

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

佳作

040207

當我們倒在一起--BR 振盪反應的探討

學校名稱：國立花蓮女子高級中學

作者： 高二 陳亞拿 高二 游茜雯 高二 翁梓樺	指導老師： 陳玉時 閻國中
-----------------------------------	---------------------

關鍵詞：振盪反應 反應速率定律式

# 當我們倒在一起---BR 振盪反應的探討

## 摘要

振盪反應是一個很特別的反應，其顏色變化反覆而規律。我們選擇了 BR 反應系作為研究題目，探討反應中溶液的配製方式及轉速對振盪的影響，及各反應物濃度與振盪次數及總時間的關係，並得該反應速率定律式為  $r=k[\text{KIO}_3]^{0.28} [\text{H}_2\text{O}_2]^{2.38} [\text{CH}_2(\text{COOH})_2]^{1.21}$ 。由於此振盪反應所使用各反應物的相對量相差非常懸殊(莫耳數比  $\text{KIO}_3 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{CH}_2(\text{COOH})_2 = 40 : 577 : 60$ )，因此我們嘗試在振盪過程中加入反應物，並推測反應物所可能發生的反應，發現  $\text{H}_2\text{O}_2$  可能同時進行了 3 個反應，故所需的量顯得特別多。在反應物中  $\text{KIO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  主要扮演生成  $\text{I}_2$  的角色， $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$  則是主導  $\text{I}_2$  消耗的反應， $\text{Mn}^{2+}$  可催化  $\text{I}_2$  生成的反應。

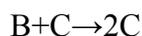
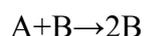
## 壹、研究動機

在化學領域中，有許許多多不同的反應，其中又以振盪反應最為美麗炫目。在一次偶然的機會下，在現代化學(II)這本書中，看到了化學振盪與化學混沌的相關理論<sup>(1)</sup>。其中的無限可能引發了我們的研究興趣，於是便決定以這個深深吸引我們的神奇反應作為我們的科展題目，並探討各濃度對反應的影響、反應速率定律式...等性質。

## 貳、文獻探討

### 一、振盪反應簡介<sup>(2~3)</sup>

化學振盪是反應物與生成物交互作用導致濃度週期性變化的反應。簡單來說，其作用機制可以用下列式子表示：



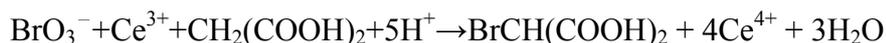
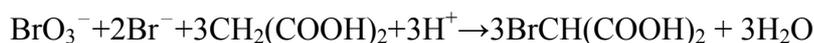
上述式子中有兩個自催化反應，在振盪反應中皆扮演正回饋機制的角色。舉例來說， $\text{A} + \text{B} \rightarrow 2\text{B}$ ，生成物 B 又可加速 A+B 的反應。在此系統中，兩個自催化反應相互作用，致使生成物與反應物之濃度隨時間而變化。若加入適當指示劑，即可輕易地觀察到兩者間的交互變化。

### 二、振盪種類的比較<sup>(4~6)</sup>

化學振盪反應最常見的有 BZ(Belousov-Zhabotinskii)、BL(Bray-Liebafsky)、BR(Briggs-Rauschner)三種。

#### (一)BZ 振盪反應

BZ 振盪反應是利用  $\text{NaBrO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$  及  $\text{NaBr}$  加上催化劑亞鐵靈(Ferrouin)，便會呈現紅藍兩種顏色的交替變化，變色週期約一分鐘，可持續約一小時。反應結束後溶液呈透明無色。其反應式如下：



## (二) BL 振盪反應

BL 振盪反應是利用  $\text{KIO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  相混合，再加上  $\text{H}_2\text{SO}_4$  提供酸性環境。但因 BL 反應中無指示劑，故不易觀察。週期約八秒，持續約六分鐘。其反應如下：



## (三) BR 振盪反應

在 BL 振盪反應再加入丙二酸及澱粉則稱為 BR 振盪反應，呈現橘→藍→無色→橘→……，週期及持續時間皆與 BL 相似。

## 參、研究目的

探討反應物濃度與配製順序對 BR 反應之影響，並藉由各反應物對各階段振盪的影響，推測出各物種所扮演的角色。

## 肆、實驗器材及藥品

### 一、實驗設備器材

Data Studio 軟體、光感應器(PASCO-CI6504)、攪拌器、微量分注器( $1000 \mu\text{L}$ )  
50V 直流電供應器、100W 燈泡、平底玻璃試管

### 二、實驗藥品

碘酸鉀、硫酸、丙二酸、硫酸亞錳、雙氧水、可溶性澱粉

## 伍、實驗裝置及流程

### 一、定性實驗

#### 1. 配製水溶液

A 試劑：0.20M  $\text{KIO}_3$  / 0.09M  $\text{H}_2\text{SO}_4$

B 試劑：2.89M  $\text{H}_2\text{O}_2$

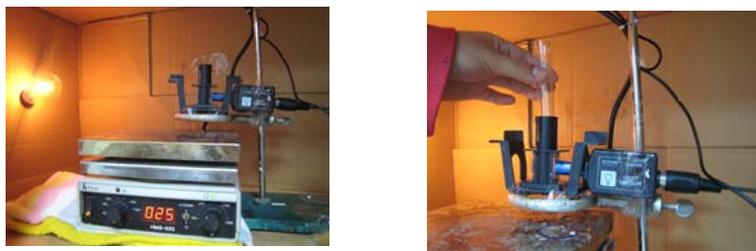
C 試劑：0.375M MA + 0.050M  $\text{MnSO}_4$  / starch

2. 室溫下取等體積(各 10mL)依序置入錐形瓶中混合攪拌(轉速 250rpm)並觀察。

### 二、尋求最佳振盪條件

1. 室溫下，將所配製的 A、B、C 溶液各取 2mL 置入試管中。

2. 將試管置入裝置(圖一)，以攪拌器攪拌(250rpm)並以光感應器偵測穿透度。



圖(一) 裝置內部附圖

## 陸、結果與討論

### 一、定性實驗

#### (一)實驗結果

根據參考資料<sup>(4)</sup>，當  $\text{KIO}_3$  濃度為  $0.2\text{M}$  ( $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.09\text{M}$ )、 $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度為  $2.89\text{M}$ 、 $\text{MA}$  濃度為  $0.375\text{M}$  ( $[\text{Mn}^{2+}] = 0.05\text{M}$ )時，我們觀察到有振盪現象發生，如圖(二)，此時各反應物莫耳數比為  $\text{KIO}_3 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{MA} = 40 : 577 : 75$ ，而反應最終試液呈透明無色，且有氣泡持續冒出。



圖(二)振盪顏色變化

#### (二)裝置討論

根據參考資料<sup>(3,4)</sup>，振盪情形是以可見光/紫外光譜儀(UV)來偵測，因此我們也嘗試用 UV 來偵測。先找到  $\text{I}_2$ -澱粉錯合物的吸收波長( $\lambda = 590\text{nm}$ )，而後在固定波長下，將振盪反應槽置入，發現產生大量氣泡附著在試管壁，影響光的穿透度，而不易偵測。另外因為光譜儀中無法放置攪拌器攪拌，溶液會分層而無法均勻反應，會影響偵測結果的準確性。且因為此裝置在偵測時採密閉式，未來無法做中途注入(注入時須開蓋導致機器無法運作)，故不用 UV。

我們所使用的光感應器與 UV 的不同點在於 UV 可針對特定波長的光進行偵測，而我們的光感應器是偵測所有波長的光強度。實驗中發現此光感應器會受交流電閃爍及外界光線之影響，使數據有誤差。故我們選擇  $50\text{V}$  直流電源供應器，搭配  $100\text{V}$  燈泡作為光源，並將裝置移入紙箱內，以避免受外來光源如陽光、日光燈等的影響；又為使反應更完全且顏色更均勻，在反應試管下加裝攪拌器。

## 二、尋求最佳振盪狀況

### (一)攪拌轉速對感應器偵測值的影響

分別以 100、150、200、250、300、350rpm 的轉速對蒸餾水進行攪拌，並偵測光強度，結果如表(一)。

表(一) 不同轉速對光強度的影響

轉速(rpm)	最大光強差值(%)	光強平均值(%)
100	0.3	13.0
150	0.3	12.9
200	0.4	13.1
250	0.2	12.7
300	0.3	12.8
350	1.0	13.1

- 1.轉速 100rpm 時，因為轉速過慢，若置入藥品會使變色狀況不均勻，影響光感應器的偵測結果。
- 2.轉速 350rpm 時，攪拌子開始有不穩定的現象(轉速過快使攪拌子於試管內跳動)，同樣亦會影響偵測結果。
- 3.因 250rpm 時，最大光強差值較低，圖形相對較平，因此我們選此作為實驗使用之固定轉速。

### (二)改變配製順序

我們改變各反應物的溶解環境，如表(二)，藉以觀察在不同環境之下溶劑對溶質及整體振盪的影響。將溶液依下列六種方式配製，靜置 90 分鐘後，進行實驗，結果如表(三)。

表(二) 改變配製順序的六種方法

1	<b>A</b> : KIO <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>B</b> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	<b>C</b> : MA+MnSO <sub>4</sub> /starch
2	<b>A</b> : KIO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>B</b> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /starch	<b>C</b> : MA+MnSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O
3	<b>A</b> : KIO <sub>3</sub> /starch	<b>B</b> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	<b>C</b> : MA+MnSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
4	<b>A</b> : KIO <sub>3</sub> /starch	<b>B</b> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>C</b> : MA+MnSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O
5	<b>A</b> : KIO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	<b>B</b> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<b>C</b> : MA+MnSO <sub>4</sub> /starch
6	<b>A</b> : KIO <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O	<b>B</b> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /starch	<b>C</b> : MA+MnSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>

表(三)改變配製順序的振盪狀況

配法	1(原)	2	3	4	5	6
振盪次數	34	33	35	22	23	33

實驗過後發現，若配製完成後馬上反應，配製順序並不會對振盪結果有顯著的影響。但在置放約 90 分鐘後，發現配法 4 及 5 的振盪結果有明顯的不同。因兩者的共通點為雙氧水皆以稀硫酸配製，我們推測雙氧水置於稀硫酸時會趨於穩定而不容易反應<sup>(8)</sup>，造成雙氧水不易與碘酸鉀反應，進而影響振盪次數。

### (三)各試劑對振盪反應的影響

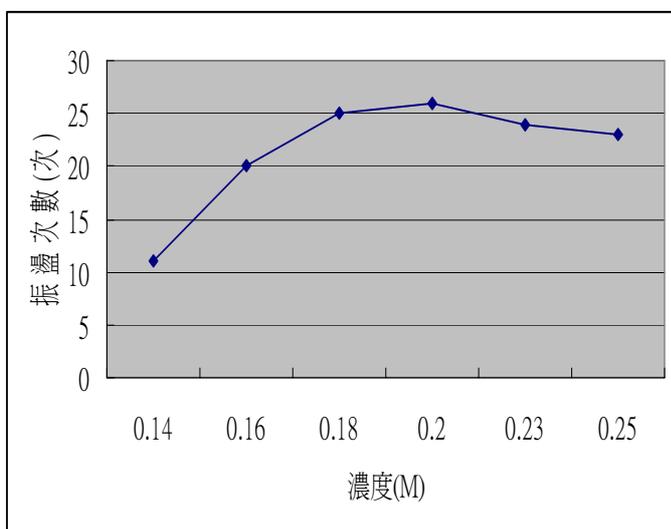
#### 1. 碘酸鉀濃度對振盪的影響

除了  $\text{KIO}_3$ ，我們固定所有試劑濃度 ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = 2.89\text{M}$ ； $[\text{MA}] = 0.375\text{M}$ ； $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.09\text{M}$ ； $[\text{Mn}^{2+}] = 0.1\text{M}$ )，偵測  $\text{KIO}_3$  濃度在  $0.12\text{M}$  至  $0.25\text{M}$  間的振盪反應進行狀況，結果如表(四)。

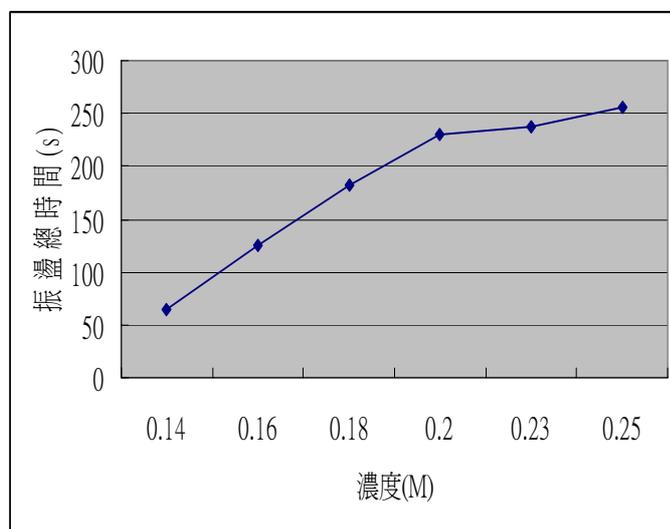
表(四) 碘酸鉀濃度對振盪的影響

實驗編號	1	2	3	4	5	6	7
濃度(M)	0.12	0.14	0.16	0.18	0.20	0.23	0.25
振盪次數	-	11	20	25	26	24	23
振盪總時間(s)	-	64.6	125.8	181.7	230.6	236.6	255.1
第一振盪出現時間(s)	-	29.20	16.90	13.85	9.15	8.25	7.97

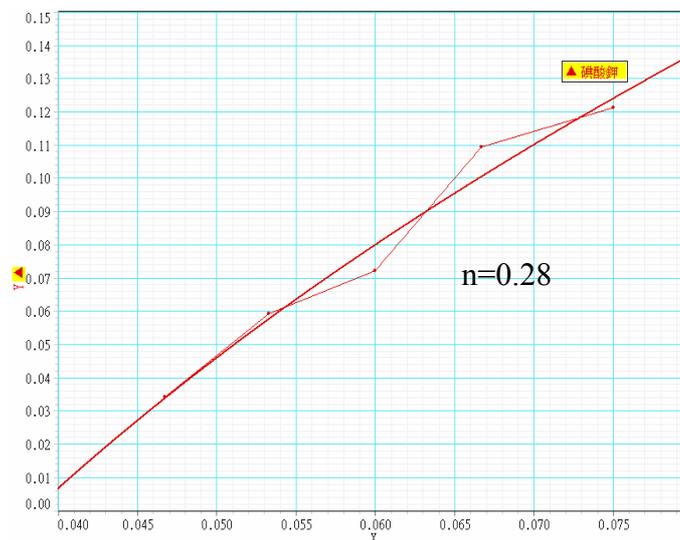
- (1) 根據實驗結果，隨著  $\text{KIO}_3$  濃度愈高，振盪次數也愈多，到  $0.2\text{M}$  時有最大值，而後次數漸減，如圖(三)。總振盪時間亦隨濃度上升而變長，如圖(四)，推測是因此時  $\text{KIO}_3$  在實驗中為限量試劑，當  $\text{KIO}_3$  濃度增加，反應即可持續較久。
- (2) 將濃度降至  $0.12\text{M}$  後，便無藍色出現。推測是  $\text{KIO}_3$  所生成的  $\text{I}_2$  濃度太低或是  $\text{I}_2$  生成速率低於  $\text{I}_2$  消耗速率，以致無法與澱粉生成藍色錯合物。若將濃度提高至  $0.2\text{M}$  以上時，雖振盪總時間較長，但振盪次數卻未增加，我們將振盪次數列為較重要之觀測項目，故選擇  $0.2\text{M}$  為往後實驗的條件。
- (3) 將  $\text{KIO}_3$  濃度與第一振盪出現時間倒數作圖，得知  $\text{KIO}_3$  濃度在  $0.14\sim 0.25\text{M}$  之間時，兩者之冪次關係如圖(五)，由此可知  $\text{KIO}_3$  的反應級數為  $0.28$  級。



圖(三) 碘酸鉀濃度與振盪次數的關係



圖(四) 碘酸鉀濃度與振盪總時間的關係



圖(五)碘酸鉀冪次適配

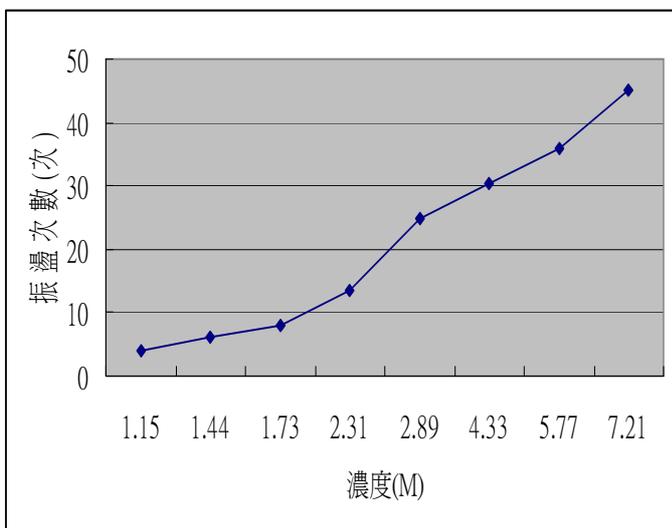
## 2. 雙氧水濃度對振盪的影響

除了  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，我們固定所有試劑濃度 ( $[\text{KIO}_3]=0.2\text{M}$ ； $[\text{MA}] =0.375\text{M}$ ； $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.09\text{M}$ ； $[\text{Mn}^{2+}]=0.1\text{M}$ )，偵測  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度在  $0.58\text{M}$  至  $7.21\text{M}$  間的振盪狀況，結果如表(五)。

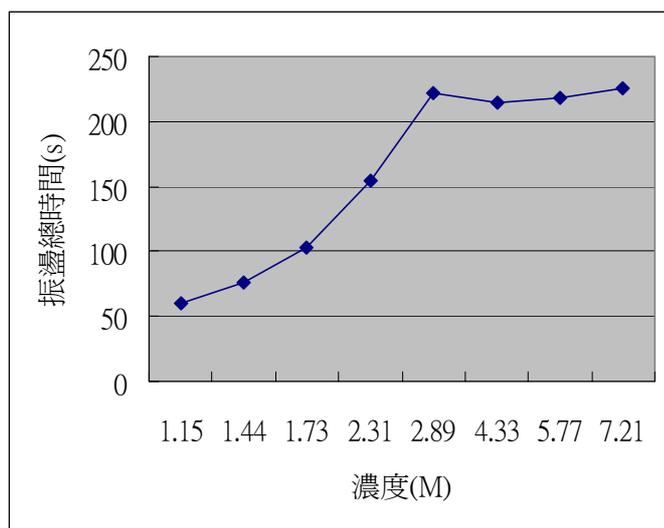
表(五)雙氧水濃度對振盪的影響

實驗編號	1	2	3	4	5	6	7	8	9
濃度(M)	0.58	1.15	1.44	1.73	2.31	2.89	4.33	5.77	7.21
振盪次數	-	4	6	8	14	25	31	36	45
振盪總時間(s)	-	60.2	76.1	103.2	154.6	221.9	214.5	218.8	225.3
第一振盪出現時間(s)	-	79.70	69.47	59.70	40.90	9.10	6.30	1.00	0.80

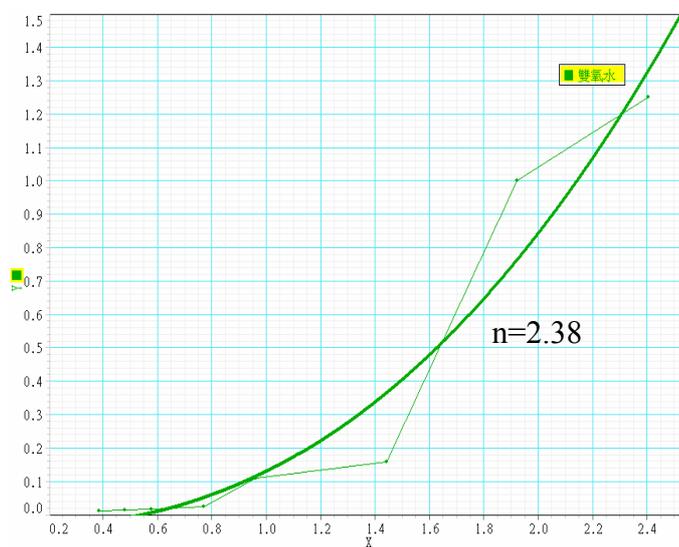
- (1) 根據實驗結果得  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度愈高，振盪次數愈多，如圖(六)，第一個振盪週期愈短，振盪總時間也愈長，如圖(七)。而且振盪結束後溶液的顏色均為透明無色，推測  $\text{KIO}_3$  為限量試劑。
- (2) 雖然在  $2.89\text{M}$  後振盪總時間無顯著增加，但考慮振盪次數為較重要之觀測項目，且  $7.21\text{M}$  的振幅並不顯著，造成觀察不易的困擾，故我們決定以  $5.77\text{M}$  做為往後的實驗條件。
- (3) 將  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度與第一振盪出現時間倒數作圖，得知  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度在  $1.15\sim 7.21\text{M}$  之間時，兩者之冪次關係如圖(八)，由此可知  $\text{H}_2\text{O}_2$  的反應級數為  $2.38$  級。



圖(六) 雙氧水濃度與振盪次數的關係



圖(七) 雙氧水濃度與振盪總時間的關係



圖(八) 雙氧水幕次適配

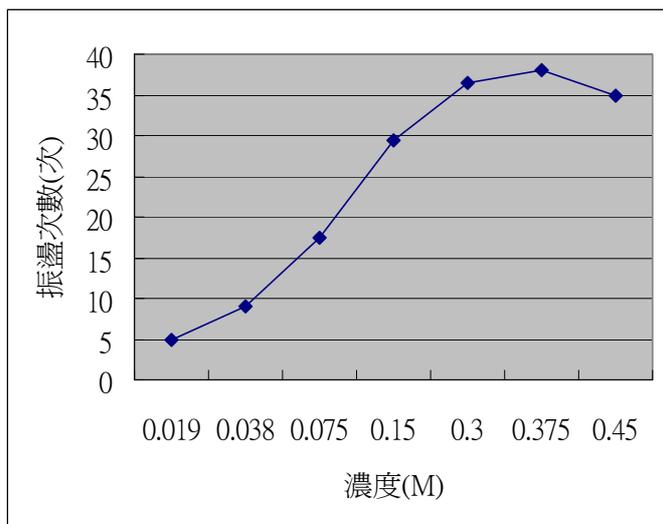
### 3. 丙二酸濃度對振盪的影響

除了丙二酸，我們固定所有試劑濃度 ( $[KIO_3]=0.2M$ ； $[H_2O_2]=5.77M$ ； $[H_2SO_4]=0.09M$ ； $[Mn^{2+}]=0.1M$ )，偵測丙二酸濃度在  $0.019M$  至  $0.6M$  間的振盪反應進行狀況，結果如表(六)。

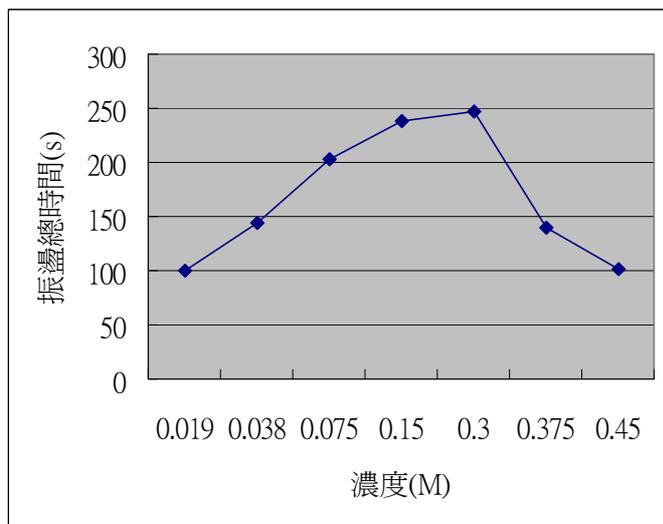
表(六) 丙二酸濃度對振盪的影響

實驗編號	1	2	3	4	5	6	7	8
濃度(M)	0.019	0.038	0.075	0.150	0.300	0.375	0.450	0.600
振盪次數	5	9	18	30	37	38	35	-
振盪總時間(s)	99.4	143.4	202.8	238.4	246.4	139.1	101.0	-
第一振盪結束時間(s)	36.80	27.40	17.80	10.80	7.75	5.67	4.43	-
最終呈色	深藍	深藍	深藍	深藍	無	無	無	-

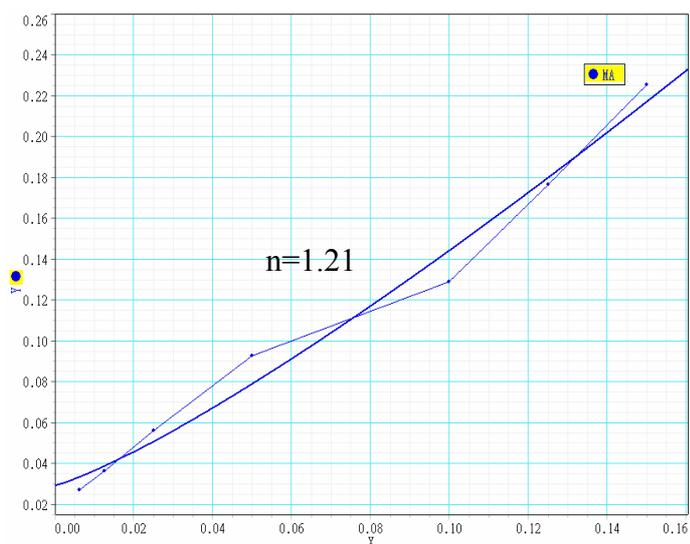
- (1) 根據實驗結果得知丙二酸濃度在 0.375M 之前，振盪次數隨濃度的增加而漸增，如圖(九)。又振盪總時間以 0.3M 為分界，先增後減，如圖(十)。在考慮振盪次數與總時間後，我們選擇 0.3M 做為往後的實驗條件。
- (2) 丙二酸濃度小於 0.15M 時，丙二酸為限量試劑，故振盪反應結束後溶液的顏色為深藍色。丙二酸濃度高達 0.6M 時，因消耗  $I_2$  的速率太快，觀測不到振盪現象，溶液始終呈無色。
- (3) 將丙二酸濃度與第一振盪出現時間的倒數作圖，得知丙二酸濃度在 0.019~0.45M 之間時，兩者之冪次關係如圖(十一)，由此可知丙二酸的反應級數為 1.21 級。



圖(九) 丙二酸濃度與振盪次數的關係



圖(十) 丙二酸濃度與振盪總時間的關係



圖(十一) 丙二酸冪次適配

#### 4. 錳離子濃度對振盪的影響

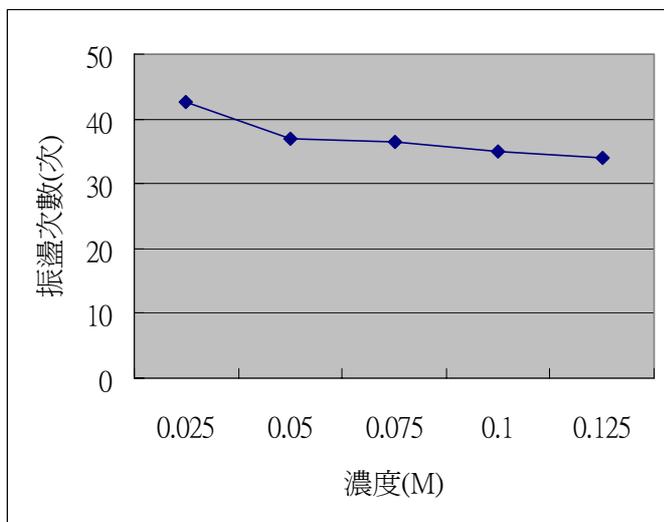
除了  $\text{Mn}^{2+}$ ，我們固定所有試劑濃度 ( $[\text{KIO}_3]=0.2\text{M}$ ； $[\text{H}_2\text{O}_2]=5.77\text{M}$ ； $[\text{MA}]=0.3\text{M}$ ； $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.09\text{M}$ )，偵測  $\text{Mn}^{2+}$  濃度在  $0.0125\text{M}$  至  $0.1250\text{M}$  間的振盪反應進行狀況，結果如表(七)。

表(七)錳離子濃度對振盪的影響

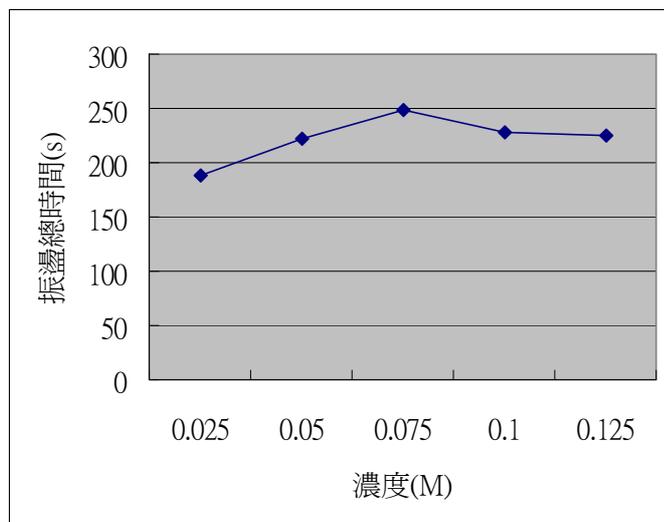
編號	1	2	3	4	5	6
濃度(M)	0.0125	0.0250	0.0500	0.0750	0.1000	0.1250
振盪次數	-	43	37	37	35	34
振盪總時間(s)	-	188.0	221.6	249.1	228.3	224.5

(1)根據實驗結果得知當  $\text{Mn}^{2+}$  濃度愈高時，振盪次數愈少，如圖(十二)；而振盪總時間以  $0.075\text{M}$  為界，濃度愈高或愈低時振盪總時間皆有愈短的傾向，如圖(十三)。

(2)根據參考資料<sup>(7)</sup>得知  $\text{Mn}^{2+}$  在反應中的角色為催化劑，反應在沒有  $\text{Mn}^{2+}$  存在下應該仍可進行，但我們在濃度  $0.0125\text{M}$  時卻觀察不到振盪反應的出現，推測是反應太慢、產物濃度太低而無法偵測到顏色變化。



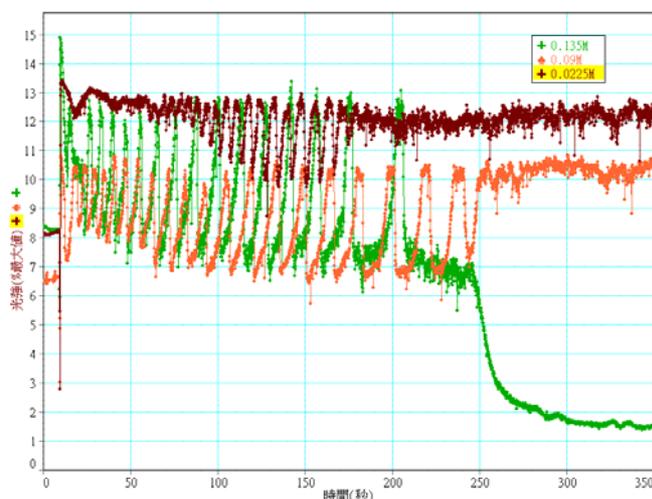
圖(十二) 錳離子濃度與振盪次數的關係



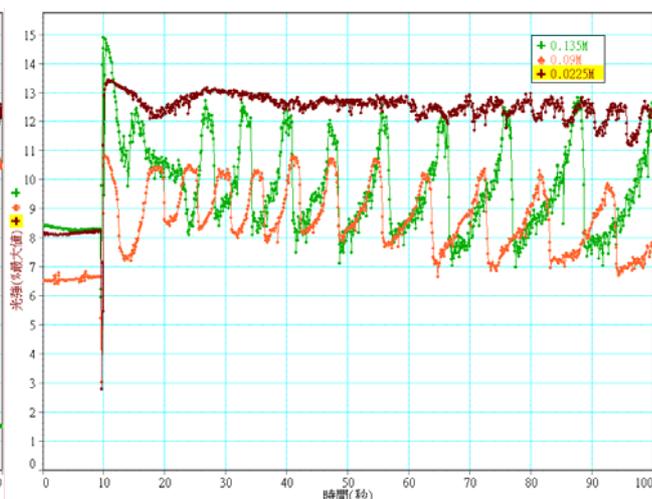
圖(十三) 錳離子濃度與振盪總時間的關係

## 5. 硫酸濃度對振盪的影響

為確定酸性環境對振盪的影響，除了  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，我們固定所有試劑濃度 ( $[\text{KIO}_3]=0.2\text{M}$ ； $[\text{H}_2\text{O}_2]=2.89\text{M}$ ； $[\text{MA}]=0.3\text{M}$ ； $[\text{Mn}^{2+}]=0.05\text{M}$ )，偵測  $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度在  $0.01125\text{M}$  至  $0.18000\text{M}$  間的振盪反應進行狀況。



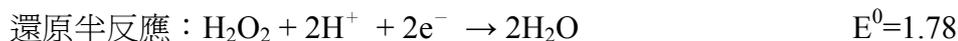
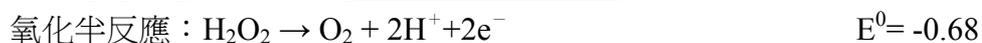
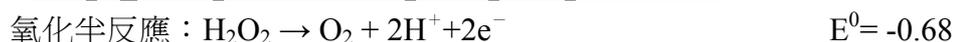
圖(十四)不同濃度硫酸之振盪情形(全圖)

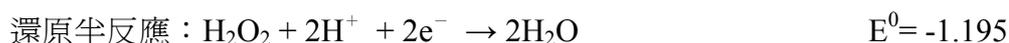
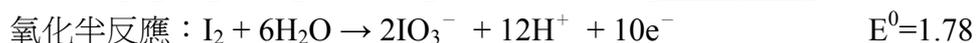
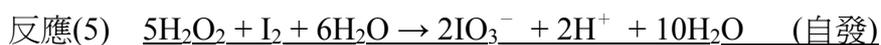


圖(十五)不同濃度硫酸之振盪情形(局部)

(1) 根據圖(十四)， $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.01125\text{M}$  時，未觀測到振盪現象；當 $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.0225\text{M}$  時，反應之初溶液均呈無色，而在約一分鐘之後開始出現振盪現象；當 $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.135\text{M}$  及  $0.18\text{M}$  時，兩者所得圖譜很接近。在第一個振盪出現後，藍色短暫變淺，維持 8~9 秒不變(圖(十五)中 15~25 秒之間)，而後再次變深，接著規律的振盪才持續進行，整個振盪結束後，溶液呈現深藍色。

(2) 為推測此現象的原因，我們列出系統中反應物可能進行的反應如下：



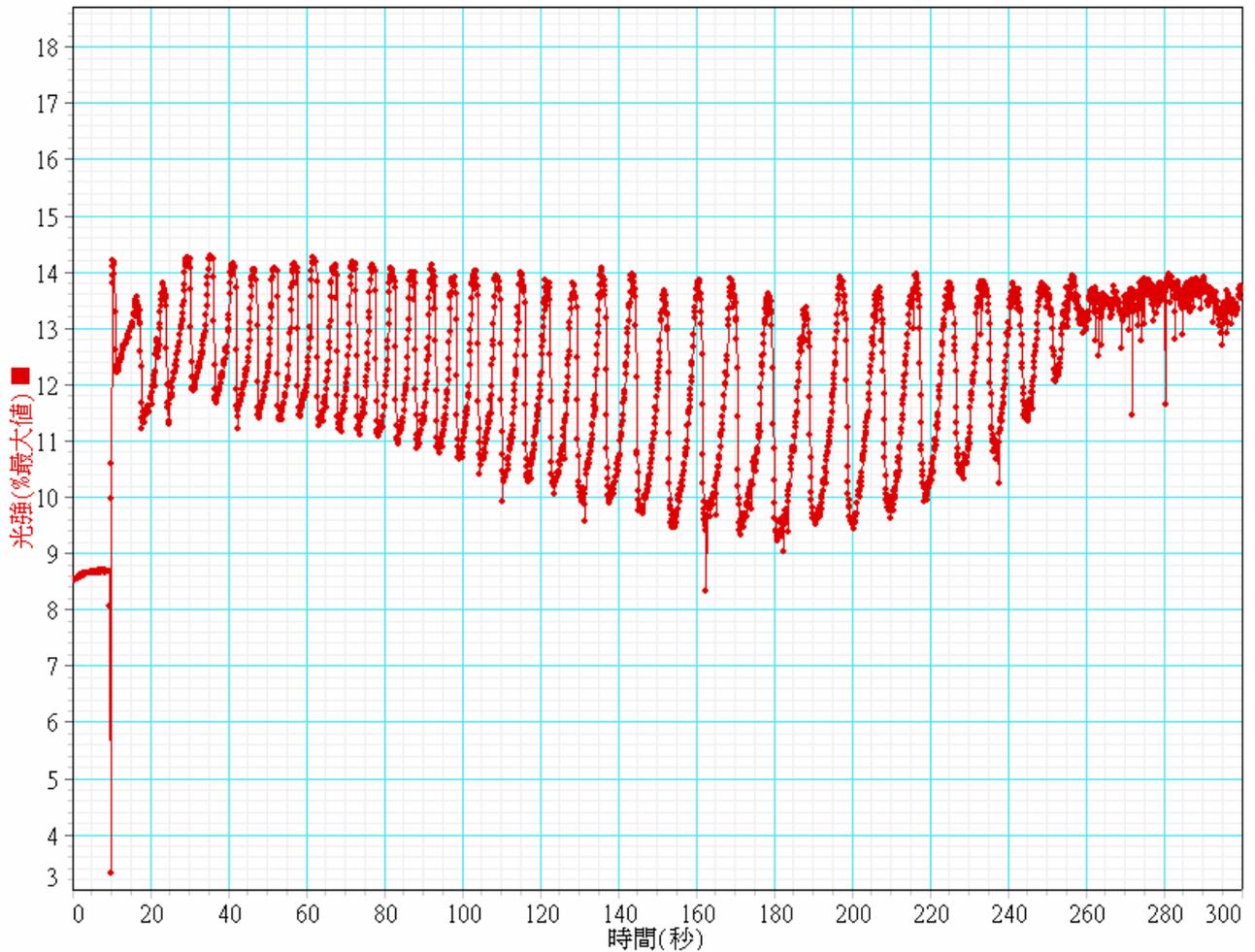


\*註：未查到丙二酸之氧化半反應電位，但根據參考資料 7，丙二酸能與  $\text{Br}_2$  發生近似的反應，故推測其為自發反應。

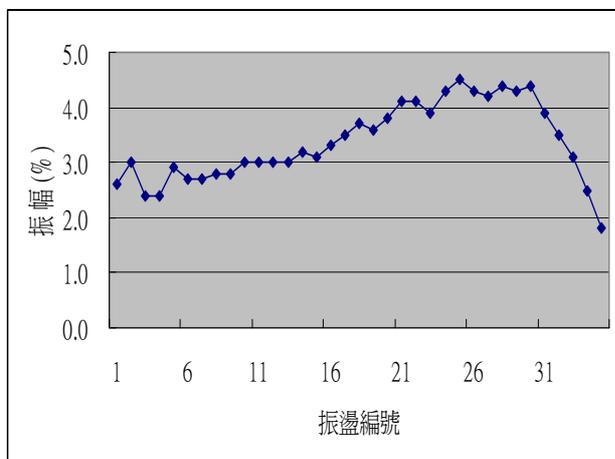
根據上述方程式知，當  $\text{H}^+$  的濃度愈高，愈有利  $\text{I}_2$  的生成，而  $\text{H}_2\text{O}_2$  與 MA 消耗  $\text{I}_2$  的反應，則因  $\text{H}^+$  濃度增高，使反應不利向右。因此， $[\text{H}^+]$  較高時，第一個振盪因  $\text{I}_2$  消耗速率變慢，而無法恢復無色的狀態，待一段時間後生成  $\text{I}_2$  的試劑濃度降低，振盪才開始。我們試著比較第三個振盪的狀況，發現  $[\text{H}^+]$  愈高，振幅愈大，由藍色恢復成無色所需時間亦愈長，我們同時也觀察到振盪結束後，溶液呈現出兩階段不同的藍色，先維持一段與其他振盪最低點相同的藍色，而後藍色變得更深，顯示此時  $\text{I}_2$  的消耗速率變慢。這個結果使我們推翻  $\text{KIO}_3$  為此反應限量試劑的想法，而溶液最終成無色的原因應是溶液酸度不夠， $\text{I}_2$  生成速率太慢所致。此推測亦同時解釋當  $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.0225\text{M}$  時，先出現一段無色的原因是因為  $[\text{H}^+]$  不夠，使 MA 快速的消耗  $\text{I}_2$ ，待 MA 的濃度降低後，隨著時間的增加， $\text{I}^-$  濃度增加，故  $\text{I}_2$  生成速率變快，振盪反應才開始進行。

#### (四)各階段振盪狀況之探討

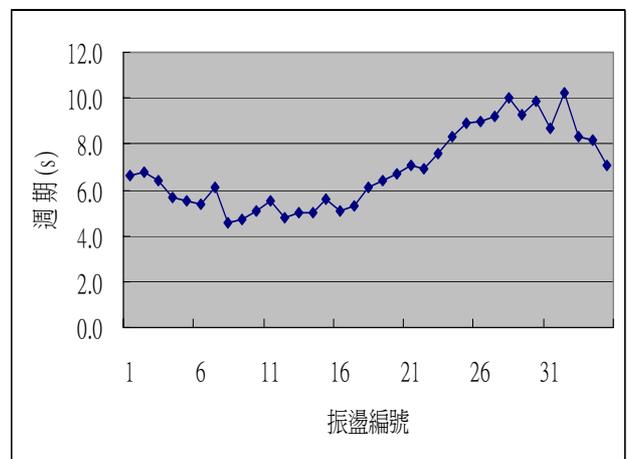
綜合上列探討，我們得到當 $[KIO_3]=0.2M$ 、 $[H_2O_2]=5.77M$ 、 $[MA]=0.3M$ 、 $[H_2SO_4]=0.09M$ 時，其振盪次數較多，總振盪時間亦較長。我們在第 10 秒時將所有反應物同時倒入系統中，其振盪狀況如圖(十六)。



圖(十六) 最佳振盪狀況



圖(十七)振幅之變化趨勢



圖(十八)週期之變化趨勢

根據圖(十七)，我們發現在反應初期振幅以緩慢的速度漸增大，至總振盪時間的 2/3 時達極大值，而後即以較快的速度減小，與所查到的參考資料<sup>(6,7)</sup>(起始振幅最大，而後漸小)不盡相同。

根據圖(十八)，我們發現振盪週期在反應初期會先小幅度的縮短，且維持幾乎不變至總振盪時間的一半，之後週期開始明顯變長，至最末幾次振盪時才又縮短。

我們試著根據第 10~11 頁的六個方程式推測上述現象的成因：

反應開始， $\text{H}_2\text{O}_2$  與  $\text{KIO}_3$  混合，根據反應式(1)， $\text{I}_2$  生成，試液瞬間呈藍色。而後  $\text{I}_2$  雖持續生成，但丙二酸亦同時消耗  $\text{I}_2$ ，且  $\text{I}_2$  生成速率因  $\text{H}_2\text{O}_2$  與  $\text{IO}_3^-$  的濃度降低而減慢，造成  $\text{I}_2$  濃度持續一段時間的穩定(第一個振盪的狀況與其他不同)。之後， $\text{I}^-$  的生成量增多，引發反應(3)及反應(4)，此時同時有三個反應能生成  $\text{I}_2$ ，故  $\text{I}_2$  生成速率大增，光強以幾近垂直線下降。此時溶液中為  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{IO}_3^-$ 、 $\text{I}_2$ 、 $\text{I}^-$ 、丙二酸共存，振盪開始。

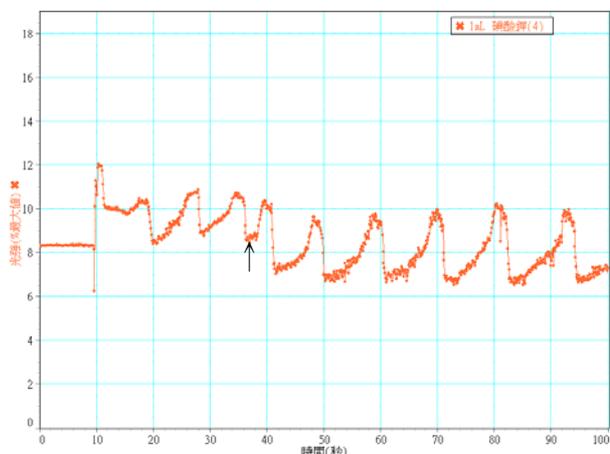
在反應初期，反應物莫耳數比為  $\text{KIO}_3 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{MA} = 40 : 577 : 60$ ，其中  $\text{KIO}_3$  的莫耳數最少。由上得知反應式(1)及反應式(4)消耗了  $\text{IO}_3^-$ ，而反應式(5)生成了  $\text{IO}_3^-$ ，因為反應過程會產生  $\text{IO}_3^-$ ，故與其他反應物相較之下，所需提供的  $\text{KIO}_3$  就較少；根據上述式子得知反應式(1)(3)(5)皆消耗  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，故  $\text{H}_2\text{O}_2$  的量需比其他反應物來的高，才能使振盪反應順利進行。不過在提高  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度的同時卻會產生大量氣泡(氧氣)，導致偵測上的困難。

在反應的前半段， $\text{H}_2\text{O}_2$  的濃度極高，雖由反應式(1)生成  $\text{I}_2$ ，亦由反應式(5)消耗  $\text{I}_2$ 。但根據反應式(6)，丙二酸亦會消耗  $\text{I}_2$ ，我們推測前半段以反應式(6)為主，振盪週期因丙二酸濃度夠高而維持在特定值附近；當丙二酸濃度降低後， $\text{I}_2$  的消耗速率才下降，造成振盪週期變長。至最後幾次振盪，因  $\text{IO}_3^-$  的濃度極低，故無論生成或消耗  $\text{I}_2$  均變得更慢， $\text{I}_2$  的量變得很低，造成振幅與週期均變小。

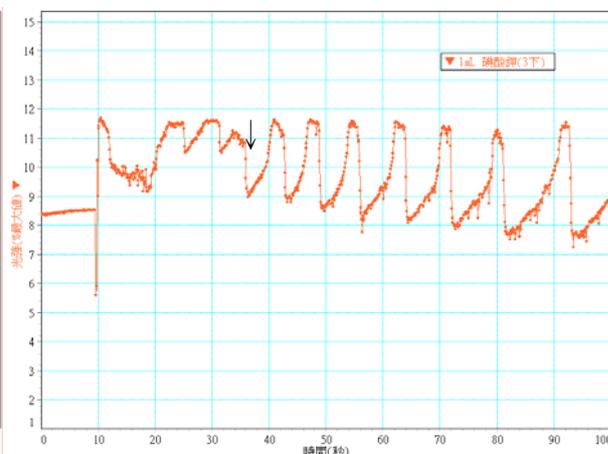
### 三、反應物對 I<sub>2</sub> 生成與消耗階段的影響

我們在振盪進行過程中(各圖的箭頭處)分別加入 1mL 同濃度的反應物，試圖了解各試劑對振盪現象的影響。

#### 1. 碘酸鉀的影響



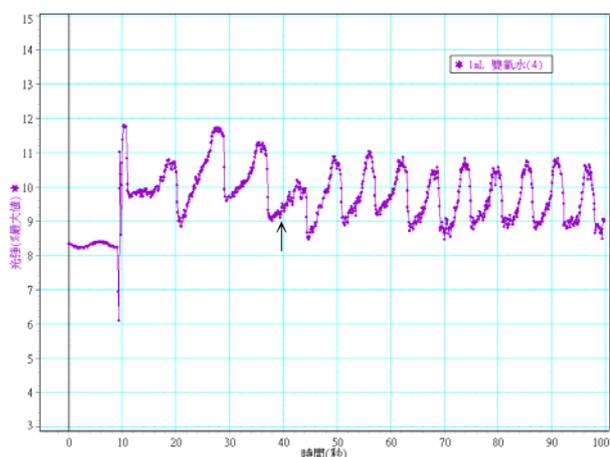
圖(十九) 於[I<sub>2</sub>]減少時添加 KIO<sub>3</sub>



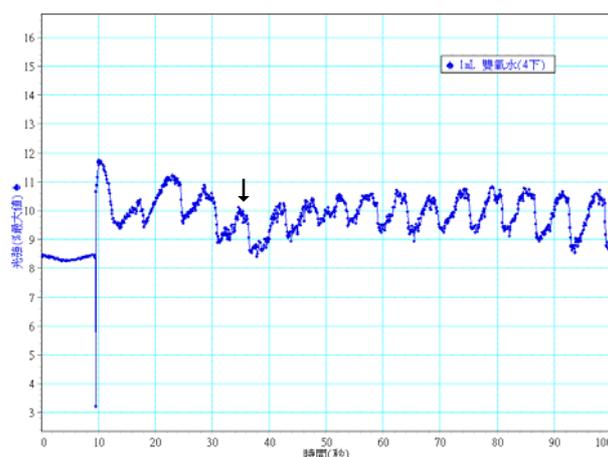
圖(廿) 於[I<sub>2</sub>]增加時添加 KIO<sub>3</sub>

根據實驗結果，加入 KIO<sub>3</sub> (0.3M 1mL)的瞬間，曲線有往下掉的趨勢，且其後的各個週期明顯變長，顯示 I<sub>2</sub> 生成速率變大，如圖(十九)與(廿)，也就是當 IO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的莫耳數增加，反應就會向生成 I<sub>2</sub> 的方向移動。由我們之前推測的反應式及實驗結果，得知 IO<sub>3</sub><sup>-</sup> 對 I<sub>2</sub> 的生成有正向的影響。

#### 2. 雙氧水的影響



圖(廿一) 於[I<sub>2</sub>]減少時添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

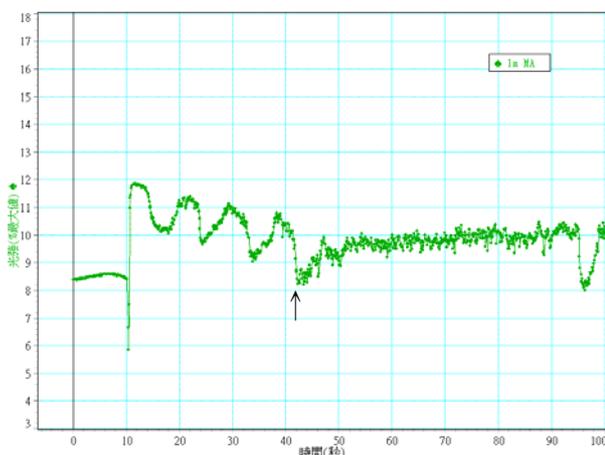


圖(廿二) 於[I<sub>2</sub>]增加時添加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

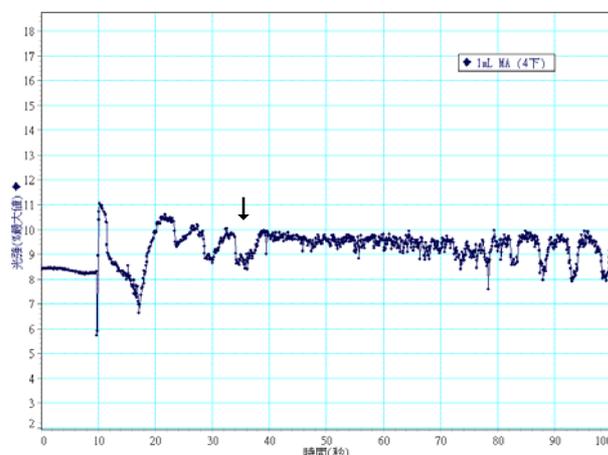
根據實驗結果，反應進行過程中加入 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 時，振幅與週期均先變小，而後才又漸增。在我們推測的反應式中，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 同時扮演著使 I<sub>2</sub> 生成、I<sub>2</sub> 消耗、及 IO<sub>3</sub><sup>-</sup> 生成的角色。推測造成上述現象的原因為 I<sub>2</sub> 與 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的濃度增加，進而使各反應的反應速率增快，振幅與週期也因此均變小；且因 O<sub>2</sub> 的生成速率亦增快，反應槽內生成大量氣泡，造成光感應器所測得光強變小，波形也明顯地更不穩定。又根據圖(廿

二)，可明顯看出  $H_2O_2$  使  $I_2$  消失的過程(向上的曲線)轉變成  $I_2$  生成的過程(向下的曲線)，亦呼應了前面的討論，即  $I_2$  的消失速率主要是受丙二酸的影響，而非  $H_2O_2$ 。

### 3. 丙二酸(MA)的影響



圖(廿三) 於 $[I_2]$ 減少時添加 MA

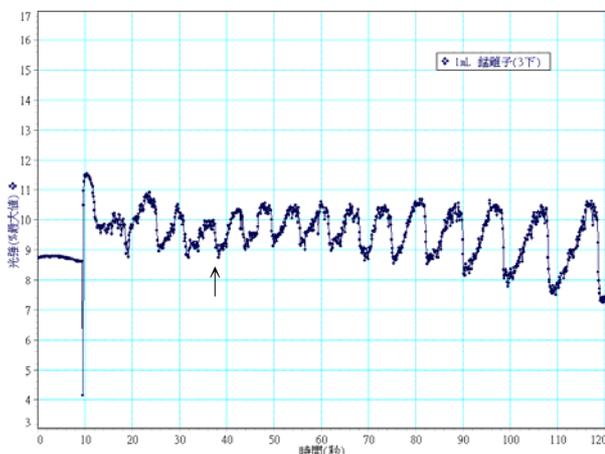


圖(廿四) 於 $[I_2]$ 增加時添加 MA

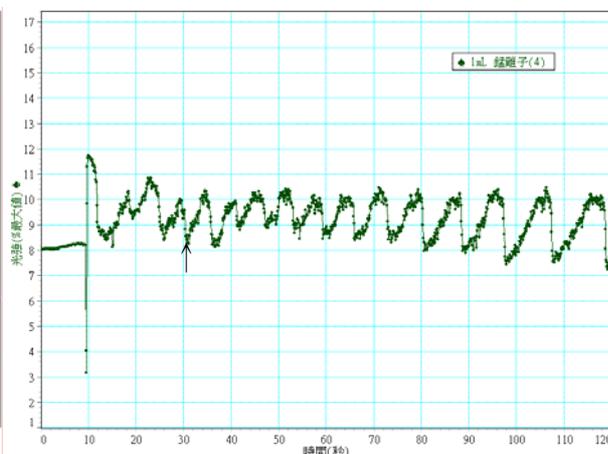
根據實驗結果，丙二酸加入後有一段時間都沒有偵測到藍色，但用肉眼目測時仍隱約可見到琥珀色的出現，且氧氣亦持續冒出，表示振盪仍在持續中。推測是當丙二酸的莫耳數增加時， $I_2$  的消耗速率增快，使  $I_2$  的量減少，導致藍色錯合物的濃度太低，因此儀器偵測不到。當沒有藍色的狀況持續約 40 秒之後，丙二酸的濃度稍降，明顯的顏色變化才又出現，此結果再次驗證丙二酸消耗  $I_2$  的速率遠大於其他反應生成  $I_2$  的總速率。

### 4. 錳離子的影響

根據參考資料<sup>(7)</sup>得知錳離子為催化劑。當加入催化劑時反應速率會變快，因此所觀察到的振幅與週期皆有稍微縮小的現象(圖(廿六)，40 秒前後)。但  $I_2$  生成速率與  $I_2$  消耗速率二者之間的競爭並未有顯著的不同，因此推測若不是催化劑的量早已達飽和，就是代表  $Mn^{2+}$  應是對兩種反應均具催化效果。



圖(廿五) 於 $[I_2]$ 減少時添加錳離子



圖(廿六) 於 $[I_2]$ 增加時添加錳離子

爲了確定  $0.05\text{M Mn}^{2+}$  是否已達本反應催化劑之飽和濃度，我們更進一步探討濃度在  $0.025\text{M}\sim 0.050\text{M}$  間  $\text{Mn}^{2+}$  對振盪反應的影響。除了  $\text{Mn}^{2+}$ ，我們固定所有試劑濃度 ( $[\text{KIO}_3]=0.2\text{M}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2]=2.89\text{M}$ ;  $[\text{MA}]=0.3\text{M}$ ;  $[\text{H}_2\text{SO}_4]=0.09\text{M}$ )，偵測  $\text{Mn}^{2+}$  濃度在  $0.025\text{M}$  至  $0.050\text{M}$  間的振盪反應進行狀況，結果如表(八)。

表(八)  $\text{Mn}^{2+}$  對振盪反應的影響

濃度(M)	0.025	0.030	0.035	0.040	0.050
第一振盪出現時間(s)	28.05	20	13	12.9	14.7
最大振幅(%)	3.55	3.75	4.13	4.30	3.90

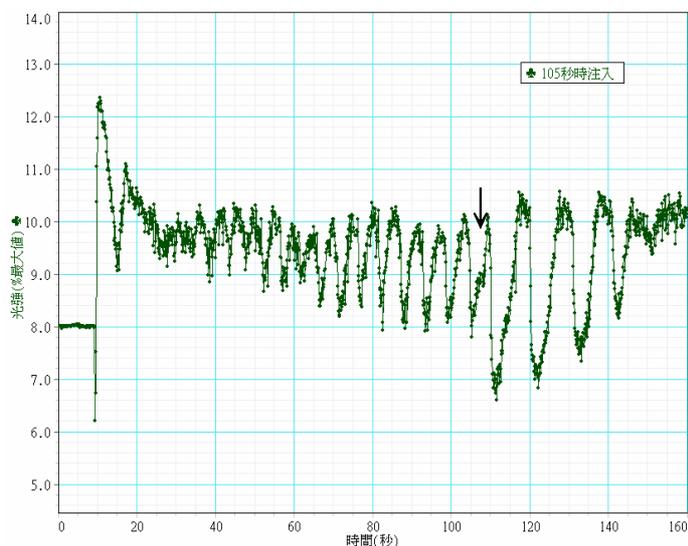
根據表(八)，我們發現錳離子濃度在  $0.035\text{M}$  以上的各反應中，第一個振盪出現時間及振幅強度均相差不大，顯示錳離子濃度在大於  $0.035\text{M}$  時已達飽和狀態。因此我們將反應途中注入錳離子的實驗重新設計如下：

- (1) 配製可產生振盪現象的最低錳離子濃度(即 A 液： $0.2\text{M KIO}_3/0.09\text{M H}_2\text{SO}_4$ ；B 液： $2.89\text{M H}_2\text{O}_2$ ；C 液： $0.3\text{M MA}/0.025\text{M Mn}^{2+}/\text{starch}$ )
- (2) 將三種溶液各取  $1.5\text{mL}$ ，同時注入系統中。
- (3) 待振盪現象產生後，於第 100 秒附近注入  $0.10\text{M}$  錳離子  $0.5\text{mL}^*$ ，觀察振盪情形的變化，如圖(廿七)。

\* 飽和狀況錳離子濃度爲  $0.035/3=0.0117\text{M}$

未注入前錳離子濃度爲  $0.025/3=0.0083\text{M}$

注入後錳離子濃度爲  $(0.10\times 0.5+0.025\times 1.5)/(4.5+0.5)=0.0175\text{M}$



圖(廿七)於振盪途中添加錳離子

根據圖(廿七)，發現中途注入錳離子後(圖中箭頭處)，振幅變大且週期有明顯變長的趨勢，代表  $\text{I}_2$  生成速率變快，且消耗  $\text{I}_2$  時間相對增加，故推測錳離子在反應中主要是催化  $\text{I}_2$  的生成，因此當錳離子量太少時， $\text{I}_2$  生成速率太慢，以致於儀器偵測不到藍色。

## 柒、結論

- 1.在 BR 振盪反應中，當  $\text{KIO}_3$  為 0.2M、 $\text{H}_2\text{O}_2$  為 5.770M、 $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$  為 0.3M 時(莫耳數比  $\text{KIO}_3 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{MA} = 40 : 577 : 60$ ；)，振盪效果較好。此時的反應速率定律式為  $r = k[\text{KIO}_3]^{0.28} [\text{H}_2\text{O}_2]^{2.38} [\text{CH}_2(\text{COOH})_2]^{1.21}$ 。
- 2.在系統中
  - (1) $\text{Mn}^{2+}$  對  $\text{I}_2$  的生成具催化效果。
  - (2)  $\text{I}_2$  的生成主要與  $\text{KIO}_3$  與  $\text{H}_2\text{O}_2$  有關； $\text{I}_2$  的消耗主要受丙二酸影響。
  - (3)  $\text{H}_2\text{O}_2$  至少進行了 3 個反應，故所需的量特別多。
- 3.當環境的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度未達 0.0225M 時，觀測不到振盪現象。溶液中的  $\text{H}^+$  對  $\text{I}_2$  的生成有正向的影響，對  $\text{I}_2$  的消耗有反向的影響，即  $\text{H}_2\text{SO}_4$  濃度越高， $\text{I}_2$  生成速率與  $\text{I}_2$  消耗速率相差越多，使振幅越大且週期越長。

## 捌、參考資料

- (1) Philip Ball，現代化學(II)，第九章，231~256
- (2) 陳素貞，科學教育月刊，1994，166，3
- (3) 牟中原，科學月刊，1984，15(6)，474
- (4) 黃孟棻 李良修，化學，1993，51，3.
- (5) 卓靜哲，化學，1987，45，6.
- (6) P.W. Atkins，Physical Chemistry，第六版，26 章，809~813
- (7) Friedrich L. Boschke，Topics in Current Chemistry-118
- (8) 吳婷雅，不要把我丟掉，45 屆全國中小學科展高職組佳作
- (9) 王忠茂，高中化學(下)，南一出版社，96 年二月再版，附錄三，112~114
- (10) 林敬二、楊美惠、楊寶旺、廖德章、薛敬和，化學大辭典，高立圖書公司，91 年二版四刷，附錄十一，1766~1768

【評語】 040207 當我們倒在一起--BR 振盪反應的探討

本作品探究過氧化氫，與碘酸鉀與丙二酸，硫酸亞錳以澱粉顯色的振盪反應，自行裝置光學感測分析反應速率，實驗的工夫滿多，只是反應複雜，完整性略欠不足，不過同學們的學習十分樸實。