# 中華民國第四十七屆中小學科學展覽會 作品說明書

高中組 化學科

第二名

040206

We Are BZ-振盪反應的探究

學校名稱:高雄市立高雄女子高級中學

作者: 指導老師:

高二 鄭年芳 陳文靜

高二 張庭瑜 廖幸芝

關鍵詞:振盪偵測儀 振盪週期 振盪圖形

# 摘要

振盪反應顏色隨時間有週期變化,一般需借助昂貴紫外光/可見光分光儀,這不是一般高中能進行的研究。於是,研究者動手自製振盪偵測儀並以此偵測儀探測溴酸鉀、硫酸、硫酸亞錳、丙二酸及亞鐵靈等反應物產生的振盪反應。 本研究結果爲:

- 1. 設計出自製振盪偵測儀以探究振盪反應
- 2. 求出本實驗速率定律式  $R=k[KBrO_3]^{1.10}[H^+]^{1.23}[MA]^{0.38}$  及活化能 22.8 千焦。
- 3. 確認自製振盪儀可靠性——以紫外光/可見光分光儀進行相同振盪反應求其週期變化 及反應速率級數所求得的確認。
- 4. 振盪反應在洋菜溶液裏呈現同心圓圖形。它沿模型形狀產生圖形、沿磁場方向產生圖 形但不受器皿形狀影響。
- 5. 定性分析並確立出振盪各反應式。

# 壹、研究動機:

當我們在高二學習到「化學反應速率」單元時,課本(龍騰版)提到「搖摇樂」(藍瓶)實驗令我們對變色實驗產生興趣。於是,開始搜尋變色實驗相關資料,發現有振盪反應這回事,且 其顏色會隨時間產生週期性交替變化,同時也可在空間上產生振盪圖形,這激起我們的好奇, 想進一步探究振盪反應奧秘。

# 貳、研究目的:

- 一、 為測量振盪反應變化週期而自製一套振盪偵測儀, 突破紫外光/可見光分光儀(簡稱 UV/VIS 儀)的限制。
- 二、以自製振盪偵測儀求得振盪反應的反應速率定律式及活化能。
- 三、以 UV/VIS 儀進行相同振盪反應由其週期變化及反應速率級數來確認自製振盪偵測儀的 可靠性。
- 四、 以洋菜觀察振盪反應
  - (一) 探究靜置所產生的振盪圖形
  - (二) 探究振盪反應的反應式
  - (三) 探究各種干擾對振盪圖形的影響
- 五、 以定性分析推測並確立振盪反應的反應式。

# 叁、文獻探討:

一、振盪反應首先由60年代蘇聯生化學家Belousov與Zhabotinsky所發現,因此將二人發現的振盪反應稱爲BZ反應。其反應是用丙二酸、溴酸鈉與溴化鈉在酸中混合,以鈰(Ce)鹽及Ferroin(鐵錯化合物)爲催化劑兼指示劑的反應,反應式如下:

$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \rightarrow 3Br_2$ (橙黄色) $+ 3H_2O$								
HOOCCH <sub>2</sub> COOH + Br <sub>2</sub> (紅棕色)→ HOOCCHBrCOOH+ Br <sup>-</sup> (無色)+ H <sup>+</sup>								
3HOOCCH <sub>2</sub> COOH + 2BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 2H <sup>+</sup> → 2HOOCCHBrCOOH + 3CO <sub>2</sub> (氣泡)+ 4H <sub>2</sub> O								
$BrO_3^- + 6Fe(phen)_3^{2+}$ (	紅色)+6H <sup>+</sup> →Bi	r + 6Fe(phen) <sub>3</sub> <sup>3+</sup> (藍色) + 3H <sub>2</sub> O						
$HOOCCHBrCOOH + 4Fe(phen)_3^{3+} + 2H_2O \rightarrow Br^- + 4Fe(phen)_3^{2+} + 5H^+ + 2CO_2 + HCOOH$								
(BrMA)	(藍色)	(紅色)						

- 二、若以Mn²+取代Ce³+,在硫酸酸性以及微量Mn²+的催化下,振盪反應就是丙二酸被溴酸根離子所氧化的反應。反應過程如同存在一個開關,反應時而停止,時而進行,是因爲錳的氧化狀態改變而產生的振盪。
- 三、Mn<sup>2</sup>·可與NaOH形成Mn(OH)<sub>2</sub>。而Mn(OH)<sub>2</sub>又被水中的O<sub>2</sub>氧化成MnO(OH)<sub>2</sub>,其再與剩餘的MnO(OH)<sub>2</sub>作用生成棕色的MnMnO<sub>3</sub>沉澱。反應式如下:

 $Mn^{2+}+2OH \rightarrow Mn(OH)_2$ ,  $2Mn(OH)_2+O_2 \rightarrow 2MnO(OH)_2$ ,  $MnO(OH)_2+Mn(OH)_2 \rightarrow MnMnO_3+H_2O$   $\square \cdot Mn^{3+}$ :

 $Mn_2O_3$ : 黑色粉末,有時爲淡棕色,可溶於冷鹽酸,不溶於水。由於 $Mn^3$ 是不穩定的離子,常起 $Mn^3$ + $2H_2O$   $\rightarrow Mn^2$ + $MnO_2$ + $4H^1$ 歧化反應生成二價的離子及四價的二氧化錳。 $k \approx 10^9$ ,因此, $Mn_2O_3$ 實際上可能是Mn的二、三、,四價氧化物的化合物。

 $Mn(OH)_3$ :棕色粉末,於酸中會分解,不溶於水,不穩定,易發生如下的反應  $2Mn(OH)_3$  →  $Mn(OH)_2$ + $MnO_2$ + $2H_2O$ 

五、以EDTA檢驗Mn³+之存在

EDTA會與Mn³+產生粉紅色的Mn³+-EDTA,和Mn²+、Mn⁴+皆不會反應。

六、製造Br₂溶液: 將KBrO₃與KBr在酸性條件下,會產生Br₂。反應式如下 KBrO₃+5KBr+6H<sup>+</sup>→3Br₂+6K<sup>+</sup>+3H₂O

# 肆、研究試藥與器材

#### 一、試藥:

藥品	溴酸鉀 (KBrO <sub>3</sub> )	硫酸 (H2SO4)	丙二酸 (MA)	硫酸亞錳 (MnSO4)	亞鐵靈試 劑(Ferroin)	氫氧化鈉	溴化鉀	EDTA
濃度	0.3M	6M	0.3M	0.03M	0.025M	0.25M	0.5M	0.1M
藥品	去離子水	洋菜粉	CCl <sub>4</sub>					

#### 二、器材:

器材	燒杯	容量瓶	安全吸球	注射針筒	注射針筒	=-1 /	圓形培 養皿	長方形塑 膠名片盒	小花模型
數量	6個	4個	5 支	1 支(5mL)	2 支 (25mL)	數個	數個	1個	1個
器材	櫻花模型	加熱器	玻棒	溫度計	鐵架	數位相機 (Canon IXUS 55)	碼表	強力磁鐵	電磁加熱 攪拌器
數量	1個	1個	3 支	1支	1組	1台	1個	2個	1個
器材	紫外/可見光分光光譜儀								
數量		1 台							

# 伍、研究過程、結果與討論

# 實驗一、設計自製儀器來偵測振盪反應

根據文獻探討,大部分振盪反應都是藉由紫外/可見光分光光譜儀(簡稱 UV/VIS 儀) 偵 測得其實驗結果,可是,一台 UV/VIS 儀價值三、四十萬以上,一般高中學校不太可能購置 它,所以,我們決定自行設計一台可偵測振盪反應的儀器。

#### 步驟:

#### 一、首先我們要先了解 UV/VIS 儀的基本結構

UV/VIS 儀是光學儀器,基本內容物有電源供應、光源、接收光源的偵測器、放置樣品 的槽及樣品槽(CELL)及數值顯示器。

#### 二、依據 UV/VIS 儀的基本結構來設計自製振盪偵測儀

(一)採購:由上述步驟的研究,我們開始到本校各實驗室看有哪些可利用並採購一些物品,所 需物品大致如下:(見表一及圖一)

表一 白魁振湯偵測儀所雲物品

			2、 口衣, 瓜鱼, 肉, 肉,	口衣派监贝例战///而为山			
項目	電源供應器	光敏電阻	發光二極體(紅光 LED)	鱷魚夾	數位三月		
動景	2	2	2	1	1		

項目	電源供應器	光敏電阻	發光二極體(紅光 LED)	鱷魚夾	數位三用電表	保麗龍黑色噴漆
數量	2	2	2	4	1	1
項目	小型攪拌子	黑色膠帶	抛棄式樣品槽	美工刀	熱熔膠條及槍	三通塑膠管
數量	5	1	2	1	1	2
項目	8cm 玻璃管	三通活塞	加熱板(可攪拌)			
數量	2	3	1			



圖一 自製振盪偵測儀之所需器材



圖二 最初期的自製振盪偵測儀

### (二)如何組裝自製振盪偵測儀呢?

- 1.將三通塑膠管切下二段,並設法黏於抛棄式樣品槽的透明二端,見圖二
- 2.設法將樣品槽不透明的一端燒出一個小洞並將三通活塞的一端與樣品槽的小洞相通,並以 熱溶膠固定封好。
- 3.將二支玻璃管以本生燈燒彎折
- 4.同時將二支彎折玻璃管放入樣品槽的開口端並以熱熔膠固定封好
- 5.在二支彎折玻管上端各黏接一個三通活塞
- 6.等熱熔膠冷却定型之後,再以黑色噴漆噴自製振盪偵測儀二次
- 7.等噴漆乾後,用黑色膠帶纏繞自製振盪偵測儀,同時在左右二個塑膠管中裝入光敏電阻與 LED 燈,見圖三之右二



圖三 自製振盪偵測儀的改良(由左而右)



圖四 大致確認的自製振盪偵測儀

#### (三)如何借助電腦來讀取數據?

#### 1.初期研究的數據讀取方式:

- (1) 將 LED 接電源供應器,並供應 2V 的電壓
- (2) 將光敏電阻接數位三用電表
- (3) 將自製振盪偵測儀以鐵架架起,安裝完畢
- (4) 將預備產生振盪的各溶液混合於 100 毫升小燒杯中,用注射針筒吸取混合液並注入自製振 盪偵測儀中,觀察記錄電阻值

# 2. 讀取電阻値的過程中,心想,能否改變設計加入攪拌加快振盪反應呢?

- (1)將圖三中的右一偵測儀的兩側塑膠管(安裝光敏電阻與 LED 燈)往上提升約 1.5 公分,並在抛棄式樣品槽中裝入小攪拌,見圖四
- (2)將改良後的自製振盪偵測儀放置於可攪拌的加熱板上,記錄電阻值。

#### 3. 連接電腦的研發過程:

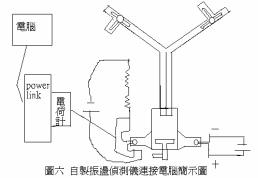
- (1)在讀取電阻値的過程中,必須一直盯著三用電表讀取電阻數據,很辛苦,心想,是否可利用電腦來讀取數據?爲了方便讀取光敏電阻所呈現的數據,於是開始各方搜集資料,看看是否有將類比轉數位並且能夠連接到電腦上的工具?終於,找到可將類比轉數位的儀器與軟體:①可讀取光敏電阻變化的 PASCO 的電荷計②可連接到電腦的 PASCO POWERLINK③配合儀器的DATASTUDIO 軟體。
- (2)光敏電阻不再接數位三用電表了,而是接電源供應器,並提供光敏電阻 9V 的電壓値(仿三用電表的內建電壓值)



圖五 振盪偵測儀實際實驗裝置圖

- (3)將 PASCO 的電荷計一端以並聯方式接光敏電阻(以讀取光敏電阻因光線變化而產生不同的電壓值),另一端接 PASCO 的 POWERLINK
- (4)再將 PASCO 的 POWERLINK 另一端接到電腦的 USB 插孔中, 見圖五
- (5)開啟 PASCO 的 DATASTUDIO 軟體,預備作振盪實驗並透過電腦讀取數據
- (6)奇怪?怎麼數據値都固定不變?難道接錯了嗎?
- (7)原來光敏電阻少串聯了高電阻器,於是將光敏電阻 串聯了 16KΩ的電阻,數據就像振盪般呈現規律!

結果: 見圖五、圖六!



# 實驗二、以自製振盪偵測儀研究振盪反應速率定律式及活化能

本研究所使用的樣品槽體積只有 2.50 ml,但爲了避免取太少量體積造成過大的實驗誤差,所以,每次實驗總體積都維持 7.00 ml 並非 2.50 ml。

不論各反應物體積如何改變,一定讓每次實驗總體積都維持 7.00 ml,所以**改變反應物體積就是改變其濃度**。混合成 7.00 ml 後就取用一部分做自製振盪偵測儀實驗而另一部分做UV/VIS 儀實驗。

#### 步驟:(一)先改變各反應物之濃度(單位:ml)——以控制變因的方式進行以下研究

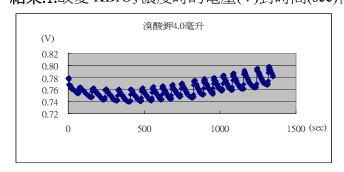
	表二 改變 KBrO3 (ml)									
	H <sub>2</sub> O	KBrO <sub>3</sub>	$H^{+}$	MA	$\mathrm{Mn}^{^{2+}}$	Fe <sup>2+</sup> (滴)				
#1	0.00	4.00	1.00	1.00	1.00	2.00				
#2	0.50	3.50	1.00	1.00	1.00	2.00				
#3	1.00	3.00	1.00	1.00	1.00	2.00				
#4	2.00	2.00	1.00	1.00	1.00	2.00				
#5	3.00	1.00	1.00	1.00	1.00	2.00				
#6	3.50	0.50	1.00	1.00	1.00	2.00				
#7	4.00	0.00	1.00	1.00	1.00	2.00				

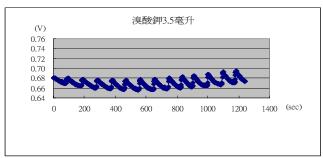
	表三 改變 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml)									
	H <sub>2</sub> O	KBrO <sub>3</sub>	$H^{+}$	MA	$\mathrm{Mn}^{^{2+}}$	Fe <sup>2+</sup> (滴)				
#1	3.00	2.00	0.00	1.00	1.00	2.00				
#2	2.50	2.00	0.50	1.00	1.00	2.00				
#3	2.00	2.00	1.00	1.00	1.00	2.00				
#4	1.50	2.00	1.50	1.00	1.00	2.00				
#5	1.00	2.00	2.00	1.00	1.00	2.00				

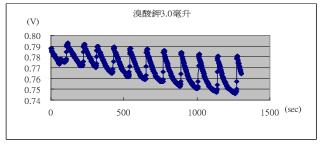
	表四	ロ 改變	∯ MnS	SO4 (n	-	
	H <sub>2</sub> O	KBrO <sub>3</sub>	$H^{+}$	MA	$\mathrm{Mn}^{^{2+}}$	Fe <sup>2+</sup> (滴)
#1	2.80	2.00	1.00	1.00	0.20	3.00
#2	2.70	2.00	1.00	1.00	0.30	3.00
#3	2.50	2.00	1.00	1.00	0.50	3.00
#4	2.25	2.00	1.00	1.00	0.75	3.00
#5	2.00	2.00	1.00	1.00	1.00	3.00
#6	1.50	2.00	1.00	1.00	1.50	3.00
#7	1.00	2.00	1.00	1.00	2.00	3.00
#8	0.00	2.00	1.00	1.00	3.00	3.00

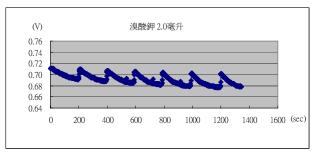
	表五 改變 MA (ml)									
	H <sub>2</sub> O	KBrRO3	$H^{+}$	MA	$\mathrm{Mn}^{^{2+}}$	Fe <sup>2+</sup> (滴)				
#1	3.00	2.00	1.00	0.00	1.00	2.00				
#2	2.00	2.00	1.00	1.00	1.00	2.00				
#3	1.00	2.00	1.00	2.00	1.00	2.00				
#4	0.50	2.00	1.00	2.50	1.00	2.00				
#5	0.00	2.00	1.00	3.00	1.00	2.00				

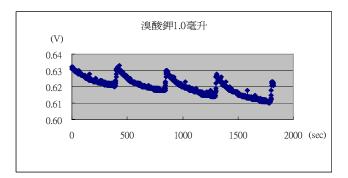
#### 結果:1.改變 KBrO3 濃度時的電壓(V)對時間(sec)作圖結果如下:

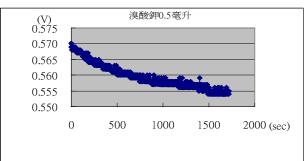


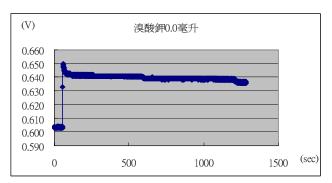




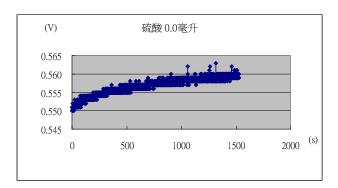


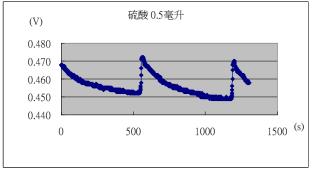


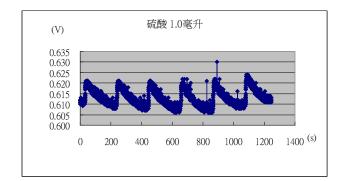


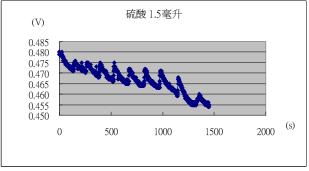


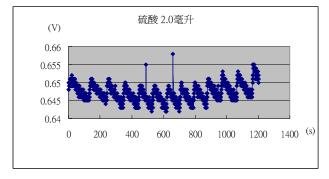
# 2.改變 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 濃度時電壓(V)對時間(sec)作圖的結果如下:



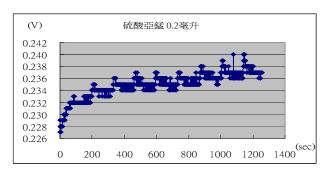


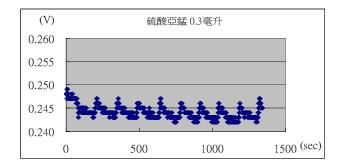


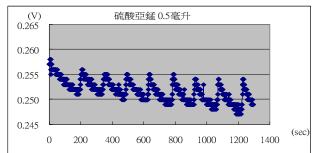


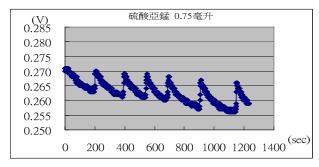


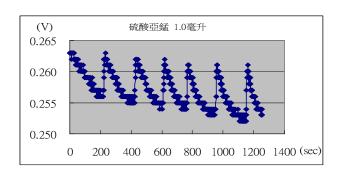
# 3.改變 MnSO4 濃度時電壓(V)對時間(sec)作圖的結果如下:

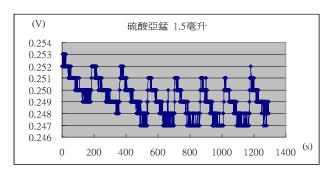


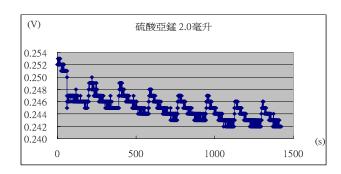


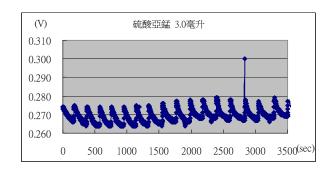




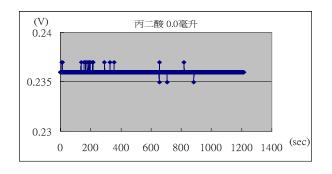


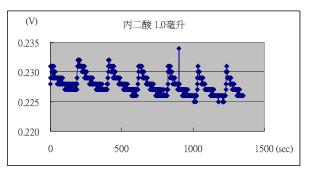


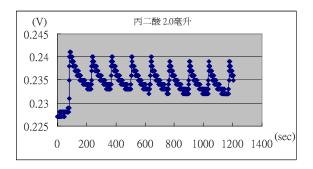


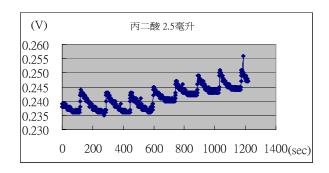


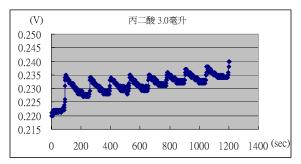
#### 4.改變 MA 濃度時電壓對時間(sec)作圖的結果如下:











#### 討論:

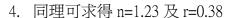
- 1. KBrO<sub>3</sub> 濃度越小,振盪週期越大,振盪頻率越小,且[KBrO<sub>3</sub>]=0.5 ml~0 ml 時沒有振盪週期
- 2. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>濃度越小,其振盪週期越大,振盪頻率越小。
- 3. MnSO<sub>4</sub> 濃度越大,振盪週期越小,振盪頻率越大,但 MnSO<sub>4</sub> 的體積大於 0.75 ml 時,振盪 頻率會趨於飽和。
- 4. MA 濃度越大,其振盪週期越小,振盪頻率越大。
- 5. 求以上改變反應物濃度時振盪反應中電壓對時間圖形的振盪週期:本實驗大部分反應物的振盪週期會隨反應物濃度衰減而變小,所以,大致是將第一個波峯到第五個波峯的時段除以4 所得的數據當作該反應物濃度之振盪週期(平均值)
- 6. 以下乃利用上面 KBrO3、H<sup>+</sup>及 MA 結果之圖形求得各波峯時間及換數成振盪週期之結果:

反應物	振盪次數	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	平均
KBrO <sub>3</sub>	波峯時間(sec)	78	164	246	329	405	
4.00 ml	振盪週期(sec)	86	82	83	76		82
KBrO <sub>3</sub>	波峯時間(sec)	89	184	281	376	461	
3.50 ml	振盪週期(sec)	95	97	95	85	93	96
KBrO <sub>3</sub>	波峯時間(sec)	117	230	322	433		
3.00 ml	振盪週期(sec)	113	92	111			105
KBrO <sub>3</sub>	波峯時間(sec)	212	403	597	793		
2.00 ml	振盪週期(sec)	191	194	196			194
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	波峯時間(sec)	137	247	357	453	541	
2.00ml	振盪週期(sec)	110	110	96	88	101	101
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	波峯時間(sec)	147	272	393	535	681	
1.50ml	振盪週期(sec)	125	121	142	146	134	136

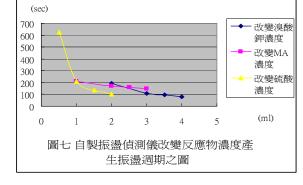
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	波峯時間(sec)	46	251	471	673	896	
1.00ml	振盪週期(sec)	205	220	202	223	213	209
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	波峯時間(sec)	558	1186				
0.50ml	振盪週期(sec)	628					628
MA	波峯時間(sec)	94	259	396	530	658	
3.00ml	振盪週期(sec)	165	137	134	128	145	141
MA	波峯時間(sec)	118	288	449	597	744	
2.50ml	振盪週期(sec)	170	161	148	147	160	157
MA	波峯時間(sec)	194	356	531	709	888	
2.00ml	振盪週期(sec)	162	175	178	179	172	174
MA	波峯時間(sec)	191	407	617	826	1032	
1.00ml	振盪週期(sec)	216	210	209	206	210	210

- 1. MnSO4的濃度(體積)越大,振盪週期越大,振盪頻率越小,且 MnSO4的體積大於 0.75 ml 時,振盪頻率會趨於飽和,所以,不將 MnSO4的濃度(體積)數據作波峯與振盪週期的呈現,且 在各控制變因的研究中都以 MnSO4 1.00ml 為實驗條件
- 2. 綜合以上 KBrO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>與 MA 的濃度與振盪週期之結果得圖七的關係圖。
- 3. 由自製振盪偵測儀得到反應級數:根據速率定律式  $R=k[KBrO_3]^m[H^\dagger]^n[MA]^f$ ,若固定其中二

者,改變第三者,再由其級數公式 m=log(振盪 週期 1/振盪週期 2)/log(濃度 2/濃度 1),所以, m=log(81.75/95.67)/log(3.50/4.00)得 m=1.18,再由 三個 m 値求得平均的 m=1.10



5. 若將討論 3~4 與圖七合倂看時,發現丙二酸的 級數最小而硫酸的級數最大,這正好符合圖七 中丙二酸的斜率最少,硫酸的斜率最大的結果



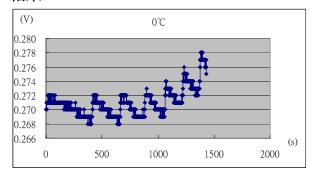
6. 所以,我們由自製振盪偵測儀得到的本振盪反應速率定律式爲 R=k[KBrO<sub>3</sub>]<sup>1.10</sup>[H<sup>+</sup>]<sup>1.23</sup>[MA]<sup>0.38</sup>

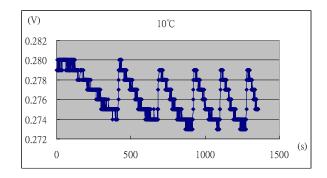
#### 步驟:(二)改變溫度

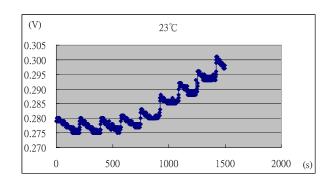
	表六 改變溫度									
$H_2O$ $KBrO_3$ $H^+$ $MA$ $Mn^{2+}$ $Fe^{2+}$										
#1	2.00	2.00	1.00	1.00	1.00	2.00				

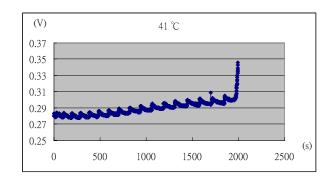
各反應物以左表體積進行0<sup>°</sup> 、10<sup>°</sup> 、23<sup>°</sup> 、41 °C等溫度改變的實驗

#### 結果:









#### 討論:

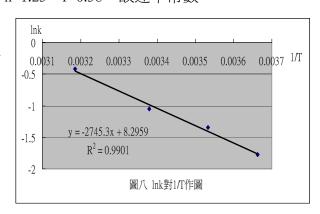
- 1. 當溫度越低時,其振盪週期越大,振盪頻率越小
- 2. 以下乃利用本實驗之不同溫度所求得各波峯時間及換數成振盪週期的結果:

反應物	振盪次數	第1次	第2次	第3次	第4次	第5次	平均
0°C	波峯時間(sec)	28	684	898	1076	1235	
	振盪週期(sec)	656	214	178	159		349
10°C	波峯時間(sec)	428	699	932	1111	1285	
	振盪週期(sec)	271	233	178.7	174		228
23°C	波峯時間(sec)	409	583	753	923	1091	
	振盪週期(sec)	174	170	170	168		171
41°C	波峯時間(sec)	27	113	199	288	388	
	振盪週期(sec)	86	86	89	100		90

3. 反應級數由上述(一)討論 3、4 得: m=1.10, n=1.23, r=0.38, 故速率常數

 $k = \frac{1/t}{[\mathit{KBrO}_3]^{1.1}[H_2\mathit{SO}_4]^{1.23}[\mathit{MA}]^{0.38}}$ ,將週期與  $\mathit{KBrO}_3$ 、 $\mathit{H}_2\mathit{SO}_4$ 及  $\mathit{MA}$  的濃度代入此公式,可求得  $\mathit{k}$  值,其結果如表七所示

- 4. 以表七的 lnk 對 1/T 作圖:得斜率-2745.3, 又斜率=-Ea/R,且 R=8.31,故求得 Ea=22.8 千焦耳
- 5. 所以,本振盪反應的活化能爲22.8 千焦耳

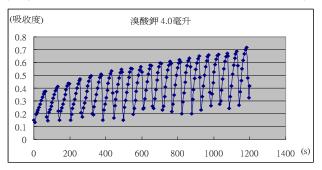


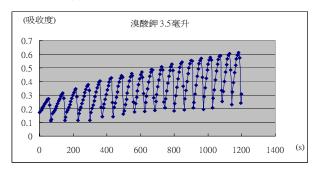
3	表七 不同溫度下所換數得的 k 值及 lnk								
溫度 T(K)	273(0°C)	283(10°C)	296(23°C)	314(41°C)					
平均振盪週期 t(sec)	349	228	171	90					
1/T(1/K)	0.0037	0.0035	0.0034	0.0032					
k 値	0.17	0.26	0.35	0.66					
lnk	-1.77	-1.35	-1.05	-0.42					

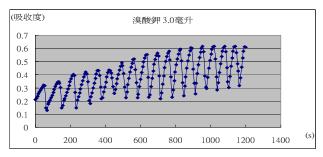
# 實驗三、以 UV/VIS 儀來確認自製振盪偵測儀的可靠性

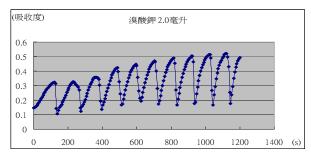
步驟:同實驗二中的步驟(一)

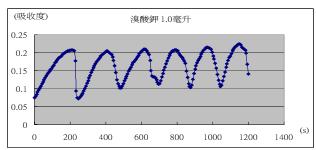
結果:因篇幅關係只呈現 KBrO3的 UV/VIS 儀吸收度對時間作圖的結果:

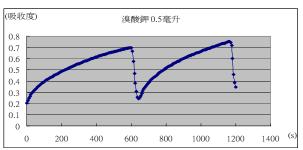


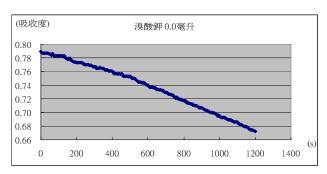


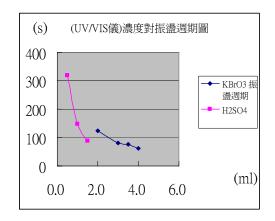












#### 討論:

- 1.  $KBrO_3$  體積越小,振盪週期越大振盪頻率越小。當  $KBrO_3$  體積等於 0.00~ml 並沒有振盪週期
- 2. 以下乃將 UV/VIS 儀所得數據再整理成濃度對振盪週期的表格如下表,再將它轉成圖形便是上面的(UV/VIS 儀)濃度對振盪週期圖:

KBrO <sub>3</sub>	濃度(ml)	4.00	3.50	3.00	2.00
	平均振盪週期(s)	63	76	80	125
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	濃度(ml)	1.50	1.00	0.50	
	平均振盪週期(s)	87	148	319	

- 3.由 UV/VIS 儀得到反應級數:根據速率定律式  $R=k[KBrO_3]^m[H^+]^n[MA]^r$ ,若固定其中二者,改變第三者,再由其級數公式 m=log(振盪週期 1/振盪週期 2)/log(濃度 2/濃度 1),所以, <math>m=log(63/76)/log(3.50/4.00)得 m=1.46,再由三個 m 值求得平均的 m=1.10
- 4.同理可求得 UV/VIS 儀所測得的 n=1.21
- 5.若將討論 3 與(UV/VIS 儀)濃度對振盪週期圖合倂看時,發現硫酸級數比溴酸鉀大,這正好符合 (UV/VIS 儀)濃度對振盪週期圖中,硫酸斜率較大而溴酸鉀斜率較小的結果
- 6.由實驗二自製振盪偵測儀得到的反應級數(m及n)與 UV/VIS 儀得到的反應級數(m及n)非常接近,可見得我們所研發製得的振盪偵測儀是可信賴的。

# 實驗四、利用洋菜探討振盪反應

根據文獻資料,當振盪反應靜置時,會有奇特但又規律的圖形產生,爲了探討產生振盪圖形的可能原因以及反應機制,所以試圖做靜置溶液的振盪圖形加以觀察並探討。

#### 一、試圖找出清楚觀察到靜置振盪圖形的條件

#### 步驟:

- 1.改變 KBrO3溶液之濃度
- (1) 取 0.50ml 0.30M KBrO₃溶液加入 4.50ml H₂O 成 A 溶液,取 2.00ml 6.0M H₂SO₄當 B 溶液, 取 2.00ml 0.30MMA 溶液加入 2.00ml 0.03M MnSO₄溶液混合當 C 溶液。
- (2)依序將 A、B、C 溶液倒入錐形瓶,再滴入 2滴 Ferroin,靜置觀察圖形
- (3)步驟同(1)~(2)但改變 KBrO3濃度(參表八)。

表八 改變 KBrO3溶液之濃度 (單位:ml)

A 溶	液	B 溶液	C溶液		
KBrO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MA	MnSO <sub>4</sub>	
0.50	4.50	1.00	2.00	2.00	
1.00	4.00	1.00	2.00	2.00	
1.50	3.50	1.00	2.00	2.00	
2.00	3.00	1.00	2.00	2.00	

表九 改變 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液之濃度(單位:ml)

A溶液	В	溶液	C溶液		
KBrO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MA	MnSO <sub>4</sub>	
2.00	3.50	0.50	2.00	2.00	
2.00	3.00	1.00	2.00	2.00	
2.00	2.50	1.50	2.00	2.00	
2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	

#### 2.改變 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液之濃度

(1) 步驟同上述 1 中的(1)~(3),但改變 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>濃度(參表九)。

**結果**:拿相機從上而下拍攝燒杯中靜置溶液之振盪圖形如圖九。 若稍微一搖動就圖形不見了。

# 二、選擇用洋菜,探討振盪反應圖形

靜置溶液的振盪反應圖形流動性大,圖形容易受到干擾而消失,不利於探討,所以試圖用可延緩溶液流動性的洋菜凍,探討振盪反應圖形



圖九 溶液之振盪圖形

#### (一)製作膠體態洋菜凍

根據文獻,用 100.00ml $H_2$ O 對 1.00g 洋菜粉比例可以形成洋菜凍,所以我們以此比例進行實驗。

步驟:將 100.00mlH<sub>2</sub>O 加熱至沸騰,放入 1.00g 洋菜粉,攪拌均勻,冷卻至室溫,倒入培養皿中,觀察其凝固現象。

**結果**: 製作的膠體態洋菜溶液冷卻至室溫可以凝固。

(二)製作膠體態振盪反應的洋菜凍

步驟:1.改變 KBrO₃之濃度

表十 改變 KBrO3 之濃度

					/ 12 -				
編	A 溶液		B 溶液		C溶液		D 溶液		Ferroin(ml)
號	洋菜	H <sub>2</sub> O(ml )	KBrO3(g)	H <sub>2</sub> O(ml)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml )	H <sub>2</sub> O(ml)	MA(溶於	MnSO4(溶於	
שונכ	粉(g)						1ml H <sub>2</sub> O)(g)	1ml H <sub>2</sub> O)(g)	
#1	1.00	80.00	1.00	6.00	3.00	9.00	0.23	0.10	0.75
#2	1.00	80.00	2.00	6.00	3.00	9.00	0.23	0.10	0.75
#3	1.00	80.00	3.00	6.00	3.00	9.00	0.23	0.10	0.75

- (1) 將 80.00mlH₂O 加熱至沸騰,加入 1.00g 洋菜粉,攪拌均匀,冷卻至 30°C,當溶液 A
- (2) 取 2.00gKBrO<sup>3</sup>溶於 6.00ml H<sup>2</sup>O 當 B 溶液,取 3.00ml 6MH<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>溶液加 9.00ml H<sup>2</sup>O 當 C 溶液,取 0.23gMA(溶於 1.00ml 水)加入 0.10gMnSO<sup>4</sup>(溶於 1.00ml )溶液混合當 D 溶液。
- (3) 依序將 B、C、D 溶液倒地入溶液 A,再滴入 0.75ml Ferroin,攪拌均勻,倒入培養皿中,靜置觀察圖形
- (4) 步驟同(1)~(2)但改變 KBrO3 為 1.00、3.00g(參表十)。

#### 2.改變 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液之濃度

(1) 步驟同上述 1 中的(1)~(3), 但改變 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>濃度(參表十一)。

表十一 改變 H2SO4之濃度

編	A 溶液		B溶液		C溶液		D 溶液		Ferroin(ml)
號	洋菜	H <sub>2</sub> O(ml )	KBrO <sub>3</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(ml )	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml )	H <sub>2</sub> O(ml )	MA(溶於	MnSO4(溶於	
שעכ	粉(g)						1ml H <sub>2</sub> O)(g)	1ml H2O)(g)	
#1	1.00	80.00	2.00	6.00	3.00	9.00	0.23	0.10	0.75
#2	1.00	80.00	2.00	6.00	6.00	6.00	0.23	0.10	0.75
#3	1.00	80.00	2.00	6.00	9.00	3.00	0.23	0.10	0.75

#### 結果:1.

表十二 不同濃度 KBrO3 的振盪圖形

編號	#1	#2	#3
結果	非常不明顯,幾	有較明顯的振盪圖	有明顯的振
	乎看不見振盪圖	形產生但十分緩慢	盪圖形產生
	形		

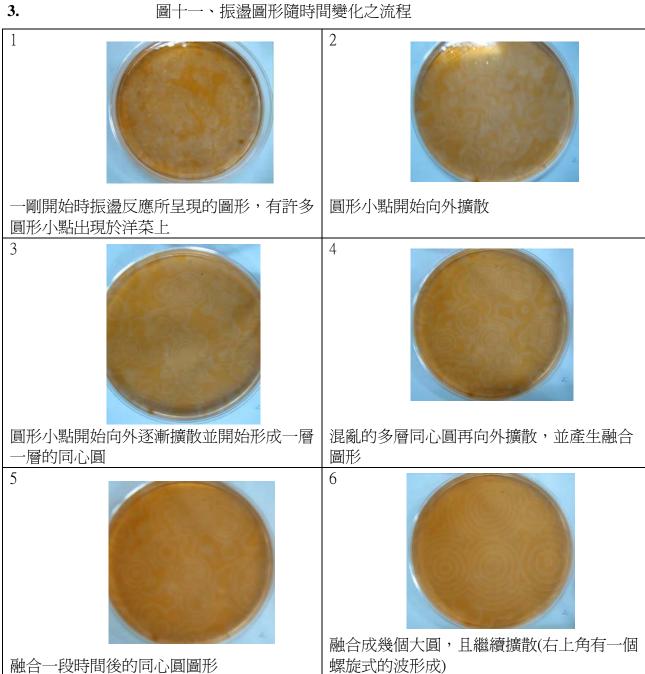
2.00g 以及 3.00gKBrO3皆可清楚觀察到振盪圖形,爲了減少藥品用量,所以我們選擇用 2.00gKBrO3進行以下研究



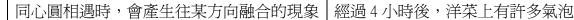
圖十 模仿水溶液條件的洋 菜振盪反應情形

表十三 不同濃度 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的振盪圖形

編號	#1	#2	#3
結果	振盪圖形	振盪圖形出現	振盪圖形出現,可以清楚觀察圖形
	出現緩慢	且可以清楚觀	變化,但因爲酸性太強導致洋菜不
		察圖形變化	能凝固,稍微一搖動就圖形不見。
同心圓半徑差(cm)	0.40	0.50	0.60



7





#### 討論:

- 1.酸濃度越高,振盪反應圖形出現的變化也越快; 同心圓的半徑差也越來越小。
- 2. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 濃度越高其同心圓半徑差越小是反應速率變快所致,所以同一圓心所形成同心圓之間 的距離變短。因此 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 可加速反應且是控制本速率定律式的反應物之一。
- 3.當 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 濃度太高會導致洋菜無法凝固。
- 5.振盪圖形擴散出許多同心圓,同一圓心的同心圓其半徑差約略相同
- 6.「改變 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液之濃度」中#2 條件最適合用來進行洋菜振盪圖形的研究
- 7.反應初期產生許多圓形小點,呈混沌無規則狀態,漸漸地以圓點爲中心開始向外擴散。(表三 的 1~2)
- 8.兩個往相反方向擴散的同心圓,會融合但不會出現類似水波動的干涉現象。
- 9.當兩圓形出現融合時,有時會讓其中一圓漸漸形成螺旋式的波紋。
- 10.最後洋菜顏色漸漸變淡、圖形消失、產生許多氣泡。再繼續觀察洋菜變深棕色(一天後)
- 11.我們尙未做洋菜研究之前,都是進行水溶液的反應,所看到的變色幾乎都是整個溶液集體 變藍色再集體變紅色,所以,讓我們認爲,當我們將反應物倒入洋菜溶液時順便攪拌均勻, 其反應是均勻地於圓形培養皿中進行(整個洋菜同時變藍再同時變紅)。沒想到振盪反應的圖 形是從某些特定點先產生,然後再由此點慢慢向外擴展。後來經過思考,認為洋菜溶液會 導致反應物間無法快速碰撞,分子間動能也無法快速傳遞。於是,當某些分子動能大到足 以突破活化能時,反應便由此處開始進行,而其他分子無法快速到達反應處,於是「振盪 反應的圖形是從某些特定點先產生」而非均勻產生。
- 12.爲什麼會有同心圓的產生呢?根據涂林理論(物質相互作用時同時含有反應與擴散,缺一不 可。經反應趨進一個規律,然而擴散則要將物質均勻分佈,這兩個力量競爭的結果,妥協 於一個特定圖案的平衡——種動態的平衡。)當「振盪反應的圖形是從某些特定點先產生」 因反應與擴散同時進行、競爭的結果,導致同心圓的形成。於是,就從某特定點逐漸向外 形成越來越多的同心圓。

# 三、利用洋菜凍可緩慢振盪反應特性,探討振盪反應的反應式

#### 步驟:1.固態 KBrO₃:

- (1) 製作洋菜溶液:以表十四之#1 各反應物製洋菜溶液,但不能加入 KBrO3 固體。
- (2) 將(1)溶液倒入已在特定點上放置固態 KBrO3 的培養皿,靜置觀察圖形並記錄。
- 2. **固態 MnSO4**: 步驟同上述(1)~(2),但改變固態反應物爲 MnSO4(參表十四#2)。

表十四 固態反應物

		A 溶液		B 溶液		C 溶液		D 溶液				Ferroin
編號	反應物	洋菜	H <sub>2</sub> O	KBrO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	MA	H <sub>2</sub> O	MnSO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O(ml)	(ml)
		粉(g)	(ml)	(g)	(ml)	(ml)	(ml)	(g)	(ml)	(g)		
#1	KBrO <sub>3</sub>	1.00	80.00	2.00	0.00	6.00	12.00	0.20	1.00	0.10	1.00	0.75
#2	MnSO <sub>4</sub>	1.00	80.00	2.00	6.00	9.00	3.00	0.20	2.00	0.10	0.00	0.75

#### 結果:1.

圖十二 振盪圖形隨時間變化之流程(固態 KBrO3)



2.

反應物	固態 KBrO3	固態 MnSO4
結果	初期 KBrO; 周圍先變成藍色,接著冒出小氣泡,慢慢的 KBrO; 周圍又變成紅色,最後固態 KBrO; 的地方變成棕褐色。見表五	

#### 討論:

- 1.固態 KBrO<sub>3</sub> 反應:初期 KBrO<sub>3</sub> 周圍先變成藍色,表示 KBrO<sub>3</sub> 先與  $Mn^{2+}$  反應呈  $Mn^{3+}$ ,再與亞鐵靈試劑反應由紅變藍。接著冒出小氣泡,表示反應開始產生  $CO_2$ ,即 MA 被氧化產生  $CO_2$ 。接著反應又變成紅色,表示此時藍色  $Fe(ph)_3^{3+}$ 幾乎被還原成紅色  $Fe(ph)_3^{2+}$ ,最後放置固態 KBrO<sub>3</sub> 的點周圍變成棕褐色,表示此處 KBrO<sub>3</sub> 與  $Mn^{2+}$  反應變成大量  $Mn^{3+}$ ,根據文獻知道  $Mn^{3+}$ 不穩定,所以  $Mn^{3+}$ 自身氧化還原成  $MnO_2$  及  $Mn^{2+}$ ,呈現棕褐色( $MnO_2$ )。
- 2.固態 MnSO<sub>4</sub> 反應:初期,MnSO<sub>4</sub> 處有振盪圖形而沒有 MnSO<sub>4</sub> 處也有振盪圖形,最後,變成幾個大的同心圓。可見, Mn<sup>2+</sup>扮演的氧化還原催化劑角色也可以由亞鐵靈試劑取代。最後放置固態 MnSO<sub>4</sub> 處周圍變成棕褐色,足以證明是 Mn<sup>2+</sup>與 KBrO<sub>3</sub> 反應變成 Mn<sup>3+</sup>,再由 Mn<sup>3+</sup> 變成二氧化錳,呈現棕褐色。

#### 四、探討各種干擾對振盪圖形的影響(利用洋菜以便觀察)

利用洋菜可以清楚觀察到振盪圖形,且可以減低圖形受外界干擾的影響(例如桌面震動,或移動),緩慢振盪反應,方便我們探討振盪反應情形。

#### 步驟:

#### 1.探討盛裝洋菜溶液器皿之形狀對振盪圖形的影響

- (1) 製作洋菜溶液,各反應物濃度如表十五
- (2) 一部分倒入長方形另一部分倒入培養皿,靜置觀察圖形並記錄。

#### 2.探討洋菜中加入干擾模型對振盪圖形的影響

- (1) 製作洋菜溶液,各反應物濃度如表十五
- (2) 倒入二個培養皿,分別放入小花模型、櫻花模型,靜置觀察圖形並記錄。

#### 3.探討磁場對振盪圖形的影響

- (1) 製作洋菜溶液,各反應物濃度如表十五
- (2) 一部分倒入下方放置磁鐵的培養皿另一部分兩端放置磁鐵的培養皿, 靜置觀察圖形並記錄。

表十五 配置的各反應物條件

A 溶液 B		B 溶液		C溶液		D 溶液	Ferroin	
洋菜粉	H <sub>2</sub> O(ml )	KBrO3(g)	H <sub>2</sub> O(ml )	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml )	H <sub>2</sub> O(ml )	MA(溶於	MnSO4(溶於	(ml)
(g)						1ml H <sub>2</sub> O)(g)	1ml H <sub>2</sub> O)(g)	
1.00	80.00	2.00	6.00	6.00	6.00	0.23	0.10	0.75

#### 結果:

1. 圖十三 圓形器皿中振盪圖形隨時間變化之流程



初期先形成許多白色小點,再由小點開始向外擴成同心圓或是螺旋式紋路。

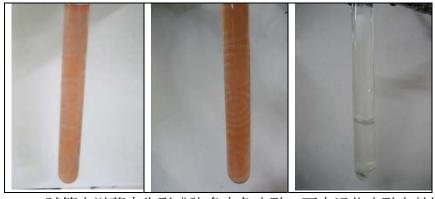
#### 2. 圖十四 長方形器皿中振盪圖形隨時間變化之流程





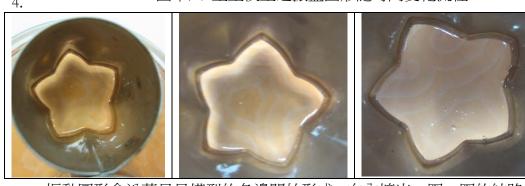
初期先形成許多白色小點,再由這些小點向外擴成同心圓或是螺旋式紋路。與圓形器皿沒 什麼差異

# 3. 圖十五 試管內振盪圖形隨時間變化之流程(3-D)



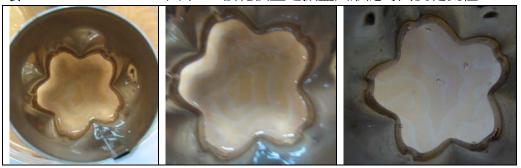
試管之洋菜中先形成許多白色小點,再由這些小點向外擴成 3-D 的同心圓或是螺旋式紋路,實驗最後產生的氣泡洋菜溶液有了裂縫。

#### 圖十六 星星模型之振盪圖形隨時間變化流程



振動圖形會沿著星星模型的各邊開始形成,向內擴出一圈一圈的紋路,由於面積較小,圖 形外擴容易相遇而融合一起,最後可以看到螺旋紋路產生

#### 5. 圖十七 櫻花模型之振盪圖形隨時間變化流程



振動圖形會沿著櫻花模型的各邊開始形成,向內擴出一圈一圈的紋路, 由於面積較小,

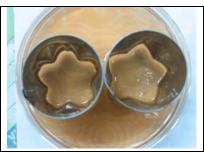
### 圖形外擴後容易相遇而融合在一起,最後可以看到明顯的螺旋紋路

圖十八 模型外之振盪圖形隨時間變化流程

6.





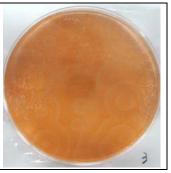


圖形不只在星星及櫻花模型內擴展,也會在模型外擴展

7. 圖十九 磁鐵在兩邊時,振盪圖形隨時間變化之流程







磁鐵放於中間時振盪圖形初期呈渾沌隨機小圓點,經過一段時間後,同心圓在兩端形成,中間幾乎不見同心圓

圖二十 磁鐵在兩邊時,振盪圖形隨時間變化之流程







磁鐵放於兩邊時振盪圖形初期呈渾沌隨機小圓點,經過一段時間後,很明顯地在兩端磁鐵 附近形成較完整同心圓

#### 討論:

- 1.不同器皿形狀(結果 1~2):器皿形狀不會影響振盪圖形形成,振盪圖形都是類似同心圓或螺旋狀的隨時間向外一圈一圈擴散。
- 2.(結果 3)由試管的觀察,得知振盪圖形的同心圓或螺旋狀圖形,是隨時間向外一圈一圈做 3-D 的擴散。
- 3.不同模型的干擾(結果 4~5):振盪反應會受模型干擾,因它由干擾處開始產生振盪反應,而 導致振盪圖形沿著模型形狀開始產生。
- 4.外加磁場(結果 7~8):振盪圖形初期都是呈不規則的,在變化過程中,漸漸受到磁場影響, 振盪圖形有沿著磁場方向產生的趨勢。

# 實驗五、確認振盪反應的各步驟

根據文獻探討,得知溴酸鉀(KBrO<sub>3</sub>)、硫酸( $H_2SO_4$ )、丙二酸( $HOOCCH_2COOH$ )、亞鐵靈 (Ferroin, $C_{36}H_{24}FeN_6O_4S$ )及硫酸亞錳( $MnSO_4$ )等溶液混合將產生振盪反應,可是,如何確認振盪反應的各步驟呢?

#### (一)探討 KBrO3 與哪些反應物產生反應

#### 步驟:

- **1.** KBrO<sub>3</sub> 與 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 是否反應?
- (1) 取 1.00ml KBrO<sub>3</sub>加入 1.00ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 觀察記錄
- (2) 十分鐘後,再觀察記錄。
- 2.KBrO<sub>3</sub> 與 Ferroin 是否反應?
- 2-1.取 1.00ml KBrO<sub>3</sub>加入 Ferroin 3滴,觀察記錄;十分鐘後,再觀察記錄
- 2-2 加入酸:取 1.00ml KBrO<sub>3</sub> 加入 Ferroin 3 滴並加入 0.50ml  $H_2SO_4$ ,觀察記錄; 十分鐘後,再觀察記錄
- 2-3.在 2-2 步驟中若有反應,是 KBrO<sub>3</sub> 與 Ferroin 反應,還是 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 與 Ferroin 反應呢?
- (1) 取 1ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>加入 3 滴 Ferroin, 觀察記錄
- (2) 十分鐘後,觀察記錄
- **3.**KBrO<sub>3</sub> 與 Mn<sup>2+</sup>是否會產生反應?
- 3-1.取 1.00ml KBrO<sub>3</sub>加入 1.00ml MnSO<sub>4</sub>, 觀察紀錄; 十分鐘後, 再觀察記錄。
- 3-2.加入酸:取 1.00ml KBrO<sub>3</sub>加入 1.00ml MnSO<sub>4</sub>,再加入 0.50ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,觀察記錄; 十分鐘後,再觀察記錄
- 3-3.在 3-2 步驟中若有反應的話,是 KBrO<sub>3</sub> 與 MnSO<sub>4</sub> 反應,還是 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 與 MnSO<sub>4</sub> 反應呢?
- (1) 取 1.00ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>加入 1.00ml MnSO<sub>4</sub>, 觀察記錄
- (2) 十分鐘後,再觀察記錄。
- 3-4.探討酸性條件下 KBrO3 與 Mn<sup>2+</sup>反應後的產物
- 3-4-1.檢驗酸性條件下 Mn<sup>2+</sup>與 KBrO<sub>3</sub> 反應後是否產生 Br<sub>2</sub>?
- (1) 倒取 3-2 步驟(2)的溶液一半於試管 c,加入 0.50ml CCl<sub>4</sub>,觀察記錄
- (2) 取 1.00ml KBrO<sub>3</sub>加入 1.00ml KBr,再加入 1.00ml CCl<sub>4</sub>,與上述(1)做比較,觀察記錄
- 3-4-2.檢驗酸性條件下 Mn<sup>2+</sup>與 KBrO<sub>3</sub> 反應後,是否產生 Mn<sup>3+</sup>?

根據文獻探討,得知  $KBrO_3$ 與  $Mn^{2+}$ 在酸中反應會產生  $Mn^{3+}$ ,且 Mn3+可以利用 EDTA 檢驗其存在。

- 3-4-2.1. EDTA 與 KBrO<sub>3</sub> 是否反應:取 1.00ml KBrO<sub>3</sub>,加入 1.00ml EDTA,觀察記錄;十分鐘後,再觀察記錄。
- 3-4-2.2.加酸:取 1.00ml KBrO $_3$ ,加入 1.00ml EDTA、1.00ml H $_2$ SO $_4$ ,觀察記錄;過十分鐘後,再觀察記錄
- 3-4-2.3.酸性條件下 KBrO<sub>3</sub> 與 Mn<sup>2+</sup>反應後,以 EDTA 檢驗其產物?
- (1) 取 3-4-2.2 溶液,慢慢滴加 0.50ml MnSO<sub>4</sub>,觀察記錄
- (2) 十分鐘後,再觀察記錄。
- 3-4-2.4 在 3-4-2.3 步驟中若有反應的話,是  $Mn^{3+}$ 與 EDTA 反應,還是  $Mn^{2+}$ 與 EDTA 反應呢? 3-4-2.4(a) 確認  $Mn^{3+}$ 與 EDTA 的反應
- 根據文獻, $Mn^{2+}$ 在鹼性環境下會產生  $Mn^{3+}$ ,所以我們利用此方法來製造  $Mn^{3+}$ ,以便測試  $Mn^{3+}$ 與 EDTA 是否反應。
- 根據文獻方法製造 Mn3+, 並確認 Mn3+是否會與 EDTA 反應
- (1) 取 1.00ml Mn<sup>2+</sup> 加入 2.00ml NaOH, 搖晃即可, 觀察記錄
- (2) 取步驟(1)溶液 0.50ml ,逐滴加入 EDTA,觀察記錄並與 3-4-2.3(2)做比較
- 3-4-2.4(b). Mn<sup>2+</sup>與 EDTA 是否反應: 取 1.00ml MnSO<sub>4</sub>,加入 1.00ml EDTA,觀察記錄;十分鐘後,再觀察記錄。

- 3-4-2.4(c)加酸:取 1.00ml  $MnSO_4$ ,依序加入 1.00ml  $H_2SO_4$ 、1ml EDTA,觀察記錄;十分鐘後,再觀察記錄。
- **4.**KBrO<sub>3</sub> 與 MA 是否反應?
- 4-1.取 1.00ml KBrO<sub>3</sub>加入 1.00ml MA, 觀察記錄; 十分鐘後, 再觀察紀錄
- 4-2.加酸:取 1.00ml KBrO<sub>3</sub>加入 1.00ml MA、0.50ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,觀察記錄;十分鐘後,再觀察記錄
- 4-3.在 4-2 步驟中若有反應,是 KBrO3與 MA 反應,還是 H2SO4與 MA 反應呢?
- (1) 取 1.00ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>加入 1.00ml MA, 觀察記錄;十分鐘後, 再觀察記錄。

#### 結果:

1.步驟 1~2 結果: 表十六 KBrO<sub>3</sub> 與 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、Ferroin 試劑的反應結果

步驟	反應物	KBrO <sub>3</sub>		Ferroin	
2-1	Ferroin(中性溶	混合後	紅(無反應)	混合後	
2-1	液)	經 10min 後	紅(無反應)	經 10min 後	
2-2	Ferroin/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	混合後	紅→藍(有反應)	混合後	
2-2	(酸性條件)	經 10min 後	紅→藍(有反應)	經 10min 後	
2-3	Ц. СО.	混合後	無色(無反應)	混合後	紅色(無反應)
2-3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	經 10min 後	無色(無反應)	經 10min 後	紅色(無反應)

2.步驟 3-1~3-3 結果: 表十七 KBrO<sub>3</sub> 與 Mn<sup>2+</sup>的反應結果

步驟	反應物	$KBrO_3$		$Mn^{2+}$	
3-1	Mn <sup>2+</sup> (中性溶	混合後	無色(無反應)	混合後	
3-1	液)	經 10min 後	無色(無反應)	經 10min 後	
3-2	Mn <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	混合後	無→淡紅棕色(有反應)	混合後	
3-2	(酸性條件)	經 10min 後	無→棕褐色(有反應)	經 10min 後	
2.2	11.00	混合後	無色(無反應)	混合後	無色(無反應)
3-3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	經 10min 後	無色(無反應)	經 10min 後	無色(無反應)

3.步驟 3-4-1 結果:(1)  $CCl_4$  層呈黃色;(2)  $CCl_4$  層呈黃色,故  $Mn^{2+}$ 與  $KBrO_3$  在酸中會產生  $Br_2$  4.步驟 3-4-2 結果: 表十八 以 EDTA 檢驗酸性條件下  $Mn^{2+}$ 與  $KBrO_3$  反應

步驟	反應物		EDTA
3-4-2.1	KBrO <sub>3</sub> (中性溶液)	混合後	無色(無反應)
3-4-2.1	KDIO3 (中住俗似)	經 10min 後	無色(無反應)
3-4-2.2	KBrO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (酸性條	混合後	無色(無反應)
3-4-2.2	件)	經 10min 後	無色(無反應)
3-4-2.3	KBrO <sub>3</sub> +Mn <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	混合後	無色→淡粉紅色(有反應)
3-4-2.3	KD1O3+WIII /1125O4	經 10min 後	淡粉紅色(有反應)
3-4-2.4(a)	Mn <sup>2+</sup> +NaOH	混合前	皆無色
3-4-2.4(a)	IVIII TNaOII	混合後	棕褐色沉澱產生
3-4-2.4(a)	Mn <sup>3+</sup> 溶液	混合前	棕褐色
3-4-2.4(a)	14111 (合伙	加 EDTA 後	棕褐色→粉紅色
3-4-2.4(b)	Mn <sup>2+</sup> (中性溶液)	混合後	無色(無反應)

		經 10min 後	無色(無反應)
2 4 2 4(-)	Mn <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (酸性條件)	混合後	無色(無反應)
3-4-2.4(0)	WIII /1125O4 (政注除计)	經 10min 後	無色(無反應)

5.步驟 4 結果: 表十九 KBrO3 與 MA 的反應之探討結果

步驟	反應物	KBrO <sub>3</sub>		MA	
4-1	MA (中性溶液)	混合後	無色(無反應)	混合後	
7 1		經 10min 後	無色(無反應)	經 10min 後	
4-2	4-2 MA/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (酸性條件)	混合後	產生氣泡(有反應)	混合後	
. 2		經 10min 後	產生氣泡(有反應)	經 10min 後	
1.2		混合後	無色(無反應)	混合後	無色(無反應)
4-3	$H_2SO_4$	經 10min 後	無色(無反應)	經 10min 後	無色(無反應)

#### 討論:

- 1.由表十六得知,KBrO<sub>3</sub>不會跟 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 反應; KBrO<sub>3</sub> 與 Ferroin 在中性條件時不會反應,必須在酸中,KBrO<sub>3</sub> 與 Ferroin 才會產生反應。
- 2.由表十七得知,KBrO<sub>3</sub> 與 MnSO<sub>4</sub> 在中性條件時不會反應,必須在酸中,KBrO<sub>3</sub> 與 MnSO<sub>4</sub> 才 會產生反應, 溶液呈現淡紅棕色。
- 3.由表十八得知,(1)在沒有 Mn<sup>2+</sup>的條件下, 無論中性或酸性 KBrO<sub>3</sub> 都不與 EDTA 反應
  - (2)在中性或酸中 Mn<sup>2+</sup>都不與 EDTA 反應
  - (3)在酸性條件下 Mn<sup>2+</sup>、KBrO<sub>3</sub> 及 EDTA 共存時有反應產生
  - (4)Mn<sup>3+</sup>與 EDTA 會產生反應,溶液會由棕褐色變成粉紅色
  - (5)在酸性條件下 Mn<sup>2+</sup>、KBrO<sub>3</sub> 及 EDTA 共存時,溶液呈現粉紅色,與 Mn<sup>3+</sup>與 EDTA 反應時,溶液相同顏色,推知酸性條件下 Mn<sup>2+</sup>、KBrO<sub>3</sub> 反應產生 Mn<sup>3+</sup>
- 4.由表十九得知, $KBrO_3$ 與  $MA(C_3H_4O_4)$ 在中性條件時不會反應,必須在酸中, $KBrO_3$ 與 MA 才會產生反應且產生氣泡。
- 5.綜合表十六~表十九得知,(1)H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>不與 Ferroin、Mn<sup>2+</sup>及 MA 反應;(2)H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>在 KBrO<sub>3</sub>與 Ferroin 混合液、KBrO<sub>3</sub>與 MnSO<sub>4</sub>混合液、KBrO<sub>3</sub>與 MA 混合液中都是扮演提供酸性條件
- **6.**酸性條件下 KBrO<sub>3</sub> 與 Mn<sup>2+</sup>會有淡紅棕色的產物出現,根據推理,此淡紅棕色產物應該是 Br<sub>2</sub>,那麼,KBrO<sub>3</sub> 是當氧化劑而 Mn<sup>2+</sup>當還原劑產生 Mn<sup>3+</sup>了。所以,根據研究與理論的推導得以下反應式:(1)KBrO<sub>3</sub> 與 Mn<sup>2+</sup>在酸中反應應該爲:BrO<sub>3</sub>-+Mn<sup>2+</sup>+H<sup>+</sup> $\rightarrow$ Br-+Mn<sup>3+</sup>+H<sub>2</sub>O
  - (2)KBrO<sub>3</sub>與 Ferroin 在酸中反應應該為:BrO<sub>3</sub>+Fe(ph)<sub>3</sub><sup>2+</sup>(red)+H<sup>+</sup>→Br+Fe(ph)<sub>3</sub><sup>3+</sup>(blue)+H<sub>2</sub>O
  - (3) KBrO<sub>3</sub>與 MA(HOOCCH<sub>2</sub>COOH,簡稱 MA)在酸中反應應該為:
  - $2BrO_3^++3HOOCCH_2COOH+2H^+\rightarrow 2HOOCCHBrCOOH+3CO_2+4H_2O$

#### (二)探討 Ferroin 會與哪些反應物產生反應

**步驟:**1. Ferroin 是否與 KBrO<sub>3</sub> 產生反應?(見步驟(一)-2)

- 2. Ferroin 是否與 MA 反應?
- 2-1.取 1.00ml MA 加入 3 滴 Ferroin, 觀察記錄; 十分鐘後, 再觀察紀錄
- 2-2.加酸:取 1.00ml MA 加入 3 滴 Ferroin、0.50ml  $H_2SO_4$ ,觀察記錄;十分鐘後,再觀察記錄 3.Ferroin 是否與  $Mn^{2+}$ 產生反應?
- 3-1. 將 1.00 ml  $Mn^{2+}$  加入 3 滴 Ferroin,觀察記錄;十分鐘後,再觀察紀錄

**3-2.**加酸:將 1.00ml  $Mn^{2+}$ 加入 3 滴 Ferroin、0.50ml  $H_2SO_4$ ,觀察記錄;十分鐘後,再觀察記錄 結果:

表二十 Ferroin 與 MA 的反應結果

步驟	反應物	Fer	roin
2.1	MA (中性溶液)	混合後	紅色(無反應)
2-1	MA (中性俗似)	經 10min 後	紅色(無反應)
2-2	MA /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (酸性條件)	混合後	紅色(無反應)
2-2		經 10min 後	紅色(無反應)

表二十一 Ferroin 與 Mn<sup>2+</sup>的反應結果

步驟	反應物	Ferroin	
3-1	Mn <sup>2+</sup> (由州涼海)	混合後	紅色(無反應)
3-1	Mn <sup>2+</sup> (中性溶液)	經 10min 後	紅色(無反應)
3-2	Mn <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (酸	混合後	紅色(無反應)
3-2	性條件)	經 10min 後	紅色(無反應)

#### 討論:

- 1. Ferroin 與 MA 在中性與酸性條件時皆不會發生反應。
- 2.Ferroin 不與 Mn<sup>2+</sup>產生反應,即使爲酸性條件下,亦不產生反應。

#### (三)探討 MA 會與哪些反應物產生反應

#### 步驟:

- 1.MA 是否與 KBrO<sub>3</sub> 產生反應?(同步驟(一)-4)
- 2.MA 與 Ferroin 是否會產生反應? (同步驟(二)-2)
- 3.MA 與 Mn<sup>2+</sup>是否會產生反應?
- 3-1.取 1.00ml MA 加入 1.00ml MnSO4、3 滴 Ferroin,觀察記錄;十分鐘後,再觀察紀錄
- 3-2 加酸: 取 1.00ml MA 加入 1.00ml MnSO<sub>4</sub>、3 滴 Ferroin 、 0.50ml H2SO<sub>4</sub>,觀察記錄;十分 鐘後,再觀察記錄

#### 結果:

表二十二 MA與 Mn<sup>2+</sup>的反應結果

步驟	反應物	MA/Ferroin	
3-1	Mn <sup>2+</sup> (中性溶液)	混合後	紅色(無反應)
<i>J</i> 1		經 10min 後	紅色(無反應)
3-2	Mn <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (酸性條件)	混合後	紅色(無反應)
5 2		經 10min 後	紅色(無反應)

#### 討論:

1.MA與  $Mn^{2+}$ 在中性條件與酸性條件下皆不會發生反應。

# (四)Mn<sup>2+</sup>在本實驗中所扮演的角色是什麼?

#### 步驟:

- 1.Mn<sup>2+</sup>是否與 KBrO<sub>3</sub>產生反應?(同步驟(一)-3)
- 2.Mn<sup>2+</sup>與 Ferroin 是否會產生反應? (同步驟(二)-3)

- 3.Mn<sup>2+</sup>與 MA 是否會產生反應? (同步驟(三)-3)
- 4. $Mn^{3+}$ 是否與 Ferroin 產生反應?根據文獻, $Mn^{2+}$ 在鹼性環境下會產生  $Mn^{3+}$ 。所以利用此法製造  $Mn^{3+}$ ,以便測試 Ferroin 與  $Mn^{3+}$ 是否反應。
- 4-1.根據文獻方法製造  $Mn^{3+}$ : 取 1.00ml  $Mn^{2+}$  加入 2.00ml NaOH,搖晃即可,觀察記錄
- 4-2. $Mn^{3+}$ 與 Ferroin 是否反應:取 1.00ml  $Mn^{2+}$  加入 2.00ml NaOH 並逐滴加入 5 滴 Ferroin,觀察記錄

#### 結果:

表二十三 探討 Mn<sup>3+</sup>與 Ferroin 的反應結果

步驟	反應物	反應結果	
4-1	Mn <sup>2+</sup> +NaOH	混合前	皆無色
1 1	14111 1144011	混合後	棕褐色沉澱產生
4-2	Mn <sup>3+</sup> 溶液	混合前	棕褐色
	THIN	加 Ferroin 後	紅色 Ferroin 會消失

#### 討論:

1.Mn<sup>2+</sup>但不與 Ferroin 也不與 MA 產生反應。但與 KBrO₃ 會產生反應,反應後產生的 Mn<sup>3+</sup>會與 Ferroin 反應,其反應式如下:Mn<sup>3+</sup>+ Fe(ph)₃<sup>2+</sup>(red) →Mn<sup>2+</sup>+ Fe(ph)₃<sup>3+</sup>(blue)

#### (五)酸性條件下 $KBrO_3$ 與 $Mn^{2+}$ 會產生 $Br_2$ , $Br_2$ 可與哪些反應物反應?

步驟:1 根據文獻方法製造  $Br_2$ :取 1.00ml  $KBrO_3$ 加入 4.00ml  $KBr \cdot 2.00ml H_2SO_4$ ,觀察記錄

- 2.  $Br_2$ 與 Ferroin 是否反應:取 1.00ml  $KBrO_3$ 加入 4.00ml  $KBr \cdot 2.00ml$   $H_2SO_4 \cdot 3$  滴 Ferroin,觀察記錄;十分鐘後,觀察記錄
- 3 .Br<sub>2</sub>與 MnSO<sub>4</sub>是否反應:取 1.00ml KBrO<sub>3</sub>加入 4.00ml KBr、2.00ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、1.00ml Mn<sup>2+</sup>,觀察記錄;十分鐘後,觀察記錄
- 4.  $Br_2$ 與 MA 是否反應:取 1.00ml KBrO<sub>3</sub>加入 4.00ml KBr、2.00ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、1.00ml MA,觀察 記錄;十分鐘後,觀察記錄

#### 結果:

表二十四 Br2與各反應物的反應結果

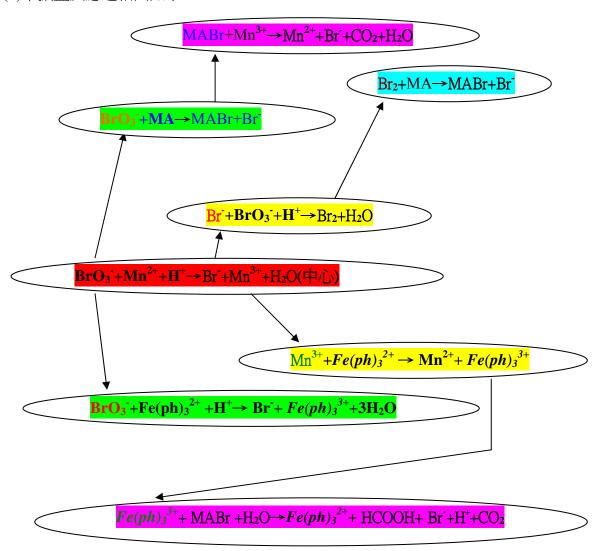
步驟	反應物	Br <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (黄棕色)	
2	Ferroin	混合後 紅色(無反應)	
2	1 0110111	經 10min 後	紅色(無反應)
3	$Mn^{2+}$	√n <sup>2+</sup> 混合後	黄色→無色(有反應)
_	Mn <sup>2+</sup>	經 10min 後	無色(有反應)
1	ž		黄色→無色(有反應)
4	IVIA	經 10min 後	無色(有反應)

#### 討論:

1.Br<sub>2</sub>與 Ferroin 不會發生反應。但 Br<sub>2</sub>與 Mn<sup>2+</sup>、MA 會發生反應,反應式爲 Br<sub>2</sub>+ Mn<sup>2+</sup>→ Mn<sup>3+</sup>+Br 、 Br<sub>2</sub>+ MA→ MABr+Br +H<sup>+</sup>

# 陸、結論

- 1. 以本研究所設計的振盪偵測儀探究振盪反應,求出本實驗速率定律式  $R=k[KBrO_3]^{1.10}[H^+]^{1.23}[MA]^{0.38}$  及活化能 22.8 千焦。
- 2. 本研究所製得的振盪值測儀與 UV/VIS 儀相對照數據之後,發現它是可靠的。
- 3. 以洋菜溶液探討振盪反應時可清楚看到振盪圖形,也可藉洋菜溶液緩慢流動性探討振盪反 應式。
- 4. 振盪反應在洋菜溶液裏呈現同心圓圖形。它沿著模型形狀產生圖形、沿著磁場方向產生圖 形但不受器皿形狀影響。
- 5. 綜合第柒點討論,再參考文獻得知以下結論:
- (1)本振盪反應連結圖如下:



圖二十一 振盪反應之連結圖

(2)若以一般表示法表示時,本振盪反應應該爲以下方式進行:

 $BrO_3^- + Mn^{2+} + H^+ \rightarrow Br - + Mn^{3+} + H_2O$ 

 $Br + BrO_3 + H^+ \rightarrow Br_2 + H_2O$ 

 $Br_2+MA \rightarrow MABr+Br+H^+$   $BrO_3+MA+H^+ \rightarrow MABr+CO_2+H_2O$  $MABr+Br+Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}+Br+CO_2+H_2O$ 

BrO<sub>3</sub><sup>2+</sup>Fe(ph)<sub>3</sub><sup>2+</sup>(red)+H<sup>+</sup> $\rightarrow$ Br-+ Fe(ph)<sub>3</sub><sup>3+</sup>(blue)+H<sub>2</sub>O Mn<sup>3+</sup>+ Fe(ph)<sub>3</sub><sup>2+</sup>(red)  $\rightarrow$ Mn<sup>2+</sup>+ Fe(ph)<sub>3</sub><sup>3+</sup>(blue) Fe(ph)<sub>3</sub><sup>3+</sup>(blue)+ H<sub>2</sub>O+ MABr  $\rightarrow$ Br<sup>-</sup>+H<sup>+</sup>+CO<sub>2</sub>+HCOOH+ Fe(ph)<sub>3</sub><sup>2+</sup>(red)

# 柒、未來展望

- 1. 將來可進一步詳細研究磁場對振盪反應的影響
- 2. 本研究中尚未對 MABr 此中間產物的反應進行探討,或許未來可進一步研究
- 3. 本研究中所自製的振盪偵測儀最大特色在於可連結電腦連續讀取數據,所以,它相當於一部簡單自製的 UV/VIS 儀,未來只要分光光度計可進行研究的實驗都可利用自製振盪 信測儀進行研究!

# 捌、參考文獻:

- 一、楊寶旺(2005),高中物質科學化學篇(下)。台北縣:龍騰文化。
- 二、鮑爾(2003)。周業仁、李千毅譯。**現代化學(Ⅱ)** 。台北市:天下遠見
- 三、國立彰化師範大學理學院化學系(2005)。**誰搞的鬼---多色循環的振盪反應。**2007 年 3 月 2 日取自 <a href="http://pckchem.ncue.edu.tw/laboratory/chemdemo/84/8424029/是誰搞的鬼.htm">http://pckchem.ncue.edu.tw/laboratory/chemdemo/84/8424029/是誰搞的鬼.htm</a>
- 四、左卷健男著;蕭衍繁、黃瑞金譯(2005)。愛上化學實驗課(下)。台北縣:世茂
- 五、龜山猶一著; 戴瑞益、柯順隆譯(1995)。**化學分析試藥配製法**。台北市:正文
- 六、牟中原(1984)。從平衡系到非平衡系——熵、結構及非平衡系統之演化。**科學月刊**, 174期, p.474。
- 七、張培均、牟中原(1991)。化學混沌。**科學月刊**。258期。p.258
- 八、廖思善(2005): 布朗運動與自發性圖案。**物理雙月刊**, 27 巻 3 期,p.496-499
- 九、The Phenomenology of the Belousov-Zhabotinsky Reaction(2007) 。2007年2月20日取自 http://www.ux.uis.no/~ruoff/BZ Phenomenology.html
- 十、林香君、宋碧琳、葉尙倫(1995):振盪反應—顏色振盪。中華民國中小學科學展覽優勝作品專輯,35屆,高中組。國立台灣科學教育館。p.33-43
- 十一、 林奎佑 (1998): 還原劑與 PH 值對 KMnO<sub>4</sub> 產物之相關研究。中華民國中小學科學 展覽優勝作品專輯,38 屆,高中組。國立台灣科學教育館。p.45-57

# 【評 語】 040206 We Are BZ-振盪反應的探究

B-Z 振盪反應的研究雖是動力學中化學振盪反應的老題材, 但作者的研究完整,包括反應級數,活化能等之定量,以及 表現一些有趣之反應結果,在教學與研究上頗有價值,唯該 反應的機制複雜,反應級數可能隨反應物條件而改變,且活 化能的量測仍須進一步檢測。