

# 振盪反應－顏色振盪

## 高中組化學科第一名

省立臺中女子高級中學

作 者：林香君、宋碧琳、葉尚倫

指導教師：吳枝明

### 一、研究動機

我們在“科學教育月刊”中<sup>(1)</sup>，看到陳素貞教授介紹“化學魔術－振盪化學反應”，引起我們對振盪反應的好奇與興趣。上述文章介紹一些非平衡系統中，某些物種在消失一段時間後會再生成，生成一段時間後會再消失，週而復始地做週期性的振盪。這些反應可以是顏色在時間上的振盪，或是化學波紋在空間上的振盪。這些魔術般的振盪反應與生命現象如心跳、新陳代謝、生物鐘等有密切的關係，簡直太神奇了。我們於是更想進一步探討振盪反應－顏色振盪的反應機構。

### 二、研究目的

由振盪反應中，反應物受反應物濃度、反應溫度等因素影響的動力學研究，決定反應級數、反應速率常數，活化能及影響振盪週期的因素。

### 三、簡 介

在非平衡系統中，一些反應物或中間體濃度會隨時間或空間做週期性的振盪<sup>(2-6)</sup>。因此，如果這個物種有顏色，我們可以看到這顏色的消失、生成、再消失的週期性變化，或是這個化學波紋在位置上及時間上的週期性變化。如果這物種消失時，所生成另一個物種具備另一種顏色，那我們就可以看到不同顏色的交替出現。我們參考六十年代蘇聯化學家B. P. Belousov與A. M. Zhabotinskii 發現的振盪反應（簡稱BZ反應）來做研究。此反應是用丙二酸與溴酸鈉在酸性溶液中混合，以鉄（Ce）鹽或Ferroin（鐵錯化合物）為催化劑兼指示劑的反應。BZ試劑在不被干擾的情況下，可產生美麗的顏色變化。BZ反應的反應機構非常複雜，下列19個反應方程式為文獻報告的反應機構<sup>(7)</sup>：

1.  $\text{HOBr} + \text{Br}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$
2.  $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOBr} + \text{Br}^- + \text{H}^+$
3.  $\text{Br}^- + \text{HBrO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{HOBr}$
4.  $\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{HOBr} + \text{HBrO}_2$

5.  $\text{HOBr} + \text{HBrO}_2 \rightarrow \text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 2\text{H}^+$
6.  $2\text{HBrO}_2 \rightarrow \text{BrO}_3^- + \text{HOBr} + \text{H}^+$
7.  $\text{BrO}_3^- + \text{HBrO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{BrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
8.  $2\text{BrO}_2 \cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BrO}_3^- + \text{HBrO}_2 + \text{H}^+$
9.  $\text{Ce}^{3+} + \text{BrO}_2 \cdot + \text{H}^+ \rightarrow \text{HBrO}_2 + \text{Ce}^{4+}$
10.  $\text{HBrO}_2 + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{BrO}_2 \cdot + \text{H}^+$
11.  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{BrCH}(\text{COOH})_2 + \text{Br}^- + \text{H}^+$
12.  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 + \text{HOBr} \rightarrow \text{BrCH}(\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{O}$
13.  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \cdot \text{CH}(\text{COOH})_2 + \text{Ce}^{3+} + \text{H}^+$
14.  $\text{BrCH}(\text{COOH})_2 + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{Br}^- + \text{products}$
15.  $\text{CH}(\text{COOH})_2 + \text{BrCH}(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{CH}_2(\text{COOH})_2 + \text{Br}^- + \text{products}$
16.  $\text{CH}(\text{COOH})_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{BrCH}(\text{COOH})_2 + \text{Br}$
17.  $\text{CH}(\text{COOH})_2 + \text{HOBr} \rightarrow \text{Br} \cdot + \text{products}$
18.  $2 \cdot \text{CH}(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{CH}_2(\text{COOH})_2 + \text{products}$
19.  $\text{Br} \cdot + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{Br}^- + \cdot \text{CH}(\text{COOH})_2 + \text{products}$

BZ反應的振盪週期與硫酸、溴酸根、丙二酸的濃度及反應溫度有關。這個BZ反應由 $\text{Ce}^{3+}$ 的顏色變成 $\text{Ce}^{4+}$ 的顏色或 $\text{Fe}^{2+}$ 的顏色變成 $\text{Fe}^{3+}$ 的顏色。我們可看到顏色在時間、空間上來回振盪。像這種振盪反應的應用領域涵蓋很廣，包括了生物學、地質學等。由於顏色變化由肉眼難以敘述出客觀的標準，於是便藉由紫外光譜儀之偵測，選擇吸收度最大的波長，對試樣進行吸收度( A ) - 時間( t )的掃描。由吸收度對時間的振盪關係即可求得振盪週期。

## 四、實驗設備器材及藥品

### (一) 實驗設備器材

1.燒杯	數個
2.量筒( 100ml )	數個
3.玻棒	數支
4.量液瓶( 100ml )	三個
5.錐形瓶( 附橡皮塞 )	數個
6.試管	數支
7.滴管	數支
8.電子天平	一座
9.溫度計	1支
10.恆溫槽	一台
11.紫外光譜儀( HITACHI U - 3210 Spectrophotometer )	一台

## (二) 實驗藥品

1.  $\text{NaBrO}_{3(s)}$
2.  $\text{H}_2\text{SO}_{4(l)}$
3.  $\text{CH}_2(\text{COOH})_{2(s)}$
4.  $\text{NaBr}_{(s)}$
5. Ferroin指示劑 (phenanthroline ferrous sulfate)

## 五、操作步驟

〈甲〉、定性反應：

1. 調配水溶液
  - Ⓐ 0.6M  $\text{NaBrO}_3 / 0.6\text{M H}_2\text{SO}_4$
  - Ⓑ 0.48M  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$
  - Ⓒ 0.97M NaBr
  - Ⓓ 0.025M Ferroin指示劑
2. 30°C下取0.6M  $\text{NaBrO}_3 / 0.6\text{M H}_2\text{SO}_4$  14ml, 0.48M  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$  7ml.  
0.97M NaBr 2ml依序倒入錐形瓶中，均匀混合後出現橙紅色。
3. 摆直到橙紅色消失變為澄清液。
4. 取1ml Ferroin指示劑倒入澄清液中，攪拌均勻，而後靜置，呈紅色。
5. 當振盪開始時，試液由紅色變為藍色，藍色再變回紅色，最後反應漸漸終了，試液慢慢變成透明無色的澄清液。

〈乙〉、尋求最大吸收度之波長：

1. 配製水溶液
  - Ⓐ 0.15M  $\text{NaBrO}_3 / 0.15\text{M H}_2\text{SO}_4$
  - Ⓑ 0.12M  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$
  - Ⓒ 0.24M NaBr
  - Ⓓ 0.003M Ferroin指示劑
2. 室溫下，取Ⓐ試液7ml, Ⓑ試液3.5ml, Ⓒ試液1ml，依次倒入錐形瓶中，均勻混合後，出現橙紅色。
3. 摆直至橙紅色消失，呈無色透明狀。
4. 倒入0.5mlⒹ，攪拌均勻。
5. 將錐形瓶迅速放入0°C的冰水中。
6. 將低溫下之試液倒入石英槽，放入紫外光譜儀中掃描，得圖形(一)。

〈丙〉、固定波長510nm下，改變溫度，測吸收度對時間的關係：

1. 固定溫度於40°C、50°C、55°C、60°C，實驗在恆溫槽中進行。
2. 重覆〈乙〉之步驟2~4，置紫外光譜儀中掃描，得表(一)及圖(二)。

〈丁〉、固定波長510nm下，改變濃度、測吸收度對時間的關係：

在50°C 恒溫槽中，分別改變H<sub>2</sub>SO<sub>4(aq)</sub>、CH<sub>2</sub>(COOH)<sub>2(aq)</sub>、NaBrO<sub>3</sub>之濃度，其餘試液之濃度與步驟〈乙〉同，且重覆〈乙〉步驟2-4，置紫外光譜儀中掃描，得表(二)，圖(五)~圖(六)；表(三)、圖(七)~圖(九)；表(四)、圖(十)。

## 六、結 果

〈甲〉、定性反應之結果：

見照片（略）。

〈乙〉、尋求最大吸收度之波長的結果：

見圖(一)，Fe<sup>2+</sup>在510nm有最大吸收度。

〈丙〉、固定波長510nm下，改變溫度，測吸收度對時間的關係之結果：

1. 表(一)

	第一週期	第二週期	第三週期	第四週期	第五週期
40°C	3.33min	2.65min	2.55min	2.40min	2.00min
50°C	1.63min	1.40min	1.23min	1.10min	1.00min
55°C	1.43min	1.20min	1.00min	0.93min	0.70min
60°C	0.67min	0.60min	0.47min	0.43min	0.40min

〈丁〉、固定波長510nm下，改變濃度，測吸收對時間的關係之結果：

1. 表(二)

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	第一週期	第二週期	第三週期	第四週期	第五週期
0.20M	1.70min	1.50min	1.30min	1.15min	1.10min
0.15M	1.63min	1.40min	1.23min	1.10min	1.00min
0.10M	1.60min	1.40min	1.30min	1.20min	1.10min

2. 表(三)

CH <sub>2</sub> (COOH) <sub>2</sub>	第一週期	第二週期	第三週期	第四週期
0.14M	1.70min	1.40min	1.30min	1.30min
0.13M	1.70min	1.43min	1.27min	1.13min
0.12M	1.63min	1.40min	1.23min	1.10min
0.11M	1.60min	1.40min	—	—
0.10M	1.60min	1.50min	1.30min	—

3. 表(四)

NaBrO <sub>3</sub>	第一週期	第二週期	第三週期	第四週期	第五週期
0.200M	2.10min	1.93min	1.76min	1.47min	1.27min
0.175M	2.07min	1.87min	1.63min	1.45min	1.30min
0.15 M	1.43min	1.13min	1.06min	0.93min	0.70min

## 七、討 論

〈甲〉、定性反應的討論：

- 步驟2中，所出現的橙紅色為Br<sub>2</sub>之顏色。
- 靜置過一段時間後（時間長短隨溫度及濃度而變），即可看到紅色變藍色再變回紅色的顏色循環變化，這是由於  
 $(ph)_3Fe^{2+} \rightarrow (ph)_3Fe^{3+} + e^-$  及  $(ph)_3Fe^{3+} + e^- \rightarrow (ph)_3Fe^{2+}$   
 反應不斷進行。
- 由反應機構中19個反應式，知道CH<sub>2</sub>(COOH)<sub>2</sub>不斷消耗，直到用完，則振盪終了。整個反應可以說是丙二酸在溴酸根作用下的溴化反應。

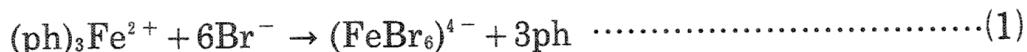
〈乙〉、尋求最大吸收度波長的討論：

- 由實驗得知，試液濃度太大時，吸收度公式（Beer's Law），A = abc（其中A = 吸收度，a = 消光係數，b = 光徑C = 濃度）不成立，故應降低試液之濃度至適當濃度。由於顏色振盪時，停留在紅色階段時間較長而藍色階段轉瞬即逝故選擇在紅色波長做動力學研究，即掃描吸收度隨時間的變化。
- 由圖(一)得知，最大吸收度之波長為510nm。
- 顏色振盪由紅色變藍色，藍光的吸收光譜由紫外光光譜儀測出在450nm～550nm有很大的吸收如圖(一)，所以它的互補色紅色就出現了，藍色出現的時間非常短，即使我們用沐浴法降低溫度，使反應變慢，藍色出現時間增長，但是藍色停留時間仍然很短，所以我們選擇紅色光波長510nm的地方來測量不同溫度下，反應試液之振盪週期，得到圖(二)～圖(十)。

〈丙〉、決定反應級數的討論：

圖(二)是吸收度對時間作圖，由圖上平緩下降的曲線可知是(ph)<sub>3</sub>Fe<sup>2+</sup>的濃度隨着時間的增加而減少，由此可看出，整個反應是非平衡系統。圖(二)中突然下降的波谷就是振盪發生的地方，雖然文獻用19個基元反應來描述BZ反應，但是在這19個式子中，顯然沒有描述(ph)<sub>3</sub>Fe<sup>2+</sup>緩慢消失，直到

反應結束，整個溶液變成澄清的事實。因此我們認為這個 $(ph)_3Fe^{2+}$ 的緩慢消失該是被忽略的一個步驟。由於紅色的消失該是配位基的改變所引起。因此我們認為這個反應可以用下式表示：



若 $\text{Br}^-$ 濃度在非振盪區的濃度近似定值，則 $(\text{ph})_3\text{Fe}^{2+}$ 的消失速率可用下列近似一級的速率式代表：

$$\frac{-d[A]}{dt} = k_1[A]^1$$

因為  $[A] = [A]_0 e^{-kt}$ ，所以  $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$

在各溫度下，以 $\ln[A]$ 對t作圖，得圖(七)～圖(十四)，由圖形，所呈之線性關係可知，此反應真可用近似一級反應來描述。

〈丁〉、尋求活化能的討論：

由圖(二)～圖(四)之斜率 $-K$ ，即可求出各種溫度下的 $K$ 值，如表(五)。

表(五)

温度	40°C	50°C	55°C	60°C
K值(S <sup>-1</sup> )	0.04	0.20	0.23	0.44

因為  $K = Ae^{-E_a/RT}$  (A為一碰撞頻率常數) (8)

$$\text{所以 } nk = nA - \left(\frac{Ea}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T}\right)$$

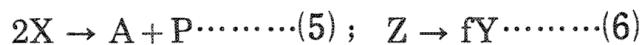
以  $\ln k$  對  $\frac{1}{T}$  作圖，如圖(五)，

$$\text{得斜率} - \left( \frac{E_a}{R} \right) = -1.17 \times 10^4 \text{K} (R: 8.31 \text{J/mol} \cdot \text{k})$$

所以  $E_a = 9.74 \times 10^4 \text{ J/mol}$ 。

#### 〈戊〉、尋求總反應級數的討論：

由於反應機構太複雜，Field和Noyes以下列五個反應式來表示BZ反應：



當 $[Y]$ 減少時，X生成。由(4)式的自動催化反應知X的濃度會增加很快。當X消失時，由(6)式知道，Y再產生。假設每次振盪開始時， $[X]$ 和 $[Y]$ 的濃度到

達某固定值，則振盪速率可定義為  $R = \frac{1}{\Delta T}$ ， $\Delta T$  為振盪週期。就此實驗  $R$

$= K[Fe^{2+}]^a[H_2SO_4]^b[CH_2(COOH)_2]^c[NaBrO_3]^d$ …我們改變 $H_2SO_4$ 、 $CH_2(COOH)_2$ 、 $NaBrO_3$ 的濃度，得結果如圖(六)~(十)及表(二)(三)(四)，求得a,b,c,d值分別為：

$$a = 0; b = -0.1; c = -0.2; d = -1.33$$

由此可知，反應物濃度愈小，振盪週期愈小。

〈己〉、尋求振盪時反應級數的討論：

由圖中振盪處取相近兩點 $c_1, c_2, c_3, c_4$ 將吸收度換成濃度

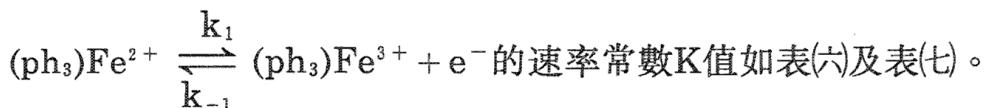
$$R = \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = k \left[ \frac{C_1 + C_2}{2} \right]^n \dots\dots (1)$$

$$R = \frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{C_4 - C_3}{t_4 - t_3} = k \left[ \frac{C_3 + C_4}{2} \right]^n \dots\dots (2)$$

$\frac{(1)}{(2)}$  得  $n = 2.2$ ，平均值  $n = 2$

$$\text{即 } \frac{-d[c]}{dt} = K[c]^2, \text{ 所以 } \frac{1}{[c]} = \frac{1}{[c]_0} + kt$$

作濃度的倒數對時間作圖得圖(六)~(廿)的斜率，我們得到在不同溫度下，



表(六) Ferroin在各種溫度下，振盪消失速率常數 $k_1$

溫度(T)	323K	328K	333K
$k_1$ 值( $M^{-1}s^{-1}$ )	$2.0 \times 10^4$	$4.4 \times 10^4$	$3.5 \times 10^4$

表(七) Ferroin在各種溫度下，振盪生成速率常數 $k_{-1}$

溫度(T)	323K	328K	333K
$k_{-1}$ 值( $M^{-1}s^{-1}$ )	$1.2 \times 10^4$	$3.6 \times 10^4$	$2.6 \times 10^4$

分別以 $\ln k_1$ 及 $\ln k_{-1}$ 對 $\frac{1}{T}$ 作圖，得斜率為 $-6.2 \times 10^3 K$ 及 $-8.4 \times 10^3 K$ ，

換算可得Ferroin變成Ferriin的正向活化能 $E_a = 5.2 \times 10^4 J/mol$ ，逆向活化能 $E_a' = 6.9 \times 10^4 J/mol$ 。

## 八、結論

1. 在同溫度，同濃度的情況下，振盪週期隨着反應的進行而愈短。

2.  $R = k[Fe^{2+}]^a[H_2SO_4]^b[CH_2(COOH)_2]^c[NaBrO_3]^d \dots$ ,  $a = 0, b = -0.1,$   
 $c = -0.2, d = -1.33$ 。

同溫度下，振盪週期隨着反應物種濃度減少而縮短。

3. 在同濃度，不同溫度的情況下，同一週期隨溫度升高而變短。

4. Ferroin中ph配位基的消失速率為近似一級反應，速率常數k在40°C, 50°C,

55°C, 60°C分別為0.04, 0.20, 0.23, 0.44。振盪產生時Ferroin  $\xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1}$  Ferriin的

正向速率及逆向速率均為二級反應。在50°C時，正向速率常數 $k_1 = 2.0 \times 10^4$ ，逆向速率常數 $k_{-1}$ 為 $1.2 \times 10^4$ 。

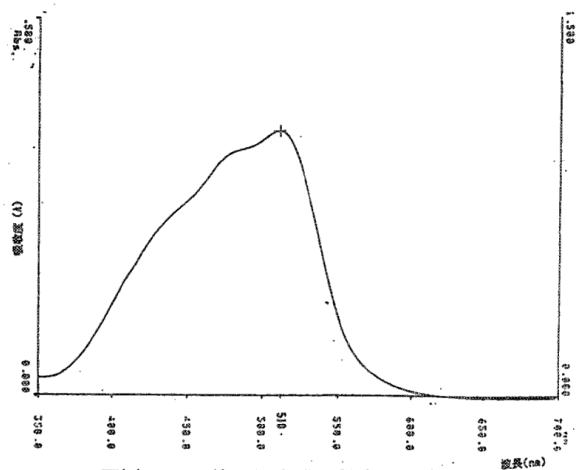
5. Ferroin的ph配位基消失的活化能 $E_a = 9.74 \times 10^4 \text{ J/mol}$ ，而 $Fe^{2+}$ 與 $Fe^{3+}$ 電荷轉移的正向活化能 $E_a = 5.15 \times 10^4 \text{ J/mol}$ ，逆向活化能 $E_a' = 6.95 \times 10^4 \text{ J/mol}$ 。

## 九、參考資料

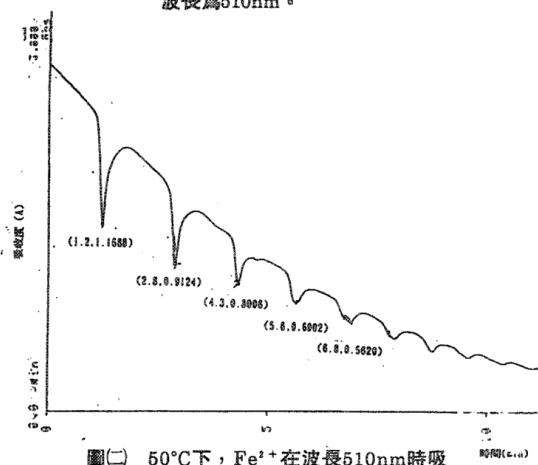
- (1) 陳素貞，科學教育月刊，1994, 166, 3。
- (2) 牟中原，科學月刊，1984, 15(6), 474。
- (3) 莊淑真，科學教育通訊，1994, 27, 39。
- (4) R.M. Noyes, J. chem. Edu., 1988, 66(3), 190.
- (5) I.R. Epstein, chemical and Engineering News, 1987, 3, 24.
- (6) K.W. Smith and R.M. Noyes, J. Phys. Chem., 1983, 87, 1520.
- (7) L. Gyorgyi and R.J. Field, J. Phys. Chem., 1991, 95, 6594.
- (8) P.W. Atkins, Physical Chemistry, 第四版，26章，792。

## 評語

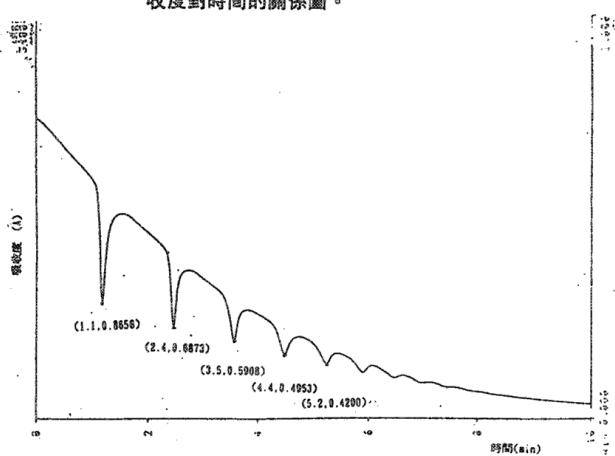
振盪反應是一個非平衡系統的重要反應，到今天仍有許多可以探討的問題與心跳，生物鐘都有密切的關係，本作品利用 $NaBrO_3/H_2SO_4, CH_2(COOH)_2, NaBr$ 形成一振盪反應，而用Ferroin作為指示劑觀察振盪反應中顏色變化具有創意是利用可見光譜儀來詳細記錄振盪的週期，觀察到週期隨反應物之減少而變短而且振盪之振幅亦隨之減小，接下來又用濃度變化去探討反應機制，其中不同物種隨時間的變化來與反應機制互相比對，在科學方法上使用完整的科學概念與實驗技巧，不僅具有好的創意，而且數據的分析，實驗方法之使用都嚴謹。是一件優秀的作品。



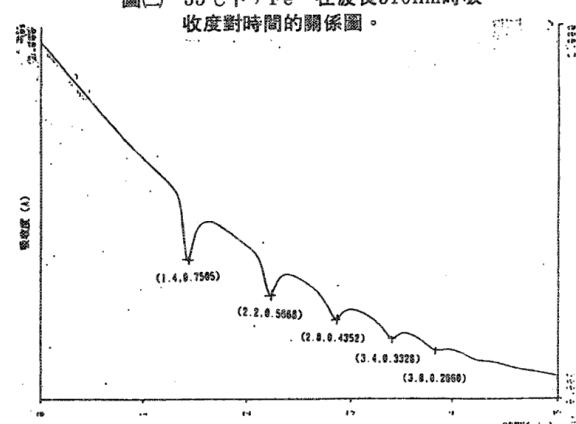
圖(一)  $\text{Fe}^{2+}$ 的可見光譜，最大吸收度之波長為510nm。



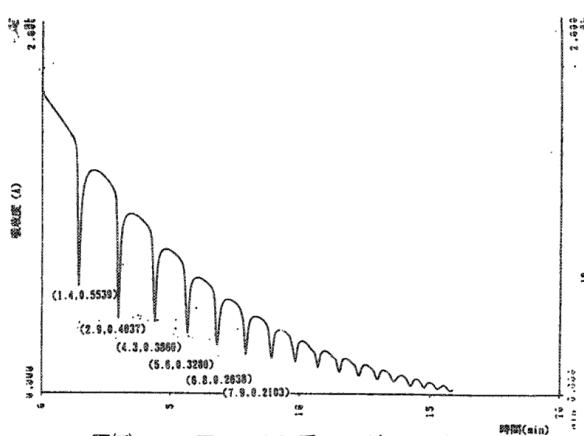
圖(二) 50°C下， $\text{Fe}^{2+}$ 在波長510nm時吸收度對時間的關係圖。



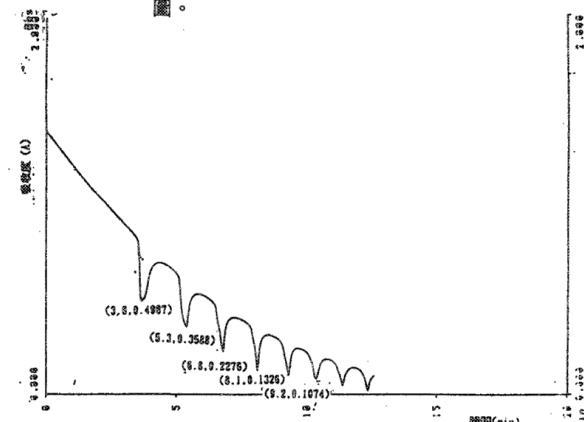
圖(三) 55°C下， $\text{Fe}^{2+}$ 在波長510nm時吸收度對時間的關係圖。



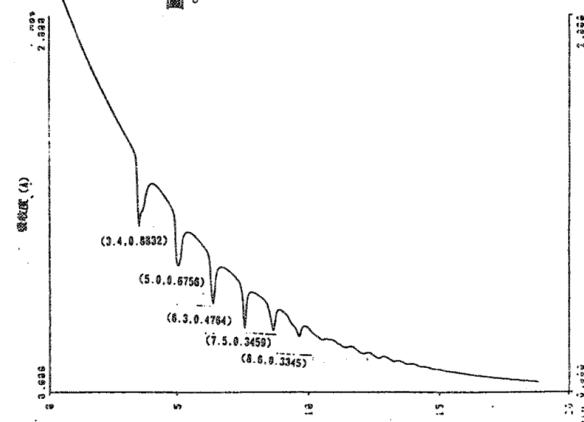
圖(四) 60°C下， $\text{Fe}^{2+}$ 在波長510nm時吸收度對時間的關係圖。



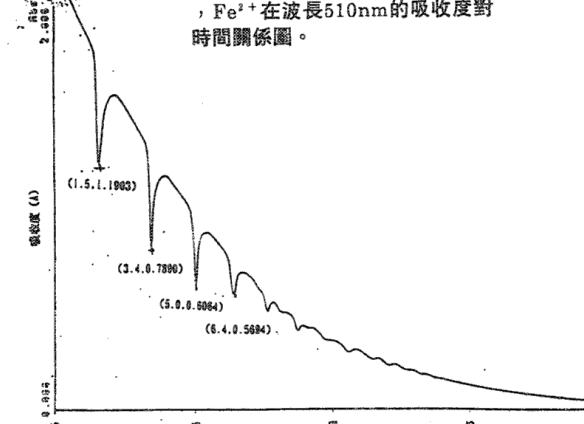
圖(五) 50°C下， $\text{H}_2\text{SO}_4$ 為0.1M時， $\text{Fe}^{2+}$ 在波長510nm的吸收度對時間關係圖。



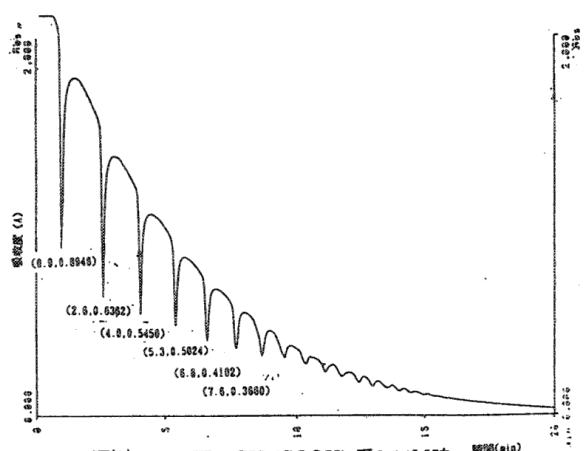
圖(六) 50°C下， $\text{H}_2\text{SO}_4$ 為0.2M時， $\text{Fe}^{2+}$ 在波長510nm的吸收度對時間關係圖。



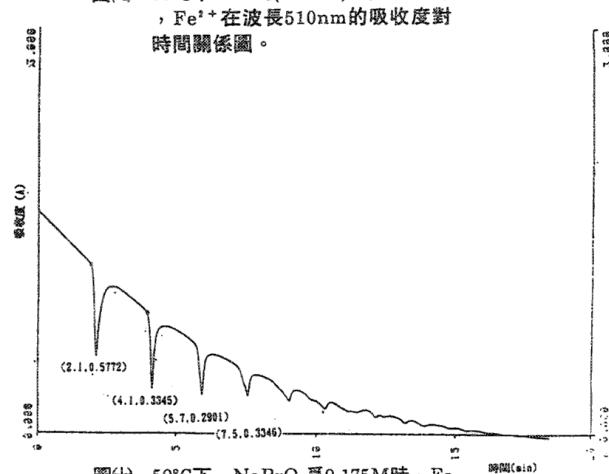
圖(七) 50°C下， $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ 為0.12M時， $\text{Fe}^{2+}$ 在波長510nm的吸收度對時間關係圖。



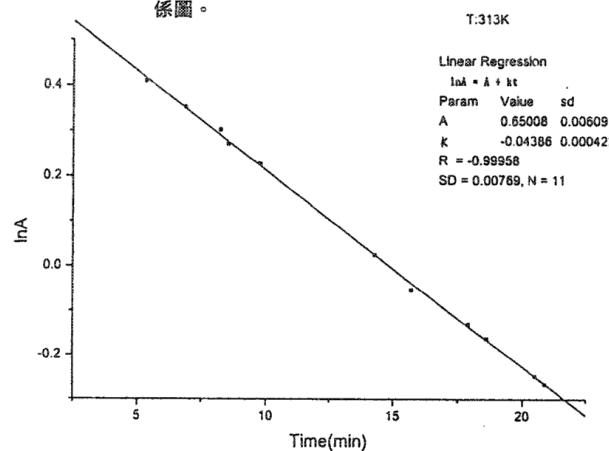
圖(八) 50°C下， $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ 為0.13M時， $\text{Fe}^{2+}$ 在波長510nm的吸收度對時間關係圖。



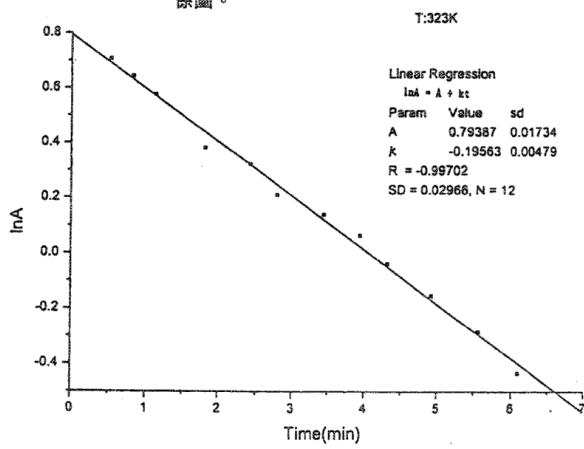
圖(九) 50°C下,  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ 為0.14M時,  
 $\text{Fe}^{2+}$ 在波長510nm的吸收度對  
時間關係圖。



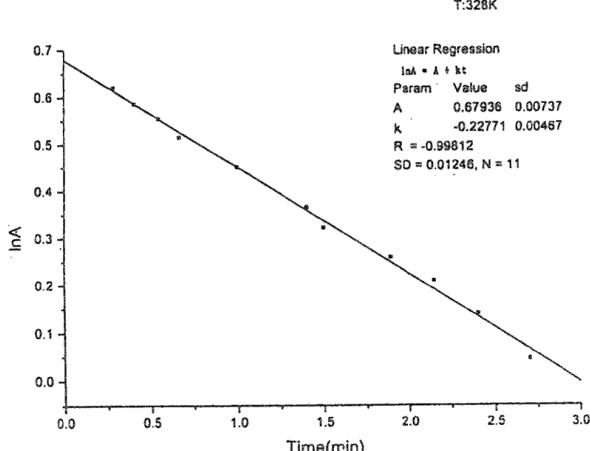
圖(十) 50°C下,  $\text{NaBrO}_3$ 為0.175M時,  
 $\text{Fe}^{2+}$ 在波長510nm的吸收度對時間關  
係圖。



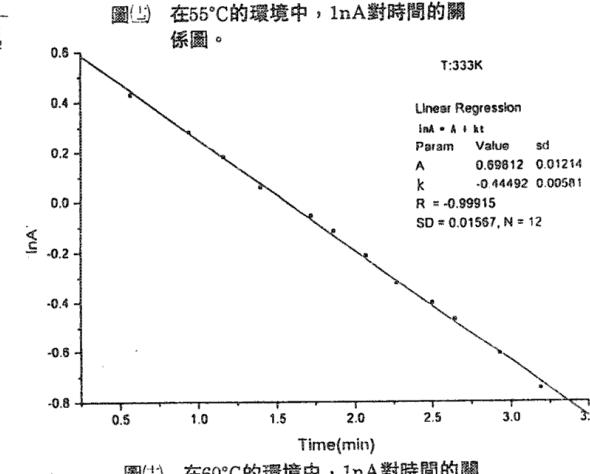
圖(十一) 在40°C的環境中,  $\ln A$ 對時間的關  
係圖。



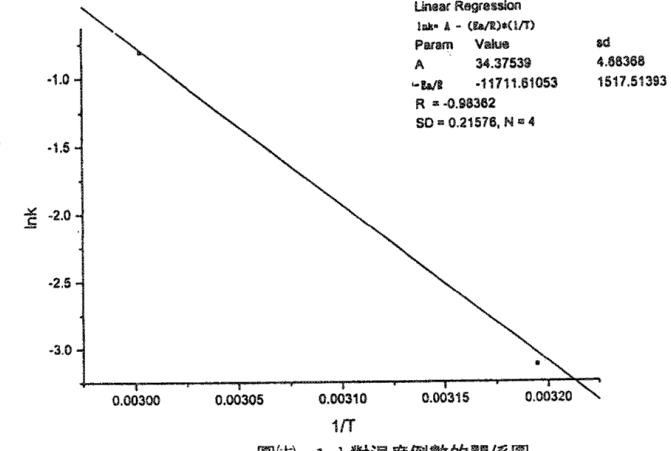
圖(十二) 在50°C的環境中,  $\ln A$ 對時間的關  
係圖。



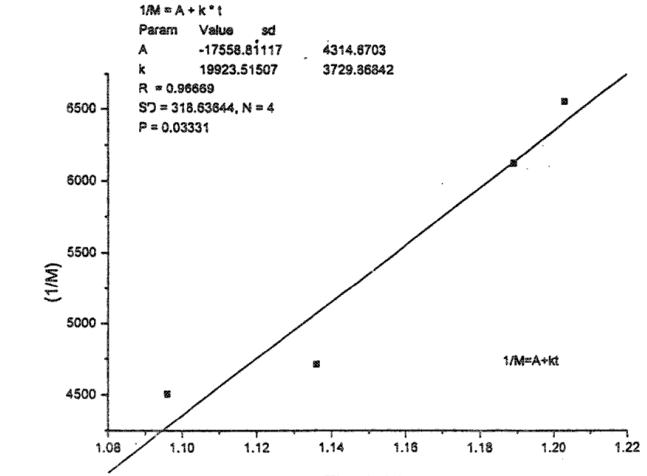
圖(十三) 在55°C的環境中,  $\ln A$ 對時間的關  
係圖。



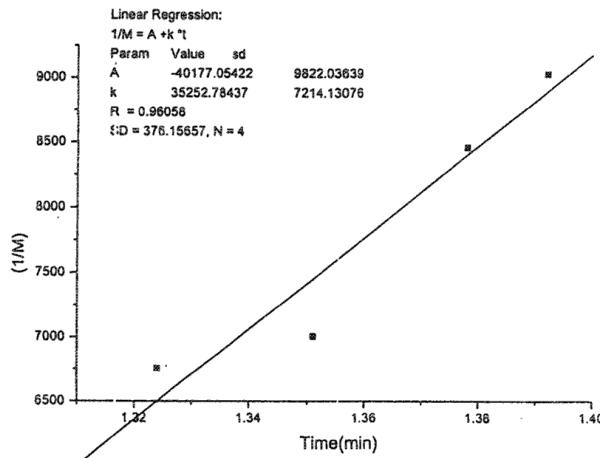
圖(十四) 在60°C的環境中,  $\ln A$ 對時間的關  
係圖。



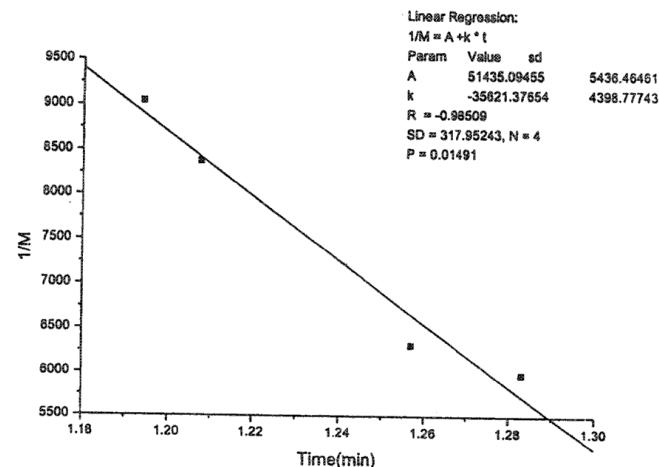
圖(十五)  $\ln k$ 對溫度倒數的關係圖



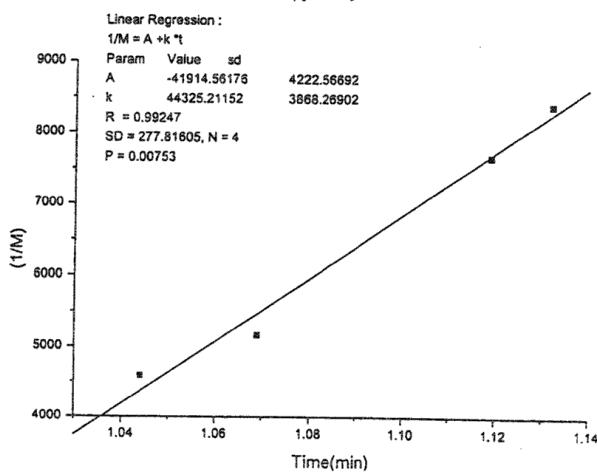
圖(十六) 50°C, Ferroin振盪消失時,  $1/\text{[Fe}^{2+}\text{]}$ 對t的關係圖。



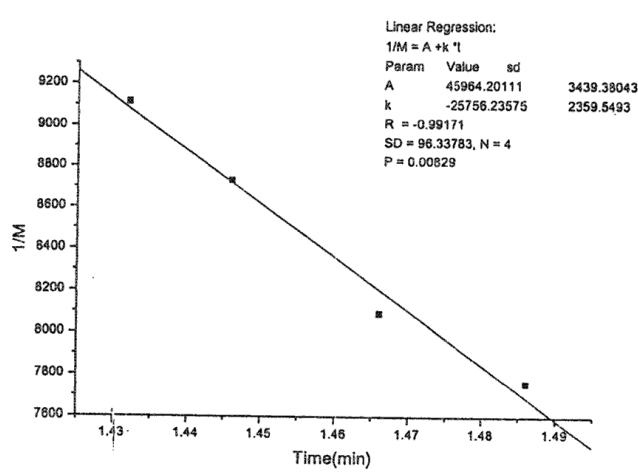
圖(七) 55°C, Ferroin振盪消失時,  
 $1/[Fe^{2+}]$ 對t的關係圖。



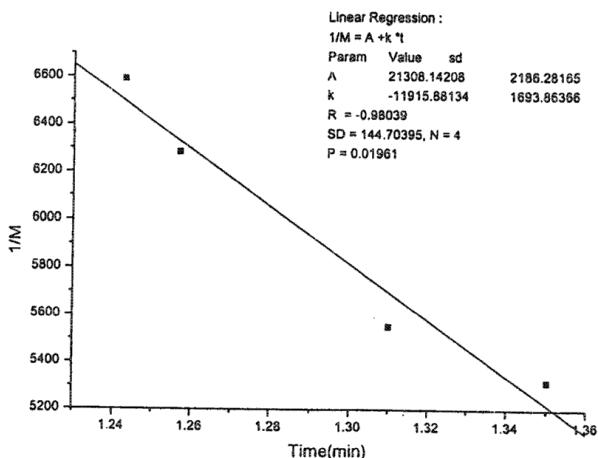
圖(八) 55°C, Ferroin振盪再生成時,  
 $1/[Fe^{2+}]$ 對t的關係圖。



圖(九) 60°C, Ferroin振盪消失時,  
 $1/[Fe^{2+}]$ 對t的關係圖。



圖(十) 60°C, Ferroin振盪再生成時,  
 $1/[Fe^{2+}]$ 對t的關係圖。



圖(十一) 50°C, Ferroin振盪再生成時,  
 $1/[Fe^{2+}]$ 對t的關係圖。