

B-Z 振荡反应

曹嘉祺 PB18030874 化学与材料科学学院有机化学系¹

July 3, 2021

¹中国安徽合肥中国科学技术大学 Email: mkq@mail.ustc.edu.cn

Contents

I	前言	1
1	B-Z 反应	2
2	俄勒冈振子	3
3	碘钟反应	5
3.1	过氧化氢型碘钟	5
3.2	碘酸盐型碘钟	5
3.3	过硫酸盐型碘钟	6
4	实验原理	7
4.1	元反应	7
II	实验部分	9
5	实验仪器与试剂	10
5.1	仪器	10
5.2	试剂	11
6	实验步骤	12
6.1	改变加入顺序	12
6.2	改变温度	12
6.3	改变浓度	12
6.4	探究碘钟与 BZ 体系中不同还原剂的反应性能	12
7	实验数据及数据处理 (见附件)	14
8	实验结果	15
8.1	30°C 改变加入顺序	15

8.2	在不同温度下按照 (水-硫酸-溴酸钾-硫酸铈铵-丙二酸) 加入	16
8.3	改变浓度	17
8.4	改变体系	26
III 参考文献		27
IV 附录: 数据处理过程		29
9	原始数据	30
9.1	30°C 改变加入顺序	30
9.2	在不同温度下按照 (水-硫酸-溴酸钾-硫酸铈铵-丙二酸) 加入	33
9.3	改变浓度	38
9.4	改变体系	71

Abstract

本文简要介绍了 B-Z 振荡反应, 以经典的 B-Z 振荡体系 BrO_3^- 、 $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ 、 Ce^{4+} 及 H_2SO_4 体系为研究对象, 通过改变试剂加入顺序、温度、浓度、催化剂、还原剂、氧化剂及加入干扰离子等方法来深入的研究这一反应体系的特征、影响因素和反应机理。分析实验结果, 结合同组同学实验结果及参考文献结论, 文章对该体系进行了进一步的探究。

• 关键词: BZ 振荡 诱导时间 振荡周期 反应机理

Abstract

This passage gives a brief introduction to the BZ reaction and discusses the crucial characterizations of this kind of chemical reactions. In the experiment, we study the classic system of BrO_3^- 、 $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ 、 Ce^{4+} and H_2SO_4 . By changing the sequence of adding reactors, temperatures, concentrations, catalysts, reducers, oxidants and adding interfering ions, we explore the characters, influencing factors and mechanism of the system. With group workers' experimental results together with the conclusions of referring documents, we get a closer look to the chemical vibration reaction.

- key words: BZ reaction, Oscillation period, inducing time, reaction mechanism

Part I

前言

Chapter 1

B-Z 反应

大量的实验研究表明,当化学反应体系远离平衡时,由于反应体系中的各种非平衡线性过程的作用表现出极其丰富的动态行为。例如,化学振荡、空间有序结构、化学波,化学反应系统通常被称为各种时空有序结构的非线性化学现象,被称为非线性化学。非线性化学作为一门新兴的交叉学科正在形成,它已经成为化学发展中的一个新领域该生长点具有广阔的应用前景。

最著名的化学振荡反应是 1959 年首先由别诺索夫观察发现,随后柴波廷斯基继续了该反应的研究。他们报道了以金属铈离子作催化剂时,柠檬酸被 HBrO_3 氧化可发生化学振荡现象,后来又发现了一批溴酸盐的类似反应,人们把这类反应称为 B-Z 振荡反应。

此后,柴伯丁斯基继续并改进了诺索夫的实验工作,发现了丙二酸与溴酸盐的氧化反应它也可以表现出化学振荡。催化剂用菲咯啉铁离子代替铈离子,使反应更容易观察。例如邻菲罗啉铁离子氧化态为蓝色,还原态为红色。当 BZ 催化剂的氧化态和还原态交替循环时,溶液的颜色相应地交替变化,振荡周期不仅与无机酸、有机底物、催化剂和溴离子的浓度密切相关,还与温度密切相关。通过改变反应条件,振荡周期可以从几秒钟改变到几分钟。

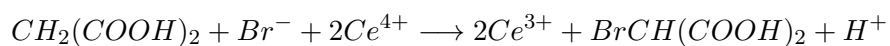
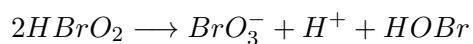
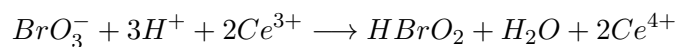
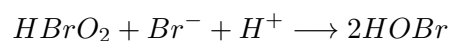
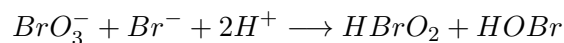
振荡体系是远离平衡态的体系。该体系对反应条件极其敏感。通常影响 BZ 反应的因素有各反应物的浓度,催化剂的浓度,温度,光照条件和氧气的影响等。根据各振荡反应特点,可用下列几种方法进行研究 BZ 反应体系:分光光度法、电势测定法、电导测定法、离子选择性电极法、微量量热法等^[1]。

目前已经发现,化学振荡不仅广泛存在于许多化学系统中,而且也广泛存在于生化系统中。这一现象引起了化学家、物理学、生物学等学科的极大兴趣。

Chapter 2

俄勒冈振子

R.M.Noyes 和 R.J.Fields 在 1974 年提出一个五步的简化机理，称为俄勒冈振子 (Oregonator), 该机理表示如下:



俄勒冈振子的数学模拟由如下常微分方程组表示:

$$f_1 := e \cdot \frac{\partial x}{\partial t} = x(t) + y(t) - q \cdot x(t)^2 - x(t) \cdot y(t)$$

$$f_2 := \frac{\partial y}{\partial t} = -y(t) + 2h \cdot z(t) - x(t) \cdot y(t)$$

$$f_3 := p \cdot \frac{\partial z}{\partial t} = x(t) - z(t)$$

- x 代表 $HBrO_2$ 的浓度

- y 代表 Br^- 的浓度
- z 代表 Ce^{4+} 的浓度

俄勒冈振子方程可用龙格 - 库塔法取得数值解。

Chapter 3

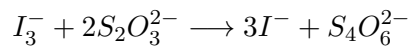
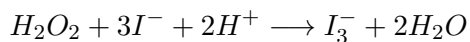
碘钟反应

碘钟反应 (Iodine clock reaction) 是一种经典的秒表反应实验, 其体现了化学动力学的原理。它于 1886 年被瑞士化学家汉斯·兰德伊特发现。在碘钟反应中, 两种 (或三种) 无色的液体被混合在一起, 并在几秒钟后变成蓝色。此反应可以通过多种不同的途径实现。

常见的碘钟反应类型有:

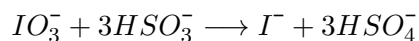
3.1 过氧化氢型碘钟

向硫酸酸化的过氧化氢溶液中加入碘酸钾、硫代硫酸钠和淀粉的混合溶液。此时在体系中存在两个主要反应, 离子方程式为:

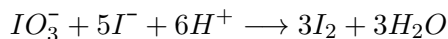


3.2 碘酸盐型碘钟

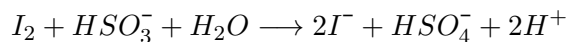
向用硫酸酸化的碘酸盐中加入亚硫酸氢钠 (或先以较安定的焦亚硫酸钠溶于水生成亚硫酸氢钠) 以及少量淀粉溶液, 此时体系中出现如下反应



然后过量的碘酸根离子与碘离子发生归中反应:

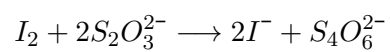
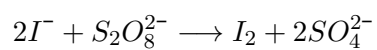


接着亚硫酸氢钠将生成的碘还原:



3.3 过硫酸盐型碘钟

通过过硫酸钾、过硫酸钠或过硫酸铵将碘离子氧化成碘单质。加入硫代硫酸钠可以将碘单质还原回碘离子。离子方程式如下：



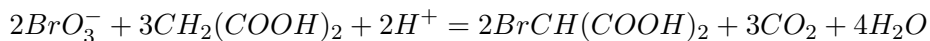
Chapter 4

实验原理

通过查阅资料, 对于 B-Z 振荡反应, 人们比较认可的 FKN 机理, 具体内容如下:

先通过典型的例子来了解 B-Z 振荡反应的原理。将含有溴酸钾、丙二酸的溶液与溶于硫酸的硝酸铈 (铵) 溶液混合, 用仪器可以记录到反应中溴离子浓度 $[\text{Br}^-]$ 和铈离子浓度比 $[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]$ 随时间作周期性的变化曲线。由于 Ce^{4+} 呈黄色而 Ce^{3+} 无色, 反应中还可以观察到体系在黄色和无色之间作周期性的振荡。

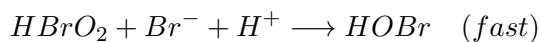
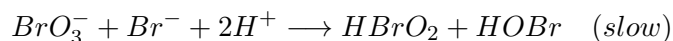
FKN 机理认为丙二酸在硫酸介质中及金属铈离子的催化作用下被溴酸氧化。在过量丙二酸存在时, 净反应过程为:



根据 FKN 机理, B-Z 振荡不少于 11 个元反应, 若抓住其中三个关键物质, HBrO_2 、 2Br^- 、 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, 则可以简化为用 6 个元反应来描述

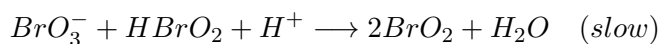
4.1 元反应

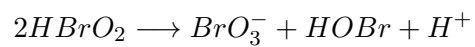
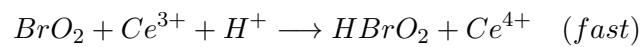
1. 过程 A 当 $[\text{Br}^-]$ 足够大时



(注: 此处 HOBr 一旦生成, 立即与丙二酸反应, 被消耗)

2. 过程 B 当 $[\text{Br}^-]$ 较小时, Ce^{3+} 按下式被氧化。





3. 过程 C 溴离子 Br^- 再生



过程 A、B、C 合起来组成反应系统中一个振荡周期^[2]

Part II

实验部分

Chapter 5

实验仪器与试剂

5.1 仪器

仪器	备注
N-2000 双通道色谱工作站	浙大智能信息工程研究所
HK-2A 超级恒温水浴	南京南大万和科技有限公司
85-2 型恒温磁力搅拌器	
电极	溴离子选择电极、铂电极
玻璃恒温夹套反应皿	
移液管	10mL 五支,20mL 一支
容量瓶、小烧杯、玻璃棒	配制溶液
KEEZO 超薄磁力搅拌器	
磁子	
吸磁器	
镊子	

5.2 试剂

试剂	备注
硫酸铈铵	$4 \times 10^{-3} \text{M}$
硫酸	3M
丙二酸	0.45M
溴酸钾	0.2M
蒸馏水	
30% 过氧化氢溶液	
丙二酸	104.06
硫酸锰	223.07(四水) 151.00 (无水)
可溶性淀粉	
碘酸钾	214.00
1M 硫酸	
乙酰乙酸乙酯	130.14 密度 1.021 g/cm^3
苯乙酸	136.15
甘氨酸	75.07

Chapter 6

实验步骤

6.1 改变加入顺序

调节恒温槽恒定在 30°C, 通恒温水于玻璃恒温夹套反应皿中, 将丙二酸 10ml、硫酸 10ml、溴酸钾 10ml、硫酸铈铵 10ml、蒸馏水 10mL 五种中的四种物质先移入, 开动搅拌器, 恒温 10 分钟。将剩下的一种迅速加入反应皿中, 加到一半时开始采集数据。观察是否振荡, 测出振荡周期和诱导时间。

6.2 改变温度

将各反应物用量固定, 调节恒温槽温度, 分别在 30.00°C, 35.00°C, 40.00°C, 45.00°C, 下做实验, 测定温度对反应的影响。

6.3 改变浓度

将恒温槽温度恒定在 35°C, 改变硫酸的加入量分别为 3mL, 6mL, 9mL, 12mL, 15mL, 18mL, 加入相对应量的蒸馏水以保持溶液总体积为 50mL。本组其他几位同学分别改变硫酸铈铵、丙二酸、溴酸钾的加入量, 测定方法相同。

6.4 探究碘钟与 BZ 体系中不同还原剂的反应性能

1. 溶液配置

- 甲溶液: 量取 97mL 29% 的过氧化氢溶液, 转移入 250mL 容量瓶里, 用蒸馏水稀释到刻度, 得 3.6mol/L 过氧化氢溶液。

- 乙溶液: 分别称取 3.9g 丙二酸和 0.76g 硫酸锰 (无水,4 水 1.12g), 分别溶于适量水中。另称取 0.075g 可溶性淀粉, 溶于 50mL 左右沸水中。把三者转移入 250mL 容量瓶里, 稀释到刻度, 得到含 0.15mol/L 丙二酸、0.02mol/L 硫酸锰、和 0.03% 淀粉的混合溶液。
- 丙溶液: 称取 10.75g 碘酸钾溶于适量热水中, 再加入 40mL 1mol/L 硫酸溶液酸化。转移入 250mL 容量瓶里, 稀释到刻度, 得到 0.2mol/L 碘酸钾和 0.08mol/L 硫酸的混合溶液。

(a) 备选方案

- 甲溶液 (100ml 容量瓶)
 - 39ml 30% 过氧化氢
- 乙溶液 (50ml 容量瓶)
 - 0.78g 丙二酸/0.96ml 乙酰乙酸乙酯/巴豆酸/0.562g 甘氨酸
 - 0.15g 硫酸锰 (无水)/0.22g 硫酸锰 (四水)
- 丙溶液 (100ml 容量瓶)
 - 4.30g 碘酸钾
 - 16ml 1M 硫酸

2. 实际测量

- 启动电化学工作站
- 设置水浴温度为 35°C, 恒温 10min
- 将甲乙丙溶液各 15mL 加入反应器, 其中乙溶液最后加入
- 在乙溶液加入 50% 时开始测量数据
- 更换乙溶液重复实验
- 更换到原体系加入上述还原剂重复实验

Chapter 7

实验数据及数据处理 (见附件)

Chapter 8

实验结果

8.1 30°C 改变加入顺序

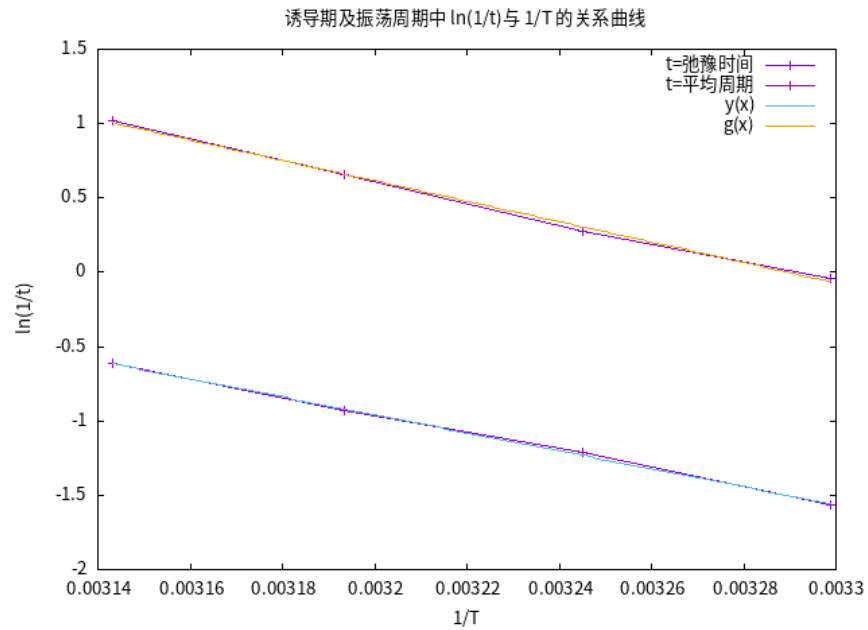
最后加入的物质	诱导时间 (min)	周期 (min)
溴酸钾	4.35	1.03
硫酸铈铵	4.39	0.95
丙二酸	4.79	1.04

1. 从以上结果可以看出，无论最后加入什么物质，系统最终都能顺利开始振动，但诱导时间和振荡周期略有不同，但差别不是很大。
2. 在实验现象上，发现电压升高时，体系变成黄色，电压降低时，变为无色透明，而且，在一个周期内，溶液只有很短的几秒是黄色，其余都是无色透明。
3. 在与组员的数据进行比较后，我们发现他们的数据存在差异，在诱导时间和周期长度的顺序上也存在差异。这是由于不同实验者的操作习惯不同，仪器差异造成的。因此，实验中最好使用固定的仪器。
4. 同时这种差别也说明实际上虽然加入顺序对振荡有影响，但加入顺序并没有明显的优劣差别，只是需要在实验过程中固定一种加入顺序以消除其影响。

8.2 在不同温度下按照 (水-硫酸-溴酸钾-硫酸铈铵-丙二酸) 加入

温度 (°C)	弛豫时间 (min)	平均周期 (min)
30	4.79	1.04
35	3.35	0.76
40	2.54	0.52
45	1.85	0.36

作图如下:



拟合结果如下

弛豫时间

Final set of parameters		Asymptotic Standard Error	
=====		=====	
k	= -6045.02	+/- 176.2	(2.915%)
b	= 18.3848	+/- 0.5675	(3.087%)

correlation matrix of the fit parameters:

#	k	b
---	---	---

```

k          1.000
b          -1.000  1.000

```

平均周期

Final set of parameters	Asymptotic Standard Error
=====	=====
l = -6868.32	+/- 261.3 (3.804%)
n = 22.5944	+/- 0.8415 (3.724%)

correlation matrix of the fit parameters:

```

l      n
l      1.000
n      -1.000  1.000

```

$$\ln\left(\frac{1}{t_1}\right) = -6045.02\left(\frac{1}{T}\right) + 18.38$$

故而诱导期的表观活化能为:

$$E_{a,in} = -(-6045.02) * 8.314 = 50.258 kJ/mol$$

$$\ln\left(\frac{1}{t_2}\right) = -6868.32\left(\frac{1}{T}\right) + 22.59$$

在振荡周期中的表观活化能为:

$$E_{a,p} = -(-6868.32) * 8.314 = 57.103 kJ/mol$$

- 从计算结果可知, 诱导期的活化能较低, 对温度的变化更敏感, 这点从图中二者斜率的差别可以得到证明。
- 需要注意的是, 由于天气炎热, 恒温槽的温度在设置为 30°C 时会略高于 30°C, 下边利用 30°C 进行的浓度实验中也有这样的问题

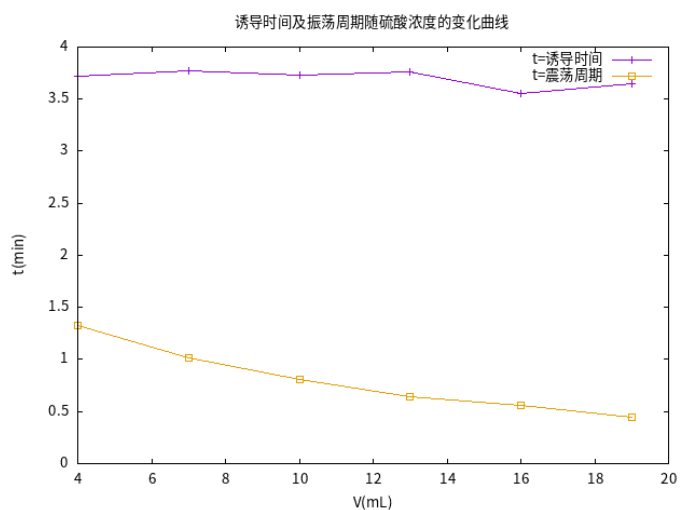
8.3 改变浓度

1. 硫酸

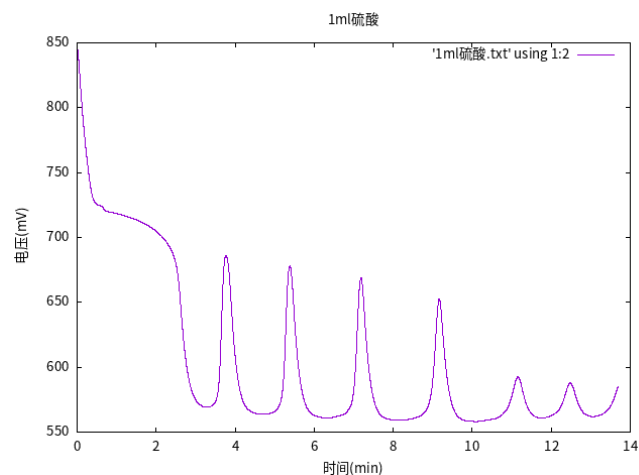
(a) 数据汇总 (-0.02,-0.68)

硫酸加入量 (mL)	诱导时间 (min)	震荡周期 (min)
4	3.72	1.33
7	3.77	1.02
10	3.73	0.81
13	3.76	0.64
16	3.55	0.56
19	3.65	0.45

i. 数据分析作图
作图如下：



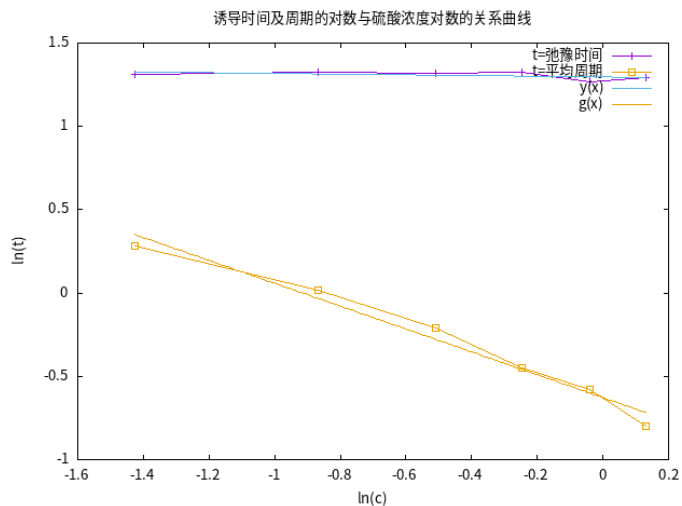
- A. 由上图可知, 随着硫酸浓度的增加, 诱导时间平稳而略有波动, 周期则有明显下降趋势。
- B. 在加入低浓度硫酸时 (如下图), 体系的周期增大的趋势很明显, 而且开始呈现非正常振荡, 到后来甚至很难振起来, 这表明硫酸量在稳定振荡体系有很大的作用。



- C. 尽管在 BZ 振荡模型中没有出现酸的影响的项, 但因为反应必须在外加酸的条件下进行, 其影响包含在动力学方程速率系数里, 有一个最小的振荡临界浓度, 有文献通过数学模拟和实验数据验证这样的结论。
- D. 采用固定反应温度和其他反应物浓度, 只改变一种反应物浓度, 测定 t_{in} 、 t_p 随反应物浓度的变化关系, 以其对数作图, 在一定浓度范围内可得直线, $\ln(t) = k \ln(c) + b$, 根据直线的斜率, 可求得振荡反应各参数与各反应物浓度之间的定量关系^[4]

ii. 对数曲线作图

诱导时间及周期的对数与硫酸浓度对数的关系曲线:



诱导时间的对数与硫酸浓度对数的关系:

$$\ln(t) = -0.02 \ln(c) + 1.30$$

周期的对数与硫酸浓度对数的关系:

$$\ln(t) = -0.68 \ln(c) - 0.63$$

- 由数据知: 诱导时间 t_{in} 与硫酸浓度的 -0.02 次方成正比
周期 t_p 与硫酸的 -0.68 次方成正比

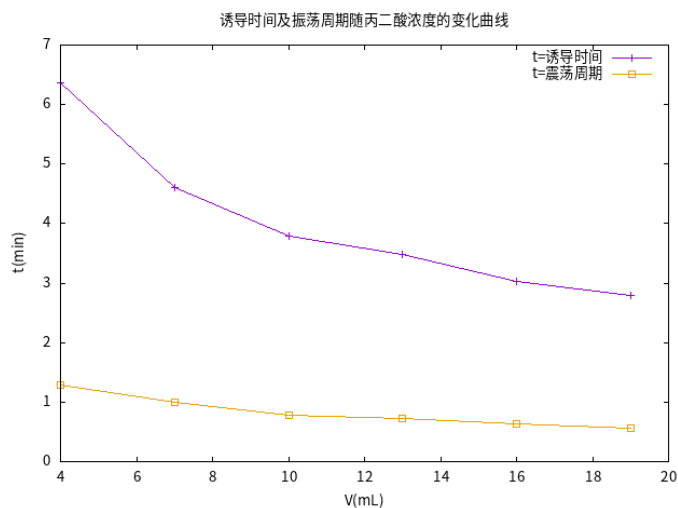
2. 丙二酸

(a) 数据汇总 (-0.52,-0.52)

丙二酸加入量 (mL)	诱导时间 (min)	震荡周期 (min)
4	6.36	1.28
7	4.61	0.99
10	3.79	0.78
13	3.48	0.72
16	3.03	0.63
19	2.80	0.56

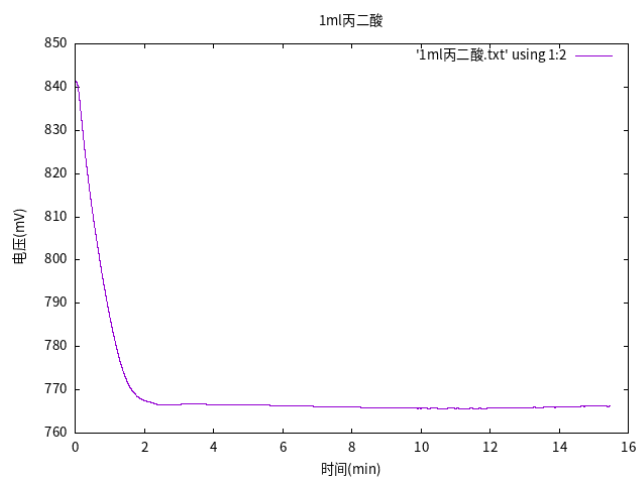
i. 数据分析作图

作图如下:



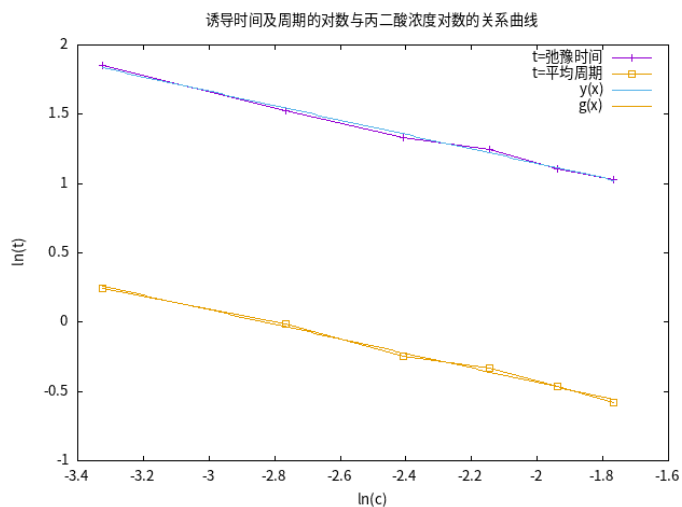
A. 由上图可知, 随着丙二酸浓度的增大, 诱导时间及振荡周期长度均呈下降趋势, 且对诱导时间的影响更大。

B. 从下图中可以看出, 当丙二酸浓度很低时, 浓度对诱导时间的影响非常大。出现这种现象的原因可能是在震荡体系中, 丙二酸是作为还原剂且需要过量的。有此现象猜测在诱导期主要是溴酸钾或某种中间物质与丙二酸的反应。



ii. 对数曲线作图

诱导时间及周期的对数与丙二酸浓度对数的关系曲线:



诱导时间的对数与丙二酸浓度对数的关系:

$$\ln(t) = -0.52 \ln(c) + 0.11$$

周期的对数与丙二酸浓度对数的关系:

$$\ln(t) = -0.52 \ln(c) - 1.49$$

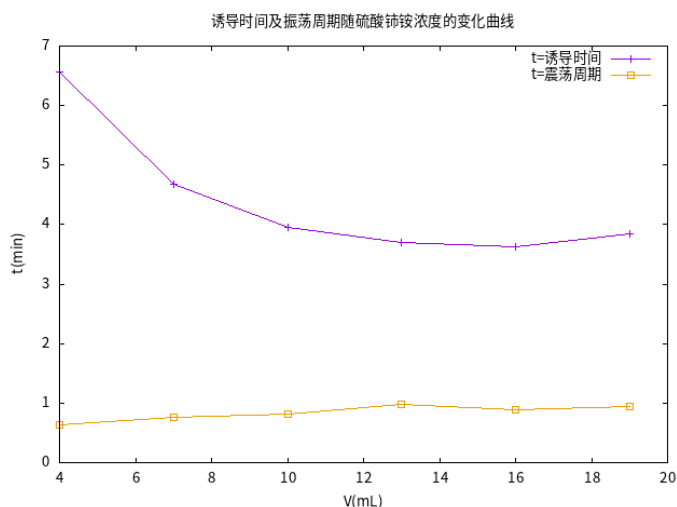
- 由数据知: 诱导时间 t_{in} 与丙二酸浓度的 -0.52 次方成正比
周期 t_p 与丙二酸的 -0.52 次方成正比

3. 硫酸铈铵

(a) 数据汇总 (-0.37,0.27)

硫酸铈铵加入量 (mL)	诱导时间 (min)	震荡周期 (min)
4	6.56	0.63
7	4.68	0.77
10	3.95	0.82
13	3.70	0.98
16	3.62	0.89
19	3.85	0.95

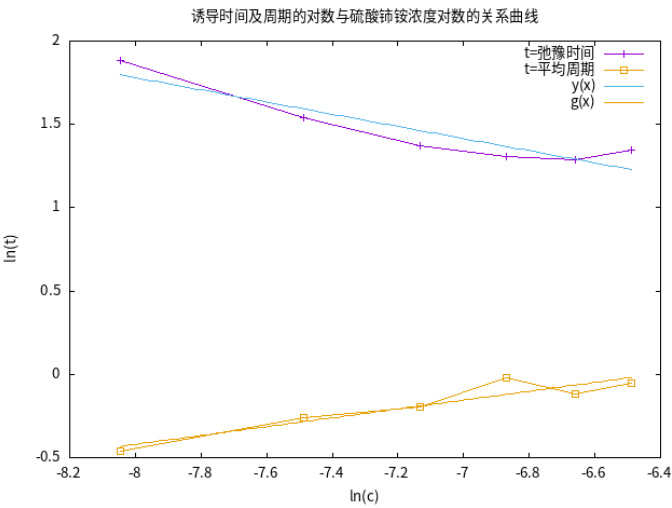
i. 数据分析作图 作图如下:



- 由上图可知, 诱导时间随着硫酸铈铵的加入量的增加呈现出下降趋势, 且在低浓度时, 浓度的增加对诱导时间影响很大。这可能是硫酸铈铵作为催化剂的特性造成的。低浓度时, 催化效率与浓度呈线性增加, 达到一定浓度时, 催化接近饱和, 故而催化剂量影响不大。
- 与之相对应的振荡周期则是先随浓度升高而略微升高, 后随浓度升高而略微降低, 可能是在振荡的一个周期内要消耗铈离子到某一个浓度后才可以完成一个周期, 铈的增加会使周期变长, 但另一方面, 考虑到铈在体系中的催化作

用, 其浓度升高又可以加快进程, 使周期变短, 两方面的因素向综合的结果。

ii. 对数曲线作图
诱导时间及周期的对数与硫酸铈铵浓度对数的关系曲线:



诱导时间的对数与硫酸铈铵浓度对数的关系:

$$\ln(t) = -0.37 \ln(c) - 1.14$$

周期的对数与硫酸铈铵浓度对数的关系:

$$\ln(t) = 0.27 \ln(c) + 1.70$$

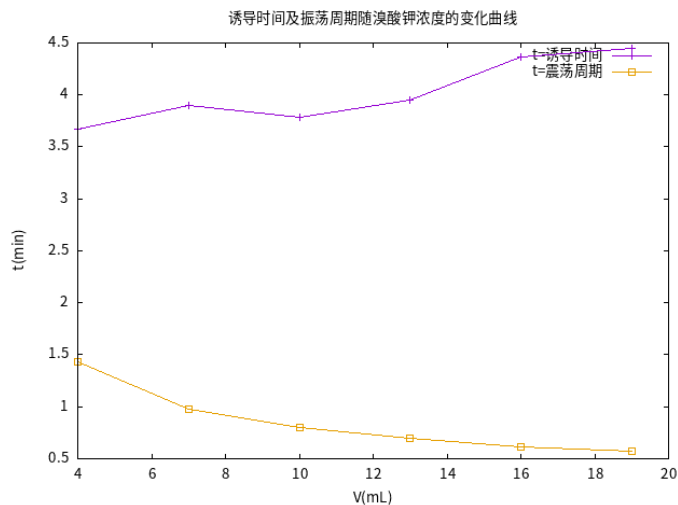
- 由数据知: 诱导时间 t_{in} 与硫酸铈铵浓度的 -0.37 次方成正比
比周期 t_p 与硫酸铈铵的 0.27 次方成正比

4. 溴酸钾

(a) 数据汇总 (0.12,0.59)

溴酸钾加入量 (mL)	诱导时间 (min)	震荡周期 (min)
4	3.67	1.43
7	3.90	0.98
10	3.78	0.80
13	3.95	0.70
16	4.37	0.61
19	4.45	0.57

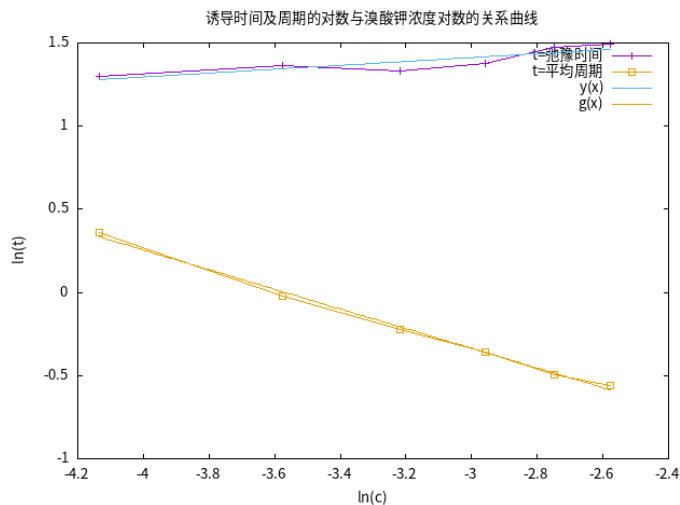
i. 数据分析作图
作图如下:



- A. 从上图可知, 随着溴酸钾浓度的增大, 振荡周期呈现较明显的减小趋势, 而诱导时间则呈现出波动上升的趋势。这可能是因为反应中溴酸钾是氧化剂, 随着其浓度增加, 反应迅速产生较多的 $[\text{Br}^-]$ 及中间物质 HBrO_2 , 并达到临界状态; $[\text{Br}^-]$ 又迅速通过另一反应而减少, 产生振荡。故可推知在振荡反应中, 溴酸钾为一关键物质。
- B. 从曲线也可看出, 随溴酸钾浓度增大, 诱导时间呈现波动上升的趋势, 且大约在溴酸钾为 10mL 时有一个极小值。这可能是因为溴酸钾浓度太低时, 反应较慢, 需要一个较长的过程来产生达到临界浓度的 $[\text{Br}^-]$; 当溴酸钾的浓度升高一些时, 可以很快产生较高浓度的 $[\text{Br}^-]$ 及中间物质 HBrO_2 , 但是在高浓度的溴酸钾存在下可能再生受到抑制, 故而诱导期也变长^[5]

ii. 对数曲线作图

诱导时间及周期的对数与溴酸钾浓度对数的关系曲线:



诱导时间的对数与溴酸钾浓度对数的关系:

$$\ln(t) = 0.12 \ln(c) + 1.76$$

周期的对数与溴酸钾浓度对数的关系:

$$\ln(t) = -0.59 \ln(c) - 2.11$$

- 由数据知: 诱导时间 t_{in} 与溴酸钾浓度的 0.12 次方成正比
周期 t_p 与溴酸钾的-0.59 次方成

5. 数据总结

(a) 由以上计算可粗略得出以下结论:

$$t_{in} = k[H_2SO_4]_0^{-0.02}[CH_2(COOH)_2]_0^{-0.52}[Ce^{4+}]_0^{-0.37}[BrO_3^-]_0^{0.12}$$

$$t_p = k[H_2SO_4]_0^{-0.68}[CH_2(COOH)_2]_0^{-0.52}[Ce^{4+}]_0^{0.27}[BrO_3^-]_0^{0.59}$$

(b) 仅根据以上数据, 可知

- 硫酸: 对周期影响较大
- 丙二酸: 对诱导时间及反应周期均有较大影响, 且时间都是随其浓度增大而减小
- 硫酸铈铵: 可以极大地缩短诱导期, 但会导致周期的延长
- 溴酸钾: 对周期影响较大, 但诱导时间影响不大

- (c) 在本实验中, 由于所得数据是由不同同学操作完成, 存在实验方法及操作上的差异; 实验是在不同仪器上完成, 仪器自身的稳定因素等会影响结果; 试验并没有经过重复, 所得的数据量也很少, 偶然误差因素较大。故而上式所得出的定量结果不具有太大的准确性, 但是却对于复杂体系的分析提供了一种很好的分析方法。
- (d) 对于体系中不同的物质, 由于它们在振荡体系中的作用不同, 难以用统一的规律来衡量, 这也反映了振荡机理的复杂性; 随着某些物质浓度的增加, 并不是一个统一的趋势, 而是一个先增加后减少的复杂规律, 这启示我们某些物质可能具有双重作用; 另一方面, 考虑到振荡周期的稳定性, 也可以发现浓度的影响。当浓度较小时, 很难振荡, 因此选择振荡体系的浓度非常重要。

8.4 改变体系

为了探究不同体系下相同还原剂的反应性能, 在 35°C 下分别利用碘钟体系和 BZ 体系, 利用丙二酸等作为还原剂进行反应

- 吸取了之前的经验, 我们将温度提升到了较易控制的 35°C

1. 数据总结

(a) 纵向对比

本节中我们考察了, 乙酰乙酸乙酯, 丙二酸, 甘氨酸, 巴豆酸 (还原性依次下降) 四种物质作为还原剂在 BZ 体系下的反应, 发现

- 乙酰乙酸乙酯存在震荡过密的问题, 丙二酸正常震荡, 后两者没有稳定的震荡

于是做出假设:

- 只有当还原剂和氧化剂强度接近时, 体系才会出现均一稳定的振荡图样, 当还原剂过强, 体系会出现稠密的震荡峰, 还原剂会被迅速消耗, 在之后逐渐衰竭, 还原剂过弱, 则会使体系失去震荡性

(b) 横向对比

我们分别在乙酰乙酸乙酯, 丙二酸等体系中对比了碘钟体系和 BZ 体系的区别, 发现无论是哪种还原剂, 碘钟体系的弛豫时间, 平均周期都比 BZ 要低, 这说明碘钟体系是一个活性要高于 BZ 体系的一个振荡反应, 但是考虑到本实验中所选用的碘钟体系浓度并不和 BZ 体系一一对应, 所以有必要控制浓度来进行两个体系间的进一步对比

Part III

参考文献

1. 《振荡体系研究进展》张洪林临沂师范学院学报第 26 卷第 6 期 2004 年 12 月
2. 董小梅等《B-Z 振荡反应》化学教育
3. Jimenez-Prieto R, Silva M, Perez-Bendito D. Analyte pulse perturbation technique: A tool for analytical determination in far-from-equilibrium dynamic systems [J]. Anal Chem, 1995, 67:729-734.
4. 《振荡体系研究进展》张洪林临沂师范学院学报第 26 卷第 6 期 2004 年 12 月
5. 许海涵《化学振荡》化学通报 1984.1
6. Richard H. Enns George C. McCGuire, Nonlinear Physics, p39, Birkhauser, 1997
7. 《中学化学实验大全》. : 431~432. ISBN 7-5320-3471-2.
8. Field, R. J. and Burger, M., Eds, Oscillations and traveling waves in chemical systems. Wiley, New York, 1985.
9. Epstein, I. R. and Showalter, K., Nonlinear chemical dynamics: Oscillations, patterns, and chaos, J. Phys. Chem. 100, 13132-47 (1996).

Part IV

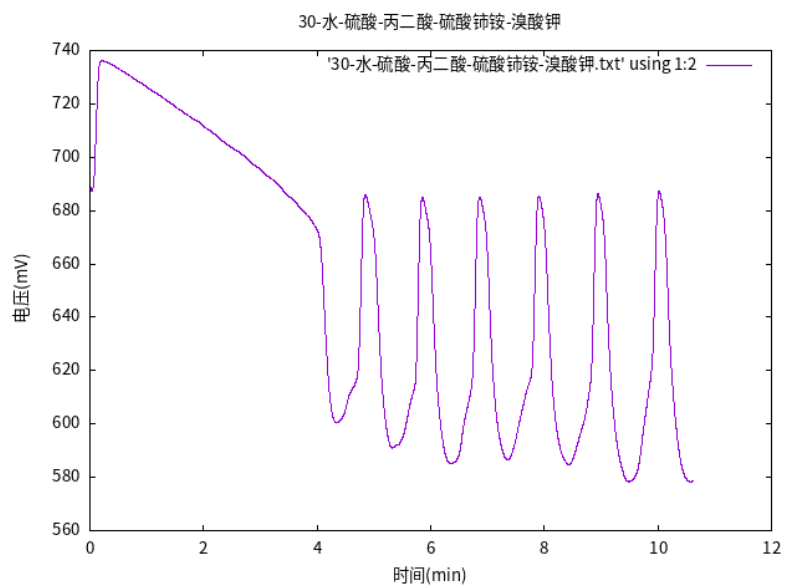
附录: 数据处理过程

Chapter 9

原始数据

9.1 30°C 改变加入顺序

1. 水-硫酸-丙二酸-硫酸铈铵-溴酸钾 (4.35,1.03)

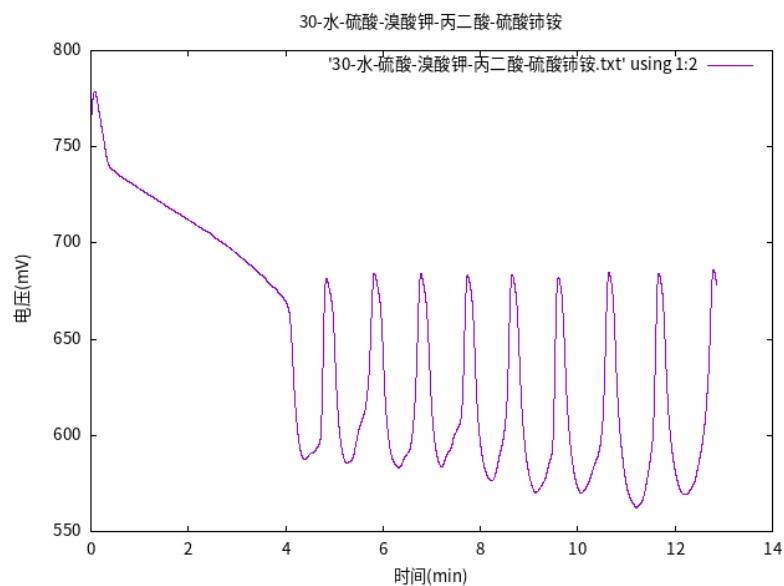


• 诱导时间 (min):4.35

时间 (min)	电压 (mV)
4.85	685.82
5.85	684.81
6.86	685.20
7.91	685.29
8.95	686.15
10.02	687.26

• 平均周期 (min):1.03

2. 水-硫酸-溴酸钾-丙二酸-硫酸铈铵 (4.39,0.95)

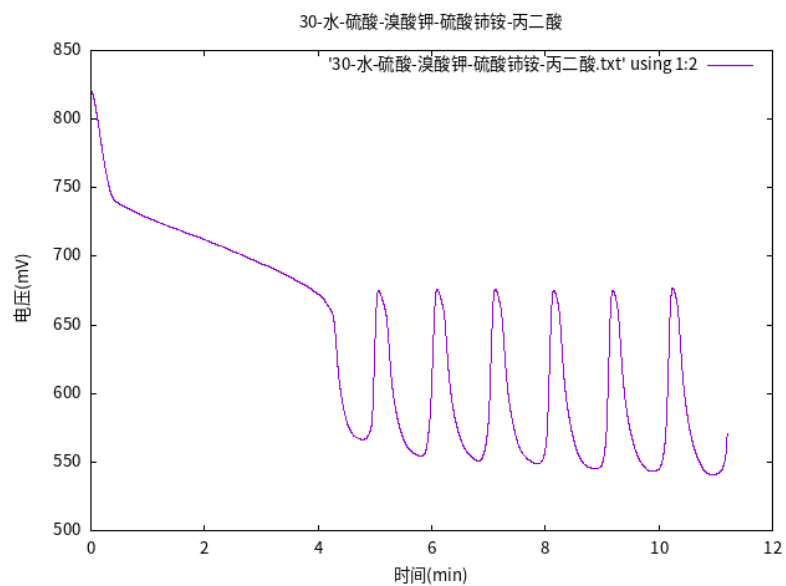


• 诱导时间 (min):4.39

时间 (min)	电压 (mV)
4.84	681.28
5.82	684.29
6.78	683.82
7.74	683.18
8.66	683.67
9.60	682.27

• 平均周期 (min):0.95

3. 水-硫酸-溴酸钾-硫酸铈铵-丙二酸 (4.79,1.04)



• 诱导时间 (min):4.79

时间 (min)	电压 (mV)
5.07	675.33
6.10	676.18
7.12	676.03
8.15	675.41
9.19	675.33
10.24	676.69

• 平均周期 (min):1.04

4. 数据总结

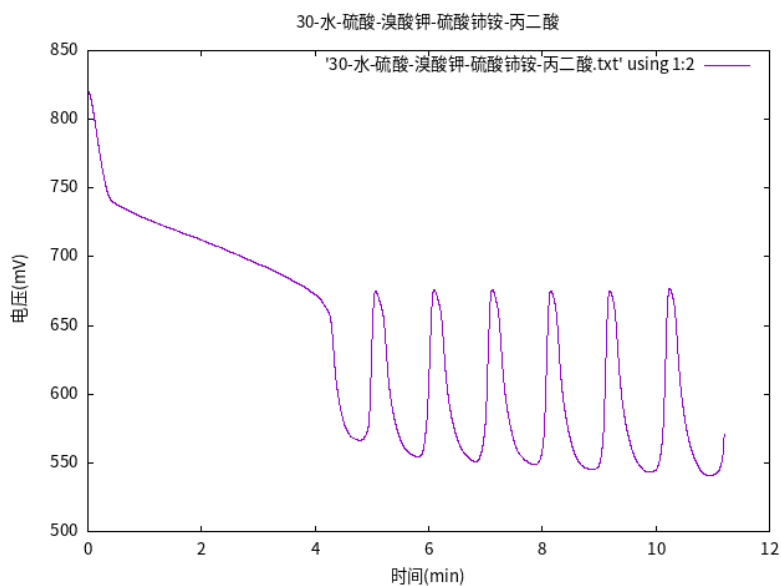
最后加入的物质	诱导时间 (min)	周期 (min)
溴酸钾	4.35	1.03
硫酸铈铵	4.39	0.95
丙二酸	4.79	1.04

(a) 由以上结果可知, 无论最后加入什么物质, 体系最后都能平稳起振, 只是在诱导时间和振荡周期上稍有差别, 但差别并不是很大。

- (b) 在实验现象上, 发现电压升高时, 体系变成黄色, 电压降低时, 变为无色透明, 而且, 在一个周期内, 溶液只有很短的几秒是黄色, 其余都是无色透明。
- (c) 与同学数据对比后, 发现大家数据有所差异, 诱导时间及周期长短顺序也不尽相同。这是由于不同实验者操作习惯差别以及仪器差异引起的。故而在实验中最好固定使用一台仪器。
- (d) 同时这种差别也说明实际上虽然加入顺序对振荡有影响, 但加入顺序并没有明显的优劣差别, 只是需要在实验过程中固定一种加入顺序以消除其影响。

9.2 在不同温度下按照 (水-硫酸-溴酸钾-硫酸铈铵-丙二酸) 加入

1. 30°C(4.79,1.04)

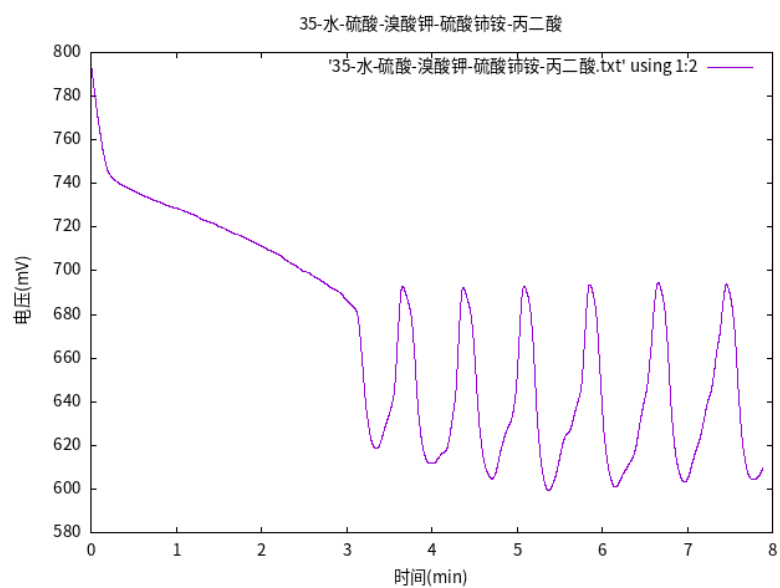


- 诱导时间 (min):4.79

时间 (min)	电压 (mV)
5.07	675.33
6.10	676.18
7.12	676.03
8.15	675.41
9.19	675.33
10.24	676.69

• 平均周期 (min):1.04

2. 35°C(3.35,0.76)

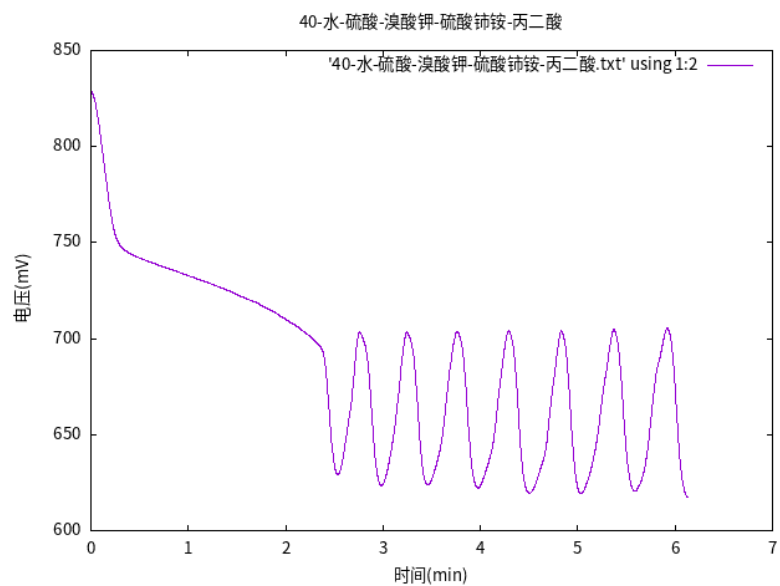


• 诱导时间 (min):3.35

时间 (min)	电压 (mV)
3.66	692.87
4.37	692.38
5.09	693.02
5.86	693.62
6.66	694.50
7.46	693.89

• 平均周期 (min):0.76

3. 40°C(2.54,0.52)

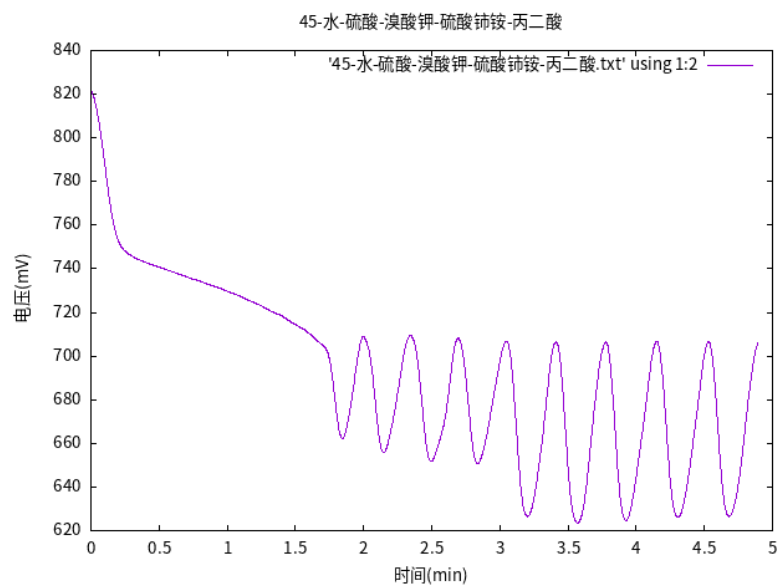


• 诱导时间 (min):2.54

时间 (min)	电压 (mV)
2.76	703.37
3.25	703.32
3.76	703.88
4.29	704.02
4.83	704.01
5.37	704.69

• 平均周期 (min):0.52

4. 45°C(1.85,0.36)



• 诱导时间 (min):1.85

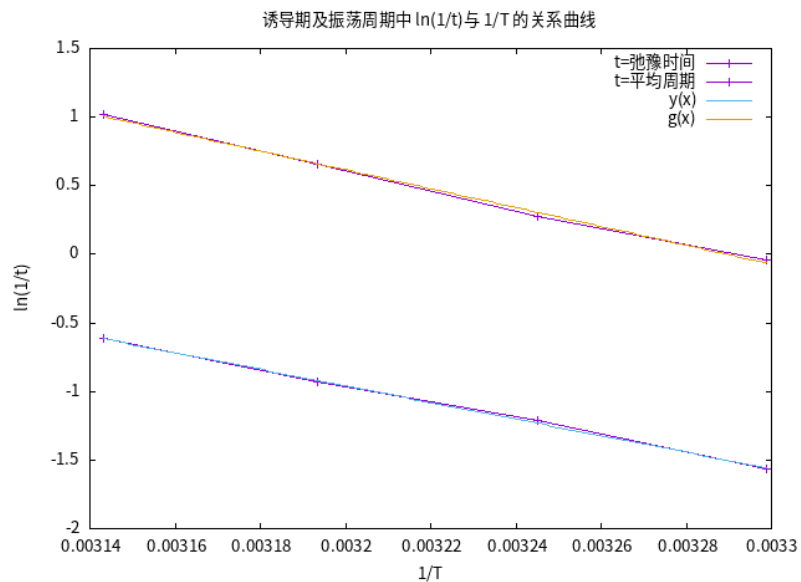
时间 (min)	电压 (mV)
2.00	708.88
2.35	709.38
2.69	708.20
3.05	706.84
3.41	706.44
3.78	706.43

• 平均周期 (min):0.36

5. 数据总结

温度 (°C)	弛豫时间 (min)	平均周期 (min)
30	4.79	1.04
35	3.35	0.76
40	2.54	0.52
45	1.85	0.36

作图如下:



拟合结果如下

弛豫时间

After 8 iterations the fit converged.

final sum of squares of residuals : 0.00083459

rel. change during last iteration : -7.5126e-13

degrees of freedom	(FIT_NDF)	:	2
rms of residuals	(FIT_STDFIT) = $\sqrt{\text{WSSR}/\text{ndf}}$:	0.0204278
variance of residuals	(reduced chisquare) = WSSR/ndf	:	0.000417295

Final set of parameters		Asymptotic Standard Error	
=====		=====	
k	= -6045.02	+/- 176.2	(2.915%)
b	= 18.3848	+/- 0.5675	(3.087%)

correlation matrix of the fit parameters:

#	k	b
k	1.000	
b	-1.000	1.000

平均周期

After 8 iterations the fit converged.
 final sum of squares of residuals : 0.00183486
 rel. change during last iteration : -4.90677e-13

degrees of freedom (FIT_NDF) : 2
 rms of residuals (FIT_STDFIT) = sqrt(WSSR/ndf) : 0.0302891
 variance of residuals (reduced chisquare) = WSSR/ndf : 0.000917429

Final set of parameters	Asymptotic Standard Error
=====	=====
l = -6868.32	+/- 261.3 (3.804%)
n = 22.5944	+/- 0.8415 (3.724%)

correlation matrix of the fit parameters:

l	n
l	1.000
n	-1.000 1.000

$$\ln\left(\frac{1}{t_1}\right) = -6045.02\left(\frac{1}{T}\right) + 18.38$$

故而诱导期的表观活化能为:

$$E_{a,in} = -(-6045.02) * 8.314 = 50.258 kJ/mol$$

$$\ln\left(\frac{1}{t_2}\right) = -6868.32\left(\frac{1}{T}\right) + 22.59$$

在振荡周期中的表观活化能为:

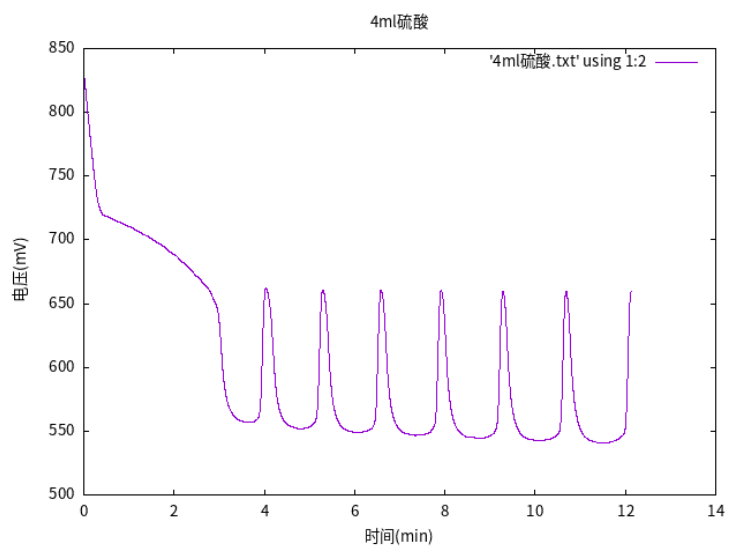
$$E_{a,p} = -(-6868.32) * 8.314 = 57.103 kJ/mol$$

- 从计算结果可知, 诱导期的活化能较低, 对温度的变化更敏感, 这点从图中二者斜率的差别可以得到证明。
- 需要注意的是, 由于天气炎热, 恒温槽的温度在设置为 30°C 时会略高于 30°C, 下边利用 30°C 进行的浓度实验中也有这样的问题

9.3 改变浓度

1. 硫酸

(a) 4ml(3.72,1.33)

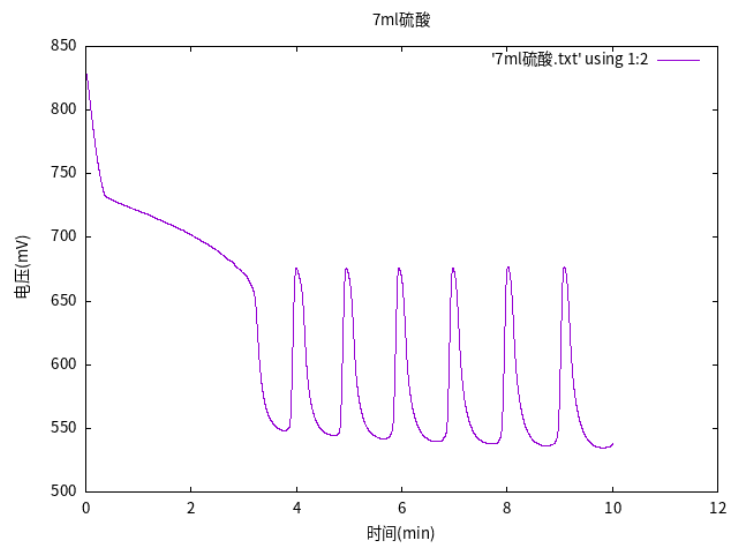


• 诱导时间 (min):3.72

时间 (min)	电压 (mV)
4.04	662.22
5.30	660.93
6.59	660.44
7.92	660.23
9.29	659.69
10.69	659.72

• 平均周期 (min):1.33

(b) 7ml(3.77,1.02)

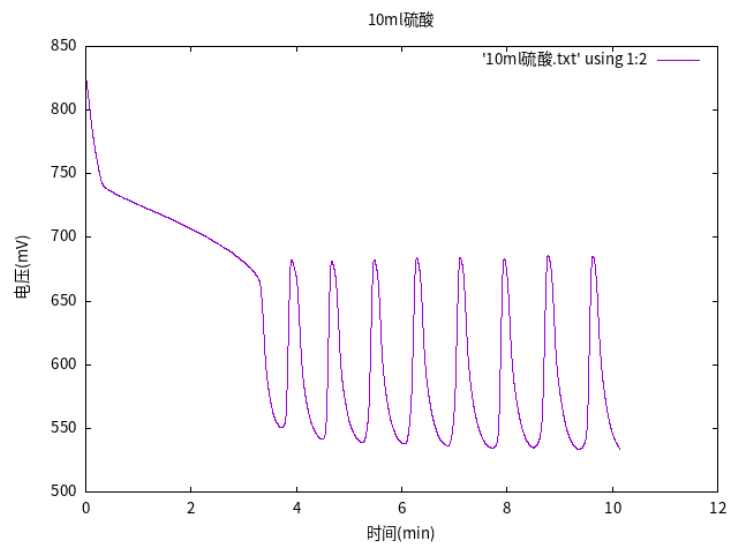


• 诱导时间 (min):3.77

时间 (min)	电压 (mV)
4.00	675.71
4.95	675.62
5.95	675.76
6.97	675.99
8.02	676.94
9.09	677.12

• 平均周期 (min):1.02

(c) 10ml(3.73,0.81)

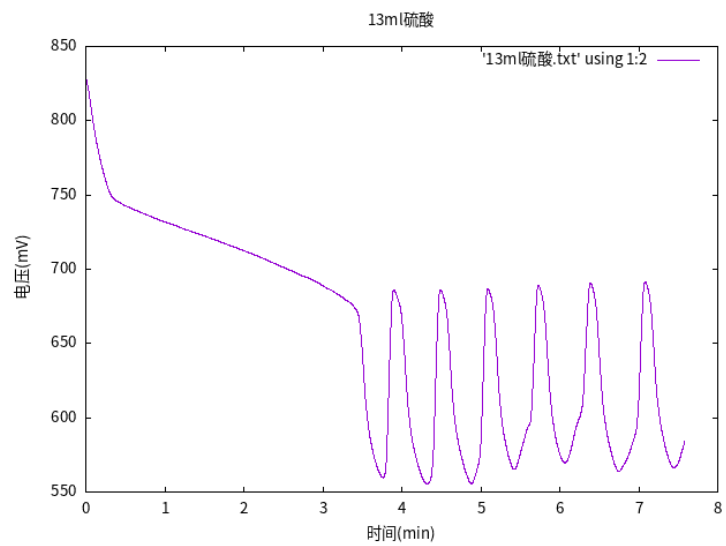


• 诱导时间 (min):3.73

时间 (min)	电压 (mV)
3.91	681.91
4.67	681.55
5.48	682.37
6.29	683.74
7.11	684.08
7.95	683.31

• 平均周期 (min):0.81

(d) 13ml(3.76,0.64)

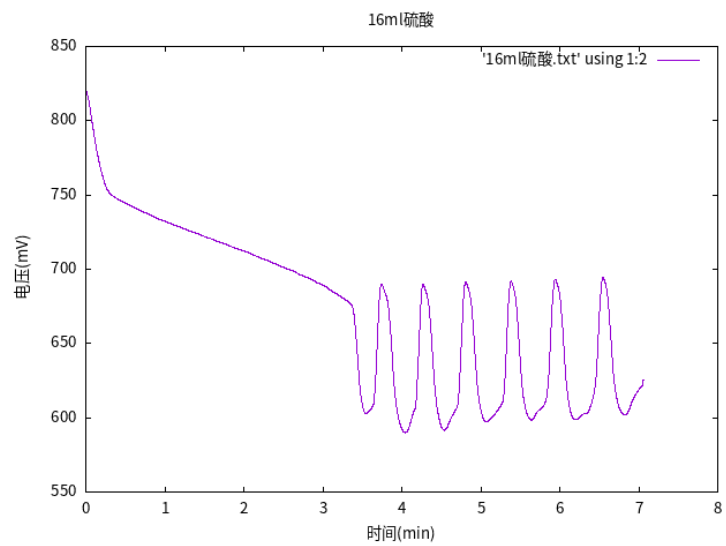


- 诱导时间 (min):3.76

时间 (min)	电压 (mV)
3.90	686.06
4.49	686.39
5.09	687.03
5.73	688.94
6.39	690.81
7.08	691.42

- 平均周期 (min):0.64

(e) 16ml(3.55,0.56)

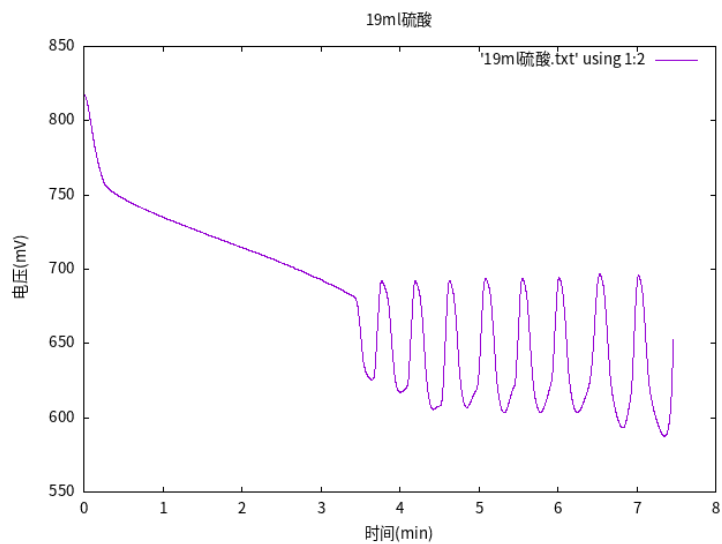


- 诱导时间 (min):3.55

时间 (min)	电压 (mV)
3.74	689.99
4.27	689.77
4.81	691.18
5.38	691.93
5.94	693.18
6.55	694.41

- 平均周期 (min):0.56

(f) 19ml(3.65,0.45)



• 诱导时间 (min):3.65

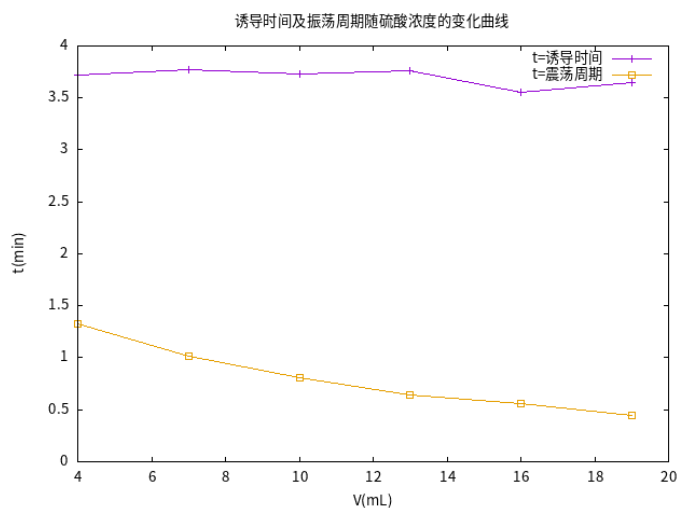
时间 (min)	电压 (mV)
3.77	692.21
4.20	692.12
4.63	692.25
5.09	693.73
5.55	693.79
6.02	694.32

• 平均周期 (min):0.45

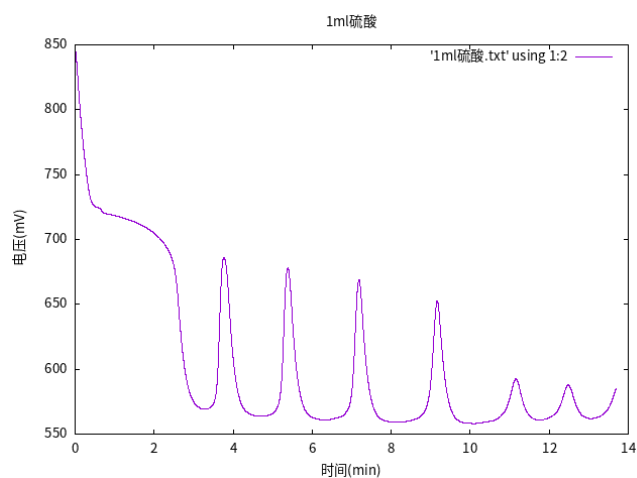
(g) 数据汇总 (-0.02,-0.68)

硫酸加入量 (mL)	诱导时间 (min)	震荡周期 (min)
4	3.72	1.33
7	3.77	1.02
10	3.73	0.81
13	3.76	0.64
16	3.55	0.56
19	3.65	0.45

i. 数据分析作图
作图如下:



- A. 由上图可知, 随着硫酸浓度的增加, 诱导时间平稳而略有波动, 周期则有明显下降趋势。
- B. 硫酸无论是诱导时间还是周期的变化都和同为酸性的硫酸铈铵的趋势呈现出一些差异, 这要在后面对其机理进行详细的分析。
- C. 在加入低浓度硫酸时 (如下图), 体系的周期增大的趋势很明显, 而且开始呈现非正常振荡, 到后来甚至很难振起来, 这表明硫酸量在稳定振荡体系有很大的作用。



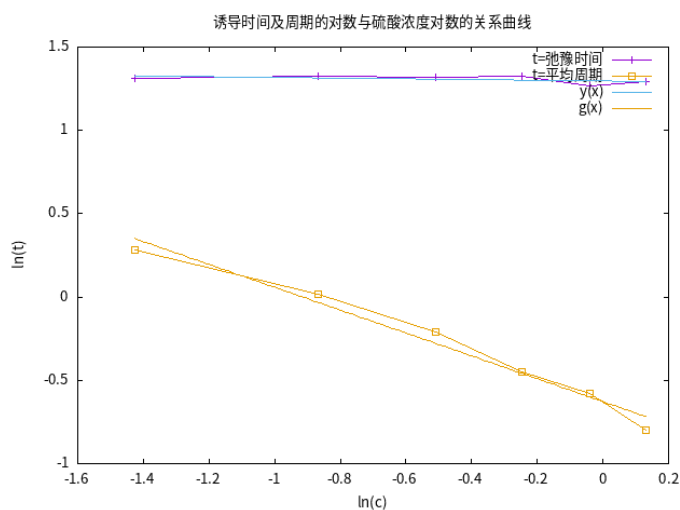
- D. 尽管在 BZ 振荡模型中没有出现酸的影响的项, 但因为反应必须在外加酸的条件下进行, 其影响包含在动力学方程速率系数里, 有一个最小的振荡临界浓度, 有文献通过数

学模拟和实验数据验证这样的结论。

- E. 采用固定反应温度和其他反应物浓度, 只改变一种反应物浓度, 测定 t_{in} 、 t_p 随反应物浓度的变化关系, 以其对数作图, 在一定浓度范围内可得直线, $\ln(t) = k \ln(c) + b$, 根据直线的斜率, 可求得振荡反应各参数与各反应物浓度之间的定量关系^[4]

ii. 对数曲线作图

诱导时间及周期的对数与硫酸浓度对数的关系曲线:



诱导时间的对数与硫酸浓度对数的关系:

$$\ln(t) = -0.02 \ln(c) + 1.30$$

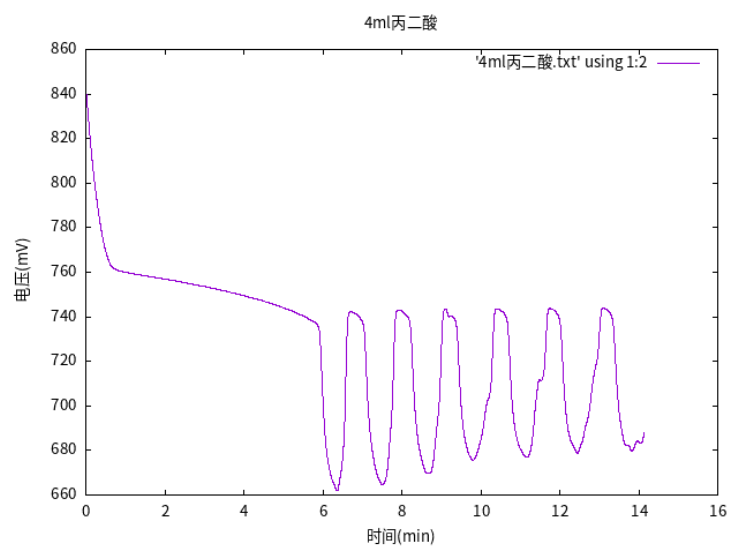
周期的对数与硫酸浓度对数的关系:

$$\ln(t) = -0.68 \ln(c) - 0.63$$

- 由数据知: 诱导时间 t_{in} 与硫酸浓度的 -0.02 次方成正比
周期 t_p 与硫酸的 -0.68 次方成正比

2. 丙二酸

(a) 4ml(6.36, 1.28)

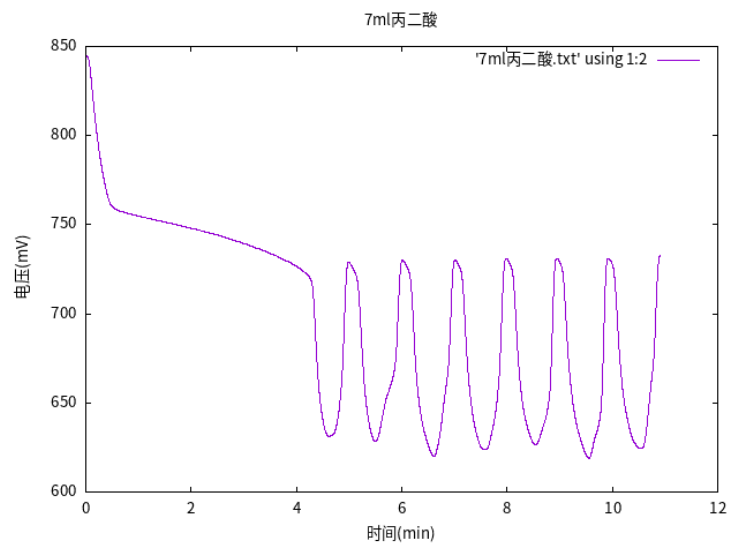


- 诱导时间 (min):6.36

时间 (min)	电压 (mV)
6.71	742.32
7.92	743.10
9.11	743.51
10.42	743.60
11.76	743.70
13.11	743.87

- 平均周期 (min):1.28

(b) 7ml(4.61,0.99)

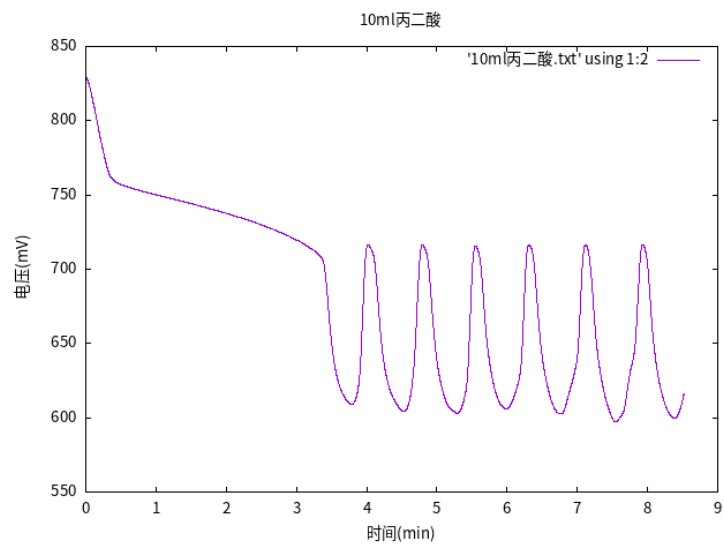


• 诱导时间 (min):4.61

时间 (min)	电压 (mV)
4.99	728.78
6.01	730.11
7.01	730.24
7.98	731.01
8.95	731.06
9.92	731.13

• 平均周期 (min):0.99

(c) 10ml(3.79,0.78)

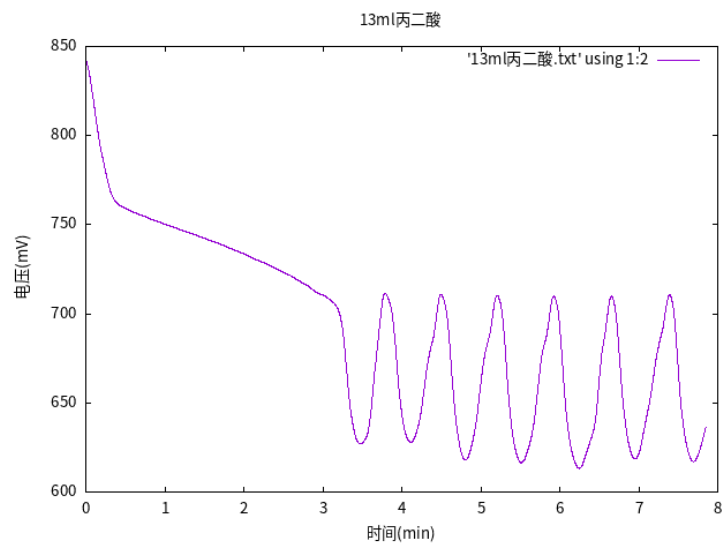


• 诱导时间 (min):3.79

时间 (min)	电压 (mV)
4.02	716.50
4.80	716.45
5.55	715.61
6.31	716.56
7.12	716.53
7.93	716.42

• 平均周期 (min):0.78

(d) 13ml(3.48,0.72)

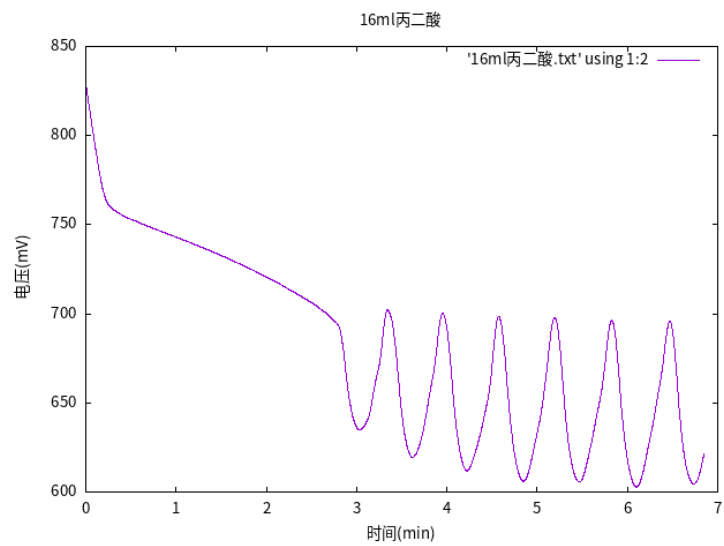


- 诱导时间 (min):3.48

时间 (min)	电压 (mV)
3.79	711.53
4.50	710.85
5.21	710.38
5.92	709.81
6.66	709.80
7.39	710.55

- 平均周期 (min):0.72

(e) 16ml(3.03,0.63)

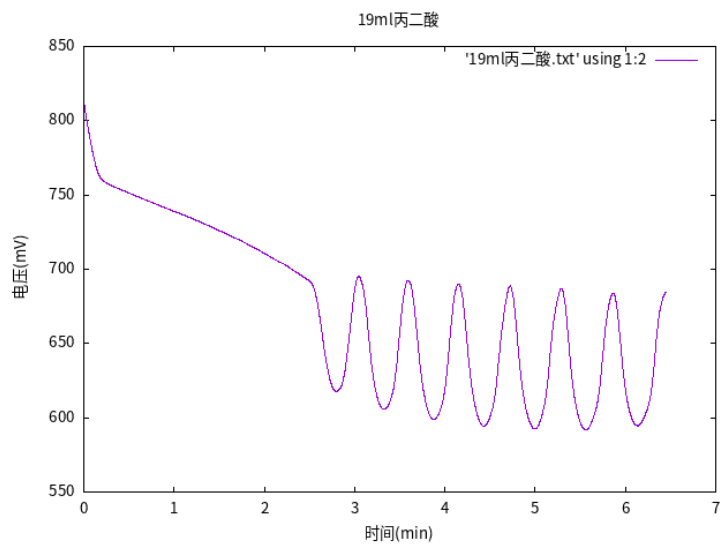


• 诱导时间 (min):3.03

时间 (min)	电压 (mV)
3.35	702.18
3.95	700.17
4.57	698.46
5.19	697.92
5.83	696.29
6.47	695.73

• 平均周期 (min):0.63

(f) 19ml(2.80,0.56)



- 诱导时间 (min):2.80

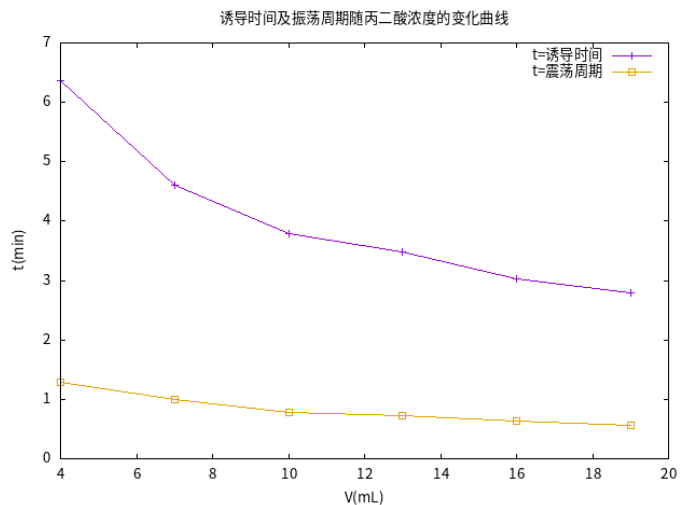
时间 (min)	电压 (mV)
3.04	695.15
3.59	692.59
4.15	690.11
4.72	688.74
5.29	686.86
5.86	683.81

- 平均周期 (min):0.56

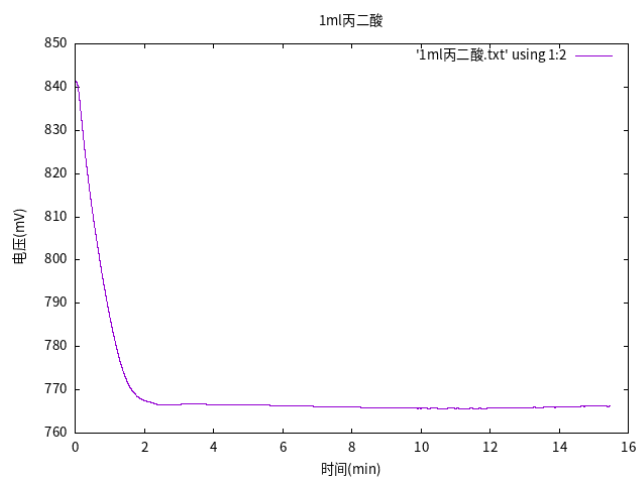
(g) 数据汇总 (-0.52,-0.52)

丙二酸加入量 (mL)	诱导时间 (min)	震荡周期 (min)
4	6.36	1.28
7	4.61	0.99
10	3.79	0.78
13	3.48	0.72
16	3.03	0.63
19	2.80	0.56

i. 数据分析作图
作图如下:

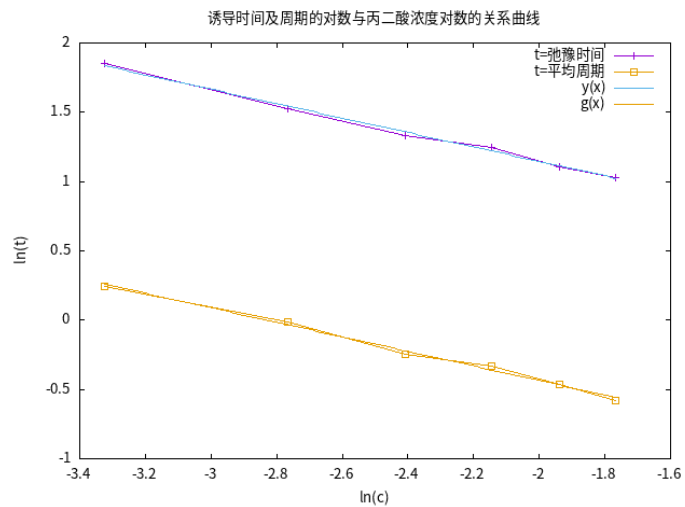


- A. 由上图可知, 随着丙二酸浓度的增大, 诱导时间及振荡周期长度均呈下降趋势, 且对诱导时间的影响更大。
- B. 从下图中可以看出, 当丙二酸浓度很低时, 浓度对诱导时间的影响非常大。出现这种现象的原因可能是在振荡体系中, 丙二酸是作为还原剂且需要过量的。有此现象猜测在诱导期主要是溴酸钾或某种中间物质与丙二酸的反应。



ii. 对数曲线作图

诱导时间及周期的对数与丙二酸浓度对数的关系曲线:



诱导时间的对数与丙二酸浓度对数的关系:

$$\ln(t) = -0.52 \ln(c) + 0.11$$

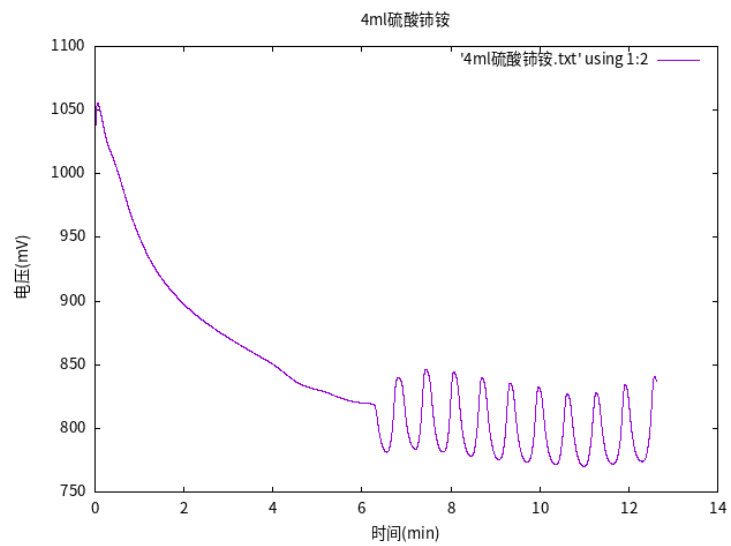
周期的对数与丙二酸浓度对数的关系:

$$\ln(t) = -0.52 \ln(c) - 1.49$$

- 由数据知: 诱导时间 t_{in} 与丙二酸浓度的 -0.52 次方成正比
周期 t_p 与丙二酸的 -0.52 次方成正比

3. 硫酸铈铵

(a) 4ml(6.56,0.63)

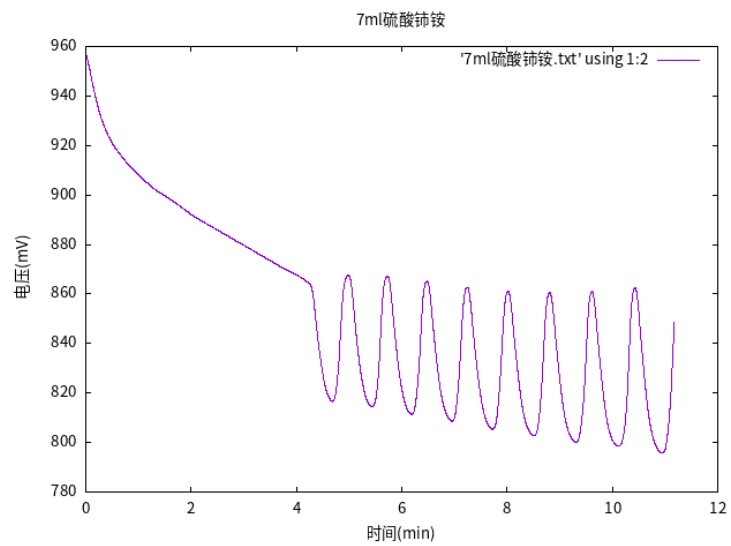


- 诱导时间 (min):6.56

时间 (min)	电压 (mV)
6.81	839.72
7.44	846.14
8.07	844.47
8.70	839.97
9.33	835.64
9.97	832.10

- 平均周期 (min):0.63

(b) 7ml(4.68,0.77)

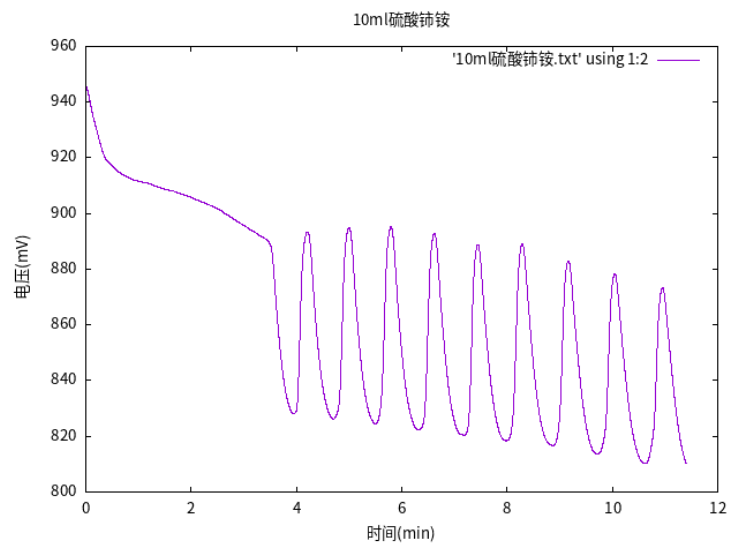


• 诱导时间 (min):4.68

时间 (min)	电压 (mV)
4.98	867.45
5.73	867.28
6.48	865.15
7.24	862.76
8.02	861.06
8.81	860.64

• 平均周期 (min):0.77

(c) 10ml(3.95,0.82)

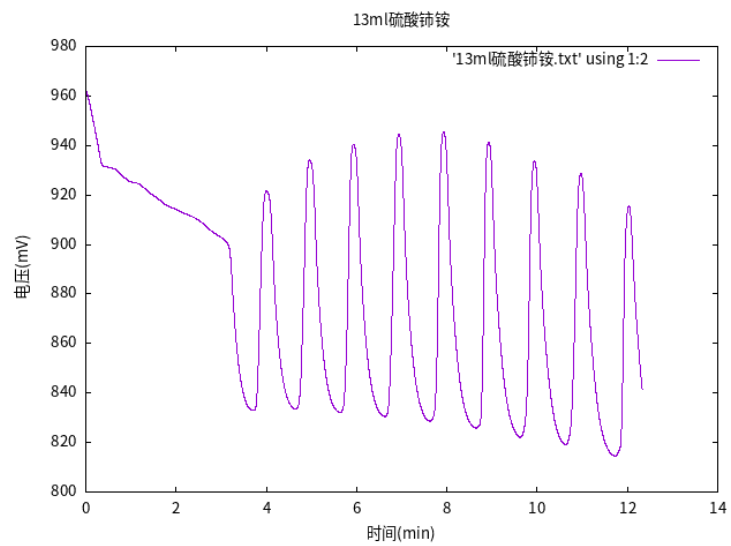


• 诱导时间 (min):3.95

时间 (min)	电压 (mV)
4.21	893.45
5.00	894.99
5.80	895.17
6.62	892.83
7.45	888.88
8.29	889.26

• 平均周期 (min):0.82

(d) 13ml(3.70,0.98)

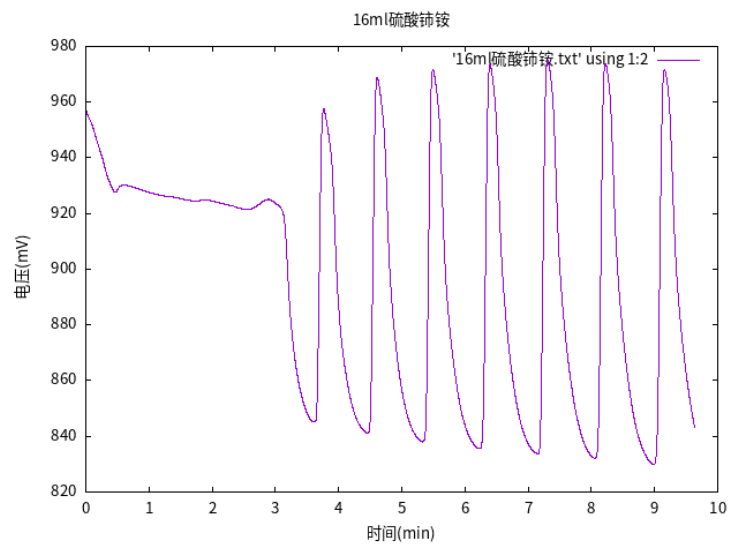


• 诱导时间 (min):3.70

时间 (min)	电压 (mV)
4.00	921.54
4.96	934.13
5.93	940.59
6.94	944.46
7.93	945.45
8.93	941.51

• 平均周期 (min):0.98

(e) 16ml(3.62,0.89)

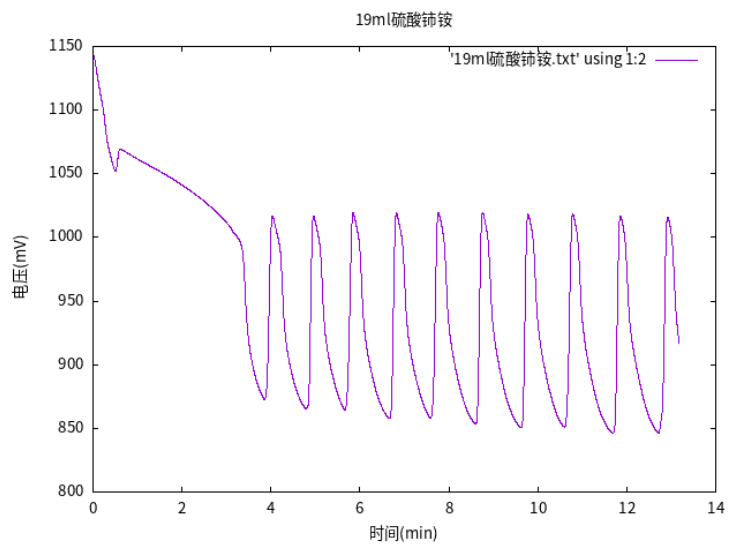


• 诱导时间 (min):3.62

时间 (min)	电压 (mV)
3.76	957.54
4.61	968.90
5.49	971.71
6.40	973.33
7.31	975.12
8.22	973.86

• 平均周期 (min):0.89

(f) 19ml(3.85,0.95)



• 诱导时间 (min):3.85

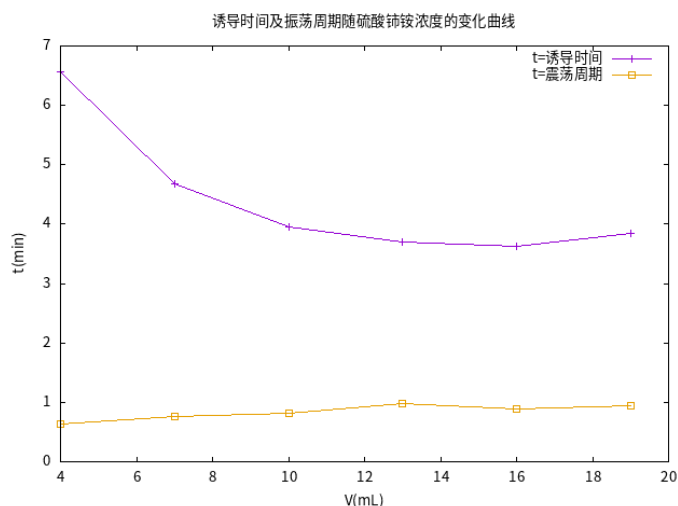
时间 (min)	电压 (mV)
4.04	1016.39
4.96	1016.65
5.85	1019.35
6.82	1019.11
7.77	1019.16
8.76	1019.40

• 平均周期 (min):0.95

(g) 数据汇总 (-0.37,0.27)

硫酸铈铵加入量 (mL)	诱导时间 (min)	震荡周期 (min)
4	6.56	0.63
7	4.68	0.77
10	3.95	0.82
13	3.70	0.98
16	3.62	0.89
19	3.85	0.95

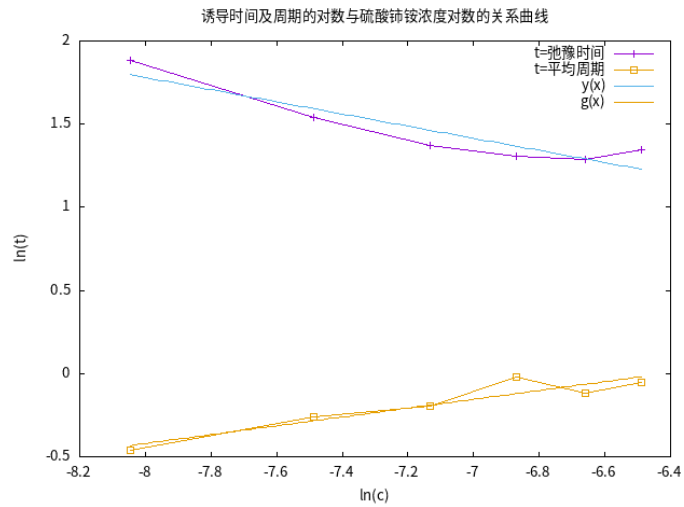
i. 数据分析作图
作图如下:



- A. 由上图可知, 诱导时间随着硫酸铈铵的加入量的增加呈现出下降趋势, 且在低浓度时, 浓度的增加对诱导时间影响很大。这可能是硫酸铈铵作为催化剂的特性造成的。低浓度时, 催化效率与浓度呈线性增加, 达到一定浓度时, 催化接近饱和, 故而催化剂量影响不大。
- B. 与之相对应的振荡周期则是先随浓度升高而略微升高, 后随浓度升高而略微降低, 可能是在振荡的一个周期内要消耗铈离子到某一个浓度后才可以完成一个周期, 铈的增加会使周期变长, 但另一方面, 考虑到铈在体系中的催化作用, 其浓度升高又可以加快进程, 使周期变短, 两方面的因素向综合的结果。

ii. 对数曲线作图

诱导时间及周期的对数与硫酸铈铵浓度对数的关系曲线:



诱导时间的对数与硫酸铈铵浓度对数的关系：

$$\ln(t) = -0.37 \ln(c) - 1.14$$

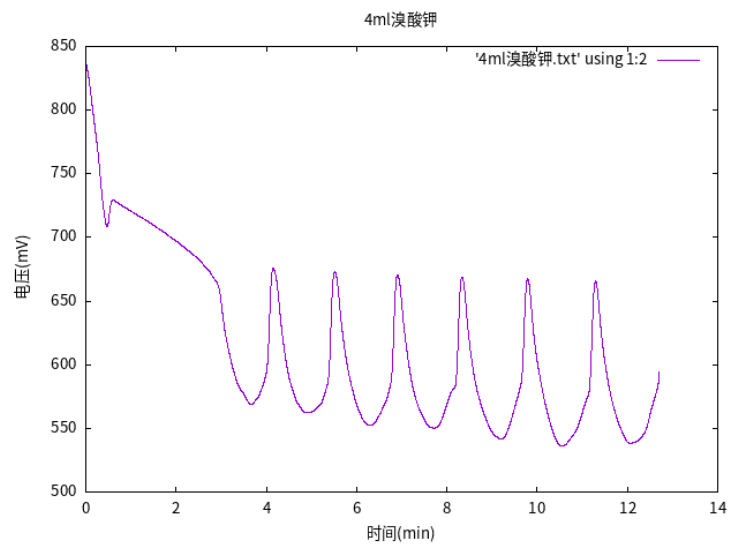
周期的对数与硫酸铈铵浓度对数的关系：

$$\ln(t) = 0.27 \ln(c) + 1.70$$

- 由数据知：诱导时间 t_{in} 与硫酸铈铵浓度的 **-0.37** 次方成正比
比周期 t_p 与硫酸铈铵的 **0.27** 次方成正比

4. 溴酸钾

(a) 4ml(3.67,1.43)

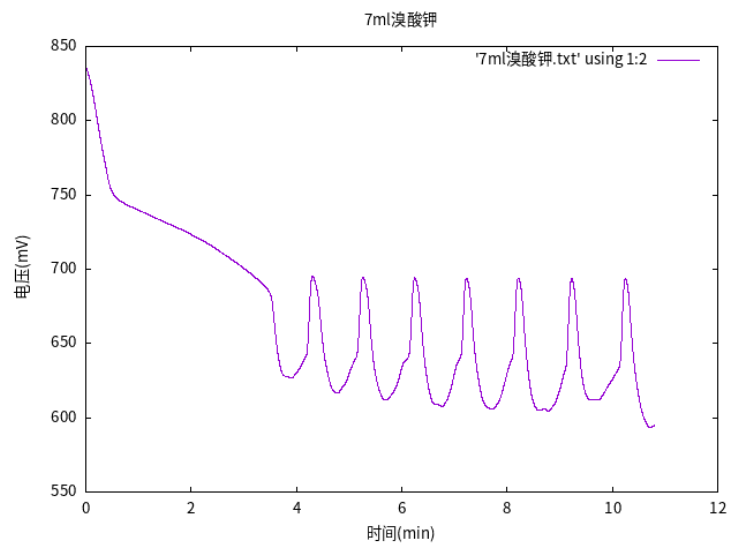


• 诱导时间 (min):3.67

时间 (min)	电压 (mV)
4.15	675.56
5.52	672.80
6.91	670.56
8.34	669.00
9.79	667.38
11.29	665.58

• 平均周期 (min):1.43

(b) 7ml(3.90,0.98)

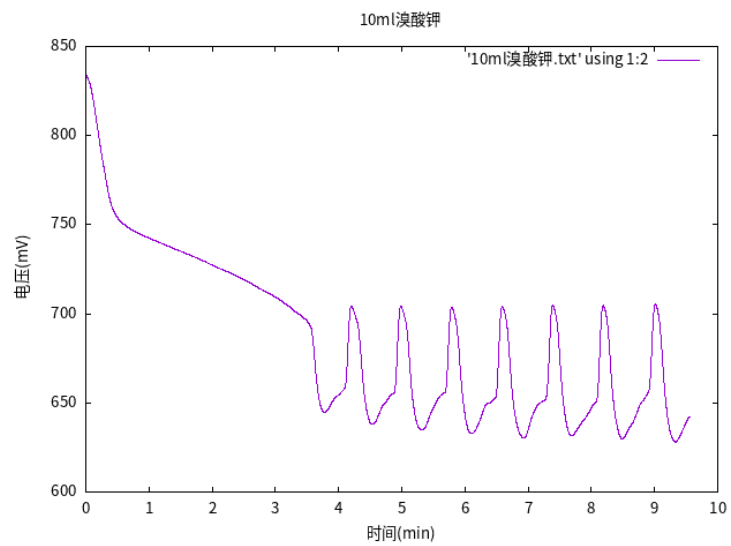


- 诱导时间 (min):3.90

时间 (min)	电压 (mV)
4.31	695.39
5.26	694.86
6.25	694.25
7.23	693.97
8.21	694.04
9.23	693.59

- 平均周期 (min):0.98

(c) 10ml(3.78,0.80)

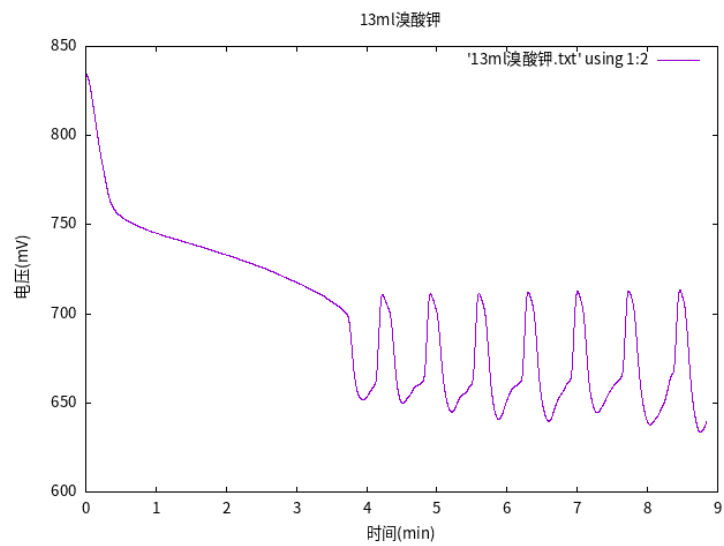


• 诱导时间 (min):3.78

时间 (min)	电压 (mV)
4.20	704.44
4.99	704.22
5.79	703.87
6.59	704.14
7.39	704.69
8.19	704.66

• 平均周期 (min):0.80

(d) 13ml(3.95,0.70)

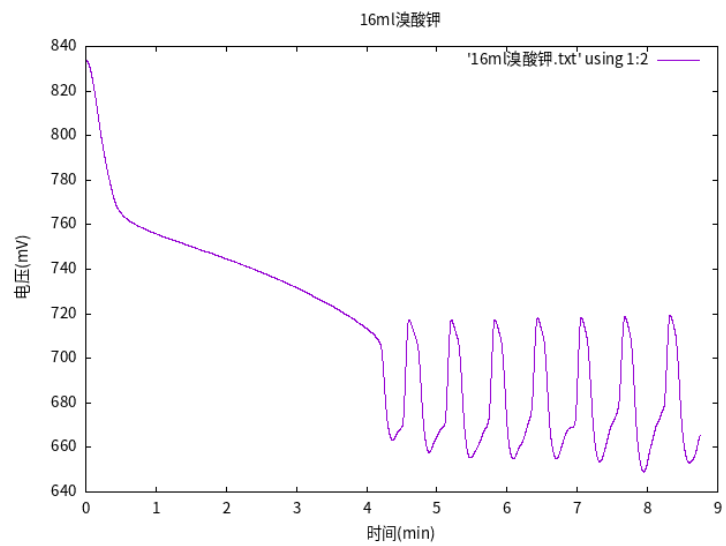


• 诱导时间 (min):3.95

时间 (min)	电压 (mV)
4.23	710.69
4.91	711.11
5.60	711.43
6.30	712.02
7.00	712.52
7.73	712.75

• 平均周期 (min):0.70

(e) 16ml(4.37,0.61)

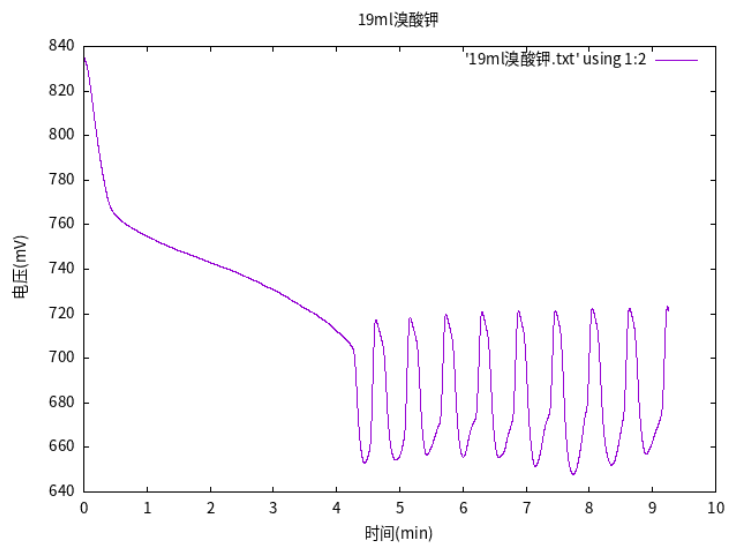


• 诱导时间 (min):4.37

时间 (min)	电压 (mV)
4.61	717.32
5.21	717.23
5.83	717.42
6.44	718.03
7.06	718.23
7.68	718.72

• 平均周期 (min):0.61

(f) 19ml(4.45,0.57)



- 诱导时间 (min):4.45

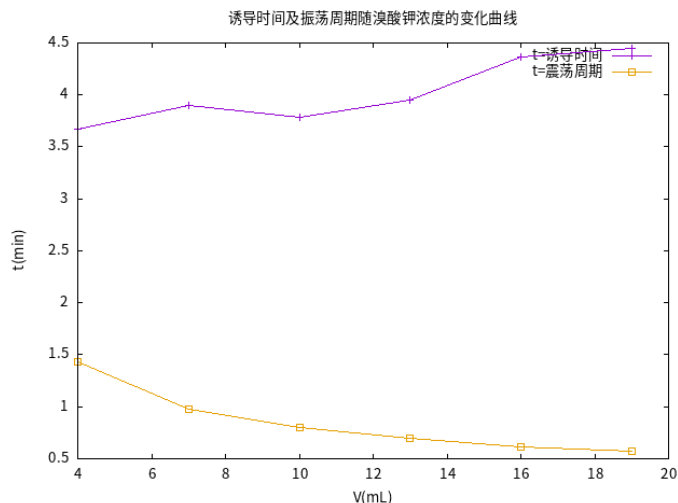
时间 (min)	电压 (mV)
4.62	717.41
5.17	718.43
5.73	719.91
6.30	720.71
6.88	721.16
7.46	721.49

- 平均周期 (min):0.57

(g) 数据汇总 (0.12,0.59)

溴酸钾加入量 (mL)	诱导时间 (min)	震荡周期 (min)
4	3.67	1.43
7	3.90	0.98
10	3.78	0.80
13	3.95	0.70
16	4.37	0.61
19	4.45	0.57

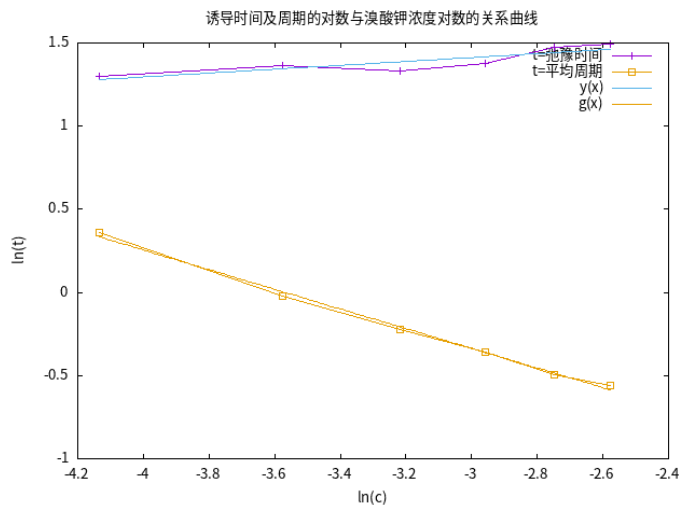
i. 数据分析作图
作图如下:



- A. 从上图可知, 随着溴酸钾浓度的增大, 振荡周期呈现较明显的减小趋势, 而诱导时间则呈现出波动上升的趋势。这可能是因为反应中溴酸钾是氧化剂, 随着其浓度增加, 反应迅速产生较多的 $[\text{Br}^-]$ 及中间物质 HBrO_2 , 并达到临界状态; $[\text{Br}^-]$ 又迅速通过另一反应而减少, 产生振荡。故可推知在振荡反应中, 溴酸钾为一关键物质。
- B. 从曲线也可看出, 随溴酸钾浓度增大, 诱导时间呈现波动上升的趋势, 且大约在溴酸钾为 10mL 时有一个极小值。这可能是因为溴酸钾浓度太低时, 反应较慢, 需要一个较长的过程来产生达到临界浓度的 $[\text{Br}^-]$; 当溴酸钾的浓度升高一些时, 可以很快产生较高浓度的 $[\text{Br}^-]$ 及中间物质 HBrO_2 , 但是在高浓度的溴酸钾存在下可能再生受到抑制, 故而诱导期也变长^[5]

ii. 对数曲线作图

诱导时间及周期的对数与溴酸钾浓度对数的关系曲线:



诱导时间的对数与溴酸钾浓度对数的关系:

$$\ln(t) = 0.12 \ln(c) + 1.76$$

周期的对数与溴酸钾浓度对数的关系:

$$\ln(t) = -0.59 \ln(c) - 2.11$$

- 由数据知: 诱导时间 t_{in} 与溴酸钾浓度的 0.12 次方成正比
周期 t_p 与溴酸钾的-0.59 次方成

5. 数据总结

(a) 由以上计算可粗略得出以下结论:

$$t_{in} = k[H_2SO_4]_0^{-0.02}[CH_2(COOH)_2]_0^{-0.52}[Ce^{4+}]_0^{-0.37}[BrO_3^-]_0^{0.12}$$

$$t_p = k[H_2SO_4]_0^{-0.68}[CH_2(COOH)_2]_0^{-0.52}[Ce^{4+}]_0^{0.27}[BrO_3^-]_0^{0.59}$$

(b) 仅根据以上数据, 可知

- 硫酸: 对周期影响较大
- 丙二酸: 对诱导时间及反应周期均有较大影响, 且时间都是随其浓度增大而减小
- 硫酸铈铵: 可以极大地缩短诱导期, 但会导致周期的延长
- 溴酸钾: 对周期影响较大, 但诱导时间影响不大

- (c) 在本实验中, 由于所得数据是由不同同学操作完成, 存在实验方法及操作上的差异; 实验是在不同仪器上完成, 仪器自身的稳定因素等会影响结果; 试验并没有经过重复, 所得的数据量也很少, 偶然误差因素较大。故而上式所得出的定量结果不具有太大的准确性, 但是却对于复杂体系的分析提供了一种很好的分析方法。
- (d) 对于体系不同的物质, 由于它们在振荡体系起到的作用不相同, 所以很难用统一的规律来衡量, 这也从侧面反映了振荡机理的复杂性; 有的物质随浓度增加, 体现的不是某种统一的趋势, 而是先变大后变小的复杂规律, 这启示着我们, 某种物质可能有双重的作用; 另一方面, 从振荡周期的稳定性考虑, 也可以发现浓度的影响, 浓度比较小时, 会很难振荡起来, 所以选择振荡体系浓度的作用很重要。

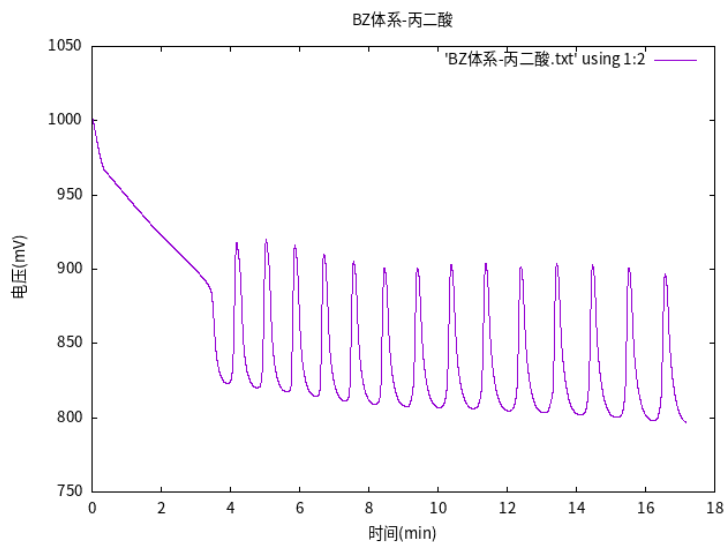
9.4 改变体系

为了探究不同体系下相同还原剂的反应性能, 在 35°C 下分别利用碘钟体系和 BZ 体系, 利用丙二酸等作为还原剂进行反应

- 吸取了之前的经验, 我们将温度提升到了较易控制的 35°C

1. 丙二酸

(a) BZ 体系

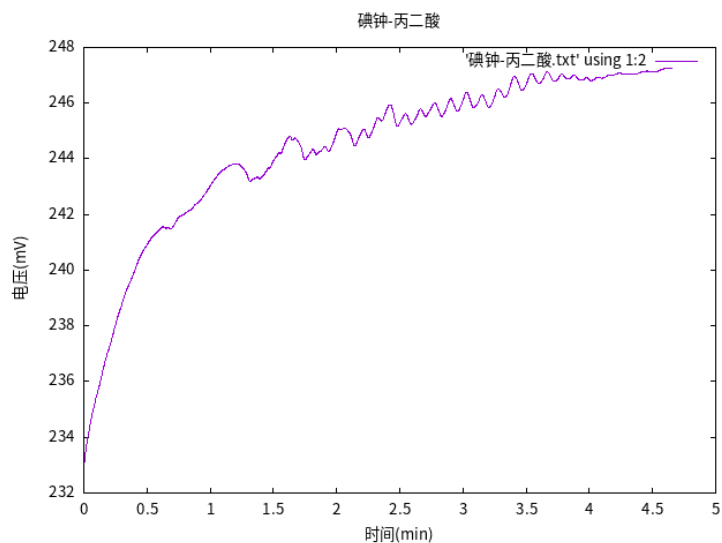


- 诱导时间 (min):3.93

时间 (min)	电压 (mV)
4.18	917.76
5.03	919.86
5.87	916.12
6.70	910.46
7.56	905.16
8.45	900.59

- 平均周期 (min):0.86
- 得到了一个正常的震荡曲线

(b) 碘钟体系



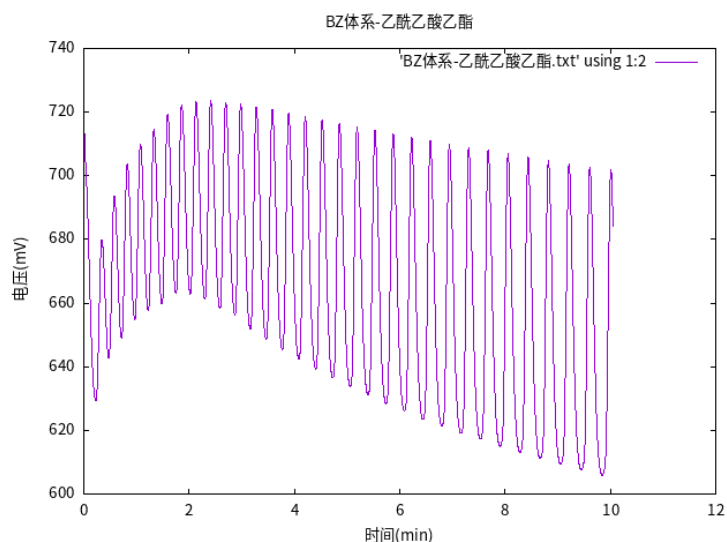
- 诱导时间 (min):1.19

时间 (min)	电压 (mV)
2.55	245.63
2.67	245.80
2.78	246.02
2.90	246.17
3.03	246.39
3.15	246.31

- 平均周期 (min):0.12
- 可见, 相比原来的 BZ 体系, 碘钟体系丙二酸作为还原剂的诱导时间不明显, 而且周期大大缩短, 电位的峰值波动也变小了

2. 乙酰乙酸乙酯

(a) BZ 体系

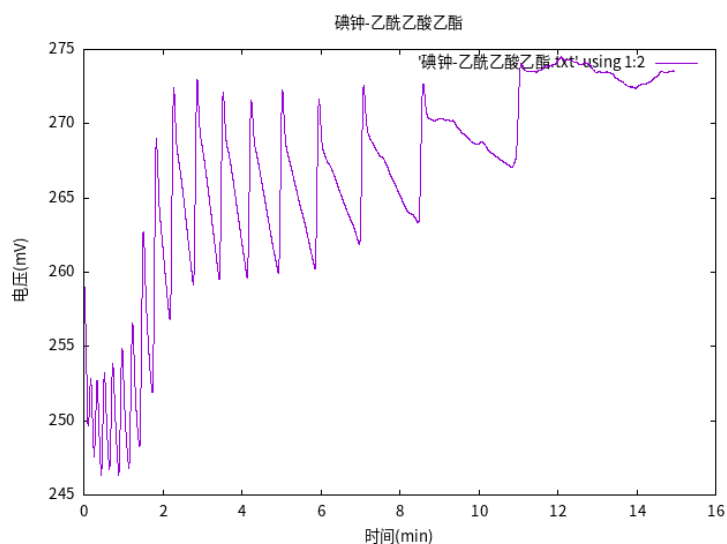


- 诱导时间 (min):0.23

时间 (min)	电压 (mV)
0.34	679.77
0.58	693.59
0.83	703.66
1.08	709.99
1.33	714.64
1.59	719.27

- 平均周期 (min):0.25
- 得到了一个急促的震荡曲线, 诱导时间仅为 0.23, 震荡周期仅为乙酰乙酸乙酯是比丙二酸更强的还原剂, 可见更强的还原剂可以大幅降低诱导时间和震荡周期
- 从图中可以看出, 其电位的峰值并不稳定, 呈现出一个先增大后减小的不稳定的震荡, 我推测这可能是由于体系中存在着另一竞争的反应途径 B, 与原来的反应途径 A 形成串联关系, 途径 B 对氧化剂进行了活化, 之后活化的氧化剂参与了 A 途径, 也即震荡途径, 而活化的氧化剂会升高体系的电位, 所以一开始 B 途径迅速生成大量活化的氧化剂, 抬高电位, 后由于底物的消耗 (本反应由于还原剂较强所以反应也较快) 等原因, 活化氧化剂的浓度逐渐下降

(b) 碘钟体系



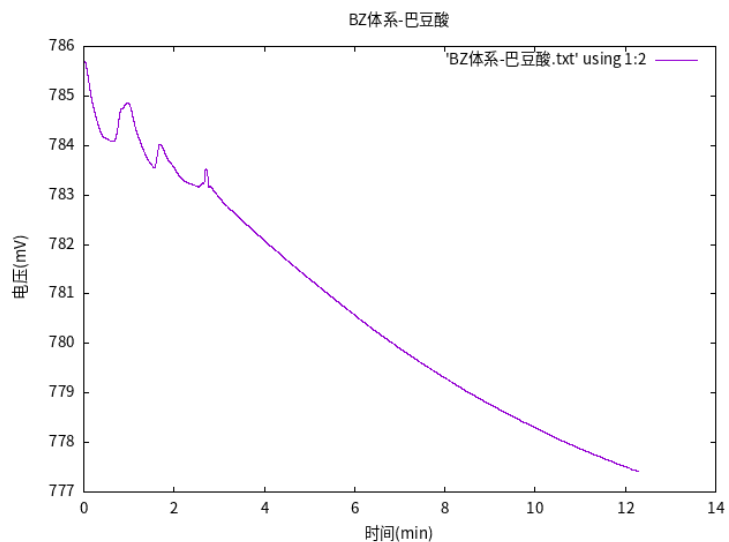
- 诱导时间 (min):0.11

时间 (min)	电压 (mV)
0.17	252.86
0.34	252.67
0.52	253.24
0.73	253.83
0.97	254.88
1.23	256.57

- 平均周期 (min):0.212
- 碘钟体系的活性一般来说比 BZ 要强, 这体现在碘钟体系的诱导时间和平均周期都有所缩短, 但同时过强的氧化剂和还原剂也使得震荡变得不稳定
- 我谨将这幅震荡曲线从左到右分为三个部分
 - i. 密集区: 周期为 0.21, 是快速反应的阶段
 - ii. 平稳区: 周期为 0.74, 是氧化剂已被充分活化的阶段
 - iii. 衰减区: 在 8min 以后, 震荡周期逐渐延长, 可能是还原剂逐渐跟不上消耗, 所以氧化氛围在持续增强

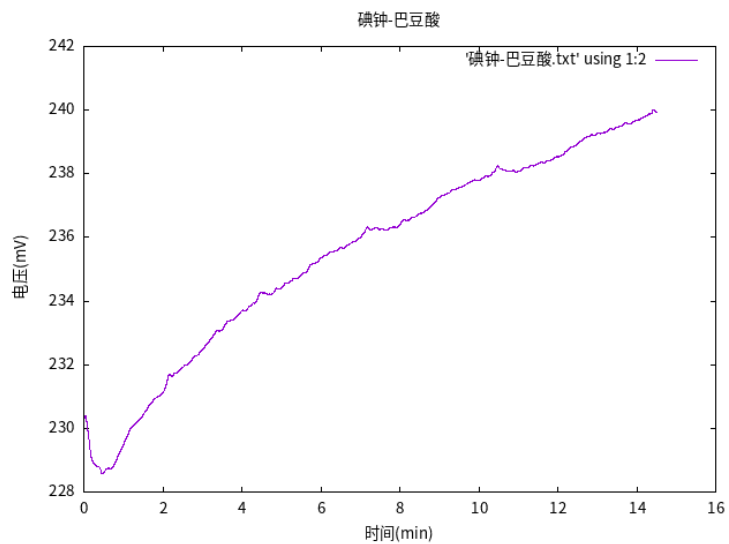
3. 巴豆酸

(a) BZ 体系



- 在经过一两次震荡之后整个体系的震荡属性就消失了,
- 巴豆酸是较弱的还原剂, 出现这样的情况, 我谨提出一个假设:
 - 只有当还原剂和氧化剂强度接近时, 体系才会出现均一稳定的振荡图样, 当还原剂过强, 体系会出现稠密的震荡峰, 还原剂会被迅速消耗, 在之后逐渐衰竭, 还原剂过弱, 则会使体系失去震荡性

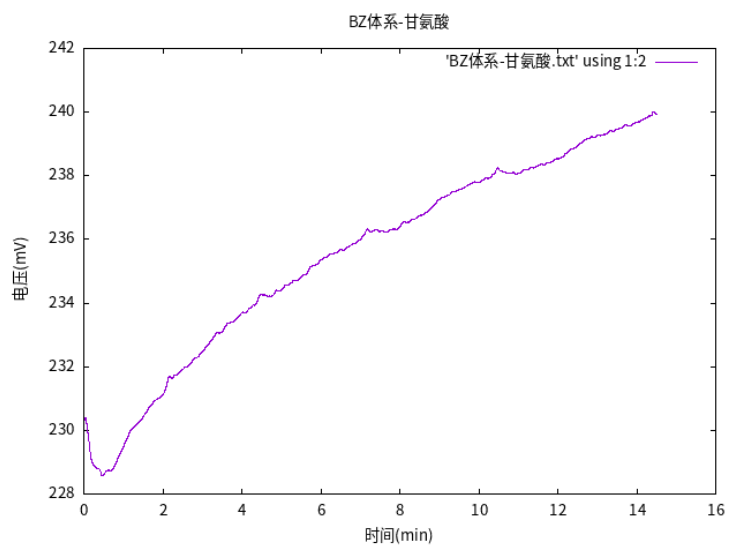
(b) 碘钟体系



- 体系并没有出现明显的震荡

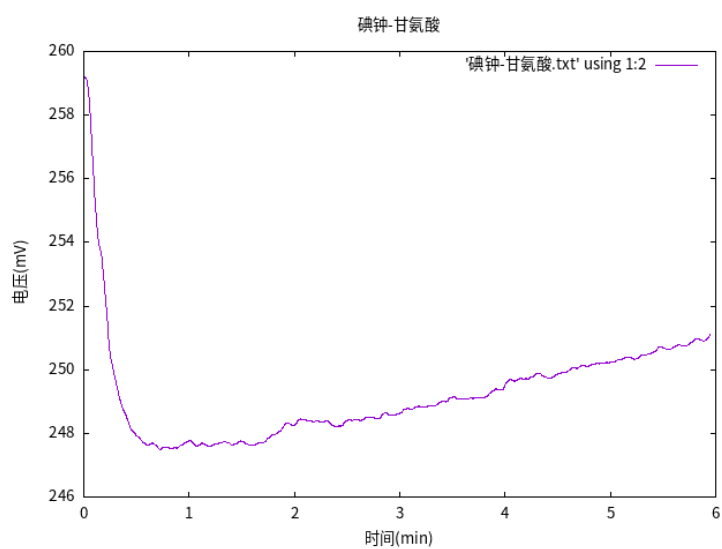
4. 甘氨酸

(a) BZ 体系



- 同样没有出现可以察觉的震荡

(b) 碘钟体系



- 同上

5. 数据总结

(a) 纵向对比

本节中我们考察了, 乙酰乙酸乙酯, 丙二酸, 甘氨酸, 巴豆酸 (还原性依次下降) 四种物质作为还原剂在 **BZ** 体系下的反应, 发现

- 乙酰乙酸乙酯存在震荡过密的问题, 丙二酸正常震荡, 后两者没有稳定的震荡

于是做出假设:

- 只有当还原剂和氧化剂强度接近时, 体系才会出现均一稳定的振荡图样, 当还原剂过强, 体系会出现稠密的震荡峰, 还原剂会被迅速消耗, 在之后逐渐衰竭, 还原剂过弱, 则会使体系失去震荡性

(b) 横向对比

我们分别在乙酰乙酸乙酯, 丙二酸等体系中对比较了碘钟体系和 **BZ** 体系的区别, 发现无论是哪种还原剂, 碘钟体系的弛豫时间, 平均周期都比 **BZ** 要低, 这说明碘钟体系是一个活性要高于 **BZ** 体系的一个振荡反应, 但是考虑到本实验中所选用的碘钟体系浓度并不和 **BZ** 体系一一对应, 所以有必要控制浓度来进行两个体系间的进一步对比