

光化學反應發光之變化及其動力論之探討

高中組化學科第二名

高雄女中

作者：林菀玲、林梅琪、花秀馨、宋季純

指導教師：林庸正、劉靜怡

一、研究動機

當環保團體倡導到高雄澄清湖參加“火金姑”相會活動時；不禁引發我們探討這種不靠燃燒，不需電線，不產生多餘的熱，能量效率高之光化學反應所產生的化學之光；深入探討在這短暫的反應過程裡，濃度、溫度、pH、溶劑所扮演的角色，並進而探討其反應機制。

二、研究目的

1. 利用V8攝影；CCA轉錄來觀察光化學反應發光之現象
2. 探討不同溶劑對光敏靈發光扮演之角色
3. 不同pH、溫度、陽離子對光敏靈發光之影響
4. H_2O_2 對於整個光化學反應所造成之影響
5. 利用自行設計之實驗裝置來探究光化學反應動力機制

三、實驗設備及器材

實驗器材

藥品名稱	數量
氨基鄰苯二醌	2 瓶
H_2O_2 28%	1 瓶
H_2O_2 35%	2 瓶
NaOH	1 瓶
$MnCl_2$	1 瓶
$FeCl_3$	1 瓶
$FeSO_4$	1 瓶
$NiCl_2$	1 瓶
$CoCl_2$	1 瓶
$CuSO_4$	1 瓶
$CuSO_4 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$	1 瓶
$K_3Fe(CN)_6$	2 瓶
$K_4Fe(CN)_6$	1 瓶

儀器名稱	數量
DMSO	1 瓶
DMF	1 瓶
丙酮	1 瓶
丁酮	1 瓶
$NaHCO_3$	1 瓶
Na_2CO_3	1 瓶
蒸餾水	3 桶
光敏電阻	1 個
示波器	1 台
電磁攪拌器	1 台
照度計	1 台
V8攝影機	1 台
鹵素燈泡	2 個
自製燒杯架	2 組

四、實驗過程及方法

1. 秤取0.03g光敏靈數十包。
2. 分別配製不同濃度之鹼液各10mL。
3. 將上述溶液個別置入100mL燒杯，溶入0.03g光敏靈，攪拌使其溶解。
4. 吸取不同濃度之 H_2O_2 5mL，赤血鹽5mL，共同置入10mL量筒中。
5. 將燒杯置於架上，照度計置於其下。
6. 關燈將量筒中之溶液倒入燒杯。
7. 讀取照度計之Lux數。
8. 承上步驟，配置相同條件之各溶液，置入暗箱中；利用暗箱中之光敏電阻，受光電阻變化，外接直流電源產生電壓變化。
9. 由示波器顯示電壓值圖形及數值。
10. 列印並存檔。

五、定性、定量探討

實驗一～實驗七的定性探討

(一)控制變因：

實驗一：鹼性物質種類=>NaOH、NaCO₃、NaHCO₃

實驗二： H_2O_2 濃度=>0.035%~35%

實驗三：陽離子種類=>Fe²⁺、Fe³⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Mn²⁺

實驗四：溶劑種類=>NaOH分別與DMSO、DMF、丙酮、丁酮混合

實驗五：錯離子種類、濃度=>Fe(CN)₆³⁺、Fe(CN)₆⁴⁺、Cu(NH₃)₄²⁺

實驗六：溫度=>-10°C~60°C

實驗七：K₃Fe(CN)₆體積=>0.3mL~10mL

(二)實驗結果：略（表格過多）

(三)實驗討論：略（見實驗結論）

實驗八～實驗九的定量探討

實驗八、Luminol光化學反應動力論之實驗

* 空白試驗(A)

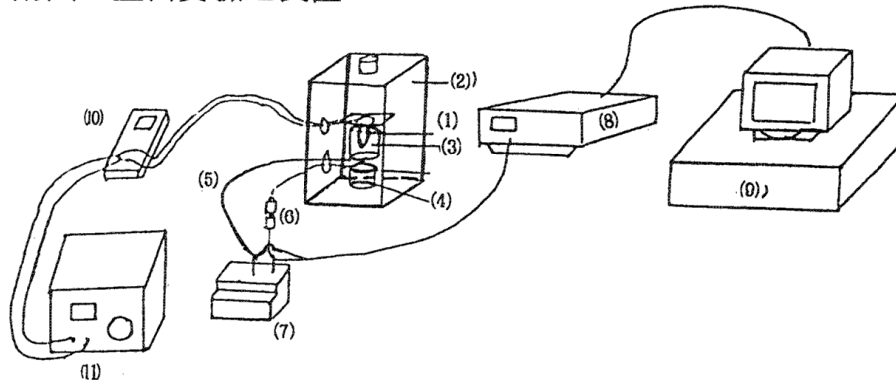
(一)目的：爲了轉換示波器顯示之電壓和光敏靈發光強度之關係。

(二)實驗過程：

1. 將光敏電阻置於暗箱內之燒杯架下，連接示波器。

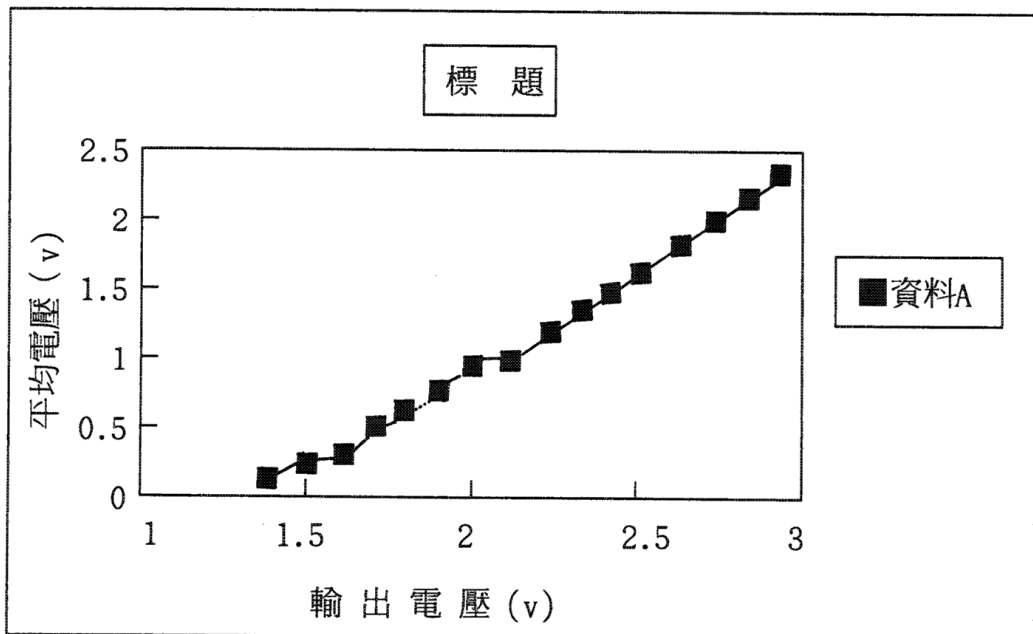
2. 將鹵素燈泡架於燒杯，置於燒杯架上。
3. 燈泡連接外加電源，其中外加電源與三用電錶並聯。
4. 啟動外加電源，讀取示波器上之電壓值與三用電錶所顯示之電壓值，並記錄。

附圖：空白實驗之裝置：



- (1) 鹵素燈 (2) 暗箱 (3) 燒杯 (4) 光敏電阻 (5) 導線
 (6) 乾電池 (7) 伏特計 (8) 示波計 (9) 電腦 (10) 三用電錶
 (11) 外加電源

(三) 實驗結果



(四) 由數據及圖形看出，輸出電壓後經光敏電阻進入示波器後並非線性關係；其關係式為

$$V_{\text{輸入電壓}} = 1.30 + \frac{12}{17} \times V_{\text{(示波器電壓)}}$$

利用V(輸入電壓)值代表光敏靈發光強度可測其光化學反應發光情形，進而探測其反應速率了解其動力過程。

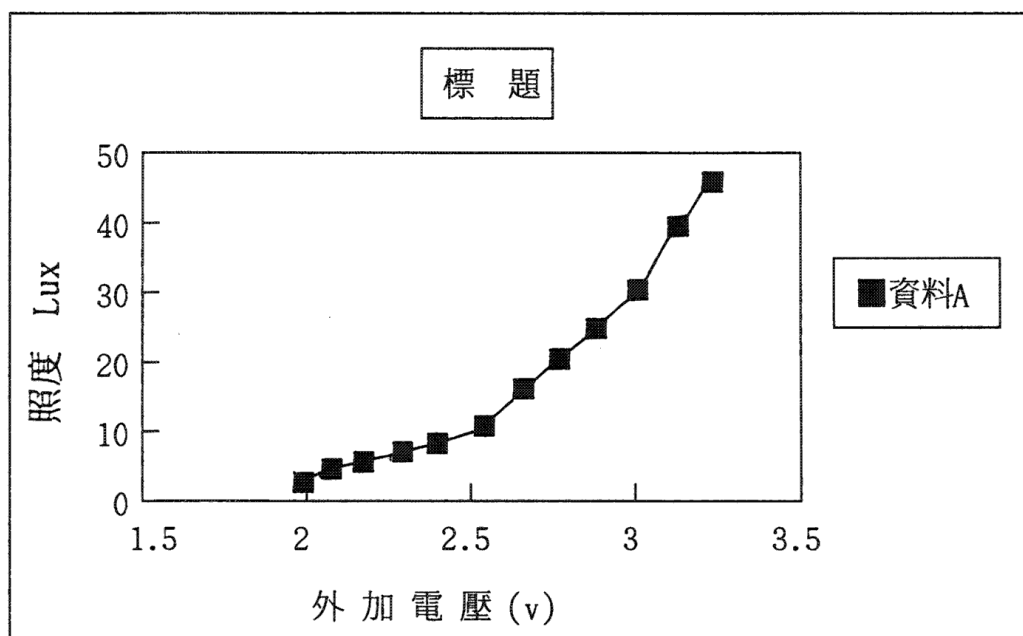
* 空白試驗(B)

(一)目的：爲了轉換外加電壓與照度之關係。

(二)實驗過程：

1. 將照度計置於暗箱內之燒杯架下。
2. 將鹵素燈泡架於燒杯，置於燒杯架上。
3. 燒泡連接外加電源，其中外加電源與三用電錶並聯。
4. 啓動外加電源，讀取照度計上之Lux值與三用電錶所顯示之電壓值並記錄。

(三)實驗結果



(四)由圖形及上列數據發現，每個數據間成一等比例關係，其比值爲 ≈ 1.25 其關係式：

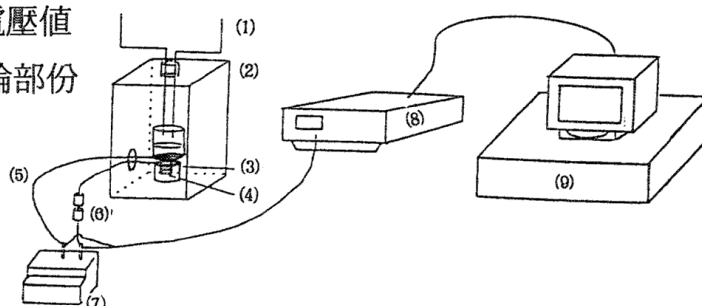
$$\text{照度} = A \times \frac{X - X_a}{1.25^{0.1}}$$

X爲輸出電壓， X_a 爲標準輸出電壓值

實驗九：Luminol光化學反應動力論部份

A. Luminol質量之探討

(一)實驗裝置



光化學反應動力論探究裝置

(1)流動裝置 (2)暗箱 (3)燒杯 (4)光敏電阻 (5)導線

(6)乾電池 (7)伏特計 (8)示波器 (9)電腦

(二)實驗討論：

Luminol光化學反應其反應速率極快，且光敏電阻具有延遲效應，因而本實驗以起始反應作為探究之內容，由圖A-1、A-3表A-1、A-3

得光敏靈0.0100g時外加電壓為 $1.300 + 2.077 \times \frac{12}{17} = 2.766$

0.0050g時 $1.300 + 1.582 \times \frac{12}{17} = 2.416$

再將其換算照度比

$$\frac{3.57 \times (1.25)^{0.1}}{\frac{2.766-2}{2.416-2}} = (1.25)^{3.46} = 2.053$$

$$3.57 \times (1.25)^{0.1}$$

$$= \left(\frac{0.01}{0.005} \right)^n = \frac{R(1)}{R(2)} \quad \therefore n \doteq 1 \quad \text{故 } R \propto [\text{光敏靈}]^1$$

B. NaOH濃度之探討

(一)實驗討論：

NaOH濃度愈濃，量測之電壓愈大，利用公式：

當 $[\text{OH}^-] = 0.2\text{M}$ 外加電壓 $V = 1.30 + 1.108 \times \frac{12}{17} = 2.082\text{V}$

$[\text{OH}^-] = 0.4\text{M}$ 外加電壓 $V = 1.30 + 1.747 \times \frac{12}{17} = 2.533\text{V}$

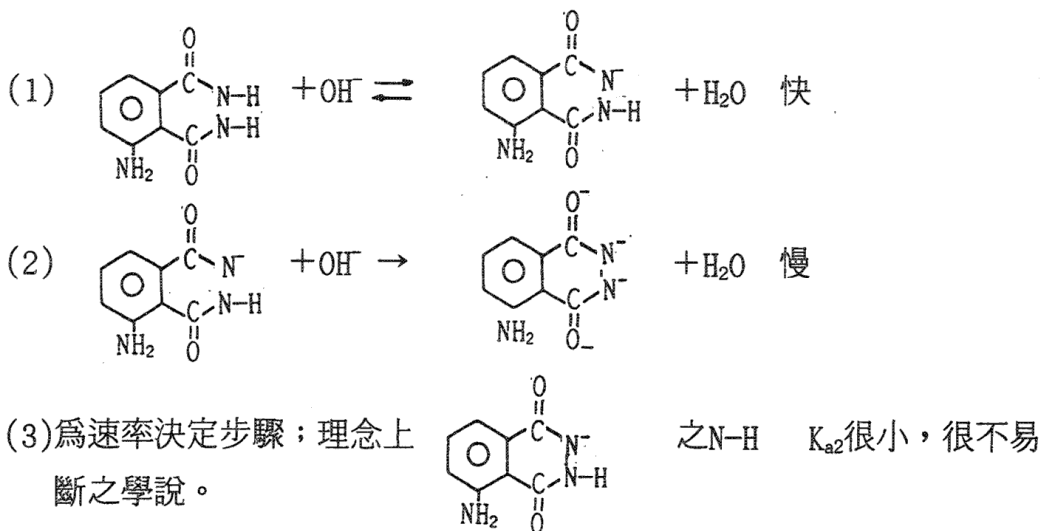
換算為照度 $3.57 \times (1.25)^{0.1} = R_1$

$3.57 \times (1.25)^{0.1} = R_2$

$$\frac{R_2}{R_1} = (1.25)^{4.51} = \left(\frac{0.4}{0.2} \right)^m = 2^m \quad m \doteq 2$$

光敏靈之光化學反應之反應速率 $(R) \propto [\text{OH}^-]^2$

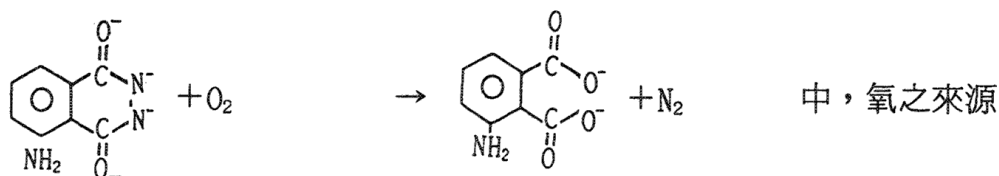
亦可吻合預測之反應機構



C. H₂O₂濃度之探討

(-)實驗討論：

由上列數據及圖形來看，[H₂O₂]濃度對整個反應有相當大之影響；它提供了下列方程式：

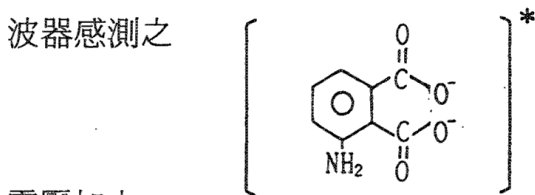


但太多之氧，使整個液相中充滿過盛之氧及產生之N₂使得粒子間之碰撞受到了阻礙，反而降低了反應速率，由圖C-1~C-10可明顯看出；其控制了發光之情形，但應不是速率決定步驟。

D. 赤血鹽的量對整個反應影響之探討

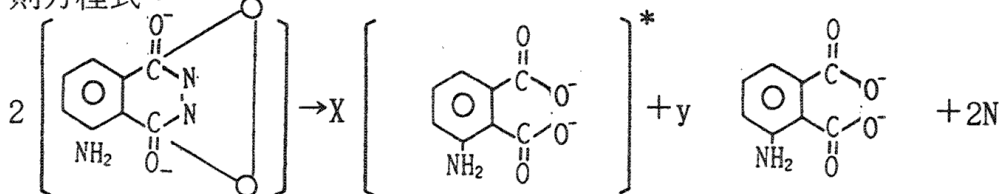
(-)實驗討論：

赤血鹽為一種催化劑，可促進光化學反應之快速進行，但其量之增加由圖D-1~D-6，發現赤血鹽之量會造成激態分子之量加多，發光強度增強，示波器感測之



電壓加大

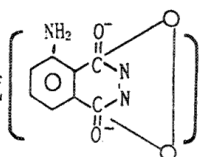
則方程式：



產物中之x和y係數應不是1、1，而應為x+y=2，且x不一定等於y；當赤血鹽量增加時，x值應變大，而y值減少，本實驗提供了其定量之訊息。

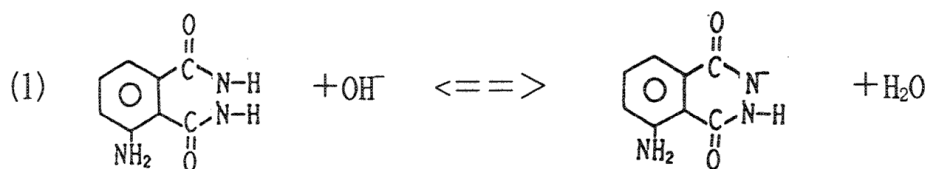
六、實驗之結論

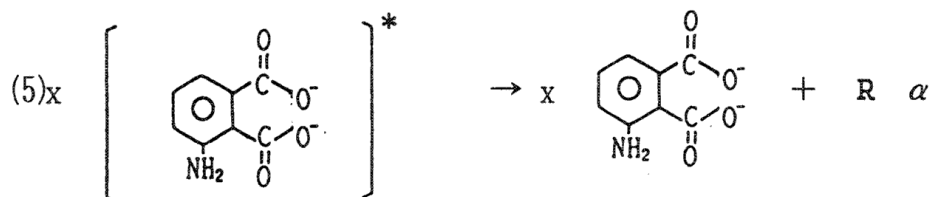
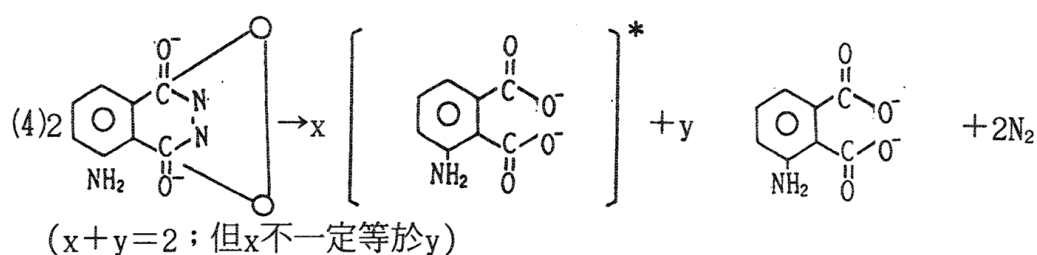
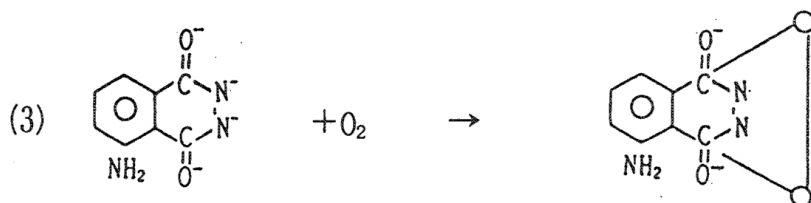
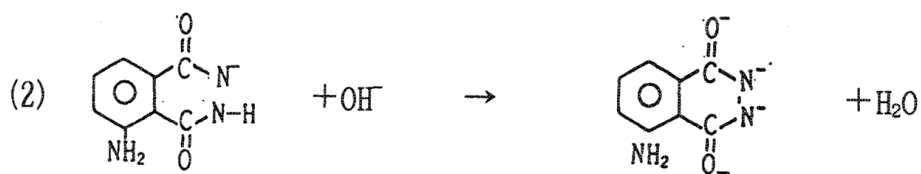
1. 光敏靈要發光，必先生成雙陰離子，移去結構中之H；太高濃度之NaOH造成和H₂O₂生成Na⁺HO₂⁻之針狀結晶，抑制H₂O₂生成O₂之量；而太低則雙陰離子生成率少，光量子少效果不佳；以1M NaOH之濃度可得較佳之光化學反應。

2. 過氧化氫提供之O₂；使Lumino1生成  之複合體；再轉成激態之

雙陰離子。而放出螢光；本實驗證明H₂O₂之濃度為3.5%~7%時產生之照度最大。

3. 陽離子之系統，對整個光化學反應，提供了快速反應之條件，其中能力Co²⁺ > Mn²⁺ > Cu²⁺ > Fe³⁺ ≅ Fe³⁺ > Ni²⁺；而錯離子中以鐵氰根離子最佳；亮度以鐵氰根離子最佳；而新奇刺激則以Mn²⁺最好，讓人感覺其螢光漂浮有如置身鄉間小道。
4. Lumino1本身可形成激態分子而溶劑本身如DMSO，丙酮、丁酮……亦有可能產生激態分子；二者產生螢光之波長不同；不同條件下產生之光量子不同；重疊度不同造成不同之顏色，五彩繽紛；本實驗提供了極佳之證明(圖(二)1~6)
5. 溫度愈低，碰撞頻率變少；使得燭光鬆弛加多，時間反應愈長；但光亮仍不錯；溫度愈高，非輻射鬆弛愈多，光化學反應很快完成，本實驗發現0°C左右可得較佳之反應環境，可見之亮光可延長36秒左右；但太低如-10°C則由於溶液已凝固，反應只在液面進行並不好。
6. 於整個反應中加入染料，則發現其進行另一奇特之反應溶液轉成紅色且溶液溫度升高很大，均有不錯之亮光產生。
7. Lumino1之發光之光化學反應；應該是三級反應R α [Lumino1]¹ × [OH]²；H₂O₂之量應該適當，否則液相中太多氧氣，雖然提供了氧之供給量，但亦阻礙了Lumino1和OH分子之碰撞，對整個發光反應系統產生了抑制效應；本實驗發現7% H₂O₂可提供較佳之反應途徑。
8. 赤血鹽雖為催化劑，但其量加多，可促進發光激態分子之產生，造成發光強度之加大。
9. 本實驗提供對Lumino1光化學反應，反應機構應為下列五組方程式：





且(2)為速率決定步驟之具體證據。

評語

本作者主作者（林苑玲同學）從小對化學在生命科學所扮演的角分，就感到興趣；打從高一接觸到本研究主題之理化教材，即產生興趣，在老師指導下，領導四人小組，有系統的加以探討、研究、想瞭解該化學發光系統的反應機制。二年多來，發展出利用V8攝影術，由CCA轉錄來瞭解化學反應發光的動力學的時間函數，並且由溶劑、pH、溫度等控制分析反應的過程。最難能可貴的“自行設計了”在“暗廂”內混合兩種反應液，其和偵側光釋出的時間進程。本作品多年來鏗而不捨的持續力，是本作品的成功因素，尤其是主作者林苑玲的執著基礎化學研究更值得一書。