

# 氣體噴發振盪反應

陳素貞

國立臺灣師範大學化學系

何寶珠

基隆市立成功國中

## 一、前言

化學反應的終點是一個平衡狀態，但在遠離平衡的狀態下，一個非線性動力學的複雜反應系統，在到達平衡狀態之前，其中間產物的濃度可能作起起落落的週期性變化，而產生振盪的現象。振盪反應的種類很多，我們可以由顏色、電位、壓力的變化，也可以由固體的生成或氣體的噴發來觀察其振盪現象，這些現象在化學教學上，相當新鮮有趣，茲先介紹一種簡單的氣體噴發振盪反應<sup>(1)</sup>

## 二、實驗步驟

### 1. 配製溶液

A. 溶液：26.4 克 (0.200mol)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶於 100 克 (99mL) 0.2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液。(此溶液可存放較長時間)

B. 溶液：27.6 克  $\text{NaNO}_2$  和 49.0 克無水  $\text{NaClO}_4$  溶於 100 克水中。(此溶液不可久存)。

2. 取 11.2mL (12.7 克) A 溶液置於 100mL 燒杯中，放入磁攪子，置攪拌器上攪拌。

3. 加 13.1mL (17.7 克) B 溶液於 A 中，形成含  $2m \text{NH}_4^+$ ， $2m \text{NO}_2^-$  和  $2m \text{NaClO}_4$ ，而 pH 值為 3.2 的混合液。

4. 混合均勻後觀察反應現象。

## 三、反應現象

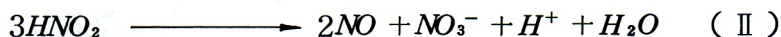
溶液混合後經 10 ~ 15 秒，開始有氣體自溶液中噴發上來，溶液立即轉為乳白混濁狀，許多氣泡浮起然後推向旁邊，溶液轉為澄清，此為一次氣體噴發。每次噴發週期持續 8 ~ 10 秒，在 5 分鐘內約有 30 ~ 35 次強勁的噴發現象產生。在非恆溫狀態下，當反應進行中，溶液漸漸發熱而周期也跟着變短。在後期階段的噴發較前期易於觀察。

#### 四、反應現象的解釋

1. 此實驗中產生氣體的反應可用 ( I ) 式表示：



但當反應進行時，可以發現少量紅棕色氣體冒出，且pH值由3.2升至4.0，此現象指出下列 ( II ) 式亦同時進行。



雖然此系統詳細的反應尚未完全了解，但 Smith<sup>(2)</sup> 在其論文中指出：這種振盪反應只有在 ( I ) 和 ( II ) 式的反應速率達到適當的情況下才能發生。

2. 均勻溶液溶質的核化作用 ( Nucleation )

在一產生氣泡的反應溶液中，設一氣泡半徑為  $r$ ，內部壓力為  $P_r$ ，存在於靜液壓力為  $P_k$  的溶液中，其氣泡的體積  $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ ，表面積  $A = 4\pi r^2$ ，設  $\sigma$  為表面張力（相當於每一單位表面積之自由能），當氣泡半徑增大改變  $dr$  時，可逆膨脹須作膨脹功 (expansion work)，而氣泡增大產生一新的表面  $dA$  須作表面功 (surface work)，此兩項功方向相反，可用公式表示如下：

$$\text{膨脹功} = (P_r - P_k)dV = (P_r - P_k)4\pi r^2 dr \quad (1)$$

$$\text{表面功} = \sigma dA = \sigma 8\pi r dr \quad (2)$$

當氣泡與其周圍達成平衡時，膨脹功與表面功大小相同，方向相反，即(1)(2)兩式相等，可得下列(3)式。

$$P_r = P_k + 2\sigma / r \quad (3)$$

由亨利定律，在壓力  $P$  下平衡時，溶於溶液中溶質的濃度為  $C$ ，則  $C = kP$  ( $k$  為亨利常數)，以此式代入(3)式即得(4)式。

$$r_{eq} = \frac{2k\sigma}{C - C_k} \quad (4)$$

$r_{eq}$  = 在濃度  $C$  的溶液中平衡時氣泡之半徑

$C$  = 氣泡在壓力  $P$  時所溶解溶質  $M$  之濃度

$C_k$  = 氣泡在壓力為靜液壓力  $P_k$  時所溶解溶質  $M$  之濃度

在濃度為  $C$  之溶液中對一半徑小於  $r_{eq}$  的氣泡會失去溶質分子於溶液中，收縮終至消失；而半徑大於  $r_{eq}$  的氣泡，溶液中的溶質分子將揮發到氣泡中，而使其長大。氣泡的成長會使溶液濃度變小，而形成另一個足夠支持較大氣泡的新平衡，甚至使氣泡從溶液

散逸到氣相中。

式(1)和(2)指出氣泡與周圍溶劑間功的關係，這種處理是將氣泡本身當成一個系統。若我們要知道在溶劑中產生一個氣泡所作的功，就要考慮在溶劑中產生一個空洞和表面的功，若現在定義的系統包含溶液與氣泡，則此兩者皆為正值，產生半徑  $r$  的氣泡所須的淨功  $W_r$  如(5)式所示：

$$W_r = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 P_h \simeq 4\pi r^2 \sigma \quad (5)$$

(假設  $P_r \gg P_h$ ，在此系統下產生氣泡核可略去  $P_r$  功<sup>(3)</sup>。)

設  $J_r$  為每單位體積的溶液中自發產生半徑為  $r$  的氣泡的速率，其估計值可用(6)式表出。

$$J_r = \alpha \exp(-W_r / kT) \quad (6)$$

在此式中  $k$  為 Boltzman 常數， $T$  為絕對溫度，且假設參數  $\alpha$  與  $r$  無關，若產生的氣泡小於  $r_{eq}$ ，我們可以看到它很快地再溶解；所以若能夠自發的從濃度  $C$  的溶液中產生巨觀的氣泡，其半徑須大於  $r_{eq}$ 。連接(4)(5)(6)三式可得(7)式，此式為 Volmer 之核化學說首提<sup>(4)</sup>，其中  $\beta$  為一參數。

$$J_r = \alpha \exp[-\beta / (C - Ch)^2] \quad (7)$$

當  $(C - Ch)$  之值由小於  $\sqrt{\beta}$  增至較大值時，(7)式幾乎成一個階級函數 (Step Function)，對一個特殊的系統，增加濃度 0.1 % 可能增加  $J$  值至  $10^{15}$  倍，所以到達臨界濃度時，溶質由均勻相中核化的作用 (Homogeneous nucleation) 可認為是非連續的。

溶質自均勻溶液中自發地凝聚核化的現象是很難以實驗去研究的，因為真實的環境中不能避免塵埃微粒成為非均勻相的核種，但這些粒子將隨著氣泡而被移去。在氣體噴發振盪反應中，溶解的氣體分子是一個一個地產生，此過程相信可提供我們研究核化作用之機會。根據 Smith (1983)<sup>(5)</sup> 的報告，在甲酸加濃硫酸脫水的反應中 ( $HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4} CO + H_2O$ )， $CO$  的核化作用約開始於 0.07M 的濃度，而在 1 大氣壓下， $CO$  的飽和溶液中含  $CO$  約 0.0009M，所以均勻相核化作用只在溶解分子的濃度要過飽和到約在 1 atm 下所能溶解量的 80 倍時<sup>(5)(6)</sup>，才會開始，而據亨利定律，此要在 80 atm 下才能達此值，故換言之，溶解分子的濃度與氣體要在 80 大氣壓平衡時，才會開始均勻相核化<sup>(1)(2)</sup>，在此濃度時氣泡半徑約為 150 Å，但此臨界濃度和核的大小不知是否亦適用於其他反應中，就不得而知了。

### 3. 擴散影響的距離

細心的學生常會觀察到器壁上產生的氣泡，其氣泡內壓力不會大於 1 atm，而靠近

氣泡的溶液，必與它們達成平衡。無論如何，如上所討論，欲使溶液由於過飽和而突然變混濁，其濃度須與80大氣壓平衡。

此現象可藉在時間  $t$  內分子擴散距離  $\sqrt{Dt}$  來說明，在水溶液中，小分子擴散約在  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ，而振盪周期約  $10 \text{ s}$ ，故器壁可見之氣泡只會影響到約  $0.1 \text{ mm}$  處，而其他部分則保持過飽和的狀態。

#### 4. 兩相最安定的組態 ( Configuration )

兩相接觸其間有界面能存在，若保持各條件不變，最安定的狀態是使其界面之面積保持最小、能量最小，若把氣泡打破變成小氣泡將增加其表面積，故平衡狀態應包含單一的大氣泡。

從另一觀點，若溶液中起初含數個半徑為  $r_{eq}$  的小氣泡，其中某一個氣泡半徑因波動 ( fluctuation ) 而比統計平均稍小時，則將收縮而至消失，若因波動而半徑稍大於平均值時，則將消耗溶液中溶解的氣體，使氣泡繼續成長，而其他氣泡則變小至消失。

#### 5. 重力場中的動力學效應

若此示範實驗改在無重力場之太空中進行，約在15秒後在溶液中產生小氣泡噴出後，將不會看到周期性的氣體噴發，當反應完成後，這些小氣泡將結合變成一個大氣泡，如上所述。若增加重力場，則可預測到更明顯的周期性之噴發。若用較溶液密度大之固體分子，且在超離心機下進行反應，則當固體形成並沈積時，會有類似暴風雪的連續產生。

#### 6. 化學反應機構之回饋 ( feed back ) 效應

上面並未討論到為何氣泡會如脈動般反覆地噴發，而只說明化學反應形成的分子，進入氣泡中最後逃逸，我們期待的是一個恆定的狀態 ( steady state ) 的產生，其中湧出的分子固定地從化學反應中產生而逃逸到氣泡中。

根據  $K.W. Smith$  和  $R.M. Noyes$  所提出的模型<sup>(1)(7)</sup>，此反應可用下列(A)~(D)式來說明。



在(A)式中反應物  $A$  產生可溶性氣體分子  $M$ ， $M$  分子不斷地溶於溶液中，使溶液成過飽和狀態。當過飽和的程度到達一個臨界點，則經(B)式自然核化而形成氣泡核  $B_N$ ，此反應為可逆者。由(C)式反應，氣泡  $B_j$  可因  $M$  分子的加入而成長，也可因  $M$  分子的離去而

縮小。當氣泡核大到一定程度則由不可逆的(D)式反應而散逸於氣相中。

對任一  $j$  值而言，整個反應是不可逆的，其中(B)(C)兩反應却是可逆的，反應初期， $M$  分子尚少，(B)(C)兩反應趨向左方。當反應(A)不斷產生  $M$  分子，使溶液中  $M$  的濃度增加到一定程度，(B)式反應即轉趨向右方進行， $M$  的濃度越大，(B)式反應也越快，此種轉向是不連續的，起初  $M$  分子凝聚成小氣泡核，其表面積小，成長慢，最後它大到足夠使(C)式反應向右而消耗掉  $M$ ，當此消耗  $M$  比(A)式產生  $M$  的速率還快時， $M$  的濃度減小，同時  $M$  的濃度也因氣泡的長大與逃逸而減小，此時(A)式反應又開始向右進行， $M$  因果積而增加，直到下次循環再開始。

上述反應機構純粹是定性的討論，在此僅示出反應序列中如何形成一個延遲的步驟 (*delayed step*)，以便回饋而抑制前面相同的一連串反應。

## 五、影響本反應的因素

1. 溶液的濃度雖不必非常精確，但濃度上少量的改變會產生相當顯著的影響。溶液的酸鹼性雖受亞硝酸鹽所緩衝，但反應的現象對酸度的改變則相當敏感。
2. 此反應定量的研究須在恒溫系統下進行， $30^{\circ}\text{C}$  是個適當的溫度。
3. 攪拌是一個重要因素，可用 1 吋長的磁攪子，最初 5 秒鐘攪拌可以快一點，以使反應物迅速混合，等反應進行時，攪拌可以慢下來，約每秒 1 ~ 2 轉即可。但筆者以相同條件實際操作後發現均勻混合後不再攪拌，反而容易觀察此振盪現象。
4. 反應容器必須仔細的清洗，否則太多氣泡沾在杯緣上會妨礙觀察。同時容器表面的刮痕亦會使溶質產生核化作用。
5. 容器的形狀和大小也很重要，若欲在班級中作示範實驗，可以使用  $1.8\text{ cm} \times 15\text{ cm}$  的試管代替 100 mL 燒杯，並以上述實驗用量的  $\frac{1}{4}$  作試驗，可以得到較好的效果。
6. 在此反應中高濃度的過氯酸鈉 ( $\text{NaClO}_4$ ) 增加示範效果的理由尚不很清楚，表面上它是一種影響反應速率的鹽效應，但鹽類效應並不足以解釋其作用，因加入硫酸鈉 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 却得不到相同的效果；高濃度的鹽會稍增加一點表面張力，無論如何，有些實驗在密閉的燒瓶中加入數滴清潔劑 (*Triton X-100*) 以降低表面張力，却得到更強的振盪效果，可見表面張力也不能說明過氯酸鉀在反應中的效應。

(下接第 28 頁)

## 主要參考書

*Carl Sagan : Cosmos Ballantine Books (1985)*

*Geoffrey Bath : The State of the Universe (1979)*

橫尾武夫： 宇宙を解く (恒星社)

鈴木敬信： 天文學辭典 (地人書館)

---

(上承第21頁)

## 六、教學上的應用

1. 此反應可提供高中化學課程中小班級的示範實驗，亦可錄製錄影帶放映或用投影機來投影示範，作為大班級教學的說明，是一個很有趣且具挑戰性的教材。

2. 與這項實驗有關的化學概念包括：溶液蒸氣壓、亨利定律、化學反應速率、化學平衡等。

3. 此反應可改變某些變因，如酸鹼度、反應物濃度、容器形狀、鹽類的加入等，以提供高中或大專學生專題研究的題材。

## 七、參考資料

1. *Kaushik, S.M., Yuan, Z., and Noyes, R.M., J. Chem. Edu., 63(1), 76 (1986).*
2. *Smith, K.W., PhD thesis, university of Oregon, (1981).*
3. *Smith, K.W., and Noyes, R.M., J. phys. Chem., 87, 1520 (1983).*
4. *Volmer, M., "Kinetik der Phasenbildung," steinkopf, Leipzig, (1939).*
5. *Smith, K.W., Noyes, R.M., and Bowers, P.G., J. Phys. Chem., 87, 1514 (1983).*
6. *Kaushik, S.M., and Noyes, R.M., J. phys. Chem., 89, 2027 (1985).*
7. *Noyes, R.M., J. Chem. Edu., 66(3), 190 (1988).*