

中華民國第 60 屆中小學科學展覽會 作品說明書

高級中等學校組 化學科

050206

消失的催化劑—探討不同條件與添加物對二氧化錳催化雙氧水後變質程度的影響

學校名稱：臺北市立陽明高級中學

作者： 高二 陳美瑄	指導老師： 謝東霖
---------------	--------------

關鍵詞：二氧化錳、催化劑、雙氧水

摘要

本研究利用氧化還原反滴定，探討二氧化錳在不同變因催化雙氧水後變質程度影響，並改變溶液酸鹼值、添加鹽類等方式抑制及回復二氧化錳催化後變質情況。透過反滴定可推論錳價數會由+4 價降至+2 價。並發現雙氧水濃度越高、體積越多、催化時間越長及初始溶液 pH 值越小的情況下，二氧化錳變質程度越明顯。溶液中添加氯化鈉與亞硫酸鈉雖然都能使反應速率增加，但沒有抑制變質的現象。將變質固體浸泡亞硫酸鈉雖能使錳價數少量回升，但不符合環保效益；浸泡氫氧化鈉濃度 0.1M 以上時，則可觀察到錳價數有明顯回升。本研究發現高國中對於催化劑的定義，並不適用於二氧化錳催化雙氧水的實驗中。建議改成定義適用「理想催化劑」，並說明真實催化劑可能的變質情況。

壹、研究動機

在尋找專題研究題目的過程中，查閱了先前別人的研究，發現二氧化錳催化雙氧水生成氧氣後回收沉澱來再次使用，第二次催化效率會大幅下降，這個情況和我們在國、高中時學的催化劑定義不同。進而萌生想知道效率降低的原因，結果查到兩份實驗推論完全相反的研究。到底誰的說法才是正確的？因此我們試圖設計一套可以最直接透過數據判斷變質狀況的方式去判斷變質狀況，另外因變質固體並不具有催化能力，「錳」無論是在教學或者礦業等地方皆為常用的金屬離子，若使用後未經處理直接排放想必會造成不必要的污染以及浪費資源。透過相關資料我們得知改變酸鹼值以及添加不同的添加物可以加快反應速率，到底加快反應速率的原因是否是催化後變質固體回復為二氧化錳，才使其速率加快？因此本研究才想以直接加入添加物進行催化和由變質固體浸泡不同水溶液來觀察是否能抑制、回復變質狀況，達成重複使用的目標，以實現綠色環保的理念。

貳、研究目的

- 一、找出測量二氧化錳催化雙氧水分解產生氧氣後殘留固體組成成分的方法。
- 二、探討二氧化錳催化雙氧水分解產生氧氣的真正催化機制。
- 三、探討催化時間對二氧化錳催化雙氧水速率與變質程度的影響。
- 四、探討二氧化錳催化不同濃度或不同體積的雙氧水速率與變質程度的影響。
- 五、探討在不同 pH 值環境下，二氧化錳催化雙氧水速率與變質程度的影響。
- 六、探討在雙氧水水溶液添加氯化鈉、亞硫酸鈉對抑制二氧化錳變質的可行性。
- 七、探討二價錳離子浸泡亞硫酸鈉與氫氧化鈉價數回復的情形。

參、研究設備及器材

本研究所使用之藥品與器材如表 1 所陳列。

表 1 實驗器材及藥品

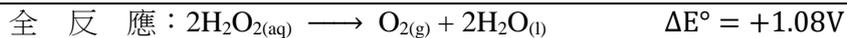
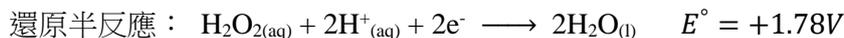
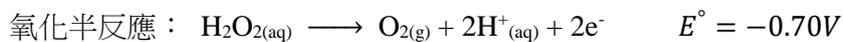
藥品	二氧化錳、35% 雙氧水、0.2M 草酸鈉、0.08M 過錳酸鉀、氯化鈉、2M 硫酸、氫氧化鈉、丙酮、鄰苯二甲酸氫鉀(KHP)、亞硫酸鈉、氯化亞錳
器材	滴定管、分度吸量管、安全吸球、容量瓶、抽濾瓶、抽濾漏斗、試管架、濾紙、錐形瓶、燒杯、量筒、加熱板、溫度計、超音波振盪器、瓶口分液器

肆、研究過程或方法

一、文獻探討

(一) 雙氧水分解的氧化還原電位

雙氧水分解會生成氧氣和水，本身為自身氧化還原反應，半反應及相關的標準氧化還原電位如下：



李媿芝、賴孟瑜(2004)的研究中提到，某物質標準氧化電位在-1.78~-0.70V 之間，或還原電位在+0.70~+1.78V 之間，就可使雙氧水兩個半反應式都成為自發反應，改變雙氧水分解的反應途徑，就可以加速分解氧氣和水。他們針對數個反應研究，發現利用還原電位 $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+} = +1.23\text{V}$ 進行雙氧水分解研究，具有催化效果。

(二) 二氧化錳催化效率下降探討

二氧化錳對雙氧水分解來說為一催化劑，國、高中教科書對催化劑的定義是可以參與反應，加快反應速率，反應完後並不會消耗。劉榕芝、劉千榕與徐靈兒(2001)、李媿芝與賴孟瑜(2004)都有提出二氧化錳催化雙氧水後會有變質的狀況，與我們所學的並不相符！變質後的二氧化錳到底為何？以下兩組有兩個不同方向的見解。

1. 錳價數上升：

劉榕芝等人(2001)發現二氧化錳催化雙氧水分解時，過程中溶液 pH 值會先形成酸性，最後再回復成中性，再加上她們將變質二氧化錳混入亞硫酸鈉再進行催化，幾乎可以有效回復催化效率，因此他們推論亞硫酸鈉是一種還原劑，可將變質後的二氧化錳還原，代表變質的二氧化錳價數上升。

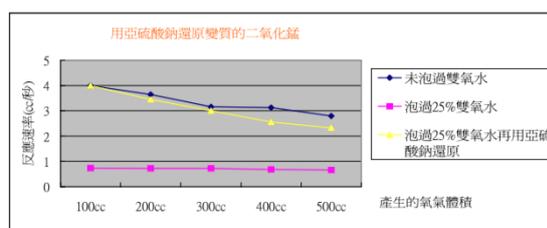


圖1 添加亞硫酸鈉後使已催化一次的二氧化錳再催化，收集同體積的氧氣所需的時間(縱座標，單位為秒)變短。

2. 錳價數下降

李媿芝與賴孟瑜(2004)以 $MnCl_2$ 對雙氧水進行催化實驗。經測試 $MnCl_2$ 中的 Mn^{2+} 並沒有催化能力(如圖2)，因此他們推論二氧化錳是因為在催化的過程中部分被還原成不具有催化能力的 MnO 及 Mn^{2+} ，附著於沒有變質的 MnO_2 表面，抑制 MnO_2 催化，導致氧氣生成速率下降。



圖2 氯化亞錳($MnCl_2$)添加到雙氧水中

以上兩件作品推論方向是完全相反的，到底哪一組說法是正確的？這是本研究最初的實驗核心概念。

(三) 二氧化錳催化效率回復的嘗試

自2001年開始就有人發現二氧化錳催化後有變質的狀況，雖然期間沒有人去探討出變質趨勢為何，但一直有不同的組別試圖探討不同添加物或改變酸鹼值能否回復二氧化錳的變質狀況。

1. 改變酸鹼值對變質程度的影響

陳昭華、詹秉澄與陳弘欽(2015)嘗試以滴加強酸及強鹼處理變質二氧化錳，每處理一次酸鹼的濃度就越高，經過硫酸與氫氧化鈉的處理(尤其是氫氧化鈉)，可以回復已催化之二氧化錳的催化能力。(每次添加的硫酸與氫氧化鈉會累加)

回收次數	0	1	2	3	4
二氧化錳狀態	新鮮 (藥品罐取出)	回收第 1 次 (不處理)	回收第 2 次 (不處理)	回收第 3 次 (不處理)	回收第 4 次 (不處理)
O ₂ 平均生成速率 (mL/s)	5.21	1.00	0.35	0.18	0.18
回收次數	0	1	2	3	4
二氧化錳狀態	新鮮 (藥品罐取出)	回收第 1 次 (硫酸處理)	回收第 2 次 (硫酸處理)	回收第 3 次 (硫酸處理)	回收第 4 次 (硫酸處理)
O ₂ 平均生成速率 (mL/s)	5.20	4.47	3.85	3.03	2.95
回收次數	0	1	2	3	4
二氧化錳狀態	新鮮 (藥品罐取出)	回收第 1 次 (NaOH 處理)	回收第 2 次 (NaOH 處理)	回收第 3 次 (NaOH 處理)	回收第 4 次 (NaOH 處理)
O ₂ 平均生成速率 (mL/s)	5.19	13.61	24.89	34.86	45.34

圖 3 二氧化錳經硫酸與氫氧化鈉處理後，回復已催化二氧化錳的催化能力。

2. 添加氯化鈉對變質程度的影響

劉榕芝等人(2001)嘗試將催化後的二氧化錳直接加入氯化鈉，發現添加氯化鈉反應速率，比沒有添加氯化鈉的快，因此認她們認為添加氯化鈉有助於二氧化錳催化能力的回復。

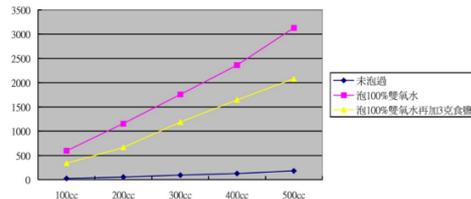


圖 4 添加氯化鈉後使已催化一次的二氧化錳再催化

3. 添加亞硫酸鈉對變質程度的影響

劉榕芝等人(2001)認為催化時的二氧化錳被氧化，因此除了嘗試使用氯化鈉回復催化程度外，也嘗試利用亞硫酸鈉把錳還原，他們將變質的二氧化錳加入亞

硫酸鈉後，再次加入雙氧水進行催化。發現浸泡過亞硫酸鈉的組別催化速率接近原本新鮮二氧化錳催化速率，但猜想此現象可能與 pH 值的變化導致變質程度回復有關(如圖 1)。

二、氧化還原實驗數據推算原理

氧化還原電位無論是價數上升或是價數下降都是自發反應，因此討論電位無法判斷二氧化錳的價數變化是哪個方向。故本實驗採用了高中學過的氧化還原的概念，使用反滴定法直觀的判斷價數的變化趨勢為何，實驗理論如下：

(一) 實驗概念：

常見錳氧化物(錳的價數)有 $\text{MnO}_4^- (+7)$ 、 $\text{MnO}_4^{2-} (+6)$ 、 $\text{MnO}_2 (+4)$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3 (+3)$ 、 $\text{MnO} (+2)$ ，所以變質固體想必是這幾種物質的混合物。過錳酸鉀在酸性環境下會被草酸鈉反應成亞錳離子(Mn^{2+})，錳的價數由+7 變成+2。若能利用過量的草酸鈉將二氧化錳催化前或後的固體反應成 Mn^{2+} ，再利用已知濃度的過錳酸鉀滴定剩下的草酸鈉，就可以利用反滴定所需要的過錳酸鉀量，進而換算克當量比對理論克當量表(表 2)，來瞭解催化後殘留的固體相對於未催化前的二氧化錳的價數變化。

表 2 理論克當量表

分子量(A)	HMnO_4 120	H_2MnO_4 121	MnO_2 87	Mn_2O_3 157.9	Mn_3O_4 228.8
錳價數	+7	+6	+4	+3	+3、+2
還原成 Mn^{2+} 所 得到電子數(B)	5	4	2	2	2
理論克當量 (A/B)	24	30.25	43.5	78.95	114.4

(二) 實驗結果推算

1. 推算固體克當量：

利用還原劑($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)失去的電子數 = 氧化劑($\text{MnO}_2 + \text{KMnO}_4$)得到的電子數

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \times V_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{過量})} \times 2 = \frac{0.20(\text{克})}{\text{催化前或後固體的克當量}} + [\text{MnO}_4^-] \times V_{\text{MnO}_4^-} \times 5$$

$$0.20 \times \frac{30.0}{1000} \times 2 = \frac{0.20(\text{克})}{\text{催化前或後固體的克當量}} + 0.0836 \times \frac{V_{\text{MnO}_4^-}}{1000} \times 5$$

代入反滴定實驗測得的過錳酸鉀體積($V_{\text{MnO}_4^-}$)，就可求出催化前後固體的克當量(指在氧化還原反應時，得失 1 莫耳電子所需的固體質量)。

2. 推算用掉草酸鈉溶液體積(用來對比反應後價數升或降的程度)：

利用固體 0.20 克得到的電子數 = 與固體反應的草酸鈉失去的電子數

$$\frac{0.20(\text{克})}{\text{催化前或後固體的克當量}} = 0.20(\text{M}) \times \frac{V_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{固體反應所需})}}{1000} \times 2$$

如果這 0.20 克都是純的二氧化錳(克當量 43.5)，依上式的推算，會用掉約 11.5mL 的 0.20M 草酸鈉溶液。

3. 推算固體中殘留的二氧化錳百分率：

假設固體中能與草酸鈉作用的成分都是二氧化錳，那麼我們可以依據這個假設推算固體中二氧化錳的含量百分率：

$$\text{固體中二氧化錳的百分率} = \frac{V_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{0.20 克殘留固體反應所需})}}{V_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{0.20 克純二氧化錳反應所需})}} \times 100\%$$

三、酸鹼滴定原理以及數據推算原理：

在我們的實驗中，推論最有可能的產物為氫氧化亞錳，因此想利用酸鹼滴定去驗證推論是否正確，酸鹼滴定推算如下：

(一) 氫氧化鈉及硫酸之標定：

1. 配置氫氧化鈉：本實驗使用 0.4g KHP(一元酸)標定待確認濃度的氫氧化鈉。利用酸鹼滴定 $n_{\text{H}^+} = n_{\text{OH}^-}$ 的原理，透過已知莫耳數的 KHP，測量未知濃度的氫氧化鈉溶液。連續滴定三次取得氫氧化鈉濃度，若滴定結果標準差 ≤ 0.2 ，才使用此次所配置的氫氧化鈉，又因氫氧化鈉有放置空氣易潮解的特性，因此每次做滴定都會重新配置一次並標定。
2. 配置硫酸：取以上已標定完成之氫氧化鈉溶液，滴定未知濃度硫酸溶液，同樣滴定三次取得硫酸濃度，若滴定結果標準差 ≤ 0.2 ，才使用此次配置硫酸。

(二) 白色固體酸鹼反滴定求克當量：

首先利用 $n_{\text{H}^+}(\text{H}_2\text{SO}_4) = n_{\text{OH}^-}(\text{變質 MnO}_2 + \text{NaOH})$ 得到以下式子

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] \times V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times 2 = \frac{0.2}{\text{鹼性物質克當量}} + [\text{NaOH}] \times V_{\text{NaOH}} \times 1$$

此次實驗將取過量 0.20M 硫酸 30.0 毫升（待標定）先行溶解 0.20 克變質狀況嚴重的 Mn^{2+} ，剩餘硫酸將與 0.40M 氫氧化鈉進行反滴定，得到反滴定所需氫氧化鈉體積(V_{NaOH})，將數據代回上述方程式，即可得知變質物質克當量。

四、實驗步驟

(一) 未催化以及催化後的二氧化錳的反滴定實驗(並驗證有沒有雙氧水殘留)

1. 在室溫下(20 度左右)，取二氧化錳 0.20g 置入抽濾瓶中(稱為未催化的二氧化錳)，取 37.5ml 35% 雙氧水以及 37.5ml 蒸餾水混和均勻後，再倒入抽濾瓶，二氧化錳即開始進行催化反應。
2. 使用 100 毫升量筒進行排水集氣法，觀察二氧化錳催化雙氧水生成氧氣每 100 毫升所需時間(分段時間)以及催化時溫度起伏(實驗序號 2-B)。
3. 靜置一天後，以濾紙過濾殘留的二氧化錳固體(已變質)，並用 350 毫升的蒸餾水沖洗沉澱物三次，最後用 10 毫升丙酮沖洗後，放入烘箱烘乾(這些催化過雙氧水分解的沉澱，為「已催化的 MnO_2 」)。
4. 取「未催化的 MnO_2 」(實驗序號 2-A)及「已催化(一天)的 MnO_2 」(實驗序號 2-B)各 0.20 克，放入錐形瓶中，再各加入 30.0 毫升的 0.20M $Na_2C_2O_4$ 溶液與 40 毫升的 2M 硫酸溶液，靜置一天或以超音振盪器振盪，直到所有沉澱物溶解。將兩個溶液加熱至 $60^{\circ}C$ ，以標定過的 $KMnO_4$ 溶液滴定，記錄達滴定終點時所用掉的 $KMnO_4$ 溶液體積，進而計算沉澱物的克當量。
5. 將「已催化(一天)的 MnO_2 」，再用 350 毫升的蒸餾水浸洗一天，之後再一次過濾、350 毫升蒸餾水沖洗兩次、丙酮沖洗後烘乾。(實驗序號 2-C)
6. 秤取再沖洗一次的「已催化(一天)的 MnO_2 」0.20 克，再進行反滴定實驗，與實驗序號 2-B 的滴定結果比較，確認是否因為雙氧水殘留而影響實驗判斷。

(二) 直接催化或加入添加物進行催化(抑制變質)

1. 同步驟(一)-1，依照表 3~9 配製雙氧水溶液，並依表格條件直接添加 0.25~4.00 克的不同固體。
2. 使用 100 毫升量筒進行排水集氣法，觀察二氧化錳催化雙氧水生成氧氣每 100 毫升所需時間(分段時間)以及催化時溫度起伏。
3. 靜置到不再冒泡，記錄所需的時間，將殘留已催化 MnO_2 沉澱過濾、沖洗、烘乾。
4. 將上述「已催化的 MnO_2 」各秤 0.20 克，進行反滴定實驗，記錄達終點時用掉的過錳酸鉀體積及計算沉澱物質的克當量。

表 3 0.20 克二氧化錳催化雙氧水溶液至不同時間

探討變因	不同時間的反應					
實驗序號	3-A	3-B	3-C	3-D	3-E	3-F
35%雙氧水體積(毫升)	37.5					
蒸餾水體積(毫升)	37.5					
催化反應時間(小時)	2	6	12	24	36	不再冒泡

表 4 0.20 克二氧化錳催化不同濃度的雙氧水溶液至不再冒氣泡

探討變因	不同濃度但同體積的雙氧水溶液					
實驗序號	4-A	4-B	4-C	4-D	4-E	4-F
35%雙氧水體積(毫升)	12.5	25	37.5	50	62.5	75
蒸餾水體積(毫升)	62.5	50	37.5	25	12.5	0
相對於 35%雙氧水溶液的濃度倍率	0.17	0.33	0.50	0.67	0.83	100

表 5 0.20 克二氧化錳催化不同量的 35% 雙氧水溶液至不再冒氣泡

探討變因	不同體積但同濃度的雙氧水溶液						
實驗序號	5-A	5-B	5-C	5-D	5-E	5-F	5-G
35%雙氧水體積(毫升)	5	12.5	25.0	37.5	50.0	75	150.0
蒸餾水體積(毫升)	0	0	0	0	0	0	0

表 6 0.20 克二氧化錳催化添加不同 pH 值稀釋液的雙氧水溶液至不再冒氣泡

探討變因	不同 pH 值溶液					
實驗序號	6-A	6-B	6-C	6-D	6-E	6-F
35%雙氧水體積(毫升)	37.5					
添加的 水溶液狀態	37.5					
體積(毫升)						
pH 值	2	4	7	10	12	

備註：表中的 pH 值是稀釋液的 pH 值，並不是稀釋後雙氧水溶液的 pH 值。

表 7 0.20 克二氧化錳催化添加氯化鈉的雙氧水溶液

探討變因	添加不同克數的氯化鈉				
實驗序號	7-A	7-B	7-C	7-D	7-E
35%雙氧水體積(毫升)	37.5				
蒸餾水體積(毫升)	37.5				
所添加亞硫酸鈉質量(克)	0.25	0.50	1.00	2.00	4.00

表 8 0.20 克二氧化錳催化直接添加亞硫酸鈉固體的雙氧水溶液

探討變因	添加不同克數之亞硫酸鈉				
實驗序號	8-A	8-B	8-C	8-D	8-E
35%雙氧水體積(毫升)	37.5				
蒸餾水體積(毫升)	37.5				
所添加亞硫酸鈉質量(克)	0.25	0.50	1.00	2.00	4.00

表9 0.20克不同變質程度固體浸泡相同濃度氫氧化鈉但變質程度不同固體再次催化

探討變因	浸泡相同濃度氫氧化鈉但變質程度不同固體再次催化				
實驗序號	9-A	9-B	9-C	9-D	9-E
35%雙氧水體積(毫升)	37.5				
蒸餾水體積(毫升)	37.5				
浸泡氫氧化鈉固體序號	10-A	10-B	10-C	10-D	10-E

(三) 將變質固體浸泡溶液(回復變質狀況)

1. 在室溫下(20 度左右)，取二氧化錳 0.20g 置入抽濾瓶中(稱未催化的二氧化錳)，取 150.0ml 35% 雙氧水後，再倒入測管錐形瓶中，使二氧化錳開始催化反應。
2. 放置至不再冒泡後，並記錄其所需的時間，將殘留的沉澱固體過濾、沖洗、烘乾
3. 秤 0.20 克上述所做變質二氧化錳，進行反滴定實驗，記錄達終點時用掉的過錳酸鉀體積及計算沉澱物質的克當量。
4. 將變質二氧化錳秤 0.20 克，倒入側管錐形瓶，依照表 9~12 配置不同溶液，配置完成後添加至側管錐形瓶靜置 3 天。
5. 將上述「浸泡過後的 MnO_2 」各秤 0.20 克，進行反滴定實驗，記錄達終點時用掉的過錳酸鉀體積及計算沉澱物質的克當量。

表 10 0.20 克二氧化錳催化添加亞硫酸鈉的雙氧水溶液

探討變因 實驗序號	添加不同克數之亞硫酸鈉				
	8-F	8-G	8-H	8-I	8-J
35% 雙氧水體積(毫升)	37.5				
蒸餾水體積(毫升)	37.5				
亞硫酸鈉溶液體積(毫升)	30				
所添加亞硫酸鈉溶液濃度	0.003	0.006	0.013	0.026	0.053

表 11 0.20 克不同變質程度二氧化錳浸泡雙氧水溶液

實驗變因 實驗序號	不同變質程度二氧化錳浸泡同體積同濃度 NaOH 溶液				
	10-A	10-B	10-C	10-D	10-E
不同變質程度二氧化錳序號	5-B	5-C	5-D	5-E	5-F
1M 氫氧化鈉體積(毫升)	37.5				

表 12 0.20 克變質嚴重白色固體浸泡不同濃度氫氧化鈉

探討變因 實驗序號	變質嚴重白色固體浸泡不同濃度氫氧化鈉						
	11-A	11-B	11-C	11-D	11-E	11-F	11-G
氫氧化鈉體積(毫升)	37.5						
氫氧化鈉濃度(M)	2	1	0.1	0.01	0.001	0.0001	0.00001
放置天數	3						

表 13 0.20 克氯化亞錳浸泡不同濃度氫氧化鈉

探討變因 實驗序號	氯化亞錳浸泡不同濃度氫氧化鈉					
	12-A	12-B	12-C	12-D	12-E	12-F
氫氧化鈉體積(毫升)	37.5					
蒸餾水體積(毫升)	37.5					
氫氧化鈉濃度(M)	2	1.6	1.2	0.8	0.4	0.2
放置天數	3					

伍、研究結果

本實驗此次所使用過錳酸鉀濃度準確濃度為 0.0836M(1-A)，氫氧化鈉準確濃度為 0.3974M(1-B)，硫酸準確濃度則為 0.204M(1-C)。標定結果如下：

表 14 滴定藥品標定結果

實驗序號	酸鹼滴定實驗		滴定結果	氧化還原實驗		滴定結果
	硫酸溶液體積(ml)	KHP 克數	氫氧化鈉體積(ml)	草酸鈉溶液體積 (ml)	未或已催化的 MnO ₂ 克數	過錳酸鉀體積(ml)
1-A				30		28.7
1-B		0.4	4.9			
1-C	30		10.2			

一、直接催化或加入添加物進行催化(抑制變質)

表 15 催化前後以及催化後清洗次數不同滴定結果

實驗序號	0.20 克二氧化錳催化的雙氧水狀態			滴定實驗		滴定結果	推算		
	35% H ₂ O _{2(aq)} 體積 (ml)	蒸餾水體積 (ml)	靜置時間 (天)	草酸鈉溶液體積 (ml)	未或已催化的 MnO ₂ 克數	過錳酸鉀體積(ml)	固體克當量	0.20 克固體可作用的 0.20M 草酸鈉溶液體積(ml)	固體中二氧化錳的百分率(%)
2-A	37.5	37.5	3	30.0	0.20	18.1	45.1	11.1	96.3
2-B	37.5	37.5	3	30.0	0.20	23.6	93.8	5.3	46.4
2-C	37.5	37.5	3	30.0	0.20	23.6	93.8	5.3	46.4

表 16 直接催化或加入添加物進行催化(抑制變質)滴定結果統整

實驗序號	0.20 克二氧化錳催化的雙氧水狀態					催化觀察	滴定結果	推算		
	35% H ₂ O _{2(aq)} 體積 (mL)	稀釋液狀態			靜置時間 (天)	過錳酸鉀體積 (mL)	固體克當量	0.20 克固體可作用的 0.20M 草酸鈉溶液體積(mL)	固體中二氧化錳的百分率(%)	
體積 (mL)	pH	NaCl 克數	Na ₂ SO ₃ 克數							
3-A	37.5	37.5			$\frac{2}{24}$	20.3	56.9	8.78	76.4	
3-B	37.5	37.5			$\frac{6}{24}$	22.0	71.4	7.00	60.9	
3-C	37.5	37.5			$\frac{12}{24}$	23.2	87.0	5.75	50.0	
3-D	37.5	37.5			1	23.6	93.8	5.33	46.4	
3-E	37.5	37.5			2	24.2	106.3	4.70	40.9	
3-F	37.5	37.5			3	24.6	116.7	4.29	37.3	
4-A	12.5	62.5			0.5	22.5	77.2	6.5	56.4	
4-B	25.0	50.0			1.5	23.6	93.8	5.3	46.4	
4-C	37.5	37.5			3	24.6	116.7	4.3	37.3	
4-D	50.0	25.0			5	26.1	184.0	2.7	23.6	
4-E	62.5	12.5			7	26.5	217.4	2.3	20.0	
4-F	75.0	0			10	27.6	434.8	1.1	10.0	
5-A	5	0			5	20.6	59.1	8.5	73.6	
5-B	12.5	0			5	22.4	75.9	6.6	57.3	
5-C	25.0	0			5	24.3	108.7	4.6	40.0	
5-D	37.5	0			5	24.9	125.9	4.0	34.5	
5-E	50.0	0			5	26	177.2	2.8	24.5	
5-F	75.0	0			10	27.6	434.8	1.1	10.0	
5-G	150.0	0			45	28.6	4783.3	0.1	0.9	
6-A	37.5	37.5	2		7	27.95	637.8	0.78	6.8	

6-B	37.5	37.5	4			5	25.2	136.7	3.66	31.8
6-C	37.5	37.5	7			3	24.6	116.7	4.29	37.3
6-D	37.5	37.5	10			3	24.4	111.2	4.49	39.1
6-E	37.5	37.5	12			0.5	22.3	74.7	6.69	58.2
7-A	37.5	37.5		0.25		3	24.7	119.6	4.18	36.4
7-B	37.5	37.5		0.50		3	24.5	113.9	4.39	38.2
7-C	37.5	37.5		1.00		3	24.6	116.7	4.29	37.3
7-D	37.5	37.5		2.00		3	24.9	125.9	3.97	34.5
7-E	37.5	37.5		4.00		3	25.1	132.9	3.76	32.7
8-A	37.5	37.5		0.25		3	25.1	133.8	3.74	32.5
8-B	37.5	37.5		0.50		3	25.0	130.2	3.84	33.4
8-C	37.5	37.5		1.00		4	24.2	107.0	4.67	40.6
8-D	37.5	37.5		2.00		4	24.2	107.0	4.67	40.6
8-E	37.5	37.5		4.00		4	23.9	100.3	4.98	43.3
9-A	37.5	37.5				8	23.1	86.0	5.81	50.6
9-B	37.5	37.5				8	22.2	73.4	6.81	59.2
9-C	37.5	37.5				8	23.5	93.0	5.38	46.8
9-D	37.5	37.5				8	23.3	89.2	5.61	48.8

表 17 0.20 克二氧化錳催化稀釋液不同 pH 值的雙氧水時氧氣生成速率測定結果

實驗序號	6-A			6-B			6-C			6-D			6-E		
反應條件	雙氧水(mL)														
	稀釋液(mL)			稀釋液(mL)			稀釋液(mL)			稀釋液(mL)			稀釋液(mL)		
	pH			pH			pH			pH			pH		
氧氣體積(mL)	溫度(°C)	時間(秒)	平均速率(mL/s)												
0	28.0		-	28.0			28.0			28.0			28.0		
100	32.1	49	2.04	31.1	35	2.82	30.2	42	2.38	31.6	40	2.48	32.3	20	5.00
200	33.6	71	1.40	32.5	63	1.60	31.9	72	1.39	33.3	71	1.41	33.6	31	3.25
300	34.2	90	1.11	34.1	88	1.14	34	114	0.88	34.8	102	0.98	35	52	1.91
400	35.6	142	0.71	35.8	123	0.82	35.1	181	0.55	36.2	169	0.59	36.5	66	1.52
500	35.8	308	0.32	36.6	221	0.45	35.5	359	0.28	36.8	315	0.32	38.1	71	1.41

表 18 0.20 克二氧化錳催化加入不同量克數氯化鈉的雙氧水時，氧氣生成速率測定結果

實驗序號	7-A			7-B			7-C			7-D			7-E		
反應條件	雙氧水(mL)														
	稀釋液(mL)			稀釋液(mL)			稀釋液(mL)			稀釋液(mL)			稀釋液(mL)		
	NaCl 質量(g)			NaCl 質量(g)			NaCl 質量(g)			NaCl 質量(g)			NaCl 質量(g)		
氧氣體積(mL)	溫度(°C)	時間(秒)	平均速率(mL/s)												
0	28.0		-	28.0			28.0			28.0			28.0		
100	31.5	42	2.38	31.4	41	2.42	31.1	42	2.41	31.4	38	2.61	30.8	41	2.43
200	32.6	77	1.30	32.6	76	1.32	32.5	77	1.30	32.6	73	1.37	32.1	77	1.30
300	34.1	97	1.03	34.1	86	1.17	33.9	82	1.22	34	80	1.25	33.4	81	1.24
400	35.5	110	0.91	35.4	103	0.97	35.4	88	1.14	35.7	75	1.33	34.6	79	1.27
500	36.9	128	0.78	37	118	0.85	37.1	102	0.99	37.3	83	1.20	36.2	85	1.17
600	38.1	149	0.67	38.3	123	0.81	38.6	114	0.88	38.7	86	1.16	37.4	87	1.15
700	39.1	164	0.61	39.3	134	0.75	39.8	120	0.83	40.1	97	1.03	39.1	96	1.05
800	39.9	185	0.54	40.4	143	0.70	41	128	0.78	41.5	104	0.96	40.5	100	1.00
900	40.4	221	0.45	41.2	157	0.64	42.1	136	0.74	42.7	107	0.94	41.7	102	0.98
1000	40.4	268	0.37	41.9	180	0.56	42.9	145	0.69	43.8	109	0.91	42.9	106	0.94

表 19 0.20 克二氧化錳催化加入不同量克數亞硫酸鈉的雙氧水時，氧氣生成速率測定結果

實驗 序號	8-A			8-B			8-C			8-D			8-E		
	雙氧水(mL)	37.5	稀釋液(mL)	37.5	雙氧水(mL)	37.5	稀釋液(mL)	37.5	雙氧水(mL)	37.5	稀釋液(mL)	37.5	雙氧水(mL)	37.5	稀釋液(mL)
反應 條件	Na_2SO_3 質量(g)														
氧氣 體積 (mL)	溫度 (°C)	時間 (秒)	平均速 率 (mL/s)												
0	23.0		-	23.0		-	23.0		-	23.0		-	23.0		-
100	28.7	58	1.702	31	56	1.702	37.5	58	1.702	47	42	1.702	62.8	34	1.702
200	30.4	116	0.858	33.1	87	0.858	38.6	90	0.858	47.1	73	0.858	61.9	64	0.858
300	31.7	150	0.666	34.3	105	0.666	39.9	114	0.666	48	83	0.666	61.1	71	0.666
400	32.9	188	0.532	35.6	129	0.532	40.9	136	0.532	48.7	96	0.532	61.6	73	0.532
500	33.9	215	0.465	36.6	140	0.465	43.1	148	0.465	49.5	103	0.465	61.7	76	0.465
600	34.8	242	0.412	37.7	148	0.412	43.9	158	0.412	50.2	106	0.412	61.9	79	0.412
700	35.3	301	0.332	38.6	161	0.332	44.2	193	0.332	50.8	110	0.332	62.1	81	0.332
800	35.2	420	0.238	39.2	198	0.238	43.9	264	0.238	51.3	122	0.238	62.5	89	0.238
900	34.8	535	0.187	39.3	264	0.187	42.8	352	0.187	51.4	139	0.187	63	97	0.187
1000	34.1	623	0.160	38.7	359	0.160	41.4	412	0.160	51.4	173	0.160	63.1	113	0.160

表 20 不同變質程度二氧化錳浸泡同濃度氫氧化鈉氧氣生成速率

實驗 序號	9-A			9-B			9-C			9-D			9-E		
	雙氧水(mL)	37.5	稀釋液(mL)	37.5	雙氧水(mL)	37.5	稀釋液(mL)	37.5	雙氧水(mL)	37.5	稀釋液(mL)	37.5	雙氧水(mL)	37.5	稀釋液(mL)
氧氣 體積 (mL)	溫度 (°C)	時間 (秒)	平均速 率 (mL/s)												
0	23.0		-	23.0		-	23.0		-	23.0		-	24		-
100	36.6	13	7.813	24.6	16	6.418	27.5	16	6.116	34.2	14	7.117	23.6	27	3.704
200	32.3	18	5.438	29.6	19	5.350	34.8	20	4.950	45.9	19	5.141	26.7	63	1.587
300	35.4	33	3.058	33.7	31	3.259	36.2	32	3.170	43.1	35	2.874	29.8	204	0.490
400	32.1	68	1.461	32.8	46	2.173	34	60	1.668	34.5	76	1.314	30.7	491	0.204
500	32.7	158	0.632	33.0	85	1.173	34	112	0.894	33.9	148	0.674	30.7	786	0.127
600	33.4	285	0.351	34.4	142	0.703	35.1	177	0.565	34.3	254	0.394	30.3	1056	0.095
700	33.5	425	0.235	35.3	205	0.487	35.7	262	0.382	34.5	367	0.273			
800	33.2	571	0.175	35.8	287	0.348	35.8	379	0.264	33.9	517	0.194			
900	32.4	742	0.135	35.6	389	0.257	35.2	516	0.194	32.9	710	0.141			
1000	31.5	935	0.107	34.2	622	0.161	27.5	689	0.145	31.5	947	0.106			

表 21 不同變質程度二氧化錳浸泡同濃度氫氧化鈉滴定結果

實驗 序號	0.20 克二氧化錳催化的雙氧水狀態				催化 觀察	滴定 結果	推算				
	35% H ₂ O _(aq) 體積 (ml)	稀釋液狀態					靜置 時間 (天)	過錳 酸鉀 體積 (ml)	固體克當 量	0.20 克固 體可作用 0.20M 草 酸鈉溶液 體積(ml)	固體中二氧 化錳/高價 錳百分率 (%)
		Na ₂ SO ₃ 體積(ml)	Na ₂ SO ₃ 濃度(M)	NaOH 溶 液體積 (ml)							
8-F		30	0.003		3	27.9	602.1	4.15	7.2		
8-G		30	0.006		3	27.9	602.1	4.15	7.2		
8-H		30	0.013		3	27.5	383.1	4.56	7.9		
8-I		30	0.026		3	27.9	573.4	4.15	7.6		
8-J		30	0.053		3	31.1	-198.3	-	-		
10-A				37.5	1	3	21.4	65.1	7.63	66.8	
10-B				37.5	1	3	21.8	69.3	7.21	62.8	
10-C				37.5	1	3	23.4	89.2	5.59	48.8	
10-D				37.5	1	3	23.9	98.3	5.07	44.3	
10-E				37.5	1	3	23.1	84.5	5.91	51.5	
11-A				37.5	2	3	21.2	63.5	7.87	68.5	
11-B				37.5	1	3	23.2	86.5	5.78	50.3	
11-C				37.5	0.1	3	25.8	167.2	2.99	26.0	
11-D				37.5	0.01	3	26.8	250.9	1.69	14.7	
11-E				37.5	0.001	3	27.5	387.7	1.10	9.5	
11-F				37.5	0.0001	3	27.7	456.1	1.10	9.5	
11-G				37.5	0.00001	3	27.6	418.1	1.20	10.4	
12-A	37.5			37.5	2	3	22.8	81.6	6.12	53.3	
12-B	37.5			37.5	1.6	3	22.8	81.6	6.12	53.3	
12-C	37.5			37.5	1.2	3	22.0	71.9	6.96	60.5	
12-D	37.5			37.5	0.8	3	22.7	80.3	6.23	54.2	
12-E	37.5			37.5	0.4	3	23.0	84.5	5.92	51.5	
12-F	37.5			37.5	0.2	3	22.9	83.0	6.02	52.4	

陸、討論

一、催化前後二氧化錳殘留固體成分分析

圖 5 分別為未催化、催化一天後清洗一次、催化一天後清洗兩次的滴定結果，趨勢如下：

- (一) 可以看到催化後的二氧化錳滴定會用掉 23.6 毫升的過錳酸鉀，遠多於未經催化二氧化錳的 18.1 毫升，如果反滴定所需的過錳酸鉀體積變多，表示催化後殘留固體消耗較草酸鈉，也就是說催化後錳的價數下降了。
- (二) 經過前述所提到的換算方式將滴定數據換算成克當量(93.8)，比對理論克當量表(表 1)，已經遠超過理論克當量表的 Mn_2O_3 的 78.95(有+2 和+3 價)，由此可以判斷錳的價數在經過催化後價數下降，產生了+2 價的產物。我們假設二氧化錳變質的部分全變成了不會和草酸鈉反應的+2 價，經推算固體剩餘的的二氧化錳會從 96.5% 下降至 46.1%

(三) 雙氧水本身會與過錳酸鉀反應，為證實滴定結果確實是因為二氧化錳變質而導致，我們將催化後的固體用 500 毫升蒸餾水沖洗過先進行第一次滴定，再沖洗第二遍做第二次滴定，發現兩次滴定數據出來相同，代表本研究過濾沉澱的清洗動作完全，滴定結果的變化確實是因為二氧化錳變質而導致。

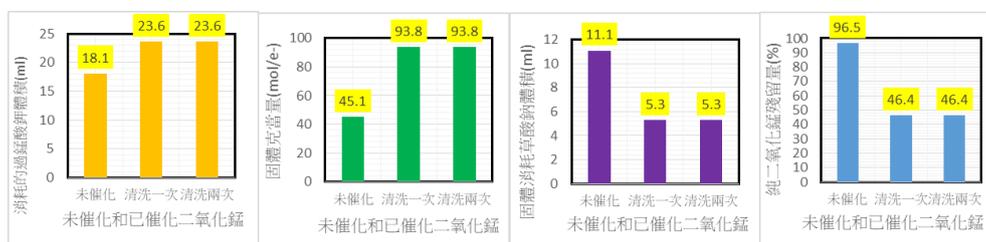


圖 5 實驗序號 2-A(未催化)、2-B(催化一天，清洗一次)、2-C(催化一天，清洗兩次)反滴定結果分析

(四) 本研究由催化後殘留固體成分的分析，確定了二氧化錳催化雙氧水分解的機制，主要是走 $\text{MnO}_2 \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$ 的機制，而不是 $\text{MnO}_2 \rightleftharpoons \text{MnO}_4^-$ ，解決了十多年前兩組研究的有關二氧化錳催化機制的推論爭議。同時知道了在 $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 後，並沒有像教科書中所講的又全部變回+4 價態的 MnO_2 ，而是部分停留在不具催化能力的 Mn^{2+} 狀態。

二、不同變因對催化後變質程度的影響

確認二氧化錳在催化後確實會變質、且本實驗所操作過濾及反滴定法的步驟也沒有影響後，我們嘗試利用不同濃度、體積、反應時間的雙氧水，探討二氧化錳在不同環境下變質狀況如何。

(一) 圖 6(a) 為經過不同催化時間對二氧化錳變質程度的影響，可以看到只要二氧化錳一進行催化反應，殘留固體的克當量，都比未催化二氧化錳的高，隨著催化時間增長變質狀況越嚴重。尤其催化第二小時後，就有約 1/4 的二氧化錳都變質了，表示二氧化錳變質的狀況在催化反應一開始就發生。另外可以觀察到反應曲線斜率在反應剛開始較大，隨著時間增加而斜率越小，顯示二氧化錳變質速率是反應剛開始最快，而後變質速率逐漸變慢。

(二) 接著由圖 6(b) 看出隨著雙氧水濃度愈大，催化後殘留的固體反滴定需要的過錳酸鉀溶液體積也就愈多，有更多的二氧化錳被還原成+2 價錳，代表若要減少二氧化錳的變質狀況，必須避免使用濃度太高的雙氧水。另外我們觀察到即使已經將 35% 的雙氧水稀釋成原來的 1/6 濃度，殘留固體的二氧化錳含量百分率也只剩下 56.4%(約

一半)，可見二氧化錳的變質，在稀的雙氧水中一樣會發生。

(三) 最後圖 6(c)則是不同體積但同濃度雙氧水對二氧化錳變質程度的影響，由圖表可以很明顯看出當雙氧水體積越多，變質程度也就越大，也就是二氧化錳殘留量漸少，且當 35% 雙氧水的體積在 75ml 以上時，催化到不再冒氣泡的時間需要非常長。尤其 150ml 這一組，靜置超過 45 天，水溶液還是有很細微的氣泡產生，將殘留固體過濾烘乾後可以看出特別的現象，當變質程度較大(克當量上升越多，殘留量減少越多)，固體顏色越白(如表 22)，這是一個很直覺的定性證據，證實二氧化錳在催化雙氧水分解的反應中，並不像教科書所說的在催化過程中反應前後不變。

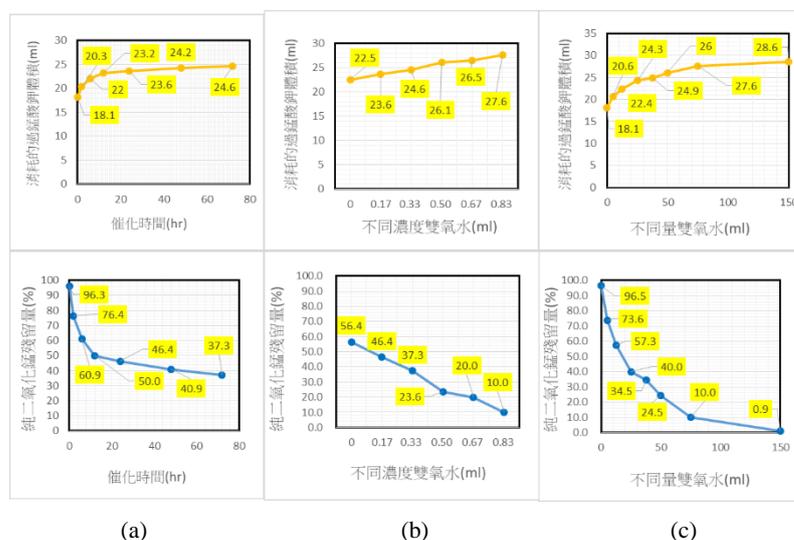


圖 6 不同條件下二氧化錳催化雙氧水後二氧化錳克當量及殘留量圖

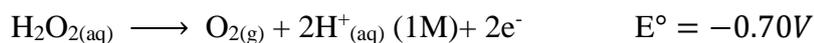
表 22 未催化的二氧化錳(96.5%)與不同變質程度的催化殘留固體對照圖

實驗序號	2-A	5-A	5-D	5-F	5-G
固體圖片					
由反滴定實驗所推算的固體 MnO ₂ 百分率	96.5% (未催化過)	73.6%	46.4%	23.6%	0.9%

根據以上不同變因的實驗，我們不僅驗證了二氧化錳催化後不像教科書所述不會變質，同時也藉由反滴定法證實無論什麼條件下，大多是走 $\text{MnO}_2(+4) \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(+2)$ ，透過克當量只進行 $\text{MnO}_2(+4) \rightleftharpoons \text{Mn}_2\text{O}_3(+3)$ 機制的可能性應該很低。因變質後的二氧化錳無法續作製氧的實驗，無論怎麼調整雙氧水濃度以及體積大都會造成變質的現象，進而無法使用，因此本研究向下延伸一連串有關抑制變質以及回復變質程度的實驗，探究到底什麼狀況可以達到重複使用。

三、探討添加不同 pH 值的稀釋液對二氧化錳催化速率與變質程度的影響

根據雙氧水生成氧氣的氧化半反應方程式中，有 H^+ 參與反應：



表示如果溶液的 pH 上升，根據勒沙特列原理，平衡會向右移動。而依照依能斯特方程式的運算，上面氧化半反應電位也會變大，可推論雙氧水分解出氧氣的傾向也會變大。至於反應速率是否會跟著增加，我們可從圖 7 來做觀察。

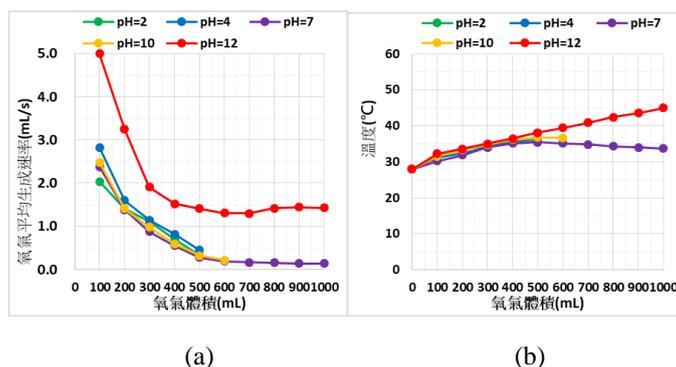


圖 7 改變雙氧水稀釋液的 pH 之 (a) 氧氣生成平均速率 (b) 溫度趨勢變化圖

- (一) 由圖 7 可觀察出當稀釋液為 pH=12 的時候速率明顯快很多，符合前面所提雙氧水分解氧氣的氧化半反應式平衡移動趨勢，我們先前也嘗試做了 pH=14 的組別，但因為催化速率過快，生成的氣泡直接被沖出反應瓶外，無法做收集。另外 pH=12 在氧氣 500 毫升後的反應速率就大約都維持在 1.5 mL/s 左右，溫度也比較高，可見在高 pH 值的溶液中，雙氧水很容易分解出氧氣，所以大約 12 小時後，就沒有明顯的氣泡了。
- (二) 其他組別(pH=2、4、7、10)，催化速率和溫度起伏表現差不多，不過在靜置後期 pH=7、10 兩組，大約在三天後就沒有明顯的氣泡，pH=4 組則約要 4 天，pH=2 組 6 天後仍有些許的氣泡，代表溶液的 pH 愈低，後期的催化速率就急速下降。

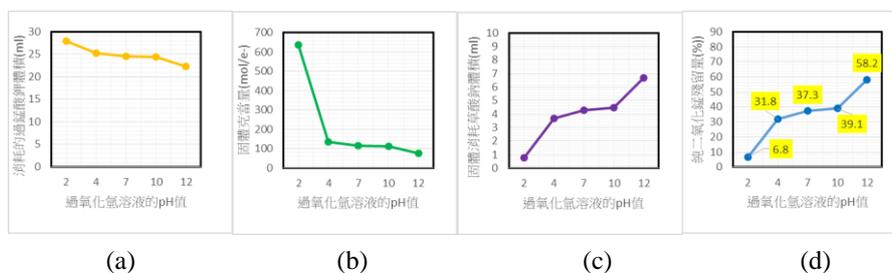


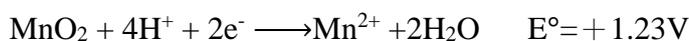
圖 8 0.20 克的二氧化錳催化不同 pH 值稀釋液的雙氧水時，反滴定數據

(三) 從圖 8 可以發現當溶液 pH 值愈高，固體中的二氧化錳百分率愈高，且變質狀況愈小，不過三者相差不多，固體中二氧化錳百分率都在 30~40%。殘留固體的照片如表 23：

表 23 同 pH 值稀釋液催化下的二氧化錳殘留固體

實驗序號	6-A(pH=2)	6-B(pH=4)	6-C(pH=7)	6-D(pH=10)	6-E(pH=12)	2-A
固體圖片						
固體 MnO ₂ 百分率(%)	6.82	31.8	37.3	39.1	58.2	96.5 (未催化過)
固體回收質量 百分率(%)	<50	≈ 100	≈ 100	≈ 100	≈ 100	

(四) 從表 23 可以明顯看見 pH=2 的組別除最終殘留固體的二氧化錳百分率剩 6.8%，整個固體外觀變成白色，與當初的二氧化錳截然不同，變質相當嚴重，從固體回收質量來看，其餘組別都能收回和原本差不多的 0.20 克，但 pH=2 的組別最後只有辦法過濾收集到約 0.09 克，有嚴重變質與質量損耗的狀況，我們認為應該可以從二氧化錳的還原半反應看出原因：



當 pH 愈低，[H⁺]濃度愈大時，上式的平衡愈向右，使得生成 Mn²⁺的傾向愈大，也就是說 Mn²⁺回復成 MnO₂的趨勢愈小，因而造成二氧化錳變質愈嚴重。而常見的+2 價錳有 Mn(OH)₂ 及 MnO 都呈鹼性，因此在酸中的溶解度比較大，所以才會造成質量的嚴重損耗。本實驗曾經將稀釋液改為 pH=0、1 的稀釋液實驗，發現過 1~2 分鐘後，整個溶液就變澄清，變質固體全數消失，代表二氧化錳催化劑的可逆性在強酸性(pH<1)的環境下消失了。

(五) 從前面實驗結果可以得知變質固體為+2 價，常見的二價錳固體有墨綠色MnO和白色Mn(OH)₂，根據回收固體為白色再加上固體會溶於酸性環境的溶液，且 Mn(OH)₂的分子量(89)相對於MnO(71)，較為接近 MnO₂分子量(87)，因此我們推論變質固體為Mn(OH)₂的可能性比較大。

(六) pH=12 的反應速率最快，反滴定的結果反而是變質程度最小的，殘留沉澱的顏色較黑。原因可能是二氧化錳的還原半反應在 pH 較高的環境下，還原電位會變小，而造成生成 Mn²⁺的傾向比較小的緣故而造成。

(七) 所以由理論推理及實驗結果都可以推論出，二氧化錳的理想催化環境溶液 pH 值需愈高，才能抑制二氧化錳的變質，也會讓氧氣生成速率也比較快。但如果稀釋液的 pH 太高，氧氣產生的速率太快，危險性也比較大，這是在操作時須注意的地方。

四、添加氯化鈉對於二氧化錳變質程度的影響

從前面提到的文獻劉榕芝等人(2001)提到添加氯化鈉可以回復二氧化錳的催化能力，添加氯化鈉可不可以抑制變質狀況呢?為了確認添加氯化鈉是否有抑制的作用，我們首先將氯化鈉單獨添加至雙氧水，確定氯化鈉本身不與雙氧水做反應後，本研究探討了以下關於二氧化錳催化雙氧水時同時添加氯化鈉對於變質程度的抑制的效果。

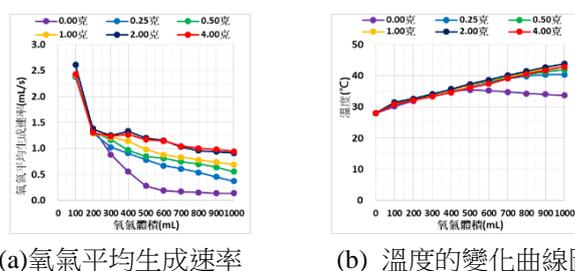


圖 9 添加不同克數氯化鈉進行催化的氧氣生成速率以及溫度變化圖

- (一) 圖 9 為催化速率及溫度變化的變化圖，可以看到在反應初期(200 毫升)，各組的氧氣生成速率幾乎一樣，代表氯化鈉在反應前期並沒有對催化環境有影響(或影響非常少)，但到 300 毫升之後就開始有變化，各組皆比沒有添加氯化鈉的組別來的快很多，且會隨著添加氯化鈉克數越多，反應速率也就越快，不過可以看到 2、4 克的速率曲線是重疊的，以上實驗結果代表著添加氯化鈉確實可以增加反應速率，不過會有一定的極限，並沒有辦法無限提升催化速率。
- (二) 添加氯化鈉的組別，收集氧氣到 500ml 氧氣後，溫度的曲線都比沒添加的高，對應雙氧水分解速率比較快。

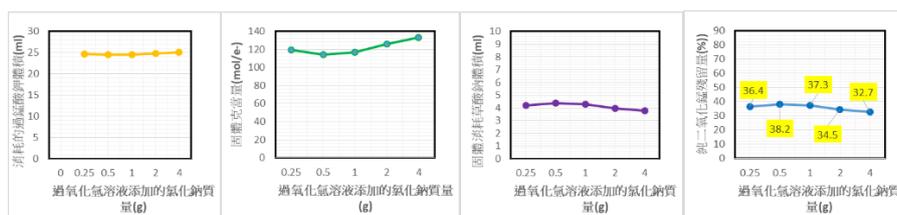


圖 10 添加不同克數氯化鈉進行催化，反滴定數據與殘留固體成分推算的變化曲線圖

(三) 添加氯化鈉確實可令催化速率上升，但從圖 10 來看氯化鈉的添加對於二氧化錳變質的抑制並沒有幫助，變質的程度跟沒有添加時相差不多，甚至是當添加的量較多時(2、4 克)，變質程度還會稍微加重，不過幅度不大。

先前劉榕芝等人(2001)認為添加氯化鈉可以回復二氧化錳的催化能力，但根據本實驗的研究結果，認為並不是因為添加氯化鈉而造成二氧化錳回復，而是氯離子以其他的機制參與了催化反應。因為二氧化錳催化雙氧水分解的機構相當複雜，可能導致溶液環境中的變化，才會觀察到添加氯化鈉後速率加快的狀況。氯離子反應形成氯氣的標準氧化電位為-1.36V，是否有在二氧化錳的情況下使得 Cl^- 有機會生成 Cl_2 (或其他高價氯的產物)，引發雙氧水反應的其他機制，有待未來研究繼續觀察。

五、添加亞硫酸鈉對於二氧化錳變質程度的影響

劉榕芝(2001)等人有提到，將變質固體浸泡亞硫酸鈉有回復二氧化錳的催化速率的現象，且催化效果媲美完全未催化二氧化錳。為了確認添加亞硫酸鈉可以抑制二氧化錳的變質，我們延續了前面添加氯化鈉的實驗方式，得到圖 11 的實驗結果。

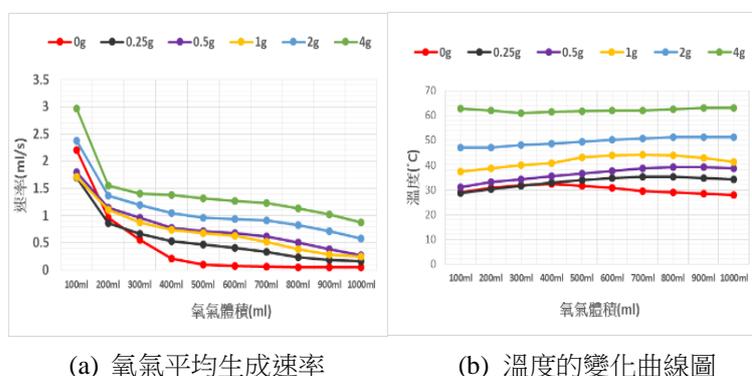
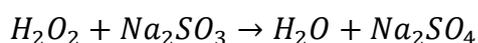


圖 11 0.20 克二氧化錳添加不同克數亞硫酸鈉催化雙氧水溫度以及速率

(一) 將亞硫酸鈉單獨加入雙氧水中，亞硫酸鈉會與雙氧水有劇烈的反應，代表催化期間，亞硫酸鈉本身就會導致雙氧水分解。推測可能有以下的反應。



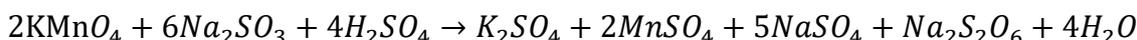
(二) 從圖 11(a)看得出速率差異性。添加亞硫酸鈉確實可以使一開始催化速率就加快，溫度也比較高，效果比氯化鈉更顯著，與劉榕芝等人(2001)的實驗結果相符。

表 24 0.20 克二氧化錳催化添加不同克數亞硫酸鈉的雙氧水溶液，反滴定數據及標準差

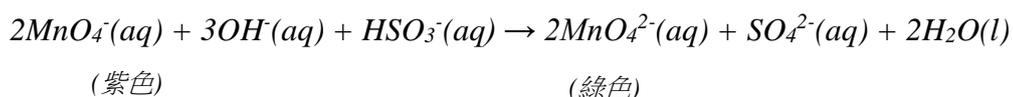
	0.25	0.5	1	2	4
第一次 A1	260.5	141.4	137.5	150	141.4
第二次 A2	93.4	137.5	85.3	156.2	138.3
第三次 A3	130.2	126.8	97.1	101.6	91.7
第四次 A4	133.8	130.2	107.0	107.0	100.3
平均 (標準差)	154.5 (73.0)	134.0 (6.67)	106.7 (22.35)	128.7 (28.37)	117.9 (25.59)

(三) 根據表 24 反滴定所得到的克當量標準差極大，代表每一次在反應時變質狀況有所不同，亞硫酸鈉會參與反應並間接干擾二氧化錳催化效果，以下幾點為我們推論出此現象產生的原因：

1. 亞硫酸鈉直接加入過氧化氫水溶液中為不勻相反應，我們實驗的方式無法確認每一次所反應的接觸面積固定，所以間接導致催化結果每次也都不太一樣。
2. 在沖洗過程中極度不易沖洗掉反應後所殘留的亞硫酸鈉。進行氧化還原滴定时，過錳酸鉀與亞硫酸鈉在酸性環境下會有下述反應，可能影響滴定結果：



(四) 因此我們將 A4 組多做清洗，每次沖洗 1000 毫升蒸餾水後烘乾，重複動作五次後，取些許殘留固體加入 1M 氫氧化鈉及 0.08M 過錳酸鉀溶液，若實驗結果過錳酸鉀沒有變成墨綠色，而是紫色，代表沒有亞硫酸鈉殘留。實驗式如下：



為了解決直接催化時非勻相反應同時進行導致無法判定實驗結果的情況，我們改以使用嚴重變質的固體浸泡亞硫酸鈉溶液，觀察二氧化錳殘留率是否有回升。

從表 25 比對 8-F~8-J 的固體顏色與二氧化錳殘留率並沒有相差很多，為確保滴定數據沒有受亞硫酸鈉的影響，我們一樣以大量的蒸餾水沖洗再烘乾，重複五次才將固體收回做滴定，實驗數據後將相關數據用圖 12 呈現。

表 25 變質固體浸泡不同濃度亞硫酸鈉溶液後所過濾的殘留固體

實驗序號	8-F	8-G	8-H	8-I	8-J	變質固體
固體圖片						
固體 MnO ₂ 百分率(%)	7.2	7.2	7.9	7.2	-	4.4
固體回收質量百分率(%)	≈100	≈100	≈100	≈100	≈100	-

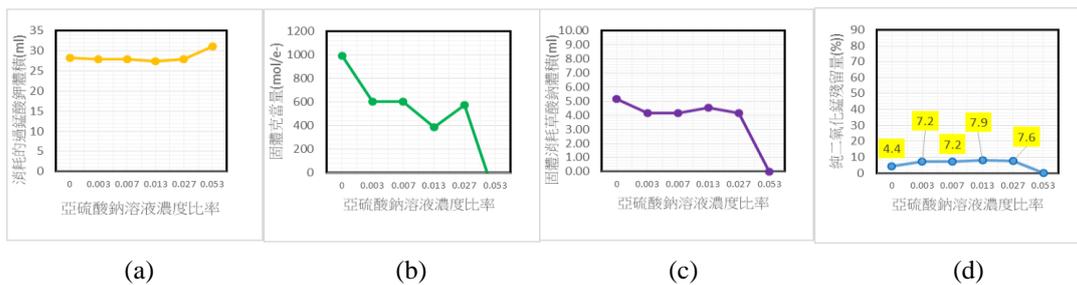


圖 12 0.20 克二氧化錳催化添加不同濃度亞硫酸鈉溶液反滴定數據與殘留固體成分推算的變化曲線圖

(四) 從圖 12 來看，因濃度 0.053M 的組別(8-J)濃度較高，經過大量蒸餾水清洗後仍然有亞硫酸鈉的殘留使過錳酸鉀呈墨綠色，克當量為負值，無論濃度如何，回復效果差異大致差不多，因此要將變質固體浸泡亞硫酸鈉，不須浸泡濃度太高的亞硫酸鈉溶液，以免造成浪費。

(五) 固體浸泡亞硫酸鈉溶液後可以回復非常微量的變質二氧化錳，確實是一個可以回復變質程度的添加物，但因回復量非常少，再者因需要大量的蒸餾水做沖洗，過程中會造成更大量水資源被浪費，並不符合我們為自己設立要環保的概念，因此認為使用亞硫酸鈉進行回復並不是一個好的方法。

六、變質固體使用酸鹼滴定鑑定物質種類

前面實驗中，我們推測白色變質固體可能為氫氧化亞錳，想透過酸鹼滴定實驗來進一步確認，但實驗過程因以下事件導致整體數據不準確，無法確切判斷白色固體為何：

(一) +2 價錳離子容易溶於酸性環境中，在滴定前會先將變質後固體溶解於 0.20M 硫酸中，確認固體溶解後進行滴定。但滴定過程中產生淺棕色的固體導致無法觀察滴定終點。事後將液體（圖 13）進行過濾，發現棕色物體有辦法過濾且容易沾黏於濾紙上。



圖 13 酸鹼滴定冒出的棕色固體

(二) 因棕色固體易沾黏於玻璃製品，於是我們嘗試倒入雙氧水進經過酸鹼滴定的錐形瓶中，發現沾黏的固體和雙氧水會有劇烈的反應，於是將嚴重變質的固體取直接加 1M 氫氧化鈉，發現溶液會立即轉為棕色(如圖 14)，我們以這些現象為出發點，設計了有關變質固體浸泡氫氧化鈉的一連串實驗。



圖 14 變質固體剛加入氫氧化鈉溶液

(三) 若+4 價固體為黑色，而+2 價固體則是白色，那棕色固體倒底是什麼呢?因此本實驗一開始將統整以下文獻，假設變質固體確實為 $Mn(OH)_2$ ，推論二價錳在鹼性環境中棕色固體是怎麼生成的。

1. 四價錳：

- (1) 危晴(2011)提到二價錳在鹼性的環境中十分不穩定(並沒有說明確切範圍)，溶液與空氣中的氧氣氧化呈穩定化合物，例如強鹼的環境下，氫氧化亞錳會立即氧化成棕色 $MnO(OH)_2$
- (2) 謝立生(1968)說明若使用Winkler法且在有氧的狀況下產生的產物，部分二價錳會氧化為最穩定的 MnO_2 。

2. 三價錳：

林奎佑(1998)、馬世昌(2003)也提出經過一連串反應後最後會得到 Mn_2O_3 或 $MnO(OH)$ ，但產生條件未知。在國外也有眾多資料指出 $Mn(OH)_2$ 一般以混合物的形式存在，裡面包含了 $Mn(OH)_2$ 、 $Mn(OH)_3$ ，但 $Mn(OH)_3$ 在空氣中非常不穩定，容易歧化成 $Mn(OH)_2$ ，因此通常不做討論。

3. 其他價數(Mn_3O_4)：

在浙西、廣西、湖南等地都有生產錳金屬，因此當地製造錳金屬的相關行業興盛，在當地的礦物期刊寫道，為了製造工業或生活上需要用到的錳化合物，常會利用改變酸鹼值環境、溫度、添加物等條件去製備不同錳化合物。其中四氧化三錳就是常被製備的化合物之一。崔國星、朱建偉與張啟衛(2008)的文章中，他們取用硫酸錳和氨製成氫氧化亞錳後，再加入一定濃度雙氧水製成，不過過程所使用的藥品量以及溫度都得控制精準，否則產物會為混合物。

(四) 二價錳離子氧化價數的回復

1. 黃若琳(2013)用動力學的角度解釋二氧化錳的合成。除了過錳酸鉀、次氯酸等氧化劑外，氧氣和氯氣也是良好的氧化劑，在她的文獻探討中，指出從動力學來說在 pH 值低於 9.5，利用氧氣氧化二價錳的速率會非常低，另外 pH 值高於 9，以氯氧化去除二價錳會變成自催反應。
2. 在一般教科書中所提到，在鹼性環境使用過錳酸鉀做滴定时，會有六價錳產生，然而林奎佑(1998)經過實驗後，發現在鹼性的情況下，會有比六價錳價數更低的錳離子生成。從圖 15 的電位-pH 圖也可發現，在鹼性環境中除了錳酸根離子外，也有 Mn_3O_4 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 等物質。另外從自由能-氧化數圖(圖 16)來看，在縱座標低的地方，化合物的穩定性就越高，兩種圖都驗證了他的實驗結果。

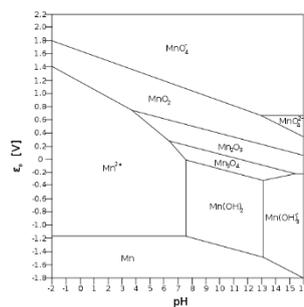


圖15 電位-pH圖(Pourbaix diagrams)

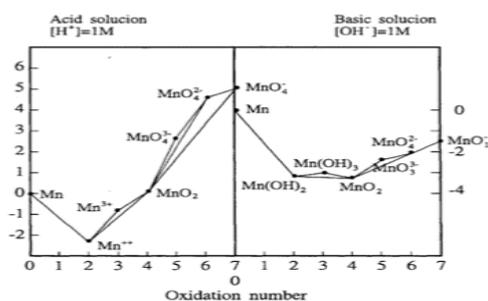


圖 16 自由能-氧化數圖(Frost diagrams)

以上資料中，都有提到化學式或製造方法，但沒有記錄在什麼環境下會產出。危晴(2001)的文章中提到二價錳在鹼性環境中並不穩定，在沒有精密儀器下，我們所取用的量是否為文獻中的所謂精準？變質固體到底主要是什麼物質可以使催化效率回復？全部錳離子全做討論會太過於複雜，根據林奎佑(1998)以酒精、亞硫酸鈉、碘化鉀、硝酸鈉等四種作為還原劑時，沒有一個反應電位可讓二價錳變為 Mn 的結論，以及圖 15、16，所呈現的資料，我們僅需考慮+2~+4 價可能穩定存在的錳化合物，探討浸泡氫氧化鈉將二價錳價數提升的可行性。

七、探討浸泡同濃度、體積氫氧化鈉對不同變質程度二氧化錳催化速率與變質程度的影響

+3 或+4 價的錳離子都具有催化能力，到底浸泡氫氧化鈉後的固體到底價數是怎麼變化的呢？因此我們一樣透過反滴定法，重複做討論觀察到底價數變化是怎麼移動，以及確定回復狀況的程度。

(一) 首先使用不同量(體積)雙氧水製造不同變質程度的二氧化錳，浸泡相同體積以及濃度的氫氧化鈉溶液，觀察固體顏色以及回收率(表 26)

表 26 不同變質程度固體及浸泡過氫氧化鈉後固體比對

H ₂ O ₂ 體積	12.5	25	37.5	50	75	2-A
固體圖片						
固體高價錳百分率(%)	57.8	50.4	37.8	25.1	23.3	96.5(未催化過)
實驗序號	10-A	10-B	10-C	10-D	10-E	
固體圖片						
克當量(mol/e-)	65.1	69.3	89.2	98.3	84.5	
固體高價錳百分率(%)	66.8	62.8	48.8	44.3	51.5	
固體回收質量百分率(%)	≈ 75	≈ 25	≈ 25	≈ 25	≈ 25	

(二) 從表 26 可以 1 明顯看出顏色的轉變非常明顯，無論變質程度為何，經過浸泡 1M 氫氧化鈉均可回復 0%~20%左右，除了 10-A 外，其餘組別固體回收質量百分率(%)大約都只能回收 25%左右，確實浸泡氫氧化鈉會有明顯回復效果。先前進行酸鹼滴定时，我們發現棕色固體與雙氧水有劇烈反應，因此我們接著進行速率測定。

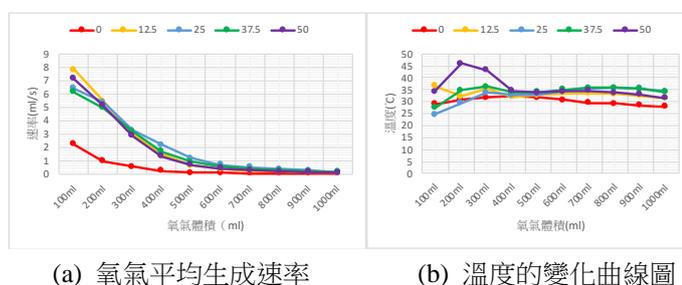


圖 17 0.20 克不同變質狀況固體浸泡氫氧化鈉後進行催化

(三) 在實驗過程中，我們發現烘乾後放置的天數會影響催化的效果，圖 17 為統一將固體烘乾後再放置三天才進行催化。在之前我們曾經烘乾隔天馬上進行催化，發現會在收集約 200~400 毫升氧氣的時候突然完全收不到氣體，我們認為氣候的變化可能是造成固體變質的變因之一，但因實驗上的器材限制，無法精準控制變因，而造成固體每次組成的物質比例都不太相同而不穩定。

(四) 經過氫氧化鈉浸泡的各組速率都比直接二氧化錳催化雙氧水的速率快 2 倍以上，從溫度來看會有先升後降的起伏，且第二次升溫會比第一段來的高，得知溫度和催化速率並沒有直接關係。

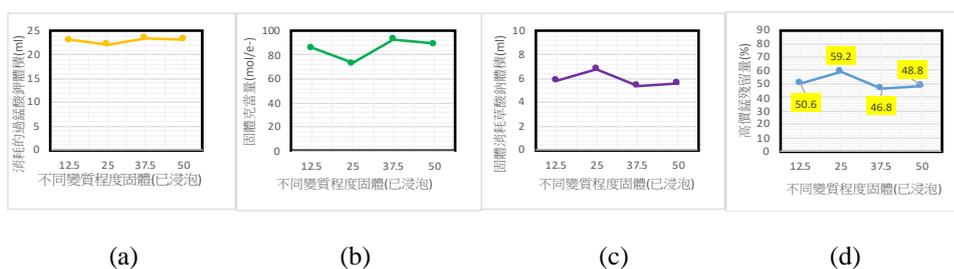


圖 18 0.20 克浸泡氫氧化鈉固體再次催化，反滴定數據與殘留固體成分推算的變化曲線圖。

(五) 從圖 18 的實驗結果來看，可以大致了解再次催化後固體變質狀況沒有起伏很大(相較二氧化錳的變質狀況)，都還有一半的高價錳殘留，從再次催化的狀況以及克當量數據來看，推測浸泡氫氧化鈉的變質固體大多是+3 價的錳而不是+4 價的二氧化錳。

八、探討以催化後變質固體浸泡不同濃度氫氧化鈉固體回復成高價錳離子的程度

浸泡氫氧化鈉確實有價數回復以及速率提升的效果，那麼若要用氫氧化鈉去做回復固體到底最少需要多少濃度的氫氧化鈉才有辦法進行回復？於是我們配置 7 種濃度的氫氧化鈉溶液去做浸泡得到以下數據：

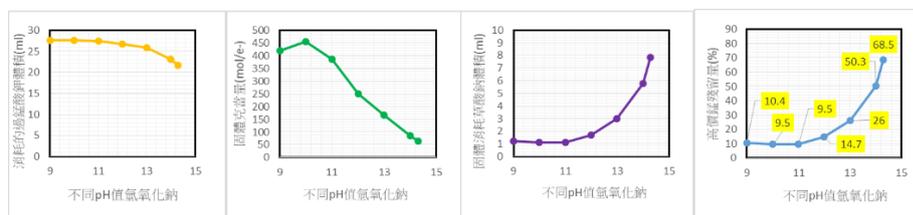


圖 19 0.20 克變質固體浸泡不同濃度氫氧化鈉 3 天，反滴定數據與殘留固體成分推算的變化曲線圖。

(一) 表 27 為變質固體浸泡不同濃度的氫氧化鈉(pH=9~pH=14.3)，從圖表的曲線可以清楚看出當 pH 值越高，高價錳殘留量也就越高，幾乎有一半的二價錳轉為高價錳。

表 27 變質固體及浸泡不同濃度氫氧化鈉後固體比對

實驗序號	11-A	11-B	11-C	11-D	11-E	11-F	11-G	變質固體
固體變色狀況								
固體高價錳百分率(%)	68.5	50.3	26.0	14.7	9.5	9.5	10.4	5.2
克當量(mol/e-)	63.5	86.5	167.2	250.9	387.7	456.1	418.1	836.2
固體回收質量百分率(%)	≈50	≈60	≈75	≈50	≈90	≈90	≈90	-

(二) 從固體克當量來說，回復效果最好的 pH=14.3、14 組別克當量落於+4~+3 價的範圍，確實浸泡氫氧化鈉會有很好的回復效果，認為雖然固體的確切組合比例我們沒有辦法明確掌握，但根據前面所提的電位-pH 圖(表 15)，我們將 pH 值固定住後，能穩定在水溶液穩定存在的固體有+2、+3、+4 價的固體，與滴定結果相符，但因為我們沒有做電壓的變化探討，所以只要是在固定 pH 值範圍且水溶液中可以存在的固體，都有可能是我們所過濾出來的物質。

(三) 另外，我們發現當固體顏色越接近深棕色，固體回收率會越好，如表 27，11-C 的殘留固體顏色最深，可以回收 75%的固體，但 11-A 卻只有一半的回收率，代表固體回收率與氫氧化鈉濃度並沒有直接關連。

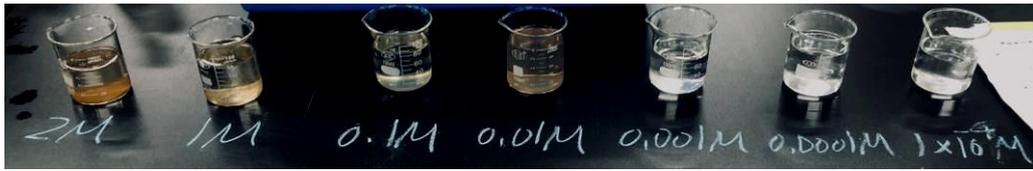


圖 20 0.20 克變質固體浸泡不同濃度氫氧化鈉過濾後所殘留濾液

(四) 圖 20 的濾液隨著固體的顏色變化，殘留固體顏色越深，濾液顏色也就越深，而幾乎沒有變色的固體，則維持澄清。濾液顏色的差別，依照黃若琳(2013)動力學的角度去解釋，生成高價錳速率並沒有濃度高的快，不足以使固體聚集成夠大的顆粒，導致沒有辦法被過濾在濾紙上。

九、探討以氯化亞錳浸泡不同濃度氫氧化鈉固體回復成高價錳離子的程度

因製備變質固體需 2 個月的時間，又實驗需要進需要大量的固體，在實驗器具以及時間有限的情況下我們決定取同樣為二價錳的 $MnSO_4$ 以及 $MnCl_2$ 做浸泡，但發現 $MnSO_4$ 經過浸泡後滴定克當量為負，無法做後續轉換以及判斷，因此本實驗最後選用氯化亞錳做相關實驗，觀察實驗結果是否相似。

(一) 在實驗過程中我們發現直接將氫氧化鈉溶液加入已加 $MnCl_2$ 的抽濾瓶中，發現 $MnCl_2$ 會結塊現象發生，進而影響研究數據。因此以上數據皆為先加入 37.5 毫升蒸餾水後再加入與設計好與欲比較的濃度氫氧化鈉進行浸泡，以防實驗結果有嚴重誤差。

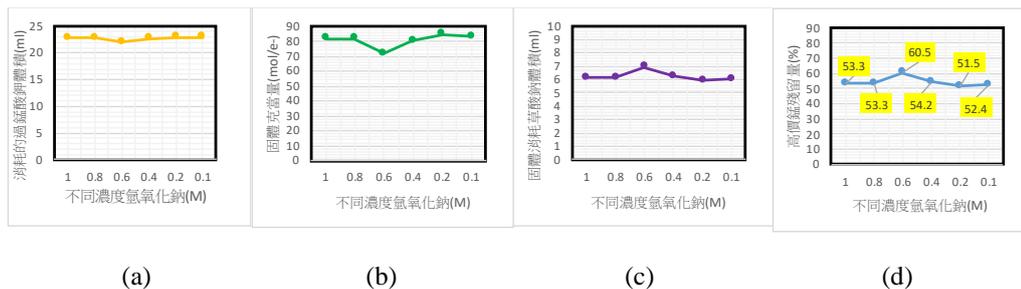
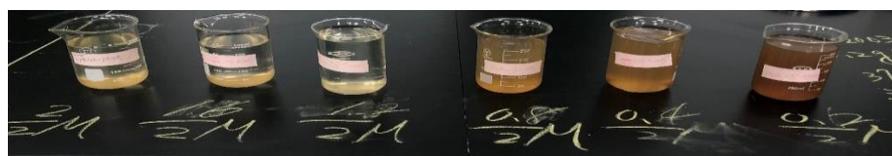


圖 21 0.20 克氯化亞錳浸泡不同濃度氫氧化鈉 3 天，反滴定數據與殘留固體成分推算的變化曲線圖

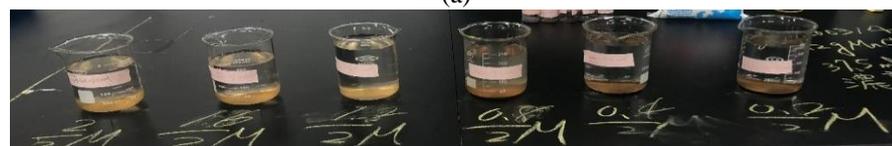
表 28 氯化亞錳浸泡過不同濃度氫氧化鈉後固體狀況比對

實驗序號	12-A	12-B	12-C	12-D	12-E	12-F
固體圖片						
固體高價錳百分率(%)	53.3	53.3	60.5	54.2	51.5	52.4

(二) 氯化亞錳經過浸泡氫氧化鈉後回復狀況如圖 21 以及表 28，當氫氧化鈉濃度在 1~0.1M 時，固體高價錳回復程度差不多，固體顏色也都呈現棕色，代表 1~0.1M 間濃度的氫氧化鈉回復效果並無太大差異。



(a)



(b)

圖 21 0.20 克氯化亞錳浸泡不同濃度氫氧化鈉過濾後所殘留濾液

(三) 剛過濾完的濾液整杯混濁，但有溶液顏色之差別，濾液會隨著氫氧化鈉溶液的濃度降低，顏色也就越深。靜置一個晚上後(如圖 21(b))，棕色的物質全部沉澱於底部，其中濃度為 $\frac{2}{2}M$ 的濾液，在放置一段時間後底部又產生黑色固體。

(四) $MnCl_2$ 浸泡氫氧化鈉的濾液顏色深淺剛好與變質固體浸泡氫氧化鈉相反，但因兩者氫氧化鈉濃度區間並不相符，必須在之後再做進一步討論才可以做出完整結論。

柒、結論

- 一、經過氧化還原反滴定後所得到的數據轉克當量，證實二氧化錳催化雙氧水分解氧氣所殘留固體變質的問題，二氧化錳催化後會由+4 價變成+2 價錳的混合物。
- 二、二氧化錳催化機制主要進行 $MnO_2 \rightleftharpoons Mn^{2+}$ ，而不是 $MnO_2 \rightleftharpoons MnO_4^-$ 的機制。
- 三、本研究發現會有想二氧化錳變質狀況更嚴重的變因有：
 - (一) 催化時間：催化時間越久，變質越嚴重。
 - (二) 雙氧水濃度：濃度越高，變質越嚴重。
 - (三) 雙氧水的體積：體積越大(量越多)變質越嚴重。

(四) 溶液 pH 值：pH 值越低，變質越嚴重，其中當 pH 值小於 1 時，二氧化錳會失去催化機制的可逆性。

四、添加氯化鈉確實會讓速率加快，但對二氧化錳變質沒有抑制或回復的效果。

五、添加亞硫酸鈉回復速率的效果比氯化鈉還好，但因為亞硫酸鈉會與雙氧水和過錳酸鉀反應，沒辦法判斷速率是反應或是催化的影響。至於浸泡亞硫酸鈉回復僅能回復 3%，卻要沖洗大量大量蒸餾水，不符合環保效益。

六、無論是不同變質程度的固體和或使用氯化亞錳，氫氧化鈉濃度控制在 1~0.1M(pH=14~13)回復的效果最佳。

七、浸泡氫氧化鈉的變質固體，透過克當量的計算，可推測錳離子平均價數為+3 價，但從電位-pH 圖可發現固體為混合產物，且不穩定，需進一步推測組成為何。

八、本研究發現高國中對於催化劑的定義，並不適用於二氧化錳催化雙氧水的實驗中。建議改成定義適用「理想催化劑」，並說明真實催化劑可能受到條件影響，產生變質情況。

九、本研究中尚有部分資料與現象並未充分說明，未來有以下幾點努力方向：

(一) 偵測催化反應期間溶液中的 pH 值、導電度、氯離子濃度變化，以了解某些後期反應速率遠超於初始反應速率的問題以及添加氯化鈉會加快催化速率的可能機制。

(二) 因滴定過程發現經過浸泡氫氧化鈉後的固體會因烘乾後放置在樣品瓶中會有速率測定結果不同以及克當量會有所變化，未來將以固定特定變因，探討放置天數對於物質成分以及速率的不同。

(三) 持續找尋資料，尋找浸泡氫氧化鈉後混合物質的可能組成比例。

捌、參考資料及其他

1. 危晴(2011)。化學綜合，無機化學。中國輕工業出版社。
2. 李媿芝、賴孟瑜(2004)。金雙氧、鉛雙氧、氧氧相連。全國中小學科展作品說明書。
3. 李佳璇、陳美瑄(2019)。消失的催化劑—解開二氧化錳催化過氧化氫分解後催化效率降低之謎。中等學校學生科學研究獎助計畫。
4. 林奎佑(1998)。還原劑種類與 pH 值對 KMnO_4 產物之相關研究。台灣國際科學展覽會。
5. 馬世昌(2003)。基礎化學反應。陝西科學技術出版社。
6. 陳昭華、詹秉澄、陳弘欽(2015)。真的不要把我丟掉！雙氧水分解實驗中催化劑二氧化錳的回收再處理。綠色化學創意競賽。
7. 崔國星、朱建偉、張啟衛(2008)。硫酸錳氧化法製備四氧化三錳的研究。礦制工程期刊第 28 卷第四期。
8. 黃若琳(2013)。二氧化錳與錳/鐵氧化物之合成與應用。未出版之碩士論文，國立成功大學化學工程學系，臺南市。
9. 葉名倉(2019)。選修化學(上)。台南市：南一書局。
10. 劉榕芝、劉千榕、徐靈兒(2001)。二氧化錳催化角色的探討。全國中小學科展作品說明書。
11. 魏明通(2002)。分析化學。五南出版社。
12. 謝立生、黃建業(1986)。環境工程化學。乾泰圖書有限公司。

【評語】 050206

對催化劑的觀念不甚清楚，消失的就不能算催化劑，因此題目有矛盾。課本對於催化劑的定義，被建議改變，但若催化劑在反應中變質，應該就不能稱之為催化劑。

研究動機

二氧化錳二次催化後催化效率會大幅下降，這和中學所學的催化劑定義不同。查閱資料後，發現兩份實驗推論完全相反的研究。因此我們試圖設計一套可以最直接透過數據判斷變質狀況的方式去判斷變質狀況。另外因變質固體並不具有催化能力，若使用後未經處理直接排放想必會造成不必要的污染以及浪費資源。因此又延伸了添加不同添加物對變質固體抑制或回復效果，探討加快速率的原因是否是變質固體回復為二氧化錳，或許可以不斷重複使用以達成綠色環保的目的。

研究目的

- 找出測量二氧化錳催化雙氧水分解產生氧氣後殘留固體組成成分的方法。
- 探討二氧化錳催化雙氧水分解產生氧氣的真正催化機制。
- 探討催化時間對二氧化錳催化雙氧水速率與變質程度的影響。
- 探討二氧化錳催化不同濃度或不同體積的雙氧水速率與變質程度的影響。
- 探討在不同 pH 值環境下，二氧化錳催化雙氧水速率與變質程度的影響。
- 探討在雙氧水水溶液添加氯化鈉、亞硫酸鈉對抑制二氧化錳變質的可行性。
- 探討二價錳離子浸泡亞硫酸鈉與氫氧化鈉價數回復的情形。

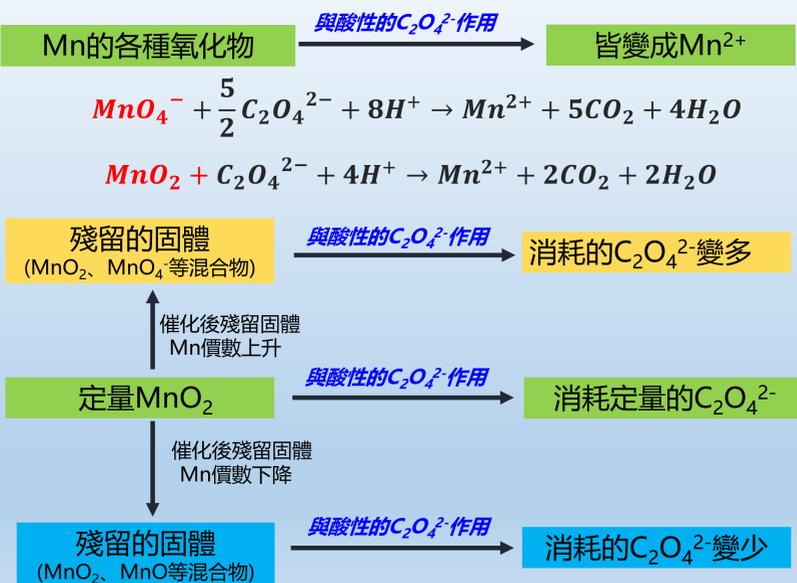
研究設備及器材

藥品 二氧化錳、35%過氧化氫、0.2M草酸鈉、0.08M 過錳酸鉀、氯化鈉、2M硫酸、氫氧化鈉、丙酮、鄰苯二甲酸氫鉀(KHP)、氯化亞錳、亞硫酸鈉

器材 滴定管、分度吸量管、安全吸球、容量瓶、抽濾瓶、抽濾漏斗、試管架、濾紙、錐形瓶、燒杯、量筒、加熱板、溫度計、超音波振盪器、瓶口分液器

研究原理

一. 氧化還原滴定



1. 求固體克當量

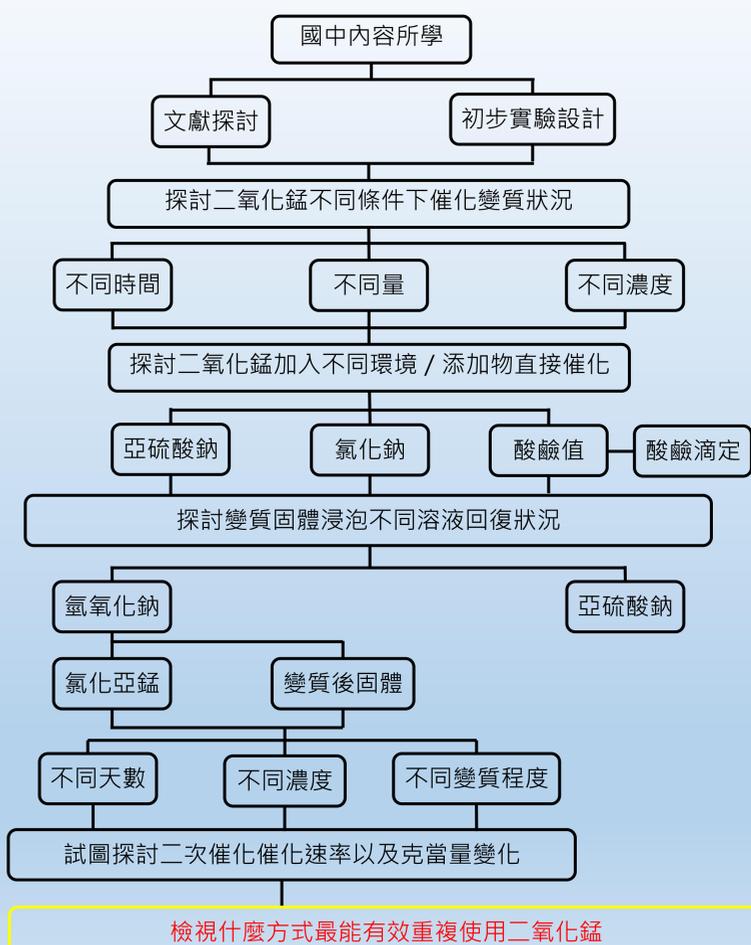
$$[C_2O_4^{2-}] \times V_{C_2O_4^{2-}} (\text{過量}) \times 2 = \frac{0.20(\text{克})}{\text{催化前或後固體的克當量}} + [MnO_4^-] \times V_{MnO_4^-} \times 5$$

	HMnO ₄	H ₂ MnO ₄	MnO ₂	Mn ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄
分子量(A)	120	121	87	157.9	228.8
錳價數	+7	+6	+4	+3	+3,+2
還原成Mn ²⁺ 所得到電子數(B)	5	4	2	2	2
理論克當量 (A/B)	24	30.25	43.5	78.95	114.4

2. 求固體中二氧化錳百分率

$$\text{固體中二氧化錳的百分率} = \frac{V_{C_2O_4^{2-}} (\text{0.2克殘留固體反應所需})}{V_{C_2O_4^{2-}} (\text{0.2克純二氧化錳反應所需})} \times 100\%$$

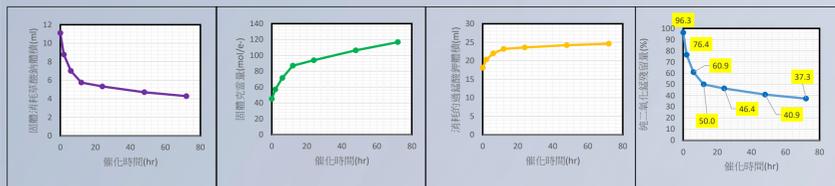
研究架構



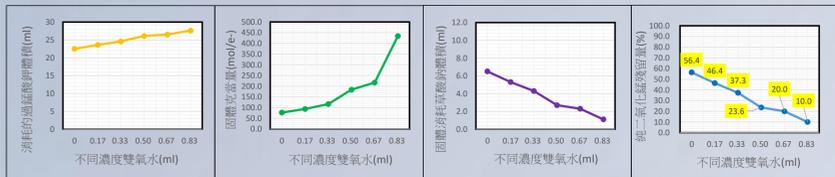
不同變因對催化後變質程度的影響

一. 實驗結果：

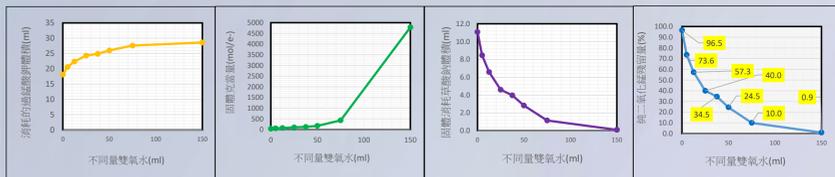
1. 不同催化時間



2. 不同濃度雙氧水



3. 不同體積雙氧水



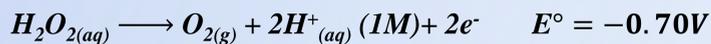
實驗序號	2-A	5-A	5-D	5-F	5-G
固體圖片					
克當量	45.1	59.1	125.9	434.8	4783.3
固體MnO ₂ 百分率	96.5% (未催化過)	73.6%	46.4%	23.6%	0.9%

二. 小結：

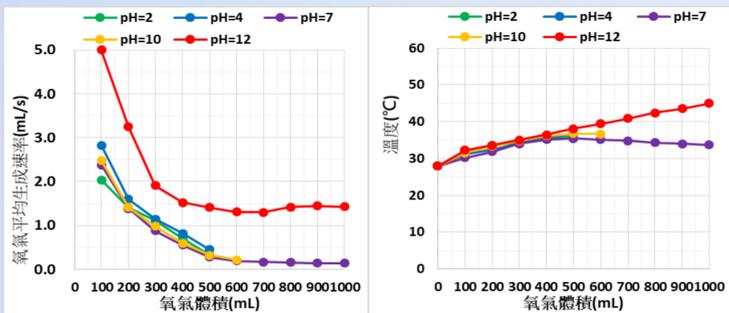
- 無論濃度、體積或催化時間不同，都會有變質的狀況，且根據克當量比對，催化機制是走MnO₂(+4)往Mn²⁺(+2)

不同pH值稀釋液對催化變質程度影響

一. 實驗推導：



二. 實驗結果：



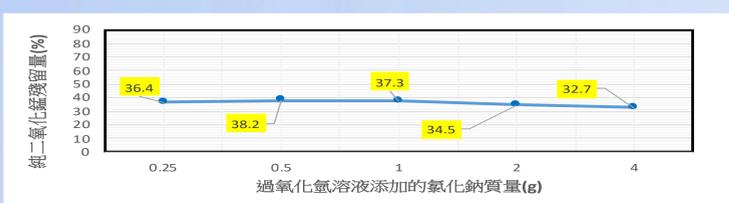
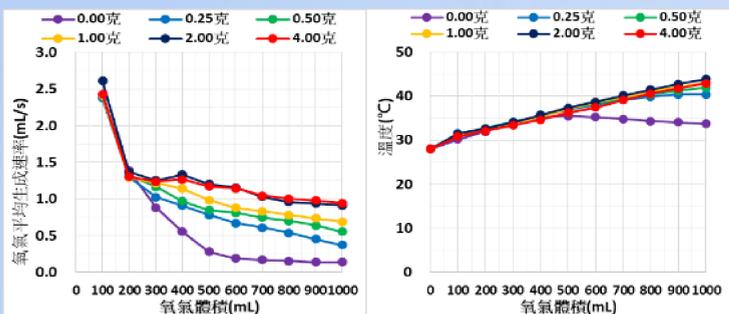
溶液pH值	pH=2	pH=4	pH=7	pH=10	pH=12	未催化
固體圖片						
克當量 (mol/e-)	637.8	136.7	116.7	111.2	74.7	-
固體MnO ₂ 百分率(%)	6.82	31.8	37.3	39.1	58.2	96.5
固體回收質量百分率(%)	<50	≈100	≈100	≈100	≈100	

三. 小結：

- 當pH值較低時變質狀況會加重，且回收量較少；pH<1時會失去可逆性。
- 二氧化錳的理想催化環境溶液需pH值較高，才能抑制二氧化錳的變質，同時也會造成催化速率的加速。
- 透過克當量判定、回收固體為白色，以及溶於酸性環境的特性，我們推論變質固體可能是Mn(OH)₂。

添加氯化鈉抑制變質

一. 實驗結果：



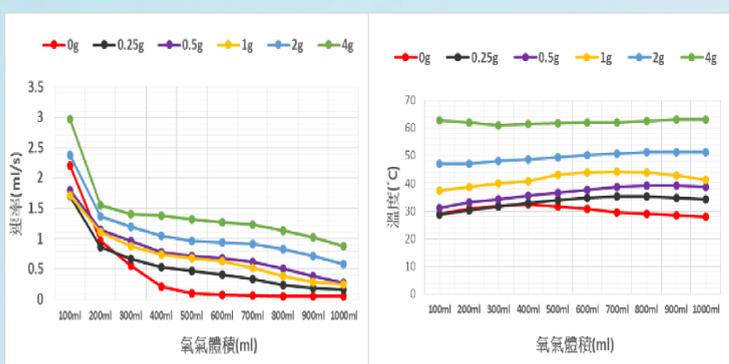
二. 小結：

- 添加氯化鈉確實可以使催化速率加速，但無法抑制二氧化錳的變質。
- 催化速率加快的原因可能是Cl⁻在溶液中參與反應。

添加亞硫酸鈉抑制/回復變質

一. 實驗結果：

1. 直接添加亞硫酸鈉進行催化

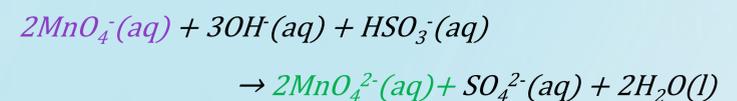


組數/克數	0.25	0.5	1	2	4
第一次A1	260.5	141.4	137.5	150	141.4
第二次A2	93.4	137.5	85.3	156.2	138.3
第三次A3	130.2	126.8	97.1	101.6	91.7
第四次A4	133.8	130.2	107.0	107.0	100.3
平均 (標準差)	154.5 (73.0)	134.0 (6.67)	106.7 (22.35)	128.7 (28.37)	117.9 (25.59)

2. 檢測亞硫酸鈉是否殘留方式

實驗初始概念：

比較清洗一次的殘留固體以及利用大量蒸餾水多次清洗的殘留固體，加入稀釋過的過錳酸鉀觀察是否有顏色變化。



3. 將變質固體浸泡亞硫酸鈉溶液

實驗初始概念：

解決直接兩種以上物質不勻相催化(反應)之問題。

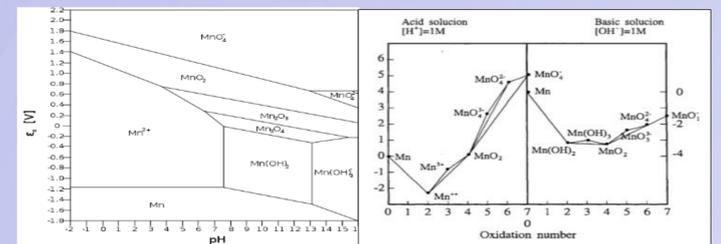


三. 小結：

- 在中段後有維持速率的效果，隨著克數越多效果越好，維持速率的平均越快。
- 浸泡亞硫酸鈉溶液會有回復的效果，但整體不符合環保概念。

不同變質程度二氧化錳浸泡同濃度、體積氫氧化鈉

一. 實驗理論：



電位-pH圖(Pourbaix diagrams)

自由能-氧化數圖(Frost diagrams)

二. 實驗結果：

雙氧水的量	12.5	25	37.5	50	75	0
固體圖片						
固體高價錳百分率(%)	57.8	50.4	37.8	25.1	23.3	96.5 (未催化)
克當量	75.3	86.3	115.2	173.3	186.7	
雙氧水的量	12.5	25	37.5	50	75	
固體圖片						
固體高價錳百分率(%)	66.8	62.8	48.8	44.3	51.5	
克當量	65.1	69.3	89.2	98.3	84.5	
固體回收質量百分率(%)	≈75	≈25	≈25	≈25	≈25	

三. 小結：

- 浸泡1M NaOH後，確實可回復10~20%的高價錳，但回收率約只有25%。
- 浸泡後得到棕色固體容易黏附在玻璃製品上，得用雙氧水沖洗才清洗得掉。
- 浸泡1M NaOH三天後，各組克當量都介於理論克當量表的Mn₂O₃和Mn₃O₄，表示大多轉為三價錳。

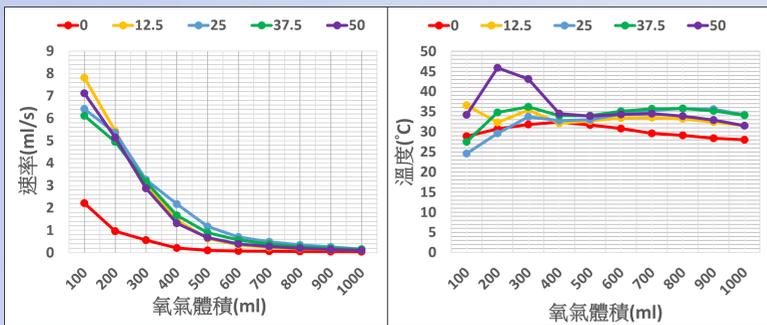
不同變質程度二氧化錳浸泡同濃度、體積氫氧化鈉後再次催化

一. 實驗結果：



實驗結果可能問題：

1. 還原後是錳的混合物，沒辦法像二氧化錳催化過氧化氫一樣單純判斷催化機制
2. 過氧化氫在鹼性環境中易分解



二. 小結：

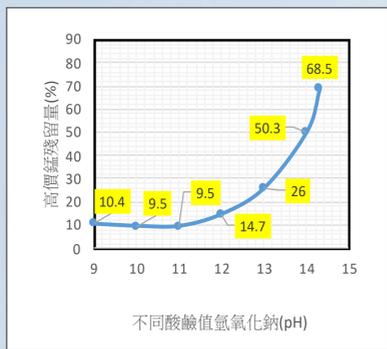
1. 變質嚴重固體浸泡 1M NaOH 37.5ml 後，會明顯回復成高價錳的現象，且固體再經過催化變質狀況不明顯。
2. 固體烘乾後放置的天數不同，會造成速率以及溫度的結果不穩定。

變質固體浸泡不同濃度NaOH三天

一. 實驗結果：

溶液酸鹼值	pH=14.3	pH=14	pH=13	pH=12	pH=11	pH=10
固體變色狀況						
固體高價錳百分率(%)	68.5	50.3	26.0	14.7	9.5	9.5
克當量 (mol/e-)	63.5	86.5	167.2	250.9	387.7	456.1
固體回收質量百分率(%)	≈50	≈60	≈75	≈50	≈90	≈90

溶液酸鹼值	pH=9	變質固體
固體變色狀況		
固體高價錳百分率(%)	10.4	5.2
克當量 (mol/e-)	418.1	836.2
固體回收質量百分率(%)	≈90	-



二. 小結：

1. NaOH濃度越高(pH值越大)，會有很好的回復效果。透過克當量比對，浸泡後的固體價數分佈在+4~+3價的範圍。
2. 固體顏色越深，不代表回復效果越好，但回收量會比較多。因此我們認為固體回收率與氫氧化鈉濃度並無直接關連。

氯化亞錳浸泡不同濃度NaOH三天

一. 實驗結果：

NaOH 濃度	1M	0.8M	0.6M	0.4M	0.2M	0.1M
固體圖片						
高價錳百分率(%)	53.3	53.3	60.5	54.2	51.5	52.4



三. 小結：

1. 從滴定數據觀察，六組浸泡不同濃度 NaOH 組別高價錳百分率並無太大差異
2. 在過濾後的濾液發現放置一段時間後又有一些棕黑色固體沈澱的現象
3. 此組的濾液結果與變質固體浸泡 NaOH 的濾液恰好相反，因濃度區間並不相符，仍需做討論。

結論

1. 透過比對二氧化錳催化後克當量的變化，證實二氧化錳催化後殘留固體，催化機制主要是： $MnO_2 \rightleftharpoons Mn^{2+}$ 。
2. 會使二氧化錳變質狀況更嚴重的變因有
 - 催化時間愈長
 - 雙氧水量愈多
 - 雙氧水濃度愈大
 - 稀釋液 pH 值愈低
3. 添加氯化鈉並沒有抑制二氧化錳變質的效果，速率增加的原因可能是氯離子中間參與反應。
4. 以使用亞硫酸鈉溶液的方式浸泡變質程度嚴重固體，可作些許回復，但需要花費極大量蒸餾水進行清洗，不符合環保概念。
5. 浸泡氫氧化鈉後的變質固體，錳離子平均價數為+3價，但從電位-pH圖可發現固體為混合產物，且不穩定，需進一步推測組成為何。
6. 無論是使用變質固體和或氯化亞錳，氫氧化鈉濃度在0.1M以上時，可觀察到錳價數有明顯回升。
7. 高國中對於催化劑的定義，並不適用於二氧化錳催化雙氧水的實驗中。建議改成定義適用「理想催化劑」，並說明真實催化劑可能受到條件影響，產生變質情況。

未來展望

1. 偵測催化反應期間溶液中的pH值、導電度、氯離子濃度變化，以了解某些後期反應速率遠超於初始反應速率的問題以及添加氯化鈉會加快催化速率的可能機制。
2. 因滴定過程發現經過浸泡氫氧化鈉後的固體會因烘乾後放置在樣品瓶中會有速率測定結果不同以及克當量會有所變化，未來將以固定特定變因，探討放置天數對於物質成分以及速率的不同。
3. 持續找尋資料，尋找浸泡氫氧化鈉後混合物質的可能組成比例。