

# 發現濃度對熱失控的誘導期和速率之影響： 一個發現學習的化學實驗（進階版）

## ■ 簡介

### (一) 熱失控

熱失控 (Thermal runaway) 發生當溫度升高時，因改變條件的情況而導致溫度進一步升高的一種方式，通常導致破壞性的結果，這是一種不受控制的積極回饋。換句話說，熱失控描述一種過程，該過程是藉由升高溫度而加速變化，因進一步升高溫度而釋放出大量能量的方式。

化學反應有時會引發嚴重的爆炸和火災的事故，這些化學事故有很多不同的原因，熱失控反應是爆炸和火災的主要原因之一。在化學和化學工程中，它與藉由溫度升高加速強烈的放熱反應有關。在電氣工程中，熱失控通常與增加的電流與功率消耗有關聯，此種熱失控與放熱反應也受到關注。熱失控可能發生在土木工程中，特別發生在大量混凝土固化而釋放出熱量不受控制時。在天體物理學中，恆星中的失控核聚變反應可能導致新星和幾種類型的超新星爆炸。全球暖化實在令人擔憂，全球平均增加高於工業化前基線 3-4°C 時可能導致地球的表面溫度進一步不受限制地增高，例如：釋放甲烷，此溫室氣體比來自濕地的 CO<sub>2</sub> 更有效地增高地表溫度，可能導致融化永凍土和大陸邊緣的海底沉積物。<sup>1</sup>

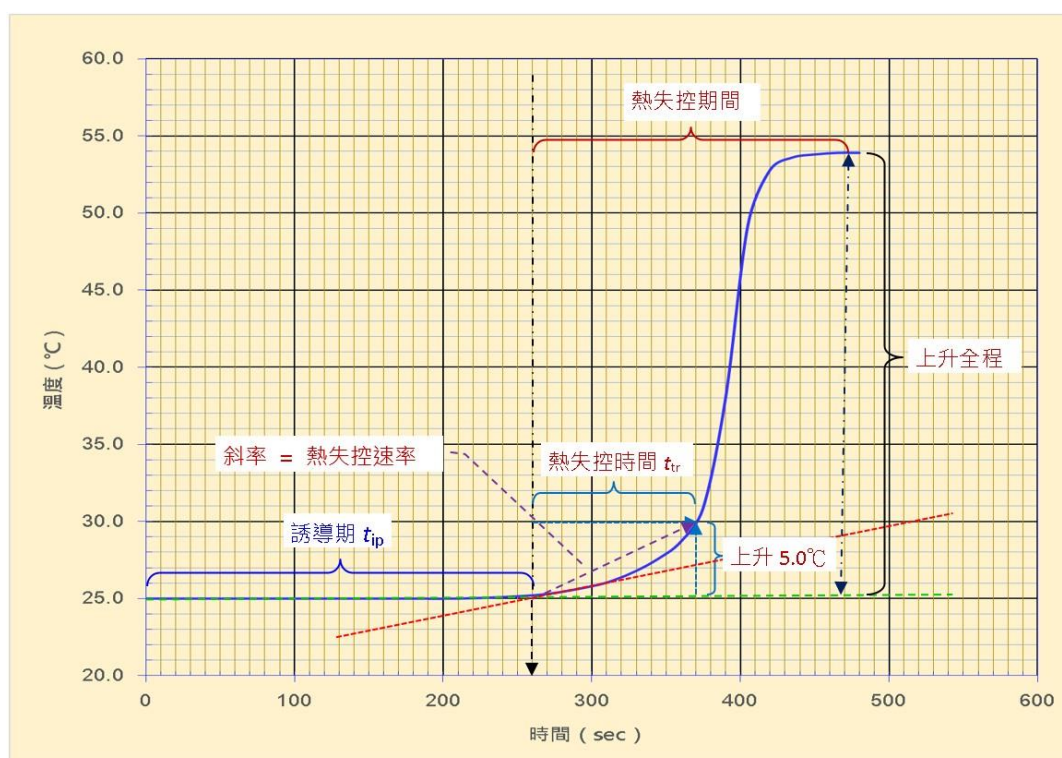
熱失控是一種現象，其中化學條件和電池內的溫度上升極為快速。這是一種連鎖反應，電池溫度升高會加速電池中的化學反應並破壞電池。熱失控是一種災難性的情況，因為當電池無法排出其產生的熱量時，其組件會熔化，並釋放出不需要的氣體、熱量、煙霧和酸性物質，進而損壞相鄰的設備。鋰離子電池特別容易發生熱失控，其熱失控是電池內部化學反應和 / 或短路的複雜組合，其由來是電池內部或外部的過多熱量所引發。鋰離子電池不是典型的電氣火災，其化學反應產生額外的熱量，這導致正面回饋循環而進一步溫度升高，直到電池內沒有反應性試劑為止。<sup>2-4</sup>

在 2001 年 9 月 11 日紐約世界貿易中心因兩架商業客機被恐怖分子劫持，在蓄意襲擊後而導致雙子塔倒塌。美國航空公司的 11 號航班墜毀在北塔大樓，而聯合航空公司的 175 號航班則墜毀在南塔大樓。雙子塔的倒塌摧毀其他建築群，坍塌的塔樓的碎片嚴重破壞或摧毀十幾個其他相鄰的附近建築物。在襲擊發生後不久，許多結構工程師和專家與媒體進行討論，描述他們認為導致塔樓倒塌的原因。加州大學柏克萊分校的結構工程教授 Abdolhassan

Astaneh-Asl 解釋說道，火災中的高溫削弱大樓的鋼樑和柱子，導致它們變得“柔軟和糊狀” (soft and mushy)，最終它們無法支撐整個大樓的結構而倒塌。西北大學土木工程和材料科學教授 Zdeněk Bažant 發表一份文件草案，簡要分析世界貿易中心大樓倒塌的原因。Bažant 認為，來自火災的熱量是一個關鍵因素，導致核心和周邊的鋼柱在失去承載能力和屈曲之前發生減弱並經歷變形。一旦特定地板上超過一半的柱子彎曲，就不能再支撐架空結構，使得結構完全坍塌。Bažant 後來也發表這一份分析的擴展版本。其他分析由麻省理工學院土木工程師 Oral Buyukozturk 和 Franz-Josef Ulm 進行，他們描述了崩潰機制。<sup>5</sup> 世界貿易中心北塔大樓火災釋放的能量相當於 1.9 千噸 TNT 爆炸的能量；南塔大樓釋放的能源相當於 717 噸。大量的能量可能會嚴重削弱建築物的框架。<sup>6</sup>

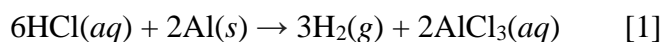
## (二) 熱失控誘導期

在化學動力學中，一個誘導期 (induction period) 是一個初始階段緩慢的化學反應，在誘導期後，反應會加速。忽略誘導期可能導致失控反應。熱失控誘導期的結束是熱失控行為開始的量度。化學反應誘導期的時間長度可以藉由下面的方法追蹤反應系統的溫度，以實驗方式來測得。對於熱失控的化學反應，圖一是一個化學反應時間與溫度之關係的典型結果。找出熱失控誘導期時間長度的步驟為：(1)繪製溫度對反應時間的圖，得到最佳趨勢曲線；(2)在曲線上繪製兩條外推直線 (水平線和切線)；換言之，在最佳趨勢曲線上繪製一條趨近的水平線，並且透過在最佳趨勢曲線上高於溫度  $0.5^{\circ}\text{C}$  和  $1.0^{\circ}\text{C}$  的兩點畫一條直線的切線 (此直線是溫度對時間曲線的近似切線)；(3)這兩條外推直線有一交叉點，確定交叉點在橫坐標上所對應的時間，這就是誘導期的時間長度 (以  $t_{ip}$  表示)。<sup>7</sup> 圖一顯示  $t_{ip} = 260 \text{ sec}$ 。



圖一：熱失控誘導期和熱失控速率的典型圖

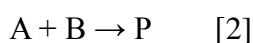
本實驗使用鹽酸與鋁箔進行反應，如式[1]所示。



利用不同鹽酸濃度和誘導期的倒數之數據，在畫出最佳的趨勢線後，可以找出最低反應的 $[\text{HCl}]$ 之值，以 $[\text{HCl}]_0$ 表示；以及有效的鹽酸濃度，以 $[\text{HCl}]_{\text{effect}}$ 表示。其繪製步驟為：(1)繪圖  $t_{\text{ip}}^{-1}$  對 $[\text{HCl}]$ ；(2)繪製最適合於數據點的線性迴歸線，並取得迴歸方程式；(3)確定線性迴歸線與  $t_{\text{ip}}^{-1} = 0$  相交的點上的 $[\text{HCl}]$ 值，並定義該值為反應最低的 $[\text{HCl}]$ 之值，以 $[\text{HCl}]_0$ 表示；(4)定義有效的鹽酸濃度，以 $[\text{HCl}]_{\text{effect}}$ 表示，計算式為： $[\text{HCl}]_{\text{effect}} = [\text{HCl}] - [\text{HCl}]_0$ ；以及(5)使用速率定律常數  $k$ ，描述  $t_{\text{ip}}^{-1}$  與 $[\text{HCl}]_{\text{effect}}$  之間的關係，並計算平均的  $k$  值。<sup>7</sup>

### (三) 熱失控速率

化學反應的速率定律式 (rate law equation) 是結合反應速率與反應物的濃度或壓力和常數參數 (通常為速率係數和部分反應級數) 在一起的方程式。對於許多反應，速率是由冪次定律 (power law) 得到，例如：一般化反應式，如式[2]所示；其反應速率的定義，如式[3]所示；其速率定律式的表示，如式[4]所示。<sup>8</sup>



$$r = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{d[\text{B}]}{dt} = \frac{d[\text{P}]}{dt} \quad [3]$$

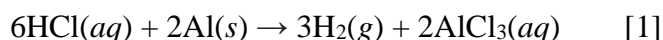
$$r = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n \quad [4]$$

其中  $r$  表示反應速率； $[\text{A}]$ 和 $[\text{B}]$ 表示反應物 A 和 B 的濃度 (通常以體積莫耳濃度，M 表示)； $t$  表示反應時間；以及指數  $m$  和  $n$  分別是 A 和 B 的部分反應級數 (partial reaction order)，該反應的總反應級數為指數的總和 (即  $m + n$ )。反應級數通常是正整數，但它們也可能為零、分數或負數。反應級數不一定是整數，其級數可能是：(1)零級數表示該物質的濃度不影響反應速率；(2)負級數表示該物種的濃度反過來影響反應速率；(3)正級數表示該物質的濃度直接影響反應速率；以及(4)非整數級數 (包括正數和負數) 表示在更複雜的反應中濃度與速率之間存在更複雜的關係。常數  $k$  為速率定律常數，其值取決於溫度、離子強度、吸附劑的表面積或光照射等條件。<sup>9</sup>

若反應物的濃度保持不變 (可能它是催化劑、固相物質、或它相對於其他反應物而言相當大的濃度)，則其濃度可以包括在速率定律常數中，從而獲得偽一級 (pseudo first order) (或偶爾偽二級) 的速率定律式。對於速率定律式  $r = k[\text{A}][\text{B}]$  的典型二級反應，若反應物 B 的濃度恆定或反應物為固相，則  $r = k[\text{A}][\text{B}] = k'[\text{A}]$ ，其中偽一級速率的常數  $k' = k[\text{B}]$ 。獲得偽一級反應的方法是使用大量且過量的一種反應物 (例如， $[\text{B}] \gg [\text{A}]$ )，以便隨著反應的進行，只有

一小部分反應物過量 ( B ) 消耗，並且可以認為其濃度保持不變。例如：蔗糖在酸溶液中的水解遵循偽一級動力學，其中水的濃度非常過量，經常被引用其反應速率為  $r = k[\text{sucrose}]$  的一級反應。事實上，其真實的速率定律式是三級的， $r = k[\text{sucrose}][\text{H}^+][\text{H}_2\text{O}]$ 。但是，催化劑  $\text{H}^+$  和溶劑  $\text{H}_2\text{O}$  的濃度通常是恆定的，因此其反應是偽一級反應。<sup>8</sup>

本實驗使用鹽酸與鋁箔進行反應，如式[1]所示。因為鋁箔為固相，速率定律式中鋁的濃度 ( [Al] ) 可以納入速率常數 (  $k$  ) 中而形成新的速率常數 (  $k'$  )，如式[5]所示。



$$r = k[\text{HCl}]^m[\text{Al}]^n = k'[\text{HCl}]^m \quad [5]$$

在本實驗中，熱失控速率被定義 ( 暫時性的定義 ) 為在誘導期之後在熱失控期間的初始溫度上升  $5.0^\circ\text{C}$  的反應速率，亦即  $5.0^\circ\text{C}$  除以時間，如圖一所示。熱失控期間的初始時間，以  $t_{\text{tr}}$  表示，此處時間以 sec 為單位。熱失控速率，以  $r_{\text{tr}}$  表示，此處單位為  $^\circ\text{C}/\text{sec}$ 。圖一顯示熱失控速率 (  $r_{\text{tr}}$  ) = 斜率 =  $5.0^\circ\text{C} / (371 \text{ sec} - 260 \text{ sec}) = 0.045 \text{ }^\circ\text{C}/\text{sec}$ 。

本實驗利用初始反應速率 ( initial reaction rate ) 來測定熱失控的反應級數和反應速率。初始反應速率是改變某一種反應物的初始濃度，其它反應條件維持固定不變進行一系列的試驗，進而求得反應物的濃度變化對反應初始速率的影響。初始反應速率的測定通常是在反應物混合之初，在很短的一段時間內，測量某一反應物或某一產物濃度的變化量作為反應初速率的近似值。本實驗分別使用不同濃度的鹽酸，以溫度上升  $5^\circ\text{C}$  的區間和全程反應溫度上升的最大範圍之比率，來推知鋁箔被消耗的莫耳數和鹽酸反應掉的莫耳數 ( 和濃度 )，進而推知初始反應速率。若其它測定的條件維持不變時，初始反應速率的比值等於反應物濃度的比值。當使用鹽酸的濃度增為 2 倍時，可分別測得其初始反應速率，其比值如式[6]所示。進一步整理式[6]為式[7]。透過這比值，可以得知鹽酸的反應級數 (  $m$  )。

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{k[\text{HCl}]_1^m[\text{Al}]_1^n}{k[\text{HCl}]_2^m[\text{Al}]_2^n} = \frac{k'[\text{HCl}]_1^m}{k'[\text{HCl}]_2^m} = \frac{k'2[\text{HCl}]_2^m}{k'[\text{HCl}]_2^m} = 2^m \quad [6]$$

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{k'2[\text{HCl}]_2^m}{k'[\text{HCl}]_2^m} = 2^m \quad [7]$$

若使用反應物的濃度不是增為 2 倍時，亦可以分別得到對應的反應初始速率。其作法是利用反應初始速率對反應物的不同濃度作圖，得到趨勢線及其方程式。透過正推和倒推的趨勢線，當反應物的濃度增為 2 倍時，可分別推知這兩個濃度所對應的反應初始速率。然後透過式[7]的計算，可以得知鹽酸的反應級數 (  $m$  )。另類地，透過趨勢線方程式的計算，亦可得到鹽酸的反應級數 (  $m$  )。

為了找出初始反應速率和速率定律常數，必須先找到鹽酸與鋁箔反應時溫度上升與消耗掉鹽酸濃度的關係，其測量和計算過程如下：(1) 首先測量一大張鋁箔的面積並精稱量其重

量，以比例方式計算  $25.00 \text{ cm}^2$  鋁箔的重量並計算其莫耳數；(2)透過在原始數據或作圖，找到各鹽酸濃度反應溫度上升的最大區間；(3)利用鹽酸與鋁箔反應的係數比(莫耳數比)為 3:1，找出溫度上升  $5^\circ\text{C}$  與反應掉鋁的莫耳數的關係，以及其與反應掉鹽酸濃度的關係；(4)根據作圖的趨勢曲線，找出在各濃度的溫度上升  $5^\circ\text{C}$  所需時間；以及(5)反應計算初始速率、速率定律常數。

#### (四) 簡述實驗過程

在本次實驗中，藉由鋁箔與鹽酸之間的反應，發現熱失控的誘導期和熱失控速率，其過程簡述如下：(一)實驗前的準備工作：包括(1)溫度計校正，(2)製作絕熱的反應裝置。(二)紀錄原始數據、繪製最佳趨勢曲線和畫出外推線、找出濃度與溫度的關係。(三)發現濃度對熱失控誘導期的影響：包括：(1)找出各鹽酸濃度的熱失控誘導期，(2)找出鹽酸最低反應濃度和鹽酸有效反應濃度，(3)描述鹽酸濃度與誘導期倒數的關係，以及(4)找出誘導期的速率定律常數。(四)發現濃度對熱失控速率的影響：包括(1)找出各鹽酸濃度的熱失控速率，(2)描述鹽酸濃度與熱失控速率的關係，(3)調查鹽酸與鋁箔的熱失控反應級數，以及(4)找出鹽酸與鋁箔的速率定律常數並寫出速率定律式。

### ■ 藥品和器材

#### (一) 各組器材和藥品

1. 一般器材：樣品瓶(小玻璃瓶，20-25 mL，不含瓶蓋)1個；燒杯(100 mL 2個和 250 mL 1個)3個；錐形瓶(125 mL)1個；PE 滴管(3 mL)3支；洗瓶(內裝半滿的蒸餾水)1瓶。
2. 特殊材料：保特瓶(600 mL，含瓶蓋)1個；小刀或美工刀1支；剪刀1把；透明膠帶1捲；鐵釘(約 50 g)一包數支；鋁箔(30 cm x 10 cm)1張；塑膠海綿(約 8 cm x 7 cm x 4 cm)1塊；聚酯纖維棉(體積約棒球大小)1包。
3. 量度工具：量筒(10 mL 和 25 mL 各 1個)2個；溫度計( $100^\circ\text{C}$ )1支；直尺(塑膠製，15 cm)1支；手機內建碼錶(可分段次數計時)1支。
4. 清潔工具：抹布1塊。
5. 安全工具；安全眼鏡1副；乳膠手套1雙；實驗衣1件。
6. 其他工具：標籤紙(約 1.2 cm x 2.5 cm)一片 20 小張；電腦1台(有 Office 軟體)。

#### (二) 共用藥品和器材

1. 量度工具：標準溫度計( $100^\circ\text{C}$ )1支。
2. 特殊工具：十字螺絲起子(鐵粗直徑 3 mm、5 mm、8 mm)三種各 3-5 支。

- 液體藥品：濃鹽酸 ( conc. hydrochloric acid, 約 12 M ) 2 瓶 ( 每瓶 500 mL )。
- 配製溶液：不同濃度鹽酸 ( hydrochloric acid ) 1 瓶，每瓶 500 mL。大致濃度：6.5 M, 6.0 M, 5.5 M, 5.0 M, 4.5 M。

【濃鹽酸的濃度一般以約 12 M 視之，配製鹽酸的真正濃度必須測定得知。上述各種濃度的鹽酸，分別裝在塑膠瓶中。以密度比對體積莫耳濃度方式，確定各溶液真正的濃度，參考資料：Hydrochloric acid<sup>10</sup>。用標籤紙寫上真正濃度 ( 標示到小數點後面兩位 )，貼在塑膠瓶上。亦可用標定方式，測定其真正的濃度。】

- 其他：衛生紙 1 包；洗潔精各桌 1 瓶；蒸餾水 1 桶 ( 20 L )；保鮮膜 1 盒；碎冰 1 盆。
- 廢棄物回收桶 2 桶，一般垃圾桶 1 桶。

## ■ 實驗安全和注意事項

- 鹽酸對皮膚和眼睛有腐蝕性，必須全程戴上安全眼鏡，也必須穿實驗衣並戴手套。
- 若反應槽的溫度達到 100°C 的情況下，必須立即加入碎冰以冷卻反應系統使反應減速。
- 本實驗會產生易燃的氫氣，所有火源必須遠離實驗區域，以避免火災和爆炸。
- 若眼睛和皮膚不慎接觸藥品，可用大量水沖洗，必要時請報告老師。

## ■ 廢棄物處理

- 反應後的混合液：集中於標示「反應後廢棄液」的廢棄瓶中。
- 未使用的配製溶液：集中於標示「未使用廢棄液」的回收瓶中。
- 一般垃圾放入「一般垃圾桶」中。
- 若實驗裝置內的塑膠纖維和海綿未被液體沾濕，則此裝置可重複使用。

## ■ 實驗前的準備工作

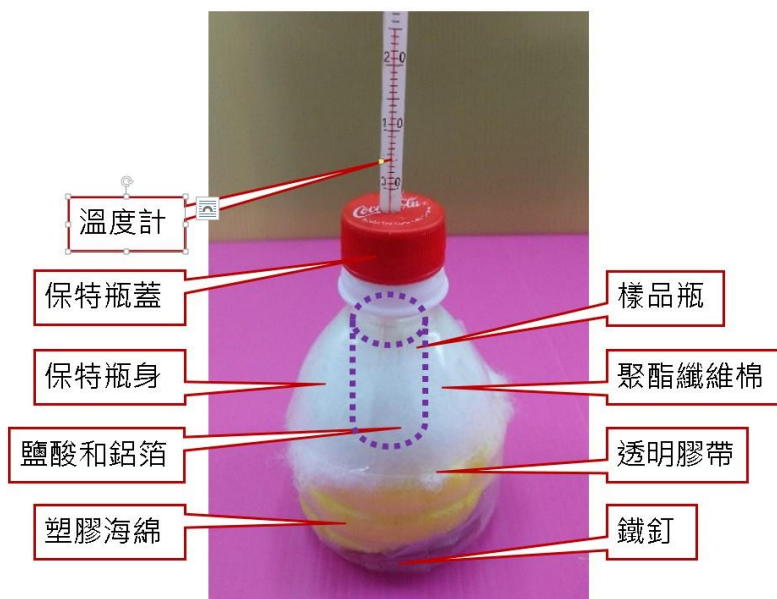
### 一、溫度計校正

利用提供的標準溫度計 ( 放在示範桌上 )，校正你的溫度計，紀錄於表一中。

### 二、製作絕熱的反應裝置

- 利用提供的材料，製作一個具有絕熱效果的反應裝置。需用材料和工具有：樣品瓶 ( 小玻璃瓶，20-25 mL，不含瓶蓋 ) 1 個；保特瓶 ( 600 mL，含瓶蓋 ) 1 個；剪刀 1 把；小刀或美工刀 1 支；透明膠帶 1 捲；鐵釘 ( 約 50 g ) 一包數支；溫度計 ( 100°C ) 1 支；塑膠海綿 ( 約 8 cm x 7 cm x 4 cm ) 1 塊；聚酯纖維棉 ( 體積約棒球大小 ) 1 包；十字螺絲起子 ( 有三種不同鐵粗直徑 )。

2. 製作提示和材料用途：(1)樣品瓶當作反應槽，放置在保特瓶內部的上部，且樣品瓶的瓶口與保特瓶內部的瓶口必須緊密接觸；(2)保特瓶當作反應裝置的外部，大小需要適度地裁剪；(3)保特瓶蓋當作溫度計固定用，瓶蓋需要鑽孔，其方式為：先使用直徑細的十字螺絲起子鑽孔，再用直徑中等者，再用直徑粗者，使溫度剛好可以插入孔洞；(4)溫度計當作反應時的溫度測量；(5)鐵釘用來降低反應裝置的重心；(6)透明膠帶用於黏住保特瓶的上部和底部；(7)塑膠海綿和聚酯纖維棉用於隔絕熱量的散失，填充不可過於蓬鬆，以免絕熱的效果不佳。本實驗的反應裝置圖如圖二所示。



圖二：反應裝置及其各材料名稱，放置鹽酸和鋁箔之處。

### 三、製作絕熱反應裝置的過程

1. 用剪刀和小刀，裁切一個保特瓶，取得其上部和底部。上部取其錐形的部位，底部取其離瓶底約 2.5 cm 的部位。
2. 依序地由小到大用三支螺絲起子的尖端，在瓶蓋的中央位置鑽一個小孔洞，使孔洞的大小剛好符合溫度計的直徑。在孔洞處插入一支 100℃ 的溫度計。
3. 倒置保特瓶上部，使其瓶口面向實驗桌面上。
4. 在保特瓶上部的內部瓶口處，頂住一個樣品瓶，使樣品瓶的瓶口與保特瓶的瓶口緊密接觸。
5. 先用一些聚酯纖維棉，填充樣品瓶與保特瓶之間的空隙，填充不可過於蓬鬆。
6. 然後用 2-3 塊合適大小的塑膠海綿，固定樣品瓶和聚酯纖維棉，使樣品瓶和聚酯纖維棉不易鬆動。

7. 用數支鐵釘，放置在塑膠海綿的上方，鐵釘用來降低整個反應裝置的重心。
8. 用保特瓶的底部蓋上其上上部，使其上部剛好插入到底部約 0.5-1.0 cm。
9. 用透明膠帶，黏住上部和底部，必須貼緊以免兩者因塑膠海綿的彈力而分開。
10. 翻轉保特瓶，放置在實驗桌面上，此時保特瓶的瓶口朝上。
11. 用瓶蓋（含溫度計），蓋上保特瓶的開口，調整溫度計的高度，即完成製作一個絕熱的反應裝置。

## ■ 實驗步驟和數據處理

### 一、操作實驗步驟

1. 利用本次實驗提供的標準溫度計（放在示範桌上），校正你的溫度計。
2. 利用直尺和美工刀，剪裁一大張邊長為 30.00 cm × 10.00 cm 的長方形的鋁箔，精稱其重量，並計算一小張邊長為 5.00 cm 的正方形（即 25.0 cm<sup>2</sup>）鋁箔的重量。
3. 利用直尺和美工刀，剪裁邊長為 5.00 cm 的正方形的鋁箔，總共剪裁 5-6 張，並且對折每一小張鋁箔三次，以利放入小玻璃瓶（樣品瓶）中。
4. 利用 10 mL 的量筒，分別取 10.00 mL 的已知濃度的鹽酸（濃度大約為 6.5 M, 6.0 M, 5.5 M, 5.0 M, 4.5 M，真正濃度需測定，分別標示在塑膠瓶上）。
5. 首先，放入 10.00 mL 約 6.5 M 的鹽酸到反應裝置的小玻璃瓶（樣品瓶）中，輕微蓋緊保特瓶蓋（含溫度計）在瓶口上。
6. 然後，放入一小張邊長 5.00 公分的正方形的鋁箔（已被對折三次）到反應裝置的小玻璃瓶（樣品瓶）中，搖動 3 次並立即開始計時。  
【注意：若有難聞味道或出現白色煙霧，立即用微濕的衛生紙放在反應裝置的瓶蓋。】
7. 在反應不激烈的時段（即段誘導期的時段），每 30 秒紀錄一次溫度。在反應加速的時段（即熱失控的時段），每 15 秒紀錄一次溫度。

### 二、紀錄原始數據並初步數據處理

1. 根據反應時間與溫度的原始數據，以溫度對時間作圖，並畫出不同鹽酸濃度的最佳趨勢曲線。
2. 在最佳趨勢曲線上，繪製兩條外推線（水平線和切線）。



- 找出並描述不同鹽酸濃度與上升溫度的關係。

### 三、發現濃度對熱失控誘導期的影響

- 找出不同鹽酸濃度的熱失控誘導期。
- 以鹽酸濃度對誘導期倒數作圖，並畫出一條最佳趨勢直線或曲線。
- 描述鹽酸濃度與熱失控誘導期倒數的關係。
- 找出各濃度的鹽酸最低反應濃度 ( $[\text{HCl}]_0$ ) 之值。
- 找出各濃度的鹽酸有效反應濃度 ( $[\text{HCl}]_{\text{effect}}$ ) 之值。
- 計算鹽酸與鋁箔的誘導期的速率定律常數。

### 四、發現鹽酸的濃度對熱失控速率的影響

- 找出各濃度的熱失控速率。
- 描述鹽酸濃度與熱失控速率的關係。
- 調查熱失控的鹽酸反應級數。
- 計算鹽酸與鋁箔的速率定律程常數並寫出速率定律式。

## ■ 實驗結果和討論

### 一、溫度計校正和鹽酸真正濃度

利用實驗室提供的標準溫度計 ( 放在示範桌上 )，校正你的溫度計，紀錄於表一中。

表一：溫度計校正

項目	數值
現在室溫 ( 你的溫度計 )， $^{\circ}\text{C}$	
現在室溫 ( 標準溫度計 )， $^{\circ}\text{C}$	
校正的溫度差 ( 你的 - 標準的 )， $^{\circ}\text{C}$	

以密度比對體積莫耳濃度方式或用滴定方式，測定鹽酸的真正濃度，其真正濃度寫在藥瓶上，紀錄鹽酸配製的大約濃度 ( 未被標定 ) 和測定真正的濃度 ( 被標定 ) 於表二中。

表二：鹽酸配製的大約濃度和測定的真正濃度

鹽酸的濃度	濃度 1	濃度 2	濃度 3	濃度 4	濃度 5
配製濃度 ( 未被標定 ) · M					
真正濃度 ( 被標定 ) · M					

## 二、原始數據表、製作最佳曲線和畫出外推線、找出濃度與溫度的關係

### (一) 紀錄原始數據表

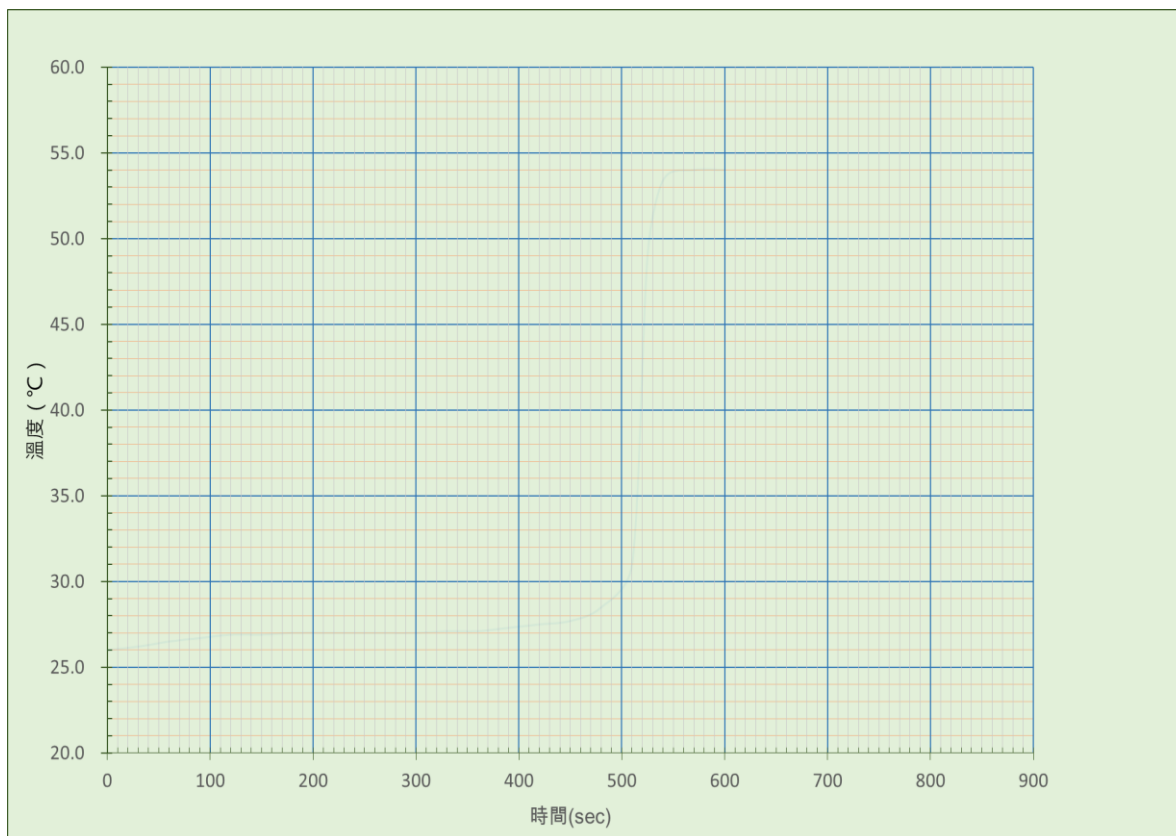
表三：操作實驗所得的原始數據

濃度	分：秒																		
M	累積秒數 sec																		
---	校正後溫度 °C																		
濃度	分：秒																		
M	累積秒數 sec																		
---	校正後溫度 °C																		
濃度	分：秒																		
M	累積秒數 sec																		
---	校正後溫度 °C																		
濃度	分：秒																		
M	累積秒數 sec																		
---	校正後溫度 °C																		
濃度	分：秒																		
M	累積秒數 sec																		
---	校正後溫度 °C																		
濃度	分：秒																		
M	累積秒數 sec																		
---	校正後溫度 °C																		
濃度	分：秒																		
M	累積秒數 sec																		
---	校正後溫度 °C																		

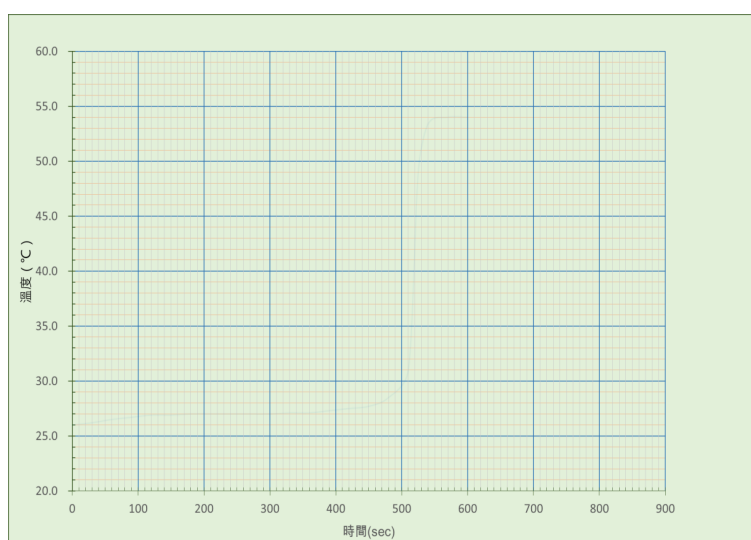
### (二) 畫出各濃度的最佳趨勢曲線、繪製各曲線的兩條外推線、並畫出初始速率 ( 斜率 ) 和反應溫度全程範圍

根據表三的原始數據，使用不同的符號 ( 如圓形、圓圈、三角形、方形、星形及菱形等 ) 或不同的顏色來表示各種不同濃度的數據點和趨勢線，畫出各濃度的最佳趨勢曲線。各曲線需要標示鹽酸的濃度，橫軸和縱軸需要標示自變因 ( 溫度 ) 和依變因 ( 時間 ) 及其單位。圖

三是不同鹽酸濃度的溫度對時間作圖（有五條最佳趨勢曲線）；圖四-1~四-5 是各鹽酸濃度的溫度對時間作圖並畫出各濃度的最佳趨勢曲線，繪製各濃度曲線的兩條外推線，畫出初始速率（斜率）和反應溫度全程範圍。

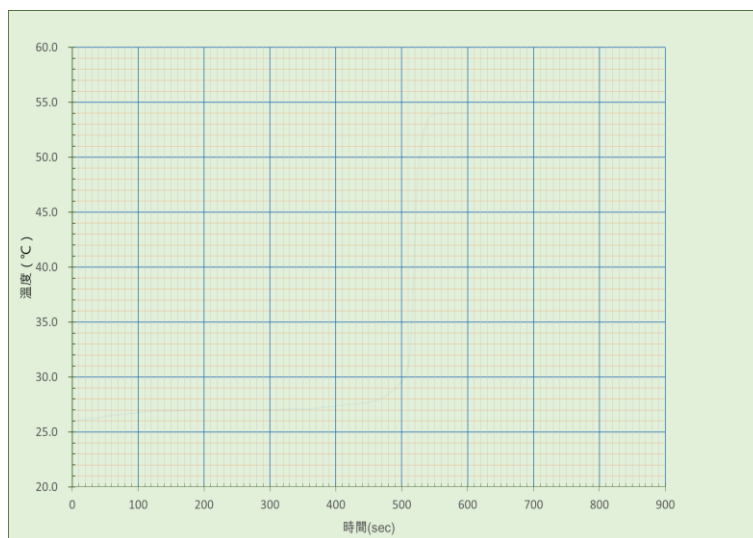


圖三：不同鹽酸濃度測得的溫度對時間作圖（畫出五條最佳趨勢曲線）



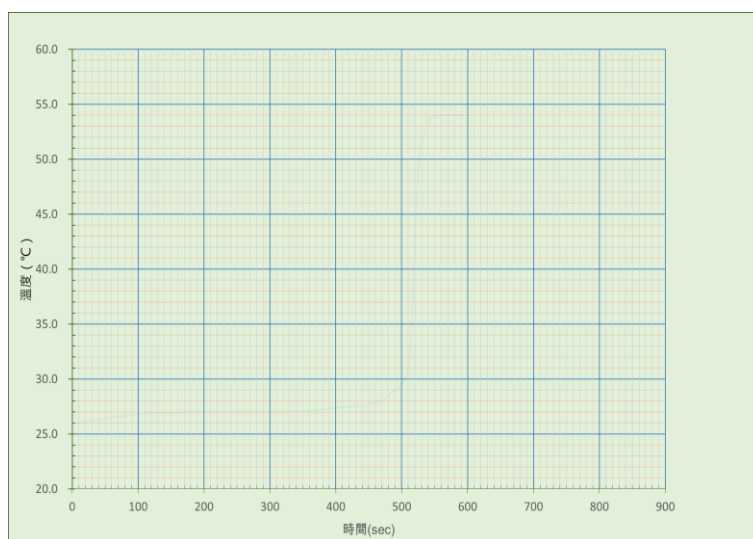
圖四-1：鹽酸濃度（一）測得的溫度對時間作圖

〔當使用鹽酸濃度（一），寫出兩條外推線（水平線和切線）交叉點的時間，上升 5°C 所需時間，反應溫度全程範圍。〕



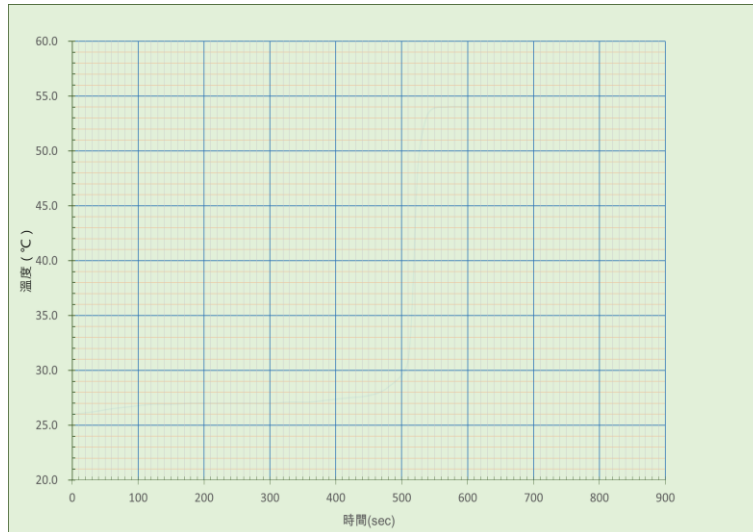
圖四-2：鹽酸濃度（二）測得的溫度對時間作圖

〔當使用鹽酸濃度（二），寫出兩條外推線（水平線和切線）交叉點的時間，上升 5°C 所需時間，反應溫度全程範圍。〕



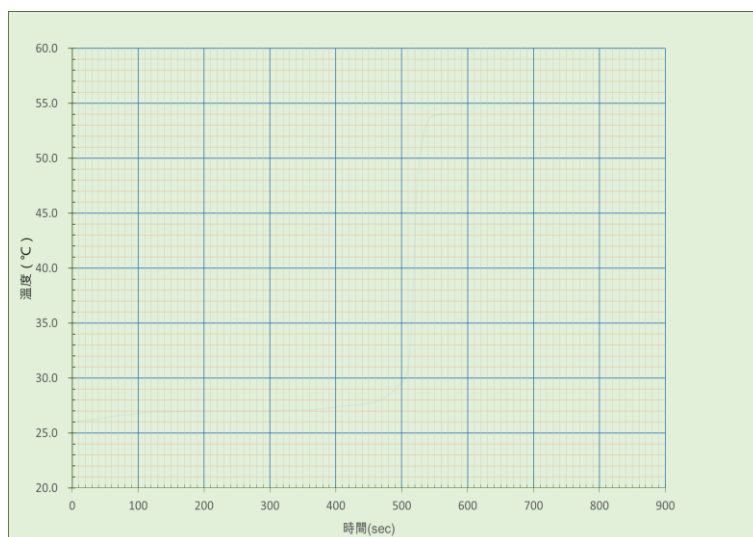
圖四-3：鹽酸濃度（三）測得的溫度對時間作圖

〔當使用鹽酸濃度（三），寫出兩條外推線（水平線和切線）交叉點的時間，上升 5°C 所需時間，反應溫度全程範圍。〕



圖四-4：鹽酸濃度（四）測得的溫度對時間作圖

〔當使用鹽酸濃度（四），寫出兩條外推線（水平線和切線）交叉點的時間，上升  $5^{\circ}\text{C}$  所需時間，反應溫度全程範圍。〕



圖四-5：鹽酸濃度（五）測得的溫度對時間作圖

〔當使用鹽酸濃度（五），寫出兩條外推線（水平線和切線）交叉點的時間，上升  $5^{\circ}\text{C}$  所需時間，反應溫度全程範圍。〕

### (三) 描述鹽酸濃度與溫度的關係

1. 根據圖三和四的最佳趨勢曲線，定性地描述單一鹽酸濃度與鋁箔反應的時間與溫度之關係。
2. 根據圖三和四的最佳趨勢曲線，定性地描述各種不同濃度對熱失控的誘導期之關係。

## 三、發現濃度對熱失控誘導期的影響

### (一) 找出各鹽酸濃度的熱失控誘導期

利用在「簡介」中的熱失控誘導期作法，(1)在圖四-1~四-5 中各濃度的最佳趨勢曲線上繪製兩條外推線（水平線和切線），找出趨近的直線（水平線）與溫度快速增加的初始部分（切線）之交叉點。(2)確定兩條外推直線交叉點的反應時間，這時間是誘導期的時間長度（以  $t_{ip}$  表示）。(3)整理處理的數據於表四中。

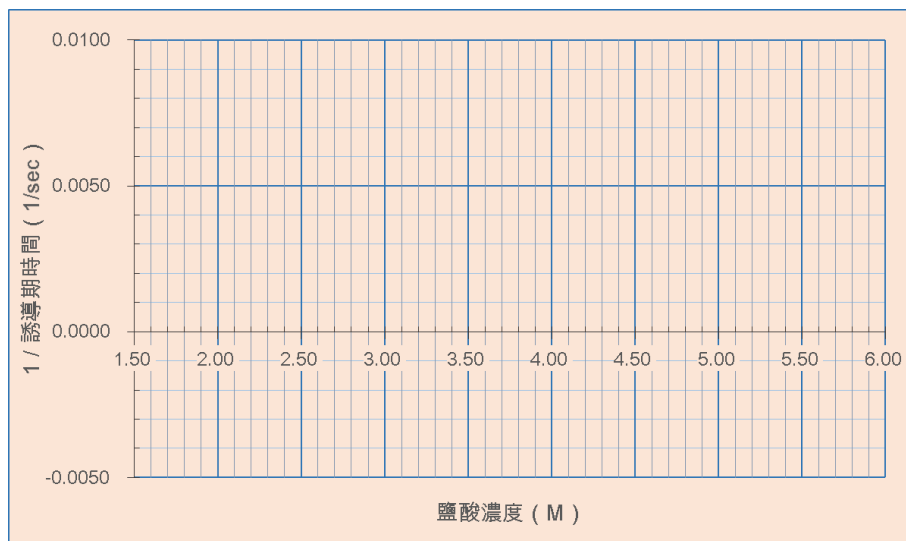
表四：不同鹽酸濃度和誘導期倒數的數據

[HCl], M	誘導期 $t_{ip}$ , sec	誘導期的倒數 $t_{ip}^{-1}$ , $\text{sec}^{-1}$	起始溫度, °C

### (二) 找出鹽酸最低反應濃度和有效反應濃度

利用表四的不同鹽酸濃度和誘導期倒數的數據，在畫出最佳趨勢線後，找出鹽酸最低反應濃度，以  $[\text{HCl}]_0$  表示；並計算鹽酸有效反應濃度，以  $[\text{HCl}]_{\text{effect}}$  表示；以及誘導期的速率定律常數。其繪製步驟為：(1)  $t_{ip}^{-1}$  對  $[\text{HCl}]$  作圖；(2)繪製最佳趨勢迴歸線並列出此迴歸線方程式；(3)確定線性迴歸線與  $t_{ip}^{-1} = 0$  交叉點的鹽酸濃度值，並定義該值為反應最低鹽酸濃度，以  $[\text{HCl}]_0$  表示；(4)定義有效鹽酸濃度，以  $[\text{HCl}]_{\text{effect}}$  表示，其計算式為： $[\text{HCl}]_{\text{effect}} = [\text{HCl}] - [\text{HCl}]_0$

；以及(5)使用速率定律常數  $k$ ，描述  $t_{ip}^{-1}$  與  $[HCl]_{effect}$  之間的關係，並計算平均  $k$  值。圖五-1 是鹽酸的濃度對誘導期的倒數作圖。



圖五：鹽酸的濃度對誘導期的倒數作圖

[ 根據趨勢線或其方程式，寫出當鹽酸與鋁箔反應的誘導期倒數為 0 時鹽酸最低反應濃度。 ]

### (三) 描述鹽酸濃度與誘導期倒數的關係，並找出鹽酸最低反應濃度和有效反應濃度

1. 根據圖五的趨勢線，描述鹽酸濃度與誘導期倒數之關係。
2. 用化學理論的觀點，說明你發現誘導期倒數對鹽酸濃度之關係的理由。
3. 根據圖五的趨勢線，找出鹽酸最低反應濃度值 ( $[HCl]_0$ )，填入表五中。
4. 根據圖五的趨勢線，找出各鹽酸的有效反應濃度 ( $[HCl]_{effect}$ )，填入表五中。

## (四) 找出誘導期的速率定律常數

1. 使用速率定律常數  $k$  表示  $t_{ip}^{-1}$  和  $[HCl]_{effect}$  之間的關係，並計算不同鹽酸濃度與鋁箔反應的  $k$  值及其平均  $k$  值，填入表五中。【提示： $k = t_{ip}^{-1}/[HCl]_{effect}$ 】

表五：鹽酸最低反應濃度、鹽酸有效反應濃度和誘導期速率定律常數

[HCl], M	起始溫度, °C	[HCl] <sub>0</sub>	[HCl] <sub>effect</sub>	$k, M^{-1}s^{-1}$	平均 $k, M^{-1}s^{-1}$

## 四、發現濃度對熱失控速率的影響

## (一) 找出不同鹽酸濃度的熱失控速率

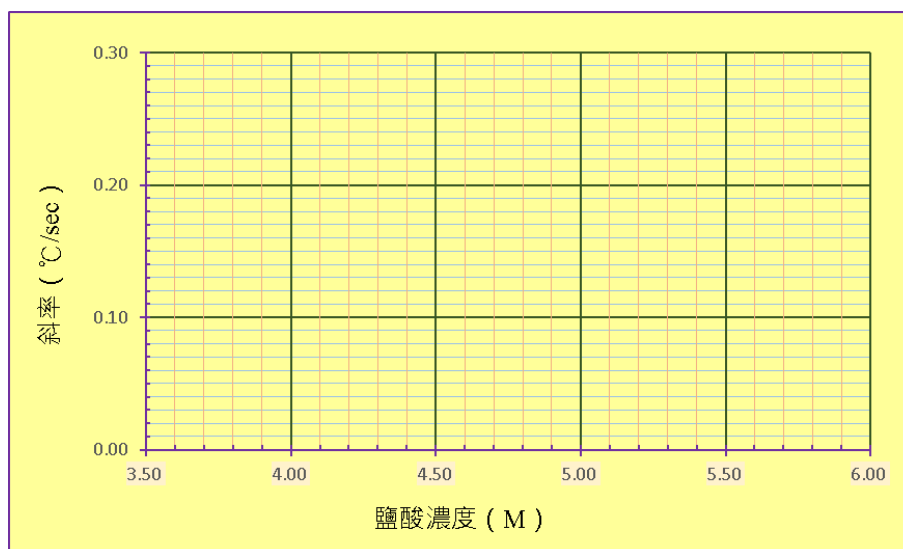
參考「簡介」中的熱失控速率的作法，在圖四-1~四-5 中的各鹽酸濃度繪製熱失控速率（即斜率），熱失控速率被定義（暫時性的定義）為在熱失控期間的初始溫度上升 5°C 的反應速率，亦即 5°C 除以時間。熱失控期間的初始時間，以  $t_{tr}$  表示，以 sec 為單位。熱失控速率，以  $r_{tr}$  表示，此單位為 °C/sec。

表六：不同鹽酸濃度的熱失控速率的數據

[HCl], M	上升溫度, °C	上升 0°C 之時, sec	上升 5°C 之時, sec	上升 5°C 需時, sec	斜率, °C/sec

利用表六的數據，畫出最佳趨勢直線於圖六，並列出趨勢直線的方程式，橫軸和縱軸需要標示自變因和依變因項目及其單位。





圖六：熱失控速率的趨勢線

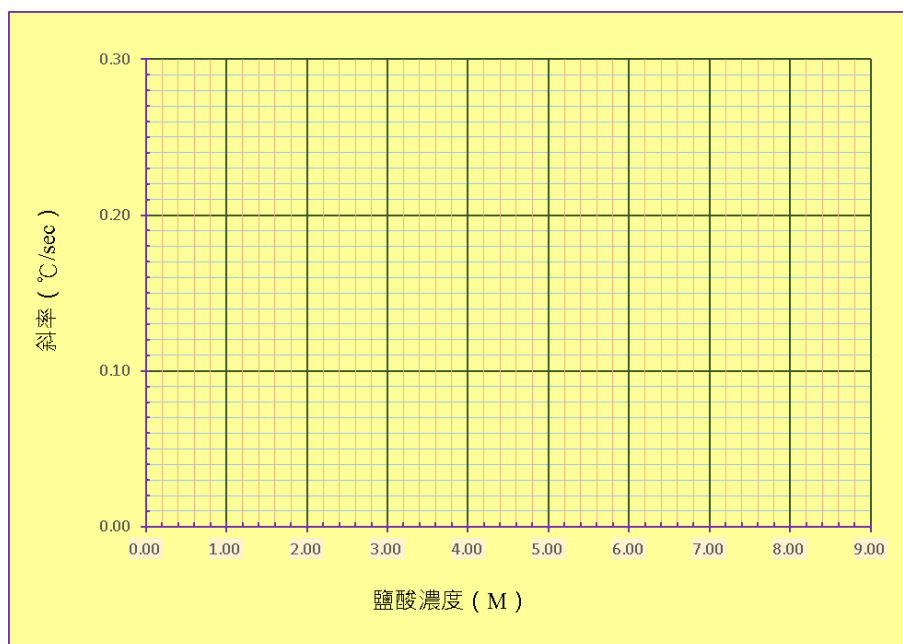
[ 根據趨勢線或其方程式，計算鹽酸與鋁箔反應的熱失控速率。 ]

## (二) 描述鹽酸濃度與熱失控速率的關係

1. 根據圖六的趨勢線，描述濃度對熱失控速率的影響。
2. 用化學理論的觀點，說明你發現其影響的理由。

## (三) 調查鹽酸與鋁箔的熱失控反應級數

製作鹽酸與鋁箔反應的熱失控速率（起始速率，斜率）對鹽酸濃度作圖，並將趨勢直線正推和內推數個週期，使此趨勢直線含蓋在 0.00-9.00 M 的範圍，如圖七所示。若使用反應物的濃度不是增為 2 倍時，亦可以分別得到對應的反應初始速率。其作法是利用反應初始速率對反應物的不同濃度作圖，得到趨勢線及其公式。透過正推和倒推的趨勢線，當反應物的濃度增為 2 倍時，可分別推知這兩個濃度所對應的反應初始速率。



圖七：熱失控速率的趨勢直線

[ 首先，根據趨勢線或其方程式，當鹽酸為 3.00 M 和 6.00 M 時( 或為 4.00 M 和 8.00 M 時)，推知或計算鹽酸與鋁箔反應的熱失控速率。然後，計算鹽酸反應級數並寫出速率定律式。 ]

#### (四) 找出反應速率定律常數和速率定律式

為了找出反應初始速率和速率定律常數，必須先找到鹽酸與鋁箔反應時溫度上升與消耗掉鹽酸濃度的關係，其測量和計算過程如下，所有處理的數據填入表七中。

1. 首先，測量一大張鋁箔的面積並精稱量其重量，以比例方式計算一小張 25.00 cm<sup>2</sup> 鋁箔的重量並計算其莫耳數 ( mol<sub>Al,25</sub> )。Al 的原子量：26.98 g mol<sup>-1</sup>。
2. 在圖四-1~四-2 上或在表三中，找到在不同鹽酸濃度的溫度上升區間 (  $\Delta T_{In}$  )。

- 利用鹽酸與鋁箔反應的係數比（莫耳數比）為 3 : 1，找出溫度上升 5°C 與反應掉鋁的莫耳數（以及與反應掉鹽酸濃度）的關係。
- 根據圖七-1 的趨勢直線，找出在不同濃度的溫度上升 5°C 所需時間。
- 利用式[2]，計算反應初始速率。

表七：不同濃度的熱失控期間上升 5°C 與反應掉鹽酸濃度之關係

鹽酸濃度, M	25 cm <sup>2</sup> 鋁箔重量, g	25 cm <sup>2</sup> 鋁箔莫耳數, mol <sub>Al</sub>	溫度上升, 5.0°C	溫度上升範圍, °C	溫度上升區間, ΔT <sub>in</sub> , °C	上升 5°C 鋁箔消耗莫耳數, mol <sub>Al,5</sub>	上升 5°C 鹽酸反應莫耳數, mol <sub>HCl,5</sub>	上升 5°C 鹽酸反應濃度, M <sub>HCl,5</sub>	溫度上升 5°C 需時, t sec	初始速率, M/sec

- 計算速率定律常數  $k'$  及其平均值，並紀錄在表八中。

表八：速率定律常數的計算值

鹽酸濃度, M	初始速率, M sec <sup>-1</sup>	上升 5°C 鹽酸掉反應濃度, M <sub>HCl.5</sub>	速率定律常數, $k'$ , sec <sup>-1</sup>	$k'$ 平均值, sec <sup>-1</sup>

7. 寫出鹽酸與鋁箔反應的熱失控速率與鹽酸濃度的關係。

### ■ 參考資料

1. Thermal runaway, [https://en.wikipedia.org/wiki/Thermal\\_runaway](https://en.wikipedia.org/wiki/Thermal_runaway).
2. Safety and Preventing Thermal Run Away in Large Li-Ion Batteries, <https://bit.ly/2K6dM2S>.
3. How To Stop Lithium-Ion Batteries Explosion? <https://bit.ly/2Kc7ZZu>.
4. Thermal Runaway, <https://www.upsbatterycenter.com/blog/thermal-runaway/>.
5. Collapse of the World Trade Center, <https://bit.ly/1Gs67jd>.
6. The Thermodynamics of 9/11, <https://bit.ly/2MpCn5g>.
7. Kitabayashi, S.; Nakano, M.; Nishikawa, K.; and Koga, N. Model Experiment of Thermal Runaway Reactions Using the Aluminum–Hydrochloric Acid Reaction. *Journal of Chemical Education*. **2016**, 93 (7), 1261-1266.
8. Rate equation, [https://en.wikipedia.org/wiki/Rate\\_equation](https://en.wikipedia.org/wiki/Rate_equation).
9. Non-Integer: Non-integer orders, both positive and negative, represent more intricate relationships, <https://bit.ly/2HCGMii>.
10. Hydrochloric acid, [https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrochloric\\_acid](https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrochloric_acid).

教材設計：楊水平，國立彰化師範大學化學系

資料來源：《臺灣化學教育》( <http://chemed.chemistry.org.tw/> )，第三十一期。