



上海交通大學
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY

物理化学实验报告

BZ 震荡反应实验报告 + 甲酸氧化动力学预习报告

学院 上海交通大学药学院

班级 药学 2201

学号 522111910161

姓名 尚子翔

2023 年 11 月 28 日

目录

1 实验目的	4
2 实验原理	4
2.1 BZ 振荡反应	4
2.1.1 基本情况	4
2.1.2 反应解释	4
2.1.3 实验方法	5
2.2 甲酸氧化动力学	7
2.2.1 基本情况	7
2.2.2 反应解释	7
2.2.3 实验方法	7
3 实验试剂与仪器	8
3.1 BZ 振荡反应	8
3.1.1 实验仪器	8
3.1.2 实验试剂	9
3.2 甲酸氧化动力学	9
3.2.1 实验仪器	9
3.2.2 实验试剂	9
4 实验步骤	10
4.1 BZ 振荡反应实验步骤	10
4.2 甲酸氧化动力学实验步骤	10
5 数据记录	11
6 原始数据	12
6.1 BZ 振荡反应	12
6.1.1 不同温度下的 BZ 振荡波形	12
6.1.2 BZ 振荡反应数据汇总	13
6.2 甲酸氧化动力学	13
6.2.1 甲酸氧化动力学实验数据汇总 (数据来源于其他小组)	13
7 数据分析	13
7.1 BZ 振荡反应	13
7.1.1 做出 $\ln \frac{1}{t_{\text{诱导}}} - \frac{1}{T}$ 图像	13
7.1.2 做出 $\ln \frac{1}{t_{\text{振荡}}} - \frac{1}{T}$ 图像	14

7.2 甲酸氧化动力学	15
8 结果分析与讨论	17
8.1 BZ 振荡反应	17
8.2 甲酸氧化动力学	18
9 思考题	18

1 实验目的

- 了解化学振荡反应的基本原理。
- 掌握化学振荡反应的电势测定方法与表观活化能。
- 初步理解自然界中普遍存在的平衡非线性问题。
- 用电势法测定甲酸被溴氧化的反应动力学方程。
- 加深对于反应速率方程，反应级数等概念的认识。

2 实验原理

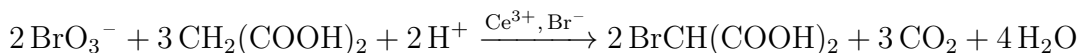
2.1 BZ 振荡反应

2.1.1 基本情况

通常情况下，化学反应体系的反应物浓度随反应时间呈单调变化直至平衡状态。但是，在某些反应体系中部分反应物浓度随时间成周期性变化，这一现象成为化学振荡。最著名的化学振荡反应为 BZ 振荡反应，指可呈现化学振荡现象的含溴酸盐的反应体系。大量实验表明，发生化学振荡的体系必须远离平衡态，且反应中含有自催化步骤，体系同时具有双稳定态，故体系可在两种稳定态中来回振荡。

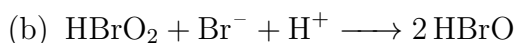
2.1.2 反应解释

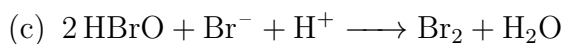
1972 年，费尔特 (Field)，寇罗斯 (Koros) 和诺伊斯 (Noyes) 等人通过实验对 BZ 振荡反应作出了解释。对于著名的化学振荡反应



FKN 机理认为在硫酸介质中，以铈离子为催化剂时丙二酸被溴酸盐氧化的过程可分为几种情况：

1. 当 Br^- 浓度足够高时， BrO_3^- 通过下列反应被还原为 Br_2 。

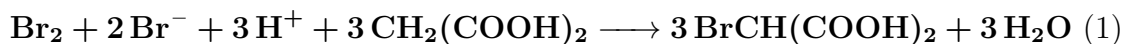




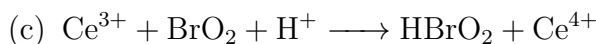
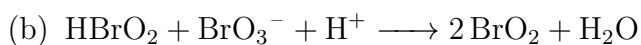
其中反应 (a) 为控速步骤，上述反应产生的 Br_2 使丙二酸溴化，其反应为



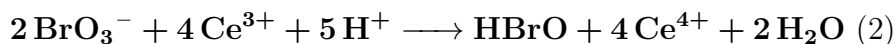
总反应为上述 4 个反应的总和



2. 当 Br^- 浓度较低时， Ce^{3+} 通过下列反应被氧化。

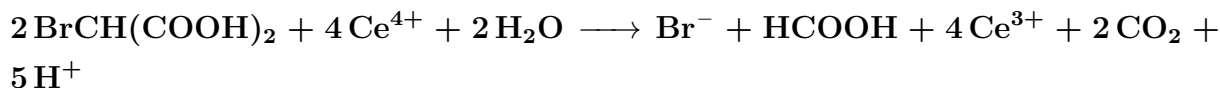


其中反应 (b) 是速率控制步骤，上述反应总反应为



该反应是振荡反应得以发生必需的自催化反应。自催化反应是振荡反应不可缺少的步骤，否则振荡不能发生。

最后， Br^- 通过下面反应再生



** 上述两反应的总反应为 $\text{BrCH}(\text{COOH})_2 + 4 \text{Ce}^{4+} + \text{HBrO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{Br}^- + 4 \text{Ce}^{3+} + 3 \text{CO}_2 + 6 \text{H}^+$ (3)

将反应 (1)(2)(3) 相加可组成反应体系的振荡周期，即可得到著名的化学振荡反应。过程中反应 (3) 较为重要，反应 (3) 使 Br^- 和 Ce^{3+} 得以再生，是反应可以重复进行，形成周期性的振荡。同时， Br^- 为控制离子，其浓度大于某临界浓度时发生反应 (1)，小雨临界浓度时发生反应 (2)。

2.1.3 实验方法

本实验采用电化学方法观察化学振荡现象。

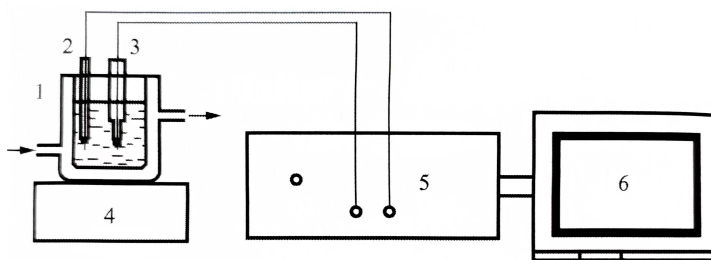


图 2.9.1 化学振荡反应测量装置示意图

1-通恒温水的反应器；2-铂电极；3-双液接饱和甘汞电极；
4-磁力搅拌器；5-BZ 振荡反应数据采集装置；6-计算机

以饱和甘汞电极（带盐桥）为参比电极，铂电极为导电电极，所构成的电池电动势

$$E = \varphi_{\frac{Ce^{4+}}{Ce^{3+}}} - \varphi_{\text{甘汞}} \quad (1)$$

通过测定不同温度下溶液中 $\varphi_{\frac{Ce^{4+}}{Ce^{3+}}}$ 浓度比随时间的变化而产生的电势变化曲线。

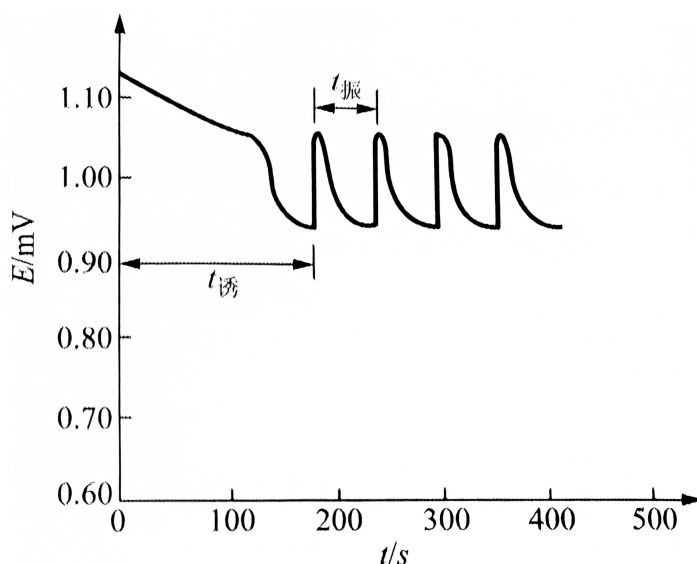


图 2.9.2 化学振荡反应电势-时间曲线

从曲线上可获得诱导期 $t_{\text{诱}}$ 和振荡周期 $t_{\text{振}}$ ，并根据关系式

$$\ln\left(\frac{1}{t}\right) = -\frac{E}{RT} + C \quad (2)$$

通过作图，由直线斜率分别求出诱导活化能和振荡活化能。本实验诱导期可由振荡曲线上读取，或者由反应测量软件自动给出，成为起波时间。振荡周期需要从曲线上读取。

2.2 甲酸氧化动力学

2.2.1 基本情况

宏观化学动力学将反应速率与宏观变量浓度、温度等联系起来，建立反应速率方程，方程包含速率常数、反应级数、活化能和指前因子等特征参数，动力学实验主要就是测定这些特征参数。本实验讨论甲酸氧化反应的动力学问题，一定条件下它是简单的一级反应。

2.2.2 反应解释

甲酸被溴氧化的反应的计量方程式如下： $\text{HCOOH} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{Br}^-$

对该反应来说，除反应物外 Br^- 和 H^+ 对反应速率也有影响。具体实验中，当使 Br^- 和 H^+ 过量，保持其浓度在反应中近似不变时，反应方程变为

$$-\frac{d[\text{Br}^-]}{dt} = k[\text{HCOOH}]^m[\text{Br}]^n \quad (3)$$

又若 HCOOH 初始浓度远高于 Br_2 浓度，反应速率方程变为

$$-\frac{d[\text{Br}^-]}{dt} = k'[\text{Br}]^n \quad (4)$$

式中 $k' = k[\text{HCOOH}]^m$

因此，只要实验测得 $[\text{Br}_2]$ 随时间 t 变化的函数关系，即可确定反应级数 n 和速率系数。在同一温度下，改变 HCOOH 浓度，则可通过联立两个方程求得反应级数 m 和速率系数 k 。

2.2.3 实验方法

本实验采用电动势法跟踪 $[\text{Br}_2]$ 随时间的变化，以饱和甘汞电极与置于 Br_2 和 Br^- 溶液中的铂电极组成电池，该电池电动势为

$$E = \varphi_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}^-]} - \varphi_{\text{甘汞}} \quad (5)$$

若 Br^- 很大，在反应过程中 Br^- 浓度可认为保持不变，上式可写成

$$E = \frac{RT}{2F} \ln [\text{Br}_2] + C \quad (6)$$

若甲酸氧化反应对 Br_2 为一级，则

$$-\frac{d[Br^-]}{dt} = k'[Br] \quad (7)$$

积分得

$$\ln[Br_2] = C - k't \quad (8)$$

代入 (6) 式得

$$E = C - \frac{RT}{2F}k't \quad (9)$$

因此，若甲酸氧化反应对 Br_2 为一级反应，则 E-t 图像为一直线，并可通过斜率求得反应动力学方程。上述电池的电动势约为 0.8V，而反应过程电动势的变化仅有 30mV 左右。当用自动记录仪或电子管伏特计测量电势变化时，为了提高测量精度而采用图 1 的接线法。图中用蓄电池或用电池串接 1k 欧姆绕线电位器，于其中分出一恒定电压与电池同极连接，使电池电势对消一部分。调整电位器，使对消后剩下约 20 30 毫伏，因而可使测量电势变化的精度大大提高。

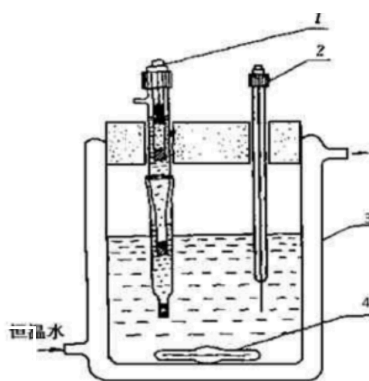


图 b 甲酸氧化反应装置示意图

1. 甘汞电极；2. 铂电极；3. 夹套反应器；4. 电磁搅拌棒

图 1: 甲酸氧化动力学装置示意图

3 实验试剂与仪器

3.1 BZ 振荡反应

3.1.1 实验仪器

- BZ 振荡反应数据采集装置 1 套

- 计算机 1 台，超级恒温槽 1 台，带恒温夹套 100mL 反应器 1 只
- 双液接饱和甘汞电极 1 支，光亮铂电极 1 支
- 10mL 移液管 4 支

3.1.2 实验试剂

- $0.4\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 丙二酸溶液 (A.R.)
- $0.2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 溴酸钾溶液 (G.R.)
- $0.004\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸铈铵溶液 (A.R.)
- $3\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸溶液 (A.R.)
- $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸溶液 (A.R.)

3.2 甲酸氧化动力学

3.2.1 实验仪器

- SunyLAB2000 无纸记录仪
- 超级恒温槽，分压接线闸
- 饱和甘汞电极，反应池
- 移液管 5mL4 支，10mL1 支，25mL 一支

3.2.2 实验试剂

- $0.0075\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 溴水
- $2.00\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $4.00\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 甲酸
- $2.00\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 盐酸
- $1.00\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KBr 溶液

4 实验步骤

4.1 BZ 振荡反应实验步骤

1. 按图 2.9.1 联好仪器，打开超级恒温槽设置温度为 25°C 。启动计算机，进入“BZ 振荡反应数据采集系统”界面，点击“继续”，进入“参数设置”，设置纵坐标零点为 600mV，极值为 1500mV，横坐标极值为 800s，“画图起始点设定”选择为实验开始画图。设置完成后点击“确定”，完成实验数据采集设置。
2. 在恒温反应器中加入丙二酸溶液、溴酸钾溶液和硫酸溶液各 10mL，恒温 5min 后加入同温度下恒温的硫酸铈铵溶液 10mL，同时点击开始实验按钮，仪器开始计时，系统同时自动开始在绘图区中描绘 BZ 振荡波形，即电势-时间曲线。实验过程中观察溶液的颜色变化与电势-时间曲线的关系。记录电脑显示的诱导时间，通过记录振荡过程两个峰值电势的时间计算振荡周期。
3. 设置反应温度为 30°C , 35°C , 40°C , 45°C 重复实验。每次实验尽量保持磁力搅拌转速一致。另外，当对波形形状不满意时，可以用“参数设置”中的各项功能对绘图区坐标进行调节。
4. 在最后一组温度 45°C 的实验过程中，当观察到振荡周期多于 3 个后，可通过反应容器上的小孔，滴加 KCl 于反应体系中，同时观察计算机屏幕上电势-时间曲线的变化情况。

4.2 甲酸氧化动力学实验步骤

1. 开启恒温槽，调至 30°C 恒温，并开启循环按钮，使恒温水在反应池夹套中循环。
2. 用移液管向反应池中分别加入 75ml 去离子水，10ml KBr，5ml 溴试剂，再加入 5ml 盐酸。
3. 装好电极和搅拌棒，并检查好测量线路，开动搅拌器，使溶液在反应池内恒温，打开记录仪，当电势曲线不随时间变化时，取 $5\text{ml } 2.00\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 甲酸溶液注入反应池，开始记录。记录仪上应绘出一条 E-t 曲线。
4. 换 $4.00\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 甲酸溶液，保持温度及其余组分浓度不变，重复上述步骤再测定一条 E-t 曲线。
5. 以 $2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 甲酸，测定 40°C 下 E-t 曲线。
6. 实验结束后取下电极，用去离子水冲洗反应池与电极。

5 数据记录

表 1: BZ 振荡反应数据记录

实验温度 $t/^{\circ}\text{C}$	$1/T(1/\text{K})$	$t_{\text{诱}}/\text{s}$	$\ln(1/t_{\text{诱}})$	$t_{\text{振}}/\text{s}$	$\ln(1/t_{\text{振}})$
25					
30					
35					
40					
45					

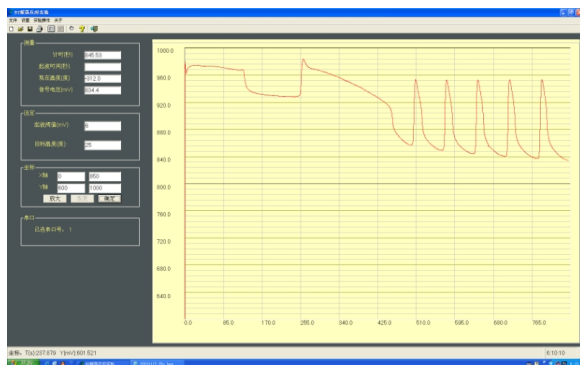
表 2: 甲酸氧化动力学数据记录

实验温度 $t/^{\circ}\text{C}$	$[\text{HCOOH}]/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	斜率	$k' \times 10^3$	$k \times 10^4$
30				
30				
40				

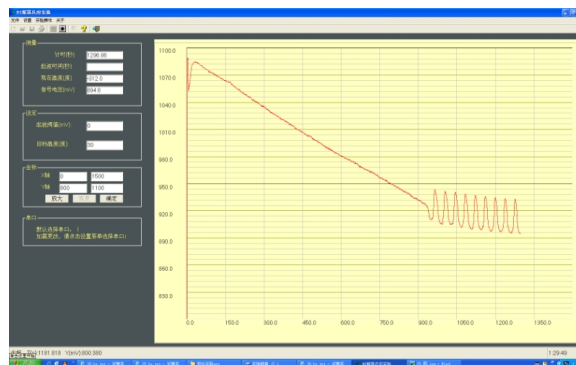
6 原始数据

6.1 BZ 振荡反应

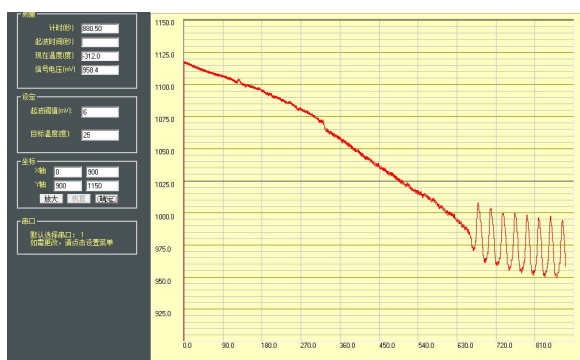
6.1.1 不同温度下的 BZ 振荡波形



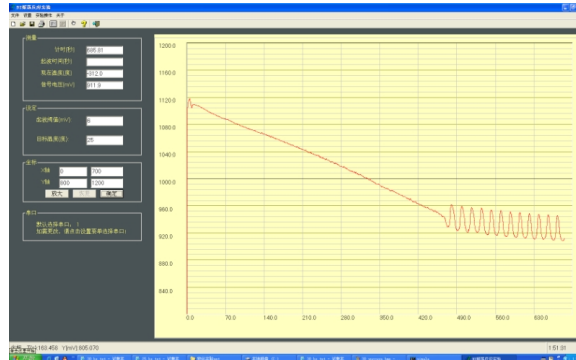
(a) 25°C 的 BZ 振荡波形



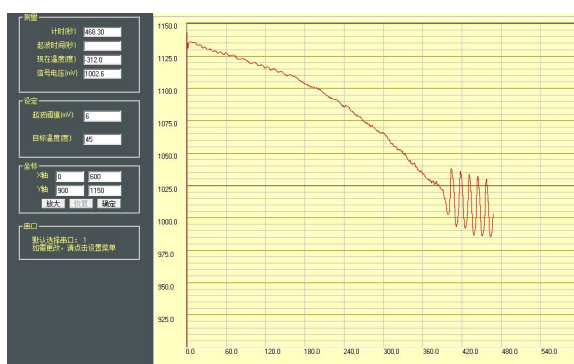
(b) 30°C 的 BZ 振荡波形



(c) 35°C 的 BZ 振荡波形



(d) 40°C 的 BZ 振荡波形



(e) 45°C 的 BZ 振荡波形

6.1.2 BZ 振荡反应数据汇总

表 3: BZ 振荡反应数据记录

实验温度 $t/^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{振}}/\text{s}$	$t_{\text{诱}}/\text{s}$	$1/T(1/\text{K})$	$\ln(1/t_{\text{诱}})$	$\ln(1/t_{\text{振}})$
25	781.97	61.14	3.354×10^{-3}	-6.666	-4.113
30	904.14	36.02	3.298×10^{-3}	-6.807	-3.584
35	664.74	28.26	3.245×10^{-3}	-6.499	-3.341
40	476.62	16.68	3.193×10^{-3}	-6.167	-2.814
45	398.56	13.23	3.143×10^{-3}	-5.988	-2.582

6.2 甲酸氧化动力学

6.2.1 甲酸氧化动力学实验数据汇总 (数据来源于其他小组)

具体内容见数据分析部分

7 数据分析

7.1 BZ 振荡反应

7.1.1 做出 $\ln \frac{1}{t_{\text{诱导}}} - \frac{1}{T}$ 图像

对于拟合图像，观察到 30°C 时数据点异常偏低，该温度下的 $\ln(1/t_{\text{诱导}})$ 值异常偏小，偏离拟合曲线程度较大。与此同时，拟合结果方差 R 平方 = 0.8255，线性并不明确，拟合结果准确性具有明显不足，故选择舍去 30°C 数据点后重新进行拟合操作，得到如下结果：

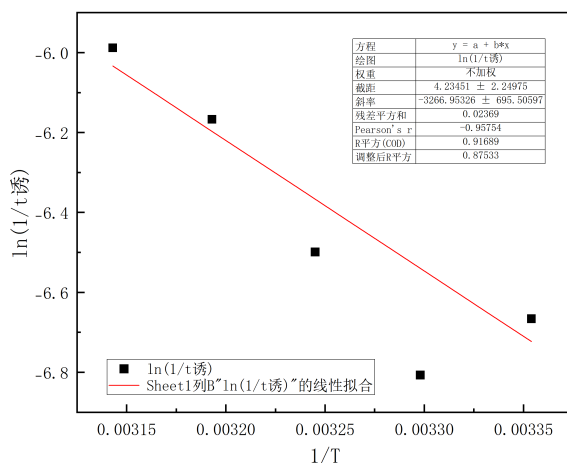


图 2: $\ln \frac{1}{t_{\text{诱导}}} - \frac{1}{T}$ 图像

根据关系式

$$\ln\left(\frac{1}{t}\right) = -\frac{E}{RT} + C \quad (10)$$

可知 BZ 振荡反应表观诱导活化能

$$k = -\frac{E}{R}$$

$$E_{\text{诱导}} = -kR = 3266.95 \times 8.3145 = 27.163 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7.1.2 做出 $\ln \frac{1}{t_{\text{振荡}}} - \frac{1}{T}$ 图像

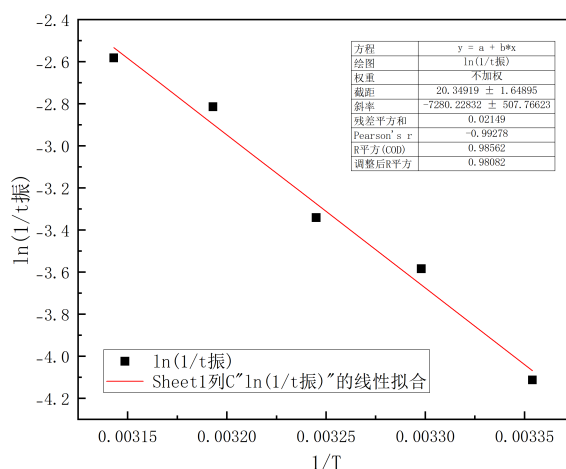


图 3: $\ln \frac{1}{t_{\text{振荡}}} - \frac{1}{T}$ 图像

拟合结构 R 平方为 0.9856，线性关系可以接受。根据关系式

$$\ln\left(\frac{1}{t}\right) = -\frac{E}{RT} + C \quad (11)$$

可知 BZ 振荡反应振荡活化能

$$k = -\frac{E}{R}$$

$$E_{\text{振荡}} = -kR = 7280.22 \times 8.3145 = 60.530 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7.2 甲酸氧化动力学

对五组测定的电动势 E 分别对 t 作图，并进行线性拟合，结果如图所示。每组的 R^2 均达到了 0.99，线性非常好。由于当反应对溴是一级反应时，即 $v = k'[\text{Br}_2]$ 可推导出

$$E = \text{Const} - \left(\frac{RT}{2F}\right)k't$$

由于 E-t 图确实是直线，可反推出该反应对溴是一级反应，故 n=1 成立。

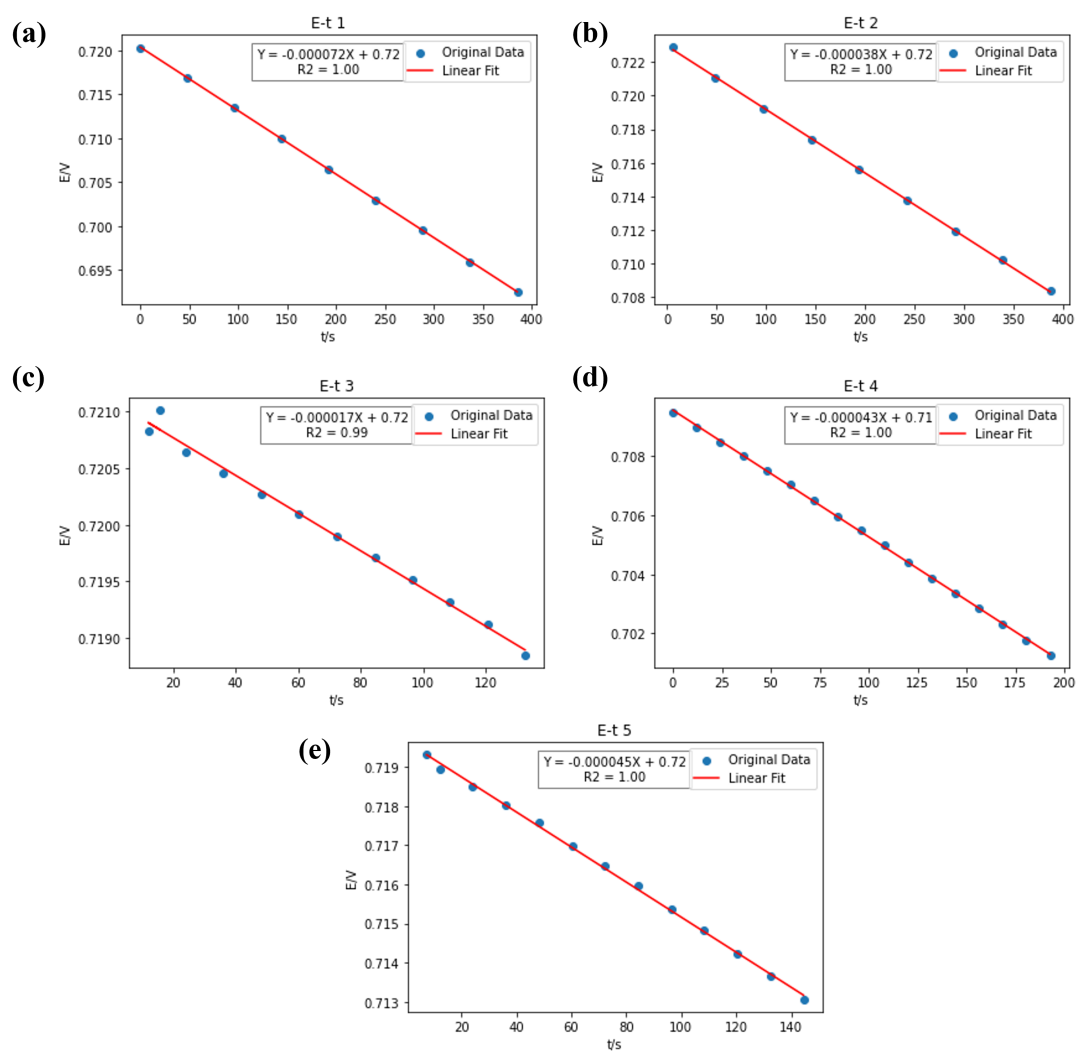


图 4: 甲酸氧化反应电势-时间曲线

根据公式

$$k' = -\left(\frac{2F}{RT}\right)\left(\frac{dE}{dt}\right)$$

可求得不同组别的反应速率常数 k' ，结算结果如表4所示，由于反应是复杂反应， k 的单位暂时无法确定。

表 4: k' 计算

组别	斜率	温度/K	k'
1	-0.000072	298	0.00561
2	-0.000038	298	0.00296
3	-0.000017	298	0.00132
4	-0.000043	298	0.00335
5	-0.000045	303	0.00345

根据公式

$$\frac{k'_1}{k'_2} = \frac{k[HC\dot{O}O\dot{H}]_1^m[H^+]^a[Br^-]^b}{k[HC\dot{O}O\dot{H}]_2^m[H^+]^a[Br^-]^b} = \frac{[HC\dot{O}O\dot{H}]_1^m}{[HC\dot{O}O\dot{H}]_2^m}$$

可推出

$$m = \frac{\ln k'_1 - \ln k'_2}{\ln[HC\dot{O}O\dot{H}]_1 - \ln[HC\dot{O}O\dot{H}]_2}$$

同理有

$$a = \frac{\ln k'_2 - \ln k'_3}{\ln[H^+]_2 - \ln[H^+]_3}$$

$$b = \frac{\ln k'_2 - \ln k'_4}{\ln[Br^-]_2 - \ln[Br^-]_4}$$

根据表??中的配比，可计算出

$$[HC\dot{O}O\dot{H}]_1 = 1.14mol/L \quad [HC\dot{O}O\dot{H}]_2 = 0.57mol/L$$

$$[H^+]_2 = 0.29mol/L \quad [H^+]_3 = 0.57mol/L$$

$$[Br^-]_2 = 0.57mol/L \quad [Br^-]_4 = 1.14mol/L$$

代入反应级数的表达式可以算出

$$m = 0.92 \approx 1$$

$$a = -1.20 \approx -1$$

$$b = 0.19 \approx 0$$

由公式

$$k = \frac{k'}{[HC\dot{O}O\dot{H}]^m[H^+]^a[Br^-]^b}$$

代入第一组的 k' 及浓度数据，计算得到 298K 下反应速率常数

$$k_1 = 1.41 \times 10^{-3}$$

同理，代入第五组的数据，303K 下反应速率常数

$$k_2 = 1.73 \times 10^{-3}$$

所以 298K 下甲酸氧化反应的速率方程为

$$v = -\frac{d[Br_2]}{dt} = 1.41 \times 10^{-3}[HC\dot{O}O\dot{H}]^1[Br_2]^1[H^+]^{-1}[Br^-]^0$$

由阿伦尼乌斯方程

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

代入第二组和第五组的温度（298K，303K）和 k 可以得到反应的活化能

$$E_a = 31141J$$

8 结果分析与讨论

8.1 BZ 振荡反应

中国科学技术大学的陈婧（2020）对丙二酸-溴酸钾体系 B-Z 振荡反应进行了研究去，其计算得出

$$E_{\text{诱}} = 47.24 \text{ kJ}$$

$$E_{\text{振}} = 59.86 \text{ kJ}$$

比较自己的计算结果，得出相对误差分别为-42.49% 和 1.12%，后者误差相对较小，而本实验测定的诱导表观活化能具有较大偏差，明显较低。经过分析，我人为可能得原因有以下几点：

1. 实验中选取诱导期和振荡期终始点主要依赖人工判断峰值，这种判断可能存在一定误差。建议在读取振荡周期时多读取几个周期的振荡时间数值取平均值，同时取振荡曲线峰值作为读取点，以减小误差。
2. 反应装置为敞口，反应体系不是封闭体系，反应试剂可能会被空气中物质氧化，影响测定结果。若进一步改进反应装置，可以添加橡皮塞，有利于测定精度的提升。
3. 由于反应试剂被污染，前一个半小时无法得到反应的振荡，最后不同温度下的数据是不同小组共享的，并非是由同一个测量装置测定，可能存在系统误差，改进建议是尽可能使用同一个测量装置进行实验以减小系统误差。

这次实验中最初一个半小时，没有一个小组得到振荡的波形，最后由我们小组通过控制变量的方式，发现了是实验试剂硫酸铈铵被污染，由于 BZ 振荡反应是一个十分灵敏的反应，一定要保证所有的实际正确配制、没有被污染。这次实验中得到的反思是：使用移液管取溶液时，不同溶液需要不同的移液管，一定要在移液管上做好标签以防实验试剂污染；同时，取试剂时，要将试剂倾倒至烧杯中再使用移液管，这样可以避免容器中所有的试剂都被污染。

8.2 甲酸氧化动力学

查阅资料可知甲酸氧化反应活化能的文献值为 63580J，因此相对误差

$$w = \frac{31141 - 63580}{63580} \times 100\% = -51\%$$

活化能的误差较大，但由于本组数据是共享，因此操作人究竟做了什么导致误差已不得而知，以下仅对实验中可能造成误差的操作及数据计算过程进行评析。

由于前四组数据用于计算反应级数，结果均接近某个整数，可以认为结果相对准确，因此进行了近似（但不排除反应级数非整数的情况）。用近似为整数后的反应级数和原来计算出的浓度以及 k' 值计算，本身就会造成一定误差的累积，但不只是这些累积造成-51%的误差。

经过分析发现，第五组数据未用来计算前面的反应级数，而第五组是从 298K 升温到 303K，再重复第二组的配比进行实验。根据之前实验的教训（丙酮碘化反应，升温操作出现失误导致活化能计算直接变成负的），升温后如果不再恒温一段时间，很可能反应体系内的温度还未到达 303K，造成 k_2 偏小。假设体系只升到 300.5K，那么计算得出的活化能为 60910J，我们认为这可能是造成误差的核心原因。

不过五组反应的 E-t 图的线性均非常好，可以认为大部分操作都较为规范，在个别操作细节上还可以改进，实验总体成功。

9 思考题

1. 影响诱导期的主要因素有哪些？

- (a) 反应温度：温度对化学反应的速率有影响，温度越高，诱导期越短，从实验数据也可以印证这一点。
- (b) 反应物的浓度：反应物的浓度也会影响反应的速率，从而影响诱导期。
- (c) 反应体系中其他成分：如果在反应初期就加入一定量的溴丙二酸，诱导期会缩短。相反的，如果提高体系中铈的浓度，诱导期则会延长

2. 实验过程中为什么要尽量保持磁力搅拌的转速相等？在 BZ 反应中，磁力搅拌器的转速影响了反应物的混合程度。如果转速过慢，反应物混合不均匀，可能会影响反应的进行。保持转速相等可以使振荡反应保持一个相对稳定的状态，否则可能会导致每个振荡周期长度及峰值不同，甚至出现异常点。

3. 如果在振荡开始后加入 KCl 溶液，会发生什么现象，为什么？振荡反应会停止。氯离子会与反应的中间体（HBrO 或 HBrO₂）反应，干扰了振荡行为。