

中華民國第四十五屆中小學科學展覽會
作品說明書

高職組 化工、衛工及環工科

佳作

091103

不要把我丟掉！

國立花蓮高級工業職業學校

作者姓名：

職一 吳婷雅 職一 邱志任 職一 鄭哲偉

指導老師：

閻國中

中華民國第 45 屆中小學科學展覽會

作品說明書

科 別：化工衛工及環工

組 別：高職組

作品名稱：不要把我丟掉！

關 鍵 詞：二氧化錳、雙氧水、催化劑

編 號：

目 錄

壹、摘要.....	1
貳、研究動機.....	1
參、研究目的.....	1
肆、研究設備及器.....	2
伍、研究方法.....	2
陸、結果與討論.....	7
一、影響雙氧水分解速率的因素.....	7
(一) 尋找 H_2O_2 與 MnO_2 反應的最佳比例.....	7
(二) 溫度對雙氧水分解速率影響.....	7
(三) 氧氣生成速率與時間關係.....	8
(四) 不同起始溫度對雙氧水分解速率的影響.....	9
(五) 酸鹼對二氧化錳分解雙氧水反應的影響.....	10
二、使用反應後二氧化錳的雙氧水分解實驗.....	10
(一) 反應後二氧化錳與雙氧水反應結果.....	10
(二) 反應後二氧化錳經靜置後再次反應的結果.....	11
(三) 以同一反應瓶內二氧化錳多次反應結果.....	11
三、二氧化錳在雙氧水分解反應中的角色探討.....	12
(一) 不同量二氧化錳與固定量雙氧水反應實驗.....	12
(二) 反應前後二氧化錳比重測定.....	12
(三) 反應前後二氧化錳質量偵測.....	12
(四) 反應前後二氧化錳的質譜圖.....	12
四、以各種方式處理回收二氧化錳的反應結果.....	13
(一) 高溫燒結對二氧化錳的影響.....	13
(二) 以不同溫度烘燒.....	14
(三) 回收二氧化錳與加酸加鹼的雙氧水反應.....	15
(四) 以回收二氧化錳進行雙氧水分解反應時加不同量鹼的反應結果.....	16
(五) 不加二氧化錳的雙氧水反應結果.....	16
(六) 將酸、鹼、氧化劑、還原劑加入回收的 MnO_2 中，並加熱迴流 1.5 小時後加以收集處理，並依原來條件與雙氧水反應.....	16
(七) 不同溫度下以回收二氧化錳催化雙氧水分解反應.....	18
柒、結論.....	18
捌、參考資料.....	19

圖目錄

圖(一)：二氧化錳用量與氣體生成速率關係.....	7
圖(二)：反應中溫度變化圖.....	8
圖(三)：每 10mL 氧氣生成速率圖.....	8
圖(四)：不同起始溫度對氣體生成速率影響.....	9
圖(五)：雙氧水加熱後回溫對活性影響.....	9
圖(六)：新鮮二氧化錳加酸加鹼反應.....	10
圖(七)：回收速率圖.....	10
圖(八)：反應後二氧化錳經靜置再次反應結果.....	11
圖(九)：同一瓶二氧化錳重複反應之結果.....	11
圖(十)：新鮮二氧化錳的質譜圖.....	13
圖(十一)：與雙氧水反應後二氧化錳的質譜圖.....	13
圖(十二)：回收二氧化錳加熱結果.....	14
圖(十三)：新鮮二氧化錳以 650°C 燒結後再與雙氧水反應結果.....	14
圖(十四)：650°C 燒結後二氧化錳的質譜圖.....	15
圖(十五)：回收二氧化錳加酸、加鹼的反應比較.....	15
圖(十六)：回收二氧化錳加鹼滴數與氧氣生成速率關係.....	16
圖(十七)：以各種方法處理回收二氧化錳後之反應結果.....	17
圖(十八)：自製二氧化錳的反應結果.....	18
圖(十九)：回收二氧化錳在不同溫度下催化結果.....	18

表目錄

表(一)：氧氣生成體積與所需時間.....	8
表(二)：二氧化錳與雙氧水劑量關係.....	12
表(三)：反應前後二氧化錳比重.....	12
表(四)：二氧化錳反應前後質量.....	12
表(五)：雙氧水的一些空白實驗.....	16

方程式目錄

式(一)： $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$	$\Delta H = -195 \text{ KJ}$	8
式(二)： $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + \text{O}_2$	$E^0 = -0.695$	10
式(三)： $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = +1.776$	10
式(四)： $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = +0.585$	17
式(五)： $\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}^+$	$E^0 = +0.496$	17

壹、摘要：

在雙氧水分解成氧氣的實驗中，大部分都以二氧化錳當「催化劑」且具有良好的反應性。但反應後瓶內二氧化錳再被使用於雙氧水反應時，反應卻變的很慢，因此使用後的二氧化錳往往不被再使用而棄置，甚至在化學實驗室管理規則中¹，也建議將使用後二氧化錳與其他重金屬一同交廢棄物清運機構處理。我們存疑二氧化錳在雙氧水分解反應中，到底是反應試劑或催化劑？針對我們的疑惑，我們研究了二氧化錳的反應速率、是否是催化劑以及恢復活性的方法。由實驗結果我們發現：

- 一、在雙氧水分解反應中二氧化錳確實是催化劑。
- 二、不論新鮮或回收的二氧化錳，都可藉著加熱、增加二氧化錳劑量及加鹼來增加雙氧水分解反應中氧氣生成的速率。
- 三、雙氧水分解反應使用後二氧化錳可以用酸、鹼或是還原劑加以迴流處理，當重複使用時仍有極佳反應效果，故不需棄置。

貳、研究動機

在高一上學期普化實驗課，我們進行以「雙氧水加二氧化錳製備氧氣並檢驗氧的性質之實驗」，過程中同學不慎將裝有氧氣的廣口瓶打翻，當我們試著於反應瓶內再加雙氧水以得到 O₂ 時，發現反應變的非常慢，這對我們的原有認知「催化劑會參與反應但反應前後質量不變，不出現在淨反應中，因此可重複使用」有所衝突。因此我們請教了老師，老師建議我們先以網路收集資料，在與老師討論後我們提出以下假設：

- 一、雙氧水分解反應為 $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ，若 MnO₂ 是催化劑，則生成 O₂ 量只與 H₂O₂ 量有關，MnO₂ 量的多寡只與反應速率有關，可藉改變 MnO₂ 的量加以證實。
- 二、在催化反應中催化劑會參與，但活化錯合物不一定具有很好的轉變速率（turnover rate），因此使用後 MnO₂ 可能會停留在某不具催化能力的狀態，因此反應速率大減。可以嘗試處理方法讓使用後的 MnO₂ 恢復活性。
- 三、此反應為不勻相反應，接觸面積與反應速率有很大關係，反應後 MnO₂ 的表面是否被氧氣或其他物質覆蓋？或彼此吸附而讓使用後 MnO₂ 效能大減？若能設法除去覆蓋以增加表面積，則反應應可加快。
- 四、在我們所搜尋資料中，有人試過以添加 HCl 來觀測雙氧水分解反應速率變化，但雙氧水可能有將 Cl⁻ 氧化成 Cl₂ 的副反應而造成誤判。我們改進此實驗，並想辦法找出還有哪些因素可促進 H₂O₂ 的分解反應。
- 五、將雙氧水分解反應前後的 MnO₂，及各種方法處理的回收二氧化錳以質譜儀進行檢測，利用分子量的計算應可找出反應前後 MnO₂ 的變化並能偵測到中間體。

爲了找出上述問題與假設的答案，我們設計了一些實驗，試著對二氧化錳參與下的雙氧水分解反應有更深一層的了解。

參、研究目的

- 一、找出影響雙氧水分解反應的因素。
- 二、確定二氧化錳在雙氧水分解反應中角色。

¹實驗室管理規則，詳見 http://www.tlsh.ylc.edu.tw/~tsi/expliq_1.htm

三、研究讓反應後二氧化錳恢復活性的方法，使二氧化錳永續使用，以減少棄置造成的環保問題。

肆、研究設備及器材

- 一、雙氧水 (35% 500mL 島九藥品株式會社)
- 二、二氧化錳 (500g 片山化學山葉株式會社)
- 三、有側管錐形瓶 (125mL、250mL、500mL)
- 四、橡皮管 (長度 80cm 內徑 6mm)
- 五、廣口瓶 (高度 15.4cm 容量 471mL)
- 六、燒杯 (50mL 100mL 250mL 500mL 1000mL 2000mL)
- 七、移液管 (As 級 1mL 10mL 25mL)
- 八、橡皮塞 (8 號 10 號)



- 九、烤箱 (EYELA ED0600ND)
- 十、高溫爐 (CARBOLITE / UK)
- 十一、天平 (四位數 HETTLER AB10)
- 十二、質譜儀 (布魯克道爾頓公司 Autoflex)
- 十三、溫度計 (酒精 100°C)
- 十四、離心機 (數位式轉數離心機)
- 十五、氣壓計 (650-820mmHg 水銀氣壓計)
- 十六、量瓶 (1000mL 500mL)
- 十七、熱風晾乾架 (No.10-0066AI)
- 十八、磁攪拌器 (CORNING)
- 十九、比重瓶 (25 mL)

伍、研究方法

一、二氧化錳質量對雙氧水分解反應之影響的實驗

步驟一：稱 0.5g~10g (± 0.05 g) 二氧化錳。

步驟二：倒入有側管的 250mL 錐形瓶，加水 25mL 並搖晃一分鐘。

步驟三：以 10mL 移液管取 10mL 35% 雙氧水，注入 50mL 小燒杯中。

步驟四：將廣口瓶裝滿水，以玻片蓋上倒置水盆中，並橡皮管連接錐形瓶側管及廣口瓶開口。

步驟五：迅速將燒杯中雙氧水倒入錐形瓶，並以橡皮塞封住瓶口，以肥皂水檢驗是

否有氣體洩漏。

步驟六：以排水集氣法收集所產生氧氣至充滿廣口瓶，紀錄所需時間。（所有實驗由同一人負責傾倒液體，並事先練習 50 次以上，使人為因素降至最低。）

二、觀測雙氧水分解反應溫度變化的實驗

步驟一：稱 5g ($\pm 0.05\text{g}$) 二氧化錳。

步驟二：倒入有側管的 250mL 錐形瓶中，加水 25mL 並搖晃一分鐘。

步驟三：將橡皮塞上鑽二個孔，使恰好容納一個 25mL 塑膠針筒及一支溫度計。

步驟四：以針筒吸 10mL 35% 雙氧水，並將橡皮塞塞住錐形瓶口，將溫度計伸至錐形瓶底部，使前端浸入液體中。

步驟五：迅速以推桿將雙氧水注入，並每 10 秒紀錄一次溫度計上讀數。

三、雙氧水分解中反應氣體生成速率的實驗

步驟一：稱 0.37g 二氧化錳。

步驟二：倒入 125mL 錐形瓶並加入 1.8mL 水，搖晃一分鐘。

步驟三：取 200mL 量筒，裝滿水後於水盆中倒置，並以鐵夾固定。

步驟四：以橡皮管連接錐形瓶側管及量筒開口端。

步驟五：將橡皮塞鑽孔，插入 1mL 移液管，以移液管吸 0.73mL 雙氧水後，將橡皮塞塞上。

步驟六：以安全吸球將雙氧水擠入反應瓶，並以肥皂水檢驗是否有氣體洩漏。

步驟七：紀錄每 10mL 氣體生成所需秒數，直至 100mL。

四、加熱後對雙氧水分解反應速率探討的實驗（使用新鮮二氧化錳）

步驟一：稱 5g ($\pm 0.05\text{g}$) 二氧化錳，置於 250mL 燒杯中。

步驟二：以 100mL 燒杯分別裝雙氧水及水。

步驟三：將錐形瓶、裝有 35% 雙氧水及水之燒杯、移液管、空燒杯等器材移入烘箱恆溫 30 分鐘。（溫度分為 40°C、60°C）

步驟四：取出器材，迅速取 25mL 水加入錐形瓶，搖晃一分鐘；取 10mL 雙氧水注入小燒杯。

步驟五：同『二氧化錳質量對雙氧水分解速率之影響』實驗步驟五~步驟六。

五、雙氧水加熱回溫後對雙氧水分解反應活性探討的實驗

步驟一：取雙氧水 50mL，於 60°C 烘箱加熱 30 分鐘。

步驟二：取出後回溫至室溫（20°C）。

步驟三：稱 5g ($\pm 0.05\text{g}$) 二氧化錳於有側管之 250mL 錐形瓶中。

步驟四：同『二氧化錳質量對雙氧水分解速率之影響』實驗步驟二~六。

六、新鮮二氧化錳添加酸、鹼對雙氧水分解反應的實驗

步驟一：稱 5g ($\pm 0.05\text{g}$) 二氧化錳。

步驟二：倒入有側管的 250mL 錐形瓶，加水 25mL 及 2 滴 6M NaOH（或加入 2 滴

3M H_2SO_4), 並搖晃一分鐘。

步驟三：同『二氧化錳質量對雙氧水分解速率之影響』實驗步驟四~步驟六。

七、使用後二氧化錳回收方法

步驟一：於 2000mL 燒杯中收集使用後二氧化錳。

步驟二：靜置使二氧化錳沉澱。

步驟三：以傾析方法倒去上層液至約 50mL 殘留。

步驟四：加水至 2000mL，並以玻棒攪動至沉澱暫時懸浮。

步驟五：重複步驟二~步驟三。

步驟六：以 110°C 烘箱烘乾，回溫裝袋。

步驟七：於乾燥器內存放備用。

八、使用後二氧化錳參與的雙氧水分解反應的實驗

步驟一：稱 5g ($\pm 0.05\text{g}$) 回收二氧化錳。

步驟二：同『二氧化錳質量對雙氧水分解速率之影響』實驗步驟二~步驟六。

九、二氧化錳經反應，靜置後再度參與的雙氧水分解反應實驗

步驟一：分七次稱 5g ($\pm 0.05\text{g}$) 二氧化錳。

步驟二：分別倒入七個 250mL 有側管的錐形瓶，並編號 1~7 號。

步驟三：以『二氧化錳質量對雙氧水分解速率之影響』實驗步驟三~步驟六操作。

步驟四：反應後將反應瓶靜置與其編號相同的小時數。

步驟五：分別靜置 1~7 小時後，小心抽取 10mL 上層液。

步驟六：重複『二氧化錳質量對雙氧水分解速率之影響』實驗步驟三~步驟六。

十、同一反應瓶內二氧化錳多次參與的雙氧水分解反應的實驗

步驟一：稱 5g ($\pm 0.05\text{g}$) 二氧化錳。

步驟二：以『二氧化錳質量對雙氧水分解速率之影響』實驗步驟二~六操作。

步驟三：將反應瓶直接於 110°C 烘箱中烘乾。

步驟四：取出反應瓶，於乾燥器中回溫。

步驟五：以刮勺將固體（成餅狀）分散。

步驟六：加水 25mL（含潤濕刮勺），搖晃一分鐘。

步驟七：重複『二氧化錳質量對雙氧水分解速率之影響』實驗步驟三~步驟六。

步驟八：重複步驟三~步驟七（三次）。

十一、二氧化錳與氧氣生成體積關係實驗

步驟一：分別稱 0.37g、0.18g、0.09 g、0.045 g、0.022 g、0.011 g、二化氧錳。

步驟二：同『雙氧水分解中反應氣體生成速率的實驗』步驟二~步驟六。

步驟二：兩天後觀察體積並紀錄

十二、以比重瓶測量固體比重

步驟一：於固體比重瓶 (W_0) 中放入待測二氧化錳後，稱得重量 (W_s)，利用滴管加滿水，加蓋後擦乾稱其總重 (W_r)。

步驟二：將比重瓶內之水及二氧化錳倒出洗淨後，再以滴管加水至水位接近瓶口，靜置至二氧化錳沉澱並不時輕敲避免小氣泡影響。

步驟三：加蓋擦乾後，再稱其重量 (W_w)，固體之比重可按下式求得：

$$\rho = (W_s - W_0) / [(W_w - W_0) - (W_r - W_s)]$$

步驟三：洗淨並以丙酮淋洗，乾燥後重複上述之操作四次求得平均值。

十三、二氧化錳反應前後的質量變化實驗

步驟一：確實清洗三個 125mL 的錐形瓶、玻棒。

步驟二：放入 110°C 的烘箱中烘一小時，再放入乾燥器中回溫 30 分鐘。

步驟三：稱 0.5g 二氧化錳倒入錐形瓶中，連瓶、玻棒一同稱重並紀錄。

步驟四：於 110°C 的烘箱烘一小時，再放入乾燥器回溫 30 分鐘，稱重並紀錄。

步驟五：重複步驟四，直至連續兩次操作結果小數以下三位完全相同。

步驟六：倒入 1mL 雙氧水、2.5mL 水，反應 20 分鐘。

步驟七：俟反應停止，以步驟四處理。

步驟八：取出用玻棒壓散（成餅狀）二氧化錳，連瓶、玻棒一同稱重並紀錄。

步驟九：以步驟五操作，並紀錄結果。

十四、回收二氧化錳加酸、加鹼下參與的雙氧水分解反應實驗

與『新鮮二氧化錳加酸加鹼反應』實驗完全相同，但此實驗的二氧化錳回收的。

十五、回收二氧化錳加鹼下催化的雙氧水分解反應的實驗

與『回收二氧化錳加酸、加鹼反應』實驗相同，但在 25mL 水中分別加入 6M 的 NaOH 一滴、二滴、四滴、八滴。

十六、雙氧水的空白實驗

步驟一：分取多支小試管並裝 5mL 35% 雙氧水。

步驟二：分別加入少量 $KMnO_4$ 、 $MnSO_4$ 、 $K_2Cr_2O_7$ 、 Na_2SO_3 固體，或數滴 6M NaOH、3 M 硫酸、6M 鹽酸。

步驟三：輕輕搖動試管，觀察是否有氣泡生成。

十七、迴流回收二氧化錳實驗

步驟一：稱取六份 30g 的回收二氧化錳。

步驟二：分別置於 500mL 圓底燒瓶中。

步驟三：分別加入 H_2O 、6M NaOH、3 M H_2SO_4 、飽和 Na_2SO_3 、飽和 $K_2Cr_2O_7$ 、飽和 $Na_2C_2O_4$ 液體 250mL。

步驟四：裝上迴流冷凝管，迴流二小時。

步驟五：將瓶內液體固體一同倒入 2000mL 燒杯中，並少量多次潤濕反應瓶。

步驟六：靜置至上層液較澄清。

步驟七：以傾析方法倒去上層液至約 50mL 殘留。

步驟八：加水至 2000mL，並以玻棒攪動至沉澱暫時懸浮。

步驟九：重複步驟六~步驟八（四次）。

步驟十：以 110°C 烘箱烘乾，回溫裝袋，於乾燥器內存放備用。

十八、以各種迴流條件處理後二氧化錳參與的雙氧水分解反應實驗

步驟一：稱 5g ($\pm 0.05\text{g}$) 以各種迴流條件處理後的二氧化錳

步驟二：同『二氧化錳質量對雙氧水分解速率之影響』實驗步驟二~步驟六。

十九、自製二氧化錳實驗

步驟一：於 1000mL 燒杯中，配製飽和 KMnO_4 溶液。

步驟二：於 2000mL 燒杯中，配製飽和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液 1000mL。

步驟三：將步驟一溶液緩慢倒入步驟二溶液中，並加一滴 6M 的 NaOH。

步驟四：再以磁攪拌器攪拌 1.5 小時。

步驟五：將瓶內液體及固體一同倒入 2000mL 燒杯中，並少量多次潤濕反應瓶。

步驟六：其餘步驟同『迴流回收二氧化錳實驗』實驗步驟六~步驟十。

二十、以自製二氧化錳參與的雙氧水分解反應實驗

步驟一：稱 5g ($\pm 0.05\text{g}$) 自製的二氧化錳。

步驟二：同『二氧化錳質量對雙氧水分解速率之影響』實驗步驟二~步驟六。

廿一、加熱後雙氧水分解反應速率探討的實驗（使用回收二氧化錳）

步驟一：稱 5g ($\pm 0.05\text{g}$) 回收二氧化錳，置於 250mL 燒杯中。

步驟二：同『加熱後雙氧水分解反應速率探討的實驗』實驗步驟二~步驟五。

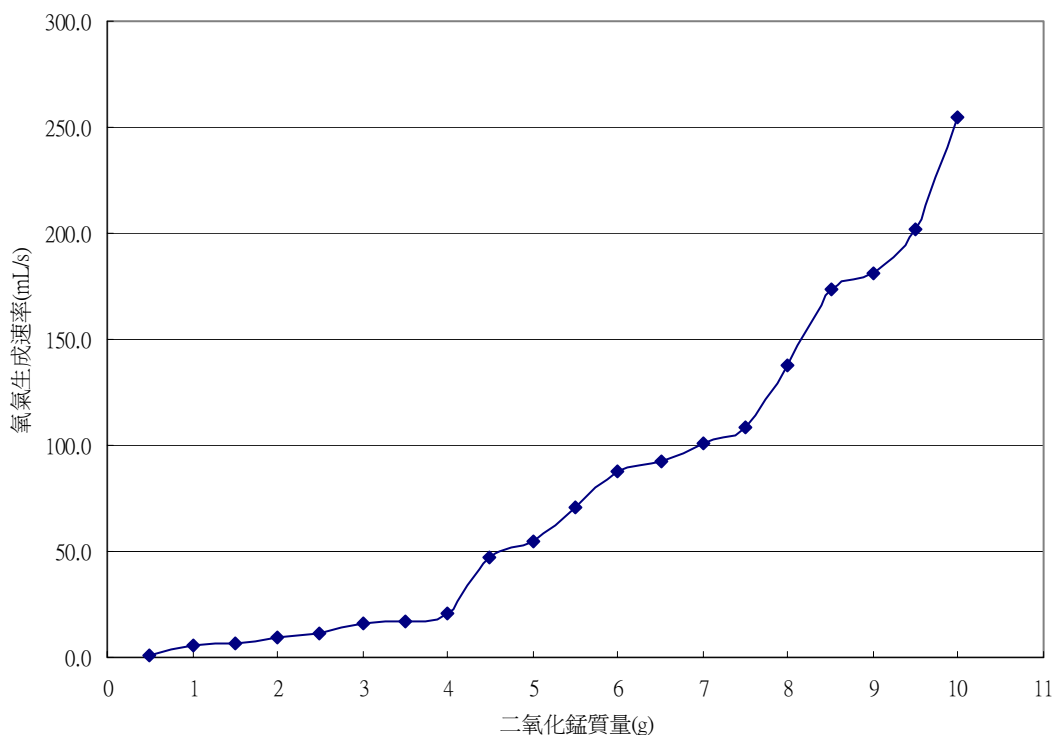
陸、結果與討論

一、影響雙氧水分解速率的因素（研究方法一）

（一）尋找 H_2O_2 與 MnO_2 反應的最佳比例

我們使用 35% 雙氧水與不同質量的二氧化錳混合，觀察氧氣生成的速率，進而找出最適合實驗的雙氧水與二氧化錳比例。結果如圖(一)。

圖(一) 二氧化錳用量與氣體生成速率關係



- 1.我們原本使用橡皮塞鑽孔後插上分液漏斗來注入雙氧水，雖可避免氣體進出，但實驗中發現當氧氣開始生成時雙氧水會有無法持續流下的現象，故改以針筒注入方式，但整個實驗器材的組裝非常耗時。因此我們選擇以燒杯裝 10 mL 雙氧水，倒入裝有不同量二氧化錳及 25 mL 水(避免反應過快)的側管錐形瓶中，而以排水集氣法收集氧氣，偵測同一個集氣瓶(471mL)充滿氧氣所需時間來計算雙氧水分解反應的平均速率。
- 2.二氧化錳分解雙氧水為非勻相反應，表面積越大則反應越快，在實驗中我們發現氧氣生成速率隨二氧化錳質量的增加而增快。
- 3.我們發現氧氣生成速率，在使用 4.5g~5g 二氧化錳時有第 1 個大幅提昇，因我們偵測時間的極限約 2 秒，為縮小人為誤差，因此以 5g 二氧化錳為往後實驗條件。

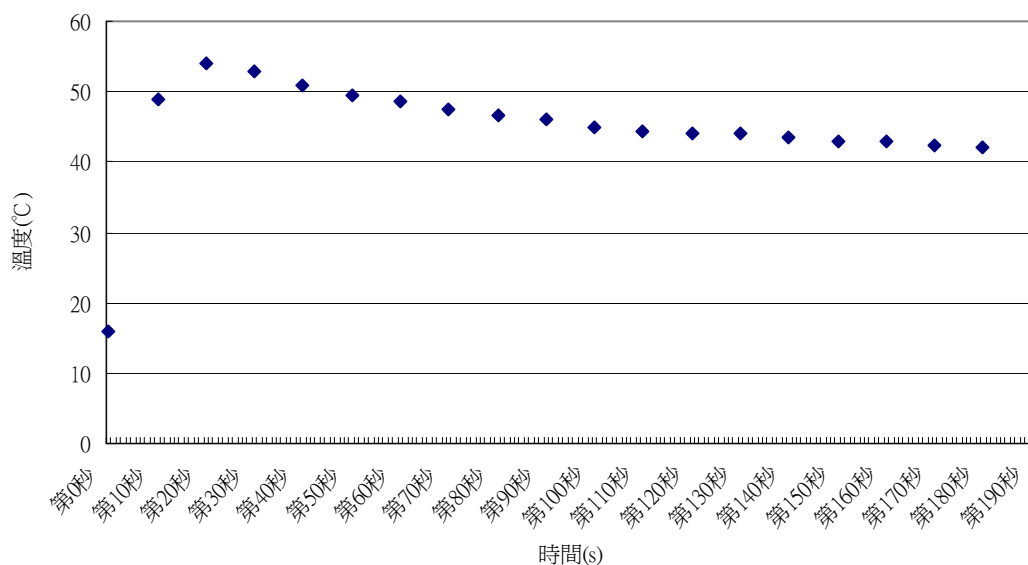
（二）溫度對雙氧水分解速率影響（研究方法二）

實驗中我們發現，反應開始時溫度快速的提升，反應也越來越劇烈，約 20 秒後溫度才漸下降，如圖(二)。猜想是因為雙氧水分解為放熱反應，如式（一），而一開始放的熱使更多的雙氧水分子能越過能量障壁而分解，也因此又放出

更多的熱，使溫度大幅提高，而隨時間增長雙氧水的量已減少，熱量會散逸至空氣中，故溫度才漸漸下降。



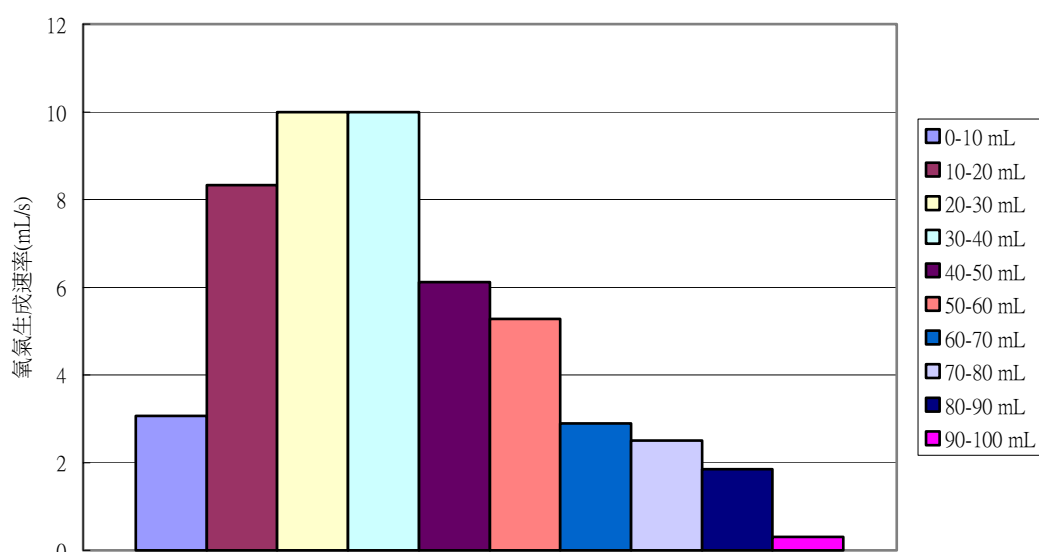
圖(二) 反應中溫度變化圖



(三) 氧氣生成速率與時間關係 (研究方法三)

我們想要了解氧氣生成速率與時間關係及加熱是否有助於反應的進行，因此我們利用 $PV=nRT$ 公式，在考慮水的溫度和飽和蒸氣壓後，控制算出生成體積為 100 mL 的條件下，以每生成 10mL 氧氣測其所需秒數，我們發現 6 秒內氧氣生成速率達最大值再逐漸下降，如圖(三)、表(一)，此結果證實了加熱有助於雙氧水分解。

圖(三) 每10mL氧氣生成速率圖



表(一) 氧氣生成體積與所需時間

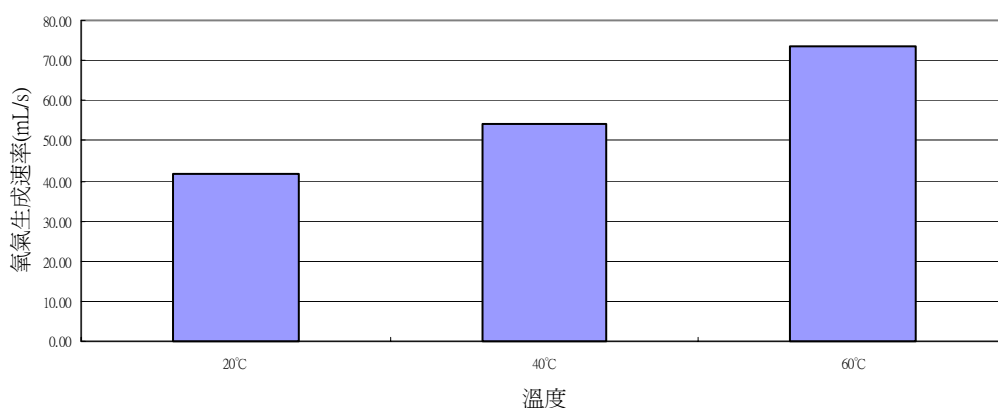
氧氣總體積(mL)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
氧氣生成體積(mL)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
所需秒數(s)	3.3	1.2	1.0	1.0	1.6	1.9	3.5	4.0	5.4	33.3
總秒數(s)	3.3	4.5	5.5	6.5	8.1	10	13.5	17.5	22.9	56.2

(四) 不同起始溫度對雙氧水分解速率的影響(研究方法四)

1. 不同溫度對雙氧水分解速率的影響

由上述研究結果，我們得知加熱有助於雙氧水分解反應進行，因此我們將實驗器材與藥品分別加熱至 40℃ 與 60℃ 後，取出直接反應，觀察反應速率與溫度的關係，如圖(四)。我們發現溫度愈高，雙氧水分解速率愈快，但未呈現溫度上升 10℃ 速率加快一倍的趨勢，是因我們偵測的是收集 471 mL 的平均速率，而非瞬間速率，故有極大的差異。

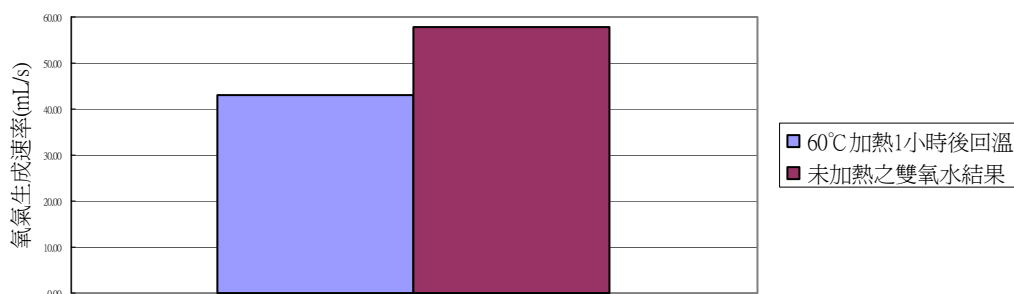
圖(四) 不同起始溫度對氣體生成速率影響



2. 加熱對雙氧水安定性的影響(研究方法五)

根據前一個的實驗，溫度越高反應越劇烈，除了溫度升高使分子動能增加的因素外，我們也思考是否在加熱過程中水蒸發，使雙氧水濃度變大而使反應加速。因此我們探究雙氧水於升溫後的安定性與濃度變化。我們將雙氧水升溫至 60℃ (之前反應的最高溫)，回溫後於室溫反應的結果與未加熱的雙氧水反應結果比較，如圖(五)。

圖(五) 雙氧水加熱後回溫對活性影響

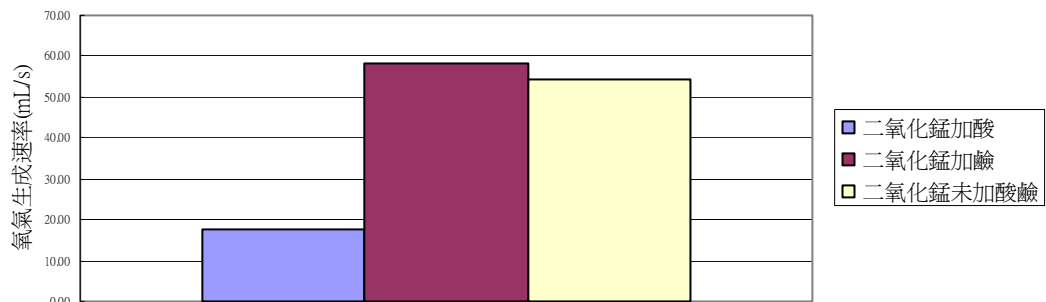


由結果顯示，加熱過的雙氧水分解速率較未加熱的雙氧水的分解速率慢，應是在加熱過程中，可能有部分的雙氧水已分解，使得濃度降低，故反應速率降低；但前一個實驗的結果顯示加熱會使反應速率變快，因此更證實即使加熱會使部分雙氧水分解，但對反應速率仍有幫助。

(五) 酸鹼對二氧化錳分解雙氧水反應的影響（研究方法六）

我們改良了文獻中的實驗條件，在反應中加入少量硫酸與氫氧化鈉，由圖(六)的實驗結果，我們發現加酸會抑制反應，加鹼則會增進反應。

圖(六) 新鮮二氧化錳加酸加鹼反應



因為 H_2O_2 分解之氧化半反應與還原半反應如下：



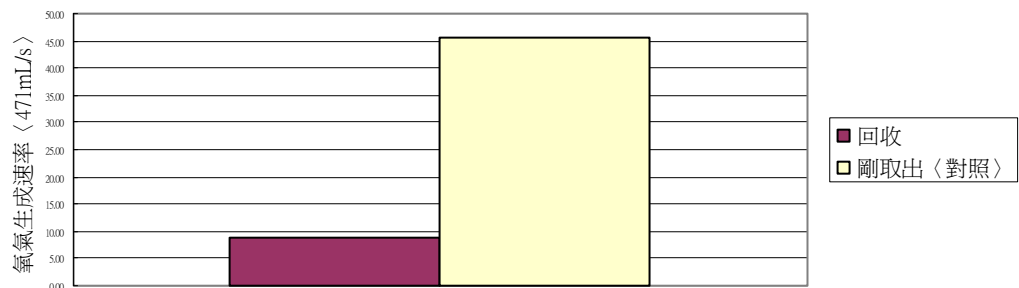
我們認為其中氧化半反應電位為負較不易自發進行，所以我們判斷式(二)應該是速率決定步驟。因此當加入鹼時，雖式(三)會被抑制，但是因為式(三)電位為正，本身即易自發進行，因此對反應影響不大；但式(二)會被促進而大大有助反應進行；加入酸時則有相反現象，因此反應變慢。我們在文獻中也查到可在雙氧水中加入磷酸來增加雙氧水安定性。

二、使用反應後二氧化錳的雙氧水分解實驗（研究方法八）

(一) 反應後二氧化錳與雙氧水反應結果

我們比較了用過的二氧化錳（處理方法見研究方法七）與新鮮的二氧化錳對雙氧水分解的反應速率，如圖(七)。

圖(七) 回收速率圖



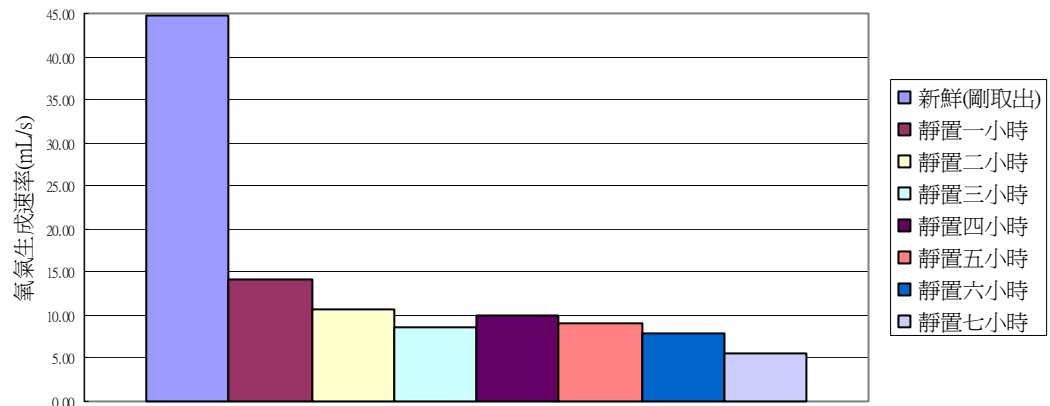
我們發現回收的二氧化錳與雙氧水反應的速率比新鮮的明顯慢很多，這與我

們在研究動機中所提到的現象相符，我們懷疑二氧化錳在雙氧水分解反應中所扮演的角色，因此我們做了更進一步的研究。

(二) 反應後二氧化錳經靜置後再次反應的結果（研究方法九）

爲了探討二氧化錳在反應後活性與靜置時間的關係，我們裝置了 1~7 號反應瓶並先進行一次反應，在反應後分別靜置 1~7 小時後，再次反應並觀測反應速率，結果如圖(八)

圖(八) 反應後二氧化錳經靜置再次反應結果

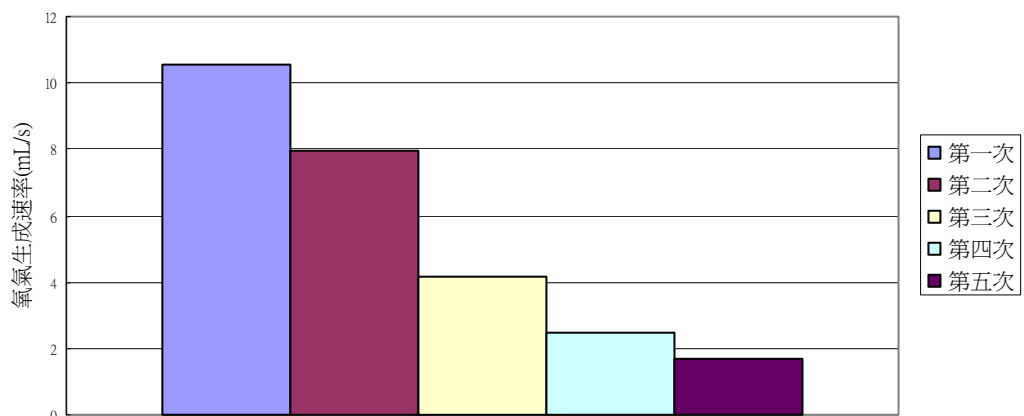


由反應時產生氣泡來觀察，反應在很短時間內即已完成，以碘化鉀—澱粉試紙測試也未呈藍色，表示雙氧水幾乎已經用完，而再次實驗的速率均遠小於第一次實驗，且隨著靜置時間加長，再次實驗的速率也愈慢。

(三) 以同一反應瓶內二氧化錳多次反應結果（研究方法十）

我們試著將同一反應瓶中二氧化錳，於 110℃ 烘乾後共重複五次使用，發現重複次數愈多，反應速率愈慢，如圖(九)

圖(九) 同一瓶二氧化錳重複反應之結果



因此我們做了以下的推測：

1. 二氧化錳並不是催化劑而是反應物，它已從二氧化錳變成某物，因此使

用後的二氧化錳量很少，因此反應變慢。

2. 二氧化錳是催化劑。但反應後回收的二氧化錳的表面可能被某些未反應完的反應物或生成物覆蓋 (O_2 、……)，使得表面積減小；或是反應後二氧化錳的轉變速率(turnover rate)太慢，以致於反應速率變慢。

三、二氧化錳在雙氧水分解反應中的角色探討

(一) 不同量二氧化錳與固定量雙氧水反應實驗 (研究方法十一)

我們依先前的實驗中二氧化錳及雙氧水比例，換算可生成 100mL 的氧氣，再逐次改變二氧化錳用量，結果如表(二)

表(二) 二氧化錳與雙氧水劑量關係

H_2O_2 (mL)	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73	0.73
H_2O_2 (mmol)	24.38	24.38	24.38	24.38	24.38	24.38
MnO_2 (g)	0.37	0.18	0.09	0.045	0.022	0.011
MnO_2 (mmol)	4.15	2.07	1.03	0.51	0.25	0.13
MnO_2 (mmol %)	17	8	4	2	1	0.5
生成氧氣體積 (mL)	100	100	100	100	100	100

我們發現雖然隨著二氧化錳的用量減少(17 mmol%→0.5 mmol%)，氧氣生成的速率有明顯下降，但所生成氧氣體積都是 100mL。

(二) 反應前後二氧化錳比重測定 (研究方法十二)

我們將反應前後的二氧化錳，以比重瓶測定比重，結果如表(三)

表(三) 反應前後二氧化錳比重

	第一次	第二次	第三次	平均
反應前 MnO_2	3.9031	3.9057	3.8776	3.8955
反應後 MnO_2	3.8107	3.8111	3.8217	3.8145

我們發現，反應前後的二氧化錳比重相當接近。

(三) 反應前後二氧化錳質量偵測 (研究方法十三)

我們想了解反應前後二氧化錳質量變化情形，因此我們稱取二氧化錳與雙氧水反應後，比較前後重量變化，如表(四)

表(四) 二氧化錳反應前後質量

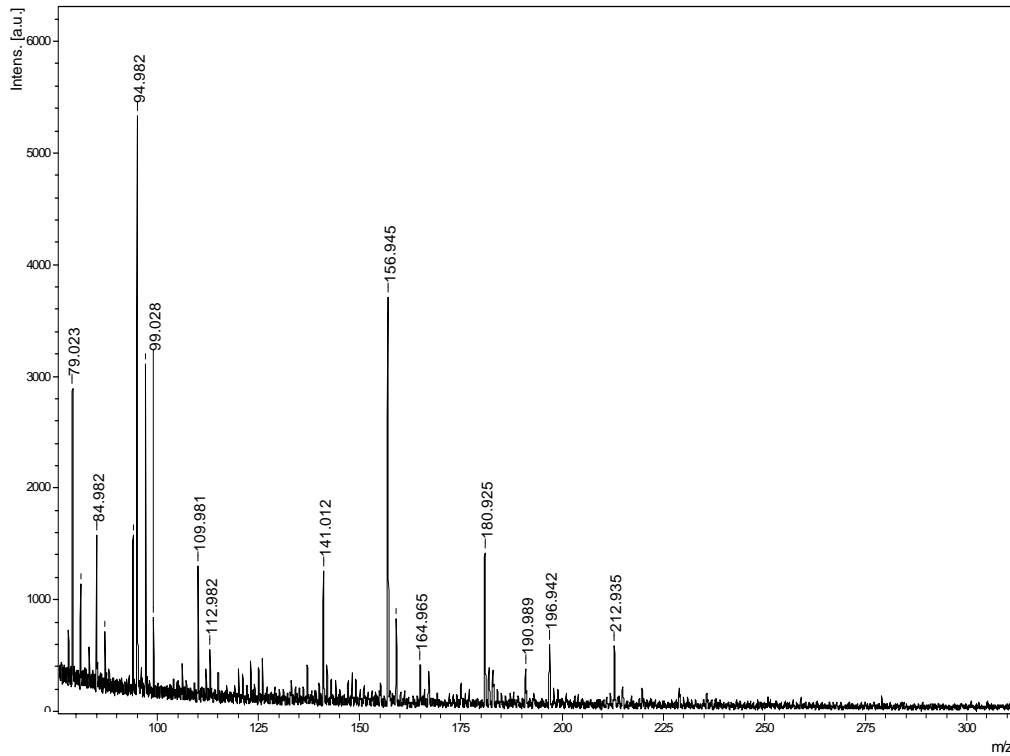
	MnO_2 質量(g) (反應前)	MnO_2 質量(g) (反應後)	質量變化 (g)	質量變化 百分率(%)
一號瓶	0.5320	0.5282	0.0038	0.7
二號瓶	0.5158	0.5096	0.0062	1.2
三號瓶	0.4987	0.4921	0.0066	1.3

我們發現反應前後 MnO_2 質量只有減少了 1% 左右。

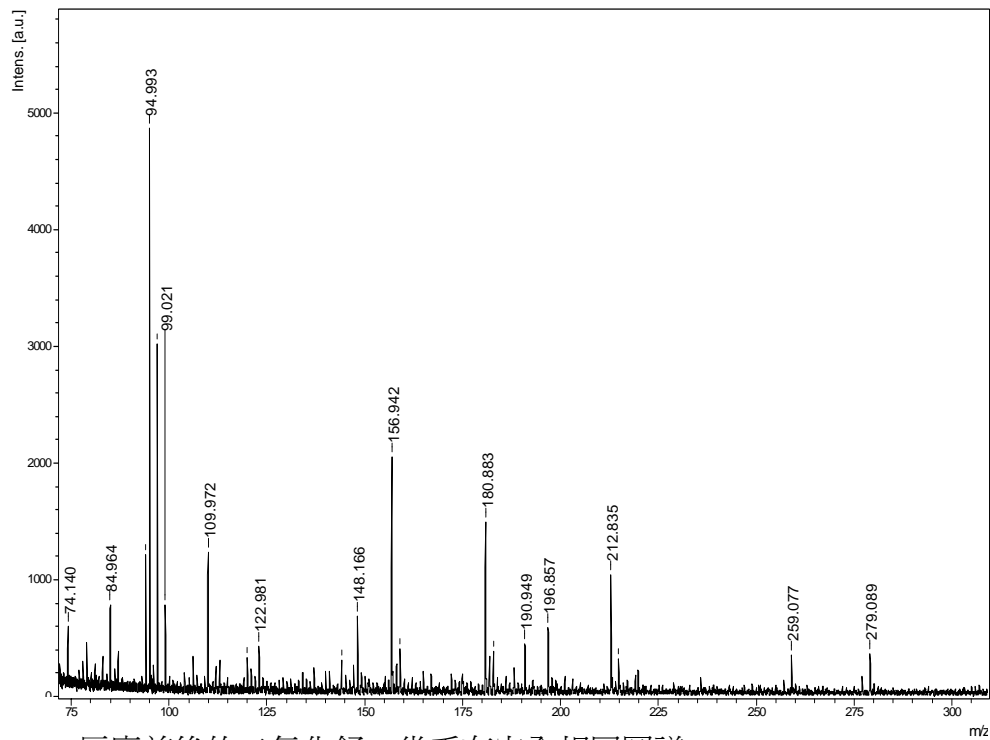
(四) 反應前後二氧化錳的質譜圖

我們將反應前後的二氧化錳以質譜儀鑑定其成份，結果如圖(十)與圖(十一)

圖(十) 新鮮二氧化錳的質譜圖



圖(十一) 與雙氧水反應後二氧化錳的質譜圖



反應前後的二氧化錳，幾乎有完全相同圖譜。

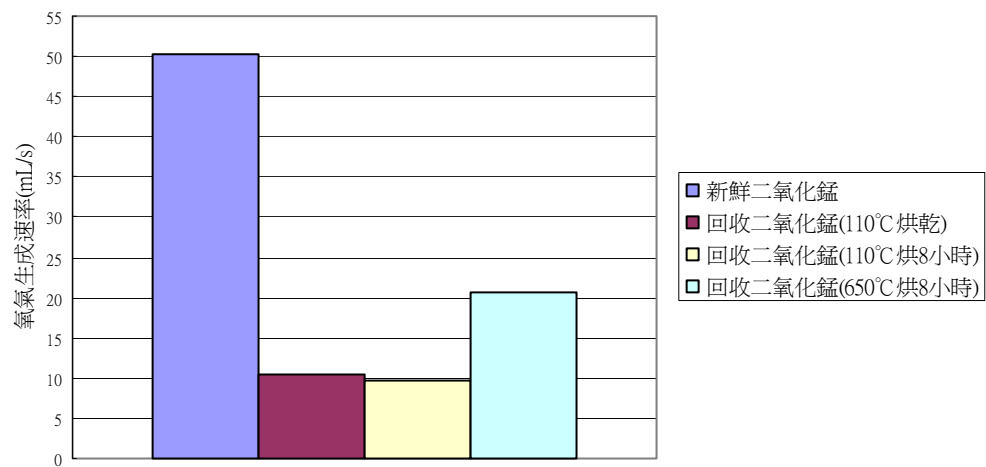
由以上四個實驗，二氧化錳在反應前後的質量、比重幾乎不變及質譜圖，且儘管量減為 1/32，在雙氧水分解反應中仍有相同氧氣量生成，因此可以確定二氧化錳在雙氧水分解反應中角色為催化劑。

四、以各種方式處理回收二氧化錳的反應結果

(一) 高溫燒結對二氧化錳的影響

我們將使用過的 MnO_2 置於烘箱或高溫爐中，以不同溫度加熱，再將處理後二氧化錳依原來條件與雙氧水反應，結果如圖(十二)。

圖(十二) 回收二氧化錳加熱結果



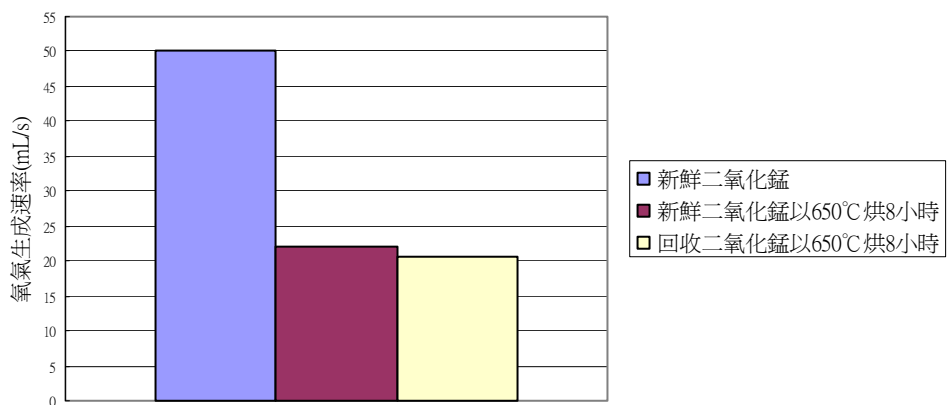
我們發現以 110°C 烘八小時的二氧化錳，在雙氧水分解反應中所表現出的速率，與以 110°C 烘乾的速率相同，我們認為 110°C 並未使二氧化錳發生任何變化。我們也發現用 650°C 燒結的二氧化錳比用 110°C 燒結的二氧化錳在雙氧水分解反應時速率快很多，我們推測的原因可能是：

1. 燒結促進了轉換率 (turnover rate)，使得二氧化錳的量增加，反應速率加快。
2. 經由加熱將二氧化錳表面的雜質去除，反應速率因此而加快。
3. 根據文獻， MnO_2 在 535°C 會變成 Mn_2O_3 ，但無文獻記載 Mn_2O_3 是否亦能催化 H_2O_2 分解，推測也可能是 Mn_2O_3 的催化結果。

(二) 自製三氧化二錳

我們試著依文獻上所載，將新鮮的二氧化錳置於高溫爐中，以 650°C 處理後再與雙氧水反應，結果如圖(十三)。

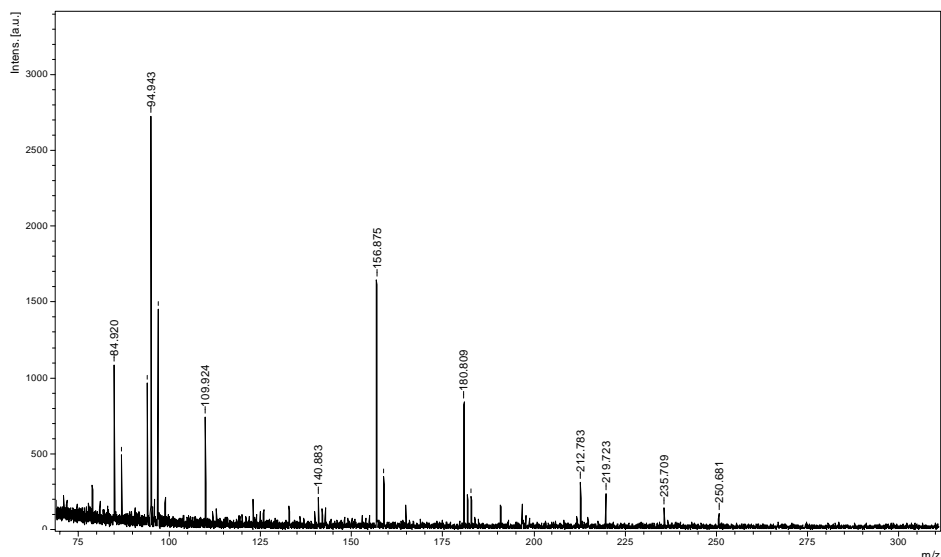
圖(十三) 新鮮二氧化錳以 650°C 燒結後再與雙氧水反應結果



我們發現以 650°C 燒結的二氧化錳，在雙氧水分解反應中表現出較未處理的二氧化錳更快的速率，表示 650°C 的溫度應該已經使二氧化錳轉變成為別的物

質。我們測得其比重為 4.69 與二氧化錳的比重 3.89 明顯不同，推測很可能是三氧化二錳（文獻值 4.5）；由質譜儀加以檢測時，雖然有基質或其他雜質造成的干擾，但我們仍偵測到符合推測的吸收峰（三氧化二錳分子量 158，Na 的原子量 23，我們找到 $M^+Na=180.8$ ），如圖(十四)。

圖(十四) 650°C 燒結後二氧化錳的質譜圖

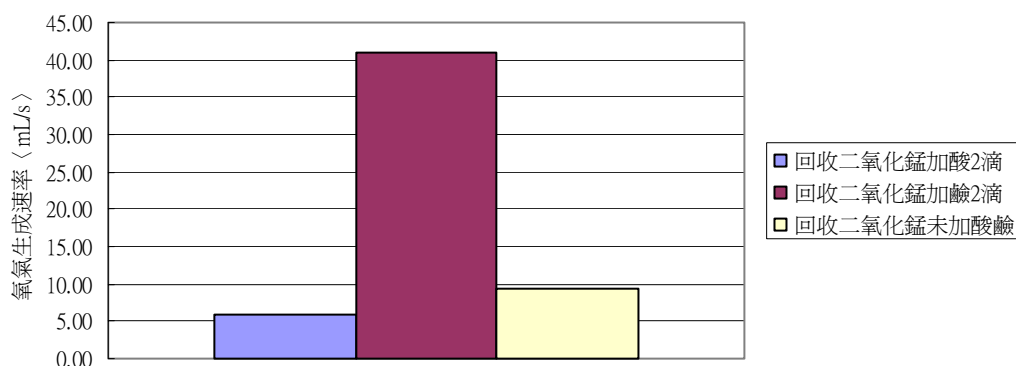


但 650°C 燒過的新鮮二氧化錳反應速率，與回收的二氧化錳以 650°C 加熱處理後再反應的結果相近，我們相信這可能是三氧化二錳的催化或至少是共催化所展現的效果。高溫燒結確實能使反應後的二氧化錳在雙氧水反應時有較快的催化效果。

（三）回收二氧化錳與加酸加鹼的雙氧水反應（研究方法十四）

在先前有關反應速率的研究中，我們得知酸鹼對反應速率有所影響，因此我們嘗試在反應中加入少量的酸或鹼，結果如圖(十五)。

圖(十五) 回收二氧化錳加酸、加鹼的反應比較

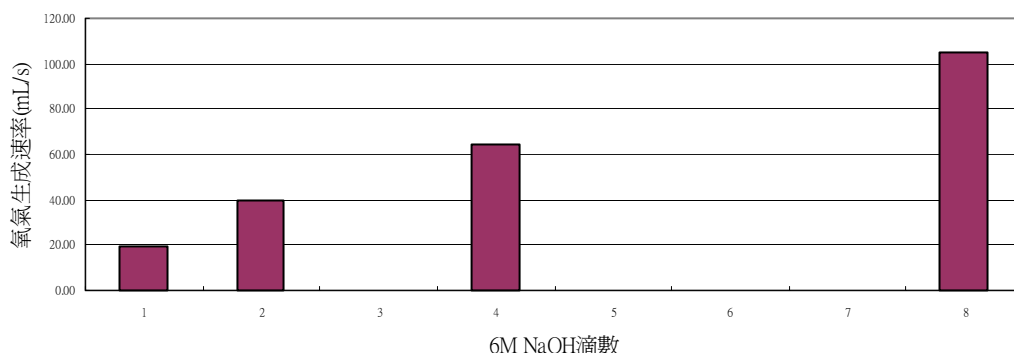


我們在實驗中發現，加入二滴 6M NaOH，即可使回收二氧化錳的催化速率達到新鮮二氧化錳 80% 左右效率，我們認為除了之前實驗得知「加鹼會促進速率決定步驟」的因素外，尚有兩個可能：

1. 鹼本身可催化雙氧水分解，鹼與回收二氧化錳共催化，使速率大增。
2. 鹼本身不能使 H_2O_2 分解，應是鹼與回收的 MnO_2 間產生某些未知作用，增加了使用後二氧化錳的轉換率，使得二氧化錳量相對變多，因此反應速率加快。

(四) 以回收二氧化錳進行雙氧水分解反應時加不同量鹼的實驗(研究方法十五)
我們發現在回收二氧化錳催化的雙氧水分解反應，加鹼會使反應速率變快，因此我們改變鹼的用量，試圖了解鹼的用量對氧氣生成速率的影響，結果如圖(十六)。

圖(十六) 回收二氧化錳加鹼滴數與氧氣生成速率關係



由結果得知，加鹼的量愈多氧氣生成速率愈快。在加入四滴鹼時，反應速率甚至比新鮮二氧化錳有更好的表現；在加入八滴 6 M NaOH 時，反應速率幾已達我們偵測極限。由此結果證明，我們可以加鹼來提升回收二氧化錳再使用時的活性。

(五) 不加二氧化錳的雙氧水反應結果(研究方法十六)

為了證實(三)的 1.之推論，我們以一些空白實驗來輔助，結果如表(五)。

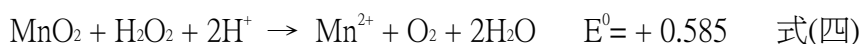
表(五) 雙氧水的一些空白實驗

反應物	結果
KMnO_4 + 雙氧水	反應極劇烈
MnSO_4 + 雙氧水	不會反應
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + 雙氧水	反應很慢
Na_2SO_3 + 雙氧水	不會反應
16 滴 6M NaOH + 雙氧水	不會反應
3M 硫酸 + 雙氧水	不會反應
6M 鹽酸 + 雙氧水	有小氣泡緩慢生成

由結果得知 NaOH 並不會催化雙氧水分解，添加 NaOH 只是加快了速率決定步驟或中間體的轉換率，推論(三)的 2.較為合理；另外也證實文獻中以鹽酸研究反應速率，確實會有副反應發生。

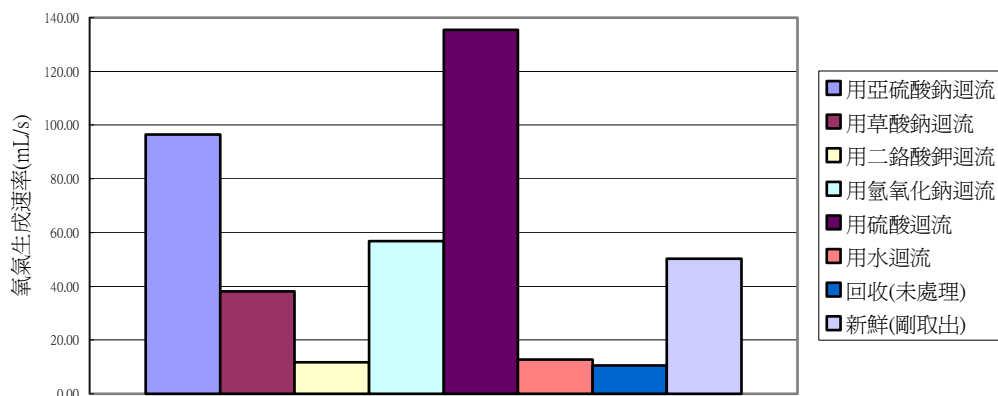
(六) 以各種迴流方式處理二氧化錳在與雙氧水反應實驗(研究方法十八)

依我們所找到的資料²，二氧化錳在催化雙氧水分解時會先變成 Mn^{2+} 再恢復成 MnO_2 ，如式(四)、式(五)。



我們思考二氧化錳反應後催化能力大減，是否是 MnO_2 變成 Mn^{2+} 的速率太慢，或是 Mn^{2+} 變回 MnO_2 的速率太慢。因此我們試著將 MnO_2 以各種不同條件迴流處理（研究方法十七），再依原來條件與雙氧水反應，結果如圖(十七)。

圖(十七) 以各種方法處理回收二氧化錳後之反應結果



由實驗結果我們做了以下的推測：

1. 以水迴流可使反應速率小幅上升，可能是迴流過程中， MnO_2 表面覆蓋物有部分脫離所造成。
2. 由酸或鹼迴流的結果都比新鮮二氧化錳的反應更快，我們認為在這種條件下二氧化錳應該被純化了，因此反應速率變快。
3. 以氧化劑處理的結果與以水迴流的結果相近，推測氧化劑並未有作用，即在 H_2O_2 分解的過程中， MnO_2 並未停留在氧化數較低的活化錯合物狀態。
4. 以還原劑處理過的 MnO_2 反應速率有大幅地提升，甚至比剛從瓶中取的 MnO_2 還要快，我們的推測：

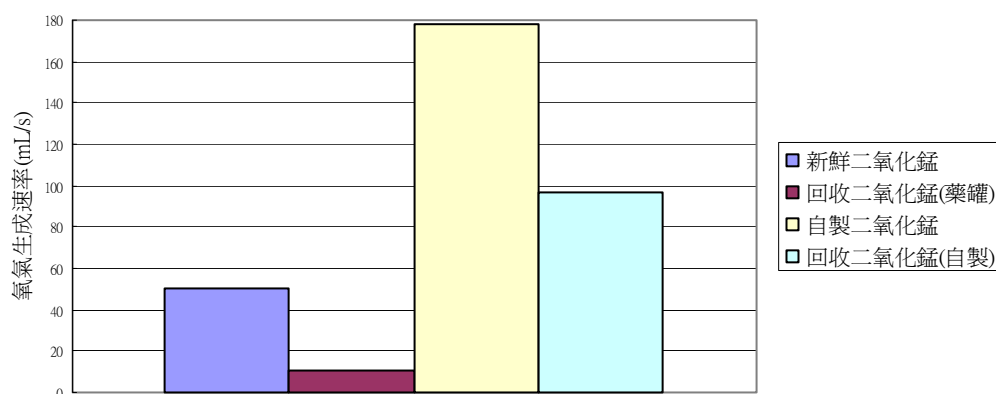
(1) 以還原劑迴流提供某種特殊的環境，使得反應後停在某不具催化效能的高氧化態活化錯合物有較佳的轉換速率（turnover rate），使能夠再恢復成二氧化錳；這條件也可能純化了二氧化錳，就像以硫酸或氫氧化鈉迴流的結果。

(2) 瓶中的二氧化錳可能已被空氣氧化，而加入的還原劑可將之還原，使二氧化錳量變多，故還原劑處理過後的二氧化錳，再與雙氧水反應時速率變的比未處理的快。

為證實上述論點(2)的推測，我們以 FeSO_4 與 KMnO_4 在弱鹼環境下反應（研究方法十九），試圖自製二氧化錳再用來與雙氧水反應（研究方法二十），發現相同的反應條件速率大幅提昇，如圖(十八)。

² <http://www.chemedu.ch.ntu.edu.tw/questions/answer70.htm>

圖(十八) 自製二氧化錳的反應結果

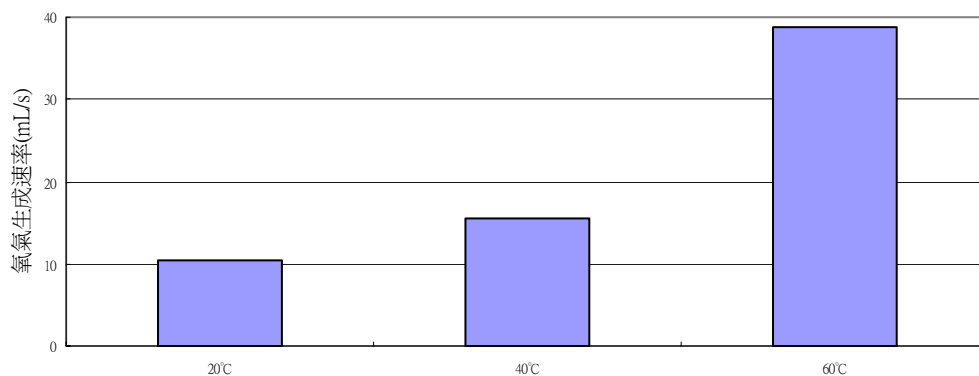


這證實了我們的推論，取自藥瓶的二氧化錳純度不佳，反應效果比較慢，可能自罐中取出的純度就不佳（並非分析級試藥），也可能是二氧化錳會與空氣中的氧氣接觸，逐漸被氧化；不管用什麼條件處理的二氧化錳速率都不及自製的二氧化錳。我們推論以酸、鹼或還原劑迴流，確實純化了二氧化錳。

（七）不同溫度下以回收二氧化錳催化雙氧水分解反應（研究方法廿一）

我們將所有實驗器材與回收 MnO_2 等藥品，分別以 40°C 與 60°C 烘箱加熱後，取出直接反應，觀察反應速率與溫度的關係，如圖(十九)。

圖(十九) 回收二氧化錳在不同溫度下催化結果



我們由結果發現，升溫有助於提升回收 MnO_2 的反應速率，在 60°C 時已接近新鮮二氧化錳的表現。

柒、結論

- 一、在雙氧水分解反應中，二氧化錳的角色為催化劑。
- 二、二氧化錳催化雙氧水反應可採加熱、增加二氧化錳用量或加入鹼來增加反應速率。
- 三、使用後二氧化錳可以用酸、鹼甚至還原劑迴流處理來恢復活性或加以純化。
- 四、高職普化實驗中，使用後的二氧化錳可經由我們找出的方法處理，或於再反應時添加少量的鹼，如此在重複使用時仍有極佳反應速率，故不必丟棄可重複使用。

捌、參考資料

- (一) 楊永華 盧麗娟/普通化學 I 、 II /修訂二版一刷/東大圖書
- (二) 楊永華/普通化學實驗 I 、 II /初版三刷/東大圖書
- (三) 曾國輝/化學上、下/第二版/藝軒圖書
- (四) http://www.tlsh.ylc.edu.tw/~tsi/expliq_1.htm
- (五) <http://www.chemedu.ch.ntu.edu.tw/questions/answer70.htm>
- (六) <http://pckchem.ncue.edu.tw/laboratory/chemdemo/85/8524015/%C2%F9%AD%B1%ABL.htm>

中華民國第四十五屆中小學科學展覽會
評 語

高職組 化工、衛工及環工科

佳作

091103

不要把我丟掉！

國立花蓮高級工業職業學校

評語：

經由化學實驗結果，引發研究興趣，實驗過程均能詳實記錄，但對部份實驗原理不完全清楚，有待後續加強。