

中華民國第四十五屆中小學科學展覽會
作品說明書

高中組 化學科

040205

"是什麼色光"、"由誰引起"—探討氫氣和氯氣的反應及衍生問題

國立華僑實驗高級中學

作者姓名：

高二 陳韋翰 高二 簡暉恩 高二 黃民賢
高二 黃瑞逸

指導老師：

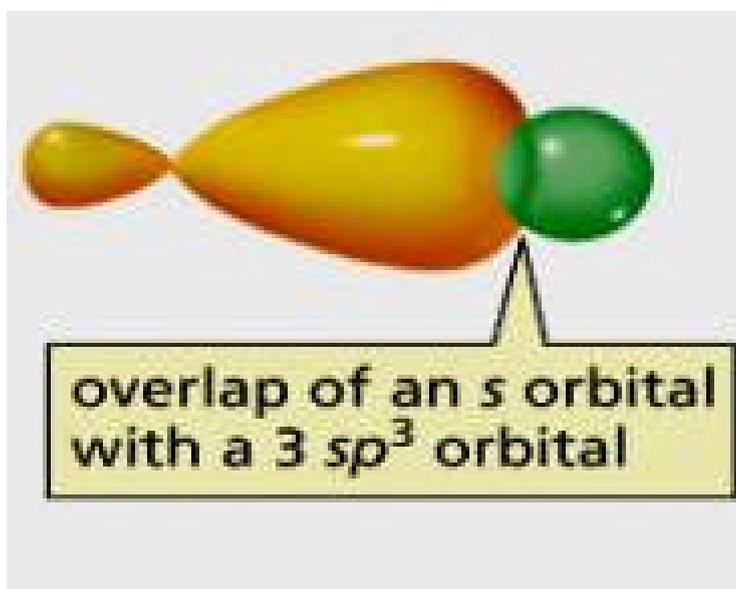
李家慶 鍾文琪

第四十五屆中小學科學展覽會

作品說明書

科別：化學

組別：高中組



HCl

作品名稱：“是什麼色光”、“由誰引起”

—探討氫氣和氯氣的反應及衍生問題

關鍵詞：光化學、尖端放電、鍵能

編號：

壹.摘要

探討是由哪一種色光引起氫氣和氯氣的反應？氫氣與氯氣反應是由誰先開始？並設計一種安全操作簡易的氯化氫合成器。另外由色光所含的能量來了解氫氣與氯氣的反應機構。並在實驗研究的過程中引發的一些問題，做進一步的探討。

貳.研究動機

上課時老師介紹氣體反應體積定律，曾提到氫氣與氯氣反應，並介紹此反應一照光就會發生劇烈作用，此時引起我的好奇，是不是所有的色光都會引起反應？還是特定的色光才會引起作用？我和同學困惑了很久，驅使我們做這次的研究。

參.研究目的

1. 設計一種安全，操作簡易的氯化氫合成器。
2. 由光導致化學反應探討氯化氫合成反應的反應機構。
3. 探討氫和氯反應劇烈的原因。
4. 驗證氫氣和氯氣生成氯化氫的體積比。
5. 更進一步了解氫原子與氯原子軌域能階關係。

肆. 研究設備及器材

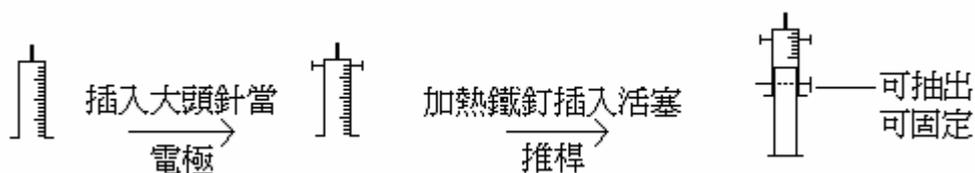
- | | | | |
|-----------|------------|----------|---------|
| (一) 針筒 | (二) 廣用試紙 | (三) 大頭針 | (四) 鐵釘 |
| (五) 橡皮塞 | (六) 氣球 | (七) 塑膠瓶 | (八) 試管 |
| (九) 鹽酸 | (十) 有色玻璃紙 | (十一) 日光燈 | (十二) 氨水 |
| (十三) 白金電極 | (十四) 尖端放電器 | (十五) 膠帶 | |

伍. 研究過程或方法

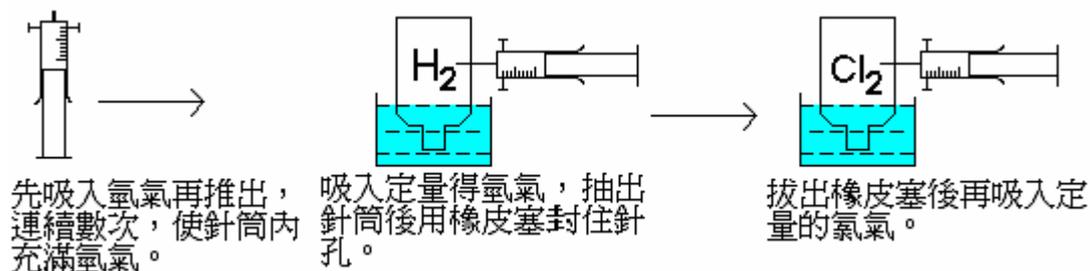
實驗一

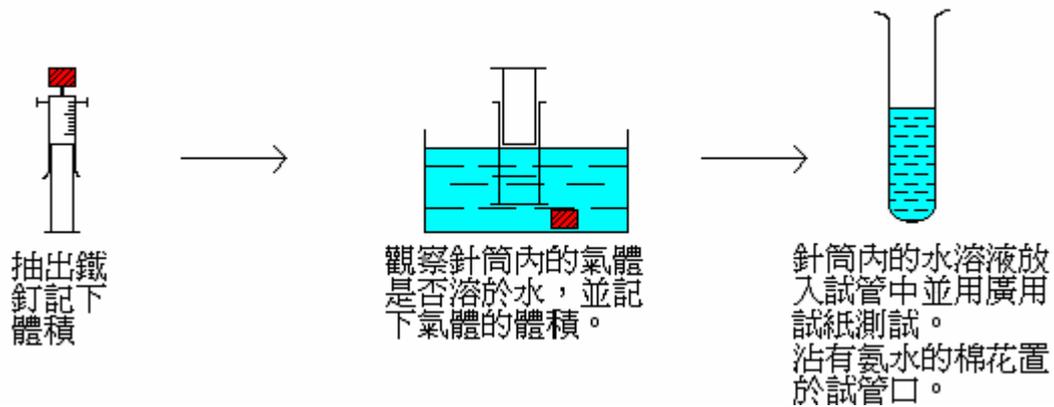
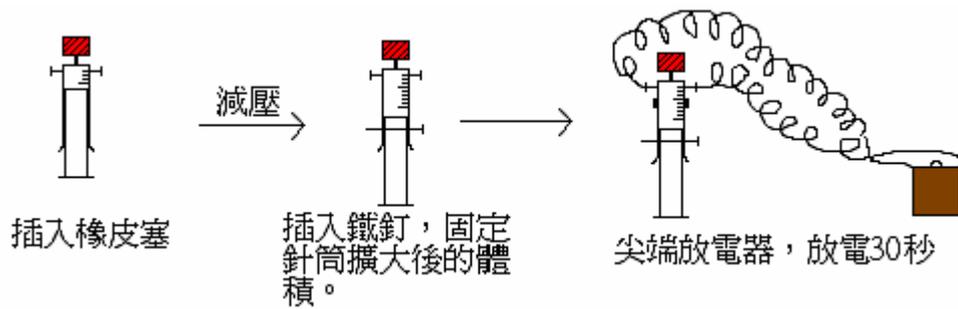
步驟

1. 利用鉑片作為電極，電解 32% 濃鹽酸，再使用塑膠瓶收集氫氣和氯氣
2. 塑膠針筒加工



3.





4. 將不溶於水的氣體通入氫氧化鈉溶液。

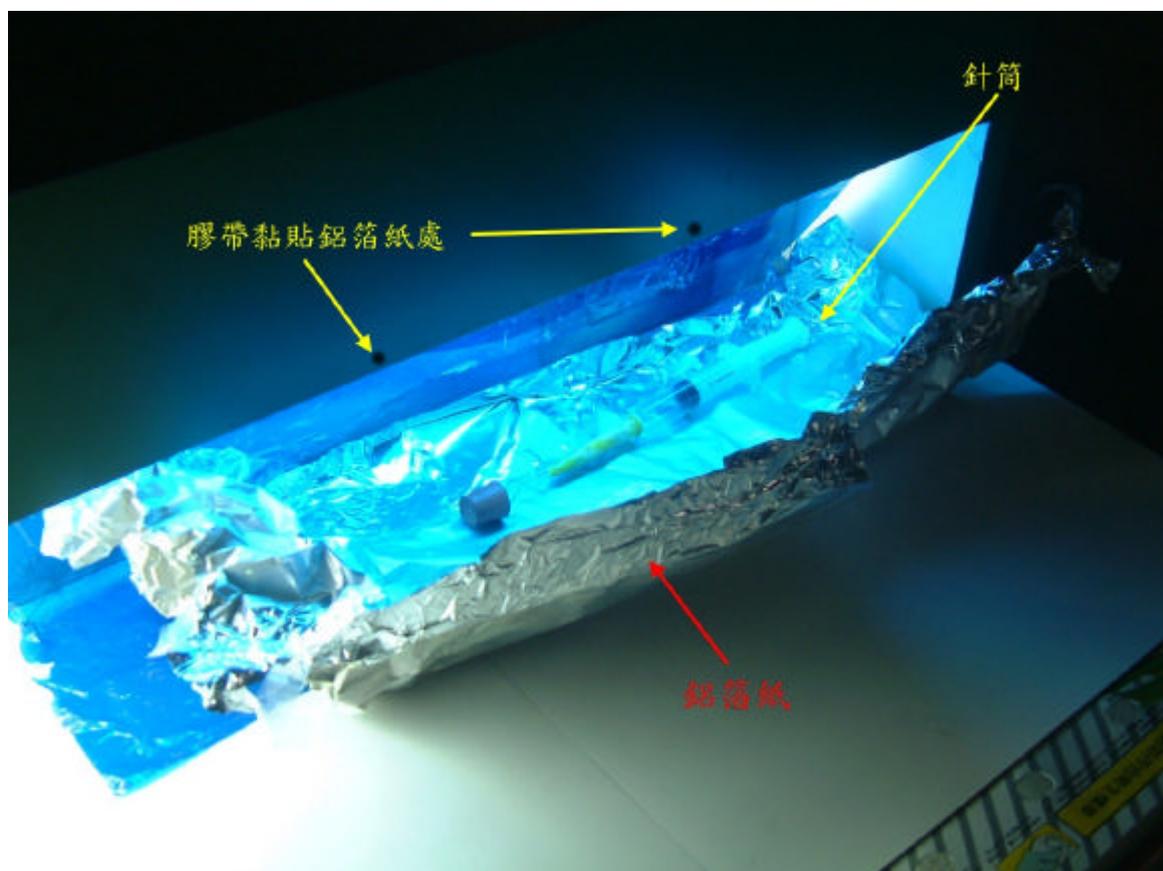
空白實驗一

1. 重複實驗一步驟 1。
2. 取針筒吸入氫氣再推出，連續數次後，吸取氫氣 4c.c 及氯氣 4c.c
3. 將針筒置入水槽內，拔出橡皮塞後，觀察氣體溶於水的情形。
4. 將不溶於水的氣體通入氫氧化鈉溶液。

實驗二

步驟

1. 在陰暗處,用一般針筒吸入氫氣再推出,連續數次,使針筒充滿氫氣。
2. 吸入氫氣 3c.c 後,使用橡皮塞封住針孔。
3. 拔出橡皮塞,將針筒插入氯氣瓶中吸入 3c.c. 的氯氣後,取橡皮塞封住針孔。
4. 使用不透光的布將針筒包起來,並移入不透光紙盒中。
5. 運送紙盒到暗室,並用紅光照射針筒 30 分鐘。
6. 照光後的針筒置於水槽中並將橡皮塞拔出,觀察氣體溶於水的情形。
7. 重複步驟 1~6,但分別使用黃光,綠光,藍光及 254nm 之紫外光照射針筒 30 分鐘後,觀察氣體溶於水的情形。
8. 將針筒內不溶於水的氣體通入氫氧化鈉溶液。
9. 照光裝置圖如下,實驗時使用鋁箔紙將針筒完全包覆,只讓特定色光照射。而色光照射到鋁箔紙會被反射,使針筒接受不同方向的色光照射。



空白實驗二

1. 重複實驗二步驟 1 2 3 4。
2. 30 分鐘後在暗室中觀察氣體溶於水的情形。
3. 將針筒內不溶於水的氣體通入氫氧化鈉溶液。

陸. 研究結果

〔實驗一〕 結果

1. 將步驟 3 之中，放電後針筒內氣體溶於水的情形，以及試管內溶液作廣用試紙及濃氨水的測試，結果如表 1。

表 1.

測試項目	尖端放電後生成的氣體	廣用試紙	濃氨水
	是否溶於水		
結果	氣體大量溶於水	紅色	產生白煙

2. 步驟 3 中，尖端放電 30 秒後，觀察針筒內氣體溶於水的情形，並將實驗結果紀錄於表 2。

表 2

單位 c.c 尖端放電 30 sec.

編號	H ₂ 體積	Cl ₂ 體積	放電後針筒內氣體的體積	放電後針筒至入水中，不溶於水的氣體體積	氣體溶於水的體積	減壓後氣體的體積	備 註
1	4.0	4.0	11.0	11.0	0.0	10.0	
2	4.0	4.0	8.0	6.0	2.0	10.0	
3	4.0	4.0	7.5	3.3	4.2	10.0	
4	4.0	4.0	7.2	3.2	4.0	10.0	
5	4.0	4.0	7.0	3.0	4.0	10.0	乾冰
6	4.0	4.0	6.2	2.3	3.9	10.0	
7	5.0	5.0	8.5	1.9	6.6	20.0	
8	3.0	5.0	8.0	2.0	6.0	20.0	CaCl ₂ 除水
9	4.0	5.0	9.0	2.0	7.0	20.0	CaCl ₂ 除水
10	5.0	5.0	10.0	2.0	8.0	20.0	CaCl ₂ 除水
11	6.0	5.0	11.0	3.5	7.5	20.0	CaCl ₂ 除水
12	10.0	5.0	15.0	7.0	8.0	20.0	CaCl ₂ 除水
13	6.0	5.0	11.0	3.0	8.0	20.0	CaCl ₂ 除水
14	10.0	5.0	15.0	7.0	8.0	20.0	CaCl ₂ 除水
15	5.0	5.0	10.0	2.0	8.0	20.0	CaCl ₂ 除水
16	7.0	5.0	12.0	4.0	8.0	20.0	CaCl ₂ 除水
17	6.0	5.0	11.0	2.5	8.5	25.0	CaCl ₂ 除水
18	3.0	5.0	8.0	2.0	6.0	50.0	CaCl ₂ 除水
19	4.0	5.0	9.0	1.0	8.0	50.0	CaCl ₂ 除水
20	5.0	5.0	10.0	微小的氣泡一個	10.0	50.0	CaCl ₂ 除水
21	7.0	5.0	12.0	2.1	9.9	50.0	CaCl ₂ 除水
22	3.0	5.0	8.0	2.0	6.0	50.0	CaCl ₂ 除水
23	4.0	5.0	9.0	1.1	7.9	50.0	CaCl ₂ 除水
24	5.0	5.0	10.0	微小的氣泡一個	10.0	50.0	CaCl ₂ 除水
25	7.0	5.0	12.0	2.0	10.0	60.0	CaCl ₂ 除水

〔空白實驗一〕 結果

編號	H ₂ 體積	Cl ₂ 體積	針筒內氣體的體積	針筒置入水中，不溶於水的氣體體積	氣體溶於水的體積	減壓後氣體的體積	備 註
26	4.0	4.0	8.0	7.8	0.2	10.0	

〔 實驗二 〕 結果

編號	H ₂	Cl ₂	色光	照光 30 分鐘後針筒置入水中，針筒內氣體的體積	氣體溶於水的體積	備 註
A	3.0c.c	3.0c.c	紅光	5.0c.c	1.0c.c	
B	3.0c.c	3.0c.c	藍光	3.6c.c	2.4c.c	
C	3.0c.c	3.0c.c	黃光	5.6c.c	0.4c.c	
D	3.0c.c	3.0c.c	綠光	5.9c.c	0.1c.c	
E	3.0c.c	3.0c.c	紫外線	5.8c.c	0.2c.c	=254nm
F	3.0c.c	3.0c.c	紅光	5.4c.c	0.6c.c	
G	3.0c.c	3.0c.c	藍光	3.0c.c	3.0c.c	
H	3.0c.c	3.0c.c	黃光	5.9c.c	0.1c.c	
I	3.0c.c	3.0c.c	綠光	5.8c.c	0.2c.c	
J	3.0c.c	3.0c.c	紫外線	5.8c.c	0.2c.c	=254nm

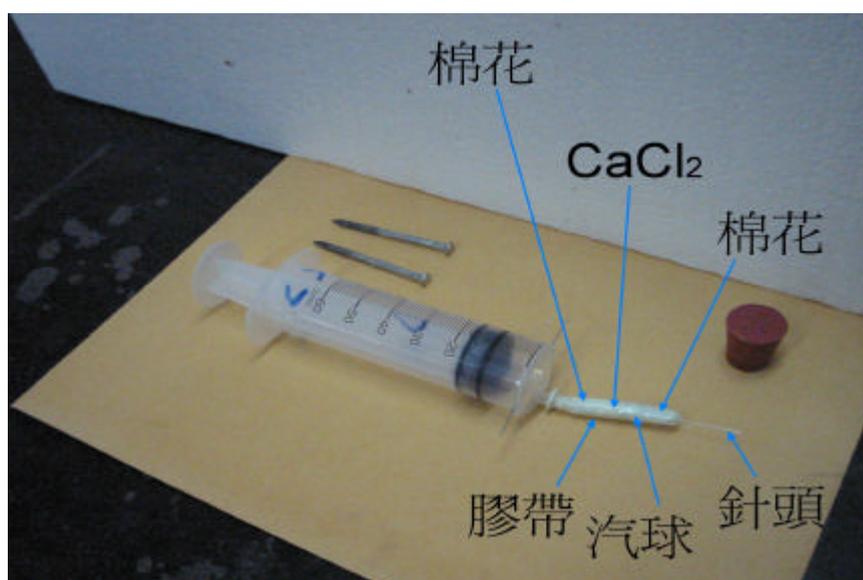
〔 空白實驗二 〕 結果

編號	H ₂	Cl ₂	色光	在暗室 30 分鐘後針筒置入水中，針筒內氣體的體積	氣體溶於水的體積	備 註
K	3.0c.c	3.0c.c	不照光	5.8c.c	0.2c.c	

柒. 討論

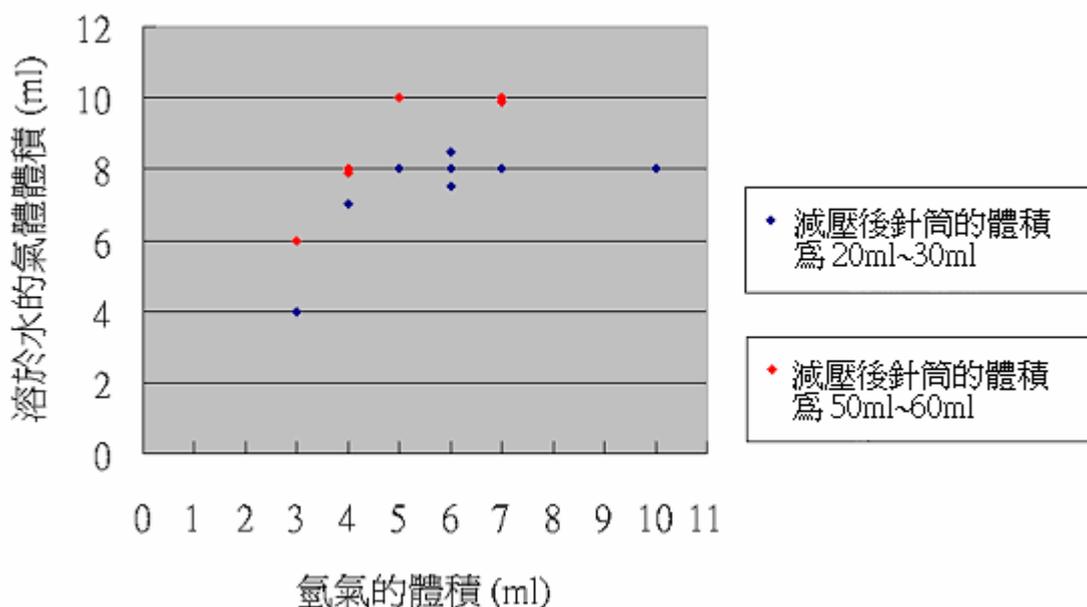
『實驗一部份』

1. 由表 2 編號 1 號 ~ 7 號實驗的數據發現尖端放電後針筒內氣體的總體積與抽取的氣體 (H_2 加 Cl_2) 的體積不同，原因是 H_2 和 Cl_2 反應放出大量的熱，放電時密閉的針筒溫度急速上升，而針筒內壓力上升，使活塞移動，造成針筒內外氣體交換，因此引起誤差。
2. 比較表 2 中 3 號 4 號 5 號實驗，5 號實驗雖然利用 $CO_2(s)$ 降溫但是放電後實驗值並不理想。
3. 於編號 1~7 號尖端放電時曾發現針筒內部管壁有霧狀物出現，我們推測可能是反應時放出大量的熱，使針筒內未除去的水蒸氣遇到管壁放熱又凝結成為水，而產生的現象。由於針筒內含有水蒸氣會引起誤差，因此編號 8 號以後的實驗再抽取氣體時，利用 $CaCl_2$ 除水。
4. 塑膠瓶收集自製的氯氣及氫氣後，在針筒抽氣時利用乾燥 $CaCl_2$ 除去水分，裝置如下圖。

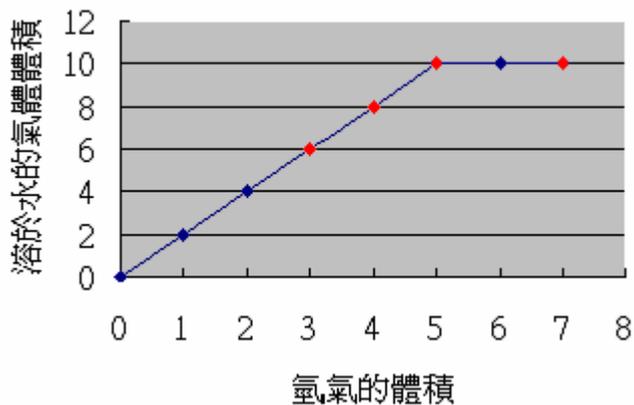


- 將表2編號8號到25號實驗數據作圖於圖一中，其中氯氣的體積均固定為5 c.c.，而將氫氣體積視為操作變因。於編號8號到17號實驗中始終無法做出 $H_{2(g)} : Cl_{2(g)} : HCl_{(g)} = 1 : 1 : 2$ 。但於編號13號實驗中發現減壓至20 c.c.時生成HCl為8c.c.，編號17號實驗中減壓至25 c.c.生成HCl為8.5c.c.，由此可知減壓有助於實驗結果接近理想值。
- 針筒抽氣時，使塑膠瓶內外液面一致，可保持針筒內氣體壓力與大氣壓力相等。
- 氫氣和氯氣在塑膠針筒內混合，只要不直接照射日光，無劇烈反應的顧慮，即使照射後引起劇烈反應，也只有將活塞噴出而已。
- 氣體混合後，將活塞推桿拉至鐵釘孔處，插入鐵釘針筒內體積加大數倍，壓力減小，然後打開尖端放電點火器，則見針筒內白光一閃及細小的鳴爆聲，由於經過減壓措施，並不會引起劇烈反應。
- 由下面圖一及圖二可知氫氣和氯氣反應後產生的氣體，確實為氯化氫。

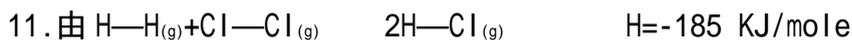
圖一



圖二



10. 本實驗若能改用筒裝的氫氣和氯氣，因沒有水蒸氣及不純氣體的干擾，將可以達到比較準確的結果。



當有 2mole 的 $\text{HCl}_{(g)}$ 生成時，此反應會放出 185 KJ 的熱量，又由 $\text{HCl}_{(g)}$ 的比熱為 29 J/mole K ($S=0.19 \text{ cal/g K}$)。所以 1mole 的 $\text{HCl}_{(g)}$ 溫度應該上升

$$185000 \text{ J/mole} \div 29 \text{ J/mole K} \div 2 = 3190 \text{ K}$$

12. 反應時室溫為 15 (288K)，1atm 下，反應後溫度為 $288+3190=3478\text{K}$ 。若反應時體積不變，由 $P_1 : P_2 = T_1 : T_2$

$$1 : P_2 = 288 : 3478$$

$$P_2 = 12.08 \text{ atm}$$

所以此反應，若在密閉系統中進行，由於瞬間大量放熱，溫度急速加大，是引起劇烈反應的原因。

13. 實驗一結果發現表 2 實驗編號 20 及 24 號實驗氫和氯均取 5 ml，最多可生成 $\text{HCl}_{(g)}$ 10ml 反應時將體積加大約 5 倍（減壓後針筒內體積擴大為 50c.c），

由 $P_1 V_1 : P_2 V_2 = T_1 : T_2$

$$(1 \times 10 \text{ ml}) : (P_2 \times 50 \text{ ml}) = 288 \text{ K} : 3478 \text{ K}$$

則 $P_2=2.42\text{atm}$ 使壓力在理想狀況下，只增加了約 1.42 個大氣壓，再加上塑膠針筒的推桿上有後退的空間，另外塑膠針筒也會吸熱，使少量的氯化氫溫度上升不

如理想狀況來的大，壓力當然減的更小，反應時甚至只見白光一閃堪稱十分理想。

14. 將上面討論整理如下表

	溫度	壓力	減壓後壓力
反應前	288K	1atm	0.2atm
反應後	3478K	12.08atm	小於 2.42atm

15. 尖端放電有如閃電效果，電能預估如下；

$$E=Q \quad V=(1.6 \times 10^{-19} \text{ coul} / \text{個電子}) \times (20 \text{ kv})$$

$$=3.2 \times 10^{-18} \text{ kJ} / \text{個電子}$$

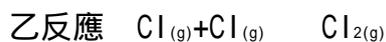
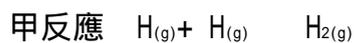
1mole 電子通過：

$$\text{電能}=(3.2 \times 10^{-18} \text{ kJ} / \text{個電子}) \times (6 \times 10^{23} \text{ 個電子} / \text{mole})$$

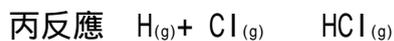
$$=1926400 \text{ kJ} / \text{mole}$$

尖端放電的電能遠超過 $\text{Cl}_{2(g)}$ 的鍵能(243kJ/mole)及 $\text{H}_{2(g)}$ 的鍵能(436kJ/mole)足以將 Cl-Cl 鍵及 H-H 鍵打斷形成 $\text{Cl}_{(g)}$ 及 $\text{H}_{(g)}$

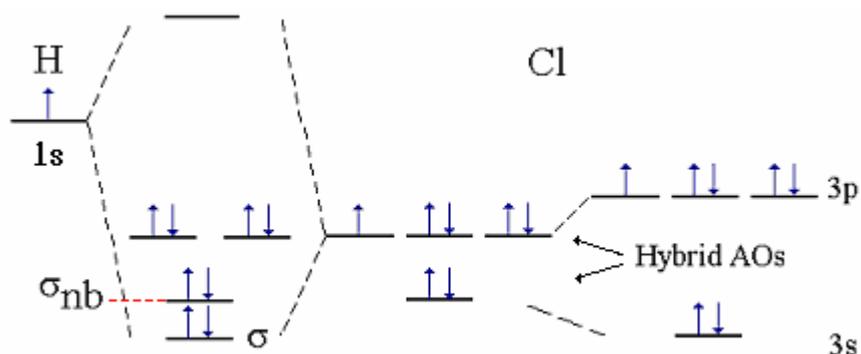
16. 實驗初期結果並不理想，有許多次就像表 2 實驗編號 1 號，放電後氣體溶於水的量接近零，因此認為尖端放電後產生



而不進行



但與老師討論及搜集資料後發現丙反應是可以發生的。由以下分子軌域圖可以說明。



圖三 (為求簡明, 我們強調 s 與 p 的混合)

由上圖三可知 $H_{(g)}$ 和 $Cl_{(g)}$ 可形成 $HCl_{(g)}$

17. 在有關電子組態課程中, 單電子原子能階:

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < 5s = 5p = 5d = 5f$$

多電子原子能階:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s$$

但在圖三中發現 H 的 1s 能階高於 Cl 的 3p 能階原因是氯的核電荷較大, 且遮蔽效應 (shielding effect) 不完全, 因此氯原子的 3s 及 3p 軌域能量, 低於氫的 1s 軌域。在分區科展競賽時評審委員詢問我們是否有更進一步的證據。於是我們透過分子軌域理論計算的實驗室, 使用 Gaussian 98 取得一份資料如次頁附件一, 也證明氯的 3p 能階低於氫的 1s 能階。

附件一

H

Alpha occ. eigenvalues -0.30991 (1s)

Alpha virt. eigenvalues 0.84830 (2s)

Beta virt. eigenvalues 0.08499 (1s) 1.22646 (2s)

Cl

Alpha occ. eigenvalues -100.86168 (1s) -9.42827 (2s)

-7.21313 -7.18866 -7.18866 (2p)

-0.83962 (3s) -0.40500 -0.35143 -0.35143 (3p)

Alpha virt. eigenvalues 0.43891 (4s) 0.52452 0.55935 0.55935 (3d)

Beta occ. eigenvalues -100.85472 (1s) -9.42156 (2s)

-7.19119 -7.18458 -7.18458 (2p)

-0.78786 (3s) -0.33355 -0.33355 (3p)

Beta virt. eigenvalues -0.24735 (3p) 0.45787 (4s)

0.56802 0.56802 0.57173 (3d)

HCl

Alpha occ. eigenvalues -100.82525 (1s) -9.39726 (2s)

-7.17126 -7.15863 -7.15863 (2p)

-0.85760 (3s)

-0.47131 -0.33279 -0.33279 (3p)

Alpha virt. eigenvalues 0.01500 (4s)

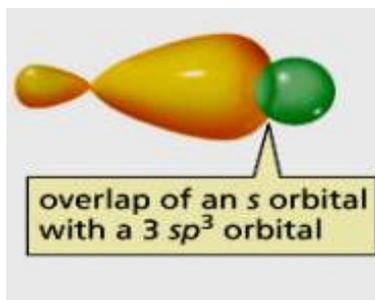
0.51300 0.57079 0.57079 0.57621 (3d)

以上單位為 a.u. 1 a.u. = 627.6095 Kcal/mole

由附件一當中 H 原子的 1s 能階為 -0.30991 a.u. , 而 Cl 原子 3p 能階為

-0.35143 a.u. , Cl 原子 3p 能階低於 H 原子的 1s 能階。

18. H的 1s 軌域與 Cl 的 3p 軌域重疊,沿 p 軌域軸形成 H-Cl 的 s-p 鍵
如下圖四



圖四

19. $\text{HCl}_{(aq)}$ 會與大頭針反應產生氫氣, 但乾燥的 $\text{HCl}_{(g)}$ 不具腐蝕性所以不與大頭針反應, 因此不影響尖端放電後 $\text{HCl}_{(g)}$ 的生成量。

『實驗二部份』

1. 此實驗當中使用的濃鹽酸, 增大氫離子的濃度, 是防止陽極產生氧氣



2. 不溶於水的氣體通入NaOH溶液, 主要是吸收未反應的氯氣, 使其不造成污染。

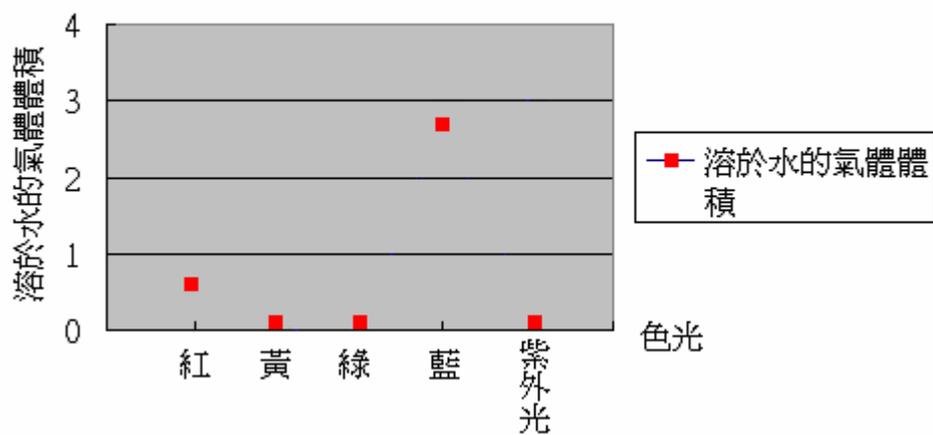
3. 圖五

	紅光	黃光	? 光	藍光	紫外光
波長	6250	5600 A	5200 A	4500 A	100A~4000 A
	7000 A	6000 A	5600 A	5200 A	(254nm)

由圖五及圖六得知, 並不是所有的光都能引起這個反應, 波長必須約在藍光 (4500A ~ 5200A) 才能。

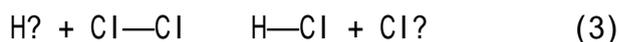
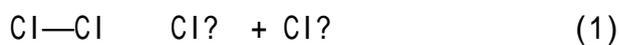
$$\begin{aligned} \text{根據 } E &= h \times \nu = h \times c / \lambda = (6.63 \times 10^{-34}) \times (3 \times 10^8) / (4.8 \times 10^{-7}) \\ &= 4.1 \times 10^{-19} \text{ 焦耳/個} \end{aligned}$$

引起此反應每莫耳藍光所含能量 = $4.1 \times 10^{-19} \times 6 \times 10^{23} = 247 \text{ KJ/mole}$ 。

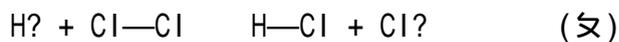
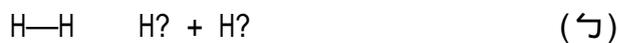


圖六

4. 由 Cl_2 的鍵能為 243 KJ/mole, H_2 的鍵能為 436 KJ/mole, 由此可知氫和氯反應的開始, 應該由 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 的鍵先打開, 因為由討論 3 求出藍光的能量 (247 KJ/mole), 還不足 $\text{H}-\text{H}$ 鍵被打斷, 所以推測其反應機構應為 (2) (3)、(2) (3) 的連鎖反應



而不是 (女) (□)、(女) (□) 的連鎖反應。



捌. 結論

一、使用塑膠針筒當氯化氫的合成器，有下列的好處：

1. 操作簡易，材料便宜。
2. 針筒上有方便的刻度，可作定量的計算，使氣體反應體積定律得以驗證。
3. 有減壓的安全設計，沒有玻璃儀器破裂的危險。

二、由光導致化學反應使我們了解到：

1. 光也是種能量，可以起化學變化，也能轉換成其他能量。
2. 並不是所有波長的光都能引起氫氣和氯氣的反應，必須波長約短於 5000Å 的光，能量才足以使反應開始。
3. 氫和氯合成氯化氫的反應是由 Cl—Cl 的鍵打斷開始，而推出可能的反應機構。
4. 由反應熱的計算，導出溫度的上升，使壓力加大是引起劇烈反應的原因，更加清楚。

三、原子軌域能階部分：

氫原子軌域能階依序為

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < 5s = 5p = 5d = 5f$$

氯原子軌域能階：

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s$$

但是尖端放電合成氯化氫時，氫原子的 1s 能階高於氯原子的 3p 能階，不同的原子不能直接由主量子數及角量子數來判斷能階高低。

玖. 參考資料及其他

1. 曾國輝 化學上冊 第二版 台北市 藝軒圖書出版社 附錄 A13、p325 及 p694
1993 年
2. 柯清水 化學新辭典 第一版 台北市 正文書局 p277(鹽酸)p278(氯化氫) 1976 年
3. 田福助 基礎物理化學上冊 台北市 新世界出版社 p329 1986 年
4. 嚴啟麟 邱智宏 中華民國中小學科學展覽化學科 第一版 台北市 國立台灣科學教育館
5. Yahoo 搜尋 <http://aeaa.nmns.edu.tw/aeaa/glossary.html> 光波長 2005 年 3 月
6. Google Search:
http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/724/741576/Instructor_Resources/Chapter_01/Text_Images/FG01_18-13UN.JPG Orbital Overlap In HF and HCl 2005 年 3 月
7. Huheey, James E. Inorganic Chemistry Third Edition New York. Harper & Row, Publishers (p.143). 1983
8. Yahoo 搜尋 <http://www.dfmq.com.tw/safe/safe/7544.html> 氯化氫的腐蝕性 2005 年 4 月
9. 曾國輝 原子結構 台北市 一流出版社 p.81 1986 年
10. 感謝指導老師的協助，讓我們知道實驗不是一蹴可成，而是需要長時間的努力及細心的觀察。經過多次挫折失敗，並一一將障礙排除，才能得到正確的結果。也感謝校內及校外曾經幫助或指導過我們的師長，使我們的作品順利完成。

中華民國第四十五屆中小學科學展覽會
評 語

高中組 化學科

040205

"是什麼色光"、"由誰引起"—探討氫氣和氯氣的反應及衍生問題

國立華僑實驗高級中學

評語：

1. 本作品以電解製取 H_2 及 Cl_2 ，並利用照光及放電研究 H_2 及 Cl_2 生成 HCl 的反應，構想十分有趣。
2. 本作品研究應加強照光之波長及強度多加了解。