

第四屆旺宏科學獎 成果報告書

參賽編號: SA4-142

作品名稱: 晶厲害

姓名: 霍恩澤

關鍵字: 反應速率 . 速率常數

壹、前言

寒假班遊時，我去了一趟台南七股鹽山，看到滿山的鹽晶體仿如寶石般美麗，不禁激發我對結晶(Crystal)之興趣，因而想深入探討結晶的現象。在我所找到的資料當中，發現絕大部分的養晶方法都是利用溶液性質（溶解度）的改變來逼出晶體，並沒有探討到能量方面的因素。因此我設計了一連串實驗，研究目的條列如下：

一.要進行結晶反應，首先必須配置出飽和溶液，而書上所記載的溶解度又曲線都不盡相同，因而想利用所學來測出鹼金屬鹽類的溶解度印證所學。

二.高二課程學到溫度對反應速率有一定影響，所以我設計了實驗以了解溫度對鹼金屬鹽類結晶的影響。根據所學，速率常數(k)“每升高 10 其值變為兩倍”正好可以利用此實驗來印證。

三.紫外光是一種電磁波，或許會在鹼金屬鹽類結晶過程產生光催化，因而影響反應速率，所以我決定以此進行探討。

四.書中得知磁場對鹼金屬溶液電解有很大影響，因而激起我對磁場變因的興趣。利用自製的磁場結晶裝置，我試圖找出其相關性。

貳、正文

一. 文獻研究

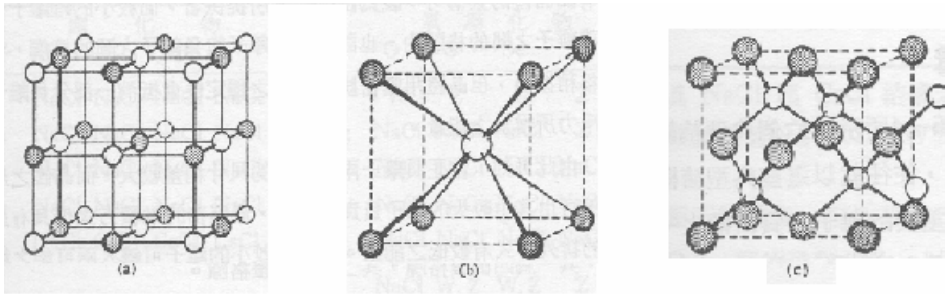
一般無機鹽類之晶體，通常係由正與負離子以不同之堆積方式所組合而成；及允許正離子與負離子之間有最小之距離，必能為具有同電荷之離子彼此之間提供最大的屏蔽效應。如此組合所行成之晶體，將有最大的吸引力與最小的斥力，而且使晶體內正負離子的排列最安定。在晶體中圍繞於一正離子的負離子數目，或圍繞於負離子的正離子數目，均為之該正離子或該負離子的配位數。就原子與原子之鍵結性質言之，球型離子之間並無直接的鍵結力，彼等在晶體中的排列與組合，是由離子的相對大小，以及離子之間的庫倫力來做決定。

當一具比較低游離能之元素，與一具有較高電子親和力之元素結合時，由於低游離能原子幾乎完全將電子遷移給另一電子親和力高的原子，故能產生離子性化合物。例如，鈉原子與氯原子的反應，鈉原子即轉移一個電子給氯原子，結果形成鈉離子(Na^+)與氯離子(Cl^-)。此等離子相互吸引放出能量（稱為晶格能）便形成一離子晶體；因此離子物質的晶體格子是由這些正與負離子做規則性的幾何排列所組成的。

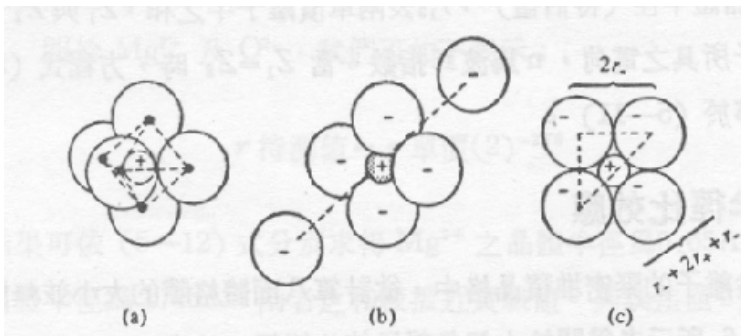
01. 半徑比效應

極多 MX 型離子化合物的晶體結構，常為下列三種結構中之一：即(a)NaCl，(b)CsCl 及(c)ZnS（閃鋅礦），如下(圖一)。NaCl 晶體結構是重要的離子物質結構之一，凡具有與之相似結構的離子物質，便稱之具有 NaCl 結構。NaCl 可視為由 6 個 Cl⁻ 形成八面體，再將 Na⁺ 填入此一八面體空穴中，如下(圖二) (a)。由(圖二) (c)得三角形可列出下列算式：

(圖一)



(圖二)



$$\frac{2r_-}{2r_+ + 2r_-} = \cos 45^\circ = 0.707 \quad \text{式 1}$$

$$r_- = 0.707 r_+ + 0.707 r_+ \quad \text{式 2}$$

$$0.293 r_- = 0.707 r_+ \quad \text{式 3}$$

$$\frac{r_+}{r_-} = \frac{0.293}{0.707} = 0.414 \quad \text{式 4}$$

若一個陽離子要在一八面體格隙中保持穩定性，至少它應大到足以與陰離子維持相接觸，因此上面第(4)式所得比值為起碼的極限，即 $\frac{r_+}{r_-} \geq 0.414$ 。其他的晶體堆積也可以用相同關係

式導出其 $\frac{r_+}{r_-}$ 值。將所得結果列於下表(一)。

表(一): 離子半徑比與晶型關係

陽離子對陰離子的半徑比 (R_+/R_-)	陽離子的配位數	陰離子的排列方式	晶型代表	馬德隆常數
< 0.155	2	線型		
0.155~0.225	3	平面三角形		
0.225~0.414	4	四面體	ZnS	1.63806
0.414~0.732	6	八面體 (雙面心立方堆積)	NaCl	1.74756
0.732~1.0	8	正立方體 (體心立方堆積)	CsCl	1.76267

至於離子晶體之晶格能，可以用下列計算法算出

當一離子對相距為 r (埃) 時，離子對穩定能 E_{ip} ：

$$E_{ip} = \frac{(e^2 Z_+ Z_-)}{r} \quad Z_+ : \text{陽離子價數} \quad Z_- : \text{陰離子價數} \quad e = 4.8 \times 10^{-10} \text{ 靜庫}$$

當 N 個離子對形成穩定晶體，晶格能 U ：

$$U = -A N E_{ip} = -AN \frac{(e^2 Z_+ Z_-)}{R} = -AN \frac{(e^2 Z_+ Z_-)}{R_+ + R_-}$$

A ：馬德隆常數 (列於上表) N ：亞佛加厥數

R ：陰陽離子平衡核距；以陰陽離子半徑和 ($R_+ + R_-$) 取代

<例> NaCl 晶格能 $\Delta H = 1.747 \times \frac{1389}{2.82} = 860$ (理論值)

修正斥力之後，得實際值 786.8

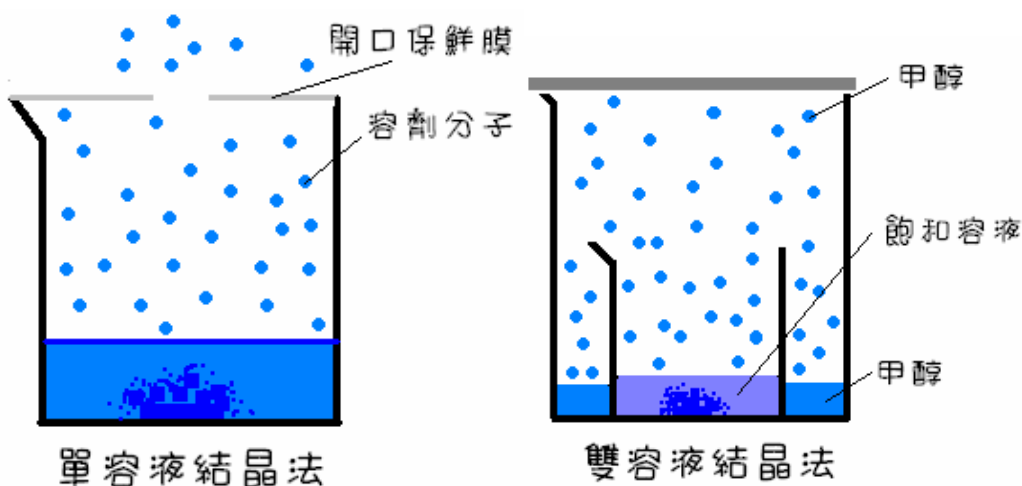
表(二): 不同鹼金屬鹽的陰、陽離子半徑，電荷密度，晶格能

鹽類	R_+	R_-	$\frac{Z_+}{R_+}$	$\frac{Z_-}{R_-}$	$\frac{R_+}{R_-}$	$R_+ + R_-$	$\frac{Z_+ Z_-}{R_+ + R_-}$	晶格能 (KJ/mol)	晶格能 (理論值)
NaCl	0.95	1.81	1.05	0.55	0.52	2.76	0.362	786.80	860
NaBr	0.95	1.96	1.05	0.51	0.48	2.91	0.344	751.80	815.67
NaI	0.95	2.16	1.05	0.46	0.44	3.11	0.322	703.00	763.21
KCl	1.33	1.81	0.75	0.55	0.73	3.14	0.318	716.80	755.92
KBr	1.33	1.96	0.75	0.51	0.68	3.29	0.304	688.60	721.46
KI	1.33	2.16	0.75	0.46	0.62	3.49	0.287	646.90	680.11
KNO ₃	1.33	1.89	0.75	0.53	0.70	3.22	0.311		737.14
NaNO ₃	0.95	1.89	1.05	0.53	0.50	2.84	0.35		835.77

由表(二)知：我們選擇的這些鹼金屬鹽的 $\frac{R_+}{R_-}$ (陽、陰離子半徑比) 皆於 0.414~0.732 之間，因此同屬於 NaCl 晶型，計算晶格能時具有相同的馬德隆常數，所以可視為晶格能正比於 $(\frac{Z_+Z_-}{R_+ + R_-})$ 。我們選擇相同晶型的鹼金屬鹽是希望藉此減少變因，以免日後討論晶體析出速率時難以看出速率與陰、陽離子半徑，電荷密度，晶格能 等之相關性。

02.結晶裝置

我們要決定出最有效率的結晶方法，以便我們做出迅速而準確的數據。參考資料中的養晶方法有很多種，絕大部分是利用溶液性質的改變來逼出晶體，例如在水溶液中加入不同介電常數的其他溶劑，以改變鹽類的溶解度。經過我們實際操作的結果，雙溶液結晶法中的(水+甲醇)的組合是其中結晶速率最快的方法，但此法以高揮發性溶液作外杯溶液卻大大改變內杯濃度，對我們往後探討各種變因對鹽類析出百分率的影響時，會多一個濃度變因而產生誤差。因此我們決定用定濃度的單溶液結晶法來作為本實驗的結晶裝置。



03.碰撞學說

根據碰撞學說，反應速率正比於有效碰撞頻率，而有效碰撞頻率正比於總碰撞頻率 × 有效碰撞分率。影響總碰撞頻率的因素有濃度、溫度，影響有效分率的因素則有溫度、活化能(本質、催化劑)。所以由反應速率定律式 $r=k[A]^m[B]^n$ 看出，若濃度固定則 r 正比於 k ，而定溫定濃度下 k 只受活化能影響。

由阿瑞尼士方程式：

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

(R 為氣體常數， T 為對溫度， E_a 為反應的活化能，因子 A 是一個比例常數，它的大小與碰撞頻率及在碰撞過程中分子的位向有關。)

若將兩個不同溫度的 k 求出代入下列關係式即可求出 Ea。

$$\log \frac{k_2}{k_1} = - \frac{Ea}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

我們在這次的科展，希望先求出不同溫度下鹼金屬鹽類的結晶速率，再代入阿瑞尼士方程式求出每種晶體析出的活化能 (Ea) 即所謂的能量屏障，再討論每種晶體的 Ea 與晶型、陰陽離子半徑比之間的相關性。進一步，我們還改變結晶條件 - 升溫、外加紫外線、外加磁場，觀察這些條件對反應速率 (r)，速率常數(k)及活化能 (Ea) 的影響。理論上，升溫可以提高平均動能，因此可提高反應速率；固定溫度外加紫外線應該可以使離子能量增加，使晶體析出的速率變快。而固定溫度外加磁場，會對陰陽離子造成干擾或增加能量，因此應該也會改變晶體析出的速率。

二. 實驗藥品及器材

01. 藥品類

KCl 粉末	KBr 粉末	KI 粉末	NaCl 粉末	NaBr 粉末
NaNO ₃ 粉末	KNO ₃ 粉末			

02. 器材類

玻棒	燒杯(50ml)	燒杯(250ml)	刮勺
量筒	漏斗	乳頭滴管	保鮮膜
標籤紙	濾紙	秤量紙	電子秤
試管	酒精燈	玻璃缸	蒸餾水
電源供應器	漆包線	電線	石膏粉
保利龍	磁速器	大型恆溫槽	磁石攪拌器

三. 實驗過程

01. 溶解度部分

A. 先配置 30 度、40 度、50 度的過飽和溶液並以安全吸球吸取 5ml 溶液置於燒杯中且稱空杯重以及空杯+5ml 溶液重。

B. 將燒杯置入烘箱完全烘乾剩下晶體，再稱其重量(晶體+空杯)，簡單計算過後進而求出水重及溶質重而算出溶解度 (W/100g 水)。

02. 30 對照組部分

A. 以實驗（一）之溶解度數據配置 5ml 飽和溶液，將其烘乾稱重。

30 度對照組	水(g)	藥(g)
NaCl	45	16.24
KCl	42.6	16.2
KBr	45	33.04
KI	85.5	40
KNO ₃	41.1	18.8
NaNO ₃	35.9	34.5

B. 經過 2.5hr、4hr、5.5hr、7hr 後取出各組燒杯，過濾再將其烘乾稱重並扣掉空燒杯重，求出結晶量，與往後不同變因的實驗比較討論。

03. 40 對照組部份

A. 以實驗（一）之溶解度數據配置 5ml 飽和溶液，將其烘乾稱重。

40 度對照組	水(g)	藥(g)
NaCl	25	9.07
KCl	25	10.14
KBr	25	19.63
KI	25	43.75
KNO ₃	25	16.23
NaNO ₃	25	26.09

B. 經過 2.5hr、4hr、5.5hr、7hr 後取出各組燒杯，過濾再將其烘乾稱重並扣掉空燒杯重，求出結晶量，與往後不同變因的實驗比較討論。

04. 紫外光部分

A. 按照溶解度配置飽和溶液，再以安全吸球吸取 5ml 溶液置入燒杯中。

30 度紫外光	水(g)	藥(g)
NaCl	45	16.24
KCl	42.6	16.2
KBr	45	33.04
KI	85.5	35.6
KNO ₃	41.1	18.8
NaNO ₃	35.9	34.5

B. 放入有紫外光裝置的恆溫槽中，每隔 1.5 小時取出溶液過濾、烘乾、並秤重。

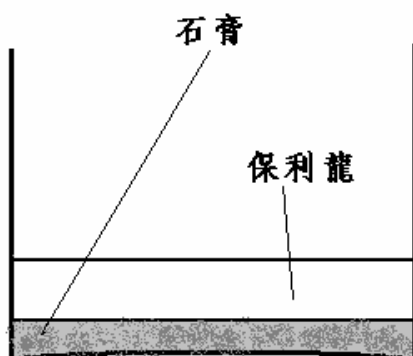
C. 記錄數據與對照組的結果互相討論比較。

05. 磁場部分

A. 裝置架設

取一玻璃缸於其外纏繞漆包線(本次實驗兩組磁場裝置皆 219 匝)。但我發現玻璃缸底部有弧度會影響結晶分布，經過討論，我們決定以石膏將底下弧度填平，再以保利龍墊高使之位於磁場中央高度(圖三)。裝置如(圖四)。

(圖三) 裝置透視圖

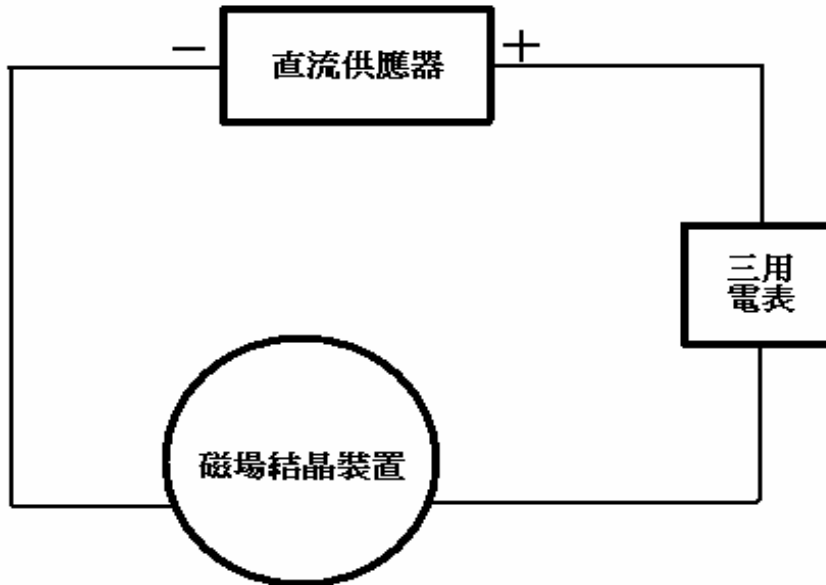


(圖四) 裝置外視圖



根據所學的基本知識，我們知道磁場內部為一均勻磁場，但經以磁速器測量後發現事實似乎不是如此。以電壓 2.5v 為例，靠近缸壁的磁場震盪值約 1600 高斯，但是中央震盪值竟只有 1100 高斯。為使每杯溶液結晶所受磁場強度一致，我們將每杯溶液皆以等距靠近缸壁進行結晶。電路分布圖如(圖五)。

(圖五) 電路分布圖



B. 實驗步驟

a. 按照溶解度配置所需的飽和溶液，再以安全吸球吸取 5ml 溶液置入燒杯中。

40 度 C-磁場 500 高斯	水(g)	藥(g)
NaCl	44	16.1
KCl	42.4	17.2
KBr	39.1	30.7
KI	28.9	61.8
KNO ₃	38.2	24.8
NaNO ₃	34.2	35.7

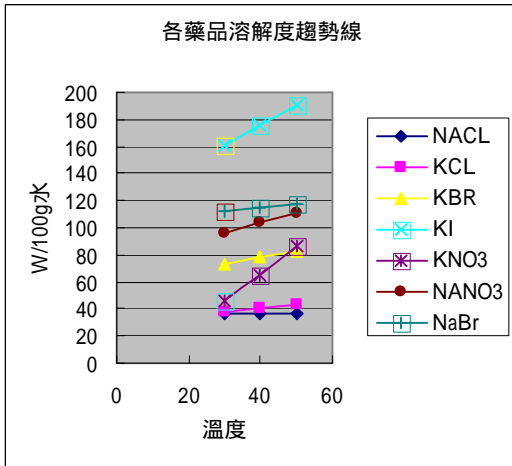
b. 將裝置架設於恆溫槽中，再將燒杯置入並開始實驗。每隔 1.5 小時取出溶液過濾、烘乾、並秤重。

c. 求出結晶的重，並將結果與對照組數據比較討論之。

四. 實驗結果

01. 各溫度下每 100 克水所溶藥品數據，將表<三>數據製成圖<六>。

圖<六>溶解度曲線



表<三>. 各藥品溶解度

溫度	30	40	50
藥品 溶解量(g)			
NaCl	36.12	36.48	36.86
KCl	38.03	40.57	43.41
KBr	73.43	78.52	82.1
KI	160.4	175.16	190.36
KNO ₃	45.74	64.92	86.83
NaNO ₃	96.1	104.38	111.23
NaBr	112.15	115.49	118.05

02. 30 環境對照組數據

<表四>

時間 析出重(g) 鹽類	2.5hr	4hr	5.5hr	7hr
NaNO ₃	0.82	0.9	0.98	1.07
KCl	0.49	0.55	0.6	0.65
KNO ₃	0.44	0.58	0.71	0.86
NaCl	0.44	0.47	0.49	0.52
KI	1.59	1.75	1.89	2.05
KBr	1.88	1.93	2.18	2.42

03. 40 環境結晶數據

<表五>

時間 析出重 (g) 鹽類	2.5hr	4hr	5.5hr	7hr
NaNO ₃	2.05	2.34	2.78	3.15
KCl	1.15	1.6	1.68	1.36
KNO ₃	1.64	1.87	2.35	2.36
NaCl	0.9	1.07	1.29	1.39
KI	3.78	5.34	5.54	5.65

04. 30 紫外光環境對照組數據

<表六>

時間 析出重 (g) 鹽類	2.5hr	4hr	5.5hr	7hr
NaNO ₃	1.46	1.98	2.48	2.98
KCl	0.43	0.71	0.98	1.27
KNO ₃	0.91	1.09	1.25	1.43
NaCl	0.38	0.58	0.77	0.97
KI	1.96	2.83	3.7	4.59

05. 40 磁場環境結晶數據

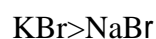
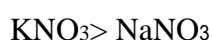
<表七>

時間 析出重 (g) 鹽類	2.5 hr	4hr	5.5 hr	7 hr
NaNO ₃	2.34	2.67	3.17	3.59
KCl	1.55	1.84	2.05	2.35
KNO ₃	1.61	1.83	2.1	2.31
NaCl	0.95	1.13	1.37	1.47
KI	4.5	5.5	6.59	6.72
KBr	3.11	3.41	3.58	3.68

五. 討論

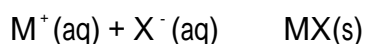
01. 溶解度部份

我利用外插法求出書中的溶解度跟實驗所求進行比對，發現兩者相差並不大。而由溶解度對溫度作圖所得的溶解度曲線看出，溫度愈高，溶解度愈大，表示這些鹼金屬鹽溶於水為吸熱反應。而溶解熱愈大，溶解度對溫度的依存度愈高，即溫度升高，溶解度增大愈多。由(圖六)可看出溶解度曲線斜率大小順序：



因此可推論溶解熱大小順序同上即固定陽離子，則陰離子半徑愈小，溶解熱愈小；同樣固定陰離子，則陽離子半徑愈小，溶解熱愈小。

02.對照組部份 (30)



所以晶體析出速率 $R = k[M^+][X^-]$

將表 (四) 的數據利用電腦算出每種藥品的理想回歸線製成圖形，如圖 (七)，每條曲線的斜率即為晶體的平均析出速率(R)。再算出 $[M^+]$ 、 $[X^-]$ 代入速率定律式即可得各晶體之 k，所得數據整理如下表 (八)

圖 (七) 30 晶體析出速率

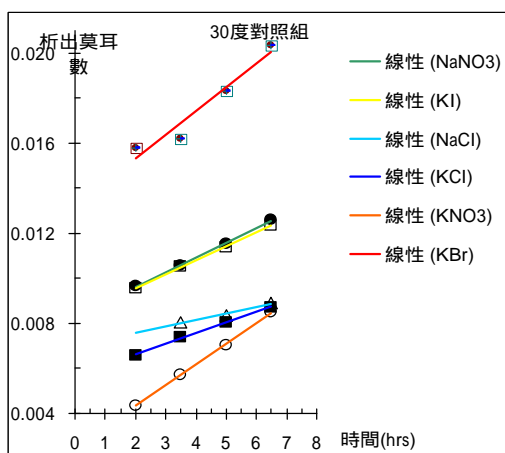


表 (八) 30 對照組反應速率 (R) 及速率常數 (k)

	平均速率 (mmol/hr)	平均速率 (M/hr)	$[M^+]=[X^-]$ (M)	$k \times 10^3$
NaNO ₃	0.651	0.13	7.95	2.06
KCl	0.474	0.1	4.35	5.01
KNO ₃	0.917	0.18	5.28	6.63
NaCl	0.285	0.06	5.30	2.03
KI	0.61	0.12	5.76	3.68

由表 (八) 看出

平均結晶速率(R)之大小：KNO₃ > NaNO₃ > KI > KCl > NaCl。

k 大小順序：KNO₃ > KCl > KI > NaNO₃ ≈ NaCl。

影響 k 之因素為溫度 & 活化能，定溫下，k 愈大表示活化能愈小。此表示推測活化能大小順序：NaNO₃ ≈ NaCl > KI > KCl > KNO₃

03. 40 對照組部份

將表 (五) 的數據製成圖形，如圖 (八)，每條曲線的斜率即為晶體的平均析出速率(R)。再算出 $[M^+]$ 、 $[X^-]$ 代入速率定律式即可得各晶體之 k，所得數據整理如下表 (九)

圖 (八) 40 晶體析出速率

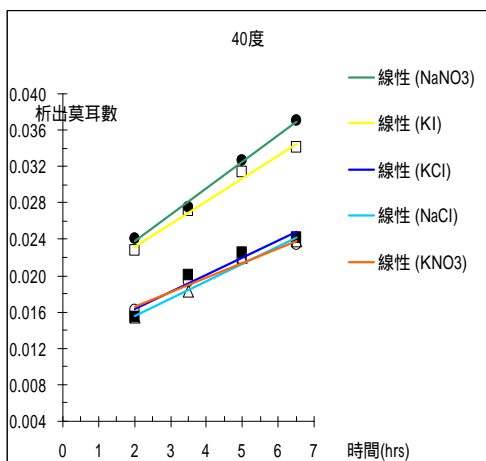
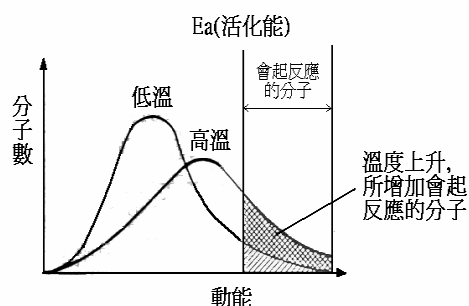


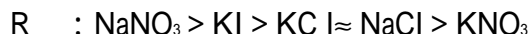
表 (九) 40 反應速率 (R) 及速率常數 (k)

	平均速率 (mmol/hr)	平均速率 (M/hr)	$[M^+]=[X^-]$ (M)	$k \times 10^3$	$\frac{k(40^\circ C)}{k(30^\circ C)}$
NaNO ₃	2.93	0.59	8.47	8.17	3.97
KCl	1.91	0.38	4.54	18.53	3.70
KNO ₃	1.59	0.32	5.78	9.52	1.44
NaCl	1.93	0.39	5.61	12.26	6.04
KI	2.53	0.51	6.58	11.69	3.18

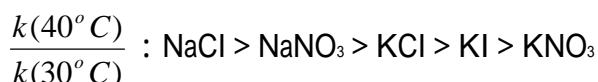
將上表中所得的 k 與表 (八) 30 對照組的 k 做比較，兩者相除得到 $\frac{k(40^\circ C)}{k(30^\circ C)}$ 後，發現溫度會改變 k ，理由是提高溫度會同時增加總碰撞頻率及使動能分布曲線向右移動。所以使得超過低限能的分子數增加，有效碰撞頻率增加，因此 R 及 k 均增大。如右下圖。



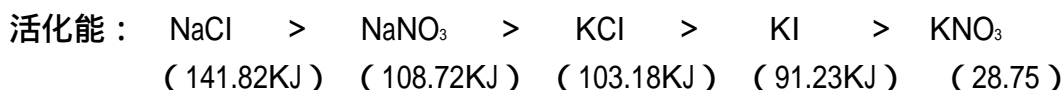
40 R & k 的大小排序如下



k 的大小順序與 30 照光組的順序大致相同。



將 $\frac{k(40^\circ C)}{k(30^\circ C)}$ 代入阿瑞阿瑞尼士方程式 $\log \frac{k_2}{k_1} = -\frac{Ea}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ ，求出晶體析出的活化能。



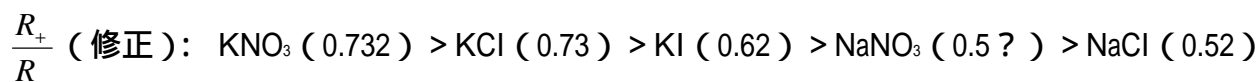
即活化能愈大 $\frac{k(40^\circ C)}{k(30^\circ C)}$ 愈大。

正如課本提到活化能愈大的反應，升溫時 k 的變化率愈大。

比對表 (二) $\frac{R_+}{R_-}$ 之數據，看出活化能順序與晶體之 $\frac{R_+}{R_-}$ 排列順序大致相反。

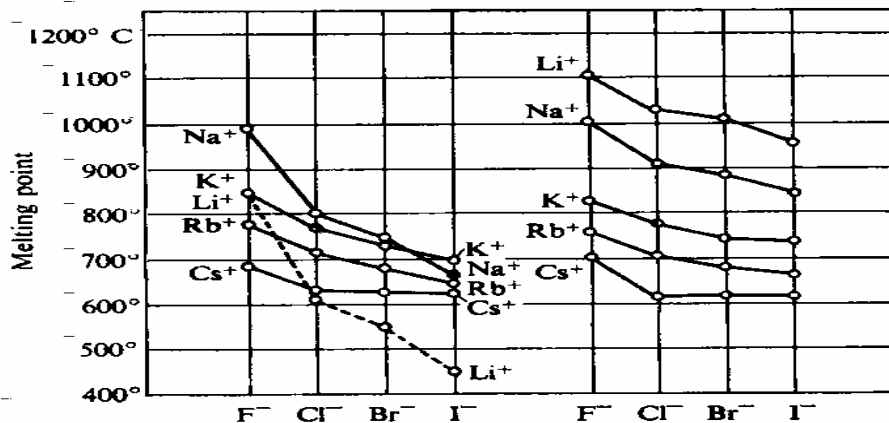


KNO_3 由實驗發現晶型明顯與其他晶體不同，經由資料查證 KNO_3 並非正立方體而是斜方晶系，因此需要調整其 $\frac{R_+}{R_-}$ 使它大於 0.732。同理修正 NO_3^- 半徑後 $\text{NaNO}_3 \frac{R_+}{R_-} > 0.5$ 。資料上提到這種情形也曾發生在 LiCl 、 LiBr 、 LiI ，此三者之計算值小於 0.414，但卻屬於 NaCl 型堆積，也是理論值需修正的例子。



我們的解釋是 $\frac{R_+}{R_-}$ 愈大，陽離子將陰離子推開而遠離，使得陰離子之間的斥力愈小，生成晶體的能量屏障，即所需活化能愈小。這種理論曾經被用在解釋有些鹼金屬鹵化物熔點異常的現象上。見下圖 (九)

圖(九)

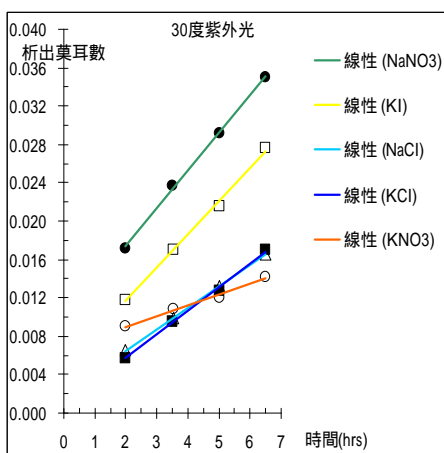


圖(九)右邊是按照理論：熔點 $\frac{Q_+Q_-}{R_+ + R_-}$ 所排列出來的，而左邊是實際熔點的排列。LiX 會發生異常現象，就是因為 $\frac{R_+}{R_-}$ 太小，陰離子彼此太靠近，使得陰離子之間斥力太大而不穩定，造成此一現象。

04.30 紫外光部分

將表(六)的數據製成圖形，如圖(十)每條曲線的斜率即為晶體析出速率(R)。再算出[M⁺]、[X⁻]代入速率定律式即可得各晶體之 k 所得數據整理如下表(十)

圖(十) 30 照光組析出速率



表(十) 30 照光組反應速率 (R) 及速率常數 (k)

UV	平均速率 (mmol/hr)	平均速率 (M/hr)	[M ⁺]=[X ⁻] (M)	k × 10 ³ (UV)	$\frac{k(UV)}{k}$
NaNO ₃	3.97	0.79	7.95	12.55	6.09
KCl	2.5	0.50	4.35	26.44	5.28
KNO ₃	1.14	0.23	5.28	8.21	1.24
NaCl	2.4	0.48	5.3	17.09	8.42
KI	3.52	0.70	5.76	21.23	5.77

將上表(十)中所得的 k 與表(八)未照光對照組的 k 做比較，兩者相除得到照光組與對照組的速率常數比 - 即 $\frac{k(UV)}{k}$ 後，發現 UV 對 k 有明顯的改變，令我們非常興奮，每一種晶體

照光之後 k 都增大了。推測應當是照光激發了陰陽離子，使得陰陽離子的位能提高【見右圖】，相對活化能(E_a')便下降，有效分率增加，因此 R 及 k 均增大。

照光之後 R 及 k 的大小排序如下

R : $\text{NaNO}_3 > \text{KI} > \text{KCl} > \text{NaCl} > \text{KNO}_3$

k : $\text{KCl} > \text{KI} > \text{NaCl} > \text{NaNO}_3 > \text{KNO}_3$

活化能: $\text{KNO}_3 > \text{NaNO}_3 > \text{NaCl} > \text{KI} > \text{KCl}$

R 的順序有改變，但 k 及活化能的大小順序與未照光時的順序幾乎完全相同(除了 KNO_3)。

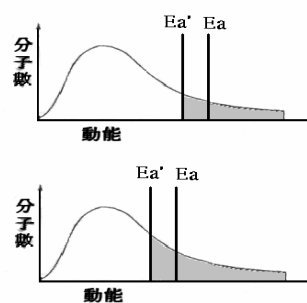
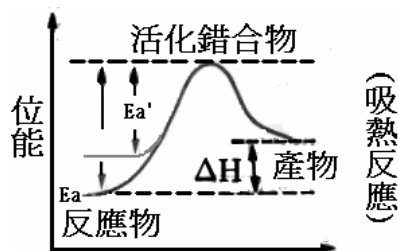
$\frac{k(UV)}{k}$: $\text{NaCl} > \text{NaNO}_3 > \text{KI} \approx \text{KCl} > \text{KNO}_3$

與 $\frac{k(40^\circ\text{C})}{k(30^\circ\text{C})}$ 排列順序幾乎完全相同。但 $\frac{k(40^\circ\text{C})}{k(30^\circ\text{C})} < \frac{k(UV)}{k}$ ，顯然照光的影響大於升溫。

我們試圖解釋照光對於不同鹽類的 k 的變化率何以不同，提出下面兩種推論：

【推論一】若將晶型不同的 KNO_3 剔除，則大致上與活化能的排序相同。我們可解釋為在同溫下動能分布曲線相同，而活化能愈大的，超越低限能的分子數愈少，能產生有效碰撞的分子數愈少，即有效分率愈小。當照光時，各鹽類所接受的光能相同，所以提高的位能均相同，也就是活化能的下降量均相同。但是由右圖看出，活化能愈大的鹽類，活化能下降造成有效分率的增加率較大。

【推論二】我們假設每一種鹽類照光之後，因為被激發的難易度不同而提高的位能有所不同，所以活化能(相當於 k)的變化率便不同。我們用書上查到的能階公式計算各電子不同能階的能量如下：



能階公式 $E_n = -\left(\frac{Z^*}{n}\right)^2 \times 13.6\text{eV}$

(Z^* 為有效核電荷，可從其原子序 (Z) 中減去其屏蔽常數 (S) 而得之。 n 為主量子數) 計算如下：

Na^+ : 電子組態 $1s^2 2s^2 2p^6$ $Z^* = 11 - (0.85 \times 2 + 0.35 \times 7) = 6.85$

最後一個電子能量 $E_{2p} = -\left(\frac{6.85}{2}\right)^2 \times 13.6 = -159.54\text{eV}$

若照光激發到 $3s$ 能階，則能量 $E_{3s} = -\left(\frac{6.85}{3}\right)^2 \times 13.6 = -70.90$

$$E_{3s} - E_{2p} = 88.64\text{eV}$$

K^+ : 電子組態 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ $Z^* = 19 - (1 \times 2 + 0.85 \times 8 + 0.35 \times 7) = 7.75$

最後一個電子能量 $E_{3p} = -\left(\frac{7.75}{3}\right)^2 \times 13.6 = -90.764\text{eV}$

若照光激發到 4s 能階，則能量 $E_{4s} = -\left(\frac{7.75}{4}\right)^2 \times 13.6 = -51.05\text{eV}$

$$E_{4s} - E_{3p} = 39.71\text{eV}$$

Cl⁻：電子組態 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ $Z^* = 17 - (1 \times 2 + 0.85 \times 8 + 0.35 \times 7) = 5.75$

最後一個電子能量 $E_{3p} = -\left(\frac{5.75}{3}\right)^2 \times 13.6 = -49.96\text{eV}$

若照光激發到 4s 能階，則能量 $E_{4s} = -\left(\frac{5.75}{4}\right)^2 \times 13.6 = -28.10\text{eV}$

$$E_{4s} - E_{3p} = 21.86\text{eV}$$

I⁻：電子組態 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$

$$Z^* = 53 - (1 \times 28 + 0.85 \times 18 + 0.35 \times 7) = 7.25$$

最後一個電子能量 $E_{5p} = -\left(\frac{7.25}{5}\right)^2 \times 13.6 = -28.59\text{eV}$

若照光激發到 6s 能階，則能量 $E_{6s} = -\left(\frac{7.25}{6}\right)^2 \times 13.6 = -19.86\text{eV}$

$$E_{6s} - E_{5p} = 8.73\text{eV}$$

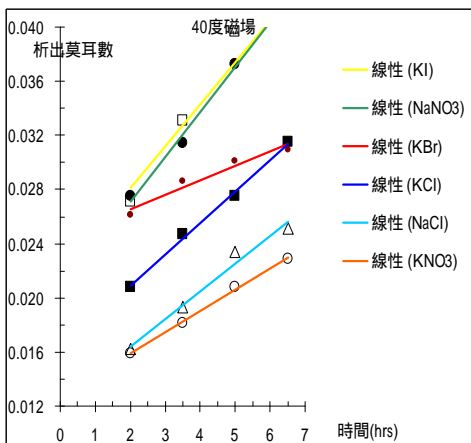
能階之能量差： $\text{Na}^+ > \text{K}^+$ ； $\text{Cl}^- > \text{I}^-$

若將 KI 與 KCl 位置對調（視為實驗誤差），則發現 $\frac{k(UV)}{k}$ ：鈉鹽 > 鉀鹽；氯化物 > 碘化物。則可用上面計算所得的能階之能量差來解釋，因為能階差愈大，表示照光之後位能的上升量愈大，活化能的下降量愈大，故 k 的變化率愈大。

05.磁場部分

將表（七）的數據製成圖形，如圖（十一），每條曲線的斜率即為晶體的平均析出速率(R)。再算出[M⁺]、[X⁻]代入速率定律式即可得各晶體之 k，所得數據整理如下表（十一）

圖（十一）40 磁場析出速率 表（十一）40 磁場反應速率（R）及速率常數（k）



	平均速率 (mmol/hr)	平均速率 (M/hr)	[M ⁺]=[X ⁻] (M)	k × 10 ³	$\frac{k(40^\circ\text{C} \cdot \text{磁場})}{k(40^\circ\text{C})}$
NaNO ₃	3.34	0.67	8.47	9.31	1.14
KCl	2.33	0.47	4.54	22.61	1.22
KNO ₃	1.56	0.31	5.78	9.33	0.98
NaCl	2.05	0.41	5.61	13	1.06
KI	3.01	0.60	6.58	13.91	1.19
KBr	1.14	0.23	4.91	9.44	1.20

由表(十一) $\frac{k(40^{\circ}C \cdot \text{磁場})}{k(40^{\circ}C)} \approx 1$ 看出磁場對反應速率的影響其實並不大，著實出乎我們的意料，推測應該是外加磁場使陰、陽離子的游動速度加快，增加總碰撞頻率，因此使結晶速率加快了一些。

$$\frac{k(40^{\circ}C \cdot \text{磁場})}{k(40^{\circ}C)} : \text{NaNO}_3 > \text{KNO}_3 ; \text{KCl} > \text{KBr} > \text{KI}$$

經過多次討論我們得到一個結論：

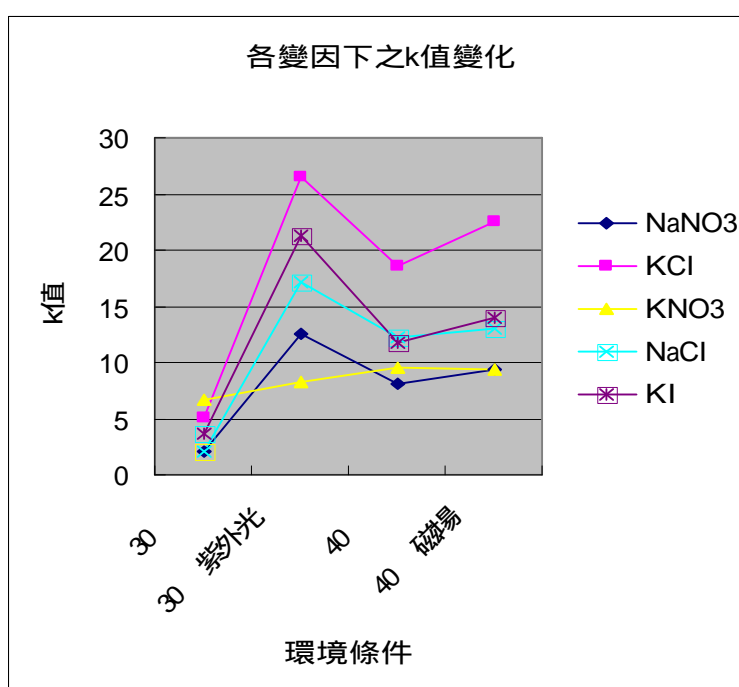
$\frac{Z}{R}$ (電荷密度) 愈大的藥品受磁場影響愈大，因此 r 的變化率較大。以 NaNO_3 、 KNO_3 比較，其陰離子相同，但我們知道鈉離子的電荷密度比鉀離子高，由圖表我們可看出 NaNO_3 的 r 值變化率的確較大。

參、結論

表(十二) 不同條件下之 k & 相對值

值 藥品	30	30 UV	40	40 磁場	$\frac{k(UV)}{k(30^{\circ}C)}$	$\frac{k(40^{\circ}C)}{k(30^{\circ}C)}$	$\frac{k(40^{\circ}C \cdot \text{磁場})}{k(40^{\circ}C)}$
NaNO_3	2.06	12.55	8.17	9.31	6.09	3.97	1.14
KCl	5.01	26.44	18.53	22.61	5.28	3.70	1.22
KNO_3	6.63	8.21	9.52	9.33	1.24	1.44	0.98
NaCl	2.03	17.09	12.26	13	8.42	6.04	1.06
KI	3.68	21.23	11.69	13.91	5.77	3.18	1.19

圖(十二) 不同條件下之 k



我們由表（十二）及圖（十二）看出

一.速率（r）及速率常數（k）及活化能部分

01.照光對 r 及 k 的影響最大，其次為升溫，而外加磁場的效應最小。

02.照光是降低結晶的活化能，升溫卻是提高平均動能，兩者都使超過低限能的分子數增加，使 k 變大進而使 r 增大。加磁場是使總碰撞頻率增加，所以 r 變大。

03.活化能與 $\frac{R_+}{R_-}$ 有相關性， $\frac{R_+}{R_-}$ 愈大則活化能愈小。

04.升溫活化能愈大的晶體 k 的變化率愈大。

05.磁場部分，可解釋為愈小的離子，或說 $\frac{Z}{R}$ （電荷密度）愈大的受磁場影響愈大。

條件	總碰撞頻率（f）	有效分率（k）	有效碰撞頻率（r）
升溫	增加	增加	增加
照光	不變	增加	增加
磁場	增加	不變	增加

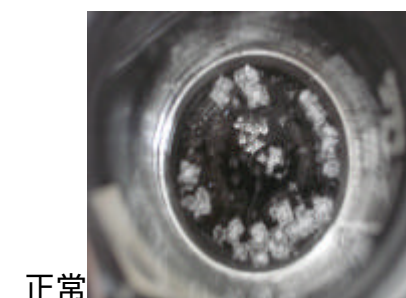
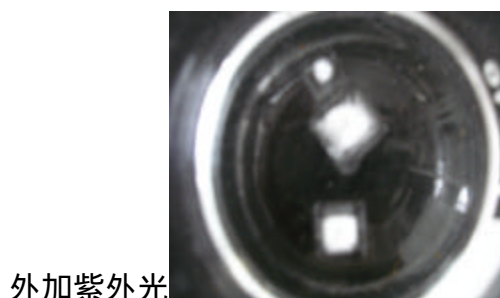
二.晶體分佈與形狀部分

01.對照組 40 度的分佈很散且多。

02.30 度的量沒那麼多但一樣散佈杯中，形狀完整但不大顆。

03.紫外光組明顯集中，且晶體聚集現象較明顯，結晶較其他兩組多。
。同溫下加紫外光的差異如圖所示：

NaCl



KBr



外加紫外光



正常

04.因此如果想要加快晶體析出的速率，最好是照光其次是升溫，加磁場則效果最差。但是若想得到集中且較大顆的晶體，那就非磁場莫屬的。

05.KNO₃ 實驗結果很奇怪，可能是因為晶型不同於其他鹼金屬鹽。至於真正原因則留待將來有機會再作研究。

三.實驗應用

前人的科展作品在結晶現象方面的確著墨不少，但是很少有人能夠探討到外加能量所帶來的效應，很高興能做出這麼令人雀躍的結論。

結晶現象在現今佔了相當重要的一環，有感於此，激起了我對此實驗的熱情。舉例來說，目前的人造紅寶石，正是利用溶熔態 Al₂O₃ 來結晶出光彩奪目的晶體。我甚至還想同時改變數種變因對結晶現象的影響，像是外加紫外光並改變磁場強度...等，但限於器材方面問題，我無法做出更多深入的實驗，希望此報告能留給往後更多對結晶有興趣的人參考。或許未來的某一天，我們可以經由磁場對離子的震盪以及紫外光的光催化創造出設計過的晶體，使未來台灣工業在結晶方面創造出另一片天空。

肆? 引註資料

註一、最高水準 高中化學 翰林出版社

註二、化學觀念叢書 曾國輝著 一流出版社

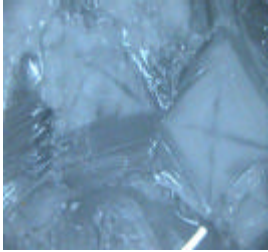
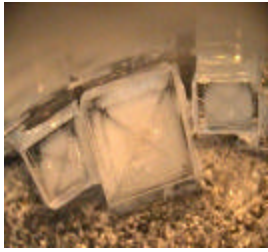

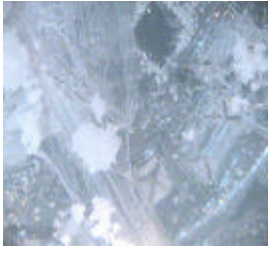

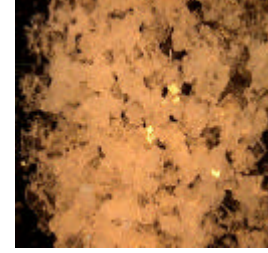
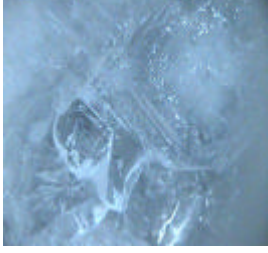

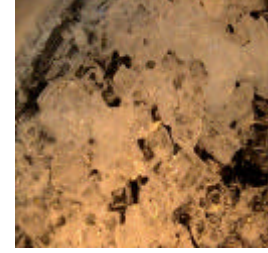


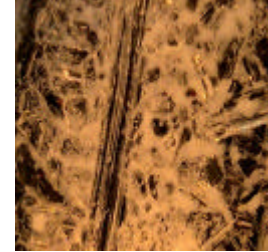
註三、39~42 屆全國科學展覽專輯 國立科學館印行

註四、國立鳳山高中 90 學年度數理資優班專題研究報告----電解與磁場的秘密

註五、實用化學大辭典 文化圖書公司編輯部著 文化圖書公司發行

註六、無機化學 柯清水著 水牛出版社

伍? 附件

條件 藥品	30 紫外光	30 磁場	30 正常
NaCl			
KCl			
KBr			
KNO ₃			
NaNO ₃	