

化學魔術 — 「振盪化學反應」之簡介

陳素貞

國立臺灣師範大學化學系

某些化學藥品的混合，常會引發一系列的顏色變化，或是一陣陣氣體的噴發…等，呈現出令人嘆為觀止的週期性繁衍，此即為有「化學魔術」之稱的「振盪化學反應」(Oscillating Chemical Reaction)。經由許多科學家長期的努力，現已拓展為化學研究中迷人的領域之一，但由於反應既並不普遍又不簡單，故其總是蒙上一神秘的面紗。現在就讓我們一起來認識她吧！

「振盪」意謂著往復性的行為模式，在力學和電學中是十分平常的現象，譬如：單擺的擺動(圖1)、簡諧運動(圖2)、電學迴路(圖3)……等，如下所示：

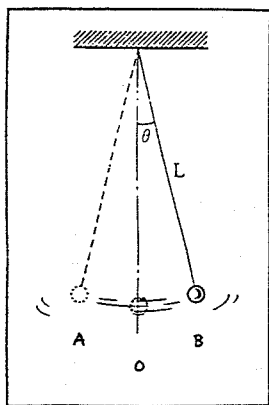


圖 1 單擺*

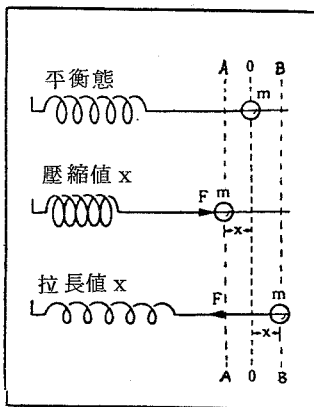


圖 2 簡諧運動*

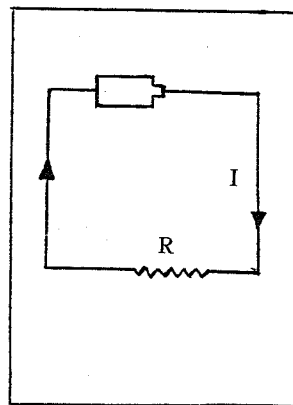
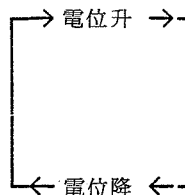


圖 3 電學迴路**

A $\begin{matrix} \text{動能增, 位能減} \\ \text{動能減, 位能增} \end{matrix}$ O $\begin{matrix} \text{動能減, 位能增} \\ \text{動能增, 位能減} \end{matrix}$ B

* 無摩擦力，則力學能守恒，慣性衍生振盪現象。
有摩擦力，則力學能耗散，振盪振幅漸小，終止平衡點。



** 電流迴轉，衍生電位振盪，
化學能耗散，則振盪耗竭。

在近代生物史上，「振盪反應」更被視為生物演化之常模，各種生命跡象，如心律、性腺分泌、新陳代謝、生物鐘（biological clock）等，莫不與振盪有著密切的關聯。1920 年 A. J. Lotka 提出一個有趣的機構，用以解析生態振盪（ecological oscillation）：

[G]: 草

$[G] + A = 2A$ A : 食草動物（如鹿，食草維生並繁衍下一代）

$A + B = 2B$ B : 獵殺 A 之動物（如狼，食 A 維生並繁衍下一代）

$B \rightarrow P$ P : B 死亡後之轉化物

就化學上而言，雖然上述機構僅屬模擬情境，但是一個相關於振盪之動力學需求的雛形，已然顯現出來；因此也激起了科學家在化學領域中探究有否所謂「振盪化學反應」存在的興趣。單就理論上思索，在化學反應中所展現之結果乃基於正、逆反應速率變化之淨效應，反應過程中物種隨著濃度、速率常數等變數迅速變化，如何產生振盪呢？而熱力學第二定律又告訴我們：在一恆溫恆壓之密閉系裏，化學反應由初始態趨向平衡過程中，熵值不斷增加（ $dS > 0$ ），直到熵值達最大值，過程中伴隨著自由能降低的傾向（ $\Delta G < 0$ ）並無類似力學系統之守恆性及巨觀之可逆性，何來產生振盪之契機呢？

然而，振盪化學反應著實被發現了！回顧第一個振盪實例：Cr(s) 和 HCl(aq) 反應（由 W. Ostwald 於 1900 年提出），被認定是源於濃度梯度及擴散效應，故只能在非勻相系統產生。不過，到了 1921 年第一個勻相振盪： H_2O_2 和 KIO_3 在稀硫酸中反應由 Bray 提出，但是就在大家半信半疑下，振盪反應的發展被延宕了三十餘年。直到 1958 年，由 Belousov 提出另一個勻相振盪，才穩定了大家的信念。從此，積極而持續的研究，不僅在勻相振盪獲致有力之證據支持，尚有各項微觀粒子被提出並研討，用以解析振盪發生的原因。發展至今，已有不少振盪反應或為偶發、或經設計展現出來。當然，有關振盪化學反應之理論必然已有了突破性的發展，茲就下列三方面說明之：

一、「振盪化學反應」之熱力學解析：

試就一平衡系施以微擾，使之進行非平衡相的轉變。L. Onsager（1968 年諾貝爾化學獎得主）曾對此提出解析：在「外力」不大時，反應立即線性單調地回復平衡態。I. Prigogine（1977 年諾貝爾化學獎得主）進一步提出「最小熵產率原理」，解析不平衡現象之不可逆發展，而後歸於一特定之穩定恆定態，此狀態之熵產率最小。理論推演至此，雖仍無法解析振盪成因，但是系統在近於平衡位置不可能衍生振盪的概念，

已逐漸浮現出來。

達爾文的進化論提出：生物的演化是趨向更精密的構建工程——組織複雜化但有序。此觀點與熱力學第二定律不相合，然而生化振盪既存的事實，更顯得問題不單純，真理究竟是如何呢？在幾經困頓思緒的激盪中，重新檢視了系統的情況，終獲致一突破性的概念，即當系統被帶至遠離平衡位置時，內部繁衍出複雜但有序的結構，其中物質、能量均可能隨之進行複雜性演化，此結構有賴消耗能量來維持，Prigogine 特稱之為「耗能結構」(dissipative structure)。至此，一個開放系統的耗能結構疏導了熱力學上的解析：

$$(\text{開放系統}) dS = d_e S + d_i S$$

$\downarrow$ 內部系統不可逆變化 ($d_i S > 0$)
(如化學變化、擴散等)
 $\downarrow$ 外界加入質量、能量 ($d_e S < 0$)

當 $dS = 0$ 時，系統進入一個恒定態 (steady state)

據此可知：生物系既為一開放系統，故可藉外界提供足夠的「負熵」來維持一有秩序的低熵狀態，而所謂之「振盪化學反應」得以展現，應從如此觀點解之。這也就是何以時下之振盪化學反應大多在一組連續流動攪拌反應器 (continuous-flow stirred tank reactor, CSTR) 中進行的道理。

二、「振盪化學反應」之動力學解析：

(一) 對一平衡系進行微擾，不管其反應級數為若干，只要離開平衡位置不是很遠，反應總會趨向新的平衡，且都遵從一級動力學。今藉下列反應式說明：

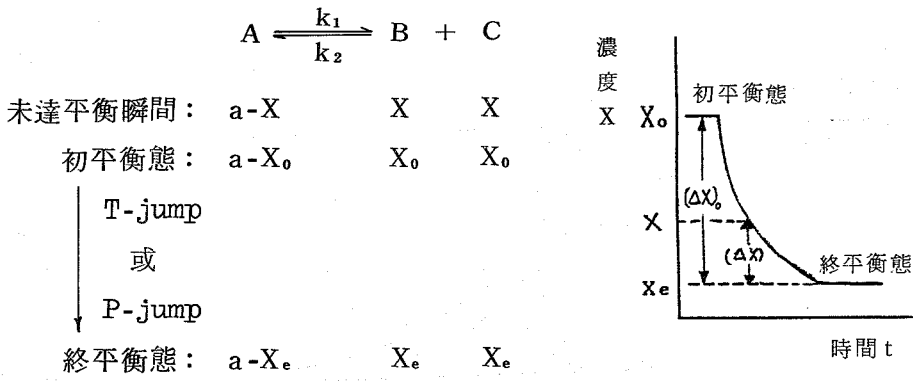


圖 4 鬆弛法解析

$$\frac{dX}{dt} = k_1 (a - X) - k_2 X^2$$

令 $(\Delta X) = X - X_e$ 則 $X = (\Delta X) + X_e$

$$\frac{d(\Delta X)}{dt} = k_1 [a - (\Delta X) - X_e] - k_2 [(\Delta X) + X_e]^2 \dots\dots (1)$$

達終平衡態時 $0 = k_1 (a - X_e) - k_2 X_e^2 \dots\dots\dots (2)$

$$(1)-(2): \frac{d(\Delta X)}{dt} = -k_1 (\Delta X) - k_2 [2(\Delta X) X_e + (\Delta X)^2]$$

$\therefore$ 在微擾情況下, $X \approx X_e$ $\therefore (\Delta X)^2$ 太小而可忽略不計

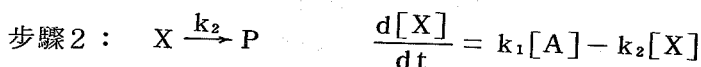
則 $\frac{d(\Delta X)}{dt} = -(k_1 + 2k_2 X_e) (\Delta X)$
 $= (\text{常數}) (\Delta X)$ 一級動力學

由以上利用鬆弛法 (Relaxation Method) 解析得知: (ΔX) 隨時間的濃度變化率 $[d(\Delta X)/dt]$ 僅與 (ΔX) 的一次方成正比, 即呈現出單調而平滑地線性變化, 此結果與振盪特徵並不相符。由此觀之, 振盪之衍生必不能在近平衡處, 而須在遠離平衡的位置方有可能; 且其動力學不能是單調、線性的一級動力學行為。

(二) 反應機溝 (Mechanism) 的理論推導:

爲了釐清振盪反應的動力學機溝, 我們必須做一番假設性機溝的模擬推演:

<機溝 1>



$$\frac{d[P]}{dt} = k_2 [X]$$

解析結果如下圖 5 (a)、(b)、(c) 所示:

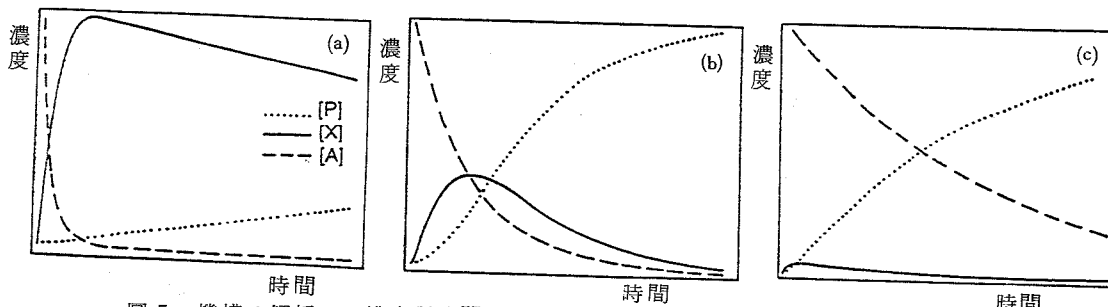
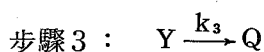
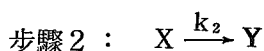
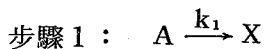


圖 5 機溝 1 解析 — 濃度對時間之關係圖: (a) $k_1 > k_2$ (b) $k_1 \approx k_2$ (c) $k_1 < k_2$

在步驟 1 中，A 轉換成 X，[X] 增加了。當 [X] 增加時，步驟 2 的速率隨之增加，終至超越步驟 1 的速率，使得 [X] 降低而 [P] 升高，爲了使 [X] 再度升高，一個類似初狀況的情境應被加入；也就是 [X] 及 [P] 皆必須是低的。一個消耗 [P] 的步驟於是出現在機構中，是爲 $P \rightarrow Q$ 。如此一來，P 成爲中間物，故將符號 P 改爲 Y：

<機構 2>



$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A] - k_2[Y]$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_2[X] - k_3[Y]$$

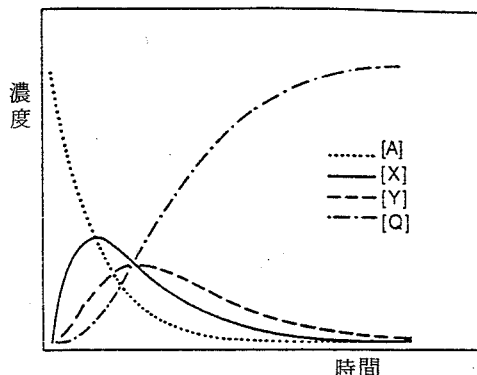
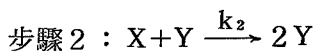


圖 6 機構 2 解析—濃度對時間之關係圖

步驟 3 使得原本升高的 [Y] 又趨於降低，但仍未能引發 [X] 再度升高。所以，我們必須再修正機構，使得在 [Y] 低時，[X] 得以升高；下列步驟 2 於是產生，成爲機構 3：

<機構 3>



$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A] - k_2[X][Y]$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_1[X][Y] - k_3[Y]$$

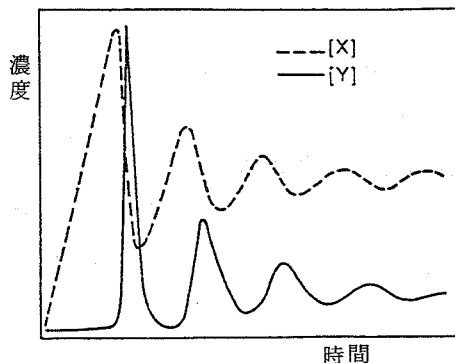
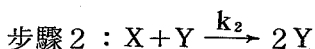
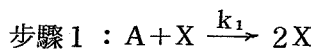


圖 7 機構 3 解析—濃度對時間之關係圖

此乃早在 1910 年由 Lotka 所提出的機構，經由數學模式解析，其中間產物 [X]、[Y] 終於展現出振盪的效果。然而由圖 7 顯示：振盪很快就潰散了！結果雖不理想，但此處的推導總有一些獲益：振盪機構中勢必含有「回饋環」(feedback loop)——此步驟（如步驟 2）之速率受自身產物濃度的影響，是爲自催程序。又振盪現象主要是由中間物種之濃度變化顯示出來，故於以下解析部份中，僅就中間物書寫其濃度隨時間變化的情況。

爲了維持持續的振盪，1920年 Lotka 又提出另一個足以引發振盪的機構。

<機構 4>



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

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1 [A][X] - k_2 [X][Y]$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_2 [X][Y] - k_3 [Y]$$

$$\frac{d[Q]}{dt} = k_3 [Y]$$

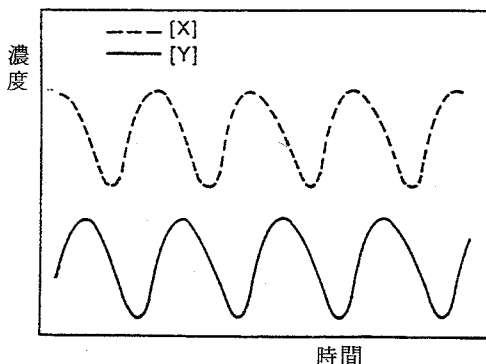


圖 8 機構 4 解析—濃度對時間之關係圖

還記得嗎？這就是前面所提之生態振盪模式，其中之步驟 1 及步驟 2 皆具自催化作用，速率均隨 $[X]$ 、 $[Y]$ 增加而增加。在 $[A]$ 持續獲得補充而爲恒定值的情況下， $[X]$ 、 $[Y]$ 呈現持久之振盪。

事實上，Lotka 的兩個機構仍太簡單，並不能反映實際的化學反應；真正的化學反應確信是相當複雜的，其反應實例如前所述，發跡於 1921 年 Bray 的實驗。發展至今，亦出現了二個相當著名的反應模型。

<機構 5>

The Oregonator Model

(Field, R. J; Noyes R. M. 1974年)

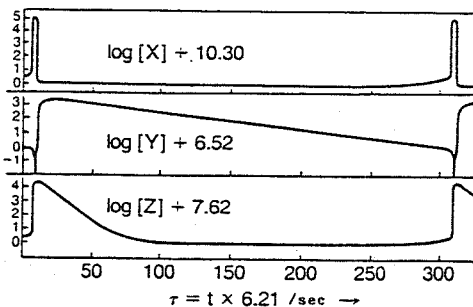
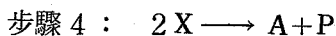
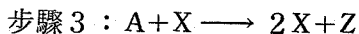
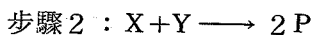
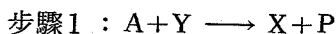


圖 9 The Oregonator Model 電腦模擬圖示

<機構 6>

The Bubbleator Model (Smith, K. W; Noyes, R. M. 1983 年)

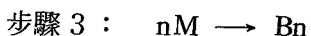


A : 反應物

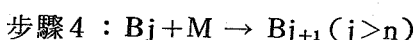
M : 可溶性氣體分子



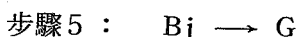
G : 逃離過飽和溶液的氣體分子



B_n : 氣泡核



B_j : 氣泡

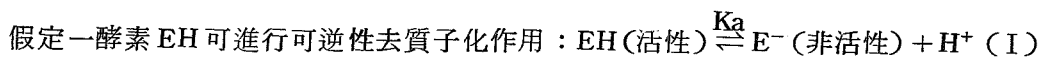


三、「振盪化學反應」產生的條件：

振盪反應的確有別於一般的化學反應，雖在反應物消耗而最終產物生成的前提下，但須留心的是——中間物種的濃度並非單調地變化著，而是以不平坦的方式或升或降地週期性變化著。根據上述熱力學及動力學解析，一系統中產生振盪的條件已被明確指出如下：

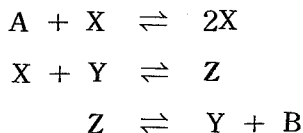
1. 遠離平衡。
2. 非線性動力學。
3. 回饋作用。

回饋作用是振盪研究的一個中心主題，試以下列簡單的例子說明之：



若 K_a 值相當大，而 EH 及 SH 反應速率初期是慢的，大部分的酵素如程式 (I) 去質子化成為非活性型式。然而，當反應 (II) 啟動，即產生 H^+ ， $[H^+]$ 增加隨即驅動反應 (I) 左移，活性酵素 EH 的濃度回升，必然也加速了反應 (II) 的進行，如此自催化反應繁衍開來，使反應 (II) 進入高速率階段狀態 1 ($[H^+]$ 、 $[SH]$ 及 $[EH]$ 高時)；隨著時間的增長，SH 漸被移去，且因 H^+ 擴散逸出反應區，程式 (I) 右移，反應進入低速率階段狀態 2 ($[SH]$ 及 $[EH]$ 低時)；稍後，當擴散進入反應區的 SH 充足時，自催循環再次展開……，如此系統振盪在狀態 1 及狀態 2 二者之間。在此，我們很容易察覺只有當 H^+ 擴散逸出及 SH 擴入系統，振盪方可持續發生；若相對於一密閉系中，當 H^+ 與 SH 濃度完全相同時，振盪終抵死亡。諸如此類振盪，在許多生化及化工系統中是相當重要的課

題，其價值在於能夠預測反應之混合組成如何隨時間改變。基於此，吾人利用恒定態近似法 (steady state approximation) 對中間物進行解析，可獲得一個令人側目的結果——多重恒定態的存在。試以下列簡化機構說明之：



解析此機構可得到 $[X]^3 + \alpha[X]^2 + \beta[X] = \gamma$ ，其中 α 、 β 、 γ 是速率常數和反應物濃度的函數。一元三次方程式應有三個根，所以，理論上中間物 $[X]$ 應有三個恒定態濃度。但須考慮的是：這些恒定態的濃度中，僅有一者為實值，另二者為虛值；還是三者皆為實值。事實顯示：在許多系統中，有二個根符合穩定恒定態，意謂著：若 $[X]$ 受到輕微擾動，它將緩解回復恒定態濃度；第三個根則符合不穩定恒定態，於此， $[X]$ 受到微擾將出現擴大效應，使 $[X]$ 達到二個穩定恒定態之一。

由以上分析可知：一振盪反應可視為從一個穩定恒定態的組成到另一個穩定恒定態的組成，在二者之間重覆地移動著（如下圖 10 a, b 顯示）。

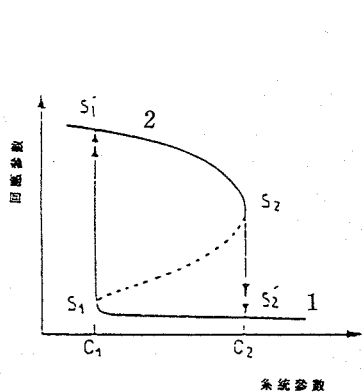


圖 10a 二維平面 S 型
Slow manifold

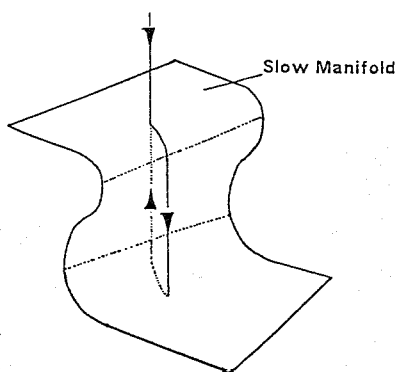


圖 10b
典型的 S 型 Slow manifold
曲面：頂、底二面由穩定恒定態構成；中間斜曲面則由不穩定恒定態構成。

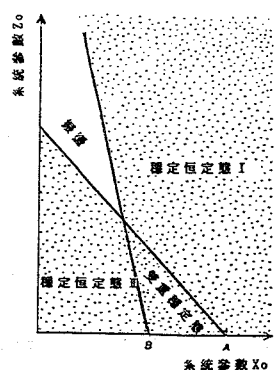


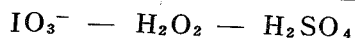
圖 11 交叉相圖

所以，若要產生振盪效應，一反應至少要有所謂的「雙重穩定態」(bistability) 存於其中，再藉由不同的實驗情況，即操縱系統變數，使之超越分叉點，引發振盪，此項說明可參閱交叉相圖（圖 11）。

經歷以上三方面的理論解析，相信我們對振盪化學反應有了較明確的概念與認識。

接下來，也藉這個機會簡介一下，振盪化學史上較著名的三個振盪化學反應：

(1) Bray-Liebafsky (BL) 反應<1921年>



- 特徵：
1. $[\text{I}^-]$ 、 $[\text{O}_2]$ 發生振盪。
 2. 在 50°C 時，振盪效果較佳。
 3. 能產生振盪之反應物濃度及溶液酸度範圍均相當狹窄。
 4. 可見光及外加氧壓均會影響振盪效果。

(2) Belousov-Zhabotinskii (BZ) 反應<1958年>



或 Mn^{2+}

Fe^{2+}

Fe^{2+} 之錯離子

或 檸檬酸 (citric acid)

蘋果酸 (malic acid)

特徵：1. 顏色變化：黃→無→黃→無…… (原始組合)

藍→紫→紅→藍→紫…… (加 Ferroin 之組合)

2. 室溫可進行，振頻約 1 min^{-1} ，振盪現象可持續約 1 小時。
3. FKN (Field, Koros and Noyes 1972 年) 機構給予良好的解析與模擬，其中包括 15 個反應步驟。(1975 年，又修正為 20 個步驟。)
4. 1974 年 Field 等人將 FKN 機構簡化為 The Oregonator Model，(如前所述) 其中變數設定：
 $\text{A} = \text{BrO}_3^-$ $\text{P} = \text{HOBr}$
 $\text{X} = \text{HBrO}_2$ $\text{Y} = \text{Br}^-$ $\text{Z} = 2 \text{Ce}^{4+}$ $f = \text{系統參數}$
 經電腦模擬所得結果 (見圖 9)，可充分掌握 BZ 振盪的定性特徵。
5. 典型的 BZ 振盪經由電位監測，所得結果如下 (圖 12) 顯示：

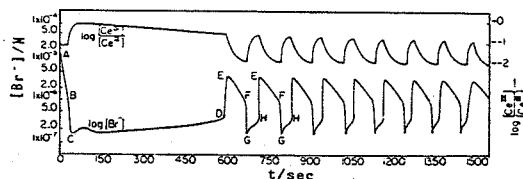
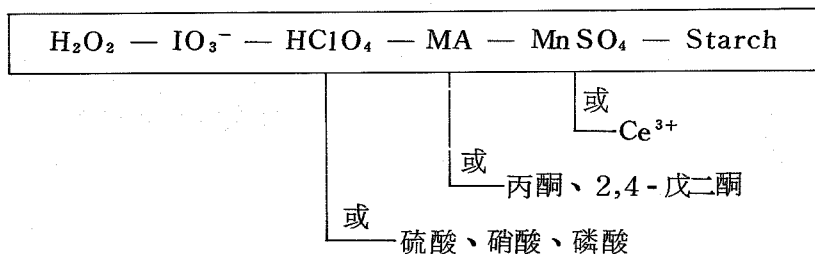


圖 12 電位監測 BZ 反應結果

(實驗初濃度： $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]_0 = 0.032 \text{ M}$ ； $[\text{KBrO}_3]_0 = 0.063 \text{ M}$ ；
 $[\text{KBr}]_0 = 1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ； $[\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6]_0 = 0.001 \text{ M}$ ；
 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0.8 \text{ M}$)

(3) Briggs-Rauschner (BR) 反應<1973年>



- 特徵：
1. 顏色變化：無→琥珀→深藍→無→琥珀……（目視效果佳！）
 2. 室溫可進行，振頻：數次/min，振盪現象可持續5～10min。
 3. 結合了BL & BZ 兩大反應系統。
 4. 1982年Noyes和Furrow由次系統（subsystem）的研究推導機構；而De Kepper和Epstein由CSTR研究推導機構。二組人馬分別提出幾乎相同的反應機構，但仍有若干實驗現象未能吻合，迄今尚無法令人完全接受。

在了解了振盪反應原理及條件後，復經三大振盪化學反應的「告白」，您或許興起了「設計」振盪反應的念頭，著手研發之前，切記下列四個步驟：

- (1) 尋找一個自催系統。
- (2) 利用連續流動攪拌反應器（CSTR）進行反應。
- (3) 嘗試改變實驗條件，直到找出雙重穩定態區域。
- (4) 介入一個足以引發雙重穩定態個別出現分叉的物質，繼而導致振盪。

至於現有之鹵氧振盪系統，請參考下頁圖13分類圖示。（詳述請參閱文獻2、4）

以上分別由熱力學及動力學說明了「振盪化學反應」之必備條件，並簡介了三大振盪反應及鹵氧化物之振盪系統。最後，要藉此強調：「振盪化學反應」的研究，不僅是在解析其反應現象、原理及機構；更企圖呼應廣佈於生物系統的振盪效應，藉以更深入了解生命的奧理。當然，此目標的達成仍有賴許多「人」長期地努力。爲了吸引更多的有志之士，我們願藉各知名振盪的「色相」來誘募更多的人才，而「振盪化學反應」之示範實驗會是一項重大的起步！

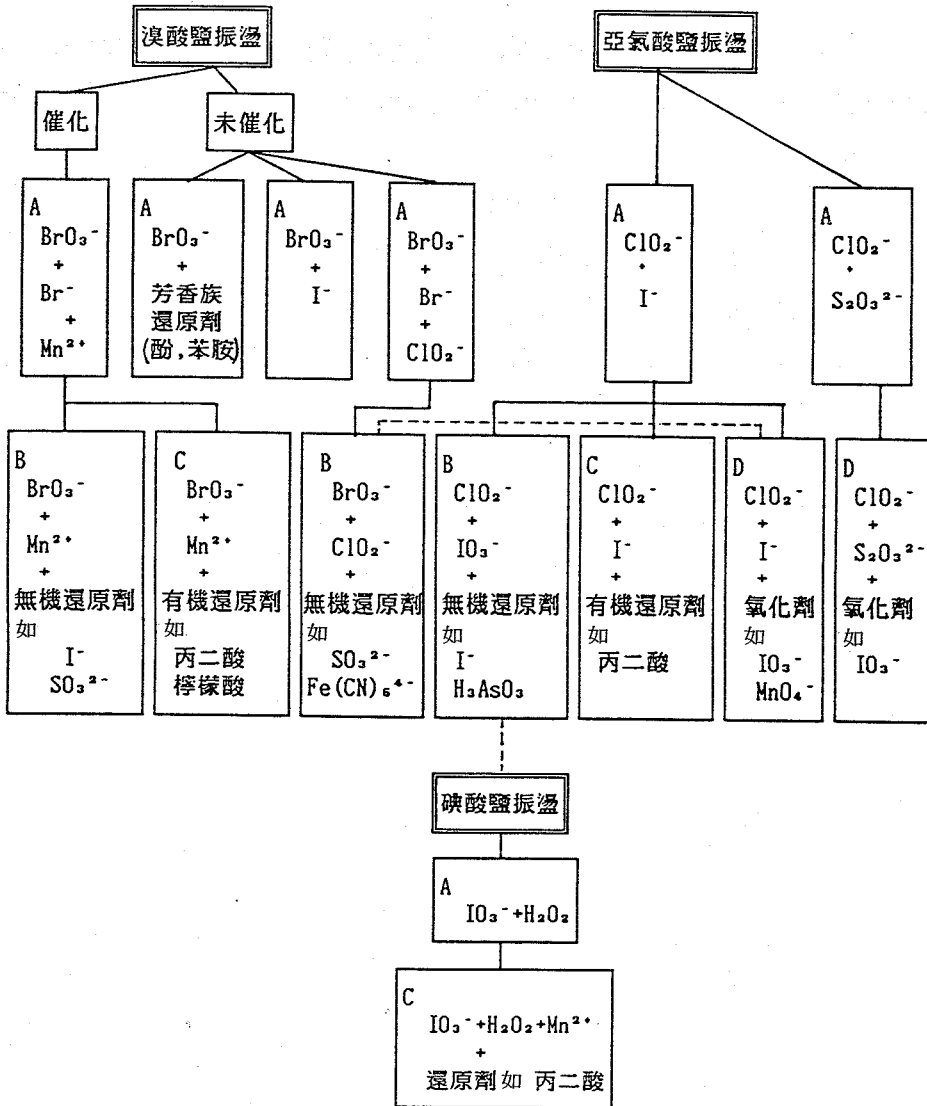


圖 13 鹵氧振盪之試驗性分類：其中 類別 A = 基本物種

類別 B = 基本物種 + 無機還原劑

類別 C = 基本物種 + 有機還原劑

類別 D = 基本物種 + 氧化劑

虛線 ... = 兩類別間彼此關聯

參考文獻

1. Cartwright, H. M.; Farley, H. A., Educ. Chem. 1989, March, 46.
2. Epstein, I. R.; Kustin, K.; De Kepper, P.; Orbán, M., Sci. Amer., 1983, March, 96.
3. Field, R. J.; Burger, M., "Oscillations and Traveling Waves in Chemical System", John Wiley & Sons, New York, 1985.
4. Field, R. J.; Noyes, R. M., J. Chem. Phys., 1974, 60, 1877.
5. Field, R. J.; Schneider, F. W., J. Chem. Educ. 1989, 66(3), 195.
6. Noyes, R. M., J. Chem. Educ. 1989, 66(3), 190.
7. Shakhshiri, B. Z., "Chemical Demonstrations", Vol. 2, The Univ. of Wisconsin Press, Wisconsin, 1985.
8. Smith, K. W.; Noyes, R. M., J. Phys. Chem., 1983, 87, 1520.
9. 牟中原, 科學月刊, 1984, 15(6), 474°.
10. 卓靜哲, 化學, 1987, 45(2), 77°.
11. 陳素貞, 何寶珠, 科學教育月刊, 1991, 140期, 17°.