.355, Vol.5 p.812.
- (七)Principles of Color Photography by Evans Wiley New York.

評語：本作品研究感光材料 AgX 照光活化後被 H_2Q 還原析出 Ag 之化學反應動力學，研究者能以科學方法研究影響反應速率之因素進而推論其作用機構，並能以電腦分析實驗資料甚為可取。但作者有部份觀念例如 PH 值對反應速率的影響與平衡之觀念混淆等，宜加強輔導。